

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

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

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

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

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

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

Jednowodorotlenowe alkohole. Alifatyczne.

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

Alkohol metylowy (metanol) CH_3OH .

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

Do wykrywania jakościowego służą następujące reakcje:

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

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

Wykrywanie alkoholu metylowego w obecności etylowego. Większą zawartość alkoholu metylowego w etylowym łatwo można stwierdzić na podstawie temperatury wrzenia, stosując destylację frakcjonowaną z dobrą kolumnką rektyfikacyjną.

Małą zawartość wykrywa się po utlenieniu do aldehydu mrówkowego, jest to jednak reakcja nieco kapryśna i wykonanie jej wymaga pewnej wprawy.

Najpierw należy zbadać próbkę na obecność aldehydu mrówkowego i w razie jego obecności dodać nadmiar amoniaku — powstanie nielotna sześciometylenoczteroamina. Ciecz uwolnioną od aldehydu przedestylować, destylat słabo zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym i przedestylować go ponownie w celu pozbycia się amoniaku, poczem dopiero utleniać alkohol. Wobec tego, że szereg związków daje takie same reakcje jak i formalina, należy wykonać kilka różnych reakcyj, przytoczonych niżej, na aldehyd mrówkowy.

Gdy badane wódki, esencje i inne produkty zawierają estry i olejki eteryczne w ilościach, dających się wysolić, dodać wtedy w rozdzielaczu do 100 cm³ cieczy nasyconego roztworu chlorku sodowego. Warstwa oleista zbiera się na górze, po odstaniu należy odlać warstwę wodną i destylować ją z deflegmatorem. Chwyta się pierwsze 10 cm³ destylatu, które zawierają prawie całą ilość alkoholu metylowego. Ciecz, z których nic nie daje się wysolić, bierze się do destylacji 100 cm³ i odbiera 10 cm³ destylatu. Wyroby zawierające mocny spirytus etylowy rozcieńcza się równą ilością wody. O ile są obecne wolne kwasy, należy zobojętnić je ługiem.

1) Zmodyfikowany sposób Mannicha i Fendlera. Destyluje się 10 cm³ wódki (lub otrzymanego uprzednio destylatu) z kolbki o pojemności 25 cm³. Jako chłodnica służy rurka szklana długości 70 cm, dwa razy zagięta pod prostym kątem (25 + 20 + 25 cm). Środkowa część rurki winna być nieco pochylona w kierunku odbieralnika. Rurkę należy tak wstawić do korka, aby koniec jej zupełnie z niego nie wystawał. Destylować, ogrzewając kolbkę małym świecącym płomykiem tak, aby nie ogrzać rurki szklanej ponad kolbką. Destylat zbiera się do cylinderka, do którego głęboko pogrąża się koniec rurki, która służy za chłodnicę. Cylinderk wstawia się do wody z lodem. Zbiera się 1 cm³ destylatu, dodaje do niego 4 cm³ 20%-go kwasu siarkowego i, nie wyjmując z wody, dodaje 1 g drobno sproszkowanego nadmanganianu potasowego. Dodawać powoli po 0,2 g, utlenianie winno trwać co najmniej kwadrans. Oziębioną mieszaninę przesączyć przez malutki, suchy sączek. Słabo różowy przesącz pozostawić w temperaturze pokojowej aż do całkowitego odbarwienia, poczem badać ciecz na zawartość aldehydu mrówkowego. W tym celu odmierzyć pipetą 0,5 cm³ dobrze oziębionego roztworu 0,02 g gwajakolu w 10 cm³ czystego stężonego H₂SO₄ (roztwór nie powinien być przechowywany dłużej niż 3 dni)

i wlać na szkiełko zegarkowe postawione na białym papierze. Następnie dodać 0,1 cm³ oziębionego utlenionego destylatu, puszczać po kropli powoli na środek roztworu gwajakolu. W obecności formaliny ciecz zabarwia się natychmiast na różowo lub czerwono, w braku jej najwyżej na żółto.

Następne 0,4 cm³ utlenionego destylatu zmieszać ostrożnie, oziębiając w lodzie, z 2 cm³ stężonego kwasu siarkowego. Do oziębionej mieszaniny dodać 1 cm³ świeżo przyrządzonego roztworu 0,05 g chlorowodoru morfiny w 2,5 cm³ stężonego H₂SO₄ i skłócić. W razie obecności w badanej cieczy alkoholu metylowego, powstaje najpóźniej w ciągu 20 minut zabarwienie fioletowe do ciemno fioletowoczerwonego, świadczące o utworzeniu się aldehydu mrówkowego.

Reakcję powyższą można wykonać w ten sposób, że trochę cieczy utlenionej miesza się z nadmiarem stężonego kwasu siarkowego i nalewa na odrobinę morfiny lub kodeiny w białej parownicze lub pokrywce od tygla.

2) Sposób Denigès: 0,1 cm³ badanego destylatu zadać 5 cm³ 1%-go KMnO₄ i 0,2 cm³ H₂SO₄, po upływie 2 ÷ 3 minut odbarwić roztwór zapomocą 1 cm³ 8%-go kwasu szczawowego. Po wystąpieniu żółtego zabarwienia dodać jeszcze 1 cm³ kwasu siarkowego i skłócić. Do odbarwionego i oziębionego roztworu dodać odczynnik fuksynowego.

Odczynnik ten przyrządza się w następujący sposób: do roztworu 1 g sproszkowanej fuksyny w litrze wody dodaje się 20 cm³ około 38%-go NaHSO₃ i, po upływie 5 ÷ 10 minut, 20 cm³ HCl (c. wł. 1,18), roztwór ten, prawie bezbarwny, nadaje się do użytku po upływie doby.

Gdy spirytus zawiera 1‰ alkoholu metylowego, występuje fioletowe zabarwienie, osiągające po 15 minutach największą intensywność.

Obecność kwasu zwiększa czułość reakcji formalinowej oraz czyni odczynnik daleko mniej czułym na aldehyd octowy. Wobec jednak raczej nadmiernej czułości tego odczynnika tylko ujemny wynik reakcji świadczy o nieobecności alkoholu metylowego. W razie wyniku dodatniego lecz niedostatecznie intensywnego, należy odpowiednio większą ilość badanej cieczy przedestylować z dobrą kolumnką rektyfikacyjną, zebrać pierwsze 5 cm³ destylatu i utlenić sposobem Denigès.

Wykrywanie małych ilości alkoholu metylowego wymaga pewnej wprawy i chcąc uniknąć błędnych wyników, należy koniecznie wykonać zarówno ślepą próbę z najczystszym spirytusem etylowym, jak też i z próbkami spirytusu, do którego dodano niewielkie ilości alkoholu metylowego.

Poza przytoczonymi sposobami wykrywania aldehydu mrówkowego, można oddzielić go od octowego, korzystając z tego, że pierwszy z nich reaguje z solami amonowymi, tworząc sześciometylenoczteroaminę. W tym celu roztwór obu aldehydów zadać roztworem chlorku

lub octanu amonowego i, po upływie pół godziny, odparować na łaźni wodnej w celu odpędzenia aldehydu octowego. Pozostałość rozpuścić w małej ilości wody, zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym i predestylować aldehyd mrówkowy. Wydestylować go można do 1 cm^3 $5 \div 10\%$ -go roztworu dwumetylohydrorezorcyny (Dimethon) słabo zalkalizowanego ługiem. Odbieralnik oziębiać lodem. Następnie otrzymany roztwór zakwasić słabo kwasem octowym. Natychmiast lub po pewnym czasie powstaje krystaliczny osad, który należy zbadać pod mikroskopem. Nie zachodzi obawa pomyłki z aldehydem octowym, gdyż produkty reakcji obu aldehydów posiadają zupełnie odmienny wygląd (por. ze ślepą próbą).

