

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 aminobenzoowy, 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 fenyletyloaminy	58
3.2. I-rzędowe aminy aromatyczne.....	61
3.2.1. Pochodne kwasu 4-aminobenzoowego	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-aminobenzoowego	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 opatrzone 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 szarnieje to znaczy, że badany związek jest substancją organiczną, 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 zwęglił 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 NaHCO₃ (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 NaHCO₃ pozwala różnicować związki o słabszym charakterze kwasowym. Jeżeli związek rozpuszcza się w roztworze NaOH, a nie rozpuszcza się w roztworze NaHCO₃, 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.

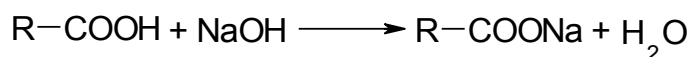
Dla związków trudno rozpuszczalnych w wodzie należy umieścić kilka kryształków badanego związku na wilgotnym papierku wskaźnikowym i obserwować zabarwienie papierka.

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

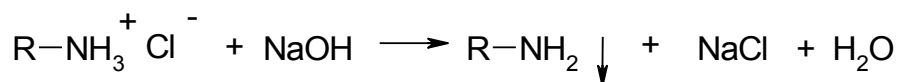
- do probówki wlać 2 mL wody, dodać 1 kroplę fenoloftaleiny i 1 kroplę roztworu NaOH (0,1 mol/L), wrzucić kilka kryształków substancji i wstrząsnąć. Jeżeli zabarwienie zniknie, a po dodaniu jeszcze 1 kropli roztworu NaOH i ponownym wstrząśnięciu nie powraca, to znaczy, że związek ma charakter kwasowy.

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.

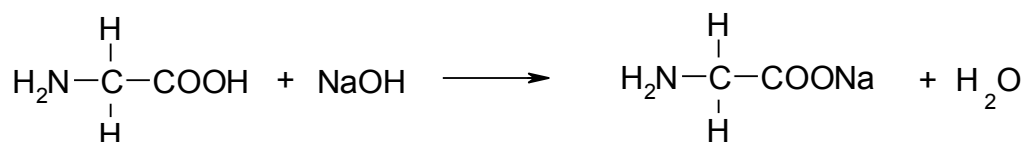


- **sole zasad organicznych z mocnymi kwasami** – jeżeli roztwór mętnieje po odbarwieniu, to znaczy, że wytrąca się z soli (np. z chlorowodoru) wolna zasada organiczna trudno rozpuszczalna w wodzie.



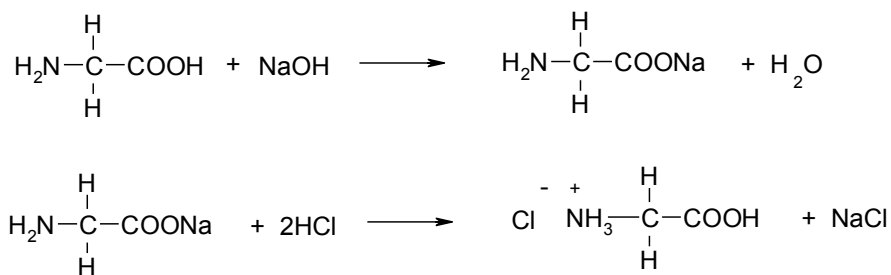
(uwaga – aby zaobserwować zmętnienie, należy dodać kilka kropli roztworu NaOH, zbyt mała ilość roztworu NaOH może nie spowodować wytrącenia się wolnej zasady).

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

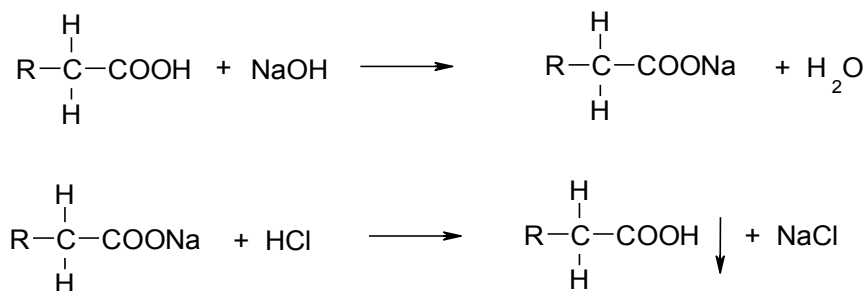


Odróżnienie związków amfoterycznych od nieamfoterycznych.

- 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

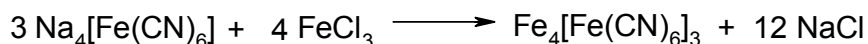
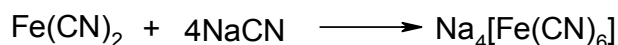
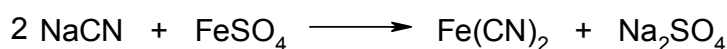
Badaniem pomocnym przy identyfikowaniu związku jest określenie składu pierwiastkowego badanej substancji. Najczęściej oznacza się obecność N, S, Cl, Br, I.

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 parownicze z 10 mL zimnej wody, probówka pęknie, powstały roztwór przesączyć przez sączone bibułowy i przesącz użyć do wykrywania azotu, siarki i chlorowca.

• wykrywanie azotu

- do przesącza dodać parę kryształków FeSO_4 , ogrzać do wrzenia, po ochłodzeniu zakwaszyć H_2SO_4 (178 g/L), dodać 0,1 mL roztworu FeCl_3 (100 g/L); powstaje niebieskie zabarwienie lub osad $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.



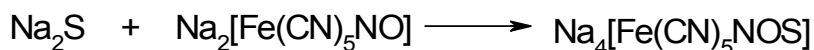
• wykrywanie chlorowca kowalencyjnie związanego z pierścieniem

(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).

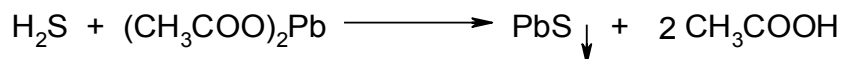
- do przesącza, zakwaszonego HNO_3 (105 g/L), dodać 5 kropli roztworu AgNO_3 (0,1 mol/L); powstaje biały osad AgCl (chlorki),
- do przesącza dodać 0,5 mL HCl (105 g/L), 0,01 g chloraminy i wytrząsać z 2 mL chloroformu; warstwa chloroformowa zabarwi się na żółtobrunatno w przypadku bromków i na fioletowo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

• wykrywanie siarki

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



- przesącz zakwasić CH_3COOH (311 g/L) i dodać kilka kropli roztworu $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (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 ($\frac{1}{3}$ objętości powinna stanowić substancja, a $\frac{2}{3}$ mieszanina Mayera). Do rozgrzanego tygla wsypać niewielką ilość rozłartej 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 $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (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 $(\text{COONH}_4)_2$ (50 g/L); wytrąca się biały osad $(\text{COO})_2\text{Ca}$ (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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 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+})**

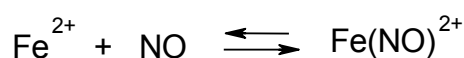
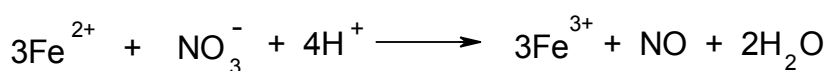
- do 0,5 g substancji dodać 10 mL HCl (105 g/L), ogrzewać we wrzeniu 1 min, ochłodzić, rozcieńczyć wodą do 20 mL; powstaje biały lub jasnożółty osad, który brunatnieje po dodaniu 1–2 kropli roztworu siarczku sodu (100 g/L),

- substancję zwilżyć roztworem Na₂S (100 g/L); powstaje brunatne zabarwienie Bi₂S₃ (organiczne związki bizmutu).

1.7. Wykrywanie anionów

- **reakcja na jon azotanowy (NO₃⁻)**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL świeżo sporządzonego roztworu FeSO₄ (100 g/L) i podwarstwić 2 mL H₂SO₄ (1,762 kg/L); na granicy warstw powstaje ciemnobrunatny pierścień.

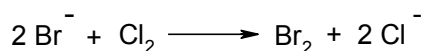
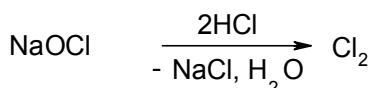
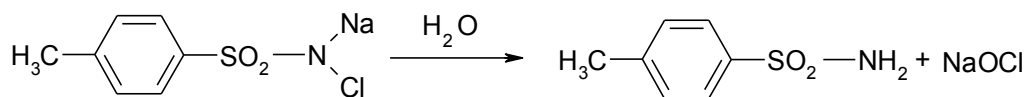


- **reakcja na jon chlorkowy (Cl⁻)**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 3–4 krople roztworu AgNO₃ (10 g/L); powstaje biały serowaty osad AgCl, rozpuszczalny w NH₄OH (96 g/L) i nierozpuszczalny w HNO₃ (105 g/L). Reakcja zachodzi w środowisku obojętnym i kwasowym.

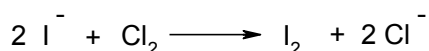
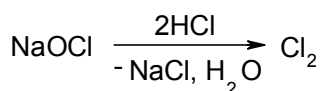
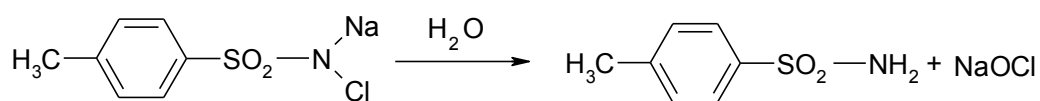
- **reakcja na jon bromkowy (Br⁻)**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,5 mL roztworu AgNO₃ (10 g/L); wytrąca się jasnożółty osad AgBr, rozpuszczalny w NH₄OH (96 g/L) i nierozpuszczalny w HNO₃ (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 CHCl₃; warstwa chloroformowa zabarwia się na żółto (w reakcji utlenienia wydziela się wolny brom).

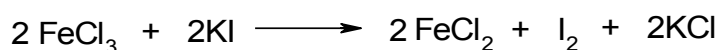


• **reakcja na jon jodkowy (I⁻)**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać kilka kropli roztworu AgNO₃ (10 g/L); powstaje jasnożółty osad AgI, nierozpuszczalny w NH₄OH (96 g/L) i w HNO₃ (105 g/L),
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 3 krople odczynnika Millona; powstaje pomarańczowokoralowy osad HgI₂ 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 CHCl₃; 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 FeCl₃ (100 g/L), 1 mL HCl (105 g/L) i 2 mL CHCl₃; wydziela się wolny jod, który zabarwia chloroform na różowofioletowo.



• **reakcja na jon siarczanowy (SO₄²⁻)**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 2 krople roztworu BaCl₂ (100 g/L); powstaje biały osad BaSO₄ nierozpuszczalny w kwasach,
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL roztworu (CH₃COO)₂Pb (100 g/L); powstaje biały osad PbSO₄ rozpuszczalny w nasyconym roztworze CH₃COONH₄ i w roztworze NaOH (174,6 g/L).

• **reakcja na jon fosforanowy (PO₄³⁻)**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL roztworu AgNO₃ (20 g/L); powstaje żółty osad Ag₃PO₄, rozpuszczalny w NH₄OH (96 g/L) i rozcieńczonym

HNO₃ i CH₃COOH, (jeżeli roztwór wodny substancji jest kwaśny lub zasadowy przed dodaniem AgNO₃, należy go zobojętnić).

• **reakcje na jon węglanowy (CO₃²⁻)**

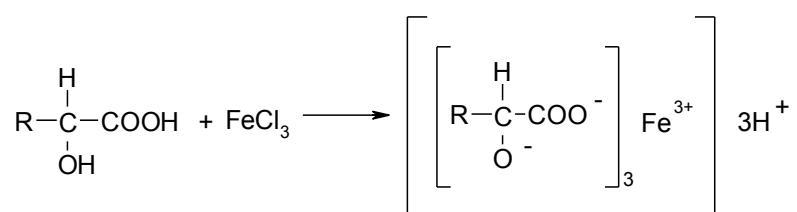
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 5 kropli roztworu AgNO₃ (10 g/L); tworzy się biały osad Ag₂CO₃, rozkładający się przy ogrzaniu na CO₂ i brunatny Ag₂O,
- zakwaszenie rozcieńczonym roztworem mocnego kwasu (np. HCl, H₂SO₄) roztworu wodnego substancji powoduje wydzielenie się pęcherzyków CO₂.

• **reakcja na jon octanowy (CH₃COO⁻)**

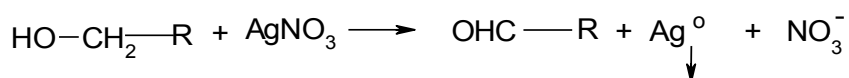
- 0,03 g substancji rozpuścić w 3 mL wody, stopniowo dodawać 0,25 mL roztworu La(NO₃)₃ (50 g/L), 0,1 mL roztworu jodu (0,05 mol/L) i 0,05 mL NH₄OH (96 g/L). Ogrzewać łagodnie do wrzenia; po kilku minutach wytrąca się delikatny niebieski osad lub powstaje ciemnoniebieskie zabarwienie (tworzy się zasadowy octan lantanu, który pod wpływem I₂ barwi się na niebiesko),
- 0,1 g substancji (sole kwasu octowego) rozpuścić w 1 mL wody, następnie dodać 5 kropli roztworu FeCl₃ (50 g/L); powstaje czerwonopomarańczowe zabarwienie. Jeżeli identyfikujemy kwas octowy, należy przed dodaniem roztworu FeCl₃ (50 g/L) zobojętnić kwas roztworem NaOH (174,6 g/L) i następnie dodać 5 kropli roztworu FeCl₃ (50 g/L); powstaje czerwonopomarańczowe zabarwienie

• **reakcje na jon glukonianowy (HO-CH₂-(CHOH)₄-COO⁻)**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 5 kropli roztworu FeCl₃ (50 g/L); powstaje żółto-brunatne zabarwienie glukonianu żelaza(III),



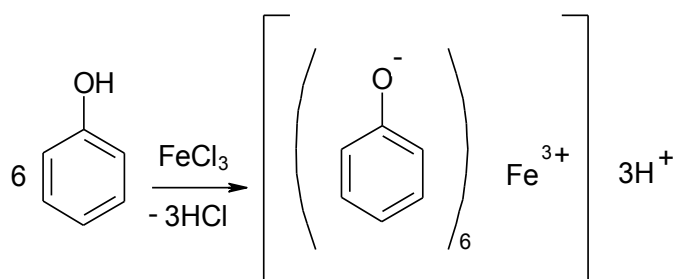
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 2 mL roztworu AgNO₃ (20 g/L); po ogrzaniu powstaje na ściankach probówki lustro srebrne.



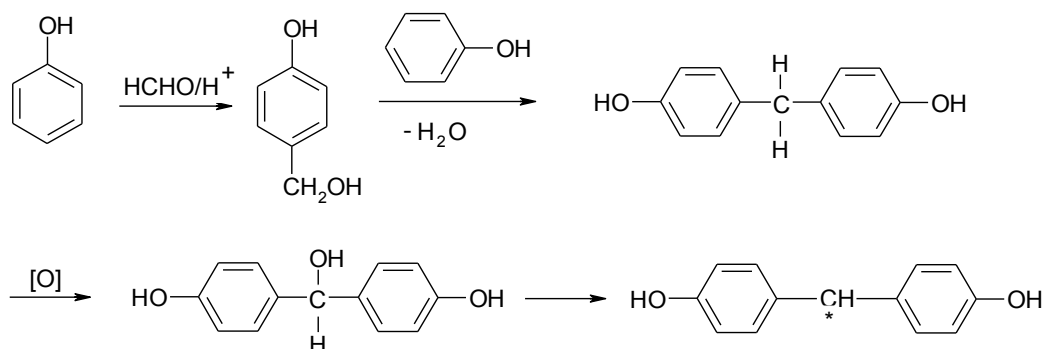
1.8. Wykrywanie grup funkcyjnych

• reakcje dla grupy fenolowej

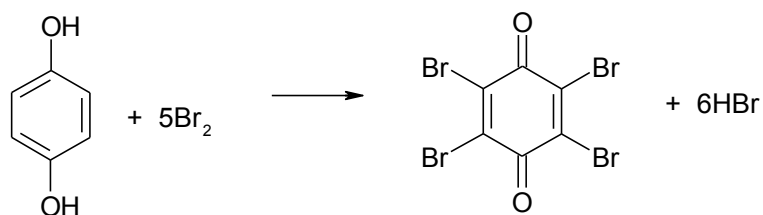
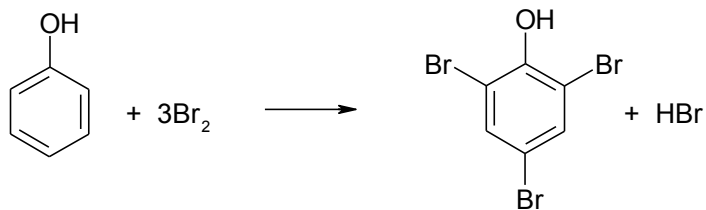
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 2 krople roztworu FeCl_3 (50 g/L); powstaje niebieskie, fioletowe lub zielone zabarwienie w zależności od rodzaju fenolu. Większość fenoli tworzy z FeCl_3 barwne związki kompleksowe, barwa tych połączeń zależy od rodzaju fenolu i użytego rozpuszczalnika; 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.



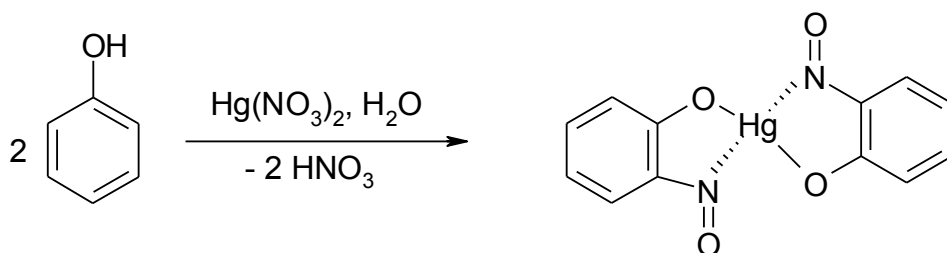
- do 0,05 g substancji dodać 1 mL formaldehydu (formaliny), a następnie podwarstwić 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powstaje fioletowy pierścień (produkty utlenienia o charakterze wolnych rodników) – reakcja Marquisa,



- 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,



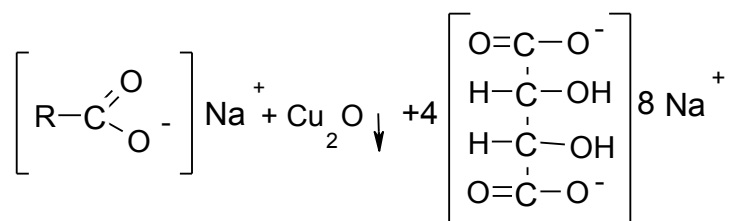
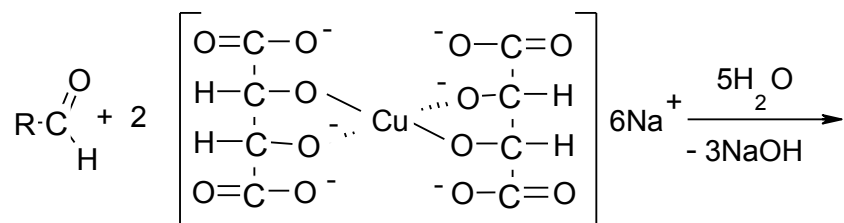
- do 0,05 g substancji dodać ok. 1 mL odczynnika Millona i ogrzać; powstaje czerwone zabarwienie lub żółty osad pochodnej rtęciowej (reakcja charakterystyczna dla fenoli monowodorotlenowych, nie posiadających podstawnika w położeniu orto).



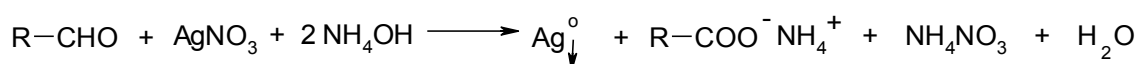
• reakcja dla grupy aldehydowej

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 ,

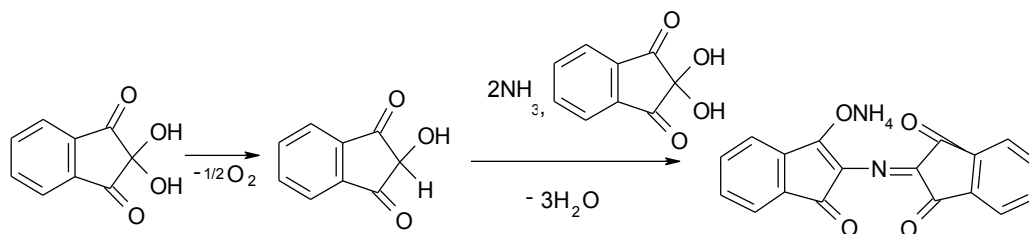
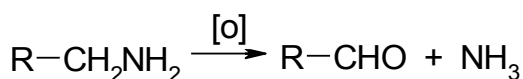


- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL NH_4OH (96 g/L), 1 mL roztworu $AgNO_3$ (20 g/L) (odczynnik Tollensa); na ściankach probówki powstaje lustro srebrne.



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

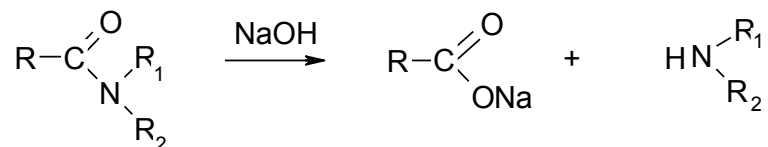
- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 4 krople roztworu ninhydryny (2 g/L), ogrzać; powstaje fioletowe zabarwienie(I-rzędowa grupa aminowa pod wpływem ninhydryny ulega utlenieniu do aldehydu, wydzielający się w wyniku tej reakcji amoniak w następnym etapie kondensuje z kolejną cząsteczką ninhydryny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

- **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.

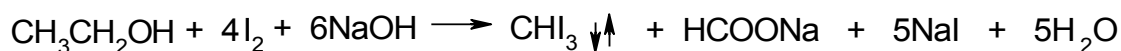


R_1 - H, alkil

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.

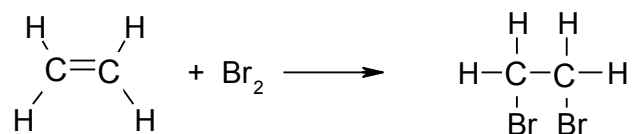


- **reakcja dla grupy nitrowej**

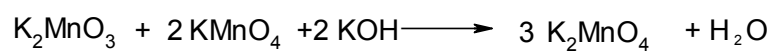
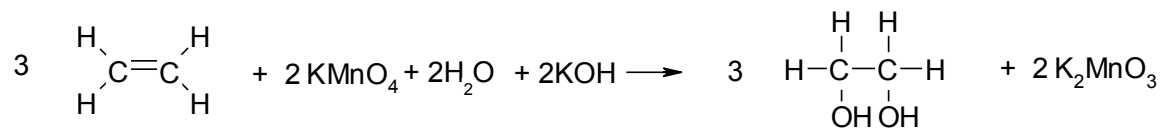
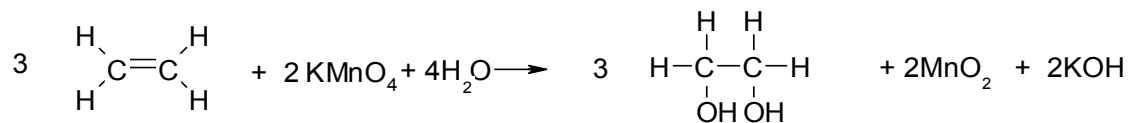
- 0,05 g substancji rozpuścić w 2 mL etanolu, dodać 3 mL HCl (105 g/L) i 0,02 g pyłu cynkowego i ogrzewać 10 minut w łaźni wodnej, przesączyć; przesącz wykazuje reakcje charakterystyczne dla amin I-rzędowych alifatycznych lub aromatycznych.

- **reakcje dla związków redukujących**

- reakcja z odczynnikami 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:

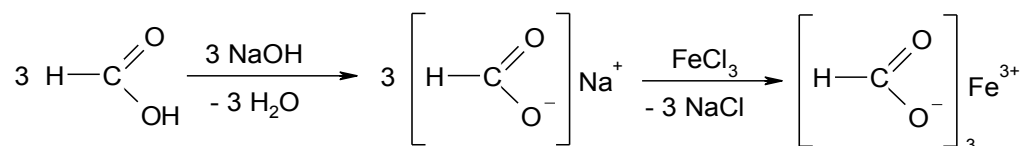
- związki łatwo rozpuszczalne w wodzie,
- związki trudno rozpuszczalne w wodzie i nieamfoteryczne,
- związki trudno rozpuszczalne w wodzie i amfoteryczne.

2.1.1. Związki łatwo rozpuszczalne w wodzie

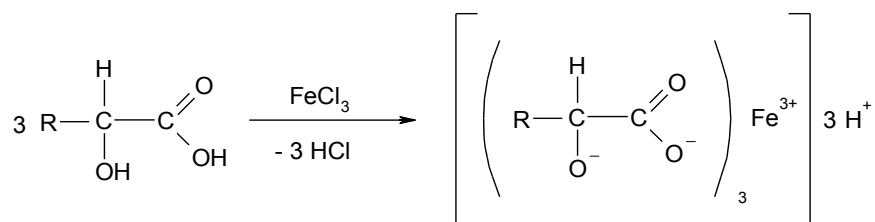
Kwasy te rozpuszczają się w wodzie oraz w roztworach wodorotlenków sodu i potasu. Z roztworów wodnych soli sodowych lub potasowych tych związków po zakwaszeniu nie wydziela się osad wolnego kwasu. Do tej grupy należą m.in. następujące kwasy: kwas askorbowy, kwas cytrynowy, kwas mlekowy, kwas mrówkowy, 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 FeCl₃ (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 FeCl₃ (100 g/L); powstaje żółte zabarwienie, intensywniejsze od roztworu wzorcowego przygotowanego ze zmieszania 1 mL wody i 0,05 mL roztworu FeCl₃ (100 g/L).

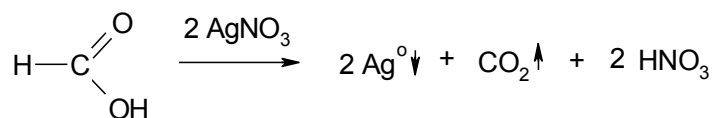


- wykonanie próby dla acetylocysteiny opisano w rozdziale 4.2.2.

Reakcje różnicujące wyżej wymienione związki

• kwas mrówkowy

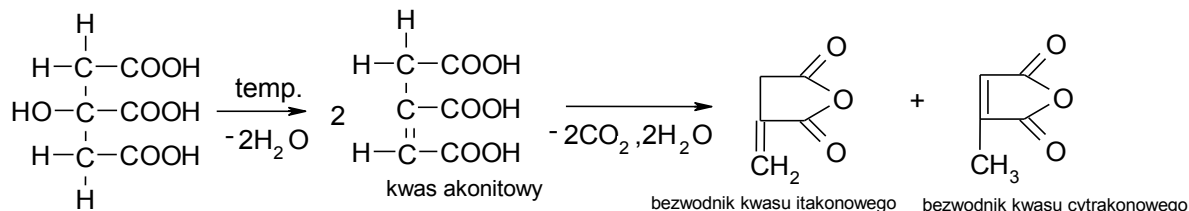
- do 1 mL substancji dodać 1 mL roztworu AgNO₃ (20 g/L) i ogrzewać przez 5 minut; powstaje szary osad (właściwości redukujące),



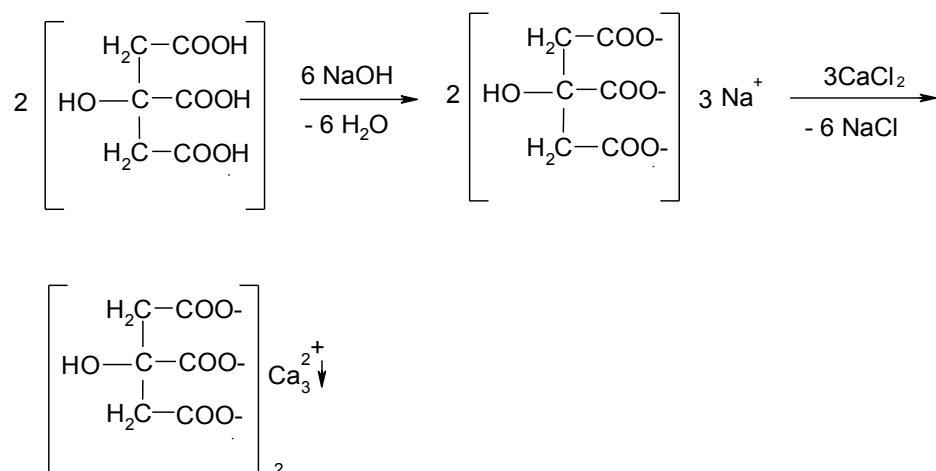
- do 2 mL substancji dodać 1 mL wody i 2 mL roztworu $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (100 g/L), wytrząsnąć; po kilku minutach powstaje biały osad.

• **kwasek cytrynowy**

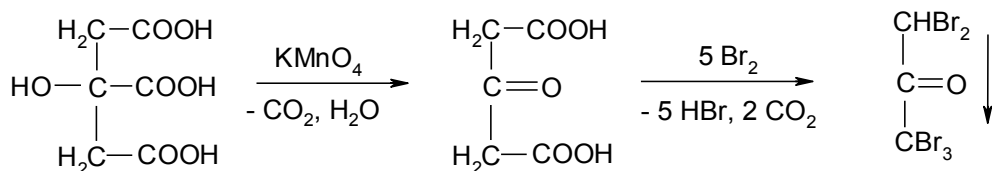
- substancja podczas ogrzewania topi się, a następnie zwęglą, wydzielając drażniące dymy,



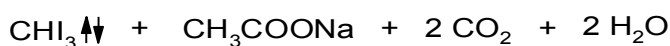
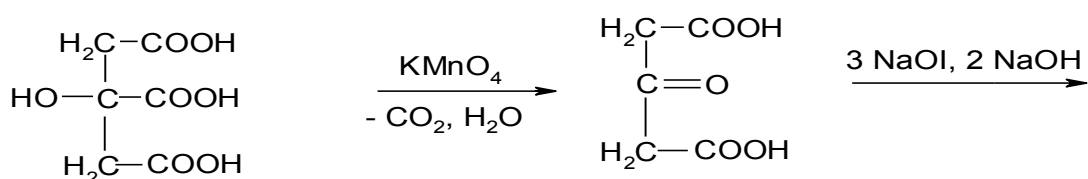
- 0,5 g substancji rozpuścić w 10 mL wody:
 - 2 mL roztworu zobojętnić roztworem NaOH (20 g/L) i następnie dodać 2 mL roztworu CaCl_2 (100 g/L), roztwór jest przezroczysty i dopiero po zagotowaniu w łaźni wodnej powstaje biały osad, rozpuszczalny w HCl (105 g/L). Powstała trójwapniowa sól kwasu cytrynowego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



- 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 (kwasek cytrynowy pod wpływem KMnO_4 utlenia się do kwasu 3-ketoglutarynowego, który w reakcji z bromem tworzy pentabromoaceton),



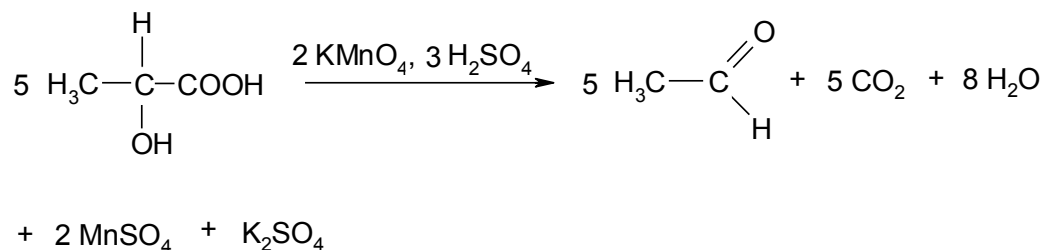
- c) do 1 mL roztworu dodać 1 mL roztworu KMnO_4 (5 g/L) i ogrzewać do odbarwienia się roztworu, ochłodzić, następnie dodać 0,25 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), a potem stopniowo dodać odczynnik Wagnera do wystąpienia żółtego zabarwienia. Po ogrzaniu do temperatury 60°C powstaje charakterystyczny zapach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



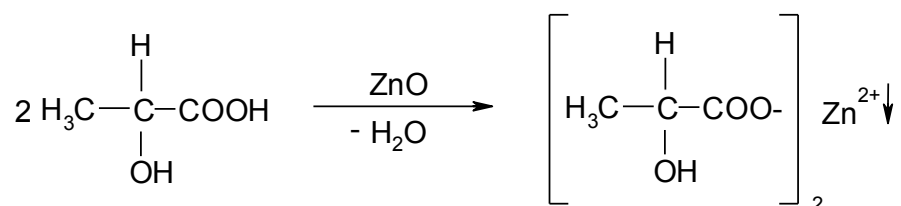
- d) do 2 mL roztworu dodać 0,25 mL etanolowego roztworu waniliny (10 g/L) i odparować na szkiełku zegarkowym w łaźni wodnej do sucha, następnie dodać 0,1 mL H_2SO_4 (178 g/L) i ogrzewać 15 minut; powstaje fioletowe zabarwienie, zmieniające się na zielone po dodaniu wody, po dodaniu NH_4OH (96 g/L) na pomarańczowoczerwone,
- substancja wrzucona do czterochlorku węgla pływa po powierzchni cieczy (odróżnienie od kwasu winowego),
 - temperatura topnienia kwasu cytrynowego: $151-157^\circ\text{C}$.

• kwas mlekowy

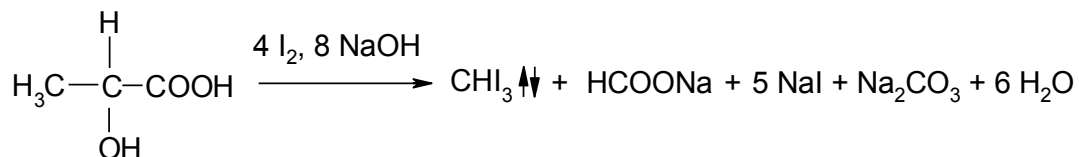
- 0,5 mL substancji mieszać z 1 mL H_2SO_4 (178 g/L) i 2 mL roztworu KMnO_4 (5 g/L), następnie ogrzać; roztwór odbarwia się i wydziela się zapach aldehydu octowego (pod wpływem środków utleniających kwas mlekowy utlenia się do aldehydu octowego),



- 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,



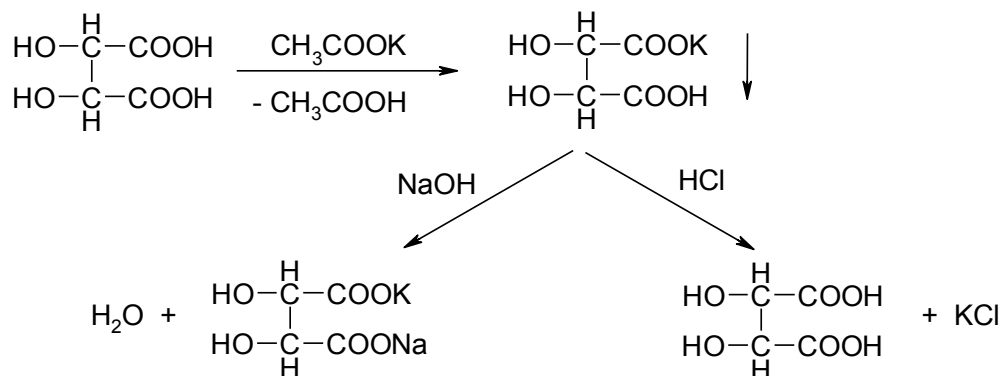
- 0,5 mL substancji mieszać z 2 mL wody i dodać 0,25 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), a potem stopniowo dodać odczynnik Wagnera do wystąpienia żółtego zabarwienia. Po ogrzaniu do temperatury 60°C powstaje charakterystyczny zapach jodoformu, a po oziębieniu żółty osad jodoformu.



