

Keratyna.

Część składowa rogu, piór i włosów. Nie rozpuszcza się w wodzie, rozcieńczonych kwasach i alkaliach. W stężonym ługu potasowym i w stężonym kwasie octowym pęcznieje, następnie stopniowo rozpuszcza się, przyczem następuje rozkład. Daje bardzo wyraźną reakcję na siarkę z alkalicznym roztworem octanu ołowiawego, oraz reakcję z odczynnikiem Millona.

Fosforoproteidy.

Reagują jak kwasy; zawierają związany kwas fosforowy, który można oddzielić od reszty białkowej przez działanie 1%-ym ługiem w ciągu 24 ÷ 48 godzin w temperaturze 37° (odróżnienie od nukleoproteidów).

Kazeina (sernik).

Występuje w mleku jako sól wapniowa. Roztwór taki nie ścina się podczas ogrzewania. W stanie wolnym, np. produkt handlowy, nie rozpuszcza się w wodzie (co odróżnia ją od albuminy) i w roztworze chlorku sodowego, natomiast rozpuszcza się w alkaliach i amonjaku. Kwasy, a także i ałun strącają z alkalicznych roztworów osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Osad, wytrącony z alkalicznego roztworu rozcieńczonym kwasem octowym, po zagotowaniu cieczy rozpuszcza się w amonjaku.

Przy całkowitem nasyceniu roztworu chlorkiem sodowym lub siarczanem magnezowym następuje wysolenie.

Spotykana w handlu sól sodowa kazeiny rozpuszcza się w wodzie, po spaleniu pozostawia dużo popiołu (przeważnie sody).

Po spaleniu próbki kazeiny, zadanej sodą, łatwo można wykryć w popiele fosforany (zawartość fosforu około 0,8%).

(Por. wyżej Wykrywanie kleju lub kazeiny w papierze).

Albumozy.

Albumozy, produkty zbliżone do ciał białkowych, rozpuszczają się w wodzie i nie ścinają się podczas ogrzewania. Z roztworów można je wysoliczyć przez dodanie siarczanu amonowego i i. soli. Dają reakcję biuretową — zabarwienie czerwono-fioletowe.

Sole metali ciężkich strącają osady rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika. Odczynniki stosowane do strącania alkaloidów tworzą z roztworami albumoz osady częściowo rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika.

~~Wobec~~obecności w roztworze albumoz, w nieobecności ciał

białkowych, służyć może strącanie osadu zapomocą kwasu azotowego (ew. z dodatkiem NaCl), oraz zapomocą żelazocyjanku potasowego z kwasem octowym. Powstają osady rozpuszczające się na gorąco i wytrącające się ponownie na zimno. Osady te dają reakcję biuretową z zabarwieniem niebieskofioletowym, lecz czerwonym z fioletowym odcieniem.

Peptony.

Peptony rozpuszczają się w wodzie, nie rozpuszczają się jednak w odwodnionym alkoholu. Skręcają płaszczyznę polaryzacji jak i albumozy na lewo.

Nie dają się wysalać i nie ścinają się podczas ogrzewania.

Sole metali ciężkich nie tworzą osadów. Peptony dają reakcję biuretową; zabarwienie występujące — czerwone.

ENZYMY, FERMENTY.

Badanie enzymów spotykanych w handlu ogranicza się do ilościowej oceny ich aktywności, próby jakościowe mogą polegać również tylko na podobnym stwierdzeniu ich działania. Działanie enzymów ginie po ogrzaniu ich. Ponieważ analogiczne działania mogą wywierać drobnoustroje, można więc wykonać równoległe doświadczenie z próbką uprzednio ogrzewaną w ciągu 30 minut do 60°, a więc ze zniszczonemi enzymami, jeżeli i wówczas aktywność zostanie stwierdzona, to będzie ona powodowana obecnością drobnoustrojów.

Podpuszczka.

Około grama badanej próbki rozpuścić w kilkudziesięciu cm³ wody, skłócając w ciągu kilkunastu minut.

Parę cm³ roztworu dodać do 100 cm³ mleka ogrzanego do 37 ÷ 39°, wkrótce ścina się sernik.

Pepsyna.

Do badanego roztworu pepsyny dodać tyle 0,1 n-kwasu solnego, aby stężenie kwasu wyniosło około 0,1% HCl. Próbkę zaś stałą rozpuścić w odpowiednio zakwaszonej wodzie. Do naczynka wagowego wlać trochę powyższego roztworu i wrzucić kłaczek fibryny albo ma-lutki kawałeczek «ugotowanego na twardo» białka z jaja. Naczynko wstawić do termostatu lub suszarki w temperaturze 37 ÷ 39°. Białko pęcznieje i rozpuszcza się tem prędzej, im więcej było w roztworze pepsyny; jeżeli pepsyna jest nieobecna, to białko nie zmieni się nawet po upływie 12 godzin.

Trypsyna.

Trochę badanej próbki rozpuścić w wodzie zalkalizowanej sodą do bardzo słabo alkalicznego odczynu. W naczynku wagowym dodać do otrzymanego roztworu kłaczek fibryny i postawić do termostatu w temperaturze $37 \div 39^\circ$. W obecności trypsyny fibryna rozpuści się w ciągu pewnego czasu (około 30 minut).

W razie ujemnego wyniku dodać do badanego roztworu na każdy cm^3 — $0,1 \text{ cm}^3$ 22%-go chlorku wapniowego. Ciecz pozostawić na godzinę i dopiero wtedy przystąpić do próby z fibryną.

Diastaza.

Kilkadziesiąt cm^3 0,1%-go roztworu skrobi zadać szczyptą badanego produktu i ogrzewać $2 \div 3$ godziny w temperaturze 45° . Skrobia przechodzi stopniowo w maltozę. Parę kropel cieczy badać co pewien czas na obecność skrobi zapomocą reakcji z jodem. Gdyby niebieskie zabarwienie występowało po upływie tego czasu, to dodać ponownie badanej próbki i ogrzewać w dalszym ciągu jeszcze pewien czas. Jeżeli jod przestanie dawać zabarwienie niebieskie, to diastaza jest obecna.

Lipaza.

Ogrzać trochę mleka do wrzenia, oziębic do 40° , zadać badaną cieczę i następnie dodać trochę lakmusu i sody do słabo alkalicznego odczynu. Celem uniknięcia fermentacji dodać trochę toluenu i pozostawić na dłuższy czas w temperaturze 40° . W obecności lipazy zachodzi rozkład tłuszczu i powstające z masła kwasy tłuszczowe zabarwią lakmus na czerwono.

Oksydazy.

Działają utleniająco bez dodatku nadtlenków.

1) Najczęściej stosowany sposób wykrywania polega na dodaniu świeżego $5 \div 10\%$ -go spirytusowego wyciągu z drzewa gwajakowego, lub acetonowego wyciągu z żywicy gwajakowej. Oksydazy powodują powstawanie niebieskiej substancji, którą można wyklócić z chloroformem.

