

1. KVALITATIVNÍ ELEMENTÁRNÍ ANALÝZA

Při analýze organických látek je volba postupu zásadně ovlivněna tím, zda je znám původ a historie vzorku. Dalším určujícím faktorem může být množství vzorku dostupné pro analýzu vzhledem k většinou nízké specifičnosti reakcí a tedy nutnosti provádění většího množství zkoušek. Organická kvalitativní analýza má k dispozici řadu fyzikálních a chemických metod.

Při kvalitativní analýze se provádějí důkazové reakce, při kterých dochází k barevným změnám, vývoji plynu, vzniku sraženin nebo naopak k rozpouštění pevných vzorků atp., tedy k jevům, podle kterých je možno posoudit průběh důkazu.

Kromě toho lze k důkazům použít také identifikaci, čímž rozumíme získání různých měřitelných údajů o analyzované látce a následné porovnání s tabelovanými hodnotami nebo s hodnotami standardní látky, které potvrdí shodnost vlastností a vypoví tak o struktuře vzorku. Pro tento účel slouží např. zjišťování fyzikálních konstant (teplota tání, index lomu, hustota...), nejlépe v kombinaci s důkazy. [2]

1.1. PŘEDBĚŽNÉ ZKOUŠKY

Popisem vnějších vlastností organické látky, tj. určením skupenství, vzhledu, barvy či zápachu, můžeme předběžně usuzovat o charakteru zkoušené látky nebo o její příslušnosti k některé skupině. I když nejsou známy žádné jednoduché závislosti mezi skupenstvím a strukturou organických sloučenin, lze odvodit pro orientaci o zkoušené látce některé závěry.

Sloučeniny silně polární nebo iontového charakteru jsou tuhé, sloučeniny nízkomolekulární obsahující jednu funkční skupinu kyslíkatou, dusíkatou nebo sirnou jsou většinou kapaliny, nízkomolekulární látky s více funkčními skupinami mohou být kapalné i tuhé.

Podle barvy zkoušené látky můžeme předběžně usuzovat o její příslušnosti k jednotlivým třídám. Přitom je však třeba si uvědomit, že mnohé látky, které jsou v absolutně čistém stavu bezbarvé, na vzduchu žloutnou či hnědnou.

Zápach, přestože je vjemem vysoce subjektivním, při první orientaci napovídá mnohé o zkoušené látce. Snadno rozeznáváme zápachy etherické, mandlové či hnilobné, poznáme také ovocné vůně esterů. [1]

1.1.1. ROZPUSTNOST

Výsledek působení rozpouštědel na organickou látku závisí obecně na intermolekulárních silách rozpouštědla a na intermolekulárních silách látky. Druh a velikost těchto sil souvisí se stavbou a velikostí molekuly. Z chování neznámé látky k vybraným rozpouštědlům můžeme posuzovat typ zkoušené látky. Jako vybraných rozpouštědel se používá vody, diethyletheru, zředěných roztoků hydrogenuhličitanu sodného, hydroxidu sodného a kyseliny chlorovodíkové a koncentrovaného roztoku kyseliny sírové. [1]

1.1.1.1. SKUPINY ROZPUSTNOSTI

Mezi látky rozpustné ve vodě i v etheru patří různé nízkomolekulární sloučeniny zpravidla jen s jednou polární skupinou s výjimkou uhlovodíků a jejich halogenderivátů. Látky rozpustné ve vodě a nerozpustné v etheru jsou sloučeniny obsahující více polárních skupin.

Silné organické kyseliny jsou nerozpustné ve vodě, ale jsou rozpustné ve zředěném hydroxidu i hydrogenuhličitanu sodném. Je-li látka rozpustná v hydroxidu sodném a nerozpustná ve vodě ani v hydrogenuhličitanu, jedná se o slabou organickou kyselinu.

V případě, že je látka nerozpustná ve vodě a rozpustná ve zředěné kyselině, jedná se o organickou bazi. Látky nerozpustné ve vodě a rozpustné v koncentrované kyselině sírové jsou neutrální látky obsahující i jiné prvky než jen uhlík, vodík, kyslík a halogeny.

Další skupina zahrnuje neutrální látky, které jsou nerozpustné ve vodě a rozpustné v chladné koncentrované kyselině sírové. Tyto látky obsahují jen uhlík a vodík, popřípadě kyslík a halogeny. Sem patří např. nenasycené uhlovodíky a různé kyslíkaté sloučeniny.

Mezi látky obsahující jen uhlík, vodík, případně ještě kyslík a halogeny, které se nerozpouštějí v žádném z reaktivních rozpouštědel, patří nasyčené uhlovodíky alifatické, cyklické i aromatické a jejich halogenderiváty. [1]

1.1.1.2. POMŮCKY

- zkumavky
- stojan na zkumavky
- kahan
- pryžová zátka
- držák na zkumavky
- zápalky

1.1.1.3. CHEMIKÁLIE

- kyselina chlorovodíková
- hydroxid sodný
- ether
- kyselina sírová
- hydrogenuhličitan sodný

1.1.1.4. ČINIDLA

- 5 % roztok kyseliny chlorovodíkové – 11,4 ml 37 % HCl zředíme na objem 100 ml
- 5 % roztok hydrogenuhličitanu sodného
- 5 % roztok hydroxidu sodného

1.1.1.5. PROVEDENÍ

Asi 30 mg látky třepeme jednu minutu v malé zkumavce s 1 ml rozpouštědla. Zůstane-li část látky nerozpuštěná, považujeme látku za nerozpustnou. Roztok můžeme mírně zahřát a potom ochladit na laboratorní teplotu. [9]

- X
- X
- X
- X

1.2. DŮKAZY PRVKŮ

1.2.1. POMŮCKY A CHEMIKÁLIE

1.2.1.1. POMŮCKY

1.2.1.1.1. LABORATORNÍ SKLO

- zkumavky
- kádinky
- skleněné trubičky
- skleněné tyčinky
- filtrační nálevka
- skleněné kapiláry

