

EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA

POKUS O MIKROANALÝZU ORGANICKÝCH KVAPALNÝCH ZMESÍ NEROZPUSTNÝCH VO VODE POMOCOU UNIVERZÁLNEJ BANKY

ERNEST MALÝ

Ústav organickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

Takmer úplné chemické delenie malého množstva kvapalnej organickej zmesi nerozpustnej vo vode, ľahšej než voda, podľa funkčných skupín je možné v univerzálnej banke, ktorá slúži ako pipeta, oddeľovací lievnik, trepačka, zmydelňovacia a esterifikačná banka zároveň. Oddeľovanie sa zakladá na postupnom prechádzaní jednotlivých látok s funkčnými skupinami do vodnej vrstvy, ktorú od ostávajúcej zmesi postupne oddeľujeme podľa pripojenej analytickej schémy do inej podobnej banky.

Banku zhotovíme z trubičky z tvrdého skla. Najprv však zistíme, akej dĺžke rovnej trubičky odpovedá určitý objem (0,10, 0,25, 0,50 ml). Ak chceme presnejšie kvantitatívne odčítať, volíme svetlosť trubičky takú, aby danému objemu odpovedala dĺžka aspoň 50 mm.

Z jedného konca trubičky urobíme pipetu (objem 0,10, 0,25 alebo 0,50 ml), ktorej hrotový lúmen je veľmi úzky. Za značkou necháme nejakú rezervnú časť trubičky. Za touto časťou vyfúkame z trubičky hruškovitú banku, ktorej objem je 10krát alebo niečo viac ako 10krát väčší než objem pipety. V bočnej stene banky bližšie pri dne urobíme otvor uzavretý zábrusovou zátkou. Zátka je vymeniteľná za sklenú kapsičku (tak isto príbrúsenú) a za dlhšiu hadičku, ktorej jeden koniec zastrčíme do postranného otvoru a druhý k ústam pri nasávaní skúmanej zmesi po značku. Nasatú zmes necháme kvantitatívne stiecť na dno banky (mohli by sme aj centrifugovať). Do banky môžeme nasat alebo postranným otvorom pridať vodnú vrstvu a ňou vytrepávať. Vhodným nakláňaním pri uzavretom otvorení pipety dostaneme vodnú vrstvu do užšej časti banky a môžeme ju opatrným spúšťaním cez lúmen hrotu pipety oddeliť a zvyšok zmesi vrátiť na dno banky. Z dĺžky neabsorbovanej zmesi v rovnej časti hrdielka a z úbytku na dĺžke usudzujeme na objemové percento príslušnej absorbovanej funkčnej skupiny. Zámenou zátky za sklenú kapsičku a naklonením banky tak, aby vodná vrstva stiekla do kapsičky a nadbytok vodnej vrstvy bol nad ústím kapsičky, ako aj potriasaním sedimentujú kryštalické produkty aldehydov a ketónov, resp. kryštalické triestery kyseliny boritej s terciárnymi alkoholmi do kapsičky a možno ich takto kvantitatívne vychytať a oddeliť.