2) Do zalkalizowanego roztworu α -naftolu i p-fenylenodwuaminy dodać badanej cieczy powstaje w obecności oksydazy fenolazy) niebieskie zabarwienie.

Peroksydazy.

Występują w mleku, miodzie i i., działanie ich polega na aktywowaniu nadtlenków.

1) Do badanej cieczy dodać odczynnik: 100 cm^3 świeżo przyrządzonego wyciągu gwajakowego i $0,1 \div 0,2 \text{ cm}^3$ 3%-ej wody utlenionej — powstaje niebieskie zabarwienie (por. oksydazy). Nadmiar

H_2O_2 szkodzi reakcji. Substancje utleniające jak np. chromiany, jak również i barwnik krwi dają analogiczną reakcję.

2) Do badanej cieczy dodać kroplę 0,2%-ej H_2O_2 i dwie krople świeżo przyrządzonego roztworu wodnego p-fenylenodwuminy (roztwory bardzo nietrwałe) — powstaje niebieskie zabarwienie.

3) Jodek potasowy, pirogallol, benzydyna i i. substancje w obecności peroksydaz i wody utlenionej zostają utlenione i dają barwne reakcje.

AMINY KWASÓW (AMIDY).

Związki, należące do tej klasy, można podzielić na aminy kwasów pierwszo- (z grupą $-NH_2$), drugo- ($=NH$) i trzeciorzędne ($\equiv N$) oraz na aminy kwasów jedno- i wielokarboksylowych.

1) Aminy kwasów ulegają hydratacji podczas ogrzewania z wodą, prędzej z kwasami i ługami, przechodząc w sole amonowe odpowiednich kwasów.

2) Z bromem lub chlorem i ługiem otrzymuje się pierwszorzędne aminy, zawierające o jeden atom węgla mniej niż produkt wyjściowy.

3) Reakcja biuretowa występuje u takich amin kwasowych, które zawierają dwie grupy $-CONH_2$ związane z jednym atomem węgla lub azotu, albo też bezpośrednio z sobą związane. Reakcja polega na tem, że do zalkalizowanego roztworu badanej próbki dodaje się trochę bardzo rozcieńczonego roztworu siarczanu miedziowego — powstaje zabarwienie niebieskofioletowe.

4) Aminy i nitryle kwasów dają dodatni wynik reakcji F. Feigla, V. Angera i R. Zapperta (por. p. 8) Aminy alifatyczne). Otrzymane roztwory posiadają żółtą fluorescencję. Do wykonania reakcji należy odparować badany roztwór o odczynie obojętnym, gdyż w kwaśnym roztworze nastąpiłoby zmydlenie badanej substancji.

N. i. 20 γ CH_3CONH_2 , 20 γ $C_6H_5CONH_2$, 50 γ sacharyny.

Kwas karbaminowy NH_2CO_2H .

W stanie wolnym jest nietrwały. Sole jego pod działaniem kwasów wydzielają CO_2 i tworzą sole amonowe. W odróżnieniu od węglanów nie daje na zimno osadu z solami wapnia, na gorąco otrzymuje się osad węglanu.

Mocznik (karbamid) $CO(NH_2)_2$.

1) Podbromin rozkłada go z wydzielaniem azotu.

2) Ze stężonego roztworu (niemniej niż 10%-go) stężony kwas azotowy strąca charakterystyczne kryształy $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$.

3) Stężony roztwór mocznika zadać stężonym roztworem kwasu szczawowego — powstają charakterystyczne kryształy.

4) Ogrzewać mocznik ostrożnie i powoli do temperatury nie wyższej od $160 \div 180^\circ$. Początkowo topi się on, a następnie stopniowo zaczyna krzepnąć, wtedy pozostałość zawiera między innymi biuret czyli dwumocznik (szybkie zaś ogrzanie jak też ogrzanie do temperatury nieco wyższej prowadzi do powstawania kwasu izocyjanurowego). Stop rozpuszczony w rozcieńczonym ługu daje reakcję biuretową — fioletowe zabarwienie po dodaniu kropli rozcieńczonego roztworu siarczanu miedziowego.

5) Kilka kropeł odczynnika, składającego się z 5 kropeł najczystszo furfurolu, 2 cm^3 acetonu, 2 cm^3 wody i 1 cm^3 kwasu solnego daje po upływie godziny z kryształkiem mocznika purpurowo-czerwone zabarwienie, przechodzące w fioletowe.

Allantoina daje podobną reakcję. Sam furfurol z HCl może zabarwić się na czerwono.

6) Ciecz badaną odparować, mocznik wylugować spirytusem, wyciąg zadać spirytusowym roztworem aldehydu o-nitrobenzoesowego i odparować do suchości. Pozostałość ługować na gorąco spirytusem, aż przestanie on barwić się z fenylohydrazyną. Mocznik pozostaje na ściankach parowniczkowej w postaci przylegających grudek jako produkt kondensacji z odczynnikiem. Grudki te oblać małą ilością roztworu chlorowodoru fenylohydrazyny oraz $5 \div 10$ kroplami 10%-go kwasu solnego i ogrzać do wrzenia. Czerwone zabarwienie świadczy o obecności mocznika w badanej próbce.

7) 2 cz. wodnego roztworu mocznika zadać 7 cz. kwasu octowego lodowatego i 1 cz. 10%-go spirytusowego roztworu ksanthynolu. Strąca się osad, który po przekryształizowaniu z wrzącej pirydyny topnieje w temperaturze $258 \div 259^\circ$. Roztwory bardzo rozcieńczone (do 1:1000000) dają osad po dłuższym staniu. Porównać wygląd pod mikroskopem z otrzymanymi kryształami z roztworu mocznika.

Wykrywanie mocznika w obecności innych substancji.

Przytoczone reakcje występują wyraźnie w roztworach stężonych. Wyodrębnić mocznik z roztworów można zapomocą kwasu szczawowego lub azotowego. Azotan mocznika zadać węglanem barowym, odparować do suchości i suchy osad ługować spirytusem, który rozpuszcza mocznik. Następnie można z nim już wykonać przytoczone reakcje biuretową i i.

Perhydryt, ortizon $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

Proszek rozpuszczalny w wodzie, rozkłada się po ogrzaniu do 80° . Daje reakcje nadtlenu wodoru; roztwory ogrzane wydzielają tlen i amoniak. Ogrzany ulatnia się całkowicie. Pozostałość po ostrożnym ogrze-

waniu rozpuszczona w wodzie daje reakcję biuretową z ługiem i siarczanem miedziowym.

Cyjanoamina (cyjanoamid) CNNH_2 . (Cyjanoaminek wapniowy — azotniak).

Igły topniejące w $41 \div 45^\circ$, ogrzewane powyżej temperatury topnienia krzepną około $180 \div 190^\circ$ i ponownie topnieją w temp. 205° .

Roztwór eterowy cyjanoaminy z kwasem azotowym daje osad azotanu mocznika; po zadaniu zaś kwasem siarkowym tworzy się mocznik.

