

działaniem wody, kwasów i zasad nieorganicznych, lecz nieraz i od organicznych kwasów i zasad, a także alkoholów i fenolów.

Po wykonaniu wstępnych prób, staramy się je rozdzielić zapomocą zwykłych fizycznych sposobów. Poza tem poddaje się je działaniu aniliny lub wody i bada się otrzymane produkty rozkładu.

Spotykamy w tej grupie niektóre estry, bezwodniki kwasowe, (z których aromatyczne są stosunkowo dość trwałe), laktony i wrażliwe na alkalja chinony.

Azot zawierają izocyjanki, oksymy oraz zasady Schiffa (wrażliwe na działanie kwasów).

Chlorowcopochodne — chlorobezwodniki kwasów, trójfenylochlorometan i chlorek pikrylu.

Zawierające siarkę: siarczany metylu, chlorobezwodniki kwasów sulfonowych, oleje gorczyczne i inne.

CHARAKTERYSTYKA ANALITYCZNA POSZCZEGÓLNYCH GRUP ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH.

WĘGLOWODORY.

Reakcje charakterystyczne, wspólne dla wszystkich węglowodorów, nie są znane, jedynie zapomocą analizy pierwiastkowej można stwierdzić, że substancja składa się wyłącznie z węgla i wodoru.

Węglowodory nie rozpuszczają się w wodzie, przeważnie trudno rozpuszczają się w spirytusie, dość łatwo w eterze etylowym, natomiast wszystkie rozpuszczają się w eterze naftowym i w benzenie.

Węglowodory nasycone szeregu metanu C_nH_{2n+2} .

Spotykamy je głównie w gazie ziemnym, ropie naftowej, wosku ziemnym i smołe z węgla brunatnego. Występują one w postaci gazów, cieczy i ciał stałych. Niższe węglowodory destylują bez rozkładu pod normalnem ciśnieniem, wyższe, poczynając od $C_{20}H_{42}$ — tylko w próżni.

W celu odróżniania i oddzielania węglowodorów nasyconych szeregu metanu od innych węglowodorów, oprócz naftenowych, korzystamy z ich odporności na działanie stężonego kwasu siarkowego na gorąco oraz dymiącego (10% SO_3) kwasu siarkowego na zimno lub przy słabem ogrzaniu. Węglowodory nienasycone i aromatyczne podczas wyklócania z nadmiarem kwasu rozpuszczają się i zostaną usunięte z mieszaniny. Natomiast oleum na gorąco rozpuszcza wszystkie węglowodory.

Węglowodory aromatyczne można również usunąć z mieszaniny zapomocą wyklócania jej z dymiącym kwasem azotowym, albo z mieszaniną 1 cz. kwasu azotowego o c. wł. 1,49 i 1 cz. stężonego kwasu siarkowego. Traktować kwasami należy na zimno i bardzo ostrożnie.

Nienasycone cykliczne węglowodory jak np. terpeny i i. można usunąć zapomocą reakcji Nastjukowa. W tym celu należy zadać próbkę równą objętością stężonego kwasu siarkowego oraz połową objętości formaliny i skłócać, oziębiając w miarę potrzeby. W razie dużej zawartości nienasyconych związków brać podwójną ilość kwasu. Następnie rozcieńczyć dużą ilością wody i wlać ostrożnie do roztworu amonjaku. Nienasycone węglowodory tworzą nierozpuszczalne związki z aldehydem mrówkowym, parafiny z nim nie reagują.

Węglowodory nienasycone.

Węglowodory te dają reakcje wspólne wszystkim związkom nienasyconym.

1) Przyłączanie bromu. Do roztworu węglowodoru w eterze, siarczku węgla lub chloroformie dodać kroplami roztworu bromu w podobnym rozpuszczalniku. Odbarwienie następuje natychmiast albo po pewnym czasie. W niektórych przypadkach próbę należy wykonać w świetle słonecznym.

2) Przyłączanie jodu. Do 5 cm³ benzyny dodać kroplę roztworu jodu. Benzyna pozostaje zabarwiona w ciągu 30 minut. W obecności terpentyny zabarwienie prędko znika.

