

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 zmydlaniu 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 benzoowego.

### 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

parafinowej. Ciecz zwykle po upływie 10 ÷ 15 minut zabarwia się, oziębić ją i rozcieńczyć wodą. Po zalkalizowaniu ługiem występuje czerwone zabarwienie fenoloftaleiny.

Czulszą, szczególnie wobec domieszek, jest reakcja z rezorcyną podana dla ftalanu etylowego.

## NADTLENKI.

### Nadtlenek benzoylu ( $C_6H_5CO$ )<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Związek ten posiada zdolności silnie utleniające, utlenia jodowódór, odbarwia roztwór indyga i i. Rozpuszcza się w alkoholu, olejach, oraz w gorącym ługu z wydzielaniem tlenu.

Ziarnko nadtlenku benzoylu, dodane do słabo podgrzanego stężonego kwasu siarkowego, rozkłada się z małym wybuchem i powstaje aromatyczny zapach. Po dodaniu kropli formaliny występuje czerwone zabarwienie. (Golodetz).

### Wodoronadtlenek benzoylu $C_6H_5CO \cdot O \cdot OH$ .

Masa krystaliczna, rozpuszczająca się po dodaniu wody w postaci oleju trudno rozpuszczalnego w wodzie. Utlenia jodek potasowy w obecności  $NaHCO_3$ , para jego w temperaturze pokojowej barwi papierek jodowoskrobiowy, utlenia  $HCl$  na chlor. Pyłek cynkowy w obecności kwasu octowego redukuje odrazu wodoronadtlenek benzoylu na kwas benzoesowy.

## ETERY.

Do tej grupy zaliczamy związki, które można wyprowadzić z alkoholów lub fenolów przez zastąpienie wodoru w grupie  $OH$  rodnikiem. Wyróżniają się one tak małą skłonnością do reakcyj, że etery alkoholów jednowodorotlenowych wykrywamy przeważnie na podstawie zapachów i właściwości fizycznych.

Działając na zimno 50%-ym kwasem jodowodorowym, można rozłożyć większość eterów na alkohol i jodek. Przebieg reakcji zależy od charakteru eteru i zachodzi w różnych temperaturach od pokojowej do temperatury wrzenia kwasu (127°), niektóre zaś wymagają wyższej temperatury.

### Gwajakol $OHC_6H_4OCH_3$ .

Gwajakol daje reakcje fenolowe.

1) Roztwór spirytusowy gwajakolu barwi się po dodaniu małej ilości chlorku żelazowego na niebiesko, po dodaniu ilości większej — na zielono.

- 2) Z wodą bromową powstaje brunatny osad.
- 3) Wodny roztwór daje ze stężonym kwasem azotowym ciemnoczerwone zabarwienie.
- 4) Z rozcieńczonym (0,0001 n-) spirytusowym roztworem chlorku platynowego powstaje odrazu niebieskie, a następnie zielone zabarwienie.

### Kreozot.

Pochodzi ze smoły z drzewa bukowego. Ciecz bezbarwna, żółta lub brunatna, destyluje od 200 do 220°, zawiera gwajakol i różne fenole. Rozpuszcza się w 120 cz. gorącej wody, łatwo w alkoholu i w ługu. Daje reakcje gwajakolu.

Od fenolu i kreozotu, pochodzącego ze smoły z węgla kamiennego, różni się tem, że alkoholowy roztwór barwi się od  $\text{FeCl}_3$  na kolor zielony lub niebieski (do ciemnozielonego), produkt z węgla kamiennego daje barwę oliwkowozieloną. Po rozcieńczeniu wodą roztworu zabarwionego od  $\text{FeCl}_3$ , w razie obecności kreozotu ze smoły bukowej występuje barwa czerwonawobrunatna, a z węgla kamiennego — fioletowoniebieska. Z wodą bromową rozcieńczony roztwór pierwszego daje osad brunatny, drugiego biały lub pomarańczowy.

Roztwór kreozotu ze smoły bukowej w ługu potasowym po dodaniu wody bromowej barwi się na kolor zielony, po ogrzaniu staje się czerwony, roztwór kreozotu z węgla kamiennego nie zmienia w tych warunkach barwy.

## CHINONY.

### Chinon (p-benzochinon) $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ .

- 1) Chinon posiada zdolności utleniające, z zakwaszonego roztworu jodku potasowego ruguje jod.
- 2) Przez ogrzewanie chinonu z siarczanem żelazawym powstaje osad chinhydronu.
- 3) Z roztworem hydrochinonu tworzy się osad chinhydronu.
- 4) Z jodem w jodku potasowym z niewielką ilością ługu powstaje zabarwienie czerwone, a z większą ilością ługu — oliwkowozielone.

### Antrachinon $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ .

- 1) Ogrzewać antrachinon ze spirytusowym roztworem ługu potasowego i pyłkiem cynkowym; ciecz zabarwia się na kolor mocno czerwony. Po przesączeniu i skłócaniu na powietrzu przesącz odbarwia się i wydziela antrachinon. Ponowne gotowanie z pyłkiem cynkowym daje znowu zabarwienie (Liebermann). Jeżeli do reakcji

stosować będziemy całkowicie odwodniony alkohol, powstanie zabarwienie zielone, które od śladów wody przechodzi w fioletowe.

2) Do mieszaniny antrachinonu i ortęci sodowej dodać odwodnionego alkoholu, powstaje zielone zabarwienie, znikające podczas skłócania. (Claus).

3) Ogrzewać antrachinon ze stężonym kwasem siarkowym. Po oziębieniu ciecz rozcieńczyć i zalkalizować, poczem odparować do suchości i pozostałość stopić z wodorotlenkiem potasowym, do którego dodano nieco chloranu. Po zadaniu wodą powstaje fioletowe zabarwienie alizaryny.

#### **Fenantrenochinon $C_{14}H_8O_2$ .**

1) Do roztworu próbki w kwasie octowym dodać parę kropel surowego toluolu, zawierającego domieszkę tiotolenu, dodawać kroplami, skłócając jednocześnie i oziębiając, stężonego kwasu siarkowego. Po upływie kilku minut zlać niebieskozieloną ciecz do wody i wyklócić z eterem, zabarwia się wówczas eter na czerwono-fioletowo. (Laubheimer, V. Meyer).

2) Fenantrenochinon tworzy czerwone zabarwienie z roztworem pięciochlorku antymonowego w czterochlorku węgla.

### **ESTRY.**

Najważniejszą właściwością estrów, z której korzystamy głównie do charakterystyki jakościowej danego produktu, jest zdolność do rozpadu pod działaniem wody na kwasy i alkohole lub fenole, t. j. składniki, z których estry powstają. Proces ten, zwany zmydleniem, przyspieszają zasady, kwasy, enzymy oraz wzrost temperatury. W analizie stosuje się zmydlenie zapomocą ługu, przeważnie w roztworze spirytusowym. Podczas takiego zmydlenia estrów wyższych alkoholów, jak np. w woskach, można dodawać, w celu podwyższenia temperatury, ciecze o wyższej temperaturze wrzenia niż alkohol, np. ksylen, lub do wodnego roztworu ługu — glicerynę. Dodaje się nieraz również benzen w celu łatwiejszego rozpuszczania estrów i obecnych nie ulegających zmydleniu związków, np. węglowodorów. Do utożsamienia estru nie wystarcza zwykle oznaczenie jego właściwości fizycznych, prawie zawsze należy zbadać produkty jego rozkładu.

