WARSZAWSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY

Metody oceny jakościowej leków w analizie farmaceutycznej

Skrypt do ćwiczeń z Chemii Leków

Pod redakcją Tomasza Pawińskiego

Warszawa 2016

Autorzy

Dr hab. n. farm. Tomasz Pawiński

Mgr chem. Magdalena Bodnar-Broniarczyk

Dr n. farm. Anna Dzierzgowska-Szmidt

Dr n. farm. Anna Goldnik

Dr n. farm. Monika Grudzień

Dr n. farm. Paweł Jaworski

Dr n. farm. Dorota Marszałek

Dr n. farm. Elżbieta Pirianowicz-Chaber

Dr n. farm. Grażyna Rostafińska-Suchar

Mgr farm. Aleksander Somogi

Dr n. farm. Marzanna Strupińska

Dr n. farm. Iwona Szlaska

Dr n. farm. Iwona Winiecka

Recenzent:

Prof. dr hab. n. farm. Piotr Wroczyński

Wydano za zgodą Senackiej Komisji ds. Informacji Naukowej i Wydawnictw WUM

ISBN 978-83-7637-……..-…….

Wydrukowano w Oficynie Wydawniczej Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego
Zam. ……./2014 nakład …. egz. tel. (22) 57 20 327
e-mail: oficynawydawnicza@wum.edu.pl
www.oficynawydawnicza.wum.edu.pl

SPIS TREŚCI

1. Badania wstępne środków leczniczych 8

1.1. Charakterystyka badanego związku 8

1.2. Spalanie i wyprażanie 9

1.3. Badanie rozpuszczalności 10

1.4. Badanie odczynu 11

1.5. Jakościowa analiza elementarna 13

1.6. Wykrywanie kationów 14

1.7. Wykrywanie anionów 16

1.8. Wykrywanie grup funkcyjnych 19

2. Związki o charakterze kwasowym 25

2.1. Związki o charakterze kwasowym mocniejsze od kwasu węglowego 25

2.1.1. Związki łatwo rozpuszczalne w wodzie 26

2.1.1.1. Kwasy dające reakcje barwne z roztworem chlorku żelaza(III) 26

2.1.1.2. Kwasy nie dające reakcji barwnej z roztworem chlorku żelaza(III) 31

2.1.2. Kwasy trudno rozpuszczalne w wodzie i nieamfoteryczne 33

2.1.2.1. Kwasy dające reakcje barwne z roztworem chlorku żelaza(III) 33

2.1.2.2. Kwasy nie dające reakcji barwnej z roztworem chlorku żelaza(III) 38

2.1.3. Związki trudno rozpuszczalne w wodzie i amfoteryczne 40

2.1.3.1. Związki dające pozytywną reakcję diazowania i sprzęgania z 2-naftolem (kwas aminobenzoesowy, kwas aminosalicylowy) 41

2.1.3.2. Związki dające pozytywną reakcję z ninhydryną (baklofen, kwas L-glutaminowy, L-cysteina, L-cystyna, metionina) 43

2.2. Związki o charakterze kwasowym, słabsze od kwasu węglowego 44

2.2.1. Enole i imidy 44

2.2.2. Fenole i ich pochodne 51

2.2.3. Sulfanilamidy jako związki zawierające pierwszorzędową aromatyczną grupę aminową zostały omówione w rozdziale 3. 57

3. Aminy 58

3.1. Pochodne fenyloetyloaminy 58

3.2. I-rzędowe aminy aromatyczne 61

3.2.1. Pochodne kwasu 4-aminobenzoesowego 61

3.2.2. Sulfanilamidy 63

3.2.3. Związki o różnej budowie 66

3.3. Aminy aromatyczne zablokowane 68

3.3.1. Pochodne 4-aminofenolu 69

3.3.2. Pochodne kwasu 4-aminobenzoesowego 71

3.3.3. Pochodne 2,6-dimetyloanilidu 71

3.3.4. Pochodne benzodiazepiny 73

4. Związki zawierające siarkę 76

4.1. Pochodne fenotiazyny 77

4.2. Związki odbarwiające $KMnO_4$ wobec stężonego CH_3COOH 79

4.2.1. Związki zawierające chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem i/lub w postaci anionu 79
4.2.2. Związki nie zawierające chloru 84
4.3. Związki, które nie odbarwiają $KMnO_4$ wobec stężonego CH_3COOH i nie są pochodnymi fenotiazyny 89
4.4. Antybiotyki β-laktamowe: 90
5. Związki zawierające heterocyklicznie związany azot, dające reakcje z odczynnikami osadowymi – alkaloidy 93
5.1. Pochodne puryny 97
5.2. Pochodne chinoliny 99
5.3. Pochodne fenantrenu i izochinoliny 100
5.4. Pochodne tropanu 106
5.5. Alkaloidy nie dające reakcji grupowych 109
6. Syntetyczne zasady wielkocząsteczkowe 116
6.1. Związki dające reakcje barwne z chlorkiem żelaza(III) 116
6.2. Związki występujące w postaci soli, a dodanie roztworu NaOH (174,6 g/L) nie powoduje wyparcia wolnej zasady w postaci osadu 121
6.3. Związki występujące w postaci soli, a dodanie roztworu NaOH (174,6 g/L) powoduje wyparcie wolnej zasady w postaci osadu 123
6.3.1. Związki dające reakcję tworzenia soli żelazowej kwasu hydroksamowego 124
6.3.2. Związki dające reakcję ninhydrynową 125
6.3.3. Związki, których roztwór wodny silnie mętnieje po dodaniu 1 mL HNO_3 (105 g/L) 127
6.3.4. Związki dające po hydrolizie kwasowej produkt o charakterystycznej temperaturze topnienia 129
6.3.5. Związki zawierające chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem 130
6.3.6. Związki różne 131
6.4. Związki o różnej budowie 132
7. Związki wydzielające podczas ogrzewania z roztworem NaOH (174,6 g/L) amoniak lub lotną aminę 134
7.1. Związki tworzące po hydrolizie zasadowej kompleksowe sole miedzi (II) (amidy kwasów karboksylowych i hydrazydy: niketamid, nikotynamid, pirazynamid, izoniazyd) 135
7.2. Związki dające reakcję biuretową (mocznik, hydroksykarbamid) 138
7.3. Związki wydzielające podczas hydrolizy lotną aminę 139
8. Węglowodany (cukry) 140
9. Połączenia związków organicznych z metalami 144
9.1. Preparaty srebra 144
9.2. Preparaty bizmutu 144

9.3. Preparaty cynku 145
9.4. Preparaty żelaza 145
9.5. Preparaty wapnia 146
9.6. Preparaty magnezu 148
9.7. Preparaty potasu 148
9.8. Preparaty sodu 149
9.8.1. Sole sodowe kwasów trudno rozpuszczalnych w wodzie i nieamfoterycznych (po zakwaszeniu HCl wytrąca się osad) 149
9.8.2. Sole sodowe kwasów amfoterycznych (po zakwaszeniu HCl nie wytrąca się osad) 151
9.8.3. Sole sodowe kwasów łatwo rozpuszczalnych w wodzie (po zakwaszeniu HCl (105 g/L) nie wytrąca się osad, ponieważ kwas jest łatwo rozpuszczalny) 152
10. Wykaz stężeń procentowych kwasów i zasad 155
11. Wykaz odczynników 157
12. Bibliografia 158
13. Skorowidz 156
14. Schemat 160

Do skryptu dołączono schemat toku analizy jakościowej substancji leczniczych

IDENTYFIKACJA ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

Analiza jakościowa związków chemicznych tworzona jest zgodnie z podziałem substancji na podstawie składu pierwiastkowego, właściwości fizycznych lub charakterystycznych reakcji chemicznych. Aby przystąpić do identyfikowania środków leczniczych, należy wykonać szereg badań wstępnych, tzn. określić postać, wygląd badanego związku, następnie spalić i wyprażyć w tyglu, w celu określenia czy związek jest organiczny czy nieorganiczny i czy jest połączony z metalem. Kolejnym etapem jest zbadanie rozpuszczalności, a następnie odczynu identyfikowanego związku. Po przeprowadzeniu prób wstępnych badanego związku, należy przystąpić do właściwego toku identyfikacji opierając się na zamieszczonym w skrypcie schemacie.

Poza metodami, które obejmują klasyczną analizę jakościową, istnieją metody instrumentalne, w których wykorzystywane są właściwości fizykochemiczne związków, pozwalające na szybką i precyzyjną identyfikację oraz potwierdzenie tożsamości badanej substancji. Ćwiczenia z chemii leków, obejmujące zarówno metody oparte na charakterystycznych reakcjach chemicznych, jak również metody instrumentalne wykorzystywane w analizie jakościowej, stanowią kontynuację zajęć prowadzonych na I i II roku studiów farmaceutycznych, dotyczących analizy jakościowej kationów i anionów oraz identyfikacji związków organicznych. W skrypcie przedstawiono również analizę związków, które niejednokrotnie wykraczają poza grupę środków leczniczych, będących przedmiotem analizy jakościowej podczas ćwiczeń.

Analiza jakościowa odgrywa ważną rolę nie tylko w potwierdzaniu tożsamości substancji czynnych zgodnie z monografią zawartą w farmakopei, ale również w poszukiwaniu związków o niezidentyfikowanym składzie chemicznym i wyjaśnianiu mechanizmu przebiegu reakcji jakościowych. Szereg reakcji jakościowych przedstawionych w skrypcie zostało opatrzonych dodatkowo stosownym komentarzem ułatwiającym zrozumienie mechanizmu reakcji, który jest ściśle związany z charakterystyką fizykochemiczną badanego związku.

Mamy nadzieję, że skrypt ten spotka się z zainteresowaniem studentów i będzie nadal stanowił cenne uzupełnienie podręczników zalecanych w trakcie studiów farmaceutycznych oraz przyczyni się do pogłębienia wiedzy o analizie jakościowej aktualnie stosowanych środków leczniczych.

Autorzy

1. Badania wstępne środków leczniczych

Badania wstępne obejmują badania organoleptyczne, określenie właściwości fizykochemicznych, określenie rozpuszczalności, odczynu, próby spalania, próby płomieniowe, jakościową analizę elementarną oraz wykrywanie kationów, anionów i grup funkcyjnych.

1.1. Charakterystyka badanego związku

- próby organoleptyczne:
  - postać – środki lecznicze mogą występować w postaci stałej krystalicznej, bezpostaciowej, ciekłej lub gazowej;
  - barwa – niewielką część środków leczniczych stanowią związki barwne, np. mleczan etakrydyny, ryboflawina, etionamid, nitrofurantoina, tetracyklina, itp.;
  - zapach – niektóre środki lecznicze posiadają charakterystyczny zapach, który ułatwia identyfikację, np. fenol, tymol i inne;

    (uwaga – *nie należy określać smaku, ponieważ większość środków leczniczych stanowią substancje o dużej toksyczności).*
- badania właściwości fizykochemicznych:
  - temperatura topnienia – dla wielu związków temperatura topnienia jest bardzo charakterystyczna i może ułatwić jego identyfikację. Należy jednak pamiętać, że wiele różnych związków organicznych posiada zbliżone lub identyczne temperatury topnienia, tak więc sama wartość tego parametru nie może być dowodem tożsamości substancji. Do pomiarów używa się różnego typu aparatów : prostych i nowoczesnych z mikroprocesorową kontrolą punktu topnienia.
  - pomiar skręcalności optycznej – pomiar dokonywany jest dla substancji optycznie czynnych. Na podstawie zmierzonego kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji można określić czy związek jest prawo- czy lewoskrętny oraz obliczyć skręcalność właściwą. Sposób przygotowania roztworów do pomiaru skręcalności podany jest w monografiach szczegółowych w Farmakopei Polskiej.

1.2. Spalanie i wyprażanie

Identyfikację należy rozpocząć od sprawdzenia, czy substancja jest związkiem nieorganicznym, organicznym, czy związkiem organicznym połączonym z metalem (kowalencyjnie lub jonowo).

W tym celu należy wsypać do tygla niewielką ilość substancji badanej i ogrzać w płomieniu palnika, początkowo delikatnie, obserwując czy nastąpi zwęglenie. Jeśli substancja sczernieje to znaczy, że badanym związkiem jest substancja organiczna, jeżeli substancja w tyglu pozostanie niezmieniona, oznacza to, że jest związkiem nieorganicznym. Niektóre związki organiczne sublimują (np. alkaloidy purynowe czy metenamina), co utrudnia zaobserwowanie zwęglenia. Należy przeprowadzić tę próbę w probówce, początkowo ogrzewając probówkę powyżej dna nad substancją, a dopiero później delikatnie ogrzewać substancję, obserwując czy zachodzi zwęglenie (wystarczy jeżeli na ściance probówki pojawi się brunatny lub czarny ślad).

Jeżeli w czasie spalania wydziela się zapach karmelu, to związkiem badanym może być węglowodan lub kwas winowy.

Związek nieorganiczny w czasie spalania może zszarzeć, jeżeli był zanieczyszczony związkami organicznymi lub jest nieorganiczną solą srebra. W przypadku gdy badany związek nieorganiczny zawiera wodę krystalizacyjną, może w czasie ogrzewania rozpuszczać się w niej, co sugeruje topienie się, jednak przy dalszym ogrzewaniu nie zwęgla się. Jeżeli badana substancja okaże się związkiem nieorganicznym, należy zidentyfikować kation i anion.

Jeżeli środek leczniczy zwęgli się, czyli jest związkiem organicznym, należy sprawdzić czy pozostaje popiół po wyprażeniu.

- w tyglu umieścić ok. 0,1 g badanej substancji i ogrzewać na palniku, początkowo powoli, obserwując zwęglenie substancji, a następnie prażyć aż do otrzymania popiołu lub do całkowitego wyprażenia. Jeżeli związek wypraża się bardzo powoli, można przyspieszyć ten proces, dodając do **ostudzonego** tygla kilka kropli HNO_3 (904 g/L) i prażyć dalej. Po zakończeniu wyprażania należy sprawdzić czy pozostał popiół (nie zawsze popiół jest widoczny w postaci pozostałości w tyglu). Do tygla należy dodać 1 kroplę wody destylowanej i sprawdzić odczyn. Odczyn alkaliczny świadczy o obecności popiołu (w popiele

pozostają tlenki metali, np. sodu, potasu, wapnia, które po dodaniu wody przechodzą w alkaliczne wodorotlenki).

Jeżeli popiół pozostanie, to znaczy, że związek stanowi połączenie z metalem, np. sól sodowa fenobarbitalu czy zasadowy galusan bizmutu. Popiół biały, alkaliczny może wskazywać na obecność w próbce jonów sodu, potasu, magnezu lub wapnia, żółty popiół świadczy o obecności jonów bizmutu lub ołowiu, brunatny o obecności jonów żelaza, popiół żółty na gorąco, a biały na zimno o obecności jonów cynku. Po stwierdzeniu obecności popiołu, należy zidentyfikować jon metalu i dalej postępować jak opisano w rozdziale 9.

Jeżeli substancja wypraży się całkowicie to znaczy, że związek jest czysto-organiczny. Należy określić jego rozpuszczalność i odczyn, a następnie zidentyfikować związek wg schematu podanego w skrypcie.

1.3. Badanie rozpuszczalności

Określenie rozpuszczalności środka leczniczego jest istotnym elementem w ustaleniu przynależności badanego związku do odpowiedniej grupy analitycznej. Najczęściej bada się rozpuszczalność związków w kilku podstawowych rozpuszczalnikach. Do tych rozpuszczalników zalicza się: wodę, etanol 96°, roztwór NaOH (52,7 g/L), roztwór $NaHCO_3$ (50 g/L), HCl (51,2 g/L), eter dietylowy.

W wodzie jako rozpuszczalniku polarnym rozpuszczają się związki hydrofilne, np.: sole zasad organicznych, sole kwasów organicznych, kwasy sulfonowe, aminokwasy.

W roztworze NaOH rozpuszczają się związki o charakterze kwasowym, tworząc sole sodowe.

Natomiast rozpuszczalność w roztworze $NaHCO_3$ pozwala zróżnicować związki o słabszym charakterze kwasowym. Jeżeli związek rozpuszcza się w roztworze NaOH, a nie rozpuszcza się w roztworze $NaHCO_3$, to znaczy, że ma słaby charakter kwasowy, np. fenole, imidy, laktamy.

Rozpuszczalność w kwasie solnym wskazuje na zasadowy charakter badanego związku (np. aminy alifatyczne i aromatyczne). W czasie rozpuszczania tworzą się rozpuszczalne w wodzie chlorowodorki zasad organicznych.

Związki, które rozpuszczają się zarówno w kwasie solnym, jak i roztworach wodorotlenków litowców, mają charakter amfoteryczny, np. sulfanilamidy, aminokwasy, teofilina, teobromina.

(**uwaga**– *próba ta nie jest miarodajna dla związków łatwo rozpuszczalnych w wodzie – związki te, niezależnie od właściwości, mogą rozpuścić się w wodzie zawartej w rozcieńczonym roztworze NaOH lub HCl*).

Badanie rozpuszczalności przeprowadza się w temperaturze 20–25°C, należy wytrząsnąć 0,1 g substancji z 2–3 mL rozpuszczalnika.

Po określeniu charakteru chemicznego związku na podstawie badania rozpuszczalności w kwasie lub zasadzie, należy potwierdzić jego charakter kwasowy lub zasadowy, badając odczyn.

1.4. Badanie odczynu

Dla związków łatwo rozpuszczalnych w wodzie należy sprawdzić odczyn roztworu wodnego badanej substancji z użyciem papierka wskaźnikowego.
Dla związków trudno rozpuszczalnych w wodzie należy umieścić kilka kryształków badanego związku na wilgotnym papierku wskaźnikowym i obserwować zabarwienie papierka.

Jeżeli związek wykazuje kwasowe pH, należy potwierdzić charakter kwasowy wykonując próbę na odbarwienie alkalicznego roztworu fenoloftaleiny.

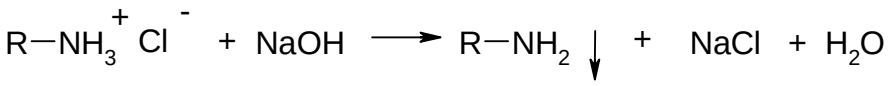
- do probówki wlać 2 mL wody, dodać 1 kroplę fenoloftaleiny i 1 kroplę roztworu NaOH (0,1 mol/L), wrzucić kilka kryształków substancji i wstrząsnąć. Jeżeli zabarwienie zniknie, a po dodaniu jeszcze 1 kropli roztworu NaOH i ponownym wstrząśnięciu nie powraca, to znaczy, że związek ma charakter kwasowy.

Wśród związków odbarwiających alkaliczny roztwór fenoloftaleiny można wyróżnić 3 podgrupy – kwasy, sole zasad organicznych i związki amfoteryczne z przewagą właściwości kwasowych.

- kwasy – jeżeli zabarwienie znika, a po dodaniu kolejnych kropli roztworu NaOH nie powraca i nie pojawia się osad lub zmętnienie, to znaczy, że związek jest kwasem i tworzy dobrze rozpuszczalną sól sodową kwasu.

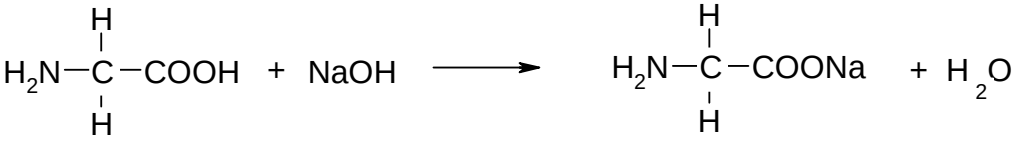
$$R{-}COOH + NaOH \longrightarrow R{-}COONa + H_2O$$

- **sole zasad organicznych z mocnymi kwasami** – jeżeli roztwór mętnieje po odbarwieniu, to znaczy, że wytrąca się z soli (np. z chlorowodorku) wolna zasada organiczna trudno rozpuszczalna w wodzie.



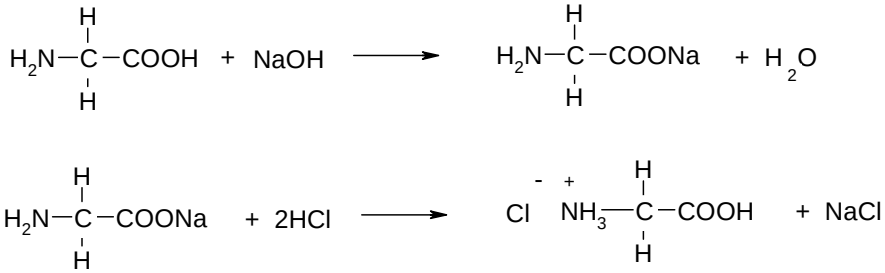
(**uwaga** – *aby zaobserwować zmętnienie, należy dodać kilka kropli roztworu NaOH, zbyt mała ilość roztworu NaOH może nie spowodować wytrącenia się wolnej zasady*).

- **związki amfoteryczne** – jeżeli zabarwienie znika, to może to być także związek amfoteryczny z przewagą właściwości kwasowych

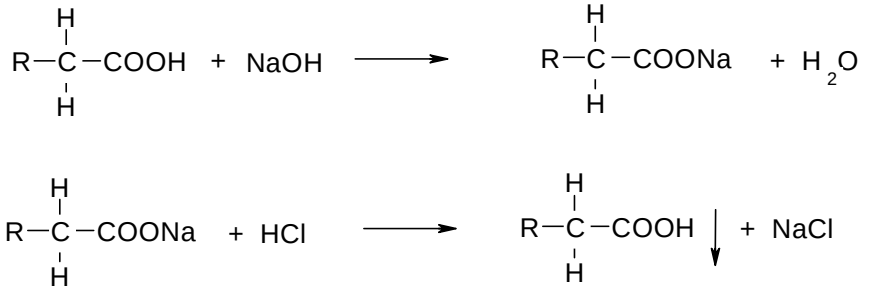


Odróżnienie związków amfoterycznych od nieamfoterycznych.

- 0,1 g substancji zawiesić w 3 mL wody, dodawać kroplami roztwór NaOH (174,6 g/L) aż do rozpuszczenia (tworzy się rozpuszczalna sól sodowa kwasu zarówno dla związków amfoterycznych, jak i nieamfoterycznych), następnie dodawać kroplami HCl (105 g/L) (tak, aby uzyskać nadmiar kwasu i zmienić pH z zasadowego na kwasowe) – związek amfoteryczny utworzy rozpuszczalny chlorowodorek i nie wytrąci osadu, a związek nieamfoteryczny wytrąci osad wolnego kwasu.
- związek amfoteryczny.



- związek nieamfoteryczny.



(**uwaga** – *Odróżnienie kwasu od związku amfoterycznego tą metodą jest możliwe **tylko** dla związków trudno rozpuszczalnych w wodzie*).

1.5. Jakościowa analiza elementarna

Badaniem pomocnym przy identyfikowaniu związku jest określenie składu pierwiastkowego badanej substancji. Najczęściej oznacza się obecność N, S, Cl, Br, I.

W celu wykrycia azotu, chlorowca i siarki stosuje się próbę Lassaigne'a.

- w probówce umieścić kawałek metalicznego sodu, następnie dodać 20 mg analizowanej substancji i ogrzewać w płomieniu palnika do stopienia zawartości. Następnie ogrzewać intensywnie do uzyskania czerwonego żaru. Rozgrzaną probówkę umieścić w parowniczce z 10 mL zimnej wody, probówka pęknie, powstały roztwór przesączyć przez sączek bibułowy i przesącz użyć do wykrywania azotu, siarki i chlorowca.

  - **wykrywanie azotu**

- do przesączu dodać parę kryształków $FeSO_4$, ogrzać do wrzenia, po ochłodzeniu zakwasić H_2SO_4 (178 g/L), dodać 0,1 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje niebieskie zabarwienie lub osad $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

$$2\ NaCN + FeSO_4 \longrightarrow Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$$

$$Fe(CN)_2 + 4NaCN \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$$

$$3\ Na_4[Fe(CN)_6] + 4\ FeCl_3 \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\ NaCl$$

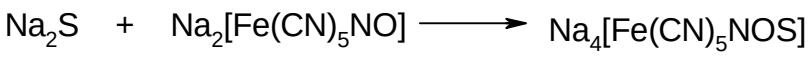
  - **wykrywanie chlorowca kowalencyjnie związanego z pierścieniem**

(**uwaga** – *jeżeli związek zawiera azot lub siarkę, należy przesącz ogrzewać przez kilka minut z roztworem H_2SO_4 (177,5 g/L) w celu odpędzenia HCN i H_2S*).

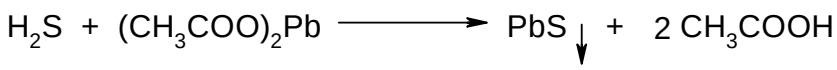
- do przesączu, zakwaszonego HNO_3 (105 g/L), dodać 5 kropli roztworu $AgNO_3$ (0,1 mol/L); powstaje biały osad AgCl (chlorki),
- do przesączu dodać 0,5 mL HCl (105 g/L), 0,01 g chloraminy i wytrząsać z 2 mL chloroformu; warstwa chloroformowa zabarwi się na żółtobrunatno w przypadku bromków i na fioletowo w przypadku jodków (bromki, jodki, fluorki).

  - **wykrywanie siarki**

- do przesączu dodać kilka kryształków nitroprusydku sodu; powstaje krótkotrwałe fioletowe zabarwienie,



- przesącz zakwasić CH_3COOH (311 g/L) i dodać kilka kropli roztworu $(CH_3COO)_2Pb$ (100 g/L); powstaje czarny osad PbS, nierozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach.



Siarkę można również wykryć po wyprażeniu badanego związku z mieszaniną Mayera (bezwodny Na_2CO_3 i KNO_3 w stosunku 1:1). Substancję badaną rozetrzeć w moździerzu z mieszaniną Mayera (⅓ objętości powinna stanowić substancja, a ⅔ mieszanina Mayera). Do rozgrzanego tygla wsypać niewielką ilość roztartej mieszaniny i prażyć aż do utworzenia się żółtozielonego stopu (siarka w tych warunkach utlenia się do siarczanu). Po ochłodzeniu tygla stop rozpuścić w 5 mL HNO_3 (105 g/L) i przesączyć do probówki. Jeżeli przesącz będzie nadal alkaliczny, zakwasić HNO_3 (105 g/L) i dodać 5 kropli roztworu $BaCl_2$ (100 g/L). W przypadku obecności siarki powstanie biały osad $BaSO_4$.

1.6. Wykrywanie kationów

- **reakcje na jon sodu (Na^+)**

- rozpuścić 0,1 g substancji w 2 mL wody, dodać 4 mL roztworu $K[Sb(OH)_6]$ (100 g/L) i ogrzać do wrzenia. Probówkę ochłodzić, pocierać szklaną bagietką wewnętrzną ściankę probówki, powstaje białe zmętnienie lub osad, (jeżeli obfity osad powstał natychmiast, to próba jest negatywna),
- niewielka ilość substancji wprowadzona do płomienia zabarwia płomień na żółto.

- **reakcje na jon potasu (K^+)**

- popiół po wyprażeniu rozpuścić w 1 mL wody i dodać 1 mL nasyconego roztworu kwasu winowego lub 1 mL $HClO_4$ (100,46 g/L); wytrąca się biały osad wodorowinianu potasu lub nadchloranu potasu. Jeżeli reakcję wykonuje się bezpośrednio z substancji badanej (np. sól potasowa kwasu organicznego trudno rozpuszczalnego w wodzie), należy wziąć pod uwagę, że w środowisku kwasu winowego lub nadchlorowego może wytrącić się trudno rozpuszczalny słaby kwas organiczny w postaci białego osadu!
- niewielka ilość substancji wprowadzona do płomienia zabarwi płomień na fioletowo.

- **reakcje na jon wapnia (Ca^{2+})**

- popiół po wyprażeniu zawiesić w 1 mL wody i dodawać kroplami CH_3COOH (311 g/L) do otrzymania przezroczystego roztworu, a następnie dodać 2–3 krople roztworu $(COONH_4)_2$ (50 g/L); wytrąca się biały osad $(COO)_2Ca$ (reakcję tę można wykonać także bezpośrednio z badanej substancji),
- niewielką ilość substancji zwilżyć HCl (425 g/L) i wprowadzić do płomienia; płomień zabarwia się na ceglastoczerwono.

- **reakcje na jon magnezu (Mg^{2+})**

- popiół zawiesić w 1 mL wody, dodawać kroplami HCl (105 g/L) do wyklarowania, następnie dodać 4 krople NH_4OH (96 g/L) i 4–5 kropli roztworu Na_2HPO_4 (100 g/L), po ogrzaniu wytrąca się biały osad $MgNH_4PO_4$, nierozpuszczalny w NH_4OH (96 g/L), rozpuszczalny w kwasach (reakcję można wykonać bezpośrednio z substancji),
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,5 mL roztworu NaOH (174,6 g/L); powstaje biały galaretowaty osad $Mg(OH)_2$, nierozpuszczalny w zasadach.

- **reakcje na jon ołowiu (Pb^{2+})**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 3–4 krople roztworu Na_2S (100 g/L); powstaje czarny osad PbS,
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 5 kropli HCl (280 g/L); powstaje biały osad $PbCl_2$.

- **wykrywanie srebra w preparatach organicznych (Ag^+)**

- 0,5 g substancji rozpuścić w 15 mL wody, dodać 5 mL HNO_3 (105 g/L) i ogrzewać do zaniku brunatnego zabarwienia (mineralizacja preparatu organicznego), następnie do 2 mL tego roztworu dodać:
  a) 5 kropli HCl (105 g/L); powstaje biały osad AgCl, rozpuszczalny w NH_4OH (96 g/L), nierozpuszczalny w HNO_3 (105 g/L)
  b) 3–4 krople roztworu KI (100 g/L); powstaje żółty osad AgI, nierozpuszczalny w NH_4OH (96 g/L) i w HNO_3 (105 g/L)

- **reakcja na jon bizmutu (Bi^{3+})**

- do 0,5 g substancji dodać 10 mL HCl (105 g/L), ogrzewać we wrzeniu 1 min, ochłodzić, rozcieńczyć wodą do 20 mL; powstaje biały lub jasnożółty osad, który brunatnieje po dodaniu 1–2 kropli roztworu siarczku sodu (100 g/L),

- substancję zwilżyć roztworem Na_2S (100 g/L); powstaje brunatne zabarwienie Bi_2S_3 (organiczne związki bizmutu).

1.7. Wykrywanie anionów

- **reakcja na jon azotanowy (NO_3^-)**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL świeżo sporządzonego roztworu $FeSO_4$ (100 g/L) i podwarstwić 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); na granicy warstw powstaje ciemnobrunatny pierścień.

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \longrightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$

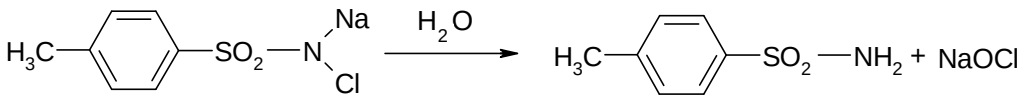
$$Fe^{2+} + NO \rightleftharpoons Fe(NO)^{2+}$$

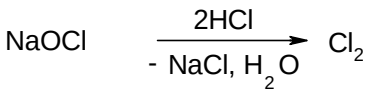
- **reakcja na jon chlorkowy (Cl^-)**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 3–4 krople roztworu $AgNO_3$ (10 g/L); powstaje biały serowaty osad AgCl, rozpuszczalny w NH_4OH (96 g/L) i nierozpuszczalny w HNO_3 (105 g/L). Reakcja zachodzi w środowisku obojętnym i kwasowym.

- **reakcja na jon bromkowy (Br^-)**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,5 mL roztworu $AgNO_3$ (10 g/L); wytrąca się jasnożółty osad AgBr, rozpuszczalny w NH_4OH (96 g/L) i nierozpuszczalny w HNO_3 (105 g/L). Reakcja zachodzi w środowisku obojętnym i kwasowym,
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,5 mL HCl (105 g/L), 0,01 g chloraminy T i wytrząsnąć z 1 mL $CHCl_3$; warstwa chloroformowa zabarwia się na żółto (w reakcji utlenienia wydziela się wolny brom).

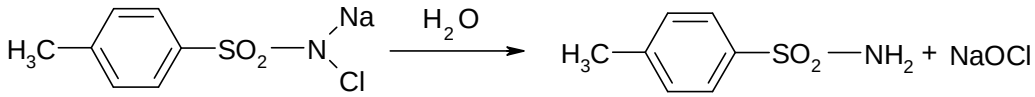


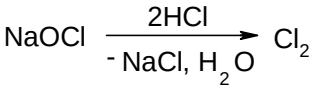


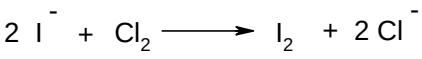
$$2\,Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2\,Cl^-$$

- **reakcja na jon jodkowy (I^-)**

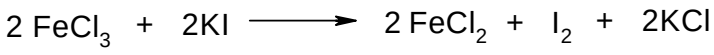
- 0,1 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać kilka kropli roztworu $AgNO_3$ (10 g/L); powstaje jasnożółty osad AgI, nierozpuszczalny w NH_4OH (96 g/L) i w HNO_3 (105 g/L),
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 3 krople odczynnika Millona; powstaje pomarańczowokoralowy osad HgI_2 rozpuszczalny w nadmiarze jodków (dodatnia reakcja z innymi związkami rtęci(II)),
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,5 mL HCl (105 g/L), 0,01 g chloraminy T i wytrząsnąć z 1 mL $CHCl_3$; warstwa chloroformowa zabarwia się na różowofioletowo (w reakcji utlenienia powstaje wolny jod),







- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L), 1 mL HCl (105 g/L) i 2 mL $CHCl_3$; wydziela się wolny jod, który zabarwia chloroform na różowofioletowo.



- **reakcja na jon siarczanowy (SO_4^{2-})**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 2 krople roztworu $BaCl_2$ (100 g/L); powstaje biały osad $BaSO_4$ nierozpuszczalny w kwasach,
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL roztworu $(CH_3COO)_2Pb$ (100 g/L); powstaje biały osad $PbSO_4$ rozpuszczalny w nasyconym roztworze CH_3COONH_4 i w roztworze NaOH (174,6 g/L).

- **reakcja na jon fosforanowy (PO_4^{3-})**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL roztworu $AgNO_3$ (20 g/L); powstaje żółty osad Ag_3PO_4, rozpuszczalny w NH_4OH (96 g/L) i rozcieńczonym

HNO_3 i CH_3COOH, (jeżeli roztwór wodny substancji jest kwaśny lub zasadowy przed dodaniem $AgNO_3$, należy go zobojętnić).

- **reakcje na jon węglanowy (CO_3^{2-})**

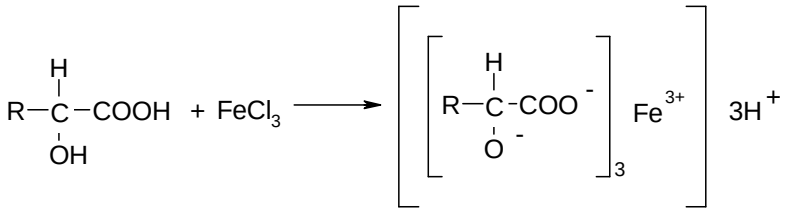
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 5 kropli roztworu $AgNO_3$ (10 g/L); tworzy się biały osad Ag_2CO_3, rozkładający się przy ogrzaniu na CO_2 i brunatny Ag_2O,
- zakwaszenie rozcieńczonym roztworem mocnego kwasu (np. HCl, H_2SO_4) roztworu wodnego substancji powoduje wydzielenie się pęcherzyków CO_2.

- **reakcja na jon octanowy (CH_3COO^-)**

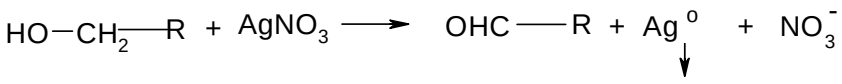
- 0,03 g substancji rozpuścić w 3 mL wody, stopniowo dodawać 0,25 mL roztworu $La(NO_3)_3$ (50 g/L), 0,1 mL roztworu jodu (0,05 mol/L) i 0,05 mL NH_4OH (96 g/L). Ogrzewać łagodnie do wrzenia; po kilku minutach wytrąca się delikatny niebieski osad lub powstaje ciemnoniebieskie zabarwienie (tworzy się zasadowy octan lantanu, który pod wpływem I_2 barwi się na niebiesko),
- 0,1 g substancji (sole kwasu octowego) rozpuścić w 1 mL wody, następnie dodać 5 kropli roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje czerwonopomarańczowe zabarwienie. Jeżeli identyfikujemy <u>kwas octowy</u>, należy przed dodaniem roztworu $FeCl_3$ (50 g/L) zobojętnić kwas roztworem NaOH (174,6 g/L) i następnie dodać 5 kropli roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje czerwonopomarańczowe zabarwienie

- **reakcje na jon glukonianowy ($HO\text{-}CH_2\text{-}(CHOH)_4\text{-}COO^-$)**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 5 kropli roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje żółtobrunatne zabarwienie glukonianu żelaza(III),



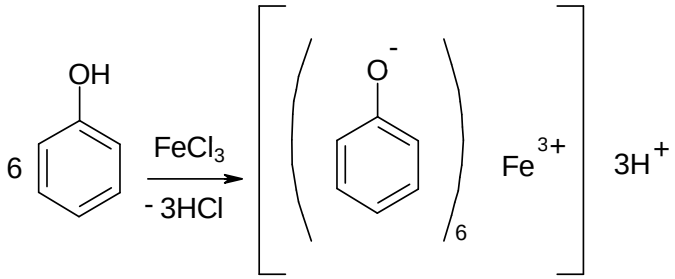
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 2 mL roztworu $AgNO_3$ (20 g/L); po ogrzaniu powstaje na ściankach probówki lustro srebrowe.



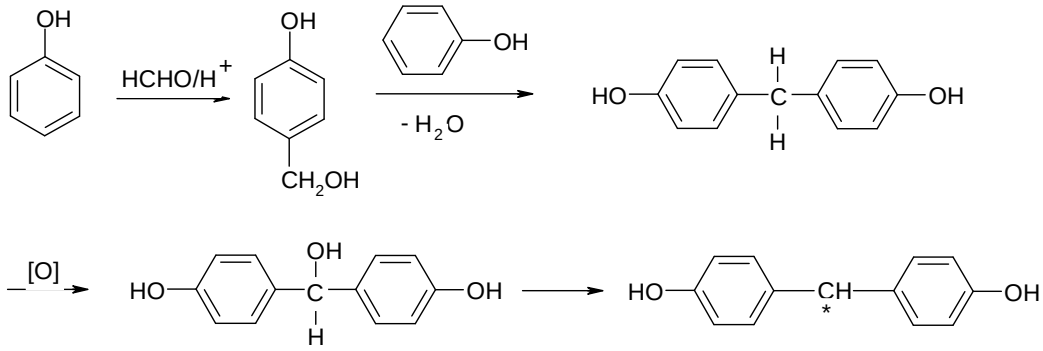
1.8. Wykrywanie grup funkcyjnych

- **reakcje dla grupy fenolowej**

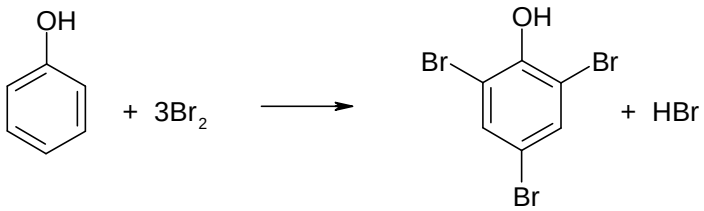
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 2 krople roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje niebieskie, fioletowe lub zielone zabarwienie w zależności od rodzaju fenolu. Większość fenoli tworzy z $FeCl_3$ barwne związki kompleksowe, barwa tych połączeń zależy od rodzaju fenolu i użytego rozpuszczalnika; niektóre fenole reagują z $FeCl_3$ tylko w etanolu dając trwałe zabarwienie. Warunkiem jest obecność w pozycji orto grupy kompleksotwórczej, np. amidowej, karbonylowej sulfonowej, fenolowej. Fenole pozbawione w pozycji orto takich grup reagują z $FeCl_3$ tylko w roztworach wodnych tworząc barwne proste sole, a zabarwienie przeważnie znika po dodaniu etanolu.

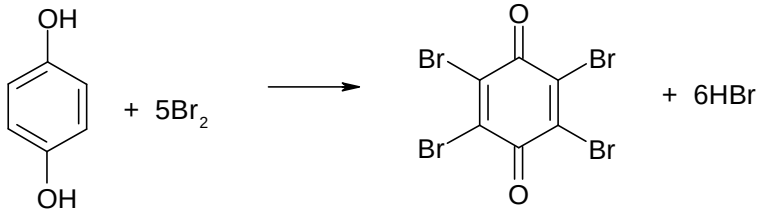


- do 0,05 g substancji dodać 1 mL formaldehydu (formaliny), a następnie podwarstwić 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powstaje fioletowy pierścień (produkty utlenienia o charakterze wolnych rodników) – reakcja Marquisa,

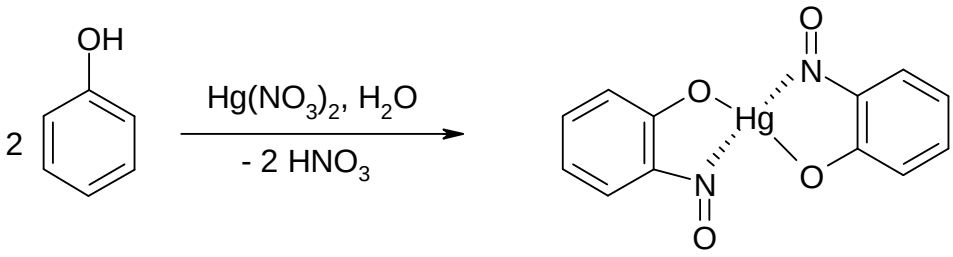


- do 0,5 mL nasyconego roztworu wodnego substancji dodawać kroplami wodę bromową; następuje odbarwienie wody bromowej i wydzielenie produktu bromowania fenolu jednowodorotlenowego; dla fenoli *orto* i *para* diwodorotlenowych, oprócz bromowania zachodzi utlenianie do chinonów,





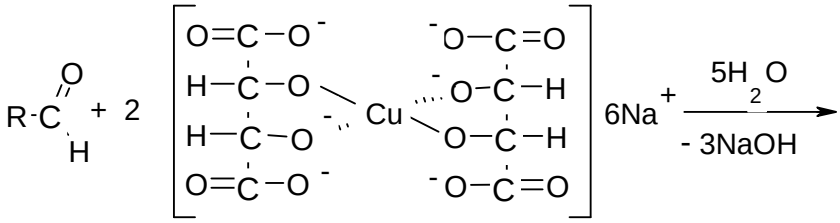
- do 0,05 g substancji dodać ok. 1 mL odczynnika Millona i ogrzać; powstaje czerwone zabarwienie lub żółty osad pochodnej rtęciowej (reakcja charakterystyczna dla fenoli monowodorotlenowych, nie posiadających podstawnika w położeniu orto).

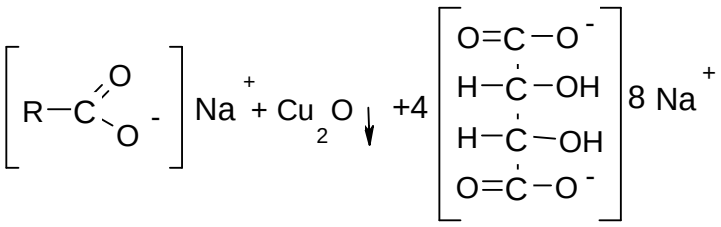


- **reakcja dla grupy aldehydowej**

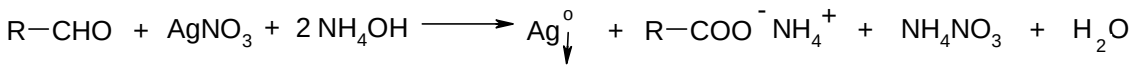
Właściwości redukujące:

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 5 kropli odczynnika Fehlinga I i II, podgrzać w płomieniu palnika i utrzymywać we wrzeniu przez kilka minut; powstaje ceglasty osad Cu_2O,



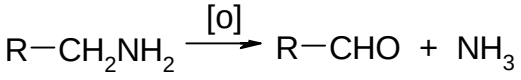


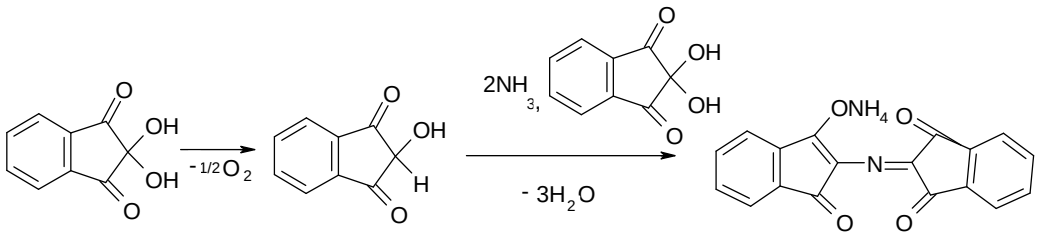
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL NH_4OH (96 g/L), 1 mL roztworu $AgNO_3$ (20 g/L) (odczynnik Tollensa); na ściankach probówki powstaje lustro srebrowe.



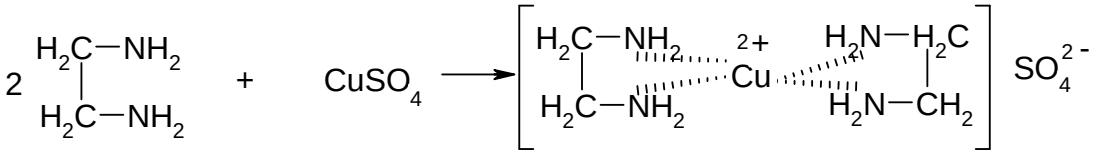
- **reakcje dla grupy aminowej alifatycznej I-rzędowej**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 4 krople roztworu ninhydryny (2 g/L), ogrzać; powstaje fioletowe zabarwienie(I-rzędowa grupa aminowa pod wpływem ninhydryny ulega utlenieniu do aldehydu, wydzielający się w wyniku tej reakcji amoniak w następnym etapie kondensuje z kolejną cząsteczką ninhydryny oraz z jej formą zredukowaną, dając produkt o zabarwieniu fioletowym),



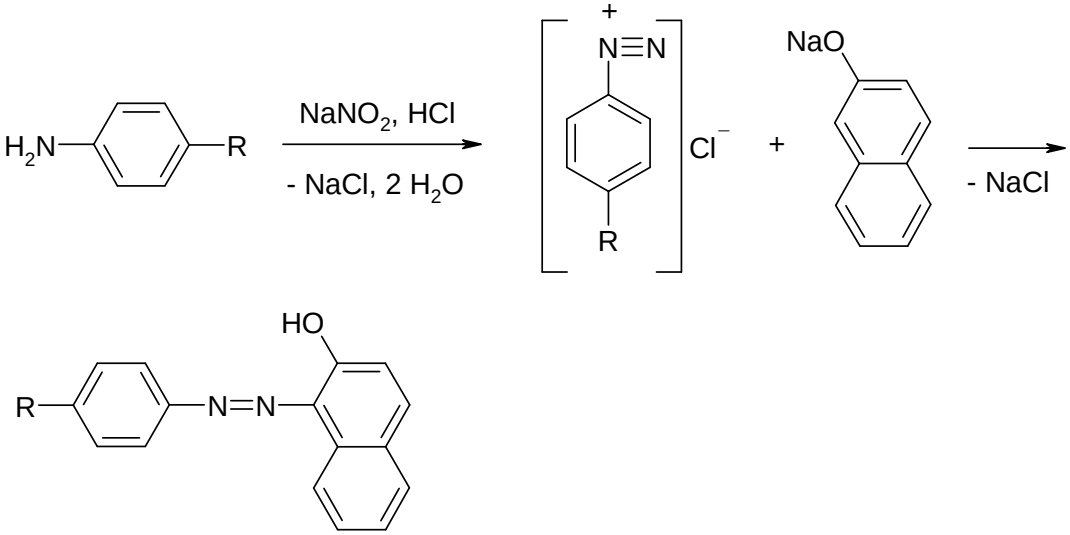


- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 5 kropli roztworu $CuSO_4$ (50 g/L); powstają barwne kompleksy chelatowe.

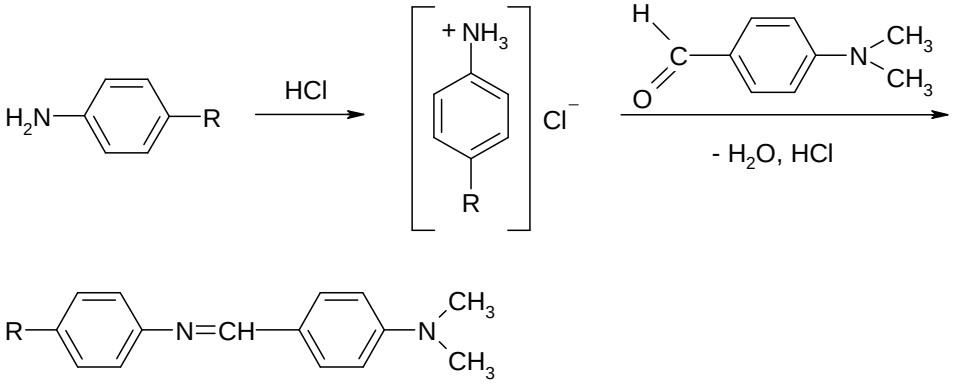


- **reakcja dla grupy aminowej I-rzędowej aromatycznej**

- 0,1 g substancji rozpuścić lub zawiesić w 2 mL wody, dodać 5 kropli HCl (105 g/L), dodać 0,5 mL roztworu $NaNO_2$ (100 g/L), doprowadzić roztworem NaOH (174,6 g/L) do pH ok.8, dodać 5 kropli świeżo przygotowanego roztworu 2-naftolu (50 g/L) w roztworze wodorotlenku sodu – powstaje czerwonopomarańczowe zabarwienie lub osad.

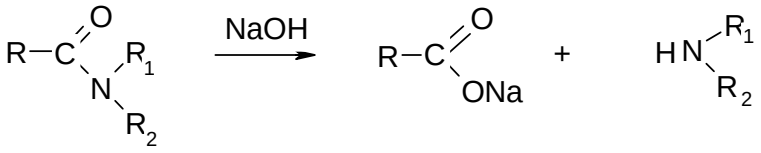


- 0,01 g substancji rozpuścić lub zawiesić w 2 mL wody, dodać 0,5 mL odczynnika Ehrlicha; powstaje żółte zabarwienie zasady Schiffa, (porównać z próbą kontrolną zawierającą 2 mL wody i 0,5 mL odczynnika Ehrlicha),



- **reakcje dla grupy amidowej**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 2 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i ogrzać do wrzenia, u wylotu probówki umieścić wilgotny papierek wskaźnikowy; wydzielający się amoniak lub lotna amina zabarwi papierek uniwersalny na zielono, a lakmusowy na niebiesko.

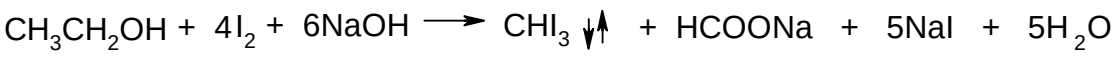


R_1 - H, alkil

R_2 - H, alkil

- **reakcja dla grupy alkoholowej**

- reakcja jodoformowa (charakterystyczna dla alkoholi, z wyjątkiem metanolu) – do 1 mL alkoholu dodać 2 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), 5 kropli roztworu jodu (0,1 mol/L), wytrząsać przez minutę i ogrzać do temp. 50–60°C; wydziela się zapach jodoformu i powstaje żółty osad.

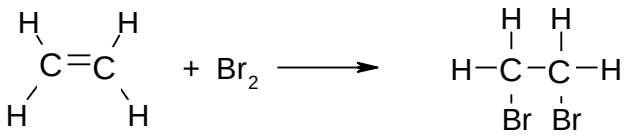


- **reakcja dla grupy nitrowej**

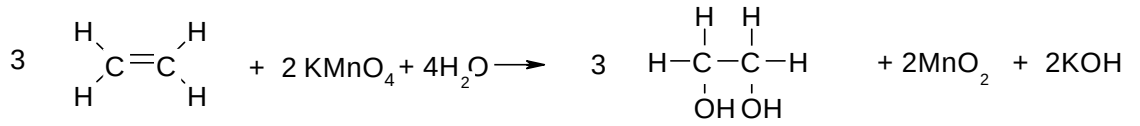
- 0,05 g substancji rozpuścić w 2 mL etanolu, dodać 3 mL HCl (105 g/L) i 0,02 g pyłu cynkowego i ogrzewać 10 minut w łaźni wodnej, przesączyć; przesącz wykazuje reakcje charakterystyczne dla amin I-rzędowych alifatycznych lub aromatycznych.

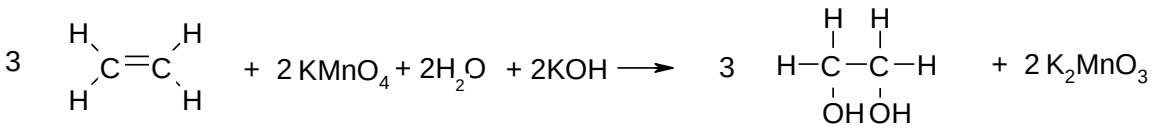
- **reakcje dla związków redukujących**

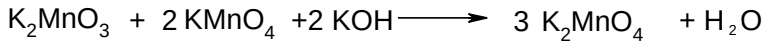
- reakcja z odczynnikiem Fehlinga I i II i amoniakalnym roztworem $AgNO_3$ (reakcja opisana dla aldehydów) oraz z wodą bromową i roztworem $KMnO_4$,
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, zakwasić CH_3COOH (311 g/L), dodać 3 krople wody bromowej; następuje odbarwienie wody bromowej,



- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać kilka kropli roztworu $KMnO_4$ (0,1 mol/L); roztwór zabarwia się na brunatno, powstaje MnO_2 (roztwór obojętny i słabo kwasowy) lub na zielono, powstaje K_2MnO_4 (roztwór zasadowy).







