

nadmiar $5 \div 10\%$ -go spirytusowego roztworu odczynnika. Odrazu lub po pewnym czasie wytrąca się krystaliczny osad.

Osady otrzymane z różnymi aldehydami sublimują i topnieją w różnych temperaturach, np. z aldehydem mrówkowym temp. top. 189° (wykrystalizowany z alkoholu $191,4^{\circ}$), z aldehydem octowym 139° ($140,2^{\circ}$), z aldehydem propionowym 155° , z aldehydem n-masłowym 142° , z i-masłowym 154° , i-walerjanowym 154° (137°), z krotonowym 183° (z alkoholu), z akroleiną 192° .

Alkohole i ketony tej reakcji nie dają.

13) Do roztworu kwasu dwuazobenzenosulfonowego w zimnej wodzie (1:60) dodać trochę ługu i słabo zalkalizowanej ługiem badanej próbki, poczem dodać trochę ortęci sodowej. W obecności aldehydu wystąpi po kilkunastu minutach zabarwienie czerwono-fioletowe. Aceton daje czerwone zabarwienie bez fioletowego odcienia. W obecności fenolów również występuje zabarwienie lecz tylko wobec nadmiaru ługu. Aldehydy alifatyczne reagują nawet bez ortęci.

W celu wykrycia **aldehydów w mieszaninie** należy wykonać reakcję z amonjakalnym roztworem srebra i płynem Fehlinga. W razie ujemnego wyniku próby można uważać, że aldehydy są nieobecne lub że ilość ich nie przekracza śladów.

W razie wyniku dodatniego należy wykonać również inne przytoczone reakcje.

Wykrywanie aldehydów w **obecności ketonów**. Główna różnica pomiędzy temi związkami polega na zdolności redukcyjnej aldehydów, jednak należy zaznaczyć, że niektóre ketony i szereg innych substancji posiada również właściwości redukcyjne. Bezwzględny dowód obecności aldehydu jest utlenienie jego do kwasu o tej samej ilości atomów węgla w łańcuchu. Dowodem pewnym jest również dodatni wynik reakcji Döbnera.

Aldehydy alifatyczne.

Aldehyd mrówkowy HCHO .

1) Reakcja Marquisa: $0,1\%$ -wy roztwór morfiny (kodeiny lub apomorfiny) w stężonym kwasie siarkowym daje po dodaniu nieznacznej ilości aldehydu mrówkowego fioletowe zabarwienie. Ciecz badaną nalewa się ostrożnie na roztwór morfiny w probówce — powstaje w obecności aldehydu mrówkowego barwna warstewka, rozgraniczająca ciecz

N. i. $0,01$ mg aldehydu. G. s. 1:100000.

2) Reakcja Hehnera: do badanego wodnego roztworu w probówce dodać $2 \div 3$ mg rezorcyny i nalać stężonego kwasu siarkowego, tak, aby ciecz nie zmieszały się — powstaje między nimi pierścień z białych kłaczków, oraz warstewka o fioletowym zabarwieniu.

Biały osad w wodnej warstwie zwiększa się po dłuższym staniu, a następnie przechodzi w obfity osad czerwony.

N. i. 0,05 mg aldehydu.

3) Reakcja z g w a j a k o l e m (por. alkohol metylowy).

4) Reakcja V o i s e n e t a (por. akroleina).

5) Sposób R o m i j n a. Roztwór badany odparować z nadmiarem a m o n i a k u, pozostaje krystaliczny osad sześciometylenoczteroaminy. Osad rozpuścić w 4 kroplach wody:

a) do jednej kropli roztworu na szkiełku przedmiotowym dodać kroplę nasyconego wodnego roztworu sublimatu — powstaje krystaliczny osad.

G. s. 1:500000, dodanie odrobiny spirytusu zwiększa czułość reakcji.

b) do drugiej dodać kroplę j o d k u r t e c i o w o p o t a s o w e g o i odrobinę rozcieńczonego kwasu solnego — powstaje osad krystaliczny.

Przyrządzanie odczynnika: do ogrzewanego 10%-go roztworu KJ dodawać HgJ_2 dotąd, aż część jego pozostanie nierozpuszczona, po ostygnięciu roztwór przesączyć.

Osady zbadać pod mikroskopem, porównując je z otrzymanymi w taki sam sposób z formaliną.

6) D w u m e t y l o h y d r e z o r c y n a (Dimethon) z obojętnego lub słabo kwaśnego roztworu aldehydu mrówkowego strąca od razu krystaliczny osad o charakterystycznym wyglądem pod mikroskopem (por. aldehydy).

G. s. 1:200000.

Sześciometylenoczteroamina daje również ten sam osad lecz ciecz badaną należy gotować z odczynnikiem w ciągu 15 minut.

G. s. 1:50000.

Wykrywanie aldehydu mrówkowego w obecności innych substancji wymaga zwykle wyodrębnienia go przez destylację. Pierwszą frakcję destylatu bada się zapomocą reakcyj 1) i 2), ujemny wynik świadczy o nieobecności aldehydu mrówkowego, w razie dodatnich wyników należy wykonać jeszcze reakcję R o m i j n a lub 6).

Trójksymetylen i paraformaldehyd $(CH_2O)_x$.

Biała masa, która sublimuje w temperaturze poniżej 100° i po przesublimowaniu topnieje w $171 \div 172^\circ$, nierozpuszcza się w zimnej wodzie, spirytusie i eterze, po ogrzaniu przechodzi w aldehyd mrówkowy i posiada właściwy jemu zapach.

Aldehyd octowy CH_3CHO .

Aldehyd octowy daje opisane uprzednio reakcje aldehydowe.

1) Małe ilości aldehydu octowego w spirytusie wykrywa się zapomocą odczynników fuksynowych, jak przytoczonych uprzednio odczyn-

ników Schiffa lub Villavecchia¹⁾ i i., albo sposobem Windisch'a. Ten ostatni sposób polega na reakcji z chlorowodorkiem metafenylenodwuaminy. 10%-wy roztwór odczynnika odbarwić przez wyklócenie w temperaturze 40° z węglem zwierzęcym. Do 10 cm³ spirytusu dodać 1 cm³ powyższego odczynnika. W razie zawartości aldehydów powyżej 0,001% występuje po 5 minutach mniej lub więcej intensywne żółto-brunatne zabarwienie. Po dłuższym staniu ciecz zabarwia się i w nieobecności aldehydu. Pewniejsze wyniki można otrzymać i wykryć mniejsze ilości aldehydu, oglądając próbkę w świetle lampy kwarcowej. Powstaje zielona fluorescencja, osiągająca najwyższą intensywność po ogrzaniu do 75° w ciągu 15 minut, na zabarwienie cieczy nie należy przytem zwracać uwagi.

2) Kilka cm³ roztworu nitroprussydkiu sodowego zadać paru kroplami piperydyny i paru kroplami roztworu badanego; w obecności aldehydu octowego powstaje niebieskie zabarwienie.

3) Dwumetylohydrorezorcyna (Dimethon) z obojętnego lub słabo kwaśnego roztworu aldehydu octowego strąca krystaliczny osad o charakterystycznym wyglądzie pod mikroskopem (por. aldehydy).

W odróżnieniu od aldehydu mrówkowego aldehyd octowy nie daje reakcji Marquisa oraz Romijna. Z kwasem dwuazobenzonosulfonowym aldehyd octowy daje czerwone zabarwienie w znacznym nawet rozcieńczeniu. Aldehyd mrówkowy obecny w dużej ilości zabarwia się w tych warunkach stopniowo, zabarwienie to jednak znika po 24 godzinach, natomiast zabarwienie z aldehydem octowym pozostaje. Odczynniki fuksynowe, zakwaszone dość mocno kwasem solnym, są daleko czulsze na aldehyd mrówkowy i jednocześnie mniej czułe na aldehyd octowy.

Reakcja z dwumetylohydrorezorcyną (Dimethon) nadaje się dobrze do odróżniania obu aldehydów.

Paraldehyd C₆H₁₂O₃.

Topnieje w temperaturze 10,5°, wrze w temperaturze 123 ÷ 125°. Paraldehyd destylowany z rozcieńczonym kwasem siarkowym tworzy aldehyd octowy, który wykrywa się jak podano wyżej.

Metaldehyd (C₂H₄O)_x.

Ciało krystaliczne, ogrzane szybko do 112 ÷ 115° częściowo sublimuje, częściowo przechodzi w aldehyd octowy. Destylowany z rozcieńczonym kwasem siarkowym przechodzi w aldehyd octowy.

¹⁾ Odczynnik Villavecchia: 150 cm³ 1%-go roztworu fuksyny, 100 cm³ NaHSO₃ o c. wł. 1,36 i 15 cm³ H₂SO₄ o c. wł. 1,84 — rozcieńczyć wodą destylowaną do litra. Odczynnik ten jest nadmiernie czuły i bardziej odpowiedni do oznaczeń ilościowych.