W celu stwierdzenia obecności estru w badanym produkcie, często należy wykonać oznaczenie ilościowe liczby estrowej, t. j. oznaczyć (choćaby w przybliżeniu) liczbę mg KOH, niezbędną do zmydlenia 1 g badanej substancji. W tym celu odważoną próbkę ( $2 \div 5$  g) rozpuszcza się w spirytusie (ew. z dodatkiem benzenu), zobojętnia w obecności fenoloftaleiny 0,5 n-spirytusowym roztworem wodorotlenku

potasowego, dodaje nadmiar  $25 \div 50 \text{ cm}^3$  tegoż roztworu i gotuje ze zwrotną chłodnicą w ciągu  $15 \div 60$  minut, poczem odmianowuje się nadmiar ługu mianowanym kwasem. Znając ze ślepej próby, jaki jest stosunek ługu do kwasu, możemy obliczyć ile KOH zużyto na zmydlenie. Im mniejszy jest ciężar cząsteczkowy estru, tem większa jest jego liczba estrowa.

Estry utworzone z alkoholu i kwasu są to ciecze lub ciała stałe o różnorodnych właściwościach chemicznych, bywają estry obojętne i kwaśne wielokarboksylowych kwasów, oraz jedno- lub wielowodortlenowych alkoholów. Estry obojętne trudno rozpuszczają się w wodzie, w spirytusie rozpuszczają się łatwo tylko estry niższych alkoholów. Pod zwykłym ciśnieniem można destylować bez rozkładu tylko estry o mniejszych ciężarach cząsteczkowych. Estry kwaśne, np. kwasu siarkowego, jak również i ich sole rozpuszczają się w wodzie i nie dają się destylować bez rozkładu.

Wyodrębnianie składników, otrzymanych wskutek zmydlenia estru, zależy od właściwości otrzymanego alkoholu lub kwasu. Gdy alkohol i kwas są lotne, wtedy po zmydleniu odpędza się alkohol z cieczy alkalicznej, a następnie po zakwaszeniu kwasem fosforowym lub siarkowym odpędza kwas. Gdy zaś kwas i alkohol są nielotne, to nieraz można je wyługować, wyklócając np. z eterem lub innym rozpuszczalnikiem — alkohol z roztworu alkalicznego, a kwas po zakwaszeniu. Czasami lepiej strącić wpierw kwas w postaci soli nierozpuszczalnej, a następnie wyługować alkohol. Niekiedy można utożsamić jeden ze składników estru bez uprzedniego zmydlenia, np. gdy z estru badanego, nie posiadającego zapachu, udaje się otrzymać inny ester o charakterystycznym zapachu. Postępujemy np. w ten sposób, że dodajemy do próbki stężonego kwasu siarkowego i odpowiedniego alkoholu lub kwasu, np. do badanego estru kwasu octowego dodaje się alkoholu etylowego i kwasu siarkowego, tworzy się wówczas octan etylu.

Oddzielić od siebie estry można tylko zapomocą sposobów fizycznych, jak destylacja frakcjonowana i i.

Do wykrywania estrów może służyć też następująca reakcja.

Kroplę eterowego roztworu estru zadać w mikrotygielku kroplą nasyconego spirytusowego roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, następnie kroplą nasyconego spirytusowego roztworu wodortlenku potasowego i ogrzewać nad malutkim płomykiem aż zajdzie reakcja, co daje się łatwo zauważyć, ponieważ ciecz zaczyna wtedy słabo rozpryskiwać. Wówczas zakwasić kroplą spirytusowego kwasu solnego i dodać kroplę bardzo rozcieńczonego wodnego roztworu  $\text{FeCl}_3$ . Powstaje zabarwienie, zależnie od zawartości estrów, brunatnoczerwone, niebieskofioletowe do słabo brunatnego lub czerwonego.

W nieobecności estrów zabarwienie żółtawe.

Nadmiaru  $\text{FeCl}_3$  należy unikać. Roztwór nie powinien zawierać kwasu mrówkowego, który daje podobne czerwone zabarwienie.

Tłuszcze, woski, żywice i olejki eteryczne składają się głównie z estrów. Zapomocą powyższej reakcji można je wykryć w mieszaninach z olejami mineralnymi i i. (F. Feigl, V. Anger i O. Frehden).

Np. N. i.  $2\gamma$  octanu etylu,  $2,5\gamma$  octanu fenylu,  $12\gamma$  stearynianu etylu,  $2,5\gamma$  salicylanu metylu,  $6\gamma$  kumaryny,  $11\gamma$  ksantogenianu potasowego.

### **Estry alkoholów i kwasów nieorganicznych.**

#### **Estry kwasu azotowego.**

Łatwo ulegają zmydleniu. Redukowane zapomocą cyny i kwasu solnego rozkładają się, powstaje przytem amonjak lub hydroksyloamina.

Azotyn etylowy  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$  i azotyn izoamylowy  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$  dają tę samą reakcję:

Do świeżo przyrządzonej mieszaniny równych objętości  $10\%$ -go roztworu siarczanu żelazawego i stężonego kwasu siarkowego wlać ostrożnie estru, powstaje w miejscu zetknięcia się kwasu i estru warstewka zabarwiona na brunatno.

#### **Estry kwasu azotowego.**

Posiadają zdolności wybuchowe nieraz w silnym nawet stopniu. Zmydlenie ich może przebiegać nie według zwykłego schematu, np. wytworzony w kwaśnym roztworze kwas azotowy utlenia powstający jednocześnie alkohol. Redukcja wodorem w chwili jego powstawania daje alkohol, wodę i hydroksyloaminę. Kwas siarkowy stężony, zawierający niedużą domieszkę dwufenyloaminy, barwi się od estru na kolor intensywnie niebieski, co ma również miejsce po dodaniu azotanów, ew. innych ciał utleniających. Bardzo małe ilości estru, ogrzane do  $180 \div 200^\circ$ , ulegają rozkładowi z wydzielaniem czerwonych tlenków azotu.

#### **Nitrogliceryna (trójazotan gliceryny) $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$ .**

1) Ogrzewane ślady nitrogliceryny w rurce włoskowatej wybuchają.  
2) Bardzo małą (!) kropelkę nitrogliceryny dać na bibułę i uderzyć młotkiem, następuje wybuch. Nitroglikol i inne nitrozwiązki nie wybuchają w tych warunkach.

3) Reakcje na kwas azotowy, np. z brucyną i kwasem siarkowym, występują bezpośrednio lub po uprzednim zmydleniu estru ługiem.

4) Po zmydleniu można stwierdzić obecność gliceryny (por. Gliceryna).



Celem wydzielenia nitrogliceryny z materiałów wybuchowych, należy je pozostawić na dłuższy czas z eterem (eter winien być absolutnie czysty i bezwodny, z zanieczyszczonym może nastąpić wybuch). Wyciąg eterowy odparować w umiarkowanie ciepłym miejscu, nitrogliceryna pozostaje w postaci oleju, który bada się, jak wyżej.

#### **Nitroceluloza (azotan błonnika).**

Jest to produkt nitrowania celulozy, mieszanina różnych związków o różnych właściwościach. W nieprzerobionej nitrocelulozie można rozpoznać zwykle pod mikroskopem zachowaną budowę wyjściowego surowca. Związki te wykazują następujące wspólne reakcje. Ogrzewane z ługiem dają między innymi azotan, jak również i azotyn. Kwas siarkowy stężony ruguje na zimno kwas azotowy, zawierający zaś dwufenylo aminę barwi się na ciemnoniebiesko. Azotany błonnika rozpuszczają się przeważnie w acetonie, niektóre w mieszaninie spirytusu i eteru, octanie amyłowym i i. Spalają się łatwo lub z wybuchem, zależnie od liczby reszt kwasu azotowego w cząsteczce.

Jod w jodku potasowym barwi azotany błonnika na brunatno, im mniejszy jest stopień znitrowania, tem dłużej zatrzymuje się barwa ta podczas przemycania wodą.

Produkty ubogie w reszty kwasu azotowego barwią się błękitem metylenowym znacznie intensywniej niż bogate w azot.

Nitroceluloza, o małej zawartości reszt kwasu azotowego, zmieszana i sprasowana z kamforą lub jej namiastkami, jest głównym składnikiem celuloиду. Wyróżnia się on łatwą rozpuszczalnością w lodowatym kwasie octowym.