Z siarczanem miedziowym tworzy osad brunatnoczarny; z amonjakiem octanem ołowiowym — początkowo osad jasnożółty, bezkształtny, przechodzący stopniowo w krystaliczny.

Sól srebrowa CN_2Ag_2 — żółty osad, trudno rozpuszczalny w rozcieńczonym amonjaku, łatwo natomiast w kwasie azotowym.

Dwucyjanodwuamina $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$.

Prawie nierozpuszczalna w eterze (odróżnienie od cyjanoaminy).

Azotan srebrowy strąca błyszczące igły $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{AgNO}_3$, które trudno rozpuszczają się w zimnej wodzie i w kwasie azotowym.

Gotować kilka godzin z rozcieńczonym kwasem octowym, zalkalizować roztwór ługiem i dodać nieznaczную ilość siarczanu miedziowego, powstaje czerwono-fioletowe zabarwienie, w razie większego stężenia wydzielają się różowe kryształy.

Wykrywanie dwucyjanodwuaminy w azotniaku.

Skłócić 10 g azotniaku z 30 cm^3 wody w ciągu kilku minut; odsączyć 5 cm^3 i zakwasić je rozcieńczonym kwasem azotowym. Następnie zadać 5 cm^3 10%-go roztworu azotanu srebrowego, skłócić prędko i odsączyć natychmiast przez przygotowany sączek.

Z przesączu początkowo klarownego wykrystalizują się stopniowo, nieraz po upływie $1 \div 2$ godzin, długie igły związku dwucyjanodwuaminy ze srebrem. (H. Kappen).

W nieobecności mocznika można wyługować z azotniaku dwucyjanodwuaminę, traktując próbkę na zimno 95%-ym spirytusem, wyciąg odparować, rozpuścić w wodzie, strącić AgNO_3 , przesączyć i pozostawić do wykrystalizowania.

Weronal (kwas dwuetylobarbiturowy) $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$.

1) Do 3 g wodorotlenku potasowego, stopionego w parowniczce niklowej, dodać 0,3 g weronalu i ogrzewać 2 minuty. Po ostygnięciu dodać 10 cm^3 wody. W 5 cm^3 wykrywać otrzymany cyjanek, resztę zadać rozcieńczonym kwasem siarkowym. Gdy przestanie wywiązywać się CO_2 , wyklócić ciecz z eterem. Eter po odparowaniu pozostawia oleiste krople kwasu dwuetylooctowego, którego wodny roztwór daje z chlorkiem żelazowym czerwone zabarwienie. (Jorissen).

2) Trochę weronalu rozpuścić na łaźni wodnej w 10-krotnej ilości kwasu octowego, dodać tyle ksanthydrolu ile wzięto weronalu i ogrzewać jeszcze w ciągu minuty. Po ostygnięciu powstaje osad dwuksantylodwuetylomalonilomocznika $C_{34}H_{28}N_2O$. Po upływie paru godzin osad odsączyć i przemyć trzykrotnie małymi ilościami wrzącego 95%-go spirytusu. Po wysuszeniu oznaczyć temperaturę topnienia osadu, która wynosi $245 \div 246^\circ$. (Fabre).

3) Po dodaniu do stopionego wodorotlenku potasowego szczypty weronalu wydziela się amonjak. Oziębiony stop zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym, wydziela się CO_2 i daje się odczuć zapach zjełczałego masła.

4) Do kropli roztworu, odparowanego na szkiełku przedmiotowym, dodać kroplę roztworu jodu w chlorku cynkowym — powstaje dużo, charakterystycznych pod mikroskopem, drobnych kryształów.

Medinal — sól sodowa weronalu; po zakwaszeniu roztworu wodnego wytrąca się weronal.

Luminal $C_{12}H_{12}N_2O_3$.

1) Roztwór wodny daje z odczynnikami Denigès (5 g tlenku rtęciowego rozpuszczone w 20 cm^3 stężonego kwasu siarkowego i 100 cm^3 wody) biały osad.

2) Z ksanthydrole m powstaje związek analogiczny jak z weronalem (zawierający grupę C_6H_5 zamiast C_2H_5) o temperaturze topnienia $218 \div 219^\circ$.

3) Przy stapianiu z wodorotlenkiem potasowym zachowuje się luminal jak weronal.

4) Skłócać w ciągu minuty 1 cm^3 1n-ługu, 5 cm^3 wody i 0,3 g luminalu, przesączyć i zadać 2 cm^3 sublimatu (1:20) — powstaje biały osad rozpuszczalny w amonjaku. Natomiast po dodaniu 5 cm^3 sublimatu powstaje osad nierozpuszczalny w amonjaku.

Dulcyna (p-fenetolokarbamid) $NH_2CONHC_6H_4OC_2H_5$.

Posiada smak wybitnie słodki.

1) W porcelanowej parownicze zadać próbkę dymiącym kwasem azotowym i odparować pomarańczowy roztwór do suchości. Pozostałość po dodaniu 2 kropli fenolu i 2 kropli stężonego kwasu siarkowego barwi się na czerwono. (N. Wender).

2) Odparować dulcynę z roztworem azotanu srebrowego lub sublimatu na łaźni, występuje zabarwienie fioletowe, które po ogrzaniu do 160° staje się bardziej intensywne. Gorący spirytus zostaje zabarwiony przez produkt reakcji również na czerwono. (R. Ruggeri).

3) Ogrzewać w probówce próbkę z 2 kroplami fenolu i 2 kroplami stężonego kwasu siarkowego, rozcieńczyć kilkoma cm^3 wody.

Zwierzchu nalać warstewkę amoniaku i dodać ostrożnie po kropli ługu. Warstewka pomiędzy cieczami barwi się w obecności dulcyny na niebiesko lub fioletowoniebiesko. (G. Mozpurgo).

4) Dodać do dulcyny $1 \div 2 \text{ cm}^3$ stężonego kwasu siarkowego i kilka kropel formaliny; po upływie 15 minut rozcieńczyć 5 cm^3 wody, powstaje zmętnienie lub osad. (Belher).

N. i. 1 mg.

5) Rozpuścić trochę dulcyny w kropli kwasu azotowego (o c. wł. 1,39), rozcieńczyć nieco wodą, wypadają żółtoczerwone kryształy o charakterystycznym wyglądzie pod mikroskopem. (Denigès i Tourion).

Odróżnianie dulcyny od sacharyny.

Pręcik szklany zwilżyć wodą i dotknąć do sproszkowanej próbki tak, by trochę jej zostało na końcu pręcika. Następnie wprowadzić go do probówki z dymiącym kwasem azotowym, nie dotykając cieczy. Pary kwasu zabarwiają dulcynę na kolor intensywnie pomarańczowy.

Celem oddzielenia od sacharyny wyklócić słabo alkaliczny roztwór z eterem. Dulcyna przechodzi do warstwy eteru. Następnie ciecz zakwasić i wyklócić z eterem lub mieszaniną eterów naftowego i etyloвого — sacharyna przejdzie do eteru.

IMINY KWASÓW (IMIDY).