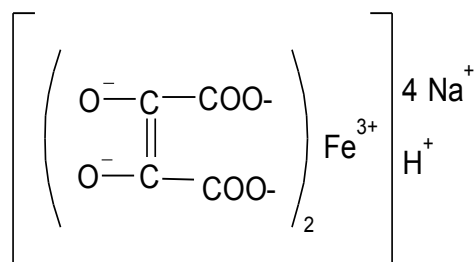
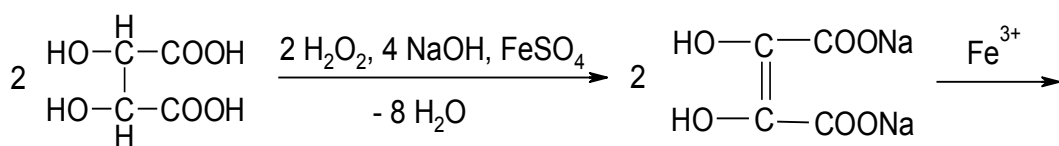
- **kwask winowy**

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

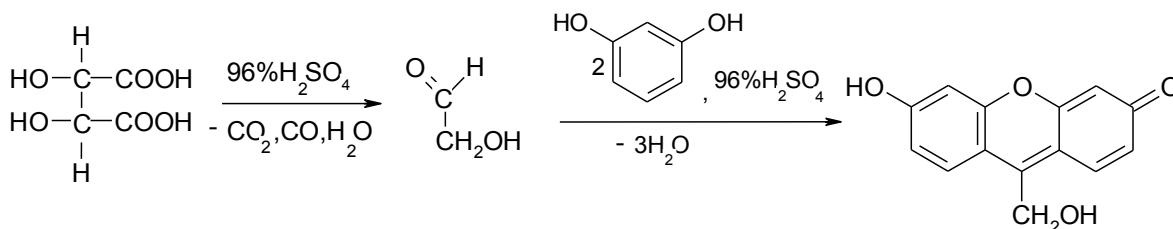
- 0,5 g substancji rozpuścić w 2 mL wody i dodać 1 mL roztworu CH_3COOK (350 g/L); powstaje biały osad wodorowinianu potasu, który jest rozpuszczalny w HCl (280 g/L) lub roztworze NaOH (174,6 g/L),



- 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 czerwono-fioletowe zabarwienie (powstaje produkt kondensacji powstałego aldehydu z rezorcynolem),

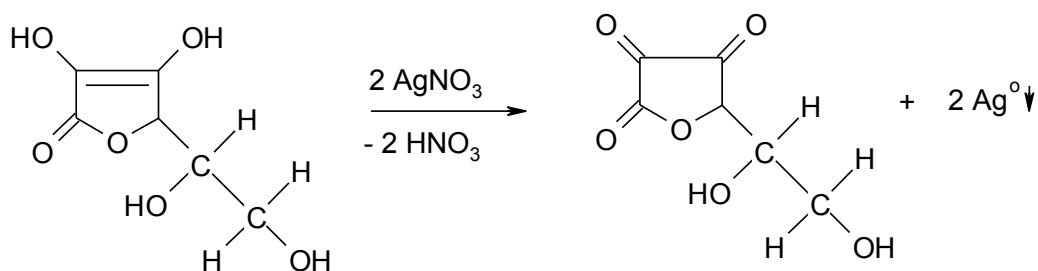


- 0,05 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,4 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 1,0 mL roztworu AgNO_3 (20 g/L), powstały osad rozpuścić w nadmiarze NH_4OH (96 g/L) i ogrzać w łaźni wodnej; na ściankach probówki powstaje lustro srebrne (właściwości redukujące),
- skręcalność optyczna właściwa: $[\alpha]^{20}_{\text{D}}$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

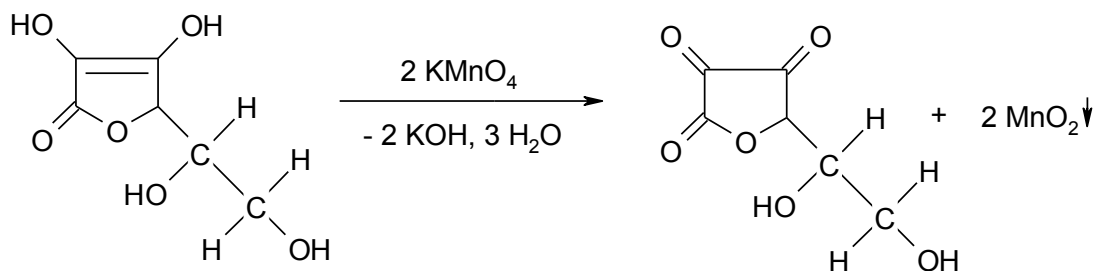
2.1.1.2. Kwasy nie dające reakcji barwnej z roztworem chlorku żelaza(III)

• kwas askorbowy

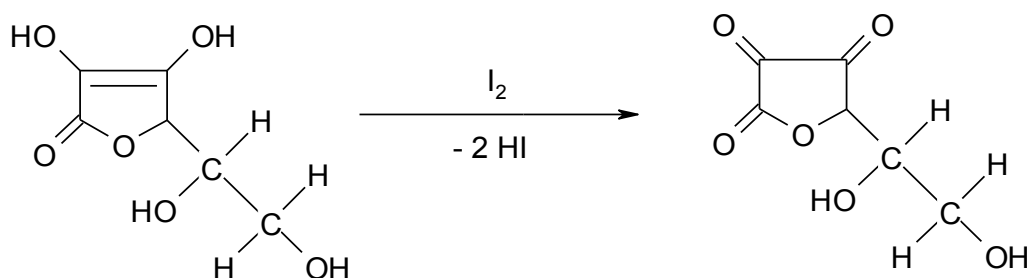
- 0,1 g substancji rozpuścić w 6 mL wody:
- a) do 2 mL roztworu dodać 0,4 mL HNO_3 (105 g/L) i 1,0 mL roztworu AgNO_3 (20 g/L); powstaje szary osad (właściwości redukujące),



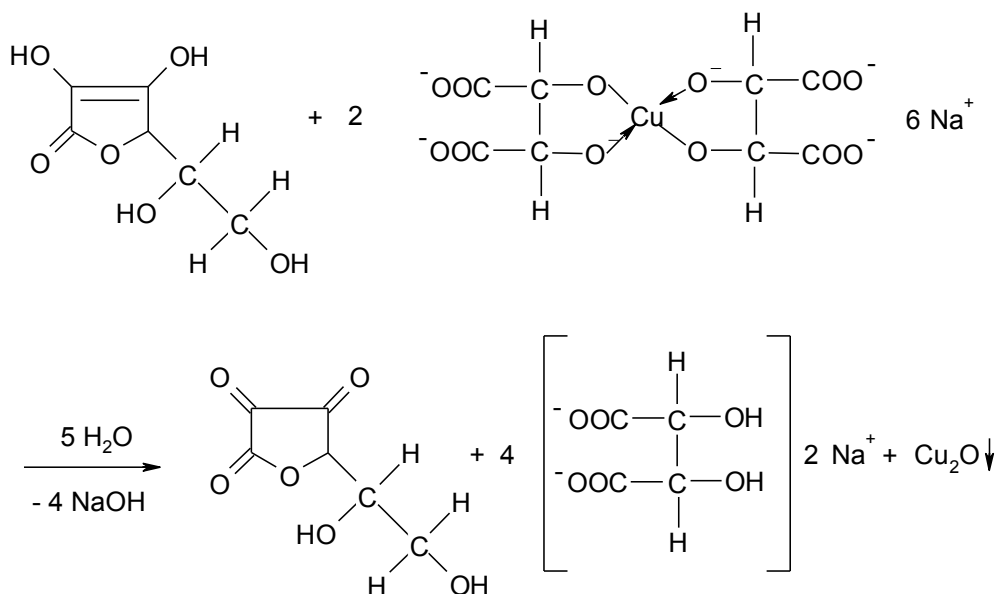
- b) do 1 mL roztworu dodać 2 mL roztworu KMnO_4 (5 g/L); powstaje brunatny osad, który po dodaniu nadmiaru roztworu kwasu askorbowego rozpuszcza się i roztwór odbarwia się (właściwości redukujące),



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



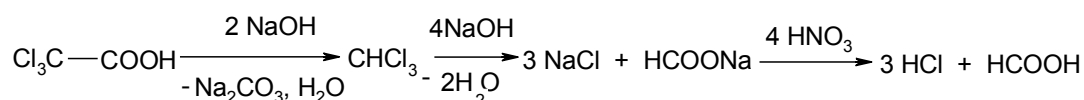
- d) do 1 mL roztworu dodać 1 mL odczynnika Fehlinga (mieszanka roztworów Fehlinga I i Fehlinga II 1:1 (v/v)); po kilku minutach powstaje żółtopomarańczowy osad, przechodzący w czerwono-brunatny (roztwór ogrzać, właściwości redukujące),



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

- **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: $55\text{--}57^\circ\text{C}$.

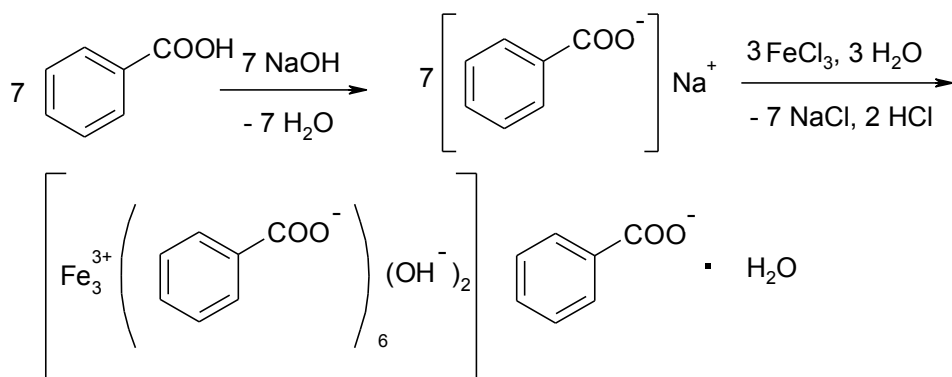
2.1.2. Kwasy trudno rozpuszczalne w wodzie i nieamfoteryczne

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)

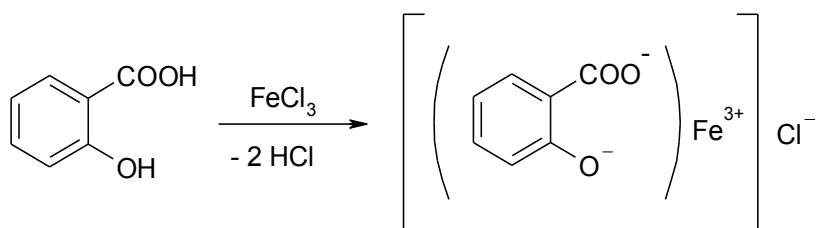
- **kwas benzoesowy**

- 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 .



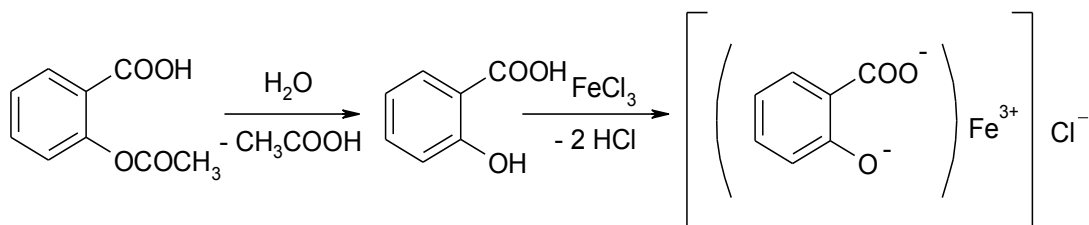
• kwas salicylowy

- 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.

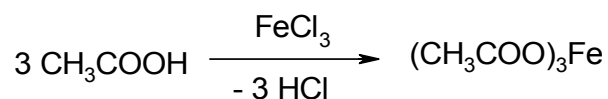


• kwas acetylosalicylowy

- 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).



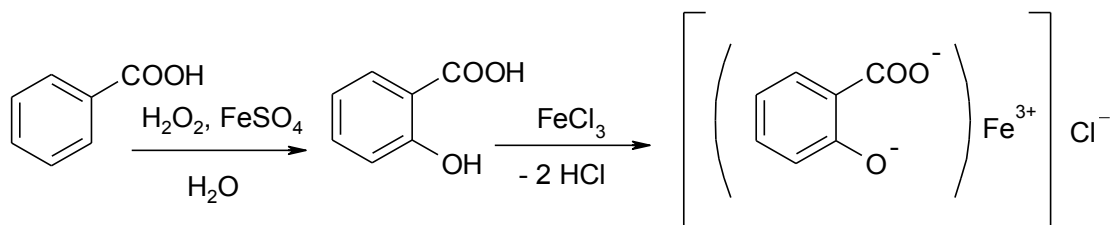
- **kwas mefenamowy**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL metanolu i dodać 0,05 mL roztworu FeCl₃ (100 g/L); powstaje brunatnoszare zabarwienie, które zmienia się w fioletowoszare po dodaniu kilku kropli wody.

Reakcje różnicujące wyżej wymienione związki

- **kwas benzoesowy**

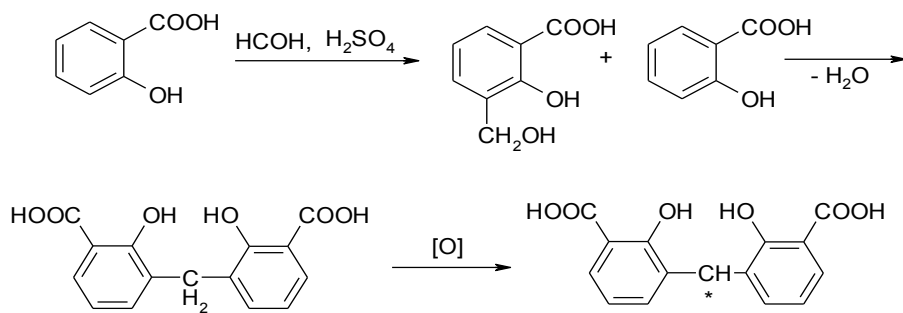
- reakcja z FeCl₃ (opis na str. 35),
- 0,05 g substancji wytrząsnąć z 5 mL wody i dodać 0,05 mL roztworu FeCl₃ (100 g/L), 0,1 mL H₂O₂ (300 g/L) i świeżo przygotowanego 0,1 mL roztworu FeSO₄ (20 g/L); po kilku minutach powstaje fioletowe zabarwienie kompleksu powstałego kwasu salicylowego z jonami Fe(III),



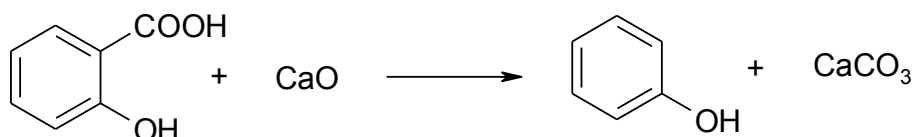
- temperatura topnienia kwasu benzoesowego: 120–123°C.

- **kwas salicylowy**

- 0,05 g substancji rozpuścić w 0,25 mL H₂SO₄ (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 H₂SO₄, do związku o charakterze wolnego rodnika),



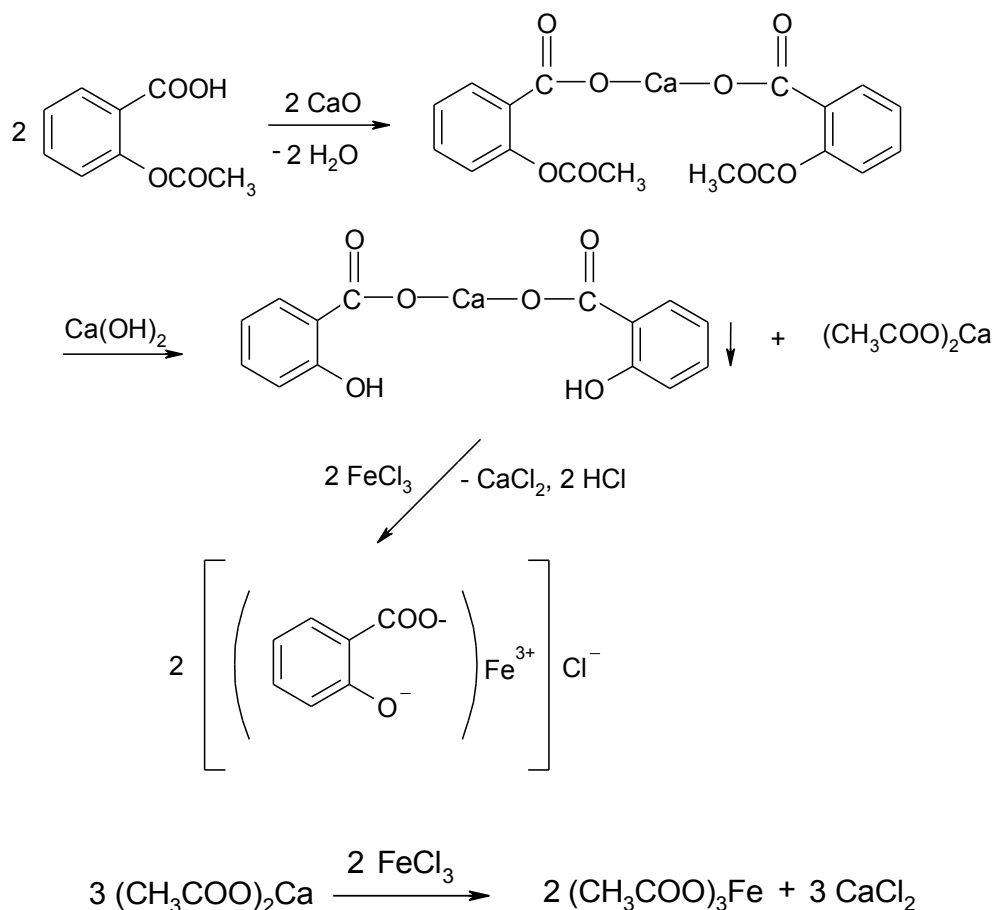
- 0,2 g substancji ogrzać z 0,2 g CaO; powstaje charakterystyczny zapach fenolu,



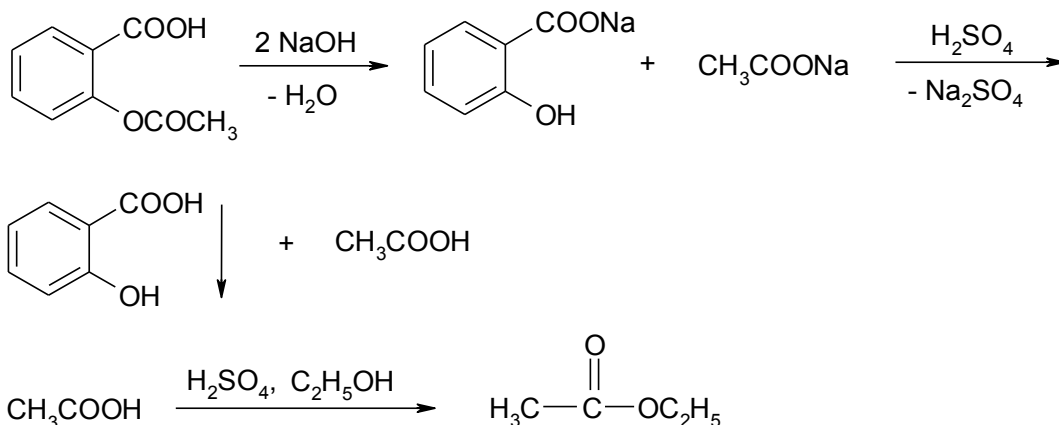
- temperatura topnienia kwasu salicylowego: 158–161°C.

- **kwas acetylosalicylowy**

- 0,05 g substancji rozpuścić w 0,25 mL H₂SO₄ (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 utrzymać 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 FeCl₃ (100 g/L); osad barwi się na fioletowo, a przesącz na czerwono,



- 0,5 g substancji rozpuścić w 5 mL roztworu NaOH (1 mol/L), ogrzewać we wrzeniu przez 3 minuty, następnie ochłodzić, dodać 10 mL H₂SO₄ (52 g/L) i przesączyć. Do przesączu dodać 2 mL etanolu i 2 mL H₂SO₄ (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°C; temperatura topnienia 158–161°C (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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (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-aminosalicylowy (opis na str. 43).

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

- **kwas dehydrocholowy**

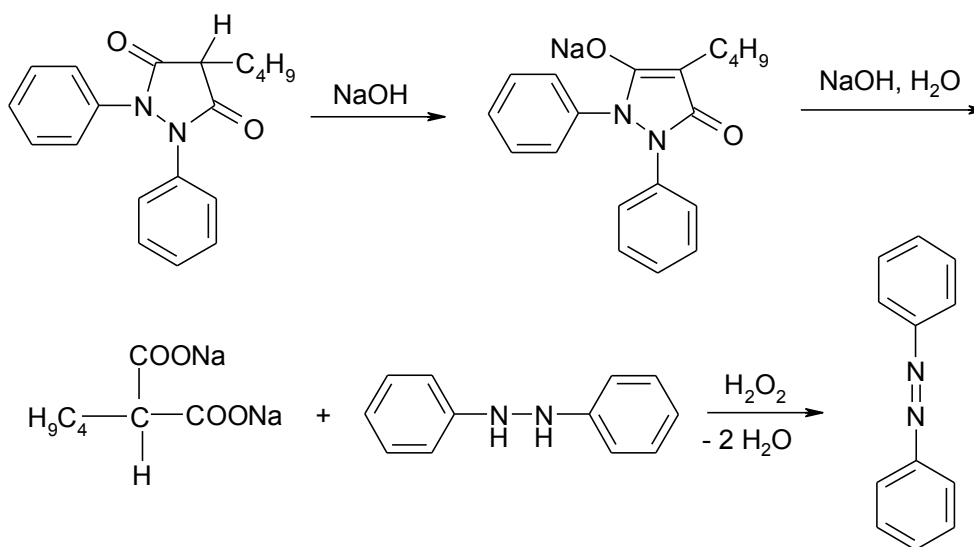
- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i lekko ogrzać w łaźni wodnej; powstaje żółte zabarwienie przechodzące w czerwone. Uzyskany barwny roztwór wykazuje zieloną fluorescencję,
- 0,02 g substancji rozpuścić w 2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i ostrożnie po ścianie probówki dodać 0,5 mL formaldehydu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

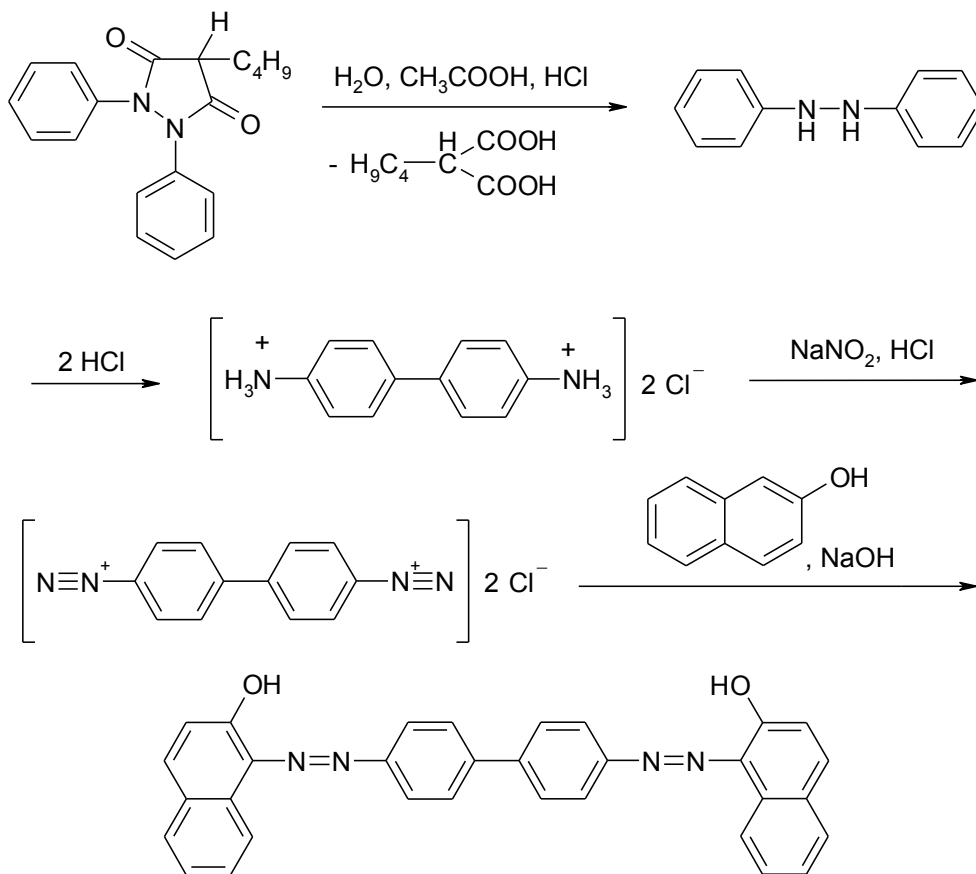
Do przesączu dodać 0,25 mL roztworu FeCl_3 (100 g/L); (brak charakterystycznego zabarwienia roztworu, natomiast powstaje jasnożółty osad soli żelaza (III) i formy enolowej fenylobutazonu),

- fenylobutazon w środowisku alkalicznym ulega hydrolizie, powstaje hydrazobenzen, który pod wpływem nadtlenu 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 chlorowodoru 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.

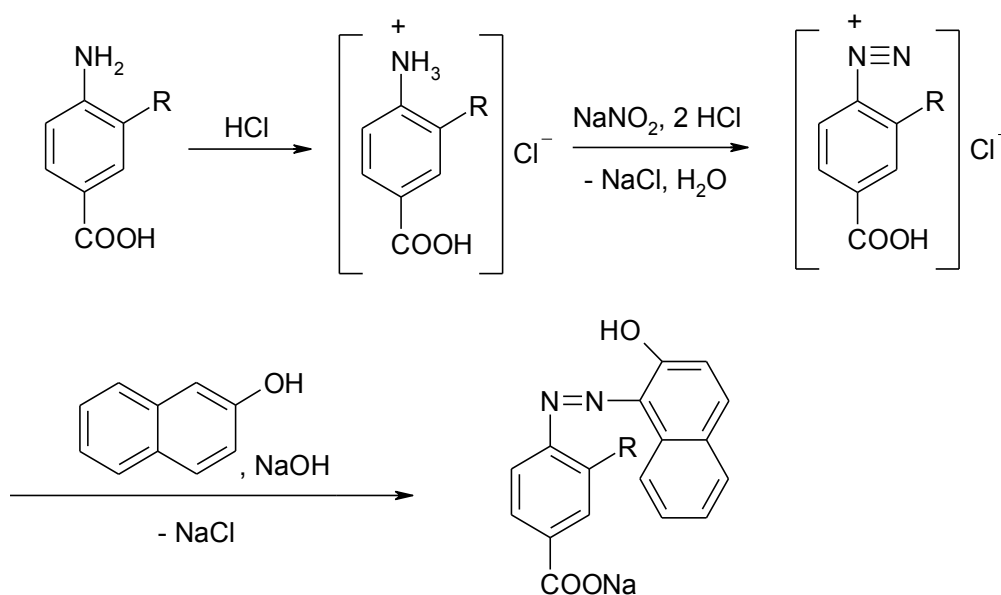
2.1.3. Związki trudno rozpuszczalne w wodzie i amfoteryczne

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 zakwaszeniu HCl (105 g/L) nie wytrąca się osad nierozpuszczalnego kwasu. Z roztworów soli sodowych tych związków wytrąca się osad po zakwaszeniu CH₃COOH (311 g/L).

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

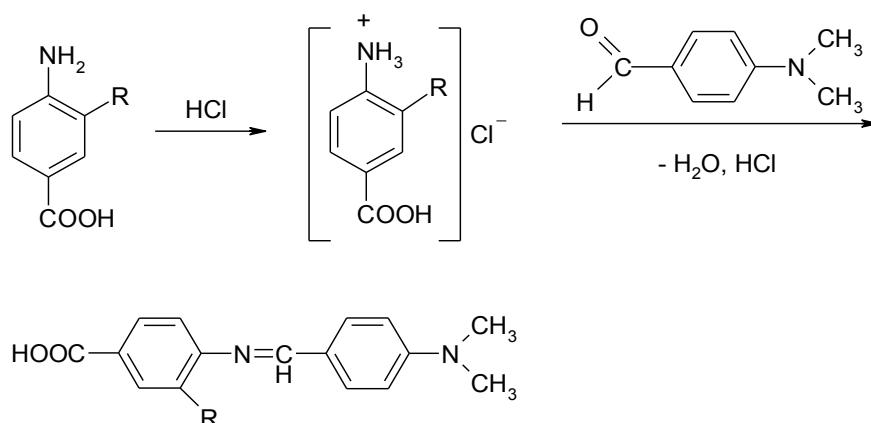
2.1.3.1. Związki dające pozytywną reakcję diazowania i sprzęgania z 2-naftolem (kwas 4-aminobenzoesowy, kwas 4-aminosalicylowy)

0,1 g substancji rozpuścić lub zawiesić w 2 mL wody, dodać 5 kropli HCl (105 g/L), dodać 0,5 mL roztworu NaNO₂ (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).

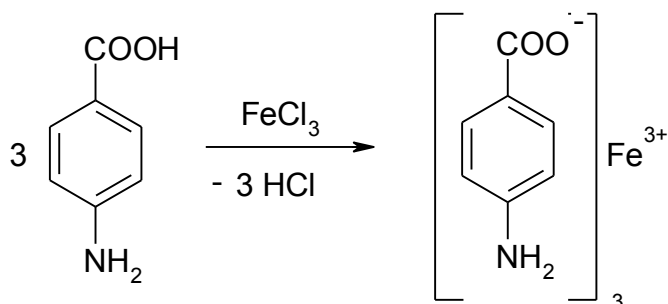
- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL HCl (105 g/L) i dodać 0,5 mL odczynnika Ehrlicha; powstaje żółte lub żółtopomarańczowe zabarwienie lub osad.



Reakcje różnicujące wyżej wymienione związki

- **kwask 4-aminobenzoesowy**

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

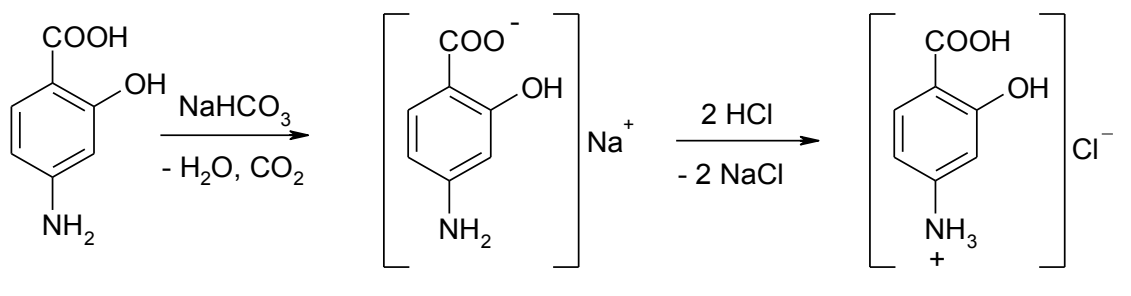


- temperatura topnienia kwasu 4-aminobenzoesowego: 186–189°C.

- **kwask 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 $220\text{--}222^\circ\text{C}$ (wyjątkowo w tym przypadku wytrąca się chlorowodorek związku amfoterycznego w postaci osadu).



- temperatura topnienia kwasu 4-aminosalicylowego: $135\text{--}140^\circ\text{C}$,

2.1.3.2. Związki dające pozytywną reakcję z ninhydriną (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: $195\text{--}200^\circ\text{C}$.

• kwas L-glutaminowy

- skręcalność optyczna właściwa: $[\alpha]^{20}_{\text{D}}$ od $+30^\circ$ do $+31^\circ$ (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.

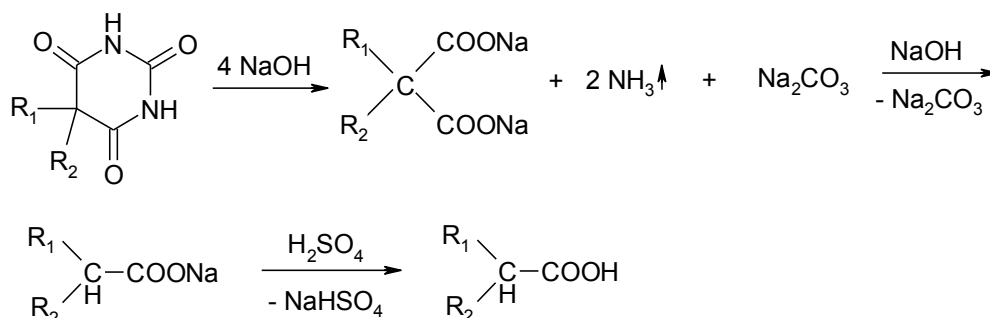
Związki o strukturze enoli, imidów lub fenoli są trudno rozpuszczalne w wodzie i kwasach mineralnych, natomiast rozpuszczają się w roztworach wodorotlenku sodu lub potasu. Po zakwaszeniu wodnych roztworów ich soli sodowych lub potasowych wytrąca się osad nierozpuszczalnego związku. Sulfanilamidy (z wyjątkiem 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

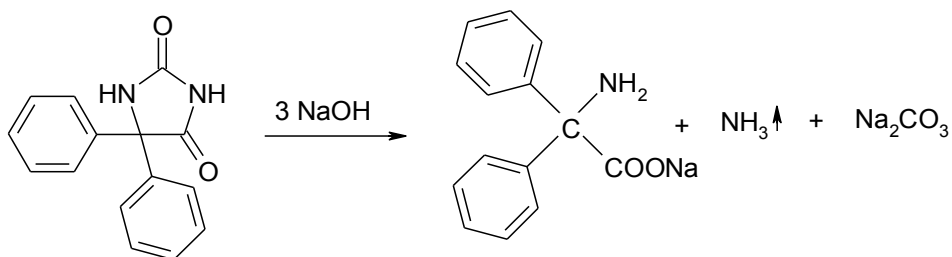
Reakcje charakterystyczne dla pochodnych kwasu barbiturowego i hydantoiny

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

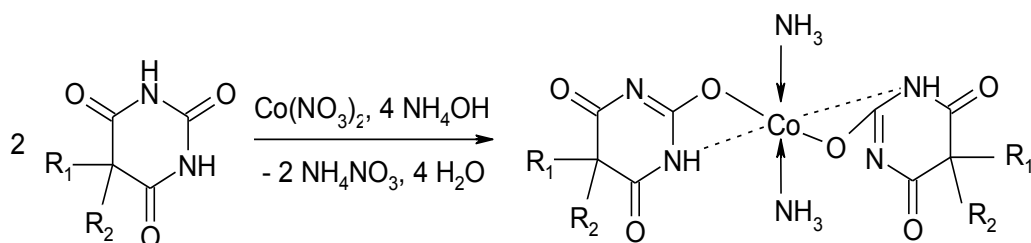
- 0,05 g substancji ogrzać z 50% roztworem NaOH (można użyć stałego NaOH); wydziela się amoniak, który zabarwia wilgotny papier lakmusowy umieszczony u wylotu probówki na niebiesko,
- pochodne kwasu barbiturowego,



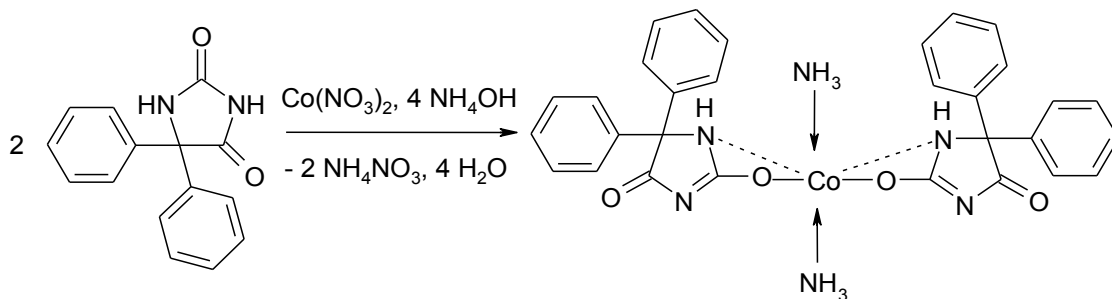
- pochodne hydantoiny,



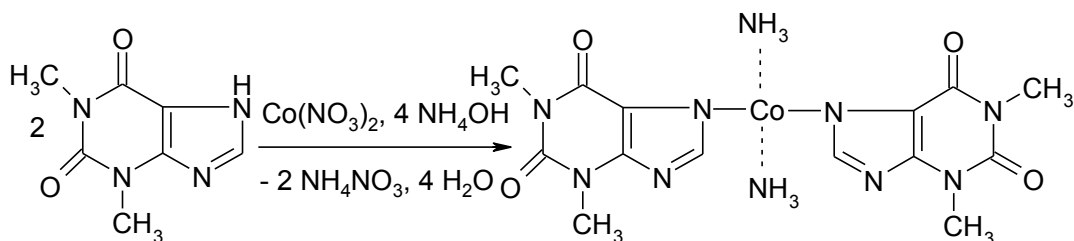
- reakcja Parri: 0,1g substancji rozpuścić w 1 mL metanolu, dodać 0,1 mL metanolowego roztworu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (20 g/L) i 0,1 mL NH_4OH (96 g/L); powstaje kompleks o zabarwieniu fioletowym,
- pochodne kwasu barbiturowego,



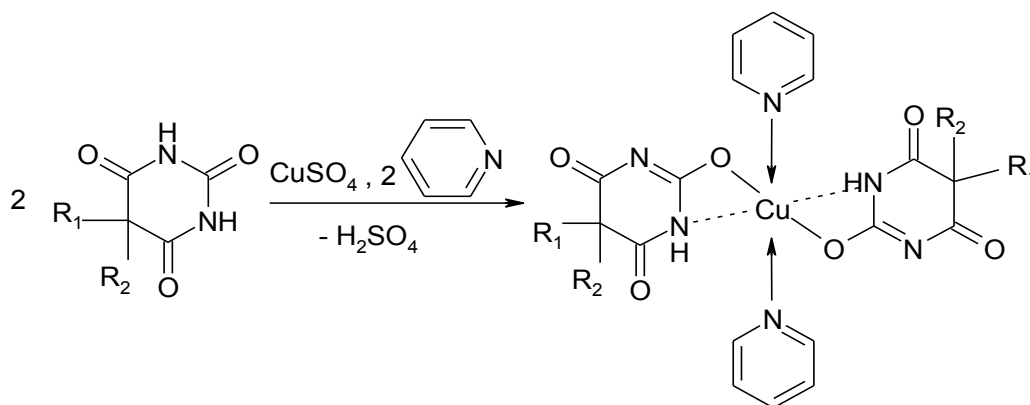
- pochodne hydantoiny.



