

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 jednolitrofenole 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-

wonawe. Z wodą bromową tworzy osad; z zasadowym octanem ołowia-
wym osad pomarańczowy. Z ługiem i siarczkiem amonowym — zabar-
wienie czerwone (reakcję tę daje nietylko o- związek).

m-Nitrofenol jest bezbarwny i nietlotny bez rozkładu z parą wodną.
Z wielu alkaloidami tworzy osady co go odróżnia od o-nitrofenolu.

p-Nitrofenol jest nietlotny z parą wodną. Roztwór bezbarwny barwi
się od ługu na żółto. Z FeCl_3 — zabarwienie fioletowe. Ogrzany z od-
czynnikami Millona daje zabarwienie czerwone. Zredukowany
tworzy p-aminofenol. Z ługiem i siarczkiem amonowym — brunatno-
czerwone zabarwienie. Z szeregiem alkaloidów tworzy osady.

2, 4-Dwunitrofenol $\text{OHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$.

Małe ilości sublimują bez rozkładu. Jeżeli do ogrzanego do 70°
roztworu cyjanku potasowego będziemy stopniowo dodawać stężonego
wodnego roztworu dwunitrofenolu, to wydzieli się osad brunatnoczer-
wony o zielonym metalowym połysku. Roztwory wodne tych kryształów
dają osady z BaCl_2 , CuSO_4 i AgNO_3 .

2, 4, 6-Trójnitrofenol (kwas pikrynowy) $\text{OHC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$.

Blaszki jasnożółte, o wybitnie gorzkim smaku; ostrożnie ogrzane
sublimują w znacznej mierze bez rozkładu, silniej ogrzane rozpadają
się wybuchowo. Wodne roztwory barwią wełnę na żółto. Kwas pikry-
nowy tworzy osady z szeregiem związków, np. z białkami, alkaloidami,
zasadowym octanem ołowiaowym i i.

1) Ogrzać roztwór kwasu pikrynowego z cyjankiem potasowym
z dodatkiem ługu, powstaje czerwone zabarwienie. N. i. 0,1 mg w 5 cm^3 .

Czulszą jest reakcja Rym sz y — odparowuje się roztwór na łaźni
i zadaje pozostałość amonjakiem i cyjankiem potasowym, odparowuje
ponownie, powstaje czerwone zabarwienie. N. i. 50 γ .

2) Gdy ogrzewamy kwas pikrynowy z ługiem sodowym i siarcz-
kiem amonowym (lub cukrem gronowym), występuje czerwone zabar-
wienie soli dwunitroaminofenolu. Środki utleniające utleniają ten zwią-
zek na kwas pikrynowy.

3) Po zredukowaniu kwasu pikrynowego zapomocą cyny i kwasu
solnego na trójaminofenol $\text{OHC}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_3$ otrzymuje się po dodaniu
chlorku żelazowego niebieskie zabarwienie.

Podobna reakcja zachodzi po zagotowaniu z pyłkiem cynko-
wym, przesączeniu i wyklóceniu z powietrzem. Trójaminofenol daje
zabarwienie fioletowe lub niebieskie.

4) Do badanej cieczy dodać $\frac{1}{2}$ część jej objętości kwasu solnego
i kawałek cynku. Gdy nastąpi odbarwienie zlać ciecz do drugiej
próbówki, dodać 10 kropel wody utlenionej i nalać ostrożnie na-
wierzch warstwę 2 cm amonjaku. Nad czerwono-fioletową warstwą
kwaśnej cieczy powstaje warstwa o kolorze niebieskofioletowym. Po

skłóceniu cała ciecz zabarwia się na niebiesko (odczyn kwaśny). (R o d i l l o n).

5) Osad strącony z wrzącego wodnego roztworu zapomocą nitronu posiada charakterystyczny wygląd (por. z próbką czystego kwasu pikrynowego).

G. s. 1:250000.

Wykrywanie kwasu pikrynowego w obecności innych związków.

Gdy produkt nie zawiera innych nitrozwiązków, można stwierdzić obecność kwasu pikrynowego na podstawie jego gorzkiego smaku, zabarwienia oraz zdolności farbowania wełny. W celu wyodrębnienia farbujemy wełnę w wodnym, kwaśnym roztworze. Po wymyciu nici, traktuje się je amonjakiem, który zpowrotem wyciąga kwas pikrynowy. Z powyższym roztworem można wykonać odpowiednie reakcje.

W obecności innych nitrozwiązków należy wyodrębnić kwas pikrynowy, np. wykrystalizowując go z wodnego roztworu, poczem wykonać jak najwięcej reakcyj charakterystycznych dla tego kwasu, w celu odróżnienia go od innych związków.

Dwunitrokrezołe $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}$.

Mieszanina soli potasowych (lub amonowych) obydwu izomerów jest znana pod nazwą żółcieni Wiktorji. Związki te nie posiadają gorzkiego smaku jak kwas pikrynowy; kwasy strącają je z roztworów alkalicznych, przytem roztwór staje się bezbarwny. Roztwór zakwaszony kwasem solnym po dodaniu cynku przybiera po pewnym czasie zabarwienie czerwone i następnie brunatnoczerwone. Kwas pikrynowy daje w tych warunkach początkowo niebieskie, a potem brunatnozielonkawe zabarwienie.

Dwunitronaftole.

2, 4-Dwunitro-1-naftol.

W postaci soli znany jako żółcień Martiusa. Jest on nielotny z parą wodną i nie posiada gorzkiego smaku. Barwi wełnę w kwaśnym roztworze. Żółcień Martiusa z kwasem solnym daje osad, którego roztwór w bardzo rozcieńczonym amonjaku daje ze stężonym roztworem cyjanku potasowego ciemnobrunatne zabarwienie, a po pewnym czasie również takiej barwy osad. Po rozpuszczeniu w stężonym kwasie siarkowym tego osadu, uprzednio przemytego, powstaje roztwór koloru czerwonego z odcieniem fioletowym.

Kwas 2, 4-dwunitro-1-naftolo-7-sulfonowy.

Sól potasowa tego kwasu znana jest pod nazwą żółcieni naftolowej. Wodny roztwór żółcieni daje osad z kwasem solnym, z octanem ołowowym i z amonjakałnym roztworem siarczynu miedziowego.

