

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).

2) Poddane hydrolizie zapomocą enzymów lub kwasów dają związki, które w odróżnieniu od węglowodanów, występują poza postacią rozpuszczalną w wodzie jeszcze jako substancje albo nierozpuszczalne, albo lotne, albo przechodzące po wyklóceniu do eteru i innych rozpuszczalników organicznych.

3) W czasie badania próbki na obecność alkaloidów szereg glikozydów z roztworu kwaśnego przechodzi do chloroformu.

4) Szereg glikozydów można wyodrębnić sposobem Brunnera (por. niżej).

5) Do wodnego roztworu dodać tyle spirytusu, aby zawartość alkoholu wynosiła około 10%, następnie wyklócić z chloroformem lub alkoholem amyłowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostaje glikozyd, który zwykle daje się oczyścić przez rozpuszczenie w spirytusie i strącenie eterem.

Saponiny.

Substancje o różnym składzie i właściwościach, bardzo rozpowszechnione w świecie roślinnym. Charakteryzuje je ta właściwość, że wodne ich roztwory tworzą przy skłócaniu obfitą i trwałą pianę.

Roztwory w stężonym kwasie siarkowym przybierają stopniowo barwę czerwoną do fioletowej. Saponiny mogą odgrywać rolę ochronnych koloidów, ułatwiają bowiem utrzymanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie w postaci zawiesiny lub emulsji. Poza tem posiadają zdolność rozpuszczania czerwonych ciałek krwi; właściwość ta służy do wykrywania saponin.

Niezmienione saponiny rozpuszczają się w wodzie i w fenolu, trudniej w mocnym spirytusie, nie rozpuszczają się natomiast w odwodnionym alkoholu, eterze, chloroformie i benzenie.

Zasadowy octan ołowiawy lub wodorotlenek barowy strącają saponiny. Po dodaniu do osadu rozcieńczonego kwasu siarkowego można otrzymać zpowrotem w roztworze saponiny. Osad strącony wodorotlenkiem barowym można rozłożyć dwutlenkiem węgla.

Hydroliza zapomocą ogrzania z rozcieńczonymi kwasami zachodzi łatwo lecz nie do końca, gdyż część cukru pozostaje jeszcze związana w postaci t. zw. **prosapogeninów**.

Te ostatnie związki nie rozpuszczają się w wodzie, natomiast rozpuszczają się w spirytusie, octanie etylowym i w roztworze sody. Alkaliczne roztwory posiadają również zdolność pienienia się. Kwas siarkowy stężony daje takie same zabarwienie jak z saponinami.

Wykrywanie saponin w obecności innych związków.

Większą ilość próbki wygotować z 80 ÷ 90%-ym spirytusem i gorący roztwór przesączyć (cieczę przed ługowaniem należy odparować do suchości z węglanem magnezowym). Po ostygnięciu ew. po dodaniu eteru, saponiny wytrącają się. Otrzymany osad w razie potrzeby oczy-

ści np. przez rozpuszczenie i strącenie zasadowym octanem ołowia-
wym lub wodorotlenkiem barowym, a następnie rozkładając osad spo-
sobem przytoczonym wyżej. Strącać temi odczynnikami można bezpo-
średnio roztwór badany, o ile naturalnie obecne saponiny tworzą z nimi
osady.

Celem oczyszczenia wytrąconego ze spirytusu osadu saponiny,
można go rozpuścić w wodzie, odparować z MgO do suchości, wylugo-
wać gorącym spirytusem wspomnianej mocy i z przesączu wytrącić sa-
poninę eterem.

W celu utożsamienia saponin należy stwierdzić:

- a) zdolność pienienia się roztworów, nawet w rozcieńczeniu 1:1000,
- b) zdolność hydrolizy, związaną z powstawaniem cukrów,
- c) powstawanie barwnej reakcji z kwasem siarkowym,
- d) do spirytusowego roztworu saponiny dodać kroplę 1^o/_o-go spi-
rytusowego roztworu furfurułu i wlać po ścianie stężonego kwasu siar-
kowego, powstaje barwny pierścień (niebieski, fioletowy, zielony i i.).
(Sieburg).

Gdy zaś roztwór zawiera mało saponiny, to w/g Brunnera po
zobojętnieniu badanej cieczy węglanem magnezowym stęży się większą
jej ilość do 100 cm³. Następnie dodaje 20 g siarczanu amonowego
i wyklóca mocno z taką ilością fenolu aby kilka cm³ jego pozostało
nierozpuszczonych. Po usunięciu warstwy wodnej dodaje się do roz-
tworu w fenolu 50 cm³ wody i wyklóca ze 100 cm³ eteru. Gdyby po-
wstała emulsja, to usuwa się ją przez dodanie niewielkiej ilości spiry-
tusu. Po pewnym czasie, gdy nastąpi rozwarstwienie, odparowuje się
roztwór wodny do suchości i bada pozostałość na saponinę zapomocą
reakcyj uprzednio opisanych, oraz w następujący sposób:

Część pozostałości rozpuścić w roztworze wodnika chloralu i wlać
ciecz do probówki, zawierającej trochę stężonego kwasu siarkowego.
W obecności saponiny powstaje w miejscu zetknięcia cieczy zabarwie-
nie żółte, następnie purpurowe i fioletowe.

Poza tem należy z suchą pozostałością wykonać opisaną reakcję
z kwasem siarkowym i odczynnikiem Fröhdego (na alkaloidy), który
zabarwi się po pewnym czasie na kolor zielony.

BARWNIKI.

Barwnikami nazywamy te substancje, które posiadają zdolność
względnie trwałego zabarwiania włókien roślinnych lub zwierzęcych.
Barwniki posiadają różnorodny charakter chemiczny i właściwości, dla-
tego też stwierdzenie ich zdolności do wyfarbowania włókien wymaga
różnych sposobów postępowania.

Ilość barwników syntetycznych jest tak duża, że utożsamienie ich

czy to w postaci produktu, czy na włóknie następuje duże trudności i wymaga od chemika specjalizacji w tym kierunku. W praktyce analitycznej często spotykamy się z potrzebą stwierdzenia obecności barwnika syntetycznego i odróżnienia go od barwników roślinnych lub zwierzęcych. Z kwestją tą spotykamy się np. przy badaniach produktów spożywczych, gdzie niekiedy bywają dopuszczone przez prawodawstwo tylko niektóre barwniki syntetyczne, lub też w badaniach celnych i i.

Stwierdzanie obecności mieszaniny różnych barwników.

1) Gdy barwnik jest w postaci proszku, wówczas odrobinę jego wdmuchujemy na kawałek trzymanej pionowo bibuły zwilżonej wodą lub spirytusem. Pojedyncze ziarenka rozpuszczają się i występują plamki o różnym zabarwieniu. Gdy barwnik nie rozpuszcza się w wodzie lub spirytusie to wdmuchuje się na parowniczkę zwilżoną stężonym kwasem siarkowym.

2) Gdy mieszanina barwników została otrzymana przez odparowanie roztworu kilku barwników, wtedy powyższy sposób zawodzi, natomiast czasami można traktować ją różnymi rozpuszczalnikami, które mogą dać roztwory o różnym zabarwieniu.

