

Tego rodzaju związki, składające się z reszt aminokwasów, nazywają się *wielopeptidami* lub *polipeptidami*, w szczególności dwu-, trój- i t. d. peptidami; glicyloglicyna jest pierwszym przedstawicielem dwupeptidów. Pod działaniem na nią chlorobezwodnika chlorokwasu, a potem amonjaku, powstaje cząsteczka, zawierająca trzy reszty aminokwasu — trójpeptid; z niego drogą analogiczną — cztero- i t. d. W ten sposób wiązać można ze sobą tak jednakowe, jak i różne aminokwasy. Fischer otrzymał około 100 wielopeptidów; z nich najwięcej złożony — okta-dekapeptid zawiera 18 reszt aminokwasów: 15-glikokolu, 3-leucyny; jest on najcięższym cząsteczkowo (cięż. cząst. 1213) ze wszystkich związków o znanej budowie, otrzymanych dotychczas syntetycznie.

Wyższe wielopeptidy są w swych własnościach bardzo zbliżone do peptonów: dają reakcję biuretową, strącają się pod wpływem kwasu fosforowolframowego, są rozpuszczalne w wodzie, w kwasach i alkaliach, topią się w temp. dosyć wysokich z jednoczesnym rozkładem. Na mocy powyższego niektórzy przypuszczają, że pepton stanowi mieszaninę wielopeptidów o znacznym ciężarze cząsteczkowym.

Wielopeptidy mogą służyć do syntezy: można z nich otrzymać estry, te zaś podczas ogrzewania wydzielają alkohol i pozostałe reszty wiążą się ze sobą, tworząc peptid, zawierający podwójną, w stosunku do wyjściowego, liczbę reszt aminokwasów. Inne znane jeszcze syntezy peptidów są to właściwie warjanty metody Fischera. Tak np. przez ostrożną hydrolizę dwuketopiperazyny otrzymuje się, jak wiemy, dwupeptid; gdy działać nań pięciochlorkiem fosforu w roztworze chlorku acetylu, to istniejąca w nim grupa COOH zamienia się na grupę COCl, a następne traktowanie aminokwasem doprowadza do trójpeptidu.

Nie należy mniemać, że rezultaty prac powyższych oddzielają nas zaledwie o jeden tylko krok od syntezy tak złożonych związków, jak białka; przeciwnie, jesteśmy od niej jeszcze bardzo daleko. Być może, uda się w przyszłości poznać kolejność, w jakiej połączone są ze sobą w cząsteczkach ciał białkowych reszty rozmaitych amino-

kwasów, a także znaleźć sposoby łatwego wytwarzania ich odmian izomerycznych, potrzebnych do syntezy. Wówczas dopiero, po przewycięzeniu przedewszystkiem tych trudności, myśl o sztucznem wytwarzaniu białek nabędzie podstaw realniejszych.

Podział. Ciała białkowe są dzielone obecnie na dwie gromady: na *proteiny* czyli *białka właściwe*, które składają się tylko z reszt aminokwasów, jak o tem świadczą rezultaty hydrolizy, i na *proteidy*, zawierające w swych cząsteczkach także reszty, połączone z resztami związków o charakterze niebiałkowym, z t. zw. *grupą prostetyczną*. Podział ten, jak widzimy, posiada podstawę racjonalną, gdyż opiera się na wynikach hydrolizy, natomiast w dalszej, będącej w użyciu, klasyfikacji więcej szczegółowej tych dwóch gromad, wskutek niedostatecznej znajomości białek, niema jednolitej chemicznej myśli przewodniej.

Do proteinów należą gatunki nast.:

1. *Albuminy* o najmniejszym z pośród innych białek ciężarze cząsteczkowym, zdolne do krystalizacji. Z wodnych roztworów nie wytrącają się one zapomocą chlorku sodowego, siarczanu magnezu, posiadają odczyn obojętny; ścinają się w granicach temp. 56 — 72°. Ich przedstawiciele znajdują się w surowicy krwi, w jajach ptasich, w mięśniach, a także w roślinach.

2. *Globuliny* posiadają charakter kwasowy; są nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczają się natomiast w rozcieńczonych roztworach soli; wysala je sól kuchenna, siarczan magnezu, a zwłaszcza siarczan amonowy.

Z tej kategorii białek wymienimy *fibrinogen i miozynę*. Pierwszy znajduje się we krwi zwierząt kręgowych. Gdy krew wydostanie się z naczyń, ferment w niej zawarty powoduje wytwarzanie się z fibrynogenu włókien fibryny. Na tem właśnie polega krzepnięcie krwi. *Miozynę* zawiera sok mięśniowy; jej ścinanie się, gdy organizm przestanie żyć, wywołuje sztywnienie zwłok.

3. *Histony*. Białka te spotykają się w przyrodzie tylko jako część składowa pewnych proteidów. Są wyraźnie zasadowe i rozpuszczają się w kwasach. Jako przykład służyć może *globina*, składnik hemoglobiny, proteidu, o którym będzie mowa niżej.

4. *Protaminy*, tak jak i histony, nie występują w przyrodzie oddzielnie. Wyodrębniono je z proteidów, znajdujących się

w ciałkach nasiennych ryb, jak np. klupeinę ze śledzia, salminę z łososia. Rezultaty hydrolizy wskazują, że w skład protamin wchodzi przeważnie reszty dwuaminokwasów, wskutek tego właśnie białka te są silnie zasadowe.

5. Skleroproteiny. Białka zaliczane do tej gromady, stanowiły dawniej trzecią grupę podziału głównego pod nazwą albuminoidów. Włączono je do proteinów, opierając się na tej podstawie, że przez ich hydrolizę otrzymują się tylko aminokwasy. Skleroproteiny spotykamy w organizmach zwierzęcych w postaci masy stałej. Należą tu dosyć różnorodne ciała białkowe. Najwięcej rozpowszechniony jest kolagen, białko, znajdujące się w chrząstkach i kościach. Pod działaniem wody wrzącej ulega kolagen prawdopodobnie częściowej hydrolizie i przechodzi do roztworu, dając glutyn czyli klej zwierzęcy, którego czysty preparat nosi nazwę żelatyny. Przez hydrolizę kolagenu za pomocą kwasów uzyskujemy 20% cukru klejowego (inaczej glikokolu). Keratyna — część składowa rogu, paznogi, piór, włosów, zawiera ze wszystkich ciał białkowych największy odsetek siarki. Do skleroproteinów należą jeszcze: elastyna — z tkanki łącznej, fibroina, — stanowiąca więcej niż połowę materiału nitek jedwabników, spongina — główna część składowa gąbek.

Mianem proteidów oznaczamy, jak to już wspomnieliśmy, związki, składające się z białek właściwych i grupy prostetycznej. Charakter tej właśnie grupy niebiałkowej jest brany w rachubę przy podziale więcej szczegółowym proteidów.

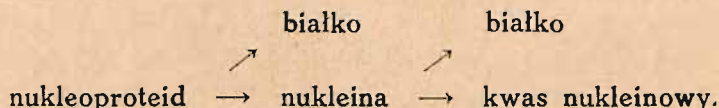
1. Fosforoproteidy, reagujące jak kwasy, składają się z reszty białka i kwasu fosforowego, który łatwo odszczepia się pod działaniem ługów. Należą tu nukleoalbuminy, których najważniejszym przedstawicielem jest sernik czyli kazeina, główny białkowy składnik mleka, rozpuszczony w niem jako sól wapniowa. Roztwór tej soli nie ścina się podczas wrzenia mleka; kwasy natomiast, powodując rozkład soli wapniowej i wytworzenie się wolnego sernika, są przyczyną jego ścięcia się, gdyż nie jest on w wodzie rozpuszczalny. Tak działa również kwas mlekowy, gdy wytworzy się w mleku z laktozy dzięki drobnoustrojom. Inaczej rzecz się ma, gdy działają na mleko fermenty, wydzielające się z błony śluzowej żołądka (podpuszczka). Wówczas kazeina doznaje zmian, przetwarzając się na parakazeinę, której sól

wapniowa jest w wodzie nierozpuszczalna, następuje tedy strącanie się tego produktu. Tak kazeina, jak i parakazeina służą do wyrobu serów; z kazeiny fabrykują także, działając na nią formaliną, surogat rogu, znany pod nazwą galalitu.

2. **Glikoproteidami** nazywamy połączenia białka z węglowodanami prostymi. Do nich należą ciała śluzowe czyli mucyny, mukoidy, chondroproteidy. Posiadają charakter kwasów; przez ich hydrolizę uzyskujemy obok białka bądź aminoglikozę, bądź aminogalaktozę.

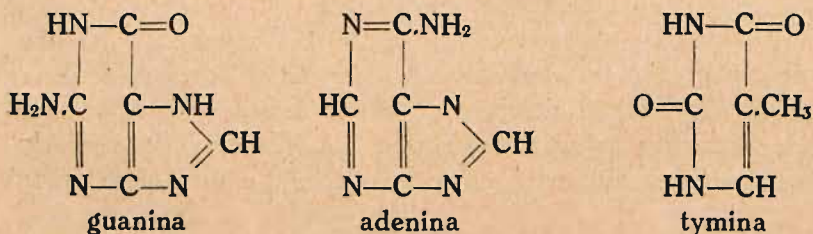
3. **Nukleoproteidy**. Związki te, posiadające bardzo wybitne znaczenie fizjologiczne, znajdują się w jądrach komórek, stanowiąc ich główną część składową. Są rozpuszczalne w wodzie, w roztworach soli, w alkaliach; można je wysalać, ściągają się pod wpływem ogrzewania; wykazują własności silnie kwasowe.