2, 4-Dwunitrorezorcyna $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2 + 2H_2O$.

Żółtoszare blaszki, rozkładające się wybuchowo w 142° . Z solami żelazowymi tworzy ciemnozielone laki.

2, 4, 6-Trójnunitrorezorcyna (kwas styfنینowy) $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$.

Wodny roztwór mętnieje od wody bromowej. Po dodaniu zasadowego octanu ołowiawego powstaje osad. Z amonjakalnym roztworem siarczynu miedziowego osad nie powstaje odrazu (co odróżnia od kwasu pikrynowego). Ogrzewając kwas styfنینowy z ługiem i siarczkiem amonowym otrzymujemy zabarwienie żółtoczerwone.

1) Dodawać kroplami do spirytusowego roztworu kwasu styfنینowego takiegoż roztworu octanu potasowego, początkowo strąca się pomarańczowy kłaczkowaty osad, który od pocierania przecikiem szklanym staje się krystaliczny i przybiera jasnożółte zabarwienie.

Nitroaminy.**p-Nitroanilina** $C_6H_4(NH_2)NO_2$.

p-Nitroanilina jest nietlona z parą wodną (co odróżnia ją od o- i m-nitroanilin). Z podchlorynem tworzy osad p-dwunitroazobenzenu.

1) Gdy do roztworu p-nitroaniliny w kwasie solnym dodać na zimno azotynu sodowego i dolać tej cieczy do alkalicznego roztworu β -naftolu to tworzy się osad czerwony, a do α -naftolu — zielony.

Wykrywanie m- w p-nitroanilinie.

Około 0,25 g zredukować w kolbie zapomocą kwasu solnego i pyłku cynkowego do odbarwienia cieczy. Rozcieńczyć wodą do 250 cm^3 , a następnie 10 cm^3 z tego roztworu do 50 cm^3 poczem zadać paru kroplami rozcieńczonego $NaNO_2$, powstaje słabo żółte, a w obecności m- związku brunatne zabarwienie.

ZWIĄZKI NITROZOWE I IZONITROZOWE.

Związki nitrozowe $R.NO$ są krystaliczne, bezbarwne lub słabo żółte; stopione oraz w roztworach wodnych posiadają zabarwienie niebieskie lub zielone.

1) Posiadają one zdolności utleniające, z zakwaszonego roztworu jodku potasowego rugują jod.

2) Ze stężonym kwasem siarkowym i siarczanem żelazawym albo dwufenyloaminą dają reakcję na kwas azotowy.

3) Odrobinę substancji ogrzać z fenolem i stężonym kwasem siarkowym, wlać ciecz do wody i zalkalizować ługiem, występuje zabarwienie niebieskie do fioletowego. (Liebermann).

Powyższą reakcję zmodyfikowaną przez F. Feigla, V. Angera i O. Frehdena można wykonać jak niżej.

Do ziarenka czystego fenolu w mikrotygielku porcelanowym dodać odrobinę badanej substancji i ogrzać nad mikropalnikiem do stopienia. Następnie oziębić i dodać parę kropel najczystszej, stężonej kwasu siarkowego. Występuje ciemnoczerwone zabarwienie, które po dodaniu niewielkiej ilości wody i zakalizowaniu 4n-NaOH przechodzi w ciemnoniebieskie.

N. i. 0,5γ p-nitrozodwumetyloaniliny, 0,4γ p-nitrozofenolu, 0,5γ α-nitrozo-β-naftolu.

4) Do spirytusowego roztworu nitrozowego związku szeregu aromatycznego dodać α- lub β-naftolu i wodnego roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy. Następnie dodać kroplami rozcieńczonego roztworu sody, ciecz początkowo koloru zielonego staje się brunatną, czerwoną, a po dodaniu wody wytrąca się barwnik azowy. (Bamberger).

5) Do kropli badanego roztworu na płytce porcelanowej dodać kilka kropel, świeżo przyrządzonego, 1%-go roztworu żelazoamino-pięciocyjanku sodowego $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NH}_2]$. Wkrótce występuje zabarwienie mocno zielone, rzadziej fioletowe.

W podobny sposób reagują również niektóre tioaldehydy i tioketony, oraz niektóre pochodne hydrazyny, pierwsze z nich dają niebieskie, a ostatnie czerwone i fioletowe zabarwienia. Sposób F. Baudischa zmodyfikowany przez F. Feigla, V. Angera i O. Frehdena.

Odczynnik: zadać nitroprussydek sodowy trzykrotną ilością stężonego amonjaku i pozostawić na 24 godziny, oziębiając cały czas lodem. Następnie rozcieńczyć spirytusem, odsączyć i przemyć osad spirytusem.

N. i. 0,15γ p-nitrozodwumetyloaniliny, 0,15γ p-nitrozofenolu, 1γ α-nitrozo-β-naftolu.

Izonitrozowe związki R:NOH , są to oksymy aldehydów, ketonów i i., posiadają różne właściwości zależnie od budowy.

1) Pochodne związków aromatycznych dają opisaną wyżej reakcję Liebermanna.

2) Środki redukujące, jak np. pyłek cynkowy z kwasem octowym dają pierwszorzędne aminy.

Dwumetyloglioksym $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$.

1) Jest to znany odczynnik na nikiel; ogrzać rozcieńczony roztwór soli niklawej, zawierający niewielki nadmiar amonjaku, z dwumetyloglioksymem powstaje intensywnie zabarwiony krystaliczny osad. (Czugajew).

2) Do kropli rozcieńczonego roztworu siarczanu żelazawego dodać troszkę kwasu winowego i 1 cm^3 roztworu dwumetyloglioksymu, następnie dodać amonjaku, ciecz barwi się na kolor silnie czerwony. (P. Sławik).

p-Nitrozofenol $C_6H_4(NO).OH$.

Roztwór wodny ma barwę jasnozieloną, alkaliczny roztwór — czerwono-brunatną; kwas strąca bezpostaciowy białawy osad.

 α -Nitrozo- β -naftol (1,2-nitrozonafтол) $OHC_{10}H_6NO$.

