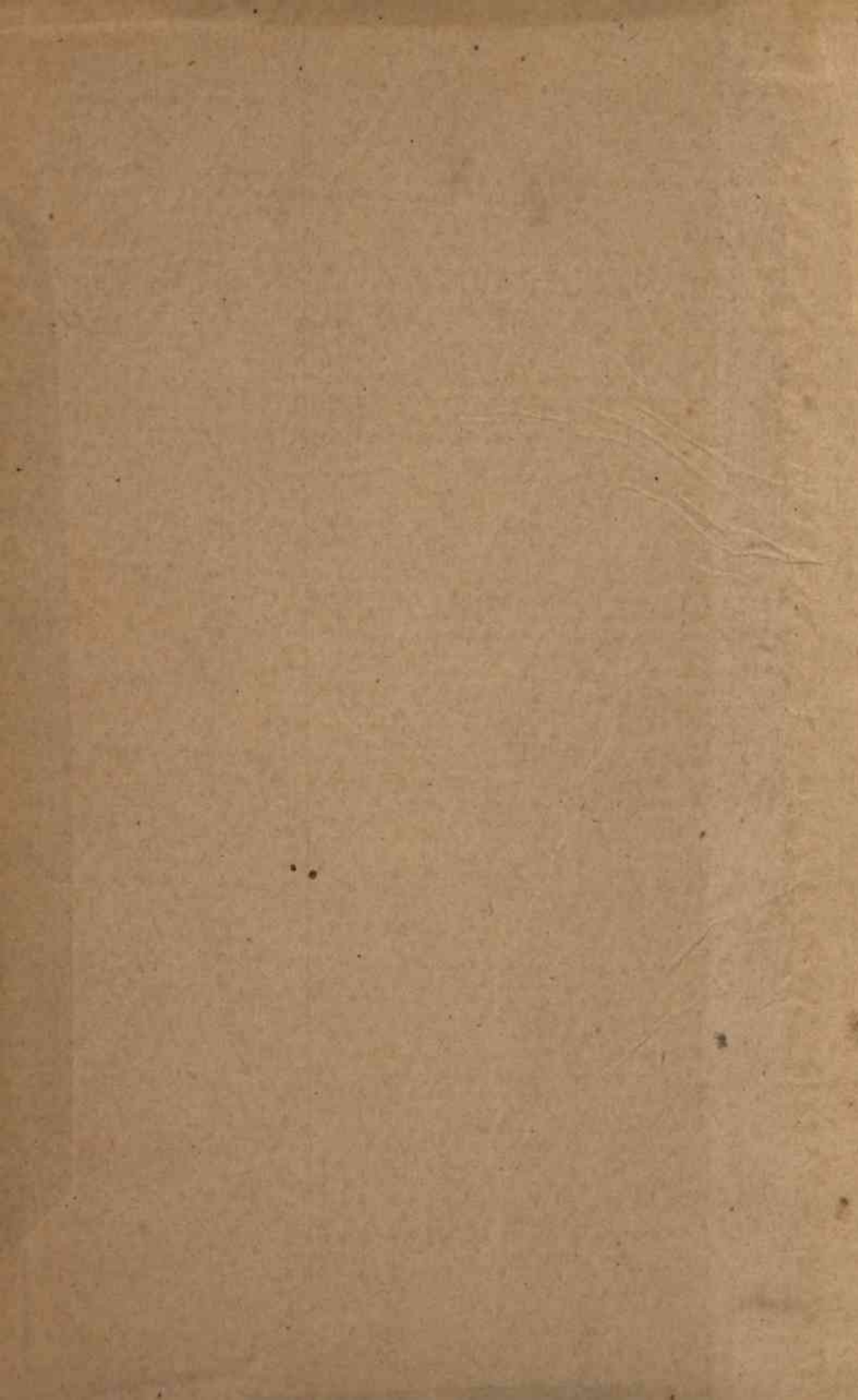




STANISŁAW TOŁŁOCZKO

PROFESOR CHEMJI UNIwersYTETU J. K. WE LWOWIE

CHEMJA ORGANICZNA

WYDANIE VI

DAWNEGO PODRĘCZNIKA L. BRUNERA I ST. TOŁŁOCZKI
NA NOWO OPRACOWANE I UZUPEŁNIONE NOWEMI ROZ-
DZIAŁAMI DODATKOWEMI, Z 73 RYSUNKAMI W TEKŚCIE



NAKŁAD GEBETHNERA i WOLFFA
WARSZAWA — KRAKÓW — LUBLIN —
ŁÓDŹ — POZNAŃ — WILNO — ZAKOPANE



53.

B-50729



1000173464



1946-2785

WSZELKIE PRAWA AUTORSKIE WRAZ Z RYSUNKAMI ZASTRZEŻONE.

Chemia 6

PRZEDMOWA DO WYDANIA PIERWSZEGO.

„Chemja Organiczna“ oddawna uznana została za odrębny przedmiot wykładu już nawet na poziomie nauczania szkolnego. — Składa się na to wiele przyczyn: przedewszystkiem zdaniem naszym ta, iż wykład chemji związków węgla jest jednym z najświetniejszych i najdostępniejszych przykładów, jak doniosłym i wprost nieodzownym środkiem w badaniu zjawisk przyrody jest szczęśliwie dobrana hipoteza. Nie znamy bowiem dziś w żadnej nauce obszerniejszego zakresu faktów, ujętego w ramy jednej i tej samej teorji, jak właśnie w dziedzinie chemji organicznej. — Przytem zasadnicza hipoteza całej teorji odznacza się niezmierną prostotą i nadto nie wymaga od ucznia prawie żadnych pomocniczych wiadomości. Do zrozumienia bowiem pojęcia o czterowartościowości węgla wystarczają najogólniejsze wiadomości z zasad chemji ogólnej, a dalsze konsekwencje teorji — włącznie z rozważaniami stereochemicznymi — opierają się jedynie na elementarnych wyobrażeniach geometrycznych i umiejętności stosowania najprostszych rachunków.

Wszystko to stawia chemję organiczną w poczet przedmiotów nauczania średniego, mających ogromną wartość dydaktyczną. W praktyce chodzi jednak i o to, by materiał faktyczny danej umiejętności był dostępny do wykładu w szkole.

Pod tym względem zarzuca się powszechnie chemji organicznej, jako przedmiotowi nauczania szkolnego, iż ze względu na trudności, jakie przedstawia otrzymywanie odpowiednich związków podczas wykładu, wykład ogranicza się najczęściej do demonstrowania i wypisywania nazw i wzorów preparatów, które zewnątrznie mało co się różnią do siebie, nie dając zaś uczniowi wyobrażenia o przebiegu najważniejszych procesów odbywających się w organizmach żyjących. — Niedomagania te jednak dają się w znacznej mierze usunąć, albowiem wynikają one nietylko z własności samego przedmiotu, ile z metody wykładu.

Układając nasz podręcznik staraliśmy się właśnie uwzględnić przedewszystkiem stronę metodyczną. W tym celu część systematyczną postanowiliśmy poprzedzić obszerniej wyłożoną częścią ogólną.

W części tej położyliśmy znów główny nacisk na to, w jaki sposób od zbadania składu ilościowego badanego związku, dochodzi się drogą kolejnych rozumowań i badań do ustalenia wzorów budowy. Następnie uznając teorię budowy związków organicznych za główną podstawę całego wykładu, podawaliśmy wszędzie przede wszystkim te reakcje, które wiodą do ustalenia wzorów budowy. — By nadto reakcje te nie były jedynie opisane, lecz istotnie przedstawione słuchaczom, staraliśmy się wprowadzić do opisu — gdzie tylko było można — szczegółowe objaśnienia najważniejszych doświadczeń, które wykonać należy bądźto podczas wykładu, bądźto z jednego wykładu na następny.

Co się zaś tyczy materiału faktycznego, przyjęliśmy za zasadę opisywać jedynie typowe ciała i grupy związków nadto nie odznaczające się zbyt skomplikowanymi funkcjami chemicznymi. — Mimo to nie można było pominąć niektórych grup niezmiernie ważnych w życiu przyrody i technice. Z tych właśnie względów w książce uwzględniliśmy np. rozdziały o cukrach, barwikach organicznych, o ciałach białkowych i t. d., aczkolwiek treść tych rozdziałów ze względu na mnogość i zawiłość materiału jest traktowana tylko najogólniej.

Uważaliśmy również za stosowne na pewnych reakcjach organicznych, jakoto estryfikacji, zmydlaniu i paru innych, rozszerzyć i pogłębić pojęcia o prawach dynamiki chemicznej, zdobyte przez ucznia częściowo już w kursie chemji nieorganicznej. Jest to ważne i z tego względu, iż w umyśle ucznia powstaje przez to należyte zrozumienie, na czem istotnie polega odrębność reakcji ciał organicznych od reakcji związków nieorganicznych.

Wreszcie dla wyraźniejszego zaznaczenia ważności ustępów wprowadziliśmy podobnie, jak w podręczniku „Chemji Nieorganicznej“ dwójaki rodzaj druku. Nie przeszkadza to jednak w wykładzie wprowadzić zmiany co do wyboru lub opuszczenia pewnych rozdziałów.

Kraków-Lwów, w listopadzie 1908.

L. BRUNNER, ST. TOŁŁOCZKO.

PRZEDMOWA DO WYDANIA SZÓSTEGO.

Przystępując do niniejszego szóstego wydania podręcznika „Chemji Organicznej” — stałem przed faktem użytkowania go nie tylko w szkole średniej, lecz również i przez uczniów wyższych uczelni, jako zwięzłego wykładu podstaw Chemji Organicznej. — Stwierdzenie tego stanu rzeczy pociągało jednak za sobą konieczność zadecydowania z mej strony, w jakim kierunku i w jakim zakresie należy to nowe wydanie uzupełnić i przerobić, albowiem nie ulegało dla mnie wątpliwości, że dwa poprzednie wydania (IV i V) zakresem materiału i niedostatecznem pogłębieniem teoretycznej jego strony — nie odpowiadały już wymogom nauczania w szkołach wyższych. — Postanowiłem przeto podręcznik ten opracować na nowo i odpowiednio rozszerzyć tak, by nie zatracił on charakteru ogólnego, ramowego podręcznika Chemji Organicznej, a mimo to mógł sprostać zadaniom nauczania wyższego.

Zadanie to mogłem wykonać tem łatwiej, że nie zachodziła potrzeba ani zmiany ogólnego planu książki, ani też metody wykładu, której zasady wytyczne omówione są w podanej powyżej przedmowie do I wydania.

Dokonane obecnie rozszerzenie książki dotyczy przeto zarówno jej części I — ogólnej, jako też i części II — systematycznej. Najgłówniejsze uzupełnienia i rozszerzenia ogólnego znaczenia uzasadniają się następująco.

1. — Rozdział ogólny: o mieszaninach i metodach wyodrębniania ciał czystych, traktowany zwykle pobieżnie w podręcznikach Chemji Organicznej, rozszerzyłem bardzo znacznie (str. 6—80). Chodziło mi bowiem o to, by dać uczącemu się treściwy przegląd fizyko-chemicznych podstaw, na których opierają się najważniejsze metody wyodrębniania i oczyszczania ciał. Przegląd taki, w braku odrębnych podręczników zwięzłych, dotyczących tego tematu, jest tembardziej na miejscu w wstępnej części ogólnego podręcznika Chemji Organicznej, jako że preparatyka związków organicznych ze względu na ogromną ich

rozmaitość i mnogość — jest powszechnie uznana jako najwłaściwsza praktyczna szkoła, w której początkujący chemik zaznajamia się bezpośrednio z zagadnieniami wyodrębniania związków chemicznych. Metody wyodrębniania ciał uczący się ma poznać nie tylko z ich zewnętrznej strony, tj. co do sposobu ich wykonania w szczegółowych przypadkach, lecz nadto winien on zdobyć zrozumienie ogólnych fizyko-chemicznych podstaw, na których metody te się opierają. Będzie to dlań niezwykle pomocnem, również i w zrozumieniu analogicznych zagadnień, które na każdym niemal kroku nasterczą w powiększonej skali praktyka fabryczna.

2. — Rozdziały III i IV — dotyczące analizy ciał organicznych i wyvodu wzorów elementarnych i drobinowych — opracowałem obszerniej niż przedtem, kładąc nacisk główny na zasady metod postępowania, w szczególności w ustępach o sposobach oznaczania ciężarów drobinowych. — To stosunkowo wyczerpujące przedstawienie zagadnienia naczelnego, jakim jest znajomość ciężaru drobinowego, dla następnego przejścia w dziedzinę budowy związków — nie wymaga chyba bliższego uzasadnienia metodycznego.

3. — Ze względów dydaktyczno-praktycznych — wszystkie w powyższych rozdziałach omówione zagadnienia opatrzyłem odpowiedniami przykładami rachunkowymi zaczerpniętymi z praktyki laboratoryjnej. Z tych samych względów również i w dalszych częściach książki, podawałem wszędzie przy najważniejszych typowych związkach krótki opis, jak można je wytworzyć laboratoryjnie i wyróżnić doświadczalnie.

4. — W osobne rozdziały, wyróżnione drobniejszym pismem wydzieliłem wszystkie tematy, dotyczące najważniejszych wyjściowych materiałów i produktów przemysłu chemiczno-organicznego. — Należą tu w szczególności osobne rozdziały: VI — o ropie i gazach naftowych; XV — o tłuszczach i ich przeróbce, oraz obszerniejsze ustępy odrębne: z technologii cukrów, węglowodanów, smoły pogazowej i t. d. Wyodrębnienie tych tematów podyktował mi wzgląd na ogromne ich znaczenie gospodarcze.

5. — Z drugiej strony — ze względów na doniosłość zagadnień biochemicznych dla całokształtu zjawisk życiowych — ująłem również w odrębne obszerniejsze ustępy, najważniejsze wyjściowe przemiany, których podścieliskiem są organizmy. Tu należą ustępy z biochemji tłuszczów (238—240), węglowodanów (354—359) i białek (312) oraz obszerniejszy ustęp o reakcjach fermentacyjnych (329—335).

6. — Szczegółowa, druga część książki, obejmująca rozdziały systematycznego opisu najgłówniejszych typów związków węglowych, co do ogólnego planu — zasadniczo nie uległa zmianom,

w szczegółach jednak została uzupełniona dość znacznie. A więc na nowo i gruntowniej opracowane i rozszerzone zostały rozdziały: o cukrach, białkach, a także ustępy o stereochemji. Dodany też został nowy rozdział o organicznych połączeniach węgla z metalami i metaloidami. — Również ogólna ilość odrębnie wyszczególnionych związków musiała być rozszerzona, bądźto ze względów na ich teoretyczne, bądź też praktyczne znaczenie (np. lecznicze, techniczne, wojenne).

7. — Wreszcie wszystkie ustępy, dotyczące metod otrzymywania i własności chemicznych typowych połączeń, uzupełnione zostały większą ilością ich reakcyj zasadniczych. — Tu więc weszły np. różne reakcje typu katalitycznego, oraz mnogie przykłady syntez *Grignarda*.

Wszystkie te rozszerzenia i uzupełnienia książki dokonane zostały w celu, który podałem na początku tej przedmowy. Zdaniem mojem zmiany te były konieczne również i ze względów dydaktycznych. — Sprawily one jednak niepożądany skądinąd lecz nieunikniony rozrost książki. Nie sądzę atoli, by przez to zmienił się jej charakter, jako podręcznika początkowego, obejmującego zwartą całość przedmiotu.

Na zakończenie czuję się zobowiązany wyrazić szczerze słowa podziękii tym osobom, które pomocne mi były podczas druku książki, a mianowicie: p. dr. *W. Kemuli* — za wydatną pomoc w korekcie, p. dr. *St. Mrazkowi* — również z tego samego tytułu, oraz za staranne wykonanie szczegółowego skorowidza, a także p. *K. Gerhardtowi* — za umiejętne wykończenie większości rysunków. Wdzięczny też jestem firmie wydawniczej *Gebethnera i Wolffa*, która jak zawsze poprzednio tak i tym razem, czyniąc zadość moym wymaganiom co do rodzaju druku, jego układu oraz rozmiarów książki, udzieliła mi w tym względzie pełnej aprobaty.