Ciała stałe, niezdolne do tworzenia soli z kwasami. Od amin kwasowych odróżnia je powolny przebieg mianowania ługiem, związany z ich rozkładem.

Imina kwasu bursztynowego $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$.

Ogrzewana silnie z pyłkiem cynkowym daje pirol, który wykrywa się zapomocą reakcji z drzazgą sosnową zwilżoną kwasem solnym (por. niżej).

POCHODNE KWASOWE ZASAD ORGANICZNYCH.

Pochodne tego rodzaju amin są to produkty zastąpienia wodoru grupy aminowej przez resztę kwasową. Ulegają one zwykle łatwo zmydleniu przez gotowanie z kwasami lub zasadami tak, że potem można wykryć odpowiednią zasadę. Również łatwo bywa po zmydleniu wykryć kwas organiczny, np. kwas octowy, zapomocą właściwych reakcyj. Gdy kwas, wchodzący w skład cząsteczki, tworzy ester o znanym zapachu, to można bezpośrednio wykryć go po ogrzaniu próbki z alkoholem i kwasem siarkowym.

Anilidy.

Gdy rozpuścimy nieco substancji w stężonym kwasie siarkowym i dodamy troszeczkę sproszkowanego dwuchromianu potasowego, to w obecności anilidów występują czerwone lub fioletowe zabarwienia.

Acetoanilid (antyfebryna) $C_6H_5NH.COCH_3$.

1) Po zagotowaniu z ługiem lub nieco dłuższem gotowaniu z kwasem solnym możemy stwierdzić obecność aniliny lub kwasu octowego.

2) Kwas siarkowy i dwuchromian dają przemijające czerwono-fioletowe zabarwienie.

3) Woda bromowa w nasyconym wodnym roztworze antyfebryny daje osad.

4) Po ogrzaniu ze stężonym kwasem siarkowym powstaje kwas sulfanilowy. Rozcieńczyć go wodą, dobrze oziębć i dwuazonować przez dodanie azotynu. Następnie po zalkalizowaniu i dodaniu naftolu otrzymuje się barwnik azowy. (Lindo).

Fenacetyna $C_2H_5OC_6H_4NHCOCH_3$.

1) Ogrzewając fenacetynę z 11%-ym kwasem azotowym, otrzymuje się żółtawy lub pomarańczowy roztwór, z którego wydzielają się żółte, błyszczące igły o-nitrofenacetyny.

2) Po zagotowaniu z kwasem solnym można stwierdzić w cieczy obecność powstającej fenetydyny: kwaśny roztwór barwi się od chromianu na fioletowo. Po dodaniu do chlorowodorku fenetydyny fenolu, a następnie wapna bielącego powstaje fioletowy osad.

3) Charakterystyczne, pod mikroskopem, są kryształy wspomnianej nitrofenacetyny, lub też, otrzymane przez dodanie do kropli roztworu fenacetyny w kwasie solnym kropli 20%-go spirytusu, a następnie kryształku chloranu potasowego — po kilku minutach powstaje lekkie zmętnienie i wydzielają się kryształy w formie gwiazdek lub rozetek.

ZASADY HETEROCYKLIczne.

Pirol i jego pochodne dają dodatni wynik reakcji F. Feigla, V. Angera i R. Zapperta (por. p. 8) Aminy alifatyczne). Powstają żółto-brunatne barwniki, których roztwory posiadają w świetle lampy kwarcowej niebieską fluorescencję. Roztwory badanych próbek podczas odparowywania winny być obojętne lub alkaliczne.

N. i. 40 γ pirolu, 12 γ indolu, 30 γ karbazolu.

Pirol C_4H_5N .

1) Po zmieszaniu spirytusowych roztworów pirolu i chlorku kadmowego lub sublimatu tworzą się nierozpuszczalne w wodzie krystaliczne osady.

2) Pary pirolu zabarwiają na czerwono drewnienko zwilżone kwasem solnym; jednak szereg innych związków daje również tę reakcję.

3) Skłócając pirol z wodnym roztworem izatyny i rozcieńczonym kwasem siarkowym, otrzymujemy ciemnoszafirowy osad, który rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym lub octowym, zabarwiając je na kolor szafirowy. W podobny sposób reaguje tiofen. (V. Meyer).

4) Do 5 cm³ roztworu pirolu w wodzie lub w rozcieńczonym spirytusie dodać 0,2 ÷ 0,3 cm³ 5%-go roztworu nitroprussydku sodowego i 1 cm³ ługu sodowego, wtedy ciecz, zależnie od zawartości pirolu, staje się żółtą z odcieniem czerwonym lub zielonkawym, a następnie powoli zieloną. Gdy ciecz zagotujemy i potem dodamy kwasu octowego, to występuje barwa niebieska (Denigès). Gdy zaś do otrzymanej uprzednio alkalicznej mieszaniny dodać 2 cm³ HCl i przez chwilę gotować, to ciecz barwi się na czerwono. G. s. 1:1000000.

5) Roztwór badany zagotować z 8 ÷ 10 kroplami 10%-go roztworu dwutlenku selenawego i 1 cm³ stężonego kwasu azotowego. Ciecz wyklócona z chloroformem zabarwia go na niebiesko, wodny zaś roztwór na czerwono. (Montignie).

Izatyna $C_8H_4O_2NH$.

Próbkę badaną skłócić z technicznym benzolem, zawierającym tiofen, i stężonym kwasem siarkowym, zanieczyszczonym śladami soli żelazowej lub kwasu azotowego — powstaje niebieskie zabarwienie.

Pirydyna C_5H_5N .

Lotna z parą wodną nawet z roztworów zakwaszonych kwasem octowym, posiada bardzo charakterystyczny zapach, umożliwiający wykrycie jej.

1) Z chlorkiem kadmowym lub rtęciowym pirydyna tworzy trudno rozpuszczalne osady. Z jodem w roztworze jodku potasowego daje po pewnym czasie charakterystyczne igły, które nadają się do mikroskopowego wykrycia pirydyny.

2) Ogrzewać wodny lub spirytusowy roztwór pirydyny (o stężeniu większym niż 0,1%) ze spirytusowym roztworem 2,4-dwunitrochlorobenzenu, po ostygnięciu i dodaniu ługu powstaje czerwono-fioletowe zabarwienie. G. s. 1:1000. (Von Gerichten).

3) Do niewielkiej ilości badanej cieczy dodać trochę wody nasyconej świeżo przedestylowaną aniliną. Kawałek bibuły zwilżyć 1 ÷ 3 kroplami otrzymanego roztworu i nakleić go na małe szkiełko zegarkowe

(wilgotna bibuła łatwo przykleja się). Szkiełkiem tem przykryć mały kryształizator bez dziobka, tak, aby bibuła była na dole szkiełka. Do kryształizatora nalać $2 \div 3$ cm³ wodnego roztworu bromocyjanu. Bibuła barwi się początkowo na żółto, po $5 \div 10$ minutach na pomarańczowo. Homologi pirydyny dają analogiczną reakcję.