Czysty produkt jest lotny z parą wodną, zanieczyszczony zesmala się. Rozpuszczony w 50%-ym kwasie octowym daje osady z solami kobaltu (czuła reakcja) i i. metali ciężkich. Czerwono-brunatny roztwór w kwasie siarkowym po dodaniu fenolu otrzymuje kolor jasnozielony, następnie niebieski; po rozcieńczeniu wodą i zalkalizowaniu ługiem — jasnozielony.

p-Nitrozodwumetyloanilina $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2$.

1) Wprowadzając badaną próbkę do równoważnej ilości β -naftolu rozpuszczonego w kwasie octowym i ogrzanego do 110° , otrzymujemy fioletowy barwnik fiolet β -naftolowy.

2) Do alkalicznego roztworu produktu dodać α -naftolu, a następnie kwasu octowego, powstaje charakterystyczny brunatny, krystaliczny osad. (Behrens).

ZWIĄZKI ZAWIERAJĄCE SIARKĘ¹⁾

Obecność niektórych substancji organicznych, zawierających siarkę, jak np. tioketonów, merkaptanów, barwników siarkowych i wełny można wykryć zapomocą reakcji z azotkiem sodowym i jodem (por. Siarkowodór i siarczki p. 3) oraz Siarczek węgla p. 5).

Roztwór lub bezpośrednio badana substancja np. wełna, zwilżona kroplą wody lub acetonu, albo bawełna wyfarbowana barwnikiem siarkowym, zadane odczynnikami powodują wywiązywanie się pęcherzyków azotu. Reakcja pozwala na wykrycie bardzo małych ilości substancji zawierających siarkę, np.: tiomocznika N. i. 0,005 γ . G. s. 1:10000000; kwasu tiooctowego (w acetonie z wodą) N. i. 0,0003 γ . G. s. 1:10000000; ksantogenianu potasowego N. i. 0,04 γ . G. s. 1:1000000.

Siarczek węgla CS_2 .

1) Kroplę badanej próbki zadać 2÷3 kroplami formaliny i kroplą alkalicznego roztworu ołowinu. Powstaje osad lub czarno-brunatne zabarwienie (obecny siarkowodór usunąć wpierw zapomocą wody bromowej).

N. i. 2 γ . G. s. 1:500000.

2) Pozostawić CS_2 na 24 godziny ze spirytusowym roztworem amon-

¹⁾ Ciała białkowe opisane w innym miejscu.

njąku lub odparować z nim na łaźni, utworzy się rodanek. Po zakwaszeniu kwasem solnym i dodaniu FeCl_3 występuje czerwone zabarwienie.

3) Ogrzewać słabo próbkę z 30%-ym spirytusowym ługiem potasowym, zakwasić kwasem octowym i rozcieńczyć równą objętością wody. Po dodaniu siarczynu miedziowego powstaje albo początkowo ciemny, albo odrazu żółty osad lub zabarwienie ksantogenu miedziowego.

N. i. 11 γ . G. s. 1:90000.

4) Spirytusowy lub benzenowy roztwór odczynnika, przyrządzonego zapomocą gotowania węglanu talawego ze spirytusowym roztworem acetyloacetonu daje z kroplą siarczku węgla obfity pomarańczowy osad. Ślady CS_2 zabarwiają ciecz na żółto, przyczem występuje zmętnienie. Podobne osady, lecz nieco inaczej zabarwione, występują z innymi związkami, zawierającymi siarkę. (E. Kurowski).

5) Siarczek węgla reaguje z jodem i azotkiem sodowym tak jak siarczki, tiosiarczany i rodanki (por. odpowiednie rozdziały). Do kropli badanej cieczy na szkiełku, dodać kroplę 3%-go azotku w 0,1n-roztworze jodu, wydzieli się azot. W razie obecności wspomnianych związków dodać wpierw do zabarwienia próbki kroplami 0,1n-roztworu jodu.

N. i. 0,14 γ CS_2 . G. s. 1:71000.

Wykrywanie siarczku węgla w obecności innych substancyj.

W obecności siarkowodoru strącić ten ostatni octanem ołowiywym, przesącz zadać ługiem potasowym. Powstaje nawet na zimno siarczek ołowiywy.

W olejach można wykryć CS_2 w następujący sposób: 1) zmieszać próbkę z $\frac{1}{4}$ objętości spirytusu, odpędzić 5 ÷ 10 cm^3 , stosując dobre oziębianie w chłodnicy. W destylacie wykryć siarczek węgla zapomocą przytoczonych reakcyj.

2) Zmydlić na zimno 25 g oleju zapomocą 10 cm^3 stężonego ługu potasowego, następnie rozcieńczyć 150 cm^3 wody, dodać kwaśnego węglanu sodowego i zakwasić kwasem solnym. Wraz z dwutlenkiem węgla wywiązuje się siarkowodór, którego obecność można stwierdzić zapomocą papierka ołowiywego. Poczernienie pozwala na wykrycie zawartości około 0,05 ÷ 0,1% siarczku węgla w oleju. (Millian).

W benzenie można wykryć 0,02% siarczku węgla, gdy do 10 cm^3 próbki dodać 4 ÷ 5 kropel fenylohydrazyny i pozostawić, często skłócając, na 1 ÷ 1,5 godziny — powstaje wtedy osad. (C. Liebermann i A. Seyewetz).

Mniejsze ilości można wykryć w pierwszej frakcji wydestylowanej z kolumnką.

Merkaptany.

Ciecze trudno rozpuszczalne w wodzie o wybitnie nieprzyjemnym zapachu. Posiadają charakter kwasów i tworzą związki z ciężkimi metalami.

Merkaptan metylowy CH_3SH .

1) Alkaliczny roztwór nitroprusydku sodowego zabarwia się od merkaptanu na fioletowo. Gdyby w próbce był obecny siarczek, należy usunąć go zapomocą alkalicznego roztworu soli ołowiowej. Zabarwienie znika od kwasu i występuje ponownie po zalkalizowaniu.

2) Do wodnego lub spirytusowego roztworu merkaptanów dodać trochę amonjaku i kilka kropel bardzo rozcieńczonego roztworu chlorku żelazowego — powstaje ciemne, czerwono-brunatne zabarwienie. (P. Claësson).