3) Do bardzo rozcieńczonego roztworu takiej jednolitej mieszaniny barwników pogrążyć koniec długiego pasemka bibuły. Różne barwniki podnoszą się wskutek włoskowatości bibuły do różnej wysokości i otrzymuje się warstwy inaczej zabarwione.

Badania na obecność obojętnych domieszek.

Barwniki bywają bardzo często rozcieńczone różnymi domieszkami jak chlorek lub siarczan sodowy, dekstryna i inne.

Stwierdzenie obecności tego rodzaju domieszek udaje się łatwo pod mikroskopem, poczem nieorganiczne substancje można wykryć w zwykły sposób, próbując bezpośrednio w roztworach rozcieńczonych na obecność chlorków, siarczanów i i.

Dekstrynę wykrywa się po uprzednim strąceniu spirytusem z wodnego roztworu.

Właściwe badanie barwników w celu ich utożsamienia oparte bywa na próbie rozpuszczalności, reakcjach chemicznych, próbie wyfarbowania i przede wszystkim na badaniach spektroskopowych.

Próba rozpuszczalności. Odrobinę substancji posiadającej wygląd barwnika ogrzewać z wodą do wrzenia. O ile woda nie zabarwi się, to badany produkt może być nierozpuszczalnym w wodzie barwnikiem, należącym do grupy barwników kadziowych, siarkowych, zaprawowych, pigmentowych, lub do barwników rozpuszczalnych w spirytusie, albo też lakiem lub farbą nieorganiczną. Jednak niektóre zaprawowe i rozpuszczalne w spirytusie barwniki mogą rozpuszczać się częściowo, a siarkowe barwniki, zawierające domieszkę siarczku sodowego, jak również niektóre przygotowane do farbowania kadziowe, rozpuszczają się całkowicie w wodzie.

Siarkowe barwniki można rozpoznać po tem, że rozpuszczają się łatwo w siarczku sodowym i wtedy, po dodaniu soli łatwo ciągną bezpośrednio na bawełnę. Barwniki te zawierają dużo siarki, co można łatwo stwierdzić w zwykły sposób.

Barwniki zaprawowe (pochodne antracenu i i.) rozpuszczają się w 5%-ym ługu. Kadziowe barwią włókna po zadaniu podsiarczynem w kąpieli alkalicznej. Barwniki pigmentowe przeważnie nie rozpuszczają się w rozcieńczonych kwasach i ługach.

Sposób wyfarbowania proponowany przez Gandta polega na pięciu następujących próbach:

Przyrządza się 1%-wy roztwór barwnika i bierze do wyfarbowania około 0,5 g włókien i tyle powyższego roztworu, aby stosunek barwnika do włókien wynosił mniej więcej około 2%. Ponieważ zaś barwników zasadowych wystarcza około 0,5%, a siarkowych trzeba użyć więcej niż 2%, dlatego doświadczenie należy powtórzyć z różnymi ilościami badanego barwnika.

Próbe wyfarbowania przeprowadza się w następujący sposób:

1) Wełnę chromowaną¹⁾ pozostawia się na pół godziny w zimnej kąpieli, poruszając nici co pewien czas, a następnie wstawia się naczynie do łaźni wypełnionej roztworem soli i ogrzewa powoli do wrzenia.

II) Ogrzewa się próbkę wełny czystej, nie zaprawionej, dodając do kąpieli (w stosunku do ciężaru wełny) 10% soli glauberskiej i 4% kwasu siarkowego (na 100 g wełny — 10 g Na_2SO_4 i 4 g H_2SO_4).

III) Dodaje się do roztworu barwnika czystej wełny i 10% (jak wyżej) soli glauberskiej i ogrzewa kąpiel do wrzenia.

IV) Bawełnę czystą farbuje się początkowo na zimno, a następnie ogrzewa, dodając 30÷50% (jak wyżej) soli kuchennej lub glauberskiej.

V) Bawełnę zaprawioną taniną²⁾ farbuje się na zimno, a następnie na gorąco.

Gdy w przypadku I. otrzymamy wełnę wyfarbowaną, to jest rzeczą możliwą, że badany barwnik należy do zaprawowych; o ile zaś ką-

¹⁾ Wełnę z zaprawą chromową otrzymuje się w następujący sposób: 5 g dobrane wymytej i zwilżonej wełny pogrążyć do 200 cm³ wodnego roztworu, zawierającego 3% dwuchromianu potasowego i 2% kwasu mrówkowego, licząc procenty w stosunku do ciężaru wełny. Ogrzewać do wrzenia w ciągu nie mniej jak godziny, aż wełna przybierze brudne, szarozielone zabarwienie, poczem spłókać ją wodą.

²⁾ Do przyrządzenia takiej bawełny rozpuszcza się 4 g taniny w litrze wody o temperaturze 80÷90° i do tego roztworu wprowadza się 5 pasm bawełny po 10 g, poruszając niemi w ciągu 30 minut, aby włókna równomiernie przesiąkły. Cieczy przez ten czas nie należy ogrzewać. Następnie pozostawia się włókna na noc pod cieczą, tak aby nie wystawały nad jej powierzchnię, poczem wyciska się starannie i równomiernie ciecz z włókien i nie zmywa wodą. Następnie rozpuszcza się około 2 g winianu antymonowopotasowego w litrze wody, pogrąża w niej taninowaną bawełnę, miesza w ciągu 15÷30 minut, potem zmywa starannie wodą.

piel została całkowicie wyczerpana, wtedy prawdopodobieństwo to jest duże. Pewność zaś będziemy mieli, gdy próby II i III dadzą wynik ujemny, a ponadto stwierdzimy powstawanie laku.

W tym celu należy gotować po kilka cm³ roztworu barwnika z octanem chromowym oraz osobno z octanem glinowym. Gdy barwnik należy do zaprawowych powstaje osad, dający się po oziębieniu odsączyć.

O ile wełna zabarwi się w próbie II., to barwnik może należeć do kwaśnych lub zaprawowych barwników. Do kwaśnych zalicza się wtedy, gdy nie otrzymuje się laku w opisanej próbie z octanami glinowym i chromowym. Barwniki należące do tej grupy dają ujemny wynik farbowania bawełny w próbie IV. i V.

Gdy w próbie III. otrzymamy wełnę zafarbowaną, to jest możliwość, że mamy do czynienia z barwnikiem: kwaśnym, bezpośrednim lub zasadowym. Gdyby zaś barwnik należał do kwaśnych, to wynik dodatni miałyby również próba II, a ujemny IV i V. Barwnik bezpośredni zabarwiłby i bawełnę w próbie IV., a zasadowy w próbie V.

Gdy zabarwienie w próbie IV. będzie słabe, to barwnik może należeć do kwaśnych lub zasadowych. W pierwszym przypadku będzie silnie wyfarbowana wełna w próbie II., a w drugim — w III., oraz bawełna w V. W obydwu zaś przypadkach słabe zabarwienie bawełny zniknie po wypraniu gorącym roztworem mydła. Natomiast gdy bawełna jest mocno zabarwiona i farba nie schodzi po wypraniu z mydłem, wtedy mamy do czynienia z barwnikiem bezpośrednim. Wełna w próbie III. zwykle również okazuje się zabarwioną.

