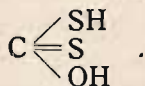
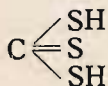


żółtej (skąd nazwa — ξαντός - żółty). Kwas ksantogenowy i jego sole są to pochodne kwasu dwutiowęglowego:



K w a s t r ó j t i o w ę g ł o w y :



otrzymujemy w postaci łatwo ulegającej rozkładowi cieczy oleistej z jego soli potasowej lub barowej pod wpływem kwasów. Te zaś sole powstają przez współdziałanie odpowiedniego siarczku z siarczkiem węgla:



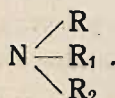
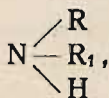
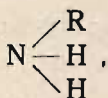
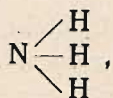
ZWIĄZKI Z AZOTEM.

Pośród związków organicznych spotykamy połączenia, zawierające azot trój i pięciowartościowy. Uważać je możemy za pochodne odpowiednich związków azotu, jak NH_3 , $\text{H}_2\text{N.NH}_2$, NH_2OH , HNO_3 , HNO_2 i innych.

Znaczenie najważniejsze w szeregu alifatycznym posiadają pochodne amonjaku. Teoretycznie wyprowadzamy je przez zamianę wodorów amonjaku na różne reszty organiczne. Jeżeli reszty te składają się tylko z węgla i wodoru, to związki takie nazywamy aminami, gdy reszty zawierają grupę lub grupy alkoholowe — są to aminoalkohole. Analogicznie wyprowadzamy aminoaldehydy, aminoketony, aminokwasy.

Aminy.

Wymieniając w cząsteczce amonjaku jeden, dwa lub trzy atomy wodoru na jednakowe albo różne alkyle, dochodzimy do wzorów nast.:



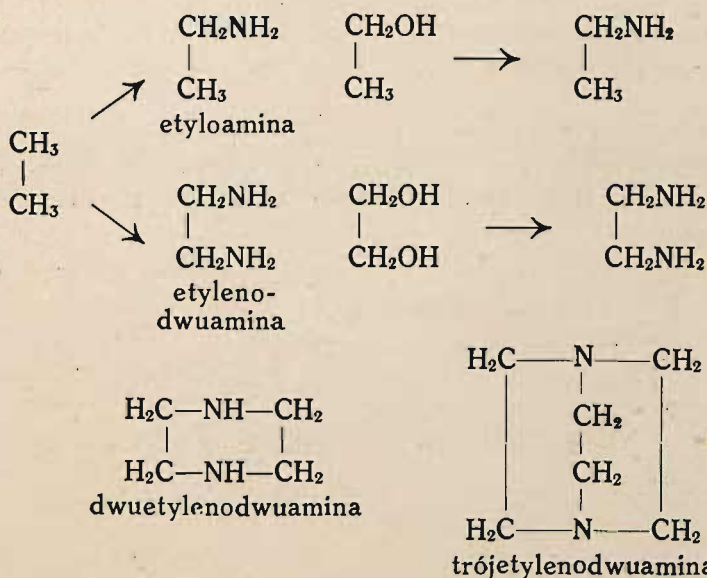
I

II

III

Związki, w których znajduje się grupa —NH_2 , nazywana aminową lub amidową, są to aminy pierwszorzędne (wzór I), w aminach drugorzędnych figuruje grupa NH , iminowa albo imidowa (wzór II), w aminach trzeciorzędnych pozostał sam azot jako reszta amonjaku (wzór III).

Na pochodzenie amin może być i pogląd inny, a mianowicie można je uważać za pochodne węglowodorów albo alkoholów, powstałe przez wymianę wodorów, względnie grup wodorotlenowych, na reszty amonjaku. Ten punkt widzenia pozwala przewidywać istnienie amin, mających w cząsteczce nie tylko jedną resztę amonjaku, lecz i dwie lub więcej, a więc nie tylko jednoamin lecz i wieloamin jednakowej lub różnej rzędowości. Załączone przykłady ilustrują słowa powyższe:

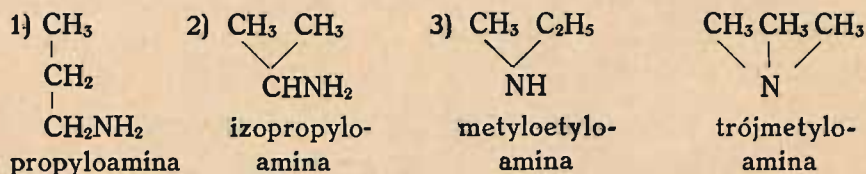


S ł o w n i c t w o. Nazwy jednoamin tworzymy w ten sposób, że do miana rodnika lub rodników, w ich skład wchodzących,

dodajemy wyraz amina, umieszczając przed nim „o” łącznikowe, np. metyloamina, dwuetyloamina, metyloetyloamina. Nazwy wieloamin składają się z węglowodoru nienasyconego, którego pochodną jest dany związek, z „o” łącznikowego, z liczebnika, wskazującego liczbę reszt amonjaku i wyrazu amina — etylenodwuamina.

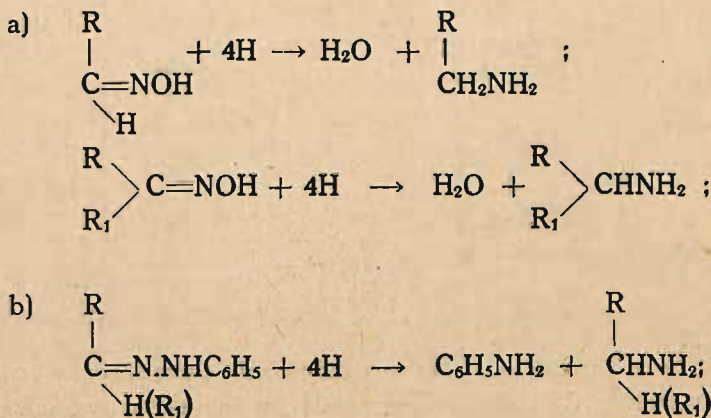
Jednoaminy lub monoaminy.