Kolodjum również zawiera małą ilość reszt kwasowych. Rozpuszcza się w mieszaninie spirytusu i eteru, w alkoholu metylowym i octanie etylu. Po odparowaniu alkoholu i eteru pozostawia przezroczystą błonkę, z roztworu zaś można strącić wełnę kolodjonową, dodając nadmiar chloroformu.

Bawełna strzelnicza zawiera więcej azotu. Nie rozpuszcza się w eterze ze spirytusem, rozpuszcza się natomiast w octanie etylu oraz w acetonie, przyczem wpierw pęcznieje. Zapalona spala się prędzej niż kolodjum, ogrzana zaś do  $150 \div 170^\circ$  rozkłada się z lekkim wybuchem, natomiast silnie wybucha od uderzenia lub detonacji.

#### **Wykrywanie nitrocelulozy w lakierach i na przedmiotach lakierowanych.**

Próbkę badaną odparować i otrzymaną błonę wyekstrahować acetonem; przedmioty wycierać bibułą zwilżoną acetonem, a następnie ekstrahować bibułę w przyrządzie Soxhleta. Roztwór stężyć do objętości  $2 \div 3 \text{ cm}^3$  i zadać  $15 \div 20 \text{ cm}^3$  chloroformu. W obecności nitrocelulozy ciecz staje się galaretowata. Gdyby zaś powstał osad, to należy go odsączyć, przemyć chloroformem, zmydląć ługiem i wykrywać azotany w zwykły sposób.

## **Estry kwasu siarkowego.**

### **Kwasy alkylosiarkowe.**

Są to silnie kwaśne ciecze, które łatwo rozpuszczają się w wodzie i spirytusie, lecz nie rozpuszczają się w eterze. Ulegają łatwo zmydleniu podczas gotowania z wodą. Podczas destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym ulegają rozkładowi.

### **Siarczany alkylowe.**

Siarczany alkylowe — estry obojętne są to ciecze oleiste, nierozpuszczalne w wodzie. Pary ich działają bardzo szkodliwie na organy oddechowe.

## **Estry kwasu fosforowego.**

Po spaleniu z sodą i saletrą (ew. po uprzednim zmydleniu estru) wykrywa się w popiele fosforany.

### **Kwas glicerynofosforowy $C_6H_5(OH)_2O \cdot PO_3H_2$ .**

Ciecz gęsta, łatwo rozpuszczalna w wodzie. Z octanem ołowianym tworzy osad. Po dłuższym ogrzewaniu z wodą ulega rozkładowi i daje reakcje właściwe dla kwasu fosforowego.

Roztwór wodny zadać amonjakiem do słabo alkalicznego odczynu, następnie dodać chlorku wapniowego, powstaje obfity żelatynowaty osad. Przesącz od tego osadu ogrzać, powstaje biały osad rozpuszczający się po ostygnięciu cieczy.

Glicerynofosforan wapniowy, rozpuszczony na zimno, wytrąca się po zagotowaniu i ponownie rozpuszcza po ostygnięciu.

Glicerynofosforan sodowy zachowuje się w podobny sposób po dodaniu  $CaCl_2$ .

### **Fityna.**

Fityna jest to sól wapniowomagnezowa kwasu inozytosześciofosforowego. Pod działaniem kwasów ulega rozkładowi na kwas fosforowy i inozyt (por. wyżej).

### **Lecytyna.**

Lecytyna otrzymywana z żółtek ptasich jaj, poddana hydrolizie, rozpada się na kwas stearowy, cholinę, kwas glicerynofosforowy, a raczej na glicerynę i kwas fosforowy, oraz inne kwasy tłuszczowe. Lecytyna rozpuszcza się w spirytusie, chloroformie, eterze i gorącym acetonie. Roztwór spirytusowy daje osady z chlorkami kadmowym lub platynowym. Z roztworu eterowego wytrąca się całkowicie po dodaniu spirytusowego roztworu  $MgCl_2$ . W celu wykrycia lecytyny łąguje się badaną próbkę spirytusem i pozostałość po odparowaniu jego spala z sodą i sale-



trą. W popiele stwierdza się obecność fosforanów. Ścisłe stwierdzenie obecności lecytyny wymaga stwierdzenia w wyciągu spirytusowym, zmydlonym wodą barytową, obecności wspomnianych produktów hydrolizy.

1) Do 1 cm<sup>3</sup> dostatecznie stężonego (około 25%-go) spirytusowego roztworu lecytyny dodać 2 krople 1%-go spirytusowego roztworu aldehydu salicylowego albo waniliny, a następnie ostrożnie, aby nie mieszać cieczy, 1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego. W pierwszym przypadku powstaje warstewka graniczna żółta lub brunatnoczerwona, a górna warstwa czerwona. W obecności waniliny pośrednia warstewka żółta lub niebieskoczerwona, górna warstwa zaś różowa lub czerwona. Zabarwienia zależą od stężenia roztworu lecytyny.

### **Estry kwasów organicznych.**

Ogólne zasady badania estrów zostały przytoczone uprzednio.

#### **Acetyloceluloza (octan błonnika).**

Skład i właściwości jej są zależne od zawartości reszt kwasu octowego. Rozpuszcza się w lodowatym kwasie octowym, chloroformie, acetonie, nitrobenzenie, niektóre estry nawet w spirytusie. Nie pali się tak łatwo jak np. celuloza, a tembardziej jak nitroceluloza. Ester ulega zmydleniu pod działaniem ługu albo kwasu siarkowego. Ten ostatni rozcieńczony wodą w stosunku np. 1:1 (obj.) zmydla acetylocelulozę w ciągu 2 dni, lub prędzej na gorąco, poczem łatwo stwierdzić w roztworze obecność kwasu octowego.

#### **Estry gliceryny, tłuszcze.**

Spotykamy estry, w których reszta kwasowa zajmuje miejsce jednej, dwóch lub trzech grup wodorotlenowych gliceryny, oraz estry mieszane, złożone z cząsteczek różnych kwasów. Liczne glicerydy kwasów nasyconych i nienasyconych są głównymi składnikami tłuszczów, właściwości ich są rozpatrywane w specjalnych dziełach, traktujących o tłuszczach.

W analizie jakościowej zachodzi najczęściej potrzeba: stwierdzenia, że badana substancja jest tłuszczem, co nie następuje trudności, lub wykrycia obecności tłuszczu w mieszaninie, albo też stwierdzenia pochodzenia i rodzaju tłuszczu, co wymaga szczegółowej analizy zapomocą specjalnych metod.

Rozpoznawanie tłuszczu oparte jest na następujących ich właściwościach: tłuszcze posiadają charakterystyczny wygląd oleju, ciała nawpółstałego lub stałego, o ciężarze właściwym poniżej 1,0. Trudno

rozpuszczają się w spirytusie (oprócz oleju rycynowego), łatwo — w eterze, benzenie, chloroformie i t. p. Na papierze pozostawiają tłustą, przeświecającą plamę. Od wosków, olejów mineralnych, żywic i t. p. odróżnia tłuszcze obecność w nich gliceryny.

1) Tłuszcz zmydla się zapomocą ogrzewania z ługiem potasowym, najlepiej z dodatkiem spirytusu. O ile niema w próbce substancyj nie ulegających zmydleniu, np. oleju mineralnego, to koniec zmydlenia można rozpoznać, dodając trochę zmydlonej cieczy do wody, mydło rozpuszcza się klarownie, a w razie gdy zmydlenie nie zostało przeprowadzone do końca, mieszanina będzie miała wygląd mleczny. Po zmydleniu ogrzewać w dalszym ciągu do odpędzenia alkoholu, zakwasić rozcieńczonym kwasem solnym i ogrzewać pewien czas, aby kwasy tłuszczowe wypłynęły na powierzchnię roztworu, poczem przesączyć przez mokry sączek. Przesączyć zobojętnić sodą i odparować na łaźni wodnej. Pozostałość wyługować starannie odwodnionym alkoholem, alkohol odpędzić na łaźni i nową pozostałość badać na obecność gliceryny zapomocą reakcyj uprzednio podanych.

