

CZEŚĆ DRUGA.

BADANIE SUBSTANCYJ ORGANICZNYCH.

W analizie jakościowej związków nieorganicznych mieliśmy do czynienia z pewną określoną ilością (około 100) jonów, z których każdy daje właściwe mu, charakterystyczne reakcje; po zidentyfikowaniu obecnych w roztworze anjonów i katjonów można zwykle zorjentować się co do składu badanej próbki.

Związków organicznych znamy powyżej dwustu tysięcy, występują one często w postaci złożonych mieszanin, jako produkty naturalne pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, kopalniane, lub sztuczne — syntetyczne. Aczkolwiek tylko stosunkowo niewielka ich część posiada praktyczne zastosowanie w przemyśle, lecznictwie i i., i chociaż produkty chemiczne spotykamy częściej jako związki pojedyncze (ew. zanieczyszczone), a nie jako mieszaniny, to jednak rozpoznawanie ciał organicznych następuje zwykle, z powodów uprzednio wymienionych, ogromne trudności.

Sposoby analizy jakościowej związków organicznych oparte są przede wszystkim na: a) badaniu niektórych właściwości fizycznych, jak ciężar właściwy, temperatura topnienia, wrzenia, refrakcja, rozpuszczalność i i.; b) na wykrywaniu poszczególnych pierwiastków najczęściej spotykanych jak np. N, S, Cl, Br, J, P, As i i.; c) na wykonywaniu reakcyj grupowych celem ustalenia charakteru chemicznego substancji; d) na reakcjach indywidualnych. Poza tem badanie może mieć charakter syntez organicznych, gdy będziemy dążyć do otrzymania pewnych charakterystycznych pochodnych o znanych właściwościach. Czasami może rozstrzygnąć kwestję całkowita analiza pierwiastkowa i oznaczenie ciężaru cząsteczkowego.

Schemat postępowania.

Pierwszą czynnością przy badaniu substancji organicznej jest oznaczenie jej właściwości zewnętrznych: wyglądu, konsystencji, zapachu, smaku, barwy, zachowania w świetle lampy kwarcowej oraz, o ile to możliwe, porównania jej ze zbiorami próbek produktów z tej dziedziny, do której przypuszczalnie należeć może badana substancja.

Posiadanie jak największych zbiorów jest rzeczą konieczną dla każdego laboratorium, mającego do czynienia z analizami rozpoznawczymi towarów.

Stosowanie mikroskopu pozwala stwierdzić jednolitość próbki, strukturę produktu jak np. obecność skrobi, komórek roślinnych lub zwierzęcych, formę kryształów, fluorescencji poszczególnych cząstek w świetle lampy kwarcowej i t. p.

Ogrzewanie próbek w probówce i spalanie ich na pokrywce tygla wystarcza zwykle do stwierdzenia, czy dane ciało jest pochodzenia organicznego. Gdyby powstała co do tego wątpliwość, np. z powodu lotności próbki, można wówczas małą jej ilość spalić nad rozżarzonym tlenkiem miedziowym lub chromianem ołowiatym w zamkniętej rurce. Związki organiczne, spalając się, dają CO_2 , którego obecność stwierdzamy, pochłaniając go w roztworze Ba(OH)_2 (por. węglany).

Próba rozkładu substancji przez ogrzewanie (dotykane np. rozżarzonym drucikiem), szczególnie przy porównaniu z zachowaniem się podobnych z wyglądu próbek z kolekcji, daje bardzo cenne wskazówki, gdyż produkty rozkładu poszczególnych grup związków organicznych posiadają bardzo charakterystyczne zapachy (wąchać zawsze bardzo ostrożnie!). Jednocześnie należy obserwować czy substancja wybucha, czy topi się i wrze bez dającego się zauważyć rozkładu, czy sublimuje, czy krzepnie po ostygnięciu i t. p. Jest rzeczą wskazaną oznaczyć jednocześnie zgrubszą przybliżone temperatury tych zjawisk, by następnie łatwiej było oznaczyć je ściśle.

Mierząc temperaturę wrzącej cieczy, zauważymy czy jest ona stała, czy też wzrasta. Wzrost temperatury świadczyłby, że jest to mieszanina związków a nie indywiduum. Po ostrożnem odpędzeniu cieczy stwierdza się, czy nie pozostają składniki nietlne. Otrzymany popiół należy poddać analizie. Obecność w nim dużej ilości węglanów (o ile próbka badana ich nie zawierała) świadczy, że powstały one z rozkładu soli kwasów organicznych; siarczany i siarczki mogą pochodzić z soli kwasów sulfonowych; fosforany — z szeregu produktów ze świata zwierzęcego, roślinnego, z estrów kwasu fosforowego i t. d.

Orjentacyjne **oznaczanie rozpuszczalności** produktu, względnie poszczególnych jego składników, potrzebne jest do charakterystyki analitycznej i przeprowadzania reakcyj w roztworze; ma również znaczenie przy przekrystalizowaniu substancji i wyodrębnianiu poszczególnych składników mieszaniny. W ostatnim przypadku należy stosować różne rozpuszczalniki, gdyż niektóre składniki rozpuszczają się niejednakowo w różnych cieczach. Również zachodzi nieraz możliwość stopniowego wykrywania i przybliżonego oddzielania ciał trudniej od łatwiej rozpuszczalnych. Rozpuszczalniki mogą być obojętne, w których ciało wydzielone nie ulega zmianom chemicznym, lub takie, które reagują z badaną substancją, np. kwasy i zasady. Rozpuszczalniki można

stosować np. w takiej kolejności: najpierw ekstrahować eterem naftowym (dobry do przekrystalizowywania, gdyż trudniej rozpuszcza związki organiczne od innych rozpuszczalników), następnie bezwodnym eterem etylowym, chloroformem (nieraz czterochlorkiem węgla, benzenem, siarczkiem węgla, acetonem i t. p.). Potem ekstrahuje się bezwodnym alkoholem etylowym (niekiedy metylowym), następnie wodą na zimno, na gorąco, rozcieńczonym kwasem i ostatecznie ługiem. Dobrze również są mieszaniny np. benzenu z eterem naftowym, z chloroformem lub acetonem, alkoholu z eterem i t. p.

Próbe rozpuszczania można wykonać albo w probówkach, odsączając i odparowując ciecz, albo na szkiełkach przedmiotowych. W tym ostatnim przypadku bardzo małą ilość badanej substancji należy zadać kroplą rozpuszczalnika i ostrożnie ogrzewać do odparowania cieczy — pozostaje wtedy dokoła odrobiny próbki ślad rozpuszczonej substancji.

Po dobraniu odpowiednich rozpuszczalników (najlepsze są niskowrzące) można z nieco większej ilości próbki wyodrębnić poszczególne składniki bądź zapomocą ekstrakcji w przyrządzie ekstrakcyjnym, bądź gotując wielokrotnie ze świeżymi porcjami rozpuszczalnika i odwirowując pozostałość, czy też przesączając roztwór.

Zdolność rozpuszczania się w różnych rozpuszczalnikach, przede wszystkim w wodzie i eterze, jest o tyle charakterystyczną cechą wielu związków organicznych, że może służyć do podziału ich na pewne grupy.

Najważniejsze dane do utożsamiania związków organicznych dają pomiary **temperatury topnienia i wrzenia**, są to bowiem wielkości charakterystyczne dla każdej czystej substancji.

Produkty, spotykane w technice, posiadają zwykle zanieczyszczenia, obniżające temperaturę topnienia. Dlatego do oznaczenia, które ma służyć do celów rozpoznawczych, należy otrzymać badaną substancję w stanie możliwie czystym.

Gdy sądzimy, że na podstawie oznaczonej temperatury topnienia oraz innych danych zidentyfikowaliśmy badany związek, należy wówczas wykonać konieczne oznaczenie temperatury topnienia badanej próbki zmieszanej z mniej więcej równą ilością takiej czystej substancji, za jaką uznaliśmy badaną, i z którą chcemy ją utożsamić. Wtedy, gdy obydwie próbki są rzeczywiście tym samym związkiem, temperatura topnienia pozostanie niezmienną, w przeciwnym razie będzie się znacznie różnić od oznaczonej początkowo.