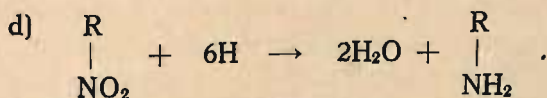
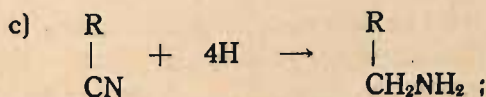
Izomerja jednoamin zależy: 1) od budowy łańcucha węglowego, 2) od położenia azotu w cząsteczce, 3) od obydwóch tych przyczyn łącznie, 4) od rzędowości aminy. Z powyższego wynika, że oprócz izomerji w ścisłym tego słowa znaczeniu, obserwujemy w dziale jednoamin i zjawisko metamerji (patrz etery str. 75); np. amina o wzorze sumarycznym C_3H_9N ma odmiany izomeryczne nast.:



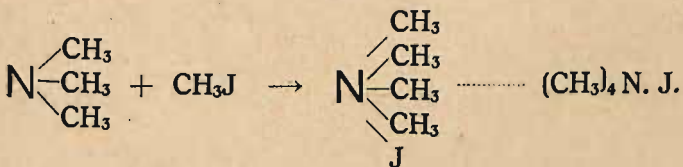
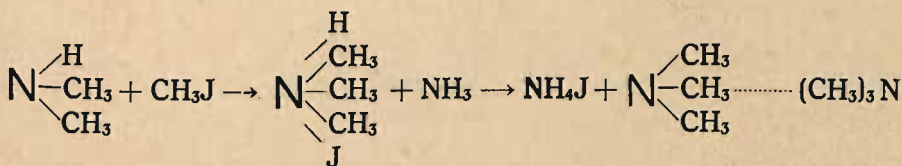
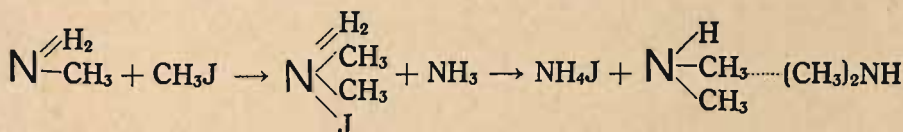
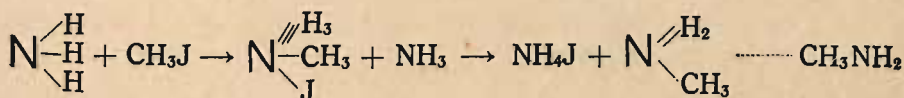
Otrzymywanie.

1. Przez redukcję a) aldoksymów i ketoksymów, b) hydrazonów, c) nitrylów, d) nitrowęglowodorów otrzymujemy aminy pierwszorzędne:





2. Przez współdziałanie chlorowcoalkylów z alkoholowym lub wodnym roztworem amoniaku (H o f m a n n, 1850). Stosując ten sposób, otrzymujemy mieszaninę amin trzech rzędów wraz z halo-
idkiem czwartorzędnej zasady amonowej w myśl równań poniższych:

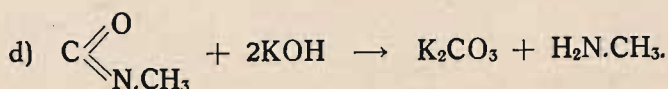
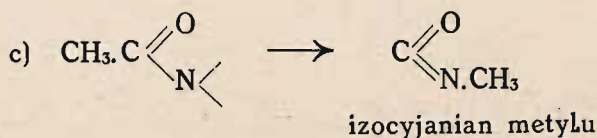
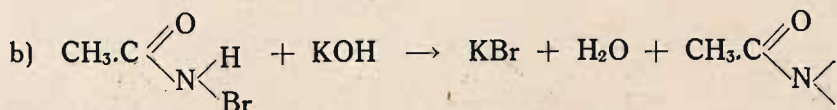
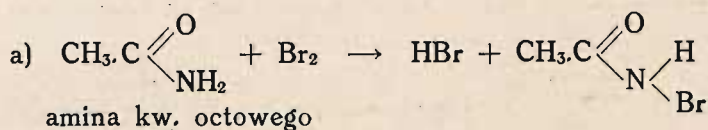


3. Przez działanie ługu potasowego na estry izocyjanowe (W u r t z, 1848):



izocyjanian etylu

4. Przez działanie bromu i ługu potasowego na aminy kwasów (aminy kwasów są to związki, wyprowadzane z kwasów przez wymianę grupy OH w karboksylu na grupę NH_2). Przypuszczalnie ma miejsce nast. szereg przemian: a) zamiana jednego atomu wodoru, znajdującego się przy azocie na brom, b) odjęcie cząsteczki bromowodoru, c) izomeryzacja na ester kwasu izocyjanowego, d) który pod działaniem ługu potasowego ulega rozkładowi w myśl reakcji Wurtza, przytoczonej poprzednio:

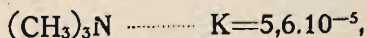
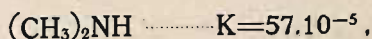
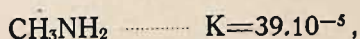


Ostatnie dwie metody prowadzą do otrzymywania amin pierwszorzędnych.

Właściwości. Jednoaminy w niższych swych przedstawicielach występują w postaci gazów, w wyższych — jako ciecze i ciała stałe. Właściwości amin gazowych są podobne do cech amonjaku, zwłaszcza pod względem zapachu i rozpuszczalności w wodzie; podobieństwo to słabnie w miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego. Najwyżej wrą aminy trzeciorzędne, najniżej — pierwszorzędne, jak to wpływa z zestawienia poniższego:

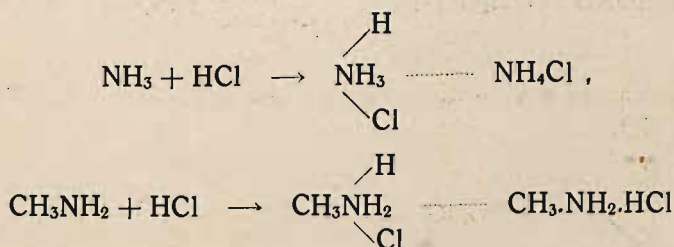
Aminy 1 ^o rząd.		Aminy 2 ^o rząd.		Aminy 3 ^o rząd.	
wzór	temp. wrz.	wzór	temp. wrz.	wzór	t. wrz.
CH ₃ .NH ₂ .	— 6	(CH ₃) ₂ NH	7	(CH ₃) ₃ N	3,5
C ₂ H ₅ NH ₂	+18,5	(C ₂ H ₅) ₂ NH	55	(C ₂ H ₅) ₃ N	89
n-C ₃ H ₇ NH ₂	49,7	n-(C ₃ H ₇) ₂ NH	110	n-(C ₃ H ₇) ₃ N	156,5
n-C ₄ H ₉ NH ₂	77	C ₂ H ₅ > NH	111	(CH ₃) ₂ > N	96
i-C ₄ H ₉ NH ₂	66	n-C ₄ H ₉		n-C ₄ H ₉	

Pod względem swej zasadowości wszystkie aminy wykazują podobieństwo do amonjaku; natężenie zasadowości zależy od rzędności aminy, a także, mówiąc ogólnie, od jakości reszt, związanych z azotem. Porównyując wielkość stałej dysocjacji amin, np.:



dochodzimy do wniosku, że najsilniej zasadowe są aminy drugorzędne.