V banke môžeme aj zmydelňovať a esterifikovať. Jej dlhé hrdielko slúži ako

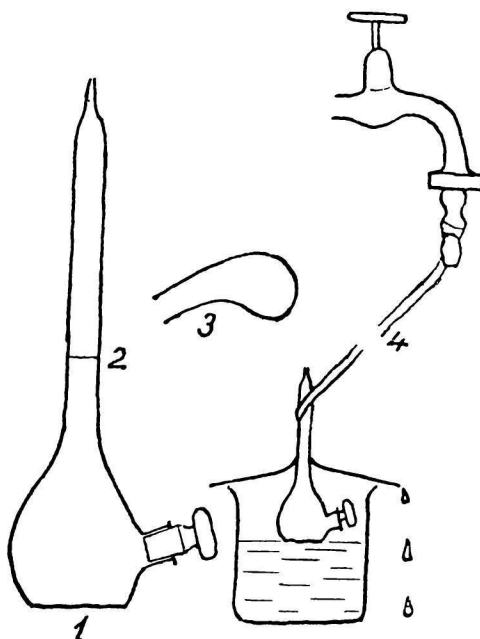
Analytická schéma

Kvapalná organická zmes nerozpustná vo vode obsahuje bázičné zlúčeniny, kyseliny, fenoly, estery, laktóny, aldehydy, ketóny, primárne, sekundárne a terciárne alkoholy, étery a uhľovodíky. Pretrepaním zmesi s 2 N-H₂SO₄ bázičné zlúčeniny oddelíme a z izolovanej vodnej vrstvy v inej banke ich uvoľníme pridaním hydroxydu sodného in subst. do alkalickéj reakcie. Uvoľnené bázičné zlúčeniny vytrepeme éterom.

<p>Zvyšok zmesi alebo zmes (ak N a S neboli dokázané), môže obsahovať kyseliny, fenoly, estery, laktóny, aldehydy, ketóny, primárne, sekundárne a terciárne alkoholy, étery a uhľovodíky. Kyseliny oddelíme pretrepaním zmesi s 2N-Na₂CO₃. Pridaním 2 N-H₂SO₄ do oddelenej vodnej vrstvy v inej banke možno kyseliny uvoľniť a éterom vytrepáť [1].</p>	<p>bázičné zlúče- ny</p>	
<p>Zvyšok môže obsahovať fenolý, estery, laktóny, aldehydy, ketóny; primárne, sekundárne a terciárne alkoholy, étery a uhľovodíky. Pretrepaním zmesi s 2 N-KOH možno oddeliť fenoly. Ďalší postup je ako pri kyselinách [1].</p>		<p>kyseliny</p>
<p>Zvyšok môže obsahovať estery, laktóny, aldehydy, ketóny, primárne, sekundárne a terciárne alkoholy, étery a uhľovodíky. Zmydelnením s 2 N-KOH pod spätným chladičom po dobu dvoch alebo troch hodín za častého pretrepávania prejdú do vodnej vrstvy kyseliny z esterov a oxykyseliny z laktónov ako alkalické soli [2].</p>		<p>fenoly</p>
<p>Zvyšok môže obsahovať aldehydy, ketóny, primárne, sekundárne a terciárne alkoholy, étery a uhľovodíky. Aldehydy a ketóny možno najlepšie oddeliť pomocou semikarbazidu ako kryštalické produkty [3, 4].</p>		<p>kyseliny z esterov a oxyk- seliny z laktó- nov</p>
<p>Zvyšok môže obsahovať primárne, sekundárne a terciárne alkoholy, étery a uhľovodíky. Zahriatím s práškovitým ftalanhydridom, zalkalizovaním a zriedením vodou možno primárne a sekundárne alkoholy oddeliť ako alkalické ftalestery. Z oddelenej vodnej vrstvy možno alkoholy zmydelnením regenerovať [5].</p>		<p>aldehydy a ketóny</p>
<p>Zvyšok môže obsahovať terciárne alkoholy, étery a uhľovodíky. Zahriatím s práškovitou kyselinou boritou na vodnom kúpeli po dobu 2 hodín pod spätným chladičom a pridaním vody prejdú terciárne alkoholy do vodnej vrstvy ako triestery kyseliny boritej. Ďalší postup je ako pri primárnych a sekundárnych alkoholoch [6].</p>		<p>primár- ne a sekun- dárne al- koholy</p>
<p>Zvyšok môže obsahovať étery a uhľovodíky.</p>	<p>terciárne alkoholy</p>	

Ďalšie delenie oddelených funkčných skupín môže byť už len fyzikálne, a to frakčnou mikrodestiláciou podľa Mortona a Mahoneyho [8] alebo v poslednom čase čím ďalej tým viac chromatograficky.

spätný chladič. Väčší kruhový výstrih z kaučuku (zo starej automobilovej pneumatiky) v centre stenčíme a urobíme dieru, cez ktorú prevlečieme hrdielko banky až nad rozšírenú časť. Tesne pod pipetovým koncom banky priviažeme motúz z riedkej tkaniny (obväz), po ktorom steká voda z kohútika vodovodu na hrdielko banky. Chladiaca voda steká po kaučukovej strieške, pod ktorou zahrievame na vodnom alebo pieskovom kúpeli. Ak zahrievame vyššie než na 100 °C, treba do kaučukovej striešky urobiť otvor pre teplomer (pozri obr. 1).



