

## Kwasy dwukarboksylowe aromatyczne.

**Kwasy fталowe**  $C_6H_4(CO_2H)_2$ .

**o-Fталowy kwas** ogrzany mocno z niewielką ilością rezorcyny i stężonego kwasu siarkowego tworzy fluoresceinę. Po rozcieńczeniu wodą i zalkalizowaniu nadmiarem ługu otrzymuje się charakterystyczną fluorescencję (odróżnienie m- i p-kwasów).

Nierozpuszczalność w chloroformie odróżnia kwas o-fталowy od kwasu benzoowego.

**m-Fталowy kwas** (izoftалowy). Po zakwaszeniu jego soli kwasem octowym strąca się charakterystyczny osad (porównać z otrzymanym osadem z czystego preparatu).

Sól barowa łatwo rozpuszcza się w wodzie, co odróżnia go od o- i p-kwasów.

**p-Fталowy kwas** (tereftалowy) jest znacznie trudniej rozpuszczalny w wodzie, z czego korzysta się do oddzielenia od o- i m-kwasów. Po zagotowaniu z wodą większa część p-fталowego kwasu pozostanie nierozpuszczona.

Rozpuszczone o- i m-kwasy zobojętnić i strącić w postaci soli barowych, powstaje trudno rozpuszczalna sól o-fталowego kwasu.

## ALKOHOŁOKWASY (HYDROKSYKWASY).

Właściwości tych związków wynikają z ich budowy, zachowują się one jak alkohole i jak kwasy, poza tem występuje wzajemne oddziaływanie grup alkoholowej i kwasowej. Niektóre hydroksykwasy przy ogrzaniu ulegają rozkładowi na aldehyd i kwas (ma to miejsce nieraz w obecności rozcieńczonego kwasu siarkowego). Z otrzymanych produktów można wnioskować o obecności odpowiednich hydroksykwasów.

**Kwas glikolowy**  $CH_2OHCO_2H$ .

Sól wapniowa kwasu występuje w postaci igieł nierozpuszczalnych w spirytusie.

1) Dodać do niewielkiej ilości kwasu 1 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego, kwasu siarkowego i kroplę gwałajakolu, powstaje zabarwienie fioletowe. (Denigès).

2) Kilka mg kwasu ogrzać z 0,2 cm<sup>3</sup> wody i 2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego, aż przestaną wydzielać się pęcherzyki gazu, tworzy się aldehyd mrówkowy. Po ostygnięciu dodać jedną kroplę 5%-go spirytusowego roztworu kodeiny. Powstaje stopniowo fioletowe zabarwienie.

**Kwas mlekowy** (etylidenomlekowy)  $CH_3CHOHCO_2H$ .

Kwas ten jest prawie nielotny z parą wodną, natomiast łatwo lotny z przegrzaną parą.

1) Do roztworu kwasu dodać bardzo mały nadmiar chlorku żelazowego, zalkalizować sodą, zakwasić kwasem octowym i odparować na łaźni. Stopniowo powstaje zielonkawobiały osad zespolonego związku. (K. A. Hofmann).

2) Ogrzewać kwas mlekowy z jodem i ługiem powstaje jodoform. Reakcja wspólna dla całego szeregu różnych związków.

3) Reakcja R. O. Herzoga. Otrzymać z kwasu mlekowego jego sól srebrową (rozpuszczalność jej w wodzie 1:20, w zimnym spiryтуsie prawie nierozpuszczalna). Sól tę przenieść do małej kolbki, zamkniętej korkiem z dwukrotnie zgiętą rurką, której drugi koniec pogrążyć do probówki z wodą. Dodać trochę jodu i ogrzewać, powstaje przytem aldehyd octowy, który wykrywa się przytoczonymi uprzednio sposobami.

4) Aldehyd można otrzymać, traktując próbkę kwasu mlekowego tlenkiem magnezowym i nadmanganianem (1:1000), po utlenieniu ciecz przesączyć i wykrywać aldehyd. O ile substancja nie czernieje podczas ogrzewania ze stężonym kwasem siarkowym, można ogrzać 0,2 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu mlekowego o stężeniu najwyżej 0,2% z 2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego w łaźni wodnej w ciągu 2 minut. Niezwłocznie oziębić i dodać 1 ÷ 2 krople 5%-go spirytusowego roztworu gwajakolu. Powstaje różowe lub czerwone zabarwienie, spowodowane obecnością aldehydu octowego. (Denigès).

5) Jako próba wstępna może również służyć reakcja z bardzo rozcieńczonym roztworem chlorku żelazowego — powstaje zielonkawo-żółte zabarwienie. Jeżeli zaś do rozcieńczonego roztworu fenolu dodać FeCl<sub>3</sub> do fioletowego zabarwienia, to przechodzi ono po dodaniu kwasu mlekowego w zielonkawożółte. Reakcję tę można wykonać z pozostałością po odparowaniu eterowego wyciągu z zakwaszonej próbki. Szereg innych związków reaguje jednak w podobny sposób z FeCl<sub>3</sub>.

**W obecności innych związków** w razie dodatniego wyniku reakcji z FeCl<sub>3</sub> i z jodem należy wykonać inne przytoczone reakcje.

Mleczan barowy jest rozpuszczalny w wodzie i w spiryтуsie, co pozwala oddzielić go od innych trudno rozpuszczalnych soli barowych.

Sól ołowiawa jest również rozpuszczalna w wodzie.

#### **Kwas jabłkowy** CO<sub>2</sub>HCH<sub>2</sub>CH(OH)CO<sub>2</sub>H.

1) Skręcalność na lewo płaszczyzny polaryzacji 1%-go wodnego roztworu kwasu zwiększa się 229-krotnie po dodaniu octanu uranylowego. (Yoder).

2) Do badanego roztworu dodać octanu rtęciowego i trochę kwasu octowego, w razie potrzeby przesączyć, przesącz ogrzać do wrzenia i dodać kroplami roztworu nadmanganianu potasowego. W obecności kwasu jabłkowego (lecz również i cytrynowego) powstaje biały osad. (Denigès).

Gorący nadmanganian w obecności kwasu siarkowego utlenia kwas jabłkowy na  $\text{CO}_2$ , co pozwala usunąć go z roztworu, np. przed wykrywaniem kwasu bursztynowego i innych związków, nie ulegających utlenieniu w tych warunkach.

2) Wodorotlenek i sole wapniowe nie tworzą osadów z kwasem jabłkowym i jego solami. Jeżeli jednak będziemy stężyć roztwór, zawierający kwas jabłkowy, z chlorkiem wapniowym i amonjakiem, to przy odpowiednim stężeniu powstanie osad jabłczanu wapniowego prawie nierozpuszczalny w wodzie, lecz rozpuszczalny w kwasie solnym. Chlorek amonowy przeszkadza strącaniu osadu, jednak powstanie on po dodaniu spirytusu.

3) Octan ołowiaowy tworzy osad bezkształtny, przyjmujący następnie postać krystaliczną. Osad ogrzewany z nadmiarem odczynnika częściowo zesmała się, częściowo rozpuszcza i następnie wykrystalizowuje w postaci igieł. W kwasie octowym oraz amonjaku osad trudno się rozpuszcza. Strącanie kwasu jabłkowego w postaci soli ołowiawej nadaje się do oddzielania jego od wielu innych kwasów. Do całkowitego strącenia dodaje się nadmiar octanu ołowiaowego i 4 objętości spirytusu.

4) Z odczynnikiem dwuazotowym występuje na zimno czerwono-fioletowe zabarwienie. Do zakalizowanego dwuazotanowego kwasu sulfanilowego (por. alkohole) dodaje się alkalicznego roztworu kwasu jabłkowego. (Rosenthaler).

#### **Kwas winowy** (dwydroksybursztynowy) $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_2\text{CO}_2\text{H}$ .

1) Kwas winowy (w roztworach o stężeniu większym niż 1%) tworzy z octanem potasowym krystaliczny osad kwaśnego winianu potasowego (należy rozpatrzeć go pod mikroskopem). Roztwory obojętne zakwasić kwasem octowym. Strącanie krystalicznego osadu przyspiesza pocieranie pręcikiem ścianek probówki oraz dodanie spirytusu. W obecności kwasów mineralnych należy je wpierw zobojętnić, a następnie zakwasić kwasem octowym. Kwaśny szczawian potasowy jest również dość trudno rozpuszczalny.