Podobnie do amonjaku aminy posiadają zdolność do tworzenia z kwasami soli:

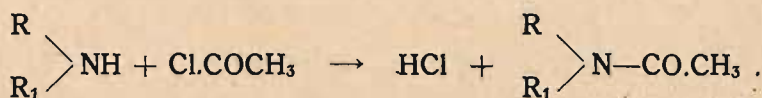
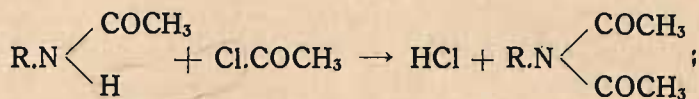
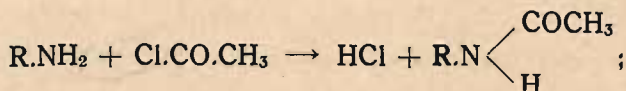


Sole te są przeważnie krystaliczne, rozpuszczalne w wodzie i w alkoholu. Chlorowodorki amin łączą się z czterochlorkiem platyny i tróchlorkiem złota, wytwarzając chloroplatyniany i chlorozłociany,

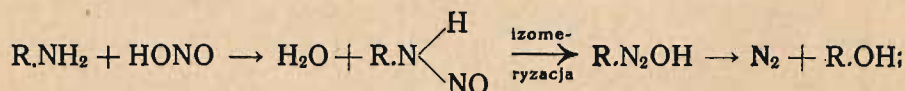
wiążą się również z solami metali ciężkich, jak np. z chlorkiem cynawym. W postaci takich związków mogą być aminy wytrącane z roztworów i oznaczane ilościowo. W stosunku do amoniaku wykazują aminy jedną wybitną różnicę, są one mianowicie palne. Fakt ten, zauważony przypadkowo, posłużył za wskazówkę do wykrycia tej klasy związków (W u r t z).

Z aminami przebiegają i inne reakcje, mające w pierwszym rzędzie znaczenie dla charakterystyki tych związków, a więc:

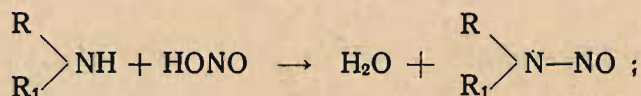
1. z bezwodnikami i chlorobezwodnikami kwasów reagują tylko aminy pierwszo i drugorzędne:



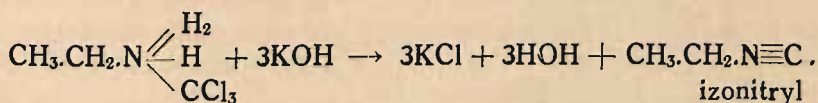
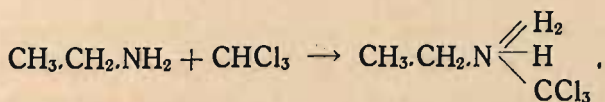
2. kwas azotawy działa również tylko na aminy alifatyczne pierwszo i drugorzędne, tworząc z pierwszorzędnymi alkohole:



z drugorzędnymi zaś — nitrozoaminy, związki, zawierające grupę nitrozową NO:

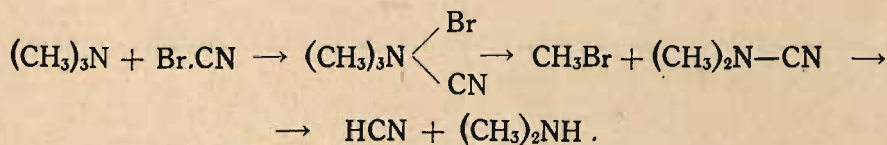


3. z chloroformem i ługiem potasowym wchodzi w reakcję wyłącznie aminy pierwszorzędne, dając t. zw. izonitryle, substancje o wstrętnym zapachu:



Zapomocą reakcji powyższej, dzięki woni izonitrylów, można wykryć nawet drobne ślady amin pierwszorzędnych.

4. Przejście od amin trzeciorzędnych do drugorzędnych, a więc działanie odwrotne w stosunku do reakcji Hofmanna, można zrealizować, stosując bromek cyjanu i rozkładając kwasem związek, wytworzony początkowo (B r a u n, 1900):



Ważniejsze jednoaminy.

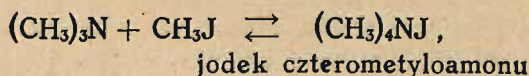
Metyloamina, CH_3NH_2 , otrzymuje się laboratoryjnie z aminy kwasu octowego, bromu i ługu potasowego, występuje w niewielkich ilościach w pewnych roślinach oraz w mleczu śledzi. Jest to gaz bezbarwny o zapachu bardzo zbliżonym do woni amoniaku; w 1 obj. wody w warunkach zwykłych rozpuszcza się około 1000 obj. metyloaminy. Pali się płomieniem żółtym.

Dwumetyloamina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, wrze w temp. 7°, pachnie podobnie do metyloaminy.

Trójmetyloamina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, jest więcej od poprzednich rozpowszechniona w przyrodzie, otrzymać ją można z mleczu śledzi lub z melasu; czyste preparaty fabrykują łatwo, ogrzewając formalinę z chlorkiem amonu.

Czwartorzędne zasady amonowe.

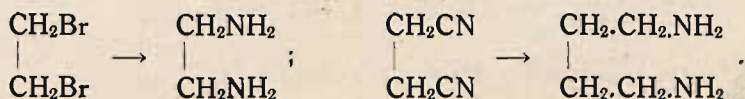
Aminy trzeciorzędne, łącząc się z jodkami alkylów, dają jodki czwartorzędnych zasad amonowych:



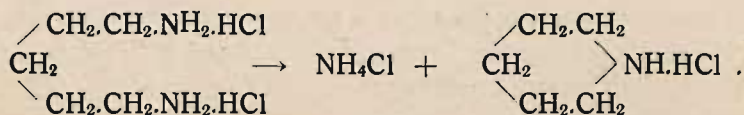
mające charakter soli kwasu jodowodorowego. Sole innych kwasów tworzą się z jodków przez wymianę podwójną z solami srebra. Pod wpływem tlenku srebra i wody powstają z nich wolne zasady amonowe. Są to ciała krystaliczne, hygroskopijne, silnie zasadowe: stopień ich dysocjacji jest prawie taki, jak wodorotlenków metali alkalicznych. Zasady amonowe, w skład których wchodzi cztery różne alkyle, mogą być optycznie czynne.