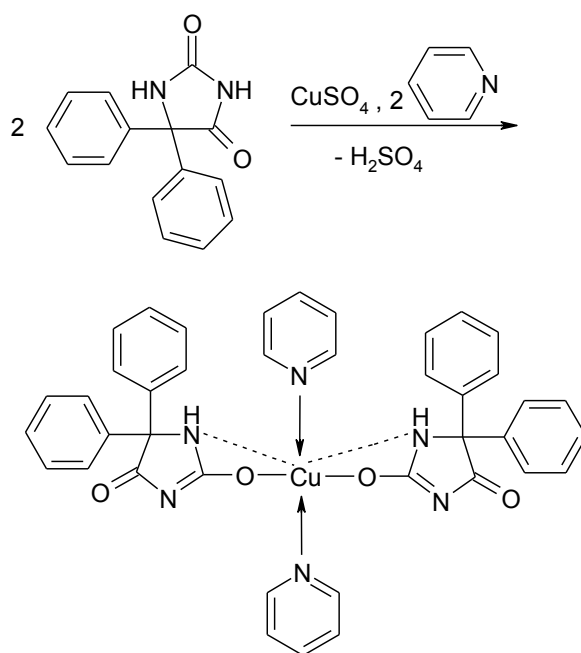
Pozytywną reakcję Parri daje także teofilina.



- 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,



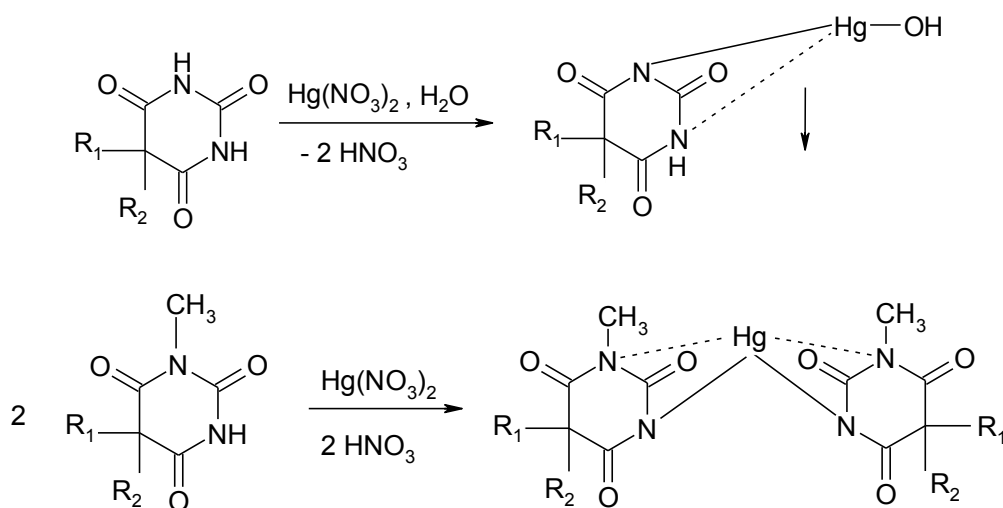
- pochodne hydantoiny.



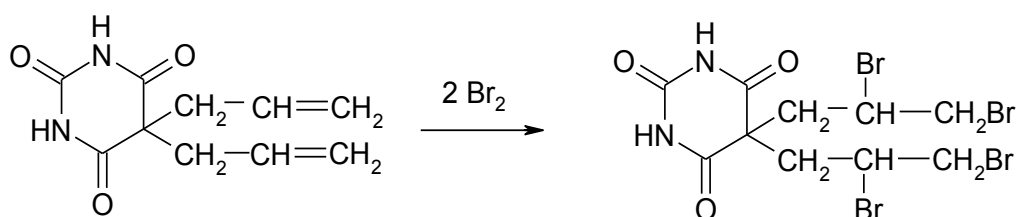
Reakcje różnicujące dla pochodnych kwasu barbiturowego

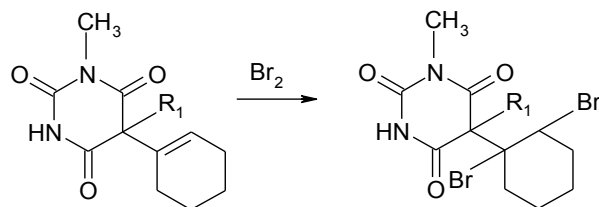
Identyfikację poszczególnych pochodnych kwasu barbiturowego przeprowadza się na podstawie obecności i rodzaju podstawników (nasyconego np. **Barbital**, nienasyconego, karbocyklicznego lub fenylowego) w pozycji 5 lub podstawnika metylowego przy atomie azotu. W tym celu wykonuje się następujące reakcje:

- 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.

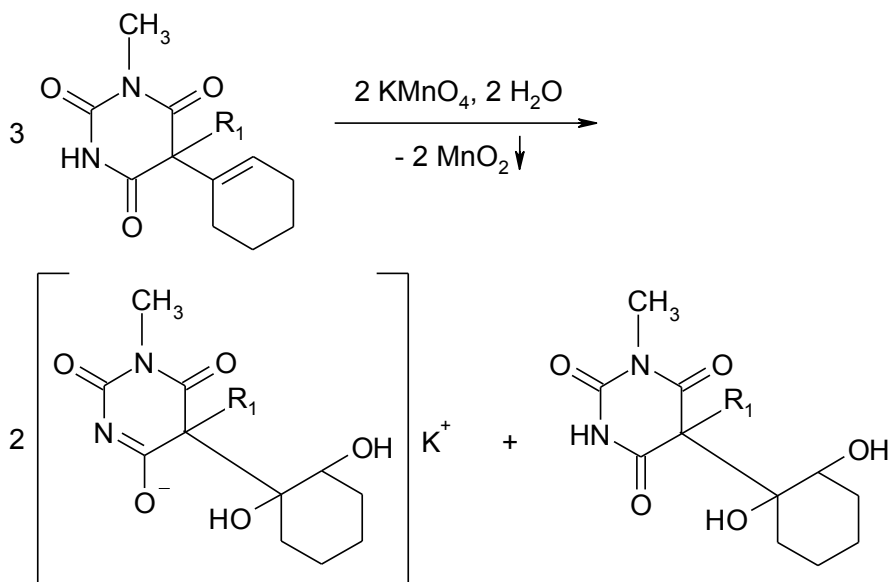


- **reakcje charakterystyczne dla pochodnych zawierających nienasycone wiązania** (allobarbital, cyklobarbital, heksobarbital, proksybarbal),
- 0,1 g substancji wytrząsać przez 1 minutę z 10 mL wody i przesączyć:
 - a) do 2,5 mL przesączu dodać 0,25 mL CH₃COOH (311 g/L) i 0,25 mL wody bromowej; roztwór natychmiast odbarwia się,

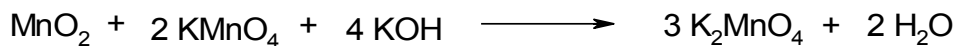
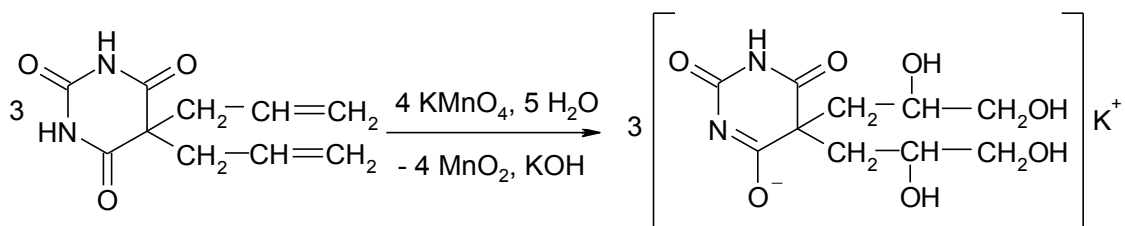




- b) do 2,5 mL przesączu dodać 0,15 mL roztworu KMnO_4 (5 g/L); różowe zabarwienie przechodzi w brunatne,



- 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,

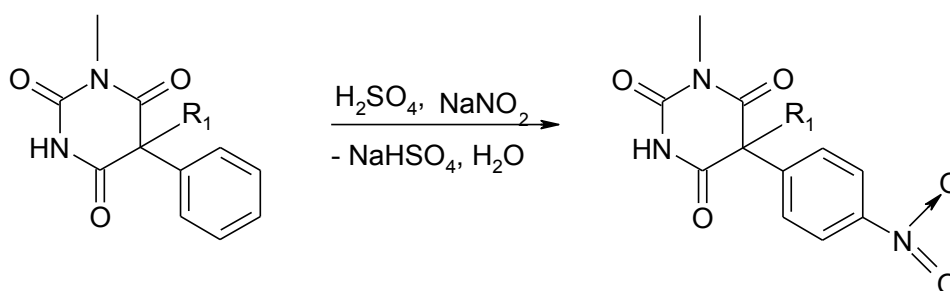


- do 0,05 g substancji dodać 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powoli powstaje pomarańczowoczerwone zabarwienie, reakcja charakterystyczna dla **cyklobarbitalu i heksobarbitalu**,
- do 0,05 g substancji dodać 0,05 g rezorcynolu i 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L). Całość ogrzewać w płomieniu palnika przez kilkanaście 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 fenyłowy** (fenobarbital, metylofenobarbital),
- reakcja charakterystyczna dla pochodnych zawierających podstawnik fenyłowy (fenobarbital, metylofenobarbital, benzobarbital)

0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL H₂SO₄ (1,762 kg/L) i dodać kilka kryształków NaNO₂; powstaje żółte zabarwienie (reakcja nitrowania pierścienia fenyłowego).



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

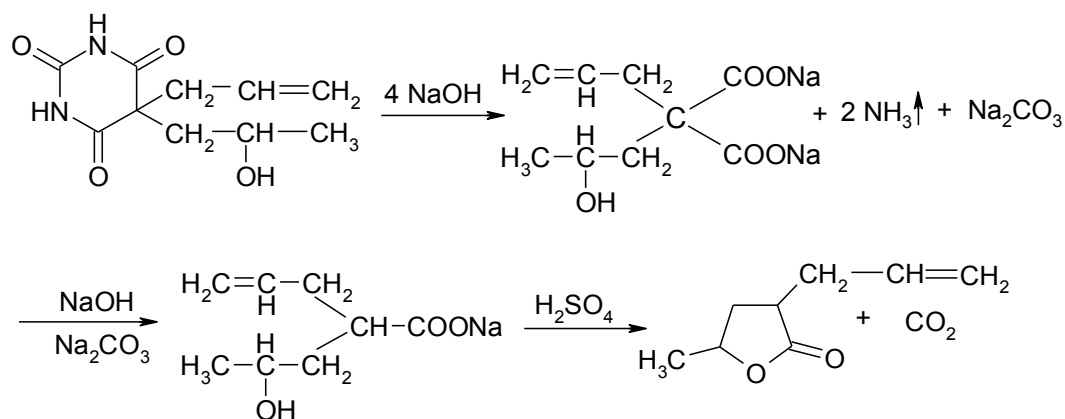
- **benzobarbital**

- reakcja Parri (zmodyfikowana) - 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL metanolu ogrzewając w łaźni wodnej, następnie kolejno dodać: 0,05 mL roztworu CaCl₂ (200 g/L), 0,1 mL roztworu Co(NO₃)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 KHCO₃ rozpuszczonego w 15 mL wody i 2,5 g K₂CO₃ rozpuszczonego w 20 mL wody oraz dodać 0,1 mL roztworu CuSO₄ (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; wydzieli się amoniak, który zabarwia wilgotny papier lakmusowy umieszczony u wylotu probówki na niebiesko. Stopioną pozostałość, po ochłodzeniu, rozpuścić w 10 mL wody i dodać 5 mL

H₂SO₄ (698 g/L); wydziela się CO₂ i aromatyczny zapach α-allilo-γ-walerylolaktonu,

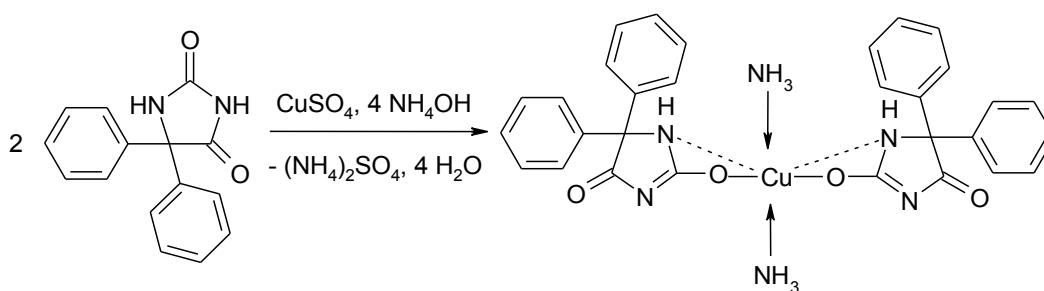


- temperatura topnienia proksybarbalu: 166–171°C.

Reakcje charakterystyczne dla pochodnych hydantoiny

• fenytoina

- reakcja stapiania substancji z NaOH (opis na str. 45),
- barwne reakcje Parri i Zwickera (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 NH₄OH (141 g/L), dodać 0,5 mL roztworu CuSO₄ (50 g/L) w NH₄OH (96 g/L); powstaje niebieski osad przechodzący w różowy,



- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL H₂SO₄ (1,762 kg/L) i dodać kilka kryształków NaNO₂, powstaje żółte zabarwienie (reakcja nitrowania pierścieni fenylowych),
- do 0,05 g substancji dodać 0,5 mL formaldehydu (400 g/L) i 5 mL H₂SO₄ (1,762 kg/L); po kilku minutach powstaje brunatnoczerwone zabarwienie.

Reakcje charakterystyczne dla pochodnej puryny – teofiliny

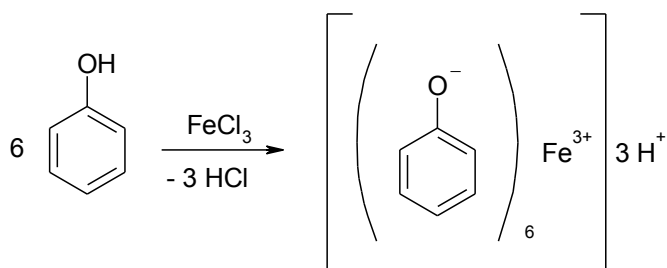
Teofilina w reakcji Parri daje czerwono-fioletowe zabarwienie, natomiast nie daje barwnej reakcji Zwickera. Substancja ta jest zaliczana do grupy alkaloidów i została opisana w rozdziale 5.

2.2.2. Fenole i ich pochodne

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

- **fenol**

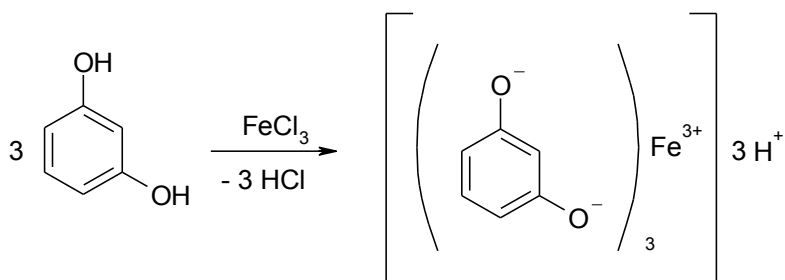
- 0,02 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,05 mL roztworu FeCl_3 (100 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie, które znika po dodaniu 2 mL etanolu,



- substancja 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)**

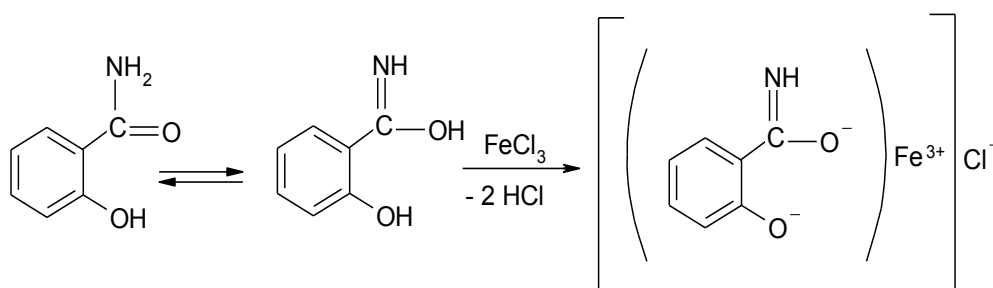
- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody i dodać 0,25 mL roztworu FeCl_3 (100 g/L); po dodaniu 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) powstaje niebieskofioletowe zabarwienie przechodzące w żółtozielone.

- **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).

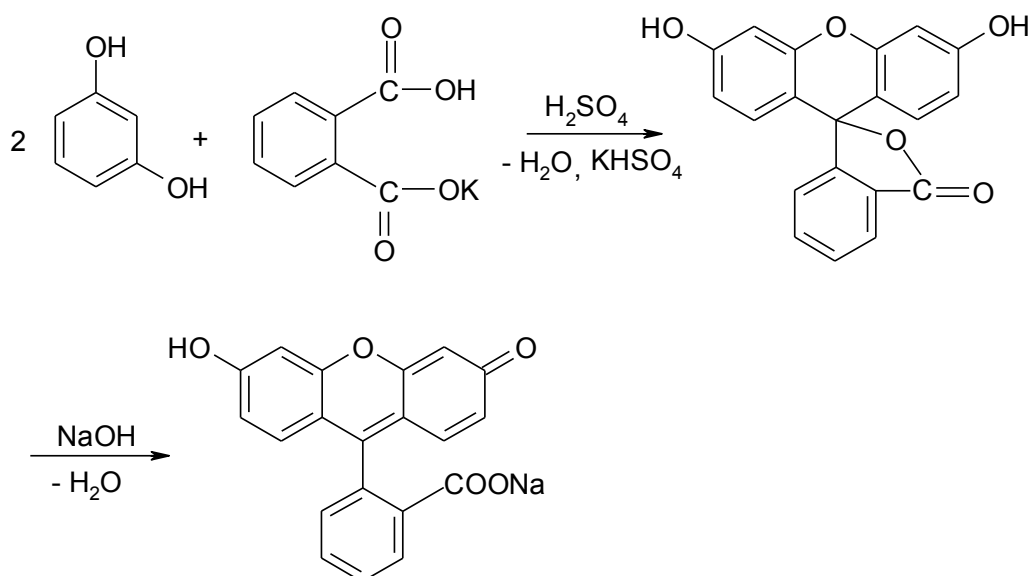
Reakcje różnicujące wyżej wymienione związki

- **fenol**

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

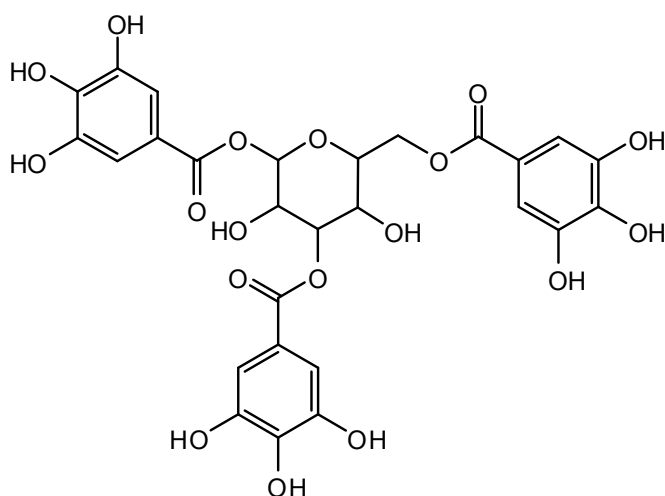
- **rezorcyna**

- 0,05 g substancji mieszać 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 mieszać 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**

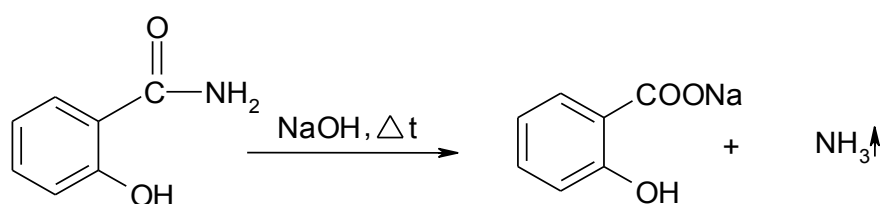


- 0,02 g substancji rozpuścić w 2 mL wody i dodać 0,1 mL roztworu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (80 g/L); powstaje zielony osad,
- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody i 1 mL roztworu skrobi (10 g/L); powstaje osad.

- **paracetamol** (opis na str. 71)

- **salicylamid**

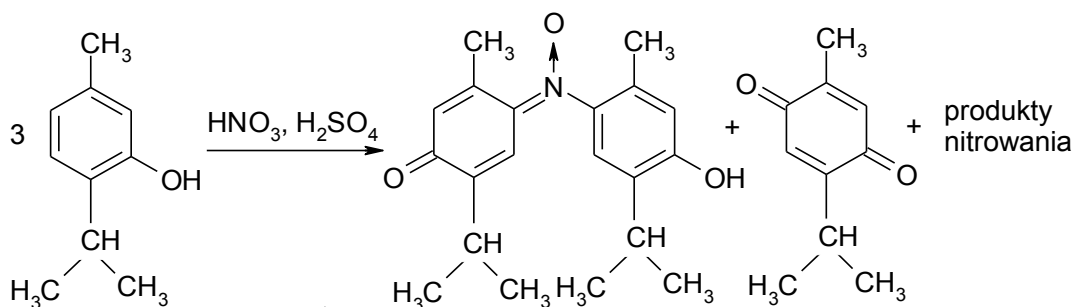
- 0,2 g substancji ogrzewać przez 3 minuty z 4 mL roztworu NaOH (174,6 g/L); wydziela się amoniak, który zabarwia wilgotny papier lakmusowy umieszczony u wylotu probówki na niebiesko, następnie roztwór ochłodzić i zakwasić HCl (105 g/L). Powstały osad odsączyć, przemyć wodą i wykonać reakcje charakterystyczne dla kwasu salicylowego (opis na str. 35, 36).



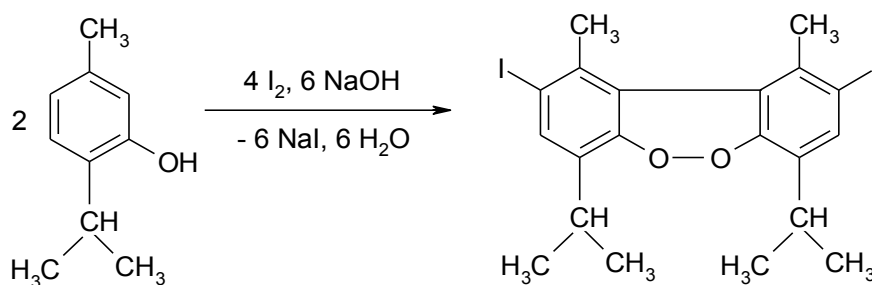
- temperatura topnienia salicylamidu: 139–142°C.

- **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 I₂ w KI do uzyskania żółtego zabarwienia i ogrzać; powstaje czerwone zabarwienie,

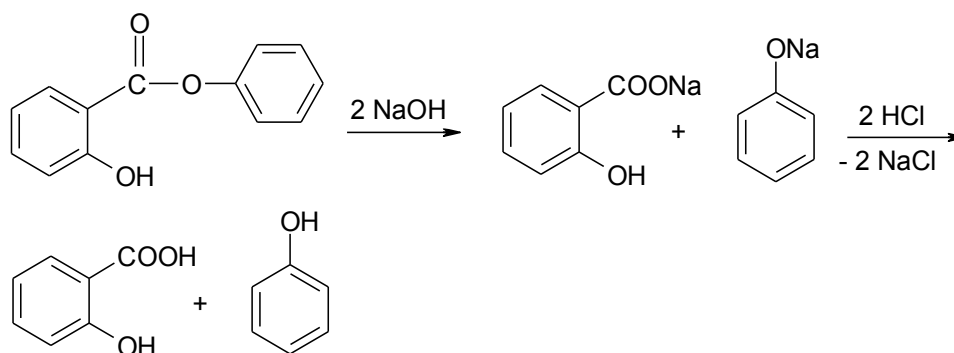


- temperatura topnienia tymolu: 49–51°C.
- **chlorchinaldol**
- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL etanolu, dodać 0,25 mL roztworu CuSO₄ (20 g/L); powstaje żółtobrunatny osad,
- wykrywanie chloru związanego z pierścieniem (opis na str. 14)
- temperatura topnienia chlorchinaldolu: 109–113°C.

Reakcje charakterystyczne dla pochodnych fenoli – estrów fenolokwasów

• salicylan fenylu

- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL etanolu i dodać 0,05 mL roztworu FeCl₃ (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.

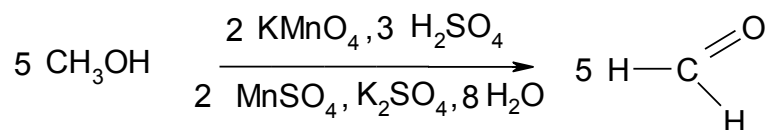
Reakcje charakterystyczne dla estrów kwasu 4-hydroksybenzoesowego (4-hydroksybenzoesan metylu, 4-hydroksybenzoesan etylu, 4-hydroksybenzoesan propylu)

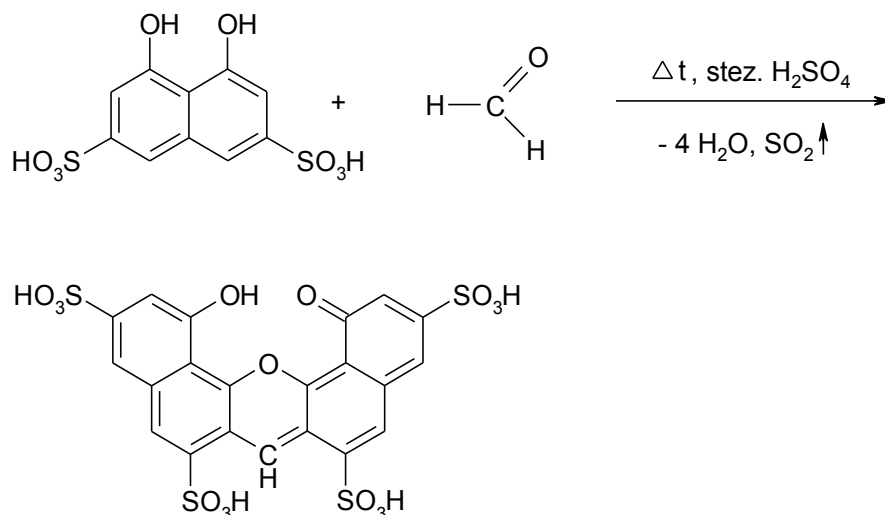
- substancje wykazują reakcje na obecność grupy fenolowej (reakcje charakterystyczne dla fenoli podano na str. 20),
- 1 g substancji rozpuścić w 2 mL metanolu, ogrzać do wrzenia w łaźni wodnej, dodać 0,5 mL odczynnika Millona i mieszać - powstaje osad, a roztwór zabarwia się na czerwono,

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 H₂SO₄ (0,5 mol/L), ochłodzić i przesączyć. Do przesączu dodać 5 mL KMnO₄ (5 g/L) i 2 mL roztworu H₂SO₄ (0,5 mol/L), ogrzać do odbarwienia, ochłodzić. Do 2 ml uzyskanego roztworu dodać 2 mL kwasu chromotropowego (5 g/L) i 2 mL H₂SO₄ (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 NaNO₂ (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 wodotlenku 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.

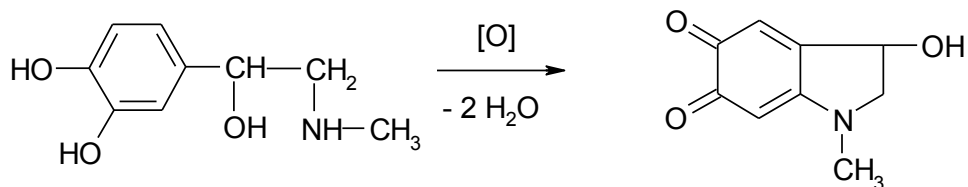
3.1. Pochodne fenyloetyloaminy

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).

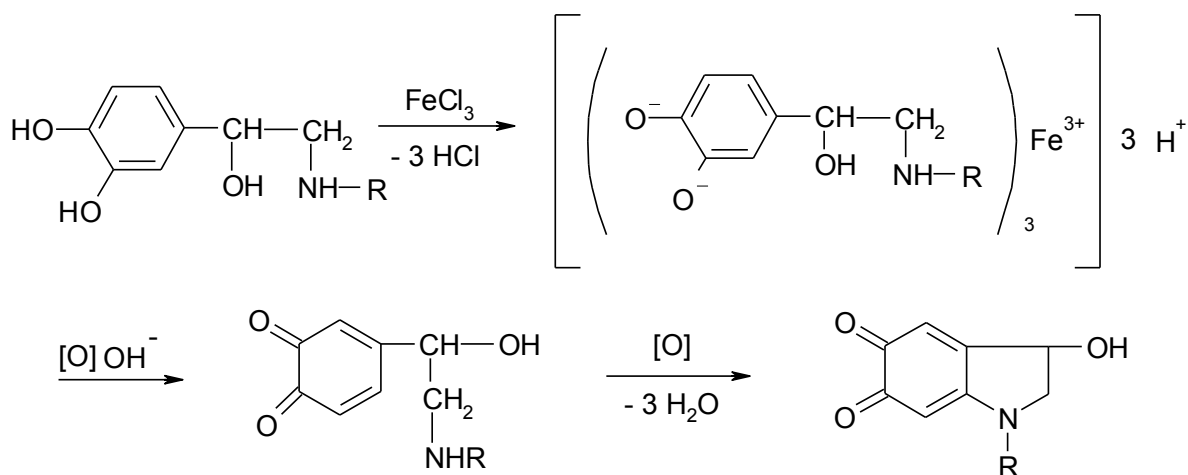


adrenochrom

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 fenyletyloaminy 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (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 -50° do -54° (roztwór 20 mg/mL w HCl (18 g/L)),
- temperatura topnienia epinefryny wodorowinianu: $147-154^\circ\text{C}$ (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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (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 -10° do -13° (roztwór wodny 20 mg/mL).
- temperatura topnienia norepinefryny wodorowinianu: $98-104^\circ\text{C}$.

- **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: 128°C (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: $205-209^\circ\text{C}$.

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-aminobenzoowego
- 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-aminobenzoowego

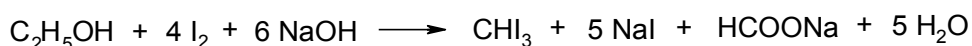
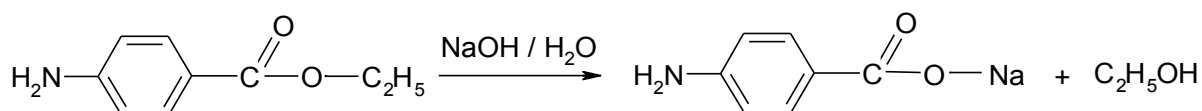
- o budowie estrowej: benzokaina, prokainy chlorowodorek,
- o budowie amidowej: prokainamidu chlorowodorek, bupiwakainy chlorowodorek, metoklopramidu chlorowodorek.

• benzokaina

Wykrywanie etanolu jako produktu hydrolizy estru:

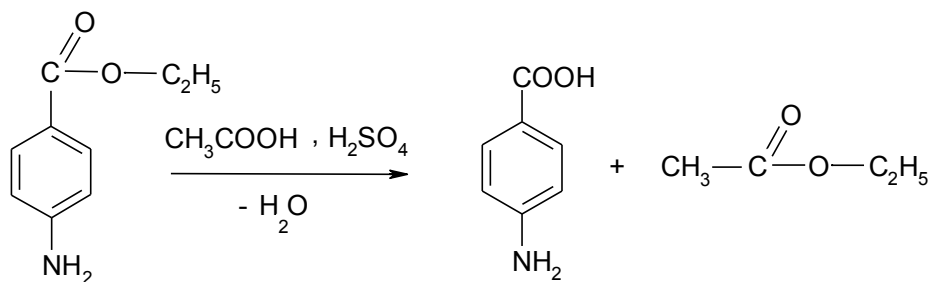
a) hydroliza zasadowa

- 0,05 g substancji ogrzewać 5 minut z 2 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), a następnie dodawać kroplami roztwór I₂ w KI do uzyskania trwałego żółtego zabarwienia; wydziela się zapach jodoformu (reakcja jodoformowa),



b) hydroliza kwasowa

- 0,05 g substancji ogrzewać z 0,15 mL CH₃COOH (101 g/L) i 0,25 mL H₂SO₄ (1,762 kg/L); wydziela się zapach octanu etylu,



- temperatura topnienia benzokainy: 88–91°C.

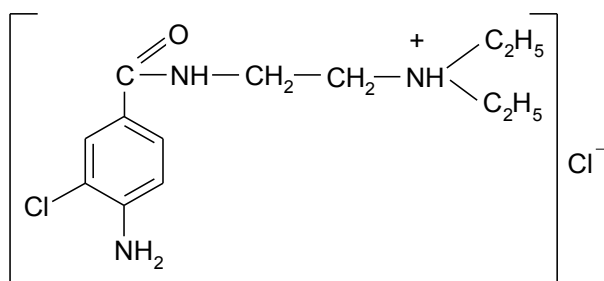
- **prokainy chlorowodorek**

- 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 H₂SO₄ (178 g/L), 0,1 mL roztworu KMnO₄ (3,2 g/L); fioletowe zabarwienie szybko przechodzi w brunatne,
- substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia prokainy chlorowodoru: 154–158°C.

- **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 K₃[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 chlorowodoru: 165–169°C.

- **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 chlorowodoru: 181–185°C.

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).