Lwów, w październiku 1931.

ST. TOŁŁOCZKO.

T R E Ś Ć.

CZĘŚĆ I. OGÓLNA.

	Str.
Rozdz. I. — Chemja Organiczna, jako Chemja związków węgla.	
1. Chemja Nieorganiczna a Chemja Ogólna. — 2. Pierwotna podstawa podziału Chemji na nieorganiczną i organiczną. — 3. Wyodrębnienie Chemji organicznej jako Chemji związków węgla	1—5
Rozdz. II. — Rozdzielanie mieszanin i wyodrębnianie czystych ciał.	
Mieszaniny związków organicznych	6—7
1. Mechaniczne metody rozdzielania mieszanin.	
1. Samorzutne rozdzielanie się mieszanin. — 2. Prawo Stokesa. — 3. Dekantowanie. — 4. Oddzielanie cieczy od cieczy. — 5. Sączenie. — 6. Centryfugowanie	7—15
2. Fizyko-chemiczne metody rozdzielania mieszanin.	
1. Odparowywanie. — 2. Destylacja. — 3. Frakcjonowanie. — 4. Sublimacja. — 5. Ekstrakcja. — 6. Krystalizacja. — 7. Adsorbcja a adsorbcja. — 8. Absorbcja. — 9. Adsorbcja	15—62
3. Sprawdzanie czystości wyodrębnionych ciał.	
1. Oznaczanie temperatury wrzenia. — 2. Oznaczanie temperatury topnienia. — Oznaczanie ciężaru właściwego	62—80
Rozdz. III. — Analiza ciał organicznych.	
1. Jakościowa analiza związków węglowych.	
1. Próba na węgiel <i>C</i> i wodór <i>H</i> . — 2. Próba na azot <i>N</i> . — 3. Badanie na tlen <i>O</i> . — 4. Próba na chlorowce: <i>Cl</i> , <i>Br</i> , <i>J</i> . — 5. Próba na siarkę <i>S</i> . — 6. Próba na pierwiastki metaliczne	80—84
2. Ilościowa analiza związków węglowych.	
1. Oznaczenie wodoru <i>H</i> i węgla <i>C</i> . — 2. Oznaczenie azotu <i>N</i> : — 1) przez spalanie, — 2) metoda Kjeldahla. — 3. Oznaczenie siarki <i>S</i> i chlorowców. — 4. Przykłady rachunkowe	84—96

Rozdz. IV. — **Wzory elementarne i drobinowe związków chemicznych. — Ich wyprowadzanie.**

1. Wyprowadzenie wzorów elementarnych.

1. Obliczenie liczbowego stosunku atomów w drobinie. —
2. Wzór elementarny prosty i ogólny. — 3. Przykłady wyprowadzania wzorów elementarnych 96—100

2. Wywód wzorów drobinowych.

1. Na zasadzie własności chemicznych i danych analizy chemicznej. — 2. Z oznaczenia wartości ciężaru drobinowego i wyników analizy chemicznej 100—108

3. Oznaczanie ciężarów drobinowych na podstawie zasady Avogadry.

1. Twierdzenia wyjściowe i wnioski. — 2. Metody pomiaru:
1) Metoda Bunsena, 2) Metoda Meyera 108—107

4. Oznaczanie ciężarów drobinowych ciał rozpuszczonych (w roztworach).

1. Twierdzenia i wywód wzorów. — 2. Metoda ebuljoskopowa. — 3. Metoda obniżenia prężności pary. — 4. Metoda kryoskopowa. — 5. Metoda obniżenia rozpuszczalności . . . 107—120

Rozdz. V. — **Wzory strukturalne związków węglowych.**

- Rozważania wstępne 120—121

1. Alkohol, jego własności i wzór strukturalny.

1. Otrzymywanie alkoholu. — 2. Własności chemiczne alkoholu. — 3. Wyprowadzenie wzoru strukturalnego alkoholu. —
4. Inne własności chemiczne alkoholu, przewidziane ze wzoru strukturalnego 121—127

2. Kwas octowy, jego własności, wzór strukturalny.

1. Otrzymywanie kw. octowego. — 2. Własności chem. kw. octowego, jego wzór strukturalny. — 3. Inne własności chem. kw. octowego, przewidziane z jego wzoru strukturalnego . 127—135

CZĘŚĆ II. SYSTEMATYCZNA.

A. ZWIĄZKI ACYKLOWE

- a) *O pojedynczej funkcji chemicznej* 136—261

Rozdz. VI. — **Węglowodory nasycone: parafiny.**

- Rozważania wstępne. — Metan. — Warunki reakcji chlorowania węglowodorów nasyconych. — Etan. — Propan. — Zjawiska izomerji. — Butany. — Pentany. — Heksany. — Nomenklatura związków węglowych. — Homologi i szeregi homologiczne 136—148

Rozdz. VII. — **Ropa i gazy naftowe, ich pochodzenie i przeróbka.**

- ✓ 1. Ropa naftowa. — 2. Pochodzenie ropy i gazów naftowych. — 3. Ogólne własności ropy i jej wydobywanie. — 4. Techniczna przeróbka ropy naftowej. — 5. Gaz ziemny. — 6. Metan i gazy naftowe, jako surowiec 148—164

Rozdz. VIII. — **Chlorowcopochodne parafin.**

Metody otrzymywania. — Własności fizyczne. — Chemiczne własności. — Synteza węglowodorów przez chlorowco-metaloalkile. — Chlorowcopochodne parafin 164—170

✓ Rozdz. IX. — **Węglowodory nienasycone.**

Ogólna charakterystyka związków nienasyconych 171—172

1. Pochodne etylenu: olefiny C_nH_{2n} .

Ogólna charakterystyka olefin. — Otrzymywanie węglowodorów nienasyconych. — Własności chemiczne. — Etylen . 172—176

2. Pochodne acetyleny C_nH_{2n-2} .

✓ Ogólna charakterystyka. — Acetylen 176—179

Rozdz. X. — **Alkohole.**

Nomenklatura. — Fizyczne własności. — Chemiczne własności 179—184

1. Alkohole nasycone.

Alkohol metylowy. — Alkohol etylowy. — Alkohole propylowe. — Alk. butylowe. — Alk. amylowe. — Alk. wyższe . 184—191

2. Alkohole nienasycone.

Ogólna charakterystyka. — Alkohole nienasycone rzędu olefinowego. — Alkohole nienasycone rzędu acetylenowego . . 192—193

✓ Rozdz. XI. — **Etery.**

Powstawanie, budowa i ogólne własności eterów. — Eter etylowy 193—195

Rozdz. XII. — **Aldehydy i ketony.**

1. Aldehydy.

Powstawanie aldehydów. — Budowa i fizyczne własności aldehydów. — Własności chemiczne aldehydów. — Aldehyd mrówkowy. — Urotropina. — Aldehyd octowy. — Akroleina 196—206

2. Chlorowcopochodne aldehydów.

Chloral 206—207

3. Ketony.

Powstawanie ketonów i ich budowa. — Własności chemiczne ketonów. — Aceton 207—210

Rozdz. XIII. — **Kwasy jedno-karboksylowe (tłuszczowe).**

Najważniejsze reakcje powstawania i metody otrzymywania. — Własności fizyczne. — Własności chemiczne 211—214

Kwas mrówkowy. — Octowy. — Sole kwasu octowego. — Chlorek acetoilu. — Kw. chloro-octowe — Kwasy: propionowy, masłowe. — Kwasy: kapronowy, palmitynowy, stearynowy . 214—222

Kwasy nienasycone jedno-karboksylowe. — Kwasy nienasycone rzędu acetylenowego 222—223

Rozdz. XIV. — **Estry.** ✓

Reakcje powstawania. — Przebieg i wydajność reakcji estryfikacji. — Własności chemiczne estrów 224—229

Rozdz. XV. — **Tłuszcze. — Przeróbka. — Zużytkowanie. — Biochemiczne przemiany.**

1. Tłuszcze właściwe, czyli glicerydy. — 2. Zużytkowanie i przeróbka tłuszczów. — 3. Woski i inne tłuszcze. — 4. Tłuszcze w procesach życiowych 229—240

Rozdz. XVI. — **Połączenia azoto-organiczne.**

✓ 1. **Aminy.**

Ogólna charakterystyka. — Otrzymywanie amin. — Ogólne własności amin. — Wodorotlenek cztero-metylo-amonu . . . 240—243

2. **Amidy.**

Ogólna charakterystyka. — Otrzymywanie amidów. — Własności amidów 244—245

3. **Cyjanki i izocyjanki.**

Cyjan. — Cyjanowódór i cyjanki metali. — Cyjanki i izocyjanki — Tautomeria i Desmotropia 245—254

Rozdz. XVII. — **Połączenia organiczne z innymi pierwiastkami.**

1. **Połączenia siarko-organiczne**

✓ Merkaptany. — Merkaptyny. — Siarko-etry. — Sulfo-kwasy. — Sulfo-tlenki i Sulfony 254—256

2. **Połączenia fosforo- i arseno-organiczne.**

1. Połączenia fosforo-organiczne: — Fosfiny. — Fosfonowe związki. — 2. Połączenia arseno-organiczne: — Arsyny i związki arsonowe. — Kakodylowe połączenia 256—259

3. **Połączenia rodników węglowodorowych z innymi pierwiastkami.**

1. Metalo-alkilo-związki: Cynkany. — Cyniany. — Ołowiny. — 2. Metaloido-alkilowe połączenia: Silany 259—261

b) *Związki tłuszczowe o mieszanej i wielorakiej funkcji chemicznej 261—360*

Rozdz. XVIII. — **Alkohole wielowodorotlenowe.**

Rozważania wstępne 262—263

1. Alkohole dwu-hydroksylowe, czyli glikole. — 2. Alkohole trój-hydroksylowe. — 3. Estry kwasów nieorganicznych. — 4. Alkohole wielo-hydroksylowe 263—268

Rozdz. XIX. — **Kwasy wielokarboksylowe.**

Ogólna charakterystyka 269

1. **Kwasy dwu-zasadowe nasycone.**

1. Kwas szczawiowy. — 2. Kwas malonowy. — 3. Kwas bursztynowy. — 4. Wyższe kwasy dwu-zasadowe. — 5. Kwasy trój- i więcej zasadowe 269—274

2. Kwasy wielo-karboksyłowe nienasycone.

1. Charakterystyka ogólna. — 2. Kwasy fumarowy i maleinowy. — 3. Kwasy wyższe nienasycone. 274—276

3. Stereoizomerja, czyli izomerja przestrzenna.

1. Rozważania wstępne. — 2. Przestrzenny model atomu węglowego. — 3. Drobinę jako trójwymiarowo przestrzenne układy atomów. — 4. Stereoizomerja wiązania etylenowego 277—284

Rozdz. XX. — Kwas węglowy. — Mocznik. — Kwas moczowy.

1. Kwas węglowy. — 2. Tlenochlorek węgla. — 3. Mocznik. — 4. Kwas karbaminowy. — 5. Uretany. — 6. Ureidy. — 7. Kwas moczowy 284—290

Rozdz. XXI. — Alkoholo-kwasy, czyli oksy-kwasy.

Reakcje powstawania i własności ogólne 290—292

1. Jedno-karboksyłowe oksy-kwasy

1. Kwas α -mlekowy. — 2. Kwas β -mlekowy. 292—294

2. Izomerja optyczna, czyli izomerja węgla asymetrycznego.

1. Światło spolaryzowane. — Polaryometr. — 2. Oznaczanie aktywności optycznej ciał przy pomocy polarymetru. — 3. Związek pomiędzy izomerją optyczną a obecnością asymetrycznego węgla w ciałach optycznie czynnych. — 4. Sposoby rozdzielenia mieszanin racemicznych 294—301

3. Wielo-karboksyłowe alkoholo-kwasy.

Kwas jabłkowy. — Kwas winowy. — Izomerja kw. winowego. — Kwasy winowe. — Kwas cytrynowy 301—306

Rozdz. XXII. — Amino-kwasy. — Białka.

1. Amino-kwasy.

1. Ogólna charakterystyka. — 2. Najważniejsze typowe związki 307—309

2. Ciała białkowe.

1. Rozważania wstępne. — 2. Biochemiczne znaczenie białek. — 3. Reakcje i własności chemiczne białek. — 4. Rodzaje ciał białkowych: — A. Proteiny. — B. Proteidy. — 5. Budowa ciał białkowych 309—321

Rozdz. XXIII. — Węglowodany.

Skład elementarny węglowodanów i ich podział 321—323

1. Monsacharydy, czyli monozy.

1. Występowanie i własności fizyczne. — 2. Własności chemiczne. — 3. Budowa heksoz. — 4. Reakcje fermentacyjne. — 5. Oznaczanie cukrów w roztworach. — 6. Najważniejsze typowe monosacharydy: triozy, tetrozy, pentozy, heksozy . 323—338

2. Bisacharydy, czyli sacharo-biozy.

1. Charakterystyka ogólna. — 2. Najważniejsze typowe bisacharydy. — Techniczne otrzymywanie cukru 339—344

3. Polisacharydy, czyli poliozy.

1. Charakterystyka ogólna. — 2. Najważniejsze typowe polisacharydy: skrobia, glikogen, celuloza, nitroceluloza. — 3. Zużytkowanie i przeróbka skrobi i celulozy 344—354

4. Węglowodany w procesach życiowych.

1. Rozważania wstępne. — 2. Biochemiczna synteza węglowodanów. — 3. Biochemiczne przemiany węglowodanów . . 354—359

B. ZWIĄZKI CYKLOWE

I. Związki Karbocyklowe, aromatyczne

a) O pojedynczym rdzeniu benzenowym.

Rozdz. XXIV. — Benzen i jego homologi.

Rozważania wstępne 360—361

1. Techniczna przeróbka smoły pogazowej.

1. Czem jest smoła pogazowa. — 2. Przeróbka smoły pogazowej 361—363

2. Benzen, jego własności i budowa.

1. Fizyczne własności benzenu. — 2. Chemiczne własności benzenu i ogólne związków aromatycznych. — 3. Budowa benzenu. — 4. Izomerja pochodnych benzenu 363—370

3. Synteza i rozpad rdzenia benzenowego.

1. Rodzaje pochodnych benzenu. — 2. Synteza rdzenia benzenowego. — 3. Rozkład rdzenia benzenowego 370—372

4. Homologi benzenu.

Przykłady. — Metody otrzymywania. — Własności fizyczne, chemiczne 372—375

Rozdz. XXV. — Chlorowco-pochodne benzenu i jego homologi.

Reakcje powstawania. — Chemiczne własności 375—377

Rozdz. XXVI. — Fenole.

1. Fenole jedno-hydroksylowe.

1. Fenol. — 2. Krezole 377—380

2. Fenole dwu-hydroksylowe.

1. Dwu-oksy-benzenu. — 2. Chinony. — 3. Trój-oksy-benzenu. — 4. Heksa-oksy-benzenu 380—382

Rozdz. XXVII. — Nitropochodne benzenu.

1. Nitro-benzen. — 2. Nitro-tolueny. — 3. Dwu-nitro-benzenu. — 4. Nitro-fenole. — 5. Kwas pikrynowy 382—385

Rozdz. XXVIII. — Aminy aromatyczne.

Anilina. — Homologi aniliny. — Fenylo-hydrazyna 386—388

Rozdz. XXIX. — **Azo- i Dwuazo-związki.**

1. Związki azowe.

Azoksy-benzen. — Azo-benzen. — Związki azowe 389—390

2. Związki dwuazowe.

1. Powstawanie i budowa. — 2. Chemiczne własności. —
3. Barwiki anilinowe 391—394

Rozdz. XXX. — **Kwasy aromatyczne.**

1. Kwasy jedno-karboksyłowe.

Kwas benzoesowy. — Chlorek benzoilu. — Aldehyd benzo-
esowy 395—396

2. Kwasy wielo-karboksyłowe.

Kwasy ftalowe. — Fenolftaleina. — Kwas melitowy . . . 397—398

Rozdz. XXXI. — **Oksykwasy aromatyczne.**

Kwas salicyłowy. — Kwas galusowy. — Kwasy garbnikowe 399—402

b) Związki o kilku rdzeniach benzenowych.

