

Po ogrzaniu szczypty protargolu z kwasem azotowym powstaje żółta ciecz, z której kwas solny strąca chlorek srebrowy; nadmiar amonjaku rozpuszcza osad i barwi ciecz na żółtoczerwono.

### **Argochrom.**

Związek srebra i błękitu metylenowego. Brunatny proszek rozpuszczalny w wodzie z mocno niebieskiem zabarwieniem.

1) Rozcieńczony wodny roztwór tworzy z podsiarczynem brunatnoczarny osad i żółty przesącz.

2) 0,1 g rozpuścić w stężonym kwasie siarkowym, otrzymany zielony roztwór wlać do wody — powstaje zabarwienie niebieskie.

### **Kollargol (srebro koloidalne).**

Zielone lub niebieskoczarne, błyszczące blaszki. Roztwór wodny 1:50 ma wygląd mętny, w dużym rozcieńczeniu klarowny, jednak w świetle padającym mętnawy. Przy spalaniu zapach spalanych włosów.

Chlorek sodowy nie strąca osadu, po dodaniu roztworu kollargolu do nasyconego roztworu NaCl wytrąca się osad, rozpuszczalny po rozcieńczeniu wodą.

## **ALKALOIDY.**

Alkaloidy są to azotowe zasady pochodzenia roślinnego o budowie przeważnie skomplikowanej. Wspólną właściwością analityczną jest zdolność ich do tworzenia osadów pod wpływem szeregu odczynników, stosowanych do wykrywania alkaloidów. Z pośród alkaloidów nieliczne tylko występują w postaci ciekłej, posiadają zapach i destylują bez rozkładu, większość stanowią substancje stałe krystaliczne.

W wodzie naogół rozpuszczają się źle, w spirytusie, chloroformie, eterze i i. rozpuszczalnikach organicznych — łatwo.

Alkaloidy są to przeważnie słabe zasady, silne są tylko niektóre z nich. Wszystkie one tworzą sole z kwasami. Ług, a często i amonjak rugują wolne zasady. Sole alkaloidów naogół łatwo rozpuszczają się w wodzie i w spirytusie, natomiast przeważnie trudno w rozpuszczalnikach organicznych nie mieszających się z wodą.

Obecność alkaloidów wykrywamy zapomocą t. zw. ogólnych odczynników na alkaloidy, z którymi tworzą one trudno rozpuszczalne osady, aczkolwiek niema odczynnika, któryby strącał bez wyjątku wszystkie alkaloidy. Gdy jednak nie powstanie osad z kilkoma odczynnikami, to obecność alkaloidu jest wykluczona. Dodatkowo wyniki wymagają potwierdzenia zapomocą szeregu innych reakcyj, gdyż poszczególne odczynniki dają również osady z licznymi innymi substancjami. Do odczynników tych należą: roztwór jodu w jodku potasowym — od-

czynnik Wagnera: roztwór 1,27 g J i 2,0 g KJ w 2 cm<sup>3</sup> wody rozcieńczyć do 100 cm<sup>3</sup> wody; roztwór jodku rtęciowopotasowego — odczynnik Mayera: 1,355 g HgCl<sub>2</sub> + 4,98 KJ w 100 cm<sup>3</sup> wody; lub roztwór jodku bizmutowopotasowego — odczynnik Dragendorffa i Krauta: 8,0 g zasadowego azotanu bizmutowego w 20,0 g HNO<sub>3</sub> o c. wł. 1,18 wlać do stężonego wodnego roztworu 27,2 g KJ, po oziębieniu cieczy wykrystalizowuje azotan potasowy, który należy odsączyć i przesączyć rozcieńczyć wodą do 100 cm<sup>3</sup>. Następnie do strącania alkaloidów stosuje się roztwory: kwasu chloroplatynowego lub chlorozłotowego, żelazo- i żelazocyjanków, kwasu fosforomolibdenowego (roztwór fosforomolibdenianu sodowego w wodzie, zakwaszonej kwasem azotowym), kwasu fosforowolframowego (roztwór fosforowolframianu sodowego w wodzie zakwaszonej kwasem azotowym), kwasu krzemowolframowego (5%-wy roztwór), kwasu nadchlorowego, sublimatu i i., oraz związki organiczne, jak: kwas pikrynowy (roztwór nasycony), tanina i i.

Strącanie osadów: rozpuścić nieco badanej substancji w niewielkiej ilości 1%-go kwasu solnego lub octowego. Kroplę tego roztworu na szkiełku zegarkowym lub przedmiotowym postawić na czarnym papierze. Tuż obok tej kropli dać kroplę jednego z wymienionych odczynników i przecikiem połączyć je. Na granicy zetknięcia powstaje osad lub zmętnienie.

Drugi rodzaj reakcyj na alkaloidy polega na powstawaniu zabarwionych cieczy: a) ze środkami odwadniającymi jak stężony kwas siarkowy, b) ze związkami utleniającymi jak kwas azotowy, chlorowce i i., c) ze związkami jednocześnie odwadniającymi i utleniającymi, jak: odczynnik Erdmanna: 10 kropeł kwasu azotowego o c. wł. 1,25 rozcieńczyć 20 cm<sup>3</sup> wody i 20 kropeł tak rozcieńczonego roztworu dodać do 40 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego; odczynnik Mandelina: 0,1 g subtelnie sproszkowanego wanadzanu amonowego w 20 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego; odczynnik Rosenthalera i Türka: 0,1 g arsenianu potasowego w 10 g stężonego kwasu siarkowego; odczynnik Fröhdego: świeżo przyrządzony roztwór 0,1 g molibdenianu sodowego w 10 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego. d) Z odczynnikami, zawierającymi aldehydy w obecności obezwadniających substancji jak kwas siarkowy z formaliną (odczynnik Marquisa: 2÷3 krople formaliny i 2÷3 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego) i i.

Wykonanie barwnych reakcyj z powyższymi odczynnikami polega na tem, że do odrobiny badanej substancji (przeważnie pozostałości po całkowitem odparowaniu paru kropeł roztworu eterowego, chloroformowego i i.) w parownicze lub na płytce porcelanowej z małymi wgłębieniami dodajemy kroplę odczynnika i mieszamy przecikiem szklanym.

Wynik tych reakcyj zależy nie tylko od ilości alkaloidu, odpowiedniego stężenia kwasu siarkowego w odczynniku, lecz również może w większej mierze od obecnych zanieczyszczeń organicznych, które

mogą zmienić zupełnie powstające zabarwienie. Dlatego należy dążyć do otrzymania alkaloidu w stanie możliwie czystym.

Poza tem stosuje się reakcje mikrochemiczne, badania krystalograficzne oraz reakcje biologiczne.

#### **Wykrywanie alkaloidów w obecności innych substancyj.**

Wylugować badaną substancję na gorąco spirytusem zakwaszonym kwasem winowym (cieczce należy uprzednio odparować po zakwaszeniu kwasem winowym). Roztwór ostudzić i odsączyć, pozostałość lugować jeszcze raz lub więcej. Połączone spirytusowe przesącze odparować na łaźni wodnej w możliwie niskiej temperaturze do konsystencji syropu, pozostałość rozpuścić w wodzie i przesączyć. Celem oczyszczenia alkaloidów należy wodny roztwór odparować w temperaturze około  $60 \div 70^\circ$  i pozostałość rozpuścić w spirytusie. Po przesączeniu (w razie potrzeby) odparować roztwór ponownie, pozostałość rozpuścić w wodzie i w razie potrzeby przesączyć. Czynności te naogół należy powtarzać tyle razy, aż spirytus przestanie strącać osady; sączki należy uprzednio zwilżać i przemywać starannie tą samą cieczą dla uniknięcia strat. Otrzymany ostatecznie kwaśny wodny roztwór albo wyklóca się kilkakrotnie z odpowiedniami rozpuszczalnikami, albo ekstrahuje w odpowiednich przyrządach ekstrakcyjnych.

Najdogodniejszym rozpuszczalnikiem alkaloidów jest chloroform; wyciąg chloroformowy suszy się zapomocą niewielkiej ilości bezwodnego siarczanu sodowego. Z klarownego roztworu odpędza się większą część chloroformu, a pozostałość bierze się po kropli i odparowuje na szeregu szkiełek, pokrywek do tygli, płytce porcelanowej i i.