Prostszy, chociaż może mniej pewny, jest sposób Wagenaara, przesącz od kwasów tłuszczowych po zalkalizowaniu zadać siarczanem miedziowym, zagotować w ciągu minuty i przesączyć. Niebieskie zabarwienie przesączu świadczy o obecności gliceryny.

2) Według Ostrogovicha i Petrisova można stwierdzić obecność glicerydu, otrzymując i wykrywając akroleinę. Stopić około 7 g chlorku cynkowego w tyglu porcelanowym i dodać około grama próbki badanej. Natychmiast przykryć tygiel pokrywką, której wewnętrzna strona zwilżona jest kroplą roztworu 0,3 g floroglu-cyny w 1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego. Po upływie 40 sekund zdjąć pokrywkę i zwilżyć ją spirytusem, powstanie roztwór o czerwonym zabarwieniu.

3) Ślady tłuszczów, jak również i innych olejów, w wodzie można zauważyć bądź jako delikatną błonkę nieco zabarwioną, bądź na ściankach naczyń, których woda nie zwilża. Kawałeczek kamfory, rzuconej na powierzchnię czystej wody, posiada swoisty ruch, który ustaje w obecności śladów oleju.

4) Małe ilości tłuszczów np. w komórkach roślinnych i innych można rozpoznać, zabarwiając je spirytusowym roztworem barwnika Sudan III. Woski, żywice, olejki eteryczne, kutyna barwią się również. Poza tem można rozpoznać tłuszcze po zmydleniu ługiem spirytusowym — powstają igiełki mydeł. Powyższe reakcje wykonywuje się z preparatami mikroskopowymi.

5) Ogrzać próbkę ze sproszkowanym KHSO<sub>4</sub> w probówce przykrytej bibułą, zwilżoną świeżo przyrządzonym 1%-ym roztworem nitroprussydku sodowego z dodatkiem kropli piperydyny. Otrzy-

mana z gliceryny akroleina barwi bibułę na niebiesko, a po zwilżeniu 2 n-ługiem — na czerwono. (O. Frehden).

**Wykrywanie tłuszczów w mieszaninach z olejami mineralnymi i żywicznymi.**

1)  $3 \div 4 \text{ cm}^3$  oleju ogrzewać w probówce z kawałeczkiem wodorotlenku sodowego do  $230 \div 250^\circ$  (lepiej w łaźni olejowej). Do zmydlenia można również użyć troszkę sodu metalicznego. Po ostygnięciu olej żelatynuje się lub daje wyraźną trwałą pianę na powierzchni. W ten sposób można wykryć około 1% tłuszczu zależnie od charakteru badanego oleju. W razie wątpliwości w określeniu piany i żelatynowania w olejach gęstych należy dla zaznajomienia się z reakcją wykonać próbę, dodając kroplę oleju roślinnego do podobnego czystego oleju mineralnego.

Żyvice, fenole, kwasy naftenowe i inne substancje w złożonych mieszaninach mogą również spowodować zgęstnienie oleju wskutek tej próby.

2) Do dużej szerokiej probówki bierze się około  $10 \text{ cm}^3$  badanej próbki i  $4 \text{ cm}^3$  spirytusowego roztworu ługu sodowego (około 20 g NaOH rozpuścić, ogrzewając pod koniec, w  $25 \text{ cm}^3$  wody, następnie po pewnym ostygnięciu dodać  $75 \text{ cm}^3$  spirytusu, skłócić mocno i po opadnięciu osadu zlać klarowny roztwór). Mieszaninę gotować ostrożnie w ciągu 5 minut, ogrzewając z boku probówkę i skłócając. Gdy po ostygnięciu zawartość probówki skrzepnie, to obecność tłuszczu jest prawdopodobną.

Skrzepniętą masę stopić, ogrzewając ponownie, zlać do rozdzielacza i zmyć pozostałość spirytusem, tak, by otrzymać razem około  $20 \text{ cm}^3$  cieczy. Następnie dodać  $10 \text{ cm}^3$  wody i skłócić. Po ostygnięciu dodać  $20 \text{ cm}^3$  eteru naftowego i mocno skłócić. Po rozdzieleniu się warstw zlać warstwę eterową, a pozostałość wyklócać ponownie z eterem naftowym tyle razy, aż przestanie on ługować olej z roztworu. Pozostały spirytusowy roztwór mydła zubożeć wobec fenoloftaleiny, dodając kroplami rozcieńczony kwas solny. Następnie dodać parę kropel ługu do słabo alkalicznego odczynu i ogrzewać na łaźni wodnej do odpędzenia resztek eteru naftowego. Ciecz przesączyć przez sączone zwilżony 50%-ym spirytusem. Otrzymuje się około  $30 \text{ cm}^3$  przesącza, do którego dodać  $3 \text{ cm}^3$  obojętnego roztworu  $\text{CaCl}_2$  (10 g  $\text{CaCl}_2$  w 90 g 80%-go spirytusu). W obecności tłuszczu powstaje serowaty osad mydła wapniowego.

**Wykrywanie olejów mineralnych (substancji nie ulegających zmydleniu) w tłuszczach.**

1)  $8 \div 10$  kropel oleju gotować kilka minut z  $6 \div 8 \text{ cm}^3$  0,5 n-spirytusowego roztworu wodorotlenku potasowego, uważając, aby na ściankach probówki nie zostały resztki niezmydlonego tłuszczu. Następnie dodać  $15 \text{ cm}^3$  wody destylowanej. W obecności olejów mine-

ralnych i substancji nie ulegających zmydleniu ciecz jest mętna lub zbierają się kropelki oleju. Trzeba jednak mieć pewność, że zmydlenie było dostateczne i w razie dodatniego wyniku próbę lepiej powtórzyć, biorąc nieco więcej ługu i dłużej gotując. Gdy chodzi o wykrycie: lekkiego oleju mineralnego, np. nafty, to domieszki do 10% można w tych warunkach nie zauważyć, jak również oleju żywicznego — do 12%, oleju ze smoły z węgla brunatnego — do 3%. W pokostach zmętnienie może wystąpić wskutek tworzenia się tlenków metali z sykatywy, wobec czego sykatywy należy wpierw usunąć przez wyklócenie pokostu z rozcieńczonym kwasem azotowym lub solnym.

2) Substancje nie ulegające zmydleniu (np. alkohole i węglowodory spotykane w woskach, parafina, cerezyna i t. p.), rozpuszczalne w benzenie, zmieszane z tłuszczami wykryć można po zmydleniu tłuszczu, rozpuszczeniu mydła w 50%-ym spirytusie i wyklóceniu z eterem naftowym. Po przemyciu warstwy eterowej i odpędzeniu eteru otrzymuje się pozostałość, która zawiera jeszcze nieznaczną domieszkę niezmydlonego tłuszczu. Czynność zmydlenia i ekstrakcji powtarza się. Ilość substancji jaką użyć należy do zmydlenia zależy od ilości i charakteru poszukiwanych domieszek.

Może być nieraz zastosowany prostszy sposób, a mianowicie: 10 g substancji gotować z 25 do 75 cm<sup>3</sup> alkoholowego ługu (45 g KOH w litrze odwodnionego alkoholu), w zależności od przypuszczalnej lub oznaczonej liczby zmydlenia próbki oraz z 50 cm<sup>3</sup> benzenu. Gotować należy ze zwrotną chłodnicą do całkowitego zmydlenia próbki, co trwa nie mniej jak 20 minut. Następnie dodać 50 cm<sup>3</sup> gorącej wody i gotować jeszcze w ciągu 10 minut. Po odsunięciu palnika, gdy ciecz rozdzieli się na warstwy, usunąć np. lewarkiem dolną warstwę mydła. Do pozostałego benzenu dodać ponownie 50 cm<sup>3</sup> gorącej wody, gotować jeszcze raz 10 minut i usunąć warstwę wodną.