Rozdz. XXXII. — **Grupa dwufenylo- i trójfenylo-metanu.**

Dwu-fenylo-metan. — Trój-fenylo-metan. — Barwiki trój-
fenylo-metanowe 402—404

Rozdz. XXXIII. — **Węglowodory o skondensowanych rdze-
niach benzenowych.**

1. Grupa naftalenu.

Naftalen. — Naftole. — Barwiki naftyłowe 404—406

2. Grupa antracenu.

Antracen i fenantren. — Antrachinon. — Alizaryna. — Bar-
wiki alizarynowe 406—409

3. Inne skondensowane wielo-rdzeniowe
węglowodory aromatyczne.

Inden — Fluoren — Acenaften. — Dekacyklen 409—410

II. Związki Karbocyklowe, niearomatyczne.

Rozdz. XXXIV. — **Związki alicykłowe.**

1. Otrzymywanie i budowa. — 2. Własności ogólne. — 3. Izo-
merja pierścieniowa 410—413

Rozdz. XXXV. — **Grupa cyklo-heksanu, czyli połączenia hy-
droaromatyczne.**

1. Występowanie. — 2. Reakcje powstawania. — Cyklo-
heksan. — Cyklo-heksen. — Cyklo-heksadien 413—416

Rozdz. XXXVI. — **Połączenia terpenowe.**

Ogólna charakterystyka i podział	416—418
1. Terpeny jedno-rdzeniowe.	
1. Mentadieny. — 2. Alkohole i ketony	418—419
2. Związki terpenowe wielo-rdzeniowe.	
Grupa pinenu i kamfenu	419—420

III. Związki Heterocyklowe

Ogólna charakterystyka i podział	421—422
--	---------

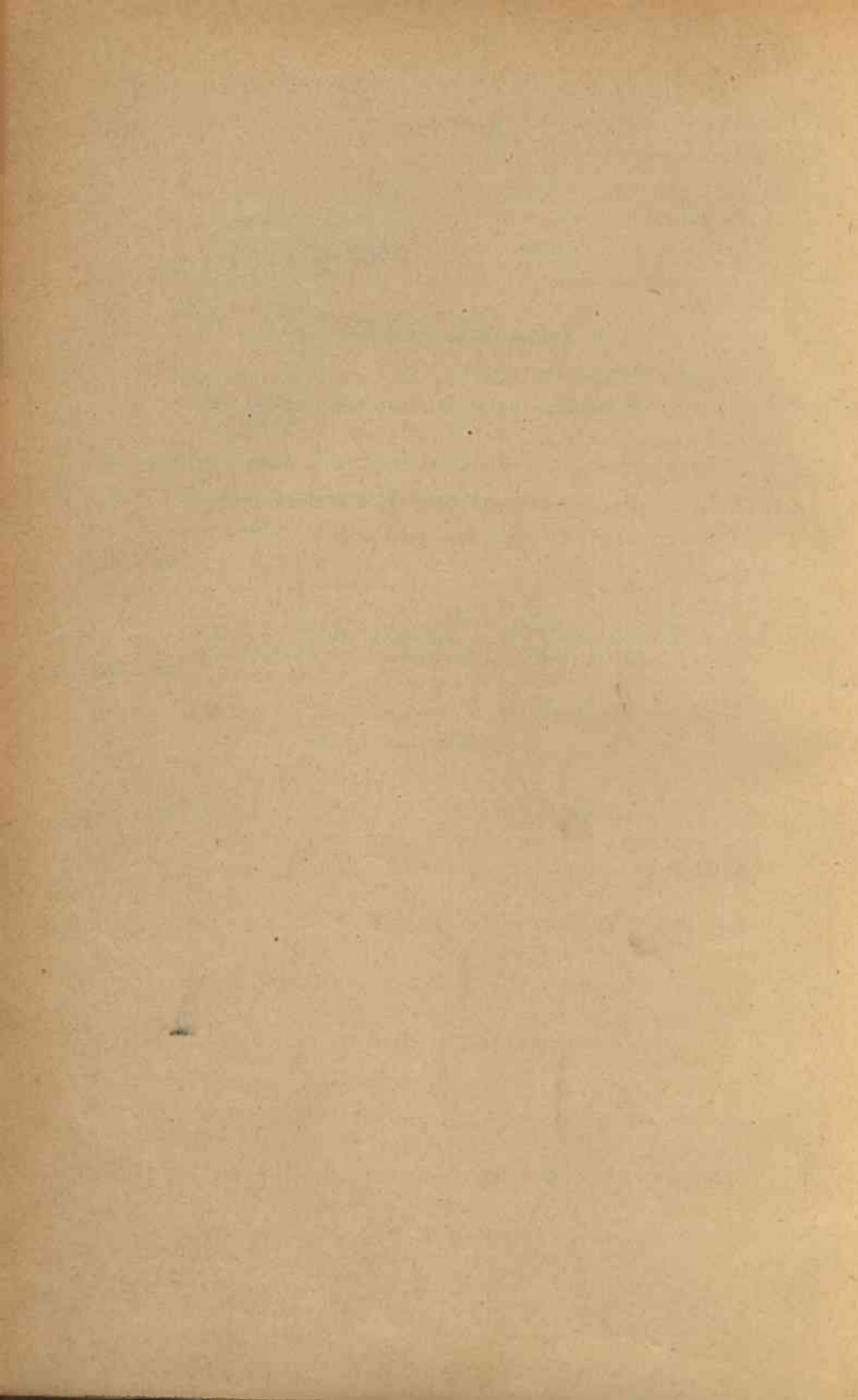
Rozdz. XXXVII. — **Połączenia heterocyklowe pięcioczłonowe.**

Ogólna charakterystyka.	
1. Związki pyrolowe. — 2. Związki indolowe	422—430

Rozdz. XXXVIII. — **Połączenia heterocyklowe sześcioczłonowe.**

1. Grupa pirydyny i chinoliny.	
Pirydyna. — Chinolina	430—432
2. Alkaloidy roślinne.	
Ogólna charakterystyka. — 1. Alkaloidy grupy pirydono- wej. — 2. Alkaloidy grupy chinolinowej. — 3. Alkaloidy makowca	433—436

Skorowidz rzeczowy	437—452
Indeks nazwisk	453—454
Omyłki druku	455—456



CZĘŚĆ I. OGÓLNA.

I.

Chemja Organiczna jako Chemja związków węgla.

1. Chemja Nieorganiczna a Chemja Ogólna. — Ciała, które stanowią przedmiot badania Chemji Nieorganicznej, wytwarzamy na drodze rozmaitych reakcyj z materiałów znajdujących się w przyrodzie nieożywionej — martwej. Z powietrza wydzielamy tlen, azot i argonowce. Również z powietrza możemy wytworzyć tlenki azotu, a stąd dalej przy współdziałaniu wody — kwas azotowy. Wodę rozkładamy na wodór i tlen. Z wody morskiej wydobywać możemy liczne związki (sole) w niej rozpuszczone, pochodzące z minerałów, tworzących skalny materiał skorupy ziemskiej. Metale i ich związki otrzymujemy z kruszców i rud, wydobywanych także z ziemi. Siarkę do wyrobu kwasu siarkowego, saletrę do fabrykacji kwasu azotowego, sól kuchenną do otrzymywania chloru i kwasu solnego i t. d. czerpiemy również z kopalnych materiałów mineralnych. Stąd też — nie bez pewnej słuszności — chemję nieorganiczną dawniej nazywano również Chemją Mineralną.

Z drugiej strony reakcje chemiczne w dziedzinie najprostszych związków nieorganicznych stanowiły i stanowią wciąż dziedzinę badań, których pierwotnym ogólnym wynikiem było wykrycie ogólnych praw, rządzących zjawiskami chemicznymi, jako to np.: praw gazowych, prawa zachowania masy (*Lavoisiera*), prawa stosunków stałych i wielokrotnych (*Daltona*), praw elektrochemicznych (*Faraday'a*), praw statyki i kinetyki chemicznej, prawa perjodycznej zmienności cech *Mendelejewa* i t. d. Prawa te, nie mające w sobie żadnych założeń hipotetycznych i będące wyłącznie ilościowym opisem danego zakresu

faktów, stały się następnie podstawami do ugruntowania ogólnych teoryj, jakimi są atomistyczno-drobinowa i kinetyczna teoria materji i energji. Teorje te, są obecnie bez wątpienia największem uogólnieniem całokształtu zjawisk przyrody. Przenikają one ogromne i wciąż rozszerzające się dziedziny faktów i obejmują sobą nie tylko zjawiska odbywające się na ziemi, lecz również i w całym wszechświecie z jego nieskończonym ogromem przestrzeni i materji, pozwalając myśli ludzkiej wkroczyć w zagadnienia powstawania i budowy zarówno znikomo drobnych atomów materji, jak i zawrotnych swą wielkością układów ciał kosmicznych — niezliczonych słońc z ich satelitami, oraz skupień tych słońc — jakimi są droga mleczna i miliony innych tego rodzaju układów kosmicznych. Chemja Nieorganiczna jako nauka — w oparciu o te teorje — stała się przeto Chemją Ogólną, t. j. nauką obejmującą sobą wszystkie dziedziny przemian materialnych, a więc zarówno reakcje materji martwej jak i żywej.

2. Pierwotna podstawa podziału Chemji na nieorganiczną i organiczną. — Prawie jednocześnie z badaniem ciał mineralnych rozpoczęto również badać ciała, które można wydobyć i otrzymać z organizmów żywych, z substancyj wytworzonych przez rośliny i zwierzęta. — Z wyciśniętego soku cytryn możemy przez odparowanie wody otrzymać bezbarwne ciało stałe w postaci krystalicznego osadu. Osad ten rozpuszcza się w wodzie, a otrzymany stąd roztwór ma smak kwaśny i czerwieni papierki lakmusowe; ciało to nosi nazwę kwasu cytrynowego. — Z wyciśniętego soku buraków cukrowych można również, po oczyszczeniu go i odbarwieniu za pomocą sproszkowanego węgla, wydzielić związek bezbarwny, powszechnie znany krystaliczny cukier. Z cukru, wytworzonego w komórce roślinnej, można następnie już zwykłą przemianą chemiczną, przeprowadzoną np. w próbówce, otrzymać krystaliczny kwas szczawiowy. — Z mocz, po należytem zgęszczeniu go przez odparowanie wody, możemy otrzymać białe, krystaliczne, w wodzie obficie rozpuszczalne ciało, — mocznik. — Przykładów podobnych można przytoczyć bardzo wiele.

Ciała, w ten lub inny sposób wydobyte z istot żywych, uorganizowanych, lub z produktów z nich powstałych, nazywamy ciałami organicznymi i tę część chemji, która się badaniem tych ciał zajmowała, nazywano też Chemją Organiczną. — Podział ten odpowiadał poglądom, jakie w początku XIX w. panowały co do warunków życia istot zwierzęcych i roślinnych. Przeważał wówczas

żywych, a więc hipotetyczna „siła życiowa“ — nie może być podstawą podziału chemji na „nieorganiczną“ i „organiczną“. — Pomimo to podział ten zachował się ze względów praktycznych, gdyż ciała pochodzenia organicznego wykazują tyle podobieństw w swym składzie i własnościach chemicznych, a zarazem tak wybitnie różnią się od większości związków nieorganicznych, że naukę o nich wyodrębniono w oddzielną całość.

3. Wyodrębnienie Chemji organicznej, jako Chemji związków węgla. — Już nawet przez tak prostą próbę jak silne ogrzanie palnikiem możemy odrazu wykryć swoistą cechę, odróżniającą ciała organiczne od wszelkich innych. Te związki np, które wymieniliśmy poprzednio, jak to: kwas cytrynowy, cukier, mocznik, ogrzewane do temperatury czerwonego żaru na blaszce platynowej, rozkładają się i albo spalają się całkowicie bez śladu (mocznik), lub spalając się częściowo, pozostawiają nieco niespalonego węgla (cukier, kwas cytrynowy). — Charakterystyczną przeto dla związków organicznych jest próba następująca. Kropla roztworu wodorotlenku barowego $Ba(OH)_2$, lub wapniowego $Ca(OH)_2$ trzymana na pręciku szklanym nad płonącym ciałem organicznym, np. alkoholem, mętnieje, wskutek wytwarzania się nierozpuszczalnych węglanów $BaCO_3$ lub $CaCO_3$, co jest dowodem obecności bezwodnika węglowego CO_2 , powstałego przez spalanie ciała organicznego, a więc świadczy o zawartości w nim węgla.

1. Węgiel jako zasadniczy składnik ciał organicznych. — Wspólną więc charakterystyczną cechą połączeń organicznych jest to, że zawierają w sobie węgiel. Związki organiczne — są to związki węgla. — Chemja organiczna jest więc nauką o związkach węgla, a odrębne traktowanie tych związków uzasadnia się tem, że związków tych jest bardzo wiele i że posiadają one nadto dużo cech wspólnych, im tylko właściwych. Stąd też i metody ich badania, różnią się od metod, używanych w chemji nieorganicznej.

Uwaga. — Wyodrębnienie związków węgla w oddzielną naukę chemji organicznej zwykle jednak nie przeprowadza się zupełnie ściśle. Najprostsze związki węgla z tlenem, oraz węgla z wodorem lub azotem omawiane są zwykle również w wykładzie chemji nieorganicznej. Czyni się to dlatego, że związki te, jak np. bezwodnik węglowy CO_2 , tlenek węgla CO , cyjan $(CN)_2$ i t. p. stoją w ścisłym związku z innemi ciałami, opisywanemi szczegółowo w chemji ogólnej.

2. Dalsze pierwiastki, wchodzące w skład związków organicznych. — Ogrzewanie ciał organicznych w dostępie powietrza

wskazuje nam nadto dalszą jeszcze ich cechę. Ciała te z nielicznymi tylko wyjątkami spalają się całkowicie, nie pozostawiając zgoła żadnej nielotnej pozostałości, składają się przeto z pierwiastków, których tlenki — są również ciałami bardzo lotnymi. Temi tlenkami są zawsze bezwodnik węglowy CO_2 i para wodna H_2O . — Bliższe badanie produktów spalania ciał organicznych wykazało, że materiał ich stanowią przeważnie 4 pierwiastki: węgiel C , wodór H , tlen O i azot N .

Jeśli produktami spalania ciała organicznego są wyłącznie tylko CO_2 i H_2O , świadczy to, że ciało to jest związkiem wyłącznie tylko: węgla C i wodoru H , a możliwie też i tlenu O . Najprostsze przeto związki organiczne są to związki węgla i wodoru, czyli węglowodory, których jest ogromna różnorodność i mnogość. — Ze związków węgla, wodoru i tlenu wymienimy tu dla przykładu rozmaite cukry, tłuszcze, a dla związków zawierających 4 główne pierwiastki: C , H , O , N — mamy jako przykład wymieniony wyżej mocznik $CO(NH_2)_2$, oraz liczne różne połączenia azoto-organiczne, np. aminokwasy.

Nadto w skład organicznych połączeń wchodzić mogą pierwiastki: siarka S , fosfor P , arsen As , antymon Sb , bizmut Bi . Znane są również liczne związki węglowe, w szczególności sztucznie otrzymywane, zawierające chlorowce: Cl , Br , I , lub też metale: K , Na , Mg , Ca , Zn i t. d.

Najróżnorodniejsze połączenia wzajemne wymienionych pierwiastków tworzą całą mnogość związków organicznych. Wobec tego dla elementarnej nawet znajomości ciał organicznych nie wystarcza wyłącznie poznanie ich składu jakościowego, bo ten w większości przypadków wykaże zawsze te pierwiastki. Niezbędna jest przeto znajomość ilościowego składu ciała organicznego. Należy więc oznaczyć w nim zawartość stosunkową (procentową) każdego ze składników, jako pierwszy krok badania.