W celu wydzielenia pewnych grup alkaloidów wyklóca się początkowo kwaśny wodny roztwór z chloroformem; do roztworu przechodzą:

1) Kolchicina, (kafaina) oraz częściowo mogą tam się znaleźć: narkotyna, weratryna, kodeina, digitalina, (teobromina).

2) Otrzymany wyżej roztwór chloroformowy oddziela się, pozostałość alkalizuje ługiem i wyklóca ze świeżą porcją chloroformu; do chloroformu przechodzą wszystkie alkaloidy za wyjątkiem przytoczonych w p. 3) i 4).

3) Po zlanii drugiego wyciągu chloroformowego pozostałość słabo zakwasić rozcieńczonym kwasem, zalkalizować amonjakiem i ponownie wyklócić z chloroformem. Do chloroformu przejdą: morfina, apomorfina, pilokarpina i narceina.

4) Po tych wyklóceniach w roztworze wodnym mogą pozostać: berberyna, kuraryna, solanina. Nasycić go dwutlenkiem węgla, zmieszać z piaskiem i odparować w niskiej temperaturze do suchości. Osad lugować rozcierając z odwodnionym alkoholem, roztwór przesączyć i odparować na łaźni. Pozostałość rozpuścić w wodzie, przesączyć, odparować ponownie do suchości, rozpuścić w alkoholu i powtarzać te czynności aż do oczyszczenia przesącza.

	Kwas siarkowy stężony, czysty I	Odczynnik Fröhdego II	Odczynnik Erdmanna III	Odczynnik Mandelina IV	Odczynnik Marquisa V	Kwas octo- wy + PbO <sub>2</sub> VI	Kwas azoto- wy c. w. 1,4 VII	Reakcje Vitaliego VIII
Akonityna	żółtawe, po ogrza- niu brunatne (fio- letowe)	żółtawe, następnie brunatnożółte	żółtawe, na- stępnie bru- natnożółte	brunatnawe	bez barwy	brunatne	bez barwy	a) żółte b) żółte c) brunatnożółte
Apomorfina	bez barwy	zielone z odcie- niem fioletowym, po ogrzaniu fiole- towe	krwawo- czerwone	czerwone	fioletowe, rdzawo- czerwone, czarnonie- bieskie		krwawo- czerwone	
Atropina	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	żółtawe	bez barwy	bez barwy	a) bez barwy b) żółte c) przemijające niebieskofio- letowe
Berberyna	oliwkowozielone	zielenkawobru- natne, następnie fioletowe	mahonio- wobrunat- ne	brudno- zielone, na- stępnie nie- bieskie, czerwono- fioletowe i brunatne	oliwkowo- zielone	czerwono- brunatne, po ogrzaniu czarnobru- natne	czerwono- brunatne	a) czerwono- brunatne b) krwawoczer- wone c) brunatno- czarne
Brucyna	bez barwy, słabo różowy od- cień	czerwone, po ogrzaniu żółte	pomarań- czowoczer- wone, po ogrzaniu żółte	pomarań- czowoczer- wone, na- stępnie żółte	bez barwy	różowe, po ogrzaniu brunatne	krwawo- czerwone, po ogrzaniu ciemnożółte	a) krwawoczer- wone b) pomarańczo- we c) czerwono- brunatne
Chinina	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	purpurowe	bez barwy	żółte
Cynchonina	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	purpurowe	bez barwy	a) bez barwy b) słabo żółtawe c) bez barwy

	Kwas siarkowy stężony, czysty I	Odczynnik Fröhdego II	Odczynnik Erdmanna III	Odczynnik Mandelina IV	Odczynnik Marquisa V	Kwas octo- wy + PbO <sub>2</sub> VI	Kwas azoto- wy c. wł. 1,4 VII	Reakcje Vitaliego VIII
Dionina	brudnożółte	zielone	brudnożółte, następnie zielone i niebieskie	czerwone	czerwono-fioletowe, po ogrzaniu czarne, z wodą brunatne	zielenobrunatne	oranżowe	ciemnobrunatne
Emetyna	żółtawozielone	czekoladowo-brunatne	zielenkawo-żółte	brunatne	żółtawozielone	brunatne	żółtooranżowe	a) brunatne b) żółtobrunatne c) brunatne
Eukaina A	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	a) żółtawe b), c) bez barwy
Eukaina B	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	brudnofioletowe	bez barwy	a) czerwone b) bez barwy c) bez barwy
Heroina	niebieskawe	purpurowe	brudnożółte, następnie zielone i niebieskie	fioletowe	purpurowe, po ogrzaniu ciemnobrunatne	brunatne	żółtawe	czerwonobrunatne
Kafeina	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	czerwone	bez barwy	a) prawie bez barwy b), c) żółte
Kokaina	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	a) żółte b) bez barwy c) zielone
Kodeina	bez barwy, po ogrzaniu niebieskofioletowe	zielone, następnie niebieskie	żółtobrunatne, następnie brudnozielone	zielone, następnie niebieskie	fioletowo-czerwone, po ogrzaniu ciemnobrunatne	ciemno-żółte	żółtoczerwone	a) zielonożółte b) brunatnożółte c) czerwono-brunatne

	Kwas siarkowy stężony, czysty I	Odczynnik Fröhdego II	Odczynnik Erdmanna III	Odczynnik Mandelina IV	Odczynnik Marquisa V	Kwas octowy + PbO <sub>2</sub> VI	Kwas azotowy c. wł. 1,4 VII	Reakcje Vitaliego VIII
Kolchicina	żółte	żółte	żółte	niebiesko- zielone, na- stępnie brunatne			fioletowe, prędko bru- natniejące	
Koniina	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy (kryształy)	bez barwy	a) słabe zielon- kawożółte b) prawie bez barwy c) żółtobrunatne (zp. koniiny)
Morfina	słabo niebieskawe i czerwone, po ogrzaniu czerwono- fioletowe	fioletowoczerwo- ne, następnie zielonkawobru- natne i żółte	żółte	czerwono- fioletowe, stopniowo niebiesko- fioletowe	ciemno- czerwone, po ogrzaniu ciemno- brunatne	krwawo- czerwone	oranżowe, następnie żółte	a) pomarańczowe b) żółte c) szarobrunatne
Narceina	brunatne	czerwonobrunatne	zielonobrunatne	fioletowe, następnie pomarańczowe	czerwonobrunatne, następnie brunatne	zielonobrunatne	żółte, następnie brunatne, po ogrzaniu ciemne oranżowe	a) zielonkawo- żółte b) żółte c) brunatne
Narkotyna	żółtawe, następnie oranżowe	niebieskozielone, następnie zielone, po ogrzaniu czerwono- brunatne	oranżowe	czerwone	fioletowe, następnie brudny odcień	zielone	oranżowe, następnie bez barwy	a) czerwono- brunatne b) brunatne c) czerwono- brunatne
Nikotyna	słabo żółtawe	słabo żółtawe	słabo żółtawe	bez barwy	żółte	żółte	słabo różowe	a) żółte, następnie oranżowe b) oranżowe c) czerwono- brunatne

	Kwas siarkowy stężony, czysty I	Odczynnik Fröhdego II	Odczynnik Erdmanna III	Odczynnik Mandelina IV	Odczynnik Marquisa V	Kwas octowy + PbO <sub>2</sub> VI	Kwas azotowy c. w. 1,4 VII	Reakcje Vitaliego VIII
Papaweryna	fioletowoniebieskie	fioletowoniebieskie, następnie żółte	brudnofioletowe, następnie niebieskozielone	niebieskozielone, następnie niebieskie			oranżowe	
Pilokarpina	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	a) zielonkawe b), c) bez barwy
Peronina	żółtawe	fioletowe	żółto-brunatne	żółto-czerwone			oranżowe	brunatne
Solanina	żółtawoczerwone, następnie czerwono-brunatne	brunatne, następnie czerwone i zielone	żółto-brunatne	oranżowe, następnie czerwone i fioletowe	ciemnoczerwone	żółtawe	bez barwy	a) żółte b) cytrynowo-żółte c) brunatne
Strychnina	bez barwy	bez barwy	bez barwy	niebieskofioletowe	bez barwy	żółtawe	żółte	a) żółtoczerwone b) żółto-brunatne c) czerwono-brunatne
Teobromina	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	bez barwy	a) bez barwy b) jasnożółte c) jasnożółte
Tebaina	krwawoczerwone, następnie żółtoczerwone	czerwono-brunatne	czerwono-brunatne	oranżowe			żółte	a) czerwono-żółte b) żółte c) czerwono-brunatne
Weratryna	oranżowe, następnie czerwone, po ogrzaniu purpurowe	żółte, następnie wiśniowe	oranżowe, następnie krwawoczerwone	żółte, następnie czerwono-żółte	ciemno-brunatne	zielonkawe	żółte	a) żółte b) żółte c) żółtoczerwone



Gdy chodzi o stwierdzenie obecności tylko jednego alkaloidu postępowanie powyższe można uprościć.