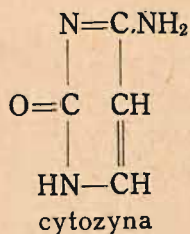
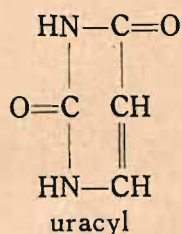
Badania nukleoproteidów, oparte na przebiegu i rezultatach hydrolizy, pozwalają mniemać, że ich grupa prostetyczna jest związana z dwiema resztami białka; jedna z nich odszczepia się łatwiej, druga nieco trudniej. Po usunięciu pierwszej pozostaje jeszcze druga w połączeniu z grupą niebiałkową, stanowiąc produkt zwany nukleina, która dalej rozpada się na białko i na kwas nukleinowy:



Kwasy nukleinowe są to także związki złożone; ich wyczerpująca hydroliza, wykonywana zapomocą rozcieńczonych kwasów mineralnych, daje w wyniku kwas fosforowy, pewne, zależne od gatunku kwasu nukleinowego, azotowe ciała zasadowe i monozy.

Zaznaczone azotowe ciała zasadowe należą do zasad purynowych i pirymidynowych, jak np. guanina, adenina, oraz tymina, uracyl, cytozyna, z którymi bliżej zapoznamy się w rozdziałach dalszych, na tem miejscu ograniczymy się do podania ich wzorów:





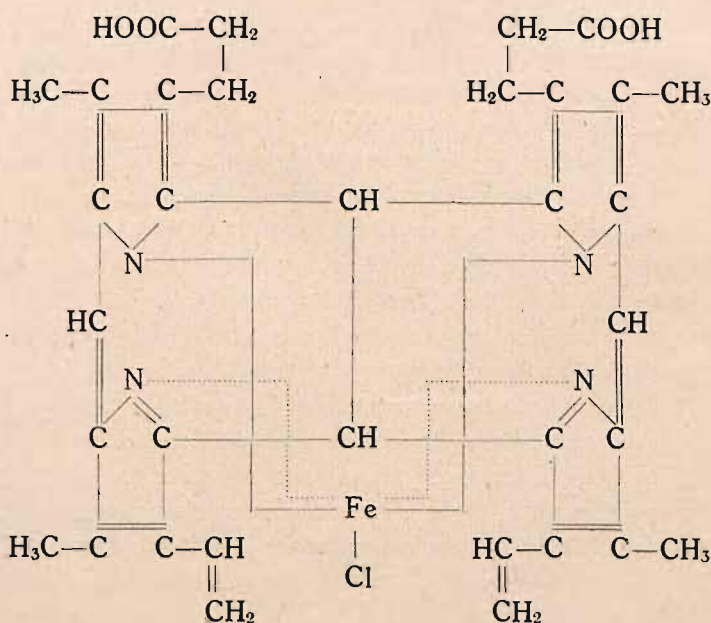
Z monoz, jak dotychczas wiadomo, najczęściej w kwasach nukleinowych, zwłaszcza pochodzenia roślinnego, występuje pentoza— δ -riboza, w wielu natomiast kwasach, otrzymanych z organizmów zwierzęcych, znaleziono związek o sześciu atomach węgla, którego budowa nie została jeszcze bezsprzecznie wyjaśniona; niektórzy przypuszczają, że jest to glikał (patrz str. 200).

Ciekawe i ważne rezultaty daje hydroliza kwasów nukleinowych, prowadzona zapomocą amoniaku; oto rozpadają się one na kompleksy, składające się z jednej cząsteczki kwasu fosforowego, monozy i zasady; nazywają je m o n o n u k l e o t i d a m i. Z nich to właśnie, jak stwierdzono, przeważnie w liczbie czterech, związanych ze sobą zapomocą reszt monoz, w ich cząsteczki wchodzących, składają się kwasy nukleinowe, które pod tym kątem widzenia mają prawo do nazwy polinukleotidów.

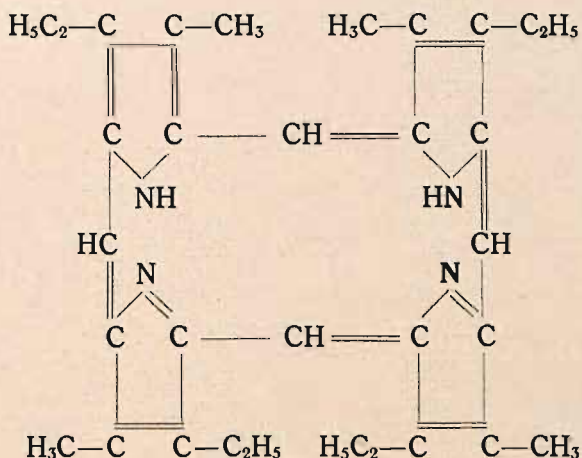
4. C h r o m o p r o t e i d a m i nazywamy związki, złożone z reszty białka i barwnej grupy prostetycznej. Najważniejszym i najusilniej badanym przedstawicielem tej grupy proteidów jest h e m o g l o b i n a, której krew zwierząt kręgowych zawdzięcza swą czerwoną barwę. Jest to ciało krystaliczne o kryształach ciemno fioletkowo czerwonych, łatwo w wodzie rozpuszczalne. Cechą szczególną hemoglobiny jest jej zdolność do pobierania i wiązania ze sobą nie-trwale pewnych gazów, jak tlen, tlenek węgla, tlenek azotu, cyjanowodór. Łączenie się hemoglobiny z tlenem na o 'k s y h e m o g l o b i n ę, ciało dobrze krystalizujące, następuje bardzo łatwo już nawet wtedy, gdy jej roztwór styka się z powietrzem, łatwo też ma miejsce proces przeciwny, to jest wydzielanie się tlenu i powrót do hemoglobiny. Dzięki temu odgrywa ona rolę roznosicielki tlenu po organizmie, pobierając go w płucach. Z tlenkiem węgla, trwalej niż z tlenem, wiąże się hemoglobina na k a r b o k s y h e m o g l o b i n ę, która tlenu nie pobiera, wskutek czego następuje zatrucie organizmu.

Hemoglobina łatwo hydrolizuje na białko z gromady histonów — globinę (94%) i na część niebiałkową — hemochromogen albo hematynę (4,5%), zależnie od warunków postępowania: w nieobecności tlenu otrzymuje się hemochromogen, ciało barwy czerwonej, mające cechy kwasu, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w alkaliach; przy dostępie powietrza powstaje hematyna, $C_{34}H_{32}O_4Fe(OH)$, bezkształtny proszek podobny zewnętrznie do grafitu, jako produkt utlenienia hemochromogenu.

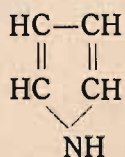
Ona to, dzięki łatwości, z jaką otrzymuje się ze krwi, była i jest materiałem wyjściowym w badaniach nad budową prostetycznej grupy hemoglobiny i jej pochodnych. Mozolne i trudne prace w tej dziedzinie, mimo niewyjaśnione lub sporne dotychczas szczegóły, dały wybitne rezultaty podstawowe. Zanotujemy tu najważniejsze. Hematyna z kwasami daje sole; z kwasem solnym otrzymuje się *hemina* ($C_{34}H_{32}N_4FeCl$), brunatne ciało stałe, krystalizujące w mikroskopijnych kryształkach (kryształy *Teichmanna*). Związek ten, poddawany licznym i różnorodnym badaniom (*Nencki*, *Sieberowa*, *Zaleski*), posiada według *Küster*a nast. wzór budowy:



Hemina, pod działaniem silnych kwasów, traci żelazo, połączone poprzednio z azotem i przechodzi w hematoporfirynę $[C_{34}H_{34}O_4(OH)_2]$ (Nencki i Zaleski). Z niej po szeregu przemian chemicznych dojść można do etioporfiryny ($C_{32}H_{38}N_4$), związku, któremu Küster nadaje budowę nast.:



Związek ten został również otrzymany drogą syntetyczną (H. Fischer), jak wynika ze wzoru, składa się on z czterech pierścieni o jednakowym układzie heterocyklicznym, odpowiadającym typowemu przedstawicielowi, zwanemu pyrolem:



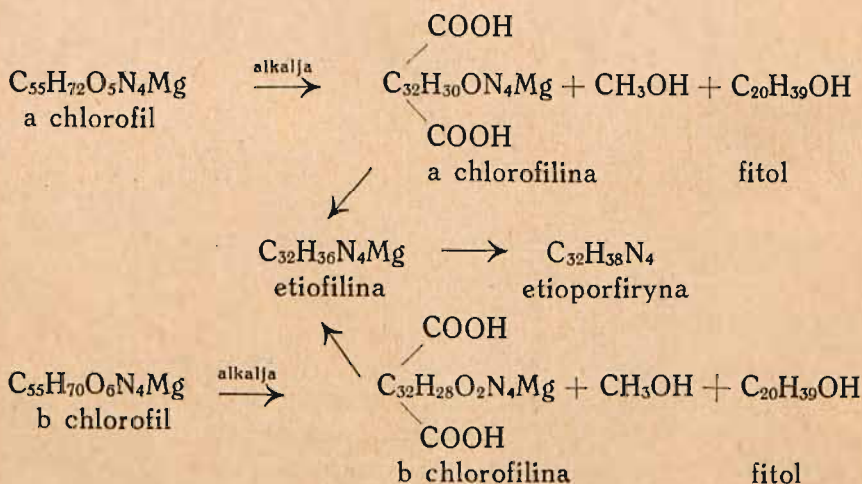
Tak z heminy, zapomocą odpowiednio przeprowadzonej redukcji, jak i z jej pochodnych, do których należy etioporfiryna, otrzymuje się mieszanina alkiłowanych pyrolów (Marchlewski i Grabowski).

Blisko spokrewniona z hematoporfiryną jest substancją barwną żółci — bilirubina ($C_{33}H_{36}O_6N_4$); nie zawiera ona żelaza, w skład jej cząsteczki wchodzi pierścienie pyrolowe.