G. s. około 1:100, w razie mniejszych ilości metanolu należy zwiększyć jego stężenie zapomocą destylacji badanej próbki z dobrą kolumną rektyfikacyjną.

Alkohol etylowy (etanol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

1) Badaną ciecz ogrzać do $50 \div 60^\circ$, dodać pewien nadmiar ługu potasowego i roztworu jodu w jodku potasowym do żółtego zabarwienia, a następnie jeszcze trochę ługu. Można również postępować inaczej, a mianowicie: zagrzać wodny roztwór próbki, dodać ziarnko jodu i kilka kropel KOH zaledwie do odbarwienia roztworu. Zależnie od ilości alkoholu, występuje natychmiast lub po pewnym czasie żółte zmętnienie lub krystaliczny osad. Gdy powstanie tylko słabe zmętnienie, wówczas wynik może być wątpliwy, należy wtedy ciecz wyklócić z czystym (odmytym wodą od alkoholu) eterem. Po odpędzeniu eteru pozostały jodoform można jeszcze przekrystalizować, rozpuszczając go w niewielkiej ilości bezwodnego eteru i zbadać pod mikroskopem — otrzymuje się charakterystyczne sześciokątne tabliczki.

Poza tem pozostałość z eteru (albo alkaliczną ciecz, zawierającą jodoform) można ogrzać z ługiem i rezorcyną — powstaje czerwone zabarwienie, które znika od kwasu.

Reakcję jodoformową daje również szereg innych związków, zawierających grupę CH_3CO — lub CH_3CHOH — np. kwas mlekowy, aceton, aldehyd octowy i i. Aceton i aldehyd dają reakcję tę na zimno nawet stosując sodę zamiast ługu.

2) Po ogrzaniu alkoholu z kwasem octowym i kwasem siarkowym powstaje octan etylu o charakterystycznym zapachu.

3) Wyklócić w zamkniętej probówce badaną ciecz z chlorkiem benzoylu, a następnie dodać ługu i skłócać do zniknięcia zapachu chlorku benzoylu; w obecności alkoholu etylowego występuje charakterystyczny zapach benzoesanu etylu.

4) Lepsze wyniki daje otrzymywanie p-nitrobenzoesanu etylu, stosując zamiast chlorku benzoylu (por. 3) chlorek p-nitrobenzoylu. Ester ten można wyługować, wyklócając ciecz z eterem, po prze-

krystalizowaniu topnieje w 57° . Dla całkowitej pewności można powtórzyć oznaczenie temperatury topnienia po zmieszaniu części próbki z czystym p-nitrobenzoesanem etylu, mieszanina topnieje w tej samej temperaturze.

5) Utlenić według Denigèsa na aldehyd octowy i stwierdzić obecność aldehydu zapomocą podanych niżej reakcyj; w razie większej ilości można rozpoznać aldehyd na podstawie zapachu.

Wykrywanie alkoholu etylowego w obecności alkoholu metylowego.

1) Gdy rozporządzamy większą ilością próbki, można poddać ją destylacji frakcjonowanej, stosując dobrą kolumnkę rektyfikacyjną.

2) W razie nieobecności acetonu lub aldehydu można wykrywać alkohol etylowy zapomocą reakcji jodoformowej, po uprzedniej destylacji próbki.

3) $0,2\text{ cm}^3$ cieczy (ew. po predestylowaniu) ogrzewać w probówce ($l=20\text{ cm}$, $d=25\text{ mm}$), pogrążonej do wrzącej łaźni, z 5 cm^3 wody bromowej ($0,3\text{ cm}^3\text{ Br}_2$ w $50\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$) do odbarwienia, najwyżej jednak $5\div 6$ minut. Gdyby w ciągu tego czasu ciecz nie odbarwiła się, należy ostrożnie usunąć nadmiar bromu roztworem NaHSO_3 (unikając nadmiaru). Następnie dodać odczynnika fuksynowego (por. aldehydy). W obecności alkoholu etylowego występuje czerwone zabarwienie. Brom utlenia bez porównania łatwiej alkohol etylowy niż metylowy. Gdy w mieszaninie przeważa znacznie alkohol etylowy, to wskazane bywa dodanie do $0,2\text{ cm}^3$ badanego destylatu tyleż czystego alkoholu metylowego.

Rzeczą konieczną jest przeprowadzenie ślepej próby z czystym alkoholem metylowym oraz z mieszaniną tych dwóch alkoholów.

W obecności acetonu można wykryć alkohol etylowy, otrzymując ester kwasu benzoowego zapomocą reakcji z chloorkiem benzoylu (por. wyżej). Produkt reakcji wyklócić z eterem, wyciąg eterowy przemyć wodą, następnie eter odparować; pozostanie benzoesan etylowy o charakterystycznym zapachu. W celu utożsamienia można oznaczyć temperaturę wrzenia estru i zbadać produkty jego zmydlenia.

W obecności eteru wykrywa się alkohol etylowy, przeprowadzając destylację frakcjonowaną badanej cieczy, jeżeli tego wykonać nie można, wówczas przeprowadza się reakcję jodoformową. Jodoform przechodzi do warstwy eterowej i rozpoznaje się go w pozostałości po odpędzeniu eteru.

W obecności estrów. W cylindrze mierniczym wyklóca się ciecz z nasyconym roztworem CaCl_2 — gdy alkohol jest obecny, to następuje znaczne zmniejszenie objętości górnej warstwy. Po oddzieleniu warstwy dolnej (roztwór CaCl_2) oddestylowuje się z niej alkohol i rozpoznaje go zapomocą uprzednio przytoczonych reakcyj.

Wyższe alkohole. Mieszanina alkoholów wyższych (od C_3H_8O do $C_6H_{12}O$), t. zw. oleje fuzłowe powstają jako produkt uboczny przy fermentacji alkoholowej. Rozdzielenie zapomocą rektyfikacji w zwykłych laboratoryjnych kolumnach jest trudne.

1) Małe ilości fuzłów można wykryć w cieczach zapomocą próby na zapach. Wyklócić $100 \div 200 \text{ cm}^3$ badanej cieczy rozcieńczonej do zawartości około 20% alkoholu etylowego z kilkoma cm^3 chloroformu. Po oddzieleniu warstwy chloroformowej, nalać jej nieco na bibułę i natychmiast po odparowaniu na powietrzu chloroformu można stwierdzić pozostały (często krótkotrwały) zapach fuzłów. W cieczach, zawierających olejki eteryczne, staramy się usunąć je wpierw przez wykłócanie z czystym eterem naftowym.

2) W cieczach spirytusowych, nie zawierających postronnych domieszek, można wykryć bardzo małą ilość fuzłów zapomocą reakcji Komorowskiego:

10 cm^3 próbki zmieszać z $0,5 \div 1,0 \text{ cm}^3$ 1%-go spirytusowego roztworu aldehydu salicylowego i dodać 20 cm^3 stężonego kwasu siarkowego. W nieobecności fuzłów ciecz zabarwia się na żółto, dodatni wynik reakcji polega na wystąpieniu czerwonego odcienia.

Alkohol izopropylowy $(CH_3)_2CHOH$.

1) Do 2 g badanej cieczy (nie zawierającej acetonu) dodać 3 g sproszkowanego dwuchromianu potasowego i 35 cm^3 rozcieńczonego kwasu siarkowego. Kolbkę połączyć z dobrym deflegmatorem i wydestylować 2 cm^3 . Do destylatu dodać 8 cm^3 10%-go amoniaku, 2 g chlorku amonowego i, po rozpuszczeniu ich, dodać jeszcze 5 kropel nitroprussydki sodowego (1:40). Zależnie od zawartości alkoholu i, otrzymanego wskutek utlenienia jego, acetonu występuje niezwłocznie lub po upływie kilku minut fioletowe zabarwienie.