W przypadkach analizy sądowej na obecność trucizn należy zwrócić się po szczegóły do odpowiedniej literatury.

W niektórych przypadkach, szczególnie gdy nie chodzi o podział na grupy alkaloidów, można je strącić zapomocą przytoczonych uprzednio odczynników, a następnie osady te rozłożyć i otrzymać alkaloid lub jego sól w stanie wolnym. Np. strącony zapomocą jodu w jodku potasowym osad oddzielić od cieczy i potraktować go kwasem siarkowym, ciecz odparować, w razie potrzeby przesączyć i po odpowiednim zalkalizowaniu wyklócić z chloroformem. Osad z jodkiem bizmutowopotasowym rozkłada się na skutek ogrzania z zawiesiną węglanu barowego. Przesącz zalkalizować i wyklócić z odpowiednim rozpuszczalnikiem. Osady otrzymane z taniną rozkłada się węglanem lub wodorotlenkiem barowym. Tym ostatnim działać można na osady fosforomolibdenianowe. Po takim traktowaniu bar usunąć zapomocą kwasu siarkowego i po zalkalizowaniu wyklócić alkaloid z organicznym rozpuszczalnikiem.

Na przytoczonej tablicy są podane zabarwienia jakie dają alkaloidy z niektórymi odczynnikami w zestawieniu E. Springera.

W ostatniej kolumnie — zabarwienia, powstające podczas reakcji Vitaliego: a) alkaloid zadaje się kroplą dymiącego kwasu azotowego, b) powyższy roztwór odparowuje na łaźni wodnej i c) do otrzymanej pozostałości dodaje się parę kropel bezbarwnego spirytusowego roztworu wodorotlenku potasowego.

### Alkaloidy występujące w sporyszu.

Sporysz (*Secale cornutum*) zawiera wiele alkaloidów jak **ergotynina** ( $C_{35}H_{39}N_5O_5$ ), **ergotoksyna** ( $C_{35}H_{41}N_5O_6$ ), **ergotamina** ( $C_{33}H_{35}N_5O_5$ ) i i., oraz substancji barwiących jak **sklererytryna** i i. Wykrycie tych związków pozwala na stwierdzenie obecności sporyszu.

Reakcje ergotoksyny i ergotyniny (C. C. Keller):

1) Stężony kwas siarkowy daje początkowo zabarwienie jasnożółte, przechodzące stopniowo w fioletowe i następnie w niebieskie (trwałe).

2) Stężony kwas siarkowy, zawierający ślady chlorku żelazowego, daje roztwór pomarańczowy, przechodzący w ciemnoczerwony, a następnie stopniowo od brzegu niebieskawy i zielonawy.

3) Gdy do roztworu w kwasie octowym lodowatym, zawierającym ślady chlorku żelazowego dodać ostrożnie nie mieszając kwasu siarkowego, zawierającego również ślady żelaza, powstaje warstewka graniczna o lazurowoniebieskiej barwie.

4) Do roztworu w kilku  $cm^3$  octanu etylowego dodać, nie mieszając, tyleż stężonego  $H_2SO_4$  — występuje nieokreślone zabarwienie.



Po dodaniu kropli 3%-ej wody utlenionej powstaje na granicy cieczy intensywnie niebieski pierścień. (Wolter).

Celem wykrycia w sporyszu tych alkaloidów ługuje się go, po sproszkowaniu, w ciągu 15 minut eterem i do wyciągu dodaje kilka kropel roztworu 5 cm<sup>3</sup> stężonego HCl w 100 cm<sup>3</sup> eteru. Wydzielają się przytem klaczki, które rozpuszcza się w kwasie octowym i bada w/g punktu 3).

**Wykrywanie sporyszu w produktach mącznych na podstawie charakterystycznych reakcyj sklererytryny:**

1) 10 g lub więcej mąki albo chleba zadać dwukrotną ilością eteru zakwaszonego rozcieńczonym kwasem siarkowym i pozostawić w zamkniętym naczyniu na jedną dobę, skłócając co pewien czas. Eter odsączyć i badać go zapomocą reakcji E. Hoffmanna, a mianowicie: skłócić wyciąg z małą ilością nasyconego roztworu kwaśnego węglanu sodowego. Warstwa wodna barwi się na fioletowo.

2) Ługować mąkę w temperaturze 30÷40° zapomocą 10÷15-krotnej ilości 40%-go spirytusu, do którego dodano kilka kropel amonjaku. Wyciąg odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem i zadać go zasadowym octanem ołowiaowym. Osad odsączyć, uwolnić od nadmiaru wilgoci przez wyciskanie między bibułą i wilgotny jeszcze zadać nasyconym roztworem boraksu, który barwi się przytem na czerwono-fioletowo. (R. Palm).

3) Wyciągi eterowy (1) lub spirytusowy (2) można zbadać w spektroskopie, gdzie wykazują charakterystyczne smugi absorbcyjne zależne od odczynu roztworu.

### **Kolchicina** C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>6</sub>.

1) Roztwór w stężonym kwasie siarkowym jest żółty, a po dodaniu ziarenka saletry staje się stopniowo zielony, niebieski, fioletowy i żółty. Po rozcieńczeniu wodą i zalkalizowaniu ługiem przybiera barwę ceglastoczerwoną. (Hertel).

2) Ogrzewać próbkę alkaloidu pół godziny z 5 kroplami rozcieńzonego kwasu solnego w łaźni wodnej i dodawać kroplami chlorku żelazowego. Występuje zabarwienie zielone; gdy dodano dostateczną ilość odczynnika i zabarwienie już więcej nie ciemnieje należy wyklócić ciecz z chloroformem, który zabarwi się na żółtoczerwono lub czerwono. (Zeisel—Fühner).

3) Wodny roztwór fenolu daje z kolchiciną mleczne zmętnienie, otrzymana zawiesina zbiera się następnie w kropelki. Podobne zmętnienie daje z kolchiciną stężony roztwór α-naftolu.

### **Weratryna.**

Weratryna jest mieszaniną, składającą się głównie z cewadyny C<sub>32</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>9</sub> i weratrydyny.

1) Po ogrzaniu na łaźni z dymiącym kwasem azotowym występuje zabarwienie czerwone. (Trapp).

2) Mieszanina weratryny z 2 ÷ 4-krotną ilością sacharozy po zmieszaniu z paroma kroplami stężonego kwasu siarkowego daje początkowo zabarwienie żółte, następnie zielonkawe i niebieskie. (H. Weppen).

3) Pozostałość po odparowaniu z dymiącym kwasem azotowym rozpuszcza się w bezbarwnym spirytusowym roztworze KOH, zabarwiając go na kolor czerwony. Podczas odpędzania alkoholu występuje zapach podobny do koniiny. (Kondakow).

#### **Arekolina $C_8H_{13}NO_2$ .**

Ciecz lotna z parą wodną ulega łatwo zmydleniu na arekaidynę i alkohol metylowy.

1) Ogrzewać arekolinę z dwutlenkiem ołowiowym i kwasem octowym, ciecz przesączyć i kroplę przesączu dodać do kwasu siarkowego z morfiną, występuje zabarwienie zielonkawe a następnie fioletowe, z kodeiną i kwasem siarkowym — intensywnie niebieskie.

2) Z trójnitrofloroglucyną powstają, widoczne pod mikroskopem, charakterystyczne kryształy w formie sześciątów. (Rosen-thaler i Görner).

#### **Akonityna $C_{34}H_{47}NO_{11}$ .**

Akonityna topnieje w temperaturze  $190^\circ$  (szybko ogrzana w  $195^\circ$ ), przytem ulega łatwo rozkładowi. Posiada smak ostry, piekący (silna trucizna).