II.

Rozdzielanie mieszanin i wyodrębnianie czystych ciał.

Mieszaniny związków organicznych. — Materiał naturalnych ciał organicznych, wytwarzanych przez procesy życiowe w organizmach roślinnych i zwierzęcych, jako to materiał np: drewna, nasion, skóry, mięśni, krwi, limfy, mleka, rozmaitych soków roślinnych i t. p. — przedstawia zawsze mieszaninę rozmaitych związków chemicznych. Te związki organiczne pochodzą z przemian chemicznych, których podłożem wyjściowym jest zawsze plazma komórek, tworzących tkanki i soki organiczne. Sama plazma komórki stanowi też ogromnie złożoną mieszaninę różnych związków chemicznych, wytwarzających się w niej z materiału odżywczego, które komórka żyjąca pobiera zawsze w postaci roztworów wodnych, dyfundujących przez ściany komórki do jej wnętrza. Z przemian chemicznych, odbywających się w plazmie komórek lub w sokach przez nie wydzielanych, powstają najrozmaitsze związki, które albo pozostają w stanie roztworów (np. cukier), albo też wydzielają się w postaci koloidalnej (np. w mleku). Żele tych koloidów przyjmują najrozmaitsze formy, odkładając się bądźto jako błonki ścianek komórkowych, (np. korek, róg), bądźto jako włókna (np. włóknik krwi), bądźto jako ziarna (np. ziarnka chlorofilu) i t. p.

Podobnie jak naturalne reakcje materji żywej i martwej, najrozmaitsze przemiany chemiczne, które sztucznie przeprowadzamy ze związkami organicznymi w kolbach lub w innych aparatach reakcyjnych — rzadko kiedy przebiegają całkowicie w jednym kierunku: przeciwnie, najczęściej oprócz reakcji głównej, jako przemiany odpowiadającej przypuszczalnemu wzorowi chemicznemu, przebiegają jeszcze różne inne reakcje uboczne, nie objęte tym wzorem. W rezultacie jako wynik otrzymujemy zwykle mieszaninę kilku lub więcej związków.

Nadto reakcje związków organicznych przeprowadzamy najczęściej w roztworach, a więc przy użyciu odpowiednich rozczynników, jako to: eteru, alkoholu, acetonu, benzolu, toluolu, i t. p., w których produkty wyjściowe rozpuszczamy. A że nadto pokrewne związki organiczne są stosunkowo zbliżone do siebie pod względem fizycznym (np. rozpuszczalności, topliwości i t. d.) a przytem nie-

jednokrotnie mogą mieszać się ze sobą w każdym stosunku, jak np. węglowodory w ropie naftowej — przeto związki, wytwarzane przez reakcje, odbywające się w roztworach, rzadko kiedy wydzielają się samorzutnie, przeciwnie — prawie zawsze należy je z roztworu wydzielić.

Rozdzielanie mieszanin i wyosobnianie z nich czystych związków — jest zawsze pierwszym zadaniem w badaniu każdego związku chemicznego. Zadanie to — w chemii związków organicznych — jak z powyższego wynika — jest bardziej skomplikowane, niż w dziedzinie związków nieorganicznych, gdzie mamy do czynienia z daleko większym zróżnicowaniem własności tych ciał. Stąd zaznajomienie się z głównymi zasadami metod rozdziału mieszanin i ze sposobami określania czystości wyosobnionych związków organicznych musi być przede wszystkim uwzględnione. Dlatego też tym przodującym rozdziałem niniejszego podręcznika poprzedzamy opis swoistych metod analizy elementarnej związków organicznych, które zajmujemy się następnie.

Metody rozdzielania mieszanin możemy podzielić na dwie grupy; a mianowicie: — 1) metody mechanicznego, — 2) metody fizykochemicznego rozdzielania. — Poniżej opiszemy jedynie najważniejsze z nich, pospolicie używane w praktyce laboratoryjnej.

1. Mechaniczne metody rozdzielania mieszanin.

Mechaniczne metody rozdziału jakiegokolwiek mieszanin mają zastosowanie jedynie tam, gdzie mamy do czynienia z mieszaniną niejednorodną kilku ciał, czyli w układach wieloskładnikowych i wielofazowych. — Stosujemy je przeto do rozdzielania mieszanin: — 1) ciał stałych z cieczą (np. osadu, wydzielonego z roztworu); — 2) dwu cieczy, tworzących dwie zwarte fazy ciekłe (np. eteru i wody, które tylko częściowo rozpuszczają się wzajemnie); — 3) zawiesin koloidalnych, gdzie jeden ze składników mieszaniny występuje, jako faza zwarta, (najpospoliciej jako ciecz), a inne składniki stanowią fazę rozproszoną (np. w koloidalnych zawiesinach, lub w różnych emulsjach).

Ze względu na rodzaj siły, którą uskutecznia się rozdzielanie mieszaniny, w grę tu wchodzi przede wszystkim metody, oparte: 1) na działaniu powszechnie czynnej siły grawitacyjnej; — 2) na zastosowaniu sztucznie wytworzonej siły odśrodkowej (w wirownicach).

1. Samorzutne rozdzielanie się mieszanin. — 1. Sedymentacja i flotacja. — Zjawisko samorzutnego rozdzielania się mieszanin występuje zawsze wtedy, gdy siła grawitacyjna działająca na po-

szczególne cząstki zawiesiny jest w stanie przezwyciężyć opór zwar- tego środowiska, w którym wytworzyła się niejednorodność fizyczna. A więc np. drobny krystaliczny proszek cięższy gatunkowo od wody, np. siarczan baru $Ba SO_4$ lub wodorotlenek wapnia $Ca(OH)_2$ — samo- rzutnie opada w wodzie na dno. Natomiast w skłóconej wodnej emulsji lżejszej od wody oliwy, lub eteru — drobniutkie kulki oliwy lub eteru — samorzutnie wypływają na wierzch, wytwarzając zwartą, dokładnie oddzielającą się od wody odrębną warstwę ciekłą.

2. *Szybkość samorzutnego rozdzielania się mieszanin.* — Szybkość, z jaką mieszaniny niejednorodne ciał stałych w cieczach (zawiesiny), lub w gazach (pyły) rozdzielają się samorzutnie pod wpływem siły grawitacyjnej, jest oczywista wypadkową z szybkości odrębnych cząstek, tworzących daną zawiesinę. — Nie- trudno dostrzec, że w grę tu wchodzi następujące czynniki: — 1) ciężar właściwy opadającego ciała, np. kulek rtęciowych w po- równaniu do tej samej wielkości kulek z węgla kamiennego; — 2) jego kształt, jak tego przykładem jest spadochron; — 3) gęstość środo- wiska, np. wody w przeciwieństwie do powietrza; wreszcie — 4) lep- kość środowiska, np. mazi pogazowej w porównaniu do wody, a wody w porównaniu do powietrza.

G. Stokes pierwszy w 1851 r. wykrył ilościowe prawo (p. n.), wiążące wszystkie te czynniki ze sobą, i dające możność wyprowa- dzenia odpowiedniego wzoru do obliczenia szybkości ruchu ciał w zwar- tem środowisku cieczy lub gazu, które ruchowi temu przeciwstawiają zawsze większy lub mniejszy opór.

Wyniki, otrzymane z szybkością opadania kulek szklanych różnej średnicy $2r$ w wodzie, przeliczone na czas τ , w którym kulka taka przesunie się o różnicę poziomów h (cm), dają zgodnie z prawem Stockesa następujące wyniki:

Średnica kulki $2r$	Droga przebyta h	Czas opadania τ
1 mm	1 cm	0 05 sek
0.1 mm	1 „	5.0 „
0.001 mm = 1 μ	1 „	14 godz
0.1 μ	1 „	58 dni
0.01 μ	1 „	16 lat

A więc np. samorzutne osadzanie się jakiegokolwiek zawiesiny w wodzie o grubości ziarna $2r < 1 \mu$ wymagałoby przeciągu czasu, liczonego już nie na godziny, ale dni całe! Jest to szybkość sta- nowczo za mała, by mogła mieć zastosowanie praktyczne. Normalna stała siła ciężkości: $F = m \cdot g$, wynosząca na 1 g masy = $1 \times 981 \text{ dyn}$ — jest więc w takich przypadkach niewystarczająca. — Nieznaczną poprawę możnaby jedynie uzyskać przez ogrzanie mieszaniny (jeśli to jest dopuszczalne), gdyż wtedy zmniejsza się nieco gęstość

rażeniami (2), (3) i (4) prowadzi ostatecznie do wzoru na szybkość opadania u , a mianowicie:

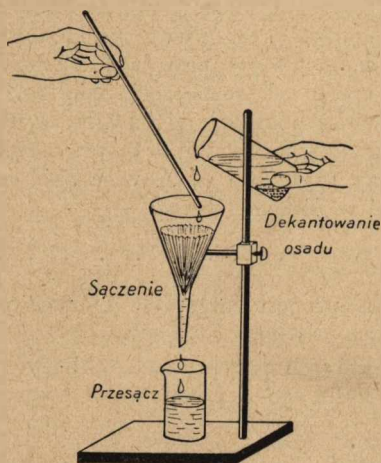
$$6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot u = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot g (d_1 - d_2)$$

czyli:

$$u = \frac{2}{9} r^2 \cdot g \frac{(d_1 - d_2)}{\eta} \quad (5)$$

Z tego wzoru *Stokesa* czytamy odrazu, że szybkość oddzielania się u niejednorodnych składników mieszaniny — w przypadku nawet małej różnicy w gęstościach zawiesiny i środowiska ($d_1 - d_2$) — wzrasta bardzo znacznie (do kwadratu) z powiększaniem średnicy (promienia r), zawieszonych ziaren ciała, a maleje odwrotnie proporcjonalnie do lepkości η (oporu) środowiska.

3. Dekantowanie. — Jest to zabieg, który stosujemy, gdy wytworzony w ciekle środowisku i samorzutnie osiadły na dnie



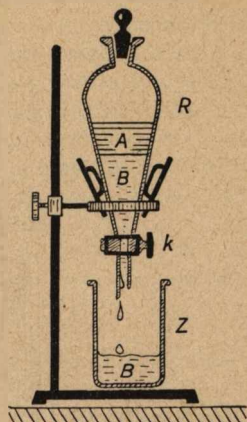
Rys. 1. — Dekantowanie w połączeniu z sączeniem: ostrożne zlewanie cieczy z nad osadu w kubku K — chroni od zbytowego nagromadzenia się go w sączku. Fałdowany sączek przyspiesza sączenie.

naczynia osad ciała stałego, mamy oddzielić od cieczy. Rys. 1. — przedstawia go w połączeniu z cedzeniem (sączeniem). Cedzeniem usuwa się możliwość dostania się do cieczy drobnych ilości osadu, porwanego przy zakłóceniu cieczy przy niedość ostrożnem odlewaniu. — Oczywiście, że sama dekantacja nie prowadzi do dokładnego oddzielania cieczy. Jeśli przytem w cieczy tej znajdują się inne jeszcze rozpuszczone w niej składniki — to składniki te zanieczyścić muszą wysuszony następnie osad. Natomiast w połączeniu z następczem sączeniem dekantacja jest racjonalnym zabiegiem, przyspieszającym sączenie i przemywanie strąconego osadu (p. n.)

4. Oddzielanie cieczy od cieczy. — Gdy dwie niemieszające się z sobą ciecze, działaniem grawitacji, oddzielą się od siebie, wytwarzając dwie ciekłe warstwy, odgraniczone wyraźną poziomą powierzchnią, natenczas ciecz dolną możemy dość dokładnie odłączyć od górnej użyciem lewara. Jeszcze dokładniej skutecznia się w rozdzielaczach. Rys. 2 przedstawia całość tego zabiegu. — Rozdzielacze mogą mieć kształt jajowaty lub kulisty (jak na Rys. 2), albo też walcowaty, wtedy jednak stożkowo zwężony u nasady (przy złączu z kurkiem).

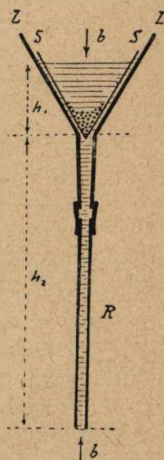
5. Sączenie. — Gdy chodzi o dokładne oddzielanie osadu stałego od cieczy, z nim zmieszanej, oraz od rozpuszczo-

nych w tej cieczy innych składników, najbardziej celowym środkiem jest operacja sączenia (cedzenia), połączona z przemywaniem osadu. Materiałem sącącym jest zawsze warstewka porowatego ciała, przepuszczającego ciecz, o średnicy mniejszej, niż grubość ziarn osadu. W praktyce laboratoryjnej używa się do tego celu pospolicie bibuły z czystej celulozy, którą formuje się w sączku. Postać sączków może być rozróżna, odpowiednia do kształtów lejka, a więc stożkowa jak na Rys. 1 i 3 lub kolista płaska, jak na Rys. 5, albo w kształcie walcowatego woreczka, jak w ekstraktorach Soxhleta (Rys. 20). Jeśli chodzi o sączki, odpowiadające specjalnym wymagom jak np. wytrzymałości na wysoką temperaturę (przy wyrażaniu osadów), lub odporności na chemiczne działanie sączonej cieczy — zamiast bibuły stosuje się inne materiały porowate, a więc np. warstewki z waty szklanej, włóknistego asbestu, platyny sproszkowanej, odpowiednio uformowane naczynia z niewypalanej porcelany i t. d. Jeszcze większą różnorodność materiałów, używanych do sączenia, spotykamy w praktyce fabrycznej.



Rys. 2. — Rozdzielacze: Rozdzielanie dwu niemieszających się z sobą cieczy A i B — uskutecznia się przy pomocy rozdzielacza R , kształtu gruszkowatego lub kulistego jak na Rys. 12. Kurek k należy skrócić w momencie, gdy menisk odgraniczający obie ciecze dojdzie do otworu kurka.

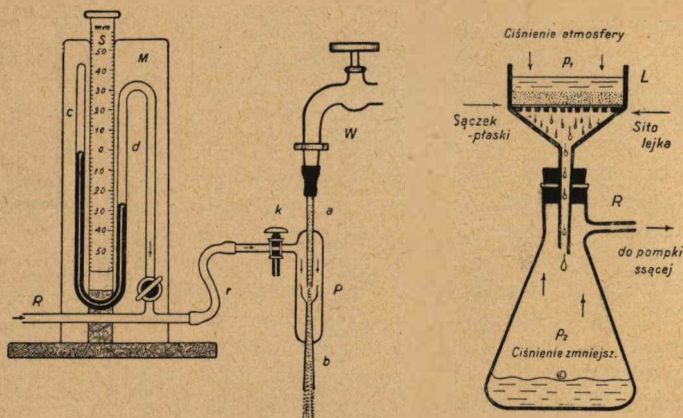
1. *Sączenie w otwartych naczyniach.* — Proces sączenia jest zjawiskiem, odbywającym się również dzięki grawitacji. — Siła Δp przeciskająca ciecz przez sączek w przypadku, gdy sączenie odbywa się do otwartego naczynia, jak na Rys. 1, jest równa hydrostatycznemu ciśnieniu słupa cieczy w lejku p. Rys. 3 o wysokości h_1 równej kilku lub kilkunastu *cm*. Ciśnienie to dla wody wynosi więc zaledwie kilka lub kilkanaście gramów. Przez dołączenie wąskiej rurki R , przedłużającej odpływ z lejka (p. rys.), możemy wytworzyć dodatkowy h_2 słup cieczy pod sączkiem, który będzie działał ssąco na ciecz w lejku. Wystarcza to jednak dopóty, dopóki na sączku nie zbierze się zbyt gruba warstewka osadu. W miarę pogrubiania się osadu na sączku — sączenie staje się powolniejsze, a nawet może ustać zupełnie z chwilą, gdy działające ciśnienie hydrostatyczne nie wystarcza do pokonania tarcia cieczy w porach zbitego osadu. Stąd zastosowanie dekantacji, jako pomocniczej czynności zapobiegającej zbyt niemu nagromadzeniu się osadu na sączku.



