

2) 0,5 g kwasu og. zacząć z 0,25 g antypiryny i $1 \div 1,5$ cm³ wody w ciągu pół minuty — powstaje chloroform (odróżnienie od wodnika chloralu).

AMINY.

Zastępując w cząsteczce amoniaku 1, 2 lub 3 atomy wodoru różnymi rodnikami, otrzymujemy szereg najrozmaitszych związków, których właściwości zależą od liczby i rodzaju rodników, jedyną wspólną ich cechą jest ich zasadowy charakter.

Aminy alifatyczne.

Gazy lub ciecze lotne bez rozkładu, palne, o charakterze zasadowym.

1) Reakcja izonitrylowa jest właściwą tylko dla pierwszorzędnych amin. Aminę rozpuszczoną w spirytusie ogrzewać ze spirytusowym roztworem ługu potasowego i kilkoma kroplami chloroformu — wydziela się izonitryl o charakterystycznie nieprzyjemnym zapachu. (A. W. Hofmann).

2) Przez ogrzewanie spirytusowego roztworu amin pierwszorzędnych z równą ilością siarczku węgla otrzymuje się olejki gorczyczne. Po częściowym odpędzeniu alkoholu, ogrzewać z sublimatem albo z azotanem srebrowym (unikając nadmiaru). Występuje zapach olejku gorczycznego.

3) Kwas azotawy reaguje z aminami w rozmaity sposób. Do zakwaszonego stężonego wodnego roztworu chlorowodoru aminy dodać stężonego roztworu azotynu potasowego.

Z pierwszorzędnych amin powstaje alkohol, przyczem wydziela się azot.

Z drugorzędnych amin powstają nitrozoaminy. Są to żółtawe ciecze, lotne z parą wodną; z destylatu można je wyługować wyklócając z eterem. Z fenolem i stężonym kwasem siarkowym, jak również po rozcieńczeniu tego roztworu i zalkalizowaniu, dają nitrozoaminy niebieskie zabarwienie.

Trzeciorzędne aminy nie reagują z kwasem azotawym.

4) Kwas metafosforowy strąca tylko z roztworów pierwszorzędnych amin osady trudno rozpuszczalne w wodzie i w spirytusie. W celu wykonania reakcji należy skłócić eterowy roztwór aminy ze stężonym wodnym roztworem kwasu (unikając nadmiaru). (Schlömman).

5) Żelazocyjanek potasowy tworzy, w większości przypadków, z trzeciorzędnymi aminami trudno rozpuszczalne osady. Do rozcień-

czonego roztworu chlorowodoru aminy dodać równoważną ilość wodnego roztworu żelazocyjanku; osad przemyć zimną wodą w celu odmycia chloru, następnie niewielką ilością spirytusu i przekrystalizować ze spirytusowego roztworu. Przy krystalizacji z wody następuje częściowy rozkład osadu i powstaje błękit pruski. (E. Fischer).

6) Pierwszorzędne alifatyczne aminy dają z acetonem i nitroprusydkiem sodowym czerwono-fioletowe zabarwienie. Drugo- i trzeciorzędne nie dają tej reakcji.

Biorąc zamiast acetonu aldehyd octowy, otrzymuje się z drugorzędnymi alifatycznymi i heterocyklicznymi zasadami zabarwienie niebieskie. Drugorzędne aromatyczne aminy nie dają tej reakcji.

7) Jodek metylomagnezowy, rozpuszczony w eterze amylovym, wywiązuje na zimno z pierwszo- i drugorzędną aminą po jednym molu metanu; na gorąco z pierwszorzędnymi aminami wydzielają się dwa mole metanu. Trzeciorzędne aminy nie reagują. (Sudborough i H. Hibbert).

8) Wykonanie reakcji z dwuchlorofluoresceiną sposobem F. Feigla, V. Angera i R. Zapperta. Kroplę roztworu badanej próbki w kwasie solnym odparować do suchości w mikrotygielku lub w probówce i zadać szczyptą dwuchlorofluoresceiny oraz dwa razy większą od niej ilość chlorku cynkowego. Następnie ogrzewać w łaźni powietrznej do $250 \div 260^\circ$ aż do całkowitego stopienia ZnCl_2 .

Wykonać to można w bloku glinowym z odpowiednimi wkłęknięciami do wstawiania tygla i termometru. Stop po ostygnięciu rozpuścić w spirytusowym roztworze kwasu solnego. W obecności pierwszorzędnych amin alifatycznych roztwór posiada żółtozieloną fluorescencję. W razie małej zawartości aminy obserwować w świetle lampy kwarcowej.

N. i. $30 \gamma \text{NH}_4\text{Cl}$, $20 \gamma \text{NH}_2\text{OHHCl}$, $20 \gamma \text{NH}_2\text{NH}_2\text{H}_2\text{SO}_4$, $10 \gamma \text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$.

Drugorzędne alifatyczne aminy, dają w tych warunkach roztwory czerwone i fluorescencję żółtoczerwoną.

N. i. $4 \gamma \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 4γ piperydyny.

Aromatyczne aminy, w odróżnieniu od alifatycznych, dają w tych warunkach roztwory o czerwono-fioletowym zabarwieniu, nie posiadające fluorescencji.

N. i. 5γ aniliny, $5 \gamma \alpha$ -naftyloaminy, $2 \gamma \beta$ -naftyloaminy, 4γ benzydyny, 1γ p-fenylenodwuaminy, 2γ ketonu Michlera, 400γ dwuetyloaniliny.

Odczynnik: 3,3 g fluoresceiny zmieszać z 4,5 g pięciochlorku fosforu i ogrzewać na łaźni wodnej, aż przestanie się wydzielać HCl. Reakcję wykonać w kolbce z chłodnicą, zrobioną z rurki szlancej; naczynia winny być suche i zabezpieczone od dostępu wilgoci.

Produkt reakcji wygotować z wodą, odsączony osad zmieszać z roz-

cieńczonym ługiem i słabo ogrzać. Osad ponownie odsączyć, przemyć wodą i spirytusem, wysuszyć, rozpuścić w małej ilości toluenu i przesączyć. Następnie zadać dwukrotną ilość alkoholu i pozostawić do wykryształizowania.

Wykrywanie pierwszo-, drugo- i trzeciorzędnych amin alifatycznych w mieszaninach.

a) Pierwszorzędne aminy w obecności drugo- i trzeciorzędnych można wykryć zapomocą reakcji: izonitrylowej, z nitroprussydkiem i acetonem, przemieniając je w olejki gorczyczne oraz strącając kwasem metafosforowym.

b) Drugorzędne wykrywa się, wytwarzając nitrozoaminy.

c) Trzeciorzędne — zapomocą reakcji z żelazocyjankiem albo w następujący sposób: mieszaninę amin poddać działaniu nadmiaru jodu w metylo magnetycznego. Odpędzić eter i ogrzewać pozostałość do $200 \div 280^\circ$, przyczem destyluje trzeciorzędna amina.

Z pozostałości można przez dodanie ługu wyrugować wolne pierwszo- i drugorzędne aminy.

Metyloamina CH_3NH_2 .

1) Z odczynnikiem Nesslera tworzy osad nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika (odróżnienie od dwu- i trójmetyloaminy).