W i e l o a m i n y l u b p o l i a m i n y.

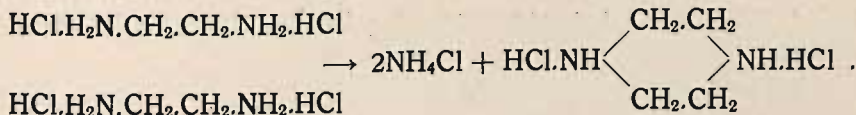
Z ciał do tej gromady należących omówimy d w u a m i n y, t. j. związki, zawierające w swych cząsteczkach oprócz węgla i wodoru dwie reszty amonjaku. Ich otrzymywanie nie różni się od sposobów, służących do wytwarzania jednoamin, np. z odpowiednich pochodnych chlorowcowych i amonjaku, przez redukcję nitrylów kwasów dwukarboksylowych:



Dwuaminy są to ciecze albo ciała stałe o charakterze i reakcjach analogicznych do jednoamin, z tą różnicą, że zjawiska te mogą z niemi przebiegać dwukrotnie. Z chlorowodorków dwuamin wydziela się podczas ogrzewania chlorek amonu, wskutek czego przechodzą one w chlorowodorki i m i n, związki pierścieniowe, posiadające grupę NH, a w swem zachowaniu podobne do amin drugorzędnych. W ten sposób np. z chlorowodorku pięciometylenodwuaminy otrzymujemy chlorowodorek pięciometylenoiminy czyli p i p e r y d y n y, z którą spotkamy się jeszcze w dziale związków heterocyklicznych:



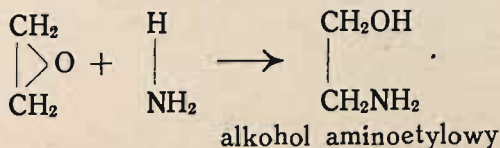
Z chlorowodorku etylenodwuaminy powstaje w warunkach podobnych chlorowodorek etylenodwuiminy czyli p i p e r a z y n y:



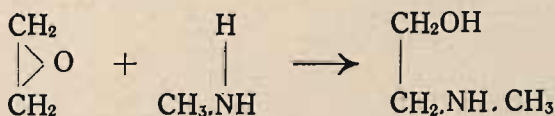
Podczas procesów gnilnych, zachodzących w nieżywych ciałach zwierzęcych, z pewnych aminokwasów, które są produktami rozkładu białek, wytwarza się czterometylenodwuamina czyli **putrescyna** (puter — zgniły) i pięciometylenodwuamina czyli **kadaweryna** (cadaver — trup). Należą one do jądów trupich — ptomain.

Aminoalkohole.

Aminoalkohole mają charakter silnie alkaliczny; otrzymują je z amonjaku i chlorohydryn glikolów lub tlenków organicznych:

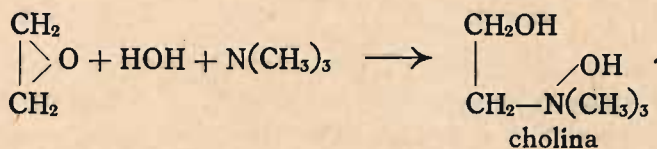


Działając na te same produkty wyjściowe aminami pierwszo- i drugorzędnymi, dochodzimy do aminoalkoholów z grupą aminową drugo albo trzeciorzędną:

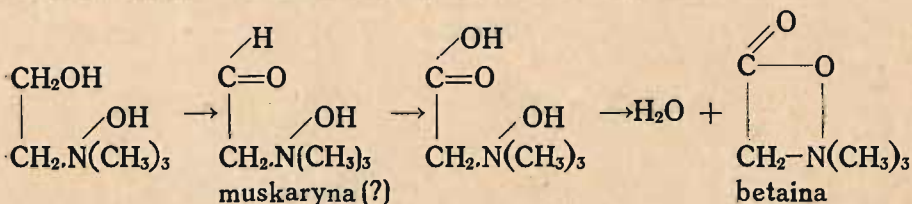


Przez reakcję z aminami trzeciorzędnymi tworzą się odpowiednie czwartorzędne zasady amonowe. Ciałem najważniejszym, należącym do tej kategorii związków, jest wodorotlenek trójmetylohydroksyetyloamonu — **cholina**, spotykana w państwie roślinnem, a otrzymana po raz pierwszy z żółci (Xokij) w której znajduje się jej reszta jako składnik cząsteczki lecytyny. Otrzymać ją

można sztucznie z wodnego roztworu tlenku etylenu i trójmetyloaminy:



Jest to lepka ciecz, nie posiadająca wybitniejszego znaczenia fizjologicznego; daje sole krystaliczne. Stopniowe utlenianie choliny powoduje zmianę jej pierwszorzędnej grupy alkoholowej najprzód na aldehydową, następnie na karboksylową; z tej grupy i hydroksylu stojącego przy azocie wydziela się woda. Tą drogą powstają pochodne choliny: muskaryna i betaina:

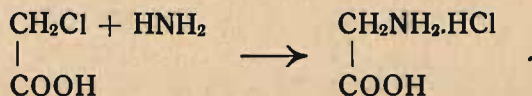


Aminokwasy.

Aminokwasy są to związki, zawierające reszty amonjaku i grupy karboksylowe; w przypadku najprostszym znajduje się w cząsteczce jedna reszta amonjaku i jedna grupa karboksylowa.