2) Do próbki dodać niewielką ilość siarczanu żelazawego, 1 ÷ 2 krople wody utlenionej i następnie ługu, występuje fioletowe zabarwienie. (Fenton).

3) Ogrzać w parowniczce do  $125 \div 130^\circ$  kwas winowy z 1%-ym roztworem rezorcyny w stężonym kwasie siarkowym, występują początkowo smugi czerwone, a następnie ciecz zabarwia się na kolor czerwony. (Mohler).

N. i. 0,01 mg kwasu winowego.

$\text{NO}_2'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{ClO}_3'$  przeszkadzają reakcji, należy je zredukować przez dodanie cynku, kwasu siarkowego i kropli siarczanu miedziowego (Denigès). Gdy zaś są obecne substancje, ulegające w tych

warunkach zwęgleniu, to należy wpierw strącić kwas winowy w postaci soli ołowiawej lub potasowej.

4) Ogrzewać na łaźni wodnej w ciągu 3 minut kwas winowy z 1 cm<sup>3</sup> 20%-go molidenianu amonowego i 2 ÷ 3 kroplami wody utlenionej (około 0,25%). Podczas ogrzewania należy często skłócać. W obecności 1 mg kwasu winowego występuje niebieskie zabarwienie. (Crismer).

#### Kwas cytrynowy $C_6H_8O_7 + H_2O$ .

1) Do roztworu kwasu cytrynowego, albo rozcieńczonego roztworu cytrynianu potasowca, dodać nadmiar wody wapiennej (do odczynu alkalicznego) osad nie powstaje na zimno, a dopiero po zagotowaniu. O ile roztwór był krótko ogrzany i osad pozostał bezpostaciowy, to po ostygnięciu przechodzi on ponownie do roztworu. Po zagotowaniu należy zamknąć probówkę, aby zapobiec powstawaniu  $CaCO_3$  i zmętnieniu roztworu.

2) Do roztworu kwasu cytrynowego dodać odczynnik Denigès, (5 g tlenku rtęciowego rozpuszczonego w mieszaninie 20 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego i 100 cm<sup>3</sup> wody), w ilości 0,05 objętości badanej próbki. Następnie ogrzać do wrzenia i dodać kilka kropeł 0,1 n- $KMnO_4$ . W obecności kwasu cytrynowego (lecz również jabłkowego oraz ketonokwasów) strąca się biały osad.

3) Do stężonego roztworu niewielkiej ilości kwasu cytrynowego dodać kilka kropeł 0,1 n-nadmanganianu i ogrzać ostrożnie do 30°. Ciecz odbarwić kilkoma kroplami szczawianu amonowego po dodaniu 10 cm<sup>3</sup> 10%-go kwasu siarkowego. Następnie do klarownej cieczy dodać wody bromowej, lub bardziej stężonego roztworu bromu w bromku potasowym — powstaje zmętnienie pięciobromoacetonu. Jednocześnie występuje charakterystyczny zapach i podrażnienie oczu. (Stahre).

4) Około 10 mg kwasu skłócić z 3 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego, ogrzewając jednocześnie do 100°. Gdy przestanie wywiązywać się  $CO_2$ , oziębic i rozcieńczyć wodą. Część roztworu wyklócić z eterem, pozostałość po odparowaniu eteru barwi się z bardzo rozcieńczonym roztworem chlorku żelazowego na kolor czerwono fioletowy.

Drugą część zalkalizować i zadać kilkoma kroplami nitroprusydki sodowego. Powstaje czerwone zabarwienie, które przechodzi od kwasu octowego w fioletowoczerwone i zanika po pewnym czasie.

W obecności kwasu winowego należy stosować do reakcji 4) mieszaninę 6 cz.  $H_2SO_4$  i 3 cz. bezwodnika kwasu octowego oraz ogrzewać 5 ÷ 10 minut do 90 ÷ 95°. W ten sposób można wykryć 1 mg kwasu cytrynowego.

Wykrywanie kwasu cytrynowego w obecności innych substancji. Stosuje się strącanie wodą wapienną i reakcję Denigès. O ile są obecne

związki, dające osad na zimno z  $\text{Ca(OH)}_2$  lub z odczynnikiem Denigès przed dodaniem nadmanganianu, należy je strącić i odsączyć przed dalszym badaniem. Odsączony na gorąco osad cytrynianu wapniowego rozłożyć rozcieńczonym kwasem siarkowym i utożsamić.

**Wykrywanie kwasów: szczawowego, bursztynowego, jabłkowego, winowego i cytrynowego w mieszaninie.**

Roztwór zadać na zimno octanem wapniowym, a następnie wodą wapienną do wyraźnie alkalicznego odczynu.

I. Osad: szczawian i winian wapniowy. Podczas ogrzewania z rozcieńczonym kwasem octowym rozpuszcza się winian, szczawian nie rozpuszcza się. Z kwaśnego roztworu winianu (ew. po stężeniu) wytrącić ponownie winian po zalkalizowaniu amonjakiem lub wodą wapienną.

II. Przesącz ogrzać do wrzenia i odsączyć na gorąco — cytrynian wapniowy. Nowy przesącz zobojętnić, stężyć i w jednej części jego strącić zapomocą chlorku żelazowego bursztynian żelazowy. W drugiej części strącić octanem ołowiawym jabłczan.

Każdy osad badać następnie w celu utożsamienia zapomocą przytoczonych uprzednio reakcyj. (E. Schmidt).

## ALDEHYDOKWASY.

Aldehydokwasy posiadają właściwości aldehydów i kwasów.

**Kwas gliksalowy  $\text{CHOCO}_2\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .**

1) Roztwór ogrzany z wodą wapienną daje osad szczawianu wapniowego.

2) Do roztworu badanego dodać substancję zawierającą tryptofan, jak białko, pepton i i. i. wlać ostrożnie nieco stężonego kwasu siarkowego. W obecności aldehydokwasów graniczna warstewka, a po skłóceniu cała ciecz barwi się na czerwono fioletowo.

3)  $1 \div 2 \text{ cm}^3$  rozcieńzonego badanego roztworu zadać szczyptą 1,3-dwuhydroksynaftalenu (naftorezorcyny) oraz około  $5 \text{ cm}^3$  dymiącego kwasu solnego i ogrzać do wrzenia. Po ostygnięciu rozcieńczyć wodą, wyklócić z eterem, który o ile substancja zawierała aldehydokwas zabarwia się na fioletowo lub ciemnoczerwono. Aldehyd mrówkowy tej reakcji nie daje. (C. Neuberger).

4) Do badanego roztworu dodać 0,1%-go roztworu indolu i wlać ostrożnie stężonego kwasu siarkowego. Powstaje w obecności aldehydokwasów czerwony pierścień.

G. s. 1:20000.

Użyty zamiast indolu skatol daje pierścień zielonkawy, a następnie czerwono fioletowy.

## KETONOKWASY.

**Kwas acetylooctowy**  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ .

1) Kwas ten daje zabarwienie czerwono-fioletowe z dwuazotanowym p-aminoacetofenonem.

Odczynniki: 1) 0,25 g p-aminoacetofenonu rozpuścić w 25 cm<sup>3</sup> wody i 0,5 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego (przechowywać w ciemnej flaszce). 2) 1%-owy roztwór azotynu sodowego.

9 cm<sup>3</sup> badanej cieczy zadać mieszaniną 6 cm<sup>3</sup> pierwszego roztworu, 3 cm<sup>3</sup> drugiego i następnie kroplą amoniaku. Powstaje brunatno-czerwony osad lub zabarwienie. W zależności od intensywności reakcji kilka kropel lub więcej powyższej cieczy zadać 15 ÷ 20 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego, dodać 3 cm<sup>3</sup> chloroformu i 2 ÷ 5 kropel rozcieńczonego chlorku żelazowego. Po ostrożnym skłóceniu chloroform barwi się stopniowo w obecności kwasu acetylooctowego na fioletowo, w nieobecności najwyżej czerwono. (Arnold i Liplawski).

2) Z roztworem chlorku żelazowego występuje fioletowoczerwone zabarwienie, które po dodaniu większej ilości odczynnika staje się bardziej czerwone. Zabarwienie to znika po dłuższym staniu i prędzej po ogrzaniu. Po przedestylowaniu tej cieczy można w destylacie wykryć obecność acetonu, co odróżnia kwas acetylooctowy od innych substancji, reagujących w podobny sposób z  $\text{FeCl}_3$ .