Oddzielony benzen zlać do czystej kolby i odpędzić rozpuszczalnik na łaźni wodnej, otrzymuje się w ten sposób substancje nie ulegające zmydleniu.

#### **Wykrywanie tłuszczu obojętnego w kwasach tłuszczowych (oleinie).**

2 cm<sup>3</sup> kwasów rozpuścić na gorąco w 6 cm<sup>3</sup> odwodnionego alkoholu i zadać 1 ÷ 2 cm<sup>3</sup> amonjaku. Ciecz mętna świadczyć będzie o obecności tłuszczu, o ile po zagotowaniu z 0,5 n-spirytusowym ługiem zmętnienie zniknie. Zmętnienie nie znikające świadczyłoby o obecności olejów mineralnych.

#### **Wykrywanie tłuszczów w olejkach eterycznych.**

Olejki eteryczne rozpuszczają się w tych samych rozpuszczalnikach co i tłuszcze, poza tem w spirytusie i lodowatym kwasie octowym. Różnią się od tłuszczów lotnością (ogrzewać do 100°).

W obecności tłuszczu olejek eteryczny, zmieszany z 90%-ym spirytusem, nie daje klarownego roztworu, otrzymana po odparowaniu

olejku na łaźni wodnej pozostałość nie rozpuszcza się również. Jedyne olej rycynowy rozpuścić się może w 90%-ym spirytusie (lecz nie w 70%-ym, w którym olejki eteryczne są rozpuszczalne). Nielotna, tłusta plama na papierze świadczy również o obecności tłuszczu. Pozostałość po odparowaniu olejku zmydla się spirytusowym ługiem i daje reakcję na glicerynę.

#### **Rozpoznawanie tłuszczów uwodornionych (zestalonych).**

Tłuszcze uwodornione posiadają nieco odmienny smak i charakterystyczny zapach, który występuje wyraźniej podczas kosztowania tłuszczu. Przy pewnej wprawie można łatwo rozpoznać nierafinowane tłuszcze zestalone. Kolekcja próbek takich tłuszczów ułatwia wykonanie tej próby. Z wyglądu zewnętrznego można czasami rozpoznać tłuszcze o daleko posuniętem uwodornieniu, mają one konsystencję podobną do stearyny.

Najważniejszym dowodem, że tłuszcz badany jest uwodorniony służy stwierdzenie obecności śladów pozostałego katalizatora. W praktyce spotyka się wyłącznie nikiel. Gdyby zachodziło uzasadnione przypuszczenie, że tłuszcz jest uwodorniony przy zastosowaniu innego katalizatora, należy wykonać badanie popiołu z bardzo ostrożnie spalonych 200 g tłuszczu, zapomocą przytoczonych wyżej kroplowych reakcyj na platynowce lub inne metale niespotykane w popiele zwykłych tłuszczów.

Dowodem uwodornienia może służyć wynik oznaczenia liczby jodowej stałych nienasyconych kwasów tłuszczowych, wydzielonych z tłuszczu sposobem *Twitchella* (szczegóły w specjalnych podręcznikach).

Tłuszcze zestalone o konsystencji łożu, dają podczas krystalizacji z acetonu, znacznie więcej stałych trójglicerydów, które topnieją w wyższej temperaturze, niż to ma miejsce przy podobnej próbie z łożem. Do porównania należy dobierać łój lub smalec o podobnej konsystencji oraz próbki podobnego tłuszczu, o którym wiemy, że jest napewno uwodorniony.

Stwierdzenie, czy tłuszcz wyjściowy był roślinny czy zwierzęcy, na podstawie badania na obecność fitosteryny i cholesteroliny, zawodzi o ile przy produkcji tłuszcz był silnie ogrzany; zawartość tych składników bywa zwykle mniejsza niż w tłuszczach naturalnych.

Trany, których uwodornianie nie było zbyt daleko posunięte, dają opisaną niżej reakcję *Tortelliego* i *Jaffego*.

Wykrywanie niklu sposobem opracowanym przez autora:

W celu wykrycia niklu należy przedewszystkiem sprawdzić, czy posiadane odczynniki nie zawierają śladów tego metalu. W tym celu wykonać ślepą próbę biorąc nieco większe ilości odczynników niż do próby z tłuszczem.

Badanie na nikiel lepiej jest wykonać początkowo z małą ilością tłuszczu 1 ÷ 10 g, a to w celu uniknięcia zbytecznej straty czasu i odczynników. W razie wyniku wątpliwego, a tembardziej ujemnego brać



próbkę znacznie większą; rafinowanego tłuszczu od 100 do 200 g. Tłuszcz roztopić, pozostawić na łaźni do opadnięcia osadu (zanieczyszczenia jak np. rdza i i.), zlać klarowną ciecz i zadać równą ilość kwasu solnego o c. wł. 1,12 (w razie dużej ilości tłuszczu można brać mniej kwasu). Do kwasu dodać szczyptę  $\text{KClO}_3$  lub nieco  $\text{HNO}_3$ , mieszaninę skłócać mocno i często, ogrzewając kolbę na wrzącej łaźni w ciągu godziny. Następnie pozostawić na łaźni do całkowitego rozdzielenia warstw, poczem oziębć do skrzepnięcia tłuszczu. Kwas zlać do parowniczk, tłuszcz można ponownie roztopić i wyklócić z rozcieńczonym kwasem. Roztwór odparować do suchości i parowniczkę wyprażyć. Pozostałość rozpuścić w 2 ÷ 3 kroplach stężonego kwasu solnego i kropki kwasu azotowego, mieszając czystym pręcikiem i ogrzewając parowniczkę (nadmiar kwasu można odparować na łaźni). Następnie roztwór zmyć 1 ÷ 2 cm<sup>3</sup> wody do małej kolbki lub próbki. Dodać odrobinę winianu sodowopotasowego lub kwasu winowego. Odczynnika tego dodawać możliwie mało<sup>1)</sup>, tyle tylko, aby zapobiec strąceniu wodorotlenku żelazowego. Następnie dodać parę kropli 1%-go spirytusowego roztworu dwumetyloglioksymu i mały nadmiar amonjaku. Ciecz wyklócić starannie w kolbce z 1 ÷ 1,5 cm<sup>3</sup> najczystszo chloroformu i pozostawić do odstania. Chloroform zebrać pipetką do czystej parowniczk. Gdyby nieco wodnego roztworu przedostało się razem z chloroformem, należy go zebrać zpowrotem pipetą, a chloroform zlać do drugiej parowniczk porcelanowej. Po odparowaniu chloroformu pozostaje czerwona obwódka, tem wyraźniejsza im mniejszy jest ślad pozostawiony po odparowaniu roztworu.

N. i. 0,02 γ Ni.

Tłuszcze uwodornione często zawierają bardzo dużo żelaza, lecz nawet bardzo duża ilość żelaza trójwartościowego nie przeszkadza wykryciu Ni opisanym sposobem. Żelazo dwuwartościowe zmniejsza czułość reakcji jednak można łatwo wykryć 1 γ Ni w obecności 10000-krotnego nadmiaru  $\text{Fe}^{2+}$ . Pomimo to należy zawsze utleniać żelazo kwasem azotowym, gdyż przy nieuważnej robocie czerwona plamka może być zanieczyszczona i niewyraźnej barwy.