1.2.1.1.2. DALŠÍ POMŮCKY

- žíhací kelímek
- gumová zátka
- třecí miska s tloučkem
- filtrační kruh
- kapkovací deska
- držák na zkumavky
- stojan na zkumavky
- stojan
- držáky
- triangl
- kahan
- zápalky
- kleště
- lžička
- kopist

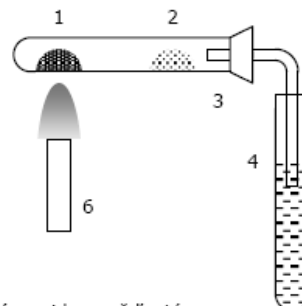
1.2.1.2. CHEMIKÁLIE

- kyselina chlorovodíková
- kyselina dusičná
- hydroxid sodný
- hydroxid vápenatý
- měděný drát
- platinový drát
- uhličitán sodný
- dusičnan draselný
- dusičnan stříbrný
- síran měďnatý
- methanol
- ethanol
- oxid vápenatý
- oxid měďnatý
- chlorid barnatý
- molybdenan amonný
- indikátorové papírky
- fenolftalein

1.2.2. DŮKAZ UHLÍKU A VODÍKU

1.2.2.1. PRINCIP METODY

Vzorek se zahřívá s oxidem měďnatým, přičemž je uhlík oxidován na oxid uhličitý. Ten se zavádí do roztoku hydroxidu vápenatého, kde vzniká bílá sraženina uhličitanu vápenatého. Zároveň se vodík oxiduje na vodu, kterou lze dokázat reakcí s bezvodým síranem měďnatým za vzniku modrého pentahydrátu síranu měďnatého. [16]



OBRÁZEK 1: DŮKAZ UHLÍKU A VODÍKU

- 1 – vzorek smíchaný s oxidem měďnatým;
 2 – síran měďnatý; 3 – zkumavka se zátkou;
 4 – zkumavka s hydroxidem vápenatým;
 5 – skleněná trubička; 6 – kahan.

1.2.2.2. POSTUP

V žíhacím kelímku vyžeháme modrou skalici na síran měďnatý. Ve třetí misce jemně rozetřeme směs asi 1 g vzorku a 2 g oxidu měďnatého. Látky vpravíme do zkumavky spolu s vyžehaným síranem měďnatým podle obrázku. Směs zahříváme a pozorujeme hydrataci síranu měďnatého a vznik vápenné vody.

1.2.3. DŮKAZ DUSÍKU

1.2.3.1. PRINCIP METODY

Některé organické látky obsahující dusík působením silných zásad, jakou je např. hydroxid sodný, při zahřívání uvolňují amoniak. Dusík lze tedy dokázat převedením organické látky na plynné zplodiny, v nichž dokazujeme přítomnost amoniaku. [16]

1.2.3.2. POSTUP

Zkumavku upevníme do držáku na stojanu a mírně zahříváme směs asi 0,5 g vzorku a 1,0 g hydroxidu sodného. Unikající plynný amoniak lze dokázat podle zápachu, navlhčeným pH papírkem nebo fenolftaleinovým papírkem, který přidržíme u ústí zkumavky. Přítomnost amoniaku lze dokázat i koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, kterou ovlhčíme skleněnou tyčinku. Tyčinku přidržíme u ústí zkumavky a pozorujeme vznik bílého chloridu amonného.

1.2.4. DŮKAZ SÍRY A FOSFORU

1.2.4.1. PRINCIP METODY

Síru lze dokázat tavením zkoumané látky se směsí dusičnanu draselného a bezvodého uhličitanu sodného a následným důkazem vzniklých síranových iontů roztokem chloridu barnatého. V pozitivním případě vzniká bílá sraženina síranu barnatého.

Převedením organicky vázaného fosforu na fosforečnanový anion lze paralelně se sírou dokázat v analyzované látce také tento prvek. Molybdenová soluce sráží žlutou sraženinu fosforečnato-molybdenanu amonného. [3, 16]

1.2.4.2. ČINIDLA

- 5 % roztok chloridu barnatého
- molybdenová soluce – rozpustíme 7,5 g molybdenanu amonného v 50 ml horké destilované vody a roztok nalijeme do 50 ml kyseliny dusičné

1.2.4.3. POSTUP

V kelímku smícháme 0,5 g vzorku s 1,0 g dusičnanu draselného a 0,5 g bezvodého uhličitanu sodného. Směs promícháme, kelímek upevníme v trianglu a pozvolna jej zahříváme.

Nakonec směs v kelímku asi 5 minut intenzivně žiháme. Vychladlou bílou taveninu rozpustíme v 10 ml destilované vody, roztok přefiltrujeme, filtrát okyselíme 1 ml kyseliny chlorovodíkové nebo dusičné a roztok rozdělíme do dvou zkumavek.

Do první zkumavky přidáme pár kapek roztoku chloridu barnatého pro důkaz síry a obsah zkumavky zahřejeme. V pozitivním případě se sráží bílý síran barnatý. Do druhé přidáme roztok molybdenové soluce, směs zahřejeme a je-li přítomen fosfor, vznikne žlutá sraženina.

1.2.5. DŮKAZ HALOGENŮ

1.2.5.1. PRINCIP METODY

Beilsteinova zkouška jako orientační zkouška k důkazu halogenů je založena na tepelném rozkladu organické látky obsahující halogen za přítomnosti oxidu měďnatého. Vzniklý těkavý halogenid měďnatý barví nesvítivý plamen zeleně až zelenomodře.

Zkouška se nehodí pro důkaz fluoru, neboť vazba mezi uhlíkem a fluorem je zpravidla velmi pevná a kromě toho fluorid měďnatý není dostatečně těkavý. [1]

1.2.5.2. POSTUP

Měděný drát očistíme v kyselině dusičné nebo jej rozžhavíme a vhodíme do zkumavky s ethanolom. Drát žiháme v oxidační části plamene tak dlouho, až se plamen přestane barvit. Po ochlazení na něj nanese nepatrné množství vzorku a vložíme jej do plamene.