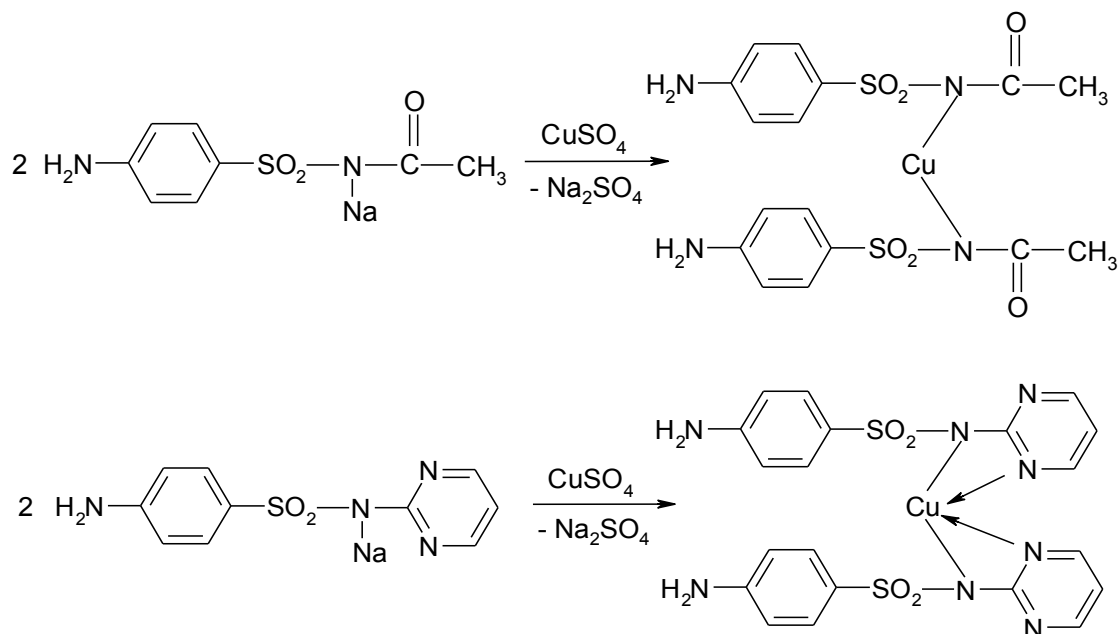
- 0,05 g substancji delikatnie stopić w suchej probówce; powstaje stop o charakterystycznym zabarwieniu (Tabela 1).

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,

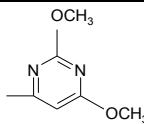
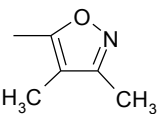
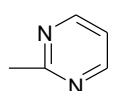
W przypadku soli sodowych sulfanilamidów

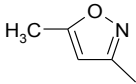
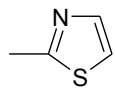
- 0,05 g substancji rozpuścić w 1 mL roztworu H_2O , dodać 0,25 mL roztworu CuSO_4 (20 g/L) lub roztworu CoCl_2 (20 g/L); ocenić powstałe zabarwienie,



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

Tabela 1. Pochodne sulfanilamidu

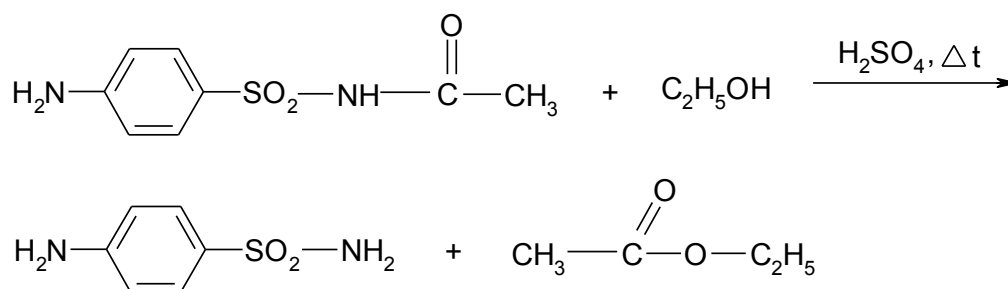
Nazwa leku	Podstawnik -R	Barwa stopu	CuSO ₄	Co(NO ₃) ₂	Temp. topn. °C
Sulfacetamid		Żółta	zielone	-	179–183
Sulfadimetoksyna		brunatno-czerwona	żółto-zielone	szaro-niebieskie	200
Sulfafurazol		pomarańczowo-brunatno-czerwona	szaro-niebieskie	różowe	194–197
Sulfaguanidyna		żółta → fioletowa NH ₃ ↑	-	-	190–193
Sulfakarbamid		fioletowa NH ₃ ↑	-	-	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 $\text{H}_2\text{S}\uparrow$	szaro- fioletowe	niebiesko- fioletowe	199–203

Reakcje różnicujące specyficzne

• sulfacetamid sodu

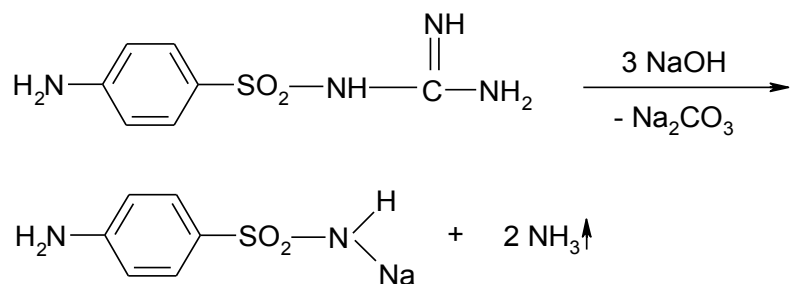
- do 0,1 g substancji dodać 1 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L), 0,25 mL etanolu, wymieszać i ogrzać; wydziela się zapach octanu etylu (w wyniku hydrolizy powstaje kwas octowy, który ulega reakcji estryfikacji do produktu o charakterystycznym zapachu),



- 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: 179–183°C,
- 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: 199–203°C,
- substancja wykazuje reakcje na jony sodu (opis na str. 15).

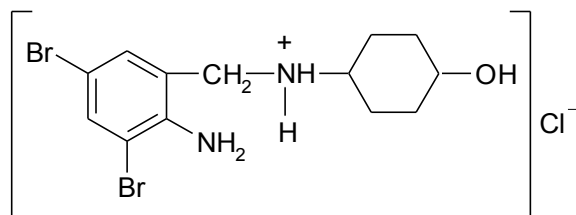
3.2.3. Związki o różnej budowie

- **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).

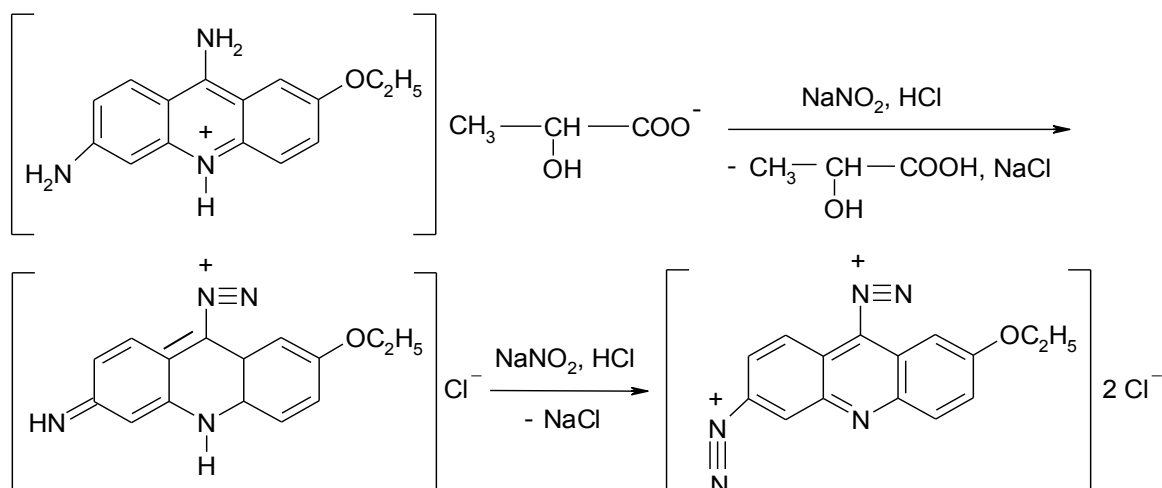
- **ambroksolu chlorowodorek**



- 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 226°C,
- 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 NaNO₂ (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:

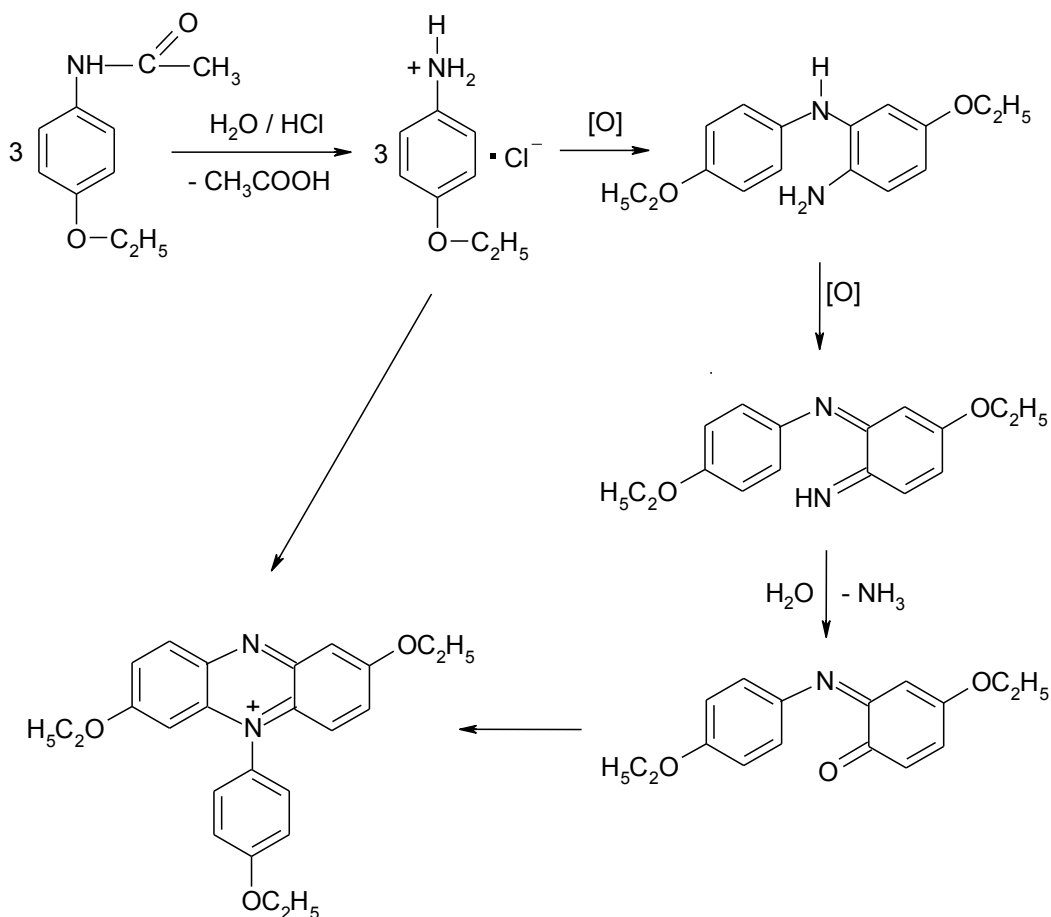
- pochodne 4-aminofenolu,
- pochodne kwasu 4-aminobenzoowego,
- pochodne 2,6-dimetyloanilidu,
- pochodne benzodiazepiny.

3.3.1. Pochodne 4-aminofenolu

- **fenacetyna**

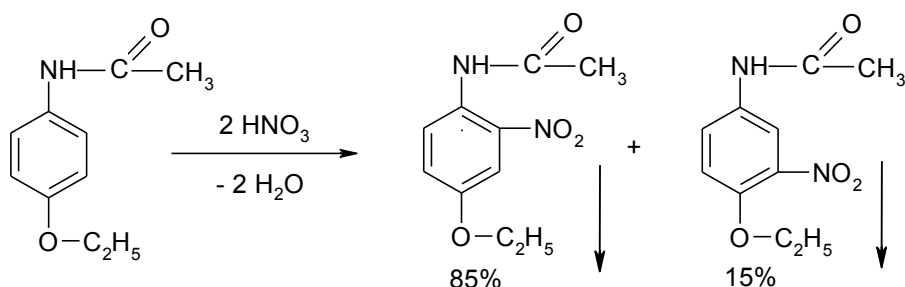
Związek wykazuje charakter obojętny.

- 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. 102°C (nitropochodne),

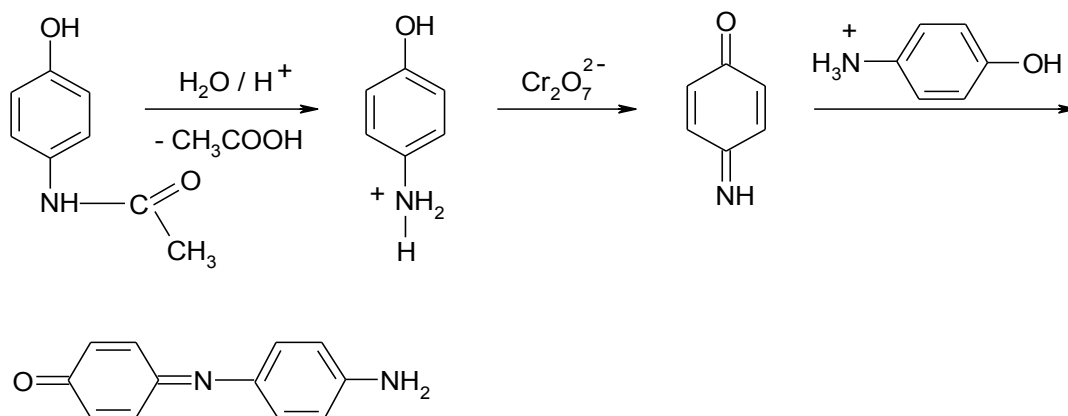


- temperatura topnienia fenacetyny: $134\text{--}137^\circ\text{C}$.

- **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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (5 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie (produkt utleniania 4-aminofenolu po uprzedniej hydrolizie kwasowej związku) nie zmieniające się w ciemnoczerwone (odróżnienie od fenacetyny),

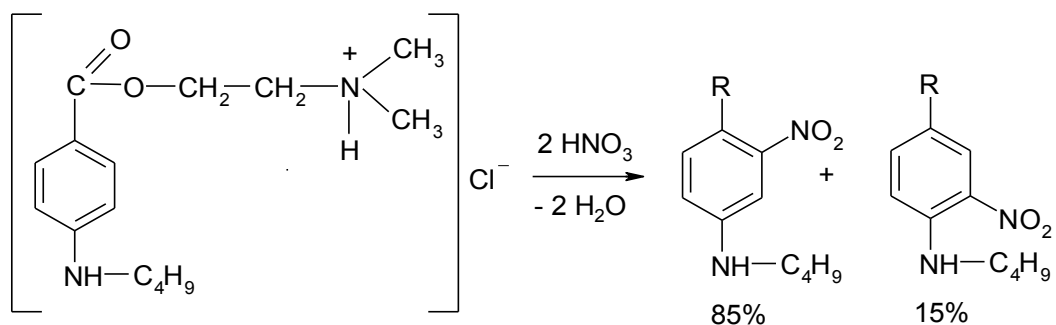


- substancja wykazuje reakcję z FeCl_3 – patrz reakcje dla grupy fenolowej (opis na str. 20),
- temperatura topnienia paracetamolu: $168\text{--}172^\circ\text{C}$.

3.3.2. Pochodne kwasu 4-aminobenzoesowego

- **tetrakainy chlorowodorek**

- do 0,05 g substancji dodać 1 mL HNO₃ (904 g/L); powstaje żółte zabarwienie nitropochodnych,



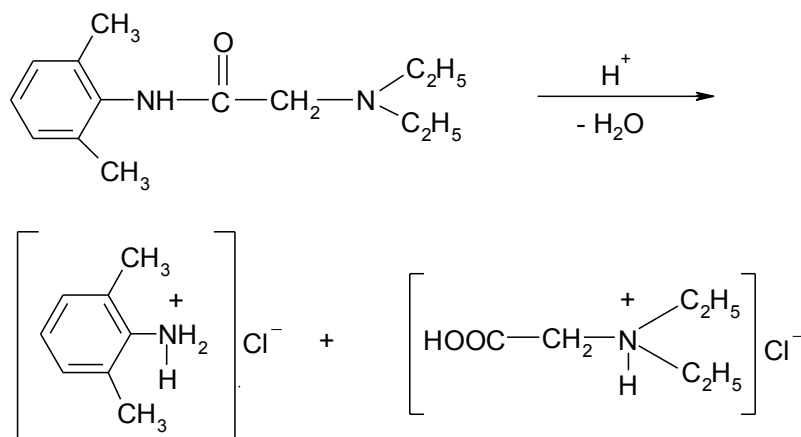
- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 1 mL roztworu I₂ w KI; powstaje brunatny osad,
- substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia tetrakainy chlorowodoru: 147–150°C.

3.3.3. Pochodne 2,6-dimetyloanilidu

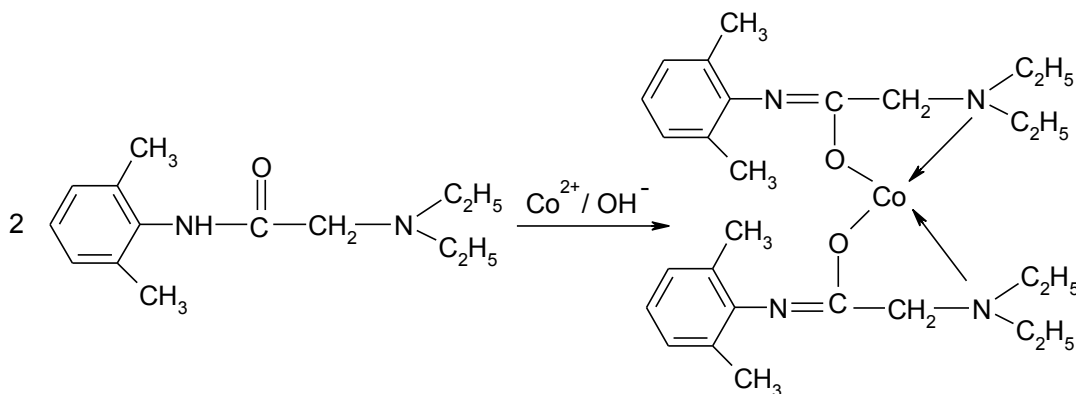
- **lidokaina (wolna zasada, chlorowodorek)**

Hydroliza związków zachodzi dość trudno i wymaga zastosowania HCl (425 g/L) z dodatkiem CH₃COOH (1,05 kg/L).

- 0,1 g badanej substancji gotować ostrożnie w płomieniu palnika z 5 ml HCl (425 g/L) i 1 mL CH₃COOH (1,05 kg/L) przez 5 minut (ostrożnie!). Po ochłodzeniu zubożyć 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 mieszać. 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: 74–79°C,
 - temperatura topnienia lidokainy pikrynianu: ok. 230°C,
 - temperatura topnienia lidokainy wolnej zasady: 66–70°C.

- **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 - 248–251°C,
- bupiwakainy pikrynianu - ok. 194°C,
- bupiwakainy wolnej zasady - 105–108°C.

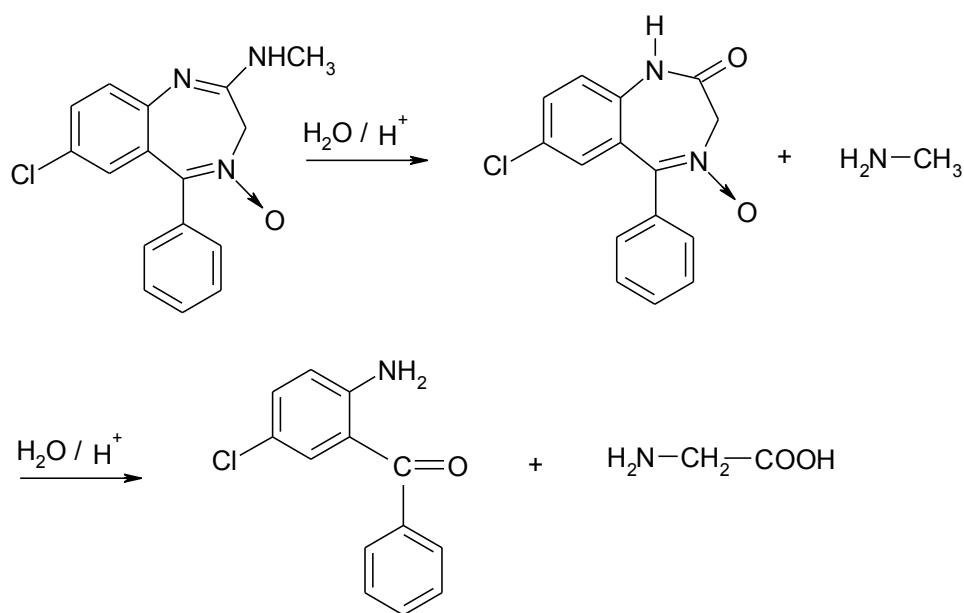
Chlorowodorek bupiwakainy występuje w postaci nieczynnego optycznie racematu, lewobupiwakainy chlorowodorek jest jej lewoskrętnym (2S)-enancjomerem.

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)

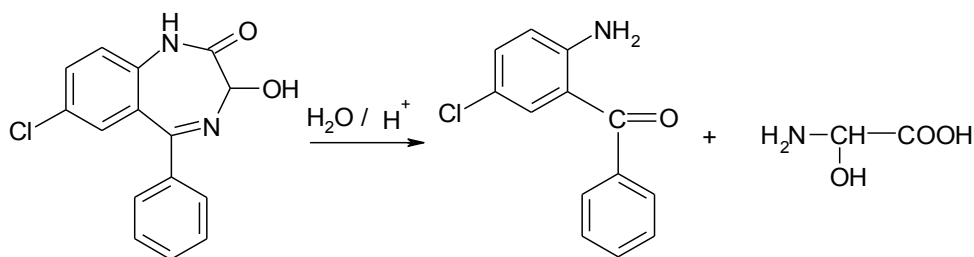
- reakcja hydrolizy,



- 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 chlorowodoru chlordiazepoksydu przed przeprowadzeniem próby należy wydzielić wolną zasadę z soli,
- chlordiazepoksydu chlorowodorek wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia chlordiazepoksydu: 238–243°C,
- temperatura topnienia chlordiazepoksydu chlorowodoru: 212–218°C (z rozkładem).

- **oksazepam**

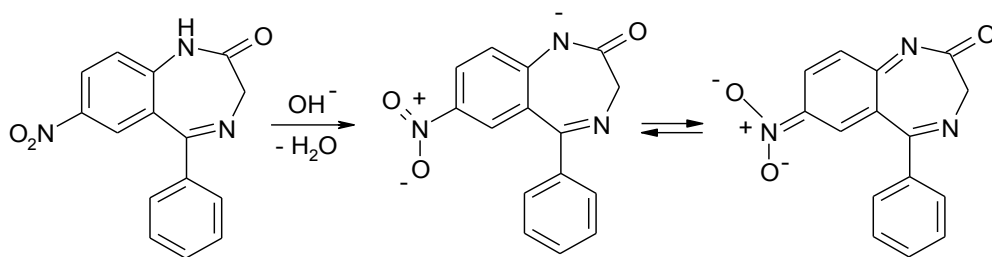
- reakcja hydrolizy,



- 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: 203–206°C.

- **nitrazepam**

- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL CH₃OH, dodać 0,05 g cynku metalicznego (pył), 1,5 mL H₂SO₄ (107 g/L) i ogrzewać w łaźni wodnej do odbarwienia roztworu. Roztwór wykazuje reakcję z odczynnikami 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: 226–230°C.

- **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: 238–242°C.

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 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (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,



- b) do 1 mL przesączu zakwaszonego CH_3COOH (311 g/L) dodać kilka kropli roztworu $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (100 g/L) – powstanie czarny osad PbS .

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

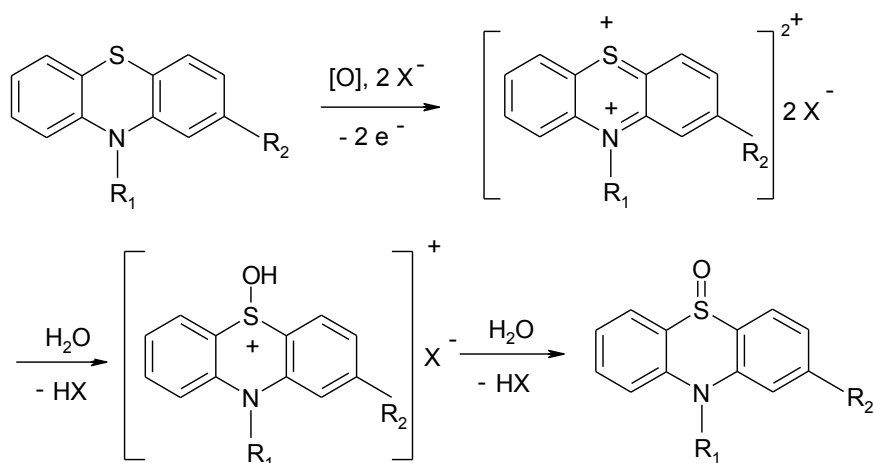
Związki zawierające siarkę dzielimy na cztery podgrupy:

- 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 chlorowodorów 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 H₂SO₄ (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 FeCl₃ (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. 105°C ; temperatury topnienia pikrynianów wynoszą:
- pikrynian chloropromazyny
- $172\text{--}174^\circ\text{C}$,
- pikrynian flufenazyny
- $162\text{--}165^\circ\text{C}$,
- pikrynian prometazyny
- $158\text{--}160^\circ\text{C}$,
- pikrynian tiorydazyny
- 178°C .

Temperatury topnienia:

- chloropromazyny chlorowodorek
- $194\text{--}197^\circ\text{C}$,
- flufenazyny dichlorowodorek
- $235\text{--}237^\circ\text{C}$,
- prometazyny chlorowodorek
- $218\text{--}225^\circ\text{C}$,
- tiorydazyny chlorowodorek
- $159\text{--}163^\circ\text{C}$.

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:

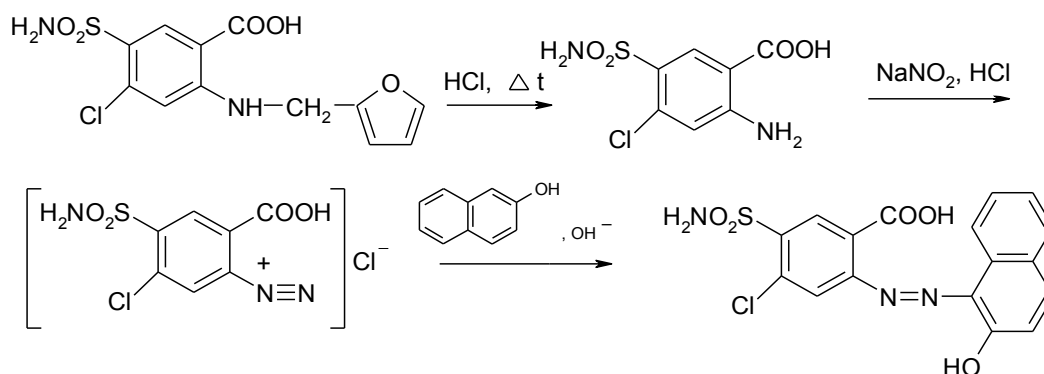
- związki zawierające chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem i/lub w postaci anionu (furosemid, hydrochlorotiazyd, tiaminy chlorowodorek),
- związki, które nie zawierają chloru (aminokwasy: L-cysteina, L-cystyna, metionina) oraz inne związki (acetylocysteina, etionamid, metylotiouracyl).

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°C (z rozkładem).

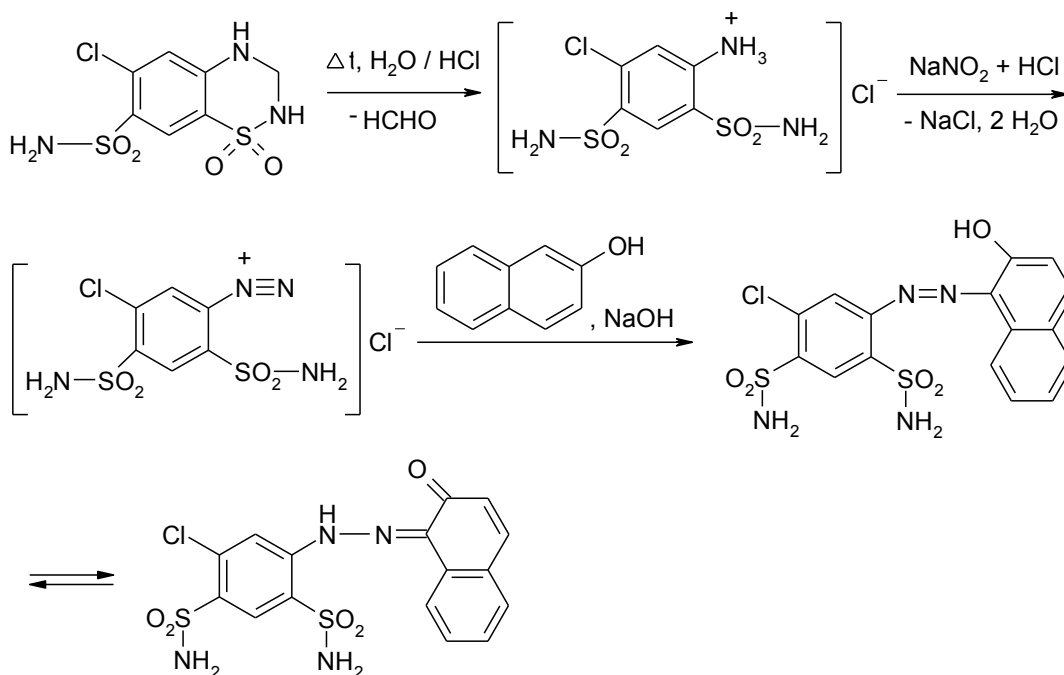
• **hydrochlorotiazyd**

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

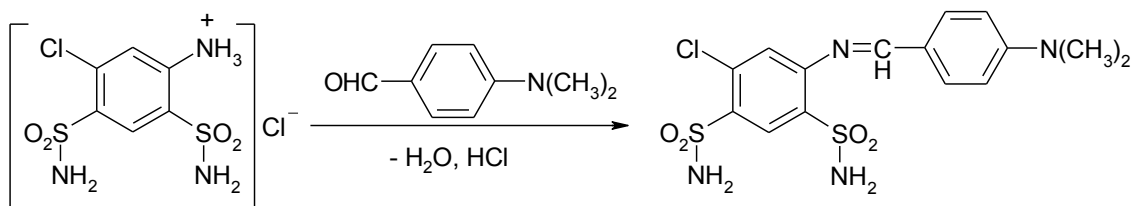
Hydrochlorotiazyd w środowisku kwaśnym hydrolizuje do 2-aminobenzeno-4-chloro-1,5-disulfonamidu i aldehydu mrówkowego. Powstała I-rzędowa amina aromatyczna daje pozytywną reakcję diazowania i sprzęgania z 2-naftolem oraz reakcję kondensacji z odczynnikiem Ehrlicha.

- 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:

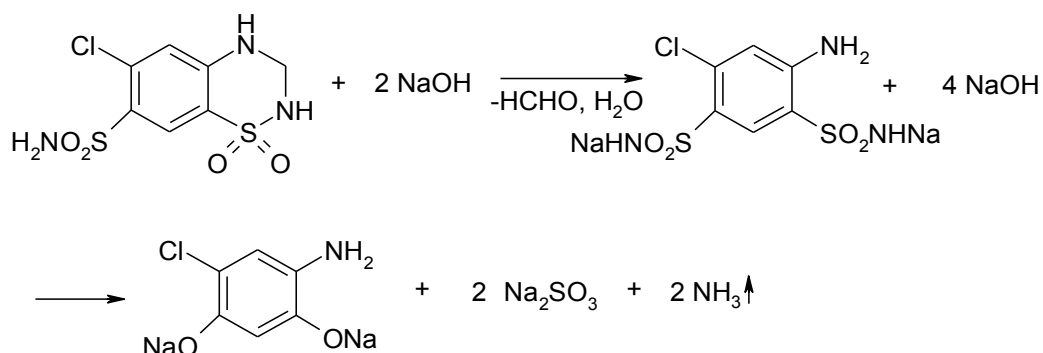
- a) reakcja diazowania i sprzęgania – do probówki dodać 10 kropli roztworu NaNO_2 (100 g/L), następnie zobojętnić roztworem NaOH (174,6 g/L) do pH ok. 8 i dodać 3–4 krople świeżo przygotowanego roztworu 2-naftolu (50 g/L) w roztworze wodorotlenku sodu; powstaje czerwonopomarańczowe zabarwienie (niekiedy tworzy się czerwony osad),



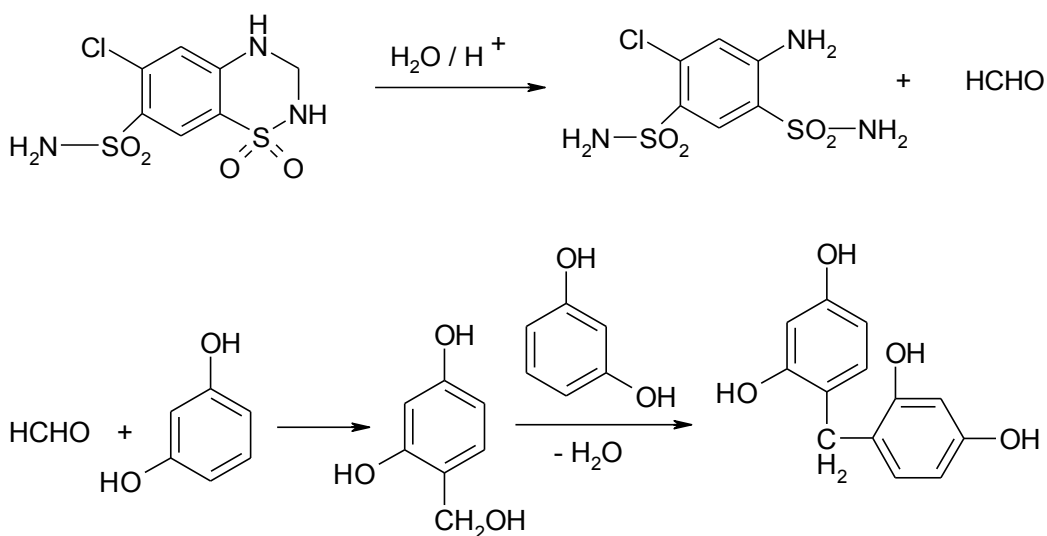
- b) reakcja z odczynnikiem Ehrlicha – do próbki dodać 10–15 kropli odczynnika Ehrlicha; powstaje intensywnie żółte zabarwienie (zabarwienie należy porównać ze „ślepą próbą”),



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



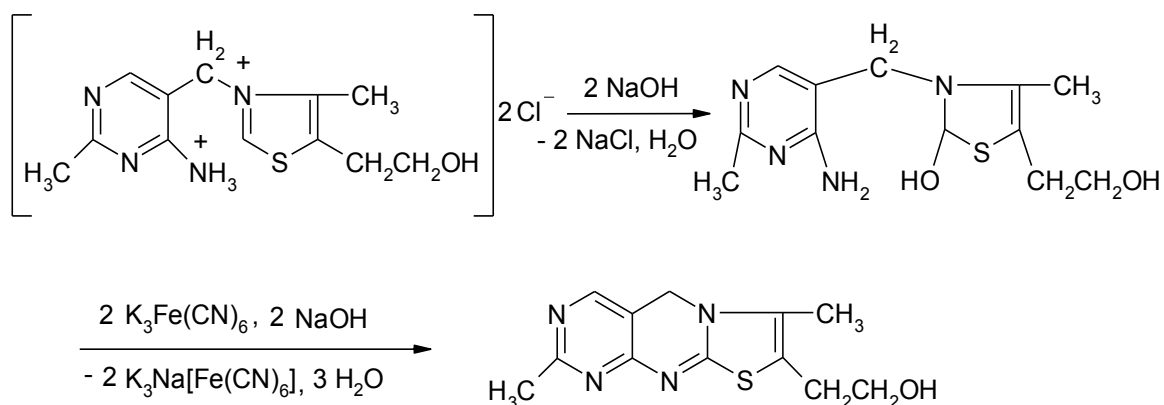
- do 0,02 g substancji dodać 0,05 g rezorcynolu i 1 mL H₂SO₄ (1,762 kg/L); powstaje czerwone zabarwienie (po hydrolizie w środowisku kwasowym powstaje formaldehyd, który kondensuje z fenolami w obecności stężonego H₂SO₄) – reakcja Marquisa (mechanizm reakcji na str. 21),



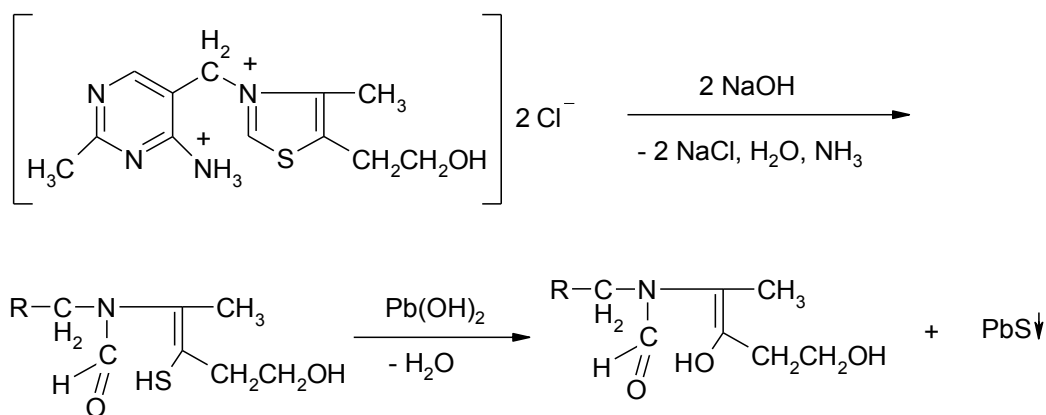
- temperatura topnienia hydrochlorotiazydu: 267–272°C.