Obr. 1.

1. Banka asi v skutočnej veľkosti pre analyzovaný objem 0,5 ml, 2. značka, 3. sklená kapšička, 4. banka prispôbená pre zmydelňovanie a esterifikovanie.

Súhrn

Autor sa pokúsil chemicky oddeliť malé množstvá organických kvapalných zmesí nerozpustných vo vode (ľahších než voda) pomocou banky, ktorá slúži ako pipeta, oddeľovací lievik, trepačka, zmydelňovacia a esterifikačná banka zároveň.

Bola opísaná banka a pripojená schéma analytického postupu, ktorý bol vyskúšaný na známych zmesiach, ako napr. éterických olejoch, dechtoch a minerálnych olejoch. Napríklad pretrepaním zmesi s rovnakým objemom koncentrovanej kyseliny sírovej a zmeraním neabsorbovanej časti môžeme pomocou tejto banky zistiť objemové percento olefinov v minerálnych olejoch.

ОПЫТ ПРОВЕДЕНИЯ МИКРОАНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ
ЛЕТУЧИХ СМЕСЕЙ, НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ

ЭРНЕСТ МАЛИ

Институт органической химии Естественного факультета
университета имени Коменского в Братиславе

Выводы

Автор испытал отделить химическим способом малые количества органических летучих смесей, нерастворимых в воде (легче воды), при помощи колбы, которая служит как пипета, делительная воронка, колба для трепания и как колба для омыления и этилирования одновременно. В работе подано описание колбы и предложена схема аналитического проведения, который был испытан на известных смесях, как напр. на эфирных маслах, на дегте и на минеральных маслах, Так напр. трепанием с одинаковым объемом концентрированной серной кислоты и измерением неабсорбированной части, можно определить при помощи этой колбы объемовые проценты олефинов в минеральных маслах.

Поступило в редакцию 2. IV. 1955 г.

VERSUCH ZUR MIKROANALYSE ORGANISCHER, FLÜSSIGER,
IN WASSER UNLÖSLICHER GEMISCHE
MITTELS EINES UNIVERSALKOLBENS

ERNEST MALÝ

Institut für organische Chemie an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Komenský-
-Universität in Bratislava

Zusammenfassung

Der Autor versuchte die chemische Trennung kleiner Mengen organischer, flüssiger, in Wasser unlöslicher Gemische (leichter als Wasser) mittels eines Kolbens, der zugleich als Pipette, Scheidetrichter, Schütteltrichter und Verseifungs- und Esterifizierkolben dient. Es wird der Kolben beschrieben und ein Schema über dieses analytische Verfahren beigefügt. Dieses Verfahren wurde an bekannten Gemischen ausprobiert, z. B. an ätherischen Ölen, Teeren und Mineralölen. So kann man z. B. durch Durchschütteln mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und Messung des nichtabsorbierten Anteiles mit Hilfe dieses Kolbens die Volumprocente der Olefine in Mineralölen feststellen.

In die Redaktion eingelangt den 2. IV. 1955

LITERATÚRA

1. Jureček M., *Organická analyza*, Praha 1950, 317. 2. *ibid.* 428, 447. 3. *ibid.* 334. 4. *ibid.* 345. 5. *ibid.* 302. 6. Schmidt H., *Chem. Ztg.* 52, 898 (1928). 7. Morton A. A., Mahoney J. F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 13, 494 (1941); *Laboratorní technika organické chemie*, Praha 1954, 290.

Došlo do redakcie 2. IV. 1955