3) Do spirytusowego roztworu merkaptanu dodać kilkakrotną ilość roztworu: 0,1 g drobno sproszkowanej izatyny w 10 g stężonego kwasu siarkowego, przed użyciem roztwór ten zmieszać jeszcze z 3-krotną ilością stężonego H_2SO_4 . W obecności merkaptanu powstaje zielone zabarwienie.

W powietrzu można wykryć merkaptan przepuszczając je, po osuszeniu zapomocą chlorku wapniowego, przez rurkę, zawierającą kawałki talerza porowatego z gliny, nasycone kwasem siarkowym i izatyną. W obecności merkaptanu występuje zabarwienie zielone, a następnie niebieskoszare.

Sulfony.

Bezbarwne, krystaliczne ciała, bez zapachu, o małej zdolności do reakcji, o wzorze ogólnym RR_1SO_2 .

Sulfonal $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot (\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Przytoczone niżej reakcje dla sulfonalu zachodzą również z trionalem: $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C} \cdot (\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ i tetronalem: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} \cdot (\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

1) Ogrzewać próbkę z dwuchromianem potasowym i stężonym kwasem fosforowym — zachodzi gwałtowna reakcja, przyczem powstaje zielone zabarwienie. Ciecz rozcieńczona wodą daje z chlorkiem barowym osad siarczanu barowego. Gdy zaś po zalkalizowaniu ługiem sodowym dodać jodu w jodku potasowym i ogrzać, powstaje zapach jodoformu.

2) Ogrzewać próbkę z sodem metalicznym, tworzy się merkaptan. Pozostałość rozpuszczona w wodzie daje reakcję siarczków.

3) Sulfonal ogrzany z proszkiem węgla drzewnego daje zapach merkaptanu.

Kwasy sulfonowe.

Kwasy sulfonowe krystalizują zazwyczaj trudno, często posiadają konsystencję syropu. W wodzie łatwo się rozpuszczają. Gotowanie z ługiem nie zmydla kwasów sulfonowych, jednak stapianie z wodorotlenkiem potasowym powoduje rozkład na alkohol lub fenol i siarczyn potasowy. Ogrzewając z kwasem solnym, lepiej w zatopionej rurce, rozszczepiamy kwasy sulfonowe, np. z kwasu benzenosulfonowego otrzymujemy benzen, a z kwasu fenolosulfonowego — fenol i t. p. Po traktowaniu bromem w kwasie solnym można stwierdzić obecność otrzymanego kwasu siarkowego.

Utożsamiać kwasy sulfonowe można na podstawie właściwości ich pochodnych i soli.

1) Do odrobiny stałego kwasu sulfonowego lub odparowanego do suchości roztworu w mikrotygielku dodać kilka kropel chlorku tionylu (SOCl_2) i odparować prawie do suchości. Następnie dodać dwie krople nasyconego alkoholowego roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, kroplę aldehydu octowego i zalkalizować 5%-ym roztworem sody. Ciecz zakwasić spirytusowym roztworem kwasu solnego i dodać kroplę bardzo rozcieńczonego wodnego roztworu FeCl_3 — powstaje brunatne lub fioletowe zabarwienie albo osad. Ślepa próba otrzyma zabarwienie słabo żółte.

Sól kwasu sulfonowego należy najpierw odparować z kwasem solnym, a następnie traktować chlorkiem tionylu.

Barwniki należy traktować wpierw wodą bromową do odbarwienia.

Grupy aminowe, które przeszkadzają reakcji, zniszczyć przez traktowanie próbki azotynem sodowym. (F. Feigl i V. Anger).

N. i. 20 γ kwasu naftylosulfonowego, 25 γ kwasu sulfanilowego, 15 γ kwasu H, 30 γ heljantyny.

Kwasy sulfonowe fenolów dają z FeCl_3 barwne reakcje, niekiedy po uprzednim zobojętnieniu. Występują wtedy również inne reakcje właściwe fenolom.

Kwasy fenolosulfonowe $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$.

Posiadają prawie jednakowe właściwości. Z chlorkiem żelazowym występuje zabarwienie fioletowe, przyczem o-kwas daje zabarwienie 8-krotnie intensywniejsze o bardziej niebieskawym odcieniu niż p-kwas.

Tiokol (o-gwajakolosulfonian potasowy) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})(\text{SO}_3\text{K})$.

Proszek krystaliczny, początkowo gorzkawy, a następnie słodkawego smaku; rozpuszczalny w wodzie, trudno rozpuszczalny w spirytusie. Rozcieńczony roztwór wodny barwi się od chlorku żelazowego

na ciemnoniebiesko, stężony zaś od małej ilości tego odczynnika — na czerwono, a od większej bardziej niebieskawo; roztwór spirytusowy zabarwia się na zielono. Stężony wodny roztwór od śladów ługu staje się czerwonożółty.

Kwasy naftolosulfonowe.

Kwasy naftolosulfonowe dają z kwasem solnym, zawierającym sole tytanowe, charakterystyczne krwawoczerwone zabarwienie.

Próbka kwasu rozpuszczona w rozcieńczonym roztworze sody i zadana na zimno roztworem soli benzenodwuaazonowej wytwarza barwniki.

Z chlorkiem żelazowym występują różne zabarwienia.

β -Naftolo-3, 6-dwusulfonowy kwas (R-kwas) $\text{OHC}_{10}\text{H}_5(\text{HSO}_3)_2$.

Wodne roztwory soli posiadają niebieskozieloną fluorescencję, wyraźniejszą po dodaniu amonjaku.

Z chlorkiem żelazowym powstaje niebieskie zabarwienie. Sól sodowa daje się wysolić z wodnego roztworu, trudno rozpuszcza się w zimnym spirytusie. Nasycony na gorąco spirytusowy roztwór po ostygnięciu żelatynuje.

Podczas ogrzewania z amonjakiem i chlorkiem amonowym do $160 \div 180^\circ$ tworzy się trudno rozpuszczalny, krystalizujący w postaci igieł 1,3-naftylenodwuamino-6-sulfonowy kwas.