Ważniejsze sposoby otrzymywania aminokwasów są nast.:

1. Przez wprowadzenie reszty amonjaku do cząsteczki kwasu:
 - a) działanie amonjaku na chlorowcokwasy:

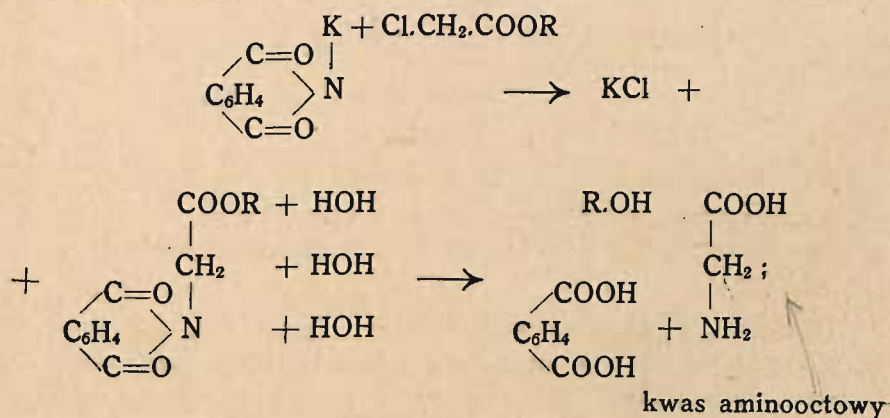


Droga ta jest analogiczna do otrzymywania amin metodą Hofmanna; jak tam, tak i tu reakcja może iść dalej w kierunku wymiany pozostałych wodorów amonjaku na reszty kwasowe, wskutek czego powstaje mieszanina związków.

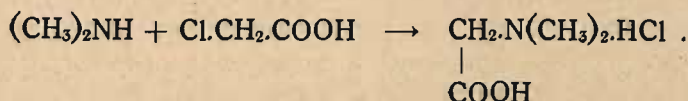
W celu uniknięcia komplikacji powyższych do wytwarzania aminokwasów stosują zamiast amonjaku sól potasową iminy kwasu orto-ftalowego. (Kwas orto-ftalowy jest to dwuzasadowy kwas aro-

matyczny: C_6H_4 , jego imina: C_6H_4). Sól ta wiąże się

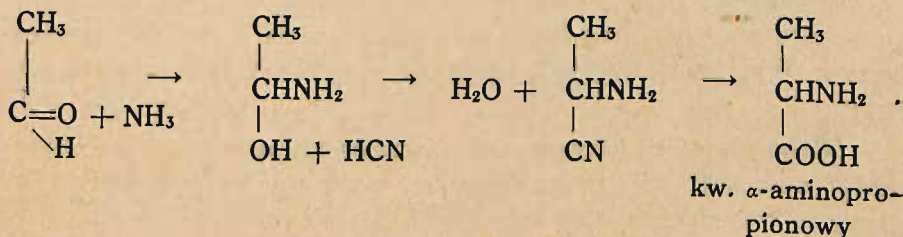
z estrem chlorowcokwasu, wydzielając haloidek potasowy; powstały związek, poddany hydrolizie, rozpada się na alkohol, kwas ftalowy i aminokwas:



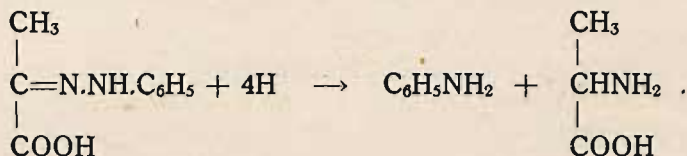
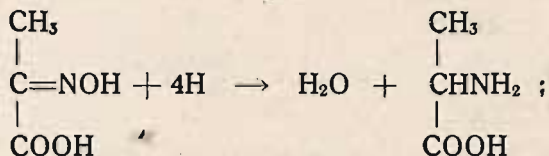
b) przez współdziałanie amin z chlorowcokwasami, np:



2. Z aldehydów przez działanie amonjaku i cyjanowodoru oraz hydrolizę wytworzonego aminocyjanku:



3. Przez redukcję oksymów lub hydrazonów aldehydo i ketonokwasów, np.:



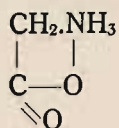
4. Przez hydrolizę ciał białkowych, o czym później mówić będziemy obszerniej, otrzymują się pewne aminokwasy. Ten właśnie związek genetyczny z białkami nadaje klasie aminokwasów znaczenie specjalne.

I z o m e r j a, s ł o w n i c t w o. Izomerja, a więc i podział na szeregi α , β , γ i t. d. odpowiada w zupełności izomerji alkoholkwasów. Słownictwo tworzy się w ten sposób, że do słowa amino dodajemy nazwę kwasu, a zatem: kwas aminooctowy, α lub β aminopropionowy, kwas dwuaminobursztynowy i t. p. Aminokwasy, które wykryto w produktach hydrolizy ciał białkowych, posiadają również nazwy specjalne, jak np.: kw. aminooctowy nosi miano glikokolu, glicyny, cukru klejowego; kwas α aminopropionowy nazywają alaniną; kw. α aminoizokapronowy — leucyną; kw. aminobursztynowy — kw. asparaginowym; kw. dwuaminokapronowy — lizyną i t. p.

W ł a s n o ś c i. Jedną z ważniejszych cech fizycznych aminokwasów, ciał stałych, krystalicznych, w wodzie rozpuszczalnych, o smaku słodkim, jest ich łatwy rozkład podczas ogrzewania, wskutek czego nie mogą one być destylowane; wiele z nich, posiadając budowę niesymetryczną, występuje w odmianach stereoizomerycznych.

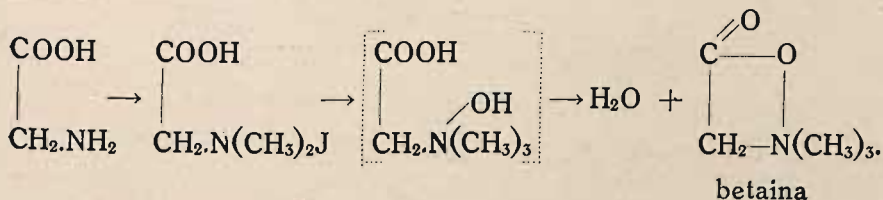
Obecność w cząsteczce aminokwasów grupy zasadowej i kwasowej powoduje ich amfoteryczność; niektórzy przypuszczają, że grupy te wzajemnie się zobojętniają, dając sól wewnętrzną. W myśl

takiego poglądu związkom tym należałoby przypisać budowę pierścieniową, np. wzór kwasu aminooctowego byłby nast.:

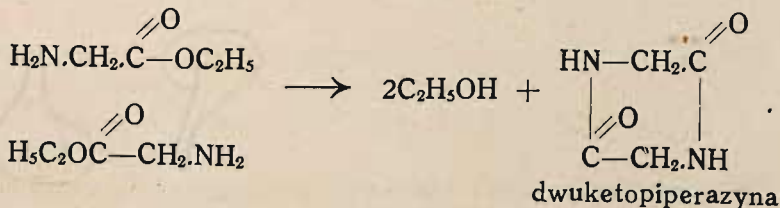


Aminokwasy tworzą sole z zasadami, a także z silnymi kwasami, te jednak są nietrwałe. Przez działanie chlorowodoru na alkoholowe roztwory aminokwasów powstają ich estry, które można pod ciś. zmniejsz. destylować bez rozkładu; produkty te posiadają charakter silnie zasadowy. Zastępując w grupie NH_2 , podobnie jak w aminach pierwszorzędnych, atom wodoru przez acetyl, otrzymujemy pochodne aminokwasów o własnościach wybitnie kwasowych.