Akroleina CH_2CHCHO .

1) Parę kropel badanego roztworu zadać kroplą 3%-ej wody utlenionej i niezwłocznie dodać 1 cm^3 kwasu solnego o c. wł. 1,19; roztwór oziębić i skłócać w ciągu minuty. W celu usunięcia nadmiaru H_2O_2 dodać kroplę 10%-go jodku potasowego i wydzielony jod usunąć tiosiarczanem, unikając jego nadmiaru. Następnie wyklócić z 0,5 cm^3 eterowego 0,15%-go roztworu floroglucyny. Warstwa wodna barwi się na czerwono i posiada charakterystyczne widmo pochłaniania (oczekiwać najdłużej 30 minut). O ile żółtawe zabarwienie cieczy przeszkadza rozpoznaniu wyników, to rozcieńczyć niewielką ilością wody. (P owick.)

2) Odczynnik Voiseneta: 1) do 200 cm^3 kwasu solnego (c. wł. 1,18) dodać 0,1 cm^3 3,6%-go roztworu azotynu potasowego, II) białko z jajka rozbić mocno z 5 ÷ 7 cm^3 wody, przesączyć i wycisnąć przez płótno.

Roztwór badany zadać 2 ÷ 3 cm^3 białka (II) i potrójną ilością kwasu (I), po kilku minutach występuje zielone, albo zielonkawoniebieskie zabarwienie. Smuga w czerwieni widma absorbcyjnego.

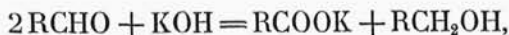
G. s. 1:1000000.

Ta sama reakcja służy do wykrywania aldehydu mrówkowego, przyczem jednak roztwór po zadaniu odczynnikami należy ogrzewać do 20 minut w temp. 50° — występuje zabarwienie czerwone, przechodzące w fioletowe.

G. s. 1:10000000.

Aldehydy węglowodorów aromatycznych z nasyceniami bocznymi łańcuchami.

Aldehydy te dają reakcje analogiczne do uprzednio opisanych, różni się jednak tem, że nie redukują płynu Fehlinga oraz, że z alkoholowym roztworem KOH dają sole odpowiednich kwasów i alkohole:



wtedy gdy alifatyczne aldehydy ulegają w tych warunkach zesmalaniu.

Aldehyd benzoesowy $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$.

1) Ogrzewać badaną próbkę z podwójną objętością dwumetylo-aniliny i stężonego kwasu siarkowego do 150°, aż wystąpi słabo brunatne zabarwienie. Następnie rozcieńczyć roztwór dwukrotną ilością wody i dodać troszkę dwuchromianu potasowego. Ciecz przybiera pomarańczowożółtą barwę, a po dodaniu octanu sodowego — zieloną, przyczem wydziela się zieleń malachitowa w postaci, rozpuszczalnego w kwasie octowym, zielonego osadu. (Fischer).

2) 1 cm³ badanej cieczy zagotować z 2 cm³ stężonego kwasu siarkowego i paru kroplami fenolu. Żółtobrunatna mieszanina staje się ciemnoczerwoną, a przy dużej zawartości aldehydu wytrąca się czerwona, żywiczna masa. Po ostygnięciu dodać 10 cm³ wody i ługu potasowego do wyraźnego alkalicznego odczynu. W obecności aldehydu benzoowego powstaje fioletowoniebieskie zabarwienie. Ciecz zakwasić, wyklócić z eterem, eter odparować, pozostałość rozpuścić w wodzie ze spirytusem. Roztwór barwi się od ługu na niebiesko i odbarwia po zakwaszeniu.

Fenoloaldehydy.

Aldehyd salicylowy $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CHO}$.

1) Zmieszać próbkę z 1 cm³ acetonu i zadać kawałkiem wodorotlenku potasowego. Dokoła kawałka KOH ciecz barwi się na czerwono, zabarwienie występuje szybciej po słabym ogrzaniu.

2) Z alkoholem amylovym i kwasem siarkowym zachodzi reakcja Komorowskiego, opisana przy wyższych alkoholach.

Wanilina $\text{OH}(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$.

1) Z floroglucyną i kwasem solnym o c. wł. 1,19 wanilina daje zabarwienie czerwone; podobna reakcja zachodzi, gdy użyć roztworu pirogallolu lub rezorcyny.

2) Badaną próbkę zadać mieszaniną 5 cm³ fenolu i 3 cm³ kwasu siarkowego. W obecności waniliny powstaje na zimno zabarwienie żółte, następnie czerwone, po ogrzaniu do $160 \div 170^\circ$ — początkowo krwawoczerwone, a następnie czarne. Ciecz po ostygnięciu rozcieńczyć wodą i zalkalizować ługiem — występuje zabarwienie ciemnoczerwone. (Kastle).

Aldehydy heterocykliczne.

Furfurol $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$.

1) Przyrządzić roztwór 10 kropel aniliny w 2 cm³ lodowatego kwasu octowego i do roztworu tego wlać ostrożnie parę cm³ badanej cieczy — w miejscu zetknięcia powstaje w obecności furfurołu zabarwiona warstewka, a po zmieszaniu ciecz barwi się na czerwono. N. i. 0,5 γ.

W razie dodatniego wyniku należy wykonać ślełą próbę z odczynnikami.

2) Do 5 cm³ oleju sezamowego dodać kroplę badanej cieczy i skłócić mocno z 10 cm³ dymiącego kwasu solnego. Kwas barwi się na czerwono.

2,5-Metylofurfurol $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{OCHO}$.

1) Z octanem aniliny daje zabarwienie żółte (które po dodaniu HCl przechodzi w czerwone), w obecności furfurolu powstaje zabarwienie czerwone. Jeżeli pozostawimy naczynko, w którym dodano octanu anilinowego do mieszaniny furfurolów na słońcu, to czerwone zabarwienie znika, a po dodaniu HCl w obecności metylofurfurolu występuje ponownie.

2) Z roztworem floroglucyny w kwasie solnym (o stężeniu HCl co najmniej 12%) powstaje w obecności metylofurfurolu związek zabarwiony na czerwono, rozpuszczalny w spirytusie. (V o t o č e k).

ω -Hydroksymetylofurfurol $\text{CH}_2\text{OHC}_4\text{H}_2\text{OCHO}$.

1) Z jodem i ługiem daje jodoform (por. alkohol etylowy).

2) Kwas solny z domieszką niewielkiej ilości rezorcyny daje z hydroksymetylofurfuolem czerwone zabarwienie lub osad. Barwnik przechodzi do alkoholu amyłowego po wyklóceniu z nim roztworu, szczególnie gdy zobojętni się ciecz sodą. N. i. 0,01 mg.

KETONY.

Ketony mają dużo reakcyj wspólnych z aldehydami. Podczas wyklócania (czasami w ciągu dłuższego czasu) ze stężonym roztworem kwaśnego siarczynu sodowego dają nierozpuszczalne osady. Ketony tworzą fenylhydrazony i semikarbazony w takich samych warunkach jak i aldehydy.

Hydroksyloamina strąca oksymy. Próbkę badaną na ketony 1 cz. zadać mieszaniną 1 cz. chlorowodoru hydroksyloaminy oraz 3 cz. KOH w 4÷5 cz. spirytusu i ogrzewać w ciągu 4÷6 godzin na łaźni. Alkohol odpędzić, dodać wody, słabo zakwasić i otrzymane oksymy wraz z ew. innymi domieszkami wyklócić z eterem. Wyciąg eterowy wyklócić wielokrotnie z 20%-ym, a następnie z 40%-ym ługiem sodowym, który rozpuszcza oksymy. Można je również strącić z wysuszonego nad Na_2SO_4 roztworu eterowego, przepuszczając na zimno suchy chlorowódor i natychmiast odsączając. Na podstawie właściwości otrzymanych oksymów można nieraz utożsamić ketony, albo też zregenerować je przez ogrzanie ze stężonym HCl.

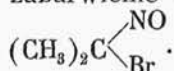
Ważniejsze różnice między ketonami i aldehydami są następujące:

1) Ketony trudniej utleniają się niż aldehydy i dlatego amonjakalny roztwór srebra oraz alkaliczne roztwory soli miedzi lub rtęci nie są redukowane przez większość ketonów. Bardziej silne środki utleniające dają kwasy o mniejszej liczbie atomów węgla.

2) Ketony nie dają reakcji D ö b n e r a.

3) Większość ketonów (za wyjątkiem acetofenonu i kamfory) daje

reakcje Pilotyego i Stocka. W celu wykonania jej należy do możliwie obojętnego badanego roztworu dać po jednej kropli 10%-go roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy i 5%-go NaOH, następnie większą kroplę pirydyny oraz nieco eteru. Następnie, skłócając mieszaninę, dodawać powoli wody bromowej do chwili, gdy eter zabarwi się na żółto. Po dodaniu 1 cm³ wody utlenionej występuje niebieskie zabarwienie warstwy eterowej, jakie daje nitrozobromek o składzie np.