Pod działaniem amalgamatu sodowego powstaje β -naftolo-6-sulfonowy kwas (kwas Schaeffera), który ma postać małych blaszek, topniejących w temperaturze 125° ; roztwory jego soli posiadają słabą, niebieską fluorescencję. Z FeCl_3 zielonkawe zabarwienie. Sól amonowa w kształcie długich pryzmatów, rozpuszcza się w 33 cz. wody. Sól sodowa jest prawie nierozpuszczalna w 90%-ym spirytusie.

Kwas chromotropowy (1,8-dwunaftolo-3,6-dwusulfonowy)
 $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_3\text{H})_2$.

Z tlenkami metali tworzy laki różnych kolorów. Sól benzydynowa ma wygląd brunatnych pryzmatów, rozpuszcza się źle w wodzie, topnieje w 278° (rozkład). Z kwasami i solami tytanowymi w roztworach, zakwaszonych kwasem solnym lub siarkowym, występuje intensywnie czerwone zabarwienie.

Kwasy antrachinonosulfonowe.

Jedno- i dwusulfonowe kwasy traktowane kwasem solnym i chlorem sodowym przechodzą w odpowiednie chloroantrachinony.

4 cz. soli potasowej kwasu zadać 17 cz. stężonego HCl i 120 cz. wody, gotować w ciągu godziny, dodając przez chłodnicę zwrotną kro-

plami 4 cz. NaClO_3 w 20 cz. wody. Niektóre kwasy wymagają bardzo długiego traktowania powyższą mieszaniną.

Np. α -antrachinonosulfonowy kwas daje α -chloroantrachinon, żółte igły topniejące w 162° , β -antrachinonosulfonowy kwas — β -chloroantrachinon, żółtawy, topniejący w 210° . 2,6-antrachinonodwusulfonowy kwas — 2,6-dwuchloroantrachinon, topniejący w 292° . Inne dwuchloroantrachinony jak: 1,5-dwuchloroantrachinon topnieje w $251,5^\circ$; 1,6-dwuchloroantrachinon — w $204,5^\circ$; 1,7-dwuchloroantrachinon — w 215° ; 1,8-dwuchloroantrachinon — w 203° ; 2,7-dwuchloroantrachinon — w 232° .

Kwasy sulfonowe zasad aromatycznych.

W kwasach sulfonowych aniliny i jej homologów charakter zasadowy już nie występuje. Niektóre inne właściwości grupy NH_2 są zachowane.

Kwas sulfanilowy (p-benzenoaminosulfonowy) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$.

Ogrzany do $280 \div 300^\circ$ ulega zwęgleniu.

1) Większość reakcyj właściwych dla aniliny daje wyniki ujemne.

2) Woda bromowa tworzy osad.

3) Do rozcieńczonego roztworu kwasu sulfanilowego, zakwaszonego kwasem siarkowym, dodać na zimno azotynu, a następnie po pewnym czasie siarczanu α -naftyloaminy — powstaje czerwone zabarwienie, a następnie brunatnoczerwony osad (por. Aromatyczne aminy).

Kwasy naftalenoaminosulfonowe.

Kwasy te ogrzewane z wodą, rozcieńczonym kwasem, amalgamatem sodowym, lub pyłkiem cynkowym i ługiem rozkładają się na aminę i kwas siarkowy.

Kwas naftaleno-1-amino-6-sulfonowy (Kwas Clevego 1,6)

$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$.

Nie rozkłada się pod działaniem pary wodnej, przegrzanej do 190° i podczas redukcji amalgamatem sodowym. Stapianie z ługiem daje 1-amino-6-naftol o temperaturze topnienia 190° . Wodne roztwory soli fluoryzują słabo zielono. FeCl_3 — daje mocno niebieskie zabarwienie.

Kwasy naftoloaminosulfonowe.

Kwasy te można badać ilościowo, oznaczając zapomocą mianowania $0,1\text{ n-NaNO}_2$, liczbę azotynową oraz liczbę sprzęgania z $0,1\text{ n-dwu-azonowanym}$ roztworem aminy, obydwie liczby są jednakowe, wyjątek stanowią o-związki. Oznaczenie powyższe może ułatwić rozpoznanie tych połączeń. Roztwory niektórych kwasów zalkalizowane ługiem lub amoniakiem dają na bibule zabarwienie brunatne, po zakwaszeniu kwasem solnym — fioletowe, różnych odcieni.

Chloroamina (Aktivin, chlorimina T, sól sodowa p-toluenosulfonochloroaminy) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Na} \end{smallmatrix} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Proszek krystaliczny, nierozpuszczalny w eterze, rozpuszczalny w wodzie z odczynem słabo alkalicznym, o zapachu podobnym do wapna bielącego. Próbką ogrzana, po wysuszeniu w suszarce, rozkłada się z wybuchem w temperaturze pomiędzy 175 a 180°. Po zakwaszeniu strąca się trudno rozpuszczalny biały osad aminy.

1) Chloroamina wydziela łatwo chlor, a więc posiada zdolności utleniające. Z jodu potasowego ruguje jod.

2) Po dodaniu 10 cm³ 20%-go wodnego roztworu do 5 cm³ 10%-go roztworu pirokatechiny powstaje ciemnoametystowe zabarwienie, które później przechodzi w brudnozielone.

3) Popiół chloroaminy wykazuje obecność Na⁺, Cl⁻ i SO₄²⁻.

Sacharyna (imina kwasu o-sulfobenzoowego) $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$.

Biały krystaliczny proszek, rozpuszczalny w 232 cz. wody; odczyn roztworu słabo kwaśny. Smak około 500 razy słodszy od cukru. Temperatura topnienia 220 do 228°, zaczyna sublimować w temperaturze około 130°, ulegając częściowemu rozkładowi. Łatwo rozpuszcza się w spirytusie, eterze, acetonie, trudniej w benzenie, eterze naftowym i toluenie.

W handlu spotykamy najczęściej krystaliczną sól sodową łatwo rozpuszczalną w wodzie. Z roztworów niezbyt rozcieńczonych kwasy strącają sacharynę.

1) Wykrycie siarki daje się łatwo skutecznie zwykłymi sposobami, zapomocą stapiania z sodem lub magnezem, ogrzewania z kwasem azotowym lub stapiania z sodą i saletrą.