O ile wyfarbowanie wystąpiło intensywnie w próbie V. i w razie niewielkiego nadmiaru barwnika został on całkowicie zużyty, to barwnik należy do zasadowych. W tym przypadku również wełna pozostaje zwykle niezabarwiona w próbie II., oraz wyfarbowaną w — III.

Trafiają się wyjątki nie odpowiadające temu podziałowi w zależności od wprowadzenia różnych grup do cząsteczki barwnika.

Barwniki kadziowe wymagają uprzedniego zredukowania na rozpuszczalne w wodzie związki leukowe, w których farbuje się włókna, poczem dopiero utlenia się je na odpowiedni barwnik. Prototypem ich jest indygo.

Niewielką ilość barwnika rozciera się z kilkoma lub kilkunastoma kroplami stężonego ługu i odrobiną spirytusu dla łatwiejszego zwilżenia proszku. Następnie rozcieńcza wodą i dodaje około 1 g podsiarczynu sodowego. Ciecz pozostawia w spokoju, ew. podgrzewa do rozpuszczenia barwnika. Do roztworu można dodać nieco chlorku sodowego, w razie potrzeby rozcieńczyć wodą i pogrążyć przędzę bawełnianą. Po upływie 30 minut wyjmuje się przędzę, wyżyma i pozostawia do utlenienia na powietrzu.

W razie potrzeby włókna można ponownie pogrążyć do kąpieli i ponownie utlenić na powietrzu. Gdyby barwa była mało wyraźna

można spróbować utleniać w bardzo rozcieńczonych roztworach wapna bielącego, dwuchromianu i t. p. związków utleniających.

Prawidłowość wyfarbowania zależy od odpowiedniej ilości ługu, właściwej temperatury, np. do odpowiednio ogrzanej wody dodaje się obliczoną ilość podsiarczynu i ługu, a następnie barwnika zmieszanego z 10-krotną ilością wody (po zwilżeniu spirytusem) i pozostawia na 20 minut. Ilość ługu 40° Be na litr wody w postępowaniu 1) — $10 \div 12 \text{ cm}^3$, 2) i 3) — $3 \div 5 \text{ cm}^3$. Ilość podsiarczynu na litr około $1 \div 4 \text{ g}$ zależnie od stosowanej ilości barwnika, która wynosi od 1 do 20%. Siarczaniu sodowego lub NaCl bierze się $5 \div 20 \text{ g}$ na litr zależnie od ilości barwnika. W 3) — bierze się podwójną ilość.

Ogrzewać w 1) — $45 \div 60$ minut do $50 \div 60^\circ$, w 2) — $45 \div 60$ minut do $45 \div 50^\circ$, w 3) — $45 \div 60$ minut w pokojowej temperaturze.

Barwników siarkowych do wyfarbowania bierze się więcej, do 15% ciężaru próbki bawełny. Rozpuszcza się je gotując kilka minut z roztworem krystalicznego siarczku sodowego, którego odważa się w ilości do 2,5 raza większej niż wzięto barwnika. Następnie dodaje się $5 \div 10\%$ (w stosunku do ciężaru włókna) sody.

Roztwór barwnika rozcieńczyć wodą zawierającą 4 do 20 g Na_2SO_4 lub NaCl w litrze. Farbować w ciągu 30 minut w temperaturze $70 \div 90^\circ$ po pogrążeniu całkowitem włókna w cieczy. Po wyjęciu z kąpieli wyjąć włókna i pozostawić na jakiś czas na powietrzu, poczem zmyć je.

Barwniki pigmentowe i laki mają szerokie zastosowanie poza farbiarstwem (gdzie bywają utrwalane przy pomocy ciał białkowych), w drukarstwie tapet, do malowania i t. p.

Są to barwniki strącone lub zaadsorbowane na podłożu nieorganicznym, nieraz w postaci nierozpuszczalnego pigmentu organicznego.

Naogół można je odróżnić od barwników nierozpuszczalnych na tej podstawie, że pozostawiają sporo popiołu, różniącego się co do składu od popiołów otrzymywanych przez spalenie barwników; najczęściej można spotkać w nich: glinę, siarczan barowy, tlenek glinu, rzadziej tlenki cynku, ołowiu, chromu, żelaza i i.

W celnych analizach farb (przeważnie nieorganicznych) chodzi zwykle nie tylko o stwierdzenie obecności barwnika syntetycznego lecz również i o oznaczenie ilości barwnika. Jest to zadanie nieraz bardzo trudne, gdyż stosując nawet długotrwałą ekstrakcję na gorąco spirytusem lub spirytusem zakwaszonym kwasem octowym i innymi, odpowiednio za każdym razem dobranymi rozpuszczalnikami, niezawsze udaje się barwnik wyodrębnić całkowicie. Sprawa jest łatwiejsza, gdy wylugowana, aczkolwiek niecałkowita ilość barwnika, jest większa niż norma przyjęta w taryfie. Czasami można z ilości popiołu oznaczonego w wysuszonej substancji wnioskować o przybliżonej zawartości barwnika. Ma to miejsce tylko wtedy, gdy całkowita strata podczas prażenia jest mniejsza od wspomnianej normy.

W przypadku gdy znany jest skład podłoża i gdy uda się stwierdzić jaki barwnik był w farbie badanej, można w przybliżeniu oznaczyć zawartość jego kolorymetrycznie, wychodząc z tych samych materiałów, albo oznaczając ilościowo poszczególne pierwiastki lub grupy, wchodzące w skład tego barwnika.

Jakościowe stwierdzenie obecności barwnika organicznego w farbach nierozpuszczalnych w wodzie jest proste, występuje charakterystyczna zmiana barwy i zapach podczas silnego ogrzania (jednak farby zawierają często substancje organiczne nie będące barwnikami). Następnie można ługować barwnik bądź kwasem lub 5%-ym ługiem, bądź spirytusem czystym, zakwaszonym lub zalkalizowanym, alkoholem amyłowym, toluenem, chloroformem, eterem, bądź mieszaniną 10 cz. eteru, 6 cz. benzenu, 4 cz. alkoholu metylowego i 1 cz. acetonu, bądź innymi rozpuszczalnikami. Nieraz można, po zakwaszeniu lub zalkalizowaniu próbki, odbarwić farbę zapomocą pyłku cynkowego, chlorku cynawego albo podsiarczynu. Zabarwienie zredukowanego roztworu niektórych barwników powraca na bibule pod wpływem powietrza.

Reakcje chemiczne, stosowane do utożsamiania barwników, polegają na występowaniu zmian barwy pod działaniem ługu, stężonych kwasów siarkowego lub solnego, na otrzymywaniu związków leukowych i następem ich utlenianiu, wykrywaniu poszczególnych grup i niektórych metali, wchodzących w skład barwnika. Właściwości te zestawione w tablicach można znaleźć w specjalnych podręcznikach.