4) Ketony posiadające grupę CH_3CO — można wykryć sposobem F. Feigla i R. Zapperta. Do kropli wodnego lub spirytusowego roztworu próbki w mikrotygielku dodać kroplę 5%-go roztworu nitroprussydki sodowego i kroplę 30%-go ługu sodowego. Po krótkim czasie (zwykle powstaje słabe zabarwienie) dodać 1 ÷ 2 krople kwasu octowego lodowatego. W obecności odpowiedniego ketonu powstaje czerwone lub niebieskie zabarwienie.

Reakcja powyższa pozwala na wykrycie np. 2γ acetofenonu — zabarwienie niebieskie, 10γ acetonu — zabarwienie różowe, 4γ estru acetoctowego — zabarwienie pomarańczowe.

Wykrywanie ketonów w obecności innych związków. Gdy mieszanina nie posiada zdolności redukowania wspomnianych w p. 1) związków metali, to wykrywamy ketony zapomocą przytoczonych reakcyj. Gdy następuje odtlenienie sprawa jest trudna, gdyż hydroksyketony działają redukująco podobnie jak aldehydy. Należy wtedy usunąć w pierw aldehydy, utleniając je na kwasy łagodnymi środkami utleniającymi jak np. tlenkiem srebrnym, kwasy nie przeszkadzają wykryciu ketonów.

Nienasycone ketony. Rozpuścić odrobinę substancji w około 10 cm³ kwasu siarkowego; roztwór podzielić należy na dwie części i do jednej dodać kroplę kwasu azotowego (c. wł. 1,4) zabarwienie jaśnieje odrazu, z czerwonego staje się żółte. Część druga służy do porównania zabarwienia. Ketony terpenowe nie dają tej reakcji. (G. Reddelien).

Alifatyczne ketony.

Aceton CH_3COCH_3 .

1) Reakcja jodoformowa, którą można wykonać jak podano dla alkoholu etylowego, z ługiem i jodem. Można wykryć 0,01 mg acetonu po upływie 1 ÷ 3 minut lub 0,0001 mg — pozostawiając na dobę. Gdy jest możliwa obecność alkoholu etylowego lub aldehydu dodaje się trochę roztworu jodu w spirytusie i zadaje amonjakiem (wykonać ślepą próbę).

2) Do roztworu acetonu dodać kawałeczek około 1 g wodorotlenku potasowego, a następnie około 5 cm³ 10%-go spirytusowego roztworu aldehydu salicylowego, poczem ogrzać do 70°. Dokoła kawałka KOH występuje, w razie obecności acetonu, czerwone zabarwienie. Po rozpuszczeniu KOH żółta barwa roztworu przechodzi w czerwoną.

N. i. 0,05 mg. G. s. 1:100000.

Aldehyd octowy nie daje tej reakcji. (Frommer — Emilowicz).

3) Reakcja Legal'a. Do 0,5 cm³ spirytusowego badanego roztworu dodać 1 cm³ amonjakalnego roztworu siarczanu amonowego (30 g (NH₄)₂SO₄ + 10 cm³ amonjaku stężonego i 45 cm³ wody). Następnie dodać parę kropel 20%-go roztworu nitroprussydki sodowego i skłócić. Ciecz dzieli się na dwie warstwy. W obecności acetonu dolna barwi się na kolor fioletowoczerwony. Aldehyd daje podobne zabarwienie, celem uniknięcia błędu należy po wykonaniu reakcji na aceton dodać jeszcze 1 cm³ stężonego amonjaku i nieco spirytusu aby otrzymać dwie warstwy. W wytworzonych w ten sposób warunkach aldehyd opisanej, barwnej reakcji nie daje.

Wykrywanie acetonu w obecności innych związków wymaga zwykle destylacji frakcjonowanej (lepiej z dobrą kolumną). Do badania bierze się pierwsze parę cm³ destylatu. Gdy temperatura wrzenia świadczy o nieobecności wyższych ketonów, to wystarczy wykonanie przytoczonych wyżej trzech prób. W obecności innych ketonów należy otrzymać pochodne i identyfikować je (szczegóły u Rosenthalera lub H. Meyera). Do wykrywania acetonu w alkoholu metylowym wystarczają zwykle przytoczone reakcje. Od aldehydu octowego można oddzielić aceton, destylując go po dodaniu H₂O₂ i ługu w celu zniszczenia aldehydu.

Keton metyloetylowy CH₃COC₂H₅.

1%-wy roztwór waniliny w stężonym kwasie solnym zmieszać z równą objętością stężonego kwasu siarkowego i dodać 1 cm³ 1%-go roztworu próbki ketonu. Metyloetyloketon da na zimno zabarwienie zielone, a po ogrzaniu do 100° ciemnoniebieskie; aceton lub metyloizopropylketon w tych warunkach dają ciecz bezbarwną, a po ogrzaniu fioletową.

Kamfora C₁₀H₁₆O.

W nieobecności borneolu i izoborneolu można wykryć kamforę w olejkach eterycznych po utlenieniu ich. Do silnie oziębionego roztworu nadmanganianu potasowego (1:6) dodawać kroplami olejku. Kamfora nie reaguje z KMnO₄ i można ją odpędzić z parą wodną i wyklócić z eterem, poczem rozpoznać na podstawie zapachu, temperatury topnienia i wrzenia.

Odróżnianie kamfory naturalnej od sztucznej. Czysta sztuczna kam-

fora różni się od naturalnej tem, że nie skręca płaszczyzny polaryzacji, jednak produkty techniczne bywają nieco optycznie czynne. Roztwór 1 cz. waniliny w 100 cz. 25%-go kwasu solnego barwi przy ogrzaniu naturalną kamforę na niebieskozielono lub zielono, sztuczna pozostaje bezbarwna. Zapomocą tej reakcji można wykryć domieszkę kamfory naturalnej w sztucznej w przypadku gdy ilość pierwszej przekracza 10%. Reakcja ta zachodzi nie z kamforą lecz z domieszkami jakie kamfora naturalna zwykle zawiera i ujemny wynik jej nie świadczy o nieobecności kamfory naturalnej. Poza tem kamfora sztuczna może zawierać zanieczyszczenia zawierające chlor, który wykrywa się w zwykły sposób.

WĘGLOWODANY.

Węglowodanami nazywamy te aldehydy- lub ketonoalkohole, które posiadają charakterystyczne grupy $-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ lub $-\text{CO}-\text{CHOH}-$.

Wyższe węglowodany dzieli się na jednocukrowce, te, które nie ulegają hydrolizie, oraz wielocukrowce dające wskutek hydrolizy jednocukrowce. Wielocukrowce dzielimy na dwu- i trójcukrowce oraz na właściwe wielocukrowce utworzone z dużej ilości cząsteczek jednocukrowców i nie posiadające pospolitych właściwości cukrów (np. skrobia, dekstryna, celuloza i i.).

Poza tem zależnie od charakteru grupy karbonylowej dzielimy je na aldozy i ketozy.

Węglowodany, za wyjątkiem większości wielocukrowców, rozpuszczają się w wodzie, a także (oprócz wielocukrowców) i w spirytusie, wszystkie zaś są nierozpuszczalne w eterze, benzenie, eterze naftowym i t. p.

Ważną właściwością analityczną węglowodanów jest ich zdolność skręcania płaszczyzny polaryzacji.

Do reakcyj analitycznych o charakterze ogólnym należą następujące:

1) Reakcja barwna H. Molischa. Do $0,5 \div 1 \text{ cm}^3$ roztworu cukru dodać w probówce 2 krople świeżego spirytusowego (15%-go) roztworu α -naftolu, a następnie wlać po ściance parę cm^3 stężonego czystego kwasu siarkowego tak, aby ciecze nie zmieszały się. W obecności cukru powstaje graniczna warstewka o zabarwieniu fioletowem lub niebieskiem.

Biorąc zamiast α -naftolu tymol, gwajakol lub pirokatechinę, otrzymujemy zabarwienie czerwone.

2) Roztwór badany ogrzać z naftorezorcyną stałą lub rozpuszczoną w spirytusie i z równą objętością kwasu solnego (c. wł. 1,19). W obecności cukrów lub kwasów heksuronowych (glikuronowego, galakturonowego i i.) powstaje ciemny osad. Osad odsączony i przemyty, rozpuszczony następnie w spirytusie daje roztwór brunatny, fioletowy i i., przeważnie o zielonej fluorescencji i charakterystycznym widmie

absorbeyjnym, różnem dla poszczególnych rodzajów cukrów. Powyższe osady nie rozpuszczają się w eterze, natomiast analogiczne, otrzymane z tych kwasów podczas gotowania w ciągu minuty z HCl i 1 cm^3 1%-go roztworu odczynnika rozpuszczają się i, po wyklóceniu cieczy z eterem, zabarwiają górną warstwę na niebiesko lub fioletowo. (Tollens).