2. Związki o charakterze kwasowym

Do tej grupy związków należą:

- kwasy karboksylowe,
- enole i imidy,
- fenole,
- związki amfoteryczne.

Kwasy karboksylowe alifatyczne niższe są substancjami ciekłymi w temperaturze pokojowej (np. kwas mrówkowy, kwas octowy). Natomiast kwasy karboksylowe alifatyczne wyższe, które zawierają powyżej 12 atomów węgla są substancjami stałymi. Hydroksykwasy alifatyczne (z wyjątkiem m.in. kwasu mlekowego) i aromatyczne oraz kwasy karboksylowe aromatyczne występują przeważnie w postaci substancji stałych.

Związki o charakterze kwasowym są klasyfikowane do dwóch podgrup:

- **związki o charakterze kwasowym mocniejsze od kwasu węglowego,**
- **związki o charakterze kwasowym słabsze od kwasu węglowego.**

W celu zakwalifikowania związku do jednej z wyżej wymienionych podgrup należy przeprowadzić próbę na wydzielanie CO_2 z roztworu $NaHCO_3$ przez związek o charakterze kwasowym:

- substancje łatwo rozpuszczalne w wodzie: do roztworu wodnego substancji wsypać szczyptę $NaHCO_3$; wydzielające się pęcherzyki CO_2 świadczą, że związek jest mocniejszy od kwasu węglowego.
- substancje trudno rozpuszczalne w wodzie: 0,1 g substancji rozpuścić w 1 mL acetonu, dodać 1 mL wody, wytrząsnąć i **odczekać 2–3 minuty**, dodać kilka kropli nasyconego roztworu $NaHCO_3$; wydzielające się pęcherzyki CO_2 świadczą, że związek jest mocniejszy od kwasu węglowego.

2.1. Związki o charakterze kwasowym mocniejsze od kwasu węglowego

Należą do nich:

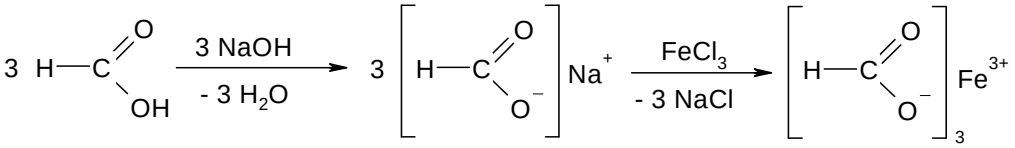
- związki łatwo rozpuszczalne w wodzie,
- związki trudno rozpuszczalne w wodzie i nieamfoteryczne,
- związki trudno rozpuszczalne w wodzie i amfoteryczne.

2.1.1. Związki łatwo rozpuszczalne w wodzie

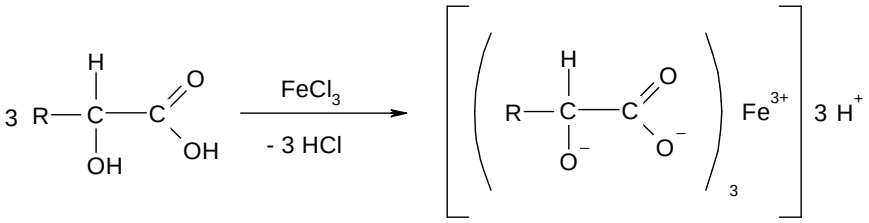
Kwasy te rozpuszczają się w wodzie oraz w roztworach wodorotlenków sodu i potasu. Z roztworów wodnych soli sodowych lub potasowych tych związków po zakwaszeniu nie wydziela się osad wolnego kwasu. Do tej grupy należą m.in. następujące kwasy: kwas askorbowy, kwas cytrynowy, kwas mlekowy, kwas mrówkowy, kwas trichlorooctowy, kwas winowy oraz acetylocysteina (opisana w rozdz. 4).

2.1.1.1. Kwasy dające reakcje barwne z roztworem chlorku żelaza(III)

- wykonanie próby dla alifatycznych kwasów karboksylowych (kwasów mrówkowego, octowego, propionowego): do 0,1 mL substancji dodać 2 mL wody, roztwór zobojętnić roztworem NaOH (174,6 g/L) do pH=7 i dodać 0,25 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje brunatnoczerwone zabarwienie,



- wykonanie próby dla alifatycznych hydroksykwasów (kwasu cytrynowego, kwasu mlekowego, kwasu winowego): 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL wody i dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje żółte zabarwienie, intensywniejsze od roztworu wzorcowego przygotowanego ze zmieszania 1 mL wody i 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L).

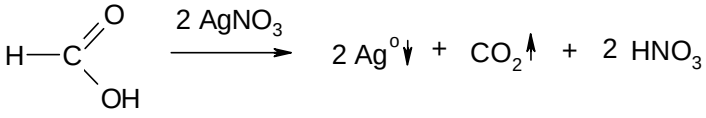


- wykonanie próby dla acetylocysteiny opisano w rozdziale 4.2.2.

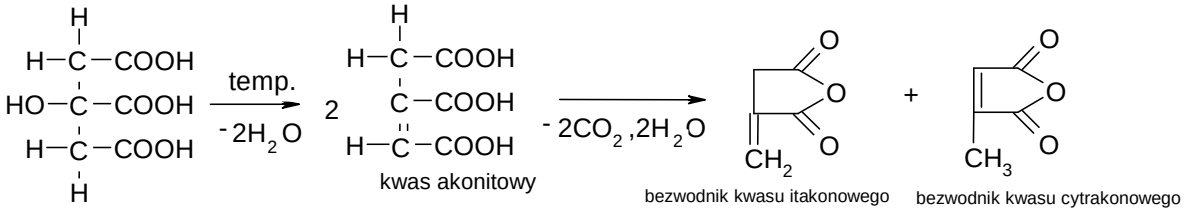
Reakcje różnicujące wyżej wymienione związki

- **kwas mrówkowy**

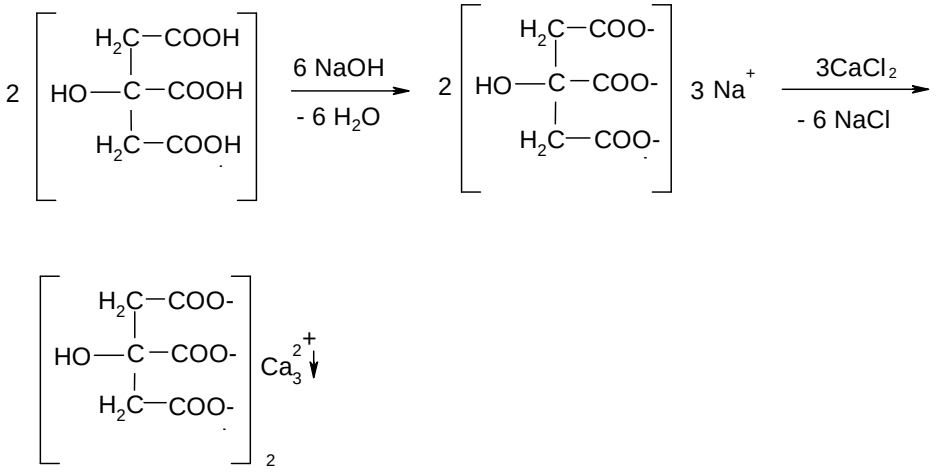
- do 1 mL substancji dodać 1 mL roztworu $AgNO_3$ (20 g/L) i ogrzewać przez 5 minut; powstaje szary osad (właściwości redukujące),



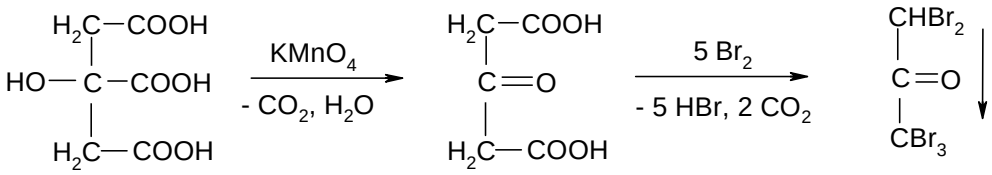
- do 2 mL substancji dodać 1 mL wody i 2 mL roztworu $(CH_3COO)_2Pb$ (100 g/L), wytrząsnąć; po kilku minutach powstaje biały osad.
    - **kwas cytrynowy**
- substancja podczas ogrzewania topi się, a następnie zwęgla, wydzielając drażniące dymy,



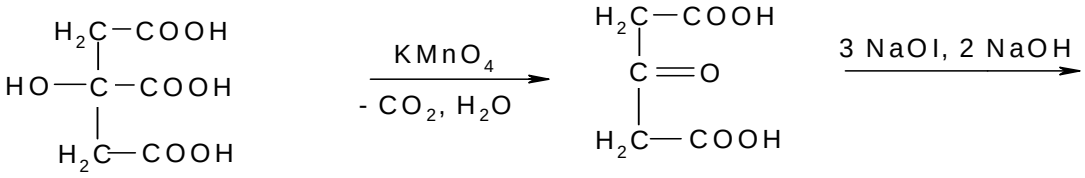
- 0,5 g substancji rozpuścić w 10 mL wody:
    a) 2 mL roztworu zobojętnić roztworem NaOH (20 g/L) i następnie dodać 2 mL roztworu $CaCl_2$ (100 g/L), roztwór jest przezroczysty i dopiero po zagotowaniu w łaźni wodnej powstaje biały osad, rozpuszczalny w HCl (105 g/L). Powstała trójwapniowa sól kwasu cytrynowego jest trudniej rozpuszczalna w gorącej wodzie niż zimnej,

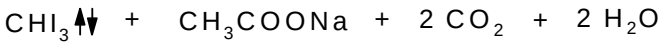


    b) do 1 mL roztworu dodać 1 mL roztworu $KMnO_4$ (5 g/L) i ogrzewać do odbarwienia się roztworu, ochłodzić, natychmiast po ochłodzeniu dodać 5 kropli wody bromowej; powstaje biały osad (kwas cytrynowy pod wpływem $KMnO_4$ utlenia się do kwasu 3-ketoglutarowego, który w reakcji z bromem tworzy pentabromoaceton),



c) do 1 mL roztworu dodać 1 mL roztworu $KMnO_4$ (5 g/L) i ogrzewać do odbarwienia się roztworu, ochłodzić, następnie dodać 0,25 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), a potem stopniowo dodać odczynnik Wagnera do wystąpienia żółtego zabarwienia. Po ogrzaniu do temperatury 60°C powstaje charakterystyczny zapach jodoformu, a po oziębieniu jasnożółty osad jodoformu (produkt utlenienia kwasu cytrynowego, kwas 3-ketoglutarowy daje także dodatnią reakcję jodoformową),



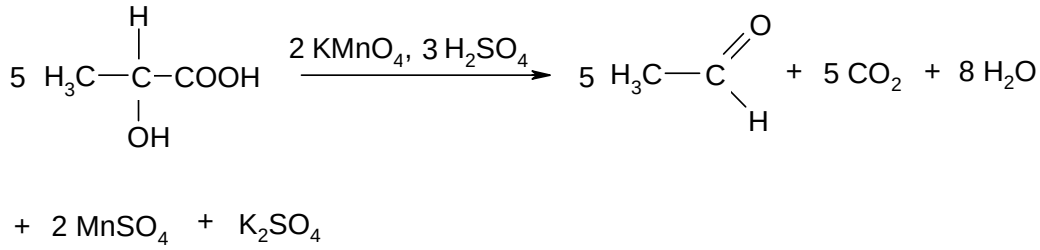


d) do 2 mL roztworu dodać 0,25 mL etanolowego roztworu waniliny (10 g/L) i odparować na szkiełku zegarkowym w łaźni wodnej do sucha, następnie dodać 0,1 mL H_2SO_4 (178 g/L) i ogrzewać 15 minut; powstaje fioletowe zabarwienie, zmieniające się na zielone po dodaniu wody, po dodaniu NH_4OH (96 g/L) na pomarańczowoczerwone,

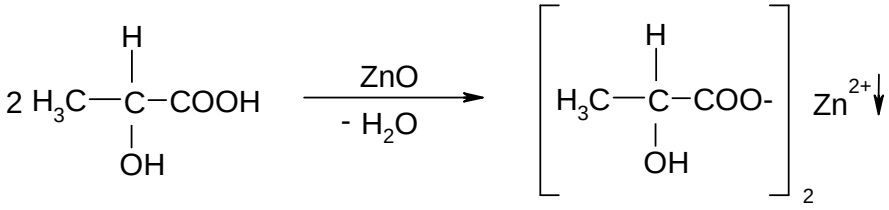
- substancja wrzucona do czterochlorku węgla pływa po powierzchni cieczy (odróżnienie od kwasu winowego),
- temperatura topnienia kwasu cytrynowego: 151–157°C.

- **kwas mlekowy**

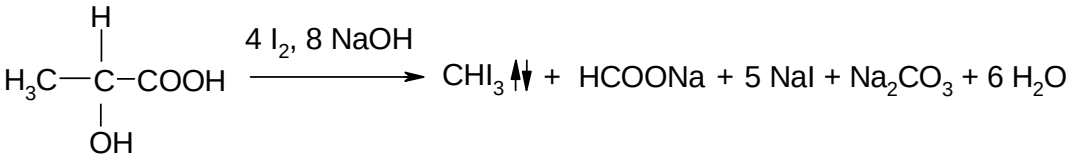
- 0,5 mL substancji zmieszać z 1 mL H_2SO_4 (178 g/L) i 2 mL roztworu $KMnO_4$ (5 g/L), następnie ogrzać; roztwór odbarwia się i wydziela się zapach aldehydu octowego (pod wpływem środków utleniających kwas mlekowy utlenia się do aldehydu octowego),



- do 1 mL substancji dodać 5 mL wody i 0,5 g ZnO, gotować przez 5 minut w łaźni wodnej, przesączyć na gorąco; po ochłodzeniu tworzy się biały osad mleczanu cynku,



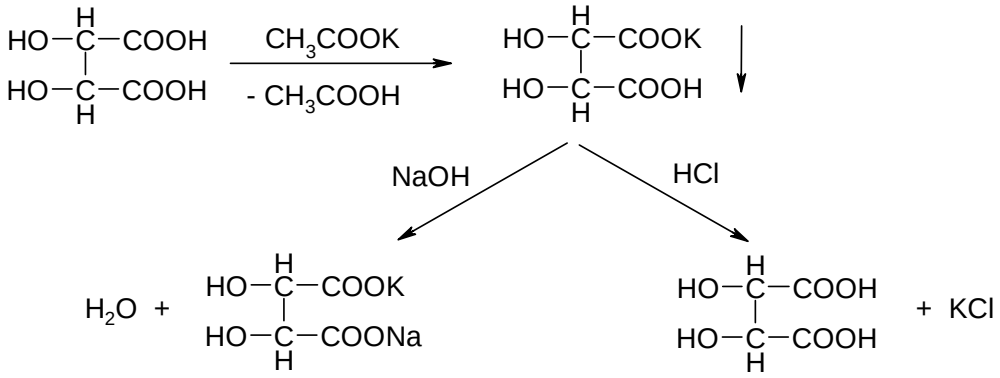
- 0,5 mL substancji zmieszać z 2 mL wody i dodać 0,25 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), a potem stopniowo dodać odczynnik Wagnera do wystąpienia żółtego zabarwienia. Po ogrzaniu do temperatury 60°C powstaje charakterystyczny zapach jodoformu, a po oziębieniu żółty osad jodoformu.



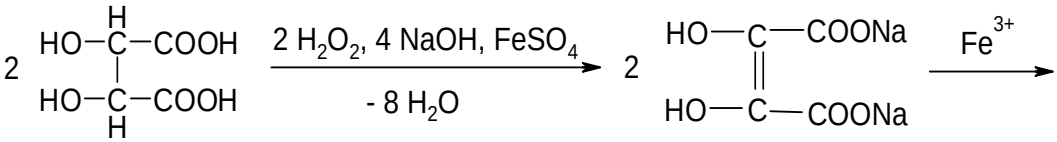
- **kwas winowy**

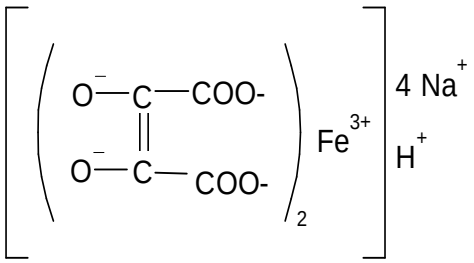
- substancja podczas ogrzewania zwęgla się z wydzieleniem zapachu karmelu,
- substancja wrzucona do czterochlorku węgla tonie (odróżnienie od kwasu cytrynowego),

- 0,5 g substancji rozpuścić w 2 mL wody i dodać 1 mL roztworu CH_3COOK (350 g/L); powstaje biały osad wodorowinianu potasu, który jest rozpuszczalny w HCl (280 g/L) lub roztworze NaOH (174,6 g/L),

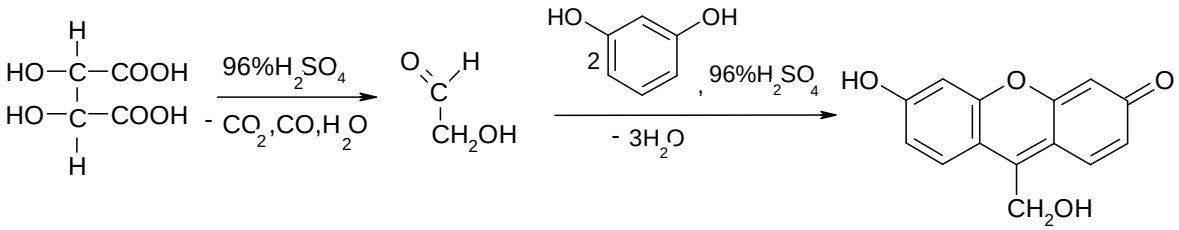


- 0,2 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,25 mL świeżo przygotowanego roztworu $FeSO_4$ (100 g/L) i 0,25 mL H_2O_2 (30 g/L), po odbarwieniu roztworu dodać 1,5 mL roztworu NaOH (174,6 g/L); powstaje niebieskofioletowe zabarwienie (kwas winowy w środowisku alkalicznym utlenia się do kwasu 2,3-dihydroksybutenodiowego, który tworzy niebieskofioletowy kompleks z jonami Fe(III)),





- do 0,05 g substancji dodać 2 mL roztworu rezorcynolu (10 g/L) w H_2SO_4 (1,762 kg/L) i ogrzewać w łaźni wodnej przez 3 min; powstaje czerwonofioletowe zabarwienie (powstaje produkt kondensacji powstałego aldehydu z rezorcynolem),



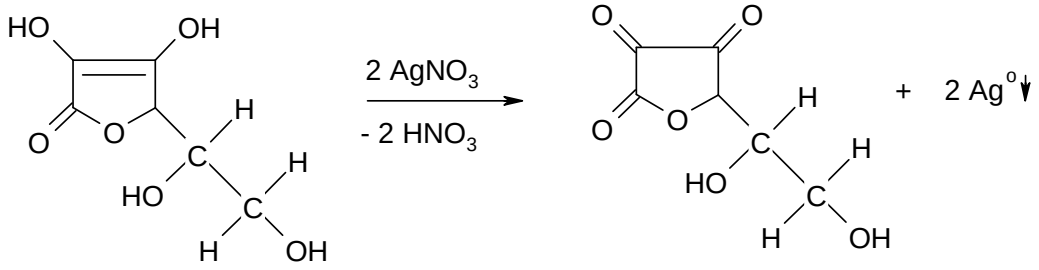
- 0,05 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,4 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 1,0 mL roztworu $AgNO_3$ (20 g/L), powstały osad rozpuścić w nadmiarze NH_4OH (96 g/L) i ogrzać w łaźni wodnej; na ściankach probówki powstaje lustro srebrowe (właściwości redukujące),
- skręcalność optyczna właściwa: $[\alpha]^{20}_D$ od +11,8° do +12,5° (roztwór wodny 0,2 g/mL),
- temperatura topnienia kwasu winowego: 167–170°C.

2.1.1.2. Kwasy nie dające reakcji barwnej z roztworem chlorku żelaza(III)

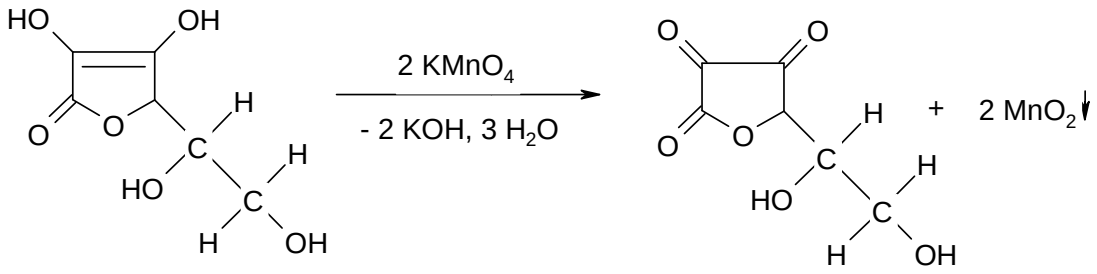
- **kwas askorbowy**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 6 mL wody:

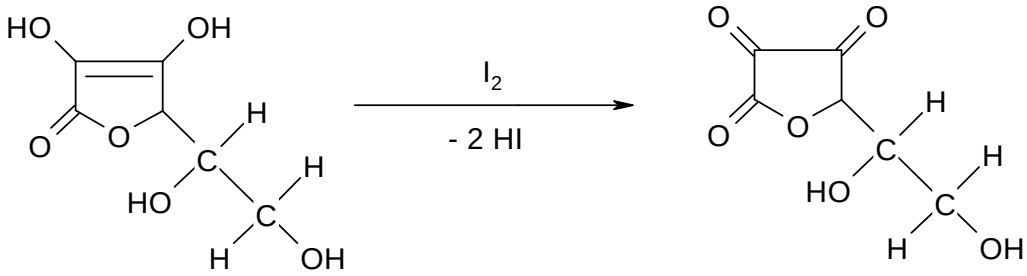
a) do 2 mL roztworu dodać 0,4 mL HNO_3 (105 g/L) i 1,0 mL roztworu $AgNO_3$ (20 g/L); powstaje szary osad (właściwości redukujące),



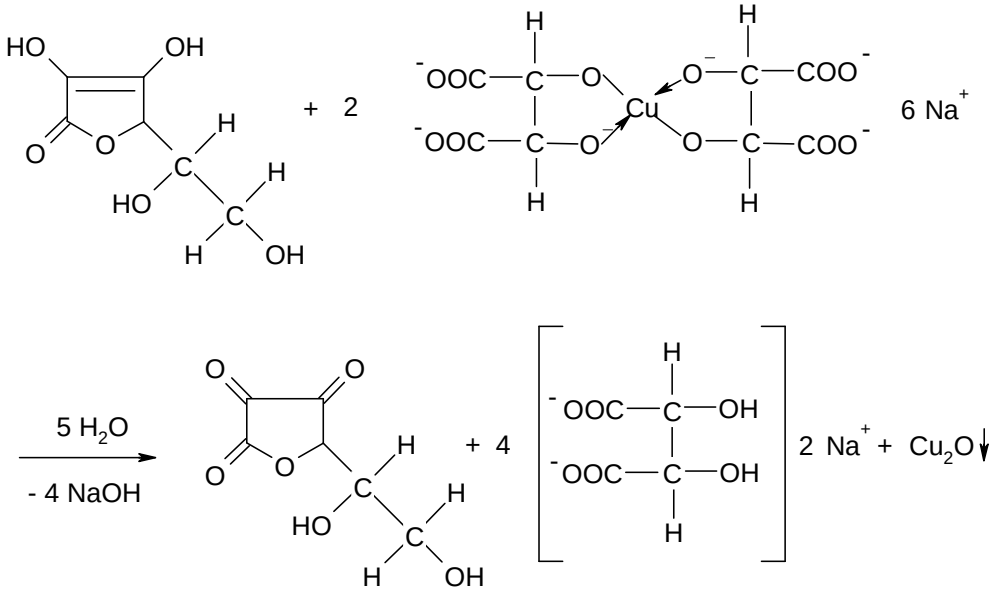
b) do 1 mL roztworu dodać 2 mL roztworu $KMnO_4$ (5 g/L); powstaje brunatny osad, który po dodaniu nadmiaru roztworu kwasu askorbowego rozpuszcza się i roztwór odbarwia się (właściwości redukujące),



c) do 1 mL roztworu dodawać kroplami roztwór I_2 (12,7 g/L); roztwór odbarwia się (właściwości redukujące),



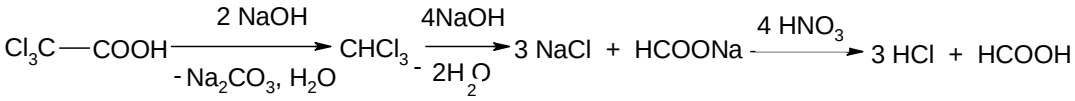
d) do 1 mL roztworu dodać 1 mL odczynnika Fehlinga (mieszanina roztworów Fehlinga I i Fehlinga II 1:1 (v/v)); po kilku minutach powstaje żółtopomarańczowy osad, przechodzący w czerwonobrunatny (roztwór ogrzać, właściwości redukujące),



- skręcalność optyczna właściwa: $[\alpha]^{20}_D$ od +20,5º do +21,5º (roztwór 0,1 g/mL w wodzie),
- temperatura topnienia kwasu askorbowego: 189–192ºC.

- **kwas trichlorooctowy**

- 1 g substancji rozpuścić w 4 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i ogrzać; po ogrzaniu powstaje charakterystyczny zapach chloroformu (w środowisku alkalicznym kwas trichlorooctowy rozkłada się do chloroformu i węglanu),



- 0,2 g substancji ogrzać z 2 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), ochłodzić i zakwasić HNO_3 (287 g/L); roztwór wykazuje reakcje na jon chlorkowy (opis na str. 17) i mrówczany (opis na str. 28) (powstający w środowisku alkalicznym chloroform ulega rozkładowi do chlorków i mrówczanów),
- temperatura topnienia kwasu trichlorooctowego: 55–57ºC.

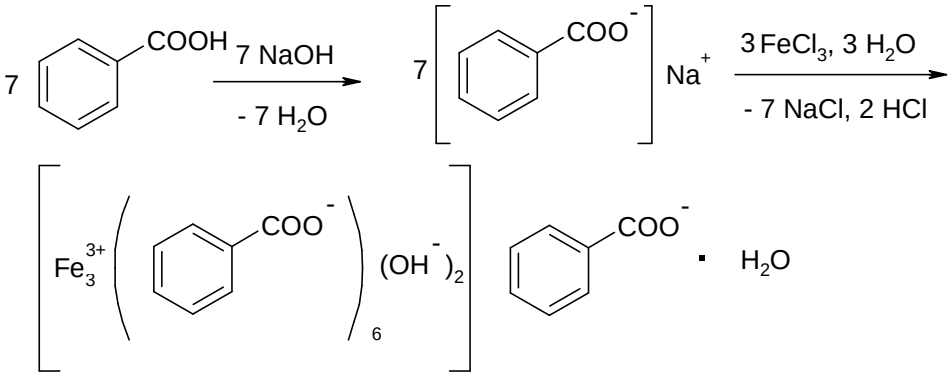
2.1.2. Kwasy trudno rozpuszczalne w wodzie i nieamfoteryczne

Związki tej grupy nie rozpuszczają się w wodzie. Natomiast rozpuszczają się w roztworze wodorotlenku sodu lub potasu. Z roztworów wodnych soli sodowych lub potasowych tych związków po zakwaszeniu wydziela się osad nierozpuszczalnego kwasu. Do tej grupy należą m.in. następujące kwasy: kwas benzoesowy, kwas salicylowy, kwas acetylosalicylowy, indometacyna, kwas mefenamowy, kwas dehydrocholowy, fenylobutazon, acetazolamid, acetylocysteina, furosemid, hydrochlorotiazyd, metylotiouracyl, tolbutamid.

2.1.2.1. Kwasy dające reakcje barwne z roztworem chlorku żelaza(III)

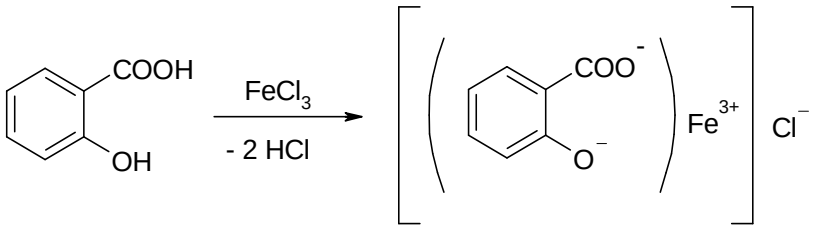
- **kwas benzoesowy**

- 0,05 g substancji zmieszać z 5 mL wody i 0,5 mL roztworu NaOH (0,5 mol/L) i przesączyć (jeżeli pozostał osad), a następnie do roztworu dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje cielisty osad, rozpuszczalny w nadmiarze $FeCl_3$.



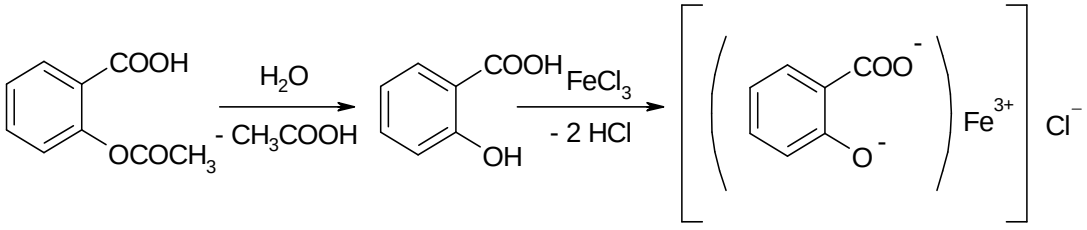
- **kwas salicylowy**

- 0,2 g substancji wytrząsnąć z 5 mL wody i przesączyć, do uzyskanego roztworu dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie. Uzyskany barwny roztwór podzielić na dwie części, do pierwszej dodać 1 mL CH_3COOH (311 g/L); zabarwienie roztworu nie zmienia się, natomiast do drugiej dodać 1 mL HCl (105 g/L); zabarwienie znika.

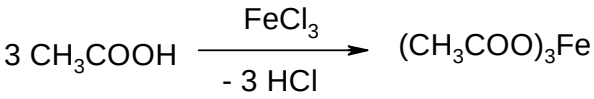


- **kwas acetylosalicylowy**

- 0,2 g substancji zmieszać z 5 mL wody i ogrzewać w ciągu 1 minuty, ochłodzić i dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie. Uzyskany barwny roztwór podzielić na dwie części, do pierwszej dodać 1 mL CH_3COOH (311 g/L); zabarwienie roztworu nie zmienia się, natomiast do drugiej 1 mL HCl (105 g/L); zabarwienie znika.



Kwas octowy, powstający w wyniku hydrolizy, również reaguje z jonami Fe(III); powstaje czerwone zabarwienie, które jest maskowane przez fioletowe zabarwienie kompleksu kwasu salicylowego z jonami Fe(III).



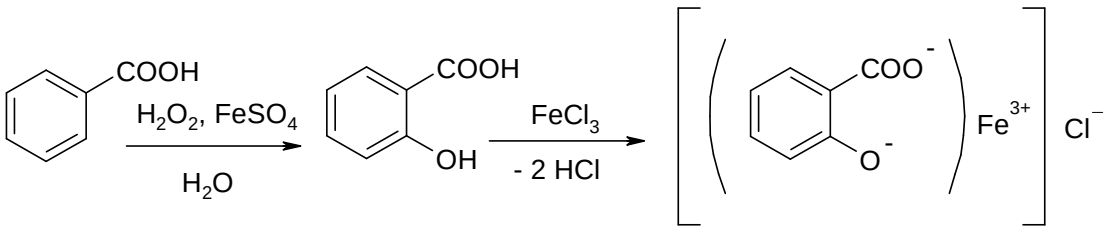
- **kwas mefenamowy**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL metanolu i dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje brunatnoszare zabarwienie, które zmienia się w fioletowoszare po dodaniu kilku kropli wody.

Reakcje różnicujące wyżej wymienione związki

- **kwas benzoesowy**

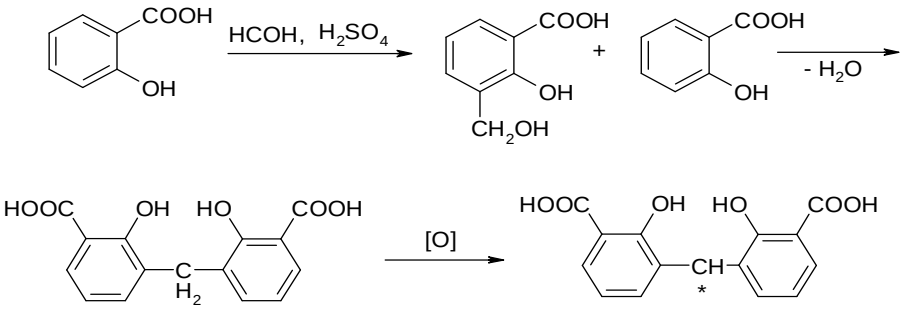
- reakcja z $FeCl_3$ (opis na str. 35),
- 0,05 g substancji wytrząsnąć z 5 mL wody i dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L), 0,1 mL H_2O_2 (300 g/L) i świeżo przygotowanego 0,1 mL roztworu $FeSO_4$ (20 g/L); po kilku minutach powstaje fioletowe zabarwienie kompleksu powstałego kwasu salicylowego z jonami Fe(III),



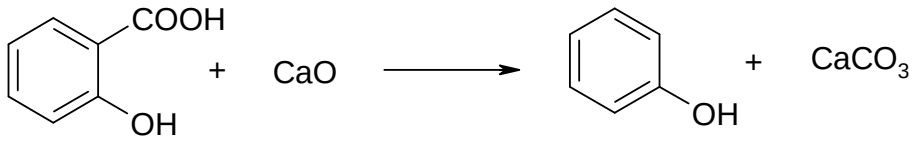
- temperatura topnienia kwasu benzoesowego: 120–123°C.

- **kwas salicylowy**

- 0,05 g substancji rozpuścić w 0,25 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i dodać 0,05 mL formaldehydu (400 g/L); powstaje czerwone zabarwienie (reakcja z odczynnikiem Marquisa charakterystyczna dla grupy fenolowej, powstaje produkt kondensacji formaldehydu z dwiema cząsteczkami kwasu salicylowego, który ulega utlenieniu pod wpływem stężonego H_2SO_4, do związku o charakterze wolnego rodnika),



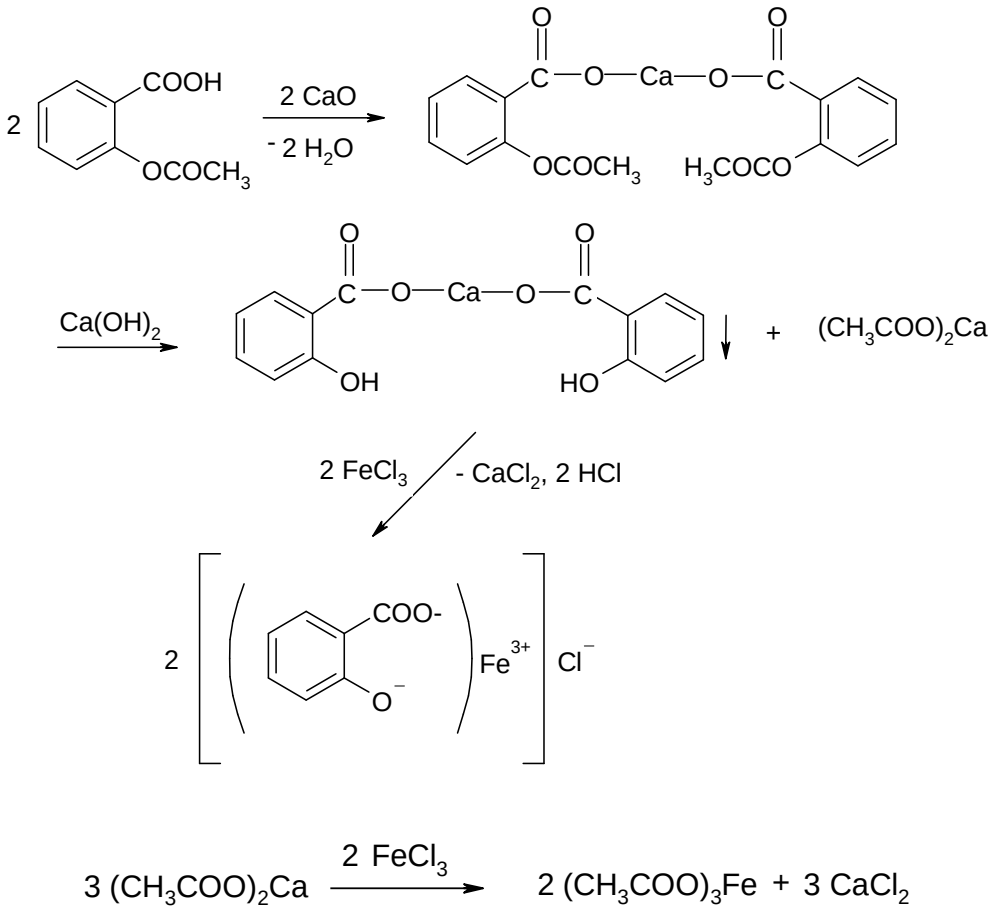
- 0,2 g substancji ogrzać z 0,2 g CaO; powstaje charakterystyczny zapach fenolu,



- temperatura topnienia kwasu salicylowego: 158–161°C.

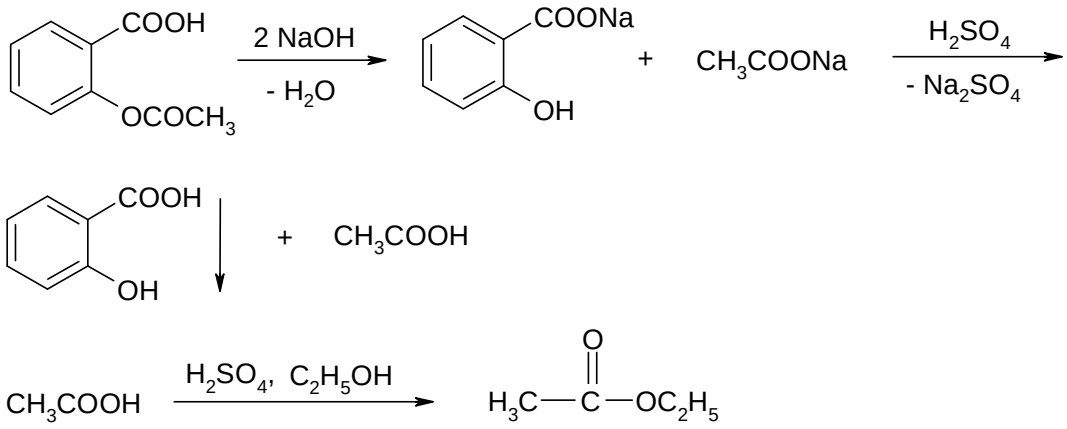
- **kwas acetylosalicylowy**

- 0,05 g substancji rozpuścić w 0,25 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L), ogrzać w łaźni wodnej i **ostrożnie** dodać 0,05 mL formaldehydu (400 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie (reakcja z odczynnikiem Marquisa charakterystyczna dla grupy fenolowej, mechanizm reakcji podany w opisie kwasu salicylowego str. 37),
- 0,2 g substancji utrzeć w moździerzu z 0,5 g CaO i 2 mL wody, przesączyć, a do uzyskanego osadu (salicylan wapnia) przesączu (octan wapnia) dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); osad barwi się na fioletowo, a przesącz na czerwono,



$$3\ (CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{2\ FeCl_3} 2\ (CH_3COO)_3Fe + 3\ CaCl_2$$

- 0,5 g substancji rozpuścić w 5 mL roztworu NaOH (1 mol/L), ogrzewać we wrzeniu przez 3 minuty, następnie ochłodzić, dodać 10 mL H_2SO_4 (52 g/L) i przesączyć. Do przesączu dodać 2 mL etanolu i 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); po ogrzaniu wydziela się zapach octanu etylu (reakcja na obecność kwasu octowego - produktu hydrolizy kwasu acetylosalicylowego). Otrzymany osad przemyć wodą i wysuszyć w suszarce w temperaturze 100–105^oC; temperatura topnienia 158–161^oC (kwas salicylowy),



- temperatura topnienia kwasu acetylosalicylowego: 134–137°C.

- **kwas mefenamowy**

- 0,05 g substancji rozpuścić w 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i dodać 0,05 mL roztworu $K_2Cr_2O_7$ (50 g/L); powstaje niebieskie zabarwienie, bardzo szybko zmieniające się w brunatnozielone,
- 0,02 g substancji rozpuścić w 10 mL chloroformu; roztwór wykazuje zielonożółtą fluorescencję,
- 0,02 g substancji rozpuścić w 5 mL eteru etylowego; roztwór wykazuje niebieską fluorescencję,
- 0,02 g substancji zawiesić w 2 mL wody i kroplami dodać 0,25 mL roztworu NaOH (4 g/L) i 0,25 mL roztworu $CuSO_4$ (50 g/L); powstaje beżowy osad soli kompleksowej.

Pozytywną reakcję z $FeCl_3$ daje również kwas 4-aminobenzoesowy i 4-amino-salicylowy (opis na str. 43).

2.1.2.2. Kwasy nie dające reakcji barwnej z roztworem chlorku żelaza(III)

- **kwas dehydrocholowy**

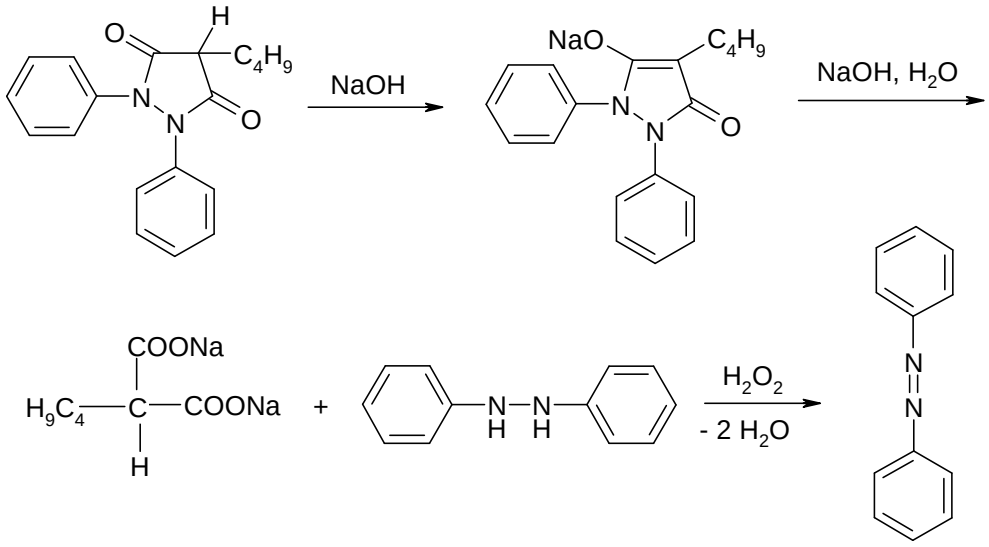
- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i lekko ogrzać w łaźni wodnej; powstaje żółte zabarwienie przechodzące w czerwone. Uzyskany barwny roztwór wykazuje zieloną fluorescencję,
- 0,02 g substancji rozpuścić w 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i ostrożnie po ściance probówki dodać 0,5 mL formaldehydu (400 g/L); powstaje żółte zabarwienie. Uzyskany barwny roztwór wykazuje niebieską fluorescencję.

- **fenylobutazon**

- 0,2 g substancji zmieszać z 10 mL wody i dodać 0,2 g $CaCO_3$ (powstaje rozpuszczalna w wodzie sól wapniowa fenylobutazonu) i przesączyć.

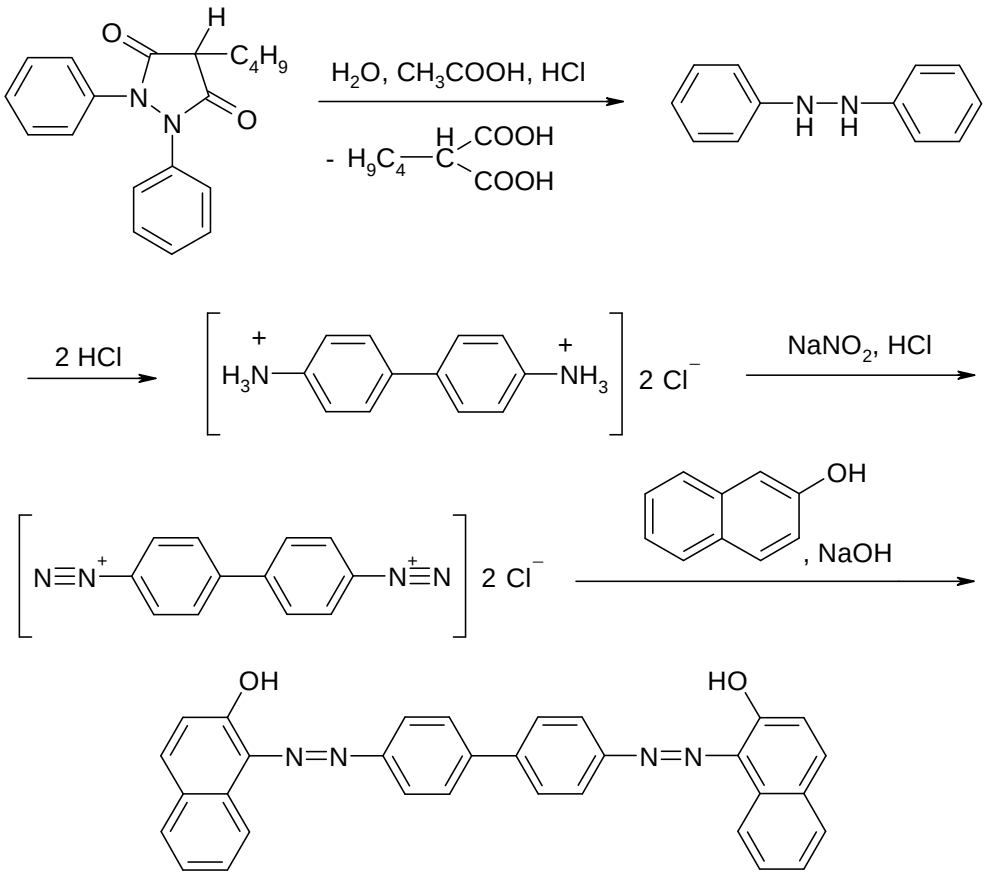
Do przesączu dodać 0,25 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); (brak charakterystycznego zabarwienia roztworu, natomiast powstaje jasnożółty osad soli żelaza (III) i formy enolowej fenylobutazonu),

- fenylobutazon w środowisku alkalicznym ulega hydrolizie, powstaje hydrazobenzen, który pod wpływem nadtlenku wodoru utlenia się do azobenzenu: 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i dodać 0,25 mL H_2O_2 (300 g/L); po ogrzaniu powstaje żółte zabarwienie,



- fenylobutazon w środowisku kwasowym ulega hydrolizie, powstaje hydrazobenzen, z którego pod wpływem kwasu solnego w wyniku przegrupowania benzydynowego tworzy się dichlorowodorek benzydyny:

  do 0,1 g substancji dodać 1 mL CH_3COOH (1,05 kg/L) i 1 mL HCl (280 g/L) i ogrzewać w łaźni wodnej przez **30 minut lub przez 1-2 minuty w płomieniu palnika**. Do gorącego roztworu dodać 5 mL zimnej wody (ostrożnie !), zmieszać, ochłodzić i przesączyć. Do przesączu dodać 2 mL roztworu $NaNO_2$ (100 g/L), następnie doprowadzić roztworem NaOH (174,6 g/L) do pH ok.8, i dodać 5 kropli świeżo przygotowanego roztworu 2-naftolu (50 g/L) w roztworze wodorotlenku sodu; powstaje czerwonopomarańczowy roztwór przechodzący w brunatny (może wytrącić się osad).



Reakcję pozytywną diazowania i sprzęgania z 2-naftolem po hydrolizie daje także furosemid (opis na str. 80).

- **indometacyna**

- 0,01 g substancji zawiesić w 1 mL roztworu $NaNO_2$ (1 g/L) i odstawić, po 5 minutach roztwór podzielić na dwie części, do jednej dodać 0,5 mL H_2SO_4 (178 g/L); powstaje żółte zabarwienie, a do drugiej dodać 0,5 mL HCl (105 g/L); powstaje zielone zabarwienie,
- 0,1 g substancji rozpuścić w 10 mL etanolu (ogrzać łagodnie na łaźni wodnej do rozpuszczenia), dodać 2 mL roztworu NaOH (0,5 mol/L) i 0,3 g chlorowodorku hydroksyloaminy. Odstawić na 5 minut, następnie zakwasić 2 mL HCl (1 mol/L), dodać kroplę roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje brunatnofioletowe zabarwienie (mechanizm reakcji opisano na str. 92),
- temperatura topnienia indometacyny: 158–162°C.

Do tej grupy należą także inne związki (oprócz furosemidu) o charakterze kwasowym zawierające siarkę związaną kowalencyjnie: acetazolamid, hydrochlorotiazyd, metylotiouracyl, tolbutamid. Zostały one omówione w rozdziale 4.

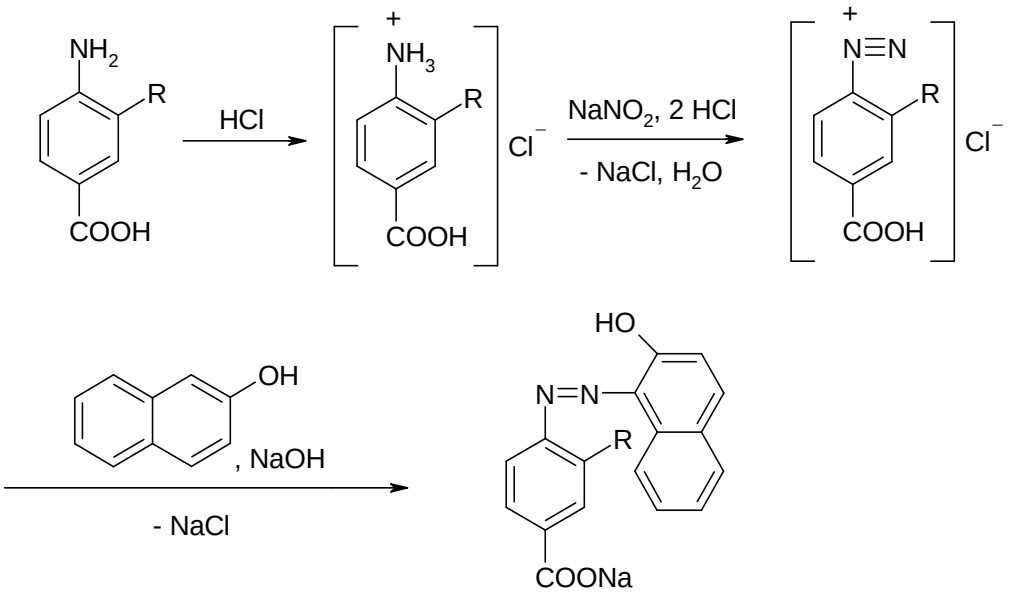
2.1.3. Związki trudno rozpuszczalne w wodzie i amfoteryczne

Związki tej grupy są trudno rozpuszczalne w wodzie, natomiast rozpuszczają się zarówno w roztworach wodorotlenków potasowców, jak i kwasów mineralnych, dlatego po rozpuszczeniu w roztworze NaOH (174,6 g/L) i po zakwaszenie HCl (105 g/L) nie wytrąca się osad nierozpuszczalnego kwasu. Z roztworów soli sodowych tych związków wytrąca się osad po zakwaszeniu CH_3COOH (311 g/L).

Do tej grupy związków należą m.in.: kwas 4-aminobenzoesowy, kwas 4-aminosalicylowy, baklofen, kwas glutaminowy, L-cysteina, L-cystyna, metionina.

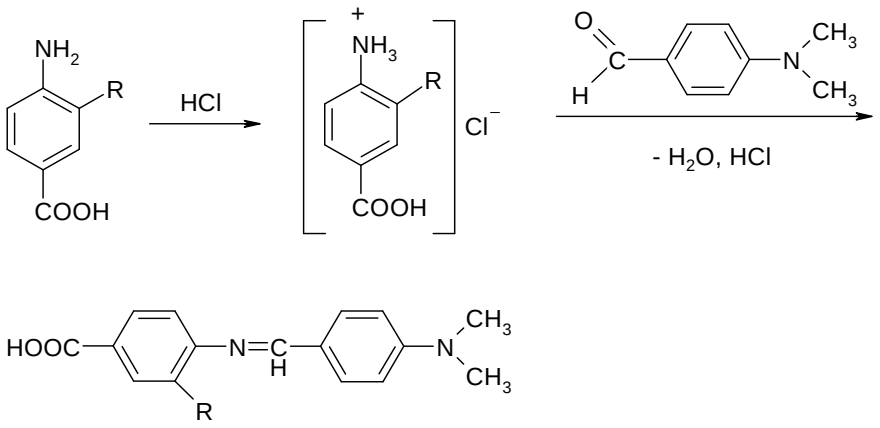
2.1.3.1. Związki dające pozytywną reakcję diazowania i sprzęgania z 2-naftolem (kwas 4-aminobenzoesowy, kwas 4-aminosalicylowy)

0,1 g substancji rozpuścić lub zawiesić w 2 mL wody, dodać 5 kropli HCl (105 g/L), dodać 0,5 mL roztworu $NaNO_2$ (100 g/L), doprowadzić roztworem NaOH (174,6 g/L) do pH ok.8, dodać 5 kropli świeżo przygotowanego roztworu 2-naftolu (50 g/L) w roztworze wodorotlenku sodu – powstaje czerwonopomarańczowy osad lub czerwone zabarwienie.