Plamen nejprve zasvítl spalováním uhlíku a pak se v pozitivním případě zbarví zeleně až zelenomodře. Pozitivní test svědčí o pravděpodobné přítomnosti chloru, bromu nebo jodu, negativní výsledek tyto prvky s jistotou vylučuje.

Vneseme-li látku do plamene na platinové špachtli pod měděnou síťkou, je zelené zbarvení plamene nad síťkou jednoznačným důkazem přítomnosti zmíněných halogenů. [1]

1.2.6. DŮKAZ CHLORU, BROMU A JODU

1.2.6.1. PRINCIP METODY

Při tepelném rozkladu organické látky obsahující halogen za přítomnosti oxidu vápenatého se halogen váže jako halogenid vápenatý. Reakční směs se rozpustí ve zředěné kyselině dusičné a halogenid se dokazuje roztokem dusičnanu stříbrného. Vznik sraženin je důkazem přítomnosti konstitučního chloru, bromu nebo jodu, koloidní zákal nasvědčuje přítomnosti stop těchto prvků. [1, 3]

1.2.6.2. ČINIDLA

- 2 mol l⁻¹ roztok kyseliny dusičné – 128,5 ml 65 % HNO₃ zředíme na objem 1000 ml
- 0,1 mol l⁻¹ roztok dusičnanu stříbrného – 1,7 g AgNO₃ rozpustíme ve 100 ml vody

1.2.6.3. POSTUP

Směs vzorku a oxidu vápenatého zahříváme ve zkumavce nad kahanem. Po ochlazení výluh okyselíme asi 5 ml kyseliny dusičné o koncentraci 2 mol l^{-1} , přefiltrujeme a přidáme několik kapek roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci $0,1 \text{ mol l}^{-1}$. Přítomné halogenidy se projeví vznikem bílé, nažloutlé nebo žluté sraženiny.

1.3. DŮKAZY FUNKČNÍCH SKUPIN

1.3.1. POMŮCKY A CHEMIKÁLIE

1.3.1.1. POMŮCKY

1.3.1.1.1. LABORATORNÍ SKLO

- zkumavky
- filtrační nálevky
- skleněné tyčinky
- kapkovací desky
- skleněné kapiláry
- skleněné trubičky

1.3.1.1.2. OSTATNÍ POMŮCKY

- laboratorní kleště
- žíhací kelímky
- stojany
- držáky na zkumavky
- filtrační papíry
- držáky
- stojany na zkumavky
- filtrační kruhy
- kahan, zápalky

1.3.1.2. CHEMIKÁLIE

- kyselina chlorovodíková
- chlorid sodný
- jodičnan draselný
- kyselina dusičná
- chlorid amonný
- jodid draselný
- kyselina sírová
- chlorid měďnatý
- chloroform
- kyselina siřičitá
- chlorid rtuťnatý
- methanol
- kyselina sulfanilová
- chlorid železitý
- ethanol
- hydroxid sodný
- dusičnan stříbrný
- aceton
- hydroxid draselný
- dusičnan barnatý
- benzen
- amoniak
- dusičnan olovnatý
- dioxan
- hydroxylamin
- dusitan sodný
- sirouhlík
- hydroxylaminhydrochlorid
- síran měďnatý
- pyridin
- 2,4-dinitrofenylhydrazin
- manganistan draselný
- fuchsin
- brom
- hydrogenuhličitan sodný
- thionylchlorid
- škrob
- hexanitratoceričitan amonný
- karbid vápenatý
- acidobazické indikátory

1.3.2. DŮKAZY DVOJNÉ VAZBY

1.3.2.1. REAKCE S BROMEM

1.3.2.1.1. PRINCIP METODY

Dvojnou vazbu můžeme dokázat reakcí s bromem, při níž pozorujeme odbarvení roztoku bromu, který se zpravidla rychle aduje na dvojnou vazbu. Silná sterická zábrana nebo přítomnost elektrofilních skupin může této reakci zabránit. Reakce se provádí v chloroformu, tetrachlormethanu, kyselině octové, ale i ve vodě. Výhodné je použití tetrachlormethanu, v němž se nerozpouští bromovodík, neboť jeho uvolňování svědčí o substituční reakci a důkaz nenasycené vazby je pak pochybný. [2]

1.3.2.1.2. ČINIDLA

- bromová voda – 10 g Br₂ protřepeme s 1 l destilované vody a roztok necháme ustát

1.3.2.1.3. PROVEDENÍ

K roztoku přibližně 100 mg vzorku ve vhodném rozpouštědle po kapkách přidáváme bromovou vodu, pokud dochází k jejímu odbarvení. Přítomnost násobné vazby je prokázána právě odbarvením roztoku bromu.

1.3.2.2. BAYERŮV TEST

1.3.2.2.1. PRINCIP METODY

Roztok manganistanu draselného je nenasycenými sloučeninami odbarvován za současného vzniku sraženiny oxidu manganičitého. Dvojná vazba je nejprve oxidována na glykol a další oxidací za vyšší teploty dochází k rozštěpení vazby v místě původní dvojně vazby. [1]

1.3.2.2.2. ČINIDLA

- 2 % roztok manganistanu draselného

1.3.2.2.3. PROVEDENÍ

K roztoku přibližně 100 mg vzorku ve vodě nebo jiném vhodném rozpouštědle po kapkách přidáváme 2 % roztok manganistanu draselného, pokud dochází k jeho odbarvení. Za přítomnosti nenasycených sloučenin se vylučuje hnědá sraženina.

Podobně však budou reagovat všechny snadno oxidovatelné látky, jako např. některé aldehydy, ketokyseliny, hydroxysloučeniny apod. Použitá rozpouštědla nesmí při slepém pokusu odbarvovat manganistan. [9]

X

X

1.3.3. DŮKAZY TROJNÉ VAZBY

1.3.3.1. VZNIK ACETYLIDŮ

1.3.3.1.1. PRINCIP METODY

Nenasycené uhlovodíky s koncovou trojnou vazbou vylučují z Ilosvayova činidla (amoniakální roztok měďné soli) červenou až hnědou sraženinu příslušného acetylidu, reakce se provádí ve vodném nebo alkoholickém prostředí. Obdobnou reakci poskytuje tato trojná vazba s amoniakálním roztokem stříbrné soli (Tollensovo činidlo), přičemž vzniká bílá sraženina acetylidu stříbrného. Acetylidy těžkých kovů jsou v suchém stavu silně explozivní, proto nesmějí být izolovány.