2) Chlоровodorek nie rozpuszcza się w chloroformie (odróżnienie od dwu- i trójmetyloaminy).

3) Z aldehydem o-ftalowym i kwasem octowym powstaje w rozcieńczonym roztworze żółtawy osad i zielonkawobrunatne zabarwienie.

Wykrywanie w obecności amonjaku.

Suche chlоровodorki rozpuścić w 95%-ym spirytusie i ogrzać z czterochlorochinonem do $70 \div 75^\circ$. Chlorek amonowy nie daje żadnego zabarwienia; z chlоровodorkami metyloaminy oraz z dwu- i trójmetyloaminy powstaje zabarwienie fioletowe.

Dwumetyloamina $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

1) Z aldehydem o-ftalowym w rozcieńczonym roztworze zakwaszonym kwasem octowym powstaje czerwony osad, następnie ciemnoczerwone zabarwienie.

2) Od amonjaku i metyloaminy odróżnia ją rozpuszczalność chlоровodorku w chloroformie.

Trójmetyloamina $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.

1) Jod w jodku potasowym strąca z rozcieńczonych roztworów niebieskawoszare tabliczki, topniejące w temperaturze 65° . Osad rozpuszcza się na zimno w stężonym ługu potasowym, dwumetyloamina tworzy w tych warunkach żółty osad.

Piperazyna $C_4H_{10}N_2$.

Kryształy piperazyny rozpuszczają się w wodzie; otrzymany roztwór posiada odczyn alkaliczny. Po dodaniu do roztworu aldehydu octowego i nitroprussydki sodowego powstaje niebieskie zabarwienie (od kwasu octowego różowe), a następnie żółty osad.

Aminy aromatyczne.

Aminy aromatyczne, zawierające grupę aminową w pierścieniu, są to substancje o charakterze słabych zasad, trudno rozpuszczalne w wodzie, rozpuszczają się zwykle w kwasach. Sole niektórych amin, szczególnie dwuamin bywają trudno rozpuszczalne w wodzie. Inne zaś aminy, których charakter zasadowy uległ zmniejszeniu pod wpływem ujemnej grupy (jakimi są NO_2 , SO_2OH , lub chlorowce), tracą zdolność tworzenia z kwasami soli. Substancje, które dawały osady z alifatycznymi aminami jak kwas pikrynowy, chlorowodorek platynowy i i., a szczególnie jod w jodku potasowym, tworzą często osady z aminami aromatycznymi.

Różnice pomiędzy aminami pierwszo-, drugo- i trzeciorzędni.

1) Reakcja izonitrylowa i powstawanie olejków gorczycznych (por. wyżej) występują tylko z aminami pierwszorzędni. Pierwsza z tych reakcyj ma przebieg taki sam jak z aminami alifatycznymi. Podczas wykonywania drugiej powstają początkowo pochodne tiomocznika, które pod działaniem stężonego kwasu solnego przechodzą w olejki gorczyczne.

2) Rozróżnianie wspomnianych amin oparte jest również na stosunku ich do reakcji dwuazonowania. W tym celu rozpuścić $0,1 \div 0,2$ g aminy w $2,5$ do 3 cm^3 2n-kwasu solnego, gdyby strącił się osad trudno rozpuszczalnego chlorowodoru to wpraw rozpuścić go przez ogrzanie, a następnie szybko oziębć i wlać na kawałeczek lodu, aby otrzymać masę łatwiej reagującą z azotynem. Po dodaniu jeszcze kawałeczka lodu, dodawać powoli około 2 cm^3 1n-roztworu azotynu sodowego lub potasowego. Po skończonej reakcji roztwór powinien zawierać jeszcze nadmiar kwasu solnego oraz dostateczną ilość, lecz nieznaczny nadmiar, azotynu (próba papierkiem nasyconym jodkiem potasowym i skrobią).

Gdy badamy aminy pierwszorzędne, to roztwór po dodaniu azotynu pozostaje klarowny i nie mętnieje podczas ostrożnego dolewania rozcieńczonego ługu przy oziębaniu lodem. Roztwór alkaliczny należy zadać również alkalicznym roztworem β -naftolu lub R-soli (co można wykonać w postaci reakcji kroplowej na bibule), powstaje przytem intensywne zabarwienie.

W razie drugorzędnej aminy kwaśny roztwór jej mętnieje od azotynu, wydziela się przytem nitrozoamina w postaci ciała stałego lub ciekłego, rozpuszczalnego w eterze, o charakterze obojętnym. Ta ostatnia właściwość pozwala wyodrębnić drugorzędne aminy; po przeprowadzeniu dwuazonowania i wyklóceniu z eterem otrzymujemy nitrozoaminy w warstwie eterowej. Zapomocą gotowania ze stężonym kwasem solnym lub działając cyną i kwasem solnym można zregenerować drugorzędne aminy.

Trzeciorzędne aminy mogą też dać osad po dodaniu azotynu, jednak tak otrzymany związek nie rozpuszcza się w eterze. Poza tem te aminy reagują rozmaicie, i otrzymane produkty nie znajdują zastosowania do ich charakterystyki analitycznej.

3) Kwas metafosforowy i żelazocyjanowodór reagują w podobny sposób jak to przytoczono dla amin alifatycznych. Drugorzędne tłuszczowoaromatyczne zasady zostają również strącone z roztworów stężonych zapomocą żelazocyjanowodoru.

4) Niektóre pierwszorzędne aminy dają czerwone zabarwienie z furfuolem, aminy acetylowane — dopiero po zmydleniu. Fenole dają zabarwienie o odcieniu bardziej żółtym.

W celu wykonania reakcji należy zadać parę cg aminy kilkoma kroplami wodnego roztworu furfurolu zakwaszonego kwasem octowym oraz stężonym kwasem solnym.

Acetylowane aminy np. antyfebryna, fenacetyna i i. należy wpierw zmydlić, ogrzewając z kroplą 30%-go NaOH.

5) Do kropli badanego roztworu w mikrotygielku dodać kroplę 1%-go roztworu niżej opisanego odczynnika, zalkalizować 2 kroplami 2n-ługu i niezwłocznie zakwasić 3 kroplami 2n-kwasu solnego. W obecności pierwszorzędnej aminy aromatycznej występuje zabarwienie (lub osad) mocno czerwone lub fioletowe.

Reakcję tę można wykonać na bibule nasyczonej roztworem, przyrządzonym przez dodanie ługu do roztworu odczynnika (dwuchloru 4-pirydylopirydynowego $\text{HClNC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_5$) w rozcieńczonym spirytusie. Na wysuszoną bibulę, o zabarwieniu brunatnawem, dać kroplę ciepłego roztworu badanego, słabo zakwaszonego kwasem solnym. W obecności aminy powstaje plamka czerwona, fioletowa lub brunatna w nieobecności zaś — biała.

Odczynnik: Do 16 g pirydyny dodawać powoli 50 g chlorku tionylu i mieszaninę pozostawić na trzy dni. Nadmiar chlorku tionylu usunąć, ogrzewając w próżni do 100° (w ciągu godziny). Pozostałość zmieszać z 15 cm³ alkoholu i odsączyć, stosując rozrzedzenie, następnie rozpuścić w rozcieńczonym kwasie solnym, zagotować z węglem zwierzęcym, przesączyć i odparować ciecz aż zacząną wydzielać się kryształy. Pozostałość rozetrzeć ze spirytusem i po całkowitem wykryształizowaniu odsączyć i przemyć spirytusem. Temp. topnienia 173° .