Stosując do wykrywania Ni inną metodę należy liczyć się z tem, że strącony wodorotlenek żelazowy zatrzymuje stosunkowo dość duże ilości niklu. Przedewszystkiem zaś należy wtedy uważać, aby żelazo

<sup>1)</sup> Winiany i kwas winowy bardzo często zawierają nikiel w ilościach, które można wykryć opisywanym sposobem. W celu oczyszczenia należy strącić je w postaci kwaśnego winianu potasowego (dodając kwasu octowego do stężonego roztworu winianu sodowopotasowego, lub zubożając kwas winowy węglanem potasowym, a następnie dodając taką ilość kwasu winowego). W razie gdyby kwaśny winian zawierał jeszcze nikiel, rozpuścić go ponownie dodając  $\text{K}_2\text{CO}_3$  i strącić kwasem octowym. Do wykonania reakcji można stosować otrzymany kwaśny winian potasowy.



było całkowicie utlenione, gdyż ślady  $\text{Fe}^{++}$  dają różowe zabarwienie z dwumetyloglioksymem.

#### **Odróżnianie olejów schnących od nieschnących.**

Oleje schnące zawierają więcej kwasów tłuszczowych nienasyconych niż półschnące i nieschnące. Odróżnić je można na podstawie ilościowego oznaczania przyłączanego jodu lub refrakcji.

Jakościowa próba J. K. Chowdhury i S. M. Das-Cupta: skłócić olej z pirydyną i ze sproszkowanym nadmanganianem potasowym. Mieszanina zastyga lub gęstnieje gdy olej był schnący, pozostaje ciekła gdy olej nieschnący, nieco tylko gęstnieje w razie półschnącego. Poza tem ciemnieje tem prędzej, im więcej jest w oleju kwasów nienasyconych.

#### **Do wykrywania świeżych olejów roślinnych służy reakcja Sergera.**

Przyrządzić odczynnik składający się z 0,1 g bardzo drobno sproszkowanego molibdenianu sodowego i mocno go skłócać w ciągu dwóch minut z 10 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego. Nadaje się on do użytku po upływie 5 minut i nie później jak w 30 ÷ 60 minut po przyrządzeniu. Rozpuścić 5 cm<sup>3</sup> oleju w 10 cm<sup>3</sup> eteru (w zupełnie suchej probówce) wlać ostrożnie 1 cm<sup>3</sup> odczynnika i skłócać mocno przez chwilę. W razie obecności oleju roślinnego dolna warstwa zostaje w ciągu 15 minut zabarwiona na zielono, następnie na zielono i niebiesko. Reakcja ta jest niezbyt pewna.

#### **Wykrywanie tranów w olejach.**

Polega ono na otrzymaniu z kwasów nienasyconych tranu typu  $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_2$  dziesięciobromków o określonych właściwościach. 10 cm<sup>3</sup> kwasów tłuszczowych (otrzymanych w zwykły sposób zapomocą zmydlenia oleju, zakwaszenia mydła i przemycia kwasów wodą gorącą) mocno skłócić z 200 cm<sup>3</sup> odczynnika Halphena, składającego się z 28 obj. kwasu octowego lodowatego, 4 obj. nitrobenzenu i 1 obj. bromu. Pozostawić ciecz na kilka godzin, poczem odsączyć, stosując rozrzedzenie, przez mały lejek z dnem dziurkowanym, przykrytem sączkiem ze ściślej bibuły, lub odwirować. Osad przemyc na zimno eterem, oddzielić go od sączka, rozetrzeć i wysuszyć, poczem rozpuścić w benzenie gotując ze zwrotną chłodnicą w ciągu 30 minut (na 2 g osadu — około 100 cm<sup>3</sup> benzeny). Jeżeli osad rozpuści się w benzenie to dowodzi, że tran był nieobecny. O ile część osadu została nierozpuszczona, należy oznaczyć jej temperaturę topnienia. Gdy wynosi ona więcej niż 190°, to obecność tranu jest stwierdzona, w przeciwnym razie należy ponownie wygotować osad z benzenem i oznaczyć temperaturę topnienia.

Czyste dziesięciobromki topnieją rozkładając się lub rozkładają się bez stopienia w temperaturze powyżej 200°.

Reakcja Tortelliego i Jaffego: 1 cm<sup>3</sup> tłuszczu starannie odwodnionego i oczyszczonego przez ogrzewanie w ciągu godziny w 100 ÷ 110° z węglem kostnym lub ziemią fulleroską, rozpuścić na zimno w cylin-

derku mierniczym w 6 cm<sup>3</sup> chloroformu i 1 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego (tłuszczu uwodornionego bierze się 5 cm<sup>3</sup>, chloroformu 10 cm<sup>3</sup>, kwasu octowego 1,5 cm<sup>3</sup> oraz roztworu bromu 2,5 cm<sup>3</sup>). Do roztworu dodać 40 kropel świeżo przyrządzonego 10%-go roztworu bromu w chloroformie, skłócić prędko i postawić cylinder na białym papierze. W obecności tranu występuje zabarwienie różowe, przechodzące prędko w zielone. Reakcja może zawieść w przypadku bardzo starego lub całkowicie uwodornionego tranu, dając rzadko kiedy dodatni wynik i w nieobecności jego.

#### **Wykrywanie oleju sezamowego (łogowego) w/g Baudouina.**

10 cm<sup>3</sup> oleju zadać taką samą objętością kwasu solnego o c. wł. 1,19 i 0,1 cm<sup>3</sup> 2%-go roztworu furfurolu w odwodnionym alkoholu. Po mocnem skłóceniu w ciągu pół minuty dolna warstwa kwasu zabarwia się na wyraźny karmazynowoczerwony kolor w obecności nawet 1% oleju łogowego. Gdyby olej przy skłóceniu z czystym kwasem solnym zabarwiał go na czerwono, co wskazywałoby na sztuczne zabarwienie, to należy wyklócić olej kilkakrotnie z kwasem solnym o c. wł. 1,12, tak aby kwas wkońcu był bezbarwny.

#### **Wykrywanie oleju bawełnianego.**

Po 2 cm<sup>3</sup> oleju badanego i 1%-go roztworu siarki w mieszaninie równych objętości siarczku węgla i pirydyny ogrzewać ze zwrotną chłodnicą w łaźni ogrzanej do 115°. Ciecz barwi się w krótkim czasie na czerwono w obecności co najmniej 1% oleju bawełnianego w badanym. Gdyby po upływie 5 minut zabarwienie nie wystąpiło, dodać 2 cm<sup>3</sup> roztworu siarki i ogrzewać w dalszym ciągu 5 minut.

Ogrzewane uprzednio i bielone oleje dają ujemny wynik reakcji. (Halphen).

#### **Reakcje oleju drzewnego (chińskiego).**

- 1) Czysty olej ogrzany do 250° tworzy gęstą, elastyczną masę.
- 2) Zmieszać olej drzewny z równą objętością nasyconego roztworu jodu w eterze naftowym i wystawić mieszaninę na bezpośrednie działanie światła słonecznego. W obecności oleju drzewnego powstaje charakterystyczny gąbczasty, nierozpuszczalny produkt polimeryzacji.

#### **Wykrywanie oleju rycynowego.**

Olej rycynowy w przeciwieństwie do innych tłuszczów i olejów nie rozpuszcza się w benzynie i w eterze naftowym, rozpuszcza się natomiast w spirytusie i w kwasie octowym lodowatym.

5 g oleju stopić z kawałkiem wodorotlenku potasowego wielkości grochu, w parownicze nikłowej; ogrzewać należy stopniowo dobrze mieszając. Powstaje charakterystyczny zapach alkoholu oktylowego. Stop rozpuścić w wodzie i zadać nadmiarem chlorku magnezowego, osad przesączyć i przesącz zakwasić rozcieńczonym kwasem solnym. Wytrącają się kryształy kwasu sebacynowego, o charakterystycznym wyglądzie po przekryształizowaniu.

**Wykrywanie olejów: arachinowego, bawelnianego, sezamowego i rzepakowego w olejach makowym, lnianym, oliwie i i.**

Próba ta daje się zastosować do badania olejów ciekłych, nie zawierających domieszki olejów mineralnych i t. p.