3) Mniej czułą niż poprzednia jest reakcja Mana, którą również można stosować do wykrywania cukrów w wodzie kotłowej i t. p. Zagotować roztwór, ew. po stężeniu, z $2 \div 3$ kroplami kwasu solnego, zalkalizować ługiem sodowym i zadać $2 \div 3$ kroplami 5%-go spirytusowego roztworu kwasu pikrynowego. Powstaje czerwone zabarwienie.

4) Reakcje oparte na zdolności redukcyjnej cukrów są właściwe jednocukrowcom oraz niektórym z wielocukrowców. Większość wielocukrowców daje je po uprzedniej hydrolizie zapomocą gotowania z kwasem.

a) Podczas gotowania z odczynnikiem Fehlinga (ew. po hydrolizie próbki) powstaje czerwony tlenek miedziawy.

Skład odczynnika Fehlinga w/g Bertranda: 1) 40 g czystego siarczanu miedziowego rozpuścić w wodzie i rozcieńczyć do 1 litra, 2) 200 g soli Seignettea i 150 g wodorotlenku sodowego rozpuścić w wodzie i objętość roztworu doprowadzić do 1 litra.

Równe objętości roztworów I. i II., które przechowuje się oddzielnie, miesza się, dodaje takąż objętość rozcieńczonego roztworu próbki badanej i gotuje 3 minuty.

b) 1 cm^3 odczynnika Nylandera gotować z kilku cm^3 badanej próbki w ciągu $2 \div 5$ minut, pozostawić na 5 minut — powstaje czarny osad lub ciemnobrunatne zabarwienie.

Odczynnik: 2 g zasadowego azotanu bizmutowego i 4 g soli Seignettea rozpuścić, słabo ogrzewając, w 100 cm^3 10%-go ługu sodowego (w razie potrzeby przesączyć).

c) Do $2 \div 4\text{ cm}^3$ odczynnika Barfoëda dodawać, gotując go bez przerwy, kroplami badany roztwór. W obecności glikozy i fruktozy następuje wydzielanie się tlenku miedziawego; maltoza i laktoza nie redukują odczynnika.

Odczynnik: 13,3 g octanu miedziowego rozpuścić w 200 cm^3 1%-go kwasu octowego.

5) Do 2 cm^3 25%-go roztworu sody dodać kroplę 1%-go spirytusowego roztworu o-dwunitrobenzenu i nieznaczłą ilość badanej próbki. Mieszanie ogrzewać około 1 minuty. W razie obecności cukru redukującego powstaje zabarwienie fioletowe, znikające po zakwaszeniu i powracające po zalkalizowaniu.

N. i. 3γ w 1 cm^3 roztworu. (Bose).

6) Do identyfikacji i oddzielania nadaje się reakcja F. Fischera z fenylohydrazyną lub innemi pochodnemi hydrazyny. Powstają hydrazony, które posiadają charakterystyczną dla danego cukru tempe-

raturę topnienia oraz właściwą skręcalność płaszczyzny polaryzacji (szczegóły w specjalnych podręcznikach, jak W. Włostowska. Chemia węglowodanów).

Jednocukrowce.

Pentozy $C_5H_{10}O_5$.

1) Roztwór zakwasić kwasem solnym tak, aby zawartość kwasu wynosiła 12,5% i poddać destylacji. W destylacie wykryć furfural za pomocą reakcji z octanem aniliny i i. (por. furfural), albo metylofurfural z metylopentozą.

Reakcja ta nadaje się do wykrywania pentoz w obecności innych cukrów.

2) Reakcja Allena i Tollensa: rozpuścić 0,1 g orcyny w 10 cm³ rozcieńczonego (1:1) kwasu solnego. Z odczynnikami tym ogrzać nieco roztworu pentozy, otrzymuje się zabarwienie czerwone, następnie występuje fioletowoniebieskie zmętnienie i ostatecznie wydzielają się niebieskie kłaczk.

Czulszą jest ta reakcja w/g Biala. 5 cm³ odczynnika (0,1 g orcyny rozpuścić w 50 cm³ 30%-go HCl i dodać 3 krople 10%-go FeCl₃, przechowywać w ciemnej flasce) zagotować, odsunąć płomień i dodać kilka kropel badanej cieczy. W razie obecności pentozy występuje zabarwienie zielone, metylopentozy dają zabarwienie zielonawobrunatne, heksozy — czerwone lub brunatnoczerwone.

3) Do kilku cm³ dymiącego kwasu solnego dodać taką samą objętość rozcieńczonego wodnego roztworu badanej próbki i tyle floroglucyny, aby na gorąco część jej pozostała nierozpuszczona. Ogrzać powoli — występuje wiśniowoczerwone zabarwienie i stopniowo opada ciemny osad. Metylopentozy dają zabarwienie bardziej czerwone. (Wheeler i Tollens).

Metylopentozy $C_6H_{12}O_5$.

1) Destylacja z kwasem solnym daje metylofurfural (por. wyżej).

2) Ogrzewając na łaźni wodnej w ciągu 10 minut roztwór metylopentozy z podwójną ilością kwasu solnego (c. wł. 1,19) i około 0,2 g waniliny otrzymuje się niebieskie zabarwienie.

3) Próbkę zadać 10 cm³ HCl o c. wł. 1,19 i 1 ÷ 2 cm³ acetonu, próbkę pogrążyć do wrzącej łaźni wodnej. W obecności metylopentozy występuje fioletowe lub niebieskawoczerwone zabarwienie.

Heksozy $C_6H_{12}O_6$.

Roztwory heksoz posiadają zdolności redukcyjne. Destylacja z kwasem solnym daje hydroksymetylofurfural i nie daje furfuralu ani metylofurfuralu.

Odróżnianie aldoz od ketoz. Reakcje poniższe są właściwe wielocukrowcom, w których skład wchodzi aldozy i ketozy.

1) Woda bromowa utlenia aldozy do odpowiednich hydroksykwasów.

Sposób V o t o č e k a i N e m e č e k a: rozpuścić 0,5 g cukru w wodzie, dodać 40 cm³ nasyconej wody bromowej i uzupełnić wodą do 50 cm³. Mieszaninę pozostawić na 24 godziny w temperaturze 20° i oznaczyć ilościowo w części roztworu niezmienny cukier. Zawartość ketoz nie ulega zmianie, aldoz zaś ulega od 60 do 95%.

2) Sposób K o l t h o f f a i i.: do 10 cm³ 2%-go roztworu cukru dodać 5 cm³ 1 n-NaOH i natychmiast 4 cm³ 1 n-roztworu jodu. Po skłóceniu pozostawić w ciemnym miejscu na 5 minut. Następnie zubożyć ług, usunąć dokładnie nadmiar jodu tiosiarczanem, dodać 4 cm³ roztworu Fehlinga i ogrzewać najwyżej 5 minut, pogrzając do wrzącej łaźni. Pozostała ketoza redukuje odczynnik.

3) Do probówki wlać 5 cm³ badanego roztworu (zawierającego do 3% cukru) i dodać 5 cm³ kwasu solnego z rezorcyną (w 20 cm³ HCl o c. wł. 1,12 (ściśle) rozpuścić 0,01 g czystej rezorcyny, roztwór winien być świeży i bezbarwny). Następnie wrzucić kawałekce pumeksu, ogrzać do wrzenia i gotować ściśle 20 sekund, poczem szybko oziębć w strumieniu zimnej wody. Czerwone lub różowe zabarwienie świadczy o obecności fruktozy lub wielocukrowców, zawierających fruktozę. (S e l i w a n o w, O f n e r).

4) Do 1 cm³ roztworu dodać 0,5 cm³ 20%-go spirytusowego roztworu dwufenyloaminy i 1 cm³ kwasu solnego o c. wł. 1,12. Pogrząć do wrzącej łaźni wodnej na 10 minut, w obecności ketozy występuje ciemnoniebieskie zabarwienie. (I h l i P e c h m a n n).

d-Glikoza (glukoza, cukier gronowy).

Bezwodna glikoza topnieje w temp. około 146° (produkt handlowy w temperaturze nieco niższej), zawierająca wodę — około 85°. Dość słodka, fermentuje po zadaniu drożdżami.

Glikoza reaguje z odczynnikiem Schiffa tylko wtedy, gdy nie zawiera on nadmiaru SO₂. Glikoza posiada wybitną zdolność redukcijną (podobnie jak i inne jednocukrowce), redukuje odczynnik Fehlinga i szereg innych związków metali ciężkich oraz niektóre barwniki.