(F. Feigl i V. Anger).

Reakcja powyższa pozwala na wykrycie np.: 0,1 γ aniliny, 0,1 γ p-fenylenodwuaminy, 0,1 γ benzydiny, 0,05 γ α-naftyloaminy, 2 γ kwasu H, 1 γ β-aminoantrachinonu.

Różnice zachodzące pomiędzy aminami alifatycznymi i aromatycznymi.

- 1) Różne zachowanie się w stosunku do kwasu azotawego.
- 2) Aromatyczne aminy ulegają łatwo utlenianiu i dają ze środkami utleniającymi jak np. PbO_2 w obecności kwasu octowego związki zabarwione.
- 3) Z aromatycznymi aldehydami tylko aminy aromatyczne tworzą w obecności mocnych kwasów związki zabarwione.
- 4) Pierwszorzędne czysto aromatyczne aminy nie dają reakcji barwnych z nitroprussydkiem sodowym i acetonem.
- 5) Por. p. 8) Aminy alifatyczne.

Anilina $C_6H_5NH_2$.

1) Z przytoczonych ogólnych reakcyj na aminy charakterystyczne dla aniliny są następujące: reakcja izonitrylowa oraz dwuazonowanie i sprężanie z α-naftolem, powstaje czerwone zabarwienie.

2) Roztwór wodny zadany kroplami podchlorynu sodowego lub wapniowego (unikać nadmiaru!) barwi się na fioletowo (Runge). G. s. 1:26000. Kolor zmienia się stopniowo na brudnoczerwony lub fioletowy. Jeżeli tak zmienioną ciecz wyklócić z eterem, to warstwa wodna zabarwi się na niebiesko, eterowa zaś na czerwono.

Gdy zaś taki brudnoczerwony roztwór wodny zadać fenolem i rozcieńczonym amonjakiem, to ciecz barwi się na niebiesko, a po dodaniu kwasu na czerwono (Jacquemin). G. s. 1:70000.

Jest to t. zw. reakcja indofenolowa. Należy zwrócić uwagę na rodzaj zabarwienia, powstającego podczas ślepej próby z fenolem w nieobecności aniliny.

3) Gdy do bardzo rozcieńczonego roztworu aniliny dodać trochę chlorku bielącego to zabarwienie (słabo fioletowe lub brunatnawe) może nawet nie wystąpić, lecz gdy doda się kilka kropel bardzo rozcieńczonego roztworu siarczku amonowego — wystąpi różowe zabarwienie. (Jacquemin).

4) Woda bromowa strąca prawie bezbarwny lub jasnoróżowy osad trójbromoaniliny w postaci igiełek. G. s. 1:69000.

5) Drzazga sosnowa barwi się na żółto od zakwaszonego kwasem siarkowym roztworu aniliny (jest to reakcja z siarczanem anilinowym stosowana do wykrywania masy drzewnej w papierze).

6) Wodny roztwór kwasu chromowego lub chromianu i kwasu siarkowego daje zabarwienie i osad o barwach zielonej, niebieskiej i niebieskoczarnej. (Fritzsche).

7) Roztwór azotynu sodowokobaltowego $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ strąca żółtawoczerwony osad.

Wykrywanie aniliny w obecności innych związków.

O ile nie chodzi o odróżnienie od homologów, to daje się łatwo uskuteczyć przez odpędzenie po dodaniu ługu. W destylacie można wykonać reakcję izonitrylową, której ujemny wynik świadczy o nieobecności aniliny. W przeciwnym razie należy wykonać jeszcze przytoczone reakcje. W obecności metylo- i dwumetyloaniliny możemy wykryć anilinę zapomocą reakcji z wapnem bielącym. Oddzielenie od wyższych homologów wymaga starannej destylacji frakcjonowanej (por. niżej).

Wolna anilina wyklócona z roztworem siarczanu miedziowego barwi się na zielonobrunatno, sole jej tej reakcji nie dają.

Metyloanilina $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$.

1) Ogrzewana z kwasem solnym i chloranem potasowym daje niebieskie zabarwienie.

2) Z kwasem siarkowym i dwuchromianem — ciecz niebieskozielona.

3) Z roztworu w nadmiarze rozcieńczonego kwasu solnego po dodaniu azotynu sodowego wydziela się zielonożółty, nierozpuszczalny w kwasach olej metylofenylnitrozoaminy. Olej po wyklóceniu z eterem rozpuszcza się w nim. Po zredukowaniu otrzymuje się zpowrotem metyloanilinę.

Powyższa reakcja pozwala oddzielić metyloanilinę od aniliny i dwumetyloaniliny.

4) Z bezwodnikiem kwasu octowego ogrzewa się silnie i tworzy pochodną o temp. topnienia 100° .

Dwumetyloanilina $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

1) Z wapnem bielącym nie daje reakcji. Gdy jednak dodamy amonjaku i fenolu występuje stopniowo coraz mocniejsze, niebieskie zabarwienie.

2) Z dwuchromianem i kwasem siarkowym — brunatne zabarwienie.

3) Z wodą bromową brunatny osad, który podczas skłócania na powietrzu zielenieje. Z nadmiarem bromu i amonjaku powstaje ciemno niebieskozielone zabarwienie.

4) Ogrzewając dwumetyloanilinę z kwasem solnym i chlorkiem żelazowym występuje jasnozielone zabarwienie.

5) Spirytusowy roztwór dwumetyloaniliny daje z wodnym roztworem sublimatu krystaliczny osad.

6) Roztwór w rozcieńczonym kwasie solnym barwi się po dodaniu azotynu sodowego na żółto; w razie dostatecznego stężenia wytrącają się żółtozielone kryształy chlorowodoru nitrozodwumetyloani-

liny. Po zredukowaniu osadu na gorąco siarkowodorem i po dodaniu w obecności jego chlorku żelazowego powstaje niebieskie zabarwienie błękitu metylenowego.

Oddzielanie metylo- od dwumetyloaniliny.

Obecność metyloaniliny można zauważyć po dodaniu do cieczy bezwodnika octowego, wskutek reakcji wzrasta temperatura. Następnie próbkę acetyluje się zapomocą ogrzewania z bezwodnikiem kwasu octowego i destyluje ciecz. Dwumetyloanilina nie reaguje i można ją odpuścić. W kolbie po ostygnięciu pozostają kryształy acetylometyloaniliny, które można przekrystalizować z gorącej wody i utożsamić. Można też je zmydląć i wydestylować metyloanilinę.

Oddzielanie aniliny od metylo- i dwumetyloaniliny.

Dodać kwasu solnego lub rozcieńczonego siarkowego wytrąca się sól anilinowa, obydwie pochodne zostają w roztworze.

Dwufenyloamina $C_6H_5NHC_6H_5$.

1) Większość środków utleniających (np. ślady kwasu azotowego), dodanych do roztworu dwufenyloaminy w kwasie solnym lub stężonym siarkowym daje zabarwienie ciemnoniebieskie.

2) Roztwór w kwasie solnym zabarwia się od chlorku żelazowego na zielono.