## FENOLOKWASY.

**Kwas salicylowy** (o-hydroksybenzoesowy)  $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ .

Łatwo rozpuszcza się w chloroformie, co odróżnia go od m- i p-hydroksybenzoesowych kwasów. W świetle lampy kwarcowej występuje niebieskofioletowa fluorescencja.

1) W spirytusowych (odróżnienie od fenolu) i w wodnych roztworach kwasu salicylowego chlorek żelazowy daje fioletowe zabarwienie. Kwasy i zasady przeszkadzają tej reakcji.

2) Podczas ogrzewania substancji, zawierającej kwas salicylowy, z alkoholem metylowym i kwasem siarkowym otrzymujemy charakterystyczny zapach salicylanu metylowego.

3) Do 10 cm<sup>3</sup> badanego roztworu dodać 4 ÷ 5 kropel 10%-go azotynu potasowego, a następnie 4 ÷ 5 kropel 50%-go kwasu octowego i pod koniec jedną kroplę 10%-go siarczanu miedziowego. Pogrzążyć na pewien czas do wrzącej łaźni wodnej lub zagotować w ciągu pół minuty, występuje w obecności kwasu salicylowego czerwone zabarwienie. Fenol, saligenina i krezole dają analogiczną reakcję. (Jorissen).

**Wykrywanie kwasu salicylowego w obecności innych substancji.** W salicylowy można wydestylować z kwaśnego roz-



albo wyklócić z chloroformem lub eterem. Następnie należy wykonać reakcję z chlorkiem żelazowym i w razie wyniku dodatniego resztę reakcyj, lub jeżeli można to zbadać kryształy pod mikroskopem i oznaczyć temperaturę topnienia. Kwas benzoowy po dodaniu chlorku żelazowego pozostanie w osadzie, a fioletowe zabarwienie cieczy świadczy o obecności kwasu salicylowego.

#### **Kumaryna $C_9H_6O_2$ .**

Kryształy o charakterystycznym zapachu, rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach.

1) Kumaryna ogrzana ze stężonym ługiem potasowym daje żółtawy roztwór z zieloną fluorescencją. Po stopieniu z wodorotlenkiem potasowym w możliwie niskiej temperaturze można wykryć w stopie kwasy salicylowy i octowy.

2) Z orcyną lub orceiną daje zabarwienie fioletowe.

3) Stężony wodny roztwór badany ogrzać z 1%-ym roztworem jodu w 2%-ym roztworze jodku potasowego. W obecności kumaryny powstają niebieskoczarne o metalowym połysku kryształy, które topnieją w  $92 \div 93^\circ$ .

4) Próbkę badaną gotować z roztworem rezorcyny w 80%-ym kwasie siarkowym, następnie oziębic, rozcieńczyć wodą i zadać nadmiarem ługu. Po dalszym rozcieńczeniu wodą występuje, w razie obecności kumaryny, niebieska fluorescencja.

#### **Kwas galasowy (gallusowy, 3,4,5-trójhidroksybenzoowy) $C_7H_6O_6 + H_2O$ .**

1) Ogrzewany powyżej temperatury topnienia wydziela  $CO_2$  i przechodzi w pirogallol, który jest znacznie łatwiej rozpuszczalny w zimnej wodzie jak również i w eterze. Pirogallol łatwo wykryć zapomocą reakcji C. Glücksmanna (por. Pirogallol i Garbniki).

2) Wodorotlenek barowy lub wapniowy z kwasem galasowym daje niebieskawe lub niebieskozielone osady, z pirogallolem — o przemijającym fioletowym zabarwieniu.

3) Kwas galasowy z kwasem solnym i waniliną nie barwi się, pirogallol natomiast daje czerwone zabarwienie.

4) Azotan rtęciawy daje z kwasem galasowym osad brunatny przechodzący w niebieskozielony, pirogallol redukuje azotan rtęciawy do rtęci.

5) Chlorek żelazowy daje niebieskoczarny osad, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.

6) Roztwór żelatyny nie strąca osadu, a w obecności NaCl — strąca.

~ ~ ~

W kwasu galasowego nie strącają ani białka ani al-

8) 1%-wy roztwór cyjanku potasowego daje mocno czerwone zabarwienie, które zczasem zanika, lecz po wyklóceniu z powietrzem powraca. Czysta tanina tej reakcji nie daje.

### **Tanina.**

Nazwa ta obejmuje mieszaniny estrów węglowodanów (glikozy) i fenolokwasów (kwasu dwugalasowego, galasowego i i.). Bezkształtna, żółtawa lub brunatna masa albo proszek o charakterystycznym smaku, skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego na prawo. Rozpuszcza się łatwo w wodzie i w spirytusie, nie rozpuszcza w bezwodnym eterze, chloroformie, benzenie.

1) Chlorek żelazowy strąca czärnoniebieski osad, w rozcieńczonych roztworach powstaje niebieskie zabarwienie. G. s. 1:30000.

2) Tanina strąca osady z roztworów: alkaloidów, białka, kleju i żelatyny.

3) Amonjakalne roztwory siarczanów miedziowego lub niklowego dają osady z taniną, lecz nie z kwasem galasowym.

4) Do roztworu około 0,01 g taniny w 3 cm<sup>3</sup> wody dodać 3 krople 20%-go spirytusowego roztworu tymolu, a następnie 3 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego, występuje czerwone zabarwienie (na skutek obecności glikozy). Kwas galasowy daje w tych warunkach najwyżej różowe zabarwienie.

5) Dwuchromian potasowy daje brunatny osad.

**Wykrywanie taniny w obecności innych składników** wymaga wykonania reakcji z żelatyną, białkiem lub jakimkolwiek alkaloidem, oraz reakcji z FeCl<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Chcąc zaś uprzednio wyodrębnić taninę strąca się ją na gorąco octanem ołowiawym, a następnie rozkłada osad siarkowodorem lub kwasem siarkowym.

Od kwasu galasowego można oddzielić taninę przez strącenie jej klejem zwierzęcym lub białkiem.

### **Tannoform.**

Tannoform brunatny proszek, topniejący około 230° (z rozkładem). Zmieszany z wodą i zadany ostrożnie stężonym kwasem siarkowym daje warstewkę graniczną o niebieskozielonym zabarwieniu.

### **Tannalbina.**

Związek taniny z białkiem. Wodny roztwór daje podobnie jak tannoform i i. niebieskozielone zabarwienie z chlorkiem żelazowym i brunatny osad z dwuchromianem potasowym. Z ługiem i octanem ołowiawym — zabarwienie różowe. Po zagotowaniu próbki z ługiem i zadaniu kwasem solnym wywiązuje się siarkowódór.



## GARBNIKI.

Garbniki naturalne posiadają właściwości bardzo zbliżone do taniny. Mają one smak ściągający, strącają z roztworów: białka, żelatynę i alkaloidy. Tworzą osady z solami metali ciężkich i z zasadowymi barwnikami; z solami zaś żelazowymi dają zabarwienia lub osady granatowe albo zielone. Z dwuchromianem potasowym dają brunatne zabarwienia lub osady. Z octanem uranylu czerwobrunatne osady i i.

Jedną z ważniejszych reakcyj jest strącanie garbników z roztworu zapomocą żelatyny. W tym celu należy do badanej cieczy dodawać kroplami roztworu żelatyny; dodawać należy ostrożnie, gdyż powstające zmętnienie rozpuszcza się nierzadko w nadmiarze odczynnika.

Odczynnik: 1 g żelatyny zadać wodą, pozostawić do spęcznienia, dodać 10 g chlorku sodowego i rozcieńczyć do 100 cm<sup>3</sup>. Czułość reakcji zależy od P<sub>H</sub> roztworu, najodpowiedniejsze są te roztwory, których P<sub>H</sub> jest około 4,0.

Charakterystyczną jest dla garbników łatwość z jaką pochłania je proszek skórzany (przyrządzony do analizy garbników). Po takim pochłonięciu roztwór badany przestaje dawać wspomniane reakcje.

Do wykonywania przytoczonych niżej reakcyj bierze się roztwór około 2,5 g stałego lub 5 g ciekłego badanego ekstraktu garbnika w 100 cm<sup>3</sup> wody.