Rys. 3. — Sączenie w lejkach otwartych: Z — ściana lejka S — sączek przylegający do ścian lejka. Hydrostatyczne ciśnienie słupa cieczy h , najwyższe u wylotu δ sączka, jest tu siłą sączącą.

2. *Sączenie pod ciśnieniem.* — Często jednak zależy na tem, by większa ilość osadu mogła być dokładnie przemyta. Gdy nie można zastosować dekantacji — ze

względem na powolność samorzutnego opadania osadu (p. w. str. 7), wtedy uciekamy do sączenia pod ciśnieniem, które wytworzyć możemy sztucznie: — 1) albo przez nacisk na wolną powierzchnię cieczy w lejku, co jednak wymaga zamknięcia od góry ścian lejka i połączenia go z pompą tłoczącą, — 2) albo też przez zmniejszenie ciśnienia atmosferycznego u wylotu cieczy z rurki lejka, co jest łatwiejsze w wykonaniu, bo wymaga jedynie umieszczenia tej rurki w szczelnem naczyniu i zastosowania pompki ssącej, jak na Rys. 5.



Pompka ssąca. — Najprostszą pompką do rozrzedzania gazów — jest pompka wodna, wyobrażona na Rys. 4. Działanie jej polega na porywaniu cząstek gazowych przez wartki strumień wody, tryskającej pod ciśnieniem ze zwężonej rurki *a*, połączonej z wylotem kranu wodociągowego. Strumień ten w przeskoku z rurki *a* do *b*, styka się z otaczającym powietrzem lub innym gazem, znajdującym się w osłonie pompki *P* i porywa go, przez co powietrze się w niej rozrzedza. W osłonie pompki, oraz włączonych z nią szczelnie aparatów — przez kurek *k* i rurki *r* i *R* — wytwarza się przeto częściowa próżnia, czyli zmniejszenie ciśnienia gazu *p*, które mierzy się różnicą poziomów rtęci w ramionach skróconego manometru *M*. — Sprawnie działającą tego rodzaju pompką wodną można osiągnąć zmniejszenie ciśnienia do $p = 10\text{--}15\text{ mm}$ słupa (*Hg*), tj. do przężności nasyconej pary wodnej w temperaturze, jaką ma przepływająca wodociągowa woda.

Urządzenie do sączenia przy użyciu pompki ssącej w swej najprostszej, laboratoryjnej postaci wyobraża Rys. 5. — Siłę przepychającą ciecz przez warstwę osadu, zebranego w walcowatym lejku *L* na płaskim okrągłym sączku, rozpostartym na dziur-

kowatem dnie lejka, jest tu różnica ciśnienia atmosfery p_1 i ciśnienia p_2 , wytworzonego pompką w hermetycznie z nią złączonym przez rurkę R odbiorniku na przesącz. Gdy więc p_1 jest barometrycznym ciśnieniem, wynoszącym np. $p_1 = 745 \text{ mm (Hg)}$, a p_2 wykazane przez manometr osiąga wartość np. $p_2 = 35 \text{ mm (Hg)}$, wtedy sączenie odbywa się działaniem siły (ciśnienia): $\Delta p = p_1 - p_2 = 745 - 35 = 710 \text{ mm}$.

W porównaniu do ssącej siły słupa cieczy, którym uskutecznia się sączenie w lejkach otwartych, jak wyżej Rys. 3, gdzie Δp wynosi zaledwie kilka lub kilkanaście gramów, mamy tu do czynienia z siłą sączącą bardzo wzmoczoną, wynoszącą (jak wyżej) np. $\Delta p = 710 \text{ mm} = 71 \text{ cm (Hg)}$, czyli $= 13.6 \text{ g} \times 71 =$ aż 966 gramów! Oczywiście, że w tych warunkach sączenie odbywać się musi daleko szybciej.

6. Centryfugowanie. — Już poprzednio, gdy była mowa o warunkach, w jakich grawitacyjny proces sedimentacji lub flotacji przebiega zbyt powolnie (p. prawo Stokesa str. 9), wskazaliśmy, że do osadzenia bardzo drobnych zawiesin w cieczach, jakimi są np. roztwory koloidalne, należy użyć siły odśrodkowej, dającej się sztucznie wytworzyć. Zdawać by się mogło, że użycie przyspieszonego sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem również powinno być tu skuteczne. — Praktyka laboratoryjna i techniczna stwierdza jednak, że w wielu przypadkach niepodobna dobrać materiału, nieprzepuszczającego subtelnych cząstek zawiesiny. Bibuła zwykła przepuszcza np. drobnopięnisty osad BaSO_4 , a najgęstsza bibuła szwedzka nie zatrzymuje subtelnych zawiesin koloidalnych, o średnicy ziarna $2r < 0.1 \mu$, tj. $= 0.0001 \text{ mm}$. Z drugiej strony osady w gęstych cieczach, nawet grubopięniste, jak np. krystaliczny cukier w swym syropie macierzystym — nie dają się odsączyć, wskutek zatykania por filtru domieszkami subtelniejszych cząstek. We wszystkich tego rodzaju przypadkach jedynie środkiem skutecznym — jest centryfugowanie na wirownicach.

Wirownice (centryfugi) mogą być rozmaicie urządzone, w zależności od celu, do którego mają służyć, np. centryfugi mleczarskie, wirownice w cukrowniach i t. d. Tu opiszemy model wirownicy, używanej w praktyce laboratoryjnej, poruszanej siłą ręki, za pomocą korbowego urządzenia (Rys. 6).

Obrotowy ruch korby wirownicy takiej zostaje za pomocą systemu kół zębatach przeniesiony i zwiększony co do ilości obrotów na pionową oś O . W złączonych z osią tą imadłach widełkowatych zawieszono są ruchomo 2 metalowe gilzy G , w które wstawia się próbówki szklane P , stożkowo u dołu zwężone. Probówki te wypełnia się cieczą niejednorodną, która ma być odwirowana.

Siła odśrodkowa K wytwarzana w wirownicy, zależy jak wiadomo: 1) — od długości wirującego ramienia R ; — 2) od linowej szybkości u , uzyskanej na obwodzie tego ramienia, — 3) od masy m wirującego po tym obwodzie ciała. — A mianowicie:

$$K = m \cdot \frac{u^2}{R} \dots \dots \dots (1)$$

Niech chyżość obrotowa centryfugi osiągnie N obrotów na 1 *min*, czyli $\frac{1}{60} \cdot N = n$ na 1 *sek*. Wtedy oczywista chyżość linjowa po obwodzie:

$$u = 2\pi R \cdot n = \frac{2\pi R}{60} \cdot N \quad (\text{cm/sek})$$

a więc:

$$K = \left(\frac{2\pi R \cdot N}{60} \right)^2 \cdot \frac{m}{R} \quad (\text{dyn})$$

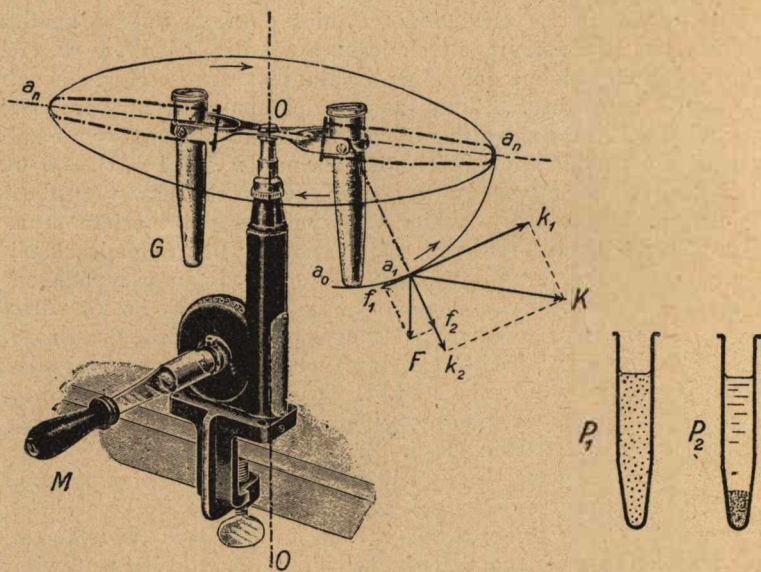
czyli:

$$K = \left(\frac{2\pi R \cdot N}{60} \right)^2 \cdot \frac{m}{981 R} \quad (\text{gram}).$$

Ostatecznie po przerachowaniu stałych czynników:

$$K = 0.0000112 \cdot N^2 \cdot R \cdot m \quad (\text{gram}) \quad (2)$$

Współczynnik: 0.0000112 ma oczywiście tę samą stałą wartość dla każdej wirownicy.



Rys. 6. — Centryfuga ręczna: M — korba zębatego koła popedowego; G — gilzy do umieszczania probówek z cieczą do odwirowania; OO — oś obrotu; Oa_n — promień koła, opisywanego wirującymi gilzami w płaszczyźnie poziomej; K — siła odśrodkowa i jej składowe k_1 i k_2 , podczas podnoszenia się gilz do położenia Oa_n ; F — siła ciężkości i jej składowe f_1 i f_2 ; P_1 — probówka z cieczą przed odwirowaniem; P_2 — po odwirowaniu.

Ze wzoru (2) możemy z łatwością obliczyć w gramach lub kilogramach siłę odśrodkową K , działającą na poszczególne cząstki zawiesiny o masie m , choćby to była masa najdrobniejsza. Np. dla masy

$m = 1\text{ g}$ na wirownicy o $R = 20\text{ cm}$, przy maksymalnej chyżości $N = 2400$ obrotów na 1 min. wytworzona siła odśrodkowa wynosi:

$$K = 112 \times 10^{-7} \times 2400^2 \times 20 = 64.5 \times 20 = 1290\text{ g}$$

A więc uzyskana w tych warunkach siła odśrodkowa K na jednostkę obracającej się masy $m = 1$ jest 1290 razy większa od ciężaru tej masy, tj. od siły $F = m.g = 1.981\text{ dyn} = 1\text{ gram.}$ — W myśl prawa Stokesa (p. w. str. 9) tyleż krotnie musi się zwiększyć szybkość opadania osadu w wirowanej cieczy w porównaniu do zwykłej sedymentacji w cieczy nieruchomej.

Wirowanie niejednorodnych subtelných mieszanin wodnych, jakimi są liczne produkty naturalne, np. krew, mleko, wodne kultury bakterij i t. p, wogóle — roztwory koloidalne, jest więc najskuteczniejszym a niekiedy jedynym środkiem do oddzielania zawartych w nich zawiesin.

2. Fizyko-chemiczne metody rozdziału mieszanin.

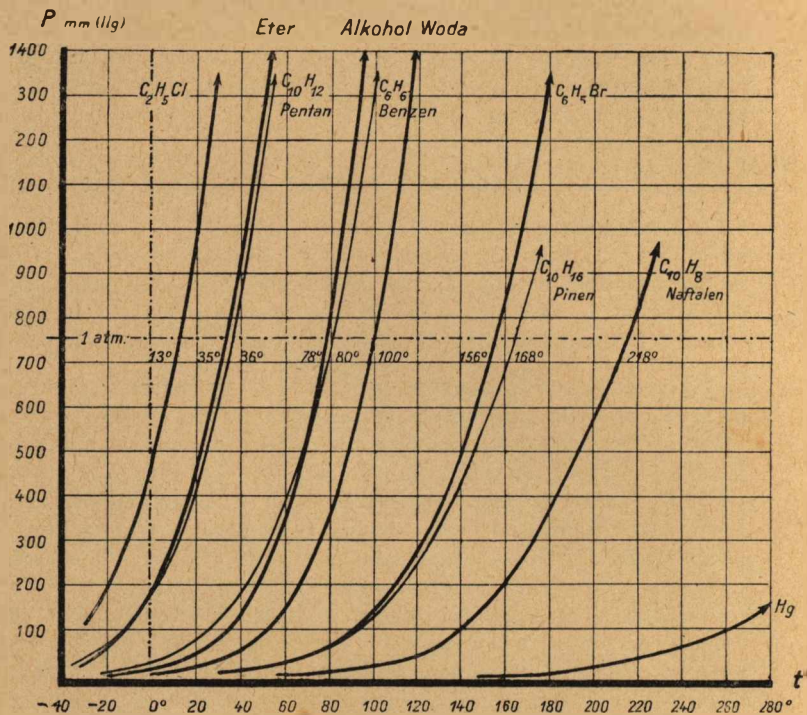
1. Odparowywanie. — Odparowywanie jest zabiegiem, który stosujemy: 1) albo do usunięcia resztek cieczy, pozostałych na oddzielnym z niej osadzie ciał stałych, np. na odsączonym lub odwirowanym osadzie; — 2) albo do zagęszczenia roztworów celem wywołania w nich krystalizacji ciała rozpuszczonego.

1. *Proces parowania* — jest jak wiadomo zjawiskiem samorzutnem, odbywajacem się na każdej wolnej powierzchni fazy ciekłej lub stałej każdego ciała, lecz w wysokim stopniu zależnem: — 1) od natury tego ciała; — 2) od jego temperatury*). Istota procesu parowania tkwi w cieplnych ruchach pojedynczych cząstek materji, tworzących wolną powierzchnię cieczy, a także ciała stałego. Parowanie jest więc zjawiskiem, ograniczonem wyłącznie do wolnej powierzchni fazy ciekłej lub stałej. Na parującej powierzchni cieczy odbywa się ustawiczna wymiana cząstek (drobin), wyrwyjących się z fazy ciekłej w fazę gazową, z cząsteczkami z powrotem wciąganiem do fazy ciekłej. Przy ograniczonej przestrzeni fazy gazowej, a więc w zamkniętych naczyniach, wytwarza się wnet stan równowagi, czyli nasycenie przestrzeni fazy gazowej — parą. W otwartych natomiast naczyniach parowanie cieczy — posuwa się wciąż naprzód i odbywa się kosztem energii cieplnej, dostarczanej z otoczenia.

2. *Szybkość parowania* jest więc zależna: — 1) od szybkości dopływu ciepła, gdyż przy niedostatecznym dopływie nastąpić musi spadek temperatury parującej cieczy; — 2) od szybkości usuwania się nasyconej pary z powierzchni parującej, oraz — 3) od wielkości tej powierzchni. A ponieważ

*) Patrz podręcznik: *St. Tołłoczko* „Chemja Nieorg. i Ogólna“ wyd. VIII (1929 r.), str. 30—34 i 42—46.

nadto ciepło jest niczem innym, jak wewnętrzną kinetyczną energią postępowego ruchu oddzielnych cząstek $E = \frac{1}{2} m \cdot u^2$, a energia ta jest do temperatury bezwzględnej T wprost proporcjonalna, przeto czwartym czynnikiem zasadniczym szybkości parowania jest — 4) wzmożenie temperatury, czyli ogrzewanie parującej cieczy. — Wreszcie jako czynnik indywidualny (5) musi tu wchodzić w grę prężność pary nasyconej, uwarunkowana naturą (rodzajem) ciała i zawsze dla tegoż samego ciała rosnąca z temperaturą. Im bowiem prężność nasyconej pary jakiegos ciała w pewnej określonej temperaturze jest większa, tem gęstsza jest jego para nasycona.

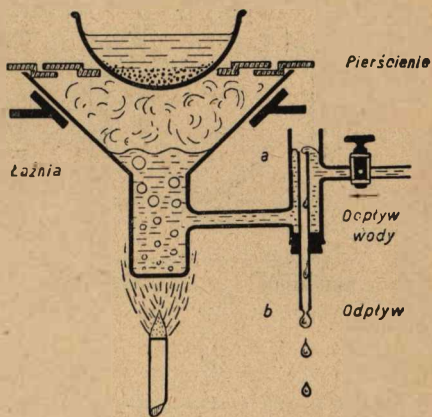


Rys. 7. — Prężności pary nasyconej jednoskładnikowych czystych cieczy: — krzywe $P=f(t)$ dla kilku typowych cieczy. — Pozioma kropkowana linja, odpowiadająca $p=1\text{ atm}$ ciśnienia zewnętrznego wyznacza — w punktach przecięcia się z odpowiednią krzywą P_t — normalną temp. wrzenia t_w tej cieczy.