Wszystkie związki tej grupy reagują z aldehydem 4-dimetyloaminobenzoesowym w HCl (3,6 g/L) (reakcja kondensacji grupy aminowej I-rzędowej aromatycznej z aldehydem, powstaje zasada Schiffa).

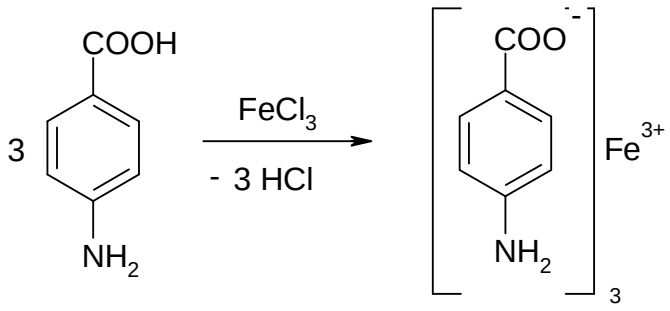
- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL HCl (105 g/L) i dodać 0,5 mL odczynnika Ehrlicha; powstaje żółte lub żółtopomarańczowe zabarwienie lub osad.



Reakcje różnicujące wyżej wymienione związki

- **kwas 4-aminobenzoesowy**

- 0,01 g substancji zawiesić w 5 mL wody i dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje czerwonobrunatne zabarwienie,

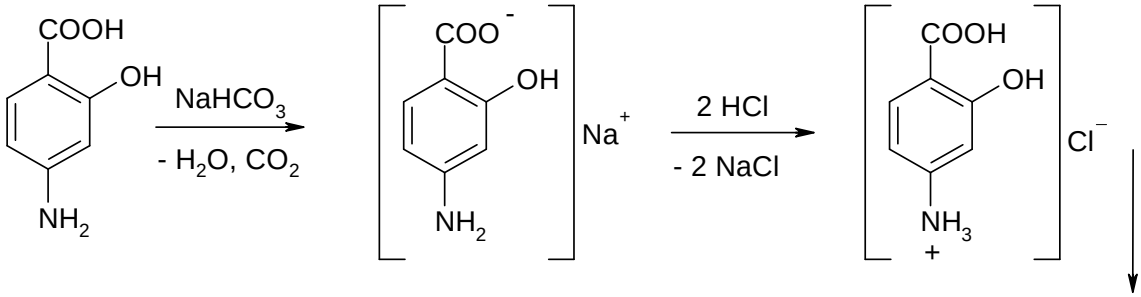


- temperatura topnienia kwasu 4-aminobenzoesowego: 186–189°C.

- **kwas 4-aminosalicylowy**

- 0,01 g substancji zawiesić w 5 mL wody i dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie (mechanizm reakcji opisano na str. 35),

- 0,5 g substancji rozpuścić w 10 mL roztworu $NaHCO_3$ (50 g/L) i dodać 10 mL HCl (425 g/L). Uzyskany osad odsączyć, przemyć wodą i wysuszyć w temperaturze 105°C, temperatura topnienia 220–222°C (wyjątkowo w tym przypadku wytrąca się chlorowodorek związku amfoterycznego w postaci osadu).



- temperatura topnienia kwasu 4-aminosalicylowego: 135–140°C,

2.1.3.2. Związki dające pozytywną reakcję z ninhydryną (baklofen, kwas L-glutaminowy, L-cysteina, L-cystyna, metionina)

- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać kilka kryształków ninhydryny i ogrzać, powstaje fioletowe lub niebieskofioletowe zabarwienie (opis na str. 22).

Reakcje różnicujące wyżej wymienione związki

- **baklofen**

- zawiera chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem, który można wykryć w próbie Lassaigne'a (opis na str. 14),
- temperatura topnienia baclofenu: 195–200°C.

- **kwas L-glutaminowy**

- skręcalność optyczna właściwa: $[\alpha]^{20}_D$ od +30° do +31° (roztwór 0,1 g/mL w HCl (105 g/L)),
- temperatura topnienia kwasu L-glutaminowego: 205 °C.

L-cysteina, L-cystyna oraz metionina zawierają siarkę kowalencyjnie związaną i zostały omówione w rozdziale 4.

2.2. Związki o charakterze kwasowym, słabsze od kwasu węglowego

Podział związków o charakterze kwasowym słabszym od kwasu węglowego jest następujący:

- enole i imidy: (pochodne kwasu barbiturowego, pochodne hydantoiny, pochodna puryny – teofilina, teobromina),
- fenole i ich pochodne,
- sulfanilamidy i niektóre związki zawierające siarkę.

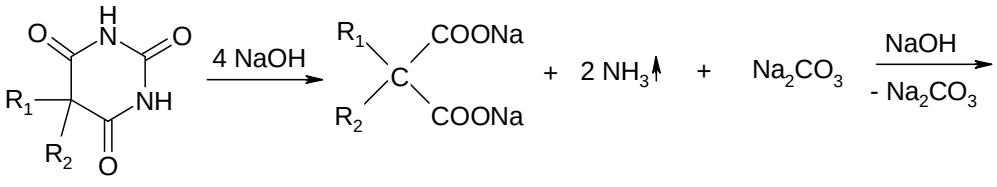
Związki o strukturze enoli, imidów lub fenoli są trudno rozpuszczalne w wodzie i kwasach mineralnych, natomiast rozpuszczają się w roztworach wodorotlenku sodu lub potasu. Po zakwaszeniu wodnych roztworów ich soli sodowych lub potasowych wytrąca się osad nierozpuszczalnego związku. Sulfanilamidy (z wyjątkiem sulfaguanidyny) oraz pochodne puryny – teofilina i teobromina są substancjami amfoterycznymi, dlatego rozpuszczają się zarówno w roztworach kwasów mineralnych, jak i wodorotlenków potasowców.

2.2.1. Enole i imidy

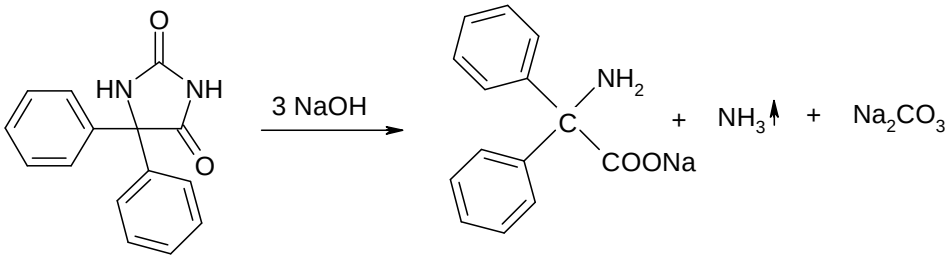
Reakcje charakterystyczne dla pochodnych kwasu barbiturowego i hydantoiny

Wszystkie związki należące do tej grupy dają następujące charakterystyczne reakcje grupowe:

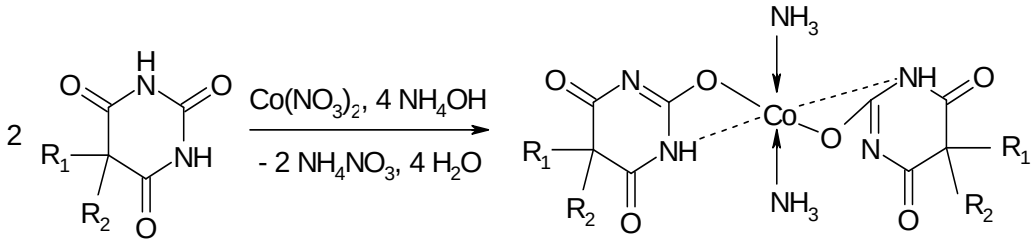
- 0,05 g substancji ogrzać z 50% roztworem NaOH (można użyć stałego NaOH); wydziela się amoniak, który zabarwia wilgotny papierek lakmusowy umieszczony u wylotu probówki na niebiesko,
- pochodne kwasu barbiturowego,



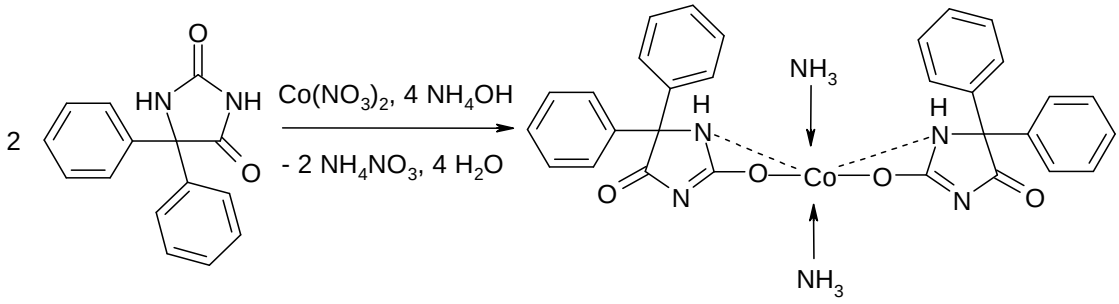
- pochodne hydantoiny,



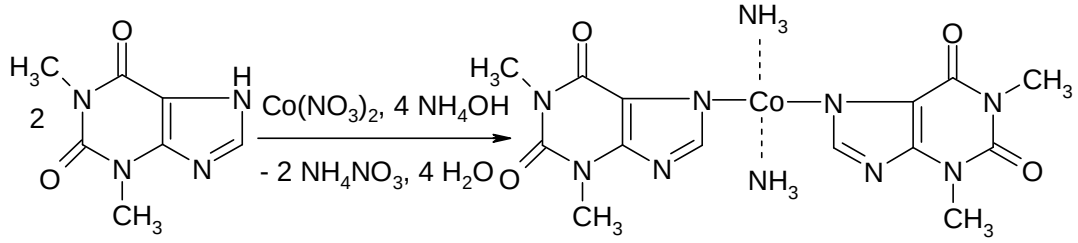
- reakcja Parri: 0,1g substancji rozpuścić w 1 mL metanolu, dodać 0,1 mL metanolowego roztworu $Co(NO_3)_2$ (20 g/L) i 0,1 mL NH_4OH (96 g/L); powstaje kompleks o zabarwieniu fioletowym,
- pochodne kwasu barbiturowego,



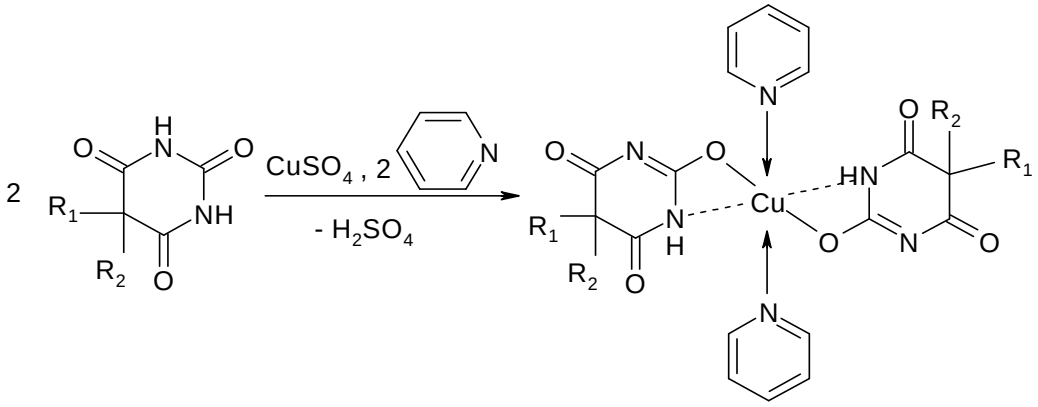
- pochodne hydantoiny.



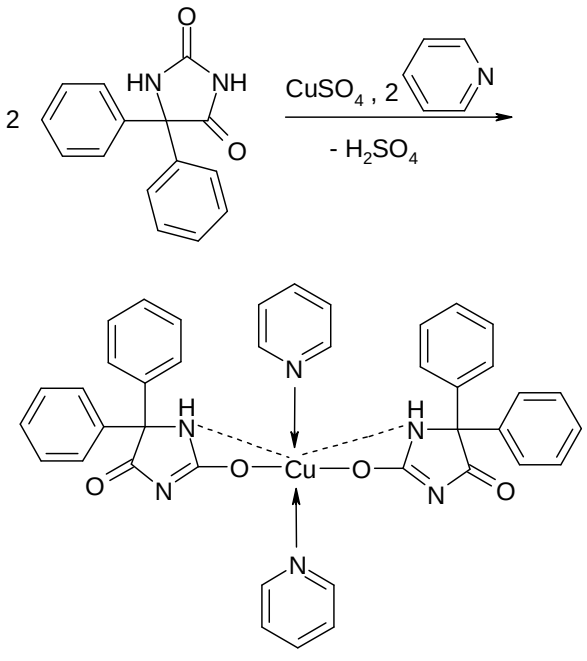
Pozytywną reakcję Parri daje także teofilina.



- reakcja Zwikkera : 0,1 g substancji wytrząsać przez kilka minut z 2 mL wody i dodać 1 mL chloroformu i 1 kroplę pirydyny oraz 0,1 mL roztworu $CuSO_4$ (20g/L) i wytrząsnąć. Warstwa chloroformowa barwi się w przypadku :
  - pochodnych kwasu barbiturowego – na fioletowo (z wyjątkiem proksybarbalu i benzobarbitalu, które nie dają reakcji Zwikkera), pochodnych kwasu tiobarbiturowego – na zielono, pochodnych hydantoiny – na jasnoniebiesko,
  - pochodne kwasu barbiturowego,



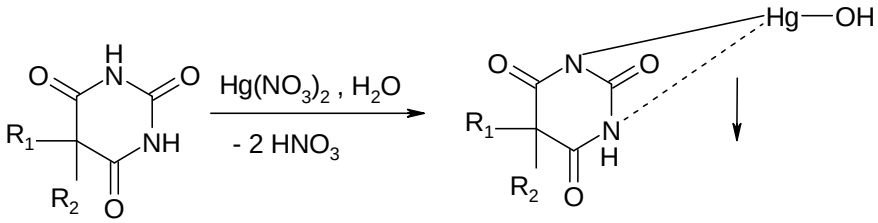
  - pochodne hydantoiny.

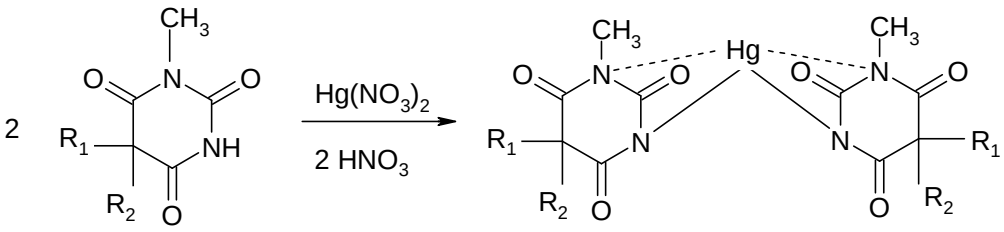


Reakcje różnicujące dla pochodnych kwasu barbiturowego

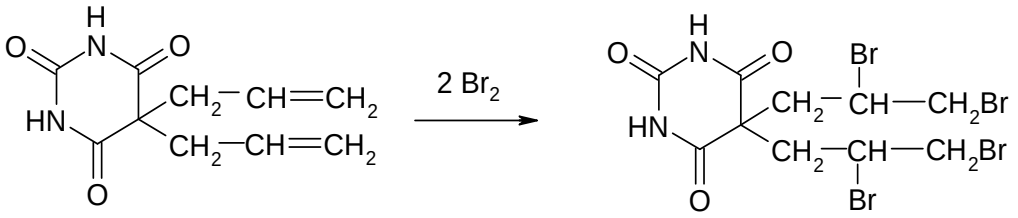
Identyfikację poszczególnych pochodnych kwasu barbiturowego przeprowadza się na podstawie obecności i rodzaju podstawników (nasyconego np. **Barbital**, nienasyconego, karbocyklicznego lub fenylowego) w pozycji 5 lub podstawnika metylowego przy atomie azotu. W tym celu wykonuje się następujące reakcje:

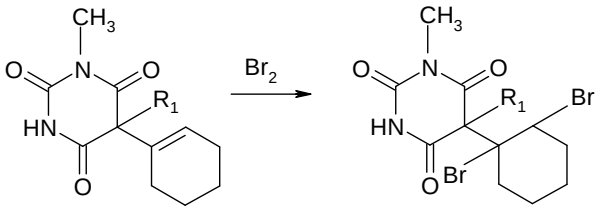
- reakcja różnicująca niepodstawione i podstawione przy atomie azotu pochodne kwasu barbiturowego: 0,02 g substancji wytrząsnąć z 5 mL wody przez 2 minuty i przesączyć. Do przesączu dodać 0,25 mL odczynnika Millona; pochodne niepodstawione przy atomie azotu dają biały osad, natomiast N-podstawione pochodne (np. heksobarbital) tworzą rozpuszczalne w wodzie kompleksy – brak osadu.



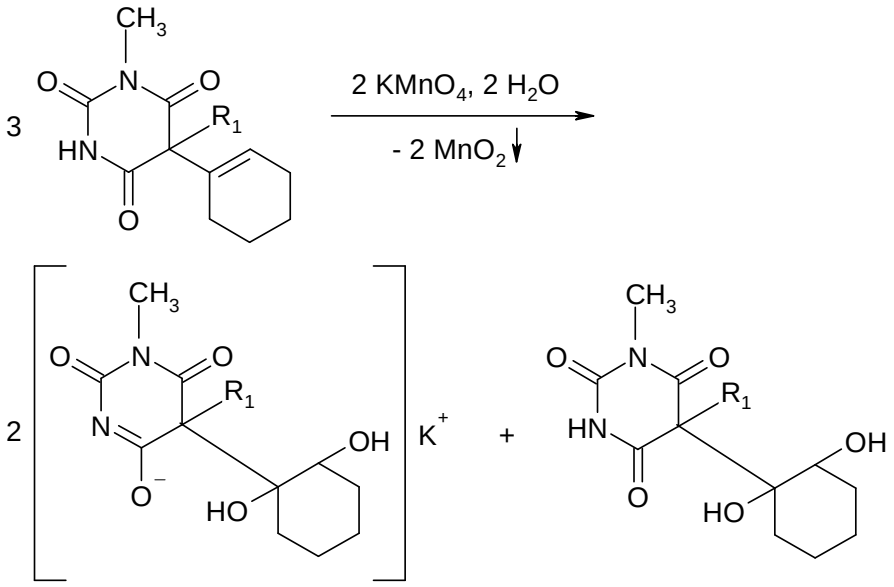


- **reakcje charakterystyczne dla pochodnych zawierających nienasycone wiązania** (allobarbital, cyklobarbital, heksobarbital, proksybarbal),
- 0,1 g substancji wytrząsać przez 1 minutę z 10 mL wody i przesączyć:
  a) do 2,5 mL przesączu dodać 0,25 mL CH_3COOH (311 g/L) i 0,25 mL wody bromowej; roztwór natychmiast odbarwia się,

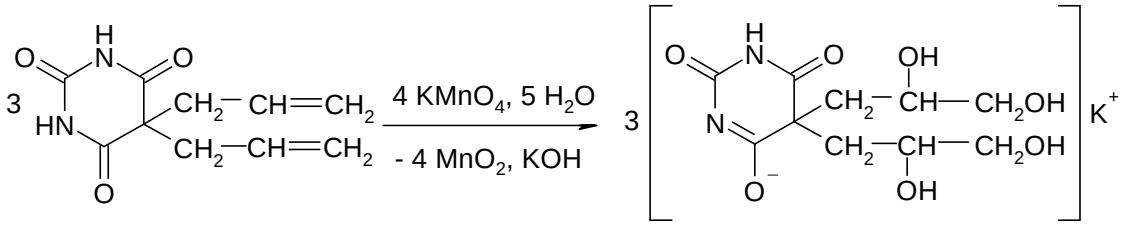




b) do 2,5 mL przesączu dodać 0,15 mL roztworu $KMnO_4$ (5 g/L); różowe zabarwienie przechodzi w brunatne,



c) do 5 mL przesączu dodać 0,25 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 0,1 mL roztworu $KMnO_4$ (5 g/L); powstaje zielone zabarwienie,



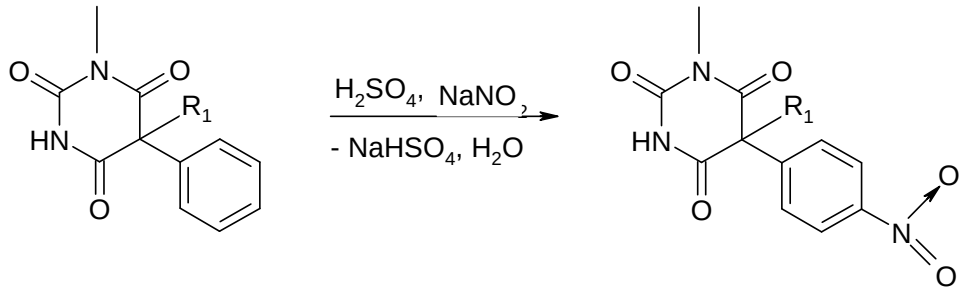
$$MnO_2 + 2\ KMnO_4 + 4\ KOH \longrightarrow 3\ K_2MnO_4 + 2\ H_2O$$

- do 0,05 g substancji dodać 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powoli powstaje pomarańczowoczerwone zabarwienie, reakcja charakterystyczna dla **cyklobarbitalu** i **heksobarbitalu**,
- do 0,05 g substancji dodać 0,05 g rezorcynolu i 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L). Całość ogrzewać w płomieniu palnika przez kilkanaście sekund (ostrożnie !); powstaje

czerwonobrunatne zabarwienie, przechodzące (po zalkalizowaniu i uzupełnieniu probówki do ok. 20 mL roztworem NaOH (174,6 g/L) - ostrożnie !) w pomarańczowobrunatne z zieloną opalizacją widoczną z góry probówki – nie mieszać i niebieskoszarą fluorescencją - reakcja charakterystyczna dla **allobarbitalu**

- **reakcja charakterystyczna dla pochodnych zawierających podstawnik fenylowy** (fenobarbital, metylofenobarbital),
- reakcja charakterystyczna dla pochodnych zawierających podstawnik fenylowy (fenobarbital, metylofenobarbital, benzobarbital)

  0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i dodać kilka kryształków $NaNO_2$; powstaje żółte zabarwienie (reakcja nitrowania pierścienia fenylowego).



- **reakcje charakterystyczne dla pochodnych kwasu barbiturowego, nie dających pozytywnej reakcji Zwikkera**

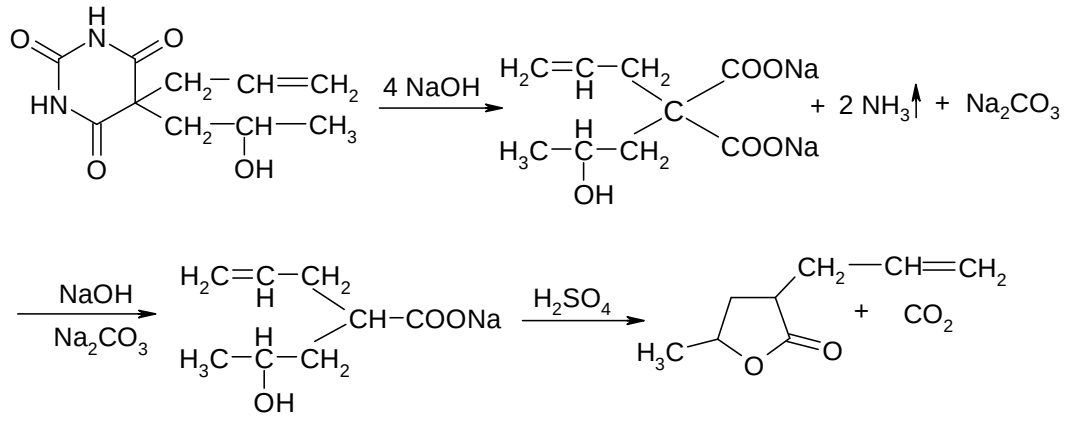
  - **benzobarbital**

- reakcja Parri (zmodyfikowana) - 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL metanolu ogrzewając w łaźni wodnej, następnie kolejno dodać: 0,05 mL roztworu $CaCl_2$ (200 g/L), 0,1 mL roztworu $Co(NO_3)_2$ (50 g/L) i 0,05 mL roztworu NaOH (110 g/L) powstaje fioletowe zabarwienie,
- do 0,2 g substancji dodać 0,5 mL roztworu NaOH (10 g/L) i 0,2 mL mieszaniny otrzymanej z 4 g $KHCO_3$ rozpuszczonego w 15 mL wody i 2,5 g K_2CO_3 rozpuszczonego w 20 mL wody oraz dodać 0,1 mL roztworu $CuSO_4$ (50 g/L); powstaje szaroniebieskie zabarwienie.

  - **proksybarbal**

- reakcja Parri (opis na str. 46),
- reakcje dla pochodnych zawierających nienasycone wiązania (opis na str. 48),
- 0,2 g substancji stopić z 0,2 g NaOH; wydziela się amoniak, który zabarwia wilgotny papierek lakmusowy umieszczony u wylotu probówki na niebiesko. Stopioną pozostałość, po ochłodzeniu, rozpuścić w 10 mL wody i dodać 5 mL

H_2SO_4 (698 g/L); wydziela się CO_2 i aromatyczny zapach α-allilo-γ-walerylolaktonu,

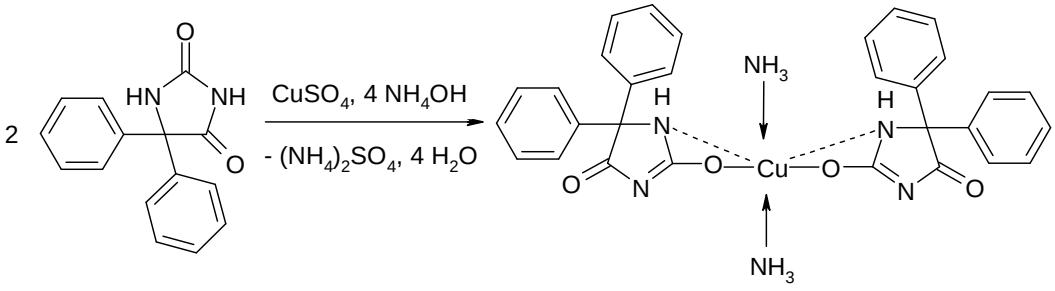


- temperatura topnienia proksybarbalu: 166–171°C.

Reakcje charakterystyczne dla pochodnych hydantoiny

- **fenytoina**

- reakcja stapiania substancji z NaOH (opis na str. 45),
- barwne reakcje Parri i Zwikkera (opis na str. 46,47),
- 0,01 g substancji rozpuszcza się w 1 mL roztworu NaOH (4 g/L), a nie rozpuszcza się w 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L),
- 0,05 g substancji rozpuścić w mieszaninie 2 mL wody i 0,5 mL NH_4OH (141 g/L), dodać 0,5 mL roztworu $CuSO_4$ (50 g/L) w NH_4OH (96 g/L); powstaje niebieski osad przechodzący w różowy,



- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i dodać kilka kryształków $NaNO_2$, powstaje żółte zabarwienie (reakcja nitrowania pierścieni fenylowych),
- do 0,05 g substancji dodać 0,5 mL formaldehydu (400 g/L) i 5 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); po kilku minutach powstaje brunatnoczerwone zabarwienie.

Reakcje charakterystyczne dla pochodnej puryny – teofiliny

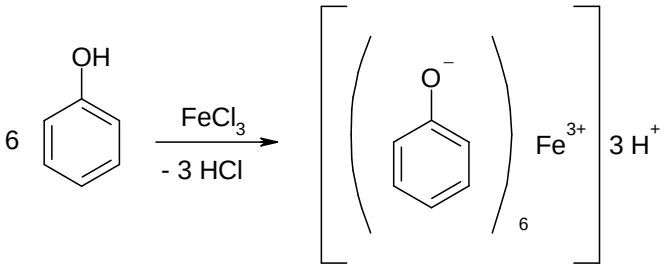
Teofilina w reakcji Parri daje czerwonofioletowe zabarwienie, natomiast nie daje barwnej reakcji Zwikkera. Substancja ta jest zaliczana do grupy alkaloidów i została opisana w rozdziale 5.

2.2.2. Fenole i ich pochodne

Wszystkie fenole dają barwną reakcję z $FeCl_3$ (opis na str. 20):

- **fenol**

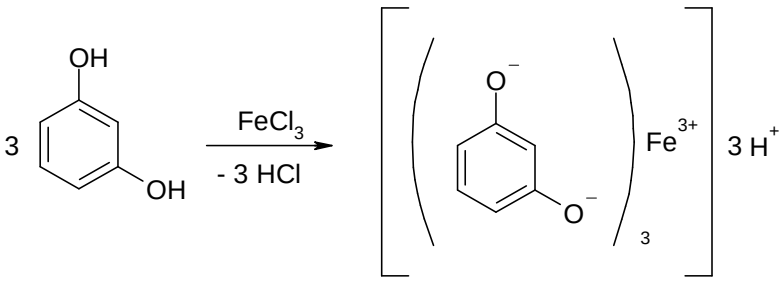
- 0,02 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie, które znika po dodaniu 2 mL etanolu,



- sustancja wykazuje pozostałe reakcje charakterystyczne dla grupy fenolowej (opis na str. 20).

- **rezorcyna (rezorcynol)**

- 0,02 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie, które znika po dodaniu 2 mL etanolu,



- substancja wykazuje pozostałe reakcje charakterystyczne dla grupy fenolowej (opis na str. 20).

- **tanina (kwas taninowy)**

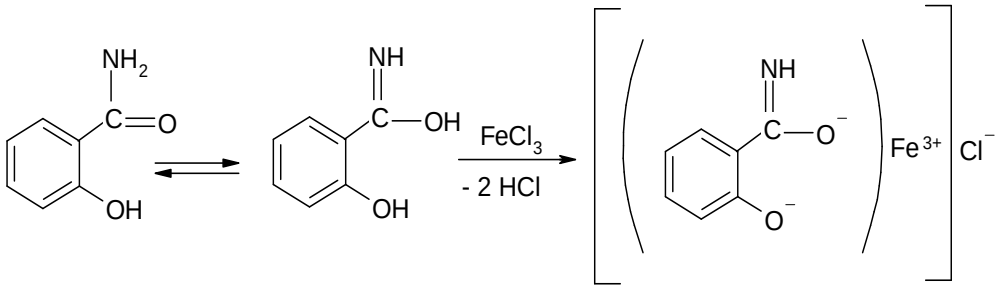
- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody i dodać 0,25 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); po dodaniu 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) powstaje niebieskofioletowe zabarwienie przechodzące w żółtozielone.

- **paracetamol**

- 0,1 g substancji wytrząsnąć z 5 mL gorącej wody i dodać 0,1 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje niebieskofioletowe zabarwienie (opis na str. 20).

- **salicylamid**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL etanolu i dodać 0,25 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje trwałe fioletowe zabarwienie.



- **tymol**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL etanolu i dodać 0,25 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje trwałe zielone zabarwienie (opis na str 20).

- **chlorchinaldol** (chlorchinaldin)

- 0,01 g substancji rozpuścić w 5 mL etanolu i dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); po zakwaszeniu HCl (0,1 mol/L) powstaje trwałe zielone zabarwienie (opis na str. 20).

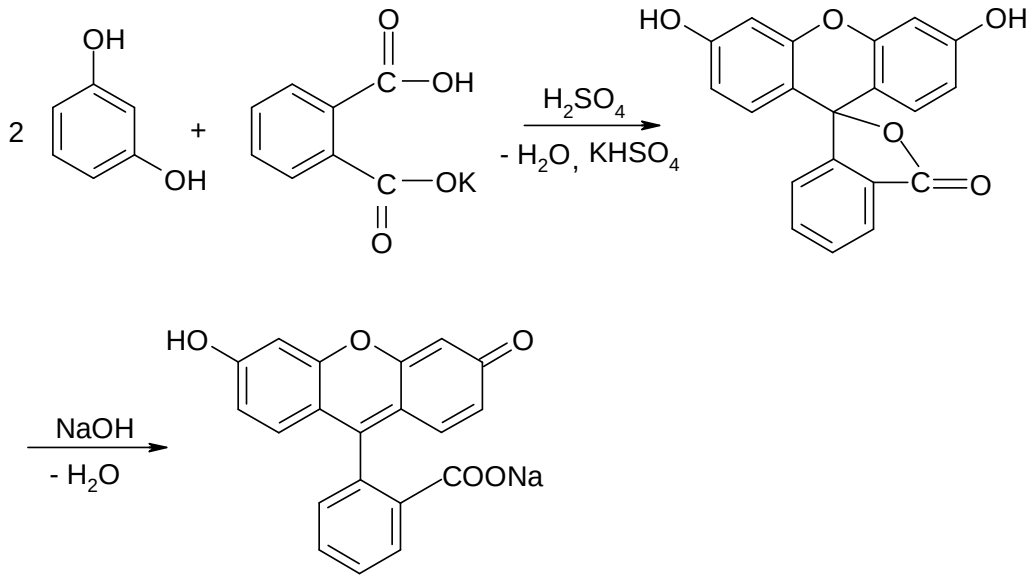
Reakcje różnicujące wyżej wymienione związki

- **fenol**

- fenol ulega reakcji bromowania i powstaje 2,4,6-tribromofenol o charakterystycznej temperaturze topnienia: 95–96^oC (opis na str. 21).

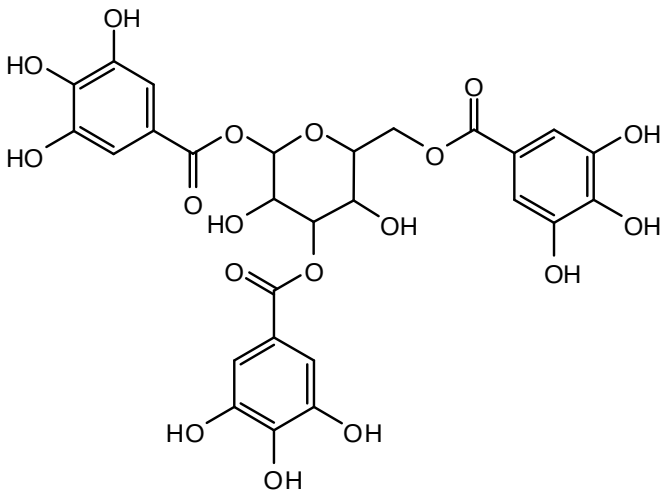
- **rezorcyna**

- 0,05 g substancji zmieszać z 0,1 g kwasu winowego i dodać roztworu 0,5 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powstaje żółtozielone zabarwienie, przechodzące po ogrzaniu w żółte, a następnie w czerwone (opis na str. 32),
- 0,02 g substancji zmieszać z 0,02 g wodoroftalanu potasu i ogrzewać w płomieniu palnika do pojawienia się pomarańczowożółtego zabarwienia, ochłodzić i dodać 1 mL roztworu NaOH (110 g/L); powstaje zielona fluorescencja (reakcja ftaleinowa, powstaje fluoresceina, która w środowisku alkalicznym wykazuje zieloną fluorescencję),

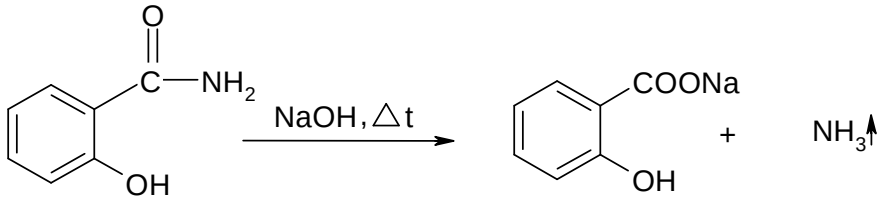


- temperatura topnienia rezorcyny: 109–112°C.

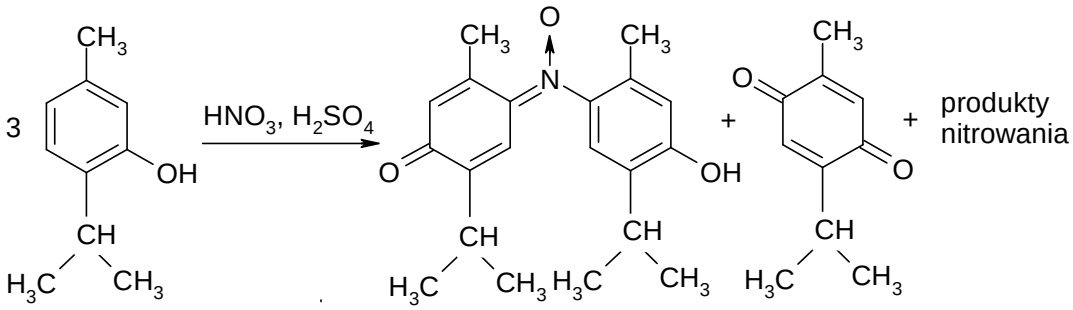
- **tanina**



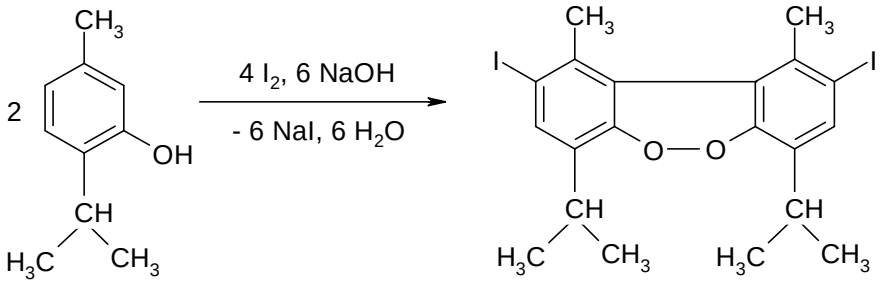
- 0,02 g substancji rozpuścić w 2 mL wody i dodać 0,1 mL roztworu $Ba(OH)_2$ (80 g/L); powstaje zielony osad,
- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody i 1 mL roztworu skrobi (10 g/L); powstaje osad.
    - **paracetamol (**opis na str. 71**)**
    - **salicylamid**
- 0,2 g substancji ogrzewać przez 3 minuty z 4 mL roztworu NaOH (174,6 g/L); wydziela się amoniak, który zabarwia wilgotny papierek lakmusowy umieszczony u wylotu probówki na niebiesko, następnie roztwór ochłodzić i zakwasić HCl (105 g/L).Powstały osad odsączyć, przemyć wodą i wykonać reakcje charakterystyczne dla kwasu salicylowego (opis na str. 35, 36).



- temperatura topnienia salicylamidu: 139–142°C.
    - **tymol**
- 0,05 g substancji rozpuścić w 1 mL CH_3COOH (1,05 kg/L), dodać 0,2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i 0,1 mL HNO_3 (904 g/L); powstaje niebieskozielone zabarwienie,



- 0,05 g substancji rozpuścić w mieszaninie 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 5 mL wody, dodać kroplami roztworu I_2 w KI do uzyskania żółtego zabarwienia i ogrzać; powstaje czerwone zabarwienie,



- temperatura topnienia tymolu: 49–51°C.

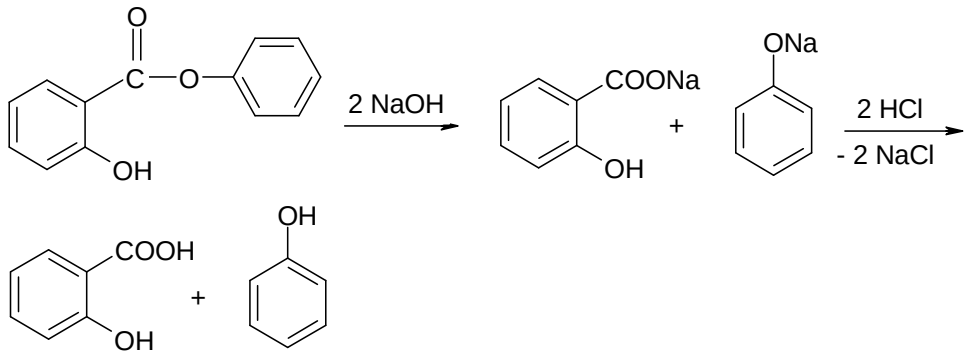
- **chlorchinaldol**

- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL etanolu, dodać 0,25 mL roztworu $CuSO_4$ (20 g/L); powstaje żółtobrunatny osad,
- wykrywanie chloru związanego z pierścieniem (opis na str. 14)
- temperatura topnienia chlorchinaldolu: 109–113°C.

Reakcje charakterystyczne dla pochodnych fenoli – estrów fenolokwasów

- **salicylan fenylu**

- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL etanolu i dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje trwałe fioletowe zabarwienie,
- do 0,2 g substancji ogrzewać z 2 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) przez 5 minut w łaźni wodnej lub 1 minutę w płomieniu palnika (ostrożnie), po ochłodzeniu dodać 4 mL HCl (105 g/L); wydziela się zapach fenolu. Po ochłodzeniu odsączyć powstały osad, przemyć wodą i wysuszyć w temperaturze 105°C; temperatura topnienia: 158–161°C (kwas salicylowy),



- 0,1 g substancji rozpuścić w 1 mL dimetyloformamidu; roztwór wykazuje niebieską fluorescencję,
- temperatura topnienia salicylanu fenylu: 41–43°C.

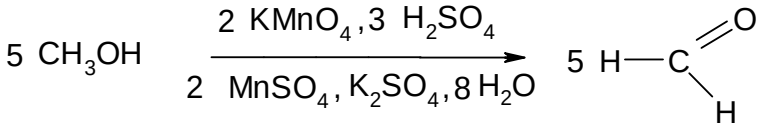
Reakcje charakterystyczne dla estrów kwasu 4-hydroksybenzoesowego (4-hydroksybenzoesan metylu, 4-hydroksybenzoesan etylu, 4-hydroksybenzoesan propylu)

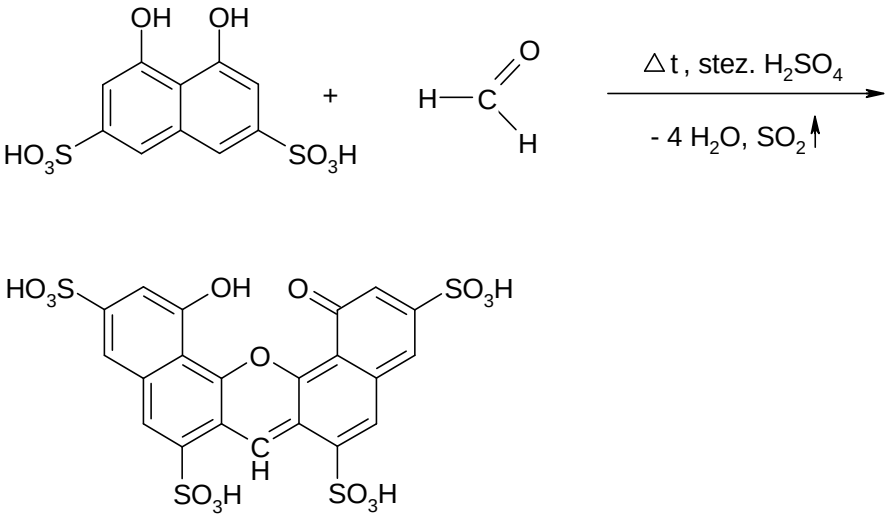
- substancje wykazują reakcje na obecność grupy fenolowej (reakcje charakterystyczne dla fenoli podano na str. 20),
- 1 g substancji rozpuścić w 2 mL metanolu, ogrzać do wrzenia w łaźni wodnej, dodać 0,5 mL odczynnika Millona i zmieszać - powstaje osad, a roztwór zabarwia się na czerwono,

Reakcje różnicujące wyżej wymienione związki

- **4-hydroksybenzoesan metylu (aseptyna M)**

- 4-hydroksybenzoesan metylu ulega hydrolizie zasadowej i powstaje alkohol metylowy, który pod wpływem nadmanganianu potasu w środowisku kwasowym utlenia się do aldehydu mrówkowego. Aldehyd mrówkowy z kwasem chromotropowym tworzy pochodną ksantenu o zabarwieniu fioletowym: 0,5 g substancji ogrzewać z 5 mL roztworu NaOH (0,5 mol/L) w łaźni wodnej przez 5 minut, dodać 5 mL roztworu H_2SO_4 (0,5 mol/L), ochłodzić i przesączyć. Do przesączu dodać 5 mL $KMnO_4$ (5 g/L) i 2 mL roztworu H_2SO_4 (0,5 mol/L), ogrzać do odbarwienia, ochłodzić. Do 2 ml uzyskanego roztworu dodać 2 mL kwasu chromotropowego (5 g/L) i 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i lekko ogrzać; powstaje fioletowe zabarwienie,





- temperatura topnienia 4-hydroksybenzoesanu metylu: 126–129°C.

- **4-hydroksybenzoesan etylu (aseptyna A)**

- 4-hydroksybenzoesan etylu ulega hydrolizie zasadowej i powstaje alkohol etylowy, który można wykryć w reakcji jodoformowej: do 0,1 g substancji dodać 0,25 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), a następnie stopniowo roztwór I_2 w KI do wystąpienia żółtego zabarwienia. Po ogrzaniu powstaje charakterystyczny zapach jodoformu, a po oziębieniu żółty osad jodoformu (opis na str. 24),
- temperatura topnienia 4-hydroksybenzoesanu etylu: 115–119°C.

- **4-hydroksybenzoesan propylu (aseptyna P)**

- 4-hydroksybenzoesan propylu ulega hydrolizie zasadowej i powstaje alkohol etylowy, który można wykryć w reakcji jodoformowej: do 0,1 g substancji dodać 0,25 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), a następnie stopniowo roztwór I_2 w KI do wystąpienia żółtego zabarwienia. Po ogrzaniu powstaje charakterystyczny zapach jodoformu, a po oziębieniu żółty osad jodoformu (opis na str. 24),
- temperatura topnienia 4-hydroksybenzoesan propylu: 95–98°C.

2.2.3. Sulfanilamidy jako związki zawierające pierwszorzędową aromatyczną grupę aminową zostały omówione w rozdziale 3.

3. Aminy

Do grupy amin należą:

- pochodne fenyloetyloaminy,
- I-rzędowe aminy aromatyczne,
- aminy aromatyczne zablokowane.

- 0,1 g substancji rozpuścić lub zawiesić w 2 mL wody, dodać 5 kropli HCl (105 g/L), dodać 0,5 mL roztworu $NaNO_2$ (100 g/L), doprowadzić roztworem NaOH (174,6 g/L) do pH ok. 8, dodać 5 kropli świeżo przygotowanego roztworu 2-naftolu (50 g/L)w roztworze wodototlenku sodu. Jeżeli powstanie pomarańczowoczerwone zabarwienie lub osad, to związek zawiera **I-rzędową grupę aminową aromatyczną**.

Jeżeli przed dodaniem 2-naftolu pojawi się ciemnopomarańczowe, czerwone lub ciemnoczerwone zabarwienie, to związek może należeć do **pochodnych fenyloetyloaminy.**

Jeżeli wynik reakcji diazowania i sprzęgania jest ujemny – badana substancja może zawierać grupę **aminową aromatyczną zablokowaną,** wymagającą przeprowadzenia ww. reakcji po hydrolizie kwasowej związku.

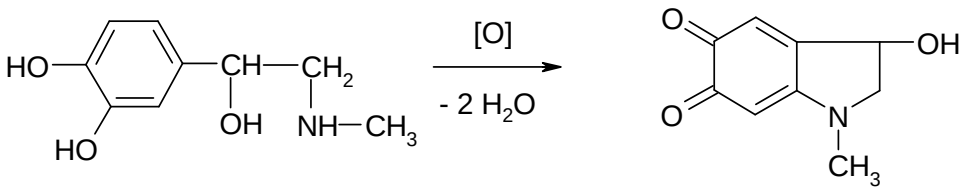
3.1. Pochodne fenyloetyloaminy

Pochodne fenyloetyloaminy są związkami nietrwałymi, łatwo ulegającymi utlenieniu pod wpływem światła i czynników chemicznych.

Reakcje różnicujące

- **reakcje utleniania**

Związki utleniają się do adrenochromu (epinefryna), noradrenochromu (norepinefryna), izopropylonoradrenochromu (izoprenalina), orcyprenochromu (orcyprenalina).

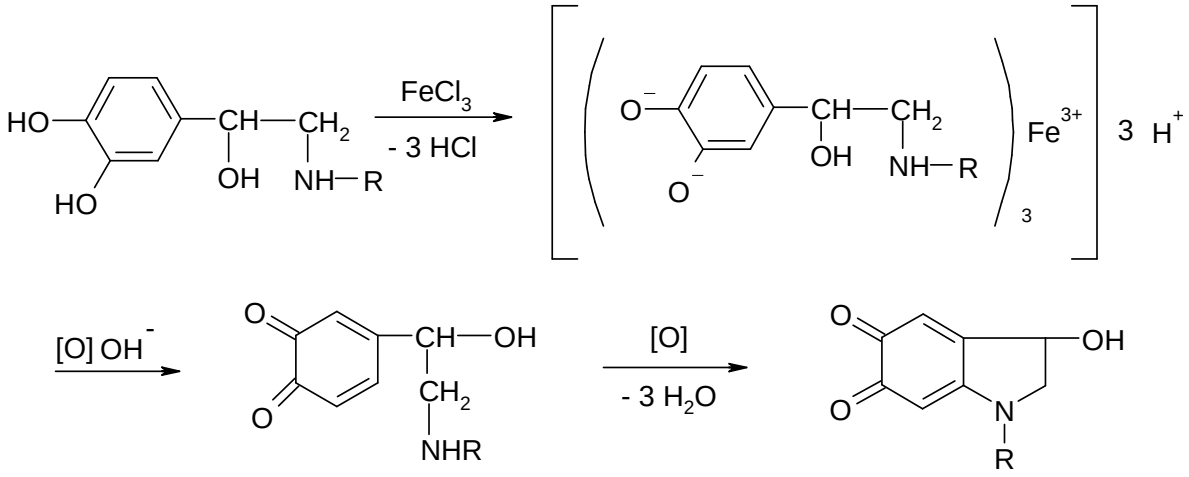


adrenochrom

W zależności od użytego środka utleniającego dalszymi produktami reakcji mogą być: przy utlenianiu azotynem sodu – nitrozoadrenochrom i nitroadrenochrom, przy utlenianiu jodem 7-jodoadrenochrom.

- **reakcja z jonami Fe^{3+}**

Pochodne fenyloetyloaminy reagują z jonami Fe^{3+}, dając zielone zabarwienie. Modyfikacja pH roztworu powoduje zmianę zabarwienia (w pierwszym etapie powstaje sól żelaza(III), a następnie związek ulega utlenieniu).



- **epinefryna i epinefryny wodorowinian**

- do 0,01 g substancji dodać 0,5 mL HNO_3 (287 g/L); powstaje czerwone zabarwienie,
- 0,01 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje zielone zabarwienie przechodzące po dodaniu 0,25 mL roztworu $NaHCO_3$ (50 g/L) w czerwone (mechanizm reakcji podano powyżej),
- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL HCl (0,01 mol/L), dodać 10 mL buforu ftalanowego o pH 3,4, 1 mL roztworu jodu (0,1 mol/L), a po 5 minutach 2 mL roztworu $Na_2S_2O_3$ (0,1 mol/L); powstaje ciemnoczerwone zabarwienie,

- epinefryny winian – substancja wykazuje reakcje na jony winianowe (opis na str. 30), w odróżnieniu od epinefryny,
- skręcalność optyczna właściwa wolnej zasady: $[\alpha]^{20}_D$ od -50º do -54º (roztwór 20 mg/mL w HCl (18 g/L)),
- temperatura topnienia epinefryny wodorowinianu: 147–154ºC (z rozkładem).

- **norepinefryny wodorowinian**

- 0,01 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje ciemnozielone zabarwienie przechodzące po dodaniu 0,25 mL roztworu $NaHCO_3$ (50 g/L) w czerwone, (opis na str. 60),
- 0,01 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 1 mL roztworu jodu (0,1 mol/L), a po upływie 5 minut 2 mL roztworu $Na_2S_2O_3$ (0,1 mol/L); powstaje jasnoczerwone lub fioletowe zabarwienie,
- substancja wykazuje reakcję ninhydrynową (opis na str. 22),
- substancja wykazuje reakcje na jony winianowe (opis na str. 30),
- skręcalność optyczna właściwa: $[\alpha]^{20}_D$ od -10º do -13º (roztwór wodny 20 mg/mL).
- temperatura topnienia norepinefryny wodorowinianu: 98–104ºC.

- **izoprenaliny siarczan**

- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,15 mL roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje zielone zabarwienie przechodzące po dodaniu 0,25 mL roztworu $NaHCO_3$ (50 g/L) w niebieskie, następnie czerwone, (opis na str. 60),
- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,25 mL roztworu $AgNO_3$ (50 g/L); w ciągu 10 minut powstaje na ściankach probówki szary osad metalicznego srebra, a roztwór zabarwia się na różowo,
- substancja wykazuje reakcje na jony siarczanowe (opis na str. 19),
- temperatura topnienia izoprenaliny siarczanu: 128ºC (z rozkładem).

- **orcyprenaliny siarczan**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,15 mL roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie (odróżnienie od izoprenaliny) (opis na str. 61),
- substancja wykazuje reakcje na jony siarczanowe (opis na str. 19),
- temperatura topnienia orcyprenaliny siarczanu: 205–209ºC.

Uwaga!

Barwną reakcję z roztworem $NaNO_2$ w środowisku kwasowym wykazuje również **indometacyna** (opis na str. 41) oraz **mleczan etakrydyny**, umieszczony w grupie I-rzędowych amin aromatycznych (opis na str. 68).

3.2. I-rzędowe aminy aromatyczne

W grupie związków będących wolnymi aminami aromatycznymi znajdują się:

- pochodne kwasu 4-aminobenzoesowego
- sulfanilamidy
- związki o innej budowie (różne).