Jako reakcje grupowe mogą mieć znaczenie następujące:

1) Po zmieszaniu roztworów garbników z ługiem występują różne zabarwienia: np. garbnik mangrowy daje zabarwienie ciemnoczerwone, kasztanowy — mahoniowobrunatne, mirobalanowy — żółtobrunatne, sumakowy — kanarkowożółte.

2) Zmieszać 10 kropeł roztworu garbnika z 2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego. Wyraźny karminowoczerwony kolor świadczy o obecności garbnika kwebrachowego, z kory mimozy lub diwidiwi.

3) Drewno świerkowe długości 5 ÷ 10 cm i szerokości 0,1 ÷ 1 cm pogrążyć do 10 cm<sup>3</sup> roztworu garbnika na kwadrans. Następnie wysuszyć go i zwilżyć dymiącym kwasem solnym. Mocno fioletowe zabarwienie świadczy o obecności katechu lub gambiru, inne dają mniej lub bardziej wyraźne czerwone zabarwienie.

4) W roztworach wodnych lub na wacie zwilżonej roztworem garbnika występują w świetle lampy kwarcowej charakterystyczne fluorescencje. Jest rzeczą konieczną porównanie z kolekcją znanych próbek.

#### Odróżnianie garbników grup pirogallolowej i pirokatechinowej.

Garbniki ogrzewane do 200° ulegają częściowemu rozkładowi, przy czem jedne z nich dają pirokatechinę inne zaś pirogallol. Powyższa cecha służy za podstawę do podziału na grupy:

a) pirogallolową, do której zaliczamy garbniki z drzewa kasztanowego, dębowego, mirobalany, diwidiwi, walonei, algarobilli, sumaku;

b) pirokatechinową, do której zaliczamy garbniki z drzewa kwebracho, gambiru, katechu, z kor: świerkowej, mangrowowej, mimozowej modrzewiowej i brzozowej.

W korach dębu, orzechu i kasztanu spotykamy garbniki, należące do obydwu grup.

Przytoczony podział, stosowany zwykle w analizie, nie obejmuje wszystkich rodzajów garbników, są jeszcze należące do trzeciej grupy — floroglucynowe, które dają z kwasem solnym i waniliną zabarwienie czerwone.

1) 50 cm<sup>3</sup> przesączonego roztworu garbnika (około 0,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-go) gotować ze zwrotną chłodnicą w ciągu 30 minut z 5 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego i 10 cm<sup>3</sup> 40<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ej formaliny. Garbniki pirokatechinowe strącają się całkowicie, zaś pirogallolowe albo nie strącają się wcale, albo dają tylko zmętnienie lub nieznaczny osad (jak walonea, mirobalana, diwidiwi, algarobilla), bądź też osad stopniowo zwiększający się (sumak).

Roztwór oziębic, w razie potrzeby przesączyć i dodać do 10 cm<sup>3</sup> przesączu 1 cm<sup>3</sup> 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-go ałunu żelazowego, a następnie, nie skłócając, 5 g stałego octanu sodowego. Garbniki pirogallolowe, które uprzednio nie strąciły się, dają w tych warunkach zabarwienie granatowofioletowe.

Gdy więc formalina nie strąciła osadu — to garbniki pirokatechinowe są nieobecne. Gdy osad powstał, a w przesączu zabarwienia fioletowego nie otrzymano, to są obecne tylko pirokatechinowe garbniki.

Ług posulfitowy nie daje ani osadu ani zabarwienia, natomiast przeszkadza strącaniu garbników pirokatechinowych, o ile zawartość ich jest mniejsza niż 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> ekstraktu; wtedy należy przed wykonaniem próby formalinowej dodać 1 g mocznika.

2) 2 ÷ 3 cm<sup>3</sup> roztworu garbnika (około 0,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-go) zadać 5 ÷ 10 kroplami około 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ej wody bromowej. Garbniki pirokatechinowe dają natychmiast lub po pewnym czasie obfity osad, pirogallolowe natomiast nie dają osadu, czasami tylko bardzo nieznaczny.

Obecność siarczynu lub sulfitowanego garbnika przeszkadza reakcji.

3) 5 cm<sup>3</sup> 0,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-go roztworu garbnika zadać 10 cm<sup>3</sup> kwasu octowego (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-go) i 5 cm<sup>3</sup> octanu ołowiawego i przesączyć. Do klarownego przesączu lub, gdy osad nie strącił się, wprost do cieczy dodać około 10 kropeł roztworu ałunu żelazowego, obserwując zabarwienie, a następnie dodać 0,5 g stałego octanu sodowego i nie skłócać cieczy. Obserwuje się ponownie zabarwienie warstewki nad octanem sodowym.

Garbniki pirokatechinowe nie zostają strącone, pirogallolowe albo całkowicie zostają w osadzie (jak z drzewa dębowego lub walonea) albo niecałkowicie. W garbnikach sulfitowanych powstają osady siarczanu lub siarczynu ołowiawego.

Ałun żelazowy daje z garbnikami pirokatechinowymi zabarwienie

zielone lub oliwkowozielone, za wyjątkiem ciemnofioletowego zabarwienia z garbnikiem z kory mimozy.

Po dodaniu octanu sodowego wszystkie garbniki dają fioletowe zabarwienie za wyjątkiem garbników z drzewa dębowego i walonea, których przesącz po strąceniu solą ołowiawą nie reaguje z solami żelazowymi.

Zestawiając wyniki powyższych reakcyj możemy podzielić garbniki na następujące grupy:

A) Te które, po gotowaniu w ciągu 30 minut z kwasem solnym i formaliną, zostają całkowicie strącone. Przesącz nie daje fioletowego zabarwienia z ałunem żelazowym i octanem sodowym.

Garbniki te dają osad z bromem, oraz nie dają osadu z kwasem octowym i octanem ołowiawym.

Z roztworem siarczku amonowego:

a) Osad nie powstaje. Z ałunem żelazowym zabarwienie zielone: kwebracho, mangrowe, brzost, gambir, kora świerkowa, hemlok.

b) Osad powstaje. Z ałunem żelazowym zabarwienie niebieskofioletowe: mimoza, mallet.

B) Po 15 minutowym gotowaniu z formaliną i kwasem solnym osad nie powstaje.

Garbniki te nie tworzą osadu z bromem, dają natomiast osad z siarczkiem amonowym.

5 cm<sup>3</sup> 0,4%-go roztworu garbnika strącić octanem ołowiawym i przesącz badać na zabarwienie ałunem żelazowym.

a) Zabarwienie nie powstaje: drzewo dębowe, walonea.

b) Zabarwienie fioletowe: kasztan, mirobilana.

C) Po gotowaniu w ciągu 15 minut z kwasem solnym i formaliną powstaje znaczna ilość osadu; przesącz barwi się od ałunu żelazowego i octanu sodowego na ciemnofioletowo.

Traktować wodą bromową:

a) Osad powstaje: kora dębową, pistacja.

b) Osad nie powstaje: sumak, diwidwi, algarobilla, galasówka, tari, bablach. (Stiasny).

Do rozpoznawania garbników pirogallolowych autor zmodyfikował reakcję S. A. Celsiego w następujący sposób. Badany ekstrakt, kwas galasowy, taninę, lub jej pochodne jak tannoform i i. (oprócz dermatolu) wsypać do szerokiej probówki, do której wstawić drugą węższą i krótszą. Do drugiej probówki, która odgrywa rolę chłodnicy, można nalać trochę wody. Probówkę z badanym materiałem ogrzewać ostrożnie — następuje rozkład, pirogallol sublimuje i osiada na powierzchni wstawionej probówki. Nalot zmyć kilkunastu kroplami kwasu octowego i badać w/g C. Glücksmanna w następujący sposób: dodać kilka kropel formaliny i 1÷2 krople kwasu solnego. Po ogrzaniu cieczy występuje różowe lub czerwone zabarwienie.

**Kwebracho** (z drzewa *Quebracho colorado*).

Ałun żelazowy daje zielonoczarne zabarwienie. Garbnik należy do grupy pirokatechinowej; strąca się więc zapomocą formaliny i kwasu solnego, przyczem przesącz nie daje zabarwienia fioletowego z ałunem żelazowym i octanem sodowym. Octan ołowiawy (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-wy) z kwasem octowym (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ym) nie strąca osadu. Woda bromowa daje osad. Zapomocą suchej destylacji można otrzymać pirokatechinę i gwajakol. Podczas stapiania z ługiem potasowym powstaje między innymi floroglucyna i rezorcyna.