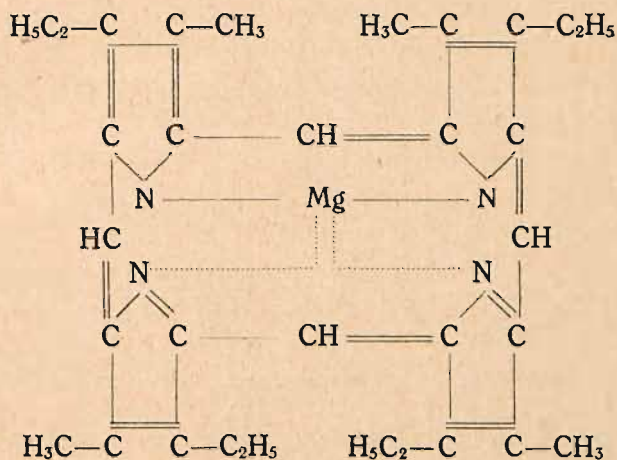
Chlorofil.

Z doniosłych prac nad zielenią roślinną (W i l t s t ä t t e r, M a r c h l e w s k i, H. F i s c h e r i inni) wypływa, że materiał ten, dzięki któremu na świetle słonecznem ma miejsce asymilacja węgla, jest spokrewniony z substancją barwną krwi. Chcąc to pokrewieństwo podkreślić, umieszczamy wiadomości o chlorofilu w tem miejscu wykładu.

W komórkach, zawierających zielen roślinną, znajdują się cztery substancje barwne; dwie z nich — k a r o t y n a ($C_{40}H_{56}$) i k s a n t o f i l ($C_{40}H_{56}O_2$), niedostatecznie dotychczas zbadane, należą do gromady t. zw. lipochromów; dwie pozostałe, zawierające magnez, nazywamy a c h l o r o f i l e m ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) i b c h l o r o f i l e m ($C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$). W roślinach znajduje się stale 75% pierwszego i 25% drugiego. Obydwa te związki pod względem budowy i charakteru chemicznego bardzo do siebie zbliżone, zachowują się jak estry: pod działaniem alkaliów powstają z nich c h l o r o f i l i n y — kwasy dwukarboksylowe — oraz alkohol metylowy i fitol ($C_{20}H_{39}OH$), alkohol nienasycony o rozgałęzionej budowie łańcucha. Z chlorofilin, przechodząc przez szereg produktów pośrednich, otrzymać można e t i o f i l i n ę ($C_{32}H_{36}N_4Mg$), ona zaś pod wpływem kwasów traci magnez, który i tu, podobnie jak w hematinie, związany jest z azotem, i przechodzi w etioporfirynę, związek otrzymywany również z heminy:



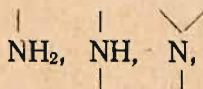
Dla etiofiliny proponują obecnie wzór nast.:



Porównywając wzory, podane dla pochodnych hematyny i chlorofilu, nie trudno spostrzec ich bliskie pokrewieństwo; obecność żelaza w hemoglobinie, a magnezu w chlorofilu jest podstawą funkcji, jakie związki te posiadają w organizmach żywych.

Aminy (amidy) kwasów.

Podobnie jak zwykle aminy możemy wyprowadzać z alkoholów przez wymianę grup wodorotlenowych na reszty

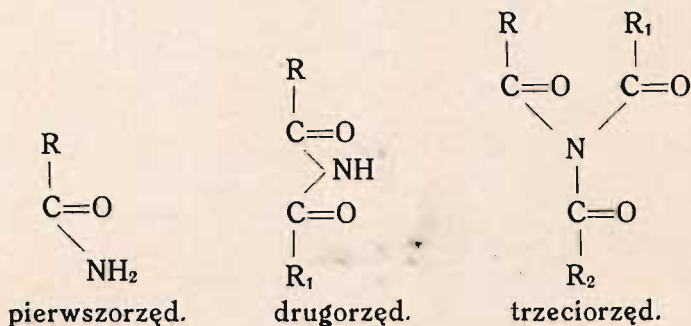


lub z amonjaku przez podstawienie jego wodorów alkylami, tak też do amin kwasów dochodzimy: 1) przez wymianę grup OH w karboksylach na reszty amonjaku, 2) przez zamianę wodorów w NH_3 na rodniki kwasowe.

W myśl powyższego można podzielić związki do tej klasy należące na pierwszo, drugo i trzeciorzędne oraz na aminy kwasów jednokarboksylowych i wielokarboksylowych.

Aminy kwasów jednokarboksylowych

Wzory ogólne amin kwasów jednokarboksylowych są nast.:



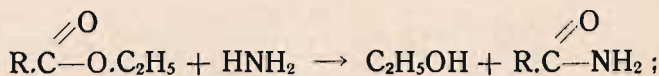
Najważniejsze są pierwszorzędne aminy kwasowe; drugorzędne i trzeciorzędne nie posiadają większego znaczenia.

Otrzymywanie:

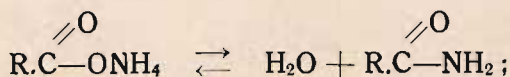
1. przez współdziałanie amonjaku i chlorobezwodników:



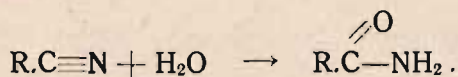
- 2) przez współdziałanie amonjaku i estrów:



- 3) przez dehydratację soli amonowych, albo mieszaniny soli sodowej z chlorkiem amonu:



4. przez uwodnienie nitrylów:

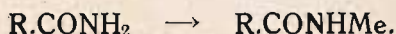


Właściwości:

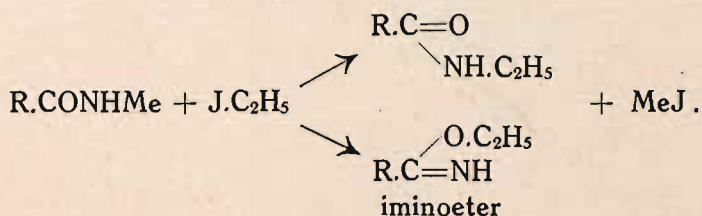
Aminy kwasów jednokarboksylowych są to w temp. pokojowej ciała stałe krystaliczne, z wyjątkiem pierwszego członka z szeregu — aminy kwasu mrówkowego czyli formamidu, H.CONH_2 , występują-

cego w postaci cieczy. Kilka początkowych amin rozpuszcza się w wodzie dobrze, wyższe są w niej prawie nierozpuszczalne.

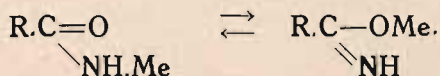
Związki te na lakmus nie działają; w stosunku do kwasów mineralnych wykazują słaby charakter zasadowy, gdyż tworzą z nimi nietrwałe, łatwo hydrolizujące sole. Z metalami, przez wymianę na nie wodorów, stojących przy azocie, powstają także sole.



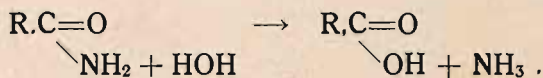
Te reagują z jodkami alkylów, dając w rezultacie, zależnie od warunków, bądź alkylowane aminy kwasów, bądź t. zw. iminoetery:



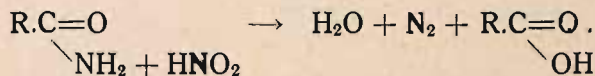
W pierwszych alkyl jest związany z azotem, w drugich znajduje się przy tlenie. Z powyższego wynika, że sole amin kwasów są tautomeryczne:



Aminy kwasów ogrzewane z wodą, w praktyce z kwasami lub z ługami, ulegają hydratacji, przechodząc w kwasy:



Kwas azotawy daje w wyniku również kwasy:

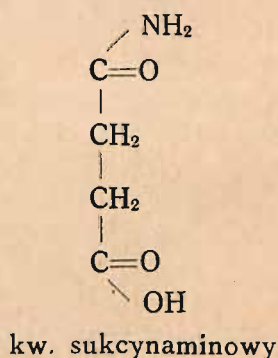
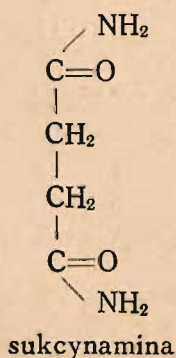
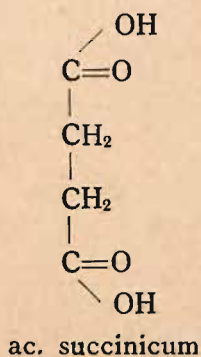
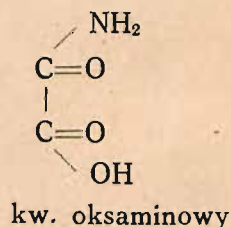
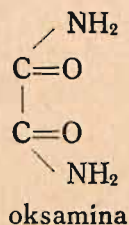
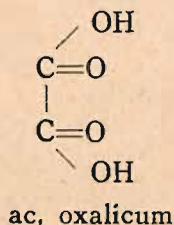


Ważne znaczenie laboratoryjne posiada omówione już poprzednio (patrz str. 230) przejście od amin kwasowych do amin pierwszorzędnych zapomocą bromu i ługu potasowego.

Amina kwasu mrówkowego, formamid, H.CO.NH_2 , topnieje w temp. $1,8^\circ$, wrze w temp. 200° ; amina kwasu octowego, acetamid, CH_3CONH_2 , topi się w temp. 82° , wrze w temp. 222° , w stanie nieoczyszczonym posiada przykrą woń mysich ekskrementów.

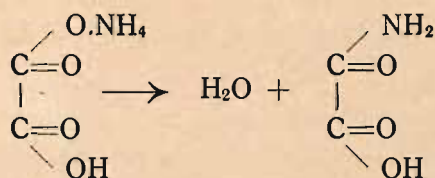
Aminy kwasów dwukarboksylowych.