Reakcje grupowe

Związki wykazują reakcję na obecność I-rzędowej aromatycznej grupy aminowej: diazowania i sprzęgania z 2-naftolem (opis na str. 23) oraz z odczynnikiem Ehrlicha (opis na str. 24).

3.2.1. Pochodne kwasu 4-aminobenzoesowego

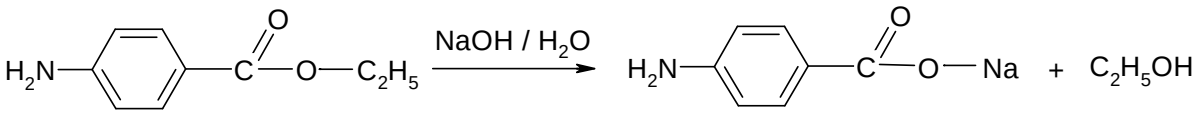
- o budowie estrowej: benzokaina, prokainy chlorowodorek,
- o budowie amidowej: prokainamidu chlorowodorek, bupiwakainy chlorowodorek, metoklopramidu chlorowodorek.

- **benzokaina**

Wykrywanie etanolu jako produktu hydrolizy estru:

a) hydroliza zasadowa

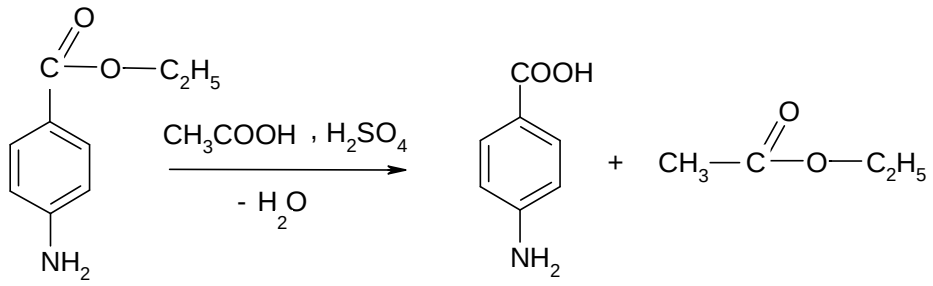
- 0,05 g substancji ogrzewać 5 minut z 2 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), a następnie dodawać kroplami roztwór I_2 w KI do uzyskania trwałego żółtego zabarwienia; wydziela się zapach jodoformu (reakcja jodoformowa),



$$C_2H_5OH + 4\ I_2 + 6\ NaOH \longrightarrow CHI_3 + 5\ NaI + HCOONa + 5\ H_2O$$

b) hydroliza kwasowa

- 0,05 g substancji ogrzewać z 0,15 mL CH_3COOH (101 g/L) i 0,25 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); wydziela się zapach octanu etylu,



- temperatura topnienia benzokainy: 88–91ºC.

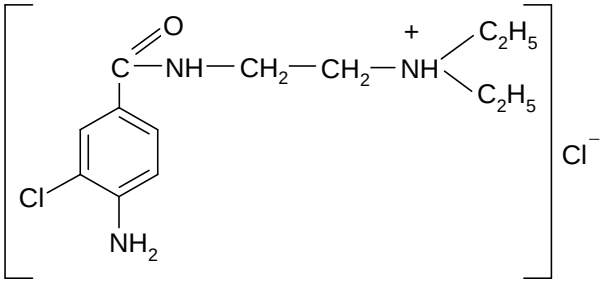
- **prokainy chlorowodorek**

- 0,1g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,25 mL roztworu NaOH (174,6 g/L); powstają oleiste krople, które po pewnym czasie krystalizują (wydziela się wolna zasada),
- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,25 mL H_2SO_4 (178 g/L), 0,1 mL roztworu $KMnO_4$ (3,2 g/L); fioletowe zabarwienie szybko przechodzi w brunatne,
- substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia prokainy chlorowodorku: 154–158ºC.

- **prokainamidu chlorowodorek**

- 0,05 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L); powstaje mleczna emulsja, a po pewnym czasie na powierzchni pojawiają się oleiste krople, z których nawet w niskiej temperaturze nie krystalizuje prokainamid,
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 2 mL roztworu $K_3[Fe(CN)_6]$ (50 g/L), 0,25 mL HCl (425 g/L) i ogrzać; powstaje zielonogranatowy osad widoczny na ściankach probówki,
- substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia prokainamidu chlorowodorku: 165–169ºC.

- **metoklopramidu chlorowodorek**



Związek zawiera chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem (wykryć po wydzieleniu wolnej zasady) i w postaci anionu.

- 0,01 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,5 mL roztworu NaOH (10 g/L) i ekstrahować dwukrotnie eterem etylowym porcjami po 5 mL. Połączone wyciągi odparować, a suchą pozostałość użyć do próby Lassaigne'a (opis na str. 14),
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia metoklopramidu chlorowodorku: 181–185ºC.

3.2.2. Sulfanilamidy

Związki z grupy sulfanilamidów wykazują pozytywne reakcje na obecność I-rzędowej grupy aminowej aromatycznej oraz obecność siarki (rozdział 1).

Sulfanilamidy – amidy kwasu 4-aminobenzenosulfonowego są związkami amfoterycznymi (z wyjątkiem sulfaguanidyny).

Reakcje różnicujące

Sulfanilamidy ogrzewane delikatnie w suchej probówce tworzą barwne stopy. Podczas ogrzewania często wydzielają się lotne związki: NH_3, H_2S (rozkład termiczny).

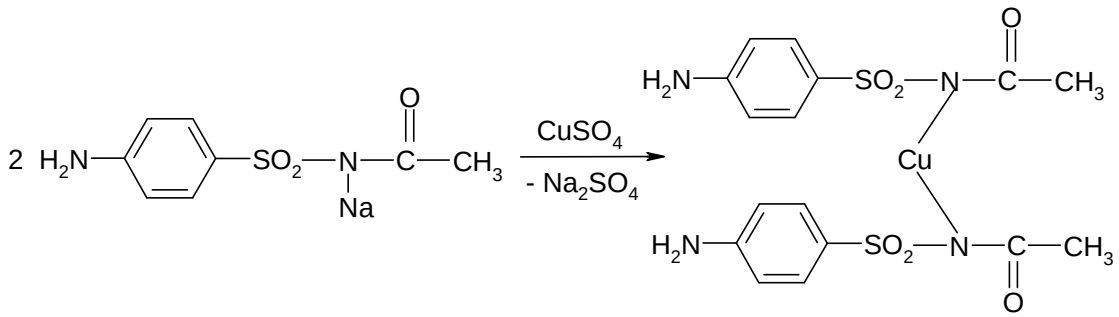
- 0,05 g substancji delikatnie stopić w suchej probówce; powstaje stop o charakterystycznym zabarwieniu (Tabela 1).

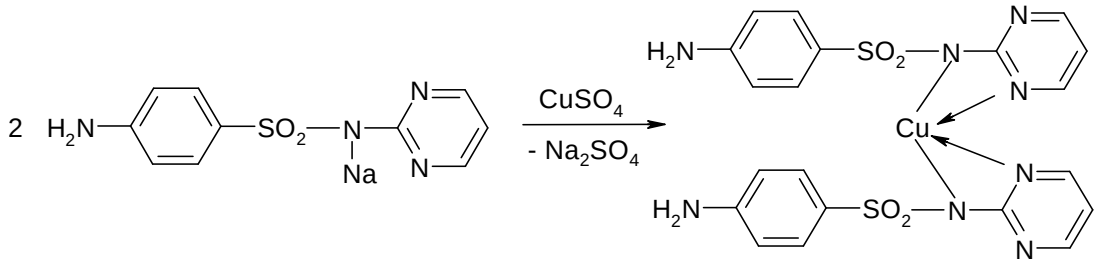
Sole sodowe sulfanilamidów tworzą z jonami miedzi i kobaltu, w zależności od rodzaju podstawnika w grupie sulfonamidowej: trudno rozpuszczalne sole, których barwy nie są charakterystyczne (podstawnik alifatyczny) lub kompleksy o charakterystycznym zabarwieniu (pochodne heterocykliczne) (Tabela 1).

- 0,05 g substancji (**sulfanilamid w postaci wolnej)** rozpuścić w 1,5 mL roztworu NaOH (0,1 mol/L), (**pH roztworu nie powinno być wyższe niż 8**), dodać 5 mL wody i 0,25 mL roztworu $CuSO_4$ (20 g/L) lub roztworu $CoCl_2$ (20 g/L); ocenić powstałe zabarwienie,

W przypadku soli sodowych sulfanilamidów

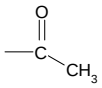
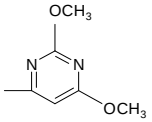
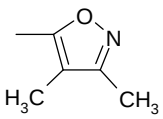
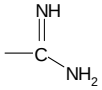
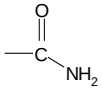
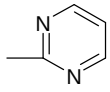
- 0,05 g substancji rozpuścić w 1 mL roztworu H_2O, dodać 0,25 mL roztworu $CuSO_4$ (20 g/L) lub roztworu $CoCl_2$ (20 g/L); ocenić powstałe zabarwienie,

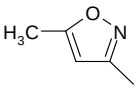
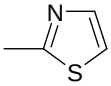




- do 0,05 g substancji dodać 2 mL <u>odczynnika Ehrlicha do badania fluorescencji sulfanilamidów</u> (DMABA w 10% HCl), wymieszać; powstaje zabarwienie od żółtego do ciemnopomarańczowego i fluorescencja żółtopomarańczowa.

Tabela 1. Pochodne sulfanilamidu

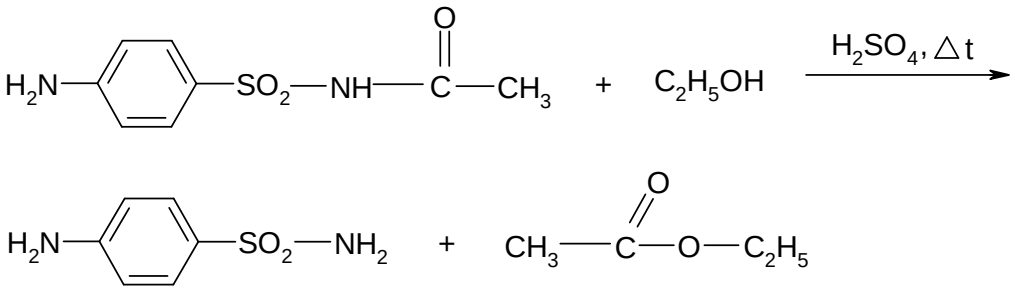
Nazwa leku	Podstawnik -R	Barwa stopu	$CuSO_4$	$Co(NO_3)_2$	Temp. topn. ^oC
Sulfacetamid		Żółta	zielone	-	179–183
Sulfadimetoksyna		brunatno-czerwona	żółto-zielone	szaro-niebieskie	200
Sulfafurazol		pomarańczo-wobrunatno-czerwona	szaro-niebieskie	różowe	194–197
Sulfaguanidyna		żółta→ fioletowa $NH_3\uparrow$	-	-	190–193
Sulfakarbamid		fioletowa $NH_3\uparrow$	-	-	150–154
Sulfadiazyna		żółta→ czerwono-brunatna	szaro-zielone	różowo-fioletowe	234–239

Sulfanilamid	—H	fioletowa	-	-	164–167
Sulfametoksazol		brunatna	zielone	-	169–172
Sulfatiazol		brunatno-czerwona $H_2S\uparrow$	szaro-fioletowe	niebiesko-fioletowe	199–203

Reakcje różnicujące specyficzne

- **sulfacetamid sodu**

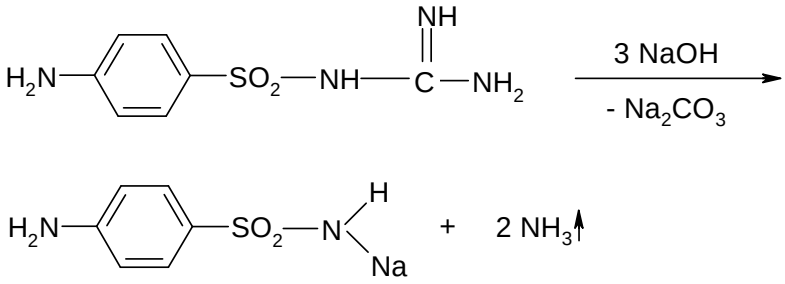
- do 0,1 g substancji dodać 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L), 0,25 mL etanolu, wymieszać i ogrzać; wydziela się zapach octanu etylu (w wyniku hydrolizy powstaje kwas octowy, który ulega reakcji estryfikacji do produktu o charakterystycznym zapachu),



- 1 g substancji rozpuścić w 10 mL wody, dodać 2 mL CH_3COOH (311 g/L), wydzielony osad, odsączyć, przemyć wodą i wysuszyć; temperatura topnienia sulfacetamidu: 179–183ºC,
- substancja wykazuje reakcje na jony sodu (opis na str. 15).

- **sulfaguanidyna**

- substancja wykazuje charakter zasadowy,
- 0,2 g substancji ogrzać do wrzenia z 5 mL roztworu NaOH (174,6 g/L); wydziela się zapach amoniaku.



- **sulfatiazol sodu**

- substancja po dodaniu H_2SO_4 (178 g/L) i metalicznego cynku (pył) wydziela zapach H_2S,
- 0,5 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 1 mL CH_3COOH (311 g/L), wydzielony osad odsączyć, przemyć wodą i wysuszyć; temperatura topnienia sulfatiazolu: 199–203ºC,
- substancja wykazuje reakcje na jony sodu (opis na str. 15).

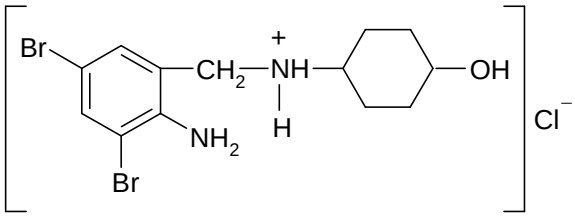
3.2.3. Związki o różnej budowie

- **bromoheksyny chlorowodorek**

Substancja bardzo trudno rozpuszcza się w wodzie. Reakcje należy prowadzić po rozpuszczeniu związku w etanolu lub w kwasie.

- 0,1 g substancji zawiesić w 2 mL wody, dodać 5 kropli HCl (105 g/L), dodać 0,5 mL roztworu $NaNO_2$ (100 g/L), doprowadzić roztworem NaOH (174,6 g/L) do pH ok.8, dodać 5 kropli świeżo przygotowanego roztworu 2-naftolu (50 g/L) w roztworze wodorotlenku sodu – powstaje czerwonopomarańczowe zabarwienie lub osad (opis str.23).
- rozpuścić 0,05 g substancji w 2 mL etanolu, dodać 2 ml wody; roztwór wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- do 0,05 g substancji dodać 0.5 mL wody, lekko wymieszać (próbę wykonać na szkiełku zegarkowym), dodać 5 kropli roztworu wodoroftalanu potasu (3 g/L), 5 kropli roztworu Na_2CO_3 (2 g/L) i 5 kropli roztworu błękitu bromotymolowego, lekko wymieszać i obserwować zabarwienie po 15 minutach; zabarwienie pozostaje żółte,
- rozpuścić 0,02 g substancji w mieszaninie 1 mL H_2SO_4 (107 g/L) i 50 mL wody, a następnie dodać 2 mL chlorku metylenu i 5 mL roztworu chloraminy T (20 g/L). Po wytrząśnięciu powstaje brunatnożółte zabarwienie warstwy organicznej (wykrycie wolnego bromu) (opis na str. 15).

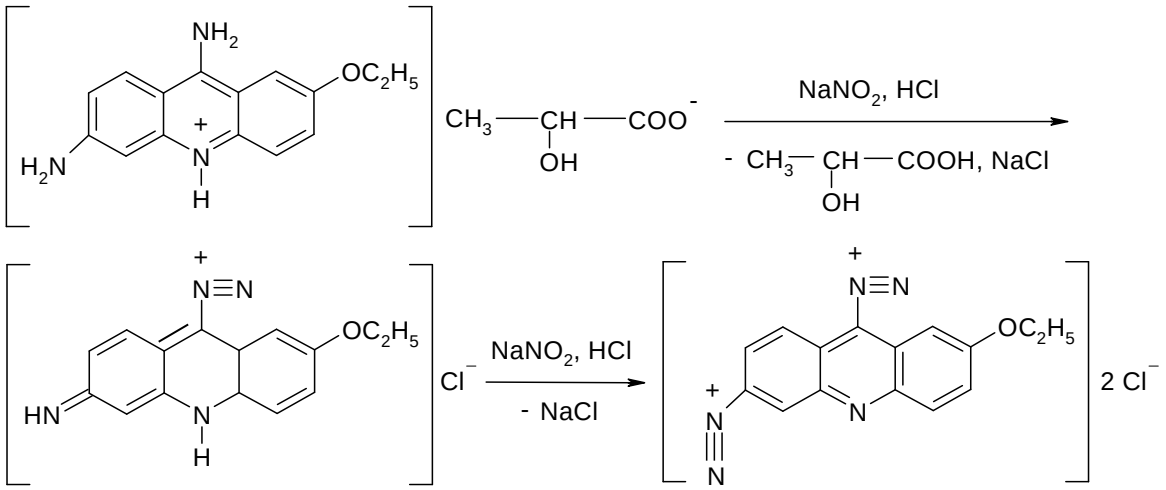
- **ambroksolu chlorowodorek**



- do 0,05 g substancji dodać 0.5 mL wody, lekko wymieszać (próbę wykonać na szkiełku zegarkowym), dodać 5 kropli roztworu wodoroftalanu potasu (3 g/L), 5 kropli roztworu Na_2CO_3 (2 g/L) i 5 kropli roztworu błękitu bromotymolowego, lekko wymieszać i obserwować zabarwienie po 15 minutach; powstaje zielone zabarwienie,
- rozpuścić 0,05 g substancji w 5 mL wody, dodać 2 mL NH_4OH (96 g/L), zmieszać, pozostawić na 5 minut, przesączyć. Przesącz po doprowadzeniu do odczynu obojętnego lub słabo kwasowego HNO_3 (105 g/L) wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- rozpuścić 0,02 g substancji w mieszaninie 1 mL H_2SO_4 (107 g/L) i 50 mL wody, a następnie dodać 2 mL chlorku metylenu i 5 mL roztworu chloraminy T (20 g/L). Po wytrząśnięciu powstaje brunatnożółte zabarwienie warstwy organicznej (wykrycie wolnego bromu) (opis na str. 15).

- **etakrydyny mleczan**

- 0,01 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,5 mL HCl (105 g/L) i 0,5 mL roztworu $NaNO_2$ (100 g/L); powstaje ciemnoczerwone zabarwienie (sól diazoniowa),



- rozpuścić 0,01 g substancji w 10 mL wody, z tego roztworu pobrać 0,1 mL i dodać 10 mL wody; powstały żółty roztwór wykazuje zieloną fluorescencję,
- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L); wydziela się żółty osad etakrydyny o temperaturze topnienia 226ºC,
- substancja wykazuje reakcję na jony mleczanowe (opis na str. 30).

3.3. Aminy aromatyczne zablokowane

W grupie umieszczono związki, które po uprzedniej hydrolizie w środowisku kwaśnym wykazujące pozytywną reakcję diazowania i sprzęgania z 2-naftolem.

- 0,1 g substancji ogrzewać w płomieniu palnika z 2 mL HCl (287 g/L) (ostrożnie!) przez 2 minuty, ochłodzić i dodać 1 mL wody i przeprowadzić reakcję diazowania (dodać 0,5 mL roztworu $NaNO_2$ (100 g/L)), następnie doprowadzić roztworem NaOH (174,6 g/L) do pH ok.8, dodać 5 kropli świeżo przygotowanego roztworu 2-naftolu (50 g/L) w roztworze wodorotlenku sodu – powstaje czerwonopomarańczowe zabarwienie lub osad (mechanizm reakcji na str. 23).

Do tej grupy związków należą między innymi:

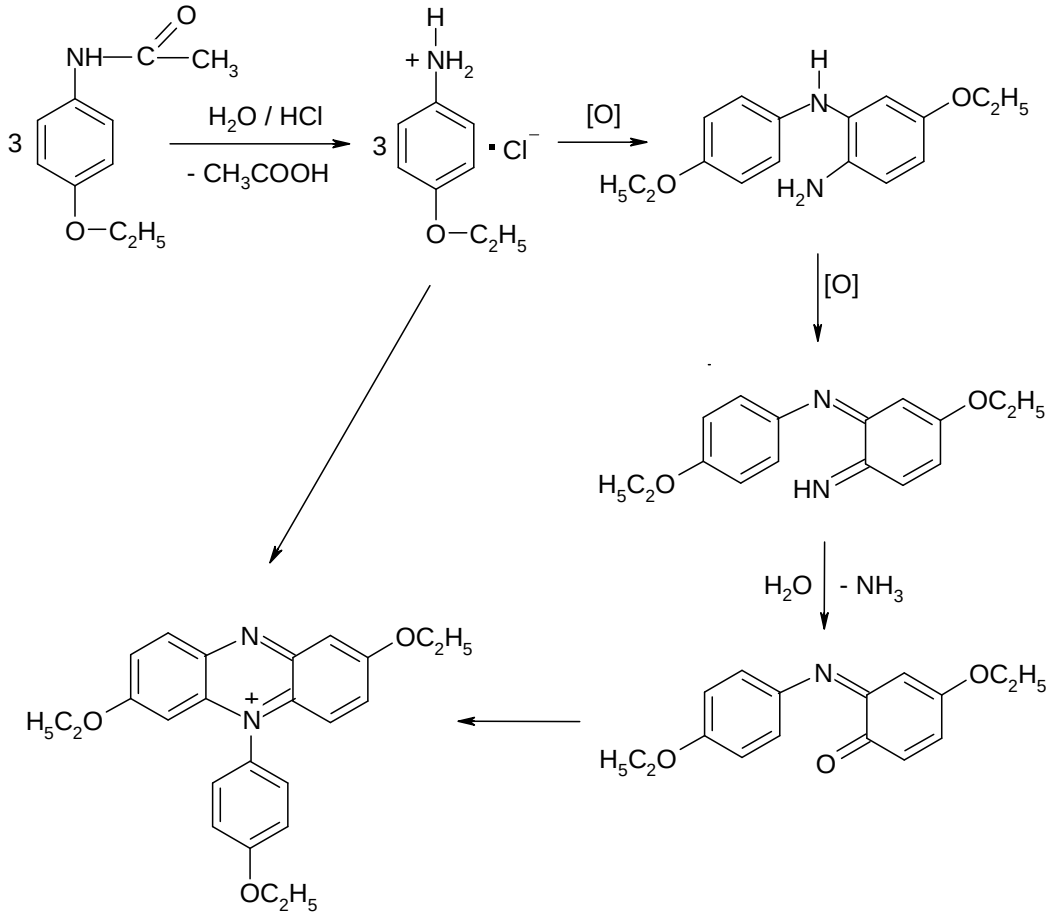
- pochodne 4-aminofenolu,
- pochodne kwasu 4-aminobenzoesowego,
- pochodne 2,6-dimetyloanilidu,
- pochodne benzodiazepiny.

3.3.1. Pochodne 4-aminofenolu

- **fenacetyna**

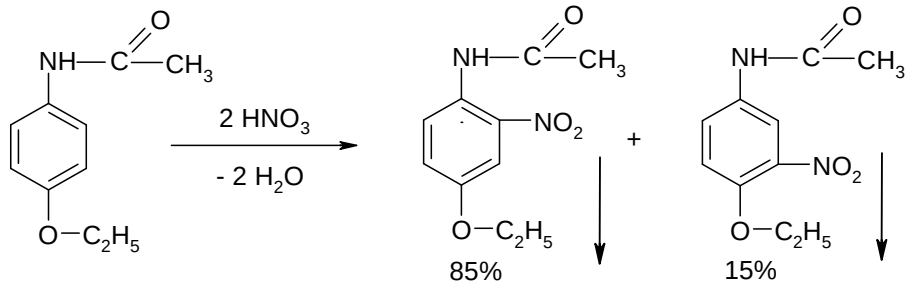
Związek wykazuje charakter obojętny.

- 0,1 g substancji ogrzewać 1-3 minuty z 1 mL HCl (280 g/L) (w płomieniu palnika – ostrożnie!), dodać 10 ml wody (ostrożnie!), ochłodzić i przesączyć. Do przesączu dodać 0,1 mL roztworu $K_2Cr_2O_7$ (50 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie, szybko przechodzące w ciemnoczerwone (utlenianie 4-etoksyaniliny po uprzedniej hydrolizie związku),



czerwień fenetydynowa

- 0,05 g substancji gotować z 1 mL HNO_3 (287 g/L) przez 30 sekund, dodać 1 mL wody (ostrożnie!) i szybko ochłodzić; wydziela się żółty osad o temperaturze topnienia ok. 102ºC (nitropochodne),

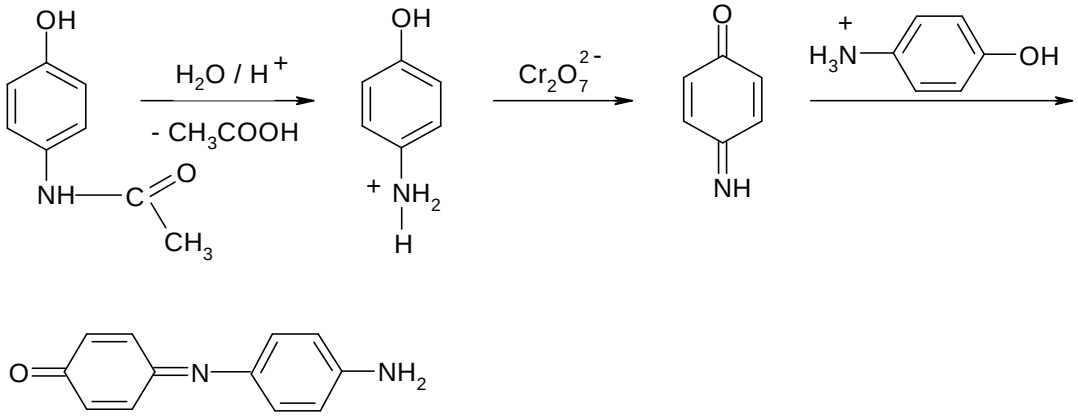


- temperatura topnienia fenacetyny: 134–137ºC.

  - **paracetamol**

  Związek wykazuje charakter kwasowy.

- 0,1 g substancji ogrzewać 2 minuty z 2 mL HCl (425 g/L), dodać 10 ml wody, ochłodzić (osad nie wytrąca się), dodać 0,1 ml roztworu $K_2Cr_2O_7$ (5 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie (produkt utleniania 4-aminofenolu po uprzedniej hydrolizie kwasowej związku) nie zmieniające się w ciemnoczerwone (odróżnienie od fenacetyny),

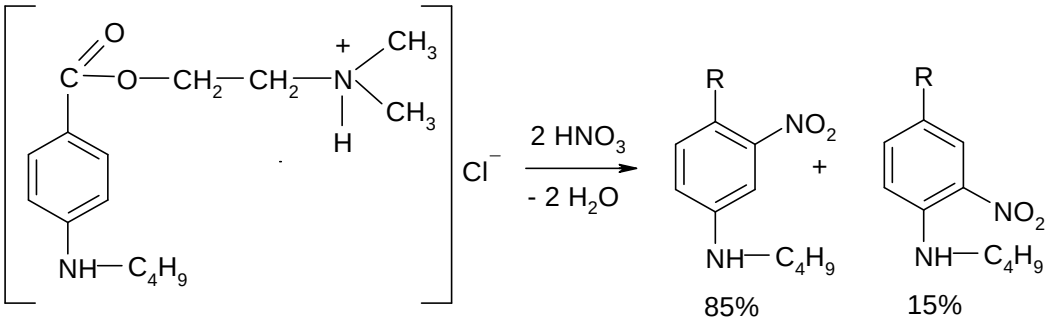


- substancja wykazuje reakcję z $FeCl_3$ – patrz reakcje dla grupy fenolowej (opis na str. 20),
- temperatura topnienia paracetamolu: 168–172ºC.

3.3.2. Pochodne kwasu 4-aminobenzoesowego

- **tetrakainy chlorowodorek**

- do 0,05 g substancji dodać 1 mL HNO_3 (904 g/L); powstaje żółte zabarwienie nitropochodnych,



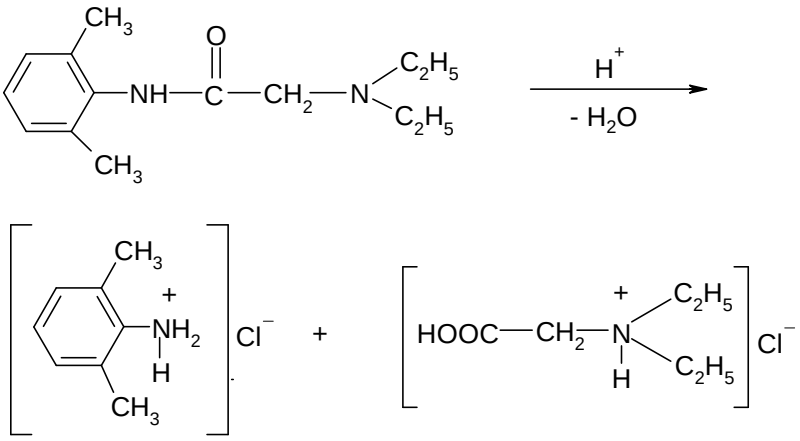
- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 1 mL roztworu I_2 w KI; powstaje brunatny osad,
- substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia tetrakainy chlorowodorku: 147–150ºC.

3.3.3. Pochodne 2,6-dimetyloanilidu

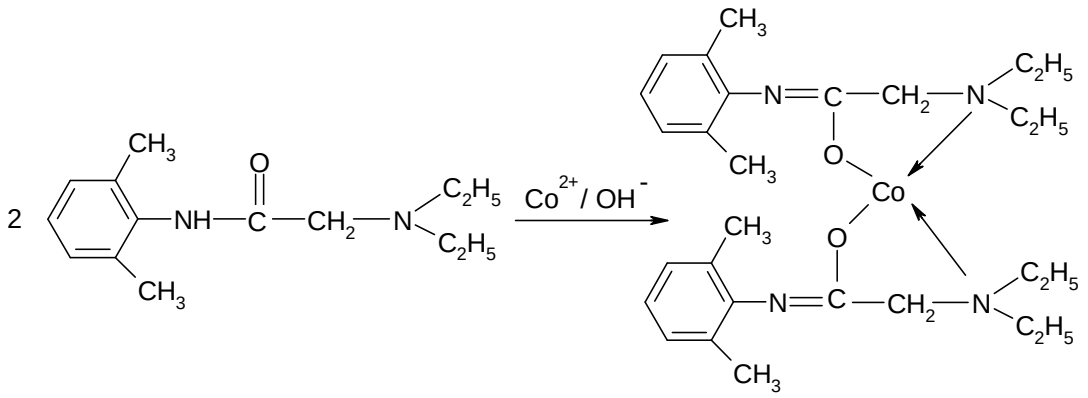
- **lidokaina (wolna zasada, chlorowodorek)**

Hydroliza związków zachodzi dość trudno i wymaga zastosowania HCl (425 g/L) z dodatkiem CH_3COOH (1,05 kg/L).

- 0,1 g badanej substancji gotować ostrożnie w płomieniu palnika z 5 ml HCl (425 g/L) i 1 mL CH_3COOH (1,05 kg/L) przez 5 minut (ostrożnie!). Po ochłodzeniu zobojętnić roztworem NaOH (220 g/L) i wykonać reakcję diazowania i sprzęgania (opis na str. 23),



- 0,5 g lidokainy chlorowodorku rozpuścić w 10 ml wody i dodać 1 mL roztworu NaOH (110 g/L). Powstały osad wolnej zasady odsączyć, dokładnie przemyć wodą. Około 0,1 g osadu przenieść na szkiełko zegarkowe, rozpuścić w etanolu, dodać 0,5 ml roztworu $CoCl_2$ (20 g/L) i zmieszać. Po 2 minutach powstaje jasnozielony osad (kompleks chelatowy z jonami kobaltu(II)). Reakcję dla lidokainy należy przeprowadzić po rozpuszczeniu 0,1 g substancji w 0,5 mL etanolu,



- lidokainy chlorowodorek wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
  - temperatura topnienia lidokainy chlorowodorku: 74–79ºC,
  - temperatura topnienia lidokainy pikrynianu: ok. 230ºC,
  - temperatura topnienia lidokainy wolnej zasady: 66–70ºC.

- **bupiwakainy chlorowodorek i lewobupiwakainy chlorowodorek**

Substancja (**wolna zasada**) tworzy jasnozielony kompleks z $CoCl_2$. Wykonanie i przebieg reakcji – patrz opis chlorowodorku lidokainy.

Charakterystyczne temperatury topnienia:

- bupiwakainy chlorowodorku - 248–251ºC,
- bupiwakainy pikrynianu - ok. 194ºC,
- bupiwakainy wolnej zasady - 105–108ºC.

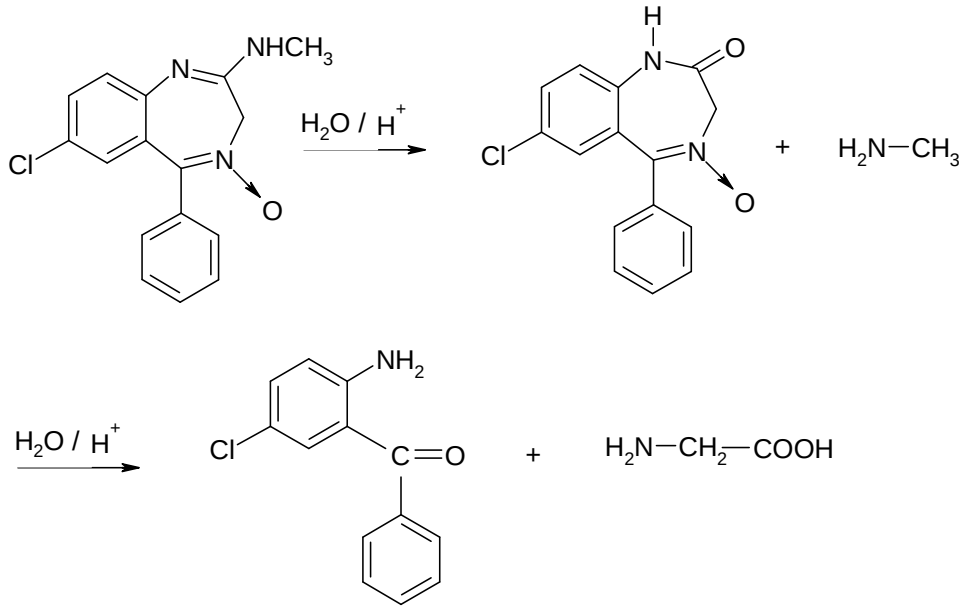
Chlorowodorek bupiwakainy występuje w postaci nieczynnego optycznie racematu, lewobupiwakainy chlorowodorek jest jej lewoskrętnym (2S)-enancjomerem.

3.3.4. Pochodne benzodiazepiny

W podgrupie umieszczono pochodne 1,4-benzodiazepiny, których produkty hydrolizy wykazują reakcję na I-rzędową grupę aminową aromatyczną.

- **chlordiazepoksyd** (wolna zasada, chlorowodorek)

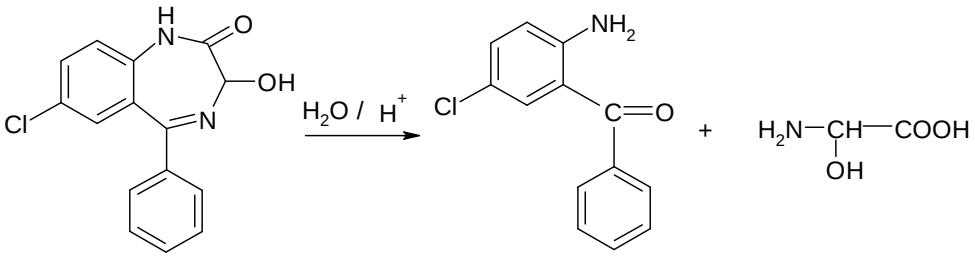
- reakcja hydrolizy,



- produkty hydrolizy wykazują reakcje diazowania i sprzęgania z 2-naftolem (opis na str. 23),
- chlordiazepoksyd wykazuje reakcję na chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem (opis na str. 14); w przypadku chlorowodorku chlordiazepoksydu przed przeprowadzeniem próby należy wydzielić wolną zasadę z soli,
- chlordiazepoksydu chlorowodorek wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia chlordiazepoksydu: 238–243ºC,
- temperatura topnienia chlordiazepoksydu chlorowodorku: 212–218ºC (z rozkładem).

- **oksazepam**

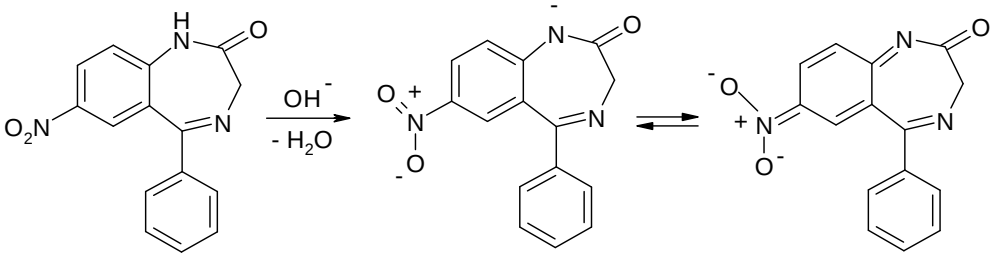
- reakcja hydrolizy,



- produkty hydrolizy wykazują reakcje diazowania i sprzęgania (mechanizm reakcji na str. 23),
- substancja wykazuje reakcję na chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem (opis na str. 14),
- temperatura topnienia oksazepamu: 203–206ºC.

- **nitrazepam**

- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL CH_3OH, dodać 0,05 g cynku metalicznego (pył), 1,5 mL H_2SO_4 (107 g/L) i ogrzewać w łaźni wodnej do odbarwienia roztworu. Roztwór wykazuje reakcję z odczynnikiem Ehrlicha (opis na str. 24) i reakcję diazowania i sprzęgania z 2-naftolem na I-rzędowe aminy aromatyczne (opis na str. 23),
- 0,05 g substancji rozpuścić w 2 mL metanolu, dodać 0,05 mL roztworu NaOH (2 mol/L); powstaje intensywne żółte zabarwienie (forma aci-nitro),



tautomeria nitro-aci

- temperatura topnienia nitrazepamu: 226–230ºC.

- **klonazepam**

- związek zawiera chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem (opis na str. 14)– odróżnienie od nitrazepamu,
- reakcja na obecność grupy nitrowej (opis powyżej - dla nitrazepamu),
- temperatura topnienia klonazepamu: 238–242ºC.

Pozytywne reakcje diazowania i sprzęgania po hydrolizie kwasowej wykazują również: **fenylobutazon** (rozdział 2), **hydrochlorotiazyd** (rozdział 4), **furosemid** (rozdział 4).

4. Związki zawierające siarkę

Do tej grupy należą związki zawierające siarkę kowalencyjnie związaną w/z pierścieniem (również wcześniej opisane sulfanilamidy w rozdziale 3.2.2.).

Metody wykrywania siarki:

- substancję rozetrzeć w moździerzu z mieszaniną Mayera (bezwodny Na_2CO_3 i KNO_3 1:1) w stosunku objętościowym 1 do 3. Do rozgrzanego tygla wsypać niewielką ilość roztartej mieszaniny i prażyć aż do utworzenia się żółtozielonego stopu (w tych warunkach siarka utlenia się do siarczanu). Po ochłodzeniu tygla stop rozpuścić w HNO_3 (105 g/L) i przesączyć do probówki. Jeżeli pH przesączu będzie alkaliczne, należy dodać HNO_3 (105 g/L) do odczynu kwaśnego, następnie kilka kropli roztworu $Ba(NO_3)_2$ (100 g/L); w przypadku obecności siarki wytrąca się biały osad $BaSO_4$,
- 0,2 g substancji ogrzewać w probówce z ok. 0,1 g metalicznego sodu aż do stopienia się (do czerwonego żaru) (próba Lassaigne'a). Rozgrzaną probówkę zanurzyć ostrożnie w parownicy z zimną wodą, probówka pęka, a całość należy przesączyć (siarka w postaci S^{2-}),
  a) do 1 mL przesączu dodać 0,5 mL świeżo przyrządzonego roztworu nitroprusydku sodu (10 g/L); powstaje purpurowe zabarwienie,

$$Na_2S + Na_2[Fe(CN)_5NO] \rightarrow Na_4[Fe(CN)_5NOS]$$

  b) do 1 mL przesączu zakwaszonego CH_3COOH (311 g/L) dodać kilka kropli roztworu $(CH_3COO)_2$ Pb (100 g/L) – powstanie czarny osad PbS.

Próbę Lassaigne'a można wykorzystać także do wykrycia chlorowca kowalencyjnie związanego (opis na str. 14).

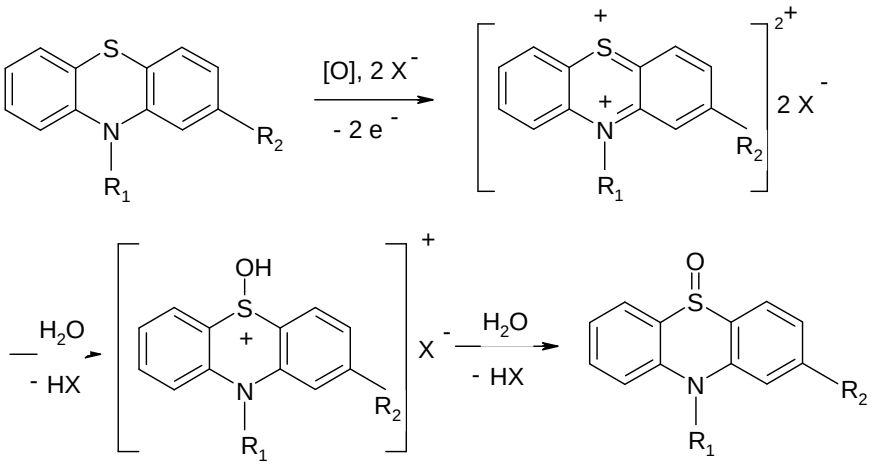
Związki zawierające siarkę dzielimy na cztery podgrupy:

- pochodne fenotiazyny,
- związki odbarwiające $KMnO_4$ wobec stężonego CH_3COOH,
- związki , które nie odbarwiają $KMnO_4$ wobec stężonego CH_3COOH i nie są pochodnymi fenotiazyny,
- antybiotyki β-laktamowe.

Siarkę zawierają również sulfanilamidy (omówione w rozdz. 3.2.2).

4.1. Pochodne fenotiazyny

Pochodne fenotiazyny dają reakcje na siarkę, azot i ewentualnie na chlorowiec kowalencyjnie związany w pierścieniu (pochodne, które występują w postaci chlorowodorków dają reakcję na anion) oraz dają reakcje na pierścień fenotiazyny. Pochodne fenotiazyny odznaczają się znaczną wrażliwością na działanie czynników utleniających. Reakcje potwierdzające obecność pierścienia fenotiazynowego polegają na jego utlenieniu np. stężonym kwasem siarkowym, roztworem chlorku żelaza(III), nadmanganianem potasu; w wyniku reakcji powstają barwne sulfotlenki wg następującego schematu:



Reakcje różnicujące

- do 0,01 g substancji na szkiełku zegarkowym dodać 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powstają charakterystyczne zabarwienia:
  - chloropromazyny chlorowodorek - amarantowe,
  - flufenazyny dichlorowodorek - pomarańczowe,
  - prometazyny chlorowodorek - amarantowe,
  - tiorydazyny chlorowodorek - granatowe.

- do 0,01 g substancji na szkiełku zegarkowym dodać 7–8 kropli roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstają charakterystyczne zabarwienia:
  - chloropromazyny chlorowodorek - czerwonoróżowe,
  - flufenazyny di chlorowodorek - żółte,

- prometazyny chlorowodorek — pomarańczowe→brunatne (po kilku minutach),
- tiorydazyny chlorowodorek — zielone.

- do 0,05 g substancji dodać 1–2 mL CH_3COOH (1,05 kg/L) – wymieszać, dodać 2–3 krople roztworu $KMnO_4$ (5 g/L), wstrząsnąć; roztwór zabarwia się na kolor:
  - chloropromazyny chlorowodorek — czerwony,
  - flufenazyny di chlorowodorek — morelowy,
  - prometazyny chlorowodorek — czerwony,
  - tiorydazyny chlorowodorek — granatowy (przechodzący w zielony).

Pochodne fenotiazyny dają również reakcje z odczynnikami osadowymi:
- odczynnik Wagnera — brunatny osad,
- roztwór taniny — biały osad,
- dczynnik Dragendorffa — pomarańczowy osad,
- roztwór soli Reineckego — różowy osad,
- roztwór kwasu pikrynowego — żółty osad.

Wykonanie prób z odczynnikami osadowymi opisano w rozdziale 5.

Osady z kwasem pikrynowym są barwy żółtej i posiadają charakterystyczne temperatury topnienia.

- 0,2 g substancji rozpuścić w 5 mL H_2O i dodać 10 mL nasyconego roztworu kwasu pikrynowego, mieszaninę ogrzać prawie do wrzenia i pozostawić do krystalizacji na kilkanaście godzin. Powstały osad odsączyć przemyć zimną wodą i wysuszyć w temp. 105ºC; temperatury topnienia pikrynianów wynoszą:
  - pikrynian chlorpromazyny — 172–174ºC,
  - pikrynian flufenazyny — 162–165ºC,
  - pikrynian prometazyny — 158–160ºC,
  - pikrynian tiorydazyny — 178ºC.

Temperatury topnienia:
- chloropromazyny chlorowodorek — 194–197ºC,
- flufenazyny dichlorowodorek — 235–237ºC,
- prometazyny chlorowodorek — 218–225ºC,
- tiorydazyny chlorowodorek — 159–163ºC.

4.2. Związki odbarwiające $KMnO_4$ wobec stężonego CH_3COOH

(siarczki, tioetery, merkaptany i inne związki zawierające siarkę dwuwiązalną).

- do 0,05 g substancji dodać 1–2 mL CH_3COOH (1,05 kg/L) – wymieszać, dodać 2–3 krople roztworu $KMnO_4$ (5 g/L) – wstrząsnąć; roztwór odbarwia się (zmiana barwy z fioletowej na brunatną lub jasnobrunatną lub całkowite odbarwienie roztworu (mogą wytrącać się osady).

Związki tej grupy dzieli się na:

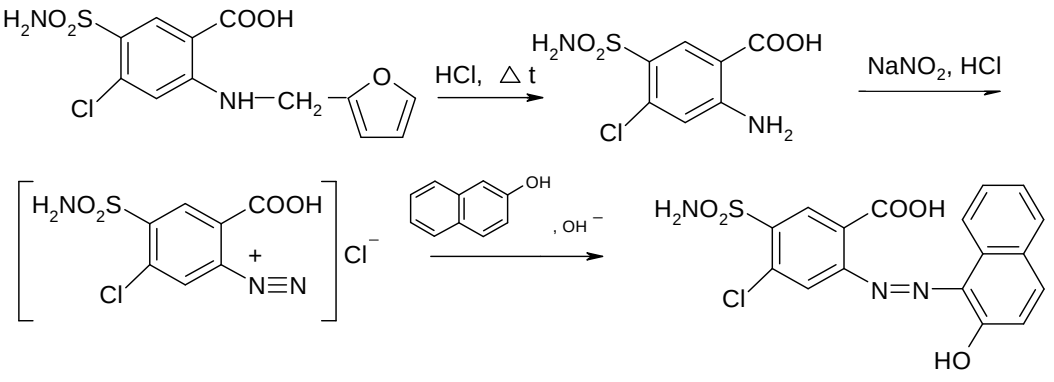
- związki zawierające chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem i/lub w postaci anioniu (furosemid, hydrochlorotiazyd, tiaminy chlorowodorek),
- związki, które nie zawierają chloru (aminokwasy: L-cysteina, L-cystyna, metionina) oraz inne związki (acetylocysteina, etionamid, metylotiouracyl).

4.2.1. Związki zawierające chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem i/lub w postaci anionu

- **furosemid**

W wyniku hydrolizy furosemidu powstaje I-rzędowa amina aromatyczna, która daje pozytywną reakcję kondensacji z 4-dimetyloaminobenzaldehydem oraz reakcję diazowania i sprzęgania z 2-naftolem.

- do 0,02 g substancji dodać 2 mL HCl (105 g/L) i ogrzewać przez ok. 0,5 minuty do wrzenia w płomieniu palnika (ostrożnie!), po ochłodzeniu wykonać reakcję diazowania i sprzęgania: do probówki dodać 10 kropli roztworu $NaNO_2$ (100 g/L), następnie zobojętnić roztworem NaOH (174,6 g/L) do pH ok. 8 i dodać 3–4 krople świeżo przygotowanego roztworu 2-naftolu w roztworze wodorotlenku sodu; powstaje czerwonopomarańczowe zabarwienie (niekiedy tworzy się czerwony osad),



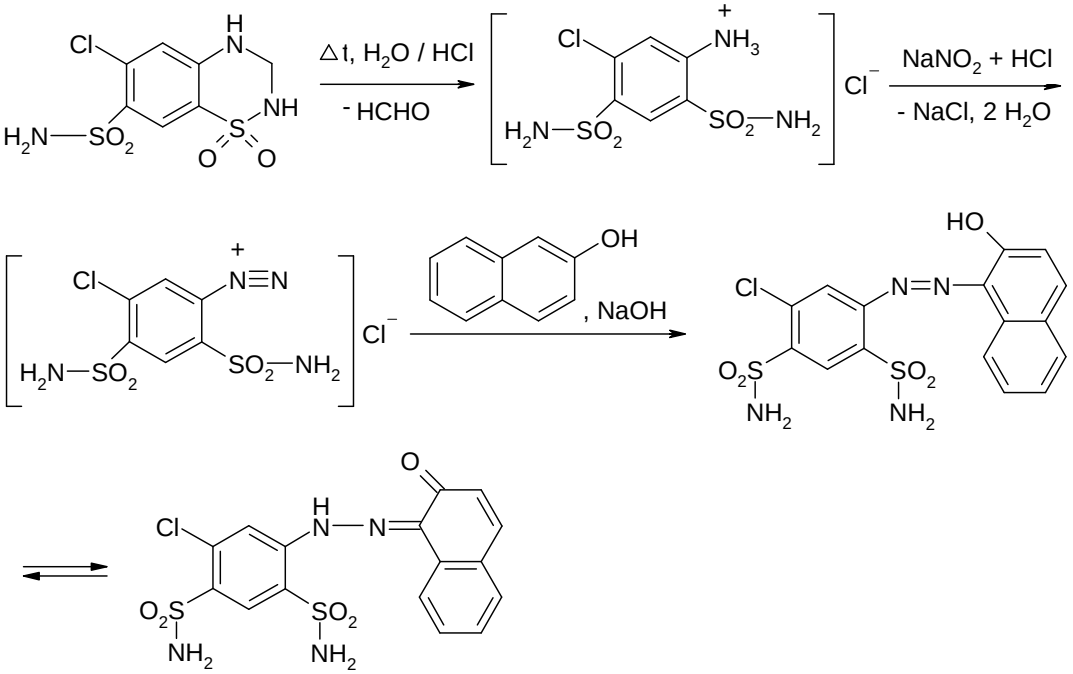
- 0,02 g substancji rozpuścić w 2 mL metanolu, dodać kroplami 1 mL roztworu dimetyloaminobenzaldehydu (10 g/L) w H_2SO_4 (1,762 kg/L) (odczynnik Wasickiego); powstaje jasnofioletowe zabarwienie, przechodzące w ciemnofioletowe,
- temperatura topnienia furosemidu: 206–210^oC (z rozkładem).

• **hydrochlorotiazyd**

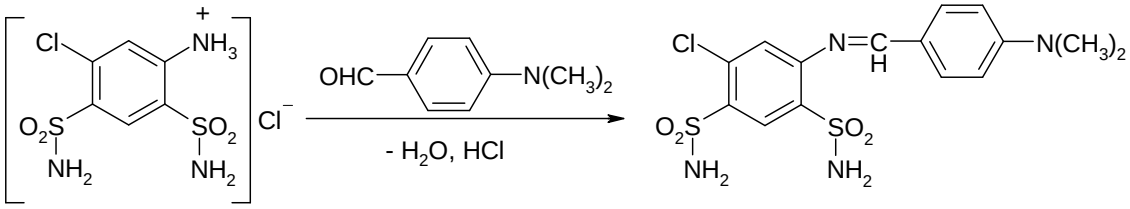
- substancja wykazuje reakcje na azot, siarkę i chlorowiec kowalencyjnie związany (opis str. 14),

Hydrochlorotiazyd w środowisku kwaśnym hydrolizuje do 2-aminobenzeno-4-chloro-1,5-disulfonamidu i aldehydu mrówkowego. Powstała I-rzędowa amina aromatyczna daje pozytywną reakcję diazowania i sprzęgania z 2-naftolem oraz reakcję kondensacji z odczynnikiem Ehrlicha.