- **tiaminy chlorowodorek** (witamina B₁)

- 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 K₃[Fe(CN)₆] (10 g/L) i 5 mL izobutanolu, wytrząsać przez 1 minutę i pozostawić do rozdzielania 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
 - odczynnik Dragendorffa
 - roztwór soli Reineckego
 - roztwór kwasu pikrynowego
 - brunatny osad,
 - pomarańczowy osad,
 - różowy osad,
 - żółty osad.
- odważyć 0,02 g substancji, dodać 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 5 kropli roztworu (CH₃COO)₂Pb (100 g/L). Ogrzewać na łaźni wodnej przez 5–10 minut; pojawia się czarny osad PbS,



- temperatura topnienia tiaminy chlorowodoru: 240–244°C.

4.2.2. Związki nie zawierające chloru

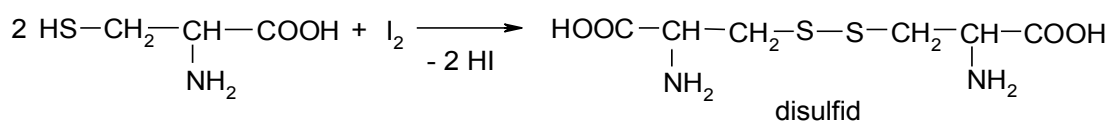
Do grupy tej należą aminokwasy (L-cysteina, L-cystyna, L-metionina) oraz acetylocysteina, etionamid i metylotiouracyl.

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

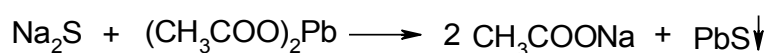
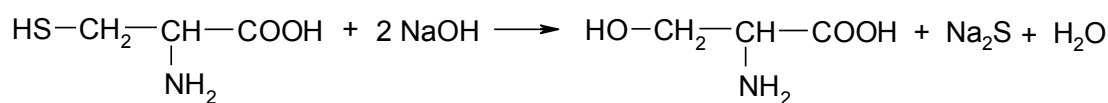
α -Aminokwasy reagują z ninhydriną (str. 22), ale nie jest to reakcja dla nich specyficzna. Liczne związki zawierające I-rzędową grupę aminową, a także amoniak, dają z ninhydriną charakterystyczne zabarwienie (najczęściej błękitne). Aminokwasy dają zabarwienie od niebieskiego do czerwono-fioletowego;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

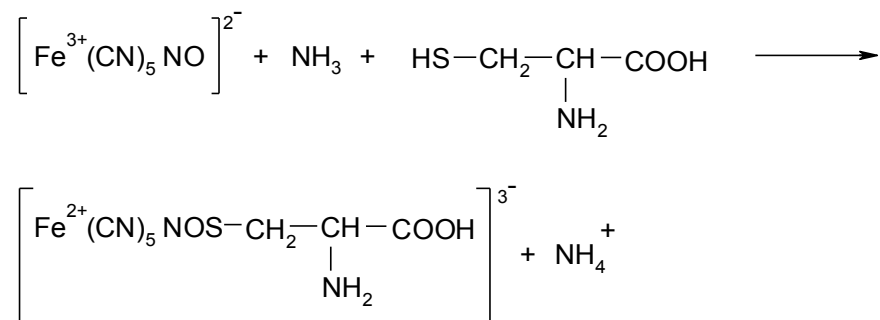


- odważyć 0,02 g substancji, dodać 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 5 kropli roztworu $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (100 g/L). Ogrzewać na łaźni wodnej przez 5–10 minut; pojawia się czarny osad PbS ,

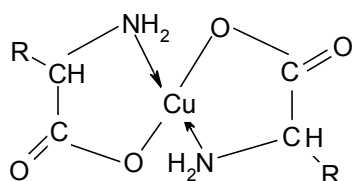


Związki, które zawierają w swej budowie ugrupowania tiolowe ($-\text{SH}$) reagują z nitroprusydkiem sodu tworząc kompleksowe połączenia, o krótkotrwałym czerwono-fioletowym zabarwieniu. Aminokwasy posiadające ugrupowanie disiarczkowe nie dają tej reakcji.

- 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 (NH₄)₂SO₄ i wkroplić 1 mL NH₄OH (227g/L); powstaje krótkotrwałe czerwone zabarwienie, które po chwili znika. Cystyna tej reakcji nie daje (brak grupy –SH),



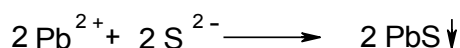
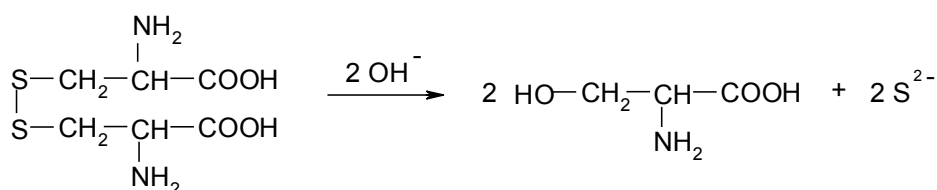
- do 0,05 g substancji dodać 5 mL wody, przesączyć. Do 1 mL przesączu dodać 2–3 krople roztworu CuSO₄ (20 g/L); powstaje fioletowoszare zabarwienie. Reakcji tej nie daje cystyna, metionina, a acetylocysteina tworzy białe zmętnienie,



- do 0,01 g substancji dodać 2 mL wody, przesączyć i dodać 2–3 krople roztworu FeCl₃ (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,



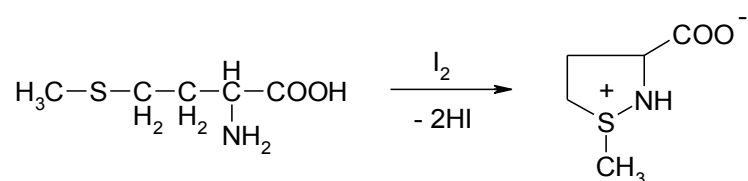
- reakcje z: nirtoprusydkiem sodu, siarczanem miedzi(II), chlorkiem żelaza(III) – negatywne,
- temperatura topnienia cystyny: 260–261°C.

- **metionina**

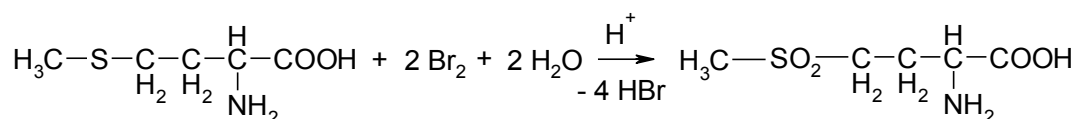
Metionina podobnie jak cystyna i cysteina daje fioletowe zabarwienie w reakcji z ninhydryną – wykonanie jak przy cysteinie.

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 CH₃COOH (311 g/L), wymieszać i dodać 5 kropli wody bromowej; roztwór odbarwia się.



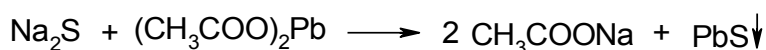
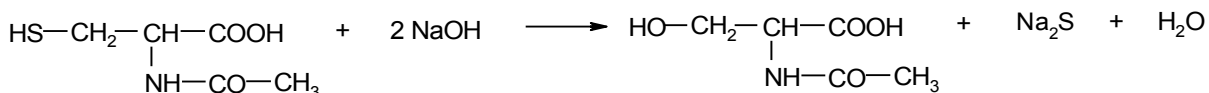
Ponadto metionina (w odróżnieniu od cystyny i cysteiny) reaguje z glicyną w obecności nitroprusydku sodu, dając czerwony produkt reakcji o nieustalonej strukturze.

- 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: $[\alpha]^{20}_{\text{D}}$ od +21,9° do +24,1° (roztwór 20 mg/mL w HCl (280 g/L)),
- temperatura topnienia metioniny: ok. 280°C (z rozkładem).

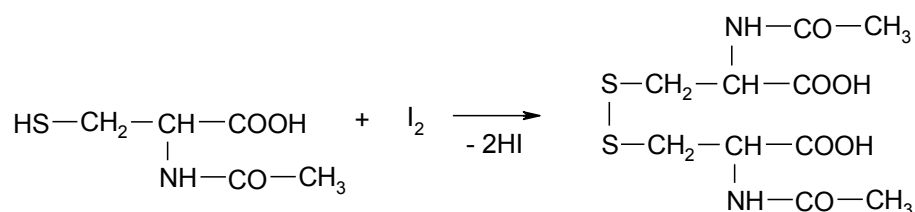
- **acetylocysteina**

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.

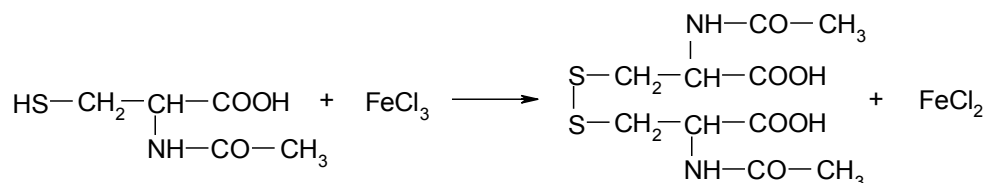
- odważyć 0,02 g substancji, dodać 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 5 kropli roztworu (CH₃COO)₂Pb (100 g/L). Ogrzewać w łaźni wodnej przez 5–10 minut; pojawia się czarny osad PbS,



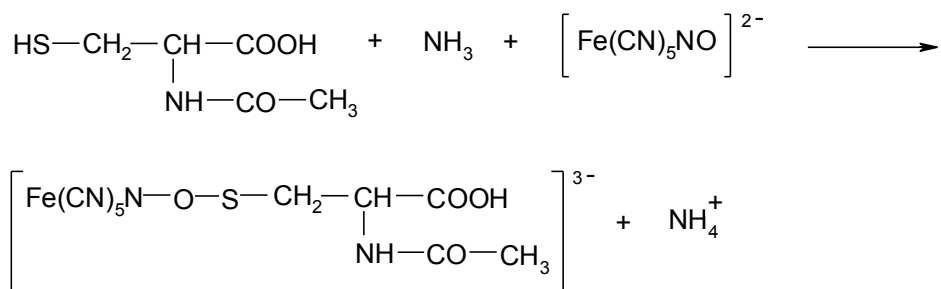
- do 0,02 g substancji dodać 1 mL wody i 2–3 krople roztworu jodu (0,05 mol/L); roztwór odbarwia się (właściwości redukujące),



- do 0,05 g substancji dodać 3 mL CH₃COOH (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 FeCl₃ (50 g/L); powstaje krótkotrwałe ciemnoniebieskie zabarwienie,



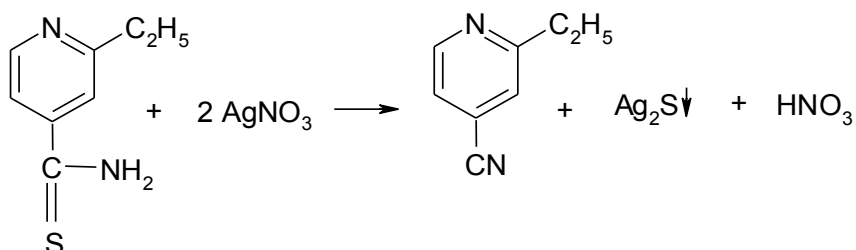
- 0,01 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, wymieszać i dodać 1 mL świeżo przygotowanego roztworu nitroprusydku sodu (100 g/L), 0,1 g (NH₄)₂SO₄ i wkropić 1 mL NH₄OH (227 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie,



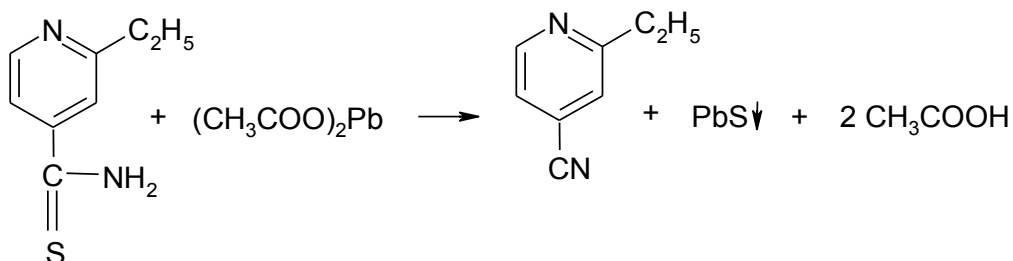
- reakcja ninhydrynowa negatywna,
- temperatura topnienia acetylocysteiny: 109–110°C.

• **etionamid**

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



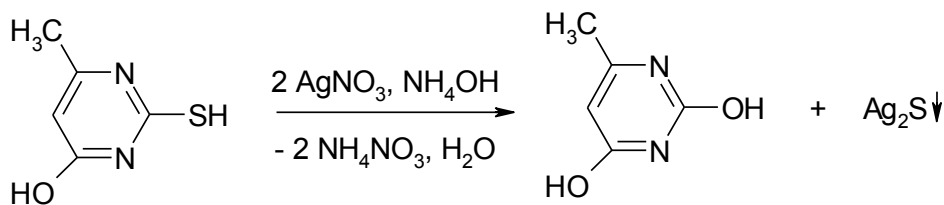
- odważyć 0,02 g substancji, dodać 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 5 kropli roztworu $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (100 g/L); natychmiast wytrąca się czarny osad PbS ,



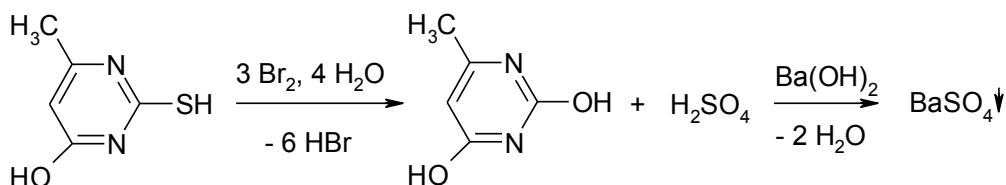
- 0,05 g substancji stopić ze stałym NaOH ; umieszczony u wylotu probówki wilgotny papier lakmusowy zabarwia się na niebiesko i wydziela się nieprzyjemny zapach,
- temperatura topnienia etionamidu: 160–164°C.

• **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 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (świeżo przygotowany); powstaje biały osad siarczanu baru,

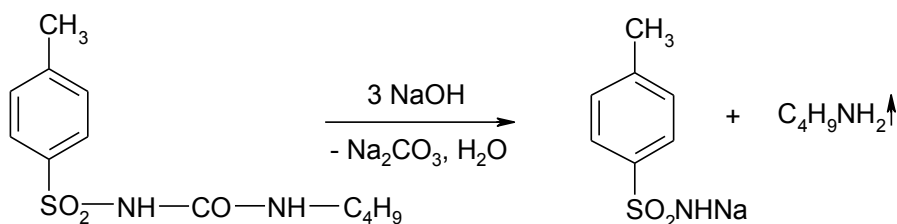


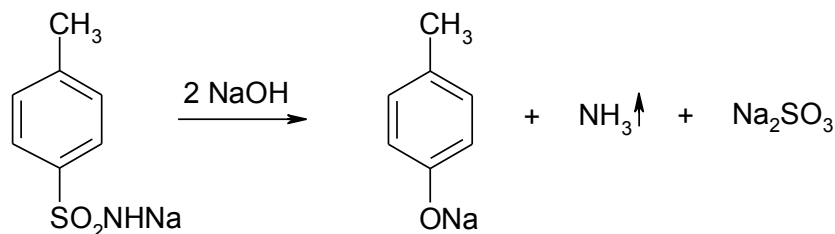
- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), dodać 0,5 mL roztworu CuSO_4 (20 g/L); powstaje nietrwałe zielone zabarwienie,
- 0,01 g substancji rozpuścić w 4 mL roztworu NaOH (174,6 g/L), dodać 6 mL wody. Do 2 mL tego roztworu dodać 3 krople świeżo przygotowanego roztworu nitroprusydku sodu (100 g/L), mieszać; powstaje żółte zabarwienie. Następnie dodać 2 mL CH_3COOH (311 g/L); powstaje zielone zabarwienie, a po upływie kilkunastu minut zmienia się na turkusowoniebieskie,
- temperatura topnienia metylotiotiuracylu: 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 papier lakmusowy zabarwia się na niebiesko i wydziela się charakterystyczny zapach butyloaminy, a następnie amoniaku,

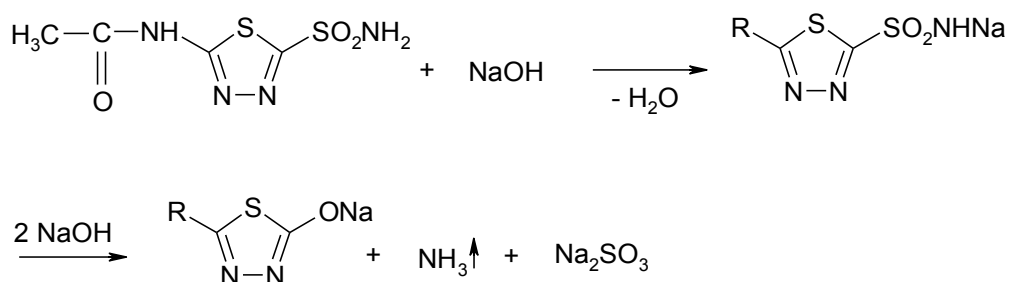




- temperatura topnienia tolbutamidu: 126–130°C.

- **acetazolamid**

- 0,1 g substancji ogrzać w płomieniu palnika ze stałym NaOH; umieszczony u wylotu probówki wilgotny papierek lakmusowy zabarwia się na niebiesko i wydzielą 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 wydzielą się charakterystyczny zapach siarkowodoru (reakcja na obecność siarki w pierścieniu tiadiazolu),
- temperatura topnienia acetazolamidu: 258–259°C.

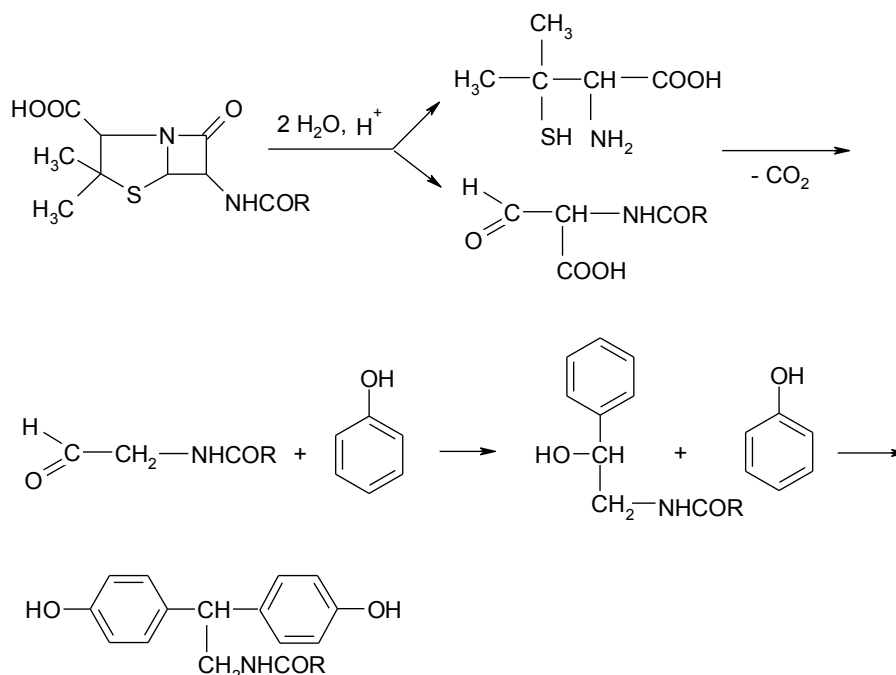
4.4. Antybiotyki β-laktamowe:

- penicyliny,
- cefalosporyny.

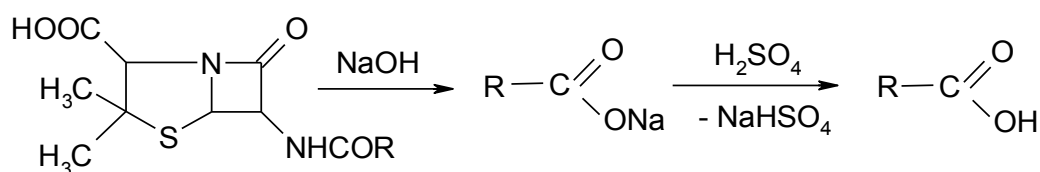
Z budowy penicylin wynikają charakterystyczne właściwości, które są wykorzystywane do sprawdzania tożsamości; niżej wymienione metody identyfikacyjne są wspólne dla całej grupy związków o strukturze penicylin.

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 H₂SO₄ (1,762 kg/L) i ogrzewać; powstaje czerwone zabarwienie, pochodzące od produktu kondensacji. Produkt powstający w wyniku reakcji z 2-naftolem ma zabarwienie zielone.



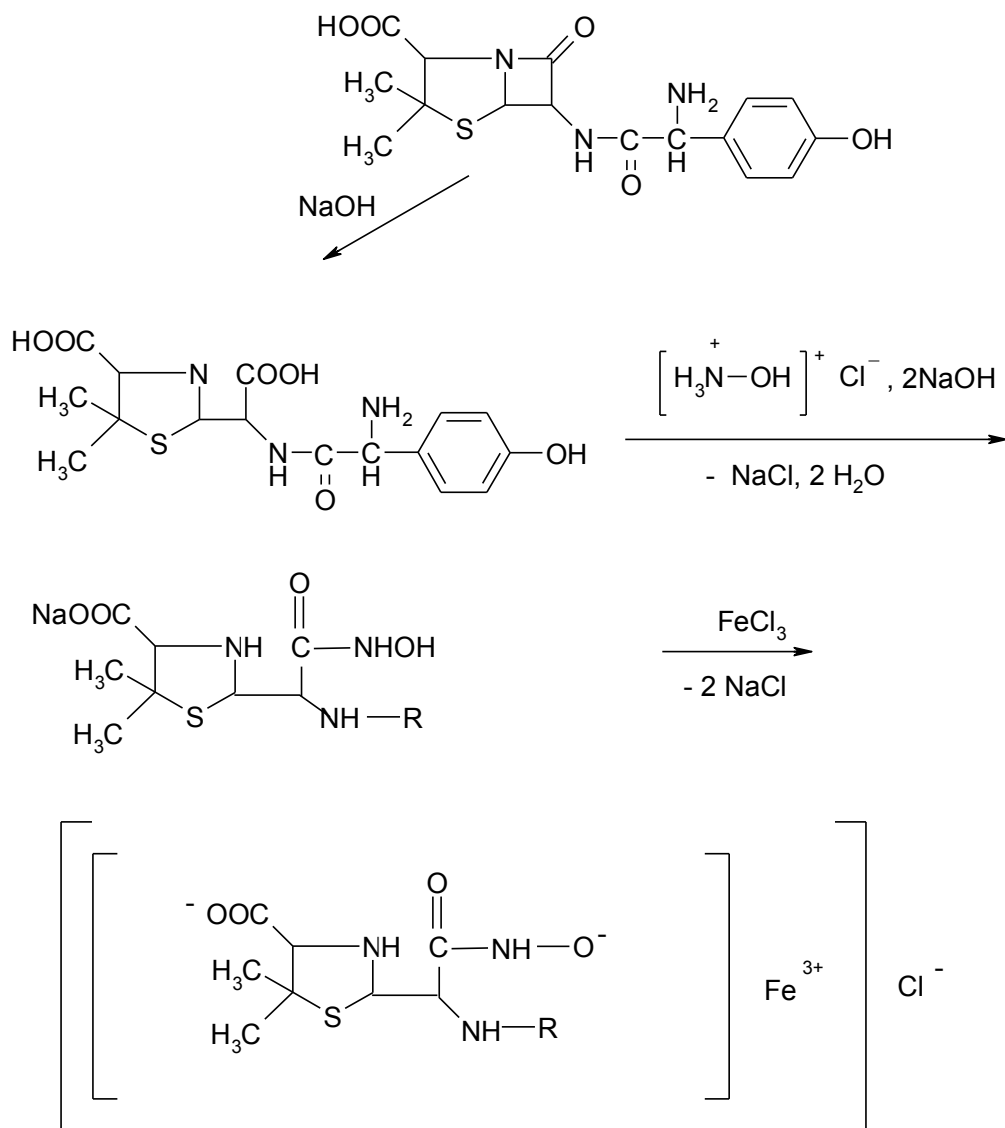
Penicyliny ogrzewane w środowisku zasadowym przekształcają się w sole odpowiednich kwasów. Po zakwaszeniu uwolnione kwasy ekstrahuje się eterem etylowym, oczyszcza przez krystalizację i bada temperaturę topnienia.



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 FeCl₃ powstaje brunatnofioletowe zabarwienie.

- 0,1 g substancji rozpuścić w 2 mL roztworu NaOH (0,5 mol/L), dodać 0,3 g chlorowodoru hydroksyloaminy i odstawić na 5 minut, następnie zakwasić 2 mL HCl (1 mol/L), dodać kroplę roztworu FeCl₃ (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 heksahydroksantymonianem 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 odczynnikami 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 Reineckiego – powstają różowe lub czerwono-fioletowe osady,
- kwas pikrynowy – wytrąca osady o barwie żółtej,
- tanina – wytrąca osady o zabarwieniu białym lub cielistym, rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika,
- odczynnik Wasicky'ego – powstaje czerwono-fioletowe 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 CH₃COOH (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 HgCl₂).

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

- alkaloidy pochodne puryny (kofeina, kofeinobenzoetan 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,

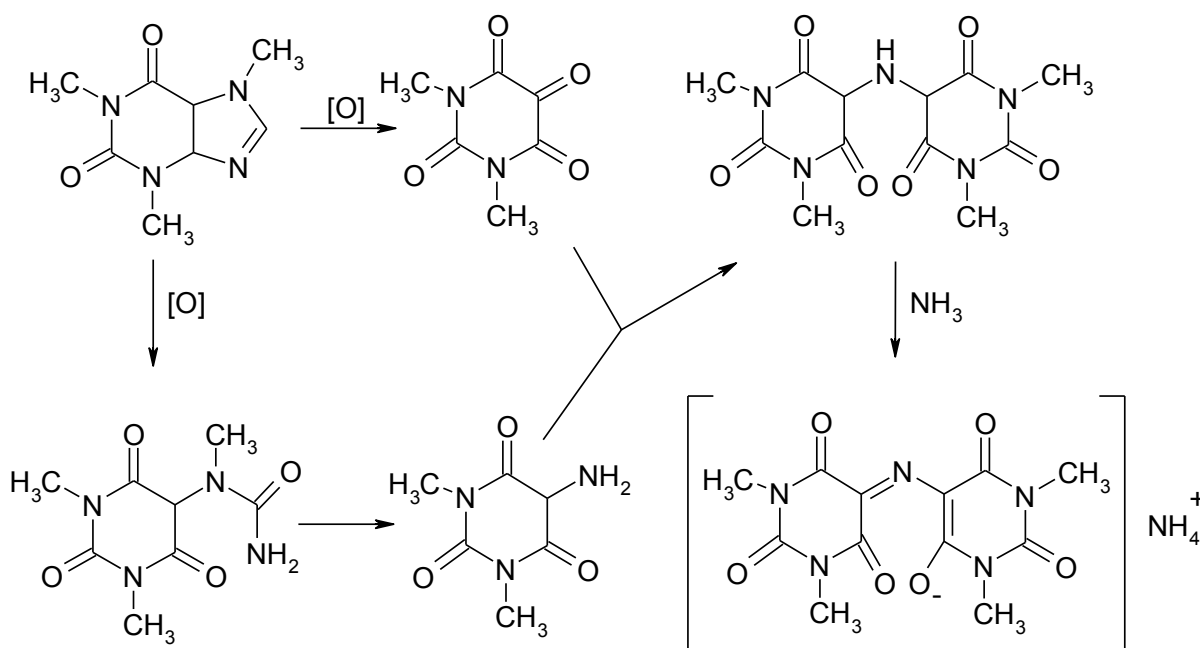
kodeina, kodeiny fosforan, dihydrokodeiny wodorowinian, papaweryny chlorowodorek),

- alkaloidy pochodne tropanu (atropina, atropiny siarczan, hioscyjamina, hioscyjminy siarczan, hioscyny butylobromek, hioscyny bromowoderek, homatropina, homatropiny bromowoderek, homatropiny metylobromek, kokaina, kokainy chlorowoderek).
- alkaloidy zawierają azot poza układem heterocyklicznym – np.: kolchicina, efedryny chlorowoderek.

Reakcje grupowe alkaloidów

Reakcja mureksydowa – pochodne puryny

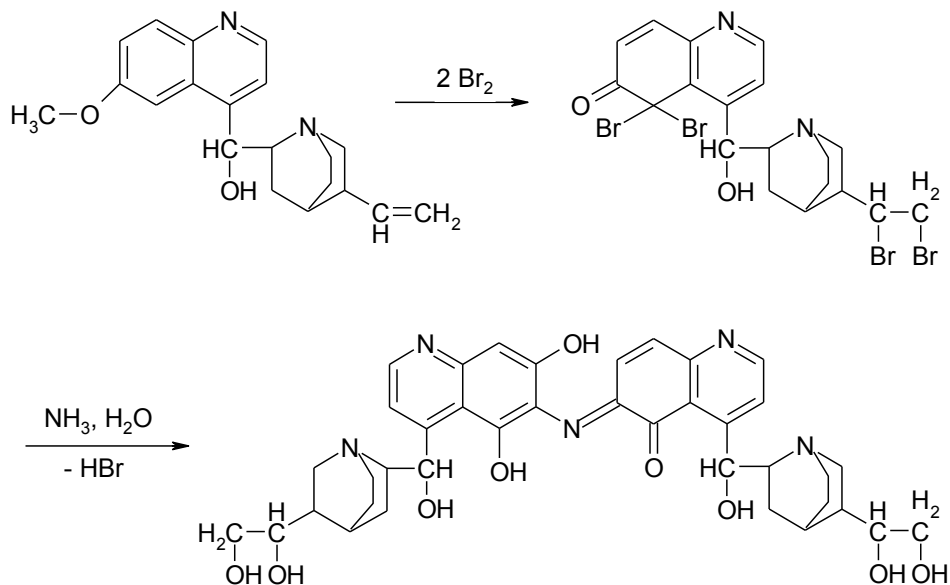
- 0,01 g substancji umieścić na szkiełku zegarkowym, zmieszać z kilkoma kryształami KClO_3 lub z 0,1 mL H_2O_2 (300 g/L) oraz 0,3 mL HCl (425 g/L) i odparować na łaźni wodnej do sucha; czerwonożółta pozostałość, po dodaniu 0,1 mL NH_4OH (96 g/L) zabarwia się na czerwono-fioletowo.



Pochodna puryny ulega utlenieniu do alloksanu lub rozszczepia się do pochodnej kwasu pseudomoczwowego, 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

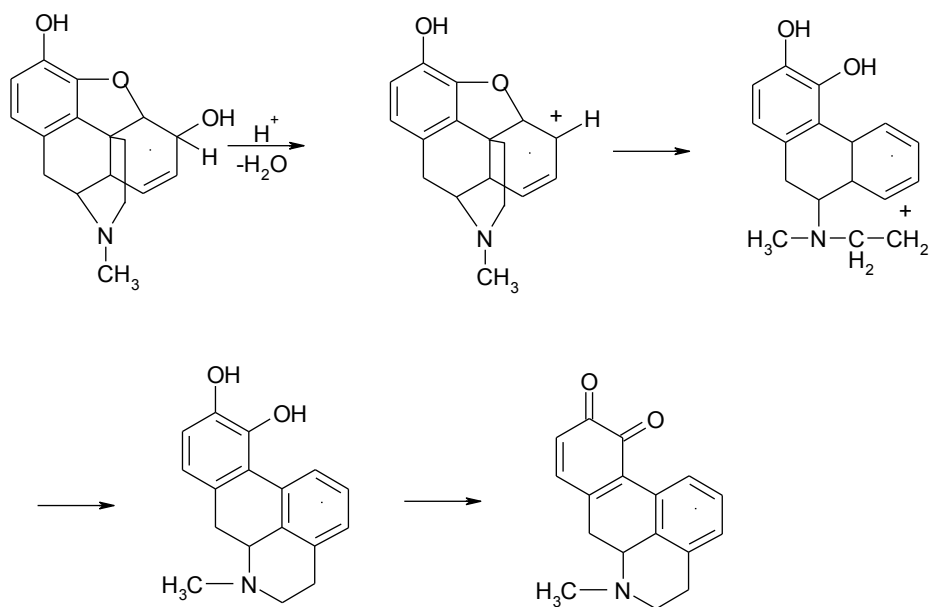
- 0,05 g rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,5 mL wody bromowej i po upływie 1 minuty 0,5 mL NH_4OH (96 g/L); powstaje talejochinon „a” o zielonym zabarwieniu.



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:



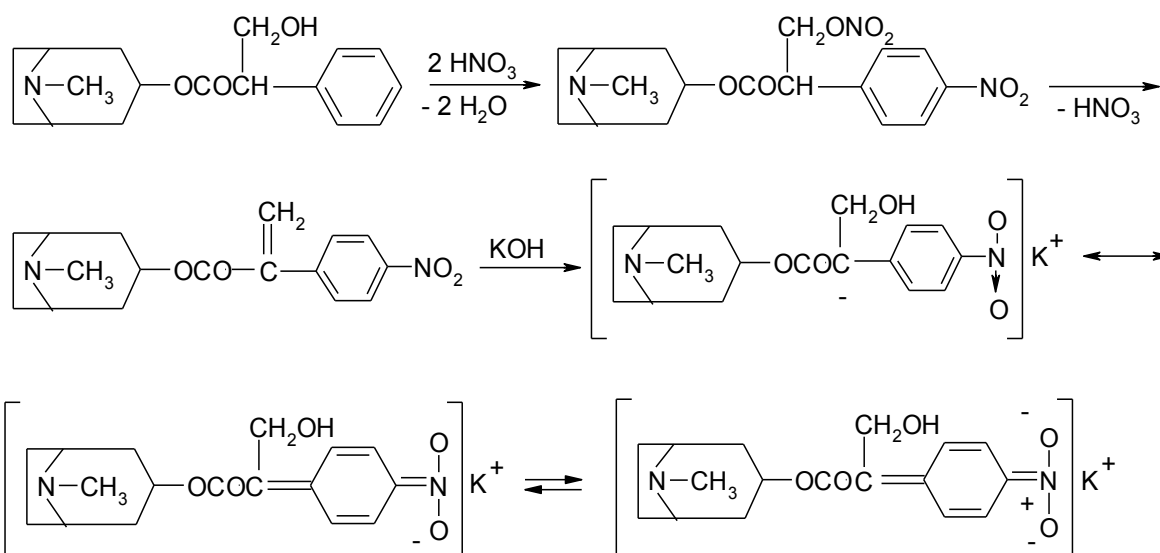
W pochodnej morfinenu proton mocnego kwasu „atakuję” grupę fenolową w położeniu 3, następuje odciągnięcie cząsteczki wody, pęka ugrupowanie epoksy oraz mostek etylenoaminowy; w wyniku aromatyzacji pierścienia oraz jego zamknięcia w innym położeniu – tworzy się struktura apomorfiny.

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 HNO₃ (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 HNO₃, 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 HNO₃ (904 g/L) z dodatkiem bezwodnika octowego.

Przebieg reakcji Vitaliego dla efedryny chlorowodoru podano na stronie 110.

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

Uwaga!