Kwas azotowy utlenia glikozę przyczem powstaje kwas cukrowy. W celu wykonania tej reakcji odparować w zlewce, pogrzonej do łaźni wodnej, kilka gramów próbki z 30 cm³ kwasu azotowego o c. wł. 1,15 (mieszać pręcikiem). Z chwilą, gdy zawartość zlewki osiągnie konsystencję syropu, ogrzewanie przerwać. Następnie dodać nieco wody i odparować ponownie, powtarzając tę czynność dwa razy. Potem stężyć na gęsty syrop, pozostałość rozpuścić w wodzie, w razie potrzeby przesączyć i dokładnie zubożyć węglanem potasowym. Roztwór zakwasić kwasem octowym i stężyć do wydzielenia trudno rozpuszczalnego kwaśnego

cukrzanu potasowego. Kryształy zebrać na bibułę, oczyścić zapomocą krystalizacji z wody i badać pod mikroskopem porównując, jak zwykle, z kryształami otrzymanymi w podobny sposób z czystej glikozy.

Wykrywanie glikozy w obecności innych cukrów.

Należy wykonać reakcję z płynem Fehlinga, stwierdzić zdolność badanej próbki skręcania na prawo płaszczyzny polaryzacji i do fermentacji. Od pentoz odróżnia glikozę trudniejsza rozpuszczalność w wodzie o temperaturze $50 \div 60^\circ$ otrzymanego z niej glikosazonu, a także zdolność jej do fermentacji.

W obecności fruktozy można oznaczyć całkowitą zawartość cukrów, np. sposobem Bertranda oraz zapomocą polaryzacji; mniejszy wynik skręcania na lewo od tego, jaki winienby być gdyby roztwór zawierał samą fruktozę, świadczy o obecności cukrów prawoskrętnych.

Glikoza redukuje odczynnik Sjöllmаса, fruktoza zaś nie reaguje z nim.

Odczynnik Sjöllmаса: 10 g siarczanu miedziowego w 100 cm³ wody zadać, unikając nadmiaru, taką tylko ilością amonjaku, aby otrzymane osady zaledwie zdołały się rozpuścić.

W obecności maltozy, laktozy, dekstryny można wykryć glikozę, gdyż tylko ona redukuje odczynnik Barfoëda (por. wyżej).

W obecności większości węglowodanów można wykryć glikozę, otrzymując z niej β -metyloglikozyd. Do 100 cm³ około 2%-go roztworu cukru w 70%-ym alkoholu metylowym dodać 0,5 g emulsyny i obserwować co pewien czas zmianę skręcalności płaszczyzny polaryzacji. Początkowa prawoskrętność zmienia się stopniowo na lewo.

Galaktoza.

Występuje jako produkt hydrolizy laktozy i niektórych innych wielocukrowców.

Do 5 g cukru w zlewce o średnicy około 5,7 cm dodać 60 cm³ kwasu azotowego o c. w. 1,15, grubość warstwy cieczy wynosi 2,5 cm. Ciecz ogrzewać na łaźni wodnej; po odparowaniu pozostanie warstwa o grubości 8–9 mm. Na drugi dzień pozostałość zmieszać z 10 cm³ wody. Otrzymany osad kwasu śluzowego odsączyć, przemyć nieznacznią ilością wody, wysuszyć i oznaczyć temperaturę topnienia $211 \div 212^\circ$ (ew. 225°). Gdyby kryształy były zanieczyszczone, należy rozpuścić je w odmierzonej ilości mianowanego ługu, następnie zakwasić równoważną ilością kwasu solnego mianowanego, wydzielą się wówczas kryształy czyste. W razie potrzeby czynność tę należy powtórzyć.

Fruktoza (cukier owocowy).

Fruktoza skręca płaszczyznę polaryzacji na lewo. Wykryć ją można w obecności glikozy zapomocą przytoczonej uprzednio reakcji Seliwana—Ofnera. Jeżeli użyje się mocniejszego kwasu lub gotuje się

dłużej, to aldozy dają również dodatni wynik reakcji. Wobec powyższego należy reakcję wykonać jednocześnie ze ślepiemi próbami, biorąc raz próbkę badaną, następnie dodając do niej nieco fruktozy — wynik reakcji winien być jednakowy, a następnie porównuje się z roztworem czystej glikozy — wynik ujemny. Glikozę można również usunąć uprzednio przez działanie nadmiaru jodu w roztworze słabo alkalicznym (por. wyżej).

W obecności sacharozy można wykryć fruktozę zapomocą reakcji Pinoffa: ogrzać 0,1 g cukru z 5 cm³ 5%-go roztworu dwuchromianu potasowego i taką ilość roztworu chlorku amonowego. Po upływie 20 minut (zwykle prędzej) powstaje żółty osad, sacharoza zaś w ciągu tego czasu daje najwyżej słabe zmętnienie.

W obecności innych cukrów wykryć można fruktozę zapomocą odczynnika Chavassieu i Morela; jest to mieszanina roztworów 1 g m-dwunitrobenzenu w 100 cm³ spirytusu i 35 cm³ 33%-go ługu sodowego, daje ona ze wszystkimi redukującymi cukrami, stopniowo występujące, fioletowe zabarwienie. Z fruktozą zabarwienie występuje znacznie prędzej, gdy więc ciecz zabarwi się prędzej niż w ciągu 10 minut, to można uważać obecność fruktozy za stwierdzoną. Wykonanie ślepych prób jest niezbędne.

Dwucukrowce $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Sacharoza, cukier trzcinowy lub buraczany.

Cukier ten ogrzany tylko do stopienia tworzy szklistą masę, ogrzany trochę silniej, do temperatury około 210°, wytwarza ciemnobrunatny karmel.

Sacharoza ogrzana z rozcieńczonymi kwasami hydrolizuje na d-glikozę i d-fruktozę. Roztwór sacharozy nie redukuje płynu Fehlinga, bez uprzedniej inwersji. Przytoczone dla fruktozy barwne reakcje występują również i z sacharożą.

W praktyce analitycznej zachodzi często konieczność wykrywania sacharozy w obecności innych cukrów, decyduje wtedy zwykle ilościowe oznaczenie sacharozy. Oznaczenie takie stosuje się na przykład w celu stwierdzenia dodania cukru buraczanego do przetworów owocowych, które mogą zawierać nieznaczną ilość sacharozy, pochodzącej z owoców.

Wykrywanie jakościowe **sacharozy w obecności innych substancji**. Sacharozę można wyodrębnić w postaci cukrzanu dwustronowego. Roztwór cukru, mniej więcej 15%-wy, zagotować i dodać więcej niż trzy mole $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ na jeden mol cukru, poczem gotować jeszcze 8÷10 minut. Strąca się cukrzan dość trudno rozpuszczalny (1:80) we wrzącej wodzie. O ile mamy do czynienia z wyciągiem roślinnym, to

otrzymany cukrzan należy odsączyć i przemyć spirytusem, gotować 30 minut z roztworem wodorotlenku strontowego i sączyć na gorąco. Z osadu usunąć ciecz przez odcisnięcie na bibule, następnie skłócić go z wodą i rozłożyć zawieszinę zapomocą dwutlenku węgla. Ciecz odparować, pozostałość rozpuścić w gorącym spirytusie i pozostawić do wykrywania sacharozy, co następuje w temperaturze pokojowej w miarę ulatniania spirytusu. W wykrywanej masie można zapomocą przytoczonych reakcyj wykryć sacharozę.

Po stwierdzeniu obecności cukrów i w razie nieobecności innych wielocukrowców o obecności sacharozy może nieraz świadczyć zmniejszenie skręcania na prawo płaszczyzny polaryzacji, które występuje po inwersji roztworu.

W celu wykrycia sacharozy **w obecności glikozy i fruktozy**, można: a) zastosować przytoczone otrzymywanie cukrzanu strontowego i następne utożsamienie sacharozy, b) zniszczyć jednocukrowce przez gotowanie z nadmiarem mleka wapiennego, następnie odsączyć ciecz po całkowitem ostygnięciu, strącić wapń zapomocą CO_2 , oczyścić węglem zwierzęcym, ew. stężyć roztwór i dalej badać na sacharozę.

Gdy zachodzi konieczność wykrycia sacharozy **w obecności arabinozy, glikozy, fruktozy, galaktozy lub laktozy** (lecz nie maltozy), można utlenić te cukry w roztworze alkalicznym, sacharoza zaś pozostaje niezmieniona. Najpierw należy jednak oznaczyć w przybliżeniu zawartość cukrów redukujących odczynnik Fehlinga. Następnie do badanego roztworu dodać 0,5 g braunsztynu i roztwór pogrążyć do wrzącej łaźni wodnej (w razie zaś dużych ilości, na 10 ÷ 20 g glikozy bierze się około 2 g MnO_2). Na każdy gram cukru, ulegającego zniszczeniu, dodawać stopniowo mieszaninę 30 cm³ 3%-ej wody utlenionej i 2 cm³ 30%-go ługu sodowego. Po skończonej reakcji, co trwa około 45 minut, ciecz oziębić, zubożyć dokładnie rozcieńczonym kwasem octowym, odbarwić zapomocą węgla lub octanu ołowiawego i badać w polarymetrze.