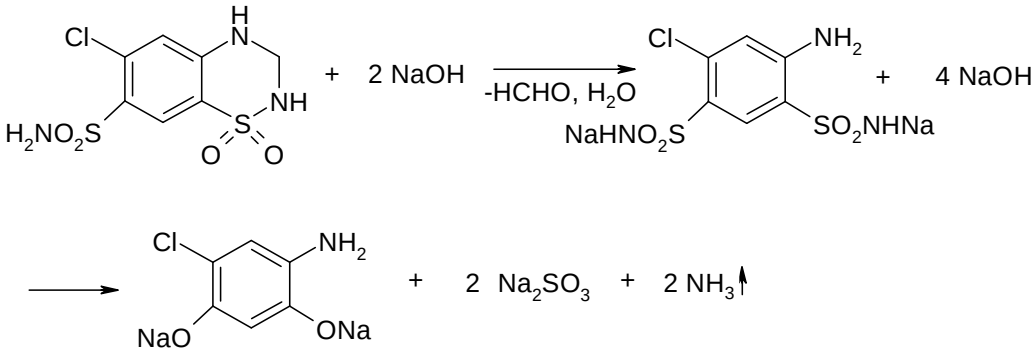
- do 0,02 g substancji dodać 2 mL HCl (105 g/L) i ogrzewać przez kilkanaście sekund do wrzenia w płomieniu palnika (ostrożnie!), po ochłodzeniu zawartość probówki podzielić na dwie części i wykonać następujące próby:
  a) reakcja diazowania i sprzęgania – do probówki dodać 10 kropli roztworu $NaNO_2$ (100 g/L), następnie zobojętnić roztworem NaOH (174,6 g/L) do pH ok. 8 i dodać 3–4 krople świeżo przygotowanego roztworu 2-naftolu (50 g/L) w roztworze wodorotlenku sodu; powstaje czerwonopomarańczowe zabarwienie (niekiedy tworzy się czerwony osad),



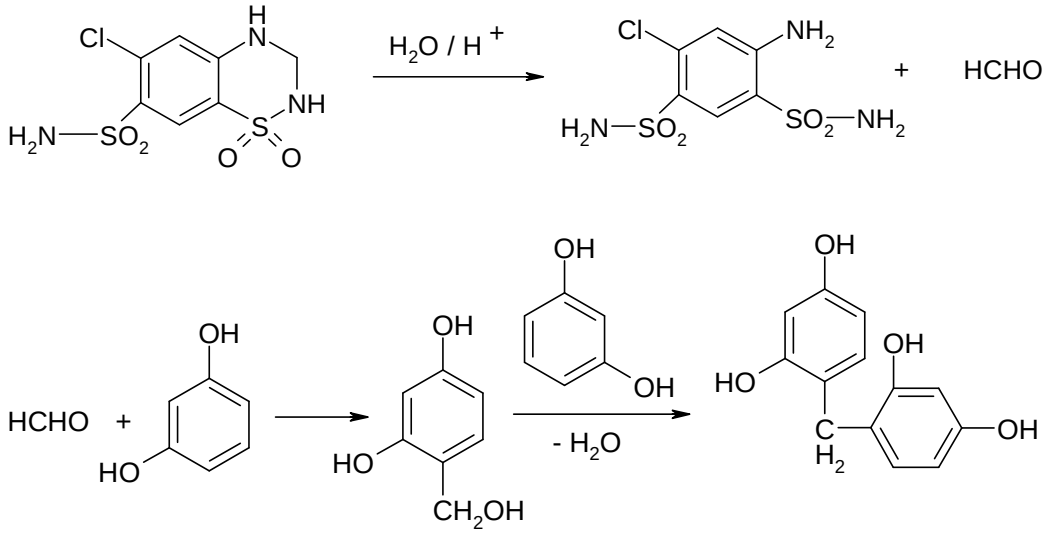
b) reakcja z odczynnikiem Ehrlicha – do probówki dodać 10–15 kropli odczynnika Ehrlicha; powstaje intensywnie żółte zabarwienie (zabarwienie należy porównać ze „ślepą próbą”),



- 0,05 g substancji stopić ze stałym NaOH; umieszczony u wylotu probówki wilgotny papierek lakmusowy zabarwia się na niebiesko i wydziela się charakterystyczny zapach amoniaku,



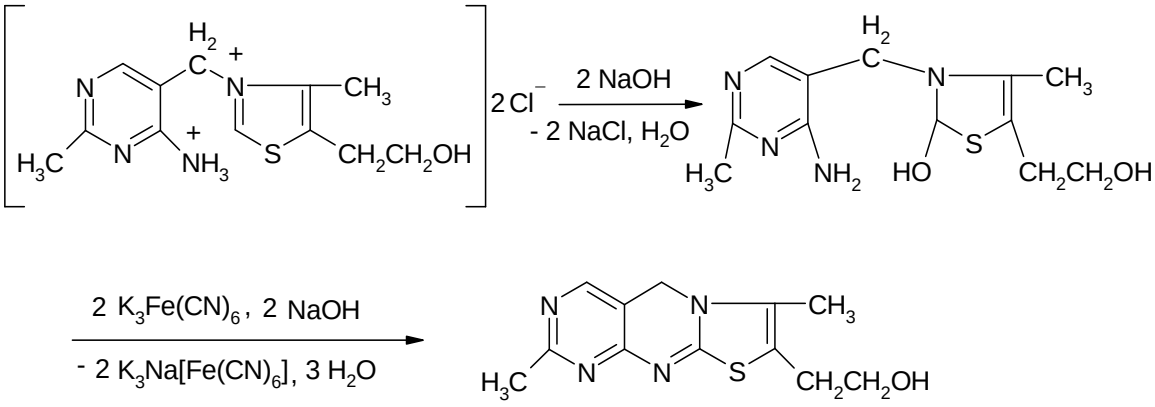
- do 0,02 g substancji dodać 0,05 g rezorcynolu i 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powstaje czerwone zabarwienie (po hydrolizie w środowisku kwasowym powstaje formaldehyd, który kondensuje z fenolami w obecności stężonego H_2SO_4) – reakcja Marquisa (mechanizm reakcji na str. 21),



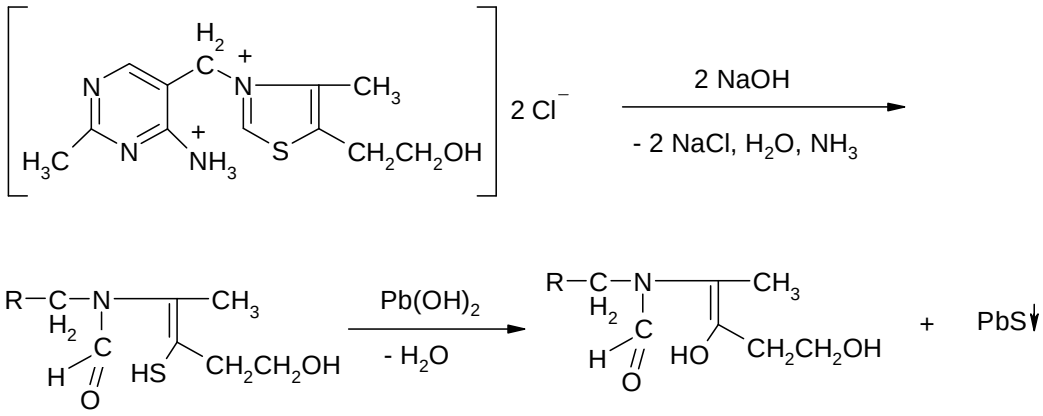
- temperatura topnienia hydrochlorotiazydu: 267–272°C.

- **tiaminy chlorowodorek** (witamina B_1)

- substancja wykazuje reakcje na azot, siarkę i chlor (opis na str. 14 i 15, 17),
- 0,02 g substancji rozpuścić w 5 mL roztworu NaOH (0,5 mol/L); powstaje żółte zabarwienie, dodać 0,5 mL świeżo przygotowanego roztworu $K_3[Fe(CN_6)]$ (10 g/L) i 5 mL izobutanolu, wytrząsać przez 1 minutę i pozostawić do rozdzielenia się warstw; warstwa izobutanolu wykazuje niebieską fluorescencję powstałego tiochromu (w świetle UV), po zakwaszeniu fluorescencja znika i ponownie pojawia się po zalkalizowaniu,



- reakcje z odczynnikami osadowymi (rozdział 5):
  - odczynnik Wagnera - brunatny osad,
  - odczynnik Dragendorffa - pomarańczowy osad,
  - roztwór soli Reineckego - różowy osad,
  - roztwór kwasu pikrynowego - żółty osad.
- odważyć 0,02 g substancji, dodać 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 5 kropli roztworu $(CH_3COO)_2Pb$ (100 g/L). Ogrzewać na łaźni wodnej przez 5–10 minut; pojawia się czarny osad PbS,



- temperatura topnienia tiaminy chlorowodorku: 240–244ºC.

4.2.2. Związki nie zawierające chloru

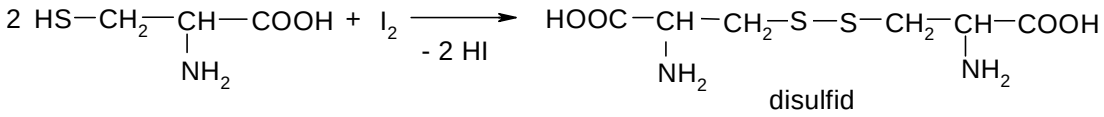
Do grupy tej należą aminokwasy (L-cysteina, L-cystyna, L-metionina) oraz acetylocysteina, etionamid i metylotiouracyl.

Aminokwasy mają charakter amfoteryczny, tworzą sole z kwasami i zasadami. Dają reakcje charakterystyczne dla I-rzędowej grupy aminowej alifatycznej (str. 22).

α-Aminokwasy reagują z ninhydryną (str. 22), ale nie jest to reakcja dla nich specyficzna. Liczne związki zawierające I-rzędową grupę aminową, a także amoniak, dają z ninhydryną charakterystyczne zabarwienie (najczęściej błękitne). Aminokwasy dają zabarwienie od niebieskiego do czerwonofioletowego; cysteina, cystyna i metionina w reakcji z ninhydryną zabarwiają się na fioletowo.

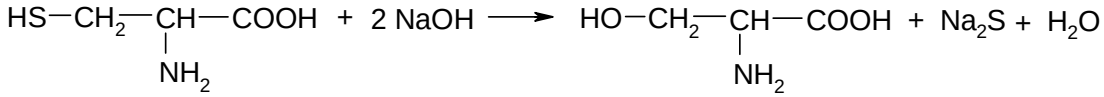
- **cysteina**

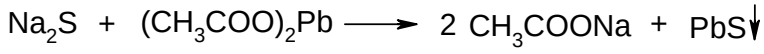
- do 0,02 g substancji dodać 2 mL wody i kilka kryształków ninhydryny. Mieszaninę ogrzać do wrzenia; po chwili pojawia się fioletowe zabarwienie.
- do 0,02 g substancji dodać 1 mL wody i 2–3 krople roztworu jodu (12,5 g/L); roztwór odbarwia się (właściwości redukujące),



disulfid

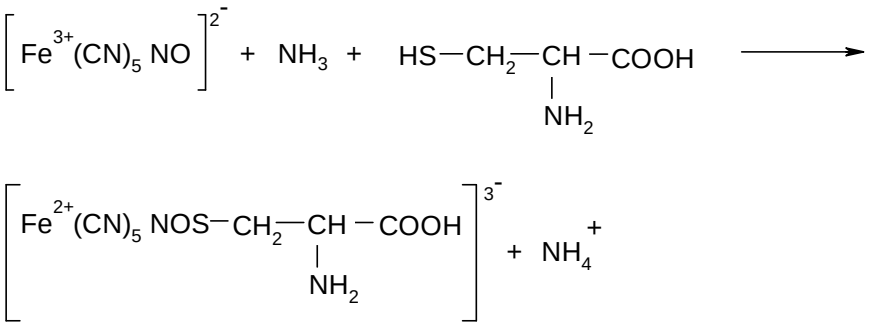
- odważyć 0,02 g substancji, dodać 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 5 kropli roztworu $(CH_3COO)_2Pb$ (100 g/L). Ogrzewać na łaźni wodnej przez 5–10 minut; pojawia się czarny osad PbS,



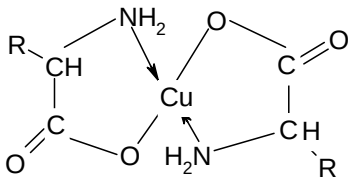


Związki, które zawierają w swej budowie ugrupowania tiolowe (-SH) reagują z nitroprusydkiem sodu tworząc kompleksowe połączenia, o krótkotrwałym czerwonofioletowym zabarwieniu. Aminokwasy posiadające ugrupowanie disiarczkowe nie dają tej reakcji.

- do 0,01 g substancji dodać 2 mL wody, mocno wymieszać i przesączyć. Do przesączu dodać 1 mL roztworu nitroprusydku sodu (100 g/L), 0,1 g $(NH_4)_2SO_4$ i wkroplić 1 mL NH_4OH (227g/L); powstaje krótkotrwałe czerwone zabarwienie, które po chwili znika. Cystyna tej reakcji nie daje (brak grupy –SH),



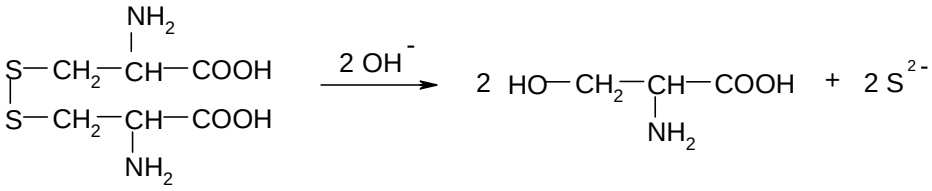
- do 0,05 g substancji dodać 5 mL wody, przesączyć. Do 1 mL przesączu dodać dodać 2–3 krople roztworu $CuSO_4$ (20 g/L); powstaje fioletowoszare zabarwienie. Reakcji tej nie daje cystyna, metionina, a acetylocysteina tworzy białe zmętnienie,

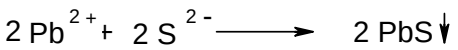


- do 0,01 g substancji dodać 2 mL wody, przesączyć i dodać 2–3 krople roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje ciemnoniebieskie zabarwienie, które po chwili znika na skutek utleniania się cysteiny do cystyny. Reakcji tych nie dają metionina i cystyna,
- temperatura topnienia cysteiny: ok. 240°C.

- **cystyna**

- reakcja ninhydrynowa pozytywna; wykonanie jak przy cysteinie,
- reakcja z octanem ołowiu(II) pozytywna; wykonanie jak przy cysteinie,





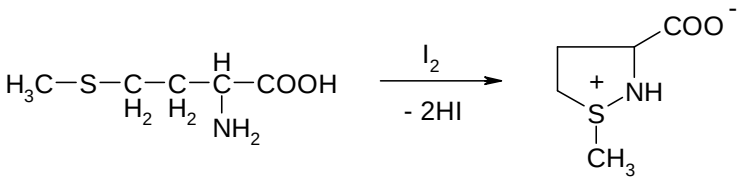
- reakcje z: nirtoprusydkiem sodu, siarczanem miedzi(II), chlorkiem żelaza(III) – negatywne,
- temperatura topnienia cystyny: 260–261°C.

- **metionina**

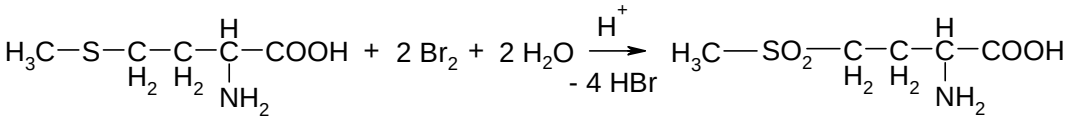
Metionina podobnie jak cystyna i cysteina daje fioletowe zabarwienie w reakcji z ninhydryną – wykonanie jak przy cysteinie.

Metionina wykazuje właściwości redukujące (reakcja odbarwienia roztworu jodu przy pH 7–9 i bromu w środowisku kwaśnym).

- do 0,02 g substancji dodać 1 mL wody i 2–3 krople roztworu jodu 0,05 mol/L; roztwór odbarwia się,



- do 0,05 g substancji dodać 3 mL CH_3COOH (311 g/L), wymieszać i dodać 5 kropli wody bromowej; roztwór odbarwia się.



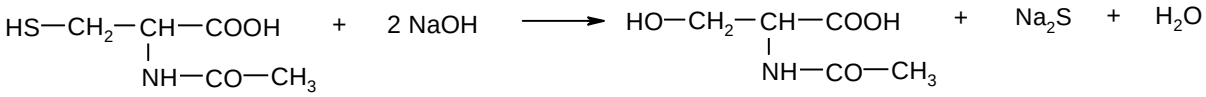
Ponadto metionina (w odróżnieniu od cystyny i cysteiny) reaguje z glicyną w obecności nitroprusydku sodu, dając czerwony produkt reakcji o nieustalonej strukturze.

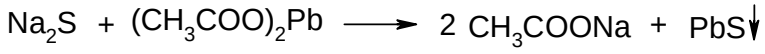
- 0,05 g substancji rozpuścić w 3 mL wody, dodać 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 0,5 mL roztworu glicyny (10 g/L) i 0,25 mL świeżo przygotowanego roztworu nitroprusydku sodu (100 g/L). Mieszaninę ogrzewać w łaźni wodnej przez 10 minut w temp. 40°C, następnie oziębiać w ciągu 2 minut i dodać 2 mL HCl (105 g/L); powstaje czerwone zabarwienie. Cystyna i cysteina nie dają tego zabarwienia,
- reakcje z: octanem ołowiu(II), nirtoprusydkiem sodu, chlorkiem żelaza(III) – negatywne,
- skręcalność optyczna właściwa: $[\alpha]^{20}_D$ od +21,9° do +24,1° (roztwór 20 mg/mL w HCl (280 g/L)),
- temperatura topnienia metioniny: ok. 280°C (z rozkładem).

- **acetylocysteina**

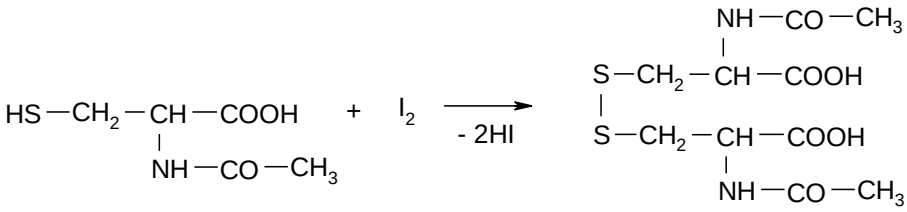
Acetylocysteina ogrzewana w środowisku zasadowym ulega rozkładowi, zawarta w niej siarka ulega uwolnieniu w postaci jonów siarczkowych, które z jonami ołowiu(II) dają czarny osad PbS.

- odważyć 0,02 g substancji, dodać 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 5 kropli roztworu $(CH_3COO)_2Pb$ (100 g/L). Ogrzewać w łaźni wodnej przez 5–10 minut; pojawia się czarny osad PbS,

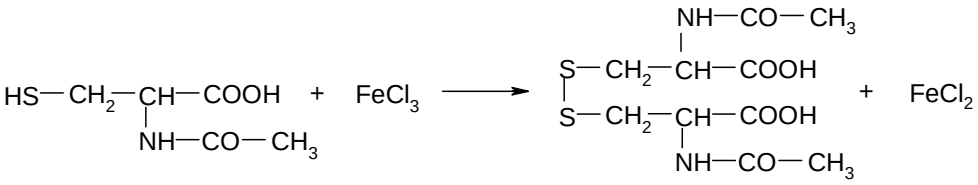




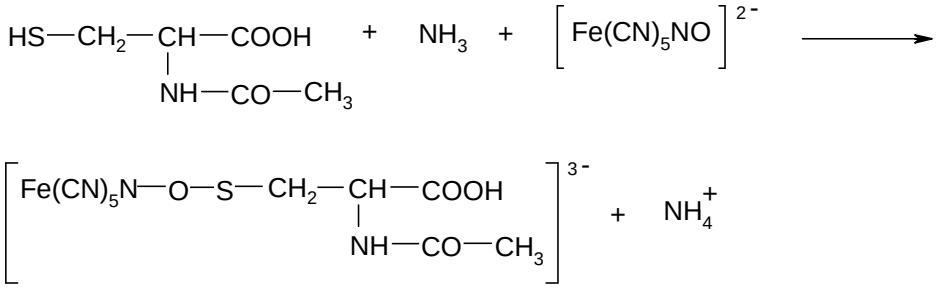
- do 0,02 g substancji dodać 1 mL wody i 2–3 krople roztworu jodu (0,05 mol/L); roztwór odbarwia się (właściwości redukujące),



- do 0,05 g substancji dodać 3 mL CH_3COOH (311 g/L), wymieszać i dodać 5 kropli wody bromowej; roztwór odbarwia się,
- 0,01 g substancji rozpuścić w 2 mL wody i dodać 2–3 krople roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje krótkotrwałe ciemnoniebieskie zabarwienie,



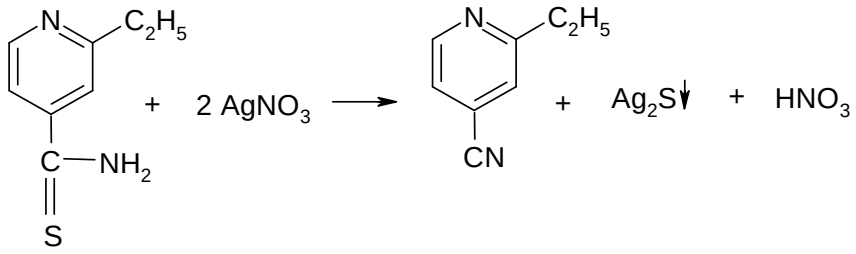
- 0,01 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, wymieszać i dodać 1 mL świeżo przygotowanego roztworu nitroprusydku sodu (100 g/L), 0,1 g $(NH_4)_2SO_4$ i wkroplić 1 mL NH_4OH (227 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie,



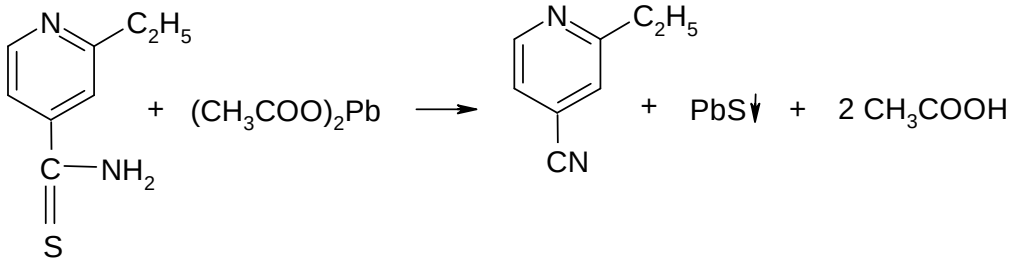
- reakcja ninhydrynowa negatywna,
- temperatura topnienia acetylocysteiny: 109–110°C.

- **etionamid**

- 0,02 g substancji rozpuścić w 3 mL metanolu, dodać 1 mL roztworu $AgNO_3$ (20 g/L); powstaje brunatny osad siarczku srebra,



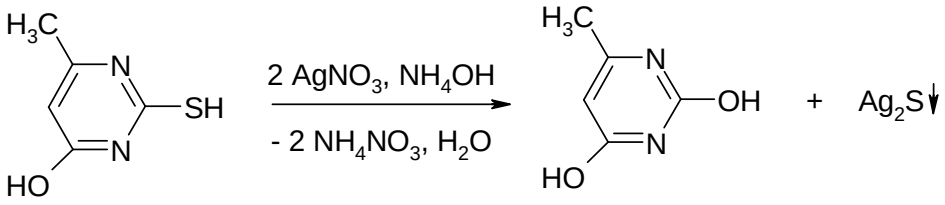
- odważyć 0,02 g substancji, dodać 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 5 kropli roztworu $(CH_3COO)_2Pb$ (100 g/L); natychmiast wytrąca się czarny osad PbS,



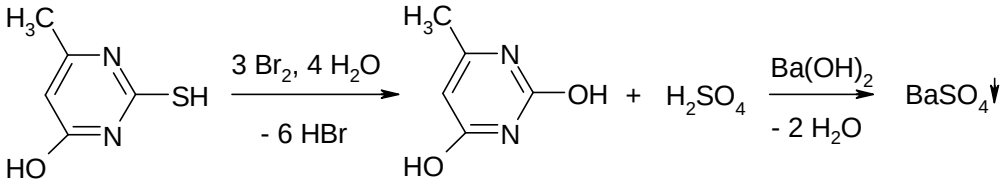
- 0,05 g substancji stopić ze stałym NaOH; umieszczony u wylotu probówki wilgotny papierek lakmusowy zabarwia się na niebiesko i wydziela się nieprzyjemny zapach,
- temperatura topnienia etionamidu: 160–164°C.

- **metylotiouracyl**

- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL NH_4OH (96 g/L) i dodać 1 mL roztworu $AgNO_3$ (20 g/L); powstaje galaretowaty osad,



- 0,02 g substancji rozpuścić ogrzewając w 10 mL wody bromowej, gotować do odbarwienia. Ochłodzić i dodać 2 mL nasyconego roztworu $Ba(OH)_2$ (świeżo przygotowany); powstaje biały osad siarczanu baru,

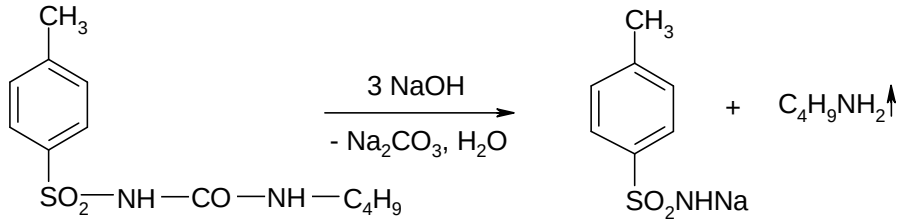


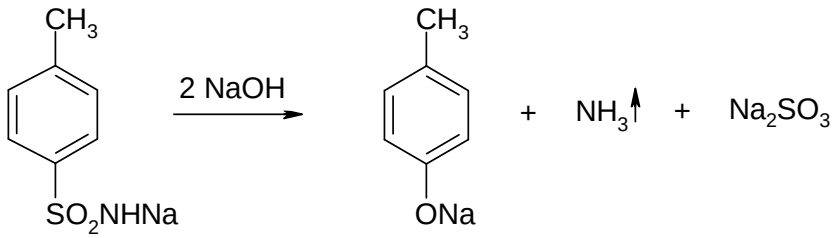
- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), dodać 0,5 mL roztworu $CuSO_4$ (20 g/L); powstaje nietrwałe zielone zabarwienie,
- 0,01 g substancji rozpuścić w 4 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), dodać 6 mL wody. Do 2 mL tego roztworu dodać 3 krople świeżo przygotowanego roztworu nitroprusydku sodu (100 g/L), zmieszać; powstaje żółte zabarwienie. Następnie dodać 2 mL CH_3COOH (311 g/L); powstaje zielone zabarwienia, a po upływie kilkunastu minut zmienia się na turkusowoniebieskie,
- temperatura topnienia metylotiouracylu: 330–334°C.

4.3. Związki, które nie odbarwiają $KMnO_4$ wobec stężonego CH_3COOH i nie są pochodnymi fenotiazyny

- **tolbutamid**

- 0,1 g substancji ogrzać w płomieniu palnika ze stałym NaOH; umieszczony u wylotu probówki wilgotny papierek lakmusowy zabarwia się na niebiesko i wydziela się charakterystyczny zapach butyloaminy, a następnie amoniaku,

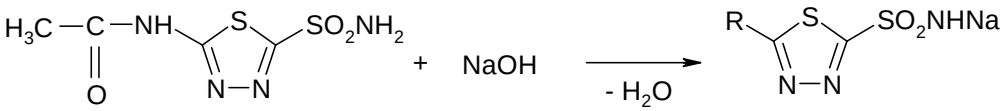


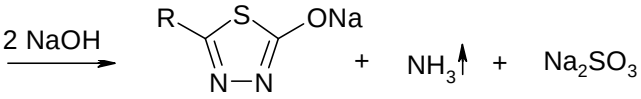


- temperatura topnienia tolbutamidu: 126–130°C.

- **acetazolamid**

- 0,1 g substancji ogrzać w płomieniu palnika ze stałym NaOH; umieszczony u wylotu probówki wilgotny papierek lakmusowy zabarwia się na niebiesko i wydziela się zapach amoniaku,





- do 0,02 g substancji dodać 3 mL HCl (105 g/L), dokładnie zmieszać i dodać 0,05 g pyłu cynkowego; umieszczony u wylotu probówki wilgotny papierek ołowiawy zabarwia się na brunatno i wydziela się charakterystyczny zapach siarkowodoru (reakcja na obecność siarki w pierścieniu tiadiazolu),
- temperatura topnienia acetazolamidu: 258–259°C.

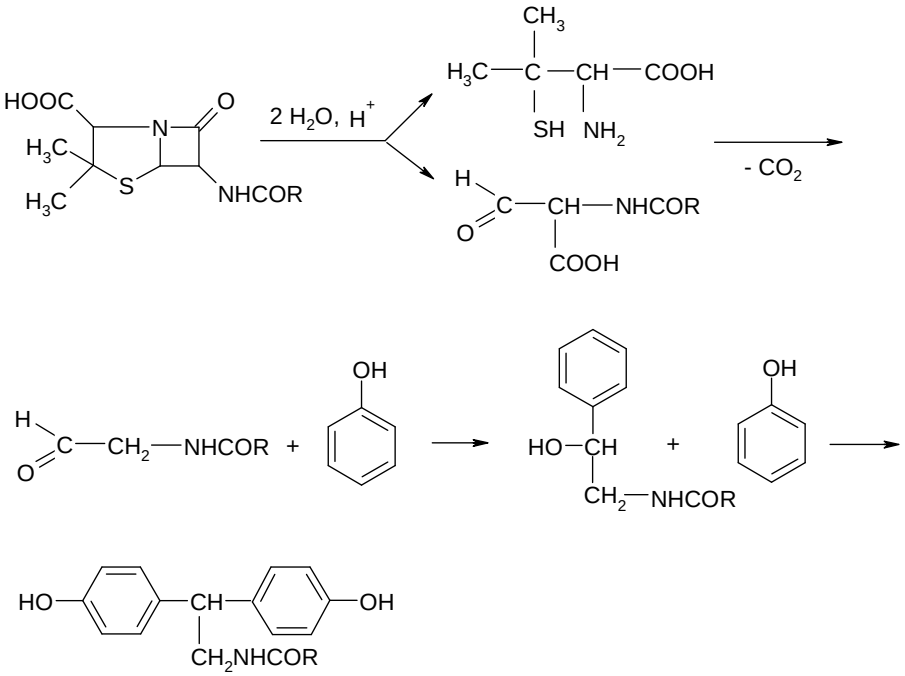
4.4. Antybiotyki β-laktamowe:

- penicyliny,
- cefalosporyny.

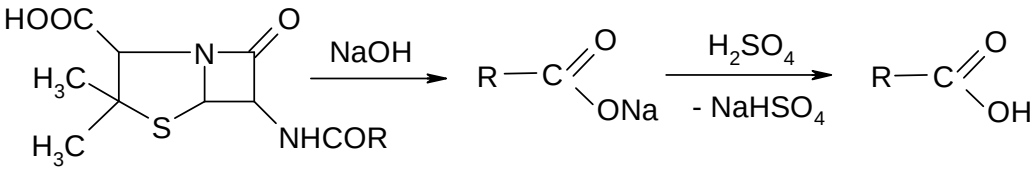
Z budowy penicylin wynikają charakterystyczne właściwości, które są wykorzystywane do sprawdzania tożsamości; niżej wymienione metody identyfikacyjne są wspólne dla całej grupy związków o strukturze penicylin.

Reakcja kondensacji z fenolami w środowisku stężonego kwasu siarkowego; powstają czerwone produkty reakcji,

- do 0,05 g badanej substancji dodać 0,01 g rezorcyny, 0,5 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i ogrzewać; powstaje czerwone zabarwienie, pochodzące od produktu kondensacji. Produkt powstający w wyniku reakcji z 2-naftolem ma zabarwienie zielone.



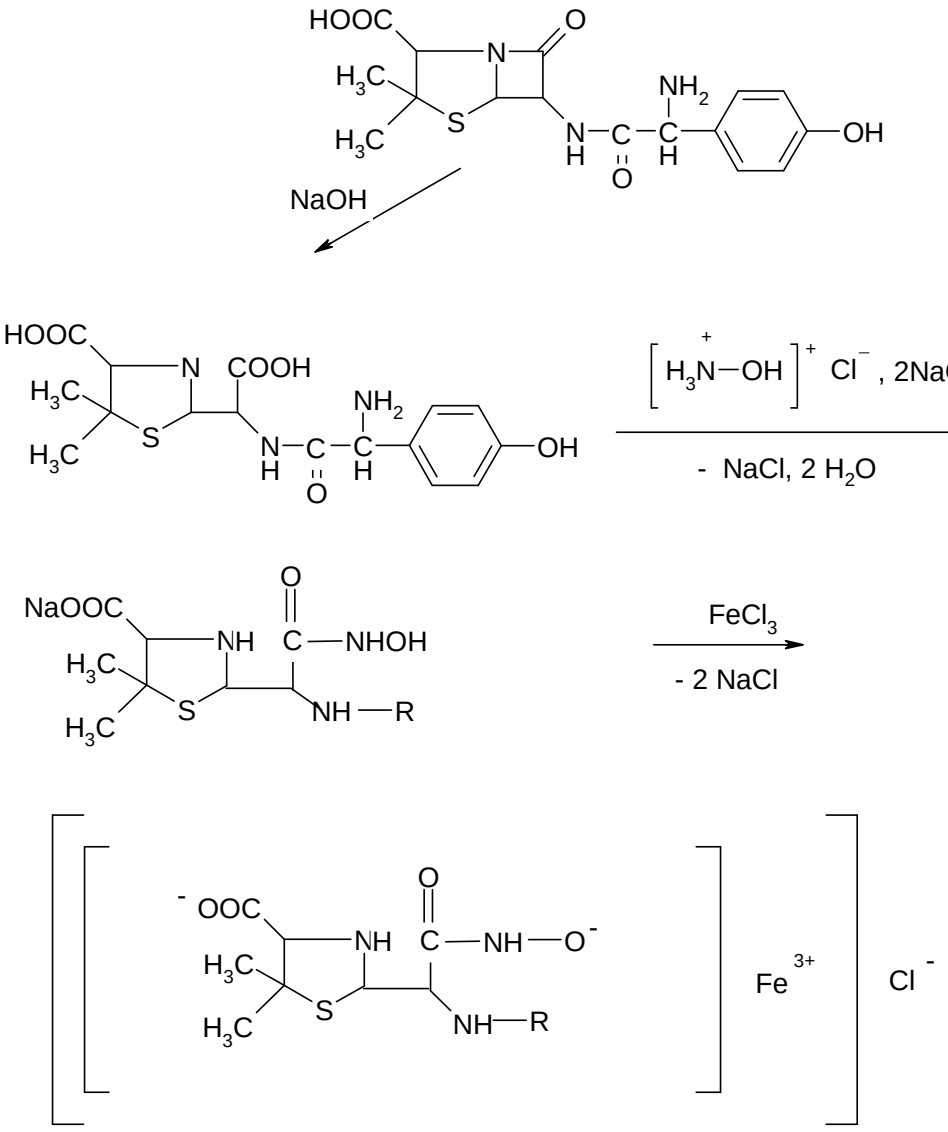
Penicyliny ogrzewane w środowisku zasadowym przekształcają się w sole odpowiednich kwasów. Po zakwaszeniu uwolnione kwasy ekstrahuje się eterem etylowym, oczyszcza przez krystalizację i bada temperaturę topnienia.



Reakcja tworzenia soli żelaza(III) kwasu hydroksamowego.

W środowisku alkalicznym następuje rozerwanie pierścienia β-laktamowego. W wyniku tej reakcji powstaje ugrupowanie –COOH, które reaguje z kwasem hydroksamowym; po zakwaszeniu z roztworem $FeCl_3$ powstaje brunatnofioletowe zabarwienie.

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL roztworu NaOH (0,5 mol/L), dodać 0,3 g chlorowodorku hydroksyloaminy i odstawić na 5 minut, następnie zakwasić 2 mL HCl (1 mol/L), dodać kroplę roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje brunatnofioletowe zabarwienie.



Preparaty:

- ampicylina sodowa,
- amoksycylina sodowa,
- karbenicylina sodowa,
- kloksacylina sodowa,
- cefaleksyna,
- cefalotyna sodowa,
- cefuroksym sodowy.

Preparaty, które występują w postaci soli sodowej dają pozytywną reakcję na jon sodowy z heksahydroksyantymonianem potasu (opis na str. 15).

Wyżej wymienione metody identyfikacji są wspólne dla całej grupy związków o strukturze penicylin. Poszczególne związki ponadto mogą być identyfikowane poprzez specyficzne testy, charakterystyczne tylko dla poszczególnych związków.

Amoksycylina ulega wspólnym reakcjom dla wszystkich związków o budowie β-laktamowej, a ponadto reaguje *z* odczynnikiem Marquisa, Fehlinga i ninhydryną – reszta kwasu 2-amino-2-(4-hydroksyfenylo)-octowego dzięki obecności alifatycznej pierwszorzędowej grupy aminowej pod wpływem ninhydryny ulega utlenieniu do aldehydu aromatycznego. Wydzielający się w wyniku tej reakcji amoniak w następnym etapie kondensuje z kolejną cząsteczką ninhydryny oraz z jej formą zredukowaną, dając produkt o zabarwieniu fioletowym (opis na str. 22).

- do 0,02 g substancji dodać 2 mL wody i kilka kryształków ninhydryny. Mieszaninę ogrzać do wrzenia; po chwili pojawia się fioletowe zabarwienie,
- do 0,02 g badanej substancji dodać 2,5 mL wody, dokładnie wymieszać, po czym dodać 0,5 mL odczynnika Fehlinga I i II; natychmiast powstaje intensywnie zielone zabarwienie od tworzącego się kompleksu z jonami miedzi(II).

Cefaleksyna i cefalotyna dają fioletowoczerwone zabarwienie soli żelaza(III) kwasu hydroksamowego; z chlorkiem żelaza(III) cefalotyna tworzy żółty osad, natomiast cefaleksyna bezbarwny roztwór; z roztworem siarczanu miedzi(II) cefaleksyna daje jasnozielone zabarwienie (opis na str. 92).

- 0,01 g substancji rozpuścić w 2 mL wody i dodać 2–3 krople roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); roztwór jest bezbarwny lub powstaje żółty osad,
- do 0,02 g substancji dodać 0,25 mL CH_3COOH (10 g/L), dodać 0,1 mL roztworu $CuSO_4$ (20 g/L) i 0,05 mL roztworu NaOH (80 g/L); powstaje jasnozielone zabarwienie.

5. Związki zawierające heterocyklicznie związany azot, dające reakcje z odczynnikami osadowymi – alkaloidy

Cechą wspólną związków azotowych jest zdolność tworzenia barwnych osadów z odczynnikami strącającymi (osadowymi):

- odczynnik Dragendorffa – wytrąca żółtopomarańczowe lub czerwone osady,
- odczynnik Wagnera – powstają ciemnobrunatne osady,
- sól Reineckego – powstają różowe lub czerwonofioletowe osady,
- kwas pikrynowy – wytrąca osady o barwie żółtej,
- tanina – wytrąca osady o zabarwieniu białym lub cielistym, rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika,
- odczynnik Wasicky'ego – powstaje czerwonofioletowe zabarwienie.

Reakcje strąceniowe

- w kilku probówkach rozpuścić 0,02 g substancji w 2 mL wody (w przypadku związków trudno rozpuszczalnych – dodać 1 mL HCl (105 g/L) lub CH_3COOH (1,05 kg/L)), następnie do każdej z probówek dodać 2–3 krople odpowiedniego odczynnika strącającego; powstają barwne osady.

Związek należy do grupy alkaloidów, jeżeli osady powstaną z 2–4 odczynnikami strącającymi. Pochodne puryny wykazują, z wyżej wymienionych odczynników wykazują reakcje z taniną i z odczynnikiem Wagnera w środowisku kwasowym (reagują również z heteropolikwasami i z roztworem $HgCl_2$).

Ze względu na rodzaj układu heterocyklicznego alkaloidy dzielimy m.in. na:

- alkaloidy pochodne puryny (kofeina, kofeinobenzoesan sodu, kofeinosalicylan sodu, teobromina, teobrominian sodu z salicylanem sodu, teofilina, aminofilina),
- alkaloidy pochodne chinoliny (chinina, chininy chlorowodorek, chininy siarczan, chinidyna, chinidyny siarczan),
- alkaloidy pochodne fenantrenu i izochinoliny (apomorfiny chlorowodorek, etylomorfiny chlorowodorek, morfiny chlorowodorek, morfiny siarczan,

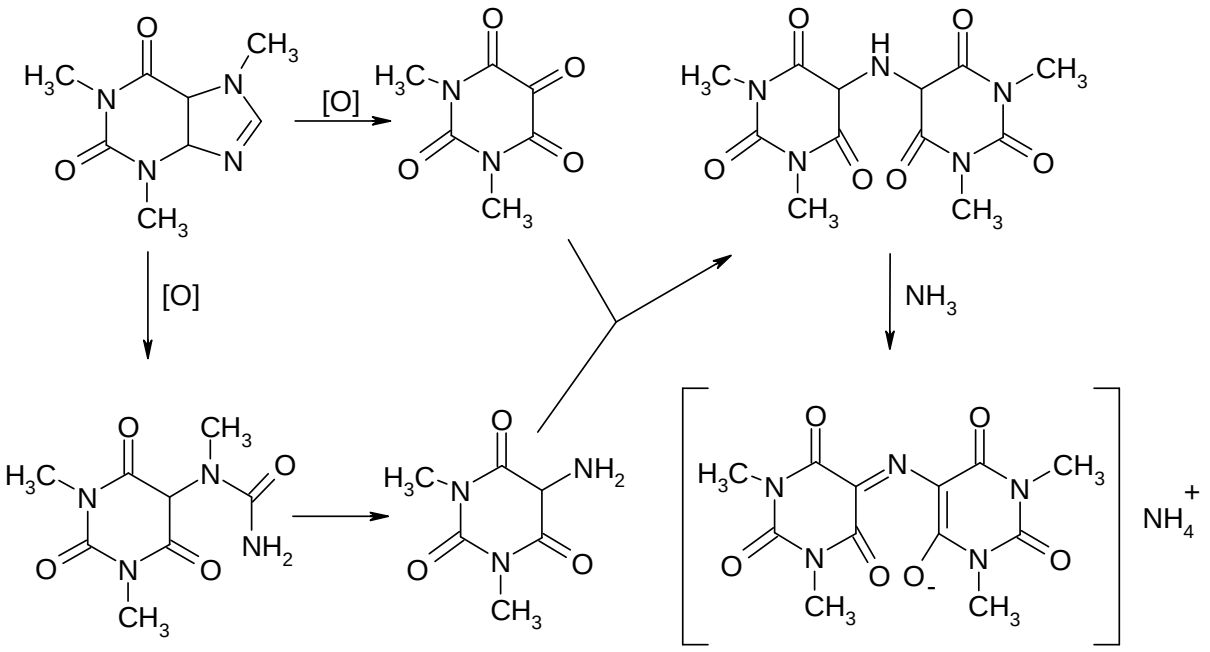
kodeina, kodeiny fosforan, dihydrokodeiny wodorowinian, papaweryny chlorowodorek),

- alkaloidy pochodne tropanu (atropina, atropiny siarczan, hioscyjamina, hioscyjaminy siarczan, hioscyny butylobromek, hioscyny bromowodorek, homatropina, homatropiny bromowodorek, homatropiny metylobromek, kokaina, kokainy chlorowodorek).
- alkaloidy zawiera azot poza układem heterocyklicznym – np.: kolchicyna, efedryny chlorowodorek.

Reakcje grupowe alkaloidów

Reakcja mureksydowa – pochodne puryny

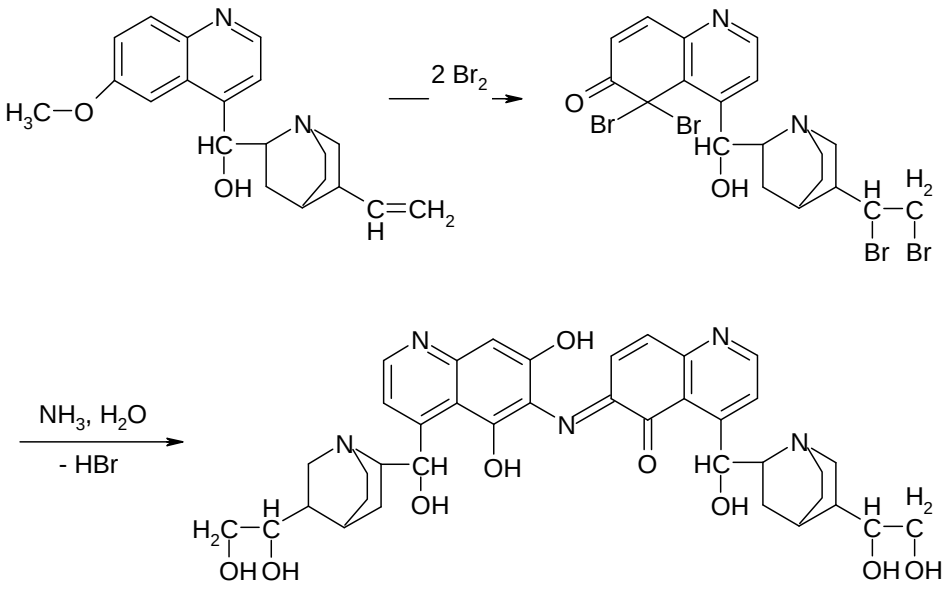
- 0,01 g substancji umieścić na szkiełku zegarkowym, zmieszać z kilkoma kryształami $KClO_3$ lub z 0,1 mL H_2O_2 (300 g/L) oraz 0,3 mL HCl (425 g/L) i odparować na łaźni wodnej do sucha; czerwonożółta pozostałość, po dodaniu 0,1 mL NH_4OH (96 g/L) zabarwia się na czerwonofioletowo.



Pochodna puryny ulega utlenieniu do alloksanu lub rozszczepia się do pochodnej kwasu pseudomoczowego, który może utlenić się do pochodnej kwasu 5-aminobarbiturowego. W obecności amoniaku, poprzez produkt pośredni – powstaje mureksyd (sól amonowa pochodnej kwasu purpurowego).

Reakcja talejochinowa – pochodne chinoliny

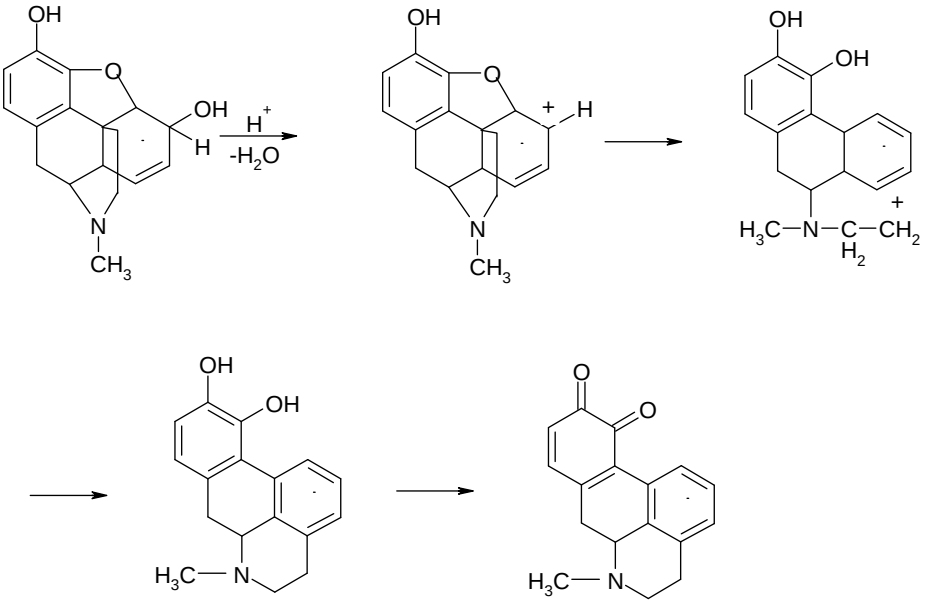
- 0,05 g rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,5 mL wody bromowej i po upływie 1 minuty 0,5 mL NH_4OH (96 g/L); powstaje talejochinon „a” o zielonym zabarwieniu.



W reakcji następuje wysycenie wiązania nienasyconego – powstaje tetra-bromopochodna, która pod wpływem amoniaku daje produkt o zielonym zabarwieniu.

Reakcja Marquisa – pochodne fenantrenu i izochinoliny

- 0,01 g substancji umieścić w suchej probówce, dodać 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L), a następnie 0,05 mL formaldehydu (400 g/L); powstaje czerwone zabarwienie przechodzące w fioletowe:



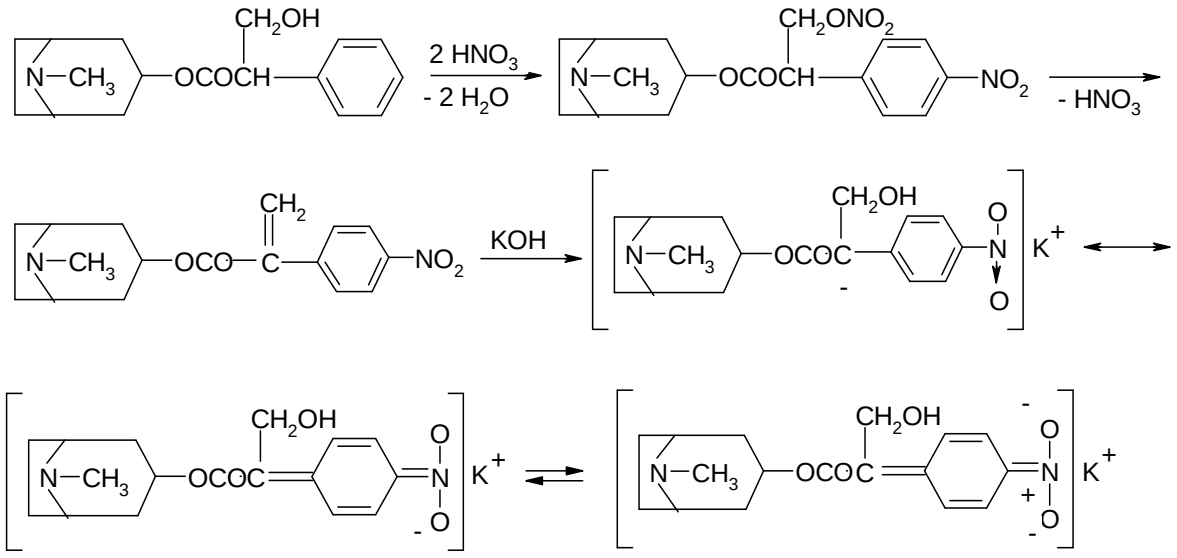
W pochodnej morfinenu proton mocnego kwasu „atakuje” grupę fenolową w położeniu 3, następuje odciągnięcie cząsteczki wody, pęka ugrupowanie epoksy oraz mostek etylenoaminowy; w wyniku aromatyzacji pierścienia oraz jego zamknięcia w innym położeniu – tworzy się struktura apomorfiny.

Reakcja Marquisa jest charakterystyczna dla pochodnych fenoli (opis na str. 21).

Zabarwienie z odczynnikiem Marquisa dają ponadto związki nie będące alkaloidami, np.: tolazolina, oksprenolol, propranolol, fenspiryd, adyfeniny chlorowodorek.

Reakcja Vitaliego – pochodne tropanu

- 0,01 g substancji rozpuścić na szkiełku zegarkowym w 0,25 mL HNO_3 (904 g/L) i odparować w łaźni wodnej do sucha. Do pozostałości dodać 0,2 mL etanolowego roztworu KOH (30 g/L) i 2 mL acetonu; powstaje fioletowe zabarwienie.



Pod wpływem stężonego HNO_3, następuje nitrowanie pierścienia aromatycznego kwasu tropowego i równoczesna estryfikacja grupy alkoholowej. W wyniku wewnątrzcząsteczkowego przekształcenia, w obecności nukleofilowej komponenty, jaką jest etanolowy roztwór KOH, tworzy się mezostabilny anion o przejściowej barwie fioletowoczerwonej.

Homatropina w reakcji Vitaliego daje żółte zabarwienie. Fioletowe (szybko znikające) zabarwienie uzyskać można po rozpuszczeniu substancji w HNO_3 (904 g/L) z dodatkiem bezwodnika octowego.

Przebieg reakcji Vitaliego dla efedryny chlorowodorku podano na stronie 110.

Fioletowe zabarwienie w reakcji Vitaliego dają też związki nie będące alkaloidami i wszystkie zawierające podstawnik fenylowy, i w położeniu para proton - zdolny do migracji np. efedryny chlorowodorek i adyfeniny chlorowodorek.

Uwaga!

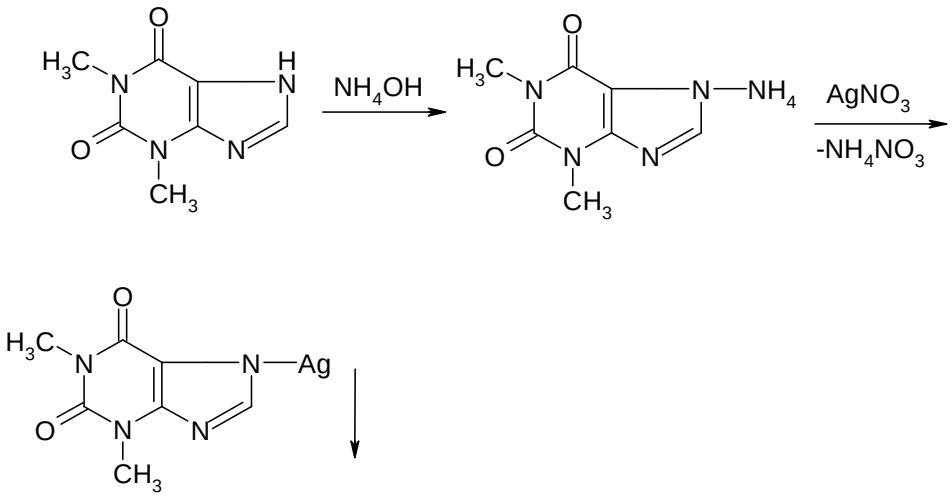
Szereg alkaloidów nie daje żadnej z reakcji grupowych, np.: fizostygmina, kolchicyna, pilokarpina.