Barwniki azowe udaje się zapomocą redukcji rozszcześcić na dwa składniki, z których niektóre można utożsamić, np. lotne zasady jak anilinę, toluidynę i t. p., lub niektóre pozostające w roztworze, jak np. benzydynę i i.

Badania spektroskopowe. Metoda ta opracowana przez Formáneka polega na tem, że roztwory poszczególnych barwników posiadają określone widma absorbcyjne, przerwane smugami. Intensywność smug, ilość ich, a szczególnie położenie są właściwe dla każdego barwnika i dają się wyrazić graficznie zapomocą odpowiednich krzywych. Poza tem rodzaj rozpuszczalnika oraz domieszki kwasu lub ługu wpływają na wygląd widma. Szczegóły i odpowiednie tablice są podane w dziele: Formánek—Grandmougin. Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege.

Wykrywanie sztucznych barwników w produktach spożywczych.

Jako przykład postępowania celem wykrywania barwników mogą posłużyć następujące przepisy:

W mięsie i kiełbasach: 1) 50 g rozdrobnionej substancji dać w zlewce roztworem 5 g salicylanu sodowego w 100 cm³ mieszaniny równych ilości wody i gliceryny. Masę dobrze wymieszać i ogrzewać na łaźni w ciągu 30 minut, mieszając co pewien czas. Po ostygnięciu ciecz wycisnąć przez płótno i następnie przesączyć przez bibułę.

Żółtawy kolor przesączu świadczy o nieobecności sztucznego barwnika; gdy zaś zabarwienie jest czerwone, wówczas należy do części przesączu dodać 10 cm³ 10%-go roztworu kwaśnego siarczanu potasowego, kilka kropel kwasu octowego i ogrzewać z odtłuszczonej wełną w ciągu dłuższego czasu na łaźni wodnej. W obecności sztucznego barwnika wełna zabarwi się na czerwono i nie straci zabarwienia po przemyciu wodą.

2) Kielbasę drobno pokrajaną wysuszyć, następnie wyekstrahować eterem celem usunięcia tłuszczu, zadać 5%-ym wodnym roztworem salicylanu sodowego i zlewkę pogrążyć do wrzącej łaźni na godzinę. Ciecz odsączyć, pozostałość ługować ponownie roztworem salicylanu, zabarwione przesącze połączyć, zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym i ogrzewać w ciągu godziny z odtłuszczonej nitką wełnianą. Wełnę przemyc wodą, spirytusem i eterem. Zabarwienie jak w p. 1).

W tłuszczach. 1) Rozpuścić na gorąco 50 g tłuszczu w 75 cm³ odwodnionego alkoholu. Roztwór oziębić skłócając w wodzie z lodem. Ciecz obserwowana w probówce o średnicy 18÷20 mm bywa w obecności sztucznego barwnika wyraźnie zabarwiona na żółto lub żółtoczerwono.

2) 10 cm³ stopionego tłuszczu rozpuścić w małym rozdzielaczu w 10 cm³ eteru naftowego, dodać 15 cm³ stężonego kwasu octowego (c. wł. 1,016) i mocno skłócić. W obecności sztucznego barwnika warstwa kwasu zabarwiona jest na kolor żółty lub różowy. (Sprinkmeyer, Wagner i Fendler).

W konserwach z jaj i przetworach mącznych.

1) Konserwy wysuszyć w próżni, odtłuścić, ekstrahując eterem i pozostałość ługować 50÷70%-ym spirytusem. Roztwór, po zakwaszeniu roztworem kwasu winowego, ogrzewać z wełną na łaźni wodnej do odpędzenia alkoholu. Zabarwienie wełny świadczy o obecności barwnika. (E. Späth).

2) 20 g rozdrobnionego (lecz nie zmielonego) ciasta i t. p. zadać w erlenmeyerce 40 cm³ 50%-go spirytusu i ogrzewać na łaźni, często skłócając w ciągu 15÷20 minut. Wyciąg po ostygnięciu przesączyć, zadać niewielką ilość roztworu kwasu winowego, dodać trochę nici wełnianych i odparować prawie do suchości. Wyraźne zabarwienie wymytej wełny świadczy o obecności barwnika.

W winach czerwonych. 1) Do 50 cm³ wina dodać 5 cm³ 10%-go roztworu kwaśnego siarczanu potasowego i kilka nitek odtłuszczonej wełny, poczem gotować 10 minut w przykrytej zlewce. Nitki wełniane wyjąć i przemyc dobrze wodą. O ile są one mocno zabarwione, to rozpuścić barwnik, pogrążając włókna na 30 minut do 1%-go roztworu amoniaku. Roztwór ten zakwasić kwaśnym siarczanem potasowym do słabo kwaśnego odczynu i gotować z trzema niteczkami odtłuszczonej wełny w ciągu 10 minut. Wyraźne zabarwienie włókien świadczy o obecności sztucznego barwnika.

2) 50 cm³ wina zobojętnić dokładnie ługiem i dodać 10 cm³ roztworu, który zawiera w litrze 44 g bezwodnego siarczanu sodowego i 5 g bezwodnej sody. Ogrzewać ciecz na łaźni do 50° i dodać dobrze wypranej szmatki bawełnianej lub nieco przędzy. Temperaturę podnieść prawie do wrzenia na przeciąg 10 minut. Wyraźne zabarwienie bawełny, pozostające po splókanu jej zimną wodą, świadczy o obecności bezpośredniego barwnika.

3) Do 20 cm³ wina dodać 10 cm³ zasadowego octanu ołowianego, mieszaninę słabo ogrzewać, dobrze skłócić i przesączyć. Wyraźne zabarwienie przesączu wskazuje na obecność barwnika syntetycznego. Niektóre mocno zabarwione wina mogą jednak dać również zabarwiony przesącz.

4) Wino zalkalizować amonjakiem i wyklócić z alkoholem amylovym. Wyraźne zabarwienie alkoholu świadczy o obecności sztucznego barwnika.

5) 10 cm³ wina skłócić z 10 cm³ nasyconego na zimno roztworu sublimatu. Następnie dodać 1 cm³ KOH o c. wł. 1,27 i skłócić ponownie. Po opadnięciu osadu odsączyć ciecz przez 3÷4 zwilżone sączki złożone razem. Klarowny przesącz zakwasić kwasem octowym. Wyraźne zabarwienie cieczy świadczy o obecności sztucznych barwników.

W razie badania bardzo mocno zabarwionego wina, gdy otrzymamy przesącz dość mocno zabarwiony należy powtórzyć powyższe doświadczenie z przesączem.

Auramina C₁₇H₂₁N₃.

Żółty zasadowy barwnik, trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie, łatwiej w gorącej, prawie nierozpuszczalny w spirytusie i w eterze.

1) Wodny roztwór zadany odczynnikiem taninowym daje osad charakterystyczny dla wszystkich zasadowych barwników. Po dodaniu ogrzać, unikając nadmiaru odczynnika, gdyż rozpuszcza on otrzymany osad.

Odczynnik taninowy Weingürtnera: 1 g taniny i 1 g octanu sodowego rozpuścić w 10 cm³ wody.