Bibułę należy uprzednio potrzymać w ciągu pół godziny nad HCl w eksykatorze, poczem nadmiar pochłoniętego kwasu usunąć, pozostawiając bibułę przez pewien czas na powietrzu. Do reakcji potrzebny jest świeży BrCN, który otrzymujemy, dodając (przy jednoczesnem oziębianiu) do wody bromowej 10%-go roztworu KCN do odbarwienia.

Reakcję powyższą można wykonać, dodając do badanej cieczy nieco wody, ślady bromocyjanu i następnie parę kropel aniliny. Zabarwienie występuje żółte przy rozcieńczeniu 1 : 350000, lub czerwone i osad w razie większego stężenia pirydyny.

Wykrywanie pirydyny w obecności amonjaku.

Ciecz zadaną taką ilością kwasu solnego, by posiadała jeszcze słabo alkaliczny odczyn (pozostaje zapach pirydyny) poddać destylacji, zbierając destylat do kwasu solnego. Destylat, zawierający nadmiar kwasu, odparować do suchości, wyługować pozostałość niewielką ilością spirytusu i do tego roztworu dodać kwasu chloroplatynowego. Początkowo strąca się chloroplatynian amonowy, a następnie powstają charakterystyczne kryształy chloroplatynianu pirydynowego, topniejące w temperaturze $240 \div 242^{\circ}$.

Oddzielanie zasad pirydynowych od amonjaku i amin alifatycznych sposobem Milbauera i Staněka.

Ściśle zubożony roztwór zasad nasycić chlorkiem sodowym i zadać nadmiarem nasyczonego roztworu kwaśnego węglanu sodowego. Następnie wyklócić dwukrotnie po 15 minut z równymi objętościami eteru, który wyługowuje zasady pirydynowe.

Wykrywanie pirydyny w cieczach spirytusowych.

Odmierzyć większą lub mniejszą ilość badanego roztworu spirytusu, zależnie od przypuszczalnej zawartości pirydyny, zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym, rozcieńczyć wodą mniej więcej do 50%-ej zawartości alkoholu i odpędzić aż pozostanie około 5 cm³. Część pozostałości zlać do parowniczk i po ostygnięciu zalkalizować ługiem — występuje charakterystyczny zapach pirydyny. W razie wątpliwości resztę pozostałości alkalizuje się ługiem i destyluje. Do 1 cm³ destylatu dodać 0,3 cm³ 2%-go roztworu sublimatu — powstaje biały krystaliczny osad, który badamy pod mikroskopem. Do porównania wyglądu kryształów należy, jak zwykle, użyć osadów otrzymanych w analogicznym rozcieńczeniu z pirydyny.

Można również wykonać czułą reakcję z aniliną i bromocyjanem.

Chinolina C_9H_7N .

Z odczynnikami, stosowanymi do strącania alkaloidów, daje chinolina analogiczne osady; najbardziej charakterystyczne są:

1) Z roztworem jodku rtęciowopotasowego (1,35 g sublimatu i 5,0 g jodku potasowego w 100 cm³ wody) żółtawy osad, który po dodaniu kwasu solnego przybiera postać delikatnych żółtych igieł. G. s. 1:3500. (J. Donath).

2) Z gorącego rozcieńczonego roztworu chlorowodoru chinoliny strąca żelazocyjanek potasowy żółte kryształy. (Behrens).

3) Chinolinę redukuje się zapomocą cyny i kwasu solnego, po dodaniu dwuazobenzenosulfonowego kwasu występuje czerwone zabarwienie (odróżnienie od izochinoliny). (Bamberger).

o-Hydroksychinolina (o-oksychinolina) $OHC_6H_3C_8H_5N$.

Jako siarczan występuje w chinozolu.

Wodny roztwór daje z chlorkiem żelazowym mocno zielone zabarwienie, z $FeSO_4$ — czerwone, a następnie czarny osad.

Do wodnego roztworu o-hydroksychinoliny dodawać stopniowo, skłócając, zawiesiny niewielkiej ilości tlenku magnezowego w wodzie. Początkowo MgO rozpuszcza się, przytem powstaje jednocześnie żółty osad — pod mikroskopem sześcioboczne tabliczki. (Mörner). Zapomocą powyższej reakcji można oddzielić hydroksychinolinę od fenolów.

Kwas 2-fenylchinolino-4-karboksylowy, atofan.

1) Po rozpuszczeniu w kwasie solnym powstaje jasnożółty roztwór, który, zadany wodą bromową, daje czerwonożółty osad.

2) Spirytusowy roztwór daje z chlorkiem żelazowym brunatnoczerwone zabarwienie.

3) Atofan ogrzany powyżej temperatury topnienia wydziela CO_2 , pozostaje fenylchinolina, topniejąca w temperaturze $83 \div 84^\circ$.

4) **Odróżnianie od nowoatofanu.** Do 0,01 ÷ 0,02 g próbki dodać tyleż α - lub β -naftolu i kilka kropel dymiącego kwasu solnego. Ciecz zabarwia się na czerwono lub żółtoczerwono. Po zalkalizowaniu roztwór atofanu odbarwia się i pozostaje klarowny, nowoatofanu jest mętny, mleczny.

Karbazol $C_{12}H_9N$.

1) Żółty lub brunatnożółty roztwór w stężonym kwasie siarkowym staje się po dodaniu kwasu azotowego zielony; po ogrzaniu zabarwienie znika.

2) Mieszanina karbazolu i 10%-go spirytusowego roztworu aldehydu salicylowego staje się ciemnoniebieską od stężonego kwasu siarkowego. (Carrara).

3) Karbazol daje analogiczne reakcje jak pirol z drzazgą sosnową i z izatyną.

4) Z formaliną i stężonym kwasem siarkowym powstaje niebieskie zabarwienie lub zielononiebieski osad.

5) Z surowego antracenu można wylugować karbazol octanem etylowym. Octan odpędzić, pozostałość zmyć parą kroplami tegoż rozpuszczalnika na szkiełko zegarkowe. Pozostałość ogrzać z kilkoma kroplami nitrobenzenu i fenantrenochinonu powstają charakterystyczne blaszki o połysku miedzi.

Akrydyna $C_{13}H_9N$.

Akrydyna rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach. Roztwory jej i niektórych jej pochodnych posiadają silną niebieską fluorescencję. Produkt sproszkowany i jego pary pobudzają do kichania.

Antypiryna (fenylodwumetylopirazon) $C_{11}H_{12}N_2O$.

Tworzy ona osady z odczynnikami na alkaloidy.

1) Do 2 cm³ roztworu 1:1000 dodać kroplę chlorku żelazowego, występuje zabarwienie czerwone, które po dodaniu kwasu siarkowego przechodzi w żółte.

2) Roztwór zakwaszony kwasem siarkowym zabarwia się od azotynu na zielono. Dodając do zielonego roztworu dwutlenku ołowowego, otrzymujemy barwę purpurową. (Escaich).

3) Mieszmamy roztwór antypiryny z sześciometylenoczwieraminą i zakwaszamy kwasem solnym — powstaje biały osad.