#### **Wykrywanie kwebracho w ekstraktach i skórkach.**

Wodny wyciąg garbnika wyklócić z octanem etylu. Otrzymany roztwór odparować do suchości, pozostałość zebrać do próbki, zmieszać z dwukrotną ilością bezwodnika kwasu ftalowego i stopić ostrożnie nad małym płomieniem. Następnie dodać parę ziaren stopionego chlorku cynkowego i ogrzewać do zestalenia masy. Po oziębieniu ogrzać z rozcieńczonym kwasem solnym, ciecz zlać a pozostałość wygotować z wodą. Wodny wyciąg w razie potrzeby przesączyć i mocno zalkalizować ługiem sodowym. W obecności kwebracho roztwór ma żółtozieloną fluorescencję spowodowaną obecnością powstałej fluoresceiny. Lampa kwarcowa ułatwia rozpoznanie małych ilości.

#### **Garbniki sulfitowane.**

Garbniki sulfitowane rozpuszczają się w zimnej wodzie znacznie łatwiej niż naturalne. Obecność SO<sub>2</sub> łatwo można stwierdzić: 1) na zapach — rozpuścić kilka gramów próbki w kilku cm<sup>3</sup> wody, dodać trochę rozcieńczonego kwasu siarkowego i ogrzewać — występuje wyraźny zapach SO<sub>2</sub>.

2) Roztwór garbnika w kolbce zakwasić kwasem solnym i dodać kilka kawałeczków cynku. Kolbkę przykryć papierkiem ołowiawym (bibułą zwilżoną azotanem lub octanem ołowiawym), a następnie szkłem zegarkowym. Kolbkę słabo ogrzewać, wydzielający się, w razie obecności związanego SO<sub>2</sub>, siarkowódzór barwi na ciemno papierek.

3) Zakwaszony kwasem solnym roztwór destylować w strumieniu wodoru, wydestylowany SO<sub>2</sub> chwytać do ługu i wykrywać zapomocą zwykłych reakcyj.

#### **Garbniki syntetyczne.**

Najczęściej spotykane garbniki syntetyczne są to produkty kondensacji sulfonowanych lub niesulfonowanych aromatycznych węglowodorów, fenolów i i. z aldehydem mrówkowym lub też i bez niego. Niektóre z nich zawierają glin lub chrom.

Poza tem spotyka się sztuczne garbniki najrozmaitszego pochodzenia i składu.

Wiele sztucznych garbników można rozpoznać po silnej fluorescencji (często niebieskiej lub fioletowej) jaką wykazują ich mocno rozcieńczone roztwory w świetle lampy kwarcowej. W obecności garbników naturalnych można zauważyć w ten sposób dodane garbniki sztuczne gdy zawartość ich przekracza  $10 \div 20\%$  mieszaniny.

Większą czułość tej próby w mieszaninach osiągnąć można postępując w/g L. Meunier i A. Jamet.

Odczynnik: do wodnego roztworu 25 g winianu sodowopotasowego dodać kroplami, skłócając ciecz, tyle obojętnego  $10\%$ -go octanu ołowiawego (około  $20 \text{ cm}^3$ ) aby początkowo otrzymany osad prawie całkowicie się rozpuścił.

$10 \text{ cm}^3$  odczynnika po skłóceniu (nie zwracając uwagi na osad) zmieszać z  $10 \text{ cm}^3$  badanego roztworu (około 15 g ekstraktu  $30^\circ$  Bé w litrze wody). Następnie skłócić ze szczyptą kaolinu, przesączyć i badać na fluorescencję.

Duża ilość sztucznych garbników daje reakcję z cynchoniną lub z aniliną i kwasem solnym Proctera—Hirsta (por. Ług sulfitowy).

Poza tem należy ilościowo oznaczyć czy duża ilość badanej substancji zostaje pochłonięta przez proszek skórzany. Do tego może służyć sposób ilościowego oznaczania zawartości garbników roślinnych.

Prawie we wszystkich znanych sztucznych garbnikach można stwierdzić obecność związanej siarki z sulfonowanych wyjściowych produktów.

#### Neradol D.

Produkt kondensacji aldehydu mrówkowego i kwasów fenolosulfonowych. Gęsta lub ciastowata masa, rozpuszczalna (z kwaśnym odczynem) w wodzie, spirytusie i octanie etylowym, nierozpuszczalna w eterze.

Wodny roztwór daje: z chlorkiem żelazowym granatowe zabarwienie; z octanem ołowiawym — biały osad; z chlorowodorkiem aniliny również biały osad; z siarczanem miedziowym i amonjakiem osad czerwono-brunatny, rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika z barwą ciemno-brunatną. Strąca żelatynę, zasadowe barwniki i siarczan cynchoniny.

1) Do mieszaniny  $5 \text{ cm}^3$  roztworu neradolu i  $5 \text{ cm}^3$  spirytusu, oziębionej w lodzie, dodać  $3 \div 4$  krople dwuazotanowego zakwaszonego kwasem solnym roztworu p-aminofenolu. (Do p-aminofenolu w wodzie dodaje się trochę kwasu solnego i oziębia w lodzie. Następnie dodaje rozcieńczonego  $\text{NaNO}_2$  kroplami aż papierek zawierający jodek potasowy i skrobię zniebieszczeje). W obecności neradolu D występuje zabarwienie niebieskie. Gdyby jednak zabarwienie nie powstało, to skłócić ciecz z eterem, warstwę eterową zlać, dodać do niej wody i następnie ługu. W obecności neradolu powstaje pośrednia warstewka między eterem i wodą o ciemnym niebieskozielonym kolorze. (Seel i Sander).



2) Do 5 cm<sup>3</sup> roztworu dodać kroplę wodnego roztworu chlorowodoru dwumetylo-p-fenylenodwuminy, zalkalizować ługiem i dodać 1÷2 krople 5%-go żelazicyjanku potasowego. W obecności neradolu występuje natychmiast lub po pewnym czasie niebieskie zabarwienie. Reakcja występuje wyraźniej, gdy po zalkalizowaniu nalać nawierzch spirytusu, a następnie dodać żelazicyjanku. Powstaje wtedy po dłuższym staniu niebieska warstewka. (Seel i Sander).

#### **Neradole ND i N.**

Są to produkty kondensacji kwasów naftalenosulfonowych i aldehydu mrówkowego. Tworzą osady z temi samemi odczynnikami co i neradol D. Barwne reakcje występują po uprzednim potraktowaniu podchlorynem. W tym celu gotuje się próbkę chwilę z podchlorynem, szybko oziębia się, zadaje amonjakiem i wykonywa opisane wyżej reakcje. Neradol ND barwi się od podchlorynu na kolor mocno żółty (Seel i Sander).

#### **Wykrywanie neradólów:**

a) **W obecności ługu sulfitowego.** Zmieszać możliwie stężony roztwór z odwodnionym alkoholem i przesączyć. Przesącz odparować, rozcieńczyć niewielką ilością wody i zadać kwasem siarkowym. Przesączyć ciecz ponownie, zobojętnić przesącz sodą i dodać nadmiar chlorowodoru aniliny. Powstający osad świadczy o obecności neradólów.

Osad, strącony alkoholem, rozpuścić w 5 cm<sup>3</sup> wody, skłócić z 0,5 cm<sup>3</sup> aniliny i dodać 2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego. Ług sulfitowy daje kłaczkowaty osad. (Möller).

b) **W obecności garbników** — ogrzewać jak wyżej (por. Garbniki) z kwasem solnym i formaliną. Przesącz albo stężyć na łaźni i przesączyć, albo dializować, zmieniając często wodę destylowaną. Ciecze z dializy stężone do małej objętości dają też reakcję neradólów.

Garbniki można również strącić wodą wapienną lub, po zobojętnieniu amonjakiem, chlorkiem wapniowym, przesącz zaś stężyć i wykryć w nim neradole.

c) **W skórach** wykrywa się je po wygotowaniu z wodą.