2) Wodny roztwór zadać kwasem solnym — powstaje zabarwienie ciemnożółte. Po zagotowaniu otrzymuje się chlorek amonowy i keton Michlera, który po dodaniu ługu wytrąca się w postaci białego, krystalicznego proszku; przekrystalizowany z eteru lub alkoholu topnieje w temperaturze 172÷173°.

3) Wodny roztwór zadać ługiem — strąca się żółtawy osad zasady; przekrystalizowana z eteru topnieje w temperaturze 130°.

Zieleń brylantowa (szmaragdowa).

Barwnik zielony rozpuszczalny w wodzie i w spirytusie.

1) Z odczynnikiem taninowym tworzy osad (por. auraminę).

2) Kwas solny stężony daje czerwonożółte zabarwienie, po zadaniu ługiem strąca się wolna zasada w postaci bładozielonego osadu.

3) Odróżnienie od innych zieleni jest możliwe na drodze analizy widmowej.

Fuksyna.

Mieszanina soli fuksyny i parafuksyny, kryształy o metalicznym połysku, rozpuszczalne w wodzie i w spirytusie, nierozpuszczalne w bezwodnym eterze.

1) Odczynnik taninowy strąca osad (por. auraminę).

2) Do wodnego roztworu fuksyny dodać ługu, strąca się czerwony osad zasady. Po wyklóceniu z eterem występuje w nim żółto-brunatna fluorescencja. Wyciąg eterowy skłócić z rozcieńczonym kwasem octowym — powraca zabarwienie czerwone.

3) Kwas siarkawy ($\text{NaHSO}_3 + \text{HCl}$) odbarwia roztwór fuksyny. Bibuła zwilżona tym roztworem czerwienieje na powietrzu. Dodanie formaliny lub aldehydu octowego powoduje ponowne wystąpienie czerwonego zabarwienia roztworu.

Błękit metylenowy $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$.

Kryształy o połysku brązowym, łatwo rozpuszczają się w wodzie, trudno w spirytusie i nie rozpuszczają się w eterze.

1) Taninowy odczynnik strąca osad (por. auraminę).

2) Nadmiar ługu strąca brudnofioletowy osad; mała ilość zmienia zabarwienie roztworu na fioletowoniebieskie.

3) Do roztworu 1 g barwnika w 50 cm^3 wody dodać 10 cm^3 czystego kwasu azotowego (c. wł. 1,3) i pozostawić w pokojowej temperaturze na dwa dni, powstaje krystaliczny osad nitrozwiazku, rozpuszczalny w wodzie z zielonkawoniebieskim zabarwieniem, można go przekrystalizować z rozcieńczonego kwasu azotowego.

4) Pyłek cynkowy odbarwia amonjakalny roztwór barwnika. Zabarwienie powraca na powietrzu po zwilżeniu tą cieczą bibuły.

Fiolet metylowy.

Mieszanina fuksyn metylowanych przy azotach. Barwniki rozpuszczalne w wodzie i spirytusie.

1) Z taninowym odczynnikiem daje osady (por. auramina).

2) Do 20 cm^3 0,1%-go wodnego roztworu barwnika dodać dwie krople kwasu solnego (c. wł. 1,12) powstaje zabarwienie niebieskie, przechodzące od dodatku dalszych 5 kropel w zielone i po dodaniu 10 cm^3 żółto-brunatne. Duży nadmiar wody powoduje ponowne zabarwienie na fioletowo.

3) 0,1%-wy spirytusowy roztwór barwnika po dodaniu ługu staje się czerwonym, a po ogrzaniu zabarwienie prawie całkowicie znika.

Sudan IV, szkarłat Bibricha.

Proszek topniejący w temperaturze 185° , nierozpuszczalny w wodzie, w spirytusie i w eterze na zimno rozpuszcza się dość trudno, na gorąco dość łatwo; rozpuszcza się w tłuszczach i olejach mineralnych.

1) Rozpuścić 1 mg barwnika w 1 cm^3 stężonego kwasu siarkowego — powstaje niebieskozielony roztwór, który po ostrożnem dodawaniu kroplami wody zmienia zabarwienie na niebieskie, a następnie na czerwone.

2) 0,1 g Sudanu IV zagotować z 5 cm^3 spirytusu i kilkoma kroplami ługu, po zakwaszeniu lodowatym kwasem octowym barwa niebieskawoczerwona przechodzi w żółtawoczerwoną.

3) Z roztworu w kwasie octowym wykrystalizowuje się barwnik w postaci delikatnych, czerwonych igieł.

Fenoloftaleina $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$.

Żółtawobiały, krystaliczny proszek, rozpuszcza się w ługu dając roztwór o czerwonym zabarwieniu. Zabarwienie znika po dodaniu stężonego ługu i powraca po zagotowaniu. Podczas gotowania alkalicznego roztworu z pyłkiem cynkowym następuje odbarwienie, barwa powraca po zwilżeniu roztworem bibuły na powietrzu lub po dodaniu środków utleniających.

Barwniki pochodzenia zwierzęcego i roślinnego.

Badanie powyższych barwników jest utrudnione przez to, że nie znamy dostatecznie pewnych i charakterystycznych ich reakcyj. Porównanie widma absorbcyjnego badanego barwnika z widmem próbek znanego pochodzenia może ułatwić utożsamienie.

Alkanina $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$.

Masa brunatnoczerwona, z metalicznym połyskiem, rozmięka w temperaturze około 100° . Nierozpuszczalna w wodzie, rozpuszcza się w spirytusie i innych organicznych rozpuszczalnikach, a także i w tłuszczach. Roztwór alkaniny w ługu posiada barwę niebieską, w stężonym kwasie siarkowym — ametystowoczerwoną. Spirytusowy roztwór tworzy osady: szaroniebieski z zasadowym octanem ołowiawym, karmazynowoczerwony z chlorkiem cynawym i bładoczerwony z chlorkiem rtęciowym, z chlorkiem żelazowym — ciemnofioletowy.

Biksyna $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_4$.

Występuje w orleanie. Nie rozpuszcza się w wodzie, w spirytusie na zimno rozpuszcza się dość trudno, łatwiej na gorąco. Temperatura topnienia 189° ($191,5^{\circ}$).

Rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym zabarwiając go na niebiesko; przy rozcieńczaniu wodą powstaje brudnociemnozielony osad. Ortec sodowa odbarwia alkaliczny roztwór barwnika.

Brazylina $C_{16}H_{14}O_5$.

Występuje w drzewie fernambuckiem. Żółte lub bezbarwne kryształy rozpuszczalne w wodzie, spirytusie i eterze. Roztwór alkaliczny posiada kolor karmazynowoczerwony, pyłek cynkowy odbarwia go, na powietrzu barwa szybko wraca. Smak słodkawy, następnie gorzkawy. Podczas suchej destylacji powstaje rezorcyna. Stężony kwas azotowy wytwarza kwas styfniowy (por. Nitrofenole).

Octan ołowiawy strąca z wodnych roztworów bezbarwne, stopniowo czerwieniejące igły.

Kwas karminowy, karmin.