W kwasach dwukarboksylowych możemy albo obie grupy wodorotlenowe zastąpić przez reszty NH_2 , albo tylko jedną z nich. W pierwszym przypadku powstaną pełne aminy kwasów dwuzasadowych, w drugim — związki o funkcji mieszanej — k w a s y a m i n o w e:

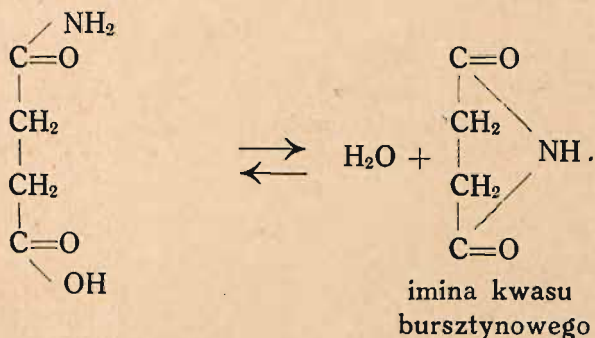


Pełne aminy otrzymują się tak samo, jak aminy kwasów jednokarboksylowych, np. z estrów i amoniaku. Są to ciała stałe krystaliczne; nie rozpuszczają się w alkoholu, a z trudnością w wodzie zimnej.

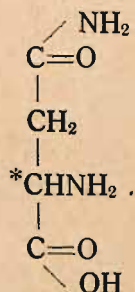
Kwasy aminowe powstają przez dehydratację kwaśnych soli amonowych:



Podczas ogrzewania kwasów aminowych wydziela się z nich woda kosztem grupy OH i wodoru reszty aminowej; wskutek tego tworzą się związki pierścieniowe heterocykliczne, nazywane imi-
nam i (imidami) kwasów (porównaj str. 234):



Znane są również pochodne kwasów aminowych, posiadające zarazem charakter amin; przykładem takiego związku jest amina kwasu aminobursztynowego czyli *asparagina*:



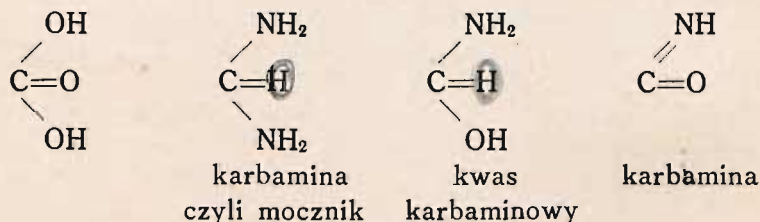
Znamy ją w trzech odmianach stereoizomerycznych; odmiana lewoskrętna znajduje się w znacznej ilości w szparagach i młodych

roślinach strączkowych, jest to ciało krystaliczne bez smaku; odmiana prawoskrętna posiada smak słodki (P i u t t i, 1886).

Pochodne azotowe kwasu węglowego.

Wobec wielkiego znaczenia, jakie posiadają pochodne azotowe kwasu węglowego (ac. carbonicum), poświęcamy im rozdział osobny.

Na zasadzie nabytych poprzednio wiadomości możemy przewidywać najbliższe pochodne nast.: karbaminę lub karbamid, kwas karbaminowy i karbaminę albo karbimid:



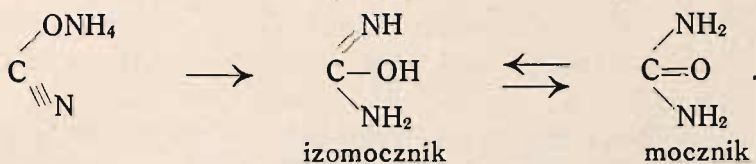
Karbamina, karbamid czyli mocznik.

Najważniejszą z wyżej podanych pochodnych jest dwuamina kwasu węglowego, nazywana pospolicie mocznikiem. Stanowi najważniejszy końcowy produkt rozpadu białek u ssaków, które go wydzielają z organizmu w postaci rozpuszczonej w moczu. Człowiek dorosły wydziela w ciągu doby 28 — 30 gr. mocznika. Został on wykryty w moczu przez R o u e l l e'a (1773) i był następnie przedmiotem licznych badań, które wyjaśniły ostatecznie jego budowę oraz związek genetyczny z kwasem węglowym.

O t r z y m y w a n i e:

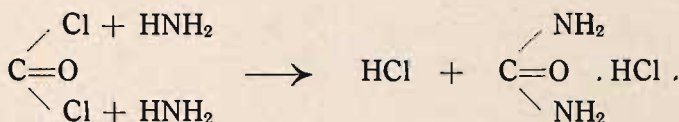
1. Najstarszą syntezą mocznika i wogóle pierwszą w dziedzinie związków organicznych jest jego otrzymanie w r. 1828 przez W ö h l e r a zapomocą ogrzewania wodnego roztworu cyjanianu potasowego i siarczanu amonu. Zachodzące procesy tłumaczymy obecnie w sposób nast.:





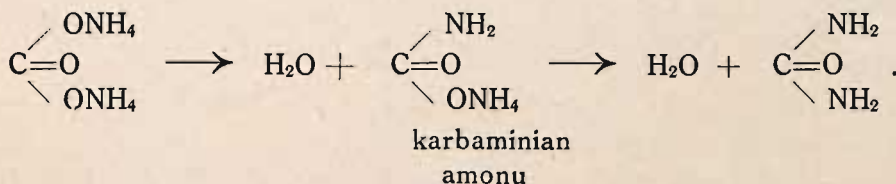
Trzy następne metody otrzymywania stanowią pewną analogię do dróg, jakimi otrzymujemy aminy innych kwasów.

2. Działanie amonjaku na chlorobezwodnik kwasu węglowego, fosgen (N a t a n s o n, 1856):

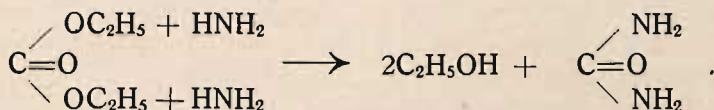


Dzięki dokonaniu tej reakcji został udowodniony stosunek mocznika do kwasu węglowego.

3. Ogrzewanie węglanu amonowego:

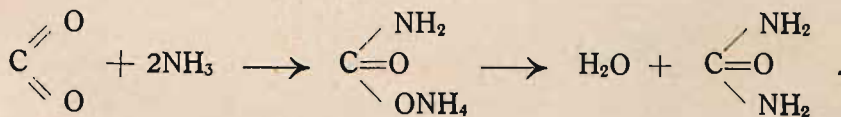


4. Działanie amonjaku na estry kwasu węglowego:



5. Przez zagęszczenie moczu zapomocą wyparowania i zadanie go kwasem azotowym, wskutek czego wypada trudno rozpuszczalny azotan mocznika, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$; ten następnie rozkłada węglanem barowym.

6. Nowszy sposób techniczny polega na współdziałaniu dwutlenku węgla z amonjakiem pod ciśnieniem i ogrzewaniu:



Właściwości:

Kryształy mocznika są układu rombowego, topnieją w temp. 132°, w wodzie i w alkoholu rozpuszczają się dobrze, w eterze źle.

Mocznik posiada zastosowanie jako nawóz azotowy, jako stabilizator dla nitrocelulozy oraz do wyrobu szeregu środków nasennych.

Główne cechy chemiczne mocznika są nast.:

1. Posiada on zdolność łączenia się z kwasami, zasadami i solami. Związki z kwasami mają charakter nieco trwalszych soli, niż sole innych amin kwasowych. Częsteczka mocznika może wiązać tylko jedną cząsteczkę kwasu. W wodzie, oprócz wspomnianej już soli kwasu azotowego, również trudno rozpuszcza się sól kwasu szczawiowego.

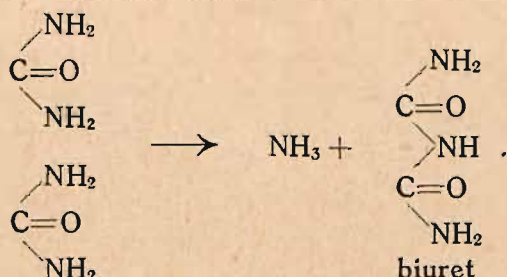
2. Pod wpływem ogrzewania z wodą z dodatkiem alkaliów lub kwasów następuje rozkład mocznika na dwutlenek węgla i amonjak:



Analogicznie w temp. zwykłej działają na roztwory mocznika (mocz) pewne enzymy (ureazy).

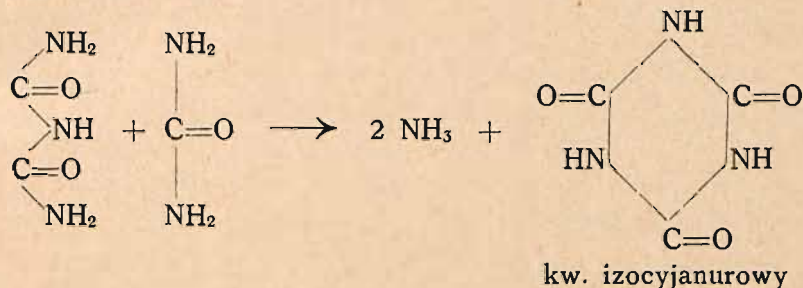
3. Zmiany, jakich doznaje mocznik podczas ogrzewania można przedstawić w sposób nast.:

a) wolno doprowadzony do temp. 150 — 160°, wskutek wydzielania amonjaku z dwóch cząsteczek mocznika, przechodzi w biuret czyli dwumocznik:

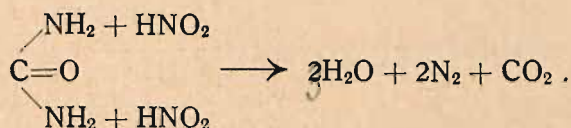


Biuret jest to ciało stałe krystaliczne, topniejące w temp. 193°; zadany w roztworze alkalicznym siarczanem miedzi, daje zabarwienie fioletowo czerwone (reakcja biuretowa, patrz. str. 243).