1) Z odczynnikami Meckea (0,1 g kwasu selenawego w 20 g stężonego kwasu siarkowego) powstaje po kilku minutach z brzegu kropli słabe, fioletowe zabarwienie, przechodzące po godzinie w trwale ceglastoczerwone. (Tunmann).

2) Akonityna daje reakcję Guerbeta (por. Kwas benzoesowy).

3) Do roztworu alkaloidu w kwasie octowym na szkiełku przedmiotowym dodać kryształik jodku potasowego i pozostawić, by ciecz odparowała. Powstają rombówce kryształki, są one pod mikroskopem bardziej widoczne po rozpuszczeniu jodku potasowego w kropli wody, lub przy skrzyżowanych nikolach.

4) Roztwór wodny (1:50) zadany 1%-ym roztworem nadmanganianu potasowego daje czerwony krystaliczny osad, nie zmieniający się od kropli wody bromowej.

### **Alkaloidy występujące w kłączach gorzknika (Rhizoma hydrastis).**

#### **Hydrastyna $C_{21}H_{21}NO_6$ .**

1) Ze stężonym kwasem siarkowym na zimno zabarwienie nie występuje, po ogrzaniu barwi się na fioletowo. Po dodaniu zaś do zim-

nego roztworu w kwasie siarkowym dwutlenku manganowego powstaje barwa żółtoczerwona, następnie czerwona i znowu żółtoczerwona.

2) Z kwasem siarkowym i perhydrolem — zabarwienie czekoladowe. (E. Schär).

3) Roztwór w rozcieńczonym kwasie siarkowym po dodaniu nadmanganianu daje niebieską fluorescencję. Przeszkadzający reakcji  $MnO_2$  można usunąć przez dodanie kwasu szczawowego.

### Hydrastynina $C_{11}H_{13}NO_9$ .

Roztwory soli hydrastyniny są żółtawe i posiadają niebieską fluorescencję.

1) Amonjakalny roztwór alkaloidu tworzy z azotanem srebrowym biały osad, który po ogrzaniu czernieje wskutek redukcji.

2) Z odczynnikiem Fröhdego — zabarwienie zielone; z kwasem siarkowym, zawierającym kwas arsenowy — czerwone.

3) Dwuchromian potasowy strąca z obojętnych roztworów krystaliczny żółty osad, rozpuszczający się po ogrzaniu, po ostygnięciu strącają się krystaliczne igły o ciemnożółtym zabarwieniu.

4) Odparować do suchości roztwór alkaloidu na szkiełku przedmiotowym, dodać małą kroplę rozcieńczonego kwasu azotowego i ostrożnie (nie doprowadzając do wrzenia) ogrzewać do odparowania cieczy, a następnie zadać kropelką amonjaku i ponownie ostrożnie wysuszyć. Pozostałość rozpuszczona w kropli wody tworzy z nadmanganianem potasowym fioletowe kryształki w postaci rombów.

Z hydrastyną zachodzi podobna reakcja.

### Berberyna $C_{20}H_{17}NO_4$ .

Sole jej posiadają barwę żółtą i barwią wełnę na żółto; w wodzie rozpuszczają się przeważnie trudno.

1) Stężony kwas siarkowy daje roztwór o barwie żółtej, przechodzącej w oliwkowozieloną. Kwas azotowy stężony zachowuje się podobnie, lecz barwa prędzej przechodzi w brunatnoczerwoną.

Po dodaniu do zielonego roztworu w kwasie siarkowym uprzednio wymienionego odczynnika Rosenthalera—Türka, powstaje stopniowo barwa niebieskozielona.

2) Wodny roztwór barwi się od zakwaszonego kwasem solnym roztworu wapna bielącego na czerwono. (Klunge).

3) Ogrzewając wodny roztwór alkaloidu z połową objętości acetonu po silnem zalkalizowaniu ługiem, otrzymuje się po ostygnięciu żółtawe igły połączenia z acetonem.

4) Spirytusowy roztwór berberyny daje z wielosiarczkiem amonowym krystaliczny, brunatnoczarny osad.

### Alkaloidy występujące w makowcu.

Obecność makowca można stwierdzić przez wykrycie morfiny i innych alkaloidów tej grupy, a także kwasu mekonowego lub mekoniny.

**Kwas mekonowy**  $C_7H_4O_7 + 3H_2O$  i **mekonina**  $C_{10}H_{10}O_4$ .

Substancje te wykrywa się w obecności innych związków w następujący sposób: suchą próbkę luguje się spirytusem słabo zakwaszonym kwasem solnym. Po odsączeniu osadu odparowuje się wyciąg do suchości, rozpuszcza w wodzie i sączy. Przesącz wyklóca się ostrożnie (aby uniknąć powstawania emulsji) z benzenem, który rozpuszcza mekoninę. Wodny roztwór oddzielić, gotować z nadmiarem tlenku magnezowego i przesączyć. Przesącz słabo zakwaszyć kwasem solnym i dodać chlorku żelazowego — powstaje krwawoczerwone zabarwienie, które nie znika po ogrzaniu.

Mekonina pozostaje po odpędzeniu benzenu. Rozpuszcza się ona w stężonym kwasie siarkowym i daje roztwór zielonkawego koloru, który stopniowo po upływie 1 ÷ 2 dni przechodzi w czerwony. Roztwór w kwasie siarkowym słabo ogrzany zmienia barwę zieloną na niebieską, fioletową i czerwoną.

**Morfina**  $C_{17}H_{19}NO_3$ .

1) Morfina posiada zdolność redukowania, np. redukuje sole srebra i złota. W roztworze, zawierającym chlorek żelazowy i żelazicyjanek potasowy, powoduje, wskutek redukcji soli żelazowej, powstawanie niebieskiego osadu.

2) Stężony kwas siarkowy daje roztwór bezbarwny. Ogrzać go bądź do wystąpienia białej pary kwasu, bądź w ciągu pół godziny na łaźni, następnie po ostygnięciu dodać do czerwonej cieczy trochę saletry lub  $HNO_3$ , powstaje czerwono-fioletowe, a następnie żółto-czerwone zabarwienie. (Husemann).

3) Odczynnik Marquisa daje czerwone i fioletowe zabarwienie. Odczynnik Fröhdego — ładne fioletowe, przechodzące w niebieskie.

4) Ślady chlorku żelazowego dają w obojętnym roztworze zabarwienie niebieskie.

5) Po dodaniu do roztworu w stężonym kwasie siarkowym zasadowego azotanu bizmutowego powstaje zabarwienie czarnobrunatne, po rozcieńczeniu wodą — czerwone.

6) Ogrzewać z niewielką ilością kwasu solnego i kroplą  $H_2SO_4$  na łaźni wodnej do odpędzenia  $HCl$ , a następnie jeszcze 15 minut. Otrzymany czerwony syrop rozpuścić w małej ilości wody, zobojętnić kwaśnym węglanem sodowym i dodać trochę (unikając nadmiaru)

spirytusowego roztworu jodu. Ciecz barwi się na zielono, po wyklóceniu z eterem ten ostatni otrzymuje czerwone zabarwienie. (Pellagri).

7) 10 cm<sup>3</sup> roztworu morfiny zadać 1 cm<sup>3</sup> 5 ÷ 12%-go nadtlenku wodoru, następnie 1 cm<sup>3</sup> amonjaku i jedną kroplą roztworu siarczuanu miedziowego (1 ÷ 4%). Skłócać mocno przed samem dodaniem i po dodaniu siarczuanu miedziowego — powstaje różowe lub intensywnie czerwone zabarwienie.

Kodeina, tebaina, narkotyna, narceina i papaweryna nie dają tej reakcji. (Denigès).

G. s. 1:33000.

**Wykrywanie morfiny w obecności innych związków** jest ułatwione przez to, że nie przechodzi ona do chloroformu ani z kwaśnego roztworu, ani po silnem zalkalizowaniu ługiem. Dopiero po zadaniu roztworu chlorkiem amonowym lub lepiej zubożeniu kwasem solnym i zalkalizowaniu amonjakiem przechodzi morfina do chloroformu. Ta okoliczność pozwala usunąć wszystkie niemal obce domieszki.