Odczynniki: 1 g jodu w 10 cm³ spirytusu zmieszać z roztworem 1 g sublimatu w 8 cm³ spirytusu i z 1 cm³ kwasu solnego o c. wł. 1,19, otrzymany roztwór dopełnić spirytusem do 20 cm³.

3) Odtlenianie nadmanganianu. Roztwór węglowodoru w czystym, odwodnionym i nie zawierającym aldehydu alkoholu, zadać kroplami rozcieńczonego roztworu nadmanganianu potasowego i sody — zachodzi bardzo prędko odtlenienie na MnO₂. Nie wszystkie węglowodory nienasycone dają powyższą reakcję, natomiast dają ją niektóre związki, nie należące do nienasyconych.

Węglowodory szeregu etylenu C_nH_{2n}.

Rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym, reagując z nim jednocześnie.

Niektóre z nich ogrzane z odczynikiem Denigès tworzą bezkształtne żółtawe osady.

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

Etylen C_2H_4 .

Przepuścić badany gaz przez roztwór 5 g HgJ_2 , 6 g KJ w 20 cm³ wody, zadany przed reakcją lugiem. W obecności etylenu powstaje żółtawe zmętnienie lub osad.

Węglowodory szeregu acetyleny C_nH_{2n-2} .

Posiadają one właściwości podobne do węglowodorów szeregu etylenu. Te, które posiadają grupę $C\equiv CH$, tworzą z amonjakalnemi roztworami soli srebrowych lub miedziawych osady o zdolnościach wybuchowych. Rozcieńczony kwas solny ruguje z tych osadów węglowodór.

Acetylen C_2H_2 .

1) Badany gaz przepuścić przez rurkę wypełnioną watą szklaną i zwilżoną następującym odczynnikiem: 1 g azotanu miedziowego rozpuścić w cylinderku mierniczym w małej ilości wody, dodać 4 cm³ 20%-go amonjaku i 3 g chlorowodoru hydroksyloaminy, skłócić i odbarwiony roztwór rozcieńczyć wodą do 50 cm³. Odczynnik barwi się na różowo i powstaje czerwony osad acetylenku miedzi.

2) Acetylen barwi na czerwono-brunatno bibułę zwilżoną odczynnikiem Denigès: 10 g chlorku amonowego, 5 g siarczanu miedziowego i 0,1 g kwasu solnego rozpuścić w 50 cm³ wody. Przed użyciem 5 cm³ tego zapasowego roztworu ogrzewać z 0,3 ÷ 0,4 g wiórków miedzianych, aż nastąpi znaczne odbarwienie cieczy, poczem dodać jeszcze 1 cm³ wody. Roztwór oziębć prędko i zwilżyć nim pasek bibuły. Zabarwiona przez acetylen bibuła daje charakterystyczne widmo.

Nafteny C_nH_{2n} .

Oddzielanie od nienasyconych i aromatycznych węglowodorów. Nienasycone węglowodory można usunąć zapomocą skłócania z zimnym, stężonym kwasem siarkowym.

Aromatyczne węglowodory można usunąć wyklócając z mieszaniną 2 cz. stężonego kwasu siarkowego i 1 cz. kwasu siarkowego dymiącego o zawartości 7% bezwodnika. (Zieliński).

Wykrywanie naftenów w obecności parafinów. Węglowodory, z których uprzednio usunięto aromatyczne, przepuszczać w temp. 300° nad czernią palladową. Z naftenów powstają węglowodory aromatyczne, których obecność stwierdza się zapomocą reakcyj, podanych niżej.

Oddzielanie węglowodorów od alkoholów. Od niższych alkoholów łatwo oddzielić węglowodory zapomocą wyklócania z wodą lub z roztworem chlorku wapniowego. Alkohole nierozpuszczalne w wodzie można niekiedy oddzielić od olejów mineralnych zapomocą spirytusu, w któ-

rym te ostatnie nie rozpuszczają się. W innych przypadkach korzystać można z rozpuszczalności alkoholów w nadmiarze 25%-go kwasu solnego.