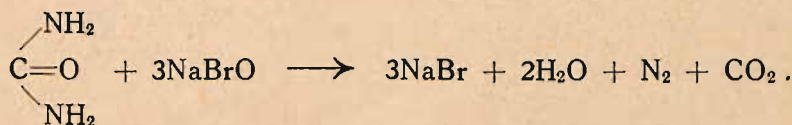
b) ogrzanie szybko i do temp. nieco wyższej daje w wyniku kwas izocyjanurowy, którego powstanie objaśniamy przyłączeniem się do biuretu cząsteczki mocznika, dalej stratą dwóch cząsteczek amoniaku i zamknięciem pierścienia:



4. Z kwasem azotawym następuje rozkład na wodę, azot i dwutlenek węgla:



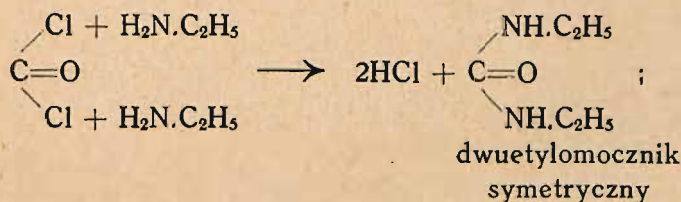
5. Z podbrominami rezultat jest podobny:



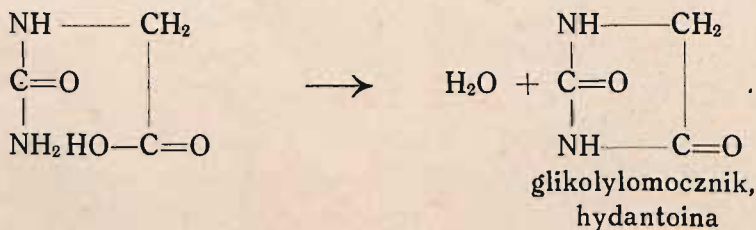
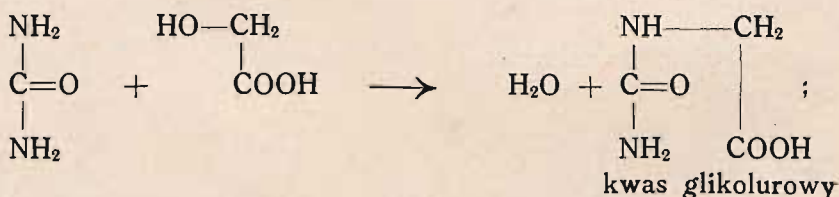
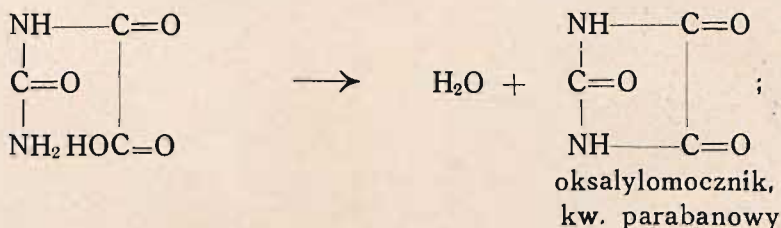
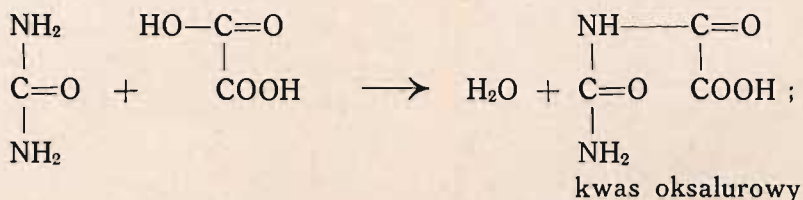
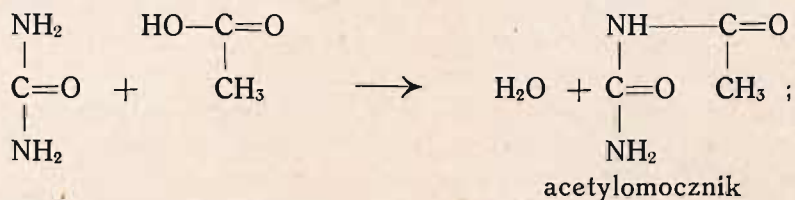
Te dwie ostatnie reakcje mogą być zastosowane do objętościowego oznaczania mocznika.

6. Reakcje wymiany wodorów w moczniku na reszty organiczne, np.:

a) na alkyle: produktami wyjściowymi są zazwyczaj aminy i fosgen:

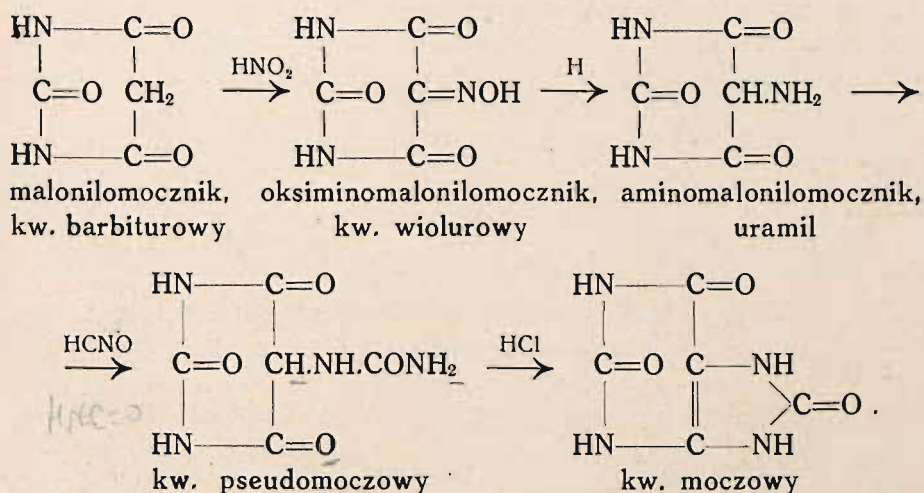


b) na rodniki kwasowe: z kwsów jednokarboksylowych i w pierwszym etapie reakcji z kwasów wielokarboksylowych i alkoholokwasów tworzą się kwasy urowe; z kwasów wielokarboksylowych i alkoholokwasów w wyniku ostatecznym powstają ureidy, związki o budowie pierścieniowej:

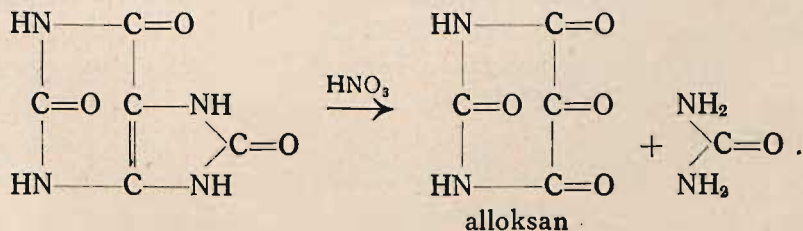


Kwas moczowy, puryna, zasady purynowe.

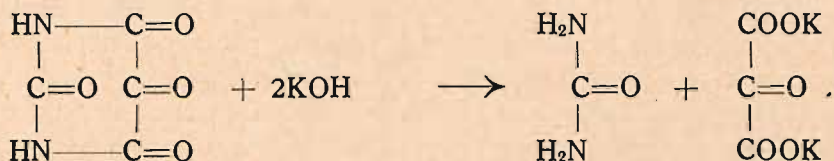
Malonilomocznik czyli kwas barbiturowy służył jako materiał wyjściowy do syntezy kwasu moczowego, dokonanej przez E. Fischera (1895). W ogólnych zarysach miała ona przebieg nast.: przez działanie na malonilomocznik kwasem azotawym wytworzył się związek — oksiminomalonilomocznik czyli kwas wiolurowy, który pod wpływem wodoru w chwili wydzielenia został zredukowany na aminomalonilomocznik inaczej uramil; ten z kwasem cyjanowym dał kwas pseudomoczowy, z niego zaś przez ogrzewanie ze stężonym kwasem solnym powstał kwas moczowy:



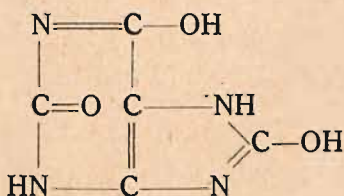
Słuszność takiego, a nie innego przebiegu reakcji potwierdzają produkty rozpadu kwasu moczowego, uzyskane przez jego utlenienie kwasem azotowym; otrzymuje się bowiem alloksan i mocznik:



W celu sprawdzenia budowy alloksanu można podzielać nań ługiem potasowym, osiągając w ten sposób rozpad alloksanu na mocznik i sól potasową kwasu mezoksalowego:



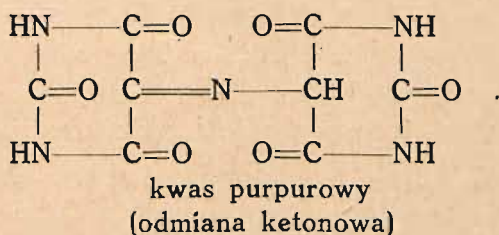
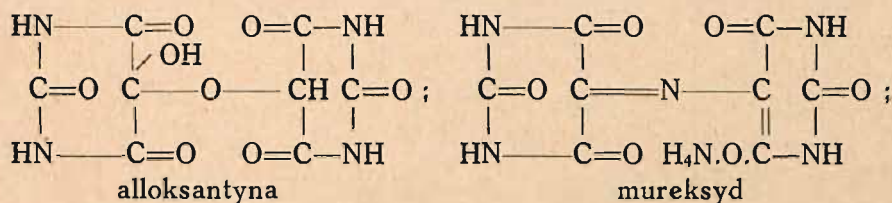
Rezultaty działań powyższych pozwalają na wniosek, że wzór kwasu moczowego, wypływający z jego syntezy, jest zgodny z rzeczywistością. Pewne jednakże reakcje (zamiana atomów tlenu na chlor tak, że tylko jeden atom chloru staje na miejsce atomu tlenu) wskazują na możliwość wzoru tautomerycznego:



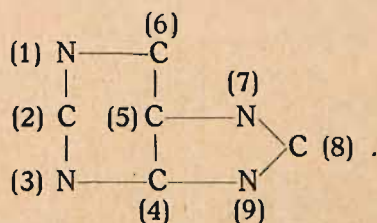
Kwas moczowy, wykryty przez Scheele'go (1776), jest to proszek biały, źle rozpuszczalny w wodzie, alkoholu i eterze. Wobec zasad zachowuje się jak kwas dwuzasadowy, dając dwa szeregi soli, natomiast estry jego nie są znane. Występuje w znaczniejszych ilościach w wydzielinach ptaków (około 25%) i gadów jako sól amonowa; u ludzi wytwarza się i odkłada w postaci soli kwaśnych w wypadkach chorobliwych, powodując dolegliwości takie, jak artretyzm, podagra. Leczenie tych chorób utrudnia ta okoliczność, że kwas moczowy nie rozpuszcza się w środkach dla organizmu nieszkodliwych, jedynie obojętna sól litowa oraz sole pewnych amin są względnie łatwo w wodzie rozpuszczalne. Dlatego to w wypadkach artretyzmu stosują litowe wody mineralne lub pewne aminy (piperazyna).