Temperatura wrzenia produktów nie dość czystych waha się w granicach kilku stopni.

Ciecze, nie mieszające się z wodą, zawierają ją nieraz w postaci drobnej zawiesiny lub też w niewielkiej ilości w roztworze. Obecność wody przeszkadza oznaczeniu temperatury wrzenia, należy więc próbkę osuszyć uprzednio np. zapomocą wstrząsania z CaCl_2 , z bezwodnym Na_2SO_4 , K_2CO_3 , KOH i i., a następnie odsączyć.

Celem utożsamiania związków organicznych, szczególnie nie posiadających wyraźnej temperatury topnienia, bywa często rzeczą konieczną, otrzymać z nich stałe pochodne i oznaczyć ich temperaturę topnienia.

Przytoczone wyżej wskazówki dotyczyły związków czystych lub zanieczyszczonych niewielkimi ilościami domieszek. W podobny jednak sposób postępujemy również, gdy mamy do **zbadania mieszaninę** różnych związków, z której musimy wyodrębnić poszczególne składniki.

1) Dobierając odpowiednie rozpuszczalniki, rozdziela się próbkę na różne składniki np. część jej **rozpuszcza się** w eterze naftowym lub etylowym, pozostałość traktuje spirytusem, dalej ługuje wodą, następnie kwasem solnym lub ługiem i t. p.

2) Zapomocą krystalizacji (lub frakcjonowanej krystalizacji), którą nieraz trzeba połączyć z odbarwianiem substancji zapomocą węgla zwierzęcego, wydziela się najpierw trudniej rozpuszczalne związki.

3) W innych przypadkach można **wysublimować** (lub oddestylować) niektóre składniki, stosując próżnię lub ogrzewając do różnych temperatur.

4) Ciecze rozdziela się zapomocą destylacji frakcjonowanej. Wysokowrzące (powyżej 200°) destyluje się najczęściej w próżni lub z parą wodną.

Temperatura wrzenia mieszanin wzrasta czasami stopniowo, wtedy potrzebne są bardzo sprawnie działające kolumny rektyfikacyjne, któreby umożliwiły taki rozdział na poszczególne frakcje, aby dało się stwierdzić temperatury wrzenia poszczególnych składników. Często jednak dokładne rozfrakcjonowanie w warunkach laboratoryjnych bywa rzeczą niemożliwą.

5) Niekiedy udaje się wydzielić poszczególne składniki z mieszaniny przez **wyklócanie** jej z nasyconemi, wodnemi roztworami soli (CaCl_2 , NaCl , K_2CO_3 i i.), w których jeden ze składników danej mieszaniny rozpuszcza się, inne natomiast np. estry lub olejki eteryczne z roztworów spirytusowych nie rozpuszczają się, lecz wydzielają w postaci oddzielnej warstwy. Podobnie działa wysalanie — dodawanie różnych soli do roztworu wodnego.

6) Niekiedy prowadzi do celu **wyklócanie** z rozpuszczalnikiem nie mieszającym się z daną cieczą, np. wodnego roztworu substancji z eterem, gdyż rozpuszczalność w tym ostatnim niektórych składników jest znacznie większa niż w wodzie.

7) W innych przypadkach, gdy chodzi o wyodrębnienie kwasu (zasady), można, po **zobojętnieniu** roztworu nadmiarem sody (lub kwasu solnego), usunąć inne związki, **wyklócając** ciecz z eterem, chlo-roformem i t. p., a następnie zakwasić (lub zalkalizować) wodny roztwór i ponownie **wyekstrahować** z niego wyrugowane kwasy (lub zasady) przez **wyklócanie** z tym samym rozpuszczalnikiem.

8) Poza tem stosuje się przeprowadzanie poszczególnych ciał w ich p o c h o d n e, posiadające charakterystyczne właściwości: możliwie trudno rozpuszczalne, topniejące bez rozkładu, zabarwione i t. p.

9) Gdy mamy do czynienia z produktem chemicznym, który na podstawie uprzednich obserwacji robi wrażenie substancji jednorodnej, otrzymanej na drodze syntetycznej, a nie produktu naturalnego, jak tłuszcz, cukier, garbnik, ciało białkowe i t. p., wtedy należy wykonać jakościowe oznaczenie pierwiastków najczęściej spotykanych w związkach organicznych. Oprócz więc stwierdzonego uprzednio węgla wykrywa się: wodór, azot, siarkę, fosfor i chlorowce. Poza tem bada się skład popiołu, gdzie znajduje się zwykle większość metaloidów i metale, oprócz lotnych, jak np. Hg i As. Niemniej jednak należy pamiętać, że jest szereg substancji organicznych lotnych, a więc nie pozostawiających popiołu, w których skład wchodzi nielotne metale i metaloidy.

10) Po oznaczeniu temperatury topnienia i wrzenia oraz rozpuszczalności w wodzie, spirytusie i eterze czy to próbki pierwotnej, czy wyodrębnionych składników, należy z odpowiednich tablic wynotować szereg substancji o zbliżonych temperaturach topnienia i wrzenia i podobnej rozpuszczalności, pamiętając naturalnie o tem, że produkty techniczne różnią się nieraz nawet dość znacznie co do temperatur topnienia i wrzenia od czystych związków. Następnie należy wykonywać szereg reakcyj charakteryzujących całe grupy ciał takich, jak alkohole, aldehydy, ketony, estry, aminy i t. p., o ile przedstawiciele tych grup spotykamy wśród związków, wynotowanych uprzednio z tablicy, o właściwościach bliskich do tych, jakie ma próbka.

11) Oznaczyć należy również o d c z y n r o z t w o r u: kwaśny wskazuje na obecność kwasów, przyczem kwasy mocne, a nawet średnio mocne w znacznem stężeniu barwią papierki kongo na niebiesko, papierki zaś z oranżem metylowym — na czerwono; obecność kwasów organicznych słabszych i rozcieńczonych stwierdza się papierkiem lakmusowym. Kwasy nierozpuszczalne w wodzie wykryć można zapomocą rozcieńzonego spirytusowego roztworu KOH zabarwionego na różowo fenolofaleiną. Niektóre fenole, garbniki i inne związki posiadają odczyn słabo kwaśny.

Alkaliczny odczyn może świadczyć o obecności substancji, zawierających azot, jak np. aminy, alkaloidy i i., o ile niema w roztworze wolnych zasad nieorganicznych lub soli słabych kwasów.

12) Jako dalsze wstępne próby z roztworem wodnym, szczególnie, gdy badana substancja robi wrażenie, że jest pochodzenia roślinnego, mogą służyć reakcje z chlorkiem żelazowym; w obecności garbników, fenolów i i. występuje wówczas zabarwienie roztworu.

Octan ołowiawy i zasadowy octan ołowiawy strącają garbniki, śluzę, białka, różne kwasy, gumy, glikozydy, barwniki i t. p.

Redukcja podczas gotowania roztworu z odczynnikiem Fehlinga świadczy o obecności cukrów lub innych substancji redukujących, natomiast ta sama reakcja po uprzednim zagotowaniu próbki z kwasem solnym — o glikozydach lub wielocukrowcach. Obfitą pianę po wyklóceniu roztworu dają saponiny, garbniki, śluzы lub substancje białkowe.

Poza tem można wykonać reakcję z jodem na skrobię, z kwasem siarkowym i α -naftolem na węglowodany, reakcję biuretową na ciała białkowe, reakcję na alkaloidy i i.

13) Cenne usługi w wielu przypadkach może okazać badanie substancji w świetle lampy kwarcowej. Zjawiska fluorescencji lub luminescencji roztworów występują nieraz w ogromnych rozcieńczeniach, substancje stałe np. barwniki zmieniają nieraz w sposób bardzo charakterystyczny swe zabarwienie. Próba ta nie zużywa materiału i nie zabiera zbyt dużo czasu, a daje nieraz możliwość nieoczekiwane łatwego stwierdzenia różnego pochodzenia bliskich z wyglądu ciał lub też ich tożsamości. Szczegóły: P. W. Dankwortt. Luminiszenzanalise.