Wykres (Rys. 7) przedstawia przykładowo przebieg krzywych prężności par kilku typowych cieczy: widzimy że, w tej samej temperaturze np. 20 $^{\circ}$ — prężność par P_{20} : chlorku etylu $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ wynosi: 996 mm (Hg), eteru $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ i pentanu C_5H_{12} ok. 442 i 420, a alkoholu $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$ i wody H_2O odp. 44 i 17.5 mm a bromku benzolu $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ zaledwie kilka mm (Hg). — Z cieczy tych, umieszczonych w otwartych naczyniach, a więc w powietrzu pod ciśnieniem

barometrycznym, np. 760 mm (Hg), w temperaturze $t = 20^{\circ}$, najgwałtowniej parować będzie chlorek etylu, najpowolniej zaś bromek benzolu. — Stąd pochodzi określenie — ciecze lotne — w przeciwieństwie do cieczy nielotnych (jak rtęć).

3. *Odparowywanie w zwykłej temperaturze.* — Z powyższego rozważania widoczna, że odparowywanie na wolnym powietrzu w zwykłej temperaturze — może być skutecznie stosowane w przypadkach cieczy lotnych. Naczynia używane do odparowywania cieczy (parownice), powinny mieć kształt kulistej czaszy, jak na Rys. 8, lub niskiego walcowatego kubka, by ułatwiony był odpływ gromadzącej się nad powierzchnią parującą — nasyconej pary. Dla przyspieszenia parowania może być zastosowany sztucznie wytworzony (np. wentylatorem lub dmuchawką wodną) przewiew powietrza nad cieczą. Jeśli natomiast zachodzi potrzeba wolniejszego odparowywania, jak np. w procesie powolnej krystalizacji z roztworów (p. n.), użyć należy naczyń bardziej głębokiego, z zastosowaniem niezupełnie szczelnego przykrycia (np. z papieru) celem utrudnienia dyfuzji par.

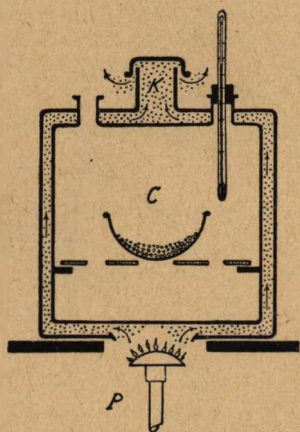


Rys. 8. — Łaźnia wodna z automatycznie regulującym się poziomem wody: ab — rurka przesuwalna, do nastawiania wlewającej się wody do żądanego poziomu: — nadmiar doprowadzanej przez kurek zewnętrzny wody przelewa się jej górnym otworem a , odpływa zaś dolnym b .

4. *Odparowywanie na łaźniach i w suszarkach.* — Jest to zabieg stosowany w celu przyspieszenia odparowywania i osiągnięcia pełni działania. Przeprowadza się go zwykle na łaźniach wodnych z automatycznie uzupełniającym się poziomem wody w łaźni, jak na Rys. 8. Wtedy parowanie odbywa się w temperaturze stałej $t = 100^{\circ}$, t. j. temperaturze wrzenia wody. Ciepło wytwarzające się pary wodnej ogrzewa więc parownicę z odparowywaną substancją stale do 100° . W tych warunkach odparowany produkt może jeszcze zawierać drobne ilości odparowywanej cieczy (wskutek adsorpcji), należy więc go wysuszyć, co uskutecznia się w suszarkach (Rys. 9), tj. w zamkniętych metalowych szafkach, ogrzewanych palnikiem do pożądanej wyższej temperatury, np. do 110 lub 150° . Suszarki takie można też zaopatrzyć w automatyczny regulator płomienia, złączony z palnikiem gazowym.

2. *Destylacja.* — Jest to zabieg, związany z wrzieniem cieczy podejmowany w celu skroplenia wytwarzającej się przez wrzenie pary, tak jednak, by skroplona na ciecz para nie spływała z powrotem do wrzącej cieczy, lecz mogła być zebrana osobno.

Wrzenie samo jest swoistą formą samorzutnego procesu parowania, a mianowicie: jego cechą zasadniczą jest tworzenie się pęcherzów pary wewnątrz samej cieczy, natomiast wolne parowanie jest cechą wolnej powierzchni, odgraniczającej fazę



Rys. 9. — Suszarka powietrzna o podwójnych ścianach, w kształcie szafki, ogrzewana ciepłem powietrzem i gazami spalinowymi palnika: *K* — kominek z regulatorem; *P* — palnik; *C* — miarka z suszącym się osadem.

ciekłą od fazy gazowej. Parować mogą więc zarówno ciecz jak i ciała stałe na swych wolnych granicznych powierzchniach, natomiast — wrzeć mogą tylko ciecz. Wrzenie, tj. tworzenie się pęcherzów pary wewnątrz zwartej cieczy i ich wydobywanie się na zewnątrz, może nastąpić jedynie wtedy, gdy prężność pary *P* — w gazowej fazie pęcherza, jest w stanie pokonać siły uciskające nań, które są: — 1) ciśnienie barometryczne *b*, jeśli wrzenie odbywa się na wolnem powietrzu, — 2) ciśnienie hydrostatyczne *h* słupa cieczy, wznoszącej się nad pęcherzem pary, które oczywiście jest tem większe im pęcherz ten znajduje się głębiej w cieczy i maleje w miarę podnoszenia się ku wolnej powierzchni cieczy; — 3) ciśnienie powierzchniowe (włoskowate) *p*, które występuje na kulistej powierzchni pęcherza pary i jest wprost proporcjonalne

do napięcia powierzchniowego σ danej cieczy, a odwrotnie proporcjonalnie do promienia *r* — pęcherza. W chwili powstania drobnutkiego pęcherzyka pary jest więc to ciśnienie włoskowate największe. Z powyższego wynika, że wrzenie wytworzyć się może wtedy dopiero, gdy prężność pary cieczy *P*, rosnąca z temperaturą (p. wykres Rys. 7), osiągnie przynajmniej wartość:

$$P = b + h + p.$$

Przegrzewanie się cieczy. — Ponieważ ciśnienie włoskowate *p* jest największe wtedy, gdy *r* jest znikomem małe, i może wówczas osiągnąć wartość niedającą się zaniedbać wobec głównej siły oporu, t. j. ciśnienia barometrycznego: $b = \text{np. } 740 \text{ mm (Hg)}$, przeto prężność pary *P*, dochodzącej do wrzenia cieczy, ma do pokonania największy opór zbiorowy w momencie wytwarzania się pęcherzyka pary. Stąd pochodzi zjawisko przegrzewania się cieczy, tj. opóźnianie się wrzenia, przy podnoszeniu temperatury cieczy, niekiedy nawet o kilka stopni ponad właściwą temperaturę wrzenia. Aby do tego niedopuszczyć stosuje się przepuszczanie drobnutkich pęcherzyków powietrza (jak na Rys. 11) przez ciecz ogrzewaną, lub umieszcza się w niej drobne ziarenka (szkła, kaolinu i t. p.) okładujące zawsze na swej powierzchni drobne ilości powietrza.

Temperatura wrzenia, a ciśnienie zewnętrzne. — Z rozważania poprzedniego jest oczywiste, że przez zmniejszenie zewnętrznego ciśnienia nad cieczą (a więc ciśnienia powietrza, lub wytworzonej pary), ciecz ta przejść może w stan wrzenia w niższej temperaturze niż pod ciśnieniem 1 atm. A w jakiej mianowicie — na to znajdujemy odpowiedź w wykresie prężności par danej cieczy (p. Rys. 7). I tak np. z wykresu tego widzimy, że np. dla $p = 200 \text{ mm (Hg)}$, prosta pozioma, przecinająca na tej wysokości krzywe prężności par wszystkich cieczy, daje z nimi punkty przecięcia (temp. wrzenia) o kilkadziesiąt stopni poniżej normalnej temperatury wrzenia, odpowiadającej ciśnieniu $p = 760 \text{ mm (Hg)} = 1 \text{ atm}$.

Zastosowanie i rodzaje destylacji. — Destylacja, jako zabieg laboratoryjny i techniczny stosuje się tam, gdzie chodzi: — 1) o oczyszczenie głównego składnika mieszaniny ciekłej od domieszek ciał, mniej lub zgoła nielotnych; — 2) o rozdzielenie kilku lub większej ilości składników jednorodnej mieszaniny ciekłej, np. alkoholu od wody. — W tym drugim przypadku zabieg destylacyjny zwie się „destylacją frakcjonowaną“ lub wprost frakcjonowaniem (p. n.).

W wykonaniu swem destylacja, ze względu na własności destylowanej cieczy, może być prowadzona rozmaicie:

1) Destylacja pod zwykłym ciśnieniem, tj. pod ciśnieniem barometrycznym, a więc zbliżonem do ciśnienia normalnego: $P = 1 \text{ atm}$.

2) Destylacja przed ciśnieniem zmniejszonym, w szczególności gdy chodzi o ułatwienie wrzenia cieczy, o zbyt wysokiej normalnej temperaturze wrzenia, lub cieczy, na które ta wysoka temperatura działa rozkładająco.

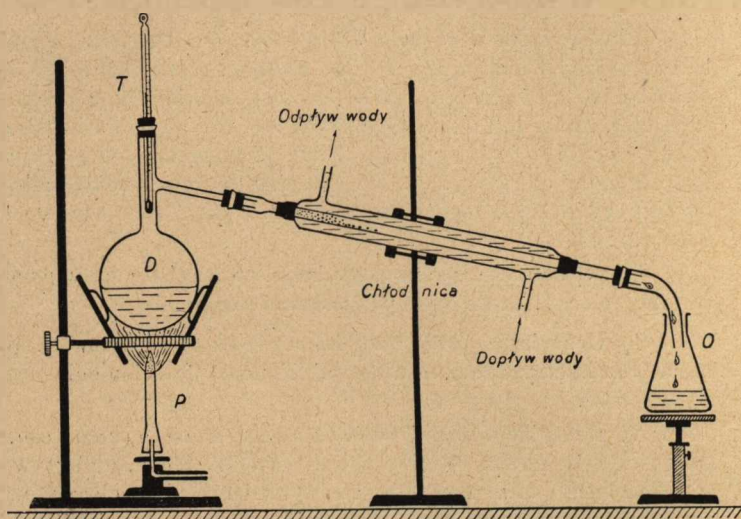
3) Destylacja w strumieniu gazu lub par, np. powietrza lub pary wodnej, przepuszczanych przez wrzącą mieszaninę ciekłą.

Każdą z tych głównych metod destylacji omówimy dokładniej z osobna.

1. *Destylacja zwykła.* — Pod nazwą tą rozumiemy destylację prowadzoną pod zwykłym barometrycznym ciśnieniem a więc w aparaturze, mającej otwarte połączenie z powietrzem atmosfery. Rys. 10. przedstawia odpowiednią do tego celu używaną aparaturę, w jej najprostszym laboratoryjnym urządzeniu. Aparatura destylacyjna składać się musi zawsze z 3 zasadniczych części. — 1) Destylator, którym może być odpowiedniej formy i rozmiarów kocioł lub retorta a także kolba szklana (Rys. 10—12), zaopatrzona zawsze u góry w przewód, odwodzący parę. W destylatorze ciecz przez ogrzewanie z zewnątrz doprowadza się do wrzenia. — 2) Chłodnica, tj. urządzenie oziębiające przewód (rurę), w którym wytworzona w destylatorze para skrapla się (p. Rys. 10, 11 i 12). — 3) Odbieralnik, do którego spływa ciecz „przekroplona“, czyli

destylat. — Chłodnica i odbieralnik mogą też mieć najrozmaitsze formy. Dla zwiększenia powierzchni chłodzącej nadaje się rurze chłodnicy bardzo często formę spiralną (węzownicy, p. n. Rys. 20). Środkiem chłodzącym jest najczęściej woda zimna, którą przepuszcza się przez płaszcz chłodnicy w kierunku przeciwnym prądowi pary w rurze. Dla wysokowrzących cieczy wystarcza nieraz chłodzenie powietrzem.

Środek chłodzący odbiera ciepło, wydzielane przez skraplającą się parę („ukryte“ ciepło parowania), które dla różnych cieczy jest różne, a dla wody, skraplanej w 100° , wynosi 537 gkal.



Rys. 10. — Destylacyjna aparatura w najprostszym zestawieniu: *K* — destylator, *Ch* — chłodnica ze szkła, ziębiona prądem wody; *O* — odbieralnik, np. w postaci kolbki Erlenmeyera; *T* — termometr.

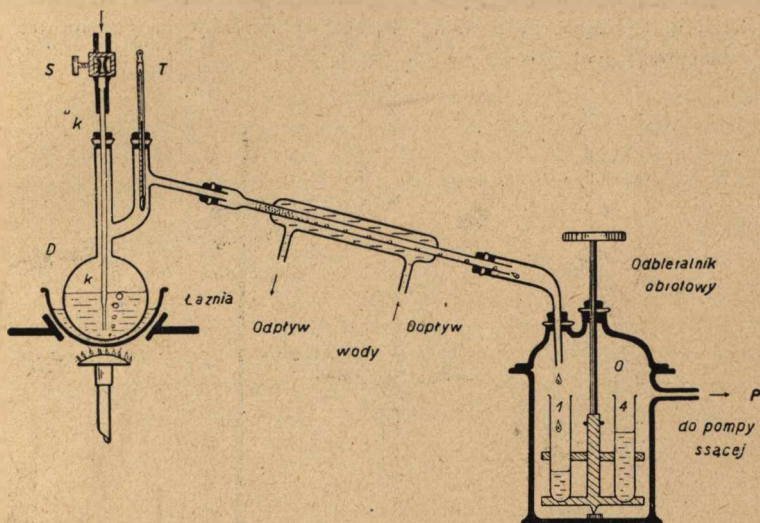
Temperaturę, w której odbywa się wrzenie destylującej się cieczy, mierzy się termometrem, umieszczonym w szyjce destylatorki przed wylotem rurki odводzącej parę.

2. Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem. — Ciecze, mające normalną temperaturę wrzenia, przekraczającą 200° albo i wyżej, np. naftalen o $t_w = 218^{\circ}$ (patrz wykres Rys. 7), dają się z łatwością destylować w temperaturach o kilkadziesiąt, albo i więcej stopni niższych, jeśli w całości aparatury destylacyjnej zostanie wytworzone odpowiednio niskie ciśnienie. Np. tenże naftalen $C_{10}H_8$ pod ciśnieniem $P = 50 \text{ mm (Hg)}$ wrze już w $t_w = \text{ok. } 120^{\circ}$, jak to z łatwością odczytujemy z wykresu prężności jego pary.

Całość aparatury do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, używanej powszechnie w laboratoryjnej praktyce wyobrażona jest

na Rys. 11. — Zmniejszenie ciśnienia, wytworzone działaniem wodnej pompki ssącej i mierzone odpowiednim manometrem, jak na Rys. 4, nie może oczywiście zejść poniżej prężności, jaką posiada nasycona para wodna w temperaturze przepływającej przez pompkę wody. A więc np. w porze letniej, gdy wodociągowa woda ma np. 15° , maksymalnie osiągalne ciśnienie p wynosi: $p_{15^{\circ}} = 12.8 \text{ mm (Hg)}$, gdy zimową porą np. przy $t = 5^{\circ}$, można też samą sprawnie działającą pompką osiągnąć: $p_{5^{\circ}} = 6 \text{ mm (Hg)}$.

W technicznym zastosowaniu, gdzie chodzi o aparaturę wielkich rozmiarów, jak np. w destylarniach olejów z ropy naftowej, do wytwarzania próżni, tj. odpowiednio zmniejszonego ciśnienia, służą oczy-



Rys. 11. — Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem: D — destylatorka ciśnieniowa, zanurzona w nisko topiącym się stopie lub w piasku: K — kapilara z regulatorem S , przepuszczającym bąbelczki powietrza; O — odbieralnik obrotowy, do połączenia z P — pompą ssącą i manometrem M (p. Rys. 4).