Występuje w koszenili. Karmin jest to związek kwasu karminowego z glinem i wapnem z pewną zawartością ciał białkowych. Tworzy on małe, czerwone kryształy, ulegające rozkładowi w temperaturze około 136° i zwęgleniu — około 205° . Karmin rozpuszcza się łatwo w wodzie, bardzo trudno w spirytusie i eterze, nie rozpuszcza się w benzenie i chloroformie. Roztwór wodny po zalkalizowaniu staje się purpurowy; z wodą wapienną lub barytową powstają osady purpurowe, a z solami metali ciężkich czerwone osady. Zimny, stężony kwas siarkowy rozpuszcza karmin, zabarwiając się na czerwono. Wodór w chwili powstawania odbarwia roztwór barwnika, zabarwienie powraca na powietrzu.

Roztwory alkaliczny i w kwasie siarkowym posiadają charakterystyczne widma absorbcyjne.

Po wyklóceniu roztworu z węglem zwierzęcym następuje odbarwienie i jednocześnie powstaje masa żelatynowata.

Kartamina $C_{14}H_{16}O_7$.

Występuje w saflorze. Ciemnoczerwony proszek, przybierający przy pocieraniu połysk metaliczny. Bardzo trudno rozpuszcza się w wodzie łatwiej w spirytusie, łatwo w cieczach alkalicznych. Roztwór w ługu posiada ciemny żółtoczerwony kolor; stężony kwas siarkowy rozpuszcza zabarwiając się również na żółtoczerwono, woda nie strąca osadu z roztworu. Amonjakalny roztwór tworzy osady: z octanem ołowiawym — ciemny czerwono-brunatny, z chlorkiem żelazowym — brunatnoczerwony i z chlorkiem rtęciowym — czerwony.

Barwnik wyfarbowuje bawełnę w roztworze obojętnym lub bardzo słabo alkalicznym i daje się zmyć łatwo z włókna 5%-ym roztworem sody.

Chlorofil.

Rozpuszcza się łatwo w odwodnionym alkoholu, benzenie i chloroformie. Kwasy zmieniają barwę na oliwkowobrunatną, jednocześnie magnez, wchodzący w skład barwnika przechodzi do roztworu. Dodając do alkoholowego roztworu kwasu szczawowego otrzymujemy zabarwienie oliwkowe, a następnie takiegoż koloru kłaczkowaty osad.

Najbardziej charakterystyczne dla chlorofilu są smugi absorbcyjne w widmie, szczególnie szeroka i ciemna smuga w czerwieni.

Kurkumina $C_{21}H_{20}O_6$.

1) Po odparowaniu kurkuminy z roztworem kwasu borowego pozostaje czerwobrunatny osad, który po dodaniu ługu staje się niebieskozielony.

2) Spirytusowy roztwór kurkuminy gotować z rozcieńczonym kwasem siarkowym i borowym, powstaje czerwone zabarwienie, a po ostygnięciu lub dodaniu wody — czerwony osad o zielonym metalicznym połysku.

Hematoksylina $C_{16}H_{14}O_6$.

Występuje w drzewie kampszowem. Z ekstraktu z drzewa tego można ją wyługować eterem. Kryształy o słodkim smaku zawierają wodę, topnieją w temperaturze około $100 \div 120^\circ$, rozpuszczają się trudno w zimnej wodzie, łatwo w wodzie gorącej, w spirytusie i eterze. Dodanie do roztworu kwasu, zmienia nieznacznie zabarwienie na żółtawo. Roztwory alkaliczne utleniają się na powietrzu, przyczem powstaje hema-teina; roztwory te barwią się na niebieskofioletowo, a następnie na brunatno.

Wodny roztwór, w nieobecności powietrza, daje z wodą barytową oraz z zasadowym octanem ołowiatym osady białe, które niebieszczeją na powietrzu. Z solami metali powstają osady: z chlorkiem żelazowym — czarnofioletowy, z chlorkiem cynawym — czerwony, lub też zabarwienia: z alunem — czerwone, z dwuchromianem — stopniowo czarne.

Alkaliczne roztwory soli miedziowych lub srebrowych ulegają na zimno redukcji.

Hemateina $C_{16}H_{12}O_6$.

Masa ciemnozielona o metalicznym połysku, czerwona w przechodzącym świetle, lub czerwone kryształy, po sproszkowaniu fioletowe. Rozpuszcza się trudno w gorącej wodzie, spirytusie i eterze dając ciecz o żółtobrunatnym zabarwieniu. Stężony ług rozpuszcza hemateinę, barwiąc się na niebieskofioletowo.

Hemateina barwi włókno na zaprawach: żelazowej lub chromowej — na czarno, miedziowej — na niebieskofioletowo, cynowej — na fioletowo.

Wyciąg z drzewa kampegowego.

W wodzie daje brunatnoczerwony roztwór, po zakwaszeniu kwasem solnym roztwór żółtoczerwony, nieraz z osadem; po zalkalizowaniu — czerwono-fioletowy. W spirytusie nie rozpuszcza się. Alun daje osad niebiesko-fioletowy.

Wykrywanie garbników w wyciągu. Do 0,5%-go roztworu dodać 0,3 objętości żółtego siarczku amonowego. Gdy wyciąg jest niezafałszowany, to strąca się niewielka ilość brunatnego, kłaczkowatego osadu, w obecności dodanego garbnika opada gęsty, jasnoszary osad. W razie większego rozcieńczenia wyciągu występuje w czystym — ciemne, niewielkie zmętnienie, w zafałszowanym — jasne, silne zmętnienie, zbijające się w kłaczki.

Kwas kermesowy.

Występuje w kermesie. Ceglastoczerwone igielki, ulegające rozkładowi w temperaturze około 250°. Trudno rozpuszcza się w zimnej wodzie, lepiej w gorącej. Dobrze rozpuszcza się w spirytusie, mniej w eterze i nie rozpuszcza się w benzenie i chloroformie. Ceglastoczerwony dość stężony roztwór w obecności małej ilości alkaliów staje się fioletowoczerwony i na koniec fioletowy. Roztwór w stężonym kwasie siarkowym ma kolor fioletowoczerwony, przechodzący od kwasu borowego w niebieski.

Moryna $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$.

Występuje w drzewie morwowem (żółtem). Temperatura topnienia 290°. Rozpuszcza się trudno w wodzie i eterze, łatwo w spirytusie i w ługu (roztwór żółty). Roztwór spirytusowy daje z chlorkiem żelazowym oliwkowozielone zabarwienie; ze spirytusowym octanem ołowianym — żółty osad, dodany zaś do nadmiaru gorącego odczynnika tworzy osad pomarańczowoczerwony. Redukując roztwór moryny ortęcią sodową otrzymuje się początkowo ciecz niebieską, następnie zieloną i żółtą, przyczem powstaje floroglucyna.

Moryna jest odczynnikiem na glin (por. Glin).

Odróżnienie moryny od kwercytyny występującej w dąbniku. Ekstrakt z drzewa żółtego w stanie stałym lub w stężonym roztworze otrzymuje po dodaniu stężonego kwasu siarkowego zabarwienie mocno żółto-brunatne, po rozcieńczeniu wodą mocne czerwono-żółte.