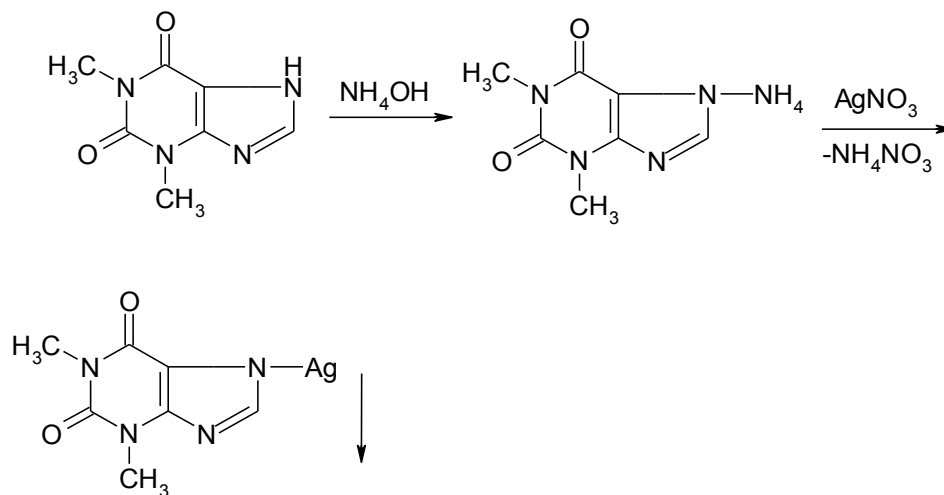
Szereg alkaloidów nie daje żadnej z reakcji grupowych, np.: fizostygmina, kolchicina, pilokarpina.

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).

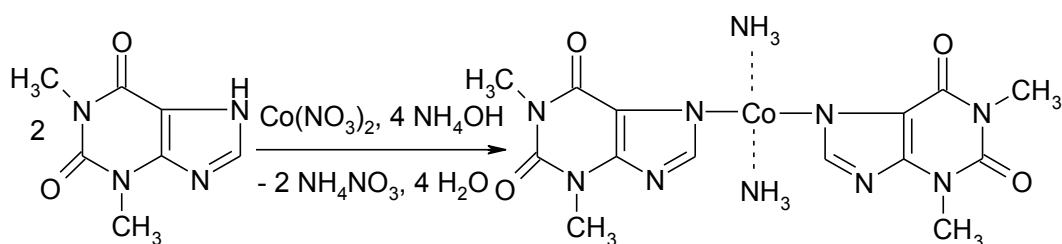
Reakcje różnicujące pochodne puryny

- 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 metanole w 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 jodowodoru diiodku 3,9-dijodkofeiniowego ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{I}_2 \cdot \text{HI}$), rozpuszczalny w NaOH (174,6 g/L) i w roztworze $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (kofeina daje reakcję z odczynnikiem Wagnera w środowisku kwasowym),
- temperatura topnienia kofeiny: $234\text{--}239^\circ\text{C}$; substancja sublimuje.

• teobromina

- temperatura topnienia teobrominy: $290\text{--}295^\circ\text{C}$.

• teofilina

- temperatura topnienia teofiliny: $270\text{--}274^\circ\text{C}$.

• teofilina z etylenodiaminą (aminofilina)

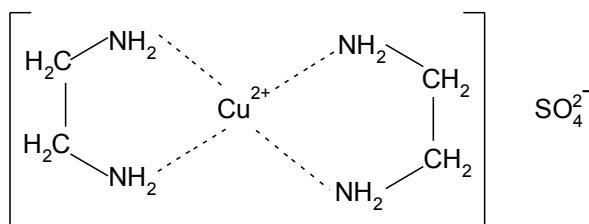
- pH wodnego roztworu substancji (stężenie 0,01 g/mL) wynosi $8,0\text{--}9,0$.

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 $[\alpha]^{20}_D + 275^\circ$ do $+ 290^\circ$ (chinidyny siarczan) oraz $[\alpha]^{20}_D - 245^\circ$ do $- 258^\circ$ (chininy chlorowodorek).

Reakcje różnicujące

• chinidyna (wolna zasada, siarczan)

- 0,01 g substancji rozpuścić w 2 mL CH_3COOH (101 g/L), ogrzać do $60^\circ C$, dodać 1 kroplę roztworu CH_3COONa (50 g/L) (bez mieszania), 2 krople wody bromowej i po upływie 1 minuty mieszać; 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 czerwono-fioletowe 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)

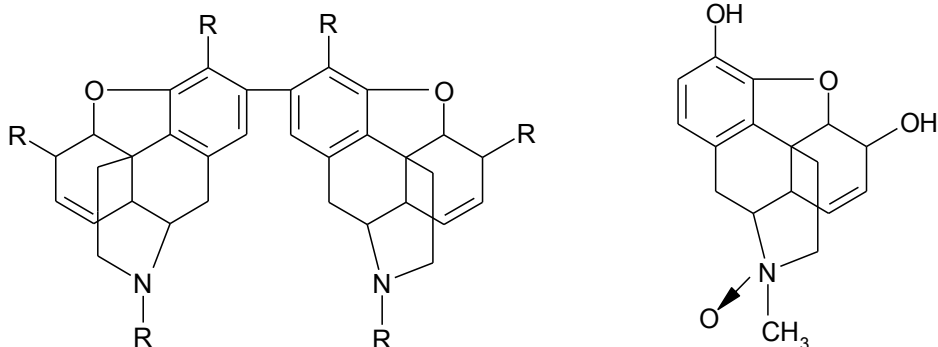
- 0,1 g substancji rozpuścić w 3 mL mieszaniny zawierającej 19 mL CH_3COOH (311 g/L), 5 mL etanolu i 1 mL H_2SO_4 (178 g/L), dodać 2–3 krople etanolowego roztworu I_2 (100 g/L) i mieszać; po kilku sekundach tworzy się krystaliczny osad soli jodochininy w postaci błyszczących płytek z zieloną lub czerwoną 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 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (50 g/L) oraz 0,05 mL roztworu FeCl_3 (100 g/L); powstaje zielononiebieskie zabarwienie dla morfiny.



W reakcji następuje utlenienie morfiny roztworem $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ do 2-dehydromorfiny oraz N-tlenku morfiny. Powstały $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ reaguje z FeCl_3 dając $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (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 etylmorfiny, 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:

- etylmorfina	- 85–91°C,
- dihydrokodeina	- 209–211°C,
- kodeina	- 153–158°C,

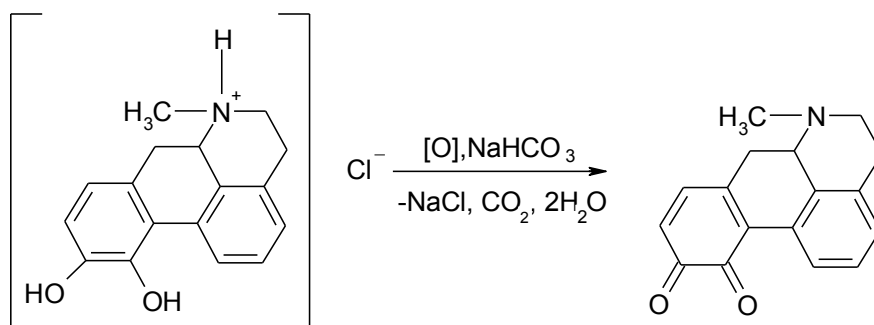
- 0,15 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, kroplami dodawać NH_4OH (96 g/L) i odstawić na kilka minut. Przesączyć, osad przemyć wodą i wysuszyć. Temperatura topnienia wytrąconych zasad wynosi:

- 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 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (50 g/L) i wytrząsnąć; zabarwienie osadu zmienia się na szarzielone. 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 czerwono-fioletowo,



Produktem reakcji jest o-chinowa pochodna apomorfiny.

- substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia apomorfiny chlorowodoru: 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 I₂ 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.

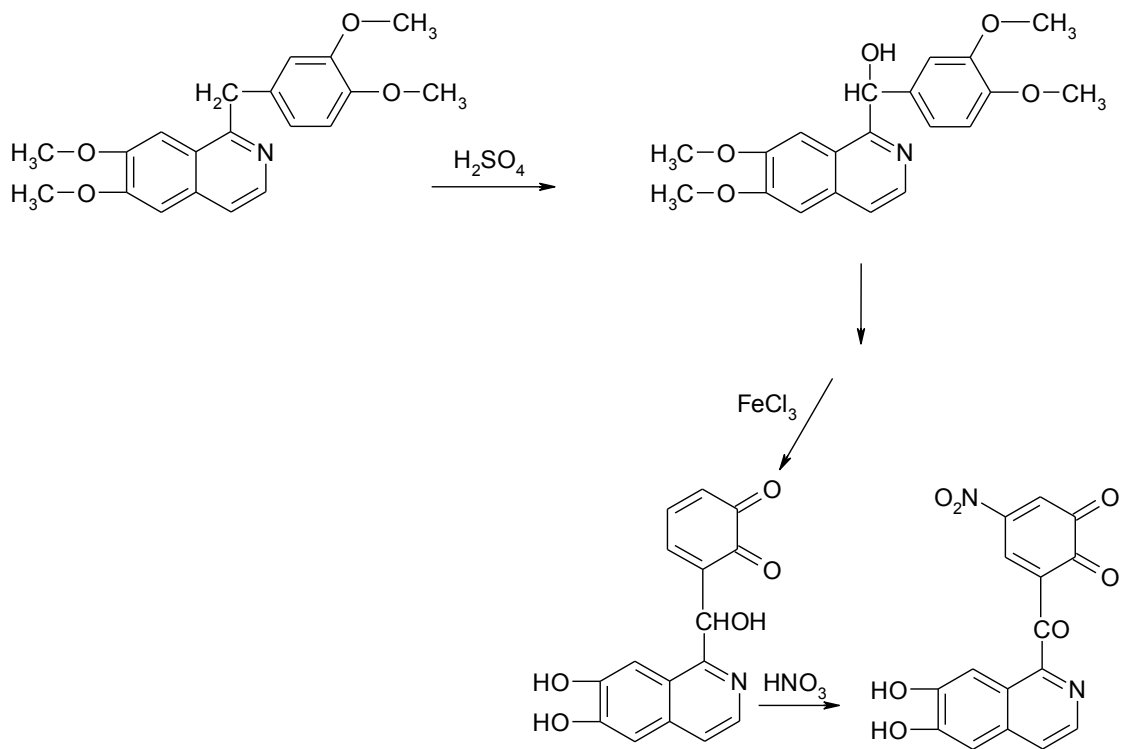
- **morfina** (wolna zasada, chlorowodorek, siarczan)

- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 1 mL H₂O₂ (30 g/L) oraz 1 mL NH₄OH (96 g/L) i 0,05 mL roztworu CuSO₄ (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**

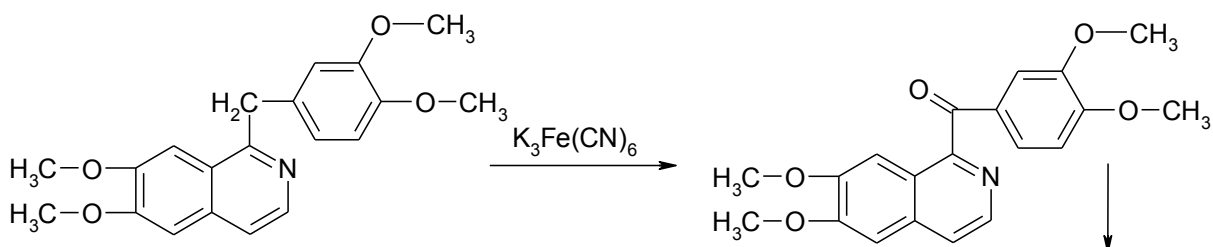
Papaweryna jest wrażliwa na działanie czynników utleniających. W stężonym H₂SO₄ mostek metylenowy ulega powolnemu utlenieniu do papawerynolu.

- 0,01 g substancji rozpuścić w 2 mL H₂SO₄ (1,762 kg/L), następnie dodać kroplę FeCl₃ (100 g/L); powstaje zielone zabarwienie, a po ogrzaniu w płomieniu palnika (ostrożnie !) – zmienia się na fioletowe. Roztwór ochłodzić i dodać 2 krople HNO₃ (287g/L); powstaje ciemnoczerwone zabarwienie. Ogrzewanie ze stężonym kwasem siarkowym powoduje odblokowanie grup fenolowych, które w reakcji z FeCl₃ dają zielone zabarwienie (reakcja charakterystyczna dla difenoli). Produkt utlenienia w reakcji z różnymi utleniaczami (tu 25% HNO₃), po zmianie pH, daje różne zabarwienia.

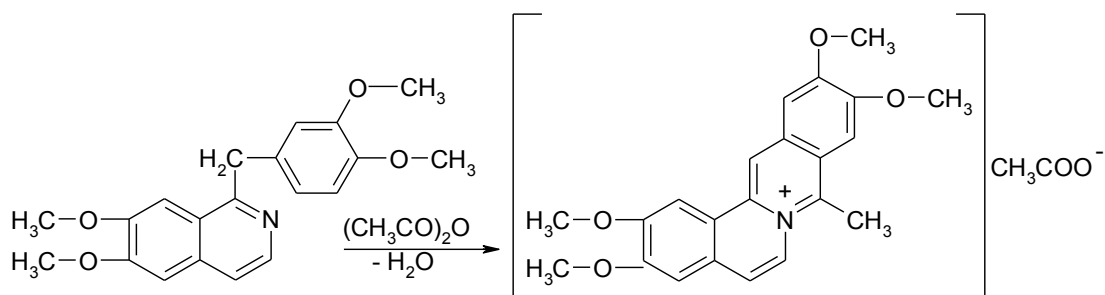


Silniejsze utleniacze prowadzą do powstania żółtej papaweraldyny.

- do 0,01 g substancji dodać 5 mL wody, następnie kroplę roztworu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (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.

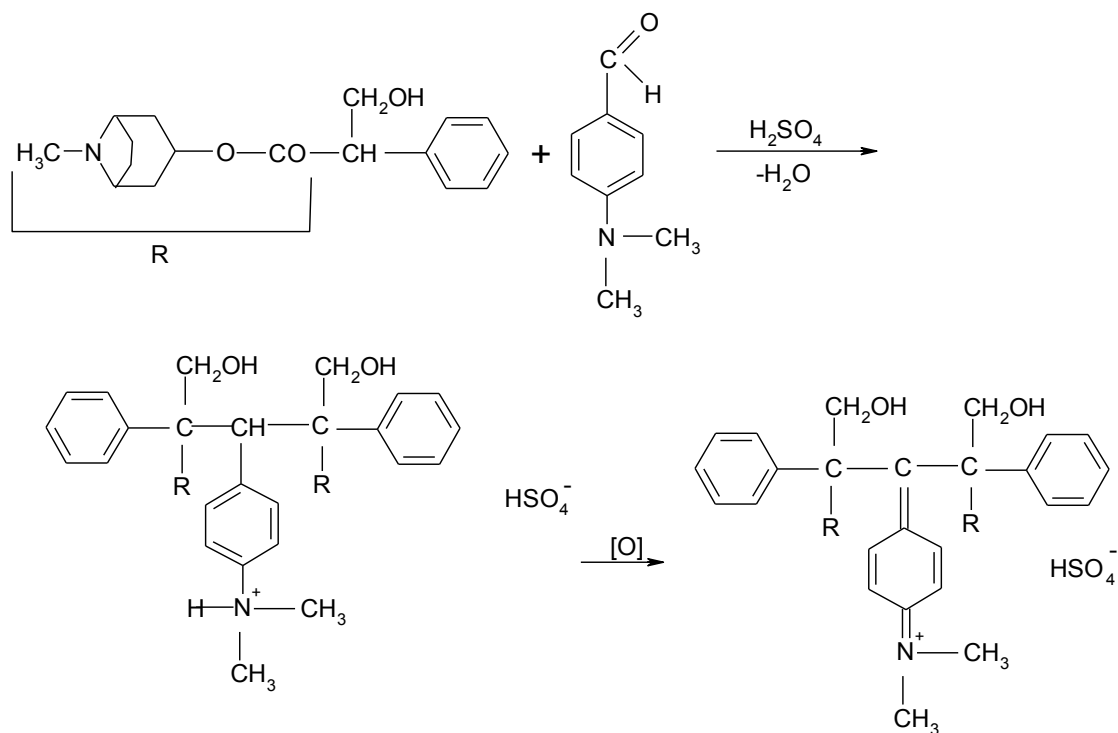
- 0,05 g substancji rozpuścić w 5 mL wody (ewentualnie dodać 2 mL CH_3COOH (1,05 kg/L) do rozpuszczenia), następnie dodać 5 mL roztworu kwasu pikrynowego; wytrąca się osad, który należy wysuszyć w temperaturze 100–105°C. Temperatury topnienia pikrynianów wynoszą:

- atropiny	- 174–179°C,
- hioscyjminy	- 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 czerwono-fioletowe zabarwienie, wyraźniejsze po ostrożnym dodaniu 2–3 kropli wody,



Reakcja polega na kondensacji alkaloidu z 4-dimetyloaminobenzaldehydem w środowisku stężonego H₂SO₄,

- 0,01 g substancji ogrzać z 1 mL H₂SO₄ (1,762 kg/L) do brunatnego zabarwienia, ostrożnie dodać 1 mL wody i kilka kropli roztworu K₂Cr₂O₇ (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.

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

- hioscyaminy siarczan – substancja wykazuje reakcje na jony siarczanowe (opis na str. 19),
- temperatura topnienia hioscyaminy 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 bromowodoru 195–202°C.

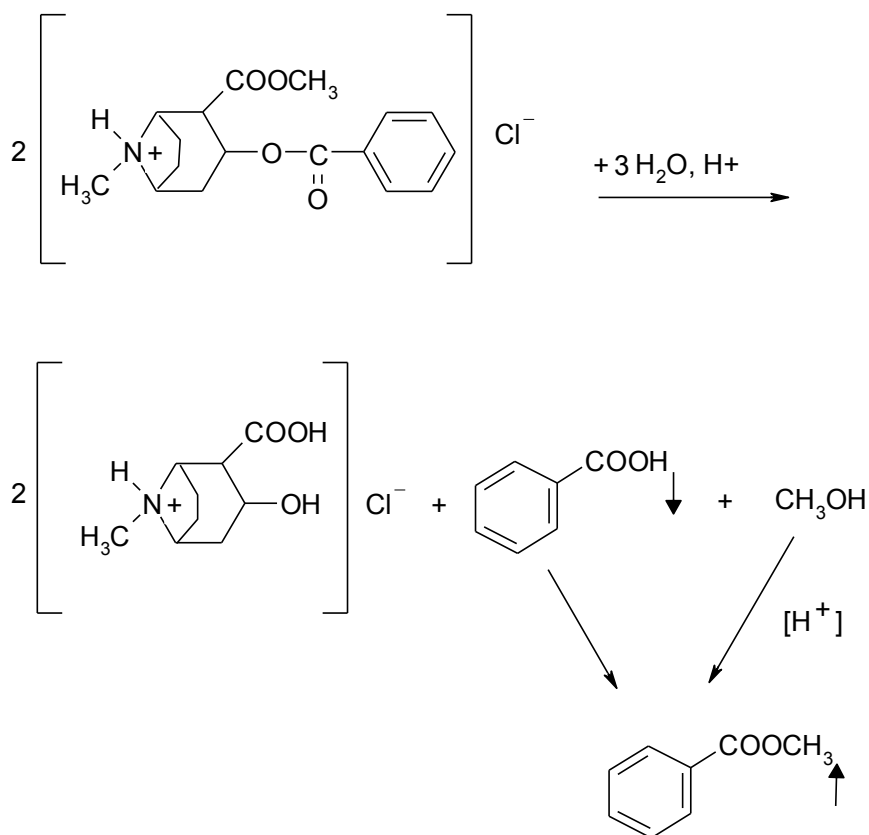
- **homatropina (wolna zasada, bromowodorek, metylobromek)**

- 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (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 bromowodoru ok. 212–217°C, homatropiny metylobromku 190°C.

- **kokainy chlorowodorek**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,25 mL roztworu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (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.



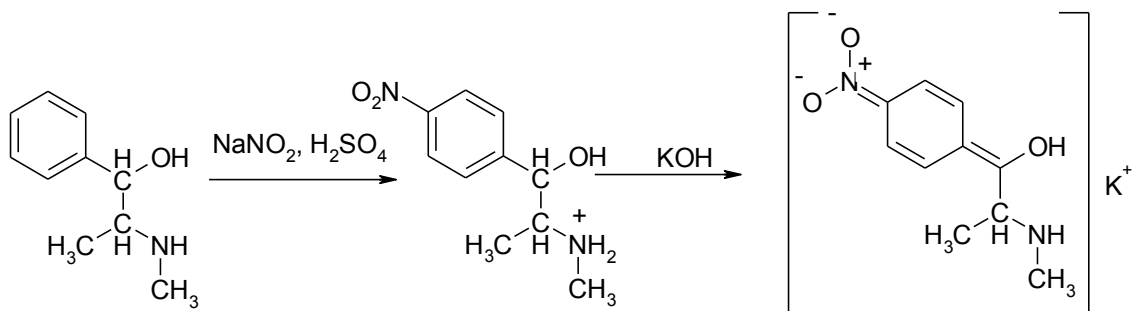
- substancja wykazuje reakcje na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia kokainy chlorowodoru: ok. 197°C.

5.5. Alkaloidy nie dające reakcji grupowych

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

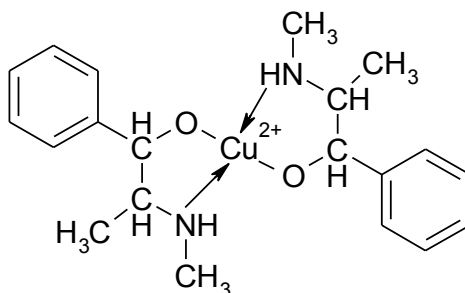
- 0,01 g substancji rozpuścić na szkiełku zegarkowym w 0,4 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L) i dodać kilka kryształów NaNO_2 ;

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.

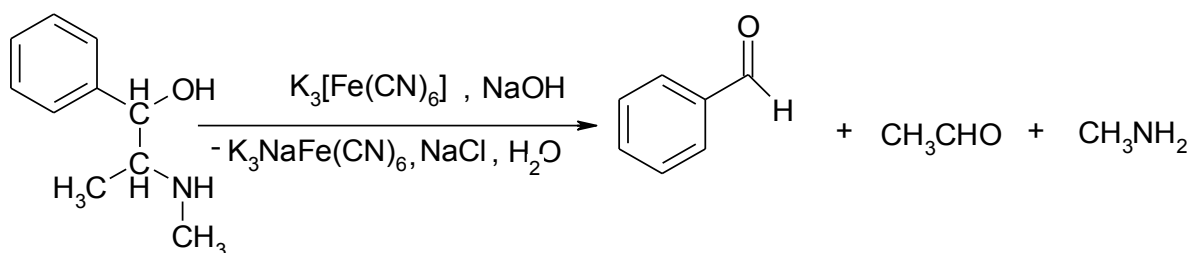
- 0,05 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,1 mL roztworu CuSO_4 (100 g/L); powstaje fioletowe zabarwienie. Do barwnego roztworu dodać 1 mL eteru etylowego (lub 1 mL chlorku metylenu), wytrząsnąć. Warstwa eterowa zabarwia się na czerwono lub różowo (chlorku metylenu – ciemnozielono), a wodna na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



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

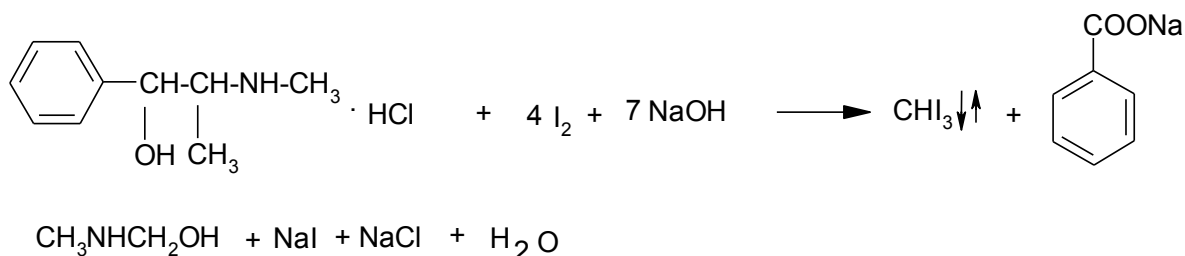
Pochodne fenyloetyloaminy z II-rzędową grupą alkoholową w sąsiedztwie pierścienia aromatycznego utleniają się w środowisku alkalicznym do aldehydów z rozerwaniem łańcucha alifatycznego.

- 0,02 g substancji rozpuścić w 4 mL wody, dodać 0,5 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) oraz 0,5 mL roztworu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (50 g/L) i ogrzać – wydziela się zapach gorzkich migdałów (aldehyd benzoesowy); zwilżony papierek uniwersalny umieszczony u wylotu probówki zabarwia się na zielono (metyloamina).



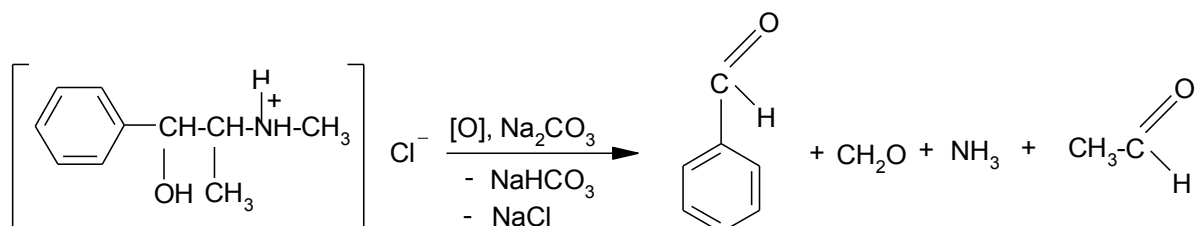
Jod w środowisku alkalicznym utlenia chlorowoderek efedryny z rozerwaniem łańcucha alifatycznego i wytrąca się osad jodoformu.

- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 2 mL roztworu NaOH (110 g/L), a następnie kroplami dodać roztwór I₂ 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).



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 Na₂CO₃ 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.

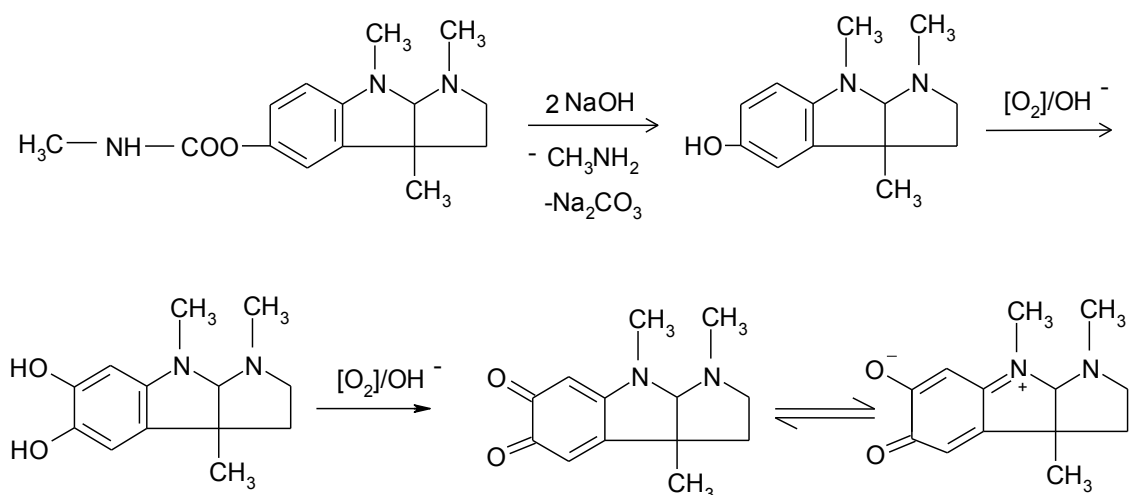
Reakcje odróżniające lewoskrętny izomer (1*R*, 2*S*) chlorowodoru efedryny od formy racemicznej zwanej efetoniną:

- roztwór wodny lewoskrętnego izomeru chlorowodoru efedryny (0,1 g/L) tworzy z kwasem pikrynowym oleisty produkt, natomiast efetonina – krystaliczny osad w postaci żółtawych tabliczek,
- skręcalność optyczna właściwa efedryny chlorowodoru: $[\alpha]^{20}_{\text{D}}$ 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 (1*R*,2*S*) efedryny chlorowodorku 216–220°C, racematu 187–188°C.

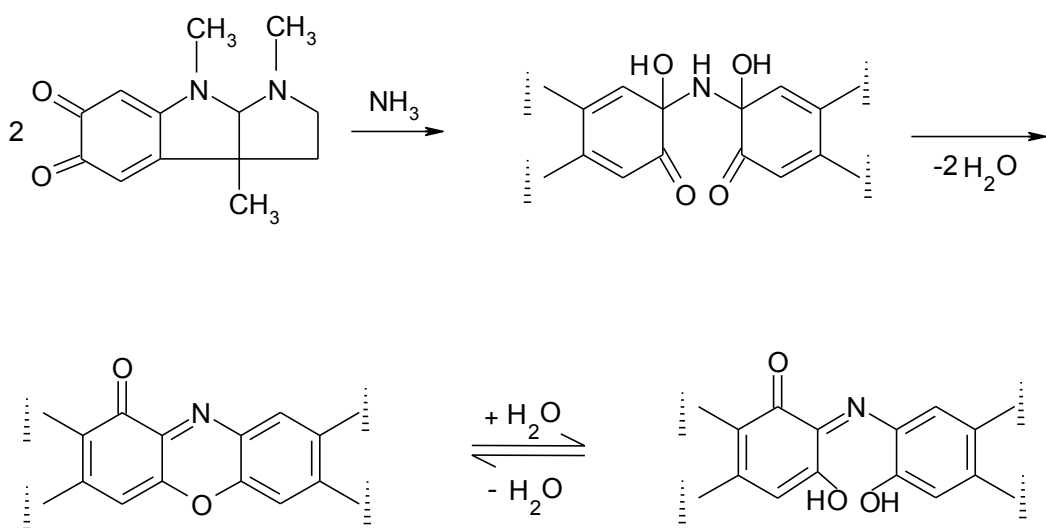
- **fizostygmina** (salicylan, siarczan)

- 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,



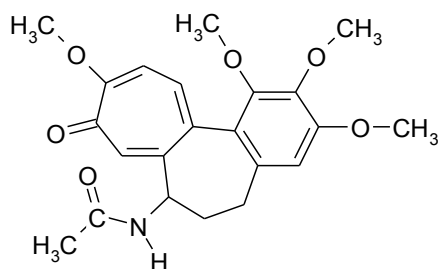
W roztworach zasadowych fizostygmina ulega rozkładowi do metyloaminy oraz eserolu, który łatwo utlenia się do czerwono zabarwionej rubreseryny.

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**



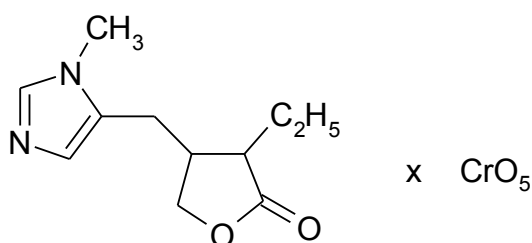
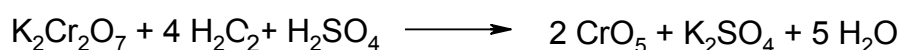
- 0,05 g substancji rozpuścić w 2 mL wody; powstaje zabarwienie żółte, dodać kilka kropli HCl (105 g/L), zabarwienie staje się bardziej intensywne,
- 0,01 g substancji mieszać z 0,2 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powstaje cytrynowożółte zabarwienie. Dodać kroplę HNO_3 (105 g/L), zabarwienie zmienia się na zielonawoniebieskie, następnie szybko przechodzi w czerwone, 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 H₂SO₄ (178 g/L), następnie 1 mL H₂O₂ (60 g/L) oraz 0,1 mL roztworu K₂Cr₂O₇ (50 g/L) i 2 mL toluenu (lub benzenu), następnie wytrząsnąć; powstaje niebieskofioletowe zabarwienie warstwy organicznej, warstwa wodna pozostaje żółta (nadmiar K₂Cr₂O₇).



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 utrzyć na szkiełku zegarkowym z 0,01 g HgCl₂ 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).

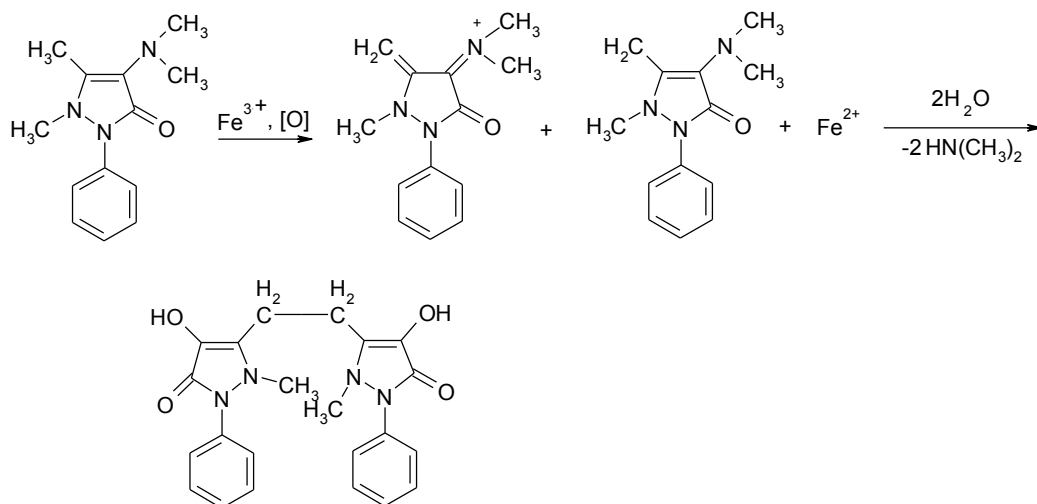
Wykonanie próby wytrącania osadów w reakcji z odczynnikami osadowymi: 0,02 g substancji rozpuścić lub zawiesić w 2 mL wody (zawiesinę wstrząsnąć), następnie dodawać kroplami około 1–2 mL odczynnika osadowego. W przypadku substancji trudno rozpuszczalnej można przygotować roztwór nasycony, wstrząsnąć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

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

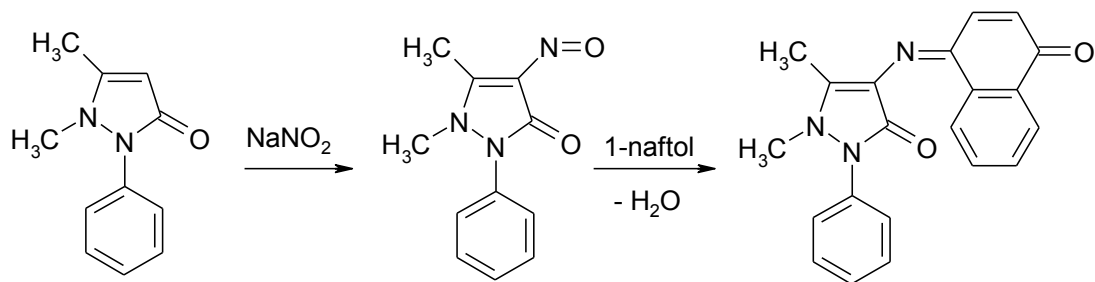
6.1. Związki dające reakcje barwne z chlorkiem żelaza(III)

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).