Salipiryna (salicylan antypiryny) $C_{18}H_{18}N_2O_4$.

Daje reakcje antypiryny oraz kwasu salicylowego. Te ostatnie najlepiej wykonać po ogrzaniu próbki z rozcieńczonym kwasem solnym i oziębieniu cieczy — kwas salicylowy wytrąca się i po odsączeniu i przemyciu może być utożsamiony.

Piramidon (4-dwumetyloaminoantypiryna) $C_{13}H_{17}N_3O$.

Tworzy osady z odczynnikami na alkaloidy.

1) Z małą ilością chlorku żelazowego — zabarwienie czerwone, z większą fioletowe.

2) Z jodem w jodku potasowym strąca się odrazu zielonoczarny osad, który stopniowo rozpuszcza się, barwiąc ciecz na fioletowo. Dodając ostrożnie potrochu odczynnika, można powtórzyć to zjawisko kilkakrotnie, wkońcu zaś powstanie brunatnoczerwony osad.

3) Środki utleniające jak nadtlenek wodoru lub kwas azotawy zabarwiają na niebiesko lub fioletowo. Nadmiar kwasu niszczy zabarwienie.

W mieszaninie antypiryny i piramidonu można wykryć antypirynę zapomocą reakcyj:

1) Z azotynem i kwasem siarkowym — po dodaniu dostatecznej ilości odczynnika znika fioletowe zabarwienie piramidonu, a pozostaje zielone antypiryny.

2) Do roztworu około 1 g substancji w $10 \div 20$ cm³ wody dodać 2 krople 5%-go azotynu sodowego i 5 kropel rozcieńczonego kwasu siarkowego. Gdy zginie niebieskie zabarwienie dodać $0,05 \div 0,1$ g PbO₂. W obecności antypiryny występuje zabarwienie fioletowe, przechodzące w trwałe czerwone. (Escaich).

Piramidon zaś wykryć można zapomocą reakcji z wodą utlenioną.

Migrenina.

Preparat antypiryny, kafeiny i kwasu cytrynowego. Topnieje niewyraźnie w temperaturze około $105 \div 110^{\circ}$. Z azotynem daje reakcję antypiryny.

1) Próbkę rozpuścić w paru cm³ wody, zakwasić kwasem solnym, dodać $1 \div 2$ cm³ formaliny i ogrzewać 30 minut w łaźni wodnej. Następnie zadać niedużym nadmiarem amonjaku i odsączyć. Przesącz zakwasić kwasem solnym i wyklócić z chloroformem. Po odpędzeniu chloroformu wykonać reakcję na kafeinę.

Teobromina C₇H₈N₄O₂.

Sublimuje około 290° bez stopienia.

1) Odparować szybko małą próbkę z wodą bromową lub chlorową — pozostaje czerwony osad. Pod wpływem amonjaku barwi się on na purpurowo: w tym celu parowniczkę z pozostałością można postawić pod przykryciem obok waty zwilżonej amonjakiem.

2) Odparować próbkę z kwasem solnym i odrobiną chloranu potasowego, do pozostałości dodać bardzo małą ilość siarczanu żelazowego i amonjaku — powstaje ciemnoniebieskie zabarwienie.

3) Ogrzewać teobrominę z niewielką ilością 18%-go kwasu solnego w ciągu jednej minuty i po ostygnięciu dodać wody bromowej, powstaje osad z żółtych igieł.

4) 0,05 g teobrominy zadać 3 cm³ wody, 6 cm³ ługu i 1 cm³ 10%-go azotanu srebrowego, ogrzać do 60° i pozostawić roztwór do ostygnięcia. Roztwór krzepnie w postaci galarety.

Charakterystyczne kryształy strącają się po gotowaniu amonjakalnego roztworu próbki z azotanem srebrowym.

Kafeina nie daje tej reakcji.

5) Teobromina nie rozpuszcza się w czterochlorku węgla, kafeina — rozpuszcza się.

Kafeina (kofeina, teina) $C_8H_{10}N_4O_2$.

Daje reakcje właściwe alkaloidom. Łatwo sublimuje bez rozkładu, co pozwala oddzielić ją od szeregu różnych substancyj, np. od teobrominy, która sublimuje w temperaturze o 100° wyższej.

1) Próbkę odparować na łaźni z wodą bromową lub chlorową, albo kwasem solnym i wodą utlenioną — pozostaje czerwony osad, który pod działaniem pary amoniaku staje się purpurowoczerwony.

2) 0,05 g kafeiny rozpuścić, ogrzewając z 1 cm^3 wody i $0,5\text{ cm}^3$ kwasu solnego; następnie dodać 5 cm^3 nasyconej wody bromowej. Kolbkę zważyć i usunąć nadmiar bromu przez gotowanie, poczem uzupełnić wodą do uprzedniego ciężaru kolbki. 2 cm^3 otrzymanego roztworu dają z kroplą 5%-go roztworu siarczynu żelazowego i 2–3 kroplami amoniaku niebieskie zabarwienie. (François).

3) Gotować próbkę kilka minut z 50%-ym ługiem potasowym. Po dodaniu kwasu fosforowomolibdenowego i w razie potrzeby jeszcze ługu — występuje niebieskie zabarwienie. (Armani—Barboni).

Kwas moczowy $C_6H_4N_4O_3$.

1) Nasycony roztwór soli amonowej strąca moczan amonowy.

2) Kropla kwasu moczowego, rozpuszczonego w roztworze sody, daje na czystej bibule zwilżonej azotanem srebrnym czarną plamę. (Schiff).

3) Ogrzewać kwas moczowy z kwasem azotowym na pokrywie tygielka porcelanowego na łaźni wodnej — pozostaje czerwony osad. Działając nań parami amoniaku, otrzymujemy purpurowe zabarwienie (reakcja mureksydowa). Jeżeli zamiast amoniaku weźmiemy ługu sodowego, to powstaje niebieskofioletowe zabarwienie, różniące się od innych podobnych reakcyj tem, że znika prędko po ogrzaniu.

Sześciometylenoczteroamina (urotropina) $C_6H_{12}N_4$.

Biały proszek, lotny przy ogrzaniu bez stopienia. Reakcje z sublimatem i jodkiem potasowortęciowym opisano przy aldehydzie mrówkowym.

1) Z antypiryną i kwasem solnym powstaje biały osad.

2) Przy gotowaniu z rozcieńczonymi kwasami następuje rozkład na aldehyd mrówkowy (zapach) i amoniak, który można wykryć po zalkalizowaniu cieczy.

3) Z morfiną i stężonym kwasem siarkowym niebieskofioletowe zabarwienie.

4) Jeżeli do wodnego roztworu urotropiny dodać octanu kobaltowego, a następnie roztworu boraksu, to powstaje różowy, bezkształtny, żelatynowaty osad.

AROMATYCZNE POCHODNE HYDRAZYNY.

Związki te posiadają zdolności silnie redukujące, poza tem tworzą charakterystyczne trudno rozpuszczalne osady z wielu związkami, zawierającymi grupę $=CO$.