2) 10 cm^3 cieczy (nie zawierającej fuzłów, które przeszkadzają wykonaniu reakcji) odpędzić całkowicie z kolbki, pogrążonej w łaźni wodnej. Część destylatu rozcieńczyć wodą (około 1:10), skłócić z węglem (*Carbo medicinalis*) około 0,1 g na 6 cm^3 cieczy i odsączyć. Do paru cm^3 przesączu dodać 5 cm^3 0,5%-go spirytusowego roztworu piperonalu i ostrożnie 20 cm^3 stężonego kwasu siarkowego. Kilka cm^3 mieszaniny ogrzać na łaźni wodnej w ciągu 4 \div 5 minut. W obecności alkoholu izopropylowego (jak również izobutyłowego) powstaje czerwone lub czerwono-brunatne zabarwienie. Występujące po pewnym czasie zabarwienie nie jest miarodajne.

Wykrywanie alkoholu izopropylowego w obecności acetonu i alkoholu metylowego.

50 cm^3 badanej cieczy (ew. rozcieńczonej) destylować ostrożnie z dobrą kolumną rektyfikacyjną, starannie chłodząc. Pierwsze 5 cm^3 destylatu badać na aceton i na metanol. Następne 20 cm^3 zmieszać

i rozdzielić na dwie połowy. Pierwszą z nich potraktować ostrożnie (na zimno w ciągu paru godzin), w kolbie ze zwrotną chłodnicą, roztworem dwuchromianu potasowego i rozcieńczonym kwasem siarkowym. Po utlenieniu usunąć nadmiar dwuchromianu, dodając siarczan żelazawego, ciecz przedestylować i zebrać początkową frakcję w ilości 10 cm^3 (dobrze chłodzić podczas destylacji). Obydwie ciecze — destylat utleniony i pozostawioną połowę zbadać na aceton. O ile w próbce utlenionej reakcja na aceton wystąpi znacznie mocniej niż w części nie poddanej utlenianiu, wskazuje to na obecność alkoholu izopropylowego. Dodatni wynik reakcji na aceton w tej ostatniej próbce winien być potwierdzony wykryciem acetonu w pierwszych 5 cm^3 destylatu.

Alkohol izobutyłowy $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$.

Gotować na świetle (lepiej pod lampą kwarcową) próbkę z 1%-ym roztworem żelazocyjanku potasowego, powstaje czerwonożółte zabarwienie.

Alkohol izoamylowy $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Zagotować $0,5\text{ cm}^3$ 25%-go kwasu solnego, dodać $0,5\text{ cm}^3$ badanej cieczy oraz szczyptę piperonalu. Po upływie 5 minut ostrożnie zagotować; w obecności alkoholu izoamylowego występuje niebieskie zabarwienie.

Do utożsamienia najczystsze alkoholu izoamylowego należy brać zamiast kwasu solnego ściśle 50%-wy kwas siarkowy.

Wykrywanie niektórych wyższych alkoholów i estrów w obecności węglowodorów.

1) Do badań należy wydzielić wyższe alkohole, np. jak uprzednio podano, zapomocą wyklócania z 25%-ym kwasem solnym.

Gdy badana mieszanina składa się z estrów wyższych alkoholów, to należy wpiery zmydląć estry 25%-ym ługiem potasowym, a następnie górną warstwę traktować, jak wyżej, kwasem solnym.

Niezbędny do próby odczynnik: 12,5 cz. rodanku amonowego rozpuścić w 10 cz. wody. Do 10 cm^3 tego roztworu dodać 2 cm^3 5%-go azotanu kobaltowego, poczem rozcieńczyć 24 cm^3 wody.

Próbkę badaną na obecność wyższego alkoholu skłócić z odczynnikiem (1 cz. na 2 cz. odczynnika), w razie gdy roztwór zawiera alkohol izoamylowy górna warstwa zabarwi się na kolor niebieski, dolna pozostaje bezbarwna; gdy zawiera alkohol izobutyłowy górna warstwa barwi się na niebiesko, dolna przybiera barwę zielononiebieską, po zwiększeniu ilości odczynnika w stosunku 1:6 otrzymuje się jednolitą ciecz o niebieskim zabarwieniu. Dodając wody, aż do zmiany barwy na różową, nie otrzymujemy rozdziału cieczy na warstwy.

Alkohol n-butyłowy daje niebieski roztwór, po rozcieńczeniu wodą występuje rozdział warstw. Górna warstwa zabarwia się na nie-

biesko, dolna pozostaje bezbarwna, pozwala to odróżnić go od niższych alkoholów, które nie rozwarstwiają się.

Octany amyłowy i butylowy, o ile próbka nie była zmydlona, powodują powstawanie z omawianym odczynnikiem dwóch warstw, górnej niebieskiej i dolnej różowej. Po krótkim ogrzaniu do wrzenia górna warstwa odbarwia się (nieraz białe zmętnienie), dolna zmienia barwę na niebieską. Odróżnia to wymienione octany od alkoholu amyłowego.

Inne estry dają często po ogrzaniu podobną zmianę w zabarwieniu warstw. (H. Weber).

2) Inny sposób wykrywania wyższych alkoholów, po oddzieleniu od węglowodorów, oparty jest na początkowym utlenianiu ich na aldehydy zapomocą ogrzewania do wrzenia z mieszaniną utleniającą Beckmanna (10 g dwuchromianu potasowego, 5,6 cm³ stężonego kwasu siarkowego i 60 cm³ wody).

W celu utlenienia należy w probówce ogrzać do wrzenia badaną próbkę, biorąc na każdy cm³ alkoholu 2 ÷ 8 kropel odczynnika i następnie oziębić. Po rozwarstwieniu cieczy (prędzej po odwirowaniu) zlać górną warstwę do małej probówki (o średnicy około 8 mm). Do probówki tej daje się wpierw ziarnko aldehydu o-nitrobenzoesowego, następnie dwu- lub trzykrotną ilość 2n-lugu sodowego i po półminutowym skłócaniu pozostawia w spokoju. Już w czasie skłócania dają się zauważyć następujące zmiany zabarwienia:

Utleniony alkohol metylowy daje trwałe zielone zabarwienie. Etyłowy — zabarwienie zielone, poczem powoli występuje żółte, brunatnożółte i brunatnoczerwone.

Izopropyłowy — zielone, powoli przechodzące w żółte, następnie brunatnoczerwone, powstają też niebieskie kłaczkę, przyczem ciecz może stopniowo pozołknąć.

n-Propylowy — fioletowe, przechodzące prędko w czerwone; tworzą się 2 warstwy: górna — czarnoczerwona, powoli staje się jaśniejszą, wkońcu przybiera barwę czerwoną, dolna — czerwono-brunatna.

Izobutylowy — ciecz bezbarwna, po wielu godzinach przybiera górną warstwę zabarwienie żółtozielone, dolna — czerwonożółte.

n-Butylowy — zabarwienie występuje powoli, po wielokrotnym skłóceniu. Górna warstwa czerwona, dolna fioletowa do szaroniebieskiej stopniowo coraz jaśniejsza. Analogicznie zachowuje się normalny glikol butylowy.

Izometylowy — ciecz bezbarwna, po wielogodzinnym staniu zabarwia się tak, jak w obecności alkoholu izobutylowego.

Najbardziej charakterystyczne są zabarwienia, jakie dają utlenione normalne alkohole butylowy i propylowy.