3) Do roztworu dwufenyloaminy w stężonym kwasie siarkowym dodać formaliny, po rozcieńczeniu wodą występuje zielone zabarwienie.

4) Spirytusowy roztwór barwi się od chloru na fioletowo.

Toluidyny $CH_3C_6H_4NH_2$.

o-Toluidyna.

Nieznaczna ilość soli o-toluidyny daje z roztworem soli p-toluyleno-dwuaminy i niewielką ilością chlorku żelazowego (lub dwuchromianu) zabarwienie zielone, czem różni się od m- i p-toluidyn. G. s. 1:100000.

Reakcje o-toluidyny w/g Rosenstiehla i Lorenza:

1) Rozpuścić zasadę w kwasie siarkowym o c. wł. 1,78 i dodać nieco kwasu chromowego, rozpuszczonego w kwasie siarkowym o tem samym stężeniu. Powstaje niebieskie zabarwienie (prędzej po dodaniu 1÷2 kropel wody), które po rozcieńczeniu wodą przechodzi w trwałe czerwono-fioletowe.

2) Do roztworu zasady w kwasie siarkowym o c. wł. 1,78 dodać nieco kwasu azotowego — powstaje zabarwienie pomarańczowe, w razie bardzo stężonych roztworów brunatne, a po rozcieńczeniu wodą żółte.

3) Do roztworu zasady w równych objętościach wody i eteru dodać kilka kropel klarownego roztworu wapna bielącego. Warstwa

wodna barwi się wpraw na żółto, następnie na brunatno. Eter zlać i skłócić z odrobiną rozcieńczonego kwasu siarkowego — otrzymuje się trwałe czerwono-fioletowe zabarwienie.

Zapomocą tej reakcji można wykryć o-toluidynę w obecności aniliny. Wodna warstwa barwi się od podchlorynu na fioletowo (anilina), oddzielona zaś warstwa eterowa, po wyklóceniu z niewielką ilością rozcieńczonego kwasu siarkowego barwi się na czerwono-fioletowo (o-toluidyna).

m-Toluidyna.

Przytoczone trzy reakcje Rosenstiehla i Lorenza dają następujące wyniki:

1) Żółtobrunatne zabarwienie, po ogrzaniu brunatnawe. Po dodaniu kilku kropel wody przechodzi ono w zielonkawo-żółte, a od większej ilości wody następuje odbarwienie.

2) Natychmiast występuje czerwone zabarwienie, które prędko przechodzi w krwawoczerwone, a następnie w brudno ciemnoczerwone. Dodanie wody powoduje powstanie barwy pomarańczowej.

3) Warstwa wodna — mętna brunatno-żółta, eterowa — czerwona. Po zlanu warstwy eterowej i wyklóceniu jej z równą objętością wody i jedną kroplą rozcieńczonego kwasu siarkowego powstaje słabo fioletowe zabarwienie warstwy dolnej.

p-Toluidyna.

Powyższe reakcje dają następujące wyniki:

1) Zabarwienie żółtawe.

2) Niebieskie smugi, zabarwiające wkrótce całą ciecz na ciemno-błękitny kolor (ew. po dodaniu 1 ÷ 2 kropel wody), po upływie minuty ciecz staje się fioletowa, następnie czerwona, a po kilku godzinach brunatna.

3) Reakcja nie zachodzi.

Odróżnianie aniliny i o-toluidyny od p-toluidyny.

Dodać kwasu solnego do słabo kwaśnego odczynu i gotować roztwór z kilkoma kroplami chlorku żelazowego. Anilina i o-toluidyna tworzą niebieski lub niebieskozielony kłaczkowaty osad, p-toluidyna daje natychmiast intensywne czerwone zabarwienie. (Biehringer i Busch).

Oddzielanie o- od p-toluidyny (Rosenstiehl).

Roztwór eterowy zadać eterowym roztworem kwasu szczawowego, p-toluidyna strąci się jako kwaśny szczawian, o-toluidyna pozostanie w roztworze.

α -Naftyloamina $C_{10}H_7NH_2$.

Igły płaskie o nieprzyjemnym zapachu, odczynu alkalicznego nie posiada.

1) Roztwór spirytusowy lub w lodowatym kwasie octowym zadany

spiryтусem, zawierającym niedużo kwasu azotawego, staje się żółty, po dodaniu kwasu solnego i większej ilości badanej zasady barwi się na fioletowo lub czerwono, z małą zaś ilością — barwa czerwona (odróżnienie od β -naftyloaminy).

2) Środki utleniające jak chlorek żelazowy lub rtęciowy, nadtlenek wodoru z NaCl, dwuchromian i i. barwią α -naftyloaminę na niebiesko, następnie powstaje czerwony osad rozpuszczalny w chloroformie, octanie etylu i i.; β -naftyloamina nie daje tej reakcji. (Liebermann, Scheiding).

3) Roztwór α -naftyloaminy w kwasie solnym po dodaniu chlorku talowego daje przemijające zabarwienie zielone. Po dłuższym staniu strąca się osad tlenku talowego.

Gdy zmieszamy spirytusowe roztwory chlorku talowego i aminy to po krótkim czasie powstaje zabarwienie ciemnofioletowe, a po upływie kilku dni strąca się fioletowy osad. (Renz).

β -Naftyloamina.

Nie posiada zapachu. Ze środkami utleniającymi nie daje wspomnianych wyżej reakcyj. Z chlorkiem talowym w obecności kwasu solnego tworzy srebrzyste, błyszczące płatki podwójnego związku.

1) Roztwór w nadmiarze kwasu solnego zadać równymi ilościami 10%-go jodku potasowego i 3%-go jodanu potasowego, zagotować na chwilę i usunąć nadmiar jodu tiosiarczanem. Z β -naftyloaminą powstaje biała zawiesina, po zagotowaniu — brunatna; α -naftyloamina daje kłaczki zielononiebieskie, po zagotowaniu — czarne, roztwór zaś staje się ciemnozielony.

Dwuaminy.

Do reakcyj charakterystycznych dla dwuamin należy zdolność redukowania amonjakalnego roztworu azotanu srebrowego — powstaje srebrne zwierciadło.

o-Dwuaminy.

1) Do stężonego spirytusowego roztworu dwuaminy dodać kroplę gorącego, stężonego roztworu fenantrenochinonu w kwasie octowym i krótko gotować. Powstaje obfity osad żółtych igieł. (Hinsberg).

2) Ogrzewać w ciągu kilku minut do $110 \div 120^\circ$ chlorowodorek dwuaminy z kilkoma kroplami aldehydu benzoowego. Tylko z o-dwuamin (i to z pewnymi wyjątkami) wydziela się chlorowodór. (Ladenburg).

m-Dwuaminy.

1) Z solami związków dwuazonowych tworzą chryzoidyny — żółte lub czerwonożółte barwniki. 1%-wy roztwór chlorku benzenodwuzonowego daje z 10%-ym roztworem m-dwuaminy czerwony osad.

2) Do wodnego roztworu soli m-dwuaminy dodać roduanku amonowego i odparować do suchości, poczem ogrzewać godzinę do 120°. Pozostały osad przemyć dobrze wodą i ogrzewać z alkalicznym roztworem soli ołowiawej — występuje czarne zabarwienie siarczku ołowiaowego (p-dwuaminy dają podobną reakcję, o-dwuaminy — nie reagują w tych warunkach).

p-Dwuaminy.