2) 5 cm³ roztworu sacharyny (1:2500) ogrzewać z 2 kroplami bardzo rozcieńczonego chlorku żelazowego i 2 cm³ 0,05%-ej wody utlenionej w ciągu 30 ÷ 45 minut na łaźni wodnej. Występuje fioletowe zabarwienie spowodowane utworzeniem się kwasu salicylowego.

Kwas benzoowy daje taką samą reakcję.

3) Po odparowaniu do suchości sacharyny z kwasem azotowym nalać do pozostałości trochę roztworu wodorotlenku potasowego w 50%-ym spirytusie. Poruszając parowniczką rozlać roztwór po jej powierzchni i nim zdąży on całkowicie spłynąć ogrzać szybko dookoła parowniczkę, poruszając płomieniem palnika. Występuje przytem zabarwienie niebieskie, czerwone i fioletowe. (Lindo).

4) Po zagotowaniu sacharyny ze stężonym kwasem siarkowym do odbarwienia cieczy otrzymujemy siarczan amonowy. Po zalkalizowaniu cieczy łatwo stwierdzić w zwykły sposób obecność amoniaku.

5) Zagotować próbkę z 10%-ym kwasem solnym w ciągu kilku mi-

nut i odparować ciecz do suchości. Pozostałość rozpuścić w ciekłym fenolu (90%) i roztworem tym zadawać kroplami szczyptę pięciotlenku fosforu w małym tygielku. Zachodzi gwałtowna reakcja i powstaje produkt o ciemnoczerwonym zabarwieniu. Po rozpuszczeniu w wodzie otrzymuje się żółtawy roztwór, a po zadaniu ługiem — zabarwienie niebieskoczerwone.

Wanilina daje taką samą reakcję, należy więc ją uprzednio usunąć, wyklócając słabo alkaliczny roztwór z mieszaniną chloroformu i eteru (1:1).

6) Stapianie z wodorotlenkiem sodowym w temperaturze około 220° (najwyżej do 250°) w ciągu 20 ÷ 30 minut prowadzi do powstania kwasu salicylowego.

Wykrywanie sacharyny w obecności innych substancyj.

Wodny roztwór zakwasić kwasem solnym i wyklócić z eterem lub mieszaniną eterów etylowego i naftowego. Pozostałość po odparowaniu eteru posiada wybitnie słodki smak. Część pozostałości można ostrożnie wysublimować ze szkiełka zegarkowego, przykrytego drugim szkiełkiem i stwierdzić słodki smak nalotu. Wreszcie należy stwierdzić obecność siarki i wykonać którąkolwiek z przytoczonych reakcyj.

Gdy jest w próbce obecny kwas benzoowy należy wpierv odpędzić go z parą wodną. Można go również wysublimować z suchej substancji, ogrzewając do stałego ciężaru w temperaturze 110 ÷ 115° w pozostałości zaś wykrywać sacharynę.

W obecności kwasu salicylowego: 1) Utlenić ten kwas za pomocą stężonego roztworu nadmanganianu, dodając odczynnika do wystąpienia różowego zabarwienia roztworu, po zakwaszeniu próbki kwasem siarkowym. Następnie ciecz odbarwić nieznacznym nadmiarem kwasu szczawowego i wyklócić ją z mieszaniną eterów etylowego i naftowego. Pozostałość, po odpędzeniu eteru, badać na obecność sacharyny. (G. Jørgensen).

2) Można usunąć kwas salicylowy, działając małym nadmiarem bromu na roztwór zakwaszony kwasem solnym. Ciecz przesączyć (lepiej przez sącze azbestowy), odpędzić brom przez przedmuchiwanie powietrza i wydzielić sacharynę, wyklócając roztwór z eterem. (Hairs).

W produktach spożywczych i napojach można często wykryć sacharynę, wyklócając zakwaszoną ciecz z mieszaniną eterów etylowego i naftowego. Takie jednak postępowanie jest możliwe gdy sacharyny jest dość dużo i gdy do wyciągu nie przejdą inne substancje oraz gdy nie powstanie emulsja podczas skłócania. W większości przypadków są opracowane metody przystosowane do charakteru badanego produktu, szczegóły w specjalnych podręcznikach poświęconych badaniu produktów spożywczych.

Jako przykłady można przytoczyć:

1) Sposób S. Camilla i C. Pertusiego. 200 cm³ cieczy stężyć

Analiza jakościowa.

znacznie na łaźni wodnej i pozostałość zadać 10 cm³ wody barytowej. Po przesączeniu i przemyciu osadu wodą, zakwasić przesącz, wynoszący około 50 cm³, kwasem siarkowym i wyklócić go z 200 cm³ mieszaniny równych ilości eteru naftowego i etylowego. Sacharynę wykrywać, jak zwykle, w pozostałości po odpędzeniu eterów.

2) Sposób A. Bianchiego i E. di Nola. Odpędzić z cieczy alkohol, dodać kwasu octowego (20 kropel na 100 cm³) i około 0,1 objętości cieczy octanu ołowiawego. Następnie, po upływie 30 minut, dodać tyle, ile użyto octanu ołowiawego 20%-go roztworu siarczanu sodowego i tyleż 20%-go fosforanu sodowego. Po opadnięciu osadu, ciecz przesączyć, stężyć na łaźni do 50 ÷ 80 cm³, zakwasić 6 ÷ 8 cm³ 30%-go kwasu siarkowego i wyklócić z równą objętością mieszaniny eteru i benzenu (1:1).

W piwie wykrywać można sacharynę sposobem G. Jørgensena. Odparować w parownicze do konsystencji syropu 500 cm³ piwa. Pozostałość wylugować 96%-ym spirytusem, rozcierając ją starannie tłuczkiem moździerzowym i wyciąg zlać do kolby. Następnie nierozpuszczoną pozostałość rozpuścić w niewielkiej ilości wody, odparować i lugować, jak wyżej, postępując tak jeden lub dwa razy. Z łączonych wyciągów gotując odpędzić spirytus (po dodaniu kilku kawałków pumeksu) resztę z kolby zmyć wodą do parowniczeki i pozostały jeszcze spirytus odpędzić na łaźni. Wodny roztwór zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym, przesączyć w razie potrzeby i wyklócić z eterem. Pozostałość po odparowaniu eteru badać jak wyżej.