W obecności jednocukrowców, np. w moszczu owocowym i t. p. postępować należy według S. Rothenfussera w następujący sposób. Rozpuścić 6 g wodorotlenku barowego w 25 cm³ gorącej wody i dodawać, skłócając, 25 cm³ czystej 3%-ej wody utlenionej. Powyższą mieszaninę wlać do niklowej parowniczkii o średnicy około 10 cm, dodać 5 cm³ badanego moszczu, skłócić i postawić na uprzednio zagotowaną łaźnię, mieszając początkowo często. Gdy po upływie 5 minut daje się zauważyć jeszcze słabo żółte zabarwienie, należy dodać jeszcze tyle wody utlenionej, aby nastąpiło całkowite odbarwienie lecz nie więcej. Po upływie 20 minut, w ciągu których zawartość naczynia należy dość często mieszać, przesącza się ciecz przez mały sączek. Do 5 cm³ przesącza dodać 5 cm³ odczynnika dwufenyloaminowego i wstawić do wrzącej łaźni na 7 ÷ 8 minut. O ile w badanej próbce

była obecna sacharoza występuje niebieskie zabarwienie. Reakcja zachodzi nawet przy zawartości $0,1 \div 0,2\%$ sacharozy.

Przyrządzanie odczynnika: zmieszać 2 cm^3 10% -go spirytusowego roztworu dwufenyloaminy, 6 cm^3 bezwodnego kwasu octowego i 12 cm^3 stężonego kwasu solnego.

Gdyby zaś badany produkt zawierał również dekstrynę, należy ją wprawdzie usunąć przez dodanie do 10 cm^3 badanego roztworu 50 cm^3 acetonu. Po silnem skłóceniu wsypać szczyptę ziemi okrzemkowej, skłócić ponownie i przesączyć. Do klarownego przesączu dodać 10 cm^3 wody i ogrzewać na łaźni do odpędzenia acetonu, następnie zaś postępować jak wyżej.

W obecności cukru mlecznego wykrywamy sacharozę zapomocą opisanąj przednio reakcji z kwasem solnym i rezorcyną.

Maltoza.

Maltoza należy do cukrów redukujących roztwór Fehlinga. Poddana hydrolizie zapomocą rozcieńczonych kwasów rozszczepia się na dwie cząsteczki glikozy. Maltoza tworzy osazon rozpuszczalny łatwiej od innych w rozcieńczonym acetonie lub gorącej wodzie, co pozwala oddzielić go od innych osazonów.

Zlewkę z roztworem maltozy w 10% -ym amonjaku postawić na łaźni wodnej, ogrzanej prawie do wrzenia (amonjak należy odparować w stosunkowo niskiej temperaturze). W ciągu $15 \div 20$ minut występuje czerwone zabarwienie (Wöhler). Taką samą reakcję daje cukier mleczny.

Reakcja Wöhlera zachodzi nawet wobec pięciokrotnej ilości glikozy, jednak szereg substancyj przeszkadza wystąpieniu czerwonej barwy.

Laktoza (cukier mleczny).

Laktoza redukuje odczynnik Fehlinga. Pod działaniem rozcieńczonych kwasów ulega ona hydrolizie na glikozę i galaktozę. Kwas azotowy utlenia laktozę do kwasów cukrowego i śluzowego (por. wyżej). Z amonjakiem daje tę samą reakcję co i maltoza. Stężony kwas siarkowy w przeciągu $1 \div 2$ godzin, a nawet i po słabem podgrzaniu, nie czernieje od dodanego cukru mlecznego.

Wielocukrowce.

Skrobia, krochmal ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_x.

Skrobia nie rozpuszcza się w spirytusie i podobnych rozpuszczalnikach organicznych. W gorącej wodzie tworzy się kleik. Wykrywanie skrobi jest bardzo łatwe, gdyż daje ona ciemnogrnatowe zabarwienie z jodem (zabarwienie takie tworzy tylko amyloid i parę rzadko spotykanych związków). Ziarna skrobi posiadają charakterystyczną budowę,

na tej podstawie pod mikroskopem można stwierdzić nawet z jakiej rośliny pochodzą. Rozgotowany kleik barwi się od jodu również na granatowo.

Skrobia rozpuszczalna różni się od zwykłej tem, że nie tworzy kłajstru i ledwo zagęszcza roztwór, właściwych jednak roztworów nie tworzy. Z jodem barwi się jak zwykła skrobia.

Dekstryna ($C_6H_{10}O_5$)_x.

Dekstryna otrzymywana ze skrobi, jest mieszaniną różnych związków. Skład jej zależy od sposobu przyrządzania. Dekstryna rozpuszcza się w wodzie, nie rozpuszcza się w spirytusie i innych rozpuszczalnikach organicznych, co pozwala strącać ją z roztworu wodnego przez dodanie dużego nadmiaru spirytusu lub acetonu. Redukuje odczynnik Fehlinga, a nie redukuje nawet po ogrzaniu odczynnika Barfoëda.

Różne rodzaje dekstryn dają z jodem zabarwienia: amylodekstryna — fioletowoczerwone, erytrodekstryna — brunatnoczerwone, achrodekstryna i maltodekstryna — nie barwią się.

Gdy dekstryna występuje w postaci proszku, można ją rozpoznać, oglądając pod mikroskopem w kropli gliceryny; dekstryna, która nie była jeszcze rozpuszczona w wodzie zachowuje mało zmieniony kształt skrobi.

Wykrywanie dekstryny w obecności innych substancyj.

Osad dekstryny, wytrącony z roztworów stężonych zapomocą czterokrotnej ilości spirytusu, rozpuszcza się w wodzie i bada zapomocą reakcji z jodem, odczynnikami Fehlinga oraz na skręcanie płaszczyzny polaryzacji (silnie prawoskrętna $\alpha_D = +216^\circ$).

W obecności skrobi należy zadać wodny roztwór spirytusem, aż wystąpi mocne zmętnienie cieczy. Wpierw strąca się skrobia, dekstryna zaś wymaga do strącenia większego stężenia spirytusu. Osad odsączyć i przesączać jodem, czerwone zabarwienie świadczy o obecności dekstryny, gdyby jednak wystąpiło zabarwienie niebieskie, charakterystyczne dla skrobi, należy wówczas dodać jeszcze spirytusu i badać nowy przesącz.

Ciała białkowe można oddzielić od dekstryny, strącając je taniną, która nie reaguje z dekstryną.

Celuloza, błonnik ($C_{12}H_{20}O_{10}$)_x.

W stanie naturalnym posiada budowę włókien i komórek; badając je pod mikroskopem, można rozpoznać pochodzenie. Celuloza nie rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach i ługach, oraz w zwykłych rozpuszczalnikach. Rozpuszcza się w odczynniku Schweitzera — amonjalkalnym roztworze tlenku miedziowego.

Z roztworu w tym odczynniku celulozę można strącić, dodając wody, kwasu lub soli.

Przyrządzanie odczynnika: do roztworu 10 g siarczanu mie-

dziowego w 100 cm³ wody dodać 5 g NaOH w 50 cm³ wody. Osad odsączyć, przemyć wodą, usunąć starannie nadmiar wody, osad zebrać z sączka w postaci zlepionego kawałka. W tym celu sączek położyć na paru warstwach bibuły, złożyć po połowie i przycisnąć palcem tak, aby warstwy osadu skleili się, powtarzając tę czynność kilka razy, można osad prawie bez strat usunąć z sączka. Następnie zadać osad 20 cm³ 25%-go amonjaku i pozostawić na dobę, skłócając co pewien czas. Odczynnik ten jest nietrwały.

Roztwór chlorku cynkowego i jodu (por. niżej) barwi celulozę na kolor niebieskofioletowy. Steżony kwas siarkowy rozpuszcza celulozę i zabarwia się brunatno, działając zaś krótko, daje amyloid, który po wymyciu kwasu barwi się od jodu na niebiesko. Surowy błonnik zawiera domieszkę ligniny, chcąc więc wykonać reakcję z chlorkiem cynkowym i jodem, należy wpierw usunąć tę domieszkę przez działanie ługu potasowego.

Obecność surowej celulozy, np. masy drzewnej w papierze łatwo wykryć zapomocą reakcyj na ligninę z siarczanem anilinowym lub roztworem floroglucyny.

1) Siarczan anilinowy używa się w postaci 10%-go roztworu wodnego z niewielkim dodatkiem rozcieńczonego kwasu siarkowego, włókno zdrewniałe (ceuloza surowa) barwi się na żółto.