Współdziałanie z jodkami alkylów i dalsza reakcja z wodą i tlenkiem srebra nie prowadzi do właściwych zasad czwartorzędnych, lecz do związków typu betainy. Proces ten wyjaśniają wzory poniższe:

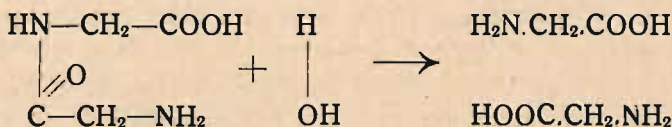
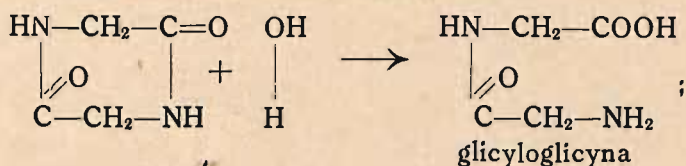


Aminokwasy pod pewnymi względami wykazują w swym zachowaniu się podobieństwo do alkoholokwasów. Oto z dwóch cząsteczek α aminokwasów, w praktyce ich estrów, przez ogrzewanie wytwarzają się bezwodniki (porównaj str. 164) — pochodne piperazyny:

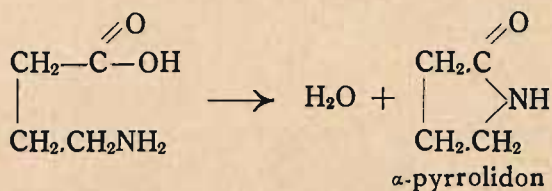


Pochodne te, z dwuketopiperazyną na czele, poddawane hydrolizie,

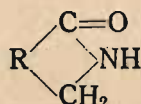
ulegają jej w dwu etapach, dając t. zw. peptydy, w naszym wypadku glicyloglicynę, a następnie wolne aminokwasy:



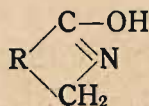
γ , δ aminokwasy, często bardzo łatwo wydzielają wodę z jednej swej cząsteczki, co odpowiada tworzeniu się laktonów w hydroksykwasach:



Związki tego rodzaju, a więc o układzie:

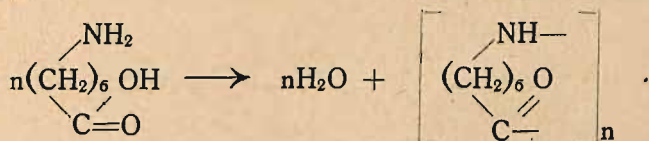


nazywają się l a k t a m a m i; mogą one ulegać przegrupowaniu na związki tautometryczne, nazywane l a k t i m a m i:



Wydzielenie składników wody z aminokwasów o jeszcze większej odległości grupy NH_2 od karboksylu niż w szeregu δ jest znacznie trudniejsze, jednakże można je uskutecznić, ogrzewając odpowie-

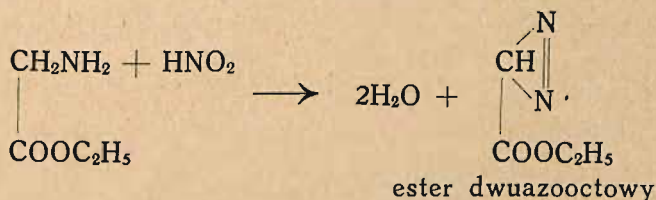
dnie aminokwasy. Powstają wtedy związki o znacznym, dotychczas nieznanym ciężarze cząsteczkowym, mające charakter estrów zewnętrznych:



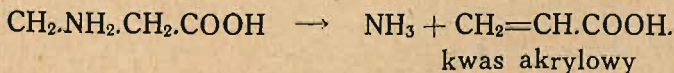
Aminokwasy szeregu β , γ i t. d. wchodzić w reakcję z kwasem azotawym tak samo, jak aminy pierwszorzędne:



Dzięki temu posiadamy łatwe przejście do alkoholokwasów. Natomiast estry α aminokwasów dają z kwasem azotawym pierścieniowe związki azowe, pochodne dwuazometanu:



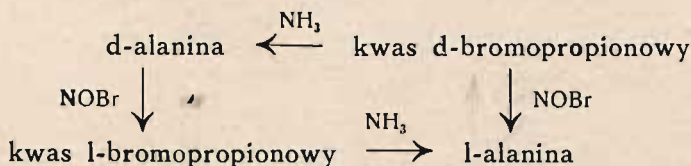
Aminokwasy, tracąc NH_3 , mogą przechodzić w kwasy nienasycone, tracąc CO_2 — w aminy:



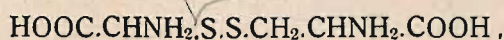
Ważniejsze aminokwasy.

Kwas amino-octowy, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, jest to produkt rozkładu wielu białek; wytwarzają go z chrząstek, gotując je z wodą i kwasem siarkowym. Jest to ciało krystaliczne, topniejące z wydzielaniem gazów w temp. $232-236^\circ$, w smaku słodkie. Z jego pochodnych wymienimy: metyloglikokol czyli sarkozynę, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, benzyloglikokol czyli kwas hipurowy, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$, oraz, omawianą już poprzednio, betainę.

Kwas α -aminopropionowy czyli alanina $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$, z którą, podobnie jak i z kwasem jabłkowym (patrz str. 167), dokonano procesu kołowego Waldena:



Kwas α -amino- β -hydroksypropionowy czyli seryna, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHNH}_2\cdot\text{COOH}$; związkowi temu odpowiada kwas α -amino- β -merkaptopropionowy nazywany cysteiną. Ostrożne utlenienie tego kwasu prowadzi do cystyny o wzorze:



jedynego, jak się zdaje, usiarczonego składnika białek.

Ciała białkowe.