#### **Ług sulfitowy (pocelulozowy).**

Ług sulfitowy posiada ciemnobrunatną barwę i bardzo charakterystyczny zapach. W handlu spotykane są ługi stężone w postaci prawie czarnej, gęstej cieczy, poza tem są to przetwory oczyszczone i przerebione chemicznie, różniące się znacznie od produktu surowego. Kwasy strącają jasny osad kwasów ligninosulfonowych, różniących się od kwasów tłuszczowych tem, że nie rozpuszczają się w eterze i w benzenie, sole sodowe ich nie pienią się w wodzie. Spirytus strąca ligninosulfonian wapniowy. Po zagotowaniu z kwasem solnym wydziela się SO<sub>2</sub>.



Odczynnik Millona daje na zimno zabarwienie czerwone. Wapno białe około 2<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-we daje na zimno krwawoczerwone zabarwienie.

1) Reakcja ligninowa: 5 cm<sup>3</sup> klarownego roztworu około 0,4<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-go skłócić silnie z 0,5 cm<sup>3</sup> aniliny, poczem dodać 2 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego. Roztwór garbników pozostaje klarowny, ług pocelulozowy oraz niektóre sztuczne garbniki jak neradol i i. dają osad. Odczynniki odmierzać dokładnie, zmętnienie wzrasta stopniowo, oglądać je przed upływem 15 minut od zmieszania cieczy. (Procter i Hirst).

2) Osad strącony zapomocą cynchoniny nie rozpuszcza się na gorąco, gdy taki sam osad wytworzony z garbnikami rozpuszcza się po ogrzaniu.

100 cm<sup>3</sup>, raz przesączonego, a więc niezawsze klarownego, 0,4<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-go roztworu garbnika zadać 5 cm<sup>3</sup> kwasu solnego o c. wł. 1,124, zagotować, oziębć całkowicie i przesączyć. Roztwór winien być obecnie zupełnie klarowny, w razie potrzeby przed sączeniem dodać szczyptę kaolinu. Do 50 cm<sup>3</sup> przesączu dodać 20 cm<sup>3</sup> siarczanu cynchoniny i powoli nie skłócając cieczy, ogrzać do wrzenia i gotować 1 ÷ 2 minuty. Powstaje ciemno zabarwiony osad, który nie rozpuszcza się podczas ogrzewania roztworu do temperatury bliskiej wrzenia.

Niektóre sztuczne oraz mocno sulfitowane garbniki dają podobne osady.

Odczynnik: 1 g cynchoniny zadać 20 cm<sup>3</sup> wody i kroplami kwasu siarkowego do rozpuszczenia, poczem rozcieńczyć do 200 cm<sup>3</sup>.

3) Bardzo małe ilości ługu w wodzie można wykryć zapomocą dwuazonowanego kwasu sulfanilowego (por. Fenole).

Ługi, otrzymane przy wyrobie celulozy sodowej, po zakwaszeniu dają osad czarnych kwasów humusowych, nierozpuszczalnych w eterze i benzenie. Po zakwaszeniu kwasem solnym wywiązuje się siarkowodór.

### Kwasy humusowe.

Czarnobrunatne, bezkształtne substancje o charakterze kwasów. Skład chemiczny różny, zależnie od pochodzenia, inny kwasów otrzymanych sztucznie, np. z węglowodanów lub fenolów, inny z torfów i węgla.

Kwasy humusowe nie posiadają charakterystycznych reakcyj. Ogrzane rozkładają się nie zmieniając swego wyglądu i bez stopienia, wydzielają się przytem CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Roztwory w ługu mają brunatne zabarwienie, nie pienią się i po zakwaszeniu wydzielają kwasy. W zwykłych organicznych rozpuszczalnikach nie rozpuszczają się.

Kwasy humusowe znajdują liczne zastosowania.

## SOLE KWASÓW ORGANICZNYCH.

Jakościowe badanie ich wymaga wykrycia katjonu bądź nieorganicznego, jak np. potasowce, amonjak i i., bądź organicznej zasady, którą można wyodrębnić po zalkalizowaniu próbki ługiem. Reszty kwasowe można utożsamiać bądź bezpośrednio zapomocą właściwych im reakcyj, bądź po uprzednim wyodrębnieniu z zakwaszonej badanej soli, przytem korzystać można z lotności niektórych kwasów, nierozpuszczalności w wodzie lub rozpuszczalności w rozpuszczalnikach o niewysokiej temperaturze wrzenia, z którymi można wyklócić zakwaszoną ciecz (por. str. 240).

Niektóre sole kwasów organicznych ogrzane dają ketony, które można rozpoznać zapomocą właściwych im reakcyj, ma to jednak bardzo ograniczone zastosowanie, np. octany dają aceton (mrówczany — aldehyd mrówkowy). Przy dalszem prażeniu powstają węglany lub tlenki metali.

**Mydła.**

Rozpoznanie mydła potasowców można łatwo przeprowadzić na podstawie znanych właściwości ich, jak: rozpuszczalność w wodzie i spirytusie, tworzenie piany, alkaliczny odczyn roztworu na skutek hydrolyzy, strącanie nierozpuszczalnych osadów z solami wapniowców i metali ciężkich, wydzielanie kwasów tłuszczowych po zakwaszeniu roztworu i i. Bardzo małe ilości mydła w roztworach po zakwaszeniu dają tylko mleczne zmętnienie, które znika po wyklóceniu z eterem. Z roztworu eterowego kwasy tłuszczowe mogą przejść do roztworu wodnego po wyklóceniu z rozcieńczonym roztworem sody lub amonjaku.

Obecność mydła w olejach powoduje powstawanie emulsji przy skłócaniu z wodą (znika ona po zakwaszeniu).

Mydła i plastry nierozpuszczalne w wodzie można utożsamiać po zakwaszeniu próbki. Kwasy tłuszczowe oddzielone od kwaśnej wody i przemyte można w razie potrzeby rozpuścić w eterze, eter odpędzić, pozostałość rozpuścić w spirytusie, zobojętnić ługiem, przyczem otrzyma się roztwór mydła, którego właściwości są znane.

Z mieszaninami, zawierającymi mydła, postępuje się zależnie od składu próbki. Gdy są obecne lotne składniki, należy je wydestylować bezpośrednio lub z parą wodną, trudność sprawia przytem silne pienienie się cieczy. W niektórych przypadkach zapobiec pienieniu można zakwaszając roztwór lub strącając mydła w postaci nierozpuszczalnego osadu. Następnie należy usunąć substancje rozpuszczalne w eterze naftowym lub zwykłym i dopiero, po zakwaszeniu pozostałości, wyługować kwasy tłuszczowe. Razem z nimi mogą wydzieląć się kwasy żywiczne, naftenowe lub kwasy tłuszczowe sulfonowane. O obecności tych ostatnich świadczyć może nieraz wykrycie  $\text{SO}_4$  w roztworze wod-

nym po zakwaszeniu próbki. Celem pewniejszego stwierdzenia należy gotować kwasy wydzielone z mydła ze stężonym kwasem solnym i, po rozcieńczeniu wodą, wykryć  $\text{SO}_4$ .

Jakościowe badanie składu mydła może mieć na celu bądź stwierdzenie z jakich tłuszczów zostało ono zrobione, bądź jakie domieszki zawiera. Pierwsze wykonywa się zapomocą metod ilościowego badania tłuszczów, przytem rzadko kiedy mogą mieć zastosowanie barwne reakcje na oleje lub reakcje na cholesterynę i fitosterynę; łatwo stwierdzić jedynie obecność kalafonji.

Domieszki spotykane w mydłach są przeważnie nierozpuszczalne w bezwodnym alkoholu metylowym lub etylowym i, po rozpuszczeniu w nich mydła lub wyekstrahowaniu, pozostają w osadzie. Są to bądź substancje nieorganiczne jak sól, boraks, szkło wodne, węglany, talk, glina i i., bądź substancje organiczne, np. mąka, substancje białkowe i i. Z domieszek rozpuszczalnych spotykamy: cukier, środki dezynfekcyjne, fenole i i.

Substancje nieorganiczne łatwo wykryć, stosując zwykłe postępowanie analityczne. Talk np. rozpoznać można pod mikroskopem, porównując z próbką czystego talku, poza tem po charakterystycznym dotyku oraz na podstawie znacznej zawartości magnezu (po stopieniu z sodą); glinę — na podstawie znanych jej składników i t. d.