Kwas p-sulfoaminobenzoesowy CO₂HC₆H₄SO₂NH₂.

Rozkłada się w 280° nie topniejąc.

Kwas nie rozpuszcza się w zimnej wodzie i trudno rozpuszcza w gorącej, łatwo w spirytusie. Barwi roztwór α-naftolu w kwasie siarkowym na fioletowo.

Tiokwasy i ich pochodne.

Ksantogenian potasowy CS(SK)(OC₂H₅).

Jasnożółte jedwabiste igły lub płatki, łatwo rozpuszczają się w wodzie, trudno w spirytusie i nie rozpuszczają się w eterze. Roztwór wodny rozkłada się po ogrzaniu. Z solami cynkowymi tworzy on osad biały lub żółtawy, z rtęciowymi — żółty; miedziowy ksantogenian przechodzi w żółty — miedziawy.

Gdy do roztworu ksantogenianu dodać kilka kropel jodku etylu i gotować w ciągu 15 ÷ 30 sekund, następnie oziębić, dodać 2 cm³ amoniaku i zagotować ponownie — powstaje merkaptan etylowy. Po zakwaszeniu zapach jego występuje wyraźniej. (H. Melzer).

Reakcja ta służy również do wykrywania CS_2 po przeprowadzeniu go w ksantogenian zapomocą ogrzewania ze spirytusowym roztworem KOH.

Tiomocznik $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

1) $5 \div 10 \text{ cm}^3$ 1%-go roztworu tiomocznika zakwasić kwasem octowym i zadać $5 \div 6$ kroplami roztworu żelazocyjanku potasowego. Ciecz początkowo żółta staje się wkrótce zielona, a następnie intensywnie niebieska.

2) Z sodą i żelazocyjankiem — ciecz początkowo żółta, barwi się powoli na różowo i fioletowo; zabarwienie znika stopniowo, a roztwór staje się opalizujący. Gdy do odbarwionej cieczy dodać znowu żelazocyjanku, wtedy ciecz staje się fioletową, a następnie zabarwienie znika. G. s. 1:15000.

W razie bardzo rozcieńczonych roztworów zabarwienie występuje po upływie kilku godzin. (T. Sato).

Estry kwasu izosiarkocyjanowego (olejki gorczyczne) X.NCS.

Ciecze o bardzo ostrym zapachu, drażniącym oczy. Rozpuszczalne w spirytusie i prawie nierozpuszczalne w wodzie. Ogrzane z amonjakiem tworzą pochodne tiomocznika. Z amonjakalnego roztworu azotanu srebrowego strącają siarczki srebrowy.

Węglowodory heterocykliczne zawierające siarkę.

Tiofen $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$.

Tworzy nierozpuszczalne osady z solami rtęciowymi, można więc strącić zapomocą odczynnika Denigès (5 g tlenku rtęciowego rozpuszczonego w mieszaninie 20 cm^3 stężonego H_2SO_4 i 100 cm^3 wody).

1) Podczas skłócania na zimno próbki z izatyną i stężonym kwasem siarkowym powstaje (co odróżnia go od innych pochodnych) niebieskie zabarwienie. Kwas siarkowy winien posiadać zanieczyszczenia kwasem azotowym lub Fe^{+++} , dlatego dodaje się do kwasu kroplę roztworu chlorku żelazowego.

2) Skłócić 1 cm^3 badanego, technicznego benzolu z $2 \div 3$ kroplami kwasu nitrozosiarkowego, w obecności tiofenu występuje zabarwienie zielone, a następnie niebieskie. (Liebermann).

Odczynnik przyrządza się dodając stopniowo do 100 cz. stężonego kwasu siarkowego 8 cz. azotanu potasowego, a następnie $6 \div 7$ cz. wody.

O ile próbka zawiera alkohol, to należy usunąć go przez wyklócanie z wodą.

3) Podczas skłócania cieczy badanej z azotynem izoamylowym i kwasem siarkowym występuje zabarwienie brunatnoczerwone, a następnie ciemnofioletowe. (Claisen).

ZWIĄZKI ZAWIERAJĄCE ARSEN.

Kwas kakodylowy (dwumetyloarsenowy) $\text{AsO}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

1) Pozostawić mieszaninę 2 cm³ badanej cieczy z 10 cm³ odczynnika Bougaulta na 12 godzin w zamkniętej probówce. Po otworzeniu probówki, w obecności 0,5 mg kwasu kakodylowego, daje się zauważyć wstrętny zapach kakodylu $(\text{CH}_3)_2\text{As} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_2$.

Odczynnik: 5 g podfosforynu sodowego w 5 cm³ wody zadać 50 cm³ HCl c. wł. 1,17. Wytrącony chlorek sodowy odsączyć przez watę szklaną.

2) Ten sam zapach występuje podczas ogrzewania próbki z proszkiem magnezu. Czarna pozostałość wydziela z kwasem solnym gaz o zapachu arsenowodoru, który barwi na czarno roztwór azotanu srebrowego.

3) Kwas i jego sole nie dają osadów z solami metali ciężkich. Kakodylany (lecz nie wolny kwas) tworzą osad z azotanem rtęciowym.

Arrenal (sól sodowa kwasu metyloarsynowego) $\text{AsO}(\text{CH}_3)(\text{ONa})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Temperatura topnienia 130 ÷ 140°, produkt zaś wysuszony topnieje około 300° ulegając rozkładowi.

1) Z zakwaszonego jodku potasowego ruguje jod.

2) Z odczynnikami Bougaulta (por. wyżej) wytrąca się arsen, zapach nie występuje.

3) Z cynkiem i kwasem siarkowym podobnie jak i kwas kakodylowy daje reakcję Gutzeita (por. Arsen).

4) Sole metali ciężkich tworzą nierozpuszczalne osady. Chlorek wapniowy daje po ogrzaniu biały osad (z kwasem kakodylowym nie daje), azotan srebrowy daje również osad biały, rozpuszczalny w kwasie azotowym. Chlorek rtęciowy daje osad czerwono-brunatny, a siarczan miedziowy — osad zielony (odróżnienie od kakodylanu sodowego).