3) Rozpuścić 0,2 g chlorku p-nitrobenzoylu w 10 cm³ go-

racęgo 2 n-NaOH. Badany alkohol utlenić odczynnikiem Beckmanna (jak wyżej, na każdy cm^3 po 10 kropel odczynnika). Do oddzielonego utlenionego produktu dodać nadmiar (3:1) alkalicznego roztworu odczynnika i ogrzewać do wrzenia pół minuty. Alkohol izobutyłowy daje ciemnofioletowe zabarwienie z brązowym odcieniem. Inne alkohole utlenione reagują w tych warunkach, jak niżej:

metylowy — brak zabarwienia, etylowy — zabarwienie żółtooliwkowe, n-propylowy — dolna warstwa zielonkawa, górna bezbarwna, izopropylowy — zielonkawe, n-butyłowy — dolna warstwa żółtawa, górna bezbarwna, izoamylowy — prawie bezbarwny, techniczny alkohol amylowy — zabarwienie słabo lub wyraźnie fioletowe.

Alkohole cykloparafinowe.

Cykloheksanol (heksalina) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$.

Produkt techniczny jest cieczą oleistą, z niebieskawą fluorescencją, zapach posiada aromatyczny.

1) Kwas siarkowy z formaliną daje w obecności cykloheksanolu zabarwienie ciemnobrunatne z fioletowymi smugami.

2) Z kwasem solnym stężonym i waniliną tworzy się po ogrzaniu zabarwienie żółte, następnie czerwobrunatne i purpurowe.

3) Kwas azotowy o c. wł. 1,49 ogrzany z cykloheksanolem daje żółty roztwór.

Metylocykloheksanol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OH}$.

Produkt techniczny jest cieczą oleistą, o zapachu przypominającym miętę.

1) Kwas siarkowy z formaliną daje zabarwienie pomarańczowe.

2) Kwas solny stężony z waniliną po ogrzaniu — zabarwienie czerwofioletowe.

3) Kwas azotowy o c. wł. 1,49 po ogrzaniu — gwałtowna reakcja, powstaje jednolita ciecz.

Mentol $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$.

Kryształy o charakterystycznym zapachu i smaku, dające na skórze wrażenie oziębiania.

1) Ogrzać badany spirytusowy roztwór z nadtlenkiem benzoylu i stężonym kwasem siarkowym, w obecności mentolu powstaje ciemnoczerwone zabarwienie.

Ciecz rozpuszcza się w spirytusie, barwiąc go na czerwono, a następnie stopniowo na niebiesko.

Alkohole nienasycone.

Alkohol allylowy $\text{CH}_2\text{:CHCH}_2\text{OH}$.

1) 0,1 g badanego alkoholu zadać wodą bromową do trwałego słabo żółtego zabarwienia i ogrzać do odbarwienia cieczy, a następnie wykonać reakcje Denigès, opisane przy glicerynie (p. 2).

Alkohole nienasycone o budowie pierścieniowej. Steryny.

W analizie spotykamy się często z potrzebą odróżnienia cholesteroliny, spotykanej w tłuszczach zwierzęcych, od fitosteryny — w roślinnych.

Cholesteryna $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{OH}$.

Krystalizuje z eteru w postaci igiełek, lub z alkoholu pod postacią tabliczek. Trudno rozpuszczalna w kwasie octowym i spirytusie, w odwodnionym alkoholu rozpuszcza się w stosunku 1:9, łatwo rozpuszcza się w benzenie, eterze, siarczku węgla i chloroformie.

1) Octan cholesterynowy powstaje po zagotowaniu z półtora-krotną ilością bezwodnika octowego. Temperatura topnienia $114,3 \div 114,8^\circ$, jest on trudno rozpuszczalny we wrzącym spirytusie.

2) Roztwór digitoniny w spirytusie (1%) strąca ze spirytusowego roztworu cholesteryny krystaliczny osad. Osad strąca się po upływie godziny, można go przekrystalizować z alkoholu metylowego, zawierającego małą domieszkę wody. Związek ten jest nierozpuszczalny na zimno w wodzie, acetonie, eterze, benzenie oraz trudno rozpuszczalny w alkoholach metylowym i etylowym. Można stwierdzić obecność 0,1 mg cholesteryny w 1 cm^3 90% spirytusu po dodaniu kilku kropel 1%-go roztworu digitoniny.

Cholesteryna daje kilka reakcyj barwnych, korzystanie z nich wymaga jednak ostrożności, gdyż szereg innych związków reaguje analogicznie.

3) Reakcja Hagera — Salkowskiego. Roztwór cholesteryny w chloroformie skłócić z równą objętością stężonego kwasu siarkowego. Warstwa chloroformowa barwi się na czerwono, kwas siarkowy daje zieloną fluorescencję.

4) Do roztworu cholesteryny w kilku cm^3 chloroformu dodać około 10 kropel bezwodnika octowego i po ściance probówki kroplę stężonego kwasu siarkowego — ciecz zabarwia się stopniowo na czerwono, fioletowo, niebiesko i ciemnozielono. (Liebermann — Burchard).

5) Do roztworu cholesteryny w kwasie octowym lodowatym dodać chlorku acetylu i kawałek bezwodnego chlorku cynko-

wego, poczem ogrzewać ciecz około 5 minut, powstaje czerwone zabarwienie z zielonawożółtą fluorescencją. (Cz u g a j e w).

G. s. 1:80000.

Fitosteryna. $C_{27}H_{45}OH$.

Spotykana w roślinnych tłuszczach posiada właściwości i barwne reakcje takie, jak cholesteryna. W analizie chodzi zwykle o odróżnienie tłuszczów roślinnych od zwierzęcych, względnie o stwierdzenie zmieszania ich. W tym celu wyodrębnia się steryny z większej ilości tłuszczu, bada je pod mikroskopem, następnie acetyluje i oznacza temperaturę topnienia przekrystalizowanego estru. Lepsze wyniki daje uprzednie strącenie ich zapomocą digitoniny, ujemną stroną tej metody jest konieczność stosowania bardzo drogiego odczynnika, jakim jest digitonina, z tego względu nie straciła swego znaczenia dawniejsza metoda Bömera.

1) Metoda Bömera: 100 g tłuszczu zmydlić w kolbie pojemności litra zapomocą 200 cm³ spirytusowego roztworu wodorotlenku potasowego (200 g czystego bez parafiny KOH w litrze 70%-go spirytusu). Mieszaninę ogrzewać na łaźni, skłócając często. Od chwili gdy roztwór stanie się klarowny ogrzewać jeszcze około godziny. Roztwór zlać do rozdzielacza o pojemności 2 l, w którym znajduje się 300 cm³ wody, kolbę wypłókać 300 cm³ wody i zlać ją również do rozdzielacza. Po ostygnięciu roztworu dodać do kolby 800 cm³ czystego eteru etylowego i skłócać mocno w ciągu 1 minuty. Eter oddzielić i przesączyć przez suchy sączek. Roztwór mydła wyklócić jeszcze 2 ÷ 3-krotnie, biorąc każdorazowo po 400 cm³ eteru. Przesączony eter odpędzić porcjami, zależnymi od wymiarów kolby destylacyjnej, dodając parę kawałeczków pumeksu. Pozostałość zmydlić po raz drugi zapomocą 10 cm³ tegoż ługu gotując w ciągu 10 minut, zmyć do rozdzielacza 20 ÷ 30 cm³ wody i wyklócić dwa razy biorąc po 100 cm³ eteru. Wyciąg eterowy przemyć trzy razy wodą po 10 cm³, eter przesączyć i odpędzić. Pozostałość, która w razie obecności tłuszczu zwierzęcego ma wygląd krystaliczny, rozpuścić w możliwie małej ilości (5 ÷ 20 cm³) odwodnionego alkoholu w celu przekrystalizowania. Postępować w ten sposób, że do gorącego alkoholowego roztworu na łaźni wodnej dodawać kroplami wody do słabego zmętnienia; krysztaly, które po ostygnięciu wypadną, odsączyć i zebrać z sączka, a pozostałą resztę osadu przemyć gorącym odwodnionym alkoholem, w którym następnie rozpuścić główną masę. W celu oczyszczenia gotować alkoholowy roztwór z niewielką ilością węgla kostnego; po przesączeniu i stężeniu roztworu otrzymuje się krysztaly, które bada się pod mikroskopem. Cholesteryna krystalizuje zwykle w postaci rombów, fitosteryna tworzy przeważnie cieńsze igły nawet wobec nadmiaru cholesteryny. Do porównania najlepiej przyrządzić odpowiednie preparaty z czystych tłuszczów

pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, oraz z ich mieszaniny. Dla sprawdzenia otrzymanych wyników, a tembardziej, gdy wygląd kryształów nie daje pewności, że mamy czystą cholesterynę, należy wykonać próbę acetylowania.

2) Otrzymane, jak wyżej opisano, steryny zebrać, unikając możliwie strat i zmywając resztki odwodnionym alkoholem do małej parowniczkii szklanej. Alkohol odpędzić na łaźni, do pozostałości dodać $2 \div 3 \text{ cm}^3$ czystego bezwodnika octowego i ogrzewać parowniczkę, przykrytą szkiełkiem zegarkowem, nad małym płomykiem w ciągu 15 minut, resztę bezwodnika odpędzić na łaźni wodnej.

Pozostałość rozpuścić w gorącym odwodnionym alkoholu, dodając go stopniowo tyle, aby otrzymać (na gorąco) klarowny roztwór. Parowniczkę przykryć i pozostawić do wykrystalizowania. Gdy połowa lub dwie trzecie alkoholu odparuje i większa część estrów wykrystalizuje, odsączyć kryształy przez małe sączek. Pozostałość zebrać szpadelkiem na sączek i zmyć parowniczkę i sączek dwa razy $2 \div 3 \text{ cm}^3$ 95%-go spirytusu. Zawartość sączka przenieść zpowrotem do krystalizatora, rozpuścić w możliwie małej ilości ($2 \div 10 \text{ cm}^3$) odwodnionego alkoholu i ponownie wykrystalizować. Przekrystalizowywać należy tyle razy, ile na to pozwala posiadana ilość materiału. Po trzeciej krystalizacji oznacza się temperaturę topnienia wysuszonych kryształów i powtarza to po każdej dalszej krystalizacji. Gdy przy ostatnim oznaczeniu temperatury topnienia estrów kryształy nie są jeszcze całkowicie stopione w temperaturze 116° , to obecność tłuszczu roślinnego jest prawdopodobna, gdy zaś wynosi ona 117° lub więcej, to obecność ich należy uważać za stwierdzoną.

Do oznaczenia bierze się termometr o skali skróconej lub wprowadza poprawkę na wystający słupek rtęci.

3) Sposób digitoninowy jest dogodniejszy. 50 g tłuszczu zmydlić całkowicie w kolbie pojemności 500 cm^3 zapomocą 100 cm^3 spirytusowego roztworu wodorotlenku potasowego, jak w próbie B ö m e r a. Roztwór mydła zadać takąż samą ilością wody gorącej i 50 cm^3 25%-go kwasu solnego. Ogrzewać ciecz aż kwasy tłuszczowe utworzą klarowną warstewkę i przesączyć przez sączek ze ścisłej bibuły wypełniony do połowy gorącą wodą (można stosować lejek ogrzewany). Gdy wodna warstewka przesączy się, wówczas kwasy tłuszczowe odsączyć przez drugi, suchy sączek, w ogrzanym lejku, do zlewki pojemności 200 cm^3 i dodać 25 cm^3 1%-go spirytusowego roztworu digitoniny¹⁾. Temperatura mieszaniny w czasie reakcji powinna wynosić około 70° , ciecz należy mieszać. Strącenie ilościowe następuje po ogrzaniu w ciągu godziny. Potem dodać 20 cm^3 chloroformu, przesączyć gorącą ciecz pod

¹⁾ Gdy posiadaną digitoninę używamy po raz pierwszy, to należy sprawdzić czy reaguje ona, w tym celu zmydla się 48 g smalcu i 2 g oleju bawełnianego i postępuje dalej według podanego przepisu.

zmniejszonym ciśnieniem przez uprzednio ogrzany lejek dziurkowany, przykryty sączkiem, lub lejek z dnem porowatym. Osad przemyć w celu usunięcia skrzepniętych kwasów tłuszczowych podgrzanym chloroformem i eterem. Sączek suszyć w 100°, osad rozetrzeć starannie w małej parownicze i jeszcze raz ługować eterem w celu usunięcia resztek kwasów tłuszczowych. Następnie gotować osad w ciągu 10 minut z $3 \div 5 \text{ cm}^3$ bezwodnika octowego, gorącą jeszcze mieszaninę zadać czterokrotną ilość 50%-go spirytusu i oziębić w zimnej wodzie. Po upływie 15 minut odsączyć, stosując rozrzedzenie, wytrącone octany sterynu, przemyć je 50%-ym spirytusem, rozpuścić w małej ilości eteru i roztwór ten odparować w małej parownicze do suchości. Pozostałość przekrystalizować $3 \div 4$ razy, rozpuszczając każdorazowo w 1 cm^3 odwodnionego alkoholu i susząc na płytce z porowatej gliny. Zaczynając od trzeciej krystalizacji, oznacza się każdorazowo temperaturę topnienia. Gdy wynosi ona 117° lub więcej, to obecność fitosteryny, a więc i tłuszczu roślinnego jest stwierdzona. Po zmydleniu octanów można otrzymać steryny i zbadać je, jak uprzednio, pod mikroskopem.

Tłuszcz z wełny i lanolina. Tłuszcz z wełny zawiera głównie estry wyższych alkoholów i wyższe alkohole, jak również cholesterynę i izocholesterynę, daje więc reakcje Liebermanna oraz Hagera—Sal-kowskiego. Przy reakcji Liebermanna izocholesteryna nie daje tak czystego zabarwienia jak cholesteryna. Roztwór wykazuje w widmie ciemny prążek w zieleni w pobliżu żółtego, a przy większym rozcieńczeniu prążek w niebieskim. Cholesteryna nie wpływa na widmo. Wnioskowanie o obecności niewielkich ilości tłuszczu z wełny wymaga niekiedy ostrożności ze względu na obecność cholesteryny w tłuszczach. Żywiec należy wpierw usunąć, wykluczając roztwór eterowy z 0,1 n-NaOH.

Wielowodorotlenowe alkohole.

Metody, służące do wykrywania tych alkoholów, są takie same, jak te, które stosuje się podczas badania alkoholów jednowodorotlenowych. Utlenianie, np. zapomocą wody bromowej, prowadzi do powstawania hydroksyaldehydów i hydroksyketonów, które można zidentyfikować. Barwne reakcje występują pod działaniem stężonego kwasu siarkowego i fenolów.

Od jednowodorotlenowych alkoholów różnią się one tem, że w ich obecności ług nie strąca wodorotlenków metali, np. wodorotlenek miedziowy przechodzi do roztworu, zabarwiając go na kolor ciemnoszafirowy. Roztwór boraksu o odczynie alkalicznym po dodaniu alkoholu wielowodorotlenowego otrzymuje odczyn kwaśny.