Monosubstituované acetyleny reagují s Nesslerovým činidlem (alkalický roztok tetraiodortuťnatanu draselného) za vzniku bílého krystalického acetylidu rtuťnatého, který není explozivní, a proto jej lze po rekrystalizaci z alkoholu nebo benzenu užít k identifikaci např. stanovením teploty tání. Tohoto postupu se využívá také při kvantitativní analýze alkynů. [2]

1.3.3.1.2. ČINIDLA

- Ilosvayovo činidlo – 1,5 g $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ a 3 g NH_4Cl rozpustíme v malém množství vody, přidáme 6 ml koncentrovaného roztoku NH_3 , 5 g hydroxylaminhydrochloridu a po promíchání zředíme destilovanou vodou na objem 100 ml [19]
- Nesslerovo činidlo – 6 g HgCl_2 rozpustíme v 50 ml vody a přidáme roztok 7,4 g KI v 50 ml vody. Vzniklou sedimentu čtyřnásobně dekantujeme po 20 ml vody, převedeme do baňky o objemu 100 ml, přidáme 60 ml 30 % roztoku KOH, doplníme vodou na 100 ml a protřepeme, za 24 hodin roztok nad sedimentem slijeme do hnědé lahvičky [18]
- Tollensovo činidlo – do pečlivě vymyté zkumavky přidáme roztok AgNO_3 a k němu přidáváme roztok NaOH, dokud se sráží černohnědý oxid stříbrný, poté přidáváme po kapkách roztok NH_3 , dokud se oxid stříbrný nerozpustí na diamminstříbrný kation [18]

1.3.3.1.3. PROVEDENÍ

Do zkumavky dáme kousek karbidu vápenatého a přilijeme nasycený roztok chloridu sodného. Zkumavku uzavřeme zátkou s odvodnou trubičkou, kterou ponoříme do roztoku Ilosvayova činidla. Vzniká červenofialová sraženina acetylidu měďného. Po opláchnutí odvodné trubičky zavedeme ethyn do roztoku Tollensova činidla. Vzniká žlutobílá sraženina acetylidu stříbrného. Trubičku opět opláchneme a zavedeme do roztoku Nesslerova činidla. Vzniká bílá sraženina acetylidu rtuťnatého. [19]

Ke sraženině acetylidu měďného přidáme roztok kyseliny chlorovodíkové, zahříváním se uvolní ethyn. Sraženinu acetylidu stříbrného zachytíme na filtračním papíru a vysušíme ji na kovové desce, kterou mírně zahříváme. Po chvíli dojde k explozím pevných kousků acetylidu.

1.3.4. DŮKAZY ALKOHOLŮ

1.3.4.1. XANTHOGENOVÁ REAKCE

1.3.4.1.1. PRINCIP METODY

Většina primárních a sekundárních alkoholů i některé alkoholy terciální reagují s hydroxidem draselným a sirouhlíkem za tvorby alkylxanthogenanů draselných, ve vodě rozpustných solí, které s roztokem měďnatých solí tvoří nerozpustné alkylxanthogenany měďnaté. Ty disproportionují na alkylxanthogenany měďné a dialkyldixanthogen, hnědožluté nerozpustné produkty. [1]

1.3.4.1.2. ČINIDLA

- 5 % roztok hydroxidu draselného
- 2 % roztok síranu měďnatého

1.3.4.1.3. PROVEDENÍ

Na kapkovací desku aplikujeme kapku roztoku vzorku, přidáme kapku roztoku hydroxidu draselného a kapku sirouhlíku. Nakonec přidáme kapku roztoku měďnaté soli a v pozitivním případě vznikne hnědá sraženina, která se rychle přemění na žlutou.

1.3.4.2. REAKCE S HEXANITRÁTOCERičITANEM AMONNÝM

1.3.4.2.1. PRINCIP METODY

Mezi méně specifické důkazové reakce alkoholů patří reakce s chloridem železitým, který s většinou alifatických hydroxysloučenin dává žluté zbarvení produktu, a reakce s některými dalšími látkami za vzniku barevných komplexů alkoholů. Sem patří zejména červeně zbarvený komplex alkoholů se solemi ceričitými. [1]

Fenoly dávají ve vodném prostředí s ceričitými solemi zelenohnědou sraženinu, avšak v dioxanu tmavočervené až hnědé zbarvení. [2]

1.3.4.2.2. ČINIDLA

- 2 mol l⁻¹ roztok kyseliny dusičné – 12,3 ml koncentrované HNO₃ doplníme na 100 ml
- roztok hexanitratoceričitanu amonného – 40 g látky vaříme ve 100 ml 2 mol l⁻¹ HNO₃

1.3.4.2.3. PROVEDENÍ

0,5 ml činidla zředíme 3 ml vody nebo dioxanu a po protřepání přidáme asi 5 kapek vzorku. V pozitivním případě přejde žluté zbarvení roztoku na červené. Pokud se při použití dioxanu vytvoří sraženina, rozpustíme ji před přidáním vzorku několika kapkami vody. Po protřepání pozorujeme změnu barvy. [9]

1.3.4.3. REAKCE S KYSELINOU JODISTOU

1.3.4.3.1. PRINCIP METODY

K důkazu vícesytných alkoholů nebo sacharidů se často užívá selektivní oxidace kyselinou jodistou. Ve vodném nebo dioxanovém prostředí se vícesytné alkoholy štěpí, následně se dokazuje buď vzniklá karbonylová sloučenina nebo přítomnost jodičnanu reakcí s dusičnanem stříbrným. Vzniklá bílá sraženina jodičnanu stříbrného je nerozpustná ve zředěné kyselině dusičné. [2]