5.1. Pochodne puryny

Puryny cechuje trudna rozpuszczalność w wodzie. Pochodne o charakterze amfoterycznym (teobromina i teofilina) rozpuszczają się w roztworach wodorotlenków litowców i w kwasach mineralnych. Puryny rozpuszczają się w roztworach benzoesanów lub salicylanów litowców – stąd stosowane są też w postaci połączeń z salicylanem (kofeinosalicylan sodu, teobrominian sodu z salicylanem sodu) bądź benzoesanem sodu (kofeinobenzoesan sodu). W toku identyfikacji należy przeprowadzić próbę na obecność sodu (opis na str. 15) oraz anionu kwasu karboksylowego (opisy na str. 35).

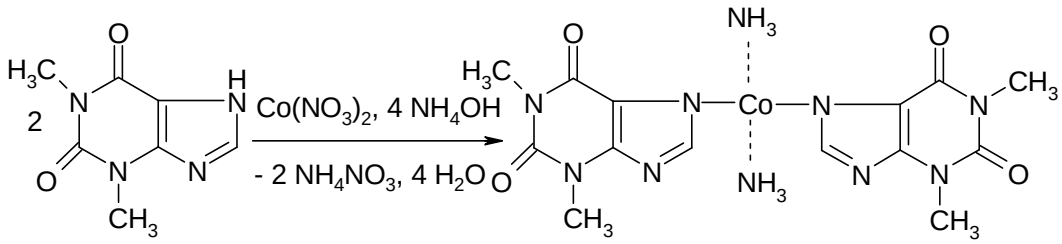
Reakcje różnicujące pochodne puryny

- 0,2 g substancji wytrząsnąć z 2 mL NH_4OH (96 g/L) – kofeina nie rozpuszcza się,
- 0,1 g substancji wytrząsnąć z mieszaniną 5 mL wody, dodać 0,05 mL roztworu NaOH (4 g/L) i 0,1 mL roztworu fenoloftaleiny; po podgrzaniu do wrzenia roztwór odbarwia się w przypadku teofiliny (zabarwienie nie powraca) oraz teobrominy (po ochłodzeniu zabarwienie powraca),
- 0,02 g substancji wytrząsnąć z mieszaniną 1 mL wody i 1 mL NH_4OH (96 g/L), przesączyć, dodać 4 mL roztworu $AgNO_3$ (20 g/L); w przypadku teobrominy powstaje biały, galaretowaty osad przechodzący w krystaliczny, zaś dla teofiliny osad pozostaje galaretowaty,



Amfoteryczne pochodne puryny w środowisku amoniakalnym tworzą osad z $AgNO_3$.

- w reakcji Parri (opis na str. 46) teofilina daje fioletowe zabarwienie; teobromina wymaga rozpuszczenia w metanolowym roztworze butyloaminy. Reakcji nie daje kofeina.



Reakcje charakterystyczne dla pochodnych puryny

- **kofeina**

- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody w ciągu 5 minut, przesączyć, dodać 5 kropli odczynnika Wagnera; roztwór powinien pozostać przezroczysty, a po dodaniu 3 kropli HCl (105 g/L) powstaje brunatny osad jodowodorku dijodku 3,9-dijodokofeiniowego ($C_8H_{10}N_4O_2 \cdot I_4 \cdot HI$), rozpuszczalny w NaOH (174,6 g/L) i w roztworze $Na_2S_2O_3$ (kofeina daje reakcję z odczynnikiem Wagnera w środowisku kwasowym),
-- temperatura topnienia kofeiny: 234–239°C; substancja sublimuje.

- **teobromina**

- temperatura topnienia teobrominy: 290–295°C.

- **teofilina**

- temperatura topnienia teofiliny: 270–274°C.

- **teofilina z etylenodiaminą (aminofilina)**

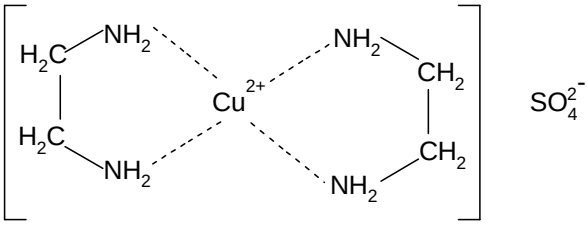
- pH wodnego roztworu substancji (stężenie 0,01 g/mL) wynosi 8,0–9,0.

Tożsamość teofiliny ustala się po wydzieleniu jej z roztworu wodnego w formie osadu:

- 1,0 g preparatu rozpuścić w 10 mL wody, dodać mieszając kroplami 2 mL HCl (105 g/l); powstały osad odsączyć, przemyć i wysuszyć w temperaturze 105°C w ciągu 2 godzin. Zmierzyć temperaturę topnienia teofiliny.

W przesączu wykrywa się etylenodiaminę reakcjami charakterystycznymi dla amin alifatycznych:

- do 3 mL przesączu dodać 2 mL roztworu kwasu pikrynowego, powstały osad odsączyć, przemyć wodą i wysuszyć w temperaturze 80°C; temperatura topnienia osadu pikrynianu etylenodiaminy 232–235°C,
- do 3 mL przesączu dodać 5 kropli roztworu $CuSO_4$ (20 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie.



W reakcji z jonami miedzi(II) powstaje barwny kompleks (str. 23).

Etylenodiaminę można wykryć bezpośrednio z substancji.

- 0,2 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,5 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i ogrzać w płomieniu palnika, trzymając u wylotu wilgotny papierek uniwersalny; papierek zabarwia się na zielono pod wpływem lotnej aminy.

5.2. Pochodne chinoliny

- 0,02 g substancji rozpuścić w 10 mL wody i dodać 1 mL H_2SO_4 (178 g/L); powstaje niebieska fluorescencja. Fluorescencja obserwowana jest w środowisku kwasów tlenowych – kwasy fluorowcowodorowe wygaszają ją,
- odbarwienie wody bromowej oraz $KMnO_4$ w środowisku H_2SO_4 (178 g/L) (opis na str. 25),

- 0,2 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 3 krople wody bromowej (rozcieńczonej 1:10 v/v), następnie dodać 1 kroplę roztworu $K_3[Fe(CN)_6]$ (100 g/L), 1 mL NH_4OH (96 g/L) i 2 mL $CHCl_3$; po zmieszaniu warstwa chloroformowa zabarwi się na czerwono lub różowo,
- roztwór substancji (0,02 g/mL) w HCl (0,1 mol/L) wykazuje skręcalność optyczną właściwą $[\alpha]^{20}_D$ + 275° do + 290° (chinidyny siarczan) oraz $[\alpha]^{20}_D$ – 245° do – 258° (chininy chlorowodorek).

Reakcje różnicujące

- **chinidyna** (wolna zasada, siarczan)

- 0,01 g substancji rozpuścić w 2 mL CH_3COOH (101 g/L), ogrzać do 60°C, dodać 1 kroplę roztworu CH_3COONa (50 g/L) (bez mieszania), 2 krople wody bromowej i po upływie 1 minuty zmieszać; powstaje czerwone lub fioletowe zabarwienie. Po 2–3 minutach dodać 3 mL roztworu NaOH (2 mol/L), po 2 minutach

  wytrząsnąć z 2 mL $CHCl_3$. Chinidyna daje czerwonofioletowe zabarwienie warstwy chloroformowej (w przypadku chininy – brak barwy),
- siarczan chinidyny – substancja wykazuje reakcje na jony siarczanowe (opis na str. 19).

- **chinina** (wolna zasada, chlorowodorek i siarczan)

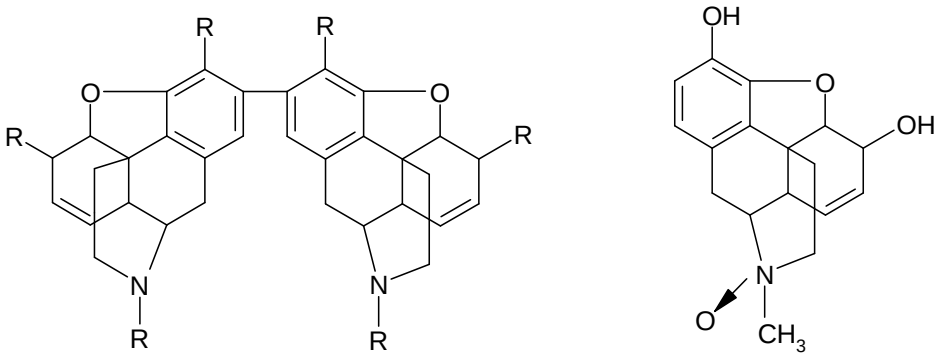
- 0,1 g substancji rozpuścić w 3 mL mieszaniny zawierającej 19 mL CH_3COOH (311 g/L), 5 mL etanolu i 1 mL H_2SO_4 (178 g/L), dodać 2–3 krople etanolowego roztworu I_2 (100 g/L) i zmieszać; po kilku sekundach tworzy się krystaliczny osad soli jodochininy w postaci błyszczących płytek z zieloną lub czerwoną opalizacją,
- chininy chlorowodorek – substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- chininy siarczan – substancja wykazuje reakcje na jony siarczanowe (opis na str. 19).

5.3. Pochodne fenantrenu i izochinoliny

- 0,01 g substancji zwilżyć 0,05 mL HNO_3 (287 g/L); powstają charakterystyczne zabarwienia produktów reakcji:
  - apomorfina – krwistoczerwone,
  - etylomorfina, kodeina – pomarańczowe,

- morfina - czerwone → pomarańczowe → żółte,

- 0,15 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać kroplę roztworu $FeCl_3$ (25 g/L); powstaje niebieskie zabarwienie w przypadku morfiny , zielone dla apomorfiny,
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,25 mL roztworu $K_3[Fe(CN)_6]$ (50 g/L) oraz 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje zielononiebieskie zabarwienie dla morfiny.



W reakcji następuje utlenienie morfiny roztworem $K_3[Fe(CN)_6]$ do 2-dehydromorfiny oraz N-tlenku morfiny. Powstały $K_4[Fe(CN)_6]$ reaguje z $FeCl_3$ dając $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (błękit pruski).

Pochodne z zablokowaną grupą fenolową wymagają wcześniejszego odblokowania tej grupy w pozycji 3 stężonym H_2SO_4:

- 0,01 g substancji rozpuścić w 5 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L), dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (100 g/L) i ogrzewać w łaźni wodnej około 2–3 minut; powstaje odpowiednio – niebieskofioletowe zabarwienie dla pochodnych fenantrenu (wyjątek dihydrokodeina – żółte) lub zielone (przechodzące po ogrzaniu w fioletowe) dla pochodnych izochinoliny; po dodaniu 0,05 mL HNO_3 (287 g/L) zabarwienie przechodzi w czerwone – dla etylomorfiny, kodeiny oraz papaweryny, pozostaje żółte dla dihydrokodeiny,
- rozpuścić 0,15 g substancji w 5 mL wody, dodać 2 mL roztworu NaOH (1 mol/L), wytrącony osad odsączyć, przemyć wodą i wysuszyć. Temperatura topnienia wytrąconych zasad wynosi:
  - etylomorfina - 85–91°C,
  - dihydrokodeina - 209–211°C,
  - kodeina - 153–158°C,

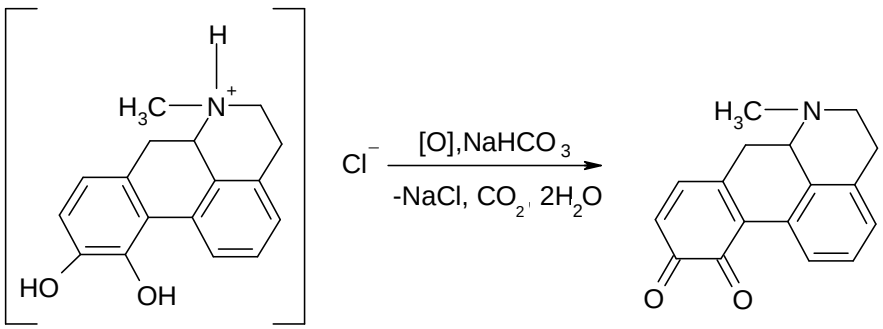
- 0,15 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, kroplami dodawać NH_4OH (96 g/L) i odstawić na kilka minut. Przesączyć, osad przemyć wodą i wysuszyć. Temperatura topnienia wytrąconych zasad wynosi:

  - apomorfina - ok. 195°C,
  - morfina - ok. 230°C,
  - papaweryna - 146–149°C.

Reakcje różnicujące

- **apomorfiny chlorowodorek**

- 0,2 g substancji rozpuścić w 20 mL wody, dodać roztworu $NaHCO_3$ (50 g/L), aż powstanie biały lub jasnozielony osad, następnie dodać 0,25 mL roztworu I_2 (10 g/L) (lub ewentualnie roztworu $K_3[Fe(CN)_6]$ (50 g/L) i wytrząsnąć; zabarwienie osadu zmienia się na szarozielone. Ciecz z osadem podzielić na 3 części – wytrząsnąć z 5 mL etanolu, 5 mL $CHCl_3$ (lub chlorkiem metylenu) i 5 mL eteru etylowego. Roztwór etanolowy zabarwia się na niebiesko, chloroformowy na niebieskofioletowo, a eterowy na czerwonofioletowo,



Produktem reakcji jest o-chinowa pochodna apomorfiny.

- substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia apomorfiny chlorowodorku: ok. 170°C.

- **dihydrokodeiny wodorowinian**

- substancja wykazuje reakcje na jony winianowe: do 0,1 mL roztworu substancji o stężeniu 0,05 g/mL dodać 0,1 mL roztworu KBr (100 g/L) oraz 0,1 mL roztworu rezorcynolu (20 g/L) i 3 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L), ogrzewać 10 minut w łaźni wodnej; powstaje ciemnoniebieskie zabarwienie, przechodzące w czerwone po ochłodzeniu i ostrożnym dodaniu 5 mL wody,
- do nasyconego wodnego roztworu substancji dodać 2 mL roztworu kwasu pikrynowego; temperatura topnienia wytrąconego pikrynianu wynosi 220–223°C,

- temperatura topnienia dihydrokodeiny wodorowinianu: 190–194°C.

- **etylomorfiny chlorowodorek**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 3 krople roztworu NaOH (174,6 g/L), ogrzać do wrzenia, dodać kroplami roztworu I_2 w KI; powstaje żółty osad oraz ostry zapach jodoformu (opis na str. 24),
- substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia etylomorfiny chlorowodorku: 121–123°C.

- **kodeina** (wolna zasada, fosforan)

- kodeiny fosforanu – substancja wykazuje reakcje na jony fosforanowe (opis na str. 19),
- temperatura topnienia: kodeina (zasada) 153–158°C, kodeiny fosforanu 225–240°C.

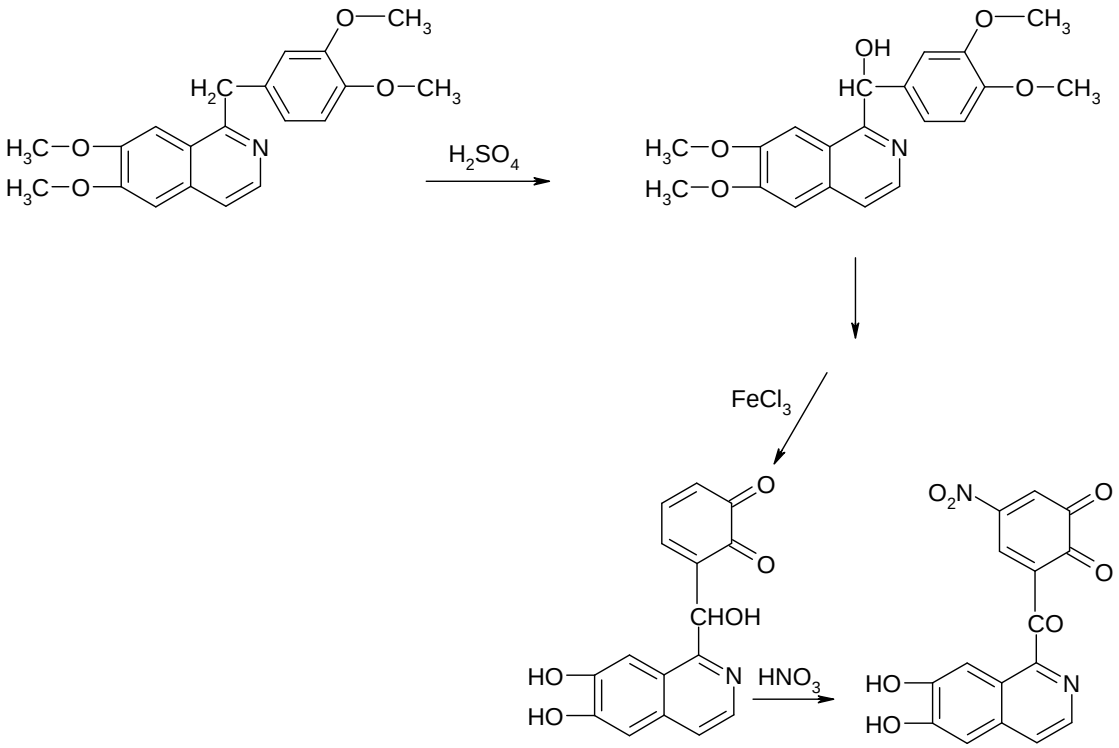
- **morfina** (wolna zasada, chlorowodorek, siarczan)

- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 1 mL H_2O_2 (30 g/L) oraz 1 mL NH_4OH (96 g/L) i 0,05 mL roztworu $CuSO_4$ (40 g/L); powstaje czerwone zabarwienie,
- morfiny chlorowodorku – substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- morfiny siarczanu – substancja wykazuje reakcje na jony siarczanowe (opis na str. 19),
- temperatura topnienia: morfiny chlorowodorku 285–310°C, morfiny siarczanu ok. 254°C.

- **papaweryny chlorowodorek**

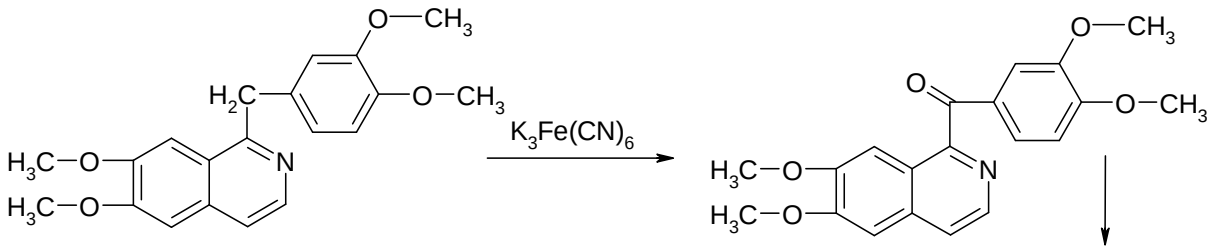
Papaweryna jest wrażliwa na działanie czynników utleniających. W stężonym H_2SO_4 mostek metylenowy ulega powolnemu utlenieniu do papawerynolu.

- 0,01 g substancji rozpuścić w 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L), następnie dodać kroplę $FeCl_3$ (100 g/L); powstaje zielone zabarwienie, a po ogrzaniu w płomieniu palnika (ostrożnie !) – zmienia się na fioletowe. Roztwór ochłodzić i dodać 2 krople HNO_3 (287g/L); powstaje ciemnoczerwone zabarwienie. Ogrzewanie ze stężonym kwasem siarkowym powoduje odblokowanie grup fenolowych, które w reakcji z $FeCl_3$ dają zielone zabarwienie (reakcja charakterystyczna dla difenoli). Produkt utlenienia w reakcji z różnymi utleniaczami (tu 25% HNO_3), po zmianie pH, daje różne zabarwienia.

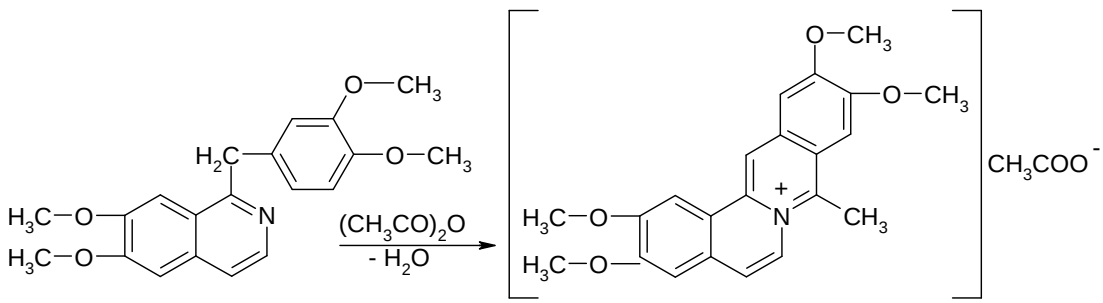


Silniejsze utleniacze prowadzą do powstania żółtej papaweraldyny.

- do 0,01 g substancji dodać 5 mL wody, następnie kroplę roztworu $K_3[Fe(CN)_6]$ (50 g/L); powstaje jasnożółty osad (papaweraldyna),



- 0,01 g substancji rozpuścić w 2 mL bezwodnika kwasu octowego (**w suchej probówce)** i ostrożnie dodać 5 kropli H_2SO_4 (1,762 kg/L). Ogrzewać w łaźni wodnej przez kilka minut; powstaje zielonożółta fluorescencja



Produktem reakcji jest wykazująca jasnozieloną fluorescencję koralina.

- substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia papaweryny chlorowodorku: 218–223°C.

5.4. Pochodne tropanu

- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 2 mL roztworu $NaHCO_3$ (50 g/L); powstaje biały osad zasady o charakterystycznej temperaturze topnienia:
  - atropina - 115–119°C,
  - hioscyjamina - 107°C,
  - homatropina - ok. 96°C,
  - kokaina - 95–99°C.

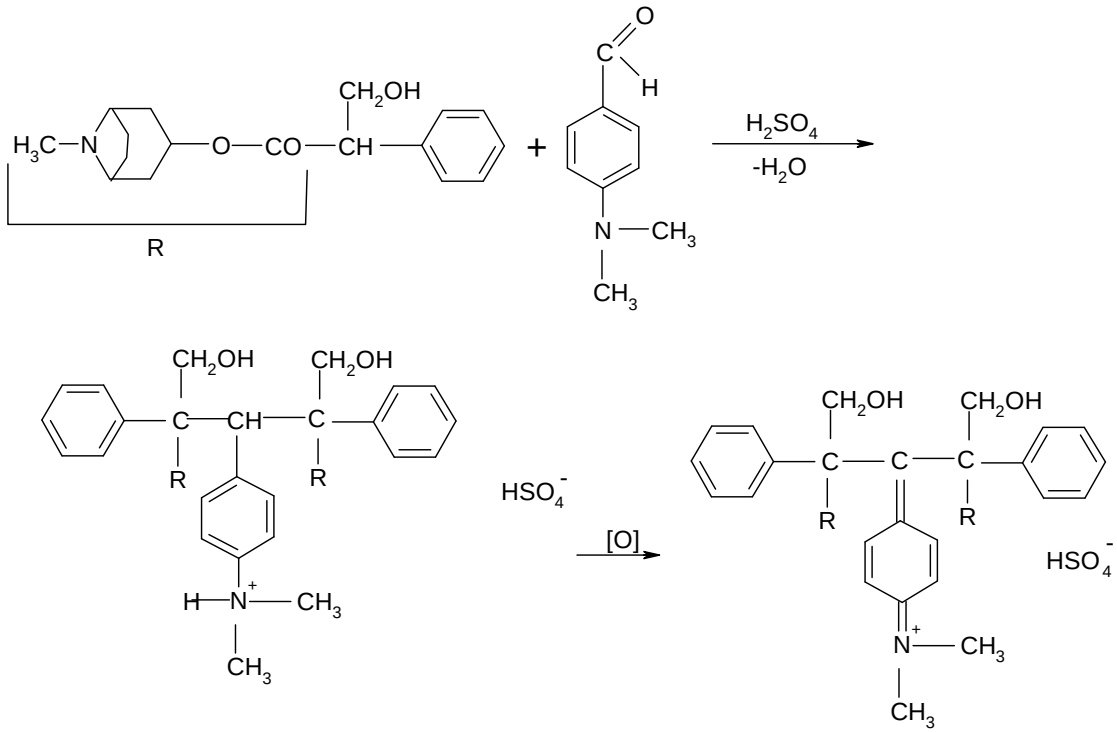
W przypadku hioscyny bromowodorku osad nie wytrąca się.

- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody (ewentualnie dodać 2 mL CH_3COOH (1,05 kg/L) do rozpuszczenia), następnie dodać 5 mL roztworu kwasu pikrynowego; wytrąca się osad, który należy wysuszyć w temperaturze 100–105°C. Temperatury topnienia pikrynianów wynoszą:
  - atropiny - 174–179°C,
  - hioscyjaminy - 164–168°C,
  - hioscyny - 188–193°C,
  - homatropiny - 182–186°C.

Reakcje różnicujące

- **atropina (wolna zasada, siarczan)**

- do 0,01 g substancji dodać ostrożnie 5 kropli świeżo sporządzonego odczynnika Wasicky'ego; powstaje czerwonofioletowe zabarwienie, wyraźniejsze po ostrożnym dodaniu 2–3 kropli wody,



Reakcja polega na kondensacji alkaloidu z 4-dimetyloaminobenzaldehydem w środowisku stężonego H_2SO_4,

- 0,01 g substancji ogrzać z 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) do brunatnego zabarwienia, ostrożnie dodać 1 mL wody i kilka kropli roztworu $K_2Cr_2O_7$ (100 g/L); wydziela się zapach gorzkich migdałów (aldehyd benzoesowy),

W pochodnych kwasu tropowego wiązanie estrowe ulega hydrolizie, a powstały kwas tropowy ulega utlenieniu do aldehydu benzoesowego (charakterystyczny zapach gorzkich migdałów) (schemat str. 107).

- atropiny siarczan – substancja wykazuje reakcje na jony siarczanowe (opis na str. 19),
- temperatura topnienia atropiny siarczanu: ok. 190°C.

- **hioscyjamina** (wolna zasada, siarczan)

- hioscyjaminy siarczan – substancja wykazuje reakcje na jony siarczanowe (opis na str. 19),
- temperatura topnienia hioscyjaminy siarczanu: ok. 204°C.

- **hioscyna** (wolna zasada, butylobromek, bromowodorek)

- hioscyny bromowodorek – substancja wykazuje reakcje na jony bromkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia: hioscyny butylobromku 139–141°C, hioscyny bromowodorku 195–202°C.

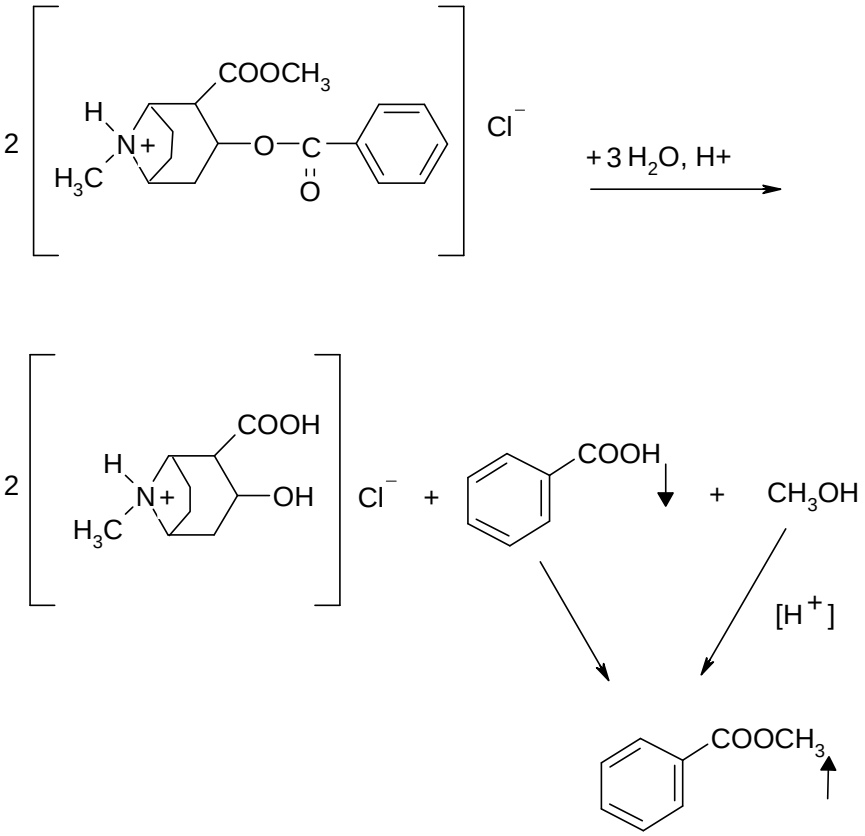
- **homatropina (wolna zasada, bromowodorek, metylobromek)**

- 0,01 g substancji ogrzać ostrożnie w suchej probówce z 3 kroplami H_2SO_4 (1,762 kg/L) aż do brunatnego zabarwienia. Ochłodzić, dodać 5 mL wody i ogrzać do wrzenia; wyczuwa się zapach gorzkich migdałów (aldehyd benzoesowy),
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, pobrać 0,15 mL roztworu, dodać 0,25 mL roztworu NaOH (110 g/L) oraz 0,15 mL wody i ogrzać do wrzenia, po ochłodzeniu dodać 2 mL H_2SO_4 (178 g/L) i 0,25 mL roztworu $K_2Cr_2O_7$ (50 g/L), ponownie ogrzać; wydziela się zapach aldehydu benzoesowego (opis na str. 108),
- homatropiny bromowodorek – substancja wykazuje reakcje na jony bromkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia: homatropiny bromowodorku ok. 212–217°C, homatropiny metylobromku 190°C.

- **kokainy chlorowodorek**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,25 mL roztworu $K_2Cr_2O_7$ (50 g/L); powstaje żółty osad, szybko znikający po wstrząśnięciu. Dodać 1 mL HCl (3,6 g/L); powstaje krystaliczny, pomarańczowy osad,
- 0,02 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,25 mL roztworu $KMnO_4$ (10 g/L); powstaje różowofioletowy, krystaliczny osad,
- 0,1 g substancji ogrzewać z 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) w łaźni wodnej przez 5 minut, ochłodzić i ostrożnie dodać 2 mL wody: powstaje osad kwasu benzoesowego, który z metanolem powstałym w procesie hydrolizy tworzy ester – benzoesan metylu – o charakterystycznym zapachu.

Inne reakcje charakterystyczne dla kwasu benzoesowego opisano na str. 35, 36.



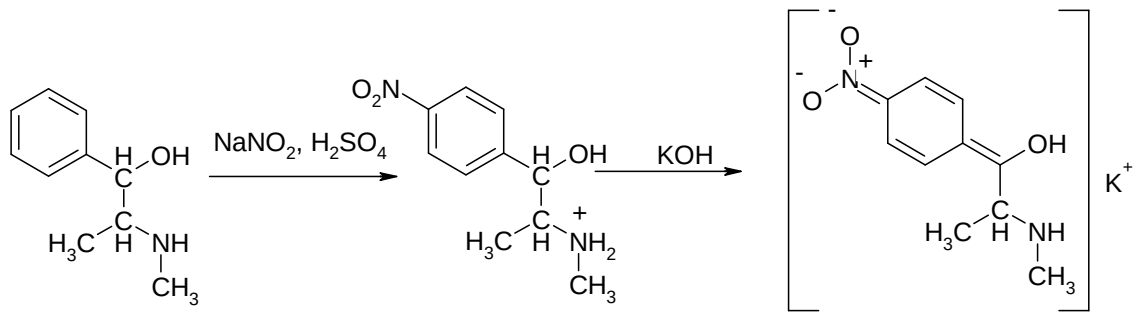
- substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia kokainy chlorowodorku: ok. 197°C.

5.5. Alkaloidy nie dające reakcji grupowych

- **efedryna (wolna zasada, chlorowodorek, siarczan)**

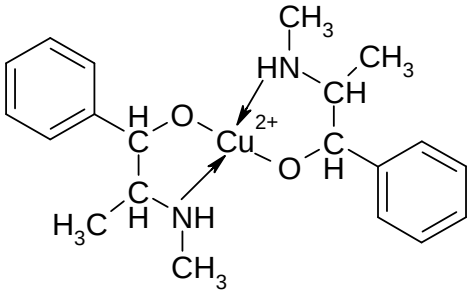
- 0,01 g substancji rozpuścić na szkiełku zegarkowym w 0,4 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i dodać kilka kryształów $NaNO_2$;

Powstaje żółte zabarwienie roztworu, które po dodaniu 0,2 mL roztworu KOH (30 g/L) w etanolu (760 g/L) zmienia się na fioletowe (reakcja Vitaliego str. 97).



W reakcji z jonami miedzi(II) w środowisku NaOH – powstaje związek kompleksowy, który po przejściu do warstwy eterowej barwi ją na różowo lub czerwono.

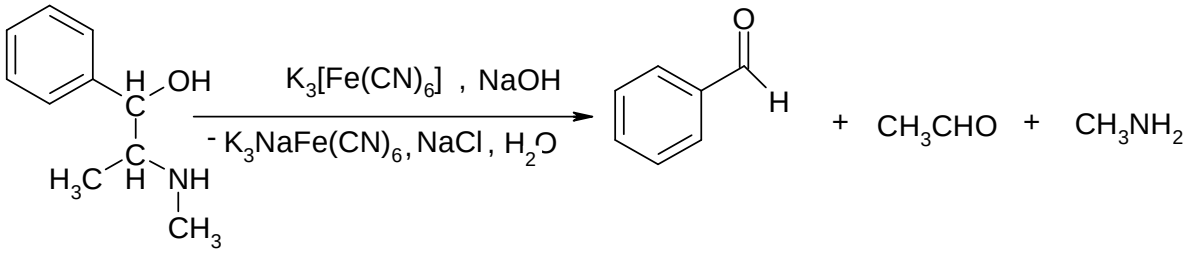
- 0,05 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,1 mL roztworu $CuSO_4$ (100 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie. Do barwnego roztworu dodać 1 mL eteru etylowego (lub 1 mL chlorku metylenu), wytrząsnąć. Warstwa eterowa zabarwia się na czerwono lub różowo (chlorku metylenu – ciemnozielono), a wodna na niebiesko (alkoholoamina).



Pochodne fenyloetyloaminy ulegają reakcji utlenienia, w zależności od zastosowanego utleniacza, dają różne produkty reakcji.

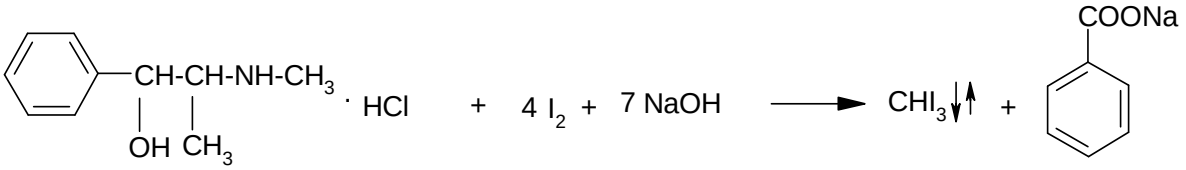
Pochodne fenyloetyloaminy z II-rzędową grupą alkoholową w sąsiedztwie pierścienia aromatycznego utleniają się w środowisku alkalicznym do aldehydów z rozerwaniem łańcucha alifatycznego.

- 0,02 g substancji rozpuścić w 4 mL wody, dodać 0,5 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) oraz 0,5 mL roztworu $K_3[Fe(CN)_6]$ (50 g/L) i ogrzać – wydziela się zapach gorzkich migdałów (aldehyd benzoesowy); zwilżony papierek uniwersalny umieszczony u wylotu probówki zabarwia się na zielono (metyloamina).



Jod w środowisku alkalicznym utlenia chlorowodorek efedryny z rozerwaniem łańcucha alifatycznego i wytrąca się osad jodoformu.

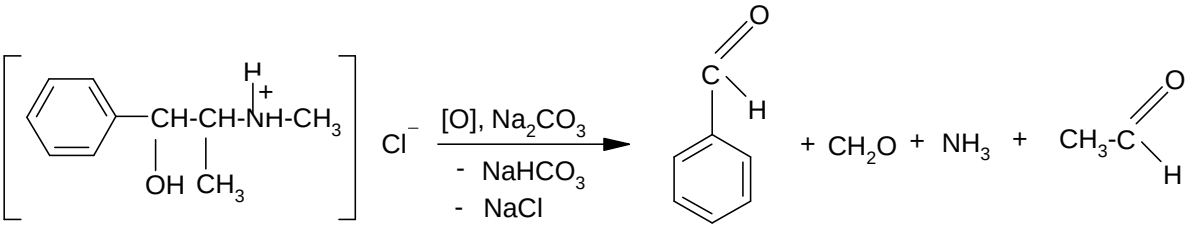
- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 2 mL roztworu NaOH (110 g/L), a następnie kroplami dodać roztwór I_2 w KI aż do uzyskania lekko żółtego zabarwienia, wytrząsać około 1 minuty i ogrzać do temperatury ok. 60°C. Wydziela się charakterystyczny zapach, a po ochłodzeniu powstaje osad jodoformu (str. 24).



$CH_3NHCH_2OH + NaI + NaCl + H_2O$

Chlorowodorek efedryny w środowisku alkalicznym pod wpływem ninhydryny ulega oksydacyjnej dezaminacji z rozerwaniem łańcucha alifatycznego i uwolnieniem amoniaku, który daje reakcję ninhydrynową (opis na str. 22).

- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,5 mL roztworu ninhydryny (10 g/L) w etanolu, 0,05 g Na_2CO_3 i ogrzewać; powstaje fioletowe zabarwienie,

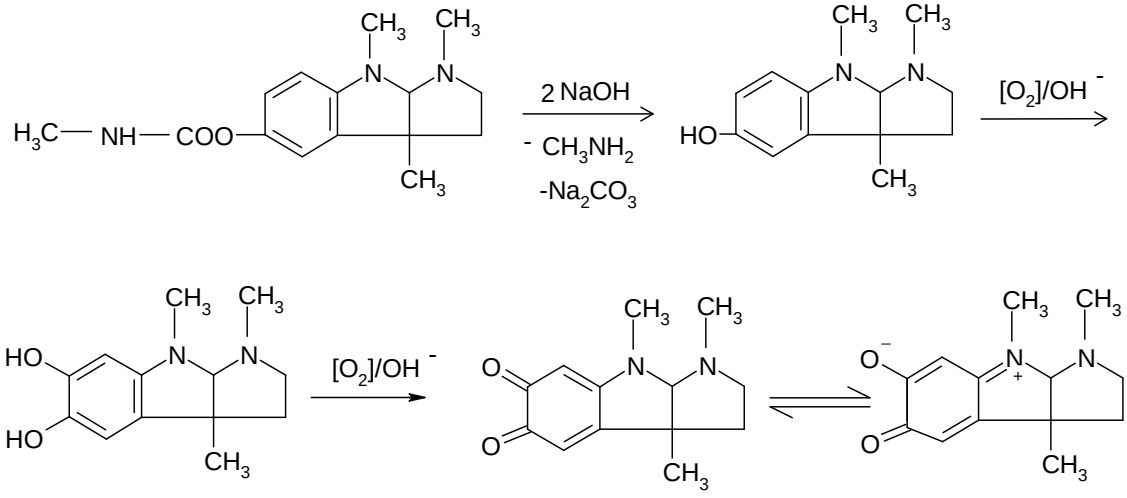


- 0,2 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 2 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i ekstrahować eterem etylowym; temperatura topnienia wolnej zasady 35–38°C.

Reakcje odróżniające lewoskrętny izomer (*1R, 2S*) chlorowodorku efedryny od formy racemicznej zwanej efetoniną:

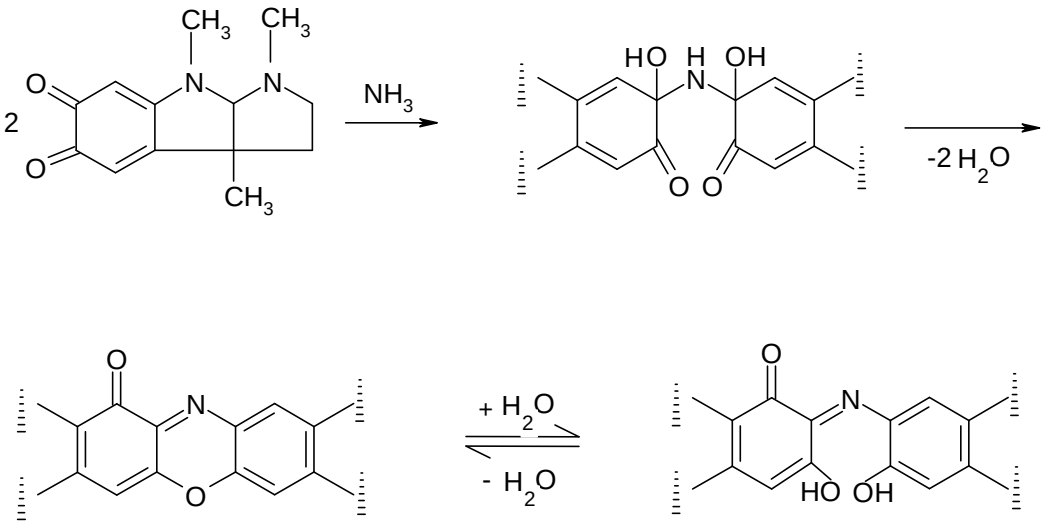
- roztwór wodny lewoskrętnego izomeru chlorowodorku efedryny (0,1 g/L) tworzy z kwasem pikrynowym oleisty produkt, natomiast efetonina – krystaliczny osad w postaci żółtawych tabliczek,
- skręcalność optyczna właściwa efedryny chlorowodorku: $[\alpha]^{20}_D$ od – 33,0° do – 35,5° (roztwór wodny 50 mg/mL),
- efedryny chlorowodorek – substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- efedryny siarczan – substancja wykazuje reakcje na jony siarczanowe (opis na str. 19),

- temperatura topnienia lewoskrętnego izomeru (*1R,2S)* efedryny chlorowodorku 216–220°C, racematu 187–188°C.
    - **fizostygmina** (salicylan, siarczan)
- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 5 kropli roztworu NaOH (2 mol/L) (zapach aminy); powstaje biały osad, który stopniowo różowieje. Osad rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika i powstaje czerwone zabarwienie roztworu,



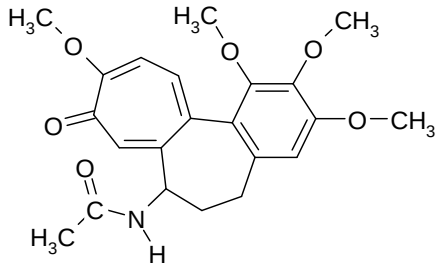
W roztworach zasadowych fizostygmina ulega rozkładowi do metyloaminy oraz eserolu, który łatwo utlenia się do czerwono zabarwionej rubreseryny.

Po dodaniu 1 mL NH_4OH (96 g/L) i ogrzaniu w łaźni wodnej powstaje zabarwienie niebieskie lub granatowe (błękit eseryny).



- do 0,01 g substancji dodać 1 mL NH_4OH (96 g/L) i odparować w łaźni wodnej do sucha: pozostałość rozpuścić w 1 mL etanolu; powstaje niebieskie zabarwienie. Po dodaniu 0,2 mL CH_3COOH (311 g/L) powstaje fioletowe zabarwienie, a po rozcieńczeniu wodą obserwuje się czerwoną fluorescencję,
- do 0,01 g substancji dodać 1 mL NH_4OH (96 g/L) i odparować w łaźni wodnej do sucha. Do suchej pozostałości dodać kroplę H_2SO_4 (1,762 kg/L); powstaje zielone zabarwienie, które po dodaniu etanolu zmienia się na niebieskofioletowe, widoczna jest czerwona fluorescencja. Po odparowaniu etanolu powraca zabarwienie zielone,
- fizostygminy salicylan – substancja wykazuje reakcje na jony salicylanowe (opisy na str. 35, 36),
- fizostygminy siarczan – substancja wykazuje reakcje na jony siarczanowe (opis na str. 19),
- temperatura topnienia: fizostygminy salicylanu 180–185°C, fizostygminy siarczanu ok. 145°C.

- **kolchicyna**



- 0,05 g substancji rozpuścić w 2 mL wody; powstaje zabarwienie żółte, dodać kilka kropli HCl (105 g/L), zabarwienie staje się bardziej intensywne,
- 0,01 g substancji zmieszać z 0,2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powstaje cytrynowożółte zabarwienie. Dodać kroplę HNO_3 (105 g/L), zabarwienie zmienia się na zielonawoniebieskie, następnie szybko przechodzi w czerwonawe, ostatecznie zmienia na żółte lub prawie bezbarwne. Mieszaninę ochłodzić, rozcieńczyć 2 mL wody i dodać 0,5 mL roztworu NaOH (2 mol/L); powstaje czerwone zabarwienie,
- 0,03 g substancji rozpuścić w 1 mL etanolu, dodać 0,15 mL roztworu $FeCl_3$ (25 g/L); powstaje brunatnoczerwone zabarwienie,
- 0,05 g substancji rozpuścić w 10 mL wody, pobrać 0,5 mL roztworu, następnie dodać 0,5 mL HCl (425 g/L) oraz 0,15 mL roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); podczas

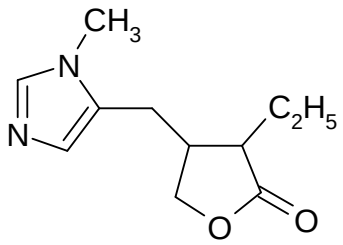
ogrzewania we wrzeniu (1 minuta) żółty roztwór zmienia zabarwienie na ciemnozielone. Po ochłodzeniu dodać 2 mL chlorku metylenu i wytrząsnąć; warstwa organiczna zabarwia się na zielonawożółty kolor,

- temperatura topnienia kolchicyny: ok.155°C.

  - **pilokarpina** (azotan, chlorowodorek)

- 0,01 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,1 mL H_2SO_4 (178 g/L), następnie 1 mL H_2O_2 (60 g/L) oraz 0,1 mL roztworu $K_2Cr_2O_7$ (50 g/L) i 2 mL toluenu (lub benzenu), następnie wytrząsnąć; powstaje niebieskofioletowe zabarwienie warstwy organicznej, warstwa wodna pozostaje żółta (nadmiar $K_2Cr_2O_7$) .

$$K_2Cr_2O_7 + 4\ H_2C_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\ CrO_5 + K_2SO_4 + 5\ H_2O$$



x CrO_5

Pilokarpina (podobnie jak wiele zasad heterocyklicznych np. propyfenazon) tworzy w tej reakcji z pięciotlenkiem chromu związek kompleksowy, który po ekstrakcji benzenem barwi warstwę organiczną na kolor fioletowy,

- 0,015 g substancji utrzeć na szkiełku zegarkowym z 0,01 g $HgCl_2$ i 0,3 mL wody; mieszanina szybko czernieje,
- substancja rozpuszczona w roztworze NaOH (110 g/L) tworzy oleiste krople,
- pilokarpiny azotan – substancja wykazuje reakcje na jony azotanowe (opis na str. 17),
- pilokarpiny chlorowodorek – substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17).

6. Syntetyczne zasady wielkocząsteczkowe

W rozdziale zamieszczono zasady heterocykliczne, aminy oraz sole zasad heterocyklicznych i amin, w tym czwartorzędowe sole amoniowe.

Do grupy syntetycznych związków wielkocząsteczkowych zakwalifikowano substancje wytrącające osady w reakcji z co najmniej dwoma odczynnikami osadowymi między innymi roztworem kwasu pikrynowego, roztworem taniny, odczynnikiem Wagnera, odczynnikiem Dragendorffa (str. 94).

Osady z tymi odczynnikami mogą również dawać niektóre substancje opisane w poprzednich rozdziałach, np. lidokainy chlorowodorek (opis na str. 72) i alkaloidy (rozdział 5).

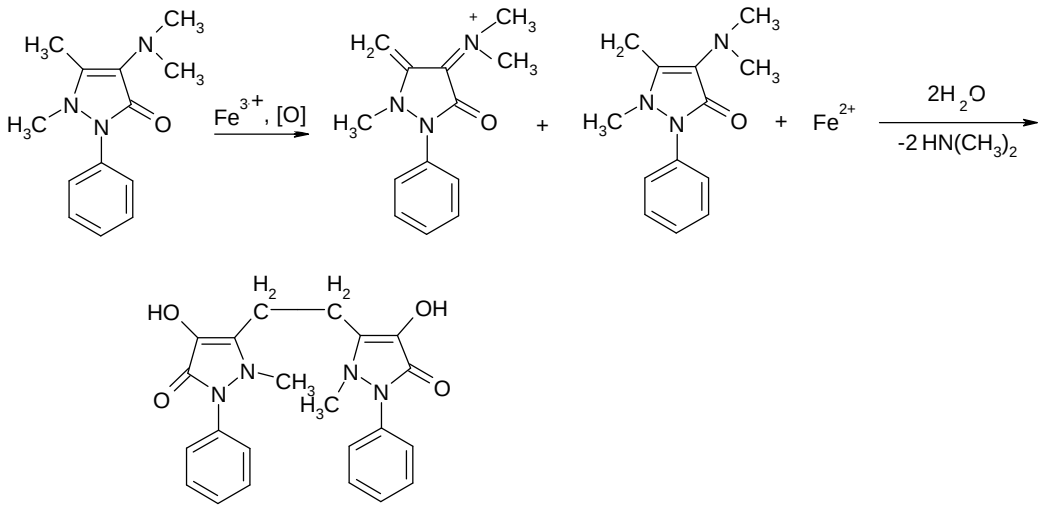
Wykonanie próby wytrącania osadów w reakcji z odczynnikami osadowymi: 0,02 g substancji rozpuścić lub zawiesić w 2 mL wody (zawiesinę wstrząsnąć), następnie dodawać kroplami około 1–2 mL odczynnika osadowego. W przypadku substancji trudno rozpuszczalnej można przygotować roztwór nasycony, wstrząsnąć i przesączyć, do reakcji użyć przesącz.

Związki dające dodatnie reakcje z odczynnikami osadowymi wymienione w tym rozdziale podzielono na pięć grup.

6.1. Związki dające reakcje barwne z chlorkiem żelaza(III)

Do grupy należą aminy i zasady heterocykliczne w postaci wolnej lub w postaci soli z kwasami mineralnymi lub organicznymi, dające barwne związki z $FeCl_3$ (redukujące Fe^{3+} i/lub tworzące kompleksy z jonami żelaza).

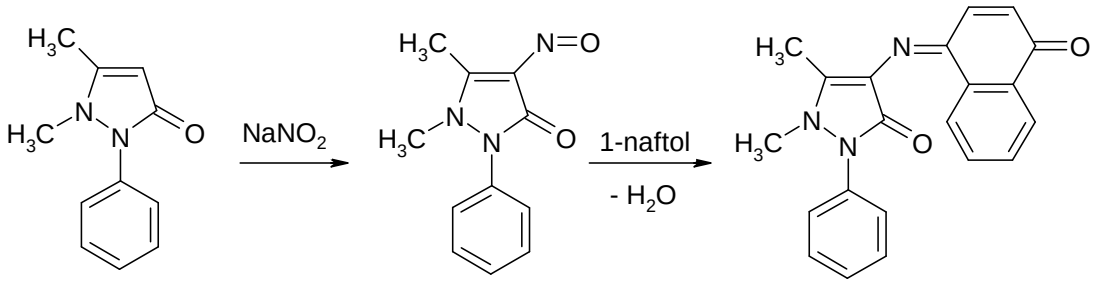
- 0,02 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,1 mL roztworu $FeCl_3$ (50 g/L), roztwór zabarwia się:
  - fenazon – czerwone zabarwienie, znika po dodaniu 0,5 mL H_2SO_4 (178 g/L),
  - aminofenazon – niebieskofioletowe zabarwienie, przechodzi w fioletowo-czerwone po dodaniu 0,25 mL H_2SO_4 (178 g/L),



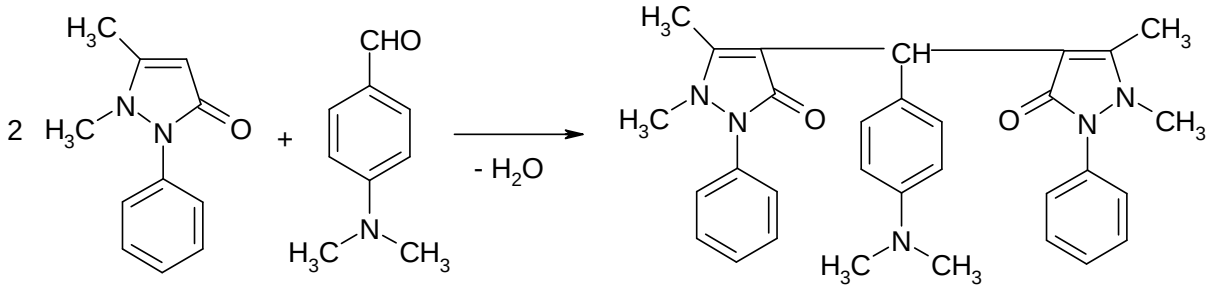
- propyfenazon – brunatnoczerwone zabarwienie, przechodzące w żółte po dodaniu 1 mL HCl (105 g/L); (reakcję wykonać po rozpuszczeniu substancji w mieszaninie etanol – woda 1:1),
- dihydralazyny siarczan – niebieskie zabarwienie, przechodzące po 5 minutach w czerwonofioletowe,
- mepiraminy maleinian – pomarańczowe zabarwienie, znika po dodaniu 1 mL HCl (105 g/L),
- chlorfeniraminy maleinian – pomarańczowe zabarwienie, znika po dodaniu 1 mL HCl (105 g/L),
- tetracykliny chlorowodorek – czerwonobrunatne zabarwienie,
- chlorheksydyny glukonian – żółtobeżowy osad (reakcję wykonać po rozcieńczeniu 2 mL substancji 4 mL wody).

- **fenazon**

- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,25 mL H_2SO_4 (178 g/L) i 1 mL roztworu $NaNO_2$ (100 g/L), powstaje zielono zabarwiona nitrozopochodna fenazonu, po dodaniu 0,25 mL roztworu alkalicznego 1-naftolu zmienia zabarwienie na pomarańczowe (produkt kondensacji-reaktywne położenie C_4),



- 0,02 g substancji rozpuścić w 2 mL wody i dodać 0,2 mL odczynnika Ehrlicha, powstaje produkt kondensacji o różowym zabarwieniu,



- temperatura topnienia fenazonu: 109 – 113°C.