Kwasy jednoaryloarsynowe.

Ogrzewać alkaliczny roztwór z podsiarczynem, zaś roztwór spirytusowy lub w kwasie octowym z kwasem podfosforawym — wydzielają się żółte związki arsenawe.

Atoksyl (sól sodowa kwasu arsanilowego) $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}(\text{OH})(\text{ONa})$.

Biały, krystaliczny proszek, rozpuszcza się w 6 cz. wody, łatwo rozpuszcza się w metylowym i trudno w etylowym alkoholu.

1) Daje reakcje na obecność arsenu: z Zn i HCl — arsenowodór, który barwi papierek zwilżony azotanem srebrnym.

Ogrzanie w łaźni wodnej z odczynnikiem *Bougaulta* (por. wyżej) daje żółty, czasem ciemniejący osad.

Siarkowodór w roztworze, zakwaszonym kwasem solnym, strąca siarczek arsenowy.

2) Reakcje na anilinę (por. wyżej), jak np.: ogrzewanie z kwasem solnym i dwuchromianem daje rubinowoczerwone zabarwienie. Z podchlorynem sodowym i fenolem zabarwienie zielonkawe, przechodzące od kwasu solnego w czerwone. Z kwasem octowym i PbO_2 — barwa czerwono fioletowa. Z kilkoma kroplami azotynu po dodaniu kwasu solnego następuje dwuazonowanie. Po zalkalizowaniu i dodaniu kropli aldehydu octowego, albo alkalicznego β -naftolu — występują zabarwienia czerwone.

Arsacetyna (acetylowany atoksyl) $(1)\text{CH}_3\text{COHN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}(\text{OH})(\text{ONa})(4)$.

Zachowuje się podobnie do atoksylu, różnice są następujące:

1) Arsacetyna nie reaguje z wapnem bielącym, gdy atoksyl daje w tych warunkach brunatnoczerwone zabarwienie i takież osad.

2) Z podchlorynem sodowym i fenolem zabarwienie zielone występuje powoli i słabo.

3) Kwas solny strąca z roztworu arsacetyny osad nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, natomiast osad wytrącony z roztworu atoksylu rozpuszcza się w nadmiarze kwasu.

4) Reakcja dwuazonowania zachodzi jedynie po uprzednim zagotowaniu z ługiem i następnym zakwaszeniu.

5) Podczas ogrzewania ze spirytusem i stężonym kwasem siarkowym powstaje zapach octanu etylu. Reakcja ta z atoksylem daje wynik ujemny.

Salwarsan (chlorowodorek p,p'-dihydroksy-m,m'-dwuaminoarsenobenzenu) $[\text{AsC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{NH}_2\text{HCl}]_2$.

1) Salwarsan daje reakcje na arsen: *Gutzeita*, *Bougaulta* i inne.

2) Z chlorkiem żelazowym otrzymuje się zabarwienia od zielonego do czerwonego. G. s. 1:15000. (*Gaebel*).

3) Roztwór zakwaszony kilkoma kroplami kwasu solnego i oziębiony prawie do 0° zadać małym nadmiarem azotynu sodowego. Nadmiar kwasu azotawego usunąć przez dodanie mocznika (aż do chwili, gdy papierek nasycony jodkiem potasowym i skrobią przestanie niebieszczeć). Następnie dodać trochę zakwaszonego kwasem solnym, nasyconego roztworu α -naftyluaminy. Stopniowo (w razie rozcieńczonych

roztworów po upływie kilku godzin) występuje zabarwienie rubinowe do fioletowego coraz intensywniejsze. Ogrzewanie przyspiesza reakcję. G. s. 1:15000. (Gaebel).

β -naftyloamina z dwuazonowanym salwarsanem nie daje zabarwienia, co odróżnia go od atoksylu.

4) Woda bromowa daje czerwono-fioletowe zabarwienie.

5) 0,1 g próbki rozpuścić w 5 cm³ wody, dodać 5 cm³ 0,1 n-azotanu srebrnego, powstaje klarowna, ciemnoczerwona ciecz. Po dodaniu 5 cm³ dymiącego kwasu azotowego strąca się osad AgCl. Mieszaninę zagotować, żółtą ciecz zlać z nad osadu, zadać kilkoma kroplami stężonego kwasu solnego i przesączyć. Przesącz zadać nadmiarem amonjaku i mieszaniną magnezową, powstaje krystaliczny osad arsenianu amonowomagnezowego. Osad można sprawdzić na arsen.

Neosalwarsan $C_{12}H_{11}O_2As_2N_2 \cdot CH_2 \cdot OSONa$.

W stosunku do chlorku żelazowego lub bromu zachowuje się jak salwarsan. Ogrzany z rozcieńczonym kwasem solnym tworzy osad, który rozpuszcza się po zagotowaniu i strąca po ostygnięciu cieczy. Podczas ogrzewania wydziela się SO₂, który wykrywa się w zwykły sposób. Roztwór powyższy daje z odczynnikiem fuksynowym na aldehydy zabarwienie niebieskofioletowe (Denigès i Labat). Po oddestylowaniu części roztworu zakwaszonego kwasem fosforowym można wykryć w destylacie formalinę.

Zespolone związki salwarsanów ze srebrem dają oprócz powyższych reakcyj również i reakcję na Ag.

ZWIĄZKI ZAWIERAJĄCE ANTYMON.

Emetyk (winian antymonylopotasowy) $KSbOC_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$.

Emetyk daje reakcje na antymon (por. wyżej) oraz na kwas winowy, który można wykryć, ogrzewając próbkę w parowniczce do 125 ÷ 130° z niewielką ilością rezorcyny i z kwasem siarkowym stężonym. Początkowo występują czerwone smugi, a następnie cała ciecz barwi się na czerwono.

ZWIĄZKI ZAWIERAJĄCE SREBRO.

Protargol.

Brunatny proszek, rozpuszczalny w wodzie. Kwas solny i siarczek amonowy nie strącają AgCl i Ag₂S. Przy spalaniu zapach taki, jaki dają substancje białkowe. Reakcja biuretowa (por. białka) daje wynik dodatni.

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 niebieskim 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-