1.3.4.3.2. ČINIDLA

- 0,5 % roztok kyseliny jodisté
- 3 % roztok dusičnanu stříbrného

1.3.4.3.3. PROVEDENÍ

2 ml roztoku kyseliny jodisté ve zkumavce okyselíme 1 kapkou kyseliny dusičné, obsah protřepeme a přidáme kapku nebo krystalek zkoušené látky. Směs protřepáváme asi 15 sekund a pak přidáme 2 kapky roztoku dusičnanu stříbrného. Ihned vzniká bílá sraženina jodičnanu stříbrného. V negativním případě se objeví hnědý zákal, který se při protřepání rozpustí. [9]

1.3.5. DŮKAZY FENOLŮ

1.3.5.1. REAKCE S CHLORIDEM ŽELEZITÝM

1.3.5.1.1. PRINCIP METODY

Většina fenolů a enolů poskytují s chloridem železitým charakteristické červené, modré, fialové či tmavě zelené zbarvení. Reakce se provádí v polárních rozpouštědlech nebo v nepolárních za přítomnosti pyridinu. Reakce provedená v nepolárních rozpouštědlech za přítomnosti pyridinu má širší platnost než ve vodném roztoku. Pozitivní reakci mohou dávat např. též aromatické aminy. [1]

1.3.5.1.2. ČINIDLA

- 5 % roztok chloridu železitého
- 5 % roztok hydrogenuhličitanu sodného

1.3.5.1.3. PROVEDENÍ

K 0,5 ml vodného či alkoholického roztoku vzorku přidáme 1 – 2 kapky 5 % roztoku chloridu železitého, 1 – 2 kapky 5 % roztoku hydrogenuhličitanu sodného a kapku pyridinu. V pozitivním případě pozorujeme odpovídající změnu zbarvení. [9]

X

1.3.5.2. KOPULAČNÍ REAKCE

1.3.5.2.1. PRINCIP METODY

Fenoly s volnou alespoň jednou ortho polohou mohou být dokázány kopulační reakcí s diazotovanými aromatickými aminy za vzniku azobarviv, která se v roztocích alkalických hydroxidů rozpouštějí na červený až fialový roztok. Jako činidel se převážně používá diazotované kyseliny sulfanilové nebo p-nitroanilinu. Kromě fenolů, jejich etherů a esterů mohou kopulovat i sloučeniny s aktivní $-\text{CH}_2-$ skupinou, alifatické nitrosloučeniny aj. [2]

1.3.5.2.2. ČINIDLA

- 2 % roztok dusitanu sodného, čerstvě připravený
- 10 % roztok kyseliny chlorovodíkové – 23,8 ml koncentrované HCl zředíme na 100 ml
- 1 % roztok kyseliny sulfanilové v 10 % roztoku kyseliny chlorovodíkové
- 1 mol l^{-1} roztok hydroxidu sodného – 4 g NaOH rozpustíme a doplníme na 100 ml

1.3.5.2.3. PROVEDENÍ

1 ml 2 % roztoku dusitanu sodného smísíme ve zkumavce s 5 ml 1 % roztoku kyseliny sulfanilové v 10 % roztoku kyseliny chlorovodíkové a necháme před použitím 5 minut stát v ledové lázni, tím proběhne diazotace v silně kyselém prostředí.

Několik miligramů testované látky rozpustíme v 5 ml 1 mol l^{-1} roztoku hydroxidu sodného a přidáme 1 ml diazotované kyseliny sulfanilové. Za přítomnosti fenolů vznikne oranžové až červené zbarvení. [9]

1.3.5.3. LIEBERMANNOVA REAKCE

1.3.5.3.1. PRINCIP METODY

Jednomocné fenoly s volnou polohou para a vícemocné fenoly řady meta reagují s kyselinou dusitou a koncentrovanou kyselinou sírovou jako dehydratačním činidlem za vzniku intenzivně modře nebo zeleně zbarvených kondenzačních produktů. Po zředění vodou se zbarvení produktů změní na červené a zalkalizováním se směs zbarví modře. Při této reakci dochází napřed k nitrosaci a následně vzniklý p-nitrosofenol kondenzuje s nezměněným fenolem na látky typu indofenolů. [1]

1.3.5.3.2. ČINIDLA

- 5 % roztok dusitanu sodného, čerstvě připravený

1.3.5.3.3. PROVEDENÍ

Několik miligramů vzorku se rozpustí v 0,5 ml koncentrované kyseliny sírové a přidá se 1 ml 5 % roztoku dusitanu draselného v koncentrované kyselině sírové. Po chvíli stání vznikne

v pozitivním případě intenzivní zbarvení. Pokud reakce neproběhne za normální teploty, roztok se krátce povaří a potom ochladí. [9]

1.3.6. DŮKAZY KARBONYLOVÉ SKUPINY

1.3.6.1. REAKCE S 2,4-DINITROFENYLHYDRAZINEM

1.3.6.1.1. PRINCIP METODY

Karboxylové skupiny v aldehydech, ketonech a případně i acetalech reagují s monosubstituovanými hydraziny za tvorby příslušných hydrazonů, přičemž z kyslíku karboxylové sloučeniny a dvou vodíků aminoskupiny vznikne molekula vody.

Znamenitym činidlem k důkazu karboxylových sloučenin je též 2,4-dinitrofenylhydrazin, protože poskytuje s většinou z nich ve vodě málo rozpustné 2,4-dinitrofenylhydrazony. Objemná žlutá, oranžová nebo červená sraženina svědčí o přítomnosti karboxylové skupiny ve zkoumané látce. Sraženina vzniká podle rozpustnosti látky ve vodě buď ihned, nebo až po chvíli. [1]

1.3.6.1.2. ČINIDLA

- 2 mol l⁻¹ roztok kyseliny chlorovodíkové – 16,7 ml konc. HCl doplníme na 100 ml
- nasycený roztok 2,4-dinitrofenylhydrazinu ve 2 mol l⁻¹ roztoku kyseliny chlorovodíkové

1.3.6.1.3. PROVEDENÍ

Asi 5 mg vzorku rozpustíme v minimálním množství vody a přidáme 1 ml činidla. V případě přítomnosti karboxylové skupiny vznikne zákal nebo se vyloučí žlutá až červenohnědá sraženina, v některých případech až po delší době. [9]

1.3.6.2. DŮKAZ TOLLENSOVÝM ČINIDLEM

1.3.6.2.1. PRINCIP METODY

Aldehydy redukují za mírného zahřátí svou karboxylovou skupinou amoniakální roztok hydroxidu stříbrného za vzniku černé sraženiny nebo lesklého zrcátka kovového stříbra.