0,6 ÷ 0,7 cm<sup>3</sup> oleju gotować w ciągu 2 minut z 5 cm<sup>3</sup> spirytusowego roztworu wodorotlenku potasowego (około 30 g KOH w litrze 96%-go spirytusu). Gotować należy w probówce, posiadającej podziałki odpowiadające 0,65 cm<sup>3</sup> i 5,65 cm<sup>3</sup>. Odparowaną część spirytusu uzupełnić.

Gdy próbka zawiera dużo oleju arachinowego, rzepakowego, bawelnianego lub sezamowego, to roztwór mydła staje się w temperaturze pokojowej gęsty lub stały, galaretowaty. W oleju makowym, oliwie i i. można w ten sposób stwierdzić po upływie 15 minut obecność kilkunastoprocentowej domieszki tych olejów, a szczególnie oleju arachinowego — powstaje kłaczkowaty osad.

Badając w ten sposób olej rycynowy należy roztwór mydła oziębic w wodzie z lodem.

#### **Reakcje oleju słonecznikowego.**

Kwas solny z furfurolem (por. olej sezamowy) daje żółte zabarwienie.

Dodać kroplę stężonego kwasu siarkowego do 5 cm<sup>3</sup> oleju słonecznikowego — powstaje czerwonożółte zabarwienie.

#### **Ester etylowy kwasu acetylooctowego $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .**

Z kwaśnym siarczynem sodowym tworzy krystaliczny związek. Z chlorkiem żelazowym otrzymuje się zabarwienie fioletowe. Z nitroprussydkiem i ługiem występuje czerwono-brunatne zabarwienie, które nie zmienia się po dodaniu kwasu octowego. Gotując z siarczkiem węgla i ługiem otrzymuje się ciemnopomarańczowe zabarwienie.

#### **Uretany.**

Estry kwasu karbaminowego, ciała krystaliczne, rozpuszczalne w alkoholu i w eterze. W wodzie rozpuszczają się estry niższych alkoholów. Z ługiem następuje rozkład na odpowiedni alkohol, CO<sub>2</sub> i NH<sub>3</sub>. Ogrzanie z amonjakiem prowadzi do powstawania mocznika. Aldehydy tworzą z uretanami w obecności stężonego HCl trudno rozpuszczalne związki.

#### **Ftalan dwuetylowy $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .**

W celu wykrycia niewielkich ilości ftalanu w spirytusie i t. p. należy 10 ÷ 50 cm<sup>3</sup> badanej cieczy zadać w parownicze kilka kroplami 10%-go ługu i odparować na łaźni wodnej do suchości. Następnie dodać parę cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego, ogrzać kilka minut na łaźni wodnej i dodać około 0,03 g rezorcyny. Ciecz przelać do probówki i ogrzewać w łaźni parafinowej do 160°. Barwa jaśnieje (o ile

niema cukrów i t. p.) i po upływie 5 ÷ 10 minut staje się pomarańczowo-żółta. Następnie ciecz oziębić, wlać do zlewki, zawierającej około 100 cm<sup>3</sup> wody, zalkalizować około 50 cm<sup>3</sup> ługu o c. wł. 1,4 — występuje żółtozielona fluorescencja, szczególnie dobrze widoczna w świetle lampy kwarcowej. Niektóre inne substancje dają również produkty reakcji, których roztwory posiadają podobną fluorescencję. Przytoczony nadmiar ługu, jak to stwierdził J. Suchodolski oraz ew. pozostawienie na 1 ÷ 2 dni niszczy fluorescencję spowodowaną obecnością innych substancyj.

Gdy badany roztwór zawiera dużo substancyj, które ulegają zwęgleniu pod wpływem kwasu siarkowego, to należy spirytus rozcieńczyć wodą i wyklócić kilka razy z małymi ilościami eteru naftowego. Eter naftowy odpędzić w strumieniu powietrza i pozostałość ogrzewać 15 minut w temperaturze 80°. Pozostałość lepiej zważyć i do badania brać około 25 mg; w razie mniejszej ilości rozpuścić ją w kilku kroplach spirytusu, w razie większej w 2 cm<sup>3</sup> i pobrać tyle otrzymanego roztworu, aby odpowiadało około 25 mg pozostałości. Następnie roztwór badać jak wyżej podano.

### Estry fenolów.

Estry te, o ile nie posiadają wolnej grupy OH, nie dają typowych reakcyj fenolowych, nie zabarwiają się więc od chlorku żelazowego, nie rozpuszczają w ługach i i. Ulegają one jednak łatwo zmydleniu po krótkim gotowaniu z ługiem. Aby otrzymać wolny fenol należy po zmydleniu ługiem zakwasić kwasem siarkowym, dodać nadmiar węgla sodowego, który zobojętnia kwasy lecz nie łączy się z fenolem, a następnie fenol wydestylować lub wyługować przez wstrząsanie cieczy z eterem. Gdy fenol podczas zmydlenia z ługiem bardzo ciemnieje wskutek częściowego rozkładu, to można zmydlać zapomocą kwasu solnego.

**Salol** (salicylan fenyłowy)  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

Proszek krystaliczny o charakterystycznym zapachu, stopiony tonie w wodzie. Roztwór spirytusowy daje fioletowe zabarwienie z chlorkiem żelazowym; z wodą bromową biały osad. Zmydlony ługiem daje fenol i salicylan sodowy, po zakwaszeniu występuje zapach fenolu i osad kwasu salicylowego.

**Kwas acetylosalicyłowy** (aspiryna, motopiryna)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CO})\text{CO}_2\text{H}$ .

Roztwór czystego produktu w rozcieńczonym spirytusie nie daje zabarwienia z chlorkiem żelazowym.

Po dodaniu do kwasu zawiesiny wodnej węgla wapniowego i przesączeniu, przesącz daje osady: z chlorkiem żelazowym — jasnobru-

natny, z octanem ołowiowym — biały, z siarczanem miedziowym — niebieskozielony; z  $\text{BaCl}_2$  i  $\text{HgCl}_2$  osady nie powstają.

Po zmydleniu ługiem można wykryć kwasy salicyłowy i octowy.

### POCHODNE CHLOROWCOWE.

Pierwszym krokiem do wykrycia tych związków jest stwierdzenie obecności chlorowca. Rzadko kiedy (oprócz jodu w niektórych pochodnych) można stwierdzić obecność chlorowca w roztworze w postaci jonowej.

Oprócz przytoczonych uprzednio sposobów wykrywania chlorowców można stosować:

1) Sposób Cariusa polegający na ogrzaniu w tyglu do słabego żaru substancji badanej z dziesięciokrotną ilością czystego węglanu sodowego lub tlenku wapniowego. Po ostygnięciu i rozpuszczeniu pozostałości w rozcieńczonym kwasie azotowym można stwierdzić obecność chlorowca w zwykły sposób.

2) Często udaje się wykryć chlorowiec alifatyczny w sposób prostszy, zmydlając badaną substancję wodnym lub spirytusowym ługiem, lub traktując stopniowo alkoholowy roztwór sodem metalicznym.

### Pochodne chlorowcowe węglowodorów alifatycznych.

#### Dwuchlorometan $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Gotować 2 g próbki z 2 g wodorotlenku potasowego i 18 g spirytusu w kolbie ze zwrotną chłodnicą w ciągu 15 minut. Po zakwaszeniu wykryć aldehyd mrówkowy i jony chloru.

#### Chloroform $\text{CHCl}_3$ .

Spirytusowy roztwór ługu częściowo rozkłada chloroform.

1) Ogrzewać chloroform z ługiem potasowym i aniliną, powstaje nieprzyjemny zapach izonitrylu. (A. W. Hofmann).

G. s. 1:60000.

2) Ogrzewając fenole — szczególnie rezorcynę (0,5 g rezorcyny w 50 cm<sup>3</sup> 15%-go ługu potasowego) lub naftole z chloroformem i nadmiarem dość stężonego ługu, występują zabarwienia: z rezorcyną — czerwone, z naftolami — niebieskie lub niebieskozielonkawe, po zakwaszeniu przechodzące w czerwony osad. (Guareschi—Lustgarten).

