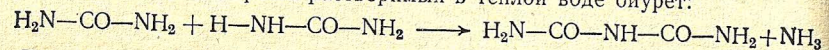


Б. В сухой пробирке нагревают на пламени горелки 0,2—0,3 г мочевины. Сначала мочевина плавится, затем наблюдается обильное выделение аммиака; плав постепенно густеет и, наконец, снова затвердевает, несмотря на продолжающееся нагревание. На холодных частях пробирки оседает незначительный белый возгон. Охладив пробирку, добавляют в нее 1—2 мл теплой воды, взбалтывают и сливают жидкость в другую пробирку. К полученному мутному раствору биурета добавляют 3—4 капли щелочи (до прозрачности) и 1 каплю раствора сульфата меди; появляется характерное окрашивание.

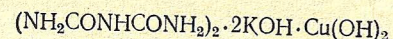
К твердому остатку в первой пробирке после извлечения его теплой водой добавляют еще 2—3 мл воды и кипятят смесь несколько минут. После охлаждения добавляют в ту же пробирку несколько капель раствора сульфата меди и 1 мл раствора аммиака; образуется фиолетовый осадок.

Гидролиз амидов кислот в растворах был рассмотрен в опыте 113.

При нагревании выше температуры плавления мочевина распадается с выделением аммиака. При 150—160 °С две молекулы мочевины отщепляют одну молекулу аммиака и дают хорошо растворимый в теплой воде биурет:



Для биурета характерно образование в щелочном растворе с солями меди ярко-красного комплексного соединения, имеющего в растворе едкого кали следующий состав:



Аналогичную «биуретовую реакцию» — появление красной, синей или фиолетовой окраски щелочного раствора в присутствии солей меди — дают многие соединения, содержащие несколько групп $-\text{CONH}-$ (реагирующих в таутомерной форме $-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-$), в частности белковые вещества и продукты их распада (см. опыт 282).

При более сильном и быстром нагревании мочевины молекула аммиака отщепляется уже не от двух молекул мочевины, а от каждой ее молекулы с образованием циановой кислоты HNCO , которая легко превращается в циклическую тримерную циануровую кислоту $(\text{HCNO})_3$. Циануровая кислота образуется (с отщеплением аммиака) и при нагревании биурета. Она трехосновна, образует прочные соли, малорастворима в воде, при нагревании частично расщепляется, давая снова циановую кислоту.

Возгон, появляющийся на стенках пробирки в условиях опыта, представляет собой мономерный циановокислый аммоний NH_4OCN . Фиолетовый осадок является комплексной медноаммиачной солью циануровой кислоты $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

119. РЕАКЦИИ ГЛИКОКОЛА

Материалы: гликокол; формалин; основной карбонат меди (в порошке); индикаторная бумажка для определения pH; едкий натр (разбавленный раствор, подкрашенный фенолфталеином, его готовят непосредственно перед опытом).

А. Определяют индикаторной бумажкой кислотность — значение pH — водного раствора гликокола.

Б. Отливают 2—3 мл раствора гликокола и добавляют к нему по каплям подкрашенный раствор щелочи до появления не исчезающей окраски (что наблюдается сразу). В другой пробирке добавляют раствор щелочи к смеси 1 мл формалина и 3—4 мл

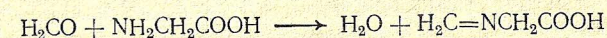
воды также до появления окраски. Затем смешивают обе окрашенные жидкости и наблюдают обесцвечивание смеси, т. е. появление кислой реакции в результате смешения щелочных растворов. При дальнейшем постепенном добавлении к этой смеси окрашенного раствора щелочи окраска фенолфталеина продолжает исчезать.

В. В две пробирки помещают по 1 мл раствора сульфата меди и затем в одну из них добавляют 1 мл раствора гликокола. Отмечают различие окраски растворов в пробирках. Затем приливают по 1 мл разбавленного раствора щелочи (без индикатора) и наблюдают образование осадка гидроокиси меди в одной из пробирок.

Г. В пробирку насыпают немного порошка основного карбоната меди, приливают 4—5 мл раствора гликокола и нагревают смесь; жидкость пенится и окрашивается в ярко-синий цвет. Дав горячей смеси слегка отстояться, сливают большую часть прозрачной жидкости в другую пробирку. При охлаждении из раствора быстро выпадают голубые кристаллы.

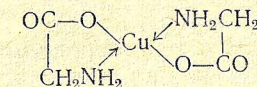
Гликокол (или глицин*) — α -аминоуксусная кислота — входит в состав большинства белков (см. гл. XXII). Благодаря наличию в молекуле амино-группы резко ослабляются кислотные свойства уксусной кислоты (ср. опыт 75); для гликокола $K_1 = 1 \cdot 10^{-10}$, и водный его раствор имеет лишь очень слабую кислотную реакцию (опыт А). Свободный гликокол имеет строение «внутренней соли» и в растворе образует биполярный ион $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ (ср. опыт 206).

Амино-группу в молекуле гликокола можно либо заместить (например, при действии азотистой кислоты она замещается на гидроксильную группу — ср. опыты 117 и 211), либо связать различными путями. Так, гликокол (как и другие аминокислоты) быстро реагирует с формальдегидом в водном растворе по уравнению:



Одновременно могут образоваться и метилаллпроизводные с группами $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ и $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (ср. опыт 268). Образующиеся при этих реакциях производные гликокола проявляют в отличие от самого гликокола ясно выраженные кислотные свойства (опыт Б). Потому после добавления формальдегида аминокислоты четко титруются раствором щелочи (метод формольного титрования).

Медная соль гликокола легко образует устойчивое внутрикомплексное соединение с характерной для комплексов двухвалентной меди синей окраской (ср. опыты 51, 90, 125):



Эта комплексная медная соль гликокола малорастворима в холодной воде (опыт Г). В опыте В гликокол образует с сульфатом меди эту соль и свободную серную кислоту; условия этого опыта показывают, что внутрикомплексная соль устойчива и в кислой, и в щелочной средах.

При взаимодействии с основным карбонатом меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (опыт Г) гликокол четко проявляет кислотные свойства. Выделение CO_2 при этом объясняется тем, что амино-группа его молекулы связывается в комплексе. По этой же причине даже окись меди при кипячении с раствором гликокола частично переходит в раствор, и он окрашивается в синий цвет.

* «Глицин», применяемый в фотографии как проявитель, является производным гликокола с *п*-оксифенильной группой при атоме азота.