Alkohole jednowodorotlenowe dają się oddzielić od omawianych zapomocą destylacji, gdyż mają naogół niższe temperatury wrzenia.

1) Wielowodorotlenowe alkohole tworzą z kwasem borowym zespolone kwasy mocniej zdysocjowane. Niebieski papier lakmusowy nasycić roztworem kwasu borowego, przyrządzonego przez 10-krotne rozcieńczenie nasyconego na zimno roztworu tego kwasu, do którego dodano nieco HCl, następnie zobojętniono nadmiarem CaCO_3 i przesączono. Kropla badanego roztworu gliceryny daje wyraźną zmianę zabarwienia lakmusa.

N. i. dla gliceryny 3 γ, glikolu 20 γ, mannitu 0,6 γ.

2) Alkohole wielowodorotlenowe pod działaniem na zimno kwasu nadjodowego rozkładają się, dając formalinę i kwas mrówkowy (pozwala to na odróżnienie kwasu winowego od cytrynowego, który tej reakcji nie daje).

Kroplę wodnego lub spirytusowego roztworu badanej substancji w mikrotygielku zadać kroplą 5%-go roztworu nadjodanu potasowego oraz kroplą 1 n- H_2SO_4 i pozostawić na 5 minut. Nadmiar kwasu nadjodowego zredukować zapomocą kilku kropel kwasu siarkawego i dodać do roztworu kroplę odczynnika fuksynowego (por. aldehydy p. 9). W obecności alkoholu wielowodorotlenowego powstaje czerwone lub czerwone niebieskie zabarwienie. Gdy bada się próbkę na obecność wielocukrowców należy postępować jak wyżej, z tą różnicą, że tygielek po dodaniu odczynnika przykrywa się, zawartość jego zagotowuje i następnie pozostawia na 5 minut.

Reakcja powyższa pozwala na wykrycie np. 2,5 γ gliceryny, 5 γ glikolu, 5 γ mannitu, 25 γ glikozy, 12,5 γ fruktozy, 100 γ kwasu winowego, oraz po zagotowaniu 12,5 γ dekstryny, 25 γ sacharozy i 50 γ skrobi. Erytryt, guma arabska i z drzewa wiśniowego dają również wynik dodatni reakcji. Inozyt, acetyloceluloza i pentaerytryt — wynik ujemny. (F. Feigl i R. Zappert).

Glikol $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Glikol utleniany nadmanganianem potasowym w słabo kwaśnym roztworze tworzy związki, posiadające grupę aldehydową. Po ogrzaniu kilku kropel utlenionej cieczy z kwasem siarkowym i rezorcyną występuje zabarwienie czerwone.

Gliceryna $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.

Gliceryna nie rozpuszcza się w eterze naftowym, benzenie i chloroformie; jest lotna z parą wodną. Glicerynę zmieszaną z innymi substancjami można czasami wydestylować z niewielkiej ilości prawie suchej badanej próbki, ogrzewając ją na szkiełku zegarkowym, przykrytem drugim szkiełkiem, na tem ostatniem skrapla się trochę gliceryny.

1) W celu wykrycia gliceryny przeprowadza się ją w akroleinę

zapomocą ogrzewania badanej, możliwie bezwodnej próbki z podwójną ilością kwaśnego siarczanu potasowego. Ogrzewać należy na łaźni piaskowej w probówce zamkniętej korkiem z wygiętą rurką szklaną, której koniec pograżony jest do odbieralnika — drugiej probówki z wodą. Otrzymany roztwór bada się na obecność akroleiny zapomocą reakcyj specjalnych lub ogólnych na aldehydy (por. niżej).

Można również podzielać wydzielającymi się parami na bibułę nasycaną kroplą odczynnika Nesslera. Powstaje brunatne zabarwienie.

2) Sposób Denigès — 0,08 ÷ 0,1 g gliceryny i 10 cm³ świeżo przyrządzonej 0,3%-ej wody bromowej ogrzewać w probówce, pograżonej do wrzącej łaźni wodnej, w ciągu 20 minut, poczem gotować w celu odpędzenia nadmiaru bromu. Z otrzymanym utlenionym produktem należy wykonać następujące reakcje: ze stężonym kwasem siarkowym i kodeiną lub rezorcyną, lub też z β -naftolem.

a) Do 0,1 cm³ 5%-go spirytusowego roztworu kodeiny dodać 0,2 cm³ badanego utlenionego bromem roztworu i 0,2 cm³ wody, następnie 2 cm³ stężonego kwasu siarkowego, poczem ogrzewać, pograżając probówkę do wrzącej łaźni wodnej, w ciągu dwóch minut. Powstaje ciecz o zabarwieniu zielonkawoniebieskim, posiadająca smugę absorbcyjną widma w czerwieni.

b) Z rezorcyną reakcja zachodzi po dodaniu do 0,1 cm³ 5%-go spirytusowego roztworu rezorcyny, 0,4 cm³ badanego utlenionego roztworu oraz 2 cm³ kwasu siarkowego. Po upływie 2 minut w temperaturze pokojowej powstaje zabarwienie krwawoczerwone, po rozcieńczeniu stężonym kwasem octowym lub siarkowym — czerwonożółte lub żółte. Smugi absorbcyjne w niebieskim i żółtem.

c) 0,1 cm³ 2%-go spirytusowego roztworu β -naftolu, 0,4 cm³ utlenionej cieczy i 2 cm³ kwasu siarkowego ogrzewać 2 minuty, pograżając probówkę do wrzącej łaźni. Powstaje zielone zabarwienie i fluorescencja. Smugi absorbcyjne w czerwieni i zieleni.

3) Kilka miligramów gliceryny utlenić podchlorynem sodowym, zagotować otrzymany roztwór z kwasem solnym i orcyną, powstaje fioletowe lub zielononiebieskie zabarwienie.

4) Roztwór gliceryny zalkalizować ługiem i zadać chlorkiem benzoylu, strącają się białe igielki trójbenzoesanu gliceryny, które, wykrytalizowane z ligroiny, topnieją w temperaturze 74°.

Oddzielanie gliceryny od cukrów i i.

1) Do cieczy badanej dodać znaczny nadmiar mleka wapiennego i trochę czystego piasku i odparować do suchości. Pozostałość rozcierać starannie i ługować odwodnionym alkoholem. Odsączyć (ew. przez watę szklaną) i mętny jeszcze przesącz odparować ponownie na łaźni, nie doprowadzając alkoholu do wrzenia, aby uniknąć strat gliceryny. Pozostałość ługować odwodnionym alkoholem zmieszany z eterem (1:1,5). Ciecz odsączyć i po odpędzeniu alkoholu i eteru badać na glicerynę.

Ciecz badaną na glicerynę można odparować na łaźni, wyługować pozostałość bezwodnym acetonem, przesączyć, odparować aceton, pozostałość wyługować eterem naftowym w celu usunięcia tłuszczu i t. p., pozostałość badać na glicerynę.

2) Dobre wyniki daje następujący sposób: kilka cm^3 badanej cieczy, np. wina i t. p., odparować do suchości na łaźni. Pozostałość lub badaną stałą substancję zadać 2 g 40%-go mleka wapiennego i odparować do suchości. Następnie zwilżyć wodą i odparować jeszcze raz. W obecności sacharozy należy wprerw zinwertować ją przez ogrzewanie z kilkoma cm^3 rozcieńczonego kwasu i dodać więcej Ca(OH)_2 . Pozostałość zwilżyć odwodnionym alkoholem, sproszkować i wyługować 3-krotnie, biorąc po $3 \div 4 \text{ cm}^3$ tegoż alkoholu. Wyciąg odparować na łaźni, wyługować dwa razy, biorąc po 3 cm^3 mieszaniny odwodnionego eteru i alkoholu. Roztwór odparować w przyrządzie do destylacji, który składa się z probówki długości około 4 cm, średnicy 1,2 cm, w dolnej części zwężonej do 0,6 cm. Z boku posiada ona rurkę, odprowadzającą parę, długości około 5 cm, jak w kolbkach destylacyjnych. Rurka stanowi małą chłodnicę i posiada dolutowany płaszcz. Probówkę zwężoną w górze zamyka się korkiem gumowym zawiniętym staniolem.