1) Reakcja indofenolowa: mieszanina p-dwuaminy z fenolem (α -naftolem) utleniona podchlorynem daje ciemnoniebieskie zabarwienie. (Witt).

2) Reakcja indaminowa: z aniliną i chlorkiem żelazowym powstaje zielone lub niebieskie zabarwienie, które po zagotowaniu z wodą przechodzi w czerwone. (Nietzki i Witt).

3) Gdy podda się p-dwuaminę w rozcieńczonym kwaśnym roztworze działaniu chlorku żelazowego i siarkowodoru, powstają niebieskie, fioletowe lub czerwone siarkowe barwniki. (Caro i i.).

4) Reakcja safraninowa: gotować p-dwuaminę z dwiema częściami aniliny, kwasem solnym i dwuchromianem potasowym — powstają intensywnie zabarwione barwniki. Sole ich z jedną cząsteczką kwasu posiadają kolor czerwony; dodając stopniowo stężonego kwasu siarkowego lub solnego otrzymuje się zabarwienie początkowo niebieskie, potem zielone. Rozcieńczając wodą zmiana zachodzi w kierunku odwrotnym, wpierw występuje niebieski kolor, a następnie czerwony.

Fenylenodwuaminy $C_6H_4(NH_2)_2$.

o-Fenylenodwuamina.

1) Oprócz przytoczonych reakcyj tworzy ona w dostatecznie stężonym roztworze, zakwaszonym kwasem solnym ze stężonym chlorkiem żelazowym czerwone igły.

2) Drzazgę sosnową zabarwia na pomarańczowo.

m-Fenylenodwuamina.

1) Roztwór w rozcieńczonym kwasie siarkowym po dodaniu azotynu przybiera barwę żółtą, po wysoleniu powstaje osad brunatu Bismarka.

2) Do wodnego roztworu chlorowodoru dodać kroplę zakwaszonego kwasem octowym 1%-go aldehydu octowego w 50%-ym spirytusie. Po ogrzaniu i następem oziębieniu cieczy występuje żółte zabarwienie i zielona fluorescencja.

p-Fenylenodwuamina da zabarwienie żółtoczerwone bez fluorescencji.

3) Z wodą bromową nawet w dużym rozcieńczeniu powstaje osad fioletowy po pewnym czasie krystaliczny.

4) Drzazga drzewna barwi się na żółtobrunatno.

p-Fenilenodwuamina.

1) Ogrzewana ostrożnie w kwaśnym roztworze z siarkowodorem i chlorkiem żelazowym daje fioletowe zabarwienie.

2) Z nadmiarem podchlorynu sodowego tworzy się biały kłaczkowaty osad dwuiminy dwuchlorochinonu (przekrystalizowany z rozcieńczonego spirytusu ma wygląd długich igieł, o temperaturze topnienia 124°). Z wapnem bielącym również powstaje biały osad.

3) Azotyn potasowy w kwaśnym roztworze daje zabarwienie żółte (następnie zmętnienie), które po dodaniu ługu ciemnieje i staje się brunatnoczerwone.

4) Drzazga drzewna barwi się na ceglastoczerwono, bardziej jaszkrawo po dodaniu kwasu octowego. G. s. 1:500000. (Blau).

5) Bardzo rozcieńczony roztwór p-fenilenodwuaminy i aniliny słabo zakwasić kwasem solnym i dodać chlorku żelazowego powstaje, prędzej po ogrzaniu, niebieskie zabarwienie.

6) Kilka cm^3 badanego roztworu zadać 1%-ym roztworem aldehydu octowego w 50%-ym spirytusie, zakwasić nieco kwasem octowym i ogrzać. Po ostygnięciu występuje żółtoczerwone zabarwienie bez fluorescencji.

7) Roztwór wodny zalkalizować, wyklócić z eterem, eter odpędzić. słabo ogrzewając, oznaczyć temperaturę topnienia pozostałości: o-fenilenodwuamina topnieje w temperaturze około 102° , m- 63° , p- 140° .

Wykrywanie p-fenilenodwuaminy w farbach do włosów.

1) Ciecz zadać siarczkiem amonowym i wyklócić z eterem. Po odparowaniu eteru otrzymuje się pozostałość, z którą (lub po uprzednim wysublimowaniu jej) przerobić przytoczone reakcje.

2) Ciecz zakwasić kwasem solnym, odparować prawie do suchości, zmieszać dokładnie z bezwodną sodą i ekstrahować benzenem. Otrzymany wyciąg badać jak wyżej. (Kreis).

Dwumetylo-p-fenilenodwuamina $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

Ogrzewana z MnO_2 i kwasem siarkowym tworzy chinon.

1) Z wodą utlenioną daje zabarwienie fioletowe.

2) Z siarkowodorem i chlorkiem żelazowym w kwaśnym roztworze tworzy błękit metylenowy. (Caro).

3) Gotować wodny roztwór w probówce, którą przykryć bibułą zwilżoną azotanem rtęciowym — występuje na bibule, po ostygnięciu, plamka o zielonym zabarwieniu. (Möhlau).

4) Ogrzać próbkę z nadtlenkiem wodoru, fenolem i ługiem, po zakwaszeniu występuje ciemnoniebieskie zabarwienie.

5) Drewno barwi się na czerwono.

Benzydyna $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

1) Tworzy trudno rozpuszczalne sole z kwasem siarkowym oraz z kwasem szczawowym.

2) Z kwasem chromowym tworzy ciemnobłękitny osad. G.s. przy użyciu dwuchromianu 1:50000.

3) Środki utleniające dają związki o zabarwieniu błękitnem lub zielonem. Roztwór benzydyny w kwasie octowym rozcieńczony wodą niebieszczeje, np. po dodaniu PbO_2 ; z rozcieńczoną wodą bromową powstaje zabarwienie niebieskie lub zielone, a po dodaniu większej ilości odczynnika brunatny osad.

AMINOFENOLE.

Tworzą sole z kwasami, ulegają łatwo utlenianiu i rozkładowi.

p-Aminofenol (Rodinal) $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

Częściowo sublimuje bez rozkładu. W wodnym roztworze utlenia się łatwo na powietrzu.

1) Nalać wodny roztwór na stężony kwas siarkowy, zawierający ślady kwasu azotowego, powstaje pierścień niebieski, a po skłóceniu niebieskie zabarwienie całej cieczy.

2) Środki utleniające, jak PbO_2 lub kwas chromowy w kwaśnym roztworze utleniają p-aminofenol na chinon, który można rozpoznać po zapachu.

3) Roztwór chlorowodoru wlane do rozcieńczonego roztworu wapna bielącego daje fioletowe zabarwienie, które po skłócaniu przechodzi w zielone.

AMINOKWASY.

Aminokwasy są to związki, zawierające reszty amoniaku i grupy karboksylowe, o wzorze ogólnym $\text{X} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. W wodzie rozpuszczają się łatwiej niż w spirytusie, w eterze prawie nie rozpuszczają się. Łączą się z kwasami i zasadami. Podczas ogrzewania ulegają rozkładowi.