Przytoczone w dalszych rozdziałach reakcje na poszczególne indywiduala w związku z ich fizycznymi właściwościami, podanymi w tablicy, pozwalają na zidentyfikowanie pewnej ilości substancji organicznych. W przypadkach trudniejszych potrzebne bywają dalsze badania, których opis przekracza ramy niniejszego podręcznika.

Opis niektórych metod fizycznych.

Krystalizacja. Po stwierdzeniu, w jakich rozpuszczalnikach substancja badana się rozpuszcza, wybieramy najodpowiedniejszy z nich, t. j. taki, który rozpuszcza ją bardzo łatwo na gorąco, trudno natomiast na zimno, co ułatwia krystalizację.

Nie znając składu i właściwości badanej substancji, należy być ostrożnym z doбором rozpuszczalników i ich czystością, w niektórych przypadkach mogą bowiem zachodzić reakcje z rozpuszczalnikiem, albo też powstawać związki podobne do wodnianów, gdzie rozpuszczalnik wchodzi w skład kryształu; nieraz bywa potrzebne dodanie do wody kwasu lub sody; czasami należy unikać utleniającego działania powietrza i t. p.

Przystępując do krystalizacji, bierze się sproszkowaną próbkę do kolby, w drugiej zagotowuje się rozpuszczalnik i wrzającej cieczy dodaje się tylko tyle, aby zaledwie wystarczyło do rozpuszczenia prawie całej próbki. Następnie niezwłocznie gorący roztwór należy przesączyć przez sączek fałdowany, wstawiony do lejka (z odciętą dolną rurką). Lejek można ostrożnie wpierw ogrzać, a sączek uprzednio zwilżyć rozpuszczalnikiem. Przesącz mieszać, aby otrzymać drobne kryształy. Gdy rozpuszczalnik na zimno rozpuszcza prawie tak łatwo jak i na gorąco,

wtedy należy część jego stopniowo odparować np. w płaskim krystalizatorze, ew. wstawiając go do próżniowego eksykatora.

Rozpuszczalnik nie powinien być ogrzany do temperatury wyższej niż temperatura topnienia ciała badanego, w przeciwnym bowiem razie wytrąci się substancja stopiona, a nie kryształy.

Przekryształowywać należy w zasadzie tyle razy, aby kryształy topiły się w tej samej temperaturze, co i pozostałość po odparowaniu ługu pokrystalicznego.

Czasem, gdy taka krystalizacja nie udaje się, można wytrącać substancję w ten sposób, że do gorącego roztworu dodaje się aż do zmętnienia innej cieczy mieszającej się z rozpuszczalnikiem i pozostawia do ostygnięcia, np. krystalizując z lodowatego kwasu octowego lub z alkoholu dodaje się wody, do benzenu — eteru naftowego i t. p.

Otrzymane kryształy odsącza się i przemywa, stosując rozrzedzenie, np. przez sączki szklane z dnem porowatym, albo zbiera na gładkiej bibule lub porowatych płytkach (talerzach) z wypalanej gliny.

Sublimacja. Sublimować można, ogrzewając ostrożnie substancję na łaźni powietrznej na szkiełku zegarkowym, które przykrywa się w pierwszej sączkiem, a następnie drugim szkiełkiem lub lejkiem, na którym osiada wysublimowany związek. Substancję można również ogrzewać w przykrytej szkiełkiem zlewce, do której wstawia się odpowiedni szklany trójnóg, stanowiący podstawkę dla dopasowanego sączka, oddzielającego wysublimowaną substancję od ogrzewanej próbki.

Poza tem w użyciu jest szereg przyrządów, pozwalających jednocześnie stosować próżnię lub przepuszczać obojętny gaz.

Wyklócanie i ekstrakcja. Wyklócanie cieczy (przeważnie wodnego roztworu) z rozpuszczalnikiem, nie mieszającym się z nią, można stosować wtedy, gdy substancja znacznie łatwiej rozpuszcza się w rozpuszczalniku ługującym.

Jako rozpuszczalniki służą łatwo lotne ciecze. Wyklócać należy raczej wielokrotnie z małemi ilościami rozpuszczalnika, niż mniej razy z dużemi ilościami. Wyklóca się zwykle w rozdzielaczach. Czasami lepiej jest połączyć tę czynność z wysalaniem przez dodanie do wodnego roztworu suchego NaCl lub $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i i.

Gdyby powstała emulsja na granicy nie mieszających się cieczy, to po odstaniu oddziela się dolną warstwę cieczy, górną klarowną można zlać np. lewarkiem, a pozostałą w rozdzielaczu emulsję staramy się rozdzielić na warstwy przez dodanie wody albo rozpuszczalnika. O ile to nie pomaga, to dodaje się potrochu spirytusu lub gliceryny, gdy wyklócano z eterem, lub eteru, gdy były użyte węglowodory, rzadziej stosuje się dodatek NaCl lub CaCl_2 do wodnej warstwy, w każdym bądź razie należy pamiętać, że dodawana substancja nie powinna reagować z badaną.

Oznaczanie temperatury topnienia. Aczkolwiek temperatura topnienia każdej czystej substancji organicznej jest wielkością ściśle określoną

i naogół łatwą do oznaczenia, jednak zależy ona od sposobu wykonania próby, np. szybkości ogrzewania, średnicy rurki włoskowatej i innych przyczyn, powodujących pewne odchylenia. Jeszcze większe różnice powoduje obecność zanieczyszczeń i nieuwzględnienie termometrycznych poprawek, tak dalece, że często w literaturze spotykamy wielkości różniące się znacznie między sobą. Z tego względu, korzystając z tablic, w których są przytoczone temperatury topnienia, należy się liczyć z możliwością odchylen o kilka stopni.

Temperaturą topnienia nazywamy taką temperaturę, w której substancja staje się ciekłą, tworzy menisk w rurce włoskowatej, oraz kroplę całkowicie klarowną. Zwykle daje się zauważyć początek topnienia, gdy tylko część próbki stopi się oraz koniec, który przyjmujemy za miarodajny, gdy cała próbka stanie się ciekłą. Ciała czyste topią się w granicy najwyżej $1 \div 2^\circ$, mieszaniny zaś mają większą różnicę temperatur początku i końca topnienia.

Niewyraźnie występuje powyższe zjawisko, gdy substancja ulega rozkładowi. Należy rozróżniać właściwą temperaturę topnienia substancji, których skład chemiczny nie zmienia się podczas tego badania, od takiej, w której niektóre substancje, topiąc się, ulegają jednocześnie rozkładowi częściowemu lub całkowitemu. Celem stwierdzenia tego zjawiska w przypadkach wątpliwych należy rurki, w których wykonano oznaczenie, oziębić i ponownie oznaczyć w nich temperaturę topnienia. O ile rozkładu nie było, to wyniki będą prawie te same, w przeciwnym razie — różne. Bardziej złożone substancje nie posiadają określonej ściśle temperatury rozkładu.

Ze względu na złe przewodnictwo cieplne rurki z badaną, sproszkowaną substancją należy regulować ogrzewanie tak, aby przyrost temperatury, zaczynając od 10° poniżej temperatury topnienia wynosił 1° na minutę. Gdy substancja ulega rozkładowi podczas topnienia, to łącznie należy wprawdzie ogrzać o kilka stopni poniżej temperatury rozkładu i wtedy wstawić termometr z rurkami włoskowatymi.

Substancja, której temperaturę topnienia mamy oznaczyć, winna być po uprzednim sproszkowaniu dokładnie wysuszona; uskutecznia się to, pozostawiając ją w próżni w eksykatorze na 24 godziny. Szczególnej uwagi wymagają substancje bardzo higroskopijne, lub rozkładające się z wybuchem.