Pozostałość w przyrządzie po odparowaniu rozpuszczalników zadać odrobiną pumeksu i 15 kroplami kwasu fosforowego (o c. wł. 1,7). Destylować, ogrzewając małym płomykiem, aż ciecz prawie zupełnie przestanie destylować. Destylat, zebrany w małej probówce, w ilości kilku kropel badać w/g Powicka (por. akroleina). (Täufel i Thaler).

Gdy w badanej próbce znajduje się nieco większa ilość gliceryny, wówczas destylację wykonać można i ze zwykłej małej kolbki destylacyjnej.

Odróżnianie gliceryny od glikolu w mieszaninach. Glikole dają takie same barwne reakcje jak gliceryna, niekiedy nawet i dodatni wynik reakcji akroleinowej. W celu wykrycia gliceryny w obecności glikolu należy z badanej substancji otrzymać, jak wyżej, wyciąg alkoholowy, przesączyć go, odparować na łaźni i ponownie ługować odwodnionym alkoholem. Czynność tę powtarzać, dodając do alkoholu bezwodnego eteru, dotąd, aż roztwór będzie całkowicie klarowny. O ile pozostałość nie będzie zawierać innych substancji nietłucznych i rozpuszczalnych w mieszaninie alkoholu i eteru, wówczas można stwierdzić obecność gliceryny lub glikolu na podstawie oznaczenia refrakcji. Współczynnik refrakcji mniejszy od 1,428 świadczy o obecności glikolu, wyższy od 1,464 — gliceryny, pośredni — o ich mieszaninie.

Mannit $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$.

Często spotykamy go w roślinach, krystalizuje tak łatwo z alkoholu, że bez trudności daje się otrzymać tą drogą w stanie czystym.

Następnie identyfikuje się go na podstawie temperatury topnienia lub skręcalności płaszczyzny polaryzacji. Mannit skręca słabo na lewo, natomiast po dodaniu do niego niżej podanego odczynnika w ilości conajmniej 17,5 razy większej niż wynosi zawartość mannitu, otrzymujemy roztwór silnie prawoskrętny, $(\alpha) = +146^{\circ}53'$.

Odczynnik: 19,8 g tlenku arsenawego i 13,25 g bezwodnej sody rozpuścić w wodzie i objętość otrzymanego roztworu dopełnić do 100 cm³.

i-Inozyt $C_6H_6(OH)_6 + 2H_2O$.

Strąca się po zadaniu amonjakalnym roztworem zasadowego octanu ołowianego z dodaniem azotanu kadmowego.

1) Reakcja Scherera—Seidela. Odparować inozyt z kwasem azotowym prawie do suchości, następnie dodać roztworu chlorku barowego lub wapniowego z amonjakiem i odparować jeszcze raz — występuje różowe zabarwienie.

Gdy zaś do pozostałości odparowanej z HNO_3 doda się roztworu octanu strontu lub glinu i amonjaku, to wystąpi zabarwienie fioletowe.

N. i. 0,3 mg inozytu.

Różowe zabarwienie występuje również, gdy odparuje się ostrożnie w tygielku porcelanowym trochę substancji z 1 ÷ 2 kroplami kwasu azotowego (c. wł. 1,2), kroplą 10%-go chlorku wapniowego oraz kroplą 1 ÷ 2%-go kwasu chloroplatynowego.

2) Z azotanem rtęciowym powstaje żółtawy osad, który podczas ogrzewania staje się stopniowo ciemnoczerwony, po oziębieniu rozpuszcza się i po ogrzaniu występuje ponownie.

ALDEHYDY.

Aldehydy są związkami nietrwałymi, ulegającymi łatwo utlenianiu i polimeryzacji. Do wykrywania ich korzystamy między innymi z ich zdolności redukcyjnych (podobne właściwości posiada również wiele innych związków organicznych).

1) Powstawanie lustra srebrnego. Odczynnik Tollensa: rozpuszcza się 3 g $AgNO_3$ w 30 g wody oraz osobno 3 g NaOH w 30 g wody. Obydwa roztwory przechowuje się osobno. Przed użyciem miesza się w bardzo starannie umytej probówce równe objętości roztworów i dodaje powoli kroplami amonjaku o c. wł. 0,923 do rozpuszczenia tlenku srebrowego. Rzeczą konieczną jest zachowanie powyższych stosunków, w przeciwnym razie może podczas reakcji powstać wybuchający piorunian srebrowy. Do umiarkowanie stężonego roztworu aldehydu dodać kilka kropel odczynnika, po pewnym czasie na ściankach probówki osiada lustro zredukowanego srebra.

2) Aldehydy alifatyczne, w odróżnieniu od aromatycznych, redukują odczynnik Fehlinga (por. niżej).

3) Stężony roztwór kwasnego siarczynu sodowego w temperaturze pokojowej tworzy osady podczas skłócania z roztworami aldehydów (nawet gdy ciecz badana nie miesza się z wodą). Wyższe aldehydy wymagają dłuższego czasu i dużego nadmiaru kwasnego siarczynu. Ketony i niektóre inne związki dają podobną reakcję. Może ona służyć do wyodrębniania aldehydów, gdyż po odsączeniu i przemyciu otrzymanego związku można go rozłożyć zapomocą rozcieńczonego kwasu, sody, lub wodorotlenku barowego i wykonać dalsze reakcje na aldehydy.

Reakcję z NaHSO_3 na aldehydy i ketony alifatyczne można wykonać w nieobecności substancji, reagujących z jodem, sposobem kroplowym F. Feigla i R. Zapperta. Kroplę spirytusowego lub wodnego roztworu próbki zadać kroplą 0,001 n- NaHSO_3 (roztwory spirytusowe rozcieńczyć 4 ÷ 5 kroplami wody). Po upływie 5 minut dodać kroplę około 0,001 n-jodu i kroplę bardzo słabo zabarwionego jodem roztworu skrobi. O obecności aldehydu lub ketonu świadczy niezmienione zabarwienie skrobi. W razie małych ilości należy wykonać ślepą próbę.

Odczynniki: 1) 0,001 n- NaHSO_3 , 2) około 0,001 n-roztwór jodu w jodku potasowym, 3) 1%-wy roztwór skrobi bardzo słabo zabarwiony jodem.

Po dodaniu 11 ÷ 12 kropeł roztworu jodu (2) do 10 kropeł NaHSO_3 (1) w obecności skrobi winno wystąpić trwałe niebieskie zabarwienie.

Reakcja powyższa pozwala na wykrycie np.: 0,05 γ aldehydu mrówkowego, 0,5 γ aldehydu octowego, 5 γ furfurołu, 2 γ aldehydu benzoowego, 20 γ waniliny, 500 γ glikozy, 50 γ acetonu, 20 γ acetofenonu.

Sacharoza i benzofenon nie dają tej reakcji.