I když kromě aldehydů redukují Tollensovo činidlo i jiné organické redukující látky (některé aromatické aminy, aminofenoly, deriváty hydrazinu aj.), nedávají pozitivní reakci za podmínek zkoušky jednoduché ketony. Díky tomu je reakce vhodná i na rozlišení aldolů a ketolů.

Látky ve vodě nerozpustné se zkoušejí ve zředěném alkoholickém roztoku. [1]

1.3.6.2.2. ČINIDLA

- Tollensovo činidlo – do pečlivě vymyté zkumavky přidáme roztok AgNO₃ a k němu přidáváme roztok NaOH, dokud se sráží černohnědý oxid stříbrný, poté přidáváme po kapkách roztok NH₃, dokud se oxid stříbrný nerozpustí na diamminstříbrný kation

1.3.6.2.3. PROVEDENÍ

Tollensovo činidlo přidáme do zkumavky k roztoku vzorku, protřepeme a mírně zahřejeme nad plamenem. Na vnitřních stranách se vyloučí čisté kovové stříbro v podobě nádherného kovového zrcadla.

1.3.6.3. DŮKAZ SCHIFFOVÝM ČINIDLEM

1.3.6.3.1. PRINCIP METODY

Velmi často používanou reakcí k důkazu aldehydů je též reakce s kyselinou fuchsin-siřičitou (Schiffovým činidlem). Vznik intenzivně modrofialově zbarvené sloučeniny chinoidní povahy svědčí o přítomnosti aldehydu. Při reakci je třeba dbát, aby nedošlo k záměně modrofialového zbarvení fuchsinu, jež obnovují některé látky, které se mohou slučovat s kyselinou siřičitou. [1]

1.3.6.3.2. ČINIDLA

- Schiffovo činidlo – připravíme odbarvením roztoku fuchsinu kyselinou siřičitou

1.3.6.3.3. PROVEDENÍ

Schiffovo činidlo přidáme do zkumavky nebo na kapkovací desku k roztoku vzorku a v pozitivním případě se projeví příslušná barevná změna.

1.3.6.4. JODOFORMOVÁ REAKCE

1.3.6.4.1. PRINCIP METODY

Methylketony se jodem v alkalickém prostředí oxidují na karboxylové kyseliny a na žlutý krystalický jodoform. Podle vznikajícího produktu se tato reakce nazývá jodoformová. [2]

Jodoformovou reakci lze kromě methylketonů užít i k důkazu ethanolu. Ten se za podmínek reakce oxiduje na acetaldehyd, který též dává pozitivní jodoformovou reakci. Methanol nereaguje.

1.3.6.4.2. ČINIDLA

- 5 % roztok jodu
- 5 % roztok hydroxidu sodného

1.3.6.4.3. PROVEDENÍ

K malému množství vzorku přidáme 3 ml roztoku jodu a směs zalkalizujeme po kapkách roztokem hydroxidu sodného až do vymizení zbarvení jodu. V pozitivním případě vznikne žlutá sraženina charakteristického zápachu. Pokud sraženina nevznikne ihned, nechá se směs po dalším přidávku roztoku jodu stát až do vzniku stálého zbarvení. [9]

1.3.7. DŮKAZY KARBOXYLOVÉ SKUPINY

1.3.7.1. DŮKAZ ACIDOBAZICKÝMI INDIKÁTORY

1.3.7.1.1. PRINCIP METODY

Důkaz kyselé skupiny v organických látkách je zpravidla snadný. Rozpouští-li se látka ve vodě, reaguje roztok kyseliny na barevné acidobazické indikátory. U látek ve vodě nerozpustných stačí k obarvení lakmusového papírku buď koncentrace rozpuštěného vzorku, nebo se může použít roztok látky ve vodném alkoholu. [1]

1.3.7.1.2. ČINIDLA

- univerzální indikátor
- acidobazické indikátory s barevným přechodem v kyselé oblasti pH

1.3.7.1.3. PROVEDENÍ

Několik miligramů vzorku rozpustíme ve zkumavce s 1 ml vody a přidáme kapku indikátoru. Je-li látka nerozpustná ve vodě, přidáme k její suspenzi vhodné rozpouštědlo. Současně provedeme slepý pokus se stejnou směsí rozpouštědel a srovnáme změny zbarvení.

1.3.7.2. DŮKAZ JODIČNANEM A JODIDEM

1.3.7.2.1. PRINCIP METODY

Jedná se o způsob důkazu kyselosti látky. Reakcí jodidu draselného s jodičnanem draselným v kyselém prostředí vzniká elementární jod, jehož přítomnost prokáže přidávek škrobového mazu. [9]

1.3.7.2.2. ČINIDLA

- škrobový maz – PŘÍPRAVA
- 2 % roztok jodidu draselného
- 4 % roztok jodičnanu draselného

1.3.7.2.3. PROVEDENÍ

K několika miligramům látky nebo jejího nasyceného roztoku v ethanolu přidáme 2 kapky 2 % roztoku jodidu draselného a 2 kapky 4 % roztoku jodičnanu draselného. Zkumavku uzavřeme a přibližně 1 minutu zahříváme na vroucí vodní lázni. Po ochlazení přidáme 1 – 5 kapek škrobového mazu. Jedná-li se o kyselou látku, roztok zmodrá.