Ekstrakt z dąbnika (Quercitron) daje z kwasem siarkowym czarnobrunatny, mętny roztwór, który po rozcieńczeniu wodą odbarwia się. (Justin-Müller).

Orceina $C_{28}H_{24}N_2O_7$.

Występuje w orcelji. Niebiesko-fioletowy roztwór w alkaliach wydziela po zakwaszeniu nierozpuszczalną w wodzie orceinę. W stężo-

nym kwasie siarkowym rozpuszcza się z zabarwieniem niebieskofioletowym.

Polichroit.

Barwnik szafranu. Rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z barwą niebieską, przechodzącą w fioletową i brunatną. W stężonym kwasie azotowym barwa niebieska, następnie żółta.

Ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem siarkowym powoduje hydrolizę i powstaje glikoza i krocetyna, substancja czerwona, nierozpuszczalna w wodzie, rozpuszczająca się w alkaliach, spirytusie i eterze.

Sandalina.

Występuje w drzewie sandałowym. Kryształy topniejące w 104° , nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczone w spirytusie barwią go na czerwono, eter na żółto, alkaliczne roztwory na fioletowo.

Roztwór amonjakalny tworzy osady z większością soli metali, np. z chlorkiem barowym ciemnofioletowy osad.

Alizaryna (1,2-dwuhydroksyantrachinon) $C_{14}H_6(OH)_2O_2$.

Występuje w marzannie farbiarskiej w postaci glikozydu. Produkt krystaliczny, sublimujący powyżej 110° , barwy żółtawoczerwonej. Prawie nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się dobrze w spirytusie, eterze, oraz w alkaliach, dając roztwory fioletowe. Roztwór w kwasie siarkowym jest ciemnoczerwony. Roztwory te posiadają charakterystyczne widma absorbcyjne. Roztwory alkaliczne dają z solami metali ciężkich trudno rozpuszczalne osady: z solami glinowymi — czerwone, z żelazowymi — czarnofioletowe, z chromowymi — brunatnofioletowe. Pyłek cynkowy dodany do roztworu alkalicznego daje zabarwienie czerwone.

Ksantoramnina $C_{28}H_{36}O_{17}$.

Występuje w krzyżowniku, jagodach *Rhamnus infectoria* i i. Jest to złożony glikozyd ramnetyny oraz ramnozy i galaktozy. Żółte igły, łatwo rozpuszczają się w wodzie i w gorącym, odwodnionym alkoholu. Z chlorkiem żelazowym daje ciemne, brunatne zabarwienie.

Ramnetyna $C_{16}H_{12}O_7$.

Powstaje wskutek hydrolizy ksantoramniny i występuje w tych samych jagodach. Proszek żółty, krystaliczny, prawie nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się w spirytusie, eterze. Roztwór w ługu ma mocno żółty kolor.

Spirytusowy roztwór daje z chlorkiem żelazowym zabarwienie brunatnozielone, z wodą wapienną — czerwobrunatne, a z octanem ołowianym czerwonożółty osad.

Ramnetyna redukuje amonjakalny roztwór azotanu srebrowego na zimno, zaś roztwór Fehlinga — na gorąco.



Występuje w kwiatach urzetu. Kryształy, które tracą całkowicie wodę około 150° , częściowo sublimują bez rozkładu. Temperatura topnienia 327° , jednocześnie następuje rozkład.

W wodzie rozpuszcza się bardzo mało, lepiej w spirytusie. Roztwory alkaliczne są zabarwione na ciemnożółto. Z małą ilością chlorku żelazowego występuje zabarwienie zielone, z większą — brunatne. Octan ołowiu daje żółty osad.

Henna.

Sproszkowane liście *Lawsonia* albo *Lam*. Barwnik stosowany na Wschodzie do farbowania paznokci i skóry, w Europie do farbowania włosów.

Henna wygotowana z wodą daje czerwonożółtą ciecz, która po dodaniu alkaliów tem bardziej czerwienieje im więcej łądyg było w proszku. Same łądygi gotowane z ługiem dają roztwór prawie karminowo-czerwonego koloru, liście zaś w tych warunkach — brunatnawy.

Aloes.

Wysuszony sok z szeregu roślin gatunku tej nazwy. Ma zastosowanie w medycynie i w technice do farbowania drzewa. Głównymi składnikami są aloiny — pokrewne glikozydy, różne w różnych gatunkach aloesu.

Wykrywanie aloinów w obecności innych związków.

1) Wodny roztwór (z którego ew. odpędzono alkohol) wyklócić z eterem lub benzenem. Następnie górną warstwę po oddzieleniu od wodnej, wyklócić z rozcieńczonym amonjakiem. Ten ostatni zabarwi się od razu lub po upływie 12 ÷ 15 godzin na malinowo (reakcja Bornträgers zachodzi również z innymi hydroksymetyloantrachinonami).

2) W obecności tych ostatnich związków można wykryć sok aloesowy sposobem G. Mosslera. Z roztworów, zawierających spirytus, należy odpędzić go, a substancje stałe wygotować wpierv ze spirytusem a następnie odpędzić go z wyciągu. Pozostałość po odpędzeniu rozpuścić w wodzie, sączyć i 100 cm^3 przesączu ogrzewać z 5 cm^3 10% -go kwasu siarkowego w ciągu 30 minut na łaźni wodnej. Kwas siarkowy strącić zaledwie wystarczającą ilością roztworu wodorotlenku barowego (oznaczoną mianowaniem takiej samej ilości kwasu). Po ostygnięciu cieczy osad odsączyć i przesączyć do 100 cm^3 . Następnie dodawać kroplami zasadowego octanu ołowiu, tak długo dopóki powstaje osad (nadmiaru należy unikać). Ciecz przesączyć i z 10 cm^3 przesączu usunąć nadmiar ołowiu przez dodanie siarczanu sodowego

lub rozcieńczonego kwasu siarkowego, poczem ponownie sączyć. Połowę tego przesącza wyklócić z $4 \div 5$ cm³ benzenu, a po oddzieleniu warstwy benzenowej skłócić ją z rozcieńczonym amonjakiem. Ten ostatni może być najwyżej lekko różowego koloru, o ile postronne hydroksymetyloantrachinony pozostały usunięte. Gdyby jednak amonjakalny wyciąg był zabarwiony na czerwono, należy dodać jeszcze więcej octanu ołowiawego. Żółte zabarwienie warstwy benzenu świadczy o obecności aloesu.

Gdy wytrącenie octanem było dostateczne, wtedy drugą połowę przesącza, pozbawionego ołowiu, zadać nadmiarem wody bromowej. Powstający natychmiast kłaczkowaty osad świadczy również o obecności aloesu.

Po wykonaniu tej wstępnej próby, usunąć ołów z głównej masy przesącza i wykonać jeszcze następujące reakcje:

1) 10 cm³ roztworu zadać jedną kroplą 10%-go siarczanu miedziowego i kroplą 2%-ej wody utlenionej. Po zagotowaniu występuje malinowe zabarwienie. (Hirschsohn).