Bromoform i jodoform dają również tę reakcję.

3) Chloroform redukuje na gorąco roztwór Fehlinga.

**Czterochlorek węgla  $\text{CCl}_4$ .**

W odróżnieniu od chloroformu nie redukuje roztworu Fehlinga i nie reaguje z naftolem i ługiem. Ulega zmydleniu pod działaniem spirytusowego roztworu wodorotlenku potasowego. Ze stężonym kwasem siarkowym nie reaguje. Pozostawiony na dłuższy czas z fenylhydrazyną tworzy osad w postaci długich jedwabistych igieł (topn. w  $198 \div 200^\circ$ ), jednocześnie wydziela się azot.

**Czterochloroetan  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ .**

Z ługiem spirytusowym krzepnie, tworząc masę krystaliczną, w której po rozpuszczeniu w wodzie, wykryć można jony chloru. Ogrzewany z rezorcyną i kawałeczkiem wodorotlenku potasowego daje dookoła niego czerwone zabarwienie, zaś z  $\alpha$ -naftolem i KOH zabarwienie początkowo zielone, a następnie brunatne. Roztworu Fehlinga nie redukuje, z aniliną i KOH nie reaguje. Ogrzewany z pyłkiem cynkowym wywiązuje gwałtownie acetylen.

**Trójchloroetylen  $\text{CHCl}:\text{CCl}_2$ .**

Ogrzewany z rezorcyną i kawałeczkiem KOH daje dookoła niego czerwone zabarwienie. Ogrzewany z aniliną i spirytusowym KOH daje słaby zapach, przypominający izonitryl. Z wodorotlenkiem potasowym w roztworze spirytusowym powstaje od razu klarowny roztwór (odróżnienie od czterochloroetanu).

**Sześciochloroetan  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ .**

Podczas ogrzewania ze spirytusowym ługiem do  $100^\circ$  powstają: etylen, wodór i kwas szczawiowy.

**Bromoform  $\text{CHBr}_3$ .**

Daje reakcje takie same jak chloroform. Zamiast jonu chloru powstaje jon bromu. Przepuścić strumień pary bromoformu i wodoru przez słabo ogrzaną mieszaninę stałego KOH i tymolu — występuje fioletowe zabarwienie.

**Jodoform  $\text{CHI}_3$ .**

Żółty krystaliczny proszek o charakterystycznym zapachu. Daje reakcje podobne do chloroformu.

1) Reakcja Denigès. Żółty roztwór jodoformu w dwumetyloanilinie ogrzewać krótko prawie do wrzenia, lub do chwili gdy ciecz pociemnieje. Po ostygnięciu rozcieńczyć spirytusem, poczem występuje czerwone zabarwienie w świetle przechodzącym i fioletowe w odbitem; w razie małej ilości jodoformu tylko fioletowe (powstawanie soli rozaniliny). N. i. 0,1 mg.

2) Ogrzewać ostrożnie nad małym płomym nieznaczna ilość



fenolu, ługu sodowego i parę kropel spirytusowego roztworu jodofomu. Po odpędzeniu spirytusu powstaje czerwony osad, rozpuszczalny w niewielkiej ilości rozcieńczonego spirytusu z zabarwieniem czerwonym. (Lustgarten).

### Pochodne chlorowcowe węglowodorów aromatycznych.

Właściwości tych pochodnych zależą od tego, czy chlorowce są związane z węglem w łańcuchu bocznym, czy w pierścieniu. W pierwszym przypadku zachowują się one tak jak w związkach alifatycznych, w drugim są znacznie mocniej związane (szczególnie chlor), nie reagują więc z ługiem, amonjakiem, azotanem srebrowym i i. Nieraz jednak reagują z metalicznym sodem.

### Pochodne chlorowcowe aldehydów.

**Chloral**, aldehyd trójchlorooctowy  $\text{CCl}_3\text{CHO}$ .

Daje reakcje wodnika chloralu oraz aldehydowe (również z odbarwioną fuksyną). Po dodaniu stężonego kwasu siarkowego tworzy się polimer o wyglądzie podobnym do porcelany.

**Wodnik chloralu**  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ .

Reaguje jak aldehydy, nie zabarwia jednak odczynników fuksynowych.

1) Ług rozkłada go na chloroform i mrówczan. Chloroform możemy wykryć zapomocą uprzednio przytoczonych reakcji.

2) Zamiast ługu można użyć tlenku miedziowego, który nie reaguje z otrzymanym chloroformem. Powstający jednocześnie mrówczan identyfikujemy jak wyżej (por. Kwas mrówkowy).

3) Ogrzewany z siarczkiem amonowym, tworzy czerwony osad lub czerwone zabarwienie (Ogston).

Stwierdzenie powstawania mrówczanu (2) oraz reakcja (3) pozwalają wykryć chloral w obecności chloroformu.

### Pochodne chlorowcowe kwasów.

**Kwas jednochlorooctowy**  $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ .

Tworzy przy ogrzaniu gryzące pary. Po gotowaniu z wodą (pręcej z ługiem) przechodzi w kwas glikolowy (por. wyżej).

**Kwas trójchlorooctowy**  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

1) Gotowany z ługiem ulega rozkładowi, powstaje przytem chloroform, który można wykryć jak wyżej.

2) 0,5 g kwasu og. zacząć z 0,25 g antypiryny i  $1 \div 1,5$  cm<sup>3</sup> wody w ciągu pół minuty — powstaje chloroform (odróżnienie od wodnika chloralu).

## AMINY.

Zastępując w cząsteczce amonjaku 1, 2 lub 3 atomy wodoru różnemi rodnikami, otrzymujemy szereg najrozmaitszych związków, których właściwości zależą od liczby i rodzaju rodników, jedyną wspólną ich cechą jest ich zasadowy charakter.

### Aminy alifatyczne.

Gazy lub ciecze lotne bez rozkładu, palne, o charakterze zasadowym.

1) Reakcja izonitrylowa jest właściwą tylko dla pierwszorzędnych amin. Aminę rozpuszczoną w spirytusie ogrzewać ze spirytusowym roztworem ługu potasowego i kilkoma kroplami chloroformu — wydziela się izonitryl o charakterystycznie nieprzyjemnym zapachu. (A. W. Hofmann).

2) Przez ogrzewanie spirytusowego roztworu amin pierwszorzędnych z równą ilością siarczku węgla otrzymuje się olejki gorczyczne. Po częściowem odpędzeniu alkoholu, ogrzewać z sublimatem albo z azotanem srebrowym (unikając nadmiaru). Występuje zapach olejku gorczycznego.

3) Kwas azotawy reaguje z aminami w rozmaity sposób. Do zakwaszonego stężonego wodnego roztworu chlorowodoru aminy dodać stężonego roztworu azotynu potasowego.

Z pierwszorzędnych amin powstaje alkohol, przyczem wydziela się azot.

Z drugorzędnych amin powstają nitrozoaminy. Są to żółtawe ciecze, lotne z parą wodną; z destylatu można je wyługować wyklócając z eterem. Z fenolem i stężonym kwasem siarkowym, jak również po rozcieńczeniu tego roztworu i zalkalizowaniu, dają nitrozoaminy niebieskie zabarwienie.

Trzeciorzędne aminy nie reagują z kwasem azotawym.

4) Kwas metafosforowy strąca tylko z roztworów pierwszorzędnych amin osady trudno rozpuszczalne w wodzie i w spirytusie. W celu wykonania reakcji należy skłócić eterowy roztwór aminy ze stężonym wodnym roztworem kwasu (unikając nadmiaru). (Schlömman).

5) Żelazocyjanek potasowy tworzy, w większości przypadków, z trzeciorzędniemi aminami trudno rozpuszczalne osady. Do rozcień-