

1) Oksyceluloza posiada większą niż celuloza zdolność wiązania barwników zasadowych np. błękitu metylenowego, który ją barwi intensywnie na niebiesko.

Włókna wyfarbować w 0,1%-ym roztworze barwnika, ogrzewając do  $90 \div 100^\circ$ . Następnie przemyć gorącą wodą, aż będzie bezbarwna. Czysty błonnik nie zabarwi się.

2) Włókna badane zwilżyć wodą, dodać kroplę oranżu metylenowego i kilka  $\text{cm}^3$  roztworu chlorku sodowego. Hydroceluloza i zwyczajna celuloza pozostają bez zmiany, oksyceluloza barwi się na czerwono.

3) Odczynnik Schiffa barwi oksycelulozę na fioletowoczerwono.

4) Odczynnik Nesslera tworzy na oksycelulozie w ciągu kilku sekund szary osad. Hydroceluloza daje słabą reakcję po dłuższym czasie.

### **Odróżnianie włókien lnu od bawełny.**

1) Najpewniejsze wyniki daje badanie mikroskopowe.

2) Po bardzo starannem usunięciu apretury zapomocą gotowania i mycia z mydłem, wysuszyć włókna i pogrążyć na pół do dwóch minut (zależnie od grubości tkaniny) do stężonego kwasu siarkowego. Następnie zmyć wodą, rozcierając między palcami, położyć do rozcieńczonego amoniaku i wysuszyć. Przy dokładnem usunięciu apretury i mydła, oraz odpowiedniem dobraniu czasu działania kwasu, bawełna rozpuści się w nim i zostanie usunięta podczas przemywania, len mało się zmieni (wykonać próbę ze znaną tkaniną). (Kindt).

3) Wycięty kawałeczek tkaniny pogrążyć na krótko do 10%-go roztworu siarczanu miedziowego, po wyjęciu spłókać pod kranem wodnym. Następnie pogrążyć do roztworu żelazocyjanku potasowego. Włókna lniane zabarwią się na miedzianoczerwono, bawełniane pozostaną niezabarwione. Po wypłókanu i wysuszeniu zadać olejem i oglądać pod mikroskopem, różnica bardzo wyraźna. (A. Herzog).

4) Bieloną tkaninę pozbawić apretury, wysuszyć, napoić olejem bawełnianym i usunąć bibułą nadmiar oleju. Tkanina lniana nabiera wyglądu przeświecającego podobnego do przetłuszczonego papieru, bawełniana nie zmienia się. Na ciemnem tle tkanina lniana będzie ciemniejsza od bawełnianej (porównać ze znanymi próbkami). (Frankenstein i Leykant).

### **Odróżnianie włókien lnu, konopi i juty.**

Odczynnik floroglucynowy (por. celuloza) barwi jutę na kolor mocno czerwony, konopie najwyżej słabo różowo, len pozostaje niezabarwiony. Pewne wyniki daje tylko badanie mikroskopowe.

### **Gumy i śluzu roślinne.**

Różnica pomiędzy gumami a śluzami polega na tem, że pierwsze pod działaniem wody dają masę lepłą, ciągnącą się w postaci nici, śluzu zaś nie ciągną się, lecz bardzo pęcznieją.

Produkty te zawierają zwykle resztki komórek roślinnych, które dają się rozpoznać pod mikroskopem, po uprzednim zabarwieniu ich jodem.

Spirytus w obecności śladów soli lub kwasów strąca osady, które powoli rozpuszczają się w gorącej wodzie i dają trudno sączące się roztwory.

Od ciał białkowych, jak klej zwierzęcy i i., różnią się tem, że nie dają reakcji biuretovej, nie zawierają azotu i przy spalaniu nie dają zapachu palących się włosów.

Gumy i śluzы redukują płyn Fehlinga dopiero po inwersji, za pomocą gotowania ich z kwasem solnym.

#### **Agar-agar.**

Roztwór w gorącej wodzie krzepnie po ostygnięciu i tworzy galaretę.

Reakcje na pentozy dają wynik dodatni. Po spaleniu można wykryć w popiele pod mikroskopem szkielety okrzemek.

#### **Guma arabska.**

W obecności innych substancyj dodać do roztworu obojętnego octanu ołowiawego do całkowitego strącenia osadu. Do przesączu (ew. do roztworu, o ile osad nie powstał) dodać nadmiar zasadowego octanu ołowiawego, który strąca gumę arabską; osad odścisnąć, przemyć i badać na pentozy, wchodzące w skład gumy.

Tanina nie strąca gumy arabskiej. Chlorek żelazowy lub boraks strącają stężałą galaretę. Strącając spirytusem, należy dodać znikomą ilość kwasu solnego — powstaje biały osad.

Guma arabska zawiera fermenty utleniające — oksydazy i peroksydazy, wykryć je można zapomocą reakcji z benzydynam lub wyciągiem z drzewa gwajakowego (por. enzymy).

#### **Odróżnienie gumy arabskiej od senegalskiej i innych.**

Guma senegalska trudniej rozpuszcza się w wodzie od arabskiej, roztwory jej są bardziej galaretowate i śluzowate, z boraksem gęstnieje. Częstki drzewa, pozostałe w gumie arabskiej, są koloru czerwonego, w senegalskiej — szarego.

Guma wiśniowa rozpuszcza się w wodzie niecałkowicie i to po długotrwałem gotowaniu lub traktowaniu wodą o pokojowej temperaturze.

Wodne roztwory gumy arabskiej i senegalskiej, zadane ługiem potasowym i kilkoma kroplami rozcieńczonego roztworu siarczanu miedziowego, dają niebieskawy osad, który w przypadku gumy arabskiej jest bardziej obfity i zbija się w kłaczki, natomiast senegalska daje osad drobny bez kłaczków; po zagotowaniu cieczy nie zachodzi redukcja soli miedziowej.

Dekstryna daje również z KOH i  $\text{CuSO}_4$  niebieskawy osad, który jednak rozpuszcza się po ogrzaniu; po zagotowaniu cieczy zachodzi redukcja i opada osad tlenku miedziawego.

Roztwór ogrzewać długo z rozcieńczonym ługiem potasowym, dekstryna i guma arabska dają zabarwienie bursztynowożółte, sene-galska — najwyżej słabo żółtawe.

#### **Tragant, guma tragantowa.**

Tragant pęcznieje powoli w wodzie, traktowany tysiącokrotną ilością wody daje klarowną, powoli sączącą się ciecz, zawierającą osad komórek i skrobi. Rozpuszczanie zachodzi prędzej po dodaniu amonjaku. Spirytus strąca charakterystyczny kłaczkowaty, włóknisty, brudny osad. Octan ołowiaowy strąca osad, natomiast boraks, chlorek żelazowy i szkło wodne osadów nie strącają. Roztwór wodnika chloralu (60%-wy) rozpuszcza tragant. Wodorotlenek wapniowy strąca osad, który po słabem ogrzaniu twardnieje i żółknie.

Obecność gumy arabskiej w tragancie można stwierdzić na podstawie dodatniego wyniku reakcyj na fermenty utleniające.

Boraks wytrąca z roztworów gumę arabską w postaci galarety.

#### **Śluz karrageenowy.**

Spirytus (i trochę HCl) strąca przeświecające, lepkie kłaczkki. Wodorotlenek barowy strąca osad w postaci dużych kłaczek. Odczynnik Nesslera (por. amonjak) strąca na zimno biały, kłaczkowaty osad. Po rozpuszczeniu tego osadu w rozcieńczonym kwasie siarkowym z dodatkiem kwasu winowego i ogrzaniu roztworu powstaje zmętnienie, a ciecz barwi się na brunatno.

#### **Związki pektynowe.**

Związki pektynowe są to substancje bezpostaciowe, częściowo pęczniące, częściowo rozpuszczalne w wodzie i nierozpuszczalne w spirytusie. Rozpuszczają się w gorącym, stężonym roztworze cukru. Wodorotlenki wapnia i baru strącają osady. Ług już na zimno rozkłada związki pektynowe, wydziela się przytem alkohol metylowy, który można wykryć po oddestylowaniu.