Ciała białkowe są to związki niezmiernie rozpowszechnione w całej przyrodzie żywej. Synteza ich zachodzi prawie jedynie tylko w roślinach. W stanie gotowym są one niezbędnym pokarmem dla świata zwierzęcego oraz najważniejszą częścią składową organizmów zwierzęcych (obok węglowodanów i tłuszczów). Występują w sokach roślinnych i zwierzęcych: we krwi, soku komórkowym, jak również w zarodku, w substancji, tworzącej szkielety oraz stanowią materiał odżywczy dla roślin i zwierząt w ich stanie embrjonalnym. Rzadziej spotykamy białka w postaci masy stałej, przeważnie — jako roztwory koloidalne nie jednego gatunku, lecz gatunków rozmaitych, słabo różniących się między sobą, co nastręcza znaczne trudności w ich rozdzielaniu.

Mieszanina białek, wyodrębniona z narządów albo ich części w postaci roztworu koloidalnego, lub do tego stanu doprowadzona przez wymywanie cieczami stałej masy białka, jest poddawana diali-

zie w celu usunięcia ciał prawdziwie rozpuszczalnych. Dla rozdzielania białek na gatunki jest w użyciu metoda *Hofmeistera*, polegająca na stopniowym wysalaniu ich z roztworów zapomocą soli metali lekkich, jak $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , NaCl i innych. Sposób powyższy opiera się na fakcie, że stężenie roztworu soli, w jakim strąca się pewien gatunek ciał białkowych jest dla niego charakterystyczne.

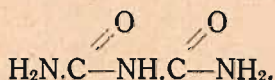
Właściwości. Białka, w stanie uważanym za czyste, mają wygląd białych lub żółtawych proszków w ogromnej swej większości bezkształtnych, zaledwie bowiem kilku przedstawicieli znamy w postaci krystalicznej (np. hemoglobina). Podczas ogrzewania nie topią się, lecz następuje ich rozkład z wydzieleniem gazów. Z wodą dają roztwory koloidalne optycznie czynne o skrętności lewej. Podczas wspomnianej już wyżej operacji wytrącania ich z roztworów zapomocą pewnych soli zmianie nie ulegają, gdyż mogą rozpuszczać się w wodzie ponownie. Ogrzewane do odpowiednich temperatur, a także pod wpływem pewnych odczynników jak np. kwasy lub alkohol koagulują czyli ścinają się, tracąc zdolność ponownego rozpuszczania się. Przez ogrzewanie z kwasem octowym albo z ługami białka przechodzą do roztworu, pod wpływem kwasu tworzą się acidoalbuminy czyli syntoniny, pod wpływem ługów — albuminiany. Zobojętnianie tych roztworów prowadzi do wytrącania się osadów, będących produktem zmienionym, denaturowanym, podobnie jak i białka ścięte.

Charakter dwoisty, kwasowy i zasadowy, ciał białkowych wyraża się w ich reakcjach z solami metali ciężkich, osobliwie z siarczanem miedzi, chlorkiem żelazowym, chlorkiem rtęciowym (w obecności kwasu) tworzą się sole białka, jako kwasu, a więc białczany; z taniną, kwasem pikrynowym $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$, kwasem fosforowolframowym, podobnie jak w gromadzie pewnych azotowych zasad roślinnych, zwanych alkaloidami, powstają osady, również sole, w których białko odgrywa rolę zasady.

Znamy cały szereg reakcyj barwnych, które jednakowo, lub prawie jednakowo, przebiegają ze wszystkimi ciałami białkowymi, przeto są dla nich charakterystyczne. Z reakcyj takich przytoczymy nast.:

1. Reakcja biuretowa: alkaliczny roztwór białka, zadany roz-

tworem siarczanu miedzi, zabarwia się na fioletowo. Nazwa tej reakcji pochodzi od biuretu czyli dwumocznika:



dającego także zabarwienie. Fakt ten może służyć za wskazówkę, że w cząsteczce białka znajduje się takie same jak w biurecie, lub bardzo zbliżone ugrupowanie atomów.

2. Reakcja ksantoproteinowa: roztwór białka zadany kwasem azotowym daje biały osad, przechodzący w zwykłych warunkach po mału, za ogrzaniem szybko, w żółtą masę. (Występowanie żółtych plam na skórze od powalania się kwasem azotowym jest zjawiskiem tem samem). Reakcja ksantoproteinowa pozwala mniemać, że w skład białka wchodzi również reszty o budowie pierścieniowej, aromatycznej, gdyż podczas działania stężonym kwasem azotowym na związki tej kategorii powstaje zabarwienie analogiczne.

3. Reakcja Millon'a: roztwór białka ogrzewany z odczynnikiem Millon'a, t. j. z roztworem azotanu rtęciowego, zawierającym kwas azotowy, daje masę koloru brudno-czerwonego.

4. Reakcja Molisch'a, — polegająca na tem, że w miejscu zetknięcia dwóch warstw: stężonego kwasu siarkowego i roztworu białka, zadanego alkoholowym roztworem α -naftolu (α -C₁₀H₇OH) tworzy się fioletowe koło. Ta sama reakcja może być przerobiona z furfurem; ponieważ związek ten otrzymuje się przez odwodnienie pentoz, a jego bliska pochodna wytwarza się jako produkt przejściowy z heksoz (patrz str. 196), przeto należy sądzić, że w białkach mogą znajdować się także reszty węglowodanów np. aminoglikozy.

Skład jakościowy i ilościowy ciał białkowych przedstawia się jak następuje:

C	50	—55%
O	19	—24%
N	15	—17,6%
H	6,5—	7,3%
S	0,3—	2,4%

W liczbach powyższych zawarte są rezultaty krańcowe analiz najrozmaitszych gatunków białek. Łatwo dostrzec, że różnice w składzie ilościowym są bardzo nieznaczne. Nic więc dziwnego, że po-

szczególne gatunki ciał białkowych mało różnią się od siebie pod względem własności fizycznych i chemicznych.

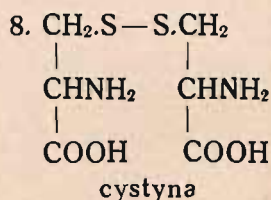
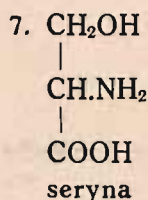
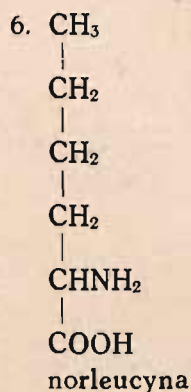
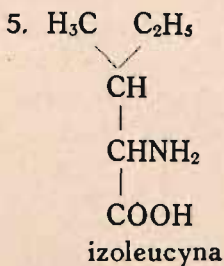
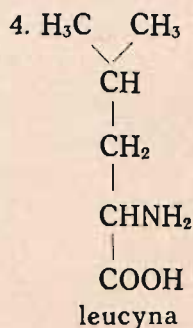
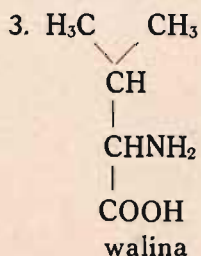
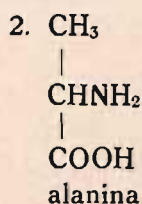
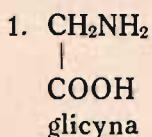
Tak stan koloidalny białek, jak i ich niezdolność do przechodzenia w parę bez rozkładu, stoją na przeszkodzie do ścisłego oznaczenia ich ciężaru cząsteczkowego; możliwe są tylko przypuszczenia, oparte na metodach spekulacyjnych. Te, wymienione już własności białek, świadczą, że ich ciężar cząsteczkowy jest bardzo znaczny, a mieści się w granicach od kilku tysięcy do kilkunastu tysięcy jednostek.