Parafinę lub cerezynę można oddzielić od alkoholów z wosku sposobem A. Leysa. 10 g wosku zmydlić, ogrzewając w kolbie ze zwrotną chłodnicą w ciągu 20 minut z 25 cm³ normalnego spirytusowego roztworu wodorotlenku potasowego oraz z 50 cm³ benzenu, następnie dodać 50 cm³ wody i gotować jeszcze 10 minut. Ciecz przelać do rozdzielacza i oddzielić dolną warstwę; górną warstwę benzenową przelać do tej samej kolby i ponownie wygotować z wodą. Następnie znów oddzielić warstwę benzenową, zlać ją do kolby i odpędzić benzen. W pozostałości będą węglowodory i wyższe alkohole z wosku. Pozostałość tę zadać w zlewce 100 cm³ mieszaniny alkoholu amyloвого z równą objętością kwasu solnego o c. wł. 1,19 i ogrzać do wrzenia. Następnie pozostawić ciecz w spokoju by powoli ostygła; alkohole wydzielają się w postaci kłaczkowatej zawiesiny, a węglowodory tworzą skrzepniętą warstwę (z wosku karnauba powstaje gęsta, galaretowata masa). Warstewkę tę oddzielić od cieczy i ponownie, w celu dalszego oczyszczenia, rozpuścić w 50 cm³ wyżej podanej mieszaniny i wydzielić jak przedtem.

Nienasycone węglowodory pierścieniowe.

Terpeny C₁₀H₁₆.

Ciecze, rzadziej ciała stałe, przeważnie bywają optycznie czynne, rozpuszczalność podobna do innych węglowodorów. Podczas destylacji pod ciśnieniem normalnem skład ich ulega zwykle zmianie. Wrą od 155 do 180°. C. wł. od 0,845 do 0,870.

1) Pochłanianie bromu przez roztwór terpenów w eterze (silnie oziębiony).

2) HCl, HBr, HI rozpuszczone w bezwodnym kwasie octowym łączą się z terpenami, rozpuszczonemi również w kwasie octowym. Produkt reakcji wydziela się po wlaniu cieczy do wody z lodem.

3) Dodać do roztworu terpenu w eterze naftowym stężonego roztworu azotynu sodowego, po oziębieniu zadać kroplami kwasu octowego i skłócić. Następnie ciecz pozostawić w mieszaninie chłodzącej — strącają się osady nitrozytów (nieraz po kilku dniach).

4) Wykrywanie pinenu. 5 g frakcji wrzącej od 155 do 175° zadać 5 g lodowatego kwasu octowego i 5 g roztworu azotynu amylowego, mocno oziębić i zadać kroplami 1,5 cm³ kwasu solnego (33%-go). Powstaje krystaliczny osad nitrozochloru pinenu. Kryształy oczyszczone przez rozpuszczenie w chloroformie i strącenie z roztworu alkoholem metylowym topnieją w 102 ÷ 103°.

W mieszaninach, zawierających terpeny, można wykryć nieraz obec-

ność postronnych lotnych substancyj, rozkładając terpeny zapomocą gotowania z azotanem srebrowym i ługiem potasowym w ciągu 30 minut ze zwrotną chłodnicą. Pozostałe lotne składniki następnie odpędza się.

Terpentyna.

Spotykane w handlu terpentyny posiadają różnorodne właściwości i skład zależnie od pochodzenia, sposobu otrzymywania i stopnia oczyszczenia. Pochodzą one bądź z żywic drzew iglastych, są to terpentyny t. zw. balsamiczne lub żywiczne, bądź z drzewa — terpentyny drzewne. Bywają zaś otrzymywane albo zapomocą destylacji z parą wodną, albo przez suchą destylację — terpentyny ekstrakcyjne i rozkładowe.

Naogół terpentyny żywiczne posiadają: ciężar właściwy w 20° od 0,855 do 0,866, początkową temperaturę wrzenia $152 \div 156^\circ$, (co najmniej 75% destyluje do 162°), refrakcję w 20° od 1,467 do 1,470.

Terpentyny drzewne mają: c. wł. w 20° $0,860 \div 0,880$, początek wrzenia 150 do 165° , 75% destyluje zwykle do 180° . Refrakcja 1,465 do 1,480. Powyższe liczby wahają się nieraz w szerszych granicach.

Terpentyny rozpuszczają się całkowicie w anilinie, w $5 \div 12$ cz. 90%-go spirytusu i w innych rozpuszczalnikach organicznych.

Małe ilości terpentyny można wykryć zapomocą reakcji z 1%-ym roztworem waniliny w kwasie solnym o c. wł. 1,19. Powstaje różowe, a po ogrzaniu brudne zielononiebieskie zabarwienie.

N. i. na zimno 0,14 mg, na gorąco 0,02 mg.

Niektóre inne substancje dają tę samą reakcję.

Odróżnianie terpentyny drzewnej rozkładowej od terpentyny żywicznej (francuskiej, amerykańskiej).

1) 5 cm³ badanej próbki zadać 5 kroplami nitrobenzenu, zagotować, dodać 2 cm³ kwasu solnego (25%) i gotować 10 sekund (ostrożnie, gdyż reakcja zachodzi nieraz bardzo gwałtownie).

Warstwa terpentyny drzewnej zabarwi się na brunatno, warstwa kwasu — na ciemnobrunatno, prawie czarno. Terpentyna żywiczna (francuska) barwi się nieznacznie. Jeśli mamy do zbadania produkt stary, ściemniały, należy go przed badaniem przedestylować.

2) Terpentyny drzewne, szczególnie frakcje wrzące około 175° , dają reakcje na żywice z bezwodnikiem kwasu octowego i kwasem siarkowym (por. żywice).

3) Wrzucony do próbki terpentyny drzewnej kawałek wodorotlenku potasowego pokrywa się warstewką ciemnobrunatnej cieczy. W czystej, żywicznej terpentynie zabarwienie to występuje bardzo powoli. Próbkę należy przed badaniem przedestylować, gdyż stare, żywiczące terpentyny barwią się również.

4) 5 kropeł terpentyny drzewnej skłócone z mieszaniną 4 cm³ żelazicyjanku potasowego (0,1 g w 50 cm³ wody) i 4 cm³ bardzo roz-

cieńczzonego chlorku żelazowego (3 cm^3 10%-go FeCl_3 w 250 cm^3 wody) dają po upływie 3 minut niebieskie zabarwienie lub osad. Niezbędne jest wykonanie próby porównawczej z terpentynami znanego pochodzenia. (H. Wolf).

Dobrze oczyszczone terpentyny drzewne rozkładowe nie dają powyższych reakcyj.

Wykrywanie benzyny w terpentynie.

- 1) Benzyna obniża c. wł. i refrakcję terpentyny.
- 2) Wykłócić w ciągu 5 minut 10 cm^3 badanej próbki z 30 cm^3 bezwodnej aniliny, terpentyna rozpuści się, domieszka produktów naftowych w ilości powyżej 5% pozostanie nierozpuszczona. Aromatyczne węglowodory rozpuszczają się również w anilinie.
- 3) Do kolby mierniczej (o szyjce z podziałkami) wlać 20 cm^3 dymiącego (około 101%-go) kwasu siarkowego, oziębić lodem i dodać kroplami z pipety 5 cm^3 badanej terpentyny, następnie ogrzać powoli w łaźni do 65° , skłócając cały czas. Po ostudzeniu dolać tyle stężonego kwasu siarkowego, aby wydzielona warstewka benzyny znalazła się między podziałkami szyjki. Po upływie 12 godzin można odczytać objętość i oznaczyć refrakcję. Objętość pozostałości w terpentynach nie bywa większa od $2,5\text{ cm}^3$, dodatek benzyny zwiększa pozostałość i obniża jej refrakcję.

4) Próba nitrowania wykonana w/g Marcussona w specjalnym przyrządzie, służy do ilościowego badania mieszaniny **benzyny z terpentyną** lub też z węglowodorami aromatycznymi. Można posilkować się tą reakcją również i do jakościowego oznaczania, biorąc mniejsze ilości próbki i kwasu. Próbę należy wykonywać bardzo ostrożnie, gdyż reakcja w pokojowej temperaturze przebiega gwałtownie.

Do kolby pojemności około 100 cm^3 (posiadającej dla ilościowych oznaczeń podziałki na szyjce) wlać 30 cm^3 kwasu azotowego o c. wł. $1,50$ i wstawić ją do mieszaniny soli i lodu w celu oziębienia do -10° . Następnie dodawać kroplami 10 cm^3 terpentyny w ciągu $30 \div 60$ minut, stale skłócając i oziębiając, poczem pozostawić w mieszaninie oziębiającej jeszcze na kwadrans. Chcąc odczytać objętość benzyny należy dodać tyle stężonego (nie dymiącego) kwasu azotowego, oziębionego do -10° , aby warstewka benzyny znalazła się w szyjce między podziałkami. Dla celów analizy jakościowej w górnej warstewce cieczy można stwierdzić obecność benzyny, oznaczając refrakcję i ciężar właściwy.

Jednocześnie można wykryć **obecność węglowodorów aromatycznych**. W tym celu należy warstwę kwasu wlać do $150 \div 200\text{ cm}^3$ wody i usunąć resztki benzyny, które wypłyną jeszcze wskutek ogrzania się cieczy. Następnie ciecz ogrzewać do wrzenia w ciągu kwadransa, poczem pogrążyć do łaźni wodnej ogrzanej do wrzenia i, po zgaszeniu palnika, pozostawić do ostygnięcia. W obecności węglowodorów aromatycznych

w cieczy dają się zauważyć oleiste krople związków nitrowych, które można oddzielić i zbadać.

Kauczuk.

Ogrzany zaczyna w temperaturze 120° rozmiękać, przy dalszym podwyższaniu temperatury (powyżej 165°) daje charakterystyczny zapach produktów rozkładu i przechodzi w oleistą ciecz; która po oziębieniu gęstnieje i traci charakterystyczne właściwości kauczuku.

Kauczuk nie rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, ani w acetonie, rozpuszcza się natomiast w benzenie, benzynie, chloroformie, siarczku węgla i t. p., tworząc galaretowatą masę.

Niewielkie ilości kauczuku, rozpuszczone w olejach, można łatwo rozpoznać, gdyż kropla roztworu między palcami ciągnie się w postaci nitek. Kauczuk daje się wydzielić z roztworu po dodaniu do 10 g oleju 20 cm^3 eteru i takiej ilości odwodnionego alkoholu, np. około 40 cm^3 , aby wytrącił się kauczuk, lecz nie olej. Ług prawie nie działa na kauczuk; stężony kwas siarkowy lub azotowy rozkładają go. Brom tworzy z kauczukiem, rozpuszczonym w chloroformie lub czterochlorku węgla, czterobromek $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4$, który można strącić przez dodanie eteru lub alkoholu.

W celu odróżnienia kauczuku surowego od zwulkanizowanego, czyli gumy, należy przeprowadzić dwie próby. Pierwsza polegać będzie na stwierdzeniu czy substancja badana zawiera w swym składzie siarkę. Uskutecznić to można np. w następujący sposób: kawałek badanego materiału zwilżyć na szkiełku przedmiotowym paru kroplami kwasu azotowego (c. wł. 1,50) i odparować na łaźni. O ile w substancji badanej znajduje się siarka, nastąpi utlenienie jej do H_2SO_4 , poczem dodać parę kropeł wody destylowanej i kroplę 1%-go roztworu CaCl_2 . Powstaną po pewnym czasie charakterystyczne kryształki gipsu. Do porównania wyglądu kryształów, strącić należy gips z kropli roztworu CaCl_2 zapomocą kropli rozcieńczonego kwasu siarkowego.

Próba druga polega na zbadaniu rozpuszczalności danego produktu w benzenie lub benzynie. Kauczuk surowy rozpuszcza się, natomiast guma tylko pęcznieje.

Gutaperka.

Gutaperka posiada właściwości chemiczne podobne do kauczuku. W pokojowej temperaturze tworzy masę dużo mniej elastyczną niż kauczuk, daje się krajać, rozmiękać zaczyna w temperaturze 45° , na gorąco staje się miękka i plastyczna; topi się w 150° . W wodzie, alkoholu i eterze nie rozpuszcza się, natomiast rozpuszcza się dobrze w benzenie, chloroformie i siarczku węgla.

Gutaperka posiada zawsze w swym składzie żywice i właściwości jej zmieniają się w zależności od tego jaki procent żywic zawiera dana próbka.

Węglowodory aromatyczne.

Węglowodory aromatyczne reagują łatwo ze stężonym kwasem siarkowym tworząc kwasy sulfonowe. Ze stężonym kwasem azotowym (lub mieszaniną jego z kwasem siarkowym) tworzą nitropochodne, łatwo dające się zredukować na aminy, które można następnie utożsamić (wyjątek stanowi antracen który utlenia się do antrachinonu).

Węglowodory aromatyczne dają z wielu odczynnikami reakcje barwne, które jednak przy wykrywaniu węglowodorów posiadają małą wartość praktyczną, bowiem daje je również i wiele innych związków aromatycznych.

Węglowodory aromatyczne szeregu benzenu C_nH_{2n-6} .

Są to ciecze i ciała stałe, otrzymywane przeważnie ze smoły po gazowej z węgla kamiennego. W wodzie nierozpuszczalne, rozpuszczalne w spirytusie, eterze, węglowodorach i t. p.

1) Z dymiącym kwasem siarkowym dają one kwasy sulfonowe rozpuszczalne w wodzie. Sole barowe tych kwasów również rozpuszczają się w wodzie. Z soli kwasów sulfonowych można regenerować węglowódor, dodając do niej tyle kwasu siarkowego (3 obj. kwasu i 1 obj. wody) aby na gorąco powstała ciecz, którą następnie poddajemy destylacji z przegrzaną parą wodną.

Węglowodory szeregu etylenu dają również kwasy sulfonowe, które jednak przez gotowanie z $Ba(OH)_2$ dają się zmydlić, co pozwala na usunięcie tych węglowodorów i oddzielenie od aromatycznych kwasów sulfonowych.

2) Nitruje się badaną próbkę zapomocą stężonego kwasu azotowego lub mieszaniną nitrującą (15 cz. stęż. H_2SO_4 + 10 cz. HNO_3 c. wł. 1,40); w razie użycia do reakcji większej próbki, należy ją początkowo oziębic, a pod koniec reakcji słabo ogrzewać. Po rozcieńczeniu wodą, produkt reakcji wyługowuje się przez wyklócenie z eterem lub odpędza z parą wodną. Następnie po oczyszczeniu zapomocą destylacji lub przekrystalizowania można utożsamić otrzymany produkt na podstawie temperatury topnienia lub wrzenia.

Poza tem można stwierdzić obecność benzenu i jego homologów, redukując otrzymane nitrozwiązki cyną i kwasem solnym. Powstałe aminy alkalizuje się, wyklóca z eterem i bada zapomocą reakcyj opisanych niżej (por. aminy).

Benzen C_6H_6 .

1) Wyklócić próbkę ze stężonym kwasem siarkowym, zawierającym domieszkę formaliny, w obecności benzenu powstaje czerwono-brunatne zabarwienie i osad.

2) Do wykrycia benzenu w obecności innych węglowodorów służy

reakcja K. Hofmanna i F. Höchtlena. Rozpuścić 2 g siarczanu niklowego w 8 cm³ wody i dodać roztworu 1 g najczystszej cyjanku potasowego w 4 cm³ wody i następnie 8 cm³ stężonego amoniaku. Roztwór pozostawić w lodzie na 30 minut, przesączyć przez watę szklaną i do przesączu dodać ostrożnie kwasu octowego, aż pokaże się słabe zmętnienie.

Z tak przyrządzonym odczynnikiem skłócić badaną próbkę, o ile zawiera ona benzen, strąca się niebieskawy, krystaliczny osad.

3) Obecność benzolu (technicznego) można nieraz stwierdzić na podstawie wykrycia, spotykanego w nim zawsze tiofenu (por. niżej).

Obecność małych ilości benzenu w alkoholu można wykryć destylując z kolumnką rektyfikacyjną 100 cm³, lub więcej (w razie bardzo małych ilości benzenu nawet kilka litrów) badanej próbki, po rozcieńczeniu jej mniej więcej do 25%-ej zawartości alkoholu. Pierwsze 10 cm³ destylatu należy rozcieńczyć wodą, wypływają wówczas krople benzenu, który można zidentyfikować zapomocą uprzednio przytoczonych reakcyj.

W benzynie można stwierdzić obecność benzenu zapomocą reakcyj przytoczonych wyżej, a poza tem zapomocą następujących: 1) Do 20 cm³ benzyny we flaszcze z doszlifowanym korkiem dodać około 0,05 g ciemnego błękitu indantrenowego BT (Bad. An. u. Sodafabrik) i pozostawić na dwie godziny, skłócając co pewien czas, następnie przesączyć benzynę do cylinderka i obserwować zabarwienie warstwy 10 cm wysokości. Benzyna wykazuje ledwie widoczne różowe zabarwienie, obecność w niej już 2% benzenu powoduje wyraźne zabarwienie.

2) Próba z papierkiem drakorubinowym. Używane do tego celu papierki pogrążone do czystej benzyny, nie zawierającej węglowodorów aromatycznych, nie zabarwiają jej. W zależności od zawartości benzenu i jego homologów barwi się benzyna na różowo lub czerwono.

Wykrywanie benzenu, toluenu i ksylenu w mieszaninach z benzyną, alkoholem, trójchloroetylenem i i.

1) 0,5 cm³ węglowodoru oddzielonego od alkoholu bądź wodą, bądź 25%-ym kwasem solnym (lub 5 cm³ benzyny) zadać 1 cm³ stężonego HNO₃ i 2 cm³ 100%-go H₂SO₄, skłócać mocno w ciągu minuty. Po ostygnięciu zebrać pipetą do probówki 0,1 cm³ kwaśnej warstwy, dodać 1 cm³ wody i z tak przyrządzoną próbką, zawierającą zawiesinę nitrowęglowodorów, wykonać dalsze reakcje:

Benzen. 0,5 cm³ powyższej wodnej zawiesiny zadać 1 cm³ alkoholu i z o a m y l o w e g o (najczystszej) i 2 n-NaOH do odczynu alkalicznego, następnie wrzucić kawałek wodorotlenku sodowego (pałeczkę długości około 1 cm) i skłócać w ciągu minuty. Gdy był obecny tylko benzen, to warstwa alkoholu pozostaje bezbarwna, najwyżej różowa. W obecności wyższych homologów alkohol otrzymuje przemijające zabarwienie, staje się brudnobrunatny, powstają gęste produkty reakcji. W cieczy winien pozostać nierozpuszczony kawałek wodorotlenku.

Gdy zadać następnie mieszaninę jednym cm^3 acetonu, to w obecności benzenu ciecz barwi się mocno na niebieskofioletowo, a po dłuższym stanie na brunatno.

Nitrobenzen reaguje tak samo, wykryć go należy w osobnej próbce.

Toluen. $0,5 \text{ cm}^3$ wodnej zawiesiny (przyrządzonej jak podano wyżej) zadać 1 cm^3 czystego alkoholu benzylowego, skłócić, zalkalizować $2n\text{-NaOH}$ i ponownie mocno skłócić. Warstwa alkoholowa barwi się na brunatnoczerwono, nieraz przemijająco występuje fioletowe zabarwienie. Benzen i ksylene dają najwyżej słabo szarozielone zabarwienie.

Ksylene. Do $0,5 \text{ cm}^3$ powyższej wodnej zawiesiny dodać 1 cm^3 cykloheksanolu, skłócić, zalkalizować $2n\text{-NaOH}$, ponownie dobrze skłócić. Warstwa alkoholowa barwi się na kolor mocno zielony (głównie m-ksylene).

Benzen i toluen przeszkadzają reakcji, gdyż dają maskujące czerwone zabarwienie. W ilości do 10% domieszka ta jednak nie przeszkadza. Oddzielić je można frakcjonowaną destylacją, lub zapomocą rozpuszczenia badanej mieszaniny w równej objętości 96% -go spirytusu i dodania ostrożnie wody do zmętnienia. Początkowo wydzieli się ksylene, co pozwala na wyodrębnienie jego i nitrowanie. Przeszkadza też etylobenzen, lecz już 10% ksylenu da się w nim wykryć; od reszty domieszek można oddzielić ksylene frakcjonowaniem. (H. Weber).

Oddzielanie benzenu od toluenu. Do mieszaniny dodać alkoholu metylowego i destylować. Benzen tworzy z nim mieszaninę wrzącą w $58,35^\circ$ o zawartości $60,45\%$ benzenu. Toluenu pozostaje w ostatniej frakcji.

Styren C_8H_8 .

Ciecz bezbarwna o swoistym zapachu; wrze w temperaturze 146° ; c. wł. $0,9234$, $n_D^{20} = 1,5457$. Ogrzewany na świetle przemienia się na szklistą masę — metastyren. Środki utleniające jak rozcieńczony kwas azotowy utleniają styren do kwasu benzooesowego. Z bromem tworzy się dwubromostyren, topniejący w temperaturze 75° .

Naftalen C_{10}H_8 .

Występuje w postaci łusek o bardzo charakterystycznym zapachu, łatwo sublimuje i destyluje z parą wodną. Do badania na obecność naftalenu bierze się zwykle frakcję, wrzącą od 180 do 240° , lub też destyluje się próbkę z parą wodną (por. niżej badanie smoły pogazowej).

1) Naftalen ze stężonym kwasem siarkowym, zawierającym nieznaczłą domieszkę formaliny, daje na zimno niebieskie, przy słabym ogrzaniu stopniowo ciemniejące zabarwienie.

2) Po rozpuszczeniu we wspomnianej frakcji kwasu pikrynowego (w 12 cz. — 1 cz. kwasu) i ogrzaniu roztworu, otrzymuje się pikrynian naftalenu, który topnieje w temperaturze $149 \div 151,5^\circ$. Po od-

sączeniu rozkłada się go rozcieńczonym ługiem i naftalen oddestylowuje z parą wodną, poczem oznacza się jego temperaturę topnienia.

3) Próbkę, zawierającą naftalen, zagotować ze stężonym kwasem siarkowym i żółtym tlenkiem rtęciowym, następnie ogrzać z rezorcyną. Po ostygnięciu wlać do wody i zalkalizować ługiem. Występuje zielona fluorescencja otrzymanej fluoresceiny. (Schoorl).

4) Ogrzać badaną próbkę ze świeżo sublimowanym chlorkiem glinowym. W razie obecności naftalenu powstaje zielononiebieskie (do fioletowego) zabarwienie.

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

Pięciochlorek antymonowy w CCl_4 daje w obecności dwufenylu żółtoczerwone zabarwienie i następnie żółty osad.

Tetralina (czterowodoronaftalen) $C_{10}H_{12}$.

Posiada słaby zapach naftalenowy. Produkt handlowy wrze w temp. $205 \div 207^\circ$, c. wł. $0,971 \div 0,975$, $n_D^{20} = 1,5429 \div 1,5434$.

1) Kwas siarkowy z formaliną daje brunatnofioletowe zabarwienie i osad.

2) Podczas skłócania z rozcieńczonym roztworem nadmanganianu i kwasu siarkowego następuje stopniowe odbarwienie $KMnO_4$.

3) Kilka cm^3 badanej próbki zadać połową tej ilości roztworu jodku potasowego i skrobi, słabo zakwasić rozcieńczonym kwasem solnym. Po skłóceniu dolna warstwa barwi się od jodu na niebiesko. Reakcja nie dość pewna, gdyż inne substancje jak terpentyna, cykloheksan i i. dają ją również.

Dekalina (dziesięciowodoronaftalen) $C_{10}H_{18}$.

Produkt techniczny destyluje od 183 do 193° . C. wł. $0,883 \div 0,890$, $n_D^{18} = 1,479$. Z kwasem siarkowym i formaliną reaguje jak tetralina. Zakwaszonego roztworu $KMnO_4$ nie odbarwia.

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

Trudno rozpuszcza się w alkoholu, co pozwala na oddzielenie antracenu od naftalenu i fenantrenu. Po dodaniu antracenu do nasyconego w $30 \div 40^\circ$ spirytusowego roztworu kwasu pikrynowego, powstaje pikrynian w postaci czerwonych, błyszczących igieł o temperaturze topnienia 138° . Po rozcieńczeniu roztworu wodą związek ten ulega rozkładowi na kwasen i kwas pikrynowy.

Antracen z kwasem siarkowym i formaliną daje zabarwienie ciemnozielone do czarnego.

Pięciochlorek antymonowy rozpuszczony w CCl_4 daje w obecności antracenu intensywnie zielony osad. Można wykryć $0,0008$ g

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