Nierozpuszczone związki pektynowe barwią się od czerwieni rutenowej (roztwór wodny 1:5000 z kroplą rozcieńzonego amonjaku) na kolor fioletowoczerwony.

### **FENOLE.**

Fenole rozpuszczają się łatwo w alkoholu i eterze, w wodzie niektóre rozpuszczają się i, po wyklóceniu z eterem obojętnych lub kwaśnych roztworów, przechodzą do warstwy eterowej. Fenole dają się przesublimować, wiele z nich destyluje bez rozkładu. Pomimo niekiedy obojętnego odczynu posiadają fenole charakter słabych kwasów i, za

nielicznymi wyjątkami, rozpuszczają się w ługu. Z takiego roztworu eter nie wyciąga fenolów wolnych, co jednak ma miejsce w obecności sody lub amonijaku.

Ogólne reakcje: 1) Chlorek żelazowy daje niebieskie, zielone lub fioletowe, rzadziej czerwone zabarwienie. Odczyn badanego roztworu winien być możliwie obojętny, obecność alkaliów przeszkadza reakcji, kwasy wpływają ujemnie. Alkohol, a szczególnie wszelkie substancje, zmniejszające stężenie jonów żelazowych również przeszkadzają. Nadmiar chlorku żelazowego wpływa ujemnie na wynik reakcji.

2) Fenole w alkalicznym roztworze łączą się ze związkami dwuazonowymi i dają intensywnie zabarwione ciecze.

Zmieszać na zimno 4 cz. roztworu kwasu sulfanilowego (roztwór składa się z 1 g kwasu sulfanilowego i 21 cm<sup>3</sup> HCl c. wł. 1,19 w 175 cm<sup>3</sup> wody) z jedną częścią 0,7%-go roztworu azotynu sodowego. Ciecz zakalizować, oziębiając jednocześnie, i dodać alkalicznego roztworu badanego fenolu. Powstają zabarwienia lub osady z odzieniem brunatnym lub czerwonym, te ostatnie często dopiero po zakwaszeniu kwasem solnym.

Alkohole, aldehydy, ketony i ketonokwasy reagują również z dwuazonowymi związkami.

Reakcja powyższa w nieco odmiennym wykonaniu pozwala wykryć znikome ilości fenolów w wodzie. 0,02 g kwasu sulfanilowego i 10 cm<sup>3</sup> kwasu solnego o c. wł. 1,19 rozcieńczyć wodą do 1 litra. Celem dwuazonowania do 100 cm<sup>3</sup> tego roztworu dodać na zimno 10 cm<sup>3</sup> roztworu azotynu sodowego (0,1 g w litrze wody). Bezbarwną o obojętnym odczynie badaną ciecz, o zawartości do 1 mg w litrze fenolu lub naftolu (50 ÷ 100 cm<sup>3</sup>) zadać równą objętością dwuazonowanego odczynnika, zakalizować przez dodanie kroplami 0,1 n-sody, a następnie dodać około 20 cm<sup>3</sup> 10%-go ługu. W obecności fenolów występują zabarwienia czerwone, brunatne i i.

G. s. 1:10000000.

Ług sulfitowy daje w dużych rozcieńczeniach podobną reakcję.

3) W obecności kwasów tworzą fenole z aldehydami zabarwione pochodne dwu- i trójfenylometanu.

Stosuje się 1%-wy roztwór aldehydu mrówkowego w stężonym kwasie siarkowym lub solnym. Na ten roztwór w probówce nalewamy ciecz badaną i w niektórych przypadkach ogrzewamy.

4) Reakcja Eykmanna. Z kwasem azotawym tworzą fenole p-nitroso — pochodne, które w obecności stężonego kwasu siarkowego mogą z nadmiarem fenolu utworzyć barwnik. Do niedużej ilości kwasu siarkowego dodać taką samą objętość roztworu fenolu i kroplami spirytusowego roztworu azotynu etylowego (odczynnik ten otrzymuje się przez dodanie do alkoholu azotynu potasowego i trochę rozcieńczonego kwasu siarkowego, poczem ciecz dekantuje się). Po-

wstaje zabarwiona graniczna warstewka. Tiofen i jego pochodne dają tę samą reakcję.

5) Do 5 g stężonego kwasu siarkowego dodać około 0,3 g azotynu potasowego, mocno oziębic, a następnie dodać badanej próbki, w obecności fenolu powstaje zabarwienie brunatne, przechodzące w zielone i niebieskie. Po ostrożnem zalkalizowaniu cieczy pozostaje zabarwienie niebieskie. (Liebermann).

Zabarwienie zależy od rodzaju fenolu. W razie małych ilości fenolu w roztworze, należy ciecz uprzednio zalkalizować ługiem i roztwór możliwie stężyć, a następnie rozpuścić w małej ilości kwasu siarkowego.

6) Z b r o m e m lub j o d e m tworzą często fenole nierozpuszczalne osady.

**Wykrywanie fenolów w obecności innych związków** wymaga wykonania wszystkich przytoczonych reakcyj. Jednak daleko pewniejsze będą wyniki po wyodrębnieniu fenolu. Uskutecznić to można:

1) Zapomocą odpędzenia z kwaśnego roztworu lotnych fenolów, co pozwala na oddzielenie od substancyj nielotnych.

2) Od obojętnych lecz lotnych ciał oddziela się fenole, destylując pierwsze z mocno zalkalizowanego roztworu. Fenole, z małemi wyjątkami, pozostają w cieczy, z której można je po zakwaszeniu albo wydestylować, albo wyekstrahować eterem.

Niektóre fenole w alkalicznym roztworze ulegają daleko idącym zmianom i utlenieniu np. pirogallol.

3) Od kwasów można oddzielać fenole po zalkalizowaniu cieczy, zapomocą węglanu sodowego, przez wyklócenie z eterem.

4) Niektóre obojętne związki można usunąć, wyklócając z eterem mocno zalkalizowaną ługiem ciecz. Floroglucyna, karwakrol i tymol z alkalicznego roztworu przechodzą również do eteru.

5) Od obojętnych związków można oddzielić fenole przez wyklócenie z 2 ÷ 5%-ym ługiem nasyconym chlorkiem sodowym, celem łatwiejszego oddzielenia warstwy oleistej. W razie potrzeby można ogrzewać podczas odstawiania do 50°. Fenole przejdą do warstwy ługu.

## Fenole jednowodorotlenowe.

### Fenol $C_6H_5OH$ .

1) Nadmiar wody bromowej strąca z roztworów rozcieńczonych (G. s. 1:50000) żółty lub pomarańczowy osad trójbromofenolu. Niektóre inne związki, jak kwas salicylowy i i., dają taki sam osad.

2) Z chlorkiem żelazowym powstaje niebieskofioletowe zabarwienie, czułość reakcji 1:1000; dodanie kwasu, alkoholu, nadmiaru odczynnika przeszkadza reakcji. Po dodaniu kropli kwasu mlekowego

zabarwienie to znika, a występuje zielonkawożółte, jakie daje kwas ten z  $\text{FeCl}_3$ .

3) Formalina i kwas siarkowy (jak wyżej) dają zabarwienie czerwone.

4) Reakcja Eykmanna (jak wyżej) — żółtoczerwony pierścień. Czułość 1:2000000.

5) Małe ilości fenolu w wodzie (0,01 mg w litrze) można wykryć zapomocą odczynnika Folina i Denisa.

Badaną wodę zalkalizować nadmiarem ługu, odparować do małej objętości. Pozostałość zakwasić kwasem cytrynowym i destylować. Destylat z wymienionym odczynnikiem daje niebieskie zabarwienie. (Bach).

Przyrządzanie odczynnika: 38  $\text{cm}^3$  wody, 5 g wolframanu sodowego, 0,75 g bezwodnika molibdenowego ( $\text{MoO}_3$ ) i 2,5  $\text{cm}^3$  stężonego kwasu ortofosforowego gotować ze zwrotną chłodnicą w ciągu 2 godzin. Po ostygnięciu rozcieńczyć wodą do 50  $\text{cm}^3$ .

6) Z odczynnikiem Millona daje ciemnoczerwone zabarwienie (por. Smoły z węgli brunatnych).