Obecność wolnych alkaliów w mydle można stwierdzić, rozpuszczając wycięty ze środka kawałek mydła w 60%-ym spirytusie. Spirytus należy uprzednio dokładnie zubożnić bardzo rozcieńczonym ługiem do słabo różowego zabarwienia wobec fenoloftaleiny. Rozpuścić mydło na gorąco i zadać roztworem chlorku barowego, ciecz można przesączyć, po ostygnięciu w obecności ługu jest ona mocniej zabarwiona na czerwono niż zubożniony spirytus. Odbarwienie słabo różowego spirytusu po dodaniu mydła świadczyłoby o obecności w nim wolnych kwasów tłuszczowych.

Wolny ług w mydle można również wykryć dając na świeżo odciętą powierzchnię mydła kroplę azotanu rtęciowego — powstaje czarna plamka.

## ŻYWICE I KWASY ŻYWICZNE.

Kwasy żywiczne, przeważnie o nieznannej budowie, spotykamy w żywicach w postaci estrów lub wolnych kwasów. Najczęściej spotykamy się z nimi w kalafonji, dlatego dalej jest mowa o jakościowych reakcjach kwasów z kalafonji.

### Kalafonja.

Kalafonję cechuje duża zawartość wolnych kwasów; liczba kwasowa (liczba mg KOH potrzebnego do zubożenia kwasów zawartych w 1 g

substancji) wynosi  $140 \div 180$ . Wysoka kwasowość badanej próbki, w razie nieobecności wolnych kwasów tłuszczowych i t. p., świadczy często o obecności kalafonji (lecz nie jej soli).

Z ługiem daje kalafonja mydło żywiczne, którego roztwór po zakwaszeniu i po dobrym zmieszaniu pozostawia lepką masę.

Kalafonja rozpuszcza się w 70%-ym spirytusie co pozwala wyługować ją z mieszaniny, zawierającej cerezynę, parafinę, pak i t. p. Pozostałość po odparowaniu wyciągu spirytusowego służy do dalszych reakcyj na kalafonje.

Kalafonja staje się miękka w temperaturze około  $70^{\circ}$ , topnieje w  $107 \div 108^{\circ}$ .

1) Najczęściej stosowaną jest reakcja Liebermanna—Storcha—Morawskiego. Rozpuścić niewielką ilość wydzielonych z mydła kwasów tłuszczowych, bądź też wyciągu spirytusowego z próbki (po odpędzeniu spirytusu), bądź bezpośrednio badaną próbkę w paru  $\text{cm}^3$  bezwodnika kwasu octowego, słabo podgrzewając w razie trudnego rozpuszczania się. Następnie roztwór dobrze oziębć i puścić po ściance próbówki kroplę kwasu siarkowego o c. wł. 1,53. Powstaje intensywne czerwono- lub niebieskofioletowe zabarwienie, które nieraz bardzo prędko znika, szczególnie gdy ciecz zagrzeje się.

2) Czulszą i dającą znacznie pewniejsze wyniki jest reakcja wykonana sposobem F. M. Luxemburga.

Wyciąg otrzymany z próbki olejów, kwasów tłuszczowych i i. za pomocą wyklócania na zimno z 70%-ym spirytusem przesączyć i spirytus odpędzić na łaźni wodnej. Trochę pozostałości (lub gdy chodzi o utożsamienie żywicy bezpośrednio badanego materiału) rozpuścić w 3  $\text{cm}^3$  chloroformu, dodać 5  $\text{cm}^3$  kwasu siarkowego o c. wł.  $1,56 \div 1,58$  i skłócać w ciągu paru sekund. Po odstaniu dodać kroplę bezwodnika kwasu octowego. Chloroform w obecności śladów kalafonji barwi się na fioletowo. Po mocnem skłóceniu cieczy, zabarwia się na czerwono kwas siarkowy. Po ponownem dodaniu bezwodnika chloroform zabarwia się jak uprzednio i, po skłóceniu z kwasem, występuje ciemniejsze zabarwienie kwasu. Do reakcji brać bardzo małą ilość próbki. Reakcję można wykonać w małym rozdzielaczu, kwas siarkowy oddzielić i badać zapomocą spektroskopu. Występuje charakterystyczne widmo, które można porównać z otrzymanem w ten sam sposób z próbki czystej kalafonji.

3) Reakcja Storch—Morawskiego zmodyfikowana przez Z. Lepperta i Z. Majewską pozwala zauważyć różnice zabarwień jakie podczas badania lakierów i t. p. daje kalafonja i jej sole oraz jakie dają kopale lub albertole.

Szczyptę badanej żywicy lub stopu lakierowego, albo wprost trochę lakieru dać na szkiełko zegarkowe umieszczone na białym papierze.

Następnie dodać kilka kropel świeżo przyrządzonego odczynnika i zmieszać pręcikiem, występują przytoczone zabarwienia.

Z kalafonją powstaje zabarwienie fioletowe, przechodzące w niebieskie i po pewnym czasie w zielonobrunatne, natomiast albertole i kopale dają zabarwienie czerwone, a następnie brunatne.

Odczynnik: 15 ÷ 20 cz. obj. bezwodnika kwasu octowego i 1 cz. obj. kwasu siarkowego o c. wł. 1,84.

4) Rozpuścić trochę badanej żywicy (nie zawierającej kwasów tłuszczowych) w benzynie i dodać kilka kropel amonjaku. W obecności kalafonji powstaje albo galaretowaty osad albo cała ciecz żelatynuje się.

5) Do wykrywania żywicy w pokostach można stosować również następującą reakcję: do eterowego roztworu dodać kilka kropel roztworu kwasu fosforowomolibdenowego, a następnie amonjaku — występuje intensywne niebieskie zabarwienie (wskazana jest ślepa próba z olejem lnianym).

Rozpoznawanie żywic naturalnych wymaga wykonania ilościowych oznaczeń, podobnie jak przy badaniu tłuszczów i wosków.

**Badając mieszaniny** o nieznanym składzie, a szczególnie gdyby zachodziło podejrzenie że mogą one zawierać steryny, gdy zawierają lanolinę i i., należy próbkę zmydlić nadmiarem spirytusowego wodorotlenku potasowego, rozcieńczyć wodą i usunąć, przez wyklócanie z eterem, substancje nie ulegające zmydleniu. Albo (szczególnie gdy pozostałość po odpędzeniu spirytusu z wyciągu próbki 70%-ym spirytusem jest lepka) można próbkę rozpuścić w eterze, wyklócić z 0,1 n-NaOH — powstaje wtedy również wodny roztwór mydła żywicznego. Roztwór mydła zakwasza się i wydzielone kwasy traktuje na zimno 70%-ym spirytusem, wyciąg spirytusowy odparowuje i pozostałość bada na kalafonję.

Gdy zaś bada się zwykłe mydło, należy rozpuścić je w wodzie zakwasić i badać wydzielone kwasy tłuszczowe bezpośrednio.

### **Szelak i żywica akaroidowa.**

#### **Wykrywanie w lakierach zawierających lotne rozpuszczalniki.**

Celem usunięcia rozpuszczalników należy odparować lakier, najlepiej w suszarce próżniowej lub na łaźni (przez krótki czas można ogrzewać nawet do 150°). Gdy pozostałość składa się z żywicy akaroidowej, nie rozpuszcza się ona w benzenie, benzynie i terpentynie, rozpuszcza się natomiast łatwo w eterze, acetonie i spirytusie.

Obecność sandaraku i kopalu manila można zauważyć strącając je ze stężonego spirytusowego roztworu lodowatym kwasem octowym (opisy bardziej szczegółowego badania można znaleźć w specjalnej literaturze).

Szelak można wyługować przez gotowanie sproszkowanej pozostałości żywicy z 5%-ym roztworem boraksu, który rozpuszcza głównie



szelak i niewielkie ilości innych żywic. W obecności niebielonego szelaku roztwór posiada charakterystyczny niebieskoczerwony odcień. Szelak bielony wykazuje obecność chloru.

Najpewniejsze stwierdzenie obecności szelaku polega na wyodrębnieniu zawartego w nim kwasu aleurytynowego. Wykrycie zaś żywicy akaroidowej wymaga stwierdzenia obecności kwasu parakumarowego.

10 ÷ 20 g badanej żywicy zmydlić spirytusowym 0,5 n-KOH (na 1 g żywicy 10 cm<sup>3</sup> KOH), rozcieńczyć 10 ÷ 15-krotnie wodą, bardzo słabo zakwasić rozcieńczonym kwasem solnym, ogrzać do wrzenia i gorącą ciecz szybko przesączyć przez ogrzewany lejek. Kwas parakumarowy jest trudno rozpuszczalny i po ostygnięciu roztworu wydziela się. Należy przekrystalizować go z gorącej wody i oznaczyć temperaturę topnienia oraz kwasowość. Kwas parakumarowy (p-hydroksycynamonowy) topnieje w 206°, kwasowość jego wynosi 400.