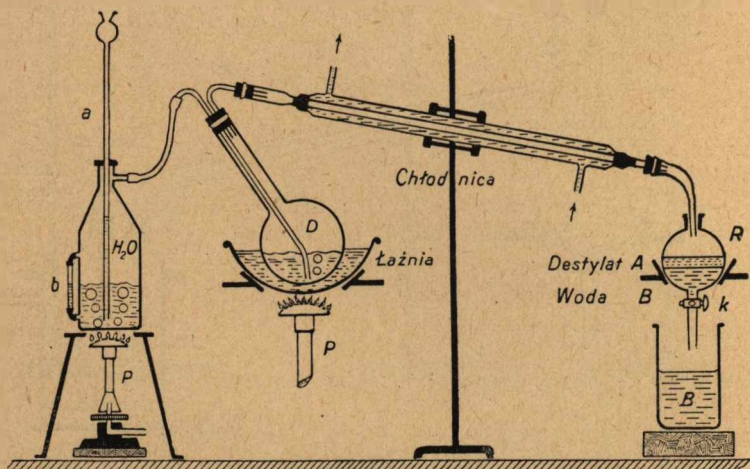
wista nie pompki wodne lecz odpowiednio skonstruowane pompy tłokowe lub obrotowe. Tak samo i w laboratoryjnej praktyce, jeśli chodzi o wytwarzanie daleko bardziej posuniętej próżni, np. do $p = 0.1 - 1 \text{ mm (Hg)}$, lub jeszcze niżej, użyte być muszą pompy podobnej konstrukcji.

3. *Destylacja w strumieniu gazu lub par.* — Metodą tą posługujemy się zasadniczo w tych samych przypadkach, w których ma zastosowanie destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem, a więc wtedy, gdy produkt mający być przekroplony posiada zbyt wysoką normalną temperaturę wrzenia lub rozkłada się poniżej tej temperatury. — W szczególności wydzielamy np. przez destylację w strumieniu pary wodnej — różne olejki roślinne, jako to: esencje pachnące z kwiatów, terpentynę z żywicy i t. p. Stosujemy ją również niekiedy

do odpędzania pochłoniętych — zadsorbowanych ciał, jakoto np. do odpędzenia gazoliny zadsorbowanej przez „węgiel aktywny“ z gazów naftowych (p. n. ustęp: „absorbca“).

Aparaturę do tego rodzaju destylacji — wyjaśnia w zasadzie Rys. 12. Widzimy tu, że strumień gorącej pary wodnej przechodzi bańkami przez ciecz umieszczoną w destylatorze, który podgrzewamy osobno w razie potrzeby ale niekoniecznie. Destylat składa się wtedy oczywiście z 2 cieczy, nie mieszających się ze sobą: — 1) skroplonej pary ciała destylowanego *A*, np. terpentyny, oraz — 2) przekroplonej pary wody *B*.

Oczywista, że w przypadku destylacji w strumieniu obojętnego gazu zamiast kociołka do wytwarzania pary użyte być musi urządzenie tłoczące, najprościej fiaska ze ściśniętym gazem. Produktem destylacji jest wtedy wolna ciecz *A*.



Rys. 12. — Destylacja w strumieniu pary wodnej: *K* — kociołek metalowy do wytwarzania pary wodnej ze szklanymi rurkami: *a* — ciśnioniową, *b* — poziomą, wykazującą stan wody w kociołku, *D* — destylatorka ogrzewana na łaźni wodnej; *O* — rozdzielacz, jako odbieralnik.

Destylacja w strumieniu obojętnego gazu — jest w istocie metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Wynika to z następującego rozważania. — Każda bańka jakiegokolwiek gazu, np. powietrza *B*, przeciskając się przez warstwę nie reagującej nań chemicznie cieczy *A*, np. benzolu C_6H_6 umieszczonego w destylatorze *D*, jak na Rys. 12, stanowi dla tej cieczy fazę gazową, w którą ciecz ta na kulistej powierzchni bańki wyparowuje samorzutnie podobnie, jak się to dzieje na otwartej wolnej powierzchni cieczy, stykającej się z powietrzem lub jakimkolwiek innym gazem lub próżnią. Wobec swych drobnych rozmiarów cała faza gazowa bańki wysyca się więc prawie momentalnie parą cieczy, przez którą bańka ta się przedziera. Z tą chwilą jest ona wypełniona częściowo gazem *B*, częściowo nasyconą parą cieczy *A*.

a $V_{C_6H_6}$ obliczamy z ciężaru benzolu = 5 kg, i jego ciężaru drobinowego $M = C_6H_6 = 78$, oraz z objętości gramodrobiny = 22.4 l*), jako wartość równą tu: $V_{C_6H_6} = 1570$ l. Ostatecznie:

$$V_B = 1570 \times \frac{760 - 74.7}{74.7} = 14300 \text{ litrów.}$$

Ze wzoru (2) czytamy dalej, że im p_A ma mniejszą wartość, tem większą musi być objętość V_B użytego gazu dla oddestylowania tej samej ilości cieczy. I tak np. dla oddestylowania tej samej ilości 5 kg benzolu w $t = 0^\circ$, gdzie ma on $p_0 = 26.5$ mm, obliczamy V_B jako $V_0 = 39600$ l = 39.6 m³!

Destylacja w strumieniu pary cieczy, niemieszącej się z destylowanym produktem — np. benzolu C_6H_6 w strumieniu pary wodnej H_2O — jest oczywiście procesem w zasadzie nie różniącym się niczem od destylacji w strumieniu obojętnego gazu, którą omówiliśmy poprzednio. Tylko wynikiem destylacji nie jest tu destylat jednoodnorodny, lecz produkt składający się z dwu, niemieszących się z sobą cieczy — a więc np. benzolu i wody, — jak na Rys. 12.

Stosunek objętości obu składników w fazie gazowej V_1 i V_2 możemy wyrazić zapomocą ich ciężarów $g_1 : g_2$, albowiem objętość V może być zawsze wyliczona z ciężaru g i ciężaru właściwego s danego gazu jako $V = g : s$. — A ponieważ dalej s jest ciężarem 1 cm³ gazu, a więc jest = ciężarowi pojedynczej drobin $M \times$ ilość tych drobin N w 1 cm³, która według zasady Avogadry jest dla wszystkich gazów jednakowa, — mamy więc:

$$V_1 : V_2 = \frac{g_1}{M_1 \cdot N} : \frac{g_2}{M_2 \cdot N} = g_1 \cdot M_2 : g_2 \cdot M_1$$

stąd przez podstawienie we wzór (2) otrzymujemy ostateczne wyrażenie:

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{p_1 \cdot M_1}{p_2 \cdot M_2} \dots \dots \dots (3)$$

które daje możność wyrachowania ciężaru jednego ze składników destylatu, np. g_1 , jeśli znamy ciężar drugiego g_2 , i jeśli znane są ciężary drobinowe obu składników M_1 i M_2 oraz prężności parcyjne ich par p_1 i p_2 w gazowej fazie (przed skropleniem) destylatu w obranej stałej temperaturze $t = \text{const}$ destylacji.

3. Frakcjonowanie. — Nazwą tą oznaczamy swoisty zabieg destylacyjny, stosowany tam, gdzie skład destylatu zmienia się z postępowaniem destylacji. Wtedy odbieramy skroplony destylat w odrębnych porcjach, tj. frakcjach, które określamy odpowiednimi odstępami temperatur Δt wrzącej mieszaniny. Oczywiście zachodzić to może tylko wtedy, gdy temperatura wrzącej cieczy

*) p. Tołłoczko, Chemja Nieorg. wyd. VIII, str. 148.

nie jest stała, lecz zmienia się — wzrasta — z postępowaniem destylacji, jak np. podczas destylacji mieszaniny alkoholu z wodą. Ta zmiana temperatury wrzenia z postępowaniem destylacji jest cechą ogólną, dotyczącą wszelkich ciekłych mieszanin jednorodnych, czyli roztworów, a więc jednorodnych cieczy złożonych co najmniej z 2 albo i większej ilości składników, jakimi są np: ropa naftowa, smoła pogazowa, oraz najrozmaitsze roztwory produktów, które wytwarzane są w praktyce technicznej i laboratoryjnej. Frakcjonowanie jest jedną z najogólniejszych metod, stosowanych w tego rodzaju przypadkach, do wyodrębiania składników jednorodnej mieszaniny.

1. Prężność par mieszanin jednorodnych.

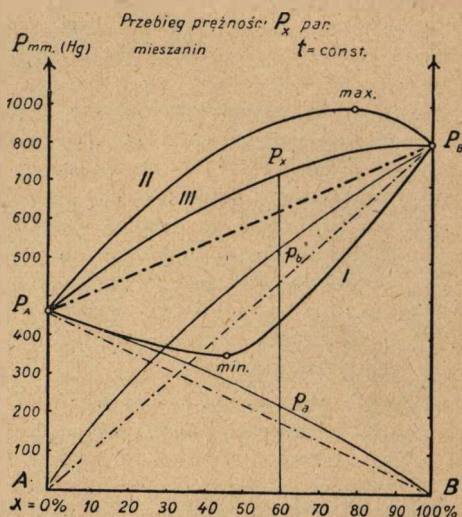
Ciecz, złożona z drobiny jednego rodzaju A, a więc jednoskładnikowa, jaką jest każde chemiczne czyste ciało ciekłe, — ma zawsze ściśle określoną prężność pary nasyconej P o swoistym wzroście tej prężności z temperaturą (p. wykres Rys. 7). Skład pary takiej cieczy jest oczywiście jakościowo zawsze ten sam, gdyż stanowią go te same drobiny A.

Gdy natomiast mamy do czynienia z najprostszą mieszaniną jednorodną, a więc złożoną z 2 tylko składników A i B, mieszających się ze sobą w każdym stosunku, to całkowita prężność P pary nasyconej takiej mieszaniny w dowolnej temperaturze, składa się w zasadzie — z prężności parcyjnych p_A i p_B każdego z jej składników, tj.:

$$P = p_A + p_B = \text{const, dla } t = \text{const} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Zachodzi pytanie, w jakim stopniu te obie wielkości cząstkowe p_A i p_B biorą udział w całkowitej prężności P par, wydzielanych przez mieszaninę.

Gdyby w dowolnej, lecz stałej temperaturze $t = \text{const}$ parcyjność składnika A, tj. p_A i składnika B, tj. p_B — w swej zależności od składu procentowego ciekłej fazy mieszaniny, a więc od zawartości $x\%$ np. składnika B, miały przebieg linjowy, jak kropkowane proste $P_A B$ i $P_B A$ na wykresie Rys. 13, natenczas



Rys. 13. — Schemat przebiegu prężności par P_x mieszanin jednorodnych: Rzędne P_x — oznaczają mm (Hg); odcięte x — podają % zawartości obu składników A i B, a mianowicie: $x\%$ B i $(100 - x)\%$ A. — Krzywe I, II, III — 3 typy przebiegu P_x . Prosta punktowana $P_A P_B$ — przebieg całkowitej prężności par P_x w razie, gdyby parcyjność składników p_A i p_B (kropkowane proste), miały przebieg linjowy.

całkowita prężność pary P_x , wytwarzanej przez mieszaninę od $x = 0 - 100\%$ B, miałaby również przebieg linjowy $P_A P_B$. Innymi słowy: gdyby p_B było proporcjonalne do x , a taksamo p_A proporcjonalne do $(100 - x)$, to byłoby można wartości te wyliczyć, jako:

$$p_B = \frac{P_B \cdot x}{100} \quad \text{ i } \quad p_A = \frac{P_A(100-x)}{100} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

gdzie P_B i P_A — są granicznymi wartościami, wielkości p_B i p_A dla $100\%_0$ B i $100\%_0$ A, czyli dla czystych ciał B i A. A zatem z wyrażeń (1) i (2), mielibyśmy na P_x wyrażenie:

$$P_x = \frac{(P_B - P_A) \cdot x}{100} + P_A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

W rzeczywistości tak jednak nie jest. — Przebieg całkowitej prężności P_x par mieszanin jednorodnych odbiega zawsze od prostej $P_A P_B$ — wyznaczonej równaniem (3), a zatem nie można wyliczyć prężności parcjalnych p_B i p_A za pomocą wyrażeń (2), czyli za pomocą zwykłej „reguły mieszanin“, jaka ma zastosowanie do fizycznie niejednorodnych ciał. Stąd też tak samo całkowita prężność P_x pary mieszaniny jednorodnej o składzie $x\%$ B nie daje się obliczyć wzorem (3) z granicznych wartości prężności parcjalnych, czyli z wartości P_A i P_B , tj. z prężności par wolnych jej składników.

Rzeczywisty przebieg całkowitej prężności P_x pary mieszanin jednorodnych — może więc być wyznaczony tylko doświadczalnie. Odpowiada on zwykle jednemu z 3 typów, wyobrażonych na wykresie Rys. 13, izotermami I, II i III. — Krzywa I wykazuje w swym przebiegu *minimum*, krzywa II — *maximum*, zaś krzywa III — cech tych nie posiada.

2. *Zjawisko azeotropji.* — Mieszaniny jednorodne, wykazujące maxima lub minima w przebiegu prężności ich pary P_x , noszą ogólną nazwę mieszanin azeotropowych. W szczególności mówimy o azeotropji ujemnej wtedy, gdy mieszanina azeotropowa wykazuje minimum prężności par, i odwrotnie — azeotropją dodatnią nazywamy mieszaniny, wykazujące maxima w przebiegu P_x .

Azeotropja jest zjawiskiem pospolitem. Występuje ona przeważnie wtedy, gdy składniki, tworzące jednorodną mieszaninę różnią się znacznie w swych cechach chemicznych, ale wykazują temperatury wrzenia bliskie sobie.

1) *Azeotropję ujemną* wykazują np. mieszaniny:

Woda H_2O + kw. azotowy HNO_3 .

Aceton CH_3COCH_3 + Chloroform $CHCl_3$, gdzie dla składu $x = 60\%$ (mólów) chloroformu izoterma P_{40° ma *minimum*: $P_{40^\circ} = 320 \text{ mm (Hg)}$.

2) *Azeotropję dodatnią*, częściej występującą, spotykamy natomiast w mieszaninach, np.:

Aceton CH_3COCH_3 + dwusiarczek węgla CS_2 , gdzie w składzie $x = 70\%$ molów CS_2 izoterma P_{35° wykazuje *maximum*: $P_{35^\circ} = 655 \text{ mm (Hg)}$.

Woda H_2O + alkohol propylowy $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, także alkohol etylowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Alkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + benzol C_6H_6 , o *maximum* P_x przy składzie $x = 44.8\%$ C_6H_6 .

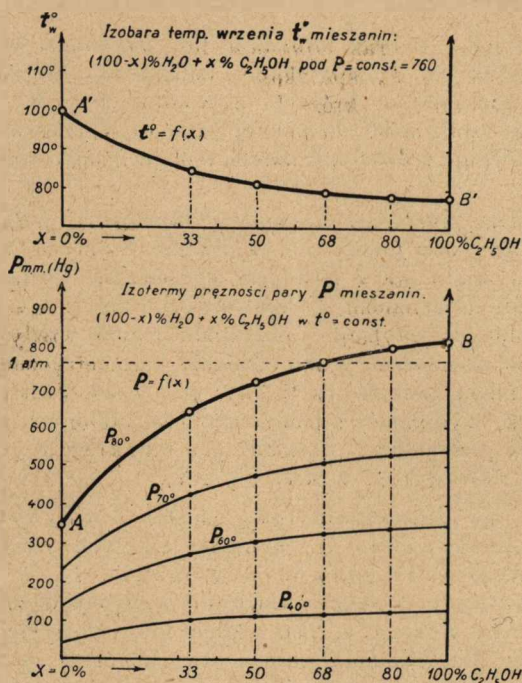
3) *Brak azeotropji*, tj. brak *minimum* lub *maximum* w przebiegu krzywej prężności par P_x spotykamy najczęściej. Objaw ten wykazują zwykle mieszaniny, których składniki *A* i *B* — są związkami chemicznie zbliżonymi do siebie, jako to w mieszaninach różnych węglowodorów, np. w benzynie, nafcie, w olejach smarowych itp.