Pierwszorzędne pochodne hydrazyny redukują na zimno alkaliczne roztwory miedziowe, przytem wywiązuje się azot.

1) Do wodnego lub spirytusowego roztworu badanej substancji dodać trochę 1%-go roztworu żelazoaminopięciocyjanku sodowego $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ i pozostawić na pewien czas. W obecności pochodnych hydrazyny występuje czerwone lub fioletowe zabarwienie.

(Przyrządzanie odczynnika por. Związki nitrozowe p. 5) F. Feigl, V. Anger i O. Frehden).

N. i. 0,5 γ fenylohydrazyny, 7 γ dwufenylohydrazyny, 0,3 γ semikarbazynu.

Fenylohydrazyna $C_6H_5NHNH_2$.

Nadmiar dymiącego kwasu solnego strąca prawie ilościowo chłorodorek ze stężonych roztworów soli fenylohydrazyny.

1) Spirytusowy roztwór aldehydu 2,4-dwunitrobenzoesowego ogrzewany pewien czas na łaźni wodnej z wodnym roztworem fenylohydrazyny daje czerwony obfity osad. Temperatura topnienia osadu przy szybkim ogrzaniu wynosi 232° , a przy powolnem 216° .

G. s. 1:1000000.

2) Roztwór wodny lub spirytusowy ogrzać krótko z kilkoma kroplami wodnego roztworu trójmetyloaminy albo formaliny i dodać kilka kropel roztworu nitroprussydki sodowego — powstaje niebieskie zabarwienie.

3) Roztwór 0,3 g fenylohydrazyny i 0,6 g octanu sodowego w 5 cm^3 kwasu solnego (c. wł. 1,124) ogrzewać z 10 cm^3 roztworu glikozy (1:100) we wrzącej łaźni wodnej. Po upływie 10 minut powstają delikatne żółte igły.

ZWIĄZKI DWUAZONOWE AROMATYCZNE.

Są to związki nietrwałe, spotykane najczęściej w roztworach. Z licznych reakcyj można przytoczyć znane z uprzednich rozdziałów reakcje sprzęgania.

1) Z fenolami (rezorcyną, β -naftolem i i.) w roztworach alkalicznych powstają barwne związki hydroksyazowe.

2) Z trzeciorzędniemi aminami lub m-dwuaminami (np. m-fenylenodwuaminą) powstają natychmiast barwne związki aminoazowe.

Analiza jakościowa.

ZWIĄZKI AZOWE.

Trwałe czerwone lub żółtoczerwone krystaliczne związki, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczają się w spirytusie. Pod działaniem środków redukcyjnych uwodorniają się na związki hydrazo. Pod działaniem chlorku cynawego lub cyny i kwasu solnego ulegają rozszczepieniu na dwie cząsteczki amin.

NITRYLE I IZONITRYLE.

Nitryle o ogólnym wzorze RCN posiadają zapachy eteryczne, nie przykre; destylują bez rozkładu. Działanie rozcieńczonych kwasów lub zasad nieorganicznych powoduje tworzenie się z nitrylów odpowiednich kwasów i amonjaku; redukcja — amin pierwszorzędnych.

Izonitryle RNC . Związki nietrwałe o wstrętnym zapachu. Z rozcieńczonymi kwasami ulegają rozkładowi hydrolitycznemu na aminę pierwszorzędną i kwas mrówkowy.

Cyjanowodór HCN — opisany jest w dziale nieorganicznym.

Nitroprussydek sodowy $[Fe(CN)_5NO]Na_2 + 2H_2O$.

1) Rozcieńczony roztwór daje z siarczkami czerwone zabarwienie, które przechodzi stopniowo w fioletowe, niebieskie i nieokreślone.

2) Po dodaniu acetonu i ługu występuje czerwone zabarwienie, przechodzące po dodaniu kwasu octowego w fioletowe.

Cyjaniany.

Sole nietrwałego kwasu $HO-CN$. Sole metali ciężkich przeważnie nie rozpuszczają się w wodzie.

1) Do roztworu cyjanianu potasowego dodać octanu kobaltowego, powstaje zabarwienie ciemnoniebieskie i strącają się stopniowo duże ciemnoszafirowe kryształy $Co(OCN)_2 + 2KOCN$. (Blomstrand).

ZWIĄZKI NITROWE.

Nitrowęglowodory alifatyczne.

Nitroparafiny występują w postaci związków pierwszo-, drugo- i trzeciorzędnych (podobnie jak alkohole).

1) Pierwszo- i drugorzędne związki reagują z kwasem azotawym, trzeciorzędne — nie reagują.

Do nitrowęglowodoru dodać ługu i azotynu, następnie zakwaszyć kwasem siarkowym, powstają z pierwszorzędnych związków

kwasy nitrolowe $\text{RCNOH} \cdot \text{NO}_2$, które z ługami dają roztwory soli o kolorze czerwonym.

Drugorzędne nitrowęglowodory tworzą w tych warunkach pseudonitrole $\text{R}_2\text{CNO} \cdot \text{NO}_2$, o zabarwieniu niebieskiem, nie zmieniającem się od ługu.

2) Reakcja Konowałowa na pierwszo- i drugorzędne nitrowe pochodne. Skłócać próbkę w ciągu kilku minut z małym nadmiarem ługu potasowego. Otrzymaną sól rozpuścić w wodzie, dodać eteru i następnie kroplami chlorku żelazowego do zabarwienia eteru, powstaje zabarwienie czerwone do czerwono-brunatnego.

Nitrowęglowodory aromatyczne.

Najważniejszą analityczną ich właściwością jest zdolność do redukcji na związki aminowe. Związki wielonitrowe dają z niektórymi węglowodarami aromatycznymi barwne związki addycyjne. Dwunitrowe oraz niektóre inne reagują w obecności ługu z aldehydami i ketonami, tworząc również barwne związki.

1) 3 ÷ 4 krople nitrozwiązku zadać 2 cm³ mieszaniny równych części aniliny, o- i p-toluidyny, 2 cm³ wody, 2 cm³ stężonego kwasu solnego i 1 g wiórek żelaznych, powstaje fuksyna. Zabarwienie występuje wyraźniej po wlewniu mieszaniny do rozcieńczonego kwasu octowego. (Mulliken i Parker).

2) Roztwory w benzenie dają z bezwodnym chlorkiem glinowym mocne żółtawoczerwone zabarwienie. (Oliver).

3) Spirytusowy roztwór nitrowęglowodoru zredukować cynkiem (z dodatkiem śladów CaCl_2) na hydroksyloaminę i stwierdzić obecność jej, np. zapomocą odtleniania amonjakalnego roztworu azotanu srebrowego na zwierciadło srebrne.

4) Wykrywanie związków nitrowych po zredukowaniu na nitrozowe. Kroplę badanego spirytusowego lub wodnego roztworu zadać w mikrotygielku kroplą świeżo przyrządzonego 1%-go roztworu żelazoaminopięciocyjanku sodowego i kroplą 4n-NaOH. Gdyby po dodaniu ługu wystąpiło zabarwienie, należy wykonać drugą próbę, lecz zamiast ługu dać kroplę 5%-go siarczanu sodowego.