Kwas aleurytynowy pozostaje w roztworze wodnym. Wyodrębnić go można korzystając z nierozpuszczalności jego w eterze, podczas gdy kwas parakumarowy rozpuszcza się łatwo. Już podczas wyklócania przesączu wodnego z eterem na powierzchni zetknięcia dwóch cieczy wydziela się nieco kwasu aleurytynowego, który należy odsączyć i zbadać.

Gdy próbka zawiera przeważającą ilość żywicy akaroidowej i strąca się dużo kwasu parakumarowego, to małe ilości kwasu aleurytynowego wydziela się jednocześnie. Oddzielić je wtedy można rozpuszczając kwas parakumarowy w eterze.

Temperatura topnienia kwasu aleurytynowego 100 ÷ 102°, kwasowość 228.

### **Żywica kumaronowa.**

Żywica ta posiada różne właściwości, zabarwienie i twardość, zawiera często ślady kwasu siarkowego wolnego lub związanego z substancją organiczną. Ten ostatni, po zmydleniu roztworem ługu w spirytusie, zakwaszeniu i przesączeniu, można wykryć zapomocą chlorku barowego.

Poza tem żywica ta zawiera nieraz ślady ługu i w popiele nieco siarczanu sodowego.

Żywicę kumaronową oddzielić można od paków i asfaltu naftowego, korzystając z jej rozpuszczalności w acetonie.

### **Odróżnianie od innych żywic:**

1) 1 g próbki ogrzewać z 3 ÷ 5 g wapna sodowanego w łaźni olejowej o temperaturze 260° w ciągu 2 godzin. Po wyługowaniu ciepłą wodą wykonać z roztworem alkalicznym reakcję Graefego na fenole. Sztuczne żywice (produkty kondensacji fenolów z aldehydem mrówkowym) dają czerwony osad, żywica kumaronowa — słabo różowe zabarwienie.



Po zakwaszeniu zaś alkalicznego roztworu w pierwszym przypadku wytrąca się dużo fenolów, w obecności żywicy kumaronowej — nieznaczna ilość kwasów żywicznych.

Sztuczne żywice, drobno sproszkowane, destylowane bezpośrednio lub w silnym strumieniu azotu dają w destylacie fenole, które łatwo wykryć.

2) 7 cm<sup>3</sup> 1,5%-go roztworu badanej żywicy w chloroformie zadać 1 cm<sup>3</sup> kwasu octowego lodowatego i skłócić. Następnie dodać 1 cm<sup>3</sup> 10%-go roztworu bromu w chloroformie. W obecności żywicy kumaronowej roztwór przybiera trwałe czerwone zabarwienie.

3) Naturalne żywice posiadają znacznie wyższą kwasowość i liczbę zmydlenia niż kumaronowa, której kwasowość wynosi 1,2 ÷ 5,8 i liczba zmydlenia 5,1 ÷ 11,8, a także posiadają one wyższą temperaturę topnienia (kumaronowa topnieje zwykle w 50 ÷ 60°, wyjątkowo powyżej 100°, oznaczając sposobem Kraemer Sarnowa).

Kumaronowa żywica źle rozpuszcza się w spirytusie i w oleju lnianym, dobrze w acetonie, benzenie, eterze i CCl<sub>4</sub>. Reakcja Liebermanna — Storch — Morawskiego daje wyniki dodatnie.

Po zmydleniu żywicy kumaronowej oddzielić część nie ulegającą zmydleniu i wydestylować — frakcja od 160 ÷ 220° posiada charakterystyczny zapach (por. ze znaną próbą).

Sztuczne żywice **albertole**, otrzymane przez połączenie żywic fenolowych z naturalnymi żywicami, olejami, żywicami kumaronowymi i i., zaczynają się topić w temperaturze 120 ÷ 160°, a kończą w 180 ÷ 260°, rozpuszczają się w acetonie, benzenie, trójchloroetylenie, niektóre zaś i w spirytusie.

Poza tem spotykamy żywice sztuczne, stanowiące estry kalafonji i alkoholów, fenolów, naftolów i i., których składniki można nieraz utożsamiać po zmydleniu. W użyciu są również sole wapniowe kalafonji.

### Sztuczne żywice, masy plastyczne.

Sztuczne żywice, do których wyrobu użyto formaliny i mocznika lub mocznika i tiomocznika, po ogrzaniu z ługiem wydzielają amonjak i metyloaminę. Ogrzewać do wrzenia około 5 g żywicy z 20 cm<sup>3</sup> stężonego ługu, próbka rozpuszcza się prawie całkowicie, ciecz barwi się stopniowo na żółto, następnie na brunatno. Wytwarzający się amonjak i metyloaminę można złapać do kwasu solnego i po odparowaniu otrzymać chlorowodorki.

Hydroliza zapomocą kwasów mineralnych daje między produktami rozkładu aldehyd mrówkowy, dwutlenek węgla i sole amonowe.

Rozpoznawanie pochodzenia innych sztucznych żywic i mas plastycznych nastręcza nieraz duże trudności. Często można otrzymać pewne wskazówki, poddając sproszkowaną próbkę destylacji rozkładowej (lepiej w atmosferze azotu) bądź pod zwykłym ciśnieniem, bądź

w próżni (pary oziębiać stałym  $\text{CO}_2$  w eterze). Destylując bezpośrednio produkty kondensacji styrenu (polistyrol), otrzymuje się styren, który łatwo utożsamić po przedestylowaniu na podstawie charakterystycznych jego właściwości (por. Styren).

W masach z chlorku wielowinyłu można stwierdzić dużą zawartość chloru. Chlor występuje również w chlorowanym kauczuku (który przy spalaniu daje charakterystyczny zapach) oraz w mniejszych ilościach w niektórych innych masach plastycznych.

Substancje o charakterze spolimeryzowanych estrów ulegają zmydłaniu pod działaniem stężonego ługu, poczem można wykryć odpowiedni kwas, np. w octanach wielowinyłowych. Z tych ostatnich wydziela się jednocześnie biała włóknista masa alkoholu wielowinyłowego rozpuszczalna w wodzie; spirytus strąca ten alkohol z wodnego roztworu.

W produktach otrzymanych z kwasu ftalowego i gliceryny (glip-talach) można wykryć obecność kwasu ftalowego zapomocą reakcji z kwasem siarkowym i rezorcyną.

## BEZWODNIKI KWASÓW.

Obojętne ciecze lub ciała stałe o wybitnej zdolności do reakcyj. Z wodą dają odpowiednie kwasy. Bezwodniki kwasów wyższych są bardziej odporne na działanie wody. Z alkoholami tworzą estry.

Kroplę roztworu bezwodnika w eterze zadać w mikrotygielku 1 ÷ 2 kroplami niżej opisanego odczynnika i odparować do suchości. Następnie dodać kilka kropel wody. W obecności bezwodnika występuje zabarwienie fioletowe, liljowe lub różowe. Jednocześnie wykonana ślepa próba daje roztwór całkowicie bezbarwny.

Odczynnik: zakwasić około 0,5%-wy spirytusowy roztwór chlorku żelazowego niewielką ilością stężonego kwasu solnego i nasycić, ogrzewając, chlorowodorkiem hydroksyloaminy. (F. Feigl, V. Anger i O. Frehden).

Np. N. i. 5γ bezwodnika kwasu octowego, 5γ bezwodnika kwasu ftalowego, 6γ bezwodnika kwasu benzoesowego.

### Bezwodnik kwasu octowego $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ .

Produkt handlowy posiada temperaturę wrzenia około  $137^\circ$  i  $d_{15} = 1,085$ . Ciecz o charakterystycznym zapachu, nie miesza się z wodą, stopniowo jednak rozpuszcza się w niej, tworząc kwas octowy. Z aniliną powstaje na zimno acetoanilid.

### Bezwodnik kwasu ftalowego $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$ .

Ogrzewać około 0,2 g fenolu z 0,1 g bezwodnika ftalowego i 1 ÷ 2 kroplami stężonego kwasu siarkowego do  $140 \div 180^\circ$  w łaźni