1) Aminokwasy, które posiadają po jednej wolnej grupie aminowej i karboksylowej, dają z ninhydryną niebieskie zabarwienie. 1 cm^3 zubożonego roztworu zadać $1 \div 2$ kroplami 0,3%-go roztworu odczynnika, ogrzać przez chwilę do wrzenia i pozostawić do ostygnięcia.

Ciała białkowe, peptony i szereg innych związków daje tę samą reakcję.

2) Octan rtęciowy dodawany kroplami do zalkalizowanego sodą roztworu aminokwasów strąca białe osady.

3) Kilka mg badanej substancji ogrzewać w ciągu pół godziny do wrzenia z odrobiną mocznika i $1 \div 2 \text{ cm}^3$ wody barytowej. Po ostygnięciu strącić wodorotlenek barowy, przepuszczając dwutlenek węgla i odsączyć ciecz. Przesącz odparować, pozostałość rozpuścić w niewielkiej ilości wody i wlać kroplami do $50 \div 80 \text{ cm}^3$ mieszaniny spiry-

tusu i eteru. Po upływie kilku godzin osad odsączyć, przemyć mieszaniną spirytusu i eteru i rozpuścić w wodzie. Po odsączeniu od nierozpuszczonej pozostałości dodać kroplami rozcieńczonego roztworu azotanu rtęciowego i 1 lub 2 krople bardzo rozcieńczonego ługu. O ile były obecne aminokwasy powstaje kłaczkowaty osad rozpuszczalny w nadmiarze ługu.

Odróżnianie aminokwasów od peptonów i wielopeptidów.

Zobojętnioną lub słabo alkaliczną mieszaninę gotować w ciągu 15 minut z nadmiarem węglanu lub świeżo strąconego wodorotlenku miedziowego. Osad odsączyć, a przesącz ogrzać do wrzenia i zadać 5÷10 cm³ 0,1 n-ługu. W razie obecności aminokwasów wytrąca się osad wodorotlenku miedziowego.

Alifatyczne aminokwasy.

1) Z małą ilością chlorku żelazowego powstaje krwawoczerwone zabarwienie.

2) Z rozcieńczonym siarczanem miedziowym — zabarwienie niebieskie.

3) Azotan rtęciowy pod działaniem aminokwasów ulega redukcji, która na zimno następuje powoli, na gorąco zaś dość szybko.

4) Aminokwasy alifatyczne rozpuszczają w obecności ługu wodorotlenek miedziowy.

5) Z azotanem lub siarczanem rtęciowym powstają osady tylko w obecności sody.

6) Wiele z aminokwasów z niewielką ilością chinonu i z sodą daje zabarwienie czerwone, niebieskie i fioletowe.

Glikokol (kwas aminooctowy) $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

1) Zwilżyć kilka mg glikokolu na drzewnym (np. gazetowym) papierze kroplą formaliny, po upływie minuty daje się już zauważyć, a po 3÷4 minutach występuje bardzo wyraźne zielonożółte zabarwienie papieru; barwa staje się intensywniejsza po dodaniu kropli 5%-go kwasu solnego.

Reakcja ta jest charakterystyczna dla glikokolu tylko wtedy, gdy zabarwienie występuje w ciągu kilku minut, po wyschnięciu inne aminokwasy zachowują się analogicznie. (H. Krause).

2) Aldehyd o-ftalowy i stężony kwas solny dają ciemnofioletowe zabarwienia.

Kwas hipurowy (benzoyloglikokol) $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{CO}_2\text{H}$.

1) Podczas gotowania z podbrominem sodowym powstaje czerwono-brunatne zabarwienie i następnie czerwony osad. (Dehn, Denigès).

2) Odparować kwas hipurowy do suchości ze stężonym kwasem azotowym. Powstały kwas nitrobenzoesowy zmieszać z piaskiem i ogrzewać w probówce. Występuje zapach nitrobenzenu. Kwas benzoesowy daje tę samą reakcję, usunąć go można z próbki przez wyługowanie eterem naftowym.

Aromatyczne aminokwasy.

Ciała stałe, które łączą się z zasadami i kwasami, lecz nie z kwasem octowym. Charakter chemiczny ich zależy od zasad, z których pochodzą. Po dwuazonowaniu łączą się z fenolami, tworząc barwniki.

Kwasy aminobenzoesowe $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$.

Kwas o-aminobenzoesowy (antranilowy).

Wodne roztwory kwasu posiadają niebieską fluorescencję.

1) Sole miedziowe i azotan srebrowy tworzą nierozpuszczalne w wodzie osady. Sól srebrowa strąca się łatwiej po dodaniu śladów amonjaku.

2) Podczas gotowania próbki badanej z aldehydem p-d w m e t y l o a m i n o b e n z o e s o w y m w roztworze wodnym, spirytusowym lub benzenowym, powstaje czerwony związek addytywny, topniejący w $180 \div 182^\circ$.

Reakcje O. de Conincka:

1) Stężony kwas siarkowy daje natychmiast czarne zabarwienie.

2) Słabe ogrzewanie z nadtlenkiem barowym w ciągu krótkiego czasu nie daje zmiany barwy.

3) Ogrzewanie z równą ilością chlorku cynkowego do stopienia daje stop bursztynowożółty, który rozpuszcza się w gorącym spirytusie, zabarwiając go na kolor intensywnie żółty.

4) Próbkę ostrożnie ogrzewać z małym nadmiarem chlorku cynawego i rozpuścić po ostygnięciu w wodzie ze spirytusem — powstaje zabarwienie fuksynowoczerwone.

Kwas m-aminobenzoesowy.

Daje również nierozpuszczalną w wodzie sól miedziową i srebrową.

Reakcje O. de Conincka:

1) Kwas siarkowy nie daje zabarwienia.

2) Po rozpuszczeniu produktu reakcji w wodzie, zawierającej spirytus, występuje zabarwienie fioletowoczerwone.

3) Roztwór spirytusowy stopu jest ciemnofioletowy.

4) Wynik ujemny.

Kwas p-aminobenzoesowy.

Daje sole miedziowe i srebrowe nieco łatwiej rozpuszczalne niż

o- i m- związków. Octan ołowiawy strąca krystaliczny osad z wodnych roztworów.

Reakcje O. de Conincka:

- 1) Zachowuje się odpornie na działanie kwasu siarkowego.
- 2) Nie daje żadnego zabarwienia.
- 3) Zachowuje się jak m- kwas.
- 4) Nie daje żadnego zabarwienia.

Kwas fenyloglicyno-o-karboksylowy $\text{CO}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

- 1) Stopiony z ługiem daje indygo.
- 2) Ogrzewać próbkę ze stężonym kwasem siarkowym, rozcieńczyć wodą, mocno oziębic, dwuazonować, dodając azotynu sodowego i po zalkalizowaniu ługiem sprzęgać z α -naftolem — powstaje różowe zabarwienie.

WIELOPEPTIDY (POLIPEPTIDY).

Większość wielopeptydów są to związki łatwo rozpuszczalne w wodzie, w kwasach mineralnych i alkaliach, a także w spirytusie, zawierającym trochę rozcieńczonego amonjaku; trudno rozpuszczają się w bezwodnym alkoholu i dość trudno w kwasie octowym. Topią się w temperaturach dość wysokich z jednoczesnym rozkładem.