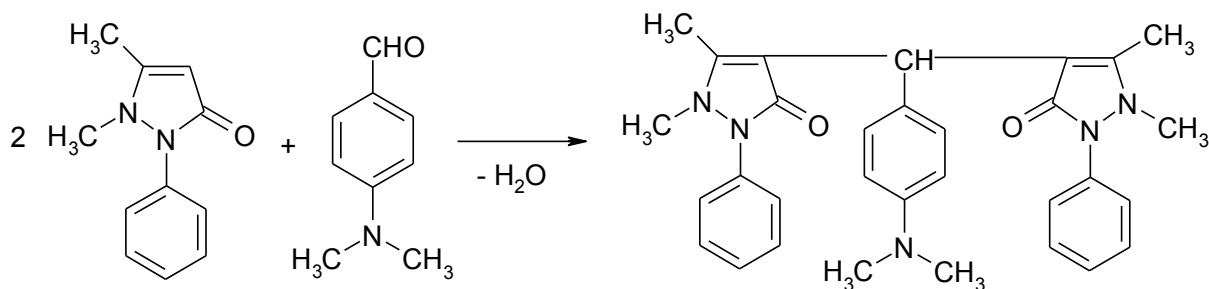
- 0,02 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,1 mL roztworu FeCl_3 (50 g/L), roztwór zabarwia się:
 - fenazon – czerwone zabarwienie, znika po dodaniu 0,5 mL H_2SO_4 (178 g/L),
 - aminofenazon – niebieskofioletowe zabarwienie, przechodzi w fioletowo-czerwone po dodaniu 0,25 mL H_2SO_4 (178 g/L),



- 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 czerwono fioletowe,
- 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 – czerwono brunatne zabarwienie,
- chlorheksydyny glukonian – żółtobezowy 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 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (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

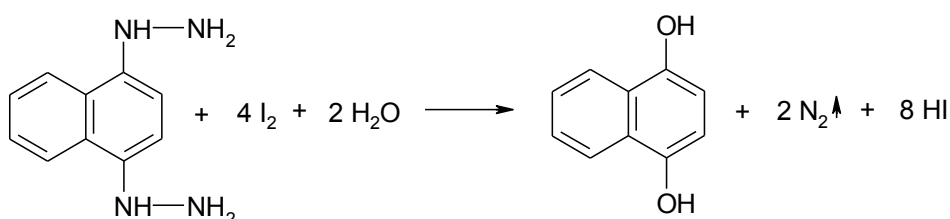
- propyfenazon nie daje reakcji z niektórymi utleniaczami (roztwory AgNO_3 , NaNO_2 w środowisku kwasowym H_2O_2 w środowisku kwasowym) w odróżnieniu od aminofenazonu,
- 0,01 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,1 mL H_2SO_4 (178 g/L), następnie 1 mL H_2O_2 (60 g/L) oraz 0,1 mL roztworu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (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),

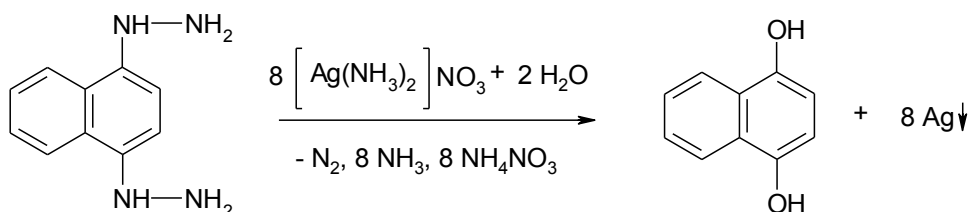
- temperatura topnienia propyfenazonu: 102–106°C.

- **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),

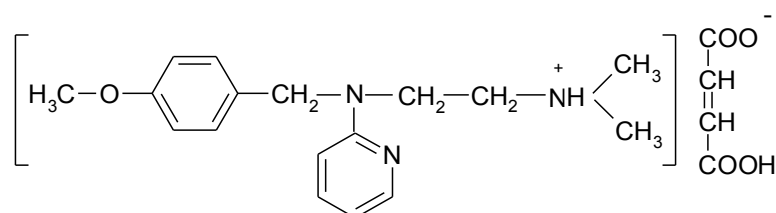


- 0,02 g substancji rozpuścić w 3 mL wody, dodać 0,5 mL amoniakalnego roztworu $AgNO_3$ (20 g/L); powstaje szary osad zredukowanego srebra,



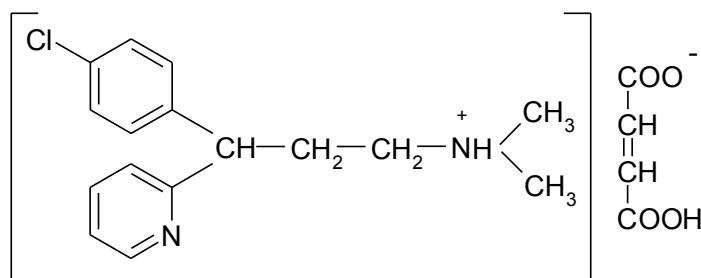
- 0,03 g substancji rozpuścić w 4 mL wody, dodać 2 mL HCl (280 g/L) i ogrzewać w łaźni wodnej przez 30 minut. Podczas oziębiania gorącego roztworu wytrąca się osad chlorowodoru dihydralazyny. Osad odsączyć, przemyć, wysuszyć. Dihydralazyny chlorowodorek z H_2SO_4 (1,762 kg/L) daje jasnoniebieskie zabarwienie.
- temperatura topnienia dihydralazyny chlorowodoru: 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 H₂SO₄ (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 H₂SO₄ (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 Na₂SO₄, przesączyć, oddestylować rozpuszczalnik; pozostałość wysuszyć.

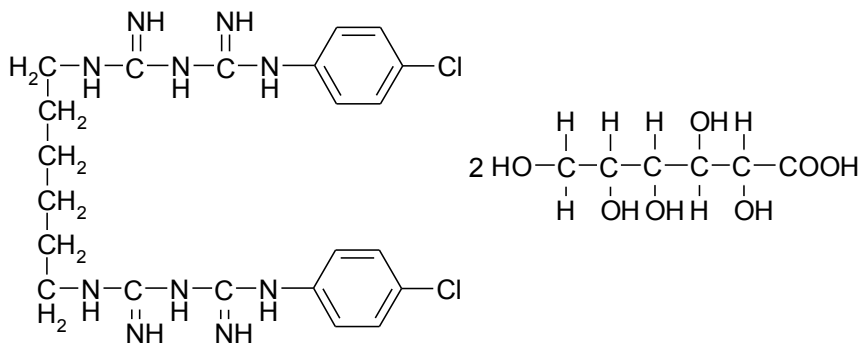
Temperatura topnienia kwasu maleinowego wynosi 132–139°C. Pozostałość w ilości 0,01 g rozpuścić w 2 mL wody, dodać 0,05 wody bromowej – następuje odbarwienie w wyniku reakcji przyłączenia bromu do wiązania nienasyconego,

- 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 H₂SO₄ (1,762 kg/L); powstaje czerwono-fioletowe zabarwienie,
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17).

- chlorheksydyny glukonian



- mieszać 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:

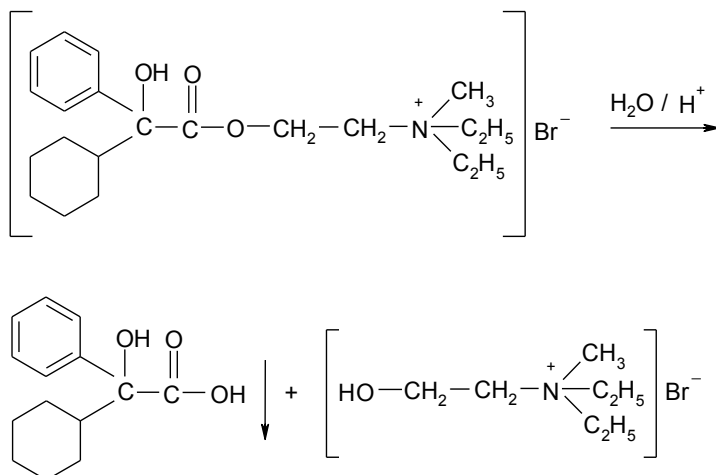
- oksyfenoniowy bromek,
- suksametonowy chlorek lub bromek,
- benzalkoniowy bromek,
- neostygminy metylosiarczan,
- todralazyny chlorowodorek.

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 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (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**

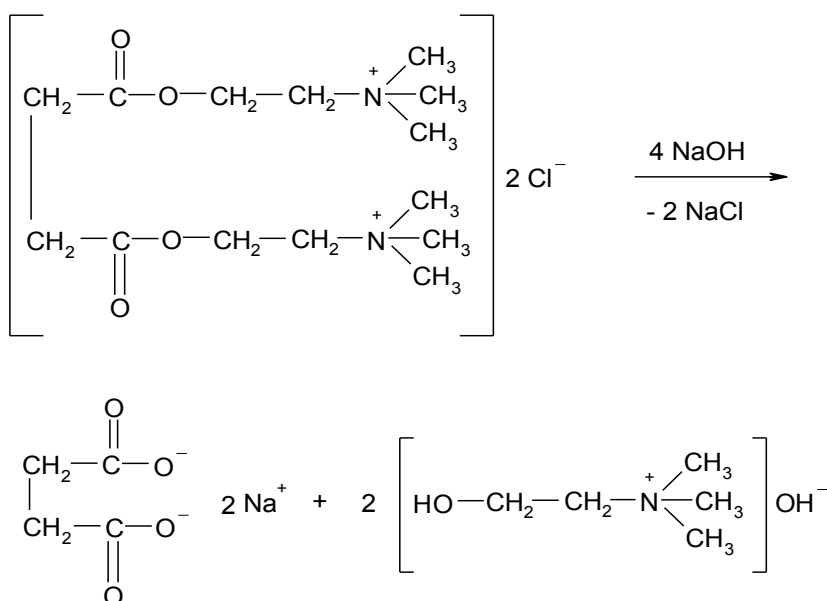
- 0,2 g substancji rozpuścić w 10 mL wody, dodać 10 mL HCl (280 g/L), roztwór ogrzewać w celu hydrolizy wiązania estrowego, utrzymując we wrzeniu do chwili zmętnienia, ochłodzić, wydzielony osad odsączyć, przekrystalizować z metanolu i wysuszyć. Zmierzyć temperaturę topnienia powstałego kwasu fenylocykloheksylohydroksyoctowego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



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

- **suksametoniiowy chlorek lub bromek**

- 0,025 g substancji mieszać z 0,2 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i ostrożnie ogrzewać, wydzielą 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. Oziębnić 2 mL przesącza, 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 odczynnikami 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

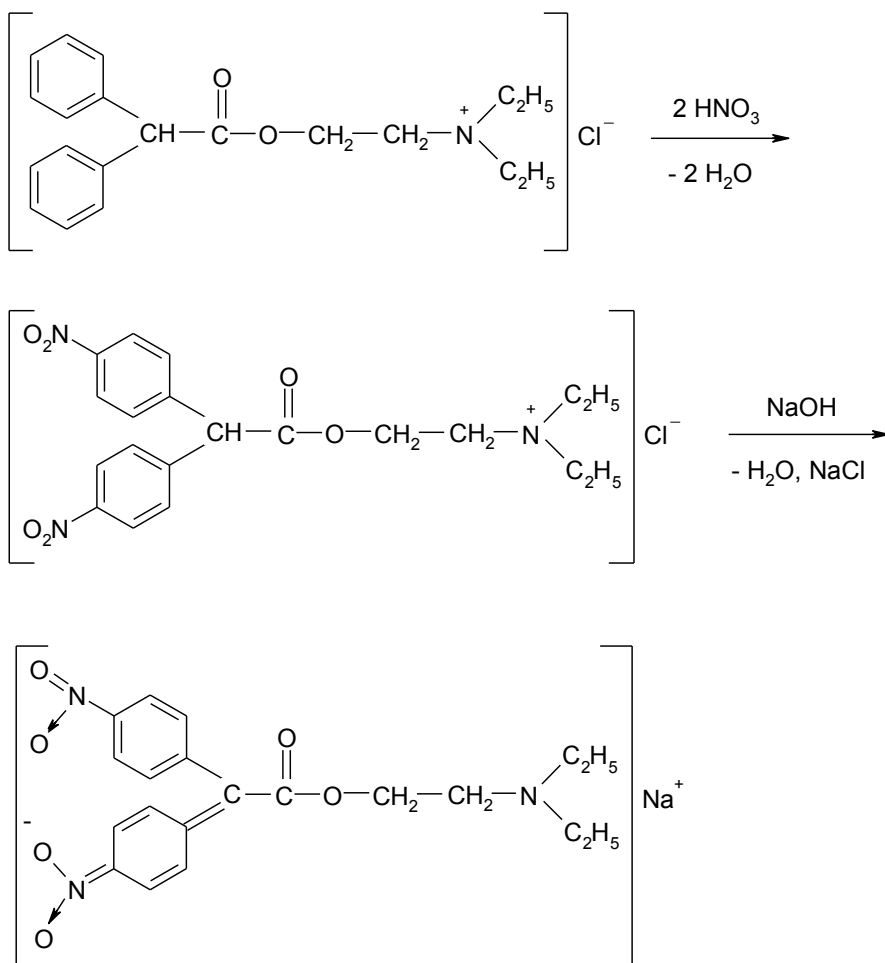
Do grupy należą sole trudno rozpuszczalnych w wodzie zasad heterocyklicznych i amin alifatycznych. Zostały podzielone na sześć podgrup. Aby zakwalifikować badany związek do tej grupy, należy wytrącić trudno rozpuszczalną zasadę z roztworu jej soli.

- 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 nitrozwiazek (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.

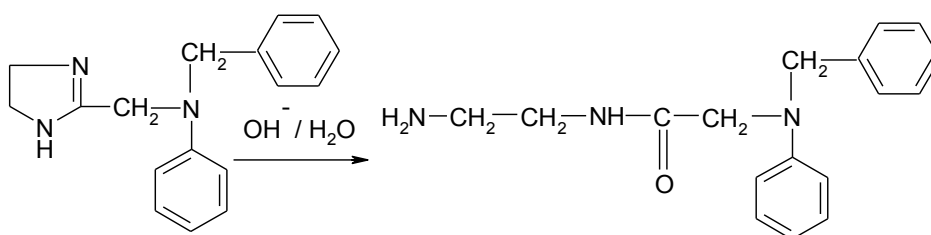
- 0,1 g substancji rozpuścić lub zawiesić w 1 mL wody, doprowadzić pH do 7,5 stałym NaHCO_3 , dodać 0,005 g ninhydryny (lub 1 mL acetonowego roztworu ninhydryny (1 g/L), albo 1 mL wodnego roztworu ninhydryny (10 g/L)) i ogrzać w łaźni wodnej, powstaje fioletowe lub granatowe zabarwienie.

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**

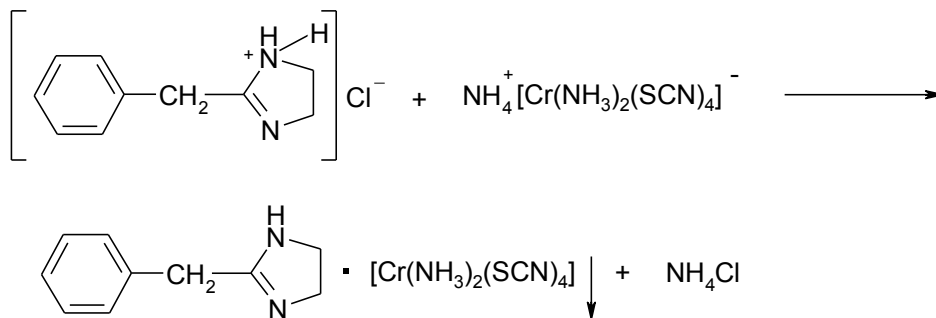
- reakcję ninhydrynową (opis na str. 22), przeprowadzić po hydrolizie zasadowej.



- 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**

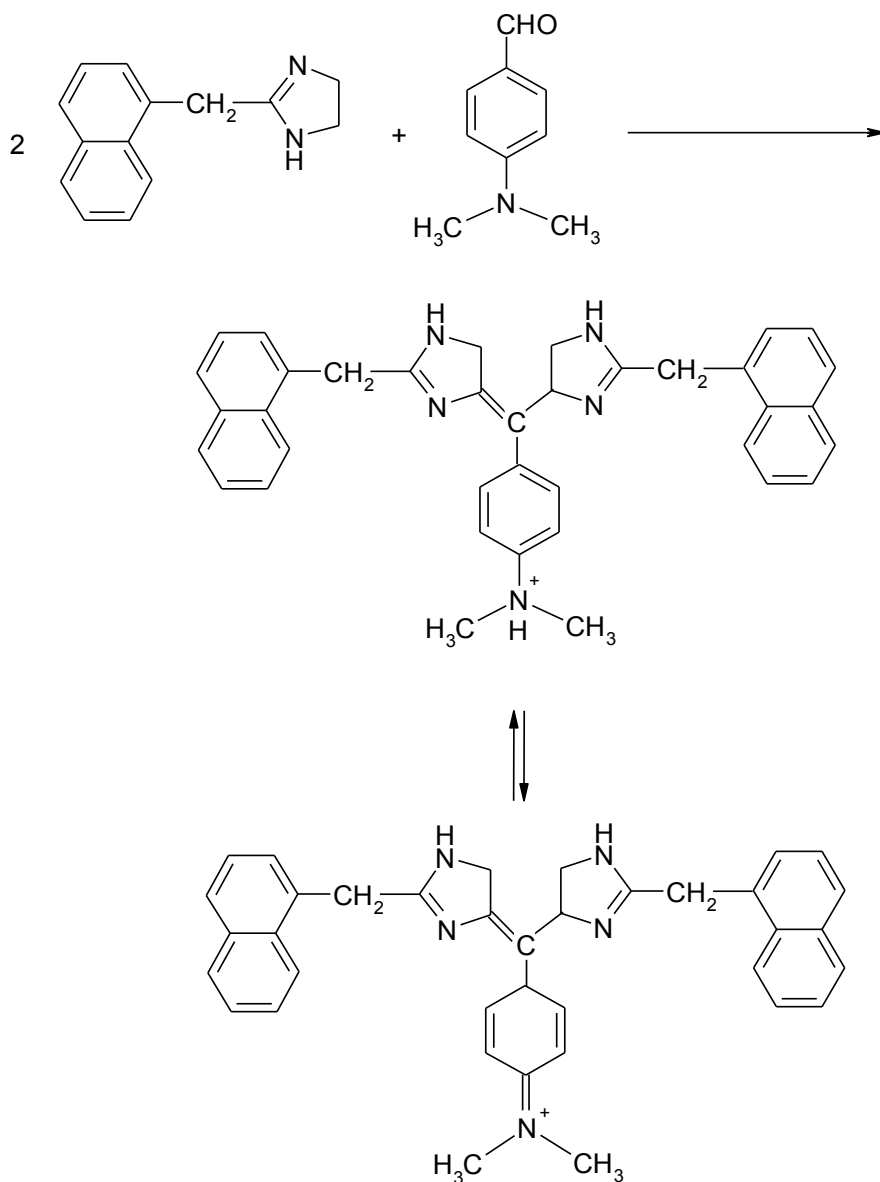
- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,25 mL roztworu soli Reineckiego (30 g/L), odsączyć; powstaje drobny, błyszczący, różowy osad,



- 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 HNO₃ (105 g/L)

- imipraminy chlorowodorek,
 - amitryptyliny chlorowodorek,
 - noksyptyliny chlorowodorek,
 - fluoksetyny chlorowodorek.
- 0,5 g substancji rozpuścić w 2 mL wody, dodać 1 mL HNO₃ (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 chlorowodoru: 169–173°C.

- **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 chlorowodoru: 195–199°C.

- **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°C. Temperatura topnienia pikrynianu noksyptyliny wynosi 140–143°C (pikrynian imipraminy ma zbliżoną temperaturę topnienia 140–142°C),
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia noksyptyliny chlorowodoru: 187–191°C.

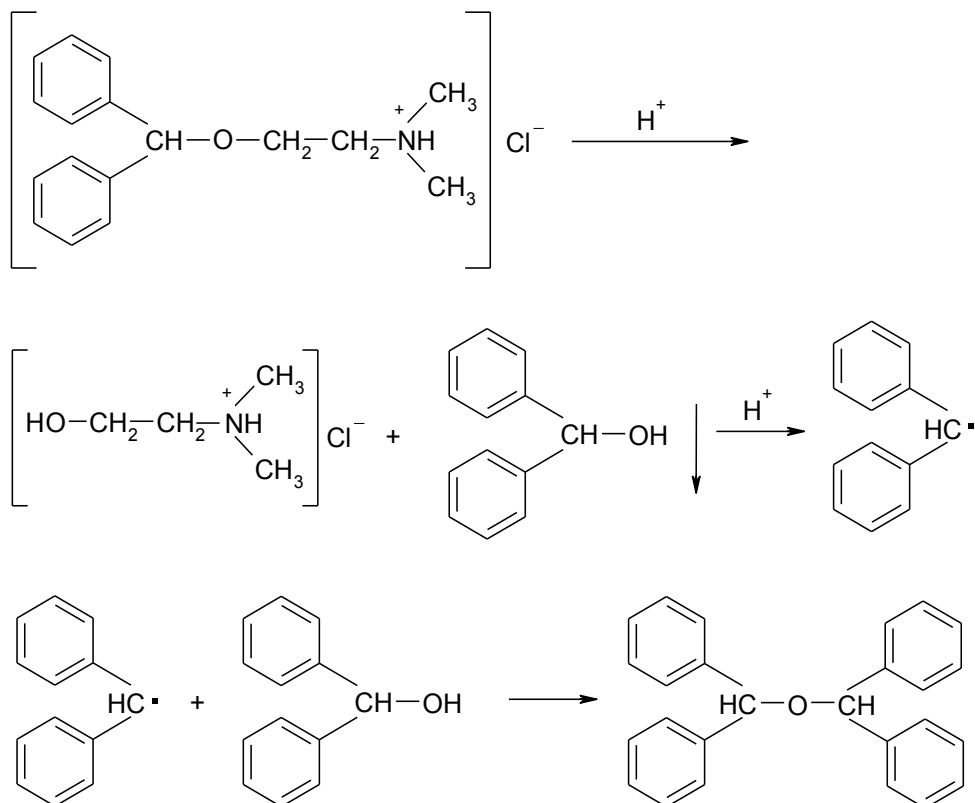
- **fluoksetyny chlorowodorek**

- badanie na obecność fluoru: wykonać próbę Lassaigne'a (opis na str. 14). 2 mL przesącza 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 GF₂₅₄,
 - 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 obejrzyć w nadfiolecie (254 nm),
- substancja wykazuje reakcję na jony chlorkowe (opis na str. 17),
- temperatura topnienia fluoksetyny chlorowodoru: 155–159°C.

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 H₂SO₄ (1,762 kg/L) powstaje czerwone zabarwienie (produkt polimeryzacji),



- do 0,02 g substancji dodać 2 mL H₂SO₄ (1,762 kg/L), roztwór zabarwia się na żółto lub żółtoczerwono. Następnie mieszając dodać ostrożnie 0,5 mL HNO₃ (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 chlorowodoru: 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 chlorowodoru roztworem NaOH (174,6 g/L), odsączeniu osadu, przemyciu do zaniku reakcji na chlorki i wysuszeniu,
- temperatura topnienia hydroksyzyny chlorowodoru: 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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (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: $[\alpha]^{20}_{\text{D}}$ 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**

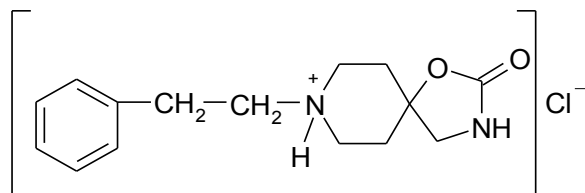
- reakcja z odczynnikiem Marquisa – po dodaniu H_2SO_4 powstaje zabarwienie żółte, które zmienia się na brunatnozielone (ciemnozielone na ściankach probówki) po dodaniu 1-2 kropli formaliny (opis na str. 97),
- na szkiełku zegarkowym umieścić 0,01 g substancji i dodać 1-2 krople HNO_3 (904 g/L), powstaje granatowe zabarwienie, szybko zmieniające się w czerwono-pomarańczowe.
- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,5 mL roztworu molibdenianu 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 chlorowodoru: 107–111°C (z rozkładem).

- **fenspirydu chlorowodorek**



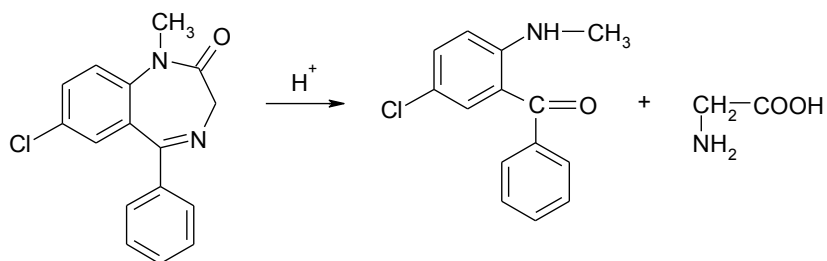
- reakcja z odczynnikiem Marquisa – po dodaniu H_2SO_4 jest bezbarwne, które zmienia się na brunatnopomarańczowe po dodaniu 2 kropli formaliny (opis na str.97),
- na szkiełku zegarkowym umieścić 0,01 g substancji i dodać 1-2 krople HNO_3 (904 g/L); nie obserwuje się zmiany zabarwienia,
- substancja wykazuje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

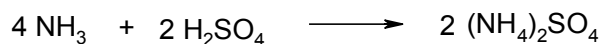
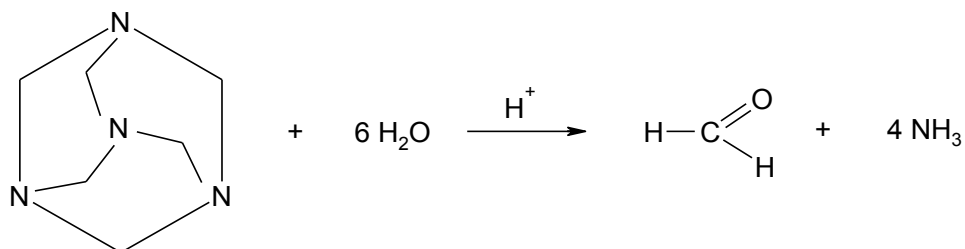
- 0,01 g substancji rozpuścić w 3 mL H_2SO_4 (1,762 kg/L); powstaje jasnozielona fluorescencja roztworu (obserwować po ok. 10 minutach),
- substancja wykazuje reakcję na chlor kowalencyjnie związany z pierścieniem (opis na str. 14),
- 0,2 g substancji i 15 mL HCl (281 g/L) ogrzewać przez 30 minut pod 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:

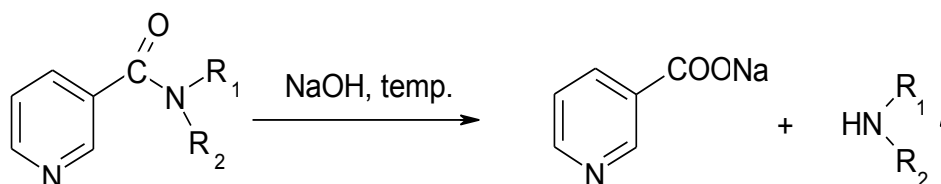
- nikotynamid,
- izoniazyd,
- pirazynamid,
- zostały szczegółowo opisane w rozdziale 7.

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.

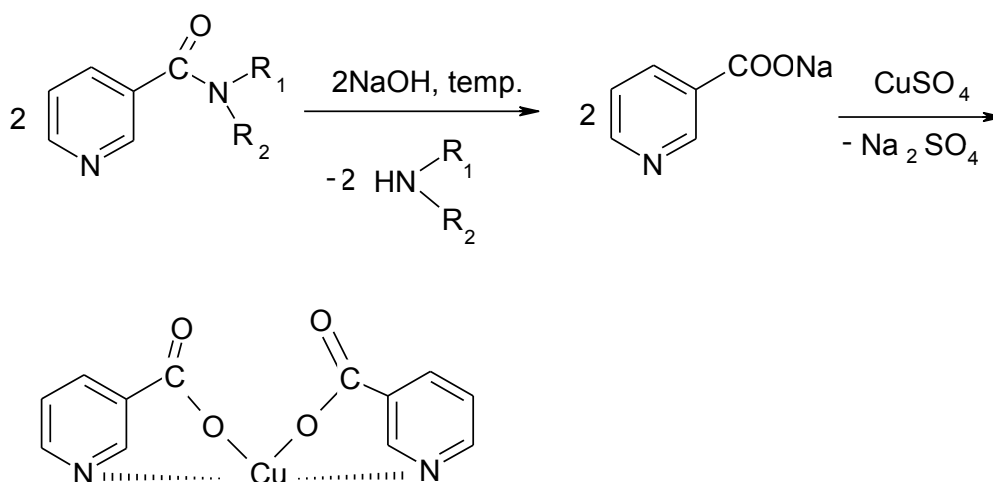
Hydroliza amidu przebiega wg reakcji,



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).



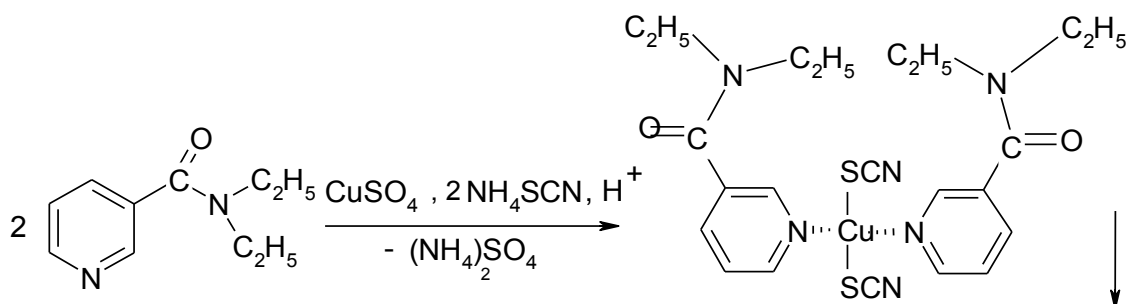
Charakterystyczne zabarwienia soli kompleksowych:

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

Reakcje różnicujące

• niketamid

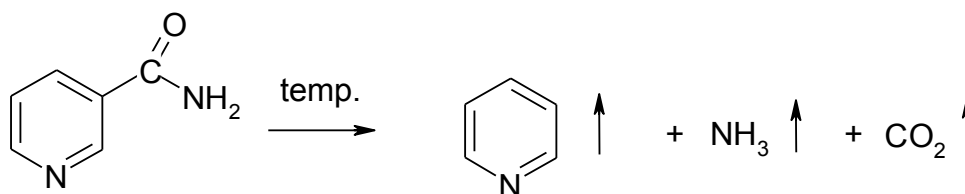
- do 0,25 g substancji dodać 0,75 mL wody; 0,1 mL roztworu zmieszać na szkiełku z 0,1 mL HCl (105 g/L), 0,1 mL roztworu CuSO₄ (10 g/L) i 0,1 mL roztworu NH₄SCN (0,1 mol/L); powstaje zielony osad.



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

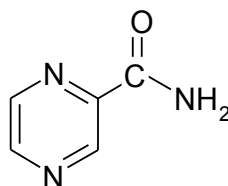
• nikotynamid

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



- temperatura topnienia nikotynamidu: 128–131°C.

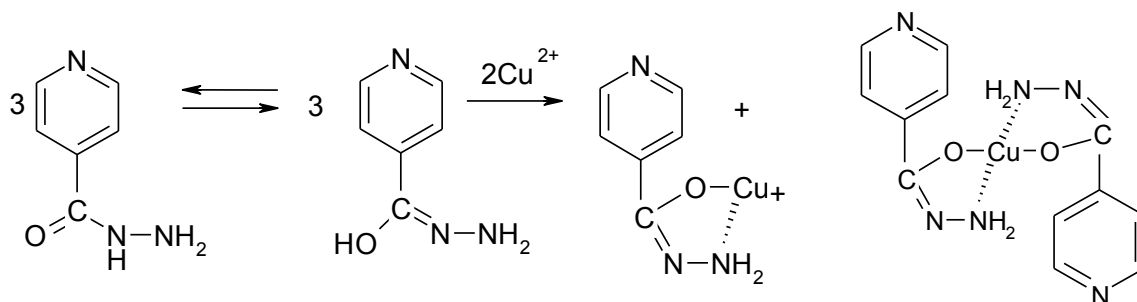
• pirazynamid



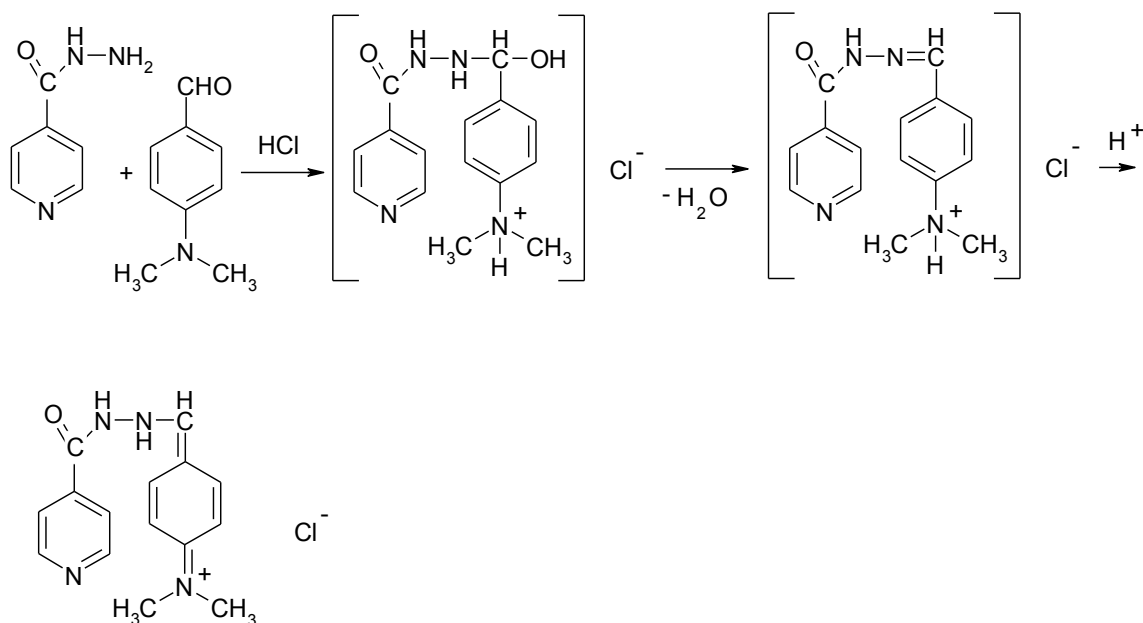
- temperatura topnienia pirazynamidu: 188–191°C.

• **izoniazyd**

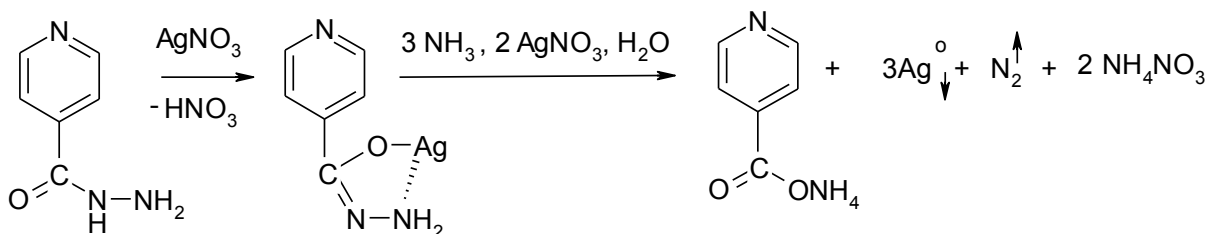
- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 0,25 mL roztworu CuSO_4 (100 g/L); powstaje niebieski osad soli kompleksowej z miedzią(II), po ogrzaniu zabarwiający się na jasnozielony, a następnie na żółtozielony,



- 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,

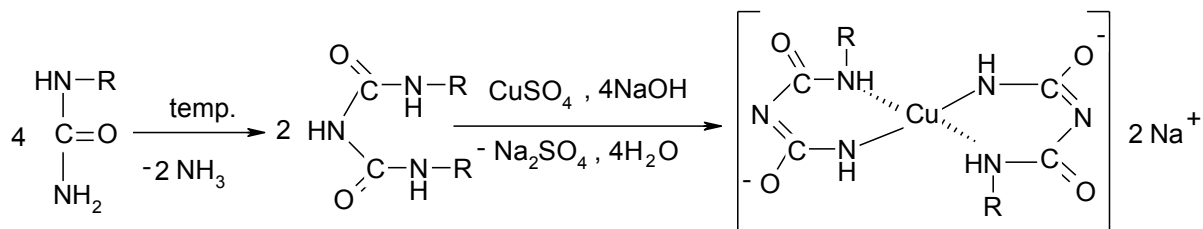


- temperatura topnienia izoniazydu: $170\text{--}174^\circ\text{C}$.

7.2. Związki dające reakcję biuretową (mocznik, hydroksykarbamid)

Reakcja grupowa

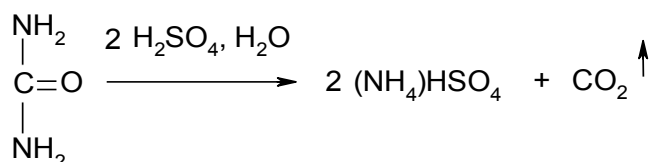
- 0,5 g substancji łagodnie ogrzewać do zmętnienia przezroczystego stopu; wydziela się zapach amoniaku. Stop ochłodzić, rozpuścić w 10 mL wody, dodać 1 mL roztworu NaOH (174,6 g/L) i 0,1 mL roztworu CuSO₄ (200 g/L); powstaje czerwono-fioletowe zabarwienie.