Do wykrywania kwasu moczowego służy t. zw. próba mureksydowa. Niewielką ilość badanej substancji, zadanej kwasem azoto-

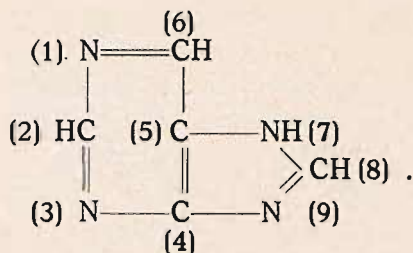
wym, ogrzewa się do wyparowania cieczy; kropla amonjaku, w razie obecności kwasu moczowego, wywołuje zabarwienie się na kolor purpurowy pozostałej masy. Barwa ta jest spowodowana wytworzeniem się soli amonowej, kwasu purpurowego, zwanej mureksydem. Kwas azotowy utlenia kwas moczowy częściowo na alloksantynę, z której pod wpływem amonjaku tworzy się mureksyd. Związkom tym nadają wzory poniższe:



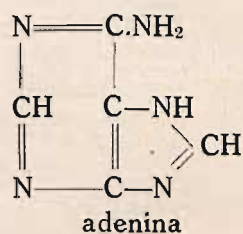
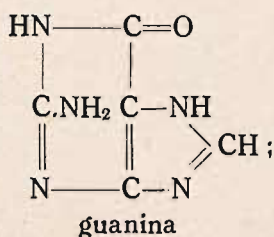
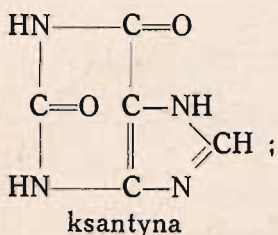
Badając dokładnie wzór kwasu moczowego, należy zwrócić uwagę na jego budowę pierścieniową: po odrzuceniu bocznych atomów szkielet tego pierścienia przedstawia się w sposób nast.:



Taki sam pierścień posiadają ciała, zwane zasadami purynowymi, pochodzące od związku macierzystego — puryny o wzorze:

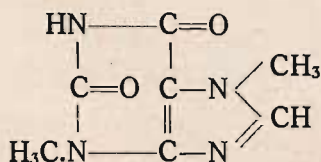


Pośród wielu znanych zasad purynowych największe znaczenie posiadają: ksantyna, guanina i adenina:

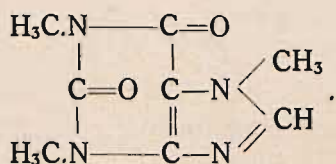


Ciała te występują jako części składowe nukleoproteidów (patrz str. 252) i są bardzo ważne dla życia komórki.

Również od puryny wywodzą się pewne związki, spotykane w roślinach i zaliczane do alkaloidów; do nich należy znajdująca się w nasionach kakao teobromina czyli 3,7-dwumetylo-2,6-dwuoksypuryna:



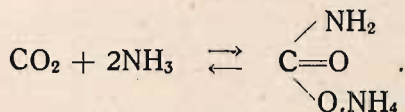
oraz kafeina — 1, 3, 7-trójmetylo- 2,6-dwuoksypuryna, obecna w kawie i herbacie:



Kwas karbaminowy.

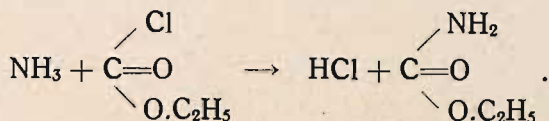
Kwas karbaminowy, $\text{H}_2\text{N.CO.OH}$, w stanie wolnym nie jest znany.

Z dwutlenku węgla i amonjaku wytwarza się karbaminian amonowy w ilości tem większej, im wyższe ciśnienie i im niższa temperatura:



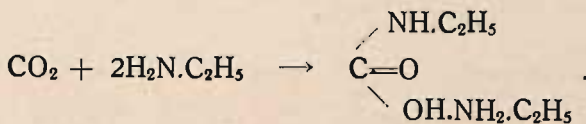
Sól ta pod wpływem wody przechodzi w węglan amonu.

Trwalsze od soli, gdyż destylują się bez rozkładu, są estry, t. zw. uretany, które otrzymują się najlepiej z amonjaku i estrów kwasu chlorowęglowego, np.:



Są to ciała stałe krystaliczne. Wprost uretanem nazywamy wyżej podany ester etylowy; topi się on w temp. 51° , rozpuszcza się w wodzie, może też służyć jako rozpuszczalnik dla wielu ciał organicznych.

Gdy na dwutlenek węgla działać aminami, to powstają sole kwasu karbaminowego, w którym jeden lub obydwa wodory przy azocie są zastąpione przez reszty węglowodorowe, np.:

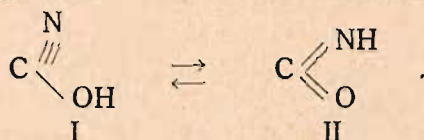


Karbimina (karbimid) czyli kwas izocyjanowy.

Kwas cyjanowy.

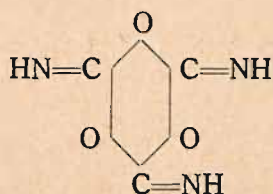
Gdy parę kwasu cyjanurowego, o którym niebawem będzie mowa, oziębiać, to w temp. niższej od 0° otrzymuje się bezbarwna,

łotna ciecz. Jest to materiał, reagujący, jak wskazują pewne jego przemiany, według dwóch wzorów tautomerycznych:

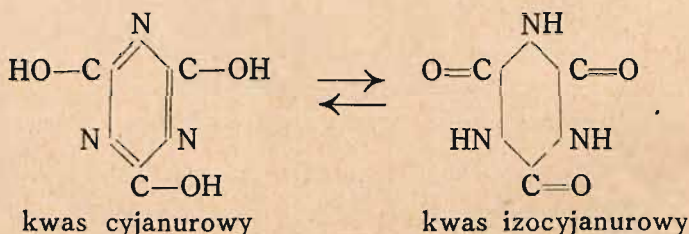


Związek, zbudowany według wzoru pierwszego, nazywamy kwasem cyjanowym; wzór drugi odpowiada karbiminie (karbimido-wi) czyli kwasowi izocyjanowemu.

Zaznaczona wyżej ciecz jest tak nietrwała, że już w temp. 0° polimeryzuje, zmieniając się na ciało stałe koloru białego, t. zw. cyjamelid, w wodzie nierozpuszczalny, o budowie nast.:



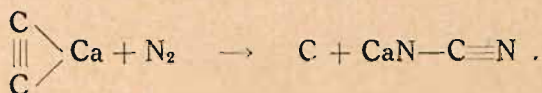
Związek ten pod działaniem alkaliów ulega przegrupowaniu, tworząc, jak świadczą dwa rodzaje otrzymanych estrów, dwa kwasy tautomeryczne, cyjanurowy i izocyjanurowy:



Tak od kwasu cyjanowego, jak i od izocyjanowego wyprowadzamy ich pochodne.

Przez działanie chloru, bromu lub jodu na wodny roztwór cyjanu potasowego tworzą się chlorowcobezwodniki kwasu cyjanowego: $\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$. Chlorek cyjanu, $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$, występuje w warunkach zwykłych jako ciecz, bromek, $\text{Br}-\text{C}\equiv\text{N}$, i jodek $\text{J}-\text{C}\equiv\text{N}$, jako ciała stałe. Związki te, o własnościach silnie tru-

jących, posiadają znaczenie preparatywne: reagują z trzeciorzęd-
mi aminami (patrz str. 233); z amonjakiem powstaje cyjanoami-
na (cyjanoamid), $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ (możliwy jest również wzór
 $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$), w której wodory można zastępować przez me-
tale, np. $\text{CaN}-\text{C}\equiv\text{N}$: cyjanoaminek wapnia (azotniak).
Produkt ten stosują jako nawóz azotowy, gdyż pod wpływem wil-
goci rozkłada się na mocznik i węglan amonu; fabrykują go tech-
nicznie, ogrzewając do wysokiej temperatury węglík wapnia z azo-
tem, otrzymywanym z powietrza:



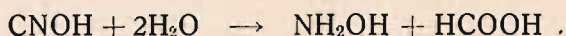
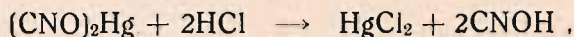
Co dotyczy estrów kwasu cyjanowego, to przez działanie ety-
lanu sodowego na chlorek cyjanu nie otrzymano wprawdzie dotych-
czas estru monomerycznego, lecz wyodrębniono ester kwasu cyja-
nurowego.

Z cyjanianu srebra lub potasu i jodków alkylów powstają estry
kwasu izocyjanowego w postaci cieczy o nieprzyjemnym, ostrym
zapachu. O tem, że w nich alkyl znajduje się przy azocie, świadczą
produkty hydrolizy: dwutlenek węgla i amina pierwszorzędna. Prze-
chodzą one łatwo w estry izocyjanurowe.