Rozpatrywanie przemian ciał białkowych rozpoczniemy od reakcyj, jakie zachodzą w przewodzie pokarmowym. Otóż białka właściwe czyli proteiny ulegają stopniowej hydrolizie, dając albumozy i peptony, a na koniec aminokwasy. Hydroliza ta jest przyspieszana przez pewne fermenty; z nich *p e p s y n a*, wyrabiana przez komórki żołądka, wykazuje intensywne swe działanie w środowisku kwaśnem (jony wodorowe), hydrolizując białko na albumozy i peptony, — po dłuższem dopiero jej działaniu poczynają w produktach rozkładu zjawiać się aminokwasy. Drugi ferment, pochodzący z trzustki, *t r y p s y n a*, przyspiesza rozkład w roztworze alkalicznym (jony wodorotlenowe), powodując szybką przemianę peptonów w aminokwasy. Wspomniane dwa najważniejsze enzymy, działające na białka, należą do fermentów proteolitycznych.

A l b u m o z y i p e p t o n y są to produkty bardzo bliskie ciał białkowych. Pierwsze można jeszcze wysalać z roztworów zapomocą siarczanu amonu, z drugimi natomiast zjawisko to nie zachodzi. Tak albumozy, jak i peptony nie ścinają się, dają jednak pewne charakterystyczne dla białek reakcje, np. reakcję biuretową (roztwór albumoz zabarwia się na czerwono-fioletowo, roztwór peptonów — na czerwono).

Z aminokwasów organizm zwierzęcy tworzy potrzebne mu i właściwe jego naturze gatunki białka; zbędne zaś ulegają rozkładowi, produkty z nich powstałe przechodzą do moczu, w którym znajdujemy mocznik, kwas moczowy, glikokol, kwasy oksyproteino-we, będące związkami o budowie złożonej. Pod wpływem bakteryj gnilnych wytwarza się również mieszanina produktów rozkładu, zawierająca kwasy, hydroksykwasy, aminy, amonjak, siarkowodor.

Hydrolizę ciał białkowych można uskutecznić zapomocą ich ogrzewania z kwasami lub z alkalkami. Długotrwałe gotowanie ze stężonym kwasem solnym prowadzi do wydzielania się amoniaku i wytworzenia się mieszaniny aminokwasów. Przez czas dłuższy nie umiano natrafić na metodę ich rozdzielania, dopiero E. F i s c h e r przeprowadził je w estry etylowe, te rozdzielił zapomocą destylacji cząstkowej pod ciś. zmniejsz. i po zmydleniu otrzymał z nich wolne aminokwasy. Z mieszanin takich dotychczas wyodrębniiono, oznaczono skład i budowę 19 aminokwasów, których wzory i nazwy są nast.:

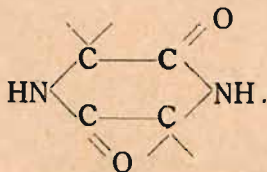


9. $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$
kwas
asparagi-
nowy
10. $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$
kwas glu-
taminowy
11. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$
ornityna
12. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}\cdot\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$
arginina
13. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$
lizyna
14. $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}\cdot\text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$
prolina
15. $\begin{array}{c} \text{HO}\cdot\text{HC}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}\cdot\text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$
hydroksypolina
16. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$
fenylo-
alanina
17. $\begin{array}{c} \text{p-HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$
tyrozyna
18. $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH} \\ | \quad | \\ \text{HN} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array}$
histrydyna
19. $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{HC} \quad \text{C}=\text{C}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{HC} \quad \text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{NH} \end{array}$
tryptofan

Z powyższych aminokwasów nie wszystkie znajdują się w produktach hydrolizy danego białka; znamy nawet takie przypadki, w których otrzymuje się prawie wyłącznie jeden tylko aminokwas: produkty hydrolizy klupeiny oraz salminy, białek z pewnych organów śledzia i łososia, zawierają do 84,3% argininy. Z innych ciał białkowych powstają różnorodne aminokwasy w pewnych stosunkach ilościowych. Aminokwasy o budowie niesymetrycznej otrzymują się w postaci odmian lewoskrętnych, wyjątek pod tym względem stanowi tyrozyna spotykana w obydwóch antypodach optycznych.

Badając dokładnie przebieg hydrolizy, można zauważyć, że pewne aminokwasy, jak leucyna, tyrozyna, tryptofan, wcześniej od innych, np. glikokolu, proliny, zjawiają się w produktach reakcji; z tego wynika, że ich reszty są luźniej związane z cząsteczką białka od reszt tych aminokwasów, które zjawiają się później. Można tedy przypuszczać, że w cząsteczce białka istnieje t. zw. hemigrupa, łatwiej ulegająca hydrolizie, i antigrupa, ulegająca jej trudniej.

P r ó b y s y n t e z y. Ze zjawiska hydrolizy białka i jej rezultatów wynika, że składa się ono z reszt aminokwasów, powiązanych ze sobą tak, że stanowią łańcuch otwarty, bądź też częściowo i tak, że tworzą pierścienie o budowie, której typem może być szkielet dwuketopiperazyny:



Z wniosku powyższego wyprowadził słuszne konsekwencje E. F i s c h e r i uskutečnił syntezę reszt aminokwasów. Metodę jego przedstawimy na przykładzie najprostszym: przez współdziałanie kwasu aminooctowego z chlorobezwodnikiem kwasu chlorooctowego, analogicznie do pierwszo i drugorzędnych amin, wydzielą się chlorowódór, i chloroacetyl przyłącza się do azotu; działając następnie na wytworzony związek amonjakiem, osiąga się zamianę chloru na grupę aminową:

