

antracenu w obecności 0,1 g fenantrenu, oraz 0,001 g antracenu w obecności 0,45 g antrachinonu.

Do wykrywania antracenu służy reakcja utleniania go na antrachinon, opisana przy paku z węgla kamiennego.

Fenantren $C_{14}H_{10}$.

Z kwasem pikrynowym daje on pikrynian w postaci żółto-żółtych igieł topniejących w 143° . Z kwasem siarkowym i formaliną daje fenantren niebieskozielone zabarwienie i niebieski osad. Z 1 cz. 10%-go H_2O_2 + 3 cz. H_2SO_4 — daje niebieskozielone zabarwienie.

Nitrobenzenowy roztwór dwunitrofenantrenochinonu strąca z roztworu fenantrenu w benzenie charakterystyczne kryształy.

Wykrywanie fenantrenu w antracenie. Antracen utlenić na antrachinon (por. pak), następnie zadać go roztworem kwaśnego siarczynu sodowego. Antrachinon pozostaje nierozpuszczony, fenantrenochinon przejdzie do ciepłego roztworu i po zakwaszeniu cieczy wytrąci się.

Acenaften $C_{12}H_{10}$.

Daje pikrynian w postaci żółtoczerwonych kryształów, topniejących w temperaturze $161 \div 162^{\circ}$. Traktowany chlorkiem benzylenem z kwasem siarkowym daje ciemnoniebieskie zabarwienie.

Badanie produktów, zawierających mieszaninę węglowodorów różnego pochodzenia.

Najczęściej spotyka się mieszaninę węglowodorów w ropie naftowej, ozokerycie, asfaltach, w smołach otrzymanych przez destylację rozkładową węgla kamiennego lub brunatnego, torfu, drzewa i i. oraz w produktach przerobu i destylacji powyższych surowców.

Rozróżnianie produktów surowych nie następuje trudności, gdyż posiadają one różne charakterystyczne właściwości zewnętrzne jak zapach, konsystencję i i., największe trudności następuje badanie mieszanin przetworów otrzymanych z przerobu tych surowców, np. takich jak paki i asfalty, których skład jest prawie zupełnie nieznany.

Smoła z destylacji rozkładowej węgla kamiennego, maż pogazowa, smoła węglowa. Skład tej smoły jest bardzo różnorodny i zależy od warunków powstawania smoły jak procesów i urządzeń, temperatur rozkładu i sposobu przerobu smoły surowej. Smoły pogazowe, smoły z koksowni i podobnego pochodzenia zawierają wodę amonjakalną, węglowodory aromatyczne jak benzen i jego homologi, naftalen, antracen i i., substancje o charakterze asfaltów o złożonym składzie, następnie

fenole, związki, zawierające azot, o charakterze zasad jak aminy, pirydyny i i., substancje zawierające siarkę, wolny węgiel i t. d.

Drogą destylacji dzieli się smołę węglową na frakcje: oleje lekkie wrzące do 100°, oleje lekkie wrzące od 100 do 170°, oleje średnie — od 170 do 230°, oleje ciężkie — od 230 do 270°, oleje antracenowe wrzące powyżej 270° i pak.

Badając przetwory otrzymane z destylacji smół, należy najpierw wykonać destylację frakcjonowaną. Przed destylacją jednak jest rzeczą konieczną usunięcie z próbki wody, która przeszkadza destylacji i uniemożliwia prawidłowe oznaczenie, zwykle niewielkiej, zawartości olejów lekkich.

Woda, występująca w smole, znajduje się w postaci drobnej zawiesiny i dlatego wysuszenie zapomocą chlorku wapniowego wymaga dłuższego skłócania i sączenia przez watę, na którą się daje warstwę chlorku wapniowego. Zawartość olejów lekkich bywa nieraz bardzo nieznaczna, naco należy zwrócić uwagę przy badaniu. W celu stwierdzenia pochodzenia podobnych produktów o składzie nieznanym i bardzo złożonym, korzysta się z obserwacji nawet drobnych szczegółów. Np. charakterystyczną jest fluorescencja spirytusowego lub acetonowego wyciągu z paku węglowego (wyraźniej w świetle lampy kwarcowej), z a pach przetworu oraz zapach powstający przy dotknięciu do próbki rozżarzonym drutem, konsystencja i t. p.

Smoła węglowa i jej przetwory rozpuszczają się w siarczanie metylu (skłócić 1 cm³ smoły z 1,5 cm³ odczynnika). Gdy produkt zawiera dużo fenolów, należy je wpięrować przez wyklócenie z ługiem. Im niższa była temperatura destylacji rozkładowej tem trudniej otrzymany produkt rozpuszcza się w siarczanie metylu. Właściwość ta pozwala na odróżnienie smoły pogazowej od smoły z węgla brunatnego, która rozpuszcza się nieznacznie i od olejów mineralnych (naftowych), które rozpuszczają się jeszcze trudniej.

Przetwory smoły węglowej są prawie całkowicie rozpuszczalne w spirytusie, a z aniliną mieszają się w każdym stosunku, co również może służyć do odróżniania ich od olejów mineralnych.

Smołę pogazową, która została wytworzona w temperaturach wysokich, cechuje obecność naftalenu. T. zw. wolny węgiel jest również charakterystycznym składnikiem tej smoły i paku węglowego, nie występuje on w pakach ponaftowych i w asfaltach naturalnych. Obecność jego łatwo wykryć po rozpuszczeniu smoły w benzenie, siarczku węgla, lub lepiej w mieszaninie aniliny i pirydyny. Roztwór taki należy przesączyć przez bibułę i przemyć, czarna pozostałość stanowi węgiel, który łatwo spala się na pokrywce tygla, a ogrzany w probówce prawie zupełnie nie daje nalotu smoły.

Ciężar właściwy smoły węglowej, za nielicznymi wyjątkami, jest większy od 1,0.

Wobec tego, że w skład smoły węglowej i jej przetworów wchodzi prawie wyłącznie związki aromatyczne, smoła ta, poddana działaniu stężonego kwasu azotowego, ulega łatwo nitrowaniu, a ogrzana ze stężonym kwasem siarkowym tworzy sulfonowane produkty, rozpuszczalne w zimnej wodzie.

Surowa smoła zawiera zawiesinę wody amonjakalnej o alkalicznym odczynie.

Destylacja frakcjonowana (ew. po usunięciu wody) pozwala stwierdzić czy z badanego produktu zostały usunięte oleje lekkie — benzen, toluen i i. Trafiają się przetwory, w których występują frakcje ciężkie i pak, rozcieńczone lekkimi. Wygląd otrzymanych wyższych frakcyj (oleju antracenowego) umożliwia nieraz rozpoznanie przetworu ze smoły pogazowej. Badając paki należy również poddać je destylacji (pomimo zachodzącego przytem rozkładu), wtedy na podstawie wyglądu, ciężaru właściwego, kwasowości, otrzymanego antracenu, parafiny i i. można wnioskować o pochodzeniu paku. Jak zwykle, bardzo pomocna będzie kolekcja znanego pochodzenia paków, smół, asfaltów i t. p., z którą można wykonać próby, celem porównania i zaznajomienia się z właściwościami przetworów różnego pochodzenia.

Prasmoła węglowa otrzymana w niskich temperaturach destylacji. Smoły otrzymywane w niskich temperaturach destylacji rozkładowej różnią się zasadniczo od otrzymanych w wysokich temperaturach. Bywają jednak produkty, które powstały w temperaturach pośrednich lub też zmieszane albo przerobione. Im temperatura destylacji rozkładowej była niższa tem większa jest zawartość fenolów, alifatycznych i naftenowych węglowodorów i prawie całkowity brak węglowodorów aromatycznych. Zwykle jednak występuje bardzo nieznaczna ilość benzenu i naftalenu, tiofen zaś bywa nieobecny. Zawartość składników o charakterze fenolów rzadko bywa mniejsza od 15% i dochodzi do 50%. Prasmoła jest ciekła w temperaturze pokojowej, może się najwyżej wytrącić z niej nieco parafiny. Ciężar właściwy wynosi $0,95 \div 1,06$; świeże smoły posiadają nieraz zapach siarkowodoru lub siarczku amonowego. W celu wykrycia naftalenu, którego brak świadczy głównie, że próbka jest prasmołą, poddaje się około $150 \div 200 \text{ cm}^3$ smoły destylacji z parą wodną, z kolby objętości 1,5 l, połączonej z długą chłodnicą. Zbiera się kilka porcyj destylatu po 250 cm^3 (objętość łącznie z wodą skroploną). O obecności naftalenu świadczyłoby zgęstnienie warstwy olejowej, co, w razie bardzo małych ilości jego, daje się najłatwiej zauważyć w trzeciej frakcji, pozostawionej na dłuższy czas w lodówce do wykrywania. W przypadkach wątpliwych należy kryształy odsączyć i zbadać na naftalen. Naftalen mógłby być dodany również ze zwykłą smołą węglową. W celu rozpoznania prasmoły węglowej w razie niewykrycia naftalenu, należy zadać 200 cm^3 smoły 300 cm^3 eteru naftowego

(o temp. wrzenia $30 \div 65^\circ$) i, po dobrym wyklóceniu, zlać z nad nierozpuszczonej reszty. Z roztworu eterowego usunąć fenole przez dwukrotne wyklócenie z 20%-ym ługiem, roztwór przemyć wodą i odpędzić eter na łaźni. Pozostałość z kolby zlać do mniejszej kolby destylacyjnej i poddać frakcjonowanej destylacji. Zebrać osobno frakcję wrzącą od 200 do 300° . W prasmołach posiada ona ciężar właściwy w 20° mniejszy od 0,95, w **zwykłych smołach węglowych** około lub wyżej 1,0.

Frakcja wrząca powyżej 300° , krzepnie wskutek wydzielania się parafiny, rozpuszcza się jednak całkowicie w eterze zwykłym lub naftowym i posiada w 50° c. wł. mniejszy od 1,0. Zwykle smoły węglowe dają frakcję tę niecałkowicie rozpuszczalną w eterach i posiadają c. wł. w 50° wyższy od 1,0.

Smoły z węgla brunatnych. Smoły te posiadają również różne właściwości i skład, wobec stosowania różnych sposobów przerobu węgla brunatnych, różnych temperatur destylacji rozkładowej i i. Zwykła smoła z węgla brunatnego jest gęsta (prasmoła ciekła), ciemnobrunatna, o zapachu kreozotu i siarkowodoru. Zawiera ona węglowodory nasycone i nienasycone, charakterystyczną jej cechą jest duża zawartość parafiny, poza tem zawiera ona $10 \div 15\%$ fenolów, węglowodory aromatyczne, ketony i związki zawierające siarkę. Ciężar właściwy smoły około 0,9.

Smoła zawiera kreozot, który wykrywa się przez skłócanie 5 cm^3 badanej próbki z 5 cm^3 ługu sodowego 38 B \acute{e} , i pozostawienie mieszaniny w ciepłym miejscu do odstania. Powstają trzy warstwy, środkowa składa się z soli sodowych kreozotu.

Produkty otrzymane ze smoły z węgla brunatnego dają się odróżnić od przetworów **naftowych** na tej podstawie, że pierwsze zawierają fenole, które można wykryć zapomocą reakcji Graefego. W tym celu kilka gramów próbki należy gotować kilka minut z 20 cm^3 1 n-ługu. Warstwę wodną odsączyć i, gdy przesącz jest mocno zabarwiony, odbarwić go przez wyklócenie ze stałym chlorkiem sodowym. Ciecz daje czerwone zabarwienie lub osad ze świeżo przyrządzonym dwuazotanowym kwasem sulfanilowym, albo z kwasem dwuazonobenzenosulfonowym (odczynnik ten przechowywany na sucho jest trwały). Ujemny wynik tej reakcji dają przetwory i paki naftowe oraz asfalty naturalne. Smoła węglowa i przetwory jej zawierające fenole, niektóre asfalty poddane na gorąco działaniu powietrza oraz kalafonja dają wyniki dodatnie.

Nellensteyn i Sauerbier stosują do wykrywania fenolów zmieniony nieco odczynnik Millona, który przygotowuje się w następujący sposób, a mianowicie: 1 cm^3 rtęci w kolbie na 100 cm^3 rozpuszcza się bez ogrzewania w 10 cm^3 kwasu azotowego o c. wł. 1,4 i dodaje $17,5 \text{ cm}^3$ wody, gdyby powstał osad soli zasadowej, dodać należy parę kropel kwasu azotowego, aby go rozpuścić. Nadmiar kwasu zobo-

jętnia się, dodając kroplami 10%-go ługu do chwili, gdy powstanie trochę osadu, który po starannem skłóceniu już się nie rozpuści. Następnie dolewa się 2,5 cm³ rozcieńczonego kwasu azotowego (1 obj. HNO₃ o c. wł. 1,4 i 4 obj. wody) i dobrze miesza. Odczynnik nadaje się do użytku tylko w ciągu jednego dnia.

Wykonanie próby: około 10 g badanego materiału gotować około 20 minut z 25 cm³ 1 n-NaOH, przesączyć, nadmiar ługu zobojętnić rozcieńczonym kwasem azotowym tak jednak, aby odczyn pozostał alkaliczny, poczem odparować do objętości kilku cm³. Do 5 cm³ otrzymanej cieczy dodać 5 cm³ odczynnika, pogrążyć do wrzącej łaźni wodnej i ogrzewać pół godziny. Gdyby zabarwienie było nieznaczne, wówczas należy wykonać ślepą próbę.

Asfalty naturalne, kałafonja i paki naftowe, jak wspomniano, nie dają zabarwienia cieczy. Paki węglowe nawet w ilości paru procentów dają wyraźne żółtoczerwone zabarwienie; tylko bardzo twarde paki węglowe, z których wydestylowano całkowicie fenole, reakcji tej nie dają.

Oleje mineralne, przetwory naftowe. Sposób wykrywania ich w mieszaninach zależy od składu mieszaniny. Substancje rozpuszczalne w wodzie, jak alkohol można usunąć zapomocą skłócania z wodą lub z roztworem chlorku wapniowego. Od substancyj nielotnych można oddestylować ew. w strumieniu pary wodnej. W tłuszczach (por. niżej) wykrywa się oleje mineralne, korzystając z tego, że nie ulegają one zmydleniu. Węglowodory aromatyczne i terpeny usuwa się zapomocą nitrowania lub sulfonowania.

Do rozpoznawania przetworów naftowych może służyć określanie właściwości fizycznych jak temperatury wrzenia, ciężaru właściwego (benzyny $0,73 \div 0,80$, oleje $0,80 \div 0,93$), refrakcji (benzyny $1,419 \div 1,450$, oleje około $1,49 \div 1,51$), nieraz zapachu i fluorescencji (również w świetle lampy kwarcowej) oraz zdolności skręcania płaszczyzny polaryzacji (do $+2^\circ$).

Oleje mineralne nie rozpuszczają się w anilinie, siarczanie metylu (skłócić 1 cz. oleju z 1,5 ÷ 2 cz. siarczanu metylu) oraz w 90%-ym spirytusie. Pozwala to odróżnić np. smary naftowe od ciężkich olejów ze smoły węglowej, które rozpuszczają się w tych cieczach, oraz dają reakcję Graefego. Pośrednie miejsce zajmują oleje ze smoły z węgla brunatnego, które częściowo rozpuszczają się w spirytusie 96%-ym, reagują z kwasem azotowym o c. wł. 1,45 energiczniej niż oleje mineralne, jednak słabiej niż przetwory smoły węglowej. Oleje ze smoły z węgla brunatnego zawierają znaczne ilości siarki i dają dodatni wynik reakcji Graefego.

Odróżnianie benzyny od terpentyny. Czyste benzyny, a także benzen, toluen i ksyleny, o ile nie zawierają nienasyconych węglowodorów z krakowania, barwią się od par bromu na żółtoczerwono. W obecności

terpentyny następuje prędko odbarwienie cieczy. Można również stosować reakcję z jodem na węglowodory nienasycone, próbę nitrowania i i. (por. węglowodory nienasycone i terpentyna).

Odróżnianie cerezyny od parafiny. Cerezyna posiada charakterystyczną bardzo drobno krystaliczną budowę. Podczas ugniatania w palcach ciepłego kawałeczka można, przy pewnej wprawie, odróżnić cerezynę od parafiny. Parafina przybiera powierzchnię błyszczącą, a spłaszczony kawałek jest w cienkiej warstwie prawie zupełnie przezroczysty i nieco tłusty w dotyku. Kawałek cerezyny będzie miał natomiast wygląd mętny i powierzchnię nieco lepka. Rozmiękczonej przez ogrzanie w palcach kawałek cerezyny obrywa się przy rozciąganiu odrazu, natomiast parafina wyciąga się mniej lub więcej. Próba ta pozwala łatwo odróżnić parafinę od stearyny, wosku montanowego, karnauba i i.

Do wykrywania parafiny w cerezynie może służyć następująca niezbyt jednak dokładna próba: 1 g cerezyny rozpuścić w 50 cm³ chloroformu, ogrzewając w kolbie ze zwrotną chłodnicą. Następnie oziębić do 20° i dodać, skłócając, 18 cm³ odwodnionego alkoholu, większą część cerezyny strąci się w postaci bardzo drobno krystalicznej. Osad odsączyć i do przesączu dodać 40 cm³ odwodnionego alkoholu i nowo powstały osad niezwłocznie odsączyć. O ile osad posiada wygląd grubo krystaliczny, wskazuje to na obecność parafiny. Osad o innym wyglądzie nie świadczy o jej obecności.

Odróżnianie wazeliny naturalnej od sztucznej. Sztuczna wazelina jest mieszaniną parafiny lub cerezyny z olejem mineralnym. Posiada ona mniej jednolitą, nieraz nawet prawie ziarnistą konsystencję i nie jest tak ciągliwa jak produkt naturalny. Podczas ogrzewania przechodzi odrazu od konsystencji gęstej masy do ciekłej, w naturalnej proces ten zachodzi bardziej stopniowo.

1 ÷ 2 g próbki o temperaturze 15 ÷ 20° rozsmarować równomiernie na porowatym talerzu z gliny wypalanej i obserwować po upływie dwóch godzin. Wazelina naturalna, mieszanina jej ze sztuczną i smary stałe zachowują swój wygląd bez zmiany. Z wazeliny sztucznej wsiąka do talerza olej i pozostaje warstwa krystaliczna o matowej powierzchni. 0,5 g tej pozostałości rozpuścić w 5 cm³ siarczku węgla, zadać 50 cm³ mieszaniny alkoholu i eteru (1:1). Kłaczki osadu świadczą o obecności cerezyny, a więc i o tym, że wazelinę należy uważać za sztuczną.

Wykrywanie środków przeciwstukowych w benzynie. Pięciokarbonyłek żelaza wytrąca się w postaci drobnego osadu podczas naświetlania benzyny na słońcu lub pod lampą kwarcową. Po wyklóceniu benzyny ze stężonym kwasem azotowym można wykryć żelazo w zwykły sposób w kwaśnym roztworze.

Czteroetyłek ołowiu. Kawałek sączka ilościowego zwilżyć badaną benzyną, odparować w świetle słonecznym lub pod lampą kwarcową. Na bibule można stwierdzić obecność ołowiu zapomocą

siarczku amonowego lub, po zakwaszeniu kwasem octowym, zapomocą siarkowodoru.

Aromatyczne aminy. Wykłócić benzynę z rozcieńczonym kwasem siarkowym. Kwaśny roztwór zalkalizować, wykłócić z eterem, warstwę eterową oddzielić, eter ostrożnie odparować, a pozostałość o charakterystycznym zapachu badać, jak podano niżej, na aromatyczne aminy.

Smoły otrzymane z destylacji drzewa. Posiadają one charakterystyczny zapach. W odwodnionym alkoholu etylowym, jak również i w lodowatym kwasie octowym rozpuszczają się na zimno. Po wykłóceniu z wodą otrzymuje się wyciąg wodny kwaśny, dający z chlorkiem żelazowym zabarwienie właściwe fenolom. Skład smoły zależy od rodzaju drzewa, z którego są otrzymane, inny jest w przypadku smoły z drzew iglastych, inny z liściastych i jeszcze inny z drzewa bukowego. Smoła z drzew iglastych w cienkiej warstwie jest zabarwiona na żółto lub pomarańczowo. Ciężar właściwy skutkiem zawartości terpentyny ma mniejszy od 1,0, niektóre tylko są cięższe. Frakcja destylatu wrząca do 200° zawiera wodę, ma odczyn kwaśny i posiada zapach smoły drzewnej. Podobny zapach występuje i w następnej frakcji wrzącej od 200 do 300°, frakcja ta jest oleista, posiada ciężar właściwy wyższy od 1,0, niecałkowicie rozpuszcza się w normalnej benzynie, barwi na czerwono kwas siarkowy o c. wł. 1,62 tak jak oleje żywiczne oraz daje wyraźną reakcję na żywicę. Smoła daje jednolity stop ze smalcem świńskim, co odróżnia ją od smoły z drzewa bukowego.

Smoła z b u k u jest oleistą cieczą czarnobrunatnego koloru, o c. wł. 1,08 w 15°. Posiada charakterystyczny ostry, kreozotowy zapach. Wyciąg wodny kwaśny o zapachu smoły. Wyciąg otrzymany zapomocą eteru naftowego wykłócony z octanem miedziowym (1:1000) nie daje żadnego zabarwienia.

Smoła z destylacji brzozy — dziegieć — jest to rzadka ciecz o swoistym zapachu, rozpuszcza się częściowo w spirytusie, kwasie octowym 95%-ym i w anilinie.

Oleje żywiczne. Właściwości i skład olejów żywicznych bywają bardzo różnorodne, gdyż zależą od pochodzenia i sposobu ich wytwarzania. Zawierają one oprócz węglowodorów nieco kwasów żywicznych. Posiadają c. wł. 0,96 ÷ 1,01, refrakcję 1,535 ÷ 1,550 (w 18°), zdolność skręcania płaszczyzny polaryzacji +23 do +50°. Liczby te są wyższe niż dla olejów mineralnych. Wysokowrzące oleje mają niebieską lub zieloną fluorescencję. Lekki olej, pinolina posiada granice wrzenia od 120 do 200°, zwykle 150 ÷ 180° i zapach aromatyczny. Średni (Blondöl) — 280 ÷ 320° (300 ÷ 340°). Ciężkie t. zw. zielone i niebieskie oleje od 320 do 360° i wyżej.

1) Oleje dają reakcję na żywicę z bezwodnikiem octowym (por. żywice).

2) Skłócić równe objętości oleju i kwasu siarkowego o c. wł. 1,62 — powstaje mieszanina zabarwiona na czerwono, a następnie opada warstwa kwasu zabarwionego na czerwono; wykryć można obecność około 1% olejów żywicznych. Dobrze rafinowane oleje dają wynik ujemny. (Holde).

3) Olej (ew. rozpuszczony w siarczku węgla) daje po skłóceniu z kroplą chlorku lub lepiej bromku cynowego zabarwienie fioletowe.

Wykrywanie olejów mineralnych w olejach żywicznych.

1) Domieszki powyżej 15% można wykryć, skłócając mocno 2 cm³ oleju z 20 ÷ 22 cm³ mieszaniny 10 cz. 94%-go (% obj.) spirytusu z 1 cz. chloroformu. Nerozpuszczone krople oleju lub cała jego warstwa świadczą o obecności oleju mineralnego. (Valenta).

2) 10 cm³ oleju w cylindrze mierniczym skłócić w temperaturze pokojowej z 90 cm³ 97,5%-go (% obj.) spirytusu. Mogą pozostać a) ślady nierozpuszczonego oleju, albo b) znaczne jego ilości.

a) Do roztworu dodawać kroplami wody, aż wystąpi znaczne mleczne zmętnienie. Mieszaninę odwirować lub pozostawić na noc do odstania; klarowny roztwór zlać z nad oleju, którego ilość nie powinna przekraczać 1 cm³. Pozostały nad olejem spirytus zmyć kilkoma cm³ spirytusu 97,5%-go. Pozostałą resztę nierozpuszczonego oleju rozpuścić ponownie w cylindrze w 20 cm³ 97,5%-go spirytusu o temperaturze pokojowej. Dodawać kroplami wodę, jak uprzednio, do zmętnienia, tak, aby ilość wydzielonego oleju nie przekroczyła 0,1 cm³. Ścianki cylindra opłókać małą ilością spirytusu, pozostały zaś olej zmyć gorącym odwodnionym alkoholem do małej parowniczkii. Po odpędzeniu na łaźni alkoholu, oznaczyć refrakcję pozostałości. Gdy będzie niższa od 1,533, to znaczy, że olej mineralny był obecny.

b) W drugim przypadku, gdy pozostaje znaczna ilość oleju nierozpuszczonego w spirytusie, to po odstaniu i opłókanii cylindra, jak wyżej, spirytusem oznacza się refrakcję. Mniejsza niż 1,533 świadczy o obecności oleju mineralnego. W razie wyników wątpliwych należy z pozostałością postępować, jak pod a).

Pak, smoła twarda, pozostałość po destylacji smoły z węgla kamiennego, odróżnianie od innych paków. Pak ze smoły z węgla kamiennego posiada konsystencję od gęstej i miękkiej masy do twardej i kruchej, o ile destylacja była daleko posunięta. Paki rozpuszczają się w spirytusie tylko częściowo, dość trudno w eterze, łatwo w chloroformie, benzenie i szczególnie w mieszaninie aniliny i pirydyny. Po rozpuszczeniu pozostaje osad wolnego węgla, a w paku ze smoły z wysokich pieców dość dużo popiołu. Rozcieńczone roztwory, jak spirytusowy i i.,

mają charakterystyczną zieloną fluorescencję, występującą wyraźnie w świetle lampy kwarcowej. Asfalty naturalne, za nielicznymi wyjątkami, nie fluoryzują. Paki drzewne nieraz słabo fluoryzują.

Paki z węgla kamiennych oraz z węgla brunatnych, traktowane acetonem, barwią go na ciemnobrunatno, co odróżnia je od asfaltów naturalnych i paków naftowych.

Pak węglowy rozpuszcza się częściowo w benzynie, roztwór posiada niebieskozieloną fluorescencję. Pak naftowy rozpuszcza się łatwo w benzynie; pak ze smoły drzewnej rozpuszcza się w niej w ilości około 25%, a pak pozostały po destylacji kwasów tłuszczowych — w ilości do 75%.

Można nieraz rozpoznać pochodzenie paków na podstawie zapachu, jaki występuje przy mocnym ogrzaniu próbki, np. dotykając ją rozżarzoną drutem.

1) Zawartość siarki w paku węglowym ($0,5 \div 1,0\%$) jest niższa niż w paku z węgla brunatnego (powyżej 2%). Asfalty naturalne zawierają $2 \div 12\%$ siarki, paki naftowe z Małopolski do 1,0%, pak meksykański zawiera do 6% siarki.

2) Ogrzanie ze stężonym kwasem siarkowym daje produkty rozpuszczalne w zimnej wodzie. Tak samo traktowane paki z węgla brunatnego dają produkty częściowo tylko rozpuszczalne w zimnej natomiast łatwiej w gorącej wodzie. Asfalty naturalne i paki naftowe tworzą produkty nierozpuszczalne (por. niżej).

3) Zawartość fenolów jest charakterystyczna dla paków z węgla kamiennych i brunatnych, tylko rzadko które paki naftowe i asfalty dają wynik dodatni reakcji Graefego.

4) Destylaty paku węglowego rozpuszczają się w spirytusie i w anilinie i dają się łatwo sulfonować. Frakcje wrzące powyżej 200° mają ciężar właściwy wyższy od 1,0, te same frakcje z destylacji asfaltów naturalnych, paków z węgla brunatnego i z kwasów tłuszczowych mają ciężar właściwy niższy od 1,0, są trudniej rozpuszczalne w spirytusie i nie całkowicie poddają się sulfonowaniu.

Destylaty do 360° z asfaltów są ciekłe, brunatnego lub czerwono-brunatnego koloru; z paków węglowych mają konsystencję gęstą lub ciekłą z wydzielającymi się kryształkami, a zabarwienie czerwonożółte.

5) Pak węglowy można wykryć w mieszaninie zapomocą próby antrachinonowej.

1 g frakcji wrzącej powyżej 300° rozpuścić w 45 cm³ lodowatego kwasu octowego w kolbce, połączonej ze zwrotną chłodnicą i ogrzewać do wrzenia w ciągu 2 godzin. Przez cały czas dodawać kroplami roztworu 15 g kwasu chromowego w 10 cm³ kwasu octowego lodowatego i 10 cm³ wody. Następnie gotować dalej 2 godziny, poczem pozostawić ciecz na 12 godzin. Po upływie tego czasu rozcieńczyć 400 cm³ zimnej wody i pozostawić na 3 godziny. Następnie odsączyć

wytrącony antrachinon, przemyć najpierw czystą wodą, potem słabo zalkalizowaną wodą gorącą i ponownie czystą gorącą wodą. Wysuszony w 100° i przekrystalizowany z kwasu octowego lodowatego topnieje w $285 \div 286^{\circ}$. Antrachinon można utożsamić zapomocą reakcji Liebermanna: po gotowaniu osadu z pyłkiem cynkowym i niewielką ilością ługu powstaje czerwone zabarwienie, a po przesączeniu cieczy stopniowe odbarwienie na powietrzu. Gdy zawartość paku węglowego w mieszaninie jest niewielka, to należy do utleniania brać większą ilość destylatu i środka utleniającego.

Wykrywanie asfaltów naturalnych i naftowych w obecności paku węglowego. 10 g próbki zadać 4 cm³ stężonego kwasu siarkowego i ogrzewać, stale mieszając, w łaźni olejowej do 180° , aż zniknie zapach dwutlenku siarki. Po ostudzeniu dodać do masy 40 g węgla odbarwiającego (lub ziemi fulleroskiej i t. p.), sproszkować i ekstrahować eterem naftowym (30/50⁰). Po odpędzeniu eteru pozostaje olej w ilościach: z paku węglowego $0,1 \div 0,21\%$, z asfaltów naturalnych $0,6 \div 11\%$ (przeważnie $3 \div 5\%$), z paków ponaftowych $5,7 \div 36\%$ (przeważnie $15 \div 30\%$).

Pak z węgla brunatnego nie zawiera wolnego węgla, daje bardzo wyraźną reakcję — Graefego na fenole oraz Nellensteyna i J. C. M. Sauerbiera z odczynnikami Millona. W niektórych produktach, jak np. w sztucznych asfaltach, fenole bywają zobojętnione wapnem, wtedy należy produkt badany potraktować wpierw eterowym roztworem kwasu solnego, a następnie badać na fenole.

Pak z węgla brunatnego cechuje znaczna zawartość siarki; wykryć ją można, ogrzewając parę gramów paku do $200 \div 205^{\circ}$ w ciągu 5 minut. Nad powierzchnią umieścić papierek zwilżony octanem ołowiaowym — wydzielający się siarkowodor czerni papierek. Pak z węgla brunatnego i asfalty naturalne dają wynik dodatni, pak ponaftowy daje wynik ujemny reakcji.

Wyciąg acetonowy z paków z węgla kamiennego lub brunatnego jest ciemno zabarwiony, a z paków ponaftowych i asfaltu naturalnego słabo żółty. Po odpędzeniu acetonu pozostałość daje wynik dodatni reakcji Graefego, wyciąg z asfaltów naturalnych daje wynik ujemny.

Asfalty i paki ponaftowe. Odróżnienie tych produktów, szczególnie w mieszaninach, nastęrcza duże trudności, gdyż paki ponaftowe zawierają substancje asfaltowe, niektóre zaś gatunki, jak np. meksykańskie, zawierają tych substancyj tak dużo, że są zbliżone do asfaltów naturalnych. Od reszty paków odróżnianie jest łatwe na podstawie danych przytoczonych przy ich opisie.

Odróżnianie asfaltu od paku ponaftowego jest oparte na ilościowych oznaczeniach: siarki, popiołu, ew. parafiny, kwasowości badanego bi-

tumu, kwasowości destylatu, oraz zawartości substancji oleistych w/g Marcussona i Eickmanna (por. Holde. Kohlenwasserstofföle und Fette).

Asfalt w olejach mineralnych lub w roztworach można wykryć: a) strącając czterdziestokrotną ilością t. zw. «normalnej» benzyny (nie zawierającej węglowodorów aromatycznych) — osad wytrąca się po upływie 24 godzin, po przesączeniu i przemyciu benzyną osad rozpuszcza się łatwo w benzenie (o ile nie był dawno strącony). Pozostałość po odpędzeniu benzenu jest brunatnoczarna o powierzchni błyszczącej i nie topi się na łaźni wodnej.

Ze smarów z węgla brunatnego mogą się strącać również asfalty różniące się od naftowych znaczną rozpuszczalnością w spirytusie.

b) 1 cm³ oleju rozpuścić w 26 cm³ eteru etylowego i 14 cm³ 97,5%-go (% obj.) spirytusu i pozostawić na 24 godziny. Oprócz «twardego» asfaltu, strącanego zapomocą normalnej benzyny, opadnie «miękki», zawierający wysokotopliwe węglowodory, żywice asfaltowe i i. Masa po odpędzeniu rozpuszczalników topi się na łaźni.

Paki ze smoły drzewnej. Skład ich i właściwości zależą od gatunku drzewa i od sposobu prowadzenia destylacji smoły.

Paki te różnią się od innych gatunków tem, że trudno rozpuszczają się w zimnym czterochlorku węgla, są natomiast prawie całkowicie rozpuszczalne w acetonie i siarczku węgla oraz częściowo w lekkiej benzynie.

Rozpuszczalna w spirytusie część paku ze smoły drzewnej, podobnie jak i z paku węglowego, po odparowaniu spirytusu ma ciężar właściwy większy od 1,0.

Paki drzewne, poddane destylacji, tworzą warstewkę wodną o kwaśnym odczynie (pary paku ogrzanego mocno w probówce zmieniają barwę niebieskiego papierka lakmusowego). Ciężar właściwy, zależnie od pochodzenia paku, w 25° wynosi od 1,1 do 1,3.

Paki te nie zawierają siarki, parafiny, naftalenu i antracenu. Substancji ulegających zmydleniu zawierają 45% lub więcej; dają reakcję na kalafonję oraz na fenole. W temperaturze około 100° dają się łatwo sulfonować.

Pak stearynowy (tłuszczowy) pozostałość po destylacji kwasów tłuszczowych. Paki te zawierają nieco tłuszczów i dlatego dają reakcję na glicerynę; po ogrzaniu z kwaśnym siarczanem potasowym wydziela się akroleina o charakterystycznym zapachu (por. akroleina). Zarówno pak jak i destylat z niego posiadają dość dużą kwasowość, liczba zmydlenia paku jest również dość duża. Destylacja paku z parą wodną daje produkty zawierające jeszcze więcej kwasów niż w bezpośrednim destylacie. Asfalty naturalne dają również kwasy, które należy

wyodrębnić z destylatu i stwierdzić ich konsystencję — są one kruche i nie rozpuszczają się w eterze naftowym, co odróżnia je od kwasów wydestylowanych z paku tłuszczowego.

Te ostatnie paki zawierają zwykle ślady miedzi z przyrządów destylacyjnych, paki naftowe i asfalty nie zawierają jej.

Wykrywanie asfaltu i paku ponaftowego w obecności paku stearynowego. Rozpuścić, ogrzewając, 5 g paku w 12 cm³ benzenu, oziębić, dodać 15 cm³ spirytusowego 0,5 n-wodorotlenku potasowego, chwilę skłócić i prędko rozcieńczyć 100 cm³ 96%-go spirytusu. Po krótkim odstaniu zlać roztwór, a pozostałość w kolbie przemyć niewielką ilością spirytusu. Resztki spirytusu usunąć z kolby przez ogrzanie na łaźni wodnej, przytem jednocześnie należy ssać powietrze pompką przez rurkę dochodzącą prawie do dna kolby; następnie wysuszyć w 105°. Do pozostałości dodać niewielką ilość stałego chlorku wapniowego i rozpuścić na gorąco w eterze (kolbę połączyć ze zwrotną chłodnicą). Po ostygnięciu i odstaniu przesączyć roztwór przez fałdowany sączek do probówki o średnicy 3,5 cm. Do przesączu dodać 10 cm³ roztworu bromku rtęciowego (0,4 g HgBr₂ w 20 cm³ odwodnionego eteru) i pozostawić w zamkniętym naczyniu na noc. Otrzymany osad odsączyć, przemyć eterem i rozpuścić na sączku w gorącym benzenie, część Hg₂Br₂ pozostanie na sączku. W razie obecności znacznych ilości paku ponaftowego lub asfaltu naturalnego roztwór benzenowy będzie zabarwiony na ciemno. Produkty te zawierają związki siarkowe, które tworzą z bromkiem rtęciowym połączenia rozpuszczalne w benzenie. Paki stearynowe nie dają takich związków.

Odróżnianie paku stearynowego od paku lanolinowego (pozostałości po destylacji tłuszczu z wełny). 10 g paku gotować 30 minut z 50 cm³ spirytusowego 0,5 n-wodorotlenku potasowego w kolbie ze zwrotną chłodnicą. Nad powierzchnią paku, po ostygnięciu cieczy, powstaje krystaliczny osad świadczący o obecności paku lanolinowego. Osad ten należy zebrać, zadać kwasem solnym, wydzielają się ciemno zabarwione kwasy tłuszczowe. Po rozpuszczeniu w gorącym spirytusie, odbarwieniu węglem kostnym i przekrystalizowaniu otrzymuje się białe kwasy o temp. topnienia 80 ÷ 82,5°. Natomiast pak stearynowy nie tworzy z ługiem trudno rozpuszczalnego w wodzie i w spirytusie osadu.

ALKOHOLE.

Alkohole są to ciecze lub ciała stałe o różnorodnych właściwościach fizycznych i chemicznych. Wiele alkoholów posiada charakterystyczne zapachy. Alkohole nie reagują z rozcieńczonymi zasadami i kwasami (odróżnienie od estrów i acetalów). Sód metaliczny reaguje gwałtownie z pierwszorzędnymi alkoholami (wysuszonymi dobrze nad

bezwodnym siarczanem sodowym), alkohole drugorzędne reagują bardzo powoli, a trzeciorzędne — słabo.

Najbardziej ogólnym sposobem stwierdzenia obecności alkoholu (grupy OH) jest otrzymywanie zeń estrów.

1) Powstawanie estrów kwasu octowego. Najprostsza próba polega na ogrzaniu substancji z lodowatym kwasem octowym i stężonym kwasem siarkowym (należy unikać powstawania SO_2). Po wylaniu oziębionej cieczy do wody daje się wyczuć wyraźny zapach estru. Lepsze wyniki daje acetylowanie zapomocą bezwodnika kwasu octowego. Otrzymany ester można wyodrębnić i oznaczyć ilość kwasu octowego wprowadzoną do cząsteczki. Wobec tego, że w tych warunkach reagują również i inne związki, bywa nieraz rzeczą wskazaną wyodrębnienie estru, zmydlenie jego i otrzymanie niezmięnionej pierwotnej substancji, co świadczyłoby, że był to alkohol. Badaną próbkę ogrzać z 5 ÷ 10-krotną ilością bezwodnika w kolbce ze zwrotną chłodnicą. Substancje, ulegające łatwo rozkładowi, ogrzewać do $40 \div 50^\circ$, a w razie gwałtownej reakcji rozcieńczyć eterem, benzenem i t.p. Przed dodaniem bezwodnika można dodać świeżo stopionego octanu sodowego. Dalsze wyodrębnianie estru zależy od jego właściwości, zwykle wystarcza rozcieńczenie wodą i rozdzielanie warstw, przekrystalizowanie osadu, albo wyklócenie z chloroformem, benzenem i i., lub wysoleenie. Również destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem pozwala nieraz oczyścić ester.

2) Estry kwasu benzoowego trudno rozpuszczalne, o charakterystycznych zapachach, powstają po ogrzaniu alkoholu z kwasem benzoowym i siarkowym. Mając na celu wyodrębnienie estru należy próbkę badaną zadać nadmiarem 10%-go ługu i chlorku benzoylu. Mieszaninę skłócać 10 ÷ 15 minut, uważając, aby temperatura nie przekroczyła 25° . Benzoesany przeważnie dają się przekrystalizować z odpowiedniego rozpuszczalnika.

Aby przekonać się, że związek powstający podczas reakcji jest rzeczywiście estrem, można wyodrębnić go i stwierdzić w nim obecność użytego do estryfikacji kwasu; lub też zobojętnić nadmiar kwasu i stwierdzić, że na zmydlenie estru zużywa się pewną ilość ługu. W tym celu całkowity produkt reakcji, jeżeli nie można wydzielić estru, lub też oddzieloną warstewkę cieczy nierozpuszczalnej w wodzie, albo odsączone kryształy, zobojętnia się ostrożnie ługiem wobec fenoloftaleiny, gotuje z odmierzoną nadmiarem spirytusowego 0,5 n-KOH i oznacza pozostały nadmiar ługu, mianując go 0,5 n-HCl. Z różnicy oblicza się, ile ługu poszło na zmydlenie estru. Gdy ilość ta jest stosunkowo znaczna w porównaniu z możliwymi błędami doświadczenia (które mogą wynosić parę dziesiątych cm^3 0,5 n-HCl), to obecność estru jest stwierdzona. Ilość substancji badanej winna wynosić około grama lub więcej, gdy

zawartość estru była mała. Rzecz prosta, że badana próbka przed wykonaniem estryfikacji nie powinna była zawierać estrów.

Gdy możemy otrzymać ilość estru, wystarczającą do wyodrębnienia i oczyszczenia, wtedy oznaczenie liczby zmydlenia jego może umożliwić utożsamienie alkoholu (liczbą zmydlenia estru nazywa się ilość mg KOH, którą należy zużyć na zmydlenie 1 g estru).

3) Ogrzewanie alkoholów pierwszo- i drugorzędnych z nadmiarem bezwodnika kwasu ftalowego prowadzi do powstawania kwaśnych estrów, alkohole trzeciorzędne nie reagują z nim. W celu wykonania tej reakcji ogrzewa się do 130° 1 cz. alkoholu z $1 \div 2$ cz. bezwodnika kwasu ftalowego w ciągu $3 \div 4$ godzin, dodając jako katalizatora nieco KCN. Można również gotować parę godzin próbkę z równą ilością bezwodnika i takąż objętością benzenu.

Alkohole pierwszorzędne reagują już w temperaturze 80° , zaś drugorzędne w $120 \div 130^{\circ}$. Gdyby mieszanina wrzała w temperaturze niższej od 130° , ogrzewać ją należy w zatopionej rurze. Niektóre estry, ogrzane tak mocno, mogą częściowo przereagować również z bezwodnikiem.

Produkt reakcji należy wyklócić z 2n-roztworem sody, kwaśny ester rozpuści się i przejdzie do warstwy wodnej. Przez wyklócenie tej warstwy z eterem można usunąć domieszki obojętne.

W celu stwierdzenia obecności alkoholu w próbce można część alkalicznego roztworu zakwasić, wydzieli się wówczas kwas ftalowy i otrzymane estry. Aby przekonać się, czy w pozostałości tej estry są rzeczywiście obecne, należy oznaczyć jej temperaturę topnienia. Gdyby ich nie było, to substancja stopiłaby się w temperaturze właściwej dla czystego kwasu ftalowego. Następnie produkt, zawierający ester kwasu ftalowego, można zmydląć 20%-ym ługiem, gotując w ciągu $1 \div 2$ godzin w kolbce ze zwrotną chłodnicą, poczem można odpędzić alkohole bezpośrednio lub z parą wodną, albo wyklócić z eterem.

Czasami można estry wyodrębnić zapomocą krystalizacji z roztworu w lekkiej benzynie.

O ile produkt dany oprócz alkoholów zawiera inne niskowrzące składniki, można je bezpośrednio po estryfikacji odpędzić i w ten sposób oddzielić od zestryfikowanych alkoholów.

4) Alkohole reagują ze związkami o ogólnym wzorze: RMgX , np. z jodkiem metylomagnezowym, wydziela się przytem CH_4 . Reakcja ta nie jest jednak właściwa dla alkoholów, zachodzi bowiem z wodą i z ciałami zawierającymi grupę OH o innym charakterze, grupę NH_2 lub SH . (Czugajew i Cerevitinow).

5) Barwne reakcje alkoholów otrzymujemy, ogrzewając je z kwasem dwaazobenzenosulfonowym, występują czerwone zabarwienia różnej intensywności. Jako odczynnik służy mieszanina przyrządzona przez stopniowe dodawanie 50 cm^3 0,7%-go roztworu azotynu

sodowego do oziębionego roztworu 1 g kwasu sulfanilowego w 175 cm³ wody i 21 cm³ kwasu solnego o c. wł. 1,19. Do odczynnika dodaje się alkoholu (badaną substancję), alkaliczuje ługiem sodowym i ogrzewa w ciągu kilku minut.

6) Obecność alkoholów można wykryć zapomocą działania chlorku p-nitrobenzoylu:

a) sposób, nadający się głównie do wykrywania małych ilości alkoholów metylowego i etylowego. Rozpuścić około 0,1 cm³ badanej próbki w 5 ÷ 10 cm³ wody, dodać 0,5 g chlorku p-nitrobenzoylu i około 2 ÷ 3 cm³ eteru nie zawierającego alkoholu, następnie zadać ługiem do alkalicznego odczynu i skłócać mocno w ciągu 2 ÷ 3 minut, poczem oddzielić dolną warstwę. W razie niedostatecznej ilości alkoholu strąci się biały osad bezwodnika kwasu p-nitrobenzoesowego topniejący w 194°.

Po odparowaniu eteru pozostaje ester kwasu p-nitrobenzoesowego w postaci kryształów, które można przekrystalizować z eteru naftowego.

b) Sposób ogólniejszy, nadający się do wykrywania wyżej wrzących alkoholów. Ogrzać w kolbce ze zwrotną chłodnicą w ciągu pół godziny, nie wyżej jak do 140°, niedużą ilość badanej na alkohol próbki z chlorkiem p-nitrobenzoylu. Następnie zadać czystym eterem i wyklócić w celu usunięcia nadmiaru odczynnika z bardzo rozcieńczonym amonjakiem (tworzy się amina kwasu). Po oddzieleniu warstwy eterowej i odpędzeniu z niej eteru, wygotować pozostałość parokrotnie starannie z eterem naftowym, przytem amina kwasu p-nitrobenzoesowego pozostanie nierozpuszczona. Eter naftowy odpędzić, pozostałość składać się będzie z czystych estrów.

Przytem wykonaniu reakcji nie zachodzi konieczność odwodniania alkoholu. Niższe alkohole można wysolic z roztworu wodnego potażem i zbadać warstewkę wydzielonego alkoholu, biorąc do reakcji około 0,3 ÷ 0,5 cm³.

7) Niedużą ilość substancji lub kroplę badanego roztworu zadać 10 kroplami bezwodnika octowego oraz szczyptą odwodnionego octanu sodowego i ogrzewać nad mikropalnikiem w ciągu 10 minut. Reakcję tę najlepiej wykonać w kolbce, posiadającej wąskie zaostrome dno i połączonej z doszlifowaną chłodnicą zwrotną (długości 17 cm). Po skończonem ogrzewaniu wlać przez chłodnicę nieco wody i ogrzewać w dalszym ciągu (10 minut) w celu przemiany bezwodnika na kwas octowy. Następnie do cieczy w kolbce dodać kilka kropeł roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, zalkalizować ługiem sodowym (wobec lakmusu) i ogrzewać w ciągu 3 ÷ 5 minut z chłodnicą zwrotną. Ciecz zakwasić kwasem solnym, zadać kroplą chlorku żelazowego i (kroplami) stężonym kwasem solnym.

W obecności alkoholów w badanej próbce początkowe czerwone zabarwienie cieczy przechodzi w fioletowe, w nieobecności zaś

ich kwas solny odbarwia ciecz. Zabarwienie fioletowe występuje jedynie przy określonej kwasowości cieczy, co wymaga dodania odpowiedniej ilości kwasu solnego do roztworu zawierającego octan sodowy.

Odczynniki: 1) 5%-wy roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy, 2) 4n-NaOH, 3) 2n-HCl, 4) stężony HCl.

Reakcja powyższa pozwala na wykrycie np.: 40 γ alkoholu etylowego, 20 γ propylowego, 20 γ sacharozy, 50 γ cykloheksanolu, 60 γ kwasu cytrynowego, 25 γ mannitu. (O. Frehden i S. J. Vázquez).

8) Pierwszo- i drugorzędne alkohole, w nieobecności estrów i związków posiadających grupę CH_2COCH_3 , można wykryć zapomocą następującej reakcji. Bierze się kroplę badanej substancji (o ile to jest możliwe, roztworu eterowego) do małej probówki, zadaje kroplą siarczku węgla i szczyptą drobno sproszkowanego wodorotlenku sodowego lub potasowego, poczem skłóca się w ciągu 5 minut. Następnie po dodaniu jednej lub dwóch kropeł 1%-go roztworu molibdenianu amonowego oczekuje, aż wodorotlenek sodowy rozpuści się, poczem niezwłocznie zakwasza się ostrożnie 2n- H_2SO_4 i wyklóca z 2 kroplami chloroformu.

W obecności alkoholu występuje fioletowe zabarwienie chloroformu.

Reakcja powyższa pozwala na wykrycie np. 1 mg alkoholu: metylowego, etylowego, propylowego, butylowego, izobutylowego, allylowego; 0,5 mg cykloheksanolu lub alkoholu izoamylowego. (G. Dragendorff, R. Zappert).

Oddzielanie alkoholów od kwasów lub zasad wymaga zobojętnienia tych ostatnich i odpędzenia lub wyekstrahowania alkoholów. W ten sposób oddziela się alkohole od fenolów po uprzednim silnem zalkalizowaniu próbki ługiem.

Od węglowodorów można oddzielić alkohole, korzystając z różnej ich rozpuszczalności w rozmaitych cieczach, np. niższe alkohole rozpuszcza się w roztworze wodnym CaCl_2 , wyższe rozpuszczają się w spirytusie, natomiast węglowodory w roztworze CaCl_2 nie rozpuszczają się zupełnie, a w spirytusie niektóre tylko rozpuszczają się całkowicie.

Wyższe alkohole można oddzielić od węglowodorów przez wyklócanie mieszaniny z 2,5-krotną ilością 25%-go kwasu solnego, który rozpuści większą część alkoholów. Z oddzielonej warstwy kwasu należy usunąć resztki węglowodorów, wyklócając go z wysokowrzącym olejem parafinowym. Kwas solny zobojętnić następnie ługiem, jednocześnie oziębiając ciecz, wydzieli się wówczas warstwa alkoholów, którą suszy się nad CaO i, w razie potrzeby, frakcjonuje.

Można również oddzielić alkohole po acetylowaniu ich bezwodnikiem kwasu octowego, węglowodory wydzielają się wtedy w postaci warstewki.

Alkohole pierwszorzędne. $\text{Alkyl}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Pierwszo- i drugorzędne alkohole można wyodrębnić, jak wyżej, w postaci kwaśnych ftalanów.

1) Reakcja nitrołowa. Próbkę odwodnionego badanego alkoholu zadać czerwonym fosforem w ilości mniej więcej $5 \div 10$ razy mniejszej niż wzięto próbki i stopniowo równą ilością sproszkowanego jodu. Pozostawić na parę godzin, a następnie ogrzewać ze zwrotną chłodnicą w ciągu 2-ch godzin. Produkt reakcji oddestylować, przemyć w rozdzielaczu wodą, do której dodano nieco NaHSO_3 , a następnie wodą zalkalizowaną ługiem. Po wysuszeniu nad CaCl_2 wydestylować otrzymany jodek.

$0,3 \div 1,0$ g jodku wlać do kolbki destylacyjnej, zawierającej dwukrotną ilość Ag_2SO_4 , zmieszanego dokładnie z drobnym piaskiem. Po pewnym czasie odpędzić kilka kropel destylatu i skłócić go z roztworem azotynu potasowego w stężonym ługu potasowym, dodać nieco wody i po kropli rozcieńczonego kwasu siarkowego. O ile badana próbka zawierała alkohol pierwszorzędny, wystąpi wkrótce żółtoczerwone lub ciemnoczerwone zabarwienie roztworu. Dodanie nadmiaru kwasu odbarwia ciecz, ługu — zabarwia ją ponownie. (V. Meyer — Locher).