Kwas piorunowy.

Związkiem izomerycznym z kwasem cyjanowym i izocyjano-
wym jest t. zw. kwas piorunowy, CNOH , znany dotychczas, wsku-
tek swej nietrwałości, tylko w roztworach. Przez współdziałanie
w warunkach odpowiednich srebra lub rtęci, kwasu azotowego i al-
koholu etylowego, po szeregu przemian, niedostatecznie jeszcze
obecnie wyjaśnionych, jakim ulega alkohol etylowy, powstaje pio-
runian srebra: CNOAg , albo piorunian rtęci: $(\text{CNO})_2\text{Hg}$, w postaci
białego nierozpuszczalnego proszku. Sole te łatwo i silnie wybu-
chają. Dzięki tej własności piorunian rtęci ma zastosowanie jako
detonator, powodujący wybuch naboju.

Na budowę kwasu piorunowego rzuca światło otrzymywanie
z piorunianu rtęci pod wpływem kwasu solnego hydroksyloaminy
i kwasu mrówkowego:



W myśl zachowania się powyższego, jak również i kilku innych jeszcze reakcyj, należy przyjąć, że atom węgla w kwasie piorunowym funkcjonuje jako dwuwartościowy, on sam zaś jest oksy-mem tlenu węgla, a więc posiada wzór: $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$.

Nitryle i izonitryle.

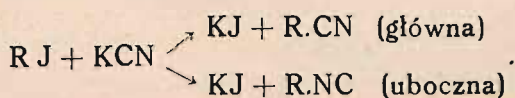
(Cyjanki i izocyjanki czyli karbyloaminy).

Związki nazywane nitrylami zawierają w cząsteczce przynajmniej jedną grupę $\text{C}\equiv\text{N}$, izonitryle zaś grupę $\text{N}\equiv\text{C}$, lub jak przypuszczają niektórzy (N e f) $\text{N}=\text{C}$. Nazywając nitryle cyjankami, wiążemy je rodowo z kwasem cyjanowodorowym, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, w ten sam sposób izonitryle, karbyloaminy czyli izocyjanki wyprowadzać możemy od kwasu izocyjanowodorowego, $\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$ lub $\text{H}-\text{N}=\text{C}$.

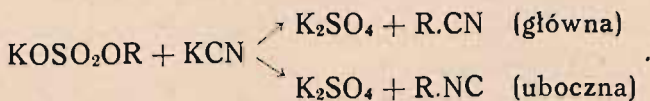
Nitryle.

Związki te bywają otrzymywane:

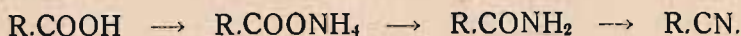
1. Przez współdziałanie jodków alkylów z cyjankiem potasowym; obok nitrylów powstają tak w tej, jak i w następnej reakcji, w bardzo nieznacznej ilości izonitryle:



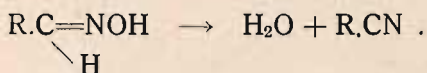
2. Z soli potasowej kwasów alkylosiarkowych i cyjanku potasu:



3. Z kwasów przez wytworzenie soli amonowej i następne odwodnienie:



4. Przez odwodnienie aldoksymów zapomocą bezwodnika kwasu octowego lub chlorku tionylu:

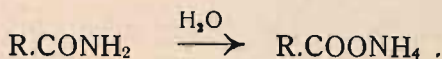
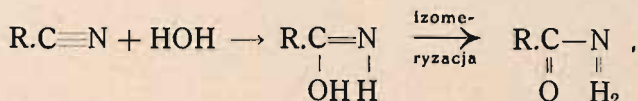


Własności:

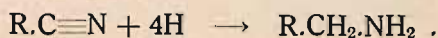
Nitryle, w niższych swych przedstawicielach — to bezbarwne ciecze, posiadające właściwy im, lecz nie przykry zapach; są rozpuszczalne w wodzie, w miarę jednak zwiększania się ich ciężaru cząsteczkowego rozpuszczalność ta maleje tak, że u wyższych nitrylów, będących już ciałami stałymi, praktycznie dochodzi do zera.

Do najważniejszych ich cech chemicznych należą reakcje nast.:

1. Działanie wody, w praktyce rozcieńczonych roztworów kwasów nieorganicznych lub alkaliów, powoduje przejście do kwasów:



2. Redukcja — przejście do amin pierwszorzędnych:



Przedstawiciele:

Pierwszym cyjankiem z szeregu jest cyjanowódór, czyli nitryl kwasu mrówkowego; jest on opisywany w chemii nieorganicznej i dlatego pomijamy tu jego cechy.

Drugim z kolei i istotnie typowym przedstawicielem tej klasy związków jest cyjanek metylu czyli nitryl kwasu octowego, $\text{CH}_3\text{.CN}$. Jest to ciecz, wrząca w temp. $82,5^\circ$, po zestaleniu topnieje w temp. -44° .

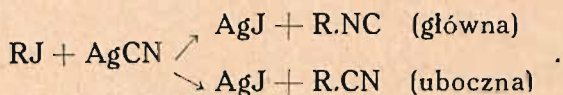
Izonitryle.

Nazwy związków, do tej klasy należących, tworzymy bądź z wyrazu izonitryl lub izocyjanek z dodatkiem nazwy rodnika w formie przymiotnikowej, np.: izocyjanek metylowy, bądź z wyrazu

karbyloamina, stawiając przed nim nazwę rodnika, np.: metylokarbyloamina.

Izonitryle otrzymujemy:

1. Przez współdziałanie jodków alkylów z cyjankiem srebra:



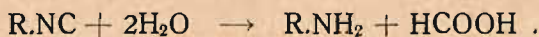
2. Z amin pierwszorzędnych pod działaniem chloroformu i ługu potasowego (patrz str. 232).



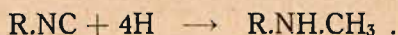
Właściwości:

Najwięcej charakterystyczną cechą izonitrylów, które występują w postaci bezbarwnych cieczy, jest ich wstrętny zapach; dzięki niemu można wykryć powonieniem nawet nieznaczną ich ilość.

Są to związki naogół nietrwałe; odznaczają się zdolnością przyłączania do węgla, związanego z azotem, dwóch atomów chlorowców, siarki, siarkowodoru — stąd pogląd, że węgiel ten jest dwuwartościowy. Wskutek ogrzewania następuje w wielu przypadkach izomeryzacja na nitryle. Pod wpływem wody (z dodatkiem kwasu, nie alkaliów) ma miejsce rozpad hydrolityczny na aminę pierwszorzędną i kwas mrówkowy:



Przez redukcję powstają aminy drugorzędne:



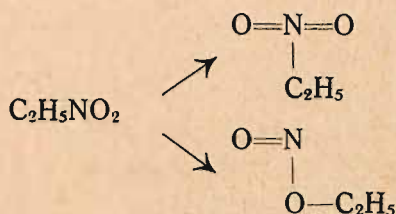
Izocyjanek metylowy, CH_3NC wrze w temp. $81,5^\circ$.

Nitroparafiny.

Związki nitrowe można wyprowadzać z kwasu azotowego, zastępując w nim grupę wodorotlenową przez rodniki. W ten sposób dochodzimy do wzorów związków organicznych różnych klas, zawierających resztę kwasu azotowego NO_2 , t. zw. grupę nitrową, np. nitrowęglowodorów, nitroaldehidów, nitrokwasów i t. d.

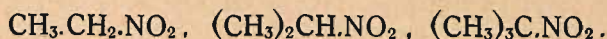
Z własnościami, uwarunkowanemi obecnością grupy nitrowej, zapoznamy się na przykładzie nitrowęglowodorów — nitroparafin.

Badając je, dochodzimy przedewszystkiem do wniosku, że mają one ten sam skład chemiczny, co i estry kwasu azotawego (patrz str. 143), np. budowę związku o wzorze sumarycznym $C_2H_5NO_2$ można przedstawić dwojako:



Takie dwa izomery można z łatwością rozróżnić po ich zachowaniu się względem ługów: estry kwasu azotawego, zawierające azot, połączony z węglem zapomocą tlenu, hydrolizują bardzo łatwo, dając alkohol i azotyn, na związki zaś nitrowe ługi w ten sposób nie działają, skąd wniosek, że azot w nich jest bezpośrednio związany z węglem.

W samych nitrowęglowodorach, podobnie jak np. w alkoholach, zauważamy izomerję wskutek różnego uwodornienia węgla, przy którym stoi grupa nitrowa, a więc pierwszo, drugo i trzeciorzędne:

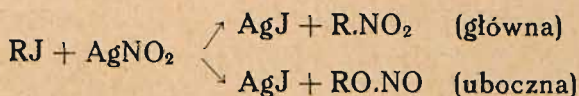


Słownictwo tworzymy w ten sposób, że do wyrazu nitro dodajemy nazwę węglowodoru, z którego przez zastąpienie wodoru grupą NO_2 dany związek powstaje, np. $CH_3.NO_2$ — nitrometan, $C_2H_5.NO_2$ — nitroetan.