Natomiast utrudnia utożsamienie morfiny to, że pochodne jej dają podobne reakcje. Bardzo czule są reakcje z odczynnikami Marquisa lub Fröhdego, oraz reakcja Pellagri.

**Kodeina** (metylomorfina) C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>.

Reakcje kodeiny są naogół te same co i morfiny. Różnica w zachowaniu się ich polega na tem, że kodeina nie redukuje np. żelaza trójwartościowego (reakcja z FeCl<sub>3</sub> i żelazicyjankiem potasowym) oraz nie daje zabarwienia z chlorkiem żelazowym.

Rodanek potasowy strąca po pewnym czasie z niezbyt rozcieńczonych roztworów kodeiny kryształy (z roztworu chlorowodorku morfiny, nawet 4%-go, osadu nie strąca).

1) Ogrzewać kodeinę z kwasem siarkowym, zawierającym jedną kroplę roztworu chlorku żelazowego w 100 g kwasu, otrzymuje się roztwór niebieski. Po dodaniu kropli kwasu azotowego i po ostygnięciu roztworu pozostaje ciecz o kolorze krwawoczerwonym.

2) Słabo podgrzać roztwór kodeiny w kwasie siarkowym, do którego dodano trochę roztworu sacharozy — występuje zabarwienie purpurowe. (Schneider).

**Apomorfina** C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>.

1) Bezbarwny roztwór w stężonym kwasie siarkowym, po dodaniu kropli stężonego kwasu azotowego barwi się na fioletowo, a następnie żółtoczerwono. (Husemann).

2) Kropla chlorku żelazowego (1:100) zabarwia na niebiesko roztwór chlorowodorku apomorfiny, nawet w rozcieńczeniu 1:10000.

3) Do obojętnego lub zadanego kwaśnym węglanem sodo-

wym roztworu alkaloidu, dodać trochę roztworu jodu w spirytusie. Ciecz barwi się na kolor szmaragdowozielony, po wyklóceniu z eterem ten ostatni przybiera kolor czerwony. (Pellagri).

4) Do 5 cm<sup>3</sup> roztworu alkaloidu dodać 5 cm<sup>3</sup> nasyconego sublimatu i następnie 5 kropel 10%-go octanu sodowego i gotować kilka minut. Po ostygnięciu wyklócić z 1 ÷ 2 cm<sup>3</sup> alkoholu amyłowego, zabarwia się on na niebiesko. G. s. 1:1000000.

Reakcja ta występuje z octanem rtęciowym na zimno. (Grimbert i Leclère).

5) 1 cm<sup>3</sup> około 1%-go roztworu chlorowodorku apomorfiny zadać 4 kroplami 0,3%-go dwuchromianu potasowego i skłócać w ciągu jednej minuty. Następnie wyklócić z octanem etylowym, który zabarwia się na fioletowo. Do oddzielonej zabarwionej warstwy octanu etylowego dodać 5 kropel mocno zakwaszonego 1%-go roztworu chlorku cynawego, kolor fioletowy przechodzi w zielony, a po wyklóceniu z dwuchromianem powraca barwa fioletowa. (Wangerin).

6) Kwaśny węglan sodowy strąca osad, który na powietrzu barwi się prędko na zielono. Po wyklóceniu cieczy i osadu z eterem ten ostatni barwi się na czerwono-fioletowo.

**Dionina** (chlorowodorek etylomorfiny)  $C_{19}H_{23}NO_3HCl + 2H_2O$ .

1) Roztwór 0,1 g dioniny w 1 cm<sup>3</sup> wody po dodaniu 1 ÷ 2 kropel amonjaku (c. wł. 0,910) tworzy biały osad, który nie rozpuszcza się po dodaniu dalszych 10 ÷ 15 kropel amonjaku (kodeina w tych warunkach rozpuszcza się).

2) Do 2 cm<sup>3</sup> 1%-go roztworu dioniny dodać 10 kropel jodu w jodku potasowym. Powstaje osad, który po skłócaniu staje się kłaczkowaty, brunatnoczerwonego koloru i częściowo wypływa na powierzchnię. Osad otrzymany z kodeiny jest ciemniejszy i osiada na dnie. (Rodionow).

**Heroína** (dwuacetylmorfina)  $C_{21}H_{23}NO_5$ .

Daje prawie wszystkie reakcje morfiny oprócz tych, które związane są ze zdolnością redukcyjną i reakcji z chlorkiem żelazowym.

1) Ślady heroiny rozpuszczone w kropli kwasu azotowego (c. wł. 1,4) dają zabarwienie żółte, po pewnym czasie lub po słabym ogrzaniu występuje zabarwienie zielononiebieskie. (Zernik).

**Narkotyna**  $C_{22}H_{23}NO_7$ .

1) Stężony kwas siarkowy daje początkowo zielonożółty, następnie żółtoczerwony i czerwony kolor. Ogrzewając roztwór nad małym płomyczkiem, występuje barwa pomarańczowa, potem czerwona, od brzegów powstają smugi fioletowe, a gdy kwas siarkowy zacznie parować — ciecz staje się brudnofioletowa. Ładniej wychodzi ta re-



akcja przy użyciu początkowo rozcieńczonego kwasu siarkowego. (Dragendorff).

2) Po zmieszaniu narkotyiny z niewielką ilością stężonego kwasu siarkowego i ogrzaniu na łaźni z kroplą wodnego roztworu furfurołu powstaje stopniowo ciemnoniebieskie zabarwienie, które po pewnym czasie przechodzi w zielone. (Wangerin).

**Narceina**  $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$ .

1) Narceina (stała) pod działaniem jodu lub pary jodu niebieszczeje (morfina przeszkadza reakcji).

2) Zadać narceinę wodą chlorową a następnie amonjakiem — powstaje zabarwienie pomarańczowe lub ciemnoczerwone. (Vogel).

3) Alkaloid ogrzewany z rozcieńczonym kwasem siarkowym powoduje stopniowe barwienie się cieczy na kolor fioletowy, który następnie przechodzi w wiśniowy. (Plugge).

**Tebaina**  $C_{19}H_{21}NO_3$ .

1) Po dodaniu wody chlorowej a następnie amonjaku występuje mocno czerwono-brunatne zabarwienie.

2) Strącone ługiem kryształy posiadają charakterystyczną formę kwadratowych tabliczek, prostokątów lub pryzmatów. (Behrens).

**Papaweryna**  $C_{20}H_{21}NO_4$ .

1) Ogrzewać próbkę z mieszaniną równych objętości spirytusu i kwasu siarkowego, a następnie dodać kroplę rozcieńczonego chlorku żelazowego. Powstaje słabe, zielonożółte zabarwienie, które następnie szybko przechodzi w żółte.

2) Odczynnik Marquisa daje stopniowo jasnoróżowe zabarwienie, przechodzące w brunatne.

**Pantopon.**

Mieszanina alkaloidów, występujących w makowcu, w której można stwierdzić obecność przytoczonych wyżej alkaloidów i kwasu mekonowego.

Roztwór wodny daje z octanem sodowym kłaczkowaty osad.

**d-Koniina**  $C_8H_{17}N$ .

Ciecz bezbarwna, brunatniejąca łatwo na powietrzu, o charakterystycznym nieprzyjemnym zapachu, lotna z parą wodną.

1) Pozostawić kroplę koniiny zadaną kroplą kwasu solnego do odparowania w eksykatorze, powstają kryształy w postaci połączonych w gromadki igieł lub słupków.

2) Do spirytusowego roztworu dodać kilka kropel siarczku



węgla i po pewnym czasie parę kropel siarczanu miedziowego (1:200). Zależnie od stężenia powstaje żółte lub czerwono-brunatne zabarwienie lub osad. Gdy zamiast siarczanu miedziowego weźmiemy 1%-owy roztwór chlorku żelazowego powstanie ciemnobrunatne zabarwienie, przechodzące po wyklóceniu do warstwy eteru. (Melzer).

3) Z nitroprussydkiem sodowym występuje stopniowo zabarwienie czerwone, dodatek aldehydu octowego zmienia barwę na fioletową lub niebieską. Krótkie ogrzanie na łaźni przyspiesza występowanie zabarwienia, jednak znika ono podczas dłuższego ogrzewania. (Gabutti).

4) Konina w obecności rozcieńczonego kwasu solnego barwi drewno.