X
X
X

1.3.7.3. DŮKAZ TVORBOU SOLÍ

1.3.7.3.1. PRINCIP METODY

Stříbrné, olovnaté a barnaté soli karboxylových kyselin jsou ve vodě a v ethanolu nerozpustné, proto je možno dokázat přítomnost karboxylové kyseliny v látce vznikem příslušných solí. [1]

Na tomto principu je založena také kvantitativní analýza karboxylových kyselin, ať už titračně nebo prostým vyžiháním a vážením zbylého elementárního stříbra. [2]

1.3.7.3.2. ČINIDLA

- 5 % vodný roztok dusičnanu stříbrného
- 5 % vodný roztok dusičnanu barnatého
- 5 % vodný roztok dusičnanu olovnatého

1.3.7.3.3. PROVEDENÍ

Několik miligramů vzorku rozpustíme v minimálním množství vody a přidáme pár kapek činidla. Za přítomnosti karboxylové skupiny pozorujeme vznik příslušných nerozpustných sraženin.

1.3.7.4. ESTERIFIKACE

1.3.7.4.1. PRINCIP METODY

Estery jsou funkční deriváty karboxylových kyselin, které mají charakteristické ovocné či květinové vůně. Připravují se reakcí karboxylových kyselin s alkoholy nebo fenoly, obdobně však reagují i anhydridy a laktony kyselin. [9]

1.3.7.4.2. PROVEDENÍ

Asi 100 mg vzorku smísíme přibližně s 1 ml ethanolu, přidáme 10 kapek koncentrované kyseliny sírové a směs zahřejeme na vodní lázni. Poté roztok ochladíme, přisypeme trochu chloridu sodného a tak vysolíme ethylester, který vytvoří oddělenou vrstvu nemísitelnou s vodou, charakteristické vůně. [9]

1.3.7.5. HYDROXAMOVÁ REAKCE

1.3.7.5.1. PRINCIP METODY

Estery karboxylových kyselin reagují s hydroxylaminem za vzniku hydroxamových kyselin, které dávají intenzivně červené a purpurové zbarvení s chloridem železitým. Použití tohoto způsobu je omezeno tím, že i jiné látky, např. acylhalohenidy a anhydridy, dávají pozitivní reakci jako estery. [1]

1.3.7.5.2. ČINIDLA

- 1 % vodný roztok chloridu železitého
- 10 % ethanolový a vodný roztok hydroxidu sodného
- nasycený roztok hydroxylaminchloridu v ethanolu a ve vodě
- 0,5 mol l⁻¹ roztok kyseliny chlorovodíkové – 4,0 ml konc. HCl doplníme na 100 ml

1.3.7.5.3. PROVEDENÍ

Do kelímku dáme malé množství vzorku a přidáme dvě kapky thionylchloridu. Směs odpaříme rychlým zahřátím téměř do sucha. Reakci s acylhalogenidy či anhydridy provádíme ve vodném prostředí a s estery v prostředí alkoholickém.

K roztoku vzorku přidáme nasycený roztok hydroxylaminchloridu a stejné množství 10 % roztoku hydroxidu sodného. Směs mírně zahřejeme, okyselíme 0,5 mol l⁻¹ roztokem kyseliny chlorovodíkové a přidáme 1 % roztok chloridu železitého. Vznikne červenofialové zbarvení. [9]

1.3.7.6. DEKARBOXYLACE AROMATICKÝCH KYSELIN

1.3.7.6.1. PRINCIP METODY

Proces, při kterém karboxylové kyseliny ztrácejí svoji funkční skupinu, se nazývá dekarboxylace. Snadnost odstranění skupiny je značně závislá na struktuře kyseliny.

Alkan- a arenkarboxylové kyseliny podléhají dekarboxylaci teprve tavením jejich alkalických solí s alkalickým hydroxidem. Přitom dochází ke zkrácení uhlíkatého řetězce o jeden atom uhlíku za vzniku alkanu (resp. arenu). [17]

1.3.7.6.2. PROVEDENÍ

Vzorek tavíme v žihačce asi s pětinasobkem činidla. Dekarboxylace se projeví usazováním příslušného uhlovodíku na chladnějších místech zkumavky a především charakteristickým aromatickým zápachem. [9]

Tímto postupem lze dokázat též organicky vázanou síru – dvojjazná síra se převede na sulfid (důkaz černou sraženinou s olovnatými ionty), vyšší oxidační stavy se převedou na síran a dokazují se barnatými ionty [15].

1.3.8. DŮKAZY AMINŮ

1.3.8.1. REAKCE S P-DIMETHYLAMINOBENZALDEHYDEM

1.3.8.1.1. PRINCIP METODY

Reakce je využívána pro důkaz aminů a aminokyselin. Produkt vykazuje intenzivní oranžové až červené zbarvení. Pozitivní výsledek dávají aminokyseliny, proteiny a aromatické primární aminy. Sekundární aromatické aminy reagují slabě, terciární aminy nereagují. [9, 15]

1.3.8.1.2. ČINIDLA

- Ehrlichovo činidlo – p-dimethylaminobenzaldehyd

1.3.8.1.3. PROVEDENÍ

Ke kapce vzorku ve zkumavce nebo na kapkovací desce přidáme kapku Ehrlichova činidla a pozorujeme vznik žlutého, oranžového nebo červeného zbarvení. [9]

1.3.8.2. ISONITRILOVÁ REAKCE**1.3.8.2.1. PRINCIP METODY**

Primární alifatické i aromatické aminy reagují s chloroformem a hydroxidem sodným za tvorby isonitrilu. Intenzivní, odporný zápach isonitrilu nasvědčuje přítomnosti primární aminoskupiny ve vzorku. [1]

Isonitrily jsou odporně páchnoucí jedovaté kapaliny, se kterými je nutno pracovat v digestoři. Varem s minerálními kyselinami se rozkládají na kyselinu mravenčí a amin.

1.3.8.2.2. PROVEDENÍ

Do zkumavky vpravíme několik miligramů vzorku, přidáme malou pecičku hydroxidu sodného a několik kapek chloroformu. Čichem opatrně indikujeme možnou přítomnost isonitrilu. Zápach ihned zmizí, když do zkumavky přidáme koncentrovanou kyselinu chlorovodíkovou.