2) Utleniając ostrożnie alkohole pierwszorzędne, można otrzymać aldehydy, których obecność wykrywa się zapomocą reakcyj przytoczonych dla aldehydów. Utlenianie sposobem G. Denigès przeprowadza się zapomocą Br_2 , KMnO_4 lub PbO_2 .

a) Około 0,1 g alkoholu (ew. rozpuszczonego w 1 cm^3 wody) ogrzać w probówce z 10 cm^3 $0,3 \div 0,6\%$ -ej wody bromowej, wstawiając do wrzącej łaźni. Jednowodorotlenowe alkohole ogrzewa się 5 minut, wielowodorotlenowe — 20 minut, w każdym razie do odbarwienia cieczy.

b) Ogrzać $0,1 \text{ cm}^3$ jednowodorotlenowego alkoholu z 5 cm^3 2% -go roztworu nadmanganianu potasowego do zaczynającego się wrzenia, poczem ostrożnie dodać $0,1 \text{ cm}^3$ stężonego kwasu siarkowego. Po upływie 15 sekund usunąć nadmiar KMnO_4 przez dodanie nasyczonego roztworu kwasu szczawiowego i prędko ostudzić.

W razie obecności alkoholu wielowodorotlenowego ogrzewać do wrzenia najwyżej 10% -wy wodny jego roztwór z dodatkiem $\frac{1}{20}$ objętości H_2SO_4 , następnie dodać jedną czwartą do pół objętości powyższego roztworu KMnO_4 , i skłócić w ciągu minuty, nadmiar KMnO_4 usunąć kwasem szczawiowym.

c) Wodny roztwór alkoholu zadać $\frac{1}{20}$ objętości kwasu siarkowego, oraz $0,1 \div 0,2$ g dwutlenku ołowiu i ogrzać do początku wrzenia. Ciecz pozostawić do opadnięcia PbO_2 i, w razie potrzeby, przesączyć.

Utlenione roztwory a), b) i c) badać na aldehydy zapomocą reakcyj z odczynnikami fuksynowym, lub z fenolem i stężonym kwasem siarkowym i i.

3) Badany roztwór zalkalizować, zadać kwasem p-fenylohydrazynosulfonowym i skłócić, powstaje zabarwienie czerwone, drugo- i trzeciorzędne alkohole dają najwyżej słabe zabarwienie. (Wacker).

4) Pierwszorzędny alkohol ogrzany z wapnem sodowanym przechodzi w sól odpowiedniego kwasu, przyczem wywiązuje się wodór. 1 cz. badanej próbki (około 1 g) stopić i zmieszać na gorąco z taką samą ilością drobno sproszkowanego wodorotlenku potasowego, po ostygnięciu sproszkować i zmieszać starannie z 3 cz. wapna sodowanego. Mieszaninę wsypać do probówki, dać na nią trochę wapna sodowanego i wstawić do drugiej probówki. Tę ostatnią połączyć z biuretą lub pipetą do badania gazów zapomocą rurki szklanej, przechodzącej przez korek. Probówkę wstawić do łaźni powietrznej, obok umieścić termometr i po połączeniu z biuretą zacząć ogrzewać. Ogrzewać do $300 \div 310^\circ$, aż poziom cieczy w biurecie lub pipecie pozostanie bez zmiany. Po odłączeniu i zamknięciu biurety łatwo można stwierdzić obecność wodoru w gazie zapomocą metod analizy ilościowej, należy tylko liczyć się z możliwością domieszki węglowodorów.

Alkohole drugorzędne. Alkyl—CHOH—alkyl.

1) Reakcja pseudonitrowa. Wykonanie reakcji V. Meyera—Lochera jest takie same jak z pierwszorzędnymi alkoholami (p. 1), tylko skłócanie z $\text{KOH} + \text{KNO}_3$ wymaga dłuższego czasu, około minuty. Po zakwaszeniu kwasem siarkowym powstaje niebieskie lub niebieskozielone zabarwienie, nie znikające po zalkalizowaniu. Warstwa wodna odbarwia się po wyklóceniu z chloroformem, pseudonitrol rozpuszcza się w chloroformie, barwiąc go na niebiesko. Pseudonitrole posiadają ostry zapach. Nadmiar alkoholu pierwszorzędnego uniemożliwia wykrycie tą drogą alkoholu drugorzędnego. Trzeciorzędne alkohole powyższej reakcji nie dają.

2) Przez odpowiednie utlenianie alkoholów drugorzędnych otrzymuje się ketony. Utleniać można zapomocą uprzednio przytoczonych reakcyj G. Denigès, poczem stwierdzić obecność ketonu zapomocą podanych przy ketonach reakcyj, np. z nitroprussydkiem sodowym.

3) 1 cm³ badanego alkoholu zadać ostrożnie równą objętością kwasu azotowego o c. wł. 1,35. Po ukończonej reakcji rozcieńczyć wodą, wyklócić z eterem, eter odparować w parowniczce, pozostałość rozpuścić w małej ilości spirytusu i dodać kilka kropel spirytusowego roztworu KOH. Gdy był obecny alkohol drugorzędny, to po pewnym czasie wykrystalizują się żółte kryształy soli nitrozwiązku. Pierwszorzędne alkohole tworzą estry, które nie dają soli, a trzeciorzędne ulegają rozkładowi. (Chance).

Alkohole trzeciorzędne. $(\text{Alkyl})_3\text{—COH}$.

1) Przytoczone wyżej reakcje utleniania nie prowadzą do wykrycia trzeciorzędnych alkoholów.

2) W dymiącym kwasie solnym alkohole początkowo rozpuszczają się, a następnie odrazu występuje zmętnienie wskutek powstania estru. (L. Henry).

3) Zmieszać w zamkniętym naczyniu odwodniony alkohol z suchym bromem i siarczkiem węgla. Na drugi dzień skłócić przez chwilę z wodą i dodać nieco azotanu barowego — powstaje natychmiast obfity osad BaSO_4 . (Hell i Urech).

4) Podczas ogrzewania (nie dłużej jak $2 \div 3$ minuty) alkoholów trzeciorzędnych z zakwaszonym roztworem siarczanu rtęciowego powstaje żółty lub czerwony osad. Nie wszystkie jednak trzeciorzędne alkohole reagują w ten sposób.

Odczynnik: 5 g tlenku rtęciowego rozpuścić w 20 cm³ kwasu siarkowego i 100 cm³ wody. (Denigès).

Jednowodorotlenowe alkohole. Alifatyczne.

Alkohole te posiadają niższe temperatury wrzenia niż wielowodorotlenowe. Do reakcyj barwnych tych alkoholów należy reakcja Bittó. Do badanej cieczy dodać $1 \div 2$ cm³ roztworu 0,1 g fioletu metylowego w 200 cm³ wody oraz nieco roztworu alkalicznego wielosiarczku, poczem skłócić. W obecności alkoholu jednowodorotlenowego powstaje zabarwienie wiśniowe do fioletowoczerwonego i ciecz pozostaje klarowna. W obecności wielowodorotlenowego alkoholu lub fenolu powstaje barwa zielonkawoniebieska, następnie żółta, przyczem wydzielają się kłaczkii czerwono-fioletowe.

Alkohol metylowy (metanol) CH_3OH .

Ciecz o bardzo słabym zapachu i smaku pięknym. Utlenia się do aldehydu mrówkowego, kwasu mrówkowego, a następnie do dwutlenku węgla i wody. Ogrzanie 5%-go roztworu alkoholu metylowego z roztworem dwuchromianu potasowego (5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 30 cm³ rozcieńczonego (1:2) kwasu siarkowego) powoduje utlenienie metanolu do CO_2 , co odróżnia go od alkoholu etylowego, który utlenia się w tych warunkach do kwasu octowego.

Do wykrywania jakościowego służą następujące reakcje:

1) Ogrzać badaną ciecz z kwasem salicylowym i stężonym kwasem siarkowym; w obecności metanolu powstaje charakterystyczny zapach salicylanu metylowego.

2) Utlenić metanol do aldehydu mrówkowego i następnie wykryć ten ostatni (jak niżej).