5) Roztwór benzenowy alkaloidu daje z czterochlorochinonem barwę zieloną, poczem strącają się kryształy w postaci ostrych zielonych rombów. (Behrens).

#### **Pilokarpina** $C_{11}H_{16}N_2O_2$ .

1) Do ziarenka dwuchromianu potasowego w probówce dodać 1÷2 cm<sup>3</sup> chloroformu i trochę alkaloidu w stanie stałym lub w roztworze, poczem skłócać w ciągu kilku minut z 1 cm<sup>3</sup> 3%-ej wody utlenionej. Do chloroformu przejdzie niebieski dość trwały barwnik, wodna zaś warstwa początkowo ciemna stopniowo traci zabarwienie.

N. i. 0,5 mg. (Helch).

Apomorfina z dwuchromianem (bez H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) zabarwia chloroform na fioletowo, strychnina powoduje przemijające zabarwienie niebieskawe, antypiryna zaś daje tę reakcję po zakwaszeniu.

#### **Kokaina** $C_{17}H_{21}NO_4$ .

Kokaina daje po próbie na smak charakterystyczne znieczulenie końca języka.

1) Podczas ogrzewania kokainy ze stężonym kwasem siarkowym wydzielają się drażniące pary kwasu benzoowego. Ścianki probówki pokrywają się kryształkami kwasu benzoowego. Utożsamić go można, dodając nieco spirytusu — występuje zapach benzoetanu etylowego.

2) Zwilżona rozcieńczonym spirytusem mieszanina chlorowodoru kokainy i kalomelu czernieje (prędzej po ogrzaniu). Niektóre inne alkaloidy dają również tę reakcję. (E. Schell).

3) Po odparowaniu z wodą bromową pozostaje czerwony osad, nie zmieniający barwy od kwasu siarkowego. (Prölss).

4) Nadmanganian potasowy (1 kropla 1%-go roztworu) strąca charakterystyczne kryształy (badać pod mikroskopem lub lupą).

5) Przyrządzić odczynnik, składający się z równych części roztworów: a) 1 g octanu miedziowego i 1 g octanu ołowianego

w 20 cm<sup>3</sup> wody i b) 25%-go roztworu azotynu sodowego. Tworzy on z chlorowodorkiem kokainy pryzmaty, których barwa jest jasno- lub ciemnozielona, zależnie od grubości kryształu.

Nowokaina, eukaina i stowaina dają tylko bezkształtne osady.

#### **Tropakokaina** C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>.

Daje reakcje takie, jak kokaina.

1) Ogrzewać ze stężonym kwasem siarkowym do wydzielania pary kwasu, następnie dodać odrobinę jodanu potasowego — występują zielone smugi, kokaina daje zielone, miejscami niebieskie i fioletowe zabarwienie.

2) Ogrzewać próbkę z bezwodnym kwasem octowym i dwutlenkiem ołowowym, przesącz daje następnie z morfiną i kwasem siarkowym niebieski pierścień.

**Środki zastępujące kokainę.** Eukaina A — C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>. Eukaina B — C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>·HCl.

Związek A topnieje w temperaturze 104°; związek B — w 268°. Wolna zasada, wydzielona ze związku B, rozkłada się w temp. 91°.

1) Kroplę 1%-go roztworu substancji zadać 10%-ym jodkiem potasowym: eukaina A daje kryształy o jedwabistym połysku; eukaina B nie tworzy osadu.

2) Z 5%-ym roztworem sublimatu: A daje osad; B — nie daje.

3) Z amonjakiem: A tworzy osad trudno rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika; B — osad łatwo rozpuszczalny w nadmiarze.

4) Stężony roztwór dwuchromianu potasowego daje z 0,5%-ym roztworem związku: A — cytrynowożółty krystaliczny osad, bardziej obfity po dodaniu kwasu solnego; B — osad powstaje dopiero po dodaniu kwasu solnego.

5) Z chlorkiem platynowym: A daje cienkie igły; B — blaszki, kostki i rozetki.

6) Z wodą chlorową: A daje zmętnienie; B — obfite zmętnienie.

#### **Stowaina** C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>·HCl.

1) 0,05 g stowainy odparować ostrożnie na łaźni wodnej z 1 cm<sup>3</sup> mieszaniny równych objętości kwasu solnego i azotowego — pozostaje bezbarwny syrop o ostrym zapachu. Po dodaniu 1 cm<sup>3</sup> spirytusowego ługu występuje podczas ostrożnego ogrzewania zapach estrów owocowych. (Zernik).

2) Po ogrzaniu z kwasem siarkowym można wykryć kwas benzoesowy jak w kokainie.

3) Mieszanina stowainy i kalomelu zwilżona rozcieńczonym spirytusem stopniowo czernieje.

4) 0,05 g stowainy ogrzać do wrzenia z 2,5 g lodowatego kwasu

octowego i 0,5 g dwutlenku ołowowego. Po przesączeniu cieczy, nalać ją na roztwór 1 kropli fenolu w 5 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego — na granicy zetknięcia się występuje warstewka pomarańczowego koloru.

**Alipina**  $C_{16}H_{26}N_2O_2 \cdot HCl$ .

1) Reakcje z kalomelem i na kwas benzoesowy daje tak samo jak i stowaina.

2) Z chlorkiem żelazowym powstaje ciemnobrunatna ciecz, a po ogrzaniu strąca się wodorotlenek żelazowy.

3) Nadmanganian strąca fioletowy krystaliczny osad, który rozkłada się wkrótce, wydzielając  $MnO_2$ .

4) Dwuchromian strąca żółty krystaliczny osad rozpuszczalny w kwasie solnym (odróżnienie od kokainy i stowainy).

**Anestezyna**  $C_9H_{11}NO_2$ .

1) Roztwór anestezyny w lodowatym kwasie octowym daje z dwutlenkiem ołowowym czerwone zabarwienie.

2) Roztwór anestezyny w stężonym kwasie siarkowym daje z kwasem azotowym żółtozielone zabarwienie, po rozcieńczeniu wodą i zalkalizowaniu zabarwienie przechodzi w czerwone.

**Nowokaina**  $C_{18}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl$ .

1) Do oziębionego roztworu 0,1 g nowokainy w 5 cm<sup>3</sup> wody, zakwaszonej kwasem siarkowym, dodać kilka kropel roztworu azotynu sodowego. Po dodaniu ługu powstaje żółtawy lub brunatnawy osad w postaci oleistych kropel. Dodać następnie alkalicznego roztworu  $\beta$ -naftolu — utworzy się czerwony osad (nawet i bez dodania  $\beta$ -naftolu ciecz zabarwia się stopniowo na czerwono).

2) Z dwutlenkiem ołowowym w kwasie octowym otrzymuje się na zimno powoli brunatne, a na gorąco brunatnoczerwone zabarwienie.

**Odróżnianie nowokainy od kokainy:**

1) Kokaina nie daje reakcji dwuazonowania i sprzęgania z  $\beta$ -naftolem.

2) Azotyn miedziowołowawy daje osad krystaliczny tylko z kokainą.

3) 0,5%-wy roztwór nowokainy nie daje osadu z nadmanganianem.

4) Ogrzewać kokainę z rozcieńczonym kwasem siarkowym i nadmanganianem potasowym. Gdy nastąpi utlenienie, usunąć nadmiar odczynnika kwasem szczawiowym i przesączony roztwór nalać na kwas siarkowy, zawierający morfinę — fioletowe zabarwienie wskazuje na obecność kokainy. Roztwór nowokainy po zadaniu kwasem

szczawiowym nie odbarwia się całkowicie i nie daje reakcji z morfiną i kwasem siarkowym.

5) W świetle lampy kwarcowej nowokaina wykazuje niebiesko-fioletową fluorescencję.

### **Sparteina** $C_{15}H_{26}N_2$ .

Występuje w różnych gatunkach żarnowca jako olej lotny z parą wodną.

1) 0,01 g siarczanu sparteiny zwilżyć na bibule kroplą żółtego siarczku amonowego. Po wyschnięciu w temperaturze pokojowej pozostaje ciemnobrunatna plama. (Soldaini—Jorissen).