4) Z szeregiem związków np. z pochodnymi hydrazyny: fenylohydrazyną, p-nitrofenylohydrazyną, p-bromofenylohydrazyną, β-naftylohydrazyną i i. tworzą aldehydy, jak również i ketony, trudno rozpuszczalne osady. Osady powstają w nieobecności kwasu mineralnego, należy go więc wpierw zobojętnić przez dodanie octanu sodowego; kwas azotawy należy usunąć np. dodając mocznika. Osady z pochodnymi fenylohydrazyny łatwiej dają się otrzymać w stanie czystym zapomocą krystalizacji niż z fenylohydrazyną.

Z fenylohydrazyną powstają fenylohydrazony. Jako odczynnik służy roztwór przyrządzony wg E. Fischera: 2 g chlorowodoru fenylohydrazyny i 3 g octanu sodowego w 20 cm³ wody, albo świeżo przyrządzony roztwór wolnej fenylohydrazyny w równej ilości 50%-go kwasu octowego, który pod koniec doświadczenia można jeszcze rozcieńczyć wodą. Do badanego roztworu dodać na zimno niewielki nadmiar odczynnika, jeżeli osad hydrazone nie powstaje, ciecz należy ogrzewać na łaźni. Dla uniknięcia omyłek otrzymany osad trzeba odsączyć, przemyć i przekrystalizować, a następnie oznaczyć jego temperaturę top-

nienia, by mieć pewność, z jakim związkiem mamy do czynienia, może się bowiem zdarzyć, że np. w obecności stężonego kwasu octowego otrzymamy acetylofenylohydrazynę o temp. topnienia $128 \div 130^\circ$, a nie poszukiwany fenylhydrazon.

Do oddzielania hydrazonów od innych substancji służy octan etylowy, w którym hydrazony łatwo się rozpuszczają. Przekrystalizować je można z benzenu, alkoholu, wody lub z pirydyny, z tej ostatniej można wytrącić je wodą albo benzenem.

Z p-nitrofenylohydrazonem postępuje się w analogiczny sposób; gdy substancja nie rozpuszcza się ani w wodzie, ani w spirytusie, rozpuścić ją nieraz można w lodowatym kwasie octowym, odczynnik należy wówczas również w nim rozpuścić.

Z otrzymanych hydrazonów można regenerować zpowrotem aldehydy, działając na nie kwasem solnym, a w wielu przypadkach aldehydem mrówkowym lub benzoesowym. Np. w przypadku aldoz ogrzewa się 1 g hydrazonu z $2 \div 3 \text{ cm}^3$ 40%-ej formaliny w ciągu pewnego czasu w łaźni wodnej. Następnie usuwa się hydrazon aldehydu mrówkowego, ługując octanem etylu, z pozostałego syropu odpędza aldehyd mrówkowy, odparowując parokrotnie na łaźni po każdorazowym rozcieńczeniu wodą.

5) **Hydroksyloamina strąca oksymy.** Próbkę badaną rozpuszczoną w wodzie lub w rozcieńczonym spirytusie, zadaje się na zimno równoważną ilością chlorowodoru hydroksyloaminy i połową równoważnej ilości sody. Gdy aldehyd rozpuszcza się tylko w mocnym spirytusie, stosuje się spirytusowy roztwór hydroksyloaminy wolnej. Roztwór ten w/g Volharda przyrządza się rozcierając z wodorotlenkiem potasowym oraz z nieznaczną ilością wody chlorowoderek hydroksyloaminy, masę tę zadaje się odwodnionym alkoholem i odsąca strącony chlorek potasowy.

Z otrzymanych oksymów można otrzymać aldehydy lub ketony za pomocą hydrolizy pod wpływem rozcieńczonych kwasów np. kwasu siarkawego, z którym ogrzewa się krótko, a następnie pozostawia roztwór na kilka godzin, albo ogrzewa się lekko przez dłuższy czas. (W. Glud).

6) **Semikarbazyd strąca semikarbazony.** W celu wykonania reakcji należy do roztworu badanego (aldehydu lub ketonu) dodać odczynnik, składający się z 1 cz. chlorowodoru semikarbazylu i 1 cz. octanu potasowego w 3 cz. wody. Semikarbazony powstają albo na zimno po pewnym czasie, albo wytrącają się dość szybko gdy roztwór ogrzać na łaźni. Przez działanie na semikarbazony rozcieńczonym kwasem siarkowym można regenerować wyjściowe aldehydy lub ketony.

Dodanie kilku kropel alkoholu metylowego (bez acetonu) przyspiesza strącanie osadu. Produkt reakcji można przekrystalizować z tegoż alkoholu.

7) Do paru kropel badanej cieczy dodać trochę roztworu rezor-

cyny w spirytusie oraz znikomą ilość kwasu solnego, poczem gotować w ciągu 1 minuty. Po wleaniu cieczy do wody otrzymuje się osad wskazujący na obecność aldehydu. W razie dodania stężonego kwasu solnego tworzy się osad również i z ketonami.

8) Reakcja Döbnera zachodzi po zmieszaniu równoważnych ilości aldehydu, kwasu pirogronowego i β -naftyloaminy. Kwas pirogronowy i pewien nieznaczny nadmiar aldehydu (próbki badanej) rozpuścić należy w odwodnionym alkoholu i dodać roztworu β -naftyloaminy w odwodnionym alkoholu, poczem ogrzewać roztwór z chłodnicą zwrotną w łaźni wodnej w przeciągu 3 godzin. Produkt reakcji kwas α -alkylo- β -naftocynchoninowy wypada po ostygnięciu. W celu oczyszczenia należy przemyć go eterem, ew. rozpuścić w amonjaku, odsączyć i wytrącić ponownie przez zobojętnienie kwasem. Otrzymany produkt należy przekrystalizować z gorącej mieszaniny spirytusu i stężonego kwasu solnego. Powstają kryształki żółtej lub pomarańczowożółtej barwy, zawierające kwas solny. Związki te po ogrzaniu do 120° tracą kwas solny i wtedy topnieją w temperaturze od 200 do 300° , charakterystycznej dla poszczególnych aldehydów.

9) Fuksyna odbarwiona zapomocą kwasu siarkawego zabarwia się pod działaniem większości aldehydów na czerwono. Czułość tej reakcji zależy od składu odczynnika.

Według Schiffa przyrządza się odczynnik, przepuszczając dwutlenek siarki przez 0,025%-owy roztwór fuksyny do chwili, gdy po pewnym czasie ciecz nabierze słabo żółtej barwy. Szczelnie zamknięty odczynnik jest trwały. Czułość jego jest tem większa, im mniejszy nadmiar SO_2 użyto do odbarwienia. Niektóre inne związki reagują również z odczynnikiem Schiffa.

Do badanej próbki (ew. rozpuszczonej w spirytusie) dodać w probówce odczynnika i zakorkować. Do drugiej probówki dać tyleż odczynnika i tego samego spirytusu celem wykonania ślepej próby.

10) Do 5 cm^3 badanej substancji dodać 2 krople 1%-go wodnego roztworu rezorcyny i 15 cm^3 kwasu siarkowego (4 obj. kwasu i 1 obj. wody). Po $2 \div 5$ minutach występuje zabarwienie zależne od rodzaju aldehydu.

Reakcja ta jest specjalnie czuła na aldehydy alifatyczne.

11) 1 g bezbarwnej świeżo przedestylowanej aniliny rozpuścić w 100 cm^3 około 3n-kwasu solnego. Zmieszać równe objętości badanej substancji i odczynnika — po upływie $1 \div 2$ minut występuje żółte zabarwienie. Reakcja ta jest czulsza na aldehydy aromatyczne niż alifatyczne.

12) Do wykrywania i ilościowego oznaczania aldehydów stosuje się reakcję z dwumetylohydrerezorcyną (Dimethon). Do zimnego, obojętnego i rozcieńczonego roztworu wodnego aldehydu dodać

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 amonjakałnym 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.