Kwas fosforowolframowy strąca prostsze wielopeptidy tylko ze stężonych roztworów; w miarę wzrostu łańcucha strącanie zachodzi z bardziej rozcieńczonych roztworów.

Podczas gotowania wodnych roztworów ze strąconym wodorotlenkiem miedziowym występuje niebieskie lub niebieskofioletowe zabarwienie.

Wielopeptidy dają reakcję biuretową: do mocno zalkalizowanego roztworu dodaje się bardzo mało rozcieńczonego roztworu siarczanu miedziowego — powstaje charakterystyczne fioletowe zabarwienie.

Betaina (trójmetyloglikokol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Stężony ług potasowy strąca betainę z wodnych roztworów. Jod w jodku potasowym, kwasy fosforomolibdenowy i fosforowolframowy strącają osady. Chlorek złotowy strąca kryształy trudno rozpuszczalne w wodzie.

Jako reakcję mikroskopową można stosować strącanie stężonym roztworem chlorku platynowego i jodkiem sodowym. Po podgrzaniu powstają kryształy jodoplatynianu w postaci czarnych prostokątów i prostokątnych krzyży. (Behrens).

Chlorowodorek betainy (acidol). Tworzy blaszki, ulegające rozkładowi w temperaturze około 227° . Łatwo rozpuszcza się w wodzie i nie rozpuszcza na zimno w odwodnionym alkoholu.

CIAŁA BIAŁKOWE.

Są to przeważnie bezkształtne produkty, nierozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach. Niektóre rozpuszczają się w wodzie, tworząc koloidalne roztwory. Roztwory takie zwykle pod wpływem ogrzania, dodania spirytusu lub kwasu koagulują, tracąc zdolność ponownego rozpuszczania się. Posiadają charakter dwoisty, kwasowy i zasadowy, z którego wypływa szereg właściwości chemicznych. Podzielić je można na proteiny — białka właściwe, składające się z reszt aminokwasów, oraz na proteidy, zawierające grupy prostetyczne o charakterze niebiałkowym.

Reakcje ciał białkowych:

1) Wysalanie zapomocą roztworów soli; najczęściej stosuje się w tym celu siarczan amonowy lub cynkowy.

2) Strącanie zapomocą spirytusu lub acetonu, albo zapomocą ogrzania.

3) Kwasy: azotowy, solny, siarkowy i metafosforowy strącają osady rozpuszczalne w nadmiarze kwasu.

4) Sole metali ciężkich, jak ołowiu, miedzi i rtęci, strącają osady częściowo rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika.

5) Kwasy pikrynowy lub trójchlorooctowy, żelazocyjanek i kwas octowy, kwas sulfosalicylowy, zakwaszony $4 \div 5\%$ -wy roztwór nitroprussydki sodowego i inne odczynniki, stosowane do strącania alkaloidów, również strącają osady.

6) Reakcja biureto wa: do mocno zalkalizowanego roztworu ciał białkowych dodać kroplę rozcieńczonego siarczanu miedziowego — powstaje zabarwienie niebiesko- lub czerwono-fioletowe. Reakcja ta jest właściwa również związkom, zawierającym dwie grupy CO.NH_2 , lub zamiast jednej z nich grupę CH_2NH_2 lub CSNH_2 , połączonych z sobą lub z jednym C albo N.

7) Reakcja ksantoproteinowa — białko, zadane stężonym kwasem azotowym, zabarwia się na żółto, szczególnie łatwo podczas ogrzewania. Po dodaniu ługu występuje mocniejsze czerwono-żółte zabarwienie. Reakcja ta jest również właściwa niektórym związkom o budowie pierścieniowej.

8) Po dodaniu odczynnika Millona (roztwór rtęci w takiej samej ilości zimnego dymiącego kwasu azotowego, rozcieńczony taką objętością wody) i ogrzaniu — występuje czerwone zabarwienie cieczy i osadu. Nadmiar NaCl przeszkadza reakcji.

9) Alkaliczny roztwór octanu ołowianego, ogrzany z roztworem białka, ciemnieje wskutek tworzenia się siarczku.

10) Reakcja Adamiwicza: roztwór białka w kwasie octowym lodowatym, zawierającym kwas glioksalowy, daje po ostrożnym wlewaniu kwasu siarkowego warstewkę czerwono-fioletową. Po skłóceniu cała ciecz przyjmuje to zabarwienie. Zwykle kwas octowy zawiera tę domieszkę, sprawdzić czy reakcja ta wychodzi z kazeiną i w razie wyniku ujemnego należy dodać parę kropel roztworu kwasu glioksalowego, który można otrzymać z kwasu szczawowego i ortęci sodowej.

11) Kwas solny z waniliną daje zabarwienie fioletowe. (Rosenenthaler).

W obecności innych substancji można wykryć białko, gdy uda się rozpuścić badane ciało w wodzie lub rozcieńczonym ługu, strącić następnie ciała białkowe przez zakwaszenie lub ogrzanie, a następnie wykonać przytoczone barwne reakcje.

Ciała białkowe można oddzielić od krystaloidów, usuwając te ostatnie zapomocą dializy, albo strącając białka odpowiednimi odczynnikami, np. siarczanem cynkowym lub amonowym, które strącają wszystkie białka za wyjątkiem peptonów. Wspomniane wyżej sole metali ciężkich strącają białka i produkty częściowej ich hydrolizy, z osadów tych można otrzymać zpowrotem białka.

Albuminy.

Rozpuszczają się w zimnej wodzie z odczynem obojętnym. Ogrzanie powoduje koagulację. Rozpuszczają się w kwasach, alkaliach i rozcieńczonych roztworach soli. Z obojętnego roztworu nasyczonego chlorkiem sodowym lub siarczanem magnezowym albuminy nie strącają się, jak również i w półnasyconym roztworze siarczanu amonowego.

Albumina z surowicy krwi.

1%-wy roztwór jej, nie zawierający dużo soli, ścina się w temperaturze około 50°, zwykle jednak nieco wyższej. Alkohol strąca albuminę, gdy stężenie jego w cieczy wynosi 50%. Mocny kwas solny strąca osad rozpuszczalny w nadmiarze kwasu.

Albumina z jaj ptasich.

Alkohol strąca albuminę z jaj ptasich, gdy zawartość jego wynosi 40%. Nasylenie kwaśnego roztworu chlorkiem sodowym powoduje strącenie albuminy. Wyklócić wodny roztwór z eterem: albumina z jaj zostaje strącona, zaś z krwi pozostaje w roztworze. Ścina się w 56°.

Globuliny.

Globuliny pochodzenia zwierzęcego posiadają charakter kwasów i rugują CO_2 z węglanów. W wodzie i rozcieńczonych kwasach nie rozpuszczają się. Rozpuszczają się w rozcieńczonych roztworach obojętnych soli, w alkaljach i mocnych kwasach; roztwory ścinają się podczas ogrzania. W roztworze nasyconym siarczanem magnezowym lub w półnasyconym siarczanem amonowym wysalają się globuliny.

Roślinne globuliny.

Występujące np. w pszenicy i innych nasionach różnią się od zwierzęcych tem, że trudno i niecałkowicie ścinają się wskutek ogrzania, łatwiej krystalizują, a niektóre z nich w odróżnieniu od globulin zwierzęcych nie rozpuszczają się w rozcieńczonych (np. 2÷3%-ych) roztworach soli.