2) Rozpuścić sól sparteiny w możliwie małej ilości wody, dodać ługu w nieznacznym nadmiarze i skłócić z niewielką ilością eteru. Warstwę eterową zlać ostrożnie do suchej probówki. Rozpuścić następnie w tym roztworze, zawierającym wolny alkaloid,  $0,01 \div 0,02$  g siarki, skłócając w ciągu minuty, następnie przepuszczać siarkowódór w ciągu krótkiego czasu. Powstaje obfity, czerwony osad, znikający po dodaniu wody.

N. i. 0,01 g siarczanu sparteiny.

Koniina daje w tych warunkach pomarańczowy, atropina — żółty osad. (Jorissen).

3) Wolny alkaloid zadać niewielką ilością wody bromowej. Powstaje żółty osad, który rozpuszcza się po ogrzaniu. Roztwór z osadem ogrzewać i w chwili gdy zniknie zabarwienie wody bromowej, postawić parowniczkę nad stężonym amonjakiem — powstaje różowe zabarwienie. (Grant).

4) Z żelazocyjankiem potasowym i kwasem solnym powstają podczas ogrzewania charakterystyczne kryształy w postaci rombów lub krzyżów.

### **Fizostygmina** $C_{16}H_{21}N_3O_2$ .

Ulega łatwo rozkładowi po dodaniu ługu; kwasy również powodują rozkład, lecz nie tak łatwo jak ług. W przypadkach gdy jest możliwa jej obecność alkalizuje się roztwór kwaśnym węglanem sodowym i wyklóca z chloroformem.

1) Stężony kwas siarkowy daje zabarwienie żółte, przechodzące następnie w zielone.

2) Żółty roztwór w kwasie azotowym po odparowaniu daje pozostałość czerwonawą, która po ogrzaniu w ciągu dłuższego czasu staje się zieloną i daje zabarwiony na zielono roztwór wodny. (Formánek).

3) Po odparowaniu z amonjakiem na łaźni wodnej pozostaje zielonkawy lub niebieski osad, który rozpuszczony w spirytusie daje roztwór zabarwiony na niebiesko (smugi absorbcyjne w czerwieni).

Zakwaszenie powoduje zmianę barwy na czerwoną i wystąpienie fluorescencji (smuga absorbcyjna w żółtem).

4) Kroplę roztworu fizostygminy zmieszać z kroplą 5%-go ługu potasowego na płytce porcelanowej. W miejscu zetknięcia powstaje czerwone zabarwienie, którego intensywność występuje najmocniej po kilku minutach.

N. i. 1  $\gamma$  fizostygminy.

Po wyschnięciu otrzymuje się pomarańczową pozostałość, dającą czerwony wodny roztwór. (W. Eber).

### **Strychnina** $C_{21}H_{22}N_2O_2$ .

1) Do bezbarwnego roztworu w kwasie siarkowym dodać male ziarenko substancji utleniającej, jak np. dwuchromianu potasowego i i. Powstaje niebieskofioletowe zabarwienie w postaci smugi około dodanego kryształu dwuchromianu, szczególnie gdy go poruszać przecikiem szklanym. Barwa zmienia się po pewnym czasie.

2) Do roztworu strychniny w rozcieńczonym kwasie solnym dodać ślady kwasu azotowego i ogrzewać — występuje czerwone zabarwienie. Gdy zaś roztwór azotanu strychniny zagotuje się chwilę z niewielką ilością rozcieńczonego kwasu solnego i po ostygnięciu naleje ostrożnie po ściance probówki stężonego kwasu siarkowego, to powstaje czerwony pierścień, a po skłóceniu cała ciecz zabarwia się na czerwono.

3) Roztwór strychniny w 2 ÷ 3 kroplach stężonego kwasu siarkowego po dodaniu 2 ÷ 3 mg węglanu manganowego zmieszać przecikiem szklanym — powstaje zabarwienie niebieskie, następnie fioletowe i różowe. (Guérin).

### **Brucyna** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4 H_2O$ .

Występuje w roślinach najczęściej jednocześnie ze strychniną.

1) Po dodaniu stężonego kwasu azotowego powstaje krwawo-czerwony roztwór, stopniowo przechodzący w żółty (prędzej podczas ogrzewania). Gdy do takiego roztworu dodać chlorku cynowego lub tiosiarczanu występuje przemijająca barwa fioletowa.

Czerwone zabarwienie brucyny występuje również z innemi środkami utleniającemi, jak: z wodą chlorową, kwasem nadchlorowym, kwasem chromowym, stężonym kwasem siarkowym, zawierającym trochę kwasu azotowego i i.

2) Woda bromowa daje przemijające zabarwienie fioletowe, które powstaje ponownie po dodaniu odczynnika, wkońcu pozostanie żółty osad.

### **Odróżnianie brucyny od strychniny w mieszaninie obu alkaloidów.**

1) Strącić wodą chlorową. Po zniknięciu różowego zabarwienia spowodowanego obecnością brucyny, odsączony osad daje z dwuchromianem i kwasem siarkowym reakcję na strychninę.

2) Strącamy strychninę z roztworu w kwasie octowym zapomocą dwuchromianu. Oddzielony osad ze stężonym kwasem siarkowym daje zabarwienie fioletowe.

3) Do roztworu w stężonym kwasie siarkowym dodać odrobinę kwasu azotowego — powstaje czerwone zabarwienie od brucyny.

### **Hioscyjamina** $C_{17}H_{23}NO_3$ .

Jest stereoizomerem atropiny i podczas ogrzania, szczególnie w obecności alkaliów, przechodzi w atropinę.

Temperatura topnienia zasady 108,5°, siarczanu — 206°.

### **Atropina** $C_{17}H_{23}NO_3$ .

Atropina pod działaniem ługu ulega łatwo rozkładowi, lepiej więc alkalizować roztwór kwaśnym węglanem sodowym. Temperatura topnienia 115°.

1) Do roztworu alkaloidu w paru kroplach stężonego kwasu siarkowego dodać kryształik azotanu sodowego — powstaje zabarwienie ciemnożółte do pomarańczowego, które od stężonego spirytusowego roztworu wodorotlenku potasowego przechodzi w fioletowe, a następnie jasnoróżowe. (Arnold).

2) Ogrzewać próbkę z odrobiną stężonego kwasu siarkowego do słabo brunatnego zabarwienia, poczem dodać taką samą objętość wody. Powstaje przyjemny zapach kwiatowy lub miodu. (Guilermo).

3) Zadać próbkę kroplą roztworu: 0,5 g aldehydu p-dwumetyloaminobenzoowego w 1,5 g stężonego kwasu siarkowego i 0,1 cm<sup>3</sup> wody. Następnie ogrzać ostrożnie, aż próbka zacznie barwić się na czerwono, poczem mieszanina staje się stopniowo fioletowoczerwoną.

4) Roztwór wpuszczony do oka np. królika powoduje rozszerzenie źrenicy. N. i. kropla roztworu 1:130000.

### **Oddzielanie hioscyjminy od atropiny.**

Wolne zasady rozpuścić w benzynie: 10 g benzyny rozpuszcza w 15° około 0,92 g atropiny, hioscyjminy zaś tylko 0,09 g; albo siarczan alkaloidów rozpuścić w spirytusie: 10 g spirytusu rozpuszcza w 15° około 3,5 g siarczanu atropiny, zaś siarczanu hioscyjminy — 0,24 g. Biorąc objętość rozpuszczalnika odpowiednią do ilości badanej próbki, można otrzymać roztwór i osad wzbogacony jednym z alkaloidów.

### **I-Skopolamina** $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$ .

Do wydzielenia wolnej zasady alkalizuje się roztwór kwaśnym węglanem sodowym. Temperatura topnienia 59°. Temperatura topnienia



bromowodorku  $190 \div 192^\circ$ . Skopolamina daje naogół reakcje takie, jak atropina. Spirytusowy roztwór nie strąca tlenku rtęciowego, co odróżnia ją od atropiny.

Strącony chlorkiem złotowym osad  $C_{17}H_{22}NO_4 \cdot AuCl_4$  topnieje w temperaturze  $210 \div 214^\circ$ , odpowiedni związek atropiny — w temperaturze  $135 \div 137^\circ$ , a hioscyjaminy —  $162 \div 165^\circ$ .

### Nikotyna $C_{10}H_{14}N_2$ .

Występuje w postaci oleju, którego temperatura wrzenia w strumieniu wodoru wynosi  $240 \div 242^\circ$ , poddawana ogrzewaniu do wrzenia na powietrzu ulega częściowo rozkładowi. Nikotyna jest lotna z parą wodną.