Do roztworu w tygielku pogrążyć drut nikłowy, który służy jako katoda, oraz drut ołowiany, jako anoda. Następnie przepuszczać w ciągu 10 ÷ 30 minut prąd o napięciu 4 wolt. W obecności związków nitrowych występuje zabarwienie zielone, rzadziej fioletowe (wykonać ślepa próbę).

(Przyrządzanie odczynnika por. Związki nitrozowe p. 5) F. Feigl, V. Anger i O. Frehden).

N. i. 1,5 γ nitrobenzenu, 3 γ m-dwunitrobenzenu, 7 γ o-nitrotoluenu, 0,4 γ p-nitrofenolu, 8 γ kwasu pikrynowego, 4 γ o-nitroaniliny.

5) Barwne reakcje aromatycznych nitrowęglowodorów niezawsze są dostatecznie charakterystyczne, można jednak przytoczyć następujące zachowanie się rozcieńczonych roztworów niektórych z nich. Roztwór w acetonie: 1) część skłócić z 1 cz. 10%-go KOH, 2) część — z amonjakiem oraz 3) roztwór spirytusowy zadać KOH. Występują następujące zabarwienia: nitrobenzen reakcja 1) — fioletowe, 2) i 3) — różowe. Techniczny dwunitrobenzen: 1) — ciemne niebieskofioletowe, 2) — jasnoróżowe, 3) — jasnobrunatne. m- i p-Nitrotoluen nie dają żadnego zabarwienia. 2, 4-Dwunitrotoluen: 1) mocno niebieskie, 2) — nie daje zabarwienia, 3) — jasnoniebieskie. 2, 6-Dwunitrotoluen: 1) — niebieskawoczerwone, 2) — nie daje zabarwienia, 3) — czerwone. 2, 4, 6-Trójnitrotoluen: 1) i 2) — ciemnoczerwone, 3) — ciemnobrunatne (roztwór bardzo rozcieńczony — fioletowe). Trójnitroksylen tech.: 1) — ciemnozielone, prawie czarne, potem ciemnofioletowe, 2) i 3) — ciemnobrunatne. Techniczny trójnitronaftalen: 1) i 2) — brunatnoczerwone, 3) — czerwonożółte.

Nitrobenzen $C_6H_5NO_2$.

Do roztworu nitrobenzenu w spirytusie dodać cyny i kwasu solnego. Gdy charakterystyczny zapach nitrobenzenu zniknie, ciecz zakalizować i wydzielić anilinę albo zapomocą wyklócania z eterem, albo destylując z parą wodną (por. Anilina).

Nitrobenzen i nitrotoluen dają ze sproszkowanym wodorotlenkiem potasowym brunatne zabarwienie, z takimże wodorotlenkiem sodowym na zimno tylko nitrotoluen barwi się na żółto. Pozwala to na wykrycie nitrotoluen w nitrobenzenie; próbkę należy rozpuścić w gazolinie.

Wykrywanie nitrobenzenu w obecności aldehydu benzoowego.

1) Utlenić próbkę nadmanganianem w obecności kwasu siarkowego, zapach nitrobenzenu pozostaje, a zapach aldehydu benzoowego znika.

2) Do próbki dać kroplę badanego aldehydu benzoowego, napełnić ją do połowy wodą, dodać około 0,2 g kwaśnego siarczynu sodowego i skłócić. Zapach aldehydu znika, a zapach nitrobenzenu pozostaje nawet po dodaniu większej ilości kwaśnego siarczynu. (P. Hasse).

Wykrywanie nitrobenzenu w obecności węglowodorów.

Do 10 cm³ badanej próbki w dużej probówce dodać 10 cm³ odwodnionego alkoholu, 5 cm³ stężonego HCl, kilka kawałeczków cyny i miedziowanego cynku. Po dobrym skłóceniu, pogrążyć do wrzącej łąni wodnej na 30 minut i oddzielić klarowną kwaśną warstwę. Następnie dodać do niej szczyptę chloranu potasowego i 0,5 cm³ stężonego kwasu azotowego i pozostawić bez skłócania. W obecności nitrobenzenu w próbce powstają smugi i warstewki czerwone i niebieskie.

W obecności olejów żywicznych zabarwienie będzie brunatnoczerwone, a wobec dużych ilości fenolów jasnoczerwone.

Dwunitrobenzeny $C_6H_4(NO_2)_2$.

o-Dwunitrobenzen trudno rozpuszcza się w wodzie, nawet w gorącej. Rozpuszcza się w 50 cz. spirytusu lub 15 cz. benzenu.

m-Dwunitrobenzen rozpuszcza się w 15 cz. spirytusu lub 2,5 cz. benzenu.

1) Roztwór, zawierający kilka mg produktu w $1,5\text{ cm}^3$ odwodnionego alkoholu, zadać $2 \div 3$ kroplami 33%-go NaOH i po całkowitem rozpuszczeniu dodać podwójną objętość 1%-go roztworu lewulozy. Po upływie $1 \div 2$ minut ciecz barwi się na kolor silnie fioletowy, następnie nabiera koloru brunatnego.

Reakcja ta występuje również i z o-dwunitrobenzenem. (Chavassieu i Morel).

2) 2 cm^3 acetonu zadać nieznacznią ilością (nawet do 2γ) m-dwunitrobenzeny i rozpuścić w 0,1 n-lugu potasowym, występuje fioletowe zabarwienie. (Janowski).

p-Dwunitrobenzen rozpuszcza się w 250 cz. spirytusu i w 40 cz. benzenu. Z naftalenem w roztworze spirytusowym tworzy trudno rozpuszczalny związek addytywny, co pozwala oddzielić go od m-dwunitrobenzeny. Z acetonem i KOH reakcja nie zachodzi.

α -Nitronaftalen $C_{10}H_7NO_2$.

Po zredukowaniu zapomocą cyny i kwasu solnego dodać dwuchromianu potasowego — powstaje zielone zabarwienie, a po ogrzaniu wydzielają się zielone kłaczk.

Nitrofenole.

Nitrofenole posiadają charakter dość mocnych kwasów, już jednunitrofenole rozkładają węglany, a trójnitrofenole są w wodnych roztworach w znacznym stopniu zjonizowane. Produkty te posiadają zwykle pewne zabarwienie, występujące silniej w roztworach ich soli. Z zasadami, jak np. z alkaloidami, a także i z węglowodorami tworzą nieraz nierozpuszczalne osady.

Reakcje właściwe fenolom zwykle nie występują. Nitrofenole zapomocą środków odtleniających można przeprowadzić w aminofenole.

Jednonitrofenole $OHC_6H_4NO_2$.

o-Nitrofenol. Żółte igły o aromatycznym zapachu; lotny z parą wodną. Ogrzany z pyłkiem cynkowym i wodą tworzy o-aminofenol. Ogrzewając z odczynnikiem Millona otrzymujemy zabarwienie czer-