Do wykonania oznaczenia służą rurki włoskowate, wyciągnięte z rurek o średnicy 5 mm z dobrego szkła. Rurkę taką ogrzewa się w płomieniu palnika i po wyjęciu z ognia wyciąga. Średnica rurki włoskowatej winna być $0,7 \div 1$ mm, w dole zatapia się i odcina odpowiedni kawałek. Sproszkowaną i wysuszoną substancję wsypuje się do rurki i ubija ją mocno nitką szklaną. Wysokość warstwy ubitej substancji w rurce wynosić powinna około 2 mm. Rurkę przykleja się gumą do termometru tak, aby próbka była na wysokości kulki rtęciowej (lepiej

dobrac termometr, posiadający kulkę możliwie małą). (Por. oznaczanie ciężaru cząsteczkowego).

Oznaczenie temperatury topnienia danej substancji wykonać należy parokrotnie, aby mieć pewność co do otrzymanych wyników.

Przyrządy do oznaczania temperatury topnienia wypełnia się cieczą, pozwalającą ogrzać próbkę do odpowiedniej temperatury. Najczęściej stosuje się stężony kwas siarkowy albo olej parafinowy. Z handlowego oleju należy odpędzić około $\frac{1}{3}$ objętości, pozostaje wówczas ciecz, wrząca w temperaturze około 410° (po kilkakrotnem użyciu temperatura ta spada do około 380°). Do kwasu siarkowego należy wrzucić parę kryształów saletry celem uniknięcia pociemnienia cieczy podczas ogrzewania. W celu osiągnięcia wyższych temperatur można stosować mieszaniny soli, np. 2 cz. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ i 2 cz. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, która topi się w 220° i może służyć do oznaczania temperatur topnienia do 400° , lub 45,5 cz. NaNO_3 i 54,5 cz. KNO_3 , która topi się w 218° i pozwala osiągnąć 450° .

Z licznych przyrządów, służących do powyższego oznaczenia, często stosuje się aparat Rotha, składający się z kolbki z długą szeroką szyjką i wtopioną do niej probówką. Do kolbki nalewa się kwasu siarkowego, który ogrzewa całą probówkę; należy uważać, aby aparat nie był szczelnie zamknięty, gdyż może nastąpić rozsadzenie jego. Używając termometrów Anschütza o skróconej skali, ogrzewa się cały słupek rtęci, co pozwala uniknąć wprowadzania poprawek. Ogrzewać w tym przyrządzie można do 250° , grzejąc bez siatki płomieniem palnika, który lepiej trzymać w ręku i co pewien czas odsuwać. Gdy zauważymy początek topnienia, płomień należy usunąć.

Dogodne są aparaty Thielego w kształcie odwróconej litery P, szklane lub kwarcowe, wypełnia się je kwasem siarkowym albo mieszaniną soli. Ogrzewa się koniec wygięty, ciecz cyrkuluje i równomiernie grzeje termometr z rurką włoskową.

We Francji bywa często stosowane oznaczanie temperatury topnienia w t. zw. bloku Maquenne'a. Jest to masywny, mosiężny blok, ogrzewany od dołu równomiernie gazem. Na powierzchni posiada on szereg wgłębień, w których obserwujemy topnienie substancji. Temperaturę oznacza się termometrem, umieszczonym w kanale tuż pod wgłębieniami, wsuwa się go prawie całkowicie do podziałki, odpowiadającej przybliżonej temperaturze topnienia badanej substancji.

Gdy posiadamy większą próbkę substancji, która topnieje bez rozkładu, można oznaczyć jej temperaturę topnienia (lub krzepnięcia) sposobem Landolta. Sposób ten polega na mierzeniu powyższych temperatur przez pogrążenie termometru do topniejącej (lub krzepnącej) masy. Przytem należy starannie mieszać, aby temperatura próbki wyrównała się i ustaliła.

Oznaczając temperaturę topnienia, jak również i temperaturę wrzenia, należy wprowadzić poprawkę na wystający słupek rtęci,

o ile nie jest on ogrzany do tej samej temperatury, co i kulka termometru. Poprawkę tę oblicza się ze specjalnych tablic lub ze wzoru: $\Delta = 0,00016 n(t' - t)$, gdzie n — oznacza długość wystającego (np. nad cieczą) słupka rtęci, wyrażoną w stopniach skali, t' — temperaturę, odczytaną na termometrze, t — średnią temperaturę wystającego słupka rtęci. Tę ostatnią można oznaczyć w przybliżeniu zapomocą drugiego termometru zawieszonego tak, obok pierwszego, aby jego kulka była na wysokości środka wystającego słupka rtęci. Oznaczenia, wykonane bez uwzględnienia poprawki oraz termometrem niesprawdzonym, mogą być zupełnie błędne.

Oznaczanie temperatury wrzenia. Temperatura wrzenia ma takie same znaczenie dla utożsamienia cieczy, jak temperatura topnienia dla ciał stałych. Należy jednak nadmienić, że ciecze spotykane w technice, o ile nawet nie są mieszaninami, zawierają zwykle większą lub mniejszą ilość domieszek, które wpływają na to, że dana ciecz destyluje w granicach paru lub więcej stopni. Jako temperaturę wrzenia przyjmujemy tę, w której przechodzi przeważna ilość cieczy. Z tego więc względu w analizie jakościowej ważniejsze wskazówki daje destylacja frakcjonowana, niż nawet ściśle oznaczenie temperatury wrzenia samej cieczy.

Niektóre tylko ciecze, zmieszane w ściśle określonych stosunkach, destylują w stałej temperaturze, podobnie jak czyste substancje.

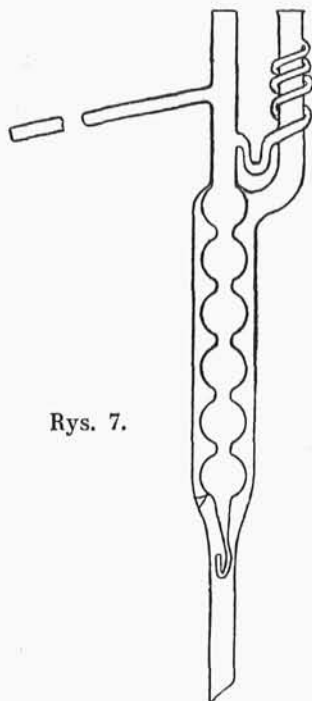
Mieszanina substancyj o różnych temperaturach wrzenia daje się zwykle rozdzielić na poszczególne frakcje, wrzące w mniej lub bardziej wąskich granicach, a nawet na pojedyncze składniki, przez zastosowanie destylacji frakcjonowanej.

Do tego celu potrzebne są deflegmatory lub kolumnienki rektyfikacyjne. Użycie odpowiednich kolumnienek umożliwia ściśle oznaczenie temperatury wrzenia cieczy, zanieczyszczonych domieszkami.

Z różnych systemów deflegmatorów i kolumnienek rektyfikacyjnych często stosowane bywają Kahlbauma, Hempla, wypełniona szklanymi perełkami i i. Dobrze wyniki daje t. zw. «birektyfikator» A. Golodetza (rys. 7), z wyglądu jest on podobny do zwrotnej chłodnicy kulkowej. Para przechodzi pomiędzy kulkami i płaszcem do bocznego odgałęzienia otoczonego rurką spiralną, część pary skrapla się w tej rurce i spływa przez wewnętrzną rurkę z kulkami. W rurce tej zachodzi ponowne ogrzanie i rektyfikacja, poczem pary niżej wrzących frakcyj wraz z parami nieskroplonemi w rurce spiralnej trafiają do chłodnicy.

Temperatura wrzenia jest wielkością zmienną i zależy od panującego ciśnienia barometrycznego, dlatego rzeczą niezbędną bywa albo przeliczenie na normalne ciśnienie, albo dla bardziej dokładnych pomiarów stosowanie regulatorów ciśnienia.

Poprawki do przeliczania na temperaturę wrzenia pod normalnem ciśnieniem wynoszą dla ciśnień:



Rys. 7.

od 720 do 730 mm po $+0,038^\circ$ na każdy mm brakujący do 760 mm,
 od 730 » 760 mm po $+0,037^\circ$ » » » » » 760 mm,
 od 760 » 780 mm po $-0,036^\circ$ » » » powyżej 760 mm.