1) Eterowy roztwór nikotyny zadać równą objętością eterowego roztworu jodu. Powstaje osad lub zmętnienie, które w zamkniętej probówce przechodzi stopniowo w długie rubinowe igły  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot J_2 \cdot HJ$ , mieniające się w odbitem świetle ciemnoniebiesko. G. s. 1:500. (Roussin).

Niektóre inne zasady dają tę samą reakcję.

2) Do roztworu nikotyny dodać kroplę 40%-ej formaliny, a następnie po upływie kilku godzin dodać kroplę stężonego kwasu azotowego — powstaje czerwone zabarwienie. (Schindelmeyer).

3) Z kwasem siarkowym i perhydrolem powstaje barwa ciemna, czekoladowoczerwona. (Schär).

4) Z waniliną w kwasie solnym na zimno — różowe lub wiśniowe zabarwienie. W widmie absorbcyjnym dwie smugi w zieleni i jedna w fioletcie. (Sanchez).

5) Rozpuścić kroplę alkaloidu w  $2 \div 3$  cm<sup>3</sup> epichlorohydryny i ogrzewać do wrzenia — występuje wyraźne czerwone zabarwienie (koniina tej reakcji nie daje).

6) Po zmieszaniu zasadowego azotanu bizmutowego z nikotyną i kwasem solnym powstaje żółte zabarwienie (koniina nie daje tej reakcji). (C. Reichard).

7) Kilka kryształów aldehydu p-dwumetyloaminobenzoowego rozpuścić w kropli dymiącego kwasu solnego i obok kropli tego bezbarwnego odczynnika opuścić kroplę wodnego roztworu nikotyny. W miejscu zetknięcia obu kropeł powstaje warstewka różowa, a następnie fioletowoczerwona, poczem kolor ten występuje w całej cieczy, staje się coraz mocniejszy i trwa w ciągu  $10 \div 24$  godzin.

Koniina i pirydyna nie dają tego zabarwienia. (O. Tunmann).

8) Małe ilości nikotyny (do 0,2 γ) np. w nieznanach liściach, gdy chodzi o stwierdzenie czy są to liście tytoniowe, można wykryć po zalalizowaniu 0,05 ÷ 0,1 g próbki 1 cm<sup>3</sup> wody wapiennej i wydestylowaniu z małego przyrządu destylacyjnego. Kroplę destylatu zadać kroplą odczynnika: 10%-wy roztwór chlorku złotowego z dodatkiem niewielkiej ilości bromku sodowego. W obecności niko-



tyny powstaje charakterystyczny krystaliczny osad (porównać pod mikroskopem z próbką otrzymaną z liści tytoniowych).

**Odróżnianie nikotyny od koniiny.**

1) Pozostawić do odparowania w eksykatorze odrobinę alkaloidu zadanego kwasem solnym, w razie obecności koniiny osad jest krystaliczny, nikotyna zaś daje pozostałość bezkształtną, po długim staniu niewyraźnie krystaliczną.

2) Nikotyna skręca płaszczyznę polaryzacji silnie w lewo, koniina słabo w prawo.

3) Reakcje Roussina oraz Schindelmeisera są właściwe tylko dla nikotyny.

**Johimbina  $C_{32}H_{30}N_2O_4$ .**

Temperatura topnienia chlorowodoru  $285 \div 290^\circ$ , azotanu —  $276^\circ$ , rodanku —  $233 \div 234^\circ$ . Johimbina ulega łatwo zmydleniu, przed ekstrakcją należy alkalizować roztwory sodą, a nie ługiem.

1) Rozpuścić próbkę w stężonym kwasie siarkowym w parowniczce i przeprowadzić prędko przez ciecz przeciek szklany, zwilżony bardzo rozcieńczonym roztworem dwuchromianu potasowego. Powstaje zabarwienie niebieskofioletowe, a następnie zielone. (Weigel, C. Virchow).

Dodając zamiast dwuchromianu nieco wapna bielącego, otrzymuje się najpierw zabarwienie zielone, następnie żółtoczerwone.

2) Z odczynnikiem Mandelina powstaje zabarwienie ciemne niebieskie z odcieniem fioletowym, które zmienia się na zielone, żółte i czerwone. (C. Griebel).

3) Odczynnik Fröhdego daje ciemne niebieskie zabarwienie.

4) Odparowując na łaźni roztwór johimbiny w stężonym kwasie siarkowym z dodatkiem kropli bardzo rozcieńczonego roztworu cukru, otrzymuje się zabarwienie fioletowe.

**Chinina  $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$ .**

1) Roztwory chininy zakwaszone kwasami, zawierającymi w swym składzie tlen, posiadają niebieską fluorescencję; w tym celu zadać odrobinę chininy kroplą kwasu octowego, obecność kwasów chlorowcowodorowych i ich soli wpływa ujemnie.

Reakcja powyższa jest niezwykle czuła, gdy obserwuje się fluorescencję w świetle lampy kwarcowej.

2) Do  $10\text{ cm}^3$  roztworu alkaloidu dodać kroplę wody bromowej i wlać po ściance kroplę amonjaku — powstaje nad warstwą bezbarwną zielony pierścień. Nadmiar wody bromowej działa szkodliwie (próba talejochinowa).

3) Do  $10\text{ cm}^3$  słabo zakwaszonego roztworu chininy dodać kroplę wody bromowej (wodę bromową nasyconą rozcieńczyć wodą w sto-

sunku 1:1), następnie kroplę 10%-go żelazocyjanku potasowego i kroplę amonjaku. Powstaje czerwone zabarwienie, przechodzące przy wyklócaniu do chloroformu. G. s. 1:1000000.

Badając stężone roztwory alkaloidu, należy dodawać większe ilości odczynników.

4) Zmieszać równe ilości wody, spirytusu i kwasu octowego, poczem do mieszaniny dodać troszkę kwasu siarkowego i tyle jodu w jodku potasowym, aby ciecz przybrała słabo żółte zabarwienie. Badaną substancję umieścić tuż obok kropli odczynnika. Gdy po zetknięciu kropel nie powstają odrazu kryształy, to zmieszać ciecz, przykryć szkiełkiem zegarkowym i poczekać 5 minut. Otrzymane kryształy oglądać pod mikroskopem. (Behrens).

#### Chinidyna $C_{20}H_{24}N_2O_2$ .

Reakcje chinidyny są identyczne z reakcjami chininy. Różni się ona skręcalnością płaszczyzny polaryzacji, a mianowicie: chinidyna jest prawoskrętna, chinina — lewoskrętna. Poza tem odróżnia ją od chininy następująca mikrochemiczna reakcja:

1) Do roztworu obojętnego lub słabo zakwaszonego kwasem octowym dodać jodku potasowego. Powstaje mleczne zmętnienie i po pewnym czasie kryształy. Kryształy te posiadają różne postacie, z tego względu należy wykonać analogiczną próbę z czystą chinidyną. (Behrens).

### GLIKOZYDY.

Są to związki roślinne ulegające hydrolizie na kilka ciał, między którymi znajduje się heksoza lub pentoza. Glikozydy rozpuszczają się dobrze w wodzie i w spirytusie, natomiast trudno — w eterze zwykłym i naftowym, chloroformie i t. p. rozpuszczalnikach.

Do strącania glikozydów najbardziej nadaje się alkaliczny (z wodą barytową) roztwór zasadowego octanu ołowiawego.

Hydroliza glikozydów wymaga gotowania z rozcieńczonemi kwasami, niektóre tylko jak saponiny i aloiny hydrolizują trudno.

Hydroliza następuje pod działaniem odpowiednich enzymów, przytem daje się zaobserwować zmiana skręcalności płaszczyzny polaryzacji oraz występują zdolności redukcyjne otrzymanego cukru.

Reakcje i wykrywanie glikozydów.

Utożsamienie glikozydu wymaga nieraz wyodrębnienia danego związku, które to wyodrębnienie jest naogół dość trudne do przeprowadzenia, ponieważ glikozydy posiadają różnorodne właściwości, skutkiem czego niema ogólnej metody rozdzielania tych substancyj.

1) Dają one ogólne reakcje węglowodanów (por. wyżej).