3. *Ogólny obraz przebiegu destylacji mieszanin jednorodnych*. — Podczas destylacji cieczy indywidualnie czystych, a więc jednoskładnikowych, osiągnięta z postępowaniem ogrzewania temperatura wrzenia nie ulega żadnym zmianom, a więc pozostaje stałą: $t_w = \text{const}$, w ciągu całego przebiegu destylacji — oczywista jednak wtedy tylko, gdy obrane ciśnienie zewnętrzne p , np. ciśnienie barometryczne, podczas destylacji nie ulega zmianie, czyli gdy: $p = \text{const}$. Jest to bezpośredni też wniosek, wynikający z poprzednio uzasadnionych rozważań (p. str. 16) nad przebiegiem prężności par czystych jednoskładnikowych cieczy (p. wykres Rys. 7).

Inaczej rzecz się przedstawia, gdy chodzi o destylację jednorodnych mieszanin, tj. układów ciekłych conajmniej 2-składnikowych. Wtedy temperatura wrzenia t_w , w miarę oddestylowywania roztworu — ulega ustawicznie postępującej zmianie, a mianowicie t_w stale wzrasta. Ten wzrost temp. destylacji mieszaniny w miarę jej przekraplania obraca się naogół w granicach temperatury wrzenia, czystych składników mieszaniny, tj. od temp. wrzenia najniższej wrzącego do temp. wrzenia najwyższej wrzącego czystego 100% składnika. Tylko w wyjątkowych przypadkach, — zresztą bardzo pospolitych — a mianowicie w mieszaninach azeotropowych, np. w wymienionych uprzednio mieszaninach $\text{H}_2\text{O} + \text{kw. HNO}_3$, lub acetonu $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CS}_2$ i t. d., — ten wzrost temp. wrzenia destylowanej mieszaniny — do obu tych krańców (każdego z osobna) nie dochodzi, lecz odbywa się w granicach pomiędzy: — 1) temperaturą wrzenia jednego ze składników t_A lub t_B , — 2) a temperaturą wrzenia mieszaniny azeotropowej t_x tj. temperaturą wrzenia w tym jej składzie, gdzie mieszanina ta wykazuje *maximum* lub *minimum* swej pary: $P_x = \text{max}$, albo $= \text{min}$. — W punktach tych ma mieszanina azeotropowa stałą temperaturę wrzenia $t_x = \text{const}$, podobnie jak „czysta“ jednoskładnikowa ciecz.

Ten faktyczny przebieg destylacji mieszanin jednorodnych — może być również wyjaśniony jedynie na podstawie znajomości przebiegu całkowitej prężności pary P_x , wydzielanej przez 2-składnikową mieszaninę, w zależności od jej procentowego składu w stanie cieczy, oznaczonego wartością x ‰, np. dla składnika B, (p. ustęp poprzedni i wykres Rys. 13). Spróbujemy to wyjaśnienie przebiegu destylacji mieszanin jednorodnych, przeprowadzić na dwu konkretnych przykładach.

4. *Przebieg destylacji mieszaniny:* woda H_2O + alkohol C_2H_5OH . — Wykres Rys. 14 w dolnej



Rys. 14. — Izotermę prężności pary P_x mieszanin: H_2O i C_2H_5OH ; oraz wykres izobary temp. wrzenia t_w pod ciśnieniem zewnętrznym $p = 760$ mm (Hg).

swej części przedstawia przebieg całkowitej prężności pary tej mieszaniny P_x jako funkcję x ‰ C_2H_5OH , tj. ogólnie: $P = f(x)$, oczywiście: $P = const.$ Na rysunku wykreślone są cztery izotermę P_x a mianowicie, odpowiadające: $t = const = 40^\circ, 60^\circ, 70^\circ$ i 80° . Górna część rysunku tego zawiera natomiast dla tej samej mieszaniny wykres przebiegu temperatury wrzenia t_w w zależności od x , co oznaczamy ogólnie: $t_w = f(x)$, oczywiście przy zachowaniu stałego zewnętrznego ciśnienia: $p = const$, n. p. barometrycznego: $p = const = 760$ mm (Hg), jeśli destylacja odbywa się pod tem właśnie ciśnieniem. — A więc krzywa $t_w = f(x)$

jest jedną z izobar, a mianowicie, odpowiadającą tu izotermie P_{80° .

Ponieważ żadna z izoterm tej mieszaniny nie wykazuje na tych wykresach w swym wzrastającym przebiegu żadnego osobliwego punktu maksymalnego — niema *maximum*, — przeto odwrócone do niej, o spadającym przebiegu, izobary wrzenia t_w — nie mogą posiadać *minimum*. Niema więc go i wykreślona izobara temp. wrzenia pod ciśnieniem $p = 760$ mm (Hg). Stąd możnaby wnosić, że wodne mieszaniny alkoholu — nie tworzą zespołu azotropowego. Lecz podany wykres nie jest jeszcze dowodem zupełnym, albowiem wykres ten jest wykonany w małej skali, w której drobne zmiany

P_x lub t_w graficznie nie mogą być oddane. Trzeba więc sięgnąć wprost do tablic liczbowych, w których wartości P_x , albo t_w podane są dokładnie w możliwie małych odstępach Δx . Wtedy okaże się, że mieszanina: $(100 - x)\% H_2O + x\% C_2H_5OH$ w stężeniu $x = 95.5\% C_2H_5OH$ wykazuje największą z wszystkich P_x wartość P_{max} i stosownie do tego w stężeniu tem wystąpić musi odpowiednia minimalna temp. wrzenia t_{min} . — Pod ciśnieniem zewnętrznem $p = const = 760\text{ mm}$ jest ona zaledwie o $\Delta t = 0.15^\circ$ niższa od temp. wrzenia czystego alkoholu, tj. *minimum* temp. przypada tu dokładnie na $t_w = 78.3^\circ - 0.15^\circ = 78.15^\circ$. A więc w mieszaninie: woda-alkohol — mamy napewno przypadek azeotropji i to azeotropji dodatniej, czego załączony wykres, zrobiony w małej skali, dla tak małego Δt uwidocznć nie mógł.

Rozważmy więc teraz, jak się odbywać będzie destylacja wodnej mieszaniny alkoholu, np. gdy zabieg destylacyjny rozpoczniemy z mieszaniną o składzie, np. $x = 68\% C_2H_5OH$. Mieszanina ciekła tego składu dojdzie pod ciśnieniem $p = 760\text{ mm (Hg)}$ do stanu wrzenia w 80° (p. dolny wykres). Wydzielana przez nią para, odchodząc do chłodnicy, skrapla się tam całkowicie, wytwarzając odpowiednią porcję destylatu. W destylacie tym stężenie alkoholu x' jest faktycznie większe, niż w pierwotnej mieszaninie przed rozpoczęciem destylacji, tj: $x' > x = 68\% C_2H_5OH$. A więc tak samo i w parze, z której ten destylat powstał. Para wrzącej mieszaniny ma zatem stężenie alkoholu większe od stężenia jego w pierwotnej cieczy o pewną różnicę: $\Delta x = x' - x$, w którą została wzbogacona.

Natomiast pozostała w destylatorze, jeszcze nieprzedestylowana reszta mieszaniny ciekłej, ma zawartość alkoholu x_1 , faktycznie mniejszą, niż mieszanina pierwotna, tj. $x_1 < x = 68\% C_2H_5OH$. A zatem po oddestylowaniu pewnej porcji pary, pomiędzy stężeniem alkoholu w pozostałości, a stężeniem jego w pierwotnej mieszaninie wytwarza się różnica: $\Delta x = x - x_1$.

Lecz to zmniejszenie się stężenia alkoholu w nieprzedestylowanej jeszcze mieszaninie o wartości Δx związane jest tu z pewnem obniżeniem całkowitej prężności pary $\Delta P = P_x - P_{x_1}$, jak to widoczna jest z przebiegu izoterm: $P_x = f(x)$, na dolnym wykresie Rys. 14. A to pociąga za sobą odpowiednie podniesienie się początkowej temp. wrzenia z t_w na t'_w , czyli o różnicę: $\Delta t = t'_w - t_w$. A zatem temperatura wrzenia t_w mieszaniny alkoholu, o początkowym stężeniu $x = 68\% C_2H_5OH$ z postępowaniem destylacji wciąż musi wzrastać, jak to oddaje nam wykres jej izobary pod ciśnieniem $p = const = 760\text{ mm}$, p. Rys. 14. Dzieje się to dopóty, dopóki całkowita prężność wydzielanej pary nie osiągnie swej wartości minimalnej P_{min} , czyli temperatura wrzenia dojdzie do maksymalnej t_{max} . Stanie się to oczywiście wtedy, gdy stężenie alkoholu x osiągnie $x = 0$, czyli gdy z jego wodnej mieszaniny pozostanie jedynie czysta woda.

Odbierając wpływający z chłodnicy do odbiornika destylat, nie całkowicie (razem), lecz porcjami, tj. w kolejno podstawione odbiorniki, np. próbówki, jak na Rys. 11, możemy rozbić go na szereg „frakcyj”.

Frakcje wyznaczamy zwykle dowolnie obranymi odstępami we wzrastającej z postępowaniem destylacji temperaturze wrzenia, a więc np. co 5° , 10° , 20° i t. p., w zależności od rozpięcia najwyższej i najniższej temperatury wrzenia destylowanej mieszaniny. — Powtarzając w ten sposób prowadzoną destylację ponownie, z każdą z otrzymanych w poprzedniej destylacji frakcji, możemy złączyć ze sobą te frakcje I i II destylacji, które przechodzą w tych samych granicach temperatur wrzenia. Szereg frakcyj stąd otrzymanych poddajemy znów III z kolei destylacji frakcjonowanej i tak dalej, aż do zaniku frakcji o pośrednich temperaturach wrzenia. Wtedy całość mieszaniny poddana tego rodzaju zabiegowi destylacyjnemu — zgromadzi się we frakcjach, przechodzących w stałych temperaturach wrzenia. Jeśli to była mieszanina 2-składnikowa, jak alkoholu z wodą, tych frakcyj ostatecznych będzie tylko dwie: — 1) o najniższej i — 2) o najwyższej stałej temperaturze wrzenia.

Poddana frakcjonowanej destylacji mieszanina: woda-alkohol o składzie $x = 68\% C_1H_5OH$ dać więc musi jako frakcje ostateczne: — 1) frakcję najniżej wrzącą o $t_w = 78.15^{\circ}$ i składzie $x = 95.5\% C_2H_5OH$, która odpowiada azeotropowemu stężeniu tworzących ją składników, oraz — 2) frakcję najwyżej wrzącą o $t_w = 100^{\circ}$, odpowiadającą składowi $x = 0\% C_2H_5OH$, czyli czystą wodę.

Gdybyśmy natomiast wyszli z mieszaniny: woda-alkohol o stężeniu $x > 95.5\% C_2H_5OH$, wtedy oczywista: — 1) frakcję najniżej wrzącą $t_w = 78.15^{\circ}$ byłaby znów mieszanina azeotropowego stężenia o składzie jak poprzednio $x = 95.5\% C_2H_5OH$, a — 2) frakcję zaś o najwyższej stałej temp. wrzenia $t_w = 78.3^{\circ}$ stanowiłby czysty alkohol: $x = 100\% C_2H_5OH$.

Wniosek 1. — Mieszaniny azeotropowej — jaką jest np. mieszanina: woda + alkohol, wykazująca *maximum* w przebiegu swych izoterm prężności P_x , a zatem i *minimum* w przebiegu temperatur wrzenia t_w , — metodą destylacji frakcjonowanej niepodobna jest całkowicie rozdzielić na jej czyste składniki.

Ten wniosek ogólny, oparty na powyżej przeprowadzonym rozważaniu — znajduje pełne potwierdzenie doświadczalne w bardzo licznych przypadkach praktyki laboratoryjnej i technicznej. A więc np. najbardziej sprawną aparaturą destylacyjną w rafinerjach spirytusu — niepodobna jest otrzymać, wychodząc z roztworów wodnych, absolutnego 100% -go alkoholu.

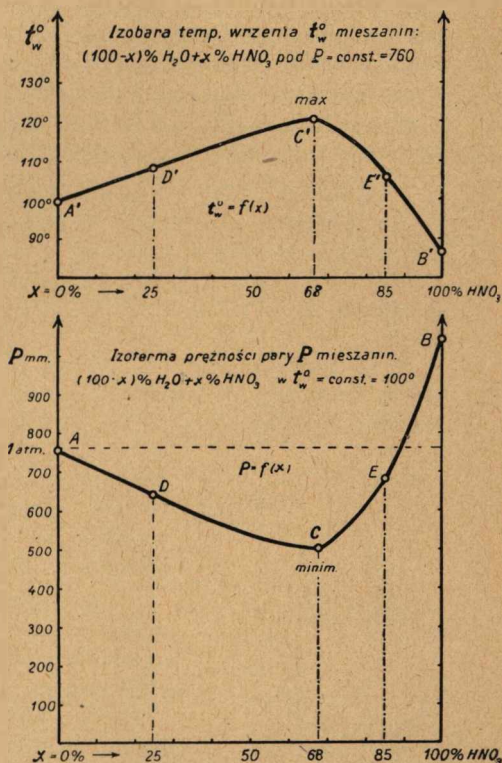
Wniosek 2. — Tylko w przypadkach mieszanin bez azeotropji, tj. takich, gdzie izotermy prężności par P_x — mają przebieg nie wykazujący zgoła ani *maximum*, ani *minimum*, destylacja frakcjonowana może doprowadzić do zupełnego rozdziału obu składników A i B . W tych przypadkach frakcjami końcowymi są frakcje, odpowiadające również najniższej i najwyższej stałej temperaturze t_A i t_B , a zatem temperaturom wrzenia czystych składników.

5. *Przebieg destylacji mieszaniny azeotropowej*: woda H_2O + kwas azotowy HNO_3 . — Obraz przebiegu izotermi prężności pary $P_x = f(x)$ tej mieszaniny w temp. $t = \text{const} = 100^\circ$, oraz jej odpowiednika — izobary temp. wrzenia $t_w = f(x)$, pod ciśnieniem $p = \text{const} = 1 \text{ atm}$, przedstawiony jest na wykresie Rys. 15.

Izoterma P_x tej mieszaniny wykazuje dla $x = 68\%$ HNO_3 najniższą *minimum* prężność pary: $P_{\min} = 505 \text{ mm}$, przeto izobara wrzenia mieszaniny ciekłej tegoż składu posiada *maximum*: $t_w = 120.5^\circ$. — Nietrudno stąd przewidzieć, jaki tego rodzaju przebieg tych krzywych pociągnie za sobą skutek w wyniku zabiegu destylacyjnego.

Przypuśćmy, że mamy otrzymać czysty 100% HNO_3 z mieszaniny składu $x = 85\%$ HNO_3 . Prężność pary P_x tej mieszaniny oddaje rzędna E , a jej temperaturę wrzenia t_w — górny wykres — rzędna E' . Mieszanina ta zaczyna więc wrzeć w $t = 105^\circ$. Pierwsza odchodząca para mieć musi zawartość $x' \% HNO_3$ większą, niż pierwotna mieszanina ciekła o $x = 85\%$, tj. $x' > x = 85\%$.

Odebrana frakcja destylatu będzie więc miała $x' \%$ zawartości HNO_3 , będzie więc wzbogacona w kwas ten w porównaniu z pozostającą nieprzedestylowaną resztą, której pierwotna zawartość $x \% HNO_3$ zmaleje do x_1 , tj. $x_1 < x = 85\%$ HNO_3 . Temp. wrz. wzrośnie więc i tak wciąż dalej, aż do $t_w = \text{max.} = 120.5^\circ$. W tym momencie ustaje podnoszenie się temperatury wrzenia, odpowiada to *minimum* prężności pary $P = \text{min.} = 505 \