Oznaczając temperaturę wrzenia, należy bezwzględnie stosować opisaną uprzednio poprawkę na wystający słupek rtęci. Najodpowiedniejsze są termometry o krótkiej skali, o ile ciecz destyluje w granicach objętych skalą. Wybór odpowiedniego termometru umożliwia, uprzednio opisana, wstępna próba ogrzewania cieczy do wrzenia w próbówce.

Termometry, stosowane do oznaczeń temperatur topnienia i wrzenia, winny być co pewien czas porównywane z termometrami precyzyjnymi, sprawdzonemi, których do innych celów używać nie należy.

Destylację należy prowadzić w kolbach o wielkości dostosowanej do ilości cieczy; dogodne są kolby okrągłodenne, o ile nie stosuje się deflegmatorów, to najlepsze są kolby Würtza z boczną rurką. Termometru nie pogrąża się do cieczy, lecz umieszcza się go tak, aby kulka była naprzeciw otworu, prowadzącego do chłodnicy; temperaturę można odczytywać, gdy para dostatecznie ogrzeje termometr. Dla uniknięcia nierównomiernego wrzenia wrzuca się do kolby kilka długich rurek włoskowatych zatopionych u góry, albo trochę czystego pumeksu.

Pod koniec destylacji następuje przegrzanie par i nieraz rozkład substancji.

Oznaczanie ciężaru właściwego. Wystarcza zwykle oznaczenie areometrem, w razie małej ilości próbki stosuje się oznaczanie piknometryczne. (Szczegóły w Analizie Technicznej tegoż autora).

Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego w/g K. Rasta. Z licznych metod oznaczania ciężaru cząsteczkowego, którego znajomość może w niektórych przypadkach ułatwić utożsamienie badanego produktu, jedną z najłatwiejszych jest metoda K. Rasta. Polega ona na tem, że mierzy się obniżenie temperatury topnienia kamfory, w której rozpuszczono pewną ilość badanej substancji. 1 mol substancji, rozpuszczonej w jednym kg kamfory obniża temperaturę jej topnienia o 40°. Wykonanie próby:

W malutkiej suchej próbówce, wymytej mieszaniną chromową, odważyć kilka mg substancji i 10 ÷ 20-krotną ilość kamfory. Ważyć należy na wadze analitycznej, wstawiając próbkę do odpowiedniego otworu w korku. Następnie zamknąć próbkę korkiem i stopić mieszaninę w ciągu kilku sekund, najlepiej pogrążając do gorącego stężonego kwasu siarkowego. Stop oziębic, wyjąć bez strat z próbki za pomocą mikroszpadelka, przyrządzonego z mocnego drutu mosiężnego przez rozplaszczanie jego końca, bardzo starannie rozgnieść i wymieszać np. w moździerzku agatowym. Gdy stop jest lepki i nie daje się całkowicie wyjąć z próbki, to staranne mieszanie jest zbyteczne, gdyż nie zachodzi wtedy obawa, aby był on niejednorodny.

Otrzymaną masą napełnić w zwykły sposób rurki włoskowate, które służą do oznaczania temperatury topnienia. Należy przytem zwrócić uwagę na to, by koniec rurki włoskowej posiadał formę półkulistą (jak np. dno próbki), a nie ostro zakończoną, i by rurki były cienkościennie¹⁾. Wysokość warstwy substancji, po ubiciu jej, wynosić powinna 1 mm.

Rurkę można ogrzać nad płomykiem na wysokości 2 cm powyżej substancji i wyciągnąć w postaci długiego włosa, który łatwo przyklei się kwasem siarkowym do termometru.

Oznaczenie należy wykonać w dzień, naprzeciwko okna. Wzrost temperatury winien być, jak zwykle, powolny.

Mieszanina w rurce przed osiągnięciem temperatury topnienia, przybiera wygląd mętnej cieczy. Zapomocą lupy dają się w niej zauważyć delikatne kryształy stopniowo znikające. Jako temperaturę topnienia przyjmuje się tę, w której ciecz staje się całkowicie klarowną.

Jednocześnie do termometru przymocowuje się takąż rurkę włoskową z użytą do badania kamforą, w celu oznaczenia jej temperatury topnienia.

Ponieważ chodzi o ustalenie różnicy temperatur topnienia, to po-

¹⁾ Otrzymać je można ze zwykłej próbki ogrzanej na dmuchawce, wyciągając rurkę włoskową długości do 2 m.

prawka na wystający słupek rtęci jest zbyt duża. Oznaczenie należy powtórzyć do osiągnięcia zgodnych wyników.

Obliczanie: gdy przez s — oznaczmy ciężar substancji w miligramach, S — ciężar kamfory, Δ — obniżenie temperatury topnienia, to ciężar cząsteczkowy:

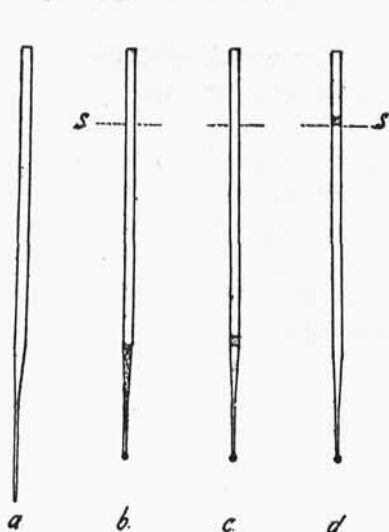
$$M = \frac{s}{S} \cdot \frac{40}{\Delta} \cdot 1000.$$

Np. oznaczono temperaturę topnienia kamfory 174° . Odważono kwasu pikrynowego 11,2 mg, kamfory — 100 mg; temperatura topnienia mieszaniny — $154,5^{\circ}$. Δ oznaczono $19,5^{\circ}$. M obliczono — 230.

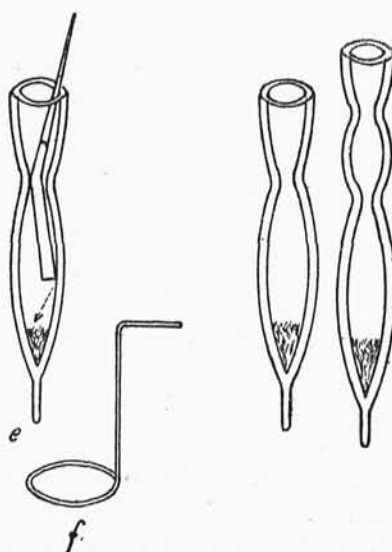
Sposób powyższy nie nadaje się do oznaczania ciężaru cząsteczkowego substancji (należących zresztą do nielicznych wyjątków) nie rozpuszczających się w kamforze, a także takich, które w temperaturze topnienia kamfory ulegają rozkładowi.

Mikrometody oznaczania temperatury wrzenia oraz frakcjonowania. Zwykły sposób wykonywania tych oznaczeń wymaga sporej ilości materiału badanego: ze względu na konieczność dostatecznego ogrzania aparatury, lub oznaczania temperatury wrzenia głównej frakcji, szczególnie zaś wtedy, gdy chodzi o dokładne rozfrakcjonowanie próbki. Często mamy do dyspozycji tak małą ilość substancji, że oznaczeń sposobem zwykłym wykonać nie możemy, posługujemy się wówczas mikrometodą. Wtedy jednak trudniej ustalić początkową i końcową temperaturę wrzenia, a frakcjonowanie nie zawsze da tak dokładne rozdzielenie frakcji, jakie można osiągnąć z dobrą kolumnką.

Do wykonania oznaczenia temperatury wrzenia należy przygotować



Rys. 8.



Rys. 9.

z dobrze oczyszczonej rurki szklanej szereg rurek włoskowatych (rys. 8, a) długości $7 \div 10$ cm, o średnicy zewnętrznej $0,6 \div 1,2$ mm i grubości ścianek około 0,1 mm. Rurkę taką wyciąga się z jednej strony w bardzo cienki, zwężony koniec, długości około 2 cm, drugi pozostawia się również niezatopiony. Po pogrążeniu rurki do badanej cieczy kropla jej, objętości około jednego sześciennego milimetra, zostaje wessana do zwężonej, stożkowej części rurki. Następnie należy ten koniec rurki zatopić przez dotknięcie do małego płomyka. Zatapiając tak, otrzymać można w zwężonym końcu rurki małe pęcherzyki powietrza (rys. 8, b), niezbędny do prawidłowego wykonania oznaczenia. Chodzi tylko o to, aby objętość tego pęcherzyka była znikomo mała w stosunku do objętości, powstającej następnie pary. W razie zachowania, przytoczonych uprzednio, wymiarów rurki włoskowatej, zwężony jej koniec winien posiadać średnicę od 0,05 do 0,1 mm. Wtedy najodpowiedniejsza długość pęcherzyka powietrza wynosi około 1 mm, naturalnie, może być ona krótsza w przypadku nieco szerszego przekroju końca rurki. Jednak i mniejsze pęcherzyki np. okrągłe o średnicy około 0,1 mm są zupełnie wystarczające. W razie zatrzymania większej ilości powietrza należy rurki odrzucić i przyrządzić nową próbę. Wymiary pęcherzyka i rurki należy sprawdzić albo pod mikroskopem, stosując niewielkie powiększenie i porównywując z odpowiednią skalą wytrawioną na szkiełku, albo w braku tego można użyć dobrej lupy i linijkę z cienkimi podziałkami. Sprawdzanie takie jest zbyteczne, gdy nabierze się odpowiedniej wprawy. Przygotowane rurki przykleja się do termometru w podobny sposób, jak rurki do oznaczania temperatury topnienia zapomocą gumy lub śliny. Następnie pogrąża się termometr do łaźni, wypełnionej cieczą do wysokości $4 \div 5$ cm, do mieszania służy odpowiednio wygięta rurka szklana (rys. 8, f).

Początkowo ogrzewanie prowadzić można dość szybko; od chwili jednak gdy pęcherzyk powietrza bardzo się powiększy (rys. 8, c) i kropla cieczy zacznie się w rurce niespokojnie ruszać, ogrzewać należy powoli i starannie mieszać ciecz w łaźni. Po pewnym czasie kropla w rurce podniesie się do wysokości poziomu cieczy w łaźni (rys. 8, d), temperatura, w której to nastąpi, będzie temperaturą wrzenia badanej substancji.

W celu sprawdzenia wyników doświadczenie można powtórzyć kilkakrotnie z tą samą rurką. W tym celu pozostawia się łaźnię do ostygnięcia, gdy kropla w rurce opadnie, ogrzewa się ponownie. Zachodzi przytem jednak niebezpieczeństwo, że skraplająca się u góry kropelka cieczy, opadając, porwie większy pęcherzyk powietrza, wtedy naturalnie oznaczenia nie można powtórzyć.

Krople lekkich, ruchliwych cieczy, jak np. eteru etylowego, mogą nie podnieść się do góry, o wrzeniu ich świadczą wówczas zwykłe ob-

jawy tego zjawiska: dość szybkie wywiązywanie się licznych pęcherzyków pary.

W podobny sposób wykonać można jednocześnie oznaczenie temperatury topnienia i wrzenia substancji. Należy jednak przytem substancję badaną wprowadzać do rurki nie w postaci proszku, który zawierałby dużo powietrza, lecz po uprzednim stopieniu jej. Zatapiać koniec rurki należy po ogrzaniu substancji powyżej temperatury jej topnienia, co daje się łatwo wykonać przez zbliżenie do próbki gorącego przedmiotu, jak szczypiec i t. p.

Mikrodestylację frakcjonowaną sposobem F. Emicha wykonywuje się w rurkach podanych na rys. 9. Mają one długości $5 \div 6$ cm, średnicę zewnętrzną $5 \div 8$ mm. Grubość ścianek nie mniejszą jak 0,8 mm. Rurka jest tak zatopiona, aby ponad tem miejscem wystawał krótki koniec, za który podczas ogrzewania można ją trzymać, np. po wstawieniu do wąskiej rurki metalowej lub umocowując koniec w zwiniętym drucie. Rurka szklana posiada wyciągnięte pośrodku jedno lub dwa zwężenia (w razie badania cieczy niskowrzących). W drugim przypadku środkową część rurki pomiędzy dwoma zwężeniami owija się mokrą bibułą.

Na dno rurki kładzie się odrobinę azbestu, wygotowanego w stężonym kwasie solnym, przemytego wodą i wyprażonego.

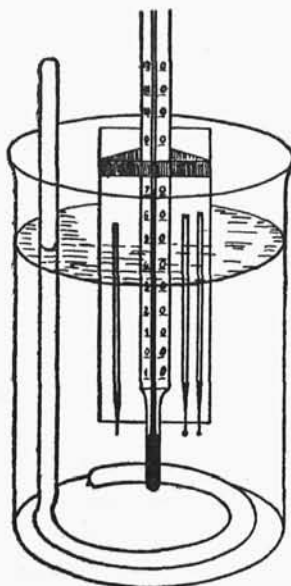
Po wykonaniu oznaczenia rurkę można oczyścić przez ostrożne wyprażenie. Gdyby zaś azbest pozostał ciemny, należy rurkę wyprażyć ponownie, przedmuchując powietrze przez wstawioną do niej kapilarę.

Poszczególne frakcje przedestylowane w tym przyrządzie zbiera się do rurek włoskowatych, opisanych wyżej, w których oznacza się temperaturę wrzenia. Rurki te przykleja się do szkiełka przedmiotowego, przymocowanego do termometru zapomocą gumki. Do szkiełka można przykleić łatwo z 10 kapilarek, zwracając uwagę, aby były one przymocowane w takiej kolejności, w jakiej były napełniane. Wtedy oznaczy się podczas jednego doświadczenia temperatury wrzenia poszczególnych frakcyj badanej cieczy. Termometr ze szkiełkiem pogrąża się do łaźni olejowej lub z kwasem siarkowym, którą przyrządzić można ze zwykłej zlewki. Dla równomiernego ogrzewania cieczy w łaźni należy mieszać ją odpowiedniem mieszałem szklanem.

Podczas badania cieczy wysokowrzących przed osiągnięciem temperatury ich wrzenia skraplają się kropelki cieczy w wystającej z łaźni części kapilarki. Wtedy lepiej zamiast zlewki użyć okrągłej kolby z szeroką szyjką, do której wstawia się korek z otworem na termometr i bocznem wycięciem na mieszało. Poza tem można stosować nieco szersze kapilarki i pogrążać je jak najgłębiej do cieczy łaźni.

Wykonanie oznaczenia: Do rurki przeznaczonej do frak-

cjonowanej destylacji daje się $1 \div 3$ kropel ($0,05 \div 0,2$ g) badanej substancji. Aby ciecź zebrać dokładnie do wypełnionego azbestem końca rurki, wstawia się tę ostatnią do probówki wirówkowej i krótko odwirowuje. Następnie z górnej części rurki należy usunąć resztki cieczy, szczególnie wysokowrzącej, które mogły się tam dostać podczas wlewania. W tym celu przeprowadza się tę część rurki przez płomień, a następnie pozostawia do ostygnięcia. Destylować należy w ten spo-



Rys. 10.

sób, że koniec przyrządku, umocowanego w rurce metalowej lub w drucie ogrzewa się powoli nad małym, oszczędnościowym płomykiem (lub po wykręceniu górnej części zwykłego palnika). Rurkę należy trzymać o jakieś 5 cm nad płomykiem i ogrzewać bardzo ostrożnie, obracając ją przez cały czas dookoła osi. Należy zauważyć, kiedy powstanie na ściankach mały pierścień skroplonej cieczy i przejdzie przez środkowe zwężenie rurki. W tej chwili ogrzewanie przerwać i rurkę położyć prawie poziomo. Kropelka destylatu zbierze się powyżej zwężenia, skąd, dotykając ją końcem rurki włoskowatej, wciągamy do niej i, jak uprzednio podano, oznaczamy temperaturę wrzenia. Pozostałość na ściankach rurki odwirowuje się ponownie i powtarza opisaną czynność tyle razy, aż wydestyluje się całą próbkę. Następnie wykonywuje się oznaczenie temperatur wrzenia szeregu frakcyj w przyrządku podanym na rys. 10.