**W obecności innych związków fenol** wykrywa się w destylacie zapomocą przytoczonych reakcyj. Tylko krezole dają analogiczne reakcje. Od krezolów można oddzielić fenol zapomocą bardzo dokładnej frakcjonowanej destylacji. Poza tem bywa stosowana reakcja Arnolda i Wernera. Do 10  $\text{cm}^3$  wodnego roztworu dodać 10  $\text{cm}^3$  ługu sodowego, 10  $\text{cm}^3$  spirytusu i kroplę aniliny, poczem, skłócając wciąż, dodać 5÷6 kropel wody utlenionej, a następnie 12 kropel podchlorynu sodowego. Fenol daje zabarwienie czerwone, przechodzące w żółte, o- i m-krezole dają zabarwienie fioletowe i następnie zielone, p-krezol — purpurowe, prędko znikające.

### **Krezole** $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ .

O ile krezole występują w mieszaninie, to wartość jej zależy od zawartości m-krezolu. Temperatura wrzenia: mieszaniny 185÷205°, technicznego m-krezolu 199÷204°.

**m-Krezol, wykrywanie w/g Raschiga.** Przeprowadzając nitrowanie kwasów sulfonowych w/g podanego niżej przepisu, otrzymuje się trójnitro-pochodną meta związku, p- i o-krezole zostają utlenione na kwas szczawiowy. Do 10 g krezolu w erlenmiejerce dodać 15  $\text{cm}^3$  stężonego kwasu siarkowego i ogrzewać godzinę w łaźni wodnej. Ciecz zlać do litrowej kolby z możliwie szeroką szyjką, oziębić i dodać odrazu 90  $\text{cm}^3$  kwasu azotowego o c. wł. 1,38. Skłócać do całkowitego zmieszania cieczy i postawić kolbę prędko pod okap lub za okno. Reakcja zachodzi gwałtownie, pozostawić na 10 minut, wylać zawartość kolby do 40  $\text{cm}^3$  wody w parownicze i spłókać pozostałość 40  $\text{cm}^3$  wody. Po jakimś czasie wydzielają się kryształy trójnitro-m-krezolu. Otrzymany produkt, przekrystalizowany z wody, topnieje w temperaturze 105÷106°.

**o-Krezol.** Mieszaninę krezolów stopić z ługiem potasowym. Stop rozpuścić w wodzie, słabo zakwasić kwasem siarkowym, zobojętnić sodą i wyklócić parokrotnie z eterem w celu usunięcia nieutlenionych krezolów i fenolu. Pozostałość zakwasić (kwasem fosforowym) i wydestylować otrzymany kwas salicylowy, który wykrywa się, jak niżej (por. Kwas salicylowy).

**p-Krezol.** Ogrzewać próbkę z równą objętością stężonego kwasu siarkowego w łaźni wodnej w ciągu godziny. Ciecz rozcieńczyć nieco wodą, zobojętnić i stężyć o tyle, aby jednak nie wydzieliły się kryształy soli. Następnie zlać do kolby, zadać nasyconą wodą barytową, przesączyć i pozostawić na 12 godzin w zamkniętej kolbie — wypada trudno rozpuszczalna sól barowa kwasu p-krezolo-m-sulfonowego.

**Rozróżnianie fenolów zapomocą otrzymywania estrów kwasu benzoowego.**

Frację fenolową badanego produktu wrzącą od  $180 \div 185^{\circ}$  (ew. po zakwaszeniu) w ilości  $1 \text{ cm}^3$  (lub odpowiednio do zawartości fenolów więcej) zadać  $10 \text{ cm}^3$  wody i  $1 \text{ cm}^3$  chlorku benzoylu, zalkalizować stężonym ługiem i niedługo słabo ogrzewać, jednocześnie skłócając. Po ostygnięciu odsączyć bezbarwne kryształy, przemyć je wodą, osuszyć na talerzu, przekrystalizować i oznaczyć temperaturę topnienia. Dla benzoesanu fenylu wynosi ona  $68 \div 69^{\circ}$ .

Celem otrzymania benzoesanów wyższych fenolów bierze się odpowiednio wyżej wrzące frakcje. Benzoesan o-krezylu jest cieczą wrzącą w  $307 \div 308^{\circ}$ , benzoesan p-krezylu topnieje w  $71^{\circ}$ , benzoesan m-krezylu w  $54^{\circ}$ , benzoesan 1,3,2-ksylenylu wrze w  $315 \div 320^{\circ}$ , a benzoesan 1,2,4-ksylenylu w  $320 \div 325^{\circ}$ .

**Tymol**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{CH}_3$ .

Tymol posiada charakterystyczny zapach.

1) Rozpuścić odrobinę tymolu w gorącym ługu potasowym, dodać kilka kropel chloroformu i skłócić — powstaje zabarwienie fioletowe.

2) Rozpuścić trochę tymolu w  $1 \text{ cm}^3$  lodowatego kwasu octowego, dać 6 kropel stężonego kwasu siarkowego i kroplę kwasu azotowego — powstaje zabarwienie niebieskozielone.

3) Do roztworu w ługu potasowym dodać jodu w jodku potasowym do słabo żółtego zabarwienia i słabo ogrzać — powstaje czerwone zabarwienie, a następnie osad. (van Itallie).

**Naftole** ( $\alpha$ - i  $\beta$ -)  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ .

Naftole rozpuszczają się w ługu,  $\text{CO}_2$  wytrąca je z tego roztworu. Z mieszaniny obydwu naftoli wyługowuje się czterochlorkiem węgla przeważnie  $\alpha$ -naftol. Różnice pomiędzy nimi są następujące:

1) Alkoholowy roztwór (1:5)  $\alpha$ -naftolu daje z chlorkiem żelazo-

wym słabo fioletowe zabarwienie,  $\beta$ -naftolu — zielonkawe. Zabarwienia stopniowo znikają.

2) Ług daje z  $\beta$ -naftolem fioletową fluorescencję.

3) Zalkalizowany ługiem roztwór jodu w jodku potasowym daje z  $\alpha$ -naftolem zabarwienie fioletowe, z  $\beta$ -naftolem — ciecz bezbarwną. Podobna reakcja zachodzi z wapnem bielącym — fioletowe zabarwienie z  $\alpha$ -naftolem i żółte z  $\beta$ -naftolem.

4) Trochę spirytusowego naftolu zmieszać z taką ilością bardzo rozcieńczonego (około 0,1%-go) roztworu cukru i dodać ostrożnie stężonego kwasu siarkowego. W razie obecności  $\alpha$ -naftolu powstaje fioletowa warstewka, a po skłóceniu także zabarwienie cieczy;  $\beta$ -naftol tej reakcji nie daje.

5)  $\beta$ -Naftol wyługować eterem naftowym, odparować eter, pozostałość zadać kroplą 1%-go roztworu urotropiny w stężonym kwasie siarkowym. W obecności śladów  $\beta$ -naftolu powstaje zielone zabarwienie, które znika po pewnym czasie albo po rozcieńczeniu wodą.

6) Do 2 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu naftolu dodać 2 cm<sup>3</sup> nasyconego kwaśnego węglanu sodowego, następnie 0,5 cm<sup>3</sup> 10%-go cyjanku potasowego i 1 cm<sup>3</sup> 1%-go siarczanu miedziowego. W obecności 1 mg  $\alpha$ -naftolu powstaje zabarwienie czerwono-fioletowe;  $\beta$ -naftol daje zabarwienie żółtawe z zieloną fluorescencją.

### Fenole dwuwodorotlenowe $C_6H_4(OH)_2$ .

#### Pirokatechina (1,2-dwuhydroksybenzen).

1) Chlorek żelazowy z pirokatechiną daje zabarwienie zielone, przechodzące po dodaniu kwaśnego węglanu sodowego w mocno czerwone.

2) Octan ołowiaowy w obojętnym roztworze daje osad tylko z pirokatechiną.

3) Roztwór molibdenianu amonowego z pirokatechiną daje czerwono-brunatne zabarwienie.

4) Roztwór kwasu fosforowomolibdenowego daje z pirokatechiną trwałe zielone zabarwienie.

5) Pirokatechina daje z amonjakiem roztworem chlorku wapniowego biały trudno rozpuszczalny w wodzie osad. Po zetknięciu z powietrzem osad staje się zielony i następnie czarny.

#### Rezorcyna (1,3-dwuhydroksybenzen).

1) Chlorek żelazowy z rezorcyną daje zabarwienie ciemno niebieskofioletowe, znikające po dodaniu kwaśnego węglanu.

2) Woda bromowa tworzy osad tylko z rezorcyną.

3) Reakcja Guareschiego Lustgartena na fenole daje czer-

wone zabarwienie tylko z rezorcyną. Ogrzewa się w łaźni badany wodny roztwór z rozcieńczonym ługiem potasowym i dodaje kilka kropel chloroformu.

4) 0,1 g rezorcyny ogrzać ostrożnie z 0,2 g kwasu winowego i 20 kroplami kwasu siarkowego — powstaje zabarwienie ciemnoczerwone.

5) Próbkę ogrzać do 250° z nadmiarem bezwodnika kwasu ftalowego i rozpuścić w ługu, ślady rezorcyny dają zieloną fluorescencję (pirogallol da roztwór niebieski, floroglucyna — czerwony).

#### **Hydrochinon (1,4-dwuhydroksybenzen).**

1) Chlorek żelazowy daje z hydrochinonem w rozcieńczonych roztworach przemijające niebieskozielone zabarwienie, następnie dodany — brunatne oraz zmętnienie; występuje zapach chinonu.

2) Octan ołowiaowy strąca hydrochinon w roztworze amonjalkalnym.

3) Roztwór kwasu fosforowomolibdenowego daje z hydrochinonem zabarwienie zielone, przechodzące w niebieskie.

4) Hydrochinon ogrzać ze stężonym kwasem siarkowym, oziębic, wlać do rozcieńczonego roztworu sody — powstaje żółta ciecz z fioletową fluorescencją, która po dodaniu ługu przechodzi w niebieską.

5) Rozetrzeć próbkę ze słabo zwilżonym węglanem potasowym, powstaje niebieskie po kilku minutach ciemniejące zabarwienie. Powierzchnia masy otrzymuje zielony metaliczny połysk.

#### **Trójwodorotlenowe fenole $C_6H_3(OH)_3$ .**

##### **Pirogallol (1, 2, 3-trójhdroksybenzen).**

1) Octan ołowiaowy i zasadowy octan ołowiaowy tworzą białe osady; osad otrzymany z octanem zasadowym brunatnieje.

2) Siarczan żelazawy nieutleniony daje białe zmętnienie, częściowo utleniony — niebieskie zabarwienie, przechodzące prędko w brunatnoczerwone, a po zalkalizowaniu niebieskie.

3) Chlorek żelazowy daje przemijające niebieskie zabarwienie, które przechodzi w czerwone, a po dodaniu węglanu wapniowego występuje ponownie niebieskie.

4) Molibdenian amonowy daje ciemne czerwono-brunatne zabarwienie.

5) Roztwór pirogallolu w 1 cm<sup>3</sup> spirytusu zadać amonjakiem i jodem, powstaje czarnobrunatne zabarwienie, a przy większej ilości jodu czarne.

6) Roztwór jodu w jodku potasowym zadany ługiem daje przemijające zabarwienie niebieskie do czerwono-fioletowego.

7) Bardzo małą ilość próbki rozpuścić w 1 cm<sup>3</sup> kwasu octowego, dodać kilka kropel formaliny i 1÷2 krople kwasu solnego. Po ogrzaniu występuje różowe lub czerwone zabarwienie. (C. Glücksmann).

**Floroglucyna (1, 3, 5-trójhidroksybenzen).**

1) Zasadowy octan ołowiawy (lecz nie octan ołowiawy) daje osad.

2) Wodny roztwór floroglucyny przy skłócaniu z niedużą ilością ługu sodowego daje zabarwienie niebieskofioletowe, reakcja zachodzi wyraźniej po dodaniu wody utlenionej. Reakcja ta służy do odróżniania od pirogallolu. (O. Schewket).

3) Sosnowe drewnisko zwilżone kwasem solnym barwi się na czerwono od floroglucyny. (Wiesner, Czapek).

**Oksyhydrochinon (1, 2, 4-trójhidroksybenzen).**

1) Rozcieńczony roztwór otrzymuje od chlorku żelazowego przemijające niebieskozielone zabarwienie, dodanie niewielkiej ilości węglanu sodowego zamienia je na szafirowe, większej zaś na fioletowo-czerwone.

2) Reakcja Liebermanna i Lindenbauma. Rozpuścić 0,5 mg oksyhydrochinonu w 10 kroplach spirytusu, dodać 1 kroplę aldehydu benzoowego w 10 kroplach spirytusu i 5÷6 kropel około 50%-go kwasu siarkowego. Po półgodzinnym ogrzewaniu na łaźni występuje silna żółtozielona fluorescencja, a po dodaniu ługu czerwone zabarwienie.

## KWASY.

Kwasy organiczne charakteryzuje obecność grupy karboksylowej —COOH. W roztworze wodnym dysocjują kwasy na jony wodorowe, których obecność stwierdzić można zapomocą odpowiednich wskaźników, np. dodając spirytusowego roztworu fenoloftaleiny zabarwionego nieznaczną ilością ługu na różowo. Z zasadami tworzą sole o różnej rozpuszczalności, a z alkoholami estry.

1) Do utożsamiania kwasów służy otrzymywanie estrów — po zmieszaniu kwasu z alkoholem w obecności środka odwadniającego, lub działającego katalitycznie. W probówce ogrzewać ostrożnie trochę kwasu z alkoholem i 1÷2 objętości kwasu siarkowego stężonego. O powstaniu estru świadczy zwykle charakterystyczny zapach. Zamiast kwasu siarkowego można stosować bezwodny siarczan miedziowy lub glinowy, albo kwaśny siarczan potasowy.

2) Tworzenie ketonów: odparować kwas organiczny z nadmiarem węglanu wapniowego lub barowego i ogrzewać pozosta-

łość (w niektórych przypadkach w próżni). Otrzymany destylat badać na obecność ketonów zapomocą reakcyj, przytoczonych w rozdziale o ketonach.

Obecność ketonów można również stwierdzić bezpośrednio w powstających przy ogrzewaniu parach zapomocą papierka zwilżonego 1%-ym roztworem waniliny w dymiącym kwasie solnym — występuje różowe zabarwienie.

Mrówczany obok innych związków dają aldehyd mrówkowy.

3) Troszkę kwasu lub kroplę badanego roztworu nielotnego kwasu odparować do suchości, zadać 2 kroplami chlorku tionylu i odparować prawie do suchości. Następnie dodać dwie krople nasyconego spirytusowego roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy i trochę spirytusowego roztworu wodorotlenku potasowego do alkalicznego odczynu (próba na papierek lakmusowy). Zawartość tygla ponownie ogrzać, słabo zakwasić spirytusowym roztworem HCl (na lakmus) i zadać bardzo rozcieńczonym  $\text{FeCl}_3$ .

Po zmieszaniu występuje zmiana barwy na brunatnoczerwoną lub fioletową. (F. Feigl, V. Anger i O. Frehden).

Np. N. i. 100  $\gamma$  octanu sodowego, 20  $\gamma$  kwasu stearowego, 11  $\gamma$  kwasu olejowego, 33  $\gamma$  kwasu cynamonowego, 12  $\gamma$  kwasu m-nitrobenzoesowego, 12  $\gamma$  kwasu antranilowego.

## Kwasy jednokarboksylowe.

**Tłuszczowe** (nasycone)  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ .

Rozpuszczalność w wodzie zmniejsza się w miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego. Rozpuszczone w wodzie kwasy, zaczynając od propionowego, można wysolić zapomocą  $\text{CaCl}_2$ . Niższe kwasy destylują bez rozkładu, wyższe — z parą wodną, albo w próżni. Sole alkaliczne niższych kwasów rozpuszczają się w wodzie i ulegają hydrolizie; sole kwasów wyższych posiadają charakter mydeł.

Oddzielać kwasy lotne od nielotnych (wyższych od kwasu laurynowego) można zapomocą destylacji z parą wodną.

Wyodrębnianie kwasów lotnych. Wydzielanie poszczególnych kwasów z mieszaniny w stanie czystym w celu utożsamiania ich jest rzeczą trudną i kłopotliwą. Dojść do tego można:

1) Powtarzając frakcjonowaną destylację bądź mieszaniny czystych kwasów, bądź ich roztworów. W pierwszym przypadku utlenia się, jak niżej, kwas mrówkowy, resztę kwasów przeprowadza się w ich sole sodowe i suszy w próżni. Następnie zadaje się możliwie odwodnionym kwasem fosforowym i frakcjonuje w próżni.

W drugim — destyluje się roztwory wodne, np. w/g Duclaux destyluje się określoną objętość rozcieńczonego roztworu kwasów, od-

biera się jednakowe porcje destylatu i mianuje je wodą wapienną (wobec fenoloftaleiny). Kwasowość każdej następnej porcji destylatu albo wzrasta, albo zmniejsza się, przyczem im większy jest ciężar cząsteczkowy kwasu i jego temperatura wrzenia, tem ilość jego w pierwszych porcjach destylatu jest większa. Każdy ze składników mieszaniny zachowuje się tak, jakgdyby on sam był w roztworze. O ile kwasowość każdej nowej porcji destylatu wzrasta, to w roztworze są kwasy mrówkowy lub octowy, o ile zmniejsza się to — kwasy wyższe od propionowego. Gdy zaś początkowo zmniejsza się a następnie wzrasta, to mamy mieszaninę tych kwasów.

2) Frakcjonowane strącanie azotanem srebrowym. Dość rozcieńczony roztwór kwasów zobojętnia się amonjakiem i strąca stopniowo sole dodając potrochu azotanu. Sole kwasów wyższych strącają się najpierw. Otrzymane osady soli srebrowych przekrystalizowuje się lub strąca ponownie, frakcjonując po wyrugowaniu kwasów organicznych kwasem solnym. Rozdział jest trudny i przeważnie niecałkowity, szczególnie dla kwasów stojących blisko siebie w szeregu homologicznym.

3) Według H. A g u l h o n a. Do 2 cm<sup>3</sup> roztworu soli sodowych kwasów zobojętnionych wobec fenoloftaleiny, dodaje się tyle tylko siarczanu miedziowego lub FeCl<sub>3</sub>, ile trzeba do otrzymania soli obojętnej. Następnie wyklóca z różnemi rozpuszczalnikami. Wtedy mrówczan i octan miedziowy nie przechodzą do warstwy octanu etylowego, eteru, chloroformu, alkoholu amyłowego, benzenu i toluenu; propionian w nieznacznej mierze przejdzie tylko do octanu etylowego; maślan przejdzie do octanu etylowego, eteru, chloroformu i alkoholu amyłowego (warstwa wodna odbarwia się) do innych zaś rozpuszczalników nie przejdzie, o ile stężenie jego nie przekracza 2%. Walerjanian i kapronian dają się wyklócić całkowicie z przytoczonymi rozpuszczalnikami.

Z chlorkiem żelazowym powstają w obecności kwasów mrówkowego, octowego i propionowego zabarwienia czerwone, zaś — maśłowego, walerjanowego i kapronowego ceglastoczerwone osady. Mrówczan i octan żelazowy nie przechodzą przy wyklócaniu do rozpuszczalników; propionian częściowo przechodzi do benzenu, więcej do chloroformu, octanu etylowego i eteru; maślan — całkowicie znajduje się w warstwie octanu etylowego, chloroformu lub eteru oraz częściowo w benzenie; walerjanian — we wszystkich rozpuszczalnikach.

Rozdzielanie kwasów nielotnych. 1) Daje się to z trudem wykonać zapomocą wielokrotnego frakcjonowanego strącania nasyconych alkoholowych roztworów zapomocą spirytusowych roztworów octanów magnezowego, barowego lub ołowiawego. Osady rozkłada się alkoholowym roztworem kwasu solnego i ponownie frakcjonuje aż do otrzymania mniej więcej czystych kwasów.

Następnie można stosować: 2) frakcjonowaną destylację w próżni i 3) estryfikację i frakcjonowaną destylację estrów (Hol-

land). Mieszaninę kwasów gotuje się 30 minut z równą objętością alkoholu i 0,1 jej ciężaru — stężonego kwasu solnego, poczem frakcjonuje się. Oddzielne frakcje zmydla się ługiem w obecności gliceryny i po zakwaszeniu otrzymuje wolne kwasy.

#### Kwas mrówkowy $\text{HCO}_2\text{H}$ .

1) Kwas mrówkowy wolny i w postaci soli posiada zdolności redukcyjne, np. sublimat zostaje zredukowany do kalomelu, powstaje biały osad.

Wodny roztwór kwasu zadany nadmiarem żółtego tlenku rtęciowego po przesączeniu lub odstaniu daje klarowny roztwór, z którego po ogrzaniu wydziela się gaz i metaliczna rtęć.

2) Odparować do suchości kwas mrówkowy z małym nadmiarem węglanu wapniowego. Pozostałość ogrzać w probówce, wywiązującą się parę, zawierającą aldehyd mrówkowy, pochłania się w drugiej probówce z wodą i tam stwierdza jego obecność. (Rosenthaler).

3) Sole żelazowe dają z mrówczanami zabarwienie czerwone, po ogrzaniu wydzielają się sole zasadowe.

4) Po zakwaszeniu kwasem siarkowym dodać magnezu metalicznego — kwas mrówkowy zostaje zredukowany na aldehyd mrówkowy, który wykrywa się opisanymi poprzednio metodami. (Fenton—Sisson).

Bardzo małe ilości kwasu mrówkowego w esencjach octowych, otrzymanych z destylacji rozkładowej drzewa, wykryć można w następujący sposób: 100  $\text{cm}^3$  octu zadać 10 g  $\text{NaCl}$  i 0,5 g kwasu winowego i odpędzić z tego 75  $\text{cm}^3$ . Destylat, o ile nie zawiera aldehydu mrówkowego, zalkalizować ługiem, odparować na łaźni, rozpuścić pozostałość w 5  $\text{cm}^3$  kwasu solnego o c. wł. 1,124 i przelać do małej kolbki. Przykryć ją szkiełkiem zegarkowym, dodać 0,5 g wiórek magnezu i pozostawić na dwie godziny. W cieczy wykrywa się aldehyd mrówkowy.

**Wykrywanie kwasu mrówkowego w obecności innych substancyj.**  
W destylacie z kwaśnego roztworu próbki wykonać reakcję z chlorkiem rtęciowym. W razie wyniku dodatniego należy wykonać resztę reakcyj. Gdy próbka jest zbyt rozcieńczona, można dużą ilość otrzymanego destylatu zobojętnić, stężyć i po zakwaszeniu ponownie destylować. Obecność aldehydu mrówkowego nie przeszkadza reakcji z sublimatem i chlorkiem żelazowym.

W obecności innych lotnych kwasów zawiodą obydwie wyżej wspomniane reakcje. Należy wówczas stwierdzić nieobecność aldehydu mrówkowego w destylacie i wykonać reakcję z wiórkami magnezu.

Uprzednio opisaną tę reakcję można wykonać w/g H. Finckego w następujący sposób: do 10  $\text{cm}^3$  badanej cieczy obojętnej lub słabo kwaśnej, nie zawierającej aldehydu mrówkowego, dodać około 0,5 g magnezu w postaci zwitka (magnez wsunąć do dna probówki). Na-

stopnie dobrze oziębic i dodawać kroplami w ciągu około 15 minut 6 cm<sup>3</sup> kwasu solnego o c. wł. 1,124, pozostawić jeszcze na 5 minut i w zlanej lub przesączonej cieczy wykrywać aldehyd mrówkowy. Wykryć go można zapomocą, np. następującej reakcji: 5 cm<sup>3</sup> cieczy zadać 2 cm<sup>3</sup> świeżego mleka i 7 cm<sup>3</sup> kwasu solnego o c. wł. 1,124, zawierającego w 100 cm<sup>3</sup> — 0,2 cm<sup>3</sup> 10%-go roztworu chlorku żelazowego. Mieszaninę w szerokiej probówce ogrzać i gotować w ciągu minuty. W obecności aldehydu mrówkowego występuje fioletowe zabarwienie.

Gdy chodzi o stwierdzenie obecności kwasu octowego i mrówkowego, to wykryć można kwas mrówkowy zapomocą reakcji z sublimatem lub po zredukowaniu do aldehydu mrówkowego. Następnie do oddzielnej próbki, celem zniszczenia kwasu mrówkowego, dodać trochę dwuchromianu i kwasu siarkowego i ogrzewać z chłodnicą zwrotną. Potem destyluje się i wykrywa kwas octowy.

Gdy chodzi o usunięcie aldehydu mrówkowego to destylat kwasów zobojętnia się ługiem i odparowuje na łaźni do suchości. Pozostałość suszy się w ciągu godziny w 130°, poczem wykryć już można kwas mrówkowy zapomocą redukcji magnezem.

#### Kwas octowy CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H.

1) Do kropli badanej cieczy na płytce porcelanowej dodać po kropli roztworów azotanu lantanowego i jodu, a następnie kroplę amonjaku. W obecności octanów lub kwasu octowego powstaje po upływie kilku minut dokoła kropli amonjaku niebieska lub niebiesko-brunatna obwódka. Duży nadmiar NO<sub>3</sub>', Cl', Br', J' osłabia zabarwienie. Siarczany i fosforany należy przed próbą na kwas octowy usunąć z roztworu zapomocą Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Katjony, które dają osady z amonjakiem, również przeszkadzają reakcji. W takich przypadkach należy wydestylować kwas octowy. Kwas propionowy daje taką samą reakcję.

N. i. 50 γ CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H. G. s. 1:2000.

Odczynniki: 1) 5%-wy roztwór azotanu lantanowego, 2) 0,01 n-roztwór jodu, 3) 1 n-amonjak. (Krüger—Tschirch).

2) Rozcieńczony roztwór kwasu octowego daje z solami żelazowymi czerwone zabarwienie, a po ogrzaniu — osad soli zasadowych.

3) Podczas ogrzewania badanej próbki z alkoholem etylowym (spiryтусem) i kwasem siarkowym otrzymujemy w razie obecności kwasu octowego zapach octanu etylowego.

4) Podczas ogrzewania w probówce suchego octanu z bezwodnikiem kwasu arsenawego występuje wstrętny zapach kakodylu. Reakcja nie dość pewna, najbliższej stojące w szeregu kwasy dają reakcję analogiczną.

5) Odparowuje się kwas z nadmiarem węglanu wapniowego; suchą pozostałość mocno ogrzewa się w probówce przepuszczając po-

wstałą parę do drugiej probówki z wodą. W roztworze tym można stwierdzić obecność otrzymanego acetonu w zwykły sposób.

6) Strącanie w postaci octanu sodouranylowego.

Odczynnik: 1 g czystego azotanu uranylowego rozpuścić w 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, strącić osad małym nadmiarem amoniaku, przesączyć i przemyć gorącą wodą. Osad rozpuścić w chemicznie czystym kwasie mrówkowym i roztwór odparować do suchości w parownicze porcelanowej na łaźni wodnej.

W celu stwierdzenia obecności wolnego kwasu octowego dodać do kropli badanej cieczy na szkiełku przedmiotowym z jednej strony kropli mały kryształek czystego mrówczanu sodowego, a z drugiej kryształek mrówczanu uranylowego. W obecności kwasu octowego powstają po upływie minuty charakterystyczne tetraedry octanu sodouranylowego.

Celem wykrycia octanów należy odparować kroplę roztworu na szkiełku przedmiotowym, po ostygnięciu dodać kroplę roztworu mrówczanu uranylowego (0,5 g mrówczanu uranylowego rozpuścić w 4 cm<sup>3</sup> wody i dodać 0,5 cm<sup>3</sup> 50%-go kwasu mrówkowego oraz 0,5 g mrówczanu sodowego, w razie potrzeby przesączyć). Obecność fosforanów, chlorków i azotanów przeszkadza reakcji, wtedy należy wpierw wylugować octan odwodnionym alkoholem.

N. i. 0,5 mg CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H lub 0,09 mg octanu.

7) Podczas prażenia octanu wapniowego powstaje aceton, który barwi papierek zwilżony alkalicznym roztworem aldehydu o-nitrobenzoesowego.

Kroplę badanego kwaśnego roztworu mieszać z węglanem wapniowym i odparować do suchości. Pozostałość lub badaną próbkę materiału stałego zmieszanego z węglanem wapniowym przesypać do małej probówki. Otwór probówki przykryć skrawkiem bibuły, którą można przymocować pierścieniem wyciętym z rurki gumowej. Bibułę zwilżyć świeżo przyrządzonym nasyconym roztworem aldehydu o-nitrobenzoesowego w 2n-NaOH.

Koniec probówki ogrzewać stopniowo, ulatniający się aceton zabarwia bibułę na niebiesko lub zielononiebiesko. W razie niewyraźnego zabarwienia należy bibułę zwilżyć kroplą rozcieńczonego kwasu solnego, żółte zabarwienie odczynnika znika i niebieska plamka otrzymanego podczas reakcji indyga występuje wyraźniej.

Kwas propionowy i inne kwasy tłuszczowe nie dają tej reakcji lecz zmniejszają jej czułość.

N. i. 60 γ CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H.

(F. Feigl, S. J. Vázquez i R. Zappert).

**Wykrywanie kwasu mineralnego w kwasie octowym.** Badany kwas rozcieńczyć tak, aby roztwór zawierał około 2% kwasu i dodać 4 ÷ 5 kropel roztworu fioletu metyloвого 2BN 56 Bayera (0,1 g barw-

nika w litrze wody). Zielone zabarwienie świadczy o dużej, niebieskie o małej zawartości kwasu mineralnego.

Należy wykonać koniecznie ślepą próbę z czystym kwasem octowym, oraz z kwasem octowym, do którego dodano trochę rozcieńczonego kwasu siarkowego.

W razie dodatniego wyniku próby z badaną substancją badać na  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$ .

Wolny kwas siarkowy można wykryć, po odparowaniu cieczy na łaźni, zapomocą papierka kongo, który w obecności  $\text{H}_2\text{SO}_4$  niebieszczeje, lub też odparować po dodaniu niewielkiej ilości cukru — występuje zwęglenie.

Wolny kwas solny można wykryć w postaci  $\text{AgCl}$  po przedestylowaniu (do końca) badanej próbki.

#### **Kwas propionowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ .**

Kwas propionowy z aldehydem o-ftalowym tworzy zielonkawoniebieskie zabarwienie.

Z azotanem lantanowym i jodem daje reakcję opisaną przy kwasie octowym.

#### **Kwas masłowy normalny $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ .**

1) Ogrzany z kwasem siarkowym i spirytusem tworzy ester o zapachu podobnym do ananasowego.

2) 5  $\text{cm}^3$  roztworu zadać 5  $\text{cm}^3$  nadtlenu wodoru i 1  $\text{cm}^3$  roztworu soli żelazowej (5 g siarczanu żelazowoamonowego, 10  $\text{cm}^3$  0,1%-go kwasu siarkowego i 90  $\text{cm}^3$  wody). Mieszaninę ogrzewać w łaźni wodnej w ciągu 5 minut do  $68 \div 70^\circ$ , wyjąć z wody, zalkalizować kilkoma kroplami ługu, skłócić, oziębic i przesączyc. Do  $5 \div 6 \text{ cm}^3$  przesączu dodać 3 krople świeżo przyrządzonego 5%-go roztworu nitroprussydki sodowej, skłócić i zakwasić kwasem octowym. Występuje jasnoczerwone zabarwienie.

3) Nasycony na zimno roztwór soli wapniowej po ogrzaniu w obecności kwasu masłowego mętnieje i po oziębieniu staje się klarowny.

#### **Kwas izomasłowy $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}$ .**

Odróżnia się od normalnego kwasu tem, że nie miesza się w każdym stosunku z wodą, w  $20^\circ$  rozpuszcza się w 5 cz. wody.

W obecności kwasu masłowego można wykryć izomasłowy sposobem R. Meyera. Roztwór kwasów zadać dużym nadmiarem ługu, ogrzać do  $100^\circ$  i dodawać małymi porcjami nadmanganianu potasowego aż powstanie trwale zielone zabarwienie cieczy. Zabarwienie to usunąć przez dodanie spirytusu. Kwas masłowy normalny zostanie częściowo utleniony, a z izo-kwasu powstaje kwas hydroksyizomasłowy. Po odsączeniu cieczy od dwutlenku manganowego zubożnąć przesącz

rozcieńczonym kwasem siarkowym i możliwie stężyć go. Pozostałość zadać siarczanem cynkowym poczem strącają się charakterystyczne sześcioboczne blaszki soli cynkowej.

Celem odróżnienia od n-kwasu masłowego przyrządza się nasycony na zimno roztwór soli wapniowej i zadaje go równą objętością acetonu. Sól normalnego kwasu masłowego wytrąci się natychmiast w postaci gęstej masy blaszek. Izomaślan wapniowy dopiero po pewnym czasie zaczyna wydzielać drobne igielki i po upływie godziny powstaje masa z drobnych igielek.

**Kwas palmitowy**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$  i **kwas stearowy**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$ .

Otrzymywane są z tłuszczów i spotykane najczęściej w stearynie.

Po wyklóceniu badanej próbki z amonjakiem przechodzą do roztworu w postaci mydła amonjakalnego.

Sole ołowiawe są trudno rozpuszczalne w spirytusie i eterze. Stearynian ołowiawy rozpuszcza się w gorącym benzenie, a po ostygnięciu wypada prawie całkowicie.

Kwas stearowy bardzo mało rozpuszcza się w spirytusie oziębionym do  $0^\circ$ . Kwas palmitowy rozpuszcza się w tych warunkach w ilości około 1%.

**Wykrywanie kwasu stearowego w wosku.** 1 g wosku ogrzać do stopienia, skłócając z  $10 \text{ cm}^3$  80% (obj.) spirytusu. Następnie oziębic w zimnej wodzie, nie przerywając skłócania, ażeby otrzymać drobną zawiesinę. Ciecz pozostawić, skłócając co pewien czas, na kilka godzin, poczem przesączyć i rozcieńczyć kilkakrotnie wodą destylowaną. W obecności kwasu stearowego wytrąca się niezwłocznie, a w razie bardzo małych ilości po upływie kilku godzin kłaczkowaty osad kwasu, który można zobojętnić KOH, poczem wylugować benzyną lub innym rozpuszczalnikiem niezmydlone składniki, a następnie roztwór alkaliczny zakwasić, wydzielony kwas odsączyć i zbadać na temperaturę topnienia (por. tablice) i i. Żywiczne kwasy dają w tych warunkach zmętnienie mleczne, wykryć je można zapomocą opisanej niżej reakcji.

**Kwasy naftenowe**  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ .

Oleiste ciecze o charakterystycznym zapachu. Ciężar właściwy bliski do 1,0. Sole alkaliczne ich są rozpuszczalne w wodzie, sole innych metali rozpuszczają się trudno. Sole ołowiawe są rozpuszczalne w eterze.

1) Kwasy ogrzane z ługiem tworzą galaretę.

2) Z dymiącym kwasem solnym, do którego dodano około 1% waniliny, dają reakcję podobną jak ketony alifatyczne. (Chariczko w).

3) Po rozpuszczeniu kwasów w amonjaku i odpędzeniu jego nadmiaru, dodaje się 5%-go roztworu siarczanu miedziowego, powstaje zielone zabarwienie, które po wyklóceniu z benzyną zabarwia ją. Powyższa reakcja Chariczkowa występuje również i z kwasem olejowym.

4) Można również otrzymać mydło alkaliczne z 5 g kwasów, rozpuścić je w 100 cm<sup>3</sup> wody, strącić nadmiarem CuSO<sub>4</sub>, odsączyć osad, przemyć go, wysuszyć w suszarce ogrzanej do 40 ÷ 50° i skłócić z benzyną. Sole kwasów naftenowych rozpuszczają się, natomiast kwasów tłuszczowych są prawie całkowicie nierozpuszczalne. Ponieważ sole miedziowe niektórych nienasyconych kwasów tłuszczowych również barwią benzynę na zielono, należy je przeto uprzednio utlenić przez wyklócanie z alkalicznym roztworem KMnO<sub>4</sub>.

### Nienasycone kwasy szeregu C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>2</sub>.

Właściwości fizyczne są analogiczne do kwasów tłuszczowych nasyconych. Do rozdzielania ich można stosować destylację frakcjonowaną w próżni. Pod względem chemicznym kwasy te posiadają właściwości związków nienasyconych. Sole potasowców i ciężkich metali są podobne do takich samych soli odpowiednich kwasów nasyconych. Sole ołowiawe i cynkowe wyższych kwasów nienasyconych rozpuszczają się daleko łatwiej w niektórych rozpuszczalnikach jak w eterze, benzenie i i. niż odpowiednie sole kwasów nasyconych. Umożliwia to oddzielanie np. kwasu olejowego od stearowego i palmitowego.

#### Kwas olejowy CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH:CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H.

1) Próba elaidynowa: kwas olejowy we flaszce z doszlifowanym korkiem zadać pięciokrotną ilość kwasu azotowego o c. wł. 1,4 i stopniowo dodawać wiórków miedzionych. Zawartość flaszki skłócać często, otwierając co pewien czas korek, aby dać dostęp powietrza celem tworzenia się NO<sub>2</sub>. Kwas początkowo ciekły krzepnie i tworzy pod wpływem NO<sub>2</sub> stałą, białą masę kwasu elaidynowego.

2) Do roztworu kwasu olejowego w kwasie siarkowym wlać 1%-go roztworu waniliny w spirytusie — powstaje fioletowa warstewka, a po skłóceniu także zabarwienie spirytusu.

3) Rozpuścić trochę jakiegokolwiek cukru lub błonnika w kwasie siarkowym i dodać kwasu olejowego (lub tłuszczu, w którego skład wchodzi kwas olejowy). Następnie dodawać po jednej kropli wody — występuje czerwone zabarwienie, przechodzące w fioletowe, które od dalszych kropel wody znika.

Szczegóły wykrywania i wyodrębniania poszczególnych kwasów tłuszczowych można znaleźć w specjalnych dziełach, traktujących o badaniu tłuszczów.

### Kwasy aromatyczne.

#### Kwas benzoesowy C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H.

1) Strącając benzoesany (lecz nie wolny kwas) octanem ołowia-  
wym lub azotanem srebrowym otrzymujemy charakterystyczne

osady (badać pod mikroskopem porównując z odpowiednimi benzoosanami).

2) Bardzo rozcieńczony roztwór chlorku żelazowego strąca z obojętnego roztworu benzoesu kłaczkowaty brunatny osad.

3) Ogrzewając próbkę ze spirytusem i kwasem siarkowym otrzymuje się ester o charakterystycznym zapachu.

4) Ogrzanie kwasu w obecności wody z ortęcią sodową w lekko przykrytej probówce powoduje redukcję kwasu do aldehydu benzoesowego, którego obecność można łatwo stwierdzić po zapachu.

5) Utlenianie do kwasu salicylowego. Do 10 cm<sup>3</sup> roztworu, zawierającego 1 ÷ 5 mg kwasu benzoesowego, dodać trzy krople rozcieńczonego (1:10) chlorku żelazowego, trzy krople rozcieńczonej wody utlenionej i następnie trzy krople 3%-go roztworu siarczanu żelazowego. Powstaje fioletowe zabarwienie. N. i. 0,1 ÷ 0,2 mg. (Fleury).

6) Ślady kwasu benzoesowego ogrzewamy z odrobiną dymiącego kwasu azotowego na szkiełku zegarkowym i otrzymany kwas nitrobenzoesowy ogrzewamy z kroplą 10%-go chlorku cynowego. Po oziębieniu dwuazotujemy roztwór dwiema kroplami 1%-go azotynu sodowego. Po dodaniu kropli 1%-go roztworu β-naftolu w amonjaku powstaje żółtoczerwony osad. Po odparowaniu cieczy na łaźni i rozpuszczeniu w 1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego występuje czerwono-fioletowe zabarwienie. N. i. 0,01 mg.

Akonityna, kokaina, kwasy cynamonowy i tropowy dają tę samą reakcję. (M. Guerbet).

7) Odparowany do suchości benzoesan zadać 0,1 g azotanu potasowego i 1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego. Ogrzać 20 minut w łaźni wodnej, po ostygnięciu dodać 2 cm<sup>3</sup> wody, oziębować i mieszać z 10 cm<sup>3</sup> 15%-go amonjaku i z 2 cm<sup>3</sup> 2%-go roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy. Występuje czerwone zabarwienie, którego powstanie przyspieszyć można przez ogrzanie próbki w gorącej wodzie, a następnie oziębienie jej. (Grossfeld).

**Wykrywanie kwasu benzoesowego w obecności innych substancji.** Od substancji nietopnych łatwo oddzielić kwas benzoesowy zapomocą sublimacji albo destylacji z parą wodną.

W obecności kwasu salicylowego należy dodać do roztworu tyle alkalicznego nadmanganianu, aby ciecz była zabarwiona, poczem nadmiar nadmanganianu usunąć zapomocą SO<sub>2</sub>. Po zakwaszeniu rozcieńczonym kwasem siarkowym dodać tyle kwasu siarkowego, aby zaledwie wystarczyło do rozpuszczenia dwutlenku manganowego. Kwas salicylowy zostanie utleniony, benzoesowy zaś pozostaje i można go wyodrębnić przez wyklócanie roztworu z eterem. (Heide i Jacob).

Można też strącić kwas benzoesowy z obojętnego roztworu zapomocą chlorku żelazowego, poczem osad przemyć ~~z eterem~~ stanie się.

Analiza jakościowa.

bezbardwy. W pozostałym na sączku osadzie można wykryć kwas benzoowy.

W obecności kwasu cynamonowego utożsamia się kwas benzoowy zapomocą przemiany na kwas salicylowy.

Wykrywanie kwasu benzoowego w produktach spożywczych zależy od składu danego produktu. Naogół wyodrębnianie kwasu benzoowego odbywa się przez wyklócanie z eterem zakwaszonego roztworu odpowiednio przygotowanego z badanej próbki. Stężyć badane roztwory można po zalkalizowaniu cieczy.

### Kwasy dwukarboksylowe.

Kwasy, zawierające dwie grupy karboksylowe w pozycji 1, 2 (jedna  $-\text{CO}_2\text{H}$  może być zastąpiona grupą  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) jak również pochodne tych kwasów — estry, bezwodniki lub iminy tworzą podczas stapiania z rezorcyną barwniki, których roztwory alkaliczne posiadają wyraźną fluorescencję, znacznie intensywniejszą w świetle lampy kwarcowej; odcienie bywają różne: żółty, zielony, czerwony, niebieski.

Kilka mg badanej substancji dać do mikrotygielka (kroplę roztworu odparować w nim), dodać nieco świeżo wysublimowanej rezorcyny i kilka kropeł najczystszej stężonej kwasu siarkowego. Tygiel ogrzewać w ciągu 5 minut w temp.  $130^\circ$  na płytce azbestowej lub lepiej w odpowiednim bloku glinowym, zawierającym również wgłębienie na termometr. Po skończonej reakcji wrzucić tygiel do zlewki pojemności  $50\text{ cm}^3$  z wodą. Rozpuszczoną zawartość tygla zalkalizować ługiem.

W obecności wymienionych wyżej związków roztwór posiada fluorescencję, wyraźniej widoczną w świetle lampy kwarcowej.

Jednocześnie w tych samych warunkach należy wykonać ślełą próbę, gdyż rezorcyna, ogrzana powyżej  $130^\circ$ , daje również roztwory posiadające zieloną lub zielononiebieską fluorescencję.

Reakcja powyższa pozwala na wykrycie bez użycia lampy kwarcowej np.:  $15\gamma$  kwasu cytrynowego,  $5\gamma$  ftałowego,  $5\gamma$  bursztynowego,  $10\gamma$  sacharyny,  $5\gamma$  asparaginy.

### Kwasy dwukarboksylowe alifatyczne.

#### Kwas szczawiowy $(\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ogrzany ze stężonym kwasem siarkowym ulega rozkładowi na  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ; nadmanganian utlenia kwas szczawiowy do  $\text{CO}_2$ . Kwas szczawiowy tworzy szereg soli trudno rozpuszczalnych w wodzie, natomiast rozpuszczalnych w rozcieńczonych kwasach mineralnych np. ~~szcza-~~ ~~wian barowy~~ ~~stę-~~ ~~ni-~~ ~~ny~~, srebrowy i i. Najbardziej jest znany szczawian

wapniowy, który strąca się nawet po dodaniu obojętnego roztworu szczawianu do nasyconego roztworu gipsu.

1) 5 cm<sup>3</sup> roztworu badanego zadać niewielką ilością rezorcyny i ogrzać. Gdy odczynnik rozpuści się, ciecz oziębic i wlać ostrożnie po ścianie 5 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego (unikając ogrzania). Powstaje niebieski pierścień (ew. po ponownym dodaniu kwasu). Ogrzanie powoduje pojawienie się niebieskiego zabarwienia, które znika po ostygnięciu. Po zagotowaniu cieczy barwi się ona na kolor ciemnozielony, oziębiona przybiera barwę jasno żółtozieloną. Ostrożne dodanie kwasu siarkowego daje ponownie niebieskie zabarwienie.

2) Ogrzewać w łaźni rozcieńczony roztwór kwasu szczawowego z jodanem potasowym, następuje utlenienie kwasu i wywiązuje się wolny jod.

**Wykrywanie kwasu szczawowego w obecności innych związków.** Kwas szczawowy strącić w nieobecności kwasów mineralnych zapomocą soli wapniowych (gdy zaś mocne kwasy są obecne to dodać octanu sodowego). Szczawian potraktować stężonym kwasem siarkowym następuje rozkład bez pociemnienia z wywiązywaniem CO<sub>2</sub> i CO; podczas prażenia osad nie ciemnieje. Pociemnienie podczas tych prób może świadczyć o obecności kwasu winowego i i. Wtedy celem utożsamienia ogrzać osad z niewielką ilością 2n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i przesączyć. Parę kropel roztworu zadać odrobiną sproszkowanego magnezu i, po rozpuszczeniu, dodać 2 cm<sup>3</sup> roztworu 2,7-dwuhydroksynaftalenu (0,01 g w 100 cm<sup>3</sup> stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Wstawić probówkę do wrzącej łaźni na 15 ÷ 25 minut, powstaje czerwone lub fioletowe zabarwienie.

N. i. 1 γ (CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. G. s. 1:50000.

**Kwas malonowy** CH<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.

Ogrzać z bezwodnikiem kwasu octowego, wywiązują się duże ilości CO<sub>2</sub>, występuje żółte, potem żółtoczerwone zabarwienie i żółtozielona fluorescencja, szczególnie po dodaniu kwasu octowego.

**Kwas bursztynowy** (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.

Z obojętnego roztworu soli tego kwasu chlorek żelazowy wytrąca brunatny osad, który pozwala stwierdzić obecność kwasu bursztynowego w mieszaninie z kwasami szczawowym, winowym i cytrynowym. Wyodrębnić można kwas bursztynowy, strącając go w postaci soli ołowianej, a następnie rozkładając ją siarkowodorem. Z roztworów wodnych można wydzielić kwas wyklócając ciecz kilkakrotnie z eterem.

1) Ogrzać kwas bursztynowy z rezorcyną i stężonym kwasem siarkowym do 190—195°. Po ostygnięciu rozcieńczyć wodą, chwilę gotować i po oziębieniu dodać amoniaku. Powstaje ciecz czerwona o intensywnie zielonej fluorescencji.

## Kwasy dwukarboksylowe aromatyczne.

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

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

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

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

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

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

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

## ALKOHOŁOKWASY (HYDROKSYKWASY).

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

**Kwas glikolowy**  $CH_2OHCO_2H$ .

Sól wapniowa kwasu występuje w postaci igieł nierozpuszczalnych w spirytusie.

1) Dodać do niewielkiej ilości kwasu  $1\text{ cm}^3$  lodowatego kwasu octowego, kwasu siarkowego i kroplę gwałajakolu, powstaje zabarwienie fioletowe. (Denigès).

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

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

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