Fibrynogen.

Znajduje się we krwi zwierząt. Nieduża ilość chlorku sodowego strąca z roztworu w rozcieńczonym ługu osad, który rozpuszcza się po dalszym dodaniu soli. W półnasyconym roztworze NaCl strąca się częściowo. Raz wytrącona lepka masa tego białka prędko staje się nierozpuszczalną.

Skleroproteiny.

Żelatyna.

Żelatyna w zimnej wodzie pęcznieje, w gorącej rozpuszcza się, a po ostygnięciu żelatynuje się, galareta powstaje nawet w rozcieńczeniu 1:100. Tę ostatnią właściwość traci roztwór żelatyny albo wskutek długotrwałego ogrzewania, albo dodania soli lub rozcieńczonych kwasów.

Żelatyna posiada w roztworach dużą zdolność gęstnienia, a małą klejenia.

Z barwnych reakcyj z roztworami żelatyny występuje bardzo wyraźnie reakcja biuretowa, inne zaś przytoczone reakcje dość słabo.

Kwasy mineralne oraz octowy, octan ołowiawy i siarczan miedziowy nie strącają żelatyny. Natomiast strącają ją: zasadowy octan ołowiawy, azotan rtęciowy, kwasy pikrynowy i fosforowolframowy, oraz jod w jodku potasowym. Tanina w obecności soli (wystarcza nawet obecność składników występujących w popiele żelatyny) strąca również biały kłaczkowaty osad.

Po odparowaniu do suchości roztworu żelatyny zadanego formaliną (na 0,1 g żelatyny 2÷3 krople formaliny) pozostaje osad nierozpuszczalny w gorącej wodzie i łatwo rozpuszczalny w 5n-HCl. Inne

białka tworzą osady nierozpuszczalne i w wodzie i w rozcieńczonym kwasie solnym.

Klej zwierzęcy.

Klej zwierzęcy posiada mniejszą zdolność gęstnienia w rozcieńczonych roztworach niż żelatyna. Roztwory kleju zwierzęcego są lepkie i kleiste, dają obfite osady z roztworem: 1 g molibdenianu amonowego w 80 cm³ wody i 8 cm³ kwasu azotowego o c. wł. 1,2. Reakcja ta zachodzi również z innymi substancjami.

Wykrywanie kleju lub kazeiny w papierze, tekturach i i.

1) Kilkanaście gramów próbki zadać 1%-ym roztworem chlorku amonowego i ogrzewać pewien czas na łaźni. Stężony mniej więcej do 20 cm³ wyciąg przesączyć i po ostygnięciu dodać kilka cm³ przytoczono-ego wyżej odczynnika molibdenianowego. Otrzymany osad odsączyć przez mały sączek, przemyć niewielką ilością wody i spirytusem. Celem utożsamienia zadać 2%-ym siarczanem miedziowym i przemyć ponownie wodą. Następnie położyć sączek w parownicze i zwilżyć kilkunastoma kroplami 5%-go ługu. Gdy klej (lub kazeina) był obecny, to ciecz barwi się na fioletowo.

2) Wilgotny papier potraktować chlorem, z białkowej substancji kleju powstaje wówczas chloroamina, która barwi roztwór jodku potasowego i skrobi. Nadmiar chloru usunąć z papieru zapomocą przewietrzenia w ciągu godziny, następnie pogrążyć próbkę do 2%-go roztworu fosforanu sodowego i do roztworu jodku potasowego i skrobi, niebieskie zabarwienie świadczy o obecności kleju zwierzęcego.

3) Kazeinę można wyługować rozcieńczonym roztworem boraksu, wyciąg stężyć i kazeinę strącić rozcieńczonym kwasem octowym na gorąco. Osad, a w razie bardzo małych ilości jego — pozostałość po odparowaniu badać na białko zapomocą reakcji *Adamkiewicza*. Klej tej reakcji nie daje.

Wykrywanie żelatyny w obecności innych substancyj.

Białka strącić, ogrzewając roztwór do wrzenia i dodając następnie nieco kwasu octowego. Żelatynę zaś strącić spirytusem po odsączeniu osadu białka. Osad żelatyny rozpuszczony w gorącej wodzie po ostygnięciu żelatynuje się (o ile żelatyna lub klej nie były uprzednio długo ogrzewane i t. p.). Następnie do roztworu dodać formaliny, odparować do suchości, ługować pozostałość gorącą wodą i to, co nie rozpuści się w niej, rozpuścić w rozcieńczonym kwasie solnym. Roztwór zadać taniną i strącony osad badać na obecność azotu.

W obecności ciał białkowych, peptonów i innych strącić je mieszaniną jednej części nasyconego wodnego roztworu kwasu pikrynowego i 4 cz. spirytusu, poczem odsączyć. W przesączu żelatyna daje zmętnienie w zetknięciu z nasyconym wodnym roztworem ~~kw~~

Keratyna.

Część składowa rogu, piór i włosów. Nie rozpuszcza się w wodzie, rozcieńczonych kwasach i alkaliach. W stężonym ługu potasowym i w stężonym kwasie octowym pęcznieje, następnie stopniowo rozpuszcza się, przyczem następuje rozkład. Daje bardzo wyraźną reakcję na siarkę z alkalicznym roztworem octanu ołowiawego, oraz reakcję z odczynnikiem Millona.

Fosforoproteidy.

Reagują jak kwasy; zawierają związany kwas fosforowy, który można oddzielić od reszty białkowej przez działanie 1%-ym ługiem w ciągu 24 ÷ 48 godzin w temperaturze 37° (odróżnienie od nukleoproteidów).

Kazeina (sernik).

Występuje w mleku jako sól wapniowa. Roztwór taki nie ścina się podczas ogrzewania. W stanie wolnym, np. produkt handlowy, nie rozpuszcza się w wodzie (co odróżnia ją od albuminy) i w roztworze chlorku sodowego, natomiast rozpuszcza się w alkaliach i amonjaku. Kwasy, a także i ałun strącają z alkalicznych roztworów osad rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. Osad, wytrącony z alkalicznego roztworu rozcieńczonym kwasem octowym, po zagotowaniu cieczy rozpuszcza się w amonjaku.

Przy całkowitem nasyceniu roztworu chlorkiem sodowym lub siarczanem magnezowym następuje wysolenie.

Spotykana w handlu sól sodowa kazeiny rozpuszcza się w wodzie, po spaleniu pozostawia dużo popiołu (przeważnie sody).

Po spaleniu próbki kazeiny, zadanej sodą, łatwo można wykryć w popiele fosforany (zawartość fosforu około 0,8%).

(Por. wyżej Wykrywanie kleju lub kazeiny w papierze).

Albumozy.

Albumozy, produkty zbliżone do ciał białkowych, rozpuszczają się w wodzie i nie ścinają się podczas ogrzewania. Z roztworów można je wysoliczyć przez dodanie siarczanu amonowego i i. soli. Dają reakcję biuretową — zabarwienie czerwono-fioletowe.

Sole metali ciężkich strącają osady rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika. Odczynniki stosowane do strącania alkaloidów tworzą z roztworami albumoz osady częściowo rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika.

— Obecności w roztworze albumoz, w nieobecności ciał