2) Roztwór floroglucyny barwi włókno zdrewniałe na czerwono.

Odczynnik: 5 cm³ 5%-go spirytusowego roztworu floroglucyny z dodatkiem 2,5 cm³ steżonego kwasu solnego (odczynnik po pewnym czasie nieraz psuje się, sprawdzić na papierze gazetowym czy jest dobry).

3) Roztwór Langego: 1 g jodu i 5 g jodku potasowego w 12 cm³ wody zmieszać z 30 g chlorku cynkowego w 12 cm³ wody. Czysta celuloza barwi się na czerwono lub niebieskofioletowo, surowa nie barwi się.

Gdyby więc chodziło o stwierdzenie obecności celulozy zapomocą tej reakcyj, np. w proszkach z ziół leczniczych, to należy wpierw usunąć ligninę działaniem podchlorynu sodowego i 40%-go ługu, poczem osad przemyć starannie.

Odróżnianie celulozy siarczynowej od sodowej oraz bielonej od niebielonej.

Do rozróżniania tych gatunków stosuje się w/g Klemma barwienie roztworem zieleni malachitowej lub fuksyny.

1) Nasycony wodny roztwór zieleni malachitowej zadany 2% kwasu octowego zabarwia niebielone celulozy mocno na zielono, całkowicie odbielone — najwyżej na jasnoniebiesko, nawpół bielone — na niebiesko. Zabarwiać można próbkę bezpośrednio lub preparat mikroskopowy.

2) Preparat mikroskopowy zabarwić roztworem siarczanu rozaniliny. Po usunięciu roztworu badać pod mikroskopem włókna w kropli gliceryny. Celuloza siarczynowa niebielona barwi się nierówno na czerwono-fioletowo; bielona siarczynowa i sodowa barwią się bardzo słabo.

Odczynnik: 0,25 g siarczanu rozaniliny (I. G. Farben Industrie A. G.) skłócić z 50 cm³ wrzącej wody i rozcieńczyć dalszemi 50 cm³ gorącej wody. Do cieczy dodać 2,7 cm³ spirytusu i po pewnym czasie przesączyć przez azbestowy sącdek. Do przesączu dodać 14 kropel 0,1 n-H₂SO₄, aż wystąpi odcień fioletowy roztworu.

3) Inny sposób odróżniania celulozy sodowej od siarczynowej opiera się na tem, że siarczynowa nawet odbielona zatrzymuje w komórkach resztki żywicy i i. substancyj, które można zauważyć pod mikroskopem, zabarwiając preparat barwnikiem Sudanem III.

W tym celu przyrządza się nasycony roztwór barwnika w mieszaninie 3 cz. spirytusu i 1 cz. wody i dodaje się do niego jeszcze 2 cz. gliceryny. Mikroskopowy preparat z włókien po odciągnięciu wody założyć kroplą roztworu barwnika i przykryć szkiełkiem. Resztki zawartości komórek promienia rdzennego oraz cząstki żywicy barwią się na różowo lub czerwono, włókna pozostają bezbarwne.

Celuloza pod wpływem różnych czynników chemicznych ulega przemianom i tworzy produkty niewiele różniące się pod względem chemicznym, bardziej zaś właściwościami fizycznymi. Podzielić je można na:

1) Hydratocelulozę — wytwarzaną zapomocą środków, powodujących pęcznienie celulozy.

2) Hydrocelulozę — powstającą pod działaniem kwasów.

3) Oksycelulozę — przez działanie środków utleniających.

Hydratoceluloza nie jest to uwodniona, lecz tylko spęczniała lub bardziej zdolna do pęcznienia celuloza. Wykazuje ona większą zdolność do reakcyj niż produkt wyjściowy. Barwi się intensywniej zapomocą barwników bezpośrednich. Słabo redukuje odczynnik Fehlinga, barwi się mocniej niż celuloza roztworami jodu oraz chlorku cynkowego i jodu.

Rozpoznawanie merceryzacji bawełny.

1) Kawałeczek tkaniny bawełnianej bardzo starannie odmyć od apretury (skrobi) zapomocą gotowania i wyprania w gorącej wodzie z mydłem. Po wysuszeniu pogrążyć na 3 minuty do roztworu jodu i chlorku cynkowego, poczem zmyć zimną wodą — bawełna zwyczajna odbarwia się prędko, merceryzowana pozostaje znacznie dłużej niebieską. Zabarwienie to będzie tem trwalsze, im mocniejszy ług był stosowany do merceryzacji. Jednocześnie należy dla porównania i sprawdzenia dobroci odczynnika wykonać ślepą próbę z tkaniną zwyczajną i merceryzowaną. Tkaniny zabarwione należy uprzednio odbarwić podsiarczynem lub wapnem bielącym.

Odczynnik: 1 g jodu i 5 g jodku potasowego w $12 \div 15$ cm³ wody zmieszać z roztworem 30 g chlorku cynkowego w 12 cm³ wody.

2) Trzy próbki: zwykłej, merceryzowanej oraz badanej tkaniny barwić w roztworze benzopurpuryny 4B (5 cm³ roztworu, zawierającego 0,1 g barwnika w jednym litrze wody, rozcieńczyć wodą do 100 cm³). Po wyfarbowaniu dodać do gorącej jeszcze cieczy kroplami około 2 cm³ stężonego kwasu solnego, aż wystąpi wyraźne zniebieszczenie próbki, o której wiemy, że jest merceryzowana. Tkaniny merceryzowane dają zabarwienie o odcieniu fioletowym, zwyczajne — niebieskim.

3) Bardzo starannie wypraną próbkę pogrążyć do roztworu 3 g jodu w 10 cm³ nasyconego roztworu jodku potasowego. Następnie przemyć 2%-ym roztworem jodku potasowego. Występuje czarnobrunatne zabarwienie, które jest tem mocniejsze, im bardziej stężony ług był stosowany do merceryzacji. Dla porównania należy jednocześnie zabarwić, oprócz badanej, również próbki tkaniny merceryzowanej i zwykłej.

4) Mikroskopowe badanie przy wprawie daje wyniki pewne. Merceryzowane włókna są wyprostowane, gładkie, kanał wyraźny. Amonjalkalny roztwór tlenku miedziowego (por. wyżej celuloza) powoduje charakterystyczne rozpuszczanie włókien.

Na szkiełku przedmiotowym zwilżyć włókna wodą, przykryć cienkiem szkiełkiem, usunąć bibułą nadmiar wody. Kroplę odczynnika umieścić tuż obok szkiełka przykrywkowego. Podczas wsysania odczynnika włókna bawełny niemerceryzowanej rozpuszczają się i tworzą charakterystyczne bardzo spęczniełe kule (beczulki), oddzielone od siebie wąskimi pierścieniami z nierozpuszczonej błonki. Merceryzowane zaś włókna, których błonka (cuticula) została w znacznej mierze usunięta przez działanie ługu, rozpuszczają się równomierniej, pęczniąc w kształcie długich kiełbasek, gdzie niegdzie tylko ściągniętych w postaci pierścienia pozostała błonka, kulki zaś trafiają się w niewielkiej ilości. Błonekę można uczynić bardziej widoczną, zabarwiając preparat przed dodaniem odczynnika Schweitzera, świeżo przyrządzonym roztworem czerwieni rutenowej.

W przypadkach wątpliwych należy wykonać wszystkie przytoczone reakcje i zbadać włókna pod mikroskopem, gdyż opisane cechy nie zawsze występują wyraźnie.

Aczkolwiek fotografie i rysunki ułatwiają rozpoznanie merceryzacji, należy jednak, nim nabierze się dostatecznej wprawy, każdorazowo porównywać z preparatami przyrządzonemi samemu z włókien merceryzowanych i zwykłych.

Odróżnianie włókien zwierzęcych i jedwabiu naturalnego od włókien roślinnych i jedwabiu sztucznego.

Włókna sztucznego jedwabiu, z którymi się spotykamy, są następujące:

1) Jedwab wiskozowy z ksantogenianu celulozy, 2) kolodjonowy z nitrocelulozy, 3) miedziowy z roztworów celulozy w amonjakalnym roztworze tlenu miedziowego, 4) jedwab z octanu celulozy. Poza tem przytoczone reakcje służą do odróżniania od 5) jedwabiu naturalnego i od 6) włókien z substancyj pochodzenia zwierzęcego jak żelatyna. Wykonując reakcje, mające na celu odróżnienie jedwabiu wiskozowego od miedziowego, należy porównać wyniki z otrzymanymi jednocześnie próbkami z jedwabów znanego pochodzenia.

1) Spalając włókna, otrzymujemy bardzo charakterystyczną różnicę zapachów włókien zwierzęcego pochodzenia, jak jedwab, wełna, włókna żelatynowe (zapach palących się włosów) od zapachu palącego się papieru, jaki dają włókna roślinne i sztuczne, pochodzące z celulozy. Przytem produkty spalania pierwszych reagują alkalicznie na papierek lakmusowy, roślinnych zaś mają odczyn kwaśny.