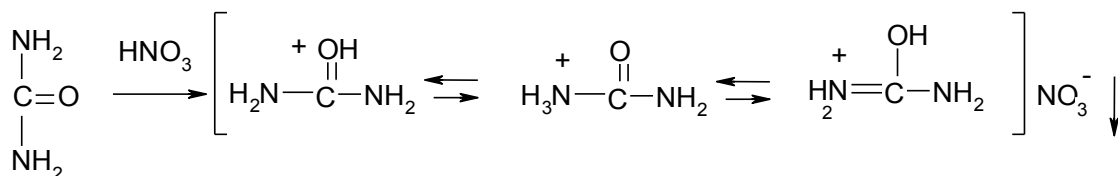
Reakcje różnicujące

- **mocznik**

- 0,5 g substancji łagodnie ogrzewać w płomieniu palnika; wilgotny papier uniwersalny umieszczony u wylotu probówki zabarwia się na zielono,
- do 0,2 g substancji dodać 3 mL H₂SO₄ (1,762 kg/L) i łagodnie ogrzewać; wydzielają się pęcherzyki gazu (CO₂),

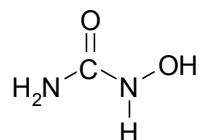


- 0,1 g substancji rozpuścić w 1 mL wody i dodać 1 mL HNO₃ (904 g/L); powstaje biały, krystaliczny osad,



- 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).

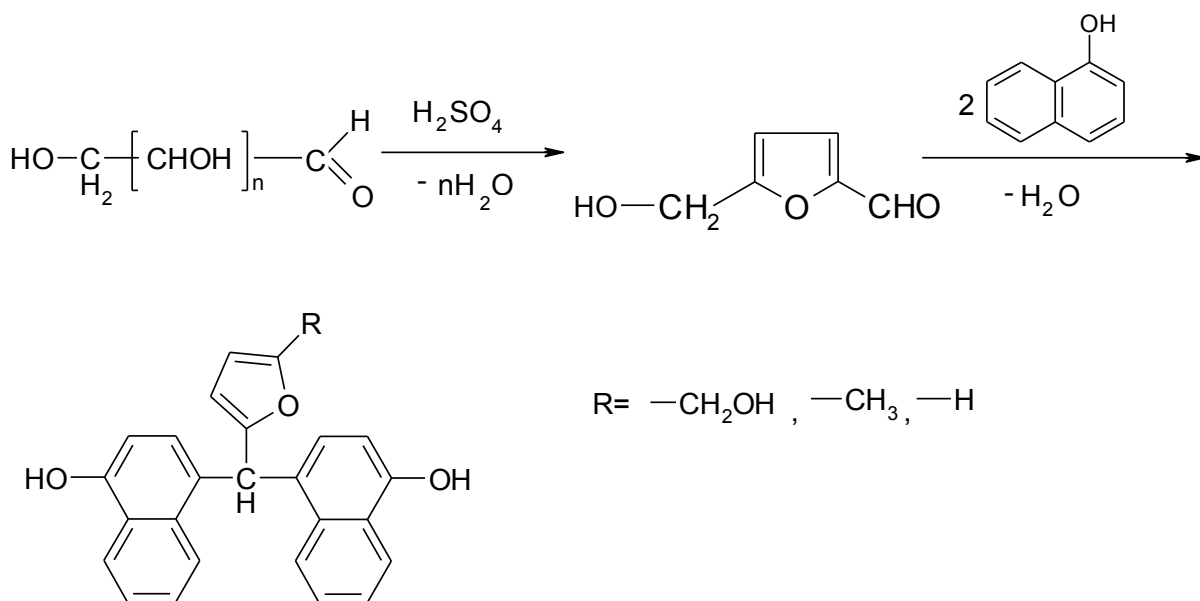
8. Węglowodany (cukry)

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.

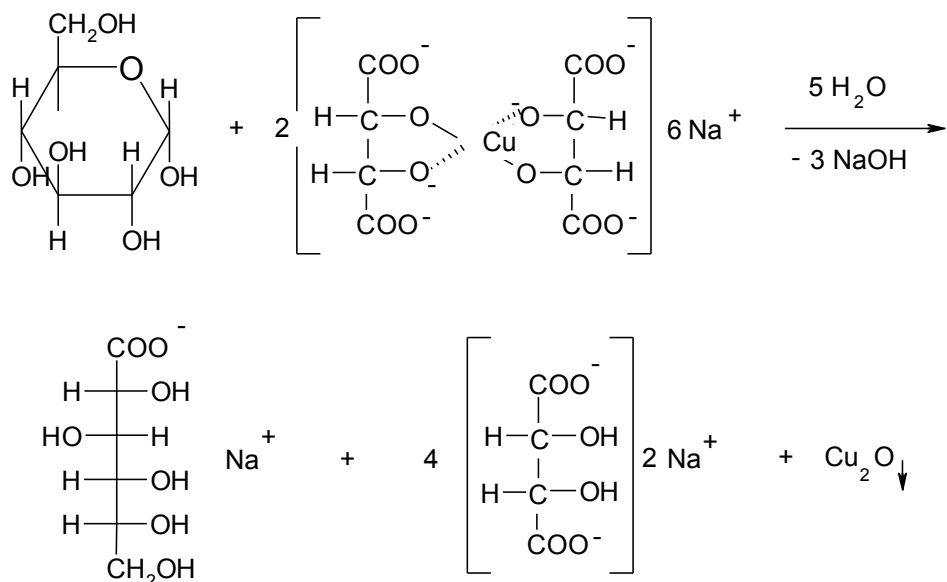
- 0,01 g substancji rozpuścić w 1 mL wody, dodać 0,1 mL metanolowego roztworu 1-naftolu (100 g/L), wymieszać i podwarstwić 2 mL H₂SO₄ (1,762 kg/L). Na granicy warstw powstaje fioletowy pierścień.



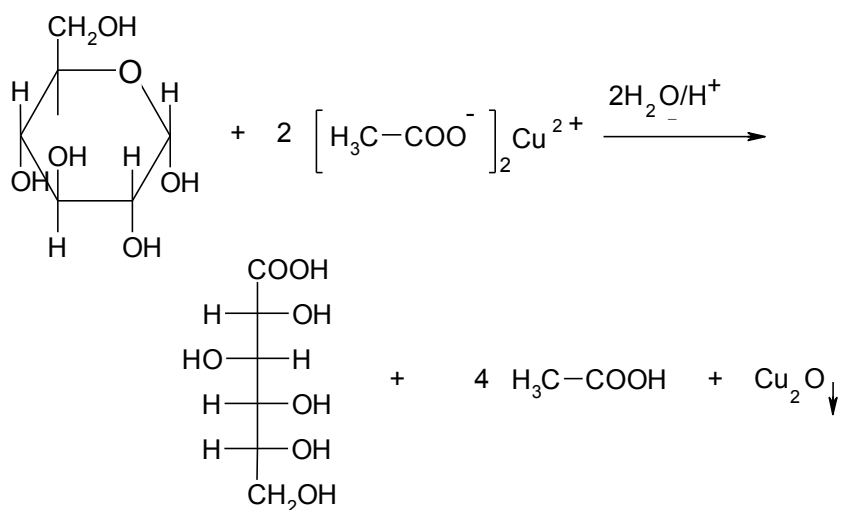
Pod względem właściwości chemicznych można wyróżnić cukry redukujące i nieredukujące.

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

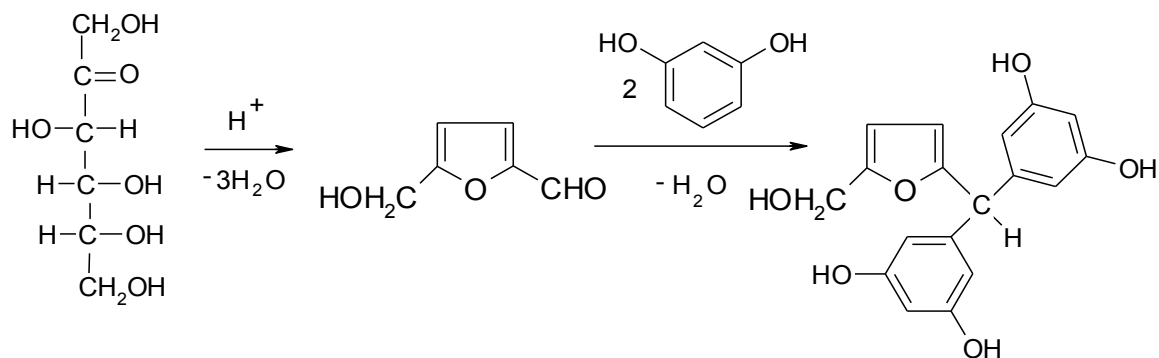
- 0,5 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać po 1 mL odczynnika Fehlinga I i II, ogrzać do wrzenia; powstaje czerwonopomarańczowy osad,



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

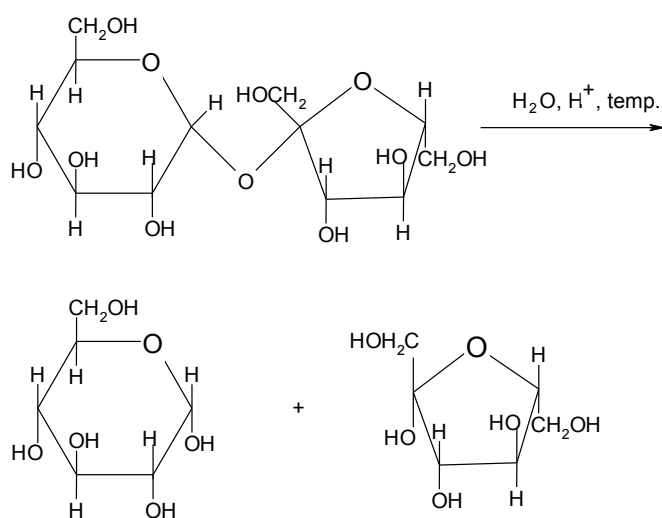


- 0,3 g substancji rozpuścić w 3 mL wody, dodać 0,05 g rezorcyny, 3 mL HCl (425 g/L), ogrzać do wrzenia i gotować 20 sekund; powstaje czerwone zabarwienie (reakcja Seliwanowa – charakterystyczna dla ketoz).



- **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).

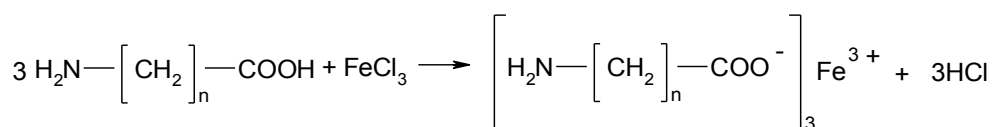
Barwa popiołu:

- | | |
|-------------------------------------|----------------------------|
| - ciemnoszary | - preparaty srebra, |
| - ciemnożółty | - preparaty bizmutu, |
| - żółty na gorąco, a biały na zimno | - preparaty cynku, |
| - czerwony | - preparaty żelaza, |
| - biały | - preparaty Mg, Ca, Na, K. |

9.1. Preparaty srebra

- **srebra proteinian – brunatny proszek**

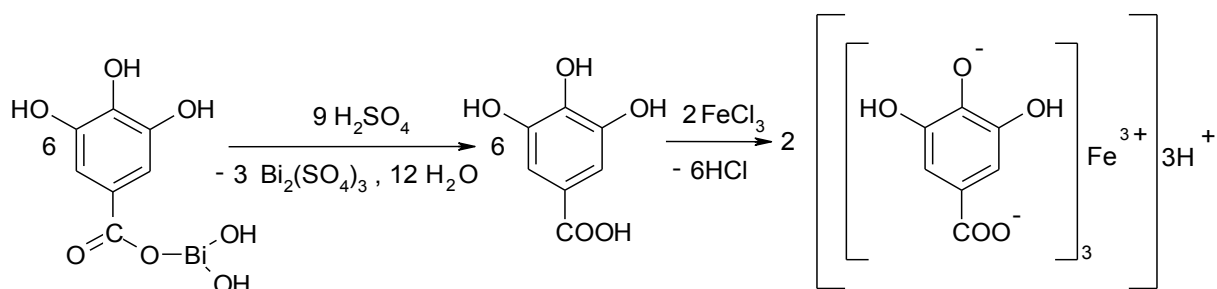
- 0,5 g substancji spopielić i wyprażyć; pozostałość ogrzać z 1 mL HNO₃ (105 g/L), dodać 10 ml wody, przesączyć, do przesączu dodać 0,25 mL HCl (105 g/L); powstaje biały osad AgCl, rozpuszczalny w NH₄OH (96 g/L),
- do 10 mL roztworu proteinianu srebra dodać 2 mL roztworu FeCl₃ (50 g/L); ciemne zabarwienie znika, a po pewnym czasie powstaje opalizacja na skutek wytrącenia się małych ilości AgCl.



9.2. Preparaty bizmutu

- **bizmutu(III) galusan zasadowy**

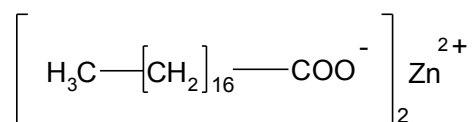
- 0,1 g substancji mieszać z 5 mL H₂SO₄ (178 g/L) i wytrząsać z 10 mL eteru etylowego. Warstwę eterową odparować do sucha, pozostałość rozpuścić w 5 mL etanolu i dodać 0,05 mL roztworu FeCl₃ (50 g/L); powstaje ciemnoniebieskie zabarwienie,



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

9.3. Preparaty cynku

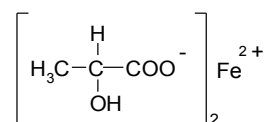
- cynku stearynian



- 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 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 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).

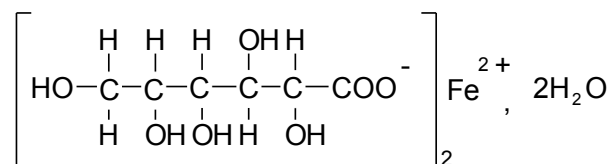
9.4. Preparaty żelaza

- 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 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (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 CH₃COOH (101 g/L) i 1 mL świeżo przedestylowanej fenylohydrazyny, ogrzać 30 min we wrzącej łaźni wodnej, ochłodzić i bagietką potrząść ściany naczynia; powstaje krystaliczny osad.

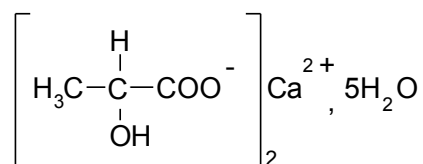
Preparaty Ca, Mg, Na, K

- 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

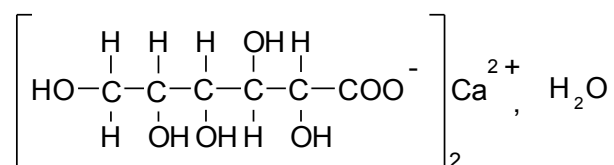
- substancja wykazuje reakcje na jony wapnia (próbę można wykonać bezpośrednio z substancji lub w popiele po mineralizacji) (opis na str. 16).

- **wapnia mleczan**



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

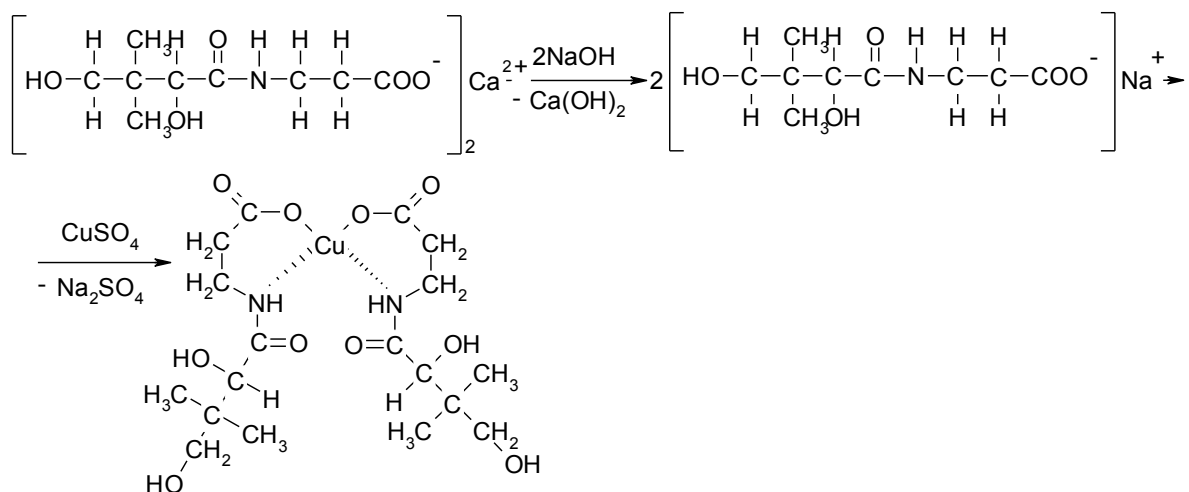
- **wapnia glukonian**



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

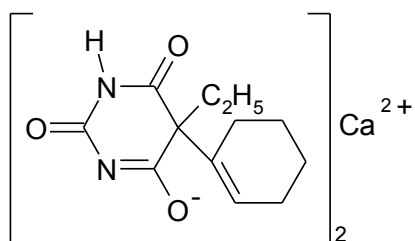
- **wapnia pantotenu**

- 0,1 g substancji rozpuścić w 5 mL roztworu NaOH (1 mol/L), przesączyć i do przesączu dodać kilka kropli roztworu CuSO₄ (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 FeCl₃ (50 g/L); powstaje intensywnie żółte zabarwienie.

- **wapnia cyklobarbitalu**

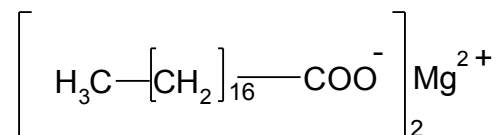


- substancja wykazuje reakcje dla cyklobarbitalu (opis na str. 45, 48).

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**



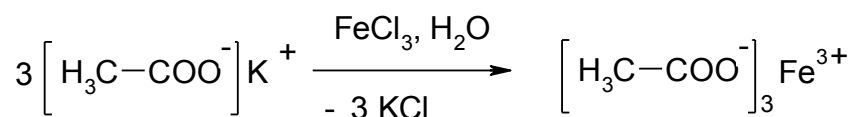
- 5 g substancji zmieszać z 100 mL wody, dodać 30 mL H_2SO_4 (178 g/L) i ogrzać, mieszając przez 20 min. Następnie ochłodzić, oddzielić warstwę wodną, a warstwę kwasu tłuszczowego wysuszyć. Zmierzyć temperaturę topnienia kwasu stearynowego.

9.7. Preparaty potasu

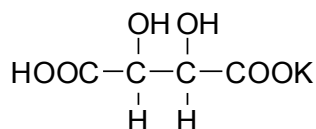
- substancja wykazuje reakcje na jony potasu (próbę można wykonać bezpośrednio z substancji lub w popiele po mineralizacji) (opis na str. 16).

- **potasu octan**

- 0,1 g rozpuścić w 10 mL wody, dodać kilka kropli roztworu FeCl_3 (50 g/L); powstaje czerwone zabarwienie (str. 19).

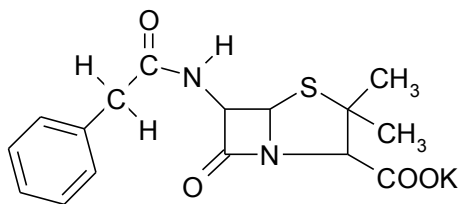


- **potasu wodorowinian**



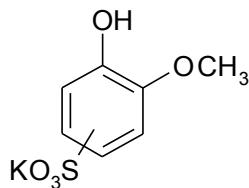
- substancja wykazuje reakcje na jony winianowe (opis na str. 30).

- **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

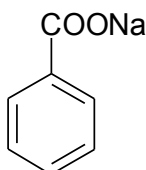
- substancja wykazuje reakcje na jon sodu (próbę można wykonać bezpośrednio z substancji lub w popiele po mineralizacji) (opis na str. 15).

9.8.1. Sole sodowe kwasów trudno rozpuszczalnych w wodzie

i nieamfoterycznych (po zakwaszeniu HCl wytrąca się osad)

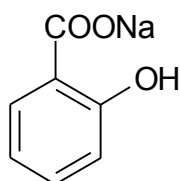
- do nasyconego roztworu wodnego soli sodowej dodawać kroplami HCl (105 g/L), jeżeli wydziela się osad nierozpuszczalny w nadmiarze HCl, to może być:

- **sodu benzoesan**



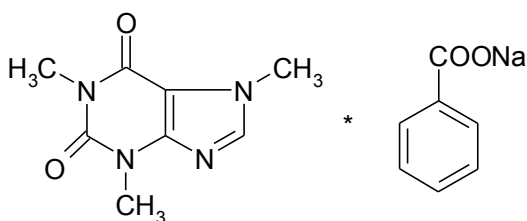
- substancja wykazuje reakcje na jony benzoesanowe (opisy na str. 35, 36).

- **sodu salicylan**



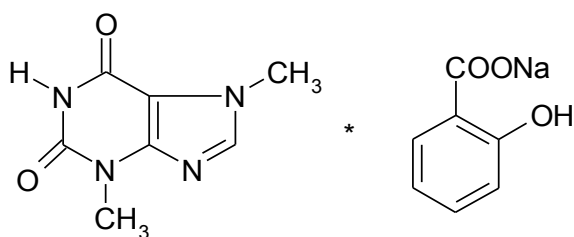
- substancja wykazuje reakcje na jony salicylanowe (opisy na str. 35, 36).

- **sodu kofeinobenzoosan**



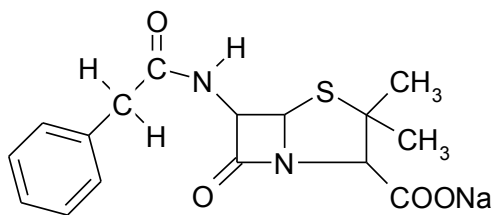
- 0,25 g substancji rozpuścić w 5 mL wody, dodać 1 mL roztworu NaOH (0,1 mol/L) i wytrząsać dwukrotnie z 10 mL CHCl_3 , zebrane wyciągi chloroformowe odparować; pozostałość daje reakcje charakterystyczne dla kofeiny (rozdział 5). Kwas benzoesowy wykrywa się w warstwie wodnej. Do warstwy wodnej dodać 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**

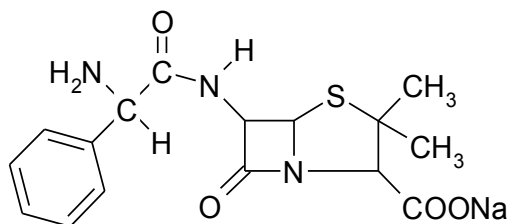


Reakcje teobrominy można wykonać bezpośrednio lub pośrednio po wyodrębnieniu tego związku. 5 mL roztworu zobojętnić wobec fenoloftaleiny; wytrąca się osad teobrominy (reakcje charakterystyczne rozdział 5). Reakcje dla jonu salicylanowego można wykonać bezpośrednio po zakwaszeniu próby CH_3COOH (311 g/L) 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 benzyłowej** (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)

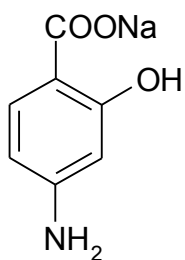
- po zakwaszeniu CH_3COOH (311 g/L) stężonego roztworu wodnego substancji wytrąca się osad po kilku minutach, nie wytrąca się natomiast po zakwaszeniu HCl (105 g/L) lub osad jest rozpuszczalny w nadmiarze HCl (105 g/L).

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

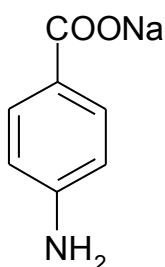
Sole sodowe sulfanilamidów tworzą z jonami miedzi i kobaltu, w zależności od rodzaju podstawnika w grupie sulfonamidowej: trudno rozpuszczalne sole, których barwy nie są charakterystyczne (podstawnik alifatyczny) lub kompleksy o charakterystycznym zabarwieniu (pochodne heterocykliczne).

- 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)

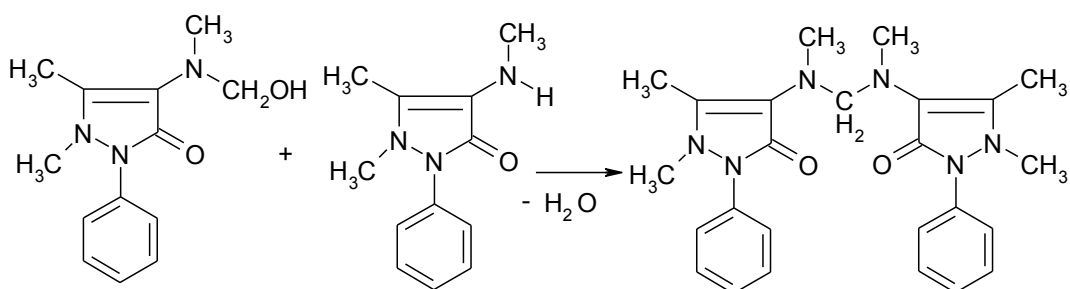
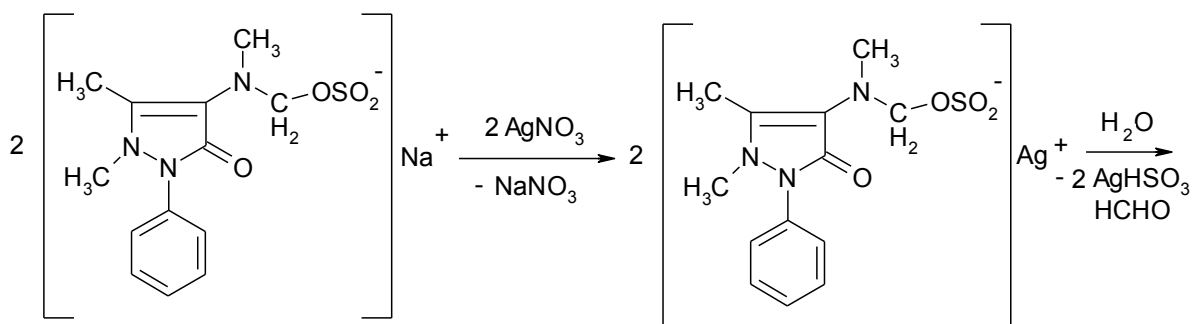


9.8.3. Sole sodowe kwasów łatwo rozpuszczalnych w wodzie (po zakwaszeniu HCl (105 g/L) nie wytrąca się osad, ponieważ kwas jest łatwo rozpuszczalny)

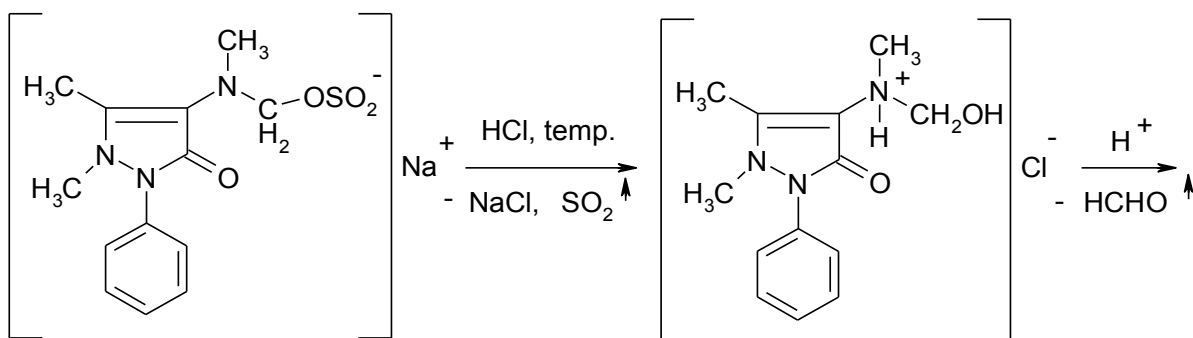
- **sodu octan** (opis na str. 19)
- **sodu cytrynian** (opis na str. 28)
- **sodu winian** (opis na str. 30)

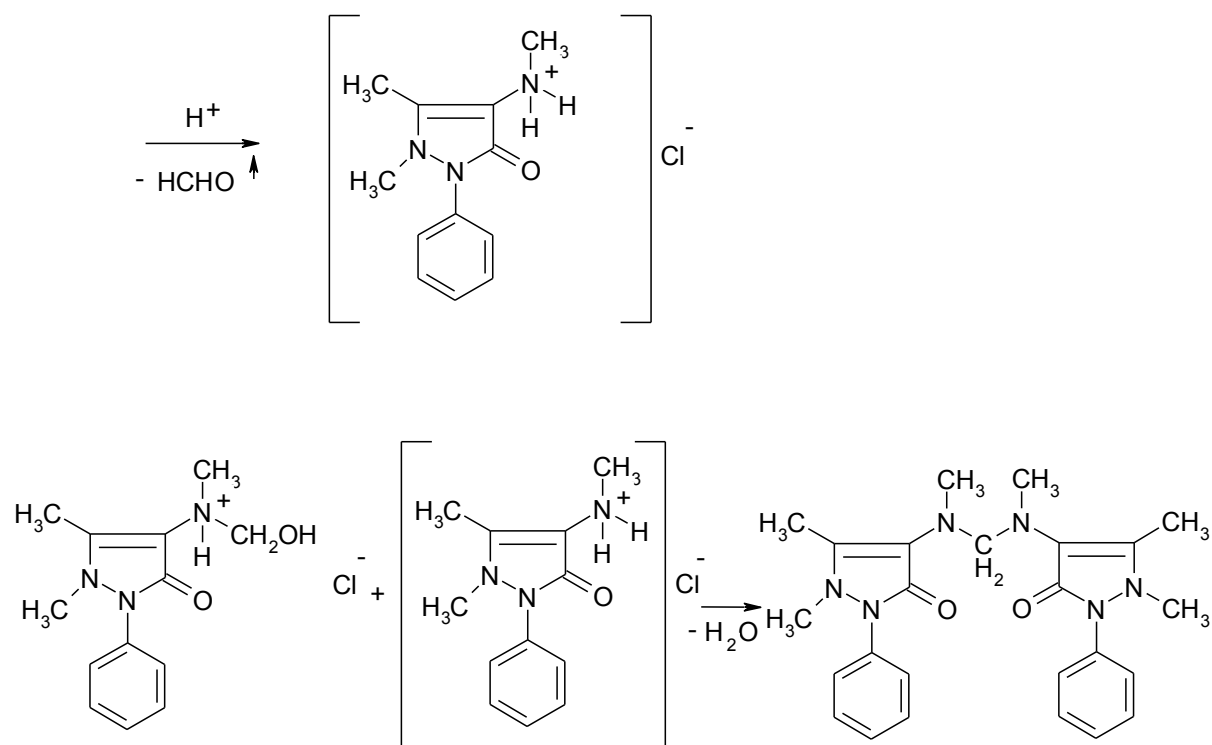
- sodu metamizol

- 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 KBil_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 Reineckiego – roztwór $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$,
- Odczynnik Tollensa – AgNO_3 w środowisku amoniaku,
- Odczynnik Wagnera – roztwór 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. Gorczykowa 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., Zajac M.: *Chemiczna analiza leków*; PZWL 1981,
16. Pawełczyk E., Zajac M., Płotkowiak Z.: *Analiza leków*; AM Poznań 1989,
17. Woliński J.: *Organiczna analiza jakościowa*; PWN 1973,
18. Zajac M., Jelińska A.: *Ocena jakości substancji i produktów leczniczych*; UM Poznań 2010.

13. Skorowidz

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

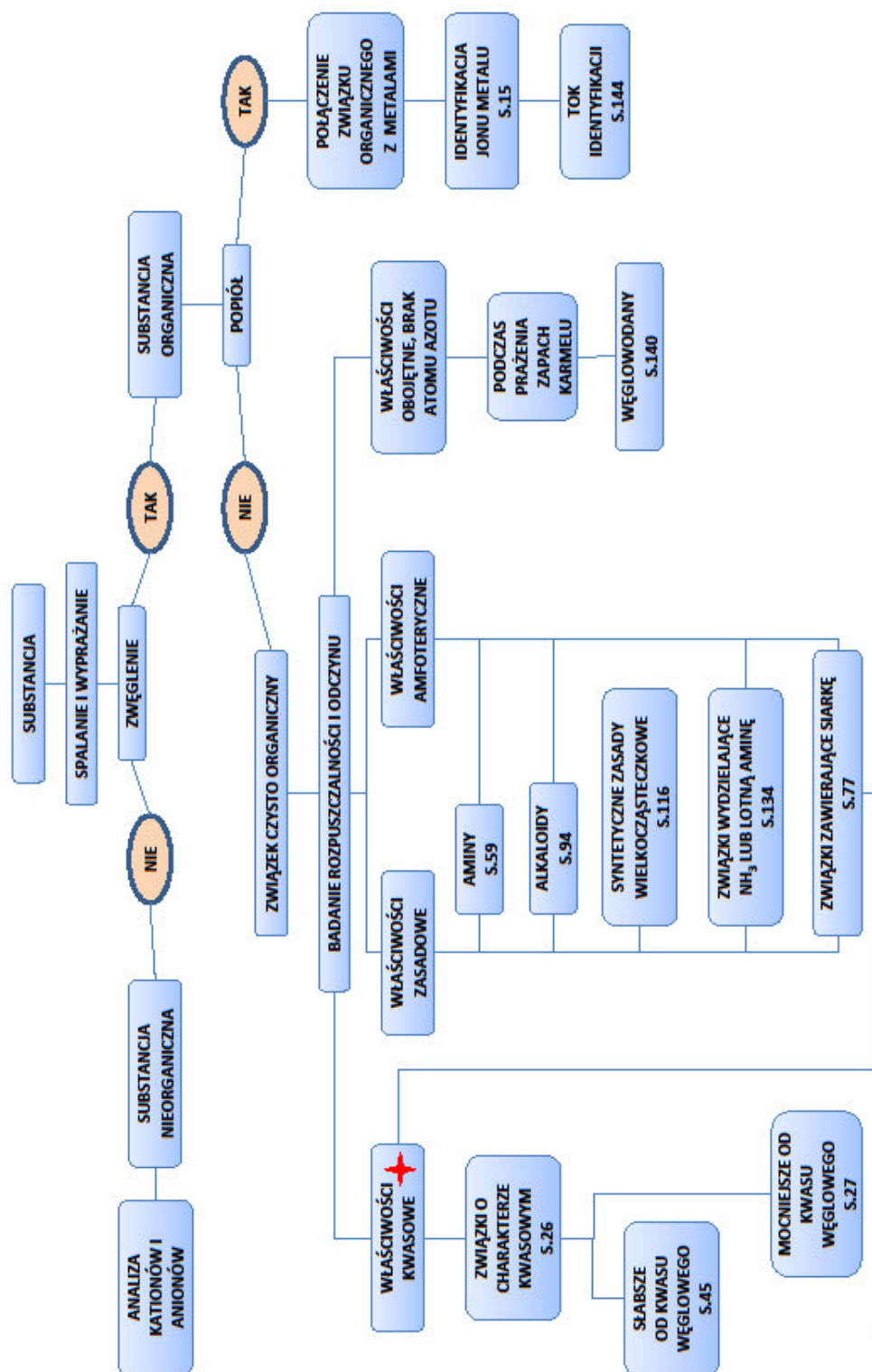
Etionamid	84, <u>88</u>
Etylomorfiny chlorowodorek	94, 97, 102, <u>104</u>
Fenacetyna	<u>70</u>
Fenazon	116, <u>117</u>
Fenobarbital	45, 47, <u>50</u>
Fenol	<u>52</u> , <u>53</u>
Fenspirydu chlorowodorek	97, <u>132</u>
Fenyllobutazon	34, <u>39</u> , 76
Fenytoina	45, 46, 47, <u>51</u>
Fizostygmina/salicylan/siarczan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

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

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

14. Schemat

SCHEMAT TOKU IDENTYFIKACJI



*ALKALICZNY ROZTWÓR FENOLOFTEALEINY ODBARWIAJĄ, RÓWNIEŻ SOLE MOCNYCH KWASÓW I SLABYCH ZASAD ORGANICZNYCH