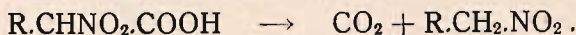
O t r z y m y w a n i e:

Do otrzymywania nitrowęglowodorów służą drogi nast.:

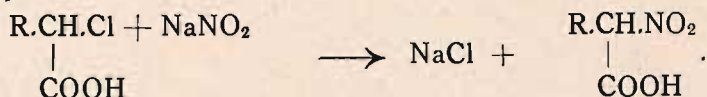
1. Działanie azotynem srebra na jodki alkylów (W. Meyer, 1872); obok nitroparafin tworzą się tu również, jako produkty uboczne, estry azotawe w tem większej ilości, im jest cięższy cząsteczkowo użyty jodek:



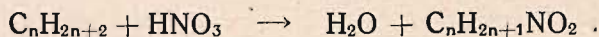
2. Przez ogrzewanie α -nitrokwasów, które łatwo tracą CO_2 , dając nitroparafiny:



Nitrokwasy otrzymujemy z chlorokwasów i azotynów alkalicznych:



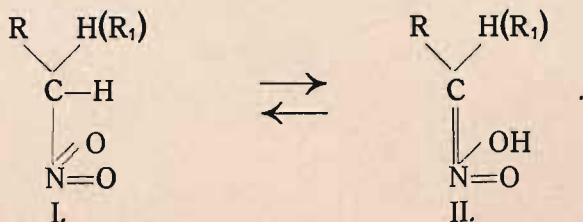
3. Przez bezpośrednie współdziałanie kwasu azotowego i węglowodoru (patrz str. 30) — reakcja ta nie posiada w szeregu związków alifatycznych znaczenia praktycznego:



Właściwości:

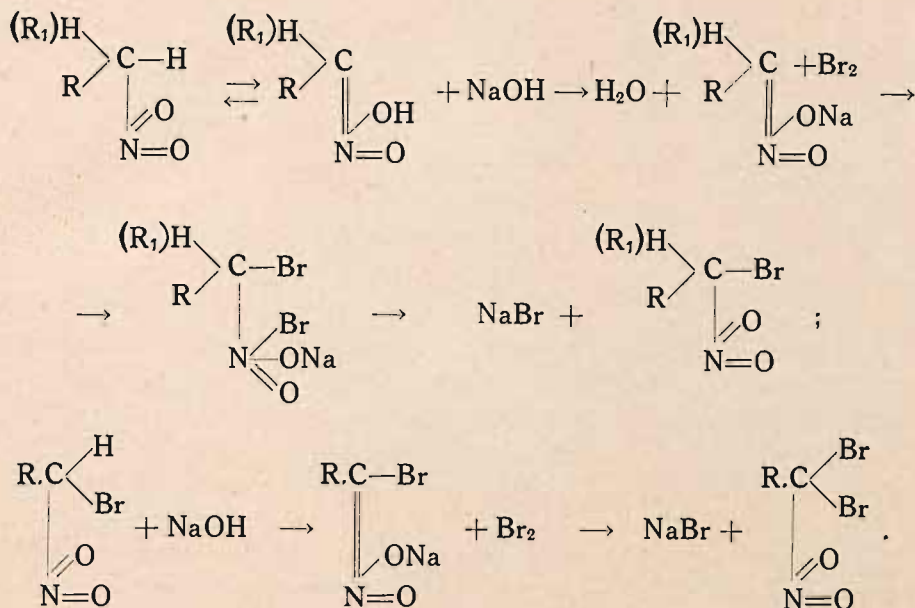
Nitroparafiny są to ciecze bezbarwne o zapachu swoistym, wrą względnie wysoko bez rozkładu, dopiero przegrzane rozkładają się z wybuchem; związki wielonitrowe wybuchają łatwiej. Gęstość początkowych członów jest większa od wody, dalej w szeregu maleje. W wodzie nitrowęglowodory nie są rozpuszczalne.

Pierwszo i drugorzędne związki nitrowe pod działaniem ługu sodowego lub potasowego tworzą odpowiednie sole; zjawisko to znajduje wytłumaczenie w tautomerji związków nitrowych:

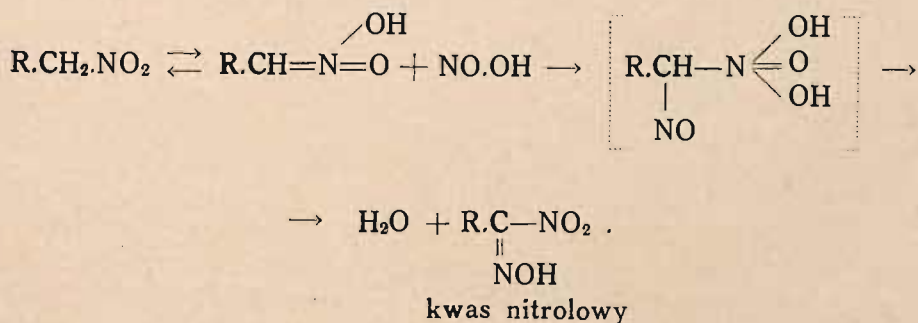


Odmianę pierwszą nazywamy nitrową, odmianę II — izonitrową lub acinitrową (pseudokwas). W warunkach zwykłych równowaga jest przesunięta prawie całkowicie na lewo.

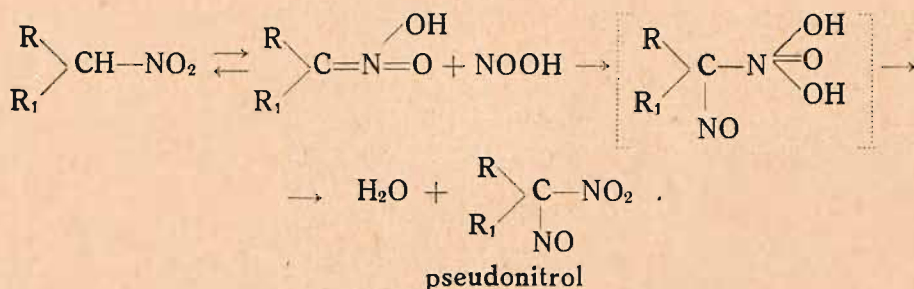
Tautomerja powyższa ułatwia zrozumienie tej własności pierwszo i drugorzędnych związków nitrowych, że mogą one w środowisku alkalicznem wymieniać na brom wodór, stojący przy węglu, związanym z NO_2 :



Reakcją charakterystyczną dla pierwszo i drugorzędnych nitroparafina jest wynik działania na nie kwasu azotowego; trzeciorzędne związki nitrowe z odczynnikami tym nie reagują. Działanie to przedstawiamy, jak następuje:



Wytworzone w ten sposób produkty oddziałują kwaśno; noszą one nazwę kwasów nitrolowych. Z ługami dają roztwory soli o kolorze silnie czerwonym.



Powstałe związki — pseudonitrole — są to ciała stałe, bezbarwne, o charakterze obojętnym; przeprowadzone w ciecz bądź przez ogrzanie, bądź przez rozpuszczenie barwią się na niebiesko.

Reakcje powyższe dają możność łatwego odróżnienia od siebie pierwszo, drugo i trzeciorzędnych związków nitrowych bezpośrednio, pośrednio zaś mogą służyć jako jeden ze sposobów do stwierdzenia rzędowości alkoholów. Badany alkohol przeprowadzamy w jodek alkylu, z którego, przez działanie azotynu srebra, otrzymujemy odpowiedni związek nitrowy. Ten traktujemy azotynem potasu, zakwaszamy roztwór kwasem siarkowym, a następnie alkaliczujemy ługiem. Wystąpienie barwy krwisto czerwonej, a więc roztworu soli kwasu nitrolowego, świadczy, że badany alkohol jest pierwszorzędny; jeżeli zjawia się zabarwienie niebieskie — pseudonitrol — alkohol drugorzędny; brak barwy — alkohol trzeciorzędny.

Przez redukcję przechodzimy od związków nitrowych do połączeń aminowych:

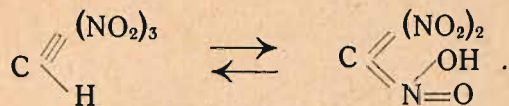


Nitrowe pochodne metanu.

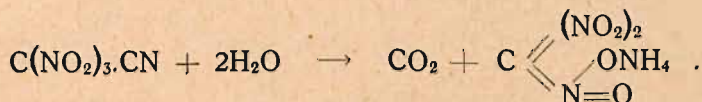
Nitrometan, CH_3NO_2 — ciecz lekko żółtawa o temp. wrzenia 101° .

Trójchloronitrometan, inaczej chloropikryna, CCl_3NO_2 . Drugą swą nazwę zawdzięcza jednemu ze sposobów powstawania, w którym produktem wyjściowym jest trójnitrofenol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ — kwas pikrynowy. Trójchloronitrometan otrzymuje się przeważnie z chloroformu i stężonego kwasu azotowego. Jest to ciecz, wrząca w temp. 112° , w wodzie nierozpuszczalna, posiada zapach przenikliwy, wywołujący łzawienie.

Trójnitrometan, nitroform:



Przez ogrzewanie do wrzenia trójnitroacetonitrylu z wodą powstaje sól amonowa nitroformu:



W stanie wolnym jest on stały krystaliczny, topnieje w temp. 15°; szybko ogrzany wybuch, wodne jego roztwory posiadają odczyn silnie kwaśny, co świadczy o obecności odmiany izonitrowej.

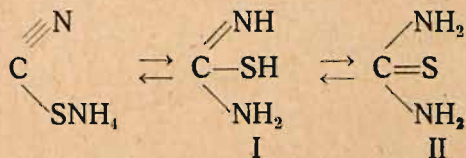
ZWIĄZKI Z AZOTEM I SIARKĄ.

Ze związków, zawierających azot i siarkę, zasługują głównie na uwagę: tiomocznik i kwas siarkocyjanowy wraz z pewnemi pochodnemi.

W zachowaniu się tych połączeń znajdujemy wiele podobieństwa do analogicznych, a rozpatrzonych już wyżej, związków z azotem i tlenem.

Tiomocznik, tiokarbamina, t i o k a r b a m i d.

Podobnie jak z cyjanianu amonu, wskutek jego izomeryzacji, powstaje mocznik, tak też, nieco jednak trudniej, przez ogrzewanie siarkocyjanianu amonowego otrzymuje się tiomocznik. Reakcja ta nie dobiega do końca, gdyż wytworzony produkt przekształca się z powrotem w siarkocyjanian amonu:



Większość reakcyj przemawia za ostatnim (II) wzorem tiomocznika, są jednakże fakty, np. zdolność do przyłączania jodków