Gdyby chodziło o bardziej dokładne rozfrakcjonowanie np. początkowych lub końcowych frakcyj, to zawartość odpowiednich kapilarek

pierwszych lub ostatnich można zpowrotem przenieść do rurki destylacyjnej. W tym celu zgina się nad płomieniem kapilarę, obcina się jej koniec (rys. 8, e) i odwirowuje ciecz tak, aby spłynęła zpowrotem do warstewki azbestu, poczem powtarza się destylację.

Jakościowe wykrywanie pierwiastków w związkach organicznych ¹⁾.

Węgiel, jak już wspomniano, wykrywa się przez stwierdzenie, że dana substancja jest pochodzenia organicznego.

1) Najprościej można stwierdzić obecność węgla i wodoru w substancji badanej, prażąc ją z tlenkiem miedziowym. W tym celu około 2 g świeżo wyprażonego CuO należy wsypać do suchej próbki z trudno topliwego szkła i zmieszać z odrobiną próbki. Probówkę zamknąć korkiem, przez otwór w nim przechodzi rurka szklana, połączona z drugą małą probówką, zawierającą około 1 g bezwodnego siarczanu miedziowego. Druga probówka łączy się z trzecią, napełnioną świeżo przesączonym roztworem Ba(OH)_2 . Podczas prażenia substancji organicznej z CuO , w pierwszej probówce powstaje woda i CO_2 . Woda zabarwia na niebiesko bezwodny CuSO_4 , dwutlenek węgla powoduje zmętnienie roztworu Ba(OH)_2 .

2) Obecność węgla można również wykryć w substancji zapomocą otrzymywania cyjanku. W tym celu odrobinę badanej substancji zmieszać w trudno topliwą probówkę z 20-krotną ilością azotku potasowego KN_3 i dodać kawałeczek zupełnie czystego metalicznego potasu (bez śladów nafty i włókien bibuły). Mieszaninę ogrzać bardzo ostrożnie nad małym płomyczkiem, a następnie w ciągu 2 minut pełnym płomieniem. Gorącą probówkę pogrążyć do parowniczkii z niewielką ilością wody, w której naturalnie nastąpi jej pęknięcie (ostrożnie!). Otrzymany roztwór odsączyć przez mały sączonek i badać na CN' (por. azot).

Wodór. Podczas spalania w probówce wysuszonej substancji zawierającej wodór bądź samej, bądź, jak wyżej, po zmieszaniu jej z wyprażonym tlenkiem miedziowym lub PbCrO_4 — powstaje woda.

Tlen można oznaczyć bądź zapomocą analizy pierwiastkowej, jako pewną wielkość brakującą do 100%, bądź zapomocą prażenia substancji w strumieniu wodoru w obecności katalizatorów.

W wielu przypadkach, lecz nie zawsze, ciecze organiczne, zawierające w składzie swej cząsteczki tlen, zadane jodem, barwią się na brunatno, nie zawierające zaś tlenu — na fioletowo. (J. Piccard).

Azot. 1) Sposób Lassaignea. Ogrzewać w ciągu paru minut w suchej probówce około 0,05 g substancji z 10-krotną ilością świeżo

¹⁾ W razie ujemnego wyniku poszczególnych reakcji jest rzeczą wskazaną wykonanie próby inną metodą.

oczyszczonego (ew. przemysłowego bezwodnym eterem) metalicznego sodu, starając się, by skroplone na ściankach produkty rozkładu ściekały zpowrotem i mogły jeszcze przereagować z sodem. Następnie gorącą probówkę wstawić do malutkiej zleweczki i ostrożnie (sód metaliczny) spryskać nazewnątrz wodą tak, by probówka pękła, poczem dołączyć jeszcze trochę wody. Do roztworu (o objętości nie więcej jak $5 \div 10 \text{ cm}^3$) dodać 2 krople świeżo przyrządzonego, nasyconego na zimno, roztworu siarczanu żelazawego (FeSO_4) i gotować w ciągu minuty. Następnie odsączyć osad, zakwasić rozcieńczonym kwasem solnym i zadać kilkoma kroplami tegoż siarczanu żelazawego. O ile substancja zawierała azot, powstaje zielonkawoniebieskie zabarwienie i strąca się po kilkogodzinnem stanie osad błękitu pruskiego.

W razie, gdy po upływie tego czasu, zabarwienie jest niedość wyraźne, przesączyć słabo zabarwioną ciecz przez malutki sączek, przemyc gorącym rozcieńczonym kwasem solnym i następnie wodą, po wysuszeniu pozostaje na sączku niebieskawa plama.

Sposobem wyżej podanym nie daje się stwierdzić obecności azotu w związkach łatwo lotnych i ulegających rozkładowi z wydzielaniem azotu w temperaturach niższych, niż potrzebne są do powstawania cyjanków, np. w związkach dwuazowych i niektórych pochodnych pirolowych. W pierwszych wykryć azot można tylko zapomocą metody ilościowej Dumasa, w drugich w następujący sposób: odrobinę substancji wprowadzić do zatopionego końca ostro wyciągniętej, wąskiej rurki szklanej, a sód nieco wyżej do szerszej części rurki. Następnie ogrzewać mocno tylko to miejsce, gdzie znajduje się sód, unikając przedwczesnego ogrzania substancji. Po chwili dopiero podgrzać bardzo ostrożnie, wachlując drugim malutkim płomykiem, koniec rurki z badaną próbką. Ogrzewać do stopienia substancji, gdy to nastąpi, grzać dalej, lecz słabo, tak tylko, aby pary jej dochodziły do rozżarzonego sodu, lecz nie dalej. Odsuwając na chwilę drugi płomień, daje się możliwość skroplenia parom, poczem ponownie ogrzewa koniec rurki do zetknięcia się par z sodem. Zbyt szybkie ogrzanie oraz użycie nadmiaru substancji jest szkodliwe. Dalej postępować jak i uprzednio celem wykrycia cyjanku.

Siarka obecna w substancji wpływa ujemnie na wyniki, w celu zmniejszenia jej szkodliwego działania należy brać nieco więcej i sodu i FeSO_4 .

2) Nieraz można wykryć azot przez prażenie substancji z wapnem sodowanym — powstaje amonjak, który powoduje zniebieszczenie zwilżonego czerwonego papierka lakmusowego.

3) W malutkiej probówce zmieszać odrobinę badanej substancji z wapnem i dwutlenkiem manganu. Ten ostatni dodaje się w celu ułatwienia całkowitego spalania substancji organicznej. Na otwór probówki położyć bibułę zwilżoną roztworem azotanów manganawego

i srebowego i przykryć małym szkiełkiem. Dno probówki ogrzać stopniowo do czerwoności; zależnie od zawartości azotu w próbce powstaje szara lub czarna plamka, która po zwilżeniu roztworem benzydyny odrazu niebieszczeje.

Skład odczynnika przytoczony w p. 5 rozdziału «Amon». Wyprążony tlenek wapnia i dwutlenek manganowy (braunsztyn) zmieszać w stosunku 10:1.

Sposób powyższy pozwala na wykrycie azotu np. w: 1 γ p-nitrozo-fenolu; 2 γ kwasu sulfanilowego; 3 γ chlorowodoru kodeiny.

4) Niektóre materiały, zawierające azot, jak np. substancje białkowe podczas spalania dają charakterystyczny zapach palonego pióra lub włosa.

Chlorowce. 1) Sposób Beilsteina. Wyprażyć w płomieniu palnika Bunzена drucik miedziany lub nieco tlenku miedziowego w małym uszku platynowego drucika tak, aby płomień przestał barwić się na zielono. Następnie, po ostygnięciu, pogrążyć drucik do badanej substancji, poczem wprowadzić go ponownie do płomienia, między warstwy utleniającą i redukującą lub blisko do wylotu palnika — w obecności chlorowców powstaje charakterystyczne zielone lub niebieskie zabarwienie. W razie bardzo lotnych związków zabarwienie zbyt szybko przemija, by je zauważyć, należy pary takiej substancji w dmuchiwać (przyrząd por. borany) do płomienia, w którym trzyma się rozżarzony drucik miedziany. Niektóre związki, zawierające azot w pierścieniu, barwią również płomień, gdyż powstaje wtedy cyjanek miedzi.

2) Sposób Drogina i Rozanova. Kilka mg substancji rozpuścić w 1 cm³ odwodnionego alkoholu i wrzucać do otrzymanego roztworu jeden po drugim kilka małych kawałeczków sodu metalicznego, następnie lekko podgrzewać. Po całkowitej zakończonej reakcji zakwasić ciecz rozcieńczonym kwasem azotowym (1:3); w razie potrzeby przesączyć i stwierdzić obecność chlorowca przez dodanie AgNO₃. Jednocześnie należy wykonać ślepą próbę bez badanej substancji.

Można nieraz stopić suchą substancję z metalicznym sodem (albo sodą i saletrą) i wykryć potem chlorowce. W obecności azotu powstanie również CN'.

3) Sposób Erlenmayera. Dno probówki słabo rozżarzyć i potrochu wrzucać do niej badaną substancję, wydziela się: J₂, HBr lub HCl, które można wykryć znanymi sposobami.

4) Kawałek czystej bibuły, zwilżony badaną substancją, lub nieco jej, gdy jest ona palna, wrzucić do małej parowniczkii i zapalić. Natychmiast przykryć dwulitrową zlewką, zwilżoną wewnątrz wodą destylowaną. Podczas spalania powstaje HCl, który rozpuszcza się w kropelkach wody na ściankach zlewki, gdzie można go łatwo wykryć.

5) W lotnych związkach można wykryć brom, przepuszczając pary substancji przez, ogrzany w łaźni wodnej, nasycony roztwór kwasu

chromowego. Produkty reakcji zawierają brom i, przechodząc dalej przez rurkę ze skrawkiem bibuły zwilżonym odczynnikiem fuksynowym, zabarwiają go (por. wykrywanie aldehydów i Br').

Siarka. 1) Sposób Lassaigne'a (opisany przy wykrywaniu azotu). Podczas prażenia z sodem (przemytym eterem) powstaje siarczek, którego obecność można wykryć jednym ze znanych sposobów, np. zapomocą powstawania ciemnej plamy na czystej monecie srebrnej lub powstawania czarnego PbS po dodaniu zalkalizowanego roztworu octanu ołowiawego i i.

2) Wyprażyć substancję, zmieszaną z podwójną ilością sody i saletry potasowej, w tygielku porcelanowym lub srebrnym, albo do stopionej mieszaniny sody i saletry dodawać potrochu substancji, zmieszanej również z sodą i saletrą. Po spaleniu i ostygnięciu rozpuścić pozostałość w wodzie; przesączyć, zakwasić kwasem solnym i strącić chlorkiem barowym. Ze względu na możliwą obecność SO_4^{2-} w odczynnikach, a szczególnie z powodu obecności SO_2 w produktach spalania gazu, konieczne jest wykonanie ślepej próby.

Fosfor można wykryć w postaci fosforanu w zwykły sposób po spaleniu substancji z mieszaniną sody i saletry, jak przy oznaczaniu siarki.

Arsen. 1) Można utlenić As do kwasu arsenowego zapomocą środków które utleniają związki organiczne, np. wspomniane stapianie z sodą i saletrą, gotowanie z mieszaniną stężonych kwasów siarkowego i azotowego. Do mieszaniny tych kwasów lepiej dodać nieco MgO , odparować do suchości i pozostałość bardzo słabo wyprażyć. Do wykrywania małych ilości As (przeważnie w postaci jonowej) stosuje się czasami gotowanie w kolbce ze zwrotną chłodnicą z 12%-ym kwasem solnym, do którego dodaje się potrochu KClO_3 , aż do utlenienia substancji organicznej.

Nieraz, gdy związek organiczny arsenu ulega łatwo rozkładowi, można wykryć arsen bez utleniania, stosując bądź reakcje Gutzeita z Zn i HCl po uprzednim zagotowaniu próbki z HCl , bądź reakcję Reinscha.

2) W niektórych przypadkach daje się zastosować sposób J. A. Mandela i C. Neuberga, który służy do wykrywania: As, P, Cl, Br, J i S. Polega on na utlenieniu substancji zapomocą nadtlenu wodoru w obecności katalizatora — soli żelazowej. Rozpuszczamy w szerokiej długiej probówce, nieco substancji w $0,5 \div 1 \text{ cm}^3$ wody lub rozcieńczonego kwasu mineralnego, albo w $1 \div 2 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, dodajemy ślady soli żelazowej i około 1 cm^3 15%-go najczystszonego nadtlenu wodoru.

W celu wykrycia P lub As dodajemy do roztworu azotanu żelazowego; do wykrycia S — chlorku żelazowego; Cl, Br, J — azotanu lub siarczanu żelazowego oraz azotanu srebrowego. W pozostałości

po utlenieniu wykrywamy As zapomocą przytoczonych w innem miejscu reakcyj.

3) Próba redukowania węglem: do próbówki z dobrego szkła wsypać mieszaninę odrobiny badanej substancji z $1 \div 2$ g sproszkowanego węgla drzewnego i ogrzać w płomieniu palnika. Zredukowany arsen tworzy ciemny nalot na ściankach próbówki. Nalot arsenu różni się od podobnego nalotu antymonu tem, że łatwo rozpuszcza się w roztworze podchlorynu sodowego (świeżo przyrządzony roztwór nasyczonej wody chlorowej z równą objętością 5%-go ługu).

4) Podczas badania lotnych połączeń arsenu można nieco substancji wprowadzić do rury ze szkła jenajskiego (stosowanej do badania na chlorowce sposobem Cariusa), dodać 4 cm^3 dymiącego kwasu siarkowego i $4 \div 8 \text{ cm}^3$ dymiącego kwasu azotowego. Po zatopieniu rury ogrzewać ją godzinę w 160° , poczem obciąć koniec, aby wypuścić nadmiar gazów, ponownie zatopić i ogrzewać jeszcze kilka godzin w 230° . W otrzymanym roztworze wykrywać As w zwykły sposób.

Fluor. 1) Związki organiczne, zawierające fluor, można badać, ogrzewając z sodem metalicznym w sposób podany dla azotu.

Niektóre związki można zmydlić ługiem, poczem wykrywać fluor podanemi uprzednio sposobami.

2) Próbkę w ilości $10 \div 20$ mg (zawierającą około 0,5 mg F) rozpuścić w próbówce w kilku cm^3 stężonego kwasu siarkowego, dodać drobno sproszkowanego dwuchromianu potasowego i słabo ogrzać. Następuje utlenienie substancji i obecność fluoru daje się zauważyć po tem, że kwas przestaje zwilżać ścianki próbówki. W celu bardziej pewnego stwierdzenia obecności fluoru należy wstawić do próbówki pręcik szklany zlekka zatłuszczony z kropelką wody, umieszczoną w odległości 1 cm od jego końca. Pręcik trzymać nad powierzchnią kwasu i poruszać nim tak, aby nie dotknąć do ścianki próbówki. Po pewnym czasie daje się zauważyć w wodzie zawieszinę krzemionki, której obecność można stwierdzić znanemi reakcjami (por. F' i SiO_2).

Jeżeli substancja badana zawiera chlor, wówczas do utleniania należy brać zamiast dwuchromianu dwutlenek manganu, w obecności bowiem chromianu wydzielaliby się chlorek chromylu, co uniemożliwiłoby wykrywanie fluoru.

3) Próbkę można spalić w bombie kalorymetrycznej, do której wlano kilka cm^3 czystego ługu. Bombę wypełnia się, jak zwykle, tlenem pod ciśnieniem 25 atmosfer. W celu ułatwienia spalania można zmieszać badaną próbkę z $0,3 \div 0,6$ g cukru. Do zapalania stosować drucik platynowy.

Sposób ten nadaje się do wykrywania chlorowców, siarki, fosforu i arsenu.