- **aminofenazon**

Utlenienie aminofenazonu różnymi utleniaczami (schemat na str. 117):

- 0,1 g substancji rozpuścić w 3 mL wody, dodać 0,25 mL roztworu $AgNO_3$ (20 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie, przechodzące po pewnym czasie w czarny osad metalicznego srebra,
- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 1 mL H_2SO_4 (178 g/L), następnie dodać 0,25 mL roztworu $NaNO_2$ (100 g/L); powstaje niebieskofioletowe zabarwienie, które szybko znika,
- 0,05 g substancji rozpuścić w 0,5 mL roztworu $K_3[Fe(CN)_6]$ (50 g/L), następnie dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (10 g/L); powstaje ciemnoniebieskie zabarwienie (błękit pruski) (str. 103),
- temperatura topnienia aminofenazonu: 107–109°C.

- **propyfenazon**

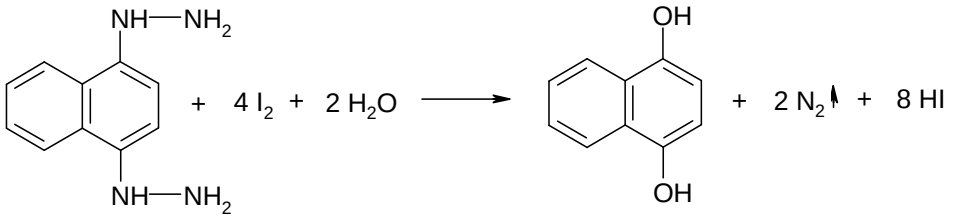
- propyfenazon nie daje reakcji z niektórymi utleniaczami (roztwory $AgNO_3$, $NaNO_2$ w środowisku kwasowymi H_2O_2 w środowisku kwasowym) w odróżnieniu od aminofenazonu,
- 0,01 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,1 mL H_2SO_4 (178 g/L), następnie 1 mL H_2O_2 (60 g/L) oraz 0,1 mL roztworu $K_2Cr_2O_7$ (50 g/L) i 2 mL toluenu (lub benzenu), następnie wytrząsnąć; powstaje niebieskofioletowe zabarwienie

warstwy organicznej, warstwa wodna pozostaje żółta (nadmiar $K_2Cr_2O_7$)) propyfenazon tworzy w tej reakcji z pięciotlenkiem chromu związek kompleksowy, który po ekstrakcji benzenem barwi warstwę organiczną na kolor fioletowy (str. 114),

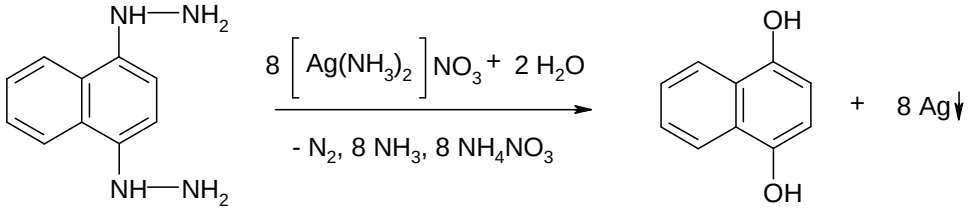
- temperatura topnienia propyfenazonu: 102–106°C.

- **dihydralazyny siarczan**

- 0,02 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,1 mL roztworu I_2 (10 g/L); roztwór jodu odbarwia się (właściwości redukujące dihydralazyny uwarunkowane obecnością podstawnika hydrazynowego),



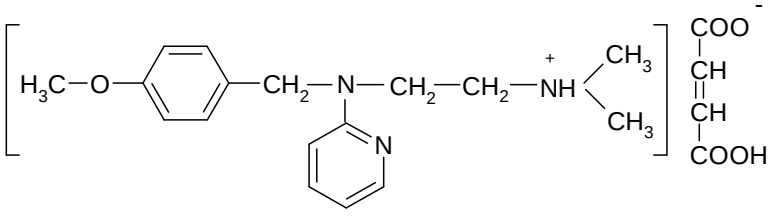
- 0,02 g substancji rozpuścić w 3 mL wody, dodać 0,5 mL amoniakalnego roztworu $AgNO_3$ (20 g/L); powstaje szary osad zredukowanego srebra,



- 0,03 g substancji rozpuścić w 4 mL wody, dodać 2 mL HCl (280 g/L) i ogrzewać w łaźni wodnej przez 30 minut. Podczas oziębiania gorącego roztworu wytrąca się osad chlorowodorku dihydralazyny. Osad odsączyć, przemyć, wysuszyć. Dihydralazyny chlorowodorek z H_2SO_4 (1,762 kg/L) daje jasnoniebieskie zabarwienie.

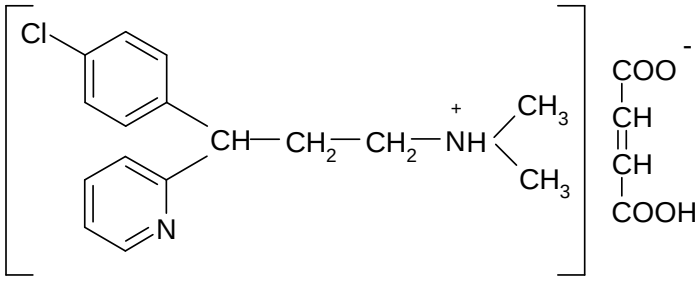
- temperatura topnienia dihydralazyny chlorowodorku: 251°C.

- **mepiraminy maleinian**



- rozetrzeć 0,1 g substancji z 3 mL wody i 1 mL roztworu NaOH (415 g/L), wytrząsnąć 3 razy po 5 mL eteru etylowego. Do 0,1 mL warstwy wodnej (zawiera maleinian sodu) dodać roztwór 0,01 g rezorcynolu w 3 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L). Ogrzewać 15 minut w łaźni wodnej, nie powstaje zabarwienie. Do pozostałej warstwy wodnej dodać 1 mL wody bromowej. Ogrzewać 15 minut w łaźni wodnej, a następnie ogrzać do wrzenia i ochłodzić. Do 0,2 mL tego roztworu dodać roztwór 0,01 g rezorcynolu w 3 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L). Ogrzewać 15 minut w łaźni wodnej; pojawia się fioletoworóżowe zabarwienie. Powstaje kwas winowy (w wyniku utlenienia kwasu maleinowego), który tworzy barwny produkt kondensacji z rezorcynolem (opis na str. 32),
- temperatura topnienia mepiraminy maleinianu: 99–103°C.

- **chlorfeniraminy maleinian**



- do 0,1 g substancji dodać 20 mL wody, 1 mL HCl (424,4 g/L) i trzykrotnie ekstrahować eterem dietylowym porcjami po 30 mL. Połączone wyciągi eterowe wysuszyć bezwodnym Na_2SO_4, przesączyć, oddestylować rozpuszczalnik; pozostałość wysuszyć.

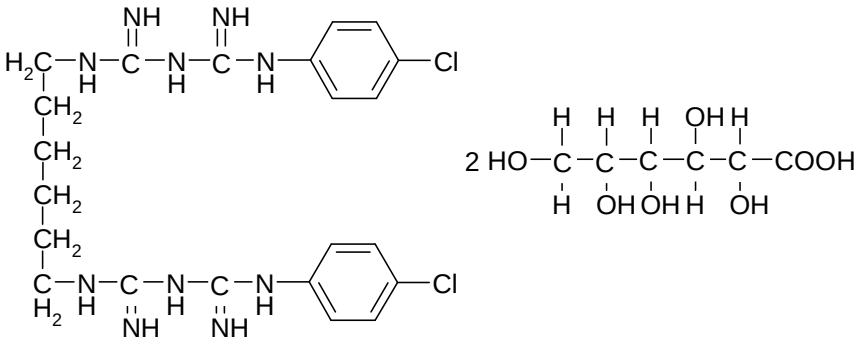
Temperatura topnienia kwasu maleinowego wynosi 132–139°C. Pozostałość w ilości 0,01 g rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,05 wody bromowej – następuje odbarwienie w wyniku reakcji przyłączenia bromu do wiązania nienasyconego,

- substancja wykazuje reakcje na chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem (opis na str. 14),
- temperatura topnienia chlorfeniraminy maleinianu: 130–135°C.

- **tetracykliny chlorowodorek**

- do 0,02 g substancji dodać 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powstaje czerwonofioletowe zabarwienie,
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17).

- **chlorheksydyny glukonian**



- zmieszać 0,5 mL cieczy z 10 mL wody i dodać 0,5 mL roztworu $CuSO_4$ (100 g/L); powstaje biały osad, który po ogrzaniu zabarwia się na fioletowoniebiesko,
- substancja wykazuje reakcję na chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem (opis na str. 14),
- substancja wykazuje reakcję na jony glukonianowe (opis na str. 20, 117).

6.2. Związki występujące w postaci soli, a dodanie roztworu NaOH (174,6 g/L) nie powoduje wyparcia wolnej zasady w postaci osadu

Do grupy należą nie wykazujące charakteru zasadowego IV-rzędowe sole amoniowe i sole łatwo rozpuszczalnych w wodzie zasad organicznych:

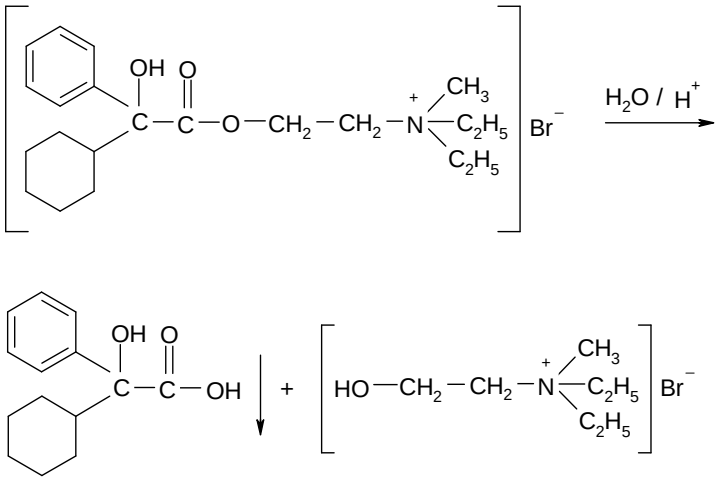
- oksyfenoniowy bromek,
- suksametoniowy chlorek lub bromek,
- benzalkoniowy bromek,
- neostygminy metylosiarczan,
- todralazyny chlorowodorek.

Próby charakterystyczne dla wszystkich ww. związków:

- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, następnie dodać 2 mL roztworu NaOH (174,6 g/L); nie wytrąca się osad,
- 0,025 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,1 mL roztworu $CoCl_2$ (20 g/L) i 0,05 mL roztworu $K_4Fe(CN)_6$ (45 g/L), powstaje zielone zabarwienie,
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 2 mL roztworu K_2HPO_4, 2 mL roztworu Na_2CO_3 (2 g/L) i 1 mL roztworu błękitu bromotymolowego; powstaje żółte zabarwienie dla: todralazyny chlorowodorku, dla pozostałych związków z tej grupy zabarwienie jest granatowe lub ciemnoniebieskie.

- **oksyfenoniowy bromek**

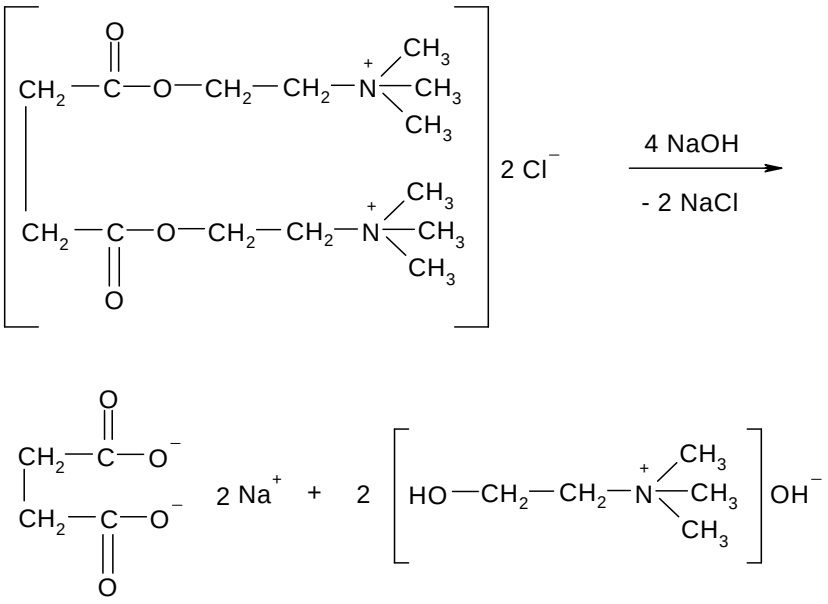
- 0,2 g substancji rozpuścić w 10 mL wody, dodać 10 mL HCl (280 g/L), roztwór ogrzewać w celu hydrolizy wiązania estrowego, utrzymując we wrzeniu do chwili zmętnienia, ochłodzić, wydzielony osad odsączyć, przekrystalizować z metanolu i wysuszyć. Zmierzyć temperaturę topnienia powstałego kwasu fenylocyklo-heksylohydroksyoctowego 167–169°C,



- substancja wykazuje reakcję na jony bromkowe (opis na str. 17).

- **suksametoniowy chlorek lub bromek**

- 0,025 g substancji zmieszać z 0,2 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i ostrożnie ogrzewać, wydziela się nieprzyjemny zapach trimetyloaminy w wyniku hydrolizy wiązań estrowych,



- substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe lub bromkowe (opis na str. 17).
    - **benzalkoniowy bromek**
- 2 mL substancji odparować w łaźni wodnej do objętości 0,5 mL, ochłodzić i ostrożnie dodać 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L), dodać 0,1 g $NaNO_2$ i ogrzewać 5 minut w łaźni wodnej. Roztwór ochłodzić, ostrożnie dodać 10 mL wody, 0,5 g sproszkowanego cynku, ponownie ogrzewać 5 minut w łaźni wodnej i przesączyć. Oziębić 2 mL przesączu, dodać 2 mL świeżo przygotowanego roztworu 2-naftolu (10 g/L) w roztworze wodorotlenku sodu; powstaje czerwonopomarańczowe zabarwienie,
- substancja wykazuje reakcję na jony bromkowe (opis na str. 17).
    - **neostygminy metylosiarczan**
- ostrożnie ogrzewać w suchej probówce 0,02 g substancji z 1 granulką wodorotlenku sodu, do chwili aż stop zaczyna brunatnieć; wyczuwa się nieprzyjemny rybi zapach,
- próba na wykrycie siarki kowalencyjnie związanej (opis na str. 15).
    - **todralazyny chlorowodorek**
- substancja odbarwia roztwór $KMnO_4$ (5 g/L) ze względu na właściwości redukujące (pochodna hydrazyny),
- na bibułę nasączoną odczynnikiem Millona nasypać kilka kryształków substancji, po 1 minucie powstaje pomarańczowożółta plama,
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17).

6.3. Związki występujące w postaci soli, a dodanie roztworu NaOH (174,6 g/L) powoduje wyparcie wolnej zasady w postaci osadu

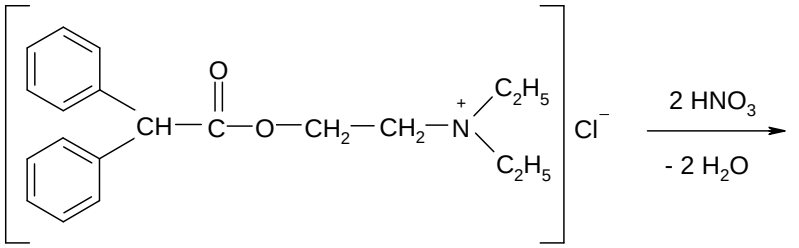
Do grupy należą sole trudno rozpuszczalnych w wodzie zasad heterocyklicznych i amin alifatycznych. Zostały podzielone na sześć podgrup. Aby zakwalifikować badany związek do tej grupy, należy wytrącić trudno rozpuszczalną zasadę z roztworu jej soli.

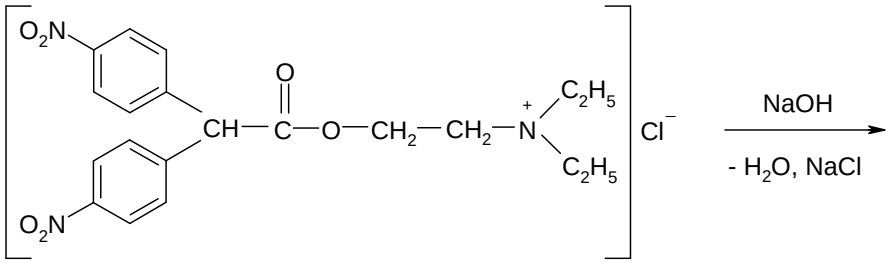
- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, następnie dodać 2 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), wytrąca się biały osad.

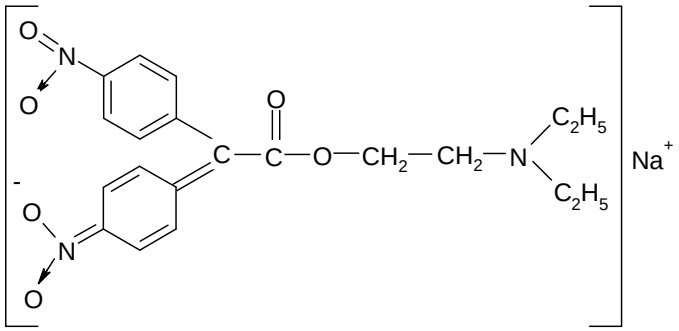
6.3.1. Związki dające reakcję tworzenia soli żelazowej kwasu hydroksamowego

- **adyfeniny chlorowodorek**

- do 0,1 g substancji dodać 5 mL HNO_3 (904 g/L) i utrzymywać 4-5 minut we wrzeniu (do zaniku żółtych dymów!) w płomieniu palnika (ostrożnie !). Ochłodzić i dodać 5 mL metanolu. Do 2 mL otrzymanego roztworu ostrożnie dodać kroplami (mieszając) ok. 4 mL roztworu NaOH (174,6 g/L); powstaje nitrozwiązek (forma -aci)o zabarwieniu fioletowym, (może przechodzić w fioletowo-czerwone) (mechanizm reakcji Vitaliego str. 97),







- reakcja z odczynnikiem Marquisa – pomarańczowobrunatne zabarwienie (opis na str. 97),
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17).

6.3.2. Związki dające reakcję ninhydrynową

Pochodne imidazoliny (antazoliny chlorowodorek, tolazoliny chlorowodorek, nafazoliny azotan) w środowisku alkalicznym łatwo przechodzą w pochodne etylenodiaminy poprzez rozerwanie pierścienia heterocyklicznego. Tłumaczy to dodatnią reakcję tych związków z ninhydryną.

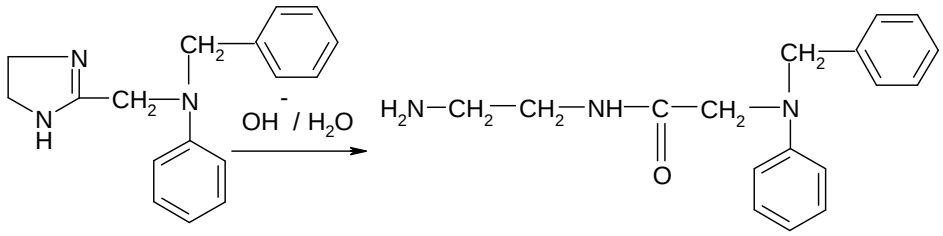
- 0,1 g substancji rozpuścić lub zawiesić w 1 mL wody, doprowadzić pH do 7,5 stałym $NaHCO_3$, dodać 0,005 g ninhydryny (lub 1 mL acetonowego roztworu ninhydryny (1 g/L), albo 1 mL wodnego roztworu ninhydryny (10 g/L)) i ogrzać w łaźni wodnej, powstaje fioletowe lub granatowe zabarwienie.

W przypadku braku wystąpienia zabarwienia należy powtórzyć próbę w zmodyfikowanej formie:

- 0,1 g substancji rozpuścić w 10 mL wody. Do 1 mL tego roztworu dodać 1 mL roztworu NaOH (110 g/L), następnie dodać 2 mL wody i ogrzać do wrzenia. Doprowadzić HCl (105 g/L) do pH 5, dodać 1 mL acetonowego roztworu ninhydryny i ogrzać.

  - **antazoliny chlorowodorek**

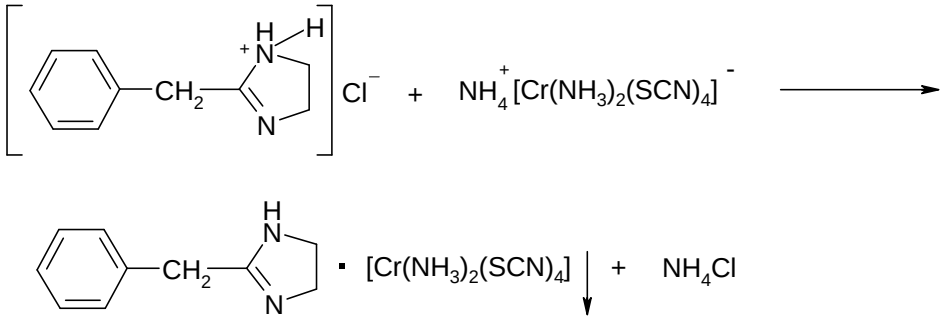
- reakcję ninhydrynową (opis na str. 22), przeprowadzić po hydrolizie zasadowej.



- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,5 mL HNO_3 (904 g/L), powstaje zabarwienie czerwone przechodzące w zielone,
- do 0,02 g substancji w 5 mL wody dodać 0,5 mL odczynnika Ehrlicha i ogrzać, roztwór zabarwia się na fioletowo (mechanizm reakcji na str. 127),
- do 0,02 g substancji w 2 ml wody dodać 0,25 mL roztworu nitroprusydku sodu (50 g/L), doprowadzić do pH 8 roztworem NaOH (4 g/L), powstaje fioletowe zabarwienie,
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17).

  - **tolazoliny chlorowodorek**

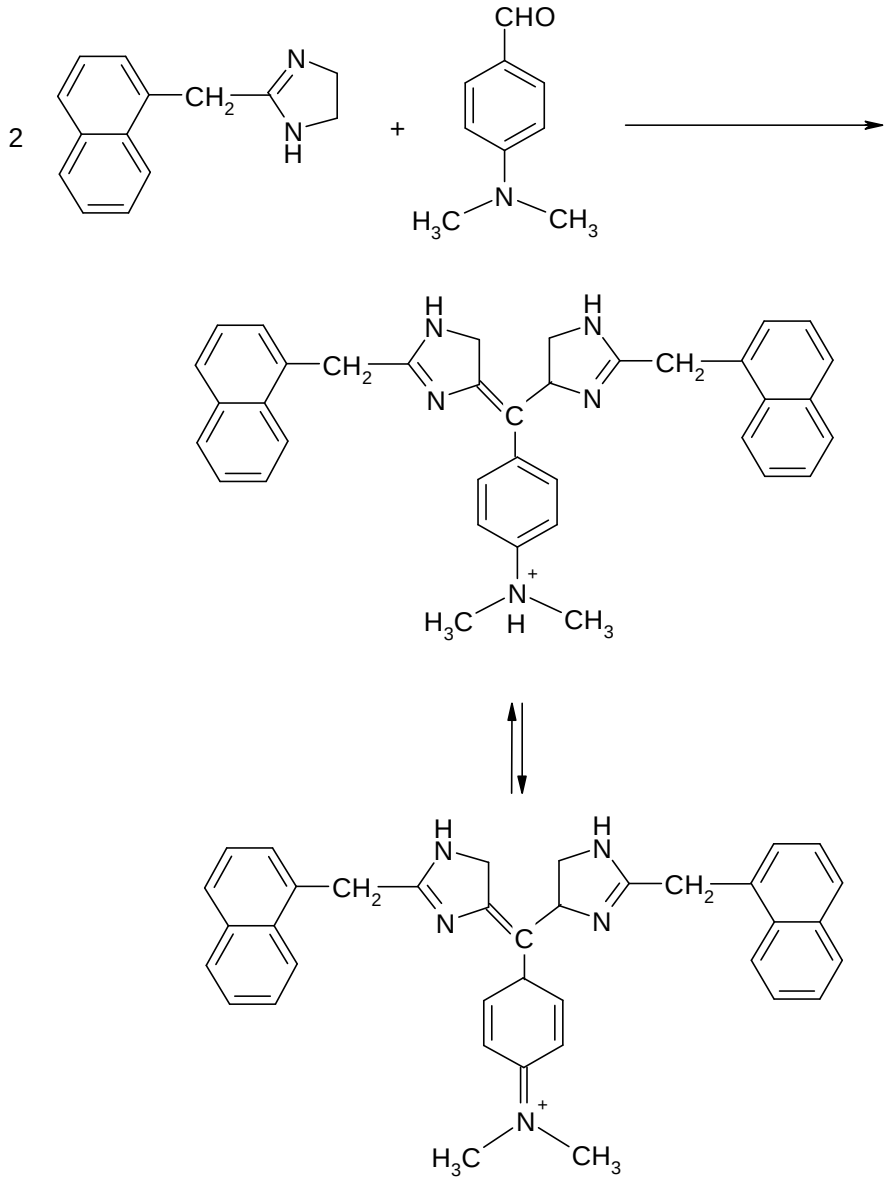
- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,25 mL roztworu soli Reineckego (30 g/L), odsączyć; powstaje drobny, błyszczący, różowy osad,



- reakcja z odczynnikiem Marquisa – czerwone zabarwienie (opis na str. 97),
- 0,02 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,5 mL odczynnika Ehrlicha i ogrzać; powstaje zielone zabarwienie roztworu (mechanizm reakcji na str. 127),
- do 0,02 g substancji w 2 ml wody dodać 0,25 mL roztworu nitroprusydku sodu (50 g/L), doprowadzić do pH 8 roztworem NaOH (4 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie,
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17).

- **nafazoliny azotan**

- 0,02 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL wody bromowej i ogrzać do wrzenia; powstaje fioletowe zabarwienie,
- reakcja z odczynnikiem Marquisa – zielone zabarwienie (opis na str. 97),
- do 0,02 g substancji w 2 ml wody dodać 0,25 mL roztworu nitroprusydku sodu (50 g/L), doprowadzić do pH 8 roztworem NaOH (4 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie,
- 0,02 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,5 mL odczynnika Ehrlicha i ogrzać; powstaje zielononiebieskie zabarwienie roztworu (produkt kondensacji- mechanizm reakcji na str. 127).



- substancja wykazuje reakcję na jony azotanowe (opis na str. 17).

6.3.3. Związki, których roztwór wodny silnie mętnieje po dodaniu 1 mL HNO_3 (105 g/L)

- imipraminy chlorowodorek,
- amitryptyliny chlorowodorek,
- noksyptyliny chlorowodorek,
- fluoksetyny chlorowodorek.

- 0,5 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL HNO_3 (105 g/L); powstaje białe zmętnienie.

- **imipraminy chlorowodorek**

- 0,05 g substancji rozpuścić w 2 ml HNO_3 (904 g/L); powstaje ciemnoniebieskie zabarwienie,
- 0,05 g substancji rozpuścić w 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powstaje jasnoniebieskie zabarwienie,
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia imipraminy chlorowodorku: 169–173^oC.

- **amitryptyliny chlorowodorek**

- 0,02 g substancji rozpuścić w 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powstaje czerwone zabarwienie,
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia amitryptyliny chlorowodorku: 195–199^oC.

- **noksyptyliny chlorowodorek**

- 0,5 g substancji rozpuścić w 10 mL wody, dodać 20 mL nasyconego roztworu kwasu pikrynowego. Osad odsączyć, przekrystalizować z etanolu i wysuszyć w temperaturze 105^oC. Temperatura topnienia pikrynianu noksyptyliny wynosi 140–143^oC (pikrynian imipraminy ma zbliżoną temperaturę topnienia 140–142^oC),
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia noksyptyliny chlorowodorku: 187–191^oC.

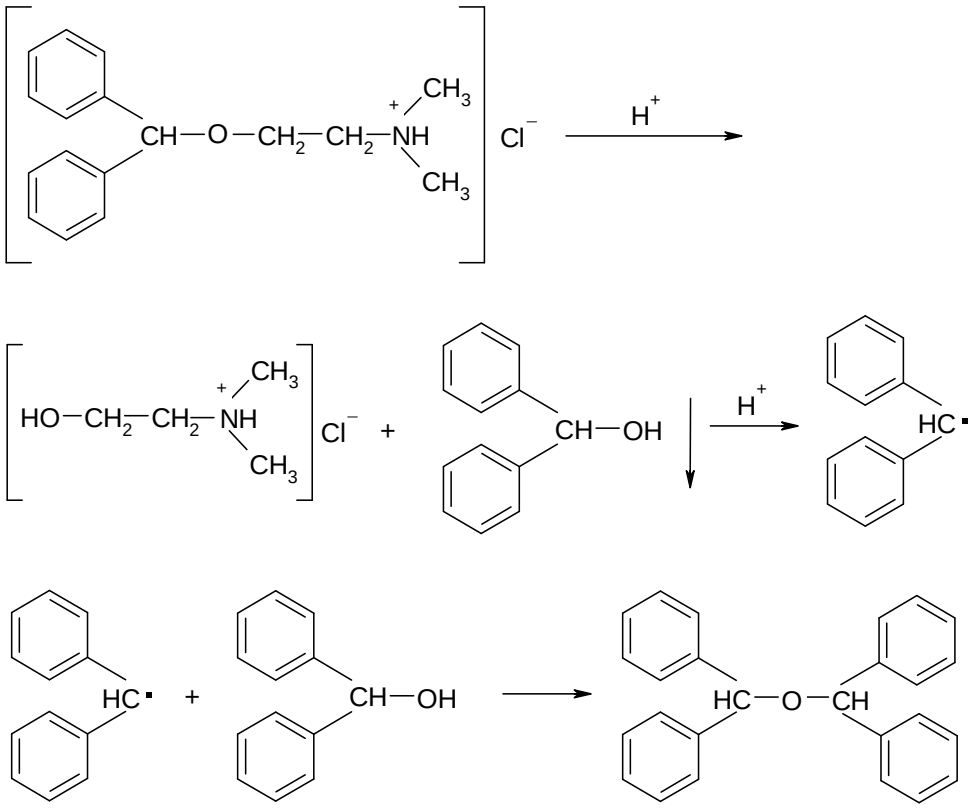
- **fluoksetyny chlorowodorek**

- badanie na obecność fluoru: wykonać próbę Lassaigne'a (opis na str. 14). 2 mL przesączu po stopieniu z sodem zakwasić 1 mL kwasu octowego (1,05 kg/L) i roztwór zagęścić do połowy objętości, ochłodzić, dodać 0,5 mL nasyconego roztworu $CaCl_2$. Po kilku godzinach wytrąca się biały, galaretowaty osad CaF_2,
- chromatografia cienkowarstwowa:
  - faza nieruchoma: żel krzemionkowy GF_{254},
  - faza ruchoma: aceton – wodorotlenek amonu (227 g/L) – metanol 17:3:2 (v/v/v). Nanieść 0,001 mL metanolowych roztworów substancji o stężeniu 0,01 g/ml (roztwór A – substancja badana) i (roztwór B – substancja porównawcza: chlorowodorek fluoksetyny). Chromatogramy wysuszyć w temp. pokojowej i obejrzeć w nadfiolecie (254 nm),
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia fluoksetyny chlorowodorku: 155–159^oC.

6.3.4. Związki dające po hydrolizie kwasowej produkt o charakterystycznej temperaturze topnienia

- **difenhydraminy chlorowodorek**

- 0,03 g substancji rozpuścić lub zawiesić w 4 mL wody, dodać 2 mL HCl (280 g/L) i ogrzewać w łaźni wodnej przez 30 minut. Podczas ochładzania gorącego roztworu wytrąca się osad benzhydrolu. Osad należy odsączyć, przemyć i zmierzyć temperaturę topnienia (64–67°C). Po dodaniu H_2SO_4 (1,762 kg/L) powstaje czerwone zabarwienie (produkt polimeryzacji),



- do 0,02 g substancji dodać 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L), roztwór zabarwia się na żółto lub żółtoczerwono. Następnie mieszając dodać ostrożnie 0,5 mL HNO_3 (904 g/L), zabarwienie zmienia się na ciemnoczerwone. Roztwór wlać ostrożnie do 15 mL wody, ochłodzić, dodać 5 mL chloroformu i wytrząsnąć; warstwa chloroformowa zabarwia się na fioletowo,
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia difenhydraminy chlorowodorku: 168–172°C.

6.3.5. Związki zawierające chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem

Do podgrupy zaliczono sole amin i zasad heterocyklicznych zawierające w cząsteczce atom chloru związany kowalencyjnie z pierścieniem:

- hydroksyzyny chlorowodorek,
- chlorochiny diwodorofosforan,
- klemastyny fumaran.

Wykonać reakcję na chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem (opis na str. 14).

- **hydroksyzyny chlorowodorek**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 15 mL etanolu, dodać 15 mL nasyconego roztworu kwasu pikrynowego w etanolu, pozostawić na 15 minut. Wytrącony osad pikrynianu hydroksyzyny przesączyć, przekrystalizować z etanolu. Kryształy topią się w temperaturze 189–192°C,
- do 0,1 g substancji dodać 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i 0,005 g $NaNO_2$, powstaje żółte zabarwienie. Po dodaniu 0,5 mL (ostrożnie podwarstwić) etanolowego roztworu KOH (5,61 g/L) zmienia się na fioletowe,
- substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17) i chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem (opis na str. 14); do próby wykrycia chloru kowalencyjnie związanego z pierścieniem użyć wolnej hydroksyzyny, po wyparciu jej z chlorowodorku roztworem NaOH (174,6 g/L), odsączeniu osadu, przemyciu do zaniku reakcji na chlorki i wysuszeniu,
- temperatura topnienia hydroksyzyny chlorowodorku: ok. 200°C (z rozkładem).

- **chlorochiny diwodorofosforan**

- rozpuścić 0,05 g substancji w 20 mL wody, dodać 5 mL nasyconego roztworu kwasu pikrynowego. Wydzielony żółty osad pikrynianu chlorochiny odsączyć i przemyć kolejno: wodą, etanolem i eterem etylowym. Temperatura topnienia osadu wynosi ok. 207°C,
- do 0,01 g substancji dodać 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L), zabarwienie nie powstaje. Dodać 0,05 mL roztworu $K_2Cr_2O_7$ (100 g/L); powstaje brązowoczerwone zabarwienie,
- substancja wykazuje reakcje na jony fosforanowe (opis na str. 19) i chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem (opis na str. 14).

- **klemastyny fumaran**

- do 5 mL nasyconego roztworu substancji dodać 1 mL odczynnika Dragendorffa; powstaje pomarańczowoczerwony osad,
- do 0,4 g substancji dodać 9 mL wody i 1 mL HCl (424,4 g/L) i trzykrotnie ekstrahować eterem dietylowym porcjami po 30 mL. Połączone wyciągi eterowe wysuszyć bezwodnym Na_2SO_4, przesączyć i oddestylować rozpuszczalnik. Temperatura topnienia otrzymanego kwasu fumarowego wynosi 298–300°C;
- skręcalność optyczna właściwa klemastyny fumaranu: $[\alpha]^{20}_D$ od +15° do +18° (roztwór w metanolu 0,01 g/mL).

6.3.6. Związki różne

Do podgrupy zaliczono związki dające biały osad po dodaniu NaOH do ich wodnego roztworu, ale nie dające reakcji grupowych przedstawionych powyżej. Są to następujące związki:

- propranololu chlorowodorek,
- oksprenololu chlorowodorek,
- fenspirydu chlorowodorek.

- **propranololu chlorowodorek**

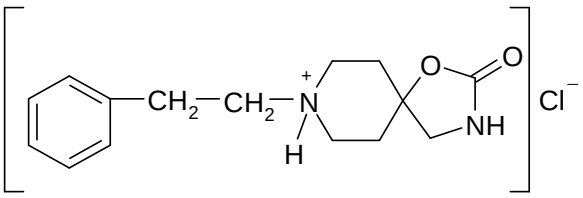
- reakcja z odczynnikiem Marquisa – po dodaniu H_2SO_4 powstaje zabarwienie żółte, które zmienia się na brunatnozielone (ciemnoozielone na ściankach probówki) po dodaniu 1-2 kropli formaliny (opis na str. 97),
- na szkiełku zegarkowym umieścić 0,01 g substancji i dodać 1-2 krople HNO_3 (904 g/L), powstaje granatowe zabarwienie, szybko zmieniające się w czerwono-pomarańczowe.
- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,5 mL roztworu molibdenianiu amonu (100 g/L); powstaje biały osad,
- 0,05 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,25 mL roztworu oranżu metylowego; powstaje pomarańczowy osad,
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17).

- **oksprenololu chlorowodorek**

- reakcja z odczynnikiem Marquisa – po dodaniu H_2SO_4 powstaje zabarwienie czerwonopomarańczowe, które zmienia się na fioletowe po dodaniu 1-2 kropli formaliny (opis na str.97),

- na szkiełku zegarkowym umieścić 0,01 g substancji i dodać 1-2 krople HNO_3 (904 g/L), po chwili powstaje jasnozielone zabarwienie, szybko zmieniające się w żółtopomarańczowe,
- 0,1 g substancji dodać do 5 mL roztworu $KMnO_4$ (5 g/L), roztwór odbarwia się; pojawia się brązowy osad,
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia oksprenololu chlorowodorku: 107–111°C (z rozkładem).

- **fenspirydu chlorowodorek**



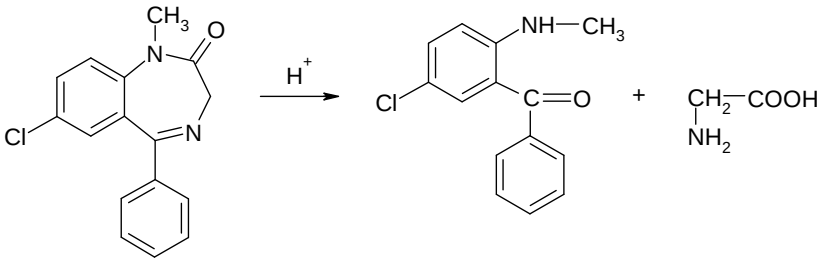
- reakcja z odczynnikiem Marquisa – po dodaniu H_2SO_4 jest bezbarwne, które zmienia się na brunatnopomarańczowe po dodaniu 2 kropli formaliny (opis na str.97),
- na szkiełku zegarkowym umieścić 0,01 g substancji i dodać 1-2 krople HNO_3 (904 g/L); nie obserwuje się zmiany zabarwienia,
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia fenspirydu chlorowodorku: ok. 252°C.

6.4. Związki o różnej budowie

Zasady heterocykliczne, dające reakcje z odczynnikami osadowymi, ale nie dające reakcji grupowych opisanych w podrozdziałach 6.1-6.3.

- **diazepam**

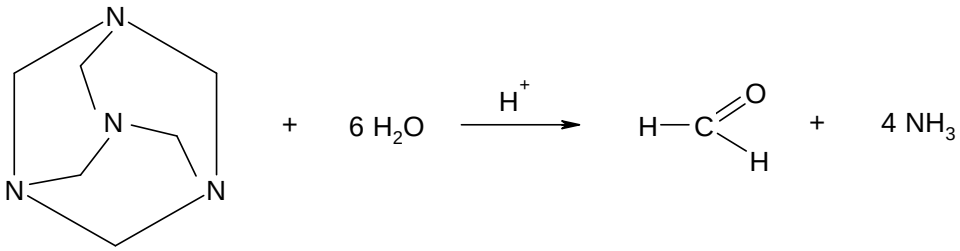
- 0,01 g substancji rozpuścić w 3 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powstaje jasnozielona fluorescencja roztworu (obserwować po ok. 10 minutach),
- substancja wykazuje reakcję na chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem (opis na str. 14),
- 0,2 g substancji i 15 mL HCl (281 g/L) ogrzewać przez 30 minut pod chłodnicą zwrotną. 5 mL tego roztworu doprowadzić roztworem NaOH (174,6 g/L) do pH 6,5, dodać 0,005 g ninhydryny i ogrzać; pojawia się fioletowoniebieskie zabarwienie (z ninhydryną reaguje glicyna, powstająca w reakcji hydrolizy kwasowej diazepamu (opis na str. 22),

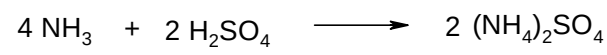


- temperatura topnienia diazepamu: 131–135°C.

- **metenamina**

- 0,2 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 1 mL roztworu $AgNO_3$ (20 g/L), powstaje biały osad,
- do 0,1 g substancji dodać 2 mL H_2SO_4 (178 g/L) i ogrzać, wydziela się zapach formaldehydu. Następnie dodać 3 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i ponownie ogrzać, wydziela się zapach amoniaku,





Związki dające reakcje z odczynnikami osadowymi i wydzielające podczas ogrzewania z roztworem NaOH (174,6 g/L) amoniak lub lotną aminę:

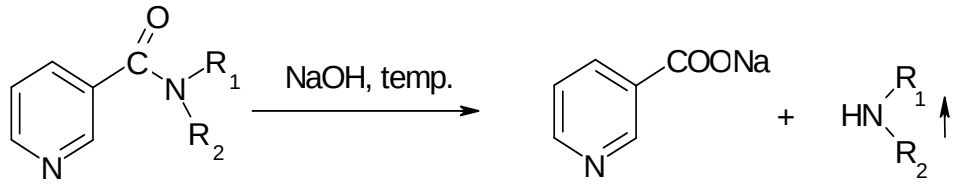
- nikotynamid,
- izoniazyd,
- pirazynamid,
- zostały szczegółowo opisane w rozdziale 7.

7. Związki wydzielające podczas ogrzewania z roztworem NaOH (174,6 g/L) amoniak lub lotną aminę

Do grupy tej należą amidy kwasów karboksylowych i hydrazydy, mocznik i jego pochodne oraz sole lotnych amin. Związki te pod wpływem zasad ulegają hydrolizie.

- 0,15 g substancji rozpuścić w 3 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i ogrzać do wrzenia; wilgotny papierek uniwersalny umieszczony u wylotu probówki barwi się na zielono.

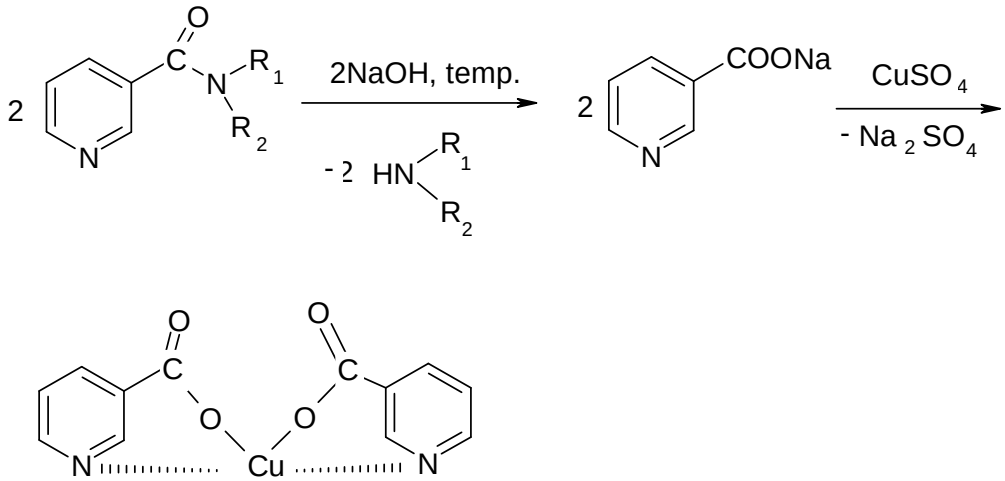
Hydroliza amidu przebiega wg reakcji,



7.1. Związki tworzące po hydrolizie zasadowej kompleksowe sole miedzi (II) (amidy kwasów karboksylowych i hydrazydy: niketamid, nikotynamid, pirazynamid, izoniazyd)

Reakcja grupowa

- 0,1 g substancji rozpuścić w 3 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i gotować przez 1–2 minuty. Następnie ochłodzić, zobojętnić H_2SO_4 (178 g/L) wobec fenoloftaleiny (odczyn musi być obojętny!) i dodać 0,25 mL roztworu $CuSO_4$ (20 g/L). Powstają osady o różnych odcieniach barwy niebieskiej (kompleksy).



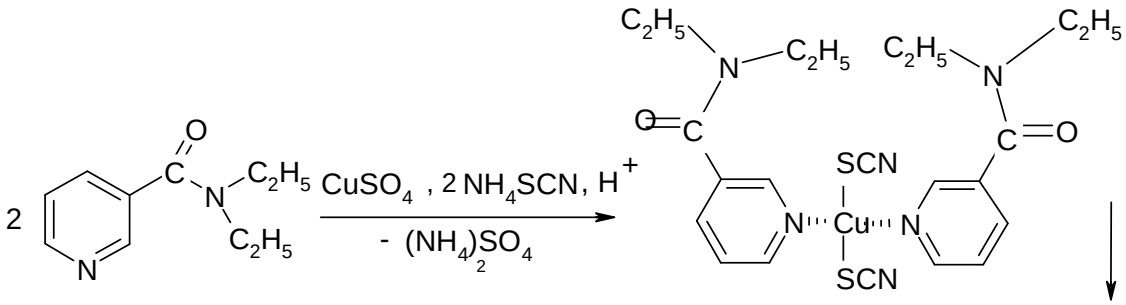
Charakterystyczne zabarwienia soli kompleksowych:

- niketamid - niebieskie,
- nikotynamid - niebieskie,
- pirazynamid - ciemnoniebieskie,
- izoniazyd - brudnozielony.

Reakcje różnicujące

- **niketamid**

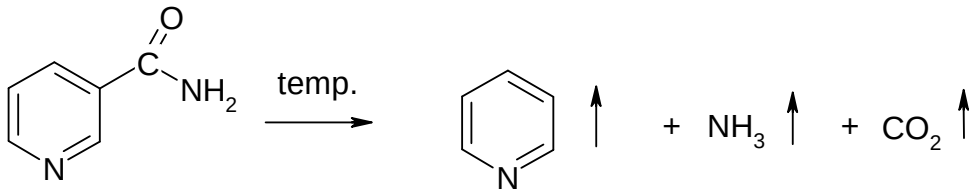
- do 0,25 g substancji dodać 0,75 mL wody; 0,1 mL roztworu zmieszać na szkiełku z 0,1 mL HCl (105 g/L), 0,1 mL roztworu $CuSO_4$ (10 g/L) i 0,1 mL roztworu NH_4SCN (0,1 mol/L); powstaje zielony osad.



- do 1 mL niketamidu dodać 2 ml wody i kilka kropli odczynnika Mayera; powstaje biały osad jodortęcianu niketamidu (reakcja zachodzi w środowisku obojętnym).

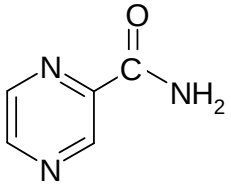
- **nikotynamid**

- 0,05 g substancji ogrzewać w suchej probówce; wydziela się zapach pirydyny,



- temperatura topnienia nikotynamidu: 128–131°C.

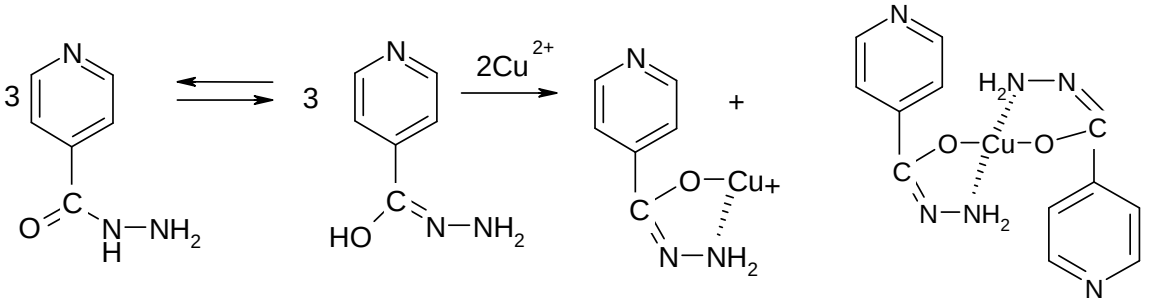
- **pirazynamid**



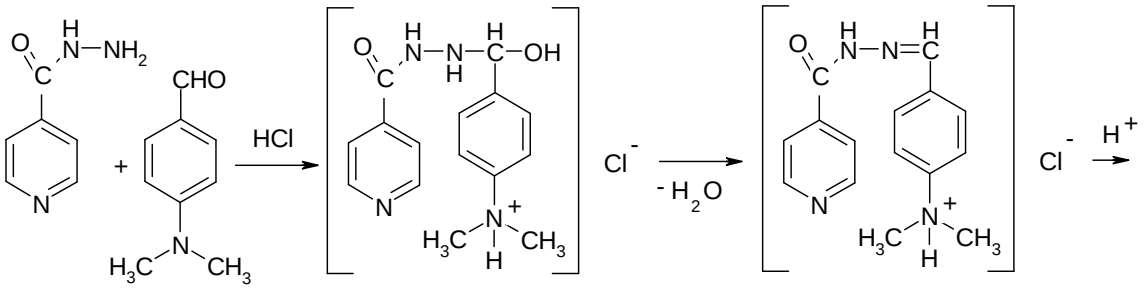
- temperatura topnienia pirazynamidu: 188–191°C.

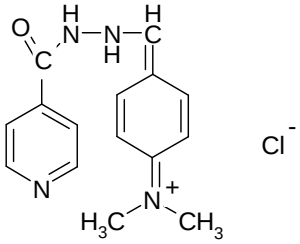
- **izoniazyd**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,25 mL roztworu $CuSO_4$ (100 g/L); powstaje niebieski osad soli kompleksowej z miedzią(II), po ogrzaniu zabarwiający się na jasnozielony, a następnie na żółtozielony,

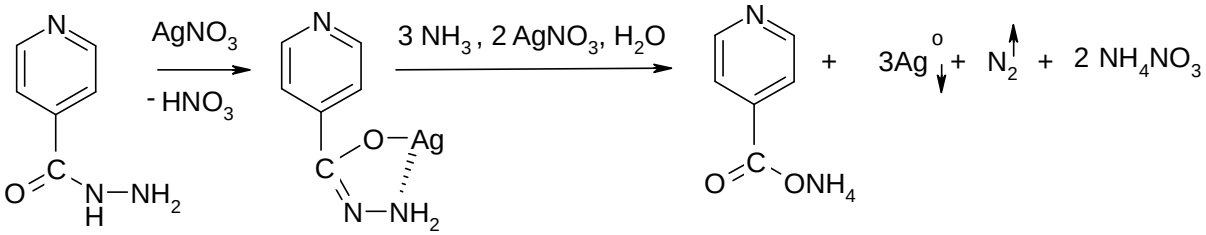


- 0,01 g substancji rozpuścić w 4 mL wody i dodać 1 mL odczynnika Ehrlicha; powstaje żółte zabarwienie,





- 0,01 g substancji rozpuścić w 4 mL wody i dodać 1 mL roztworu $AgNO_3$ (20 g/L) i 1 mL NH_4OH (96 g/L); powstaje czarny osad metalicznego srebra,

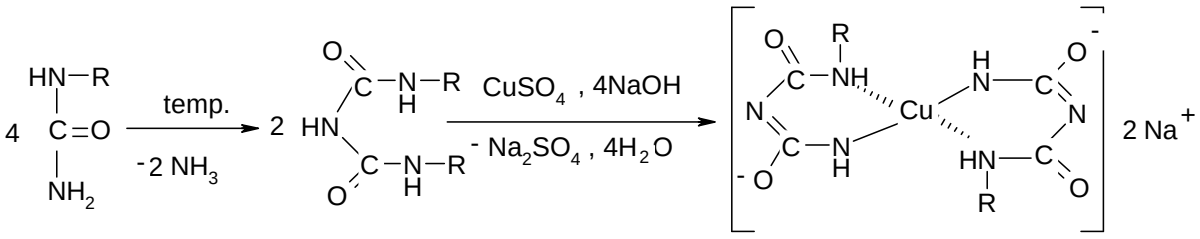


- temperatura topnienia izoniazydu: 170–174°C.

7.2. Związki dające reakcję biuretową (mocznik, hydroksykarbamid)

Reakcja grupowa

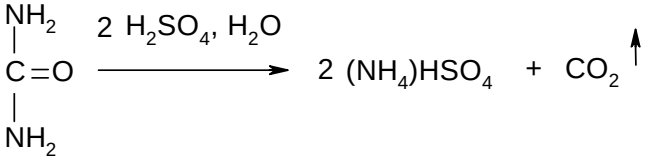
- 0,5 g substancji łagodnie ogrzewać do zmętnienia przezroczystego stopu; wydziela się zapach amoniaku. Stop ochłodzić, rozpuścić w 10 mL wody, dodać 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 0,1 mL roztworu $CuSO_4$ (200 g/L); powstaje czerwonofioletowe zabarwienie.



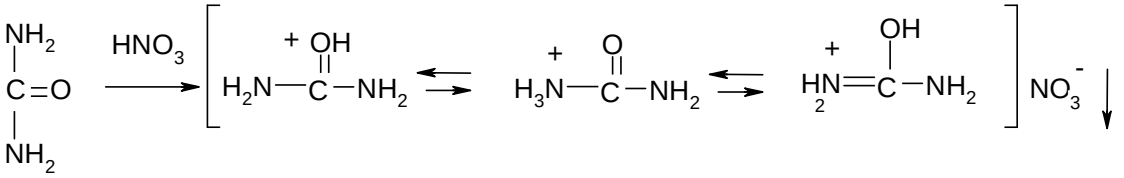
Reakcje różnicujące

- **mocznik**

- 0,5 g substancji łagodnie ogrzewać w płomieniu palnika; wilgotny papierek uniwersalny umieszczony u wylotu probówki zabarwia się na zielono,
- do 0,2 g substancji dodać 3 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i łagodnie ogrzewać; wydzielają się pęcherzyki gazu (CO_2),

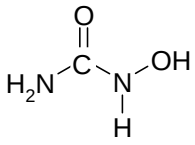


- 0,1 g substancji rozpuścić w 1 mL wody i dodać 1 mL HNO_3 (904 g/L); powstaje biały, krystaliczny osad,



- temperatura topnienia mocznika: 132–135°C.