2) Do 10 cm³ przesącza dodać $2 \div 3$ g boraksu i słabo ogrzewać skłócając ciecz, poczem pozostawić ją na kwadrans. Występuje zielona fluorescencja, świadcząca o obecności aloesu.

Indygo $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Naturalne, spotykane w roślinach należących głównie do rodziny Indigofera oraz Isatis, ustąpiło miejsce w technice produktowi syntetycznemu.

Ciemnoszafirowy proszek, przybierający pod ciśnieniem miedziany metaliczny połysk. Temperatura topnienia w zatopionej rurce około $390 \div 392^\circ$, jednocześnie następuje rozkład. Sublimuje pod zwykłym ciśnieniem, częściowo ulegając rozkładowi.

Nie rozpuszcza się w wodzie, spirytusie, kwasach i ługach. W stężonym zimnym kwasie siarkowym rozpuszcza się, barwiąc go początkowo na żółtozielono, a następnie (prędzej po ogrzaniu) na niebiesko.

W chloroformie, alkoholu amyłowym, terpentynie, fenolu i anilinie rozpuszcza się, z dwóch ostatnich dobrze krystalizuje.

Podczas destylacji z ługiem otrzymuje się anilinę.

Środki utleniające jak kwas azotowy, wapno bielące oraz środki redukujące w roztworach alkalicznych odbarwiają indygo.

WYJAŚNIENIA DO TABLIC TEMPERATUR TOPNIENIA I WRZENIA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH.

Przytoczone tablice mają na celu wyłącznie ułatwienie jakościowego rozpoznania badanej substancji i sprawdzenia jej tożsamości. Produkty chemiczne spotykane w handlu rzadko kiedy występują w stanie zupełnie czystym. Spotykamy w nich zwykle niewielkie ilości wody, zanieczyszczeń, a nawet mniejsze lub większe ilości domieszek składników o pokrewnym charakterze chemicznym i i.

Okoliczność ta powoduje, że temperatura topnienia a nawet i wrzenia tego samego produktu różnego pochodzenia bywa różną.

Poza tem dane przytaczane w literaturze bywają często niejednakowe, co zależy od różnych przyczyn. Naprzykład ciężary właściwe bywają oznaczane w różnych temperaturach i w odniesieniu do wody w 4° lub temperaturze badania. Temperatury wrzenia — bez uwzględnienia panującego ciśnienia, poza tem wogóle temperatury są podawane bądź z uwzględnieniem, bądź bez poprawki na temperaturę wystającego słupka rtęci w termometrze, przyczem okoliczność ta przeważnie nie jest omówiona.

Licząc się z powyższem, oraz mając na względzie możliwość własnego błędu w oznaczeniu, należy poszukiwać w tablicach dane w granicach kilku lub więcej stopni poniżej i powyżej od oznaczonej temperatury; jak widać z tablicy różnice danych zebranych z literatury bywają nieraz bardzo duże. Poza tem, chcąc otrzymać pewniejsze wyniki oznaczeń temperatury topnienia, należy badaną substancję oczyścić bądź zapomocą przekryształizowania z odpowiedniego rozpuszczalnika, bądź sublimowania lub destylacji. Oznaczając jednocześnie temperaturę topnienia próbki i tej samej substancji oczyszczonej przez siebie, można wnioskować o czystości związku badanego.

Czasami należy próbkę wysuszyć w próżni lub w ekzykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Temperaturę wrzenia cieczy lepiej oznaczać zapomocą destylacji frakcjonowanej większej próbki, aby zorjentować się w jakich granicach destyluje większa część cieczy (ew. stosując dobrą kolumnienkę rektyfikacyjną). Mikrodestylację stosuje się w braku dostatecznej ilości materiału do badania.

Przytaczane w literaturze ciężary właściwe niezawsze odpowiadają stosunkowi $^{15^{\circ}}/_{4^{\circ}}$ nieraz $^{15^{\circ}}/_{15^{\circ}}$ i niewiadomo czy uwzględniano poprawkę na ważenie w próżni; przyjmując to pod uwagę i uwzględniając zmiany spowodowane obecnością domieszek, wystarcza dla celów analitycznych oznaczanie c. wł. zapomocą areometru. Najdogodniejsze są komplety areometrów ze skróconą skalą.

Dane co do rozpuszczalności w trzech najważniejszych rozpuszczalnikach są podane tylko ogólnikowo, gdyż naogół jest to wystarczająca charakterystyka.

Stosowane skróty:

bw	— bezwodny,
r	— rozkład,
sb	— sublimuje,
w	— z wodą,
/740	— w rubryce temp. wrzenia ciśnienie np. 740 mm Hg,
/22	— w rubryce c. wł. temperatura oznaczenia np. 22°.

W rubrykach rozpuszczalności:

H ₂ O	— w wodzie,
Sp	— w spirytusie,
Et	— w eterze,
ł	— łatwo rozpuszczalny,
0	— nierozpuszczalny, albo bardzo trudno rozpuszczalny nawet na gorąco,
t	— trudno rozpuszczalny,
+	— rozpuszczalny, albo trudno rozpuszczalny na zimno, łatwo na gorąco,
∞	miesza się w każdym stosunku.

W rubryce zastosowanie i właściwości:

b	— barwnik,
bb	— bezbarwny, biały,
bfut	— do barwienia futer i włosów,
bl	— blaszki,
cm	— ciemny,
cmnb	— ciemnoniebieski,
cz	— czerwony,
dez	— do dezynfekcji,
esow	— do esencji owocowych,
f	— fioletowy,
fot	— do fotografii,
ig	— igły,
jż	— żółtawy,
kmf	— do wyrobu kamfory,
kr	— kryształy,
lk	— do wyrobu lakierów,
lkel	— do wyrobu lakierów błonnikowych,
lz	— liczne zastosowania,
nb	— niebieski,

Analiza jakościowa.

nmgl	— namiastka gliceryny,
nmkmf	— namiastka kamfory,
od	— odczynnik,
ppś	— produkt pośredni do wyrobu bardziej złożonych związków stosowanych w przemyśle,
ppśb	— produkt pośredni do wyrobu barwników,
ppśl	— produkt pośredni do wyrobu środków leczniczych,
prcl	— produkt stosowany w przemyśle celuloidowym,
prk	— produkt stosowany w przemyśle kauczukowym,
prks	— produkt stosowany w kosmetyce,
prpe	— produkt stosowany w przemyśle perfumeryjnym,
pz	— pryzmaty,
rp	— rozpuszczalnik stosowany przy fabrykacji lakierów,
śl	— słupki,
spż	— środek spożywczy,
stjb	— do wyrobu sztucznego jedwabiu,
stk	— do wyrobu sztucznego kauczuku,
stżw	— do wyrobu sztucznych żywic,
śb	— środek bojowy,
śl	— środek leczniczy,
śla	— alkaloid stosowany w lecznictwie,
śwb	— środek wybuchowy,
tb	— tabliczki,
wsz	— środek stosowany do walki ze szkodnikami,
zb	— zabarwienie,
zl	— zielony,
zp	— zapach,
ż	— żółty,
żcz	— żółtoczerwony.