1.3.8.3. REAKCE S DIMETHYLGLYOXIMÁTEM NIKELNATÝM**1.3.8.3.1. PRINCIP METODY**

K nespecifickému důkazu aminů se využívá jejich bazicity. Neutrální roztok nikelnaté soli a dimethylglyoximu v 50 % ethanolu působením aminu zřůžoví tvorbou bis(dimethylglyoximato) nikelnatého komplexu. [2]

1.3.8.3.2. ČINIDLA

- dimethylglyoximát nikelnatý – k roztoku síranu nikelnatého o koncentraci $7,7 \text{ mg ml}^{-1}$ přidáme stejný objem roztoku dimethylglyoximu v ethanolu o koncentraci $8,1 \text{ mg ml}^{-1}$ a důkladně protřepeme, ke zkouškám používáme čirý filtrát [9]

1.3.8.3.3. PROVEDENÍ

Na kapkovací desku dáme 2 kapky nebo několik miligramů vzorku a přidáme dvě kapky činidla. Za přítomnosti látek zásadité povahy dojde k vyloučení sraženiny dimethylglyoximátu. Nereagují velmi slabé zásady jako nitroaniliny a difenylamin. [9]

X

X

1.3.8.4. REAKCE S KYSELINOU PIKROVOU

1.3.8.4.1. PRINCIP METODY

Bezbarvý roztok kyseliny pikrové v aprotickém rozpouštědle přidáním aminu žlutne tvorbou pikranu. Takto kromě aminů mohou reagovat též polynukleární aromatické uhlovodíky, fenoly, aryletery, zásady včetně alkaloidů a purinů. [2, 9]

1.3.8.4.2. ČINIDLA

- nasycený roztok kyseliny pikrové

1.3.8.4.3. PROVEDENÍ

Přibližně 100 mg vzorku rozpustíme za tepla ve 2 – 3 ml methanolu a přidáme 1 ml nasyceného roztoku kyseliny pikrové. Po ochlazení se vylučují krystalky žlutého pikranu. [9]

1.3.8.5. REAKCE S TETRAFENYLBORITANEM SODNÝM

1.3.8.5.1. PRINCIP METODY

Sražením aminu ze slabě kyselého roztoku (pH ≈ 3) tetrafenylboritanem sodným vzniká nerozpustná bílá sraženina. [2] Sraženina obecně vzniká v přítomnosti organických zásad. [9]

1.3.8.5.2. ČINIDLA

- nasycený roztok tetrafenylboritanu sodného

1.3.8.5.3. PROVEDENÍ

Ke kapce slabě kyselého vodného roztoku vzorku přidáme činidlo, v pozitivním případě pozorujeme vznik sraženiny. [9]

1.3.8.6. REAKCE S KYSELINOU DUSITOU

1.3.8.6.1. PRINCIP METODY

Již samotné rozpouštění dusíkaté organické látky ve vodě a ve zředěné kyselině chlorovodíkové může poskytnout první informaci o povaze neznámého analyzovaného vzorku. Jestliže se totiž dusíkatá látka rozpouští podstatně lépe ve zředěné kyselině chlorovodíkové než ve vodě, může to být se značnou pravděpodobností amin nebo jeho sůl.

Pro další identifikaci a k rozlišení jednotlivých aminů je třeba provést reakci s kyselinou dusitou. Primární alifatické aminy uvolňují plynný dusík. Jelikož se však kyselina dusitá částečně samovolně rozkládá na směs oxidů dusíku, není tato reakce příliš vhodná pro důkaz primárních alifatických aminů. Primární aromatické aminy po odstranění přebytečné kyseliny dusité kyselinou aminosulfonovou kopulují s beta-naftolem za vzniku azobarviva.

Sekundární alifatické i aromatické aminy se dokazují po reakci s kyselinou dusitou vodným roztokem fenolu a koncentrovaným roztokem kyseliny sírové – Liebermanova reakce.

Ryze alifatické nebo aromatické terciální aminy nereagují. Alifaticoaromatické terciální aminy poskytnou p-nitrososloučeninu, která po zalkalizování vytvoří zelenou sraženinu. [1]

1.3.8.6.2. ČINIDLA

- 2 mol l⁻¹ roztok kyseliny chlorovodíkové
- 10 % vodný roztok dusitanu sodného, čerstvě připravený

1.3.8.6.3. PROVEDENÍ

Roztok 100 mg vzorku ve 4 ml 2 mol l⁻¹ roztoku kyseliny chlorovodíkové se ochladí ve ledové lázni na 5 °C a přidává se 10 % čerstvě připravený vodný roztok dusitanu sodného, až kapička reakční směsi poskytne s jodidoškrobovým papírkem ihned modré zbarvení a pozorujeme změny reakční směsi. [9]

1.3.9. DŮKAZY NITROSLOUČENIN

1.3.9.1. NITROLOVÁ REAKCE

1.3.9.1.1. PRINCIP METODY

K rozlišení primární, sekundární a terciální nitroskupiny je využívána reakce nitrosloučeny s kyselinou dusitou. Primární nitroskupina poskytuje červeně a sekundární modrozeleně zbarvený produkt. Terciální nitroskupina ani aromatické nitrosloučeny takto nereagují, neboť nemají vodík v poloze alfa. [9, 15]

1.3.9.1.2. ČINIDLA

- 2 mol l⁻¹ roztok hydroxidu sodného – 8,0 g NaOH rozpustíme a doplníme na 100 ml
- 2 mol l⁻¹ roztok kyseliny sírové – 10,9 ml koncentrované H₂SO₄ doplníme na 100 ml
- 5 % čerstvý roztok dusitanu sodného ve 2 mol l⁻¹ roztoku hydroxidu sodného

1.3.9.1.3. PROVEDENÍ

Několik kapek vzorku protřepáváme asi 1 minutu se 2 ml 5 % roztoku dusitanu sodného ve 2 mol l⁻¹ roztoku hydroxidu sodného. Potom po kapkách přidáváme 2 mol l⁻¹ roztok kyseliny sírové. Vzniká tmavěčervené zbarvení alkalického nitrolátu, které po dalším přidavku kyseliny zmizí a po zalkalizování se opět objeví. Po okyselení vznikne modrozelené zbarvení, které je stálé. Vytřepáním do chloroformu dostaneme modrý roztok pseudonitrolu. [9]

X

X

X