- **hydroksykarbamid**



- substancja wykazuje fioletowe zabarwienie z roztworem $FeCl_3$ (50 g/L).

7.3. Związki wydzielające podczas hydrolizy lotną aminę

Wszystkie opisane powyżej związki opisane w rozdziale 7 miały budowę niejonową. Jeżeli badany związek występuje w postaci soli zasady, to może to być:

- efedryny chlorowodorek (opis na str. 109),
- fizostygminy salicylan (opis na str. 112),
- neostygminy metylosiarczan (opis na str. 123).

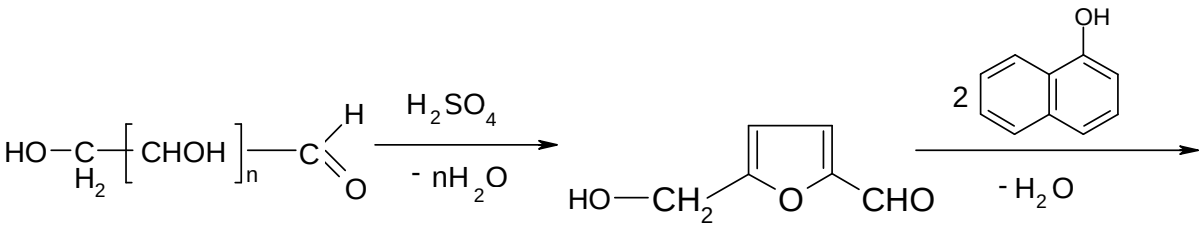
8. Węglowodany (cukry)

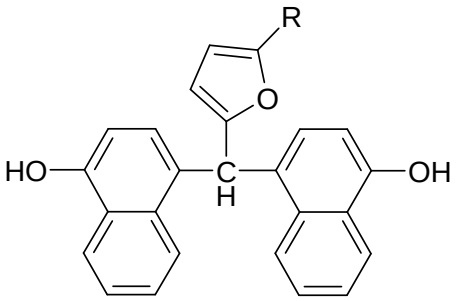
Pod względem budowy chemicznej cukry dzielimy na:

- monosacharydy (cukry proste):
  - aldozy (zawierające grupę aldehydową),
  - ketozy (zawierające grupę ketonową),
- oligosacharydy (cukry złożone z 2–10 cząsteczek monosacharydów),
- polisacharydy.

Reakcją charakterystyczną dla wszystkich cukrów jest próba Molischa.

- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,1 mL metanolowego roztworu 1-naftolu (100 g/L), wymieszać i podwarstwić 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L). Na granicy warstw powstaje fioletowy pierścień.



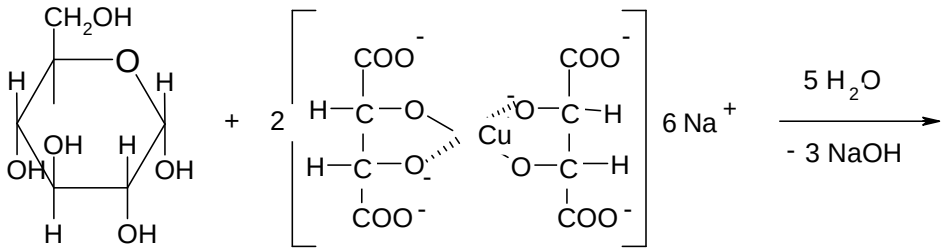


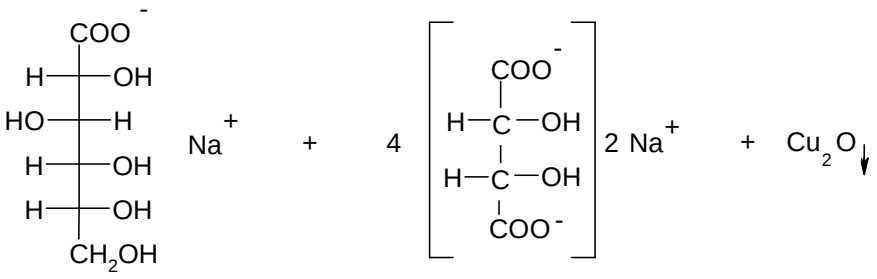
R= $-CH_2OH$, $-CH_3$, $-H$

Pod względem właściwości chemicznych można wyróżnić cukry redukujące i nieredukujące.

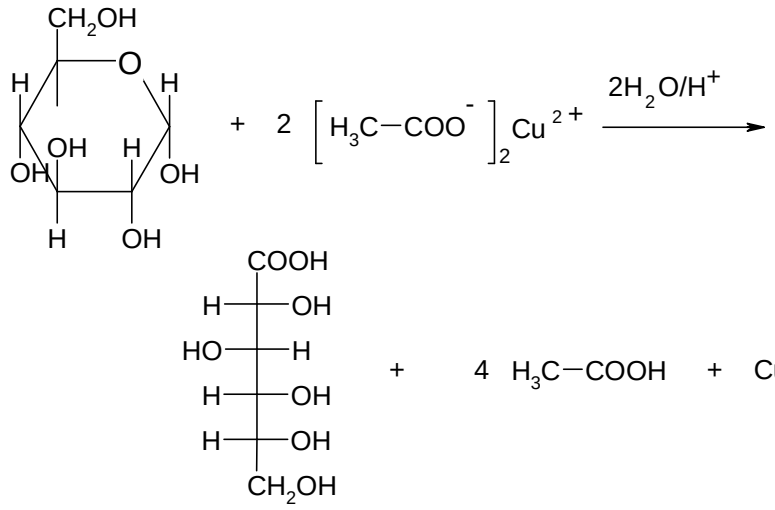
- **cukry redukujące (glukoza, galaktoza, fruktoza, laktoza)**

- 0,5 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać po 1 mL odczynnika Fehlinga I i II, ogrzać do wrzenia; powstaje czerwonopomarańczowy osad,

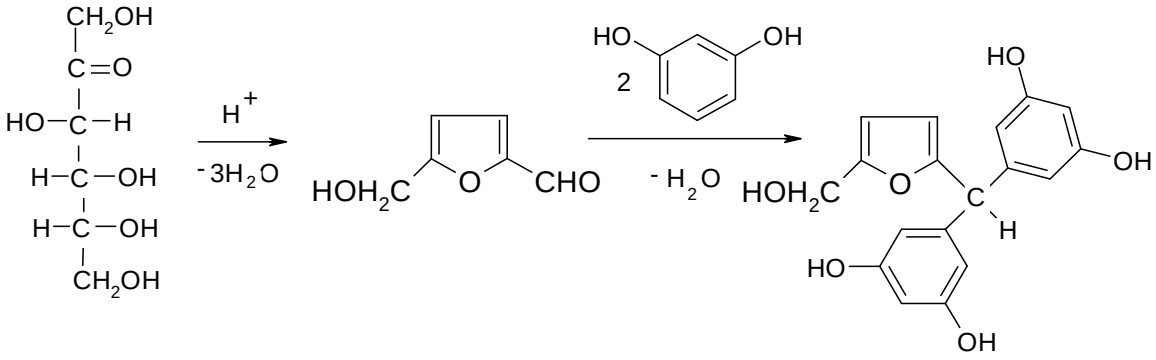




- 0,5 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 2 mL odczynnika Barfoeda i ogrzać do wrzenia; powstaje czerwonopomarańczowy osad,

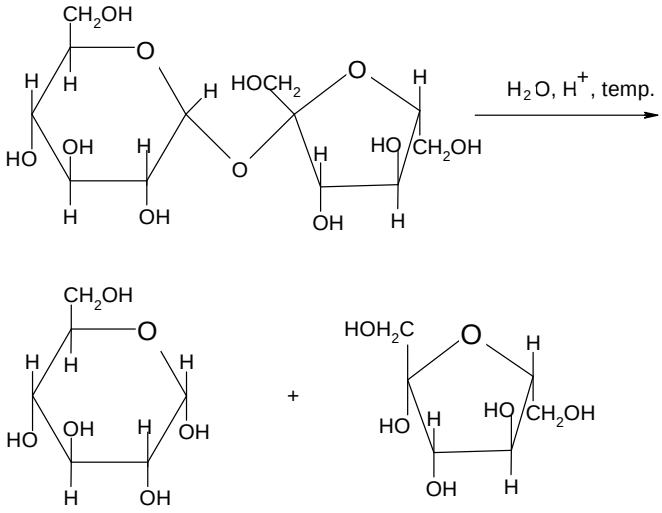


- 0,3 g substancji rozpuścić w 3 mL wody, dodać 0,05 g rezorcyny, 3 mL HCl (425 g/L), ogrzać do wrzenia i gotować 20 sekund; powstaje czerwone zabarwienie (reakcja Seliwanowa – charakterystyczna dla ketoz).



- **cukry nieredukujące** (sacharoza)

Reakcja z odczynnikiem Fehlinga i reakcja Seliwanowa zachodzą dopiero po uprzedniej hydrolizie (ponad 20 sekund).



- 0,5 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać po 1 mL odczynnika Fehlinga I i II, ogrzać do wrzenia; nie powinno być zmiany. Następnie dodać 1 mL H_2SO_4 (295 g/L). Utrzymywać we wrzeniu 1 minutę i dodać roztworu NaOH (110 g/L) do odczynu alkalicznego (papierek lakmusowy); powstaje żółtoczerwony osad,
- 0,1 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,05 g rezorcyny, 0,5 mL HCl (105 g/L) i ogrzać do wrzenia; powstaje osad i czerwone zabarwienie.

  Węglowodany są substancjami optycznie czynnymi i wykazują określone skręcalności optyczne właściwe (Tabela 2).
- przygotować wodny roztwór substancji o stężeniu 0,1 g/mL. Zmierzyć skręcalność optyczną po 2 h od dodania 0,1 mL NH_4OH (96 g/L).

Tabela 2. Węglowodany

Subst.	Odcz. Fehlinga	Odcz. Barfoeda	R. Seliwanowa	Skręc. optyczna właściwa
glukoza	Dodatnia	Dodatnia	ujemna	+51,0 – +53,0°
galaktoza	Dodatnia	Dodatnia	ujemna	+78,0 – +81,5°
fruktoza	Dodatnia	Dodatnia	dodatnia	-91,0 – -93,5°
laktoza	Dodatnia	Ujemna	ujemna	+54,4 – +55,9°
sacharoza	dodatnia po hydrolizie	Ujemna	dodatnia po hydrolizie	+66,0 – +66,6°

9. Połączenia związków organicznych z metalami

Związki te pozostawiają popiół po wyprażeniu substancji w tyglu (rozdział 1) – w popiele głównie występują tlenki metali lub metale szlachetne w postaci metalicznej (np. Au, Ag).

Barwa popiołu:

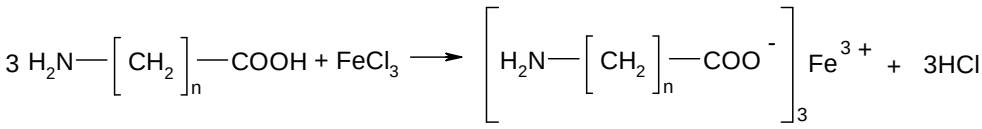
- ciemnoszary
- ciemnożółty
- żółty na gorąco, a biały na zimno
- czerwony
- biały

- preparaty srebra,
- preparaty bizmutu,
- preparaty cynku,
- preparaty żelaza,
- preparaty Mg, Ca, Na, K.

9.1. Preparaty srebra

- **srebra proteinian – brunatny proszek**

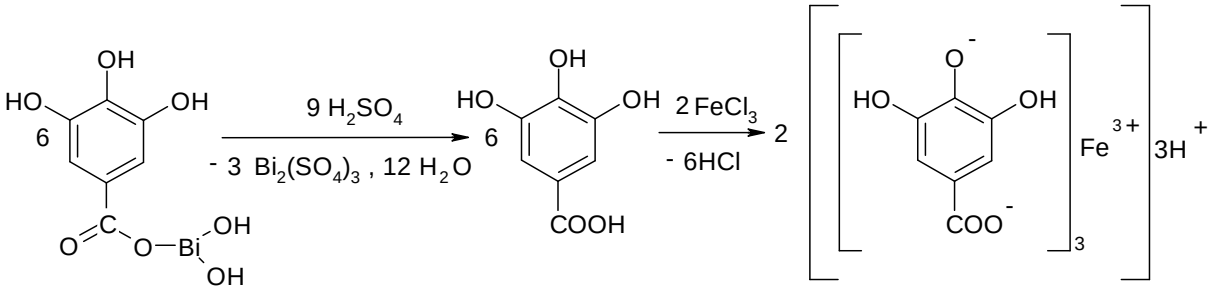
- 0,5 g substancji spopielić i wyprażyć; pozostałość ogrzać z 1 mL HNO_3 (105 g/L), dodać 10 ml wody, przesączyć, do przesączu dodać 0,25 mL HCl (105 g/L); powstaje biały osad AgCl, rozpuszczalny w NH_4OH (96 g/L),
- do 10 mL roztworu proteinianu srebra dodać 2 mL roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); ciemne zabarwienie znika, a po pewnym czasie powstaje opalizacja na skutek wytrącenia się małych ilości AgCl.



9.2. Preparaty bizmutu

- **bizmutu(III) galusan zasadowy**

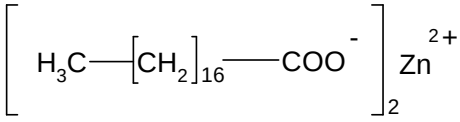
- 0,1 g substancji zmieszać z 5 mL H_2SO_4 (178 g/L) i wytrząsać z 10 mL eteru etylowego. Warstwę eterową odparować do sucha, pozostałość rozpuścić w 5 mL etanolu i dodać 0,05 mL roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje ciemnoniebieskie zabarwienie,



- substancja wykazuje reakcję na jony bizmutu (opis na str. 17).

9.3. Preparaty cynku

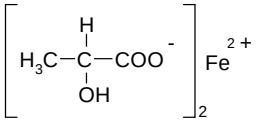
- **cynku stearynian**



- 0,2 g substancji zmieszać z 5 mL wody, dodać 1 mL HCl (280 g/L), ogrzewać 10 minut, następnie ochłodzić i oddzielić warstwę wodną od warstwy kwasu tłuszczowego. Do warstwy wodnej dodać roztworu NaOH (174,6 g/L); powstaje biały osad $Zn(OH)_2$ rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika, który po zakwaszeniu CH_3COOH (101 g/L) i dodaniu 0,25 mL roztworu Na_2S (127 g/L) wytrąca biały osad ZnS. Osad ten jest rozpuszczalny w HCl (280 g/L), nierozpuszczalny w CH_3COOH (1,05 kg/L).

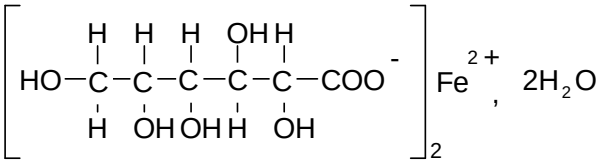
9.4. Preparaty żelaza

- **żelaza(II) mleczan**



- substancja wykazuje reakcje na jony mleczanowe (opis na str. 30),
- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 ml wody dodać 0,25 ml roztworu $K_3[Fe(CN)_6]$ (270 g/L); wydziela się ciemnoniebieski osad.

- **żelaza(II) glukonian**



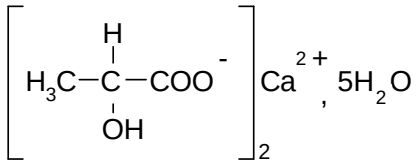
- substancja wykazuje reakcje na jony glukonianowe (opis na str. 20),
- 0,5 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, ogrzać, dodać 0,7 mL CH_3COOH (101 g/L) i 1 mL świeżo przedestylowanej fenylohydrazyny, ogrzać 30 min we wrzącej łaźni wodnej, ochłodzić i bagietką potrzeć ściany naczynia; powstaje krystaliczny osad.

Preparaty Ca, Mg, Na, K

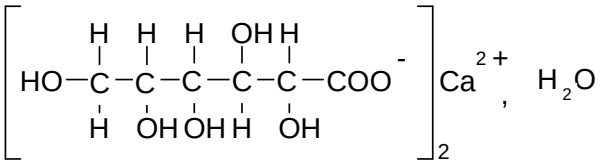
- do tygla, w którym znajduje się popiół powstały po wyprażeniu wlać 2–3 mL wody i przelać do probówki (odczyn silnie alkaliczny). Jeżeli utworzy się zawiesina, to mogą to być preparaty wapnia lub magnezu.

9.5. Preparaty wapnia

- substancja wykazuje reakcje na jony wapnia (próbę można wykonać bezpośrednio z substancji lub w popiele po mineralizacji) (opis na str. 16).
  - **wapnia mleczan**



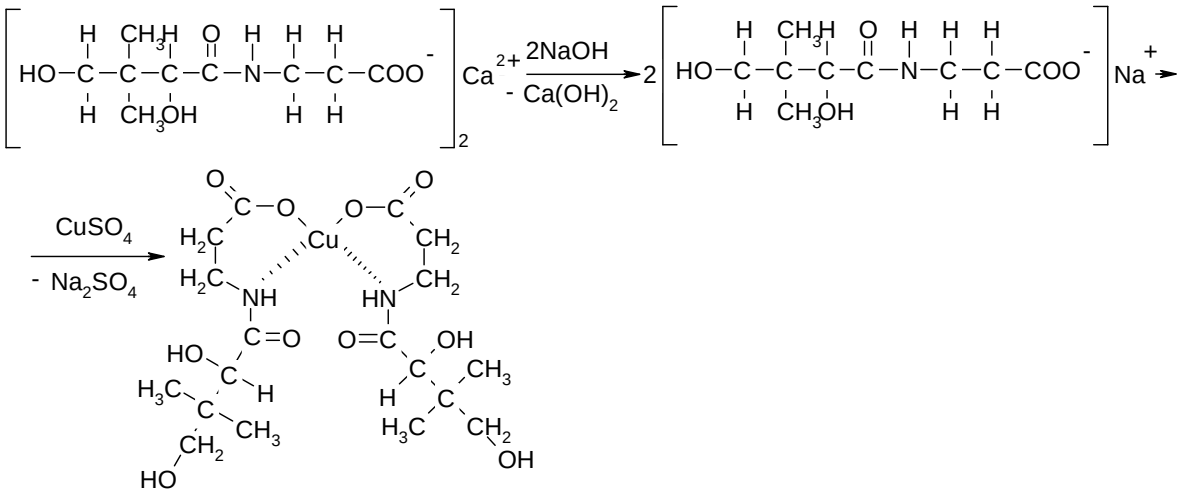
  - substancja wykazuje reakcje na jony mleczanowe (opis na str. 30).
  - **wapnia glukonian**



- substancja wykazuje reakcje na jony glukonianowe (opis na str. 20).

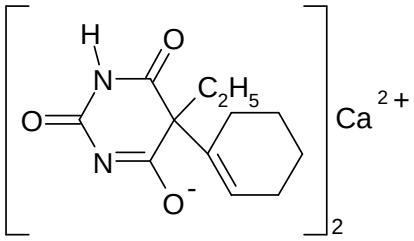
- **wapnia pantotenian**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL roztworu NaOH (1 mol/L), przesączyć i do przesączu dodać kilka kropli roztworu $CuSO_4$ (100 g/L); powstaje niebieskie zabarwienie soli kompleksowej miedzi(II),



- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL roztworu NaOH (1 mol/L), ogrzać do wrzenia, ochłodzić, dodać 5 mL HCl (1 mol/L) i kilka kropli roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje intensywnie żółte zabarwienie.

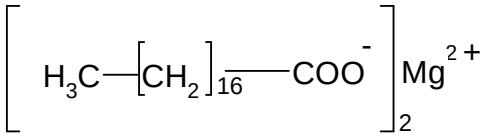
- **wapnia cyklobarbital**



- substancja wykazuje reakcje dla cyklobarbitalu (opis na str. 45, 48).

9.6. Preparaty magnezu

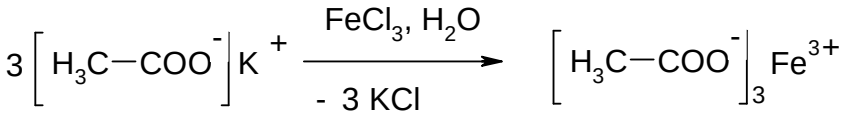
- substancja wykazuje reakcje na jony magnezu (próbę można wykonać bezpośrednio z substancji lub w popiele po mineralizacji) (opis na str. 16).
  - **magnezu stearynian**



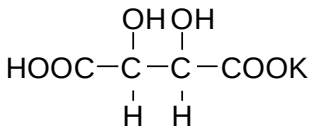
- 5 g substancji zmieszać z 100 mL wody, dodać 30 mL H_2SO_4 (178 g/L) i ogrzać, mieszając przez 20 min. Następnie ochłodzić, oddzielić warstwę wodną, a warstwę kwasu tłuszczowego wysuszyć. Zmierzyć temperaturę topnienia kwasu stearynowego.

9.7. Preparaty potasu

- substancja wykazuje reakcje na jony potasu (próbę można wykonać bezpośrednio z substancji lub w popiele po mineralizacji) (opis na str. 16).
  - **potasu octan**
- 0,1 g rozpuścić w 10 mL wody, dodać kilka kropli roztworu $FeCl_3$ (50 g/L); powstaje czerwone zabarwienie (str. 19).

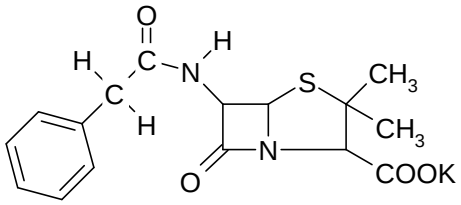


  - **potasu wodorowinian**

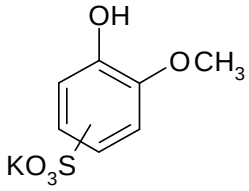


- substancja wykazuje reakcje na jony winianowe (opis na str. 30).

- **sól potasowa penicyliny benzylowej**



- substancja wykazuje reakcje na benzylopenicyliny (opis na str. 90).
  - **potasu sulfogwajakol**



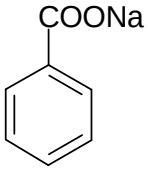
- 0,2 g substancji spopielić (popiół ma odczyn obojętny!, tworzy się K_2SO_4), popiół rozpuścić w 5 mL HCl (220 g/L) i przesączyć, przesącz wykazuje reakcję na jony potasu i siarczanowe (opisy na str. 16, 19),
- 0,05 g substancji rozpuścić w 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i dodać kilka kropli formaldehydu; powstaje fioletowe zabarwienie – reakcja Marquisa charakterystyczna dla fenoli (opisy na str. 20, 97).

9.8. Preparaty sodu

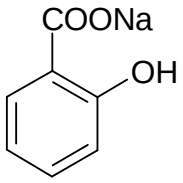
- substancja wykazuje reakcje na jon sodu (próbę można wykonać bezpośrednio z substancji lub w popiele po mineralizacji) (opis na str. 15).

9.8.1. Sole sodowe kwasów trudno rozpuszczalnych w wodzie i nieamfoterycznych (po zakwaszeniu HCl wytrąca się osad)

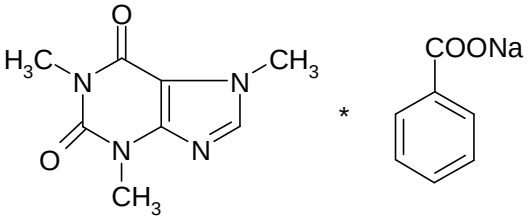
- do nasyconego roztworu wodnego soli sodowej dodawać kroplami HCl (105 g/L), jeżeli wydziela się osad nierozpuszczalny w nadmiarze HCl, to może być:
  - **sodu benzoesan**



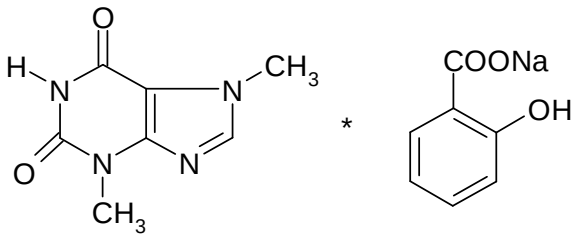
- substancja wykazuje reakcje na jony benzoesanowe (opisy na str. 35, 36).
    - **sodu salicylan**



- substancja wykazuje reakcje na jony salicylanowe (opisy na str. 35, 36).
    - **sodu kofeinobenzoesan**

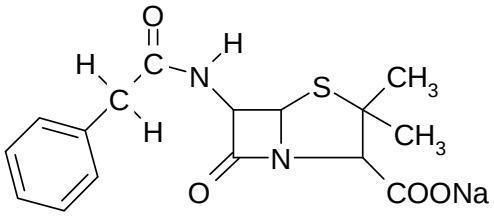


- 0,25 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 1 mL roztworu NaOH (0,1 mol/L) i wytrząsać dwukrotnie z 10 mL $CHCl_3$, zebrane wyciągi chloroformowe odparować; pozostałość daje reakcje charakterystyczne dla kofeiny (rozdział 5). Kwas benzoesowy wykrywa się w warstwie wodnej. Do warstwy wodnej dodać 5 mL H_2SO_4 (178 g/L) i wytrząsać dwukrotnie z 10 mL $CHCl_3$. Wyciągi chloroformowe przemyć wodą i odparować. Pozostałość daje reakcję na jony benzoesanowe (opisy na str. 35, 36).
    - **sodu teobrominian z sodu salicylanem**

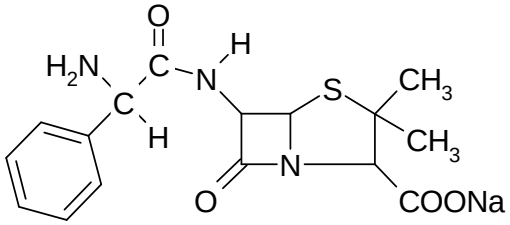


Reakcje teobrominy można wykonać bezpośrednio lub pośrednio po wyodrębnieniu tego związku. 5 mL roztworu zobojętnić wobec fenoloftaleiny; wytrąca się osad teobrominy (reakcje charakterystyczne rozdział 5). Reakcje dla jonu salicylanowego można wykonać bezpośrednio po zakwaszeniu próby CH_3COOH (311 g/L) lub po wydzieleniu kwasu salicylowego za pomocą HCl (105 g/L). Substancja wykazuje reakcje dla kwasu salicylowego (opisy na str. 35, 36).

- **sól sodowa penicyliny benzylowej** (opis na str. 90)



- **sól sodowa ampicyliny** (opis na str. 90)



- **sole sodowe pochodnych kwasu barbiturowego, tiobarbiturowego i hydantoiny** (opis na str. 45)

Do dalszych badań stosować wolny kwas wydzielony za pomocą HCl (105 g/L), który należy przemyć dużą ilością wody i postępować jak w rozdziale 2.

9.8.2. Sole sodowe kwasów amfoterycznych (po zakwaszeniu HCl nie wytrąca się osad)

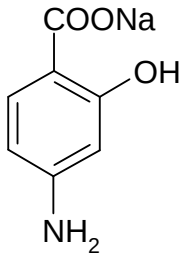
- po zakwaszeniu CH_3COOH (311 g/L) stężonego roztworu wodnego substancji wytrąca się osad po kilku minutach, nie wytrąca się natomiast po zakwaszeniu HCl (105 g/L) lub osad jest rozpuszczalny w nadmiarze HCl (105 g/L).

- **sole sodowe sulfanilamidów** (opis na str. 64)

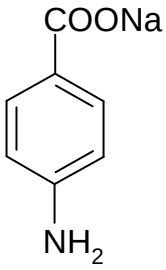
Sole sodowe sulfanilamidów tworzą z jonami miedzi i kobaltu, w zależności od rodzaju podstawnika w grupie sulfonamidowej: trudno rozpuszczalne sole, których barwy nie są charakterystyczne (podstawnik alifatyczny) lub kompleksy o charakterystycznym zabarwieniu (pochodne heterocykliczne).

- 0,05 g substancji rozpuścić w 1 mL roztworu H_2O, dodać 0,25 mL roztworu $CuSO_4$ (20 g/L) lub roztworu $CoCl_2$ (20 g/L); ocenić powstałe zabarwienie (Tabela 1, str. 65),

- **sodu 4-aminosalicylan** (opis na str. 43)



- **sodu 4-aminobenzoesan** (opis na str. 43)

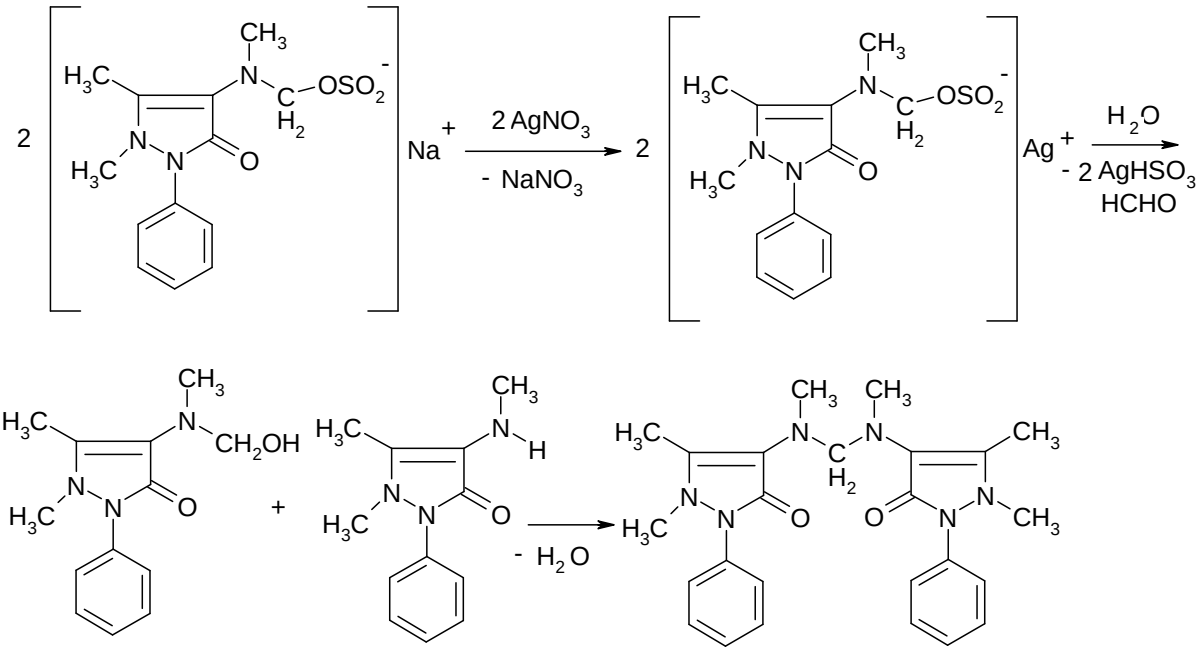


9.8.3. Sole sodowe kwasów łatwo rozpuszczalnych w wodzie (po zakwaszeniu HCl (105 g/L) nie wytrąca się osad, ponieważ kwas jest łatwo rozpuszczalny)

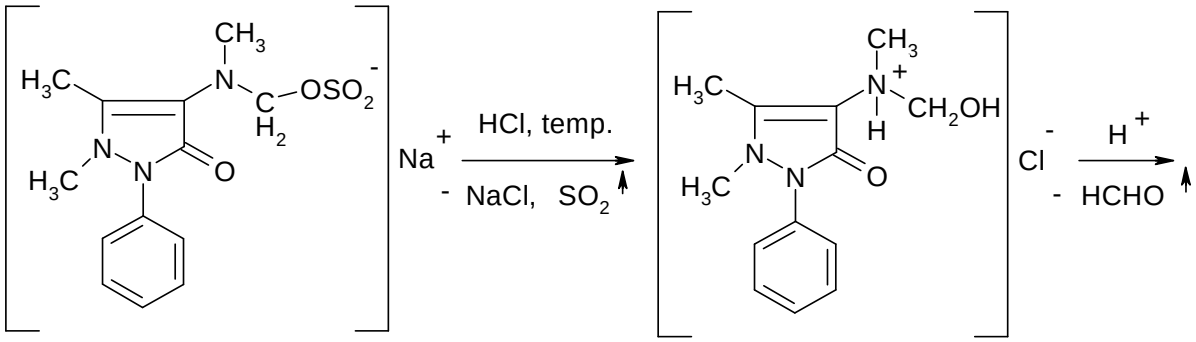
- **sodu octan** (opis na str. 19)
- **sodu cytrynian** (opis na str. 28)
- **sodu winian** (opis na str. 30)

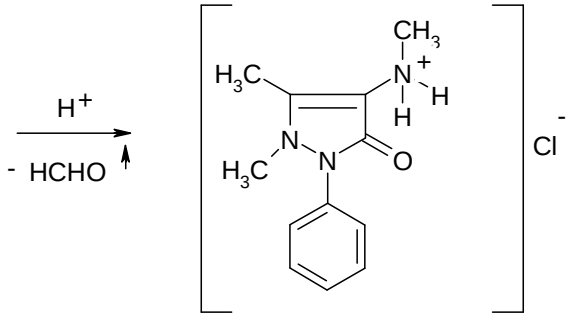
- **sodu metamizol**

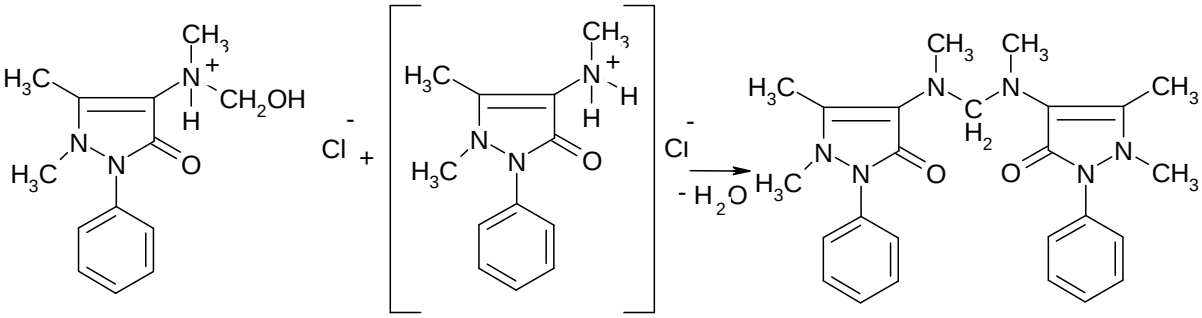
- 0,2 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL HCl (105 g/L), 0,1 mL roztworu $NaNO_2$ (1 g/L); powstaje szybko znikające niebieskie zabarwienie. Do bezbarwnej mieszaniny dodać kilka kropli roztworu $AgNO_3$ (20 g/L); powstaje zmętnienie i ponownie niebieskie zabarwienie, przechodzące w zielone i żółte, następnie wydziela się metaliczne srebro (powstaje dimer o zabarwieniu żółtym – produkt kondensacji),



- 0,2 g substancji rozpuścić w 5 mL HCl (105 g/L) i ogrzać do wrzenia; wydziela się dwutlenek siarki i formaldehyd o charakterystycznym zapachu.







- substancja wykazuje reakcję na siarkę kowalencyjnie związaną (opis na str. 15).

10. Wykaz stężeń procentowych kwasów i zasad

- Amonowy wodorotlenek – amoniak 25% (227 g/L)
- Amonowy wodorotlenek – amoniak 15% (141 g/L)
- Amonowy wodorotlenek – amoniak 10% (96 g/L)
- Kwas azotowy stężony 65% (904 g/L)
- Kwas azotowy 25% (287 g/L)
- Kwas azotowy 10% (105 g/L)
- Kwas fosforowy 20% (223 g/L)
- Kwas nadchlorowy 60% (100,46 g/L)
- Kwas octowy lodowaty 100% (1,05 kg/L)
- Kwas octowy 80% (856 g/L)
- Kwas octowy 30% (311 g/L)
- Kwas octowy 10% (101 g/L)
- Kwas octowy 1% (10 g/L)
- Kwas siarkowy stężony 96% (1,762 kg/L)
- Kwas siarkowy 50% (698 g/L)
- Kwas siarkowy 25% (295 g/L)
- Kwas siarkowy 16% (178 g/L)
- Kwas siarkowy 10% (107 g/L)
- Kwas siarkowy 5% (52 g/L)
- Kwas solny stężony 36% (425 g/L)
- Kwas solny 25% (280 g/L)
- Kwas solny 20% (220 g/L)
- Kwas solny 15% (161 g/L)
- Kwas solny 10% (105 g/L)
- Kwas solny 5% (51,2 g/L)
- Kwas solny 0,1 mol/L (3,6 g/L)
- Kwas solny 0,02 mol/L (0,72 g/L)
- Potasu wodorotlenku roztwór 0,1 mol/L (5,61 g/L)
- Sodu wodorotlenku roztwór 31% (415 g/L)
- Sodu wodorotlenku roztwór 25% (319 g/L)
- Sodu wodorotlenku roztwór 20% (220 g/L)

- Sodu wodorotlenku roztwór 15% (174,6 g/L)
- Sodu wodorotlenku roztwór 10% (110 g/L)
- Sodu wodorotlenku roztwór 5% (52,7 g/L)
- Sodu wodorotlenku roztwór 1% (10 g/L)
- Sodu wodorotlenku roztwór 2 mol/L (80 g/L)
- Sodu wodorotlenku roztwór 0,5 mol/L (20 g/L)
- Sodu wodorotlenku roztwór 0,1 mol/L (4 g/L)
- Wodoru nadtlenek 30% (300 g/L)
- Wodoru nadtlenek 6% (60 g/L)
- Wodoru nadtlenek 3% (30 g/L)

11. Wykaz odczynników

- Odczynnik Dragendorffa – roztwór $KBiI_4$ w CH_3COOH,
- Odczynnik Barfoeda – roztwór octanu miedzi(II) w CH_3COOH (10 g/L)
- Odczynnik Ehrlicha – roztwór 4-dimetyloaminobenzaldehydu w etanolu,
- Odczynnik Ehrlicha badania fluorescencji sulfanilamidów – DMABA w 10% HCl
- Odczynnik Fehlinga I – roztwór $CuSO_4$,
- Odczynnik Fehlinga II – mieszanina roztworów winianu sodowo-potasowego i NaOH,
- Odczynnik Marquisa – mieszanina H_2SO_4 (1,762 kg/L) i formaldehydu (400 g/L),
- Odczynnik Mayera – roztwór K_2HgI_4,
- Odczynnik Millona – roztwór w kwasie azotowym azotanu(V) rtęci(II),
- Odczynnik Nesslera – roztwór K_2HgI_4 w roztworze KOH,
- Sól Reineckego – roztwór $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$,
- Odczynnik Tollensa – $AgNO_3$ w środowisku amoniaku,
- Odczynnik Wagnera – roztwó I_2 w KI,
- Odczynnik Wasickiego – roztwór 4-dimetyloaminobenzaldehydu w H_2SO_4 (1,762 kg/L).

12. Bibliografia

1. Farmakopea Polska IV,
2. Farmakopea Polska V,
3. Farmakopea Polska VI,
4. Farmakopea Polska VII,
5. Farmakopea Polska VIII,
6. Farmakopea Polska IX,
7. Fitak B.: *Podstawowe metody badania tożsamości substancji farmaceutycznych*; AM Warszawa 1999,
8. Hopkała H., Misztal G., Przyborowski L.: *Analiza środków leczniczych*; AM Lublin 1997,
9. Gajewska M., Jarzębiński J.: *Chemiczna analiza leków jednoskładnikowych*; AM Warszawa 1975,
10. Goldnik A., Szlaska I.: *Schemat identyfikacji wybranych środków leczniczych*; WUM 2010,
11. Gorczycowa M., Zejc A.: *Ćwiczenia z chemii leków*; Collegium Medicum UJ 1996,
12. Kasprzykowska R., Kołodziejczyk A. S.: *Chemiczna analiza środków leczniczych (leki proste)*; Uniwersytet Gdański 2010,
13. Maciejewska D., Langwald M.: *Chemia organiczna*; AM Warszawa 2007,
14. Paruszewski R. i wsp.: *Ilościowa analiza środków leczniczych*; WUM 2012,
15. Pawełczyk E., Płotkowiak Z., Zając M.: *Chemiczna analiza leków*; PZWL 1981,
16. Pawełczyk E., Zając M., Płotkowiak Z.: *Analiza leków*; AM Poznań 1989,
17. Woliński J.: *Organiczna analiza jakościowa*; PWN 1973,
18. Zając M., Jelińska A.: *Ocena jakości substancji i produktów leczniczych*; UM Poznań 2010.

13. Skorowidz

	str.
Acetazolamid	34, 41, 90
Acetylocysteina	27, 34, 80, 84, 87
Adyfeniny chlorowodorek	97, 98,124
Allobarbital	45, 48, 50
Ambroksolu chlorowodorek	68
Aminofenazon	116, 118
Aminofilina	94, 100
Amitryptyliny chlorowodorek	127, 128
Amoksycylina sodowa	90, 92
Ampicylina sodowa	90, 92, 151
Antazoliny chlorowodorek	125
Apomorfiny chlorowodorek	94, 102, 103
Atropina i siarczan atropiny	95, 106, 107
Baklofen	42, 44
Barbital	45, 48
Benzalkoniowy bromek	121,123
Benzobarbital	45, 47, 50
Benzokaina	62
Bizmutu(III) galusan zasadowy	144
Bromoheksyny chlorowodorek	67
Bupiwakainy chlorowodorek	62, 73
Cefaleksyna	92
Cefalotyna sodowa	92
Cefuroksym sodowy	92
Chinidyna	94, 96, 101
Chinidyny siarczan	94, 101
Chinina	94, 96, 101
Chininy chlorowodorek	94, 96, 102
Chininy siarczan	94, 96, 102
Chlorchinaldol	53, 56
Chlordiazepoksyd	74
Chlorfeniraminy maleinian	117, 120
Chlorheksydyny glukonian	117, 121
Chlorochiny diwodorofosforan	130
Chloropromazyny chlorowodorek	78, 79
Cyklobarbital	45, 47, 48,49
Cynku stearynian	145
Cysteina	42, 44, 80, 84
Cystyna	42, 44, 80, 84, 85
Diazepam	132
Difenhydraminy chlorowodorek	129
Dihydralazyny siarczan	117, 119
Dihydrokodeiny wodorowinian	95, 97, 102, 104
Efedryna	109
Epinefryna	59, 60
Epinefryny wodorowinian	60
Etakrydyny mleczan	62, 68

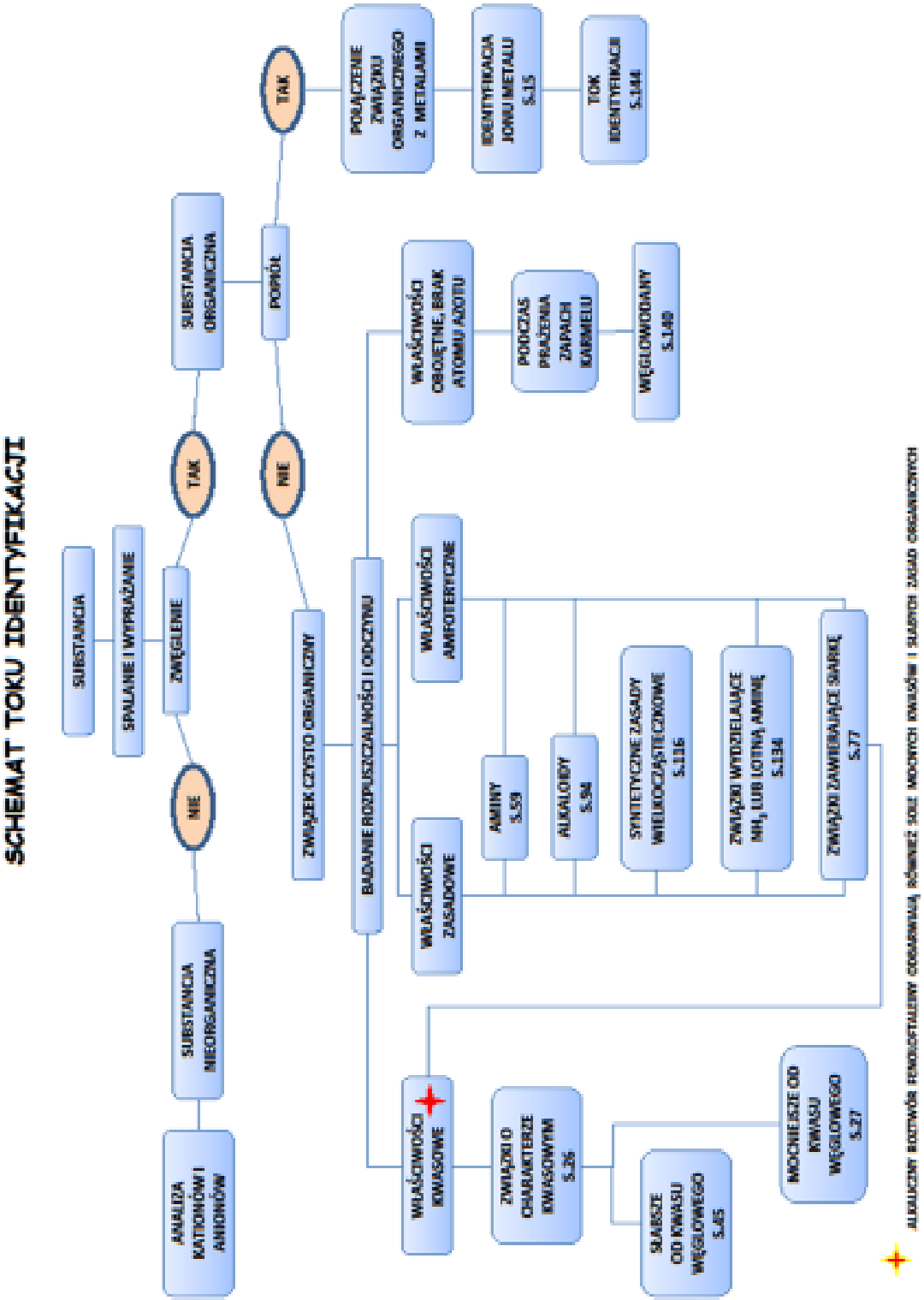
Etionamid 84, 88
Etylomorfiny chlorowodorek 94, 97, 102, 104
Fenacetyna 70
Fenazon 116, 117
Fenobarbital 45, 47, 50
Fenol 52, 53
Fenspirydu chlorowodorek 97, 132
Fenylobutazon 34, 39, 76
Fenytoina 45, 46, 47, 51
Fizostygmina/salicylan/siarczan 112
Flufenazyny chlorowodorek 78
Fluoksetyny chlorowodorek 128
Fruktoza 140, 143
Furosemid 34, 41,76, 80
Galaktoza 140, 143
Glukoza 140, 143
Heksobarbital 45, 47, 48, 49
Hioscyjamina i siarczan 95, 97, 106, 108
Hioscyna/butylobromek/bromowodorek 95, 97, 107, 108
Homatropina/bromowodorem/metylobromek 95, 97, 106, 108
Hydrochlorotiazyd 34, 41, 76, 81
Hydroksybenzoesan etylu 57, 58
Hydroksybenzoesan metylu 57
Hydroksybenzoesan propylu 57, 58
Hydroksykarbamid 138, 139
Hydroksyzyny chlorowodorek 130
Imipraminy chlorowodorek 127,128
Indometacyna 34, 41, 62
Izoniazyd 135, 137
Izoprenaliny siarczan 59, 61
Karbenicilina sodowa 92
Klemastyny fumaran 130,131
Kloksacylina sodowa 92
Klonazepam 75
Kodeina 95, 97, 102,103, 104
Kofeina 94, 95, 98, 100
Kokaina 95,106
Kokainy chlorowodorek 95, 97, 106, 108
Kolchicyna 98,113
Kwas acetylosalicylowy 34, 35 , 37
Kwas 4-aminobenzoesowy 42, 43
Kwas 4-aminosalicylowy 42, 43
Kwas askorbowy 27, 32
Kwas benzoesowy 34, 35, 36
Kwas cytrynowy 27, 28
Kwas dehydrocholowy 34, 39
Kwas L-glutaminowy 42, 44
Kwas mefenamowy 34, 36, 39
Kwas mlekowy 27, 30
Kwas mrówkowy 27, 28
Kwas octowy 19
Kwas salicylowy 34, 35, 36

Kwas trichlorooctowy 27, 34
Kwas winowy 27, 30
Laktoza 140, 143
Lewobupiwakainy chlorowodorek 73
Lidokaina 72
Lidokainy chlorowodorek 72
Magnezu stearynian 148
Mepiraminy maleinian 117, 119
Metenamina 133
Metionina 42, 44, 80, 84, 86
Metylofenobarbital 45, 50
Metoklopramidu chlorowodorek 62, 64
Metylotiouracyl 34, 41, 80, 84, 88
Mocznik 138
Morfina 94, 97, 102, 104
Nafazoliny azotan 125, 126
Neostygminy metylosiarczan 121, 123, 139
Niketamid 135, 136
Nikotynamid 133,135, 136
Nitrazepam 75
Noksyptyliny chlorowodorek 127,128
Norepinefryny wodorowinian 59, 61
Oksazepam 75
Oksprenololu chlorowodorek 97, 131
Oksyfenoniowy bromek 121,122
Orcyprenaliny siarczan 59, 61
Papaweryny chlorowodorek 95, 97, 102,104
Paracetamol 53, 55, 71
Penicylina benzylowa sól sodowa 90, 151
Penicyliny 90
Pilokarpina 114
Pirazynamid 133,135, 136
Potasu octan 148
Potasu sulfogwajakol 149
Potasu wodorowinian 148
Prokainamidu chlorowodorek 62, 63
Prokainy chlorowodorek 62, 63
Proksybarbal 45, 47, 48, 50
Prometazyny chlorowodorek 78
Propranololu chlorowodorek 97, 131
Propyfenazon 115, 117, 118
Rezorcyna 52, 54
Sacharoza 142, 143
Salicylamid 53, 55
Salicylan fenylu 56
Sodu aminobenzoesan 152
Sodu aminosalicylan 152
Sodu barbital 151
Sodu benzoesan 149

Sodu cytrynian 152
Sodu fenobarbital 151

Sodu kofeinobenzoesan 94, 95, 98,150
Sodu kofeinosalicylan 94, 95, 98
Sodu metamizol 153
Sodu octan 152
Sodu 4-aminobenzoesan 152
Sodu 4-aminosalicylan 152
Sodu salicylan 150
Sodu teobrominian z sodu salicylanem 94, 95, 98, 150
Sodu winian 152
Srebra proteinian 144
Suksametoniowy bromek i chlorek 121, 122
Sulfacetamid 12, 45, 64, 65, 77
Sulfacetamid sodu 12, 45, 64, 66, 77,151
Sulfadiazyna 12, 45, 64, 66, 77
Sulfadimetoksyna 12, 45, 64, 65, 77
Sulfafurazol 12, 45, 64, 65, 77
Sulfaguanidyna 45, 64, 66, 67, 77
Sulfakarbamid 12, 45, 64, 66, 77
Sulfametoksazol 12, 45, 64, 66, 77
Sulfanilamid 12, 45, 64, 66, 77
Sulfatiazol 12, 45, 64, 66, 77
Sulfatiazol sodu 64, 67, 77, 151
Tanina 53, 54
Teobromina 12, 45, 94, 95, 98, 100
Teofilina 12, 45, 46, 52, 94, 95, 98, 100
Teofilina z etylenodiaminą 94, 95, 98, 100
Tetracykliny chlorowodorek 120
Tetrakainy chlorowodorek 72
Tiaminy chlorowodorek 80, 83
Tiorydazyny chlorowodorek 78
Todralazyny chlorowodorek 121,123
Tolazoliny chlorowodorek 97, 125
Tolbutamid 89
Tymol 53, 55
Wapnia cyklobarbital 147
Wapnia glukonian 146
Wapnia mleczan 146
Wapnia pantotenian 147
Żelaza(II) glukonian 146
Żelaza(II) mleczan 145

14. Schemat


SCHEMAT TOKU IDENTYFIKACJI
SUBSTANCJA
SPALANIE I WYPRAŻANIE
ZWĘGLENIE
TAK
NIE
SUBSTANCJA ORGANICZNA
POPIÓŁ
TAK
NIE
SUBSTANCJA NIEORGANICZNA
ANALIZA KATIONÓW I ANIONÓW
ZWIĄZEK CZYSTO ORGANICZNY
BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI I ODCZYNU
WŁAŚCIWOŚCI OBOJĘTNE, BRAK ATOMU AZOTU
PODCZAS PRAŻENIA ZAPACH KARMELU
WĘGLOWODANY S.140
WŁAŚCIWOŚCI AMFOTERYCZNE
WŁAŚCIWOŚCI ZASADOWE
AMINY S.59
ALKALOIDY S.94
SYNTETYCZNE ZASADY WIELKOCZĄSTECZKOWE S.116
ZWIĄZKI WYDZIELAJĄCE NH3 LUB LOTNĄ AMINĘ S.134
ZWIĄZKI ZAWIERAJĄCE SIARKĘ S.77
WŁAŚCIWOŚCI KWASOWE
ZWIĄZKI O CHARAKTERZE KWASOWYM S.26
SŁABSZE OD KWASU WĘGLOWEGO S.45
MOCNIEJSZE OD KWASU WĘGLOWEGO S.27
POŁĄCZENIE ZWIĄZKU ORGANICZNEGO Z METALAMI
IDENTYFIKACJA JONU METALU S.15
TOK IDENTYFIKACJI S.144