2) Naturalny jedwab oraz żelatynowy dają reakcje na ciała białkowe (por. niżej), np. z odczynnikiem Millona. Reakcję tę można wykonać w następujący sposób:

Próbkę badaną gotować z mieszaniną równych ilości roztworów azotanów rtęciowego i rtęciawego (1:20). Jedwab naturalny barwi się na różowo, celulozowe jedwabie pozostają bezbarwne.

3) Około 0,01 g włókien gotować bardzo starannie z wodą i odmyć apreturę, następnie zadać 1 cm³ wody i 2 kroplami 15 ÷ 20%-go spirytusowego roztworu α -naftolu oraz takąż objętością stężonego kwasu siarkowego i skłócić. Włókna roślinne dają roztwór ciemnofioletowy, zwierzęce — żółty do czerwono-brunatnego, przytem wełna nie rozpuszcza się, a jedwab rozpuszcza się.

4) Amonjakalny roztwór tlenu niklawego rozpuszcza jedwab naturalny, błonnikowego nie rozpuszcza nawet na gorąco.

5) 40%-wy roztwór KOH rozpuszcza jedwab naturalny i żelatynowy nawet na zimno, 10%-wy KOH rozpuszcza łatwo wełnę i nieco trudniej jedwab naturalny.

6) Włókna sztucznego jedwabiu pęcznieją znacznie w wodzie (oprócz acetylcelulozy), naturalnego jedwabiu — nie pęcznieją.

7) Po zamoczeniu wymytych włókien w umiarkowanie stężonym kwasie siarkowym celuloza daje amyloid, który zabarwia się w roztworze jodu na niebiesko, wełna zaś na żółto.

8) Badanie mikroskopowe pozwala łatwo rozpoznać rodzaj włókna.

Odróżnianie jedwabiu naturalnego od wełny.

Najłatwiej odróżnić włókna te pod mikroskopem. Kwas siarkowy 80%-wy rozpuszcza jedwab w ciągu kilku minut, natomiast wełny nie rozpuszcza.

Do odróżniania pochodzenia jedwabiu sztucznego na drodze chemicznej służą następujące reakcje, przy których stosowaniu należy

mieć do porównywania wzory znanego pochodzenia (oprócz reakcji 9) i 10)).

1) Barwienie na zimno w 5%-ym roztworze pikrokarminy pozwala odróżnić jedwab miedziowy od wiskozowego — pierwszy barwi się mocniej i nieco trwalej.

2) Sposób Zarta: przyrządza się dwa roztwory — błękitu Sirius B i eozyny, po 2 g w litrze wody. Przed użyciem mieszać równe objętości roztworów i wyfarbować jedwab, skłócając w ciągu 10 minut na zimno, w dostatecznie dużej ilości roztworu barwników. Po spłókanu zimną wodą pozostaje zabarwienie jedwabiu miedziowego na fioletowoniebiesko, a wiskozowego na różowo.

3) Ogrzewać 0,2 g próbki z taką ilością odczynnika Fehlinga w łaźni wodnej w ciągu 10 minut. Po rozcieńczeniu wodą, w próbówce z włóknami kolodjonowymi ciecz posiada barwę zieloną, w próbkach z jedwabiem miedziowym i wiskozowym natomiast barwę szafirową. Jedynie na włóknach kolodjonowego jedwabiu daje się zauważyć wyraźny żółty lub czerwony osad tlenku miedziawego. (C. S. Schwalbe).

4) W celu odróżnienia jedwabiu wiskozowego od miedziowego podaje Schwalbe następującą reakcję. Jednakowe ilości włókien w próbkach oblać na chwilę roztworem jodu i chlorku cynkowego (20 g $ZnCl_2$ w 10 cm³ wody mieszać z 0,1 g J w 2 g KJ i 5 cm³ wody), następnie wypełnić próbki wodą, zlać ją i wypełniać ponownie tyle razy wodą, aż będzie ona prawie zupełnie bezbarwna. Jedwab miedziowy zabarwia się bardzo słabo i prędko traci odcień brunatny podczas przemywania. Wiskoza zatrzymuje dłużej niebieskozielonkawą barwę.

5) Czerwień rutenowa barwi jedwab wiskozowy na różowo, miedziowy znacznie słabiej.

6) Jedwab kolodjonowy i wiskozowy barwią się na niebiesko 2%-ym błękitem metylenowym intensywniej niż miedziowy.

7) Jedwab miedziowy zawiera ślady miedzi, a wiskozowy zawiera zwykle ślady siarki. Celem wykrycia siarki można zagotować krótko próbkę z 0,2 ÷ 0,3 g cyjanku potasowego i 5 cm³ acetonu. Powstaje rodanek potasowy, który wykrywa się zapomocą reakcji z solą żelazową po zakwaszeniu kwasem azotowym. Jedwab miedziowy może jednak czasami zawierać ślady siarki, jak też wiskozowy — ślady miedzi. Te ostatnie wykrywać w popiele zapomocą reakcji z kwasem rubeanowodorowym.

8) 0,2 g jedwabiu zadać w próbówce 10 cm³ czystego, stężonego kwasu siarkowego. Jedwab miedziowy zabarwi się od razu na żółto, po upływie 40 ÷ 60 minut powstaje roztwór żółtawobrunatny. Jedwab wiskozowy barwi się czerwonawobrunatno, po 40 ÷ 60 minutach — czerwonobrunatny roztwór.

Powyższe próby nie dają dostatecznie pewnych wyników, najlepszą jest próba 8), decyduje badanie ultramikroskopowe. Pewne wskazówki

daje czasem badanie mikroskopowe poprzecznego przekroju włókien, wiskozowe mają przekrój kanciasty.

9) Kwas siarkowy z dwufenyloaminą daje intensywnie błękitne zabarwienie z jedwabiem otrzymanym z nitrocelulozy.

10) Jedwab octanowy mało pęcznieje w wodzie, rozpuszcza się w lodowatym kwasie octowym, nieraz w acetonie lub chlorku metylenu (CH_2Cl_2). Jod z chlorkiem cynkowym barwi na żółto. Roztwór tlenku miedziowego w amonjaku nie rozpuszcza go (jedwab wiskozowy, kolodjonowy i miedziowy rozpuszczają się powoli). Przy spalaniu z wyglądu zachowuje się jak włókna zwierzęce (topiąc się jednocześnie na końcu), lecz zapach powstaje inny (por. acetoceluloza).

Poza tem łatwo można stwierdzić obecność kwasu octowego. W tym celu należy zmydlić próbkę, ogrzewając z 1 n-NaOH w ciągu godziny do 60° , przesączyć, odparować do suchości i badać zapomocą reakcji z azotanem lantanowym.

Hydroceluloza powstaje z celulozy pod działaniem rozcieńczonych kwasów. Przy dalszem działaniu kwasów następuje hydroliza, w której rezultacie otrzymujemy d-glikozę.

Hydroceluloza posiada zdolności redukcyjne.

Pergamin roślinny i papier pergaminowy.

Pierwszy otrzymuje się np. przez krótkie działanie na błonnik stężonego kwasu siarkowego, drugi zapomocą bardzo starannego rozdrabniania włókien. Odróżnić je można od siebie zapomocą następujących prób.

1) Podczas żucia pergamin nie rozdziela się między zębami na masę włókien tak jak papiery pergaminowe.

2) Kawałeczki papieru badanego gotować w parownicze z 2÷3%-ym ługiem, mieszając przecikiem szklanym. Papiery pergaminowe i i. rozpadają się, tworząc masę z włókien. Kawałki pergaminu zachowują pierwotny kształt.

3) Oba te gatunki papieru są nieprzenikliwe na tłuszcze, właściwość tę można rozpoznać, jak niżej:

a) Kawałek badanego papieru niezgniecionego o powierzchni około 1 dm^2 położyć na zwykły papier do pisanie i nalać nań około $0,2 \text{ cm}^3$ terpentyny, poczem w ciągu 30 sekund rozcierać palcem. Gdy papier jest nieprzenikliwy na tłuszcze, to w ciągu tego czasu terpentyna nie przejdzie na podłożony arkusz. W razie wyniku dodatniego wykonać próbę parę razy z nowymi kawałkami papieru.

b) Kawałek papieru ogrzać krótko tak, aby nie zdążył się on zapalić nad płomieniem palnika. Powstają pęcherze tem większe, im lepszy jest papier pod względem nieprzenikliwości.

Oksyceluloza powstaje z celulozy pod działaniem środków utleniających, np. już podczas ogrzewania z ługiem przy dostępie powietrza, pod działaniem wapna bielącego i t. p.

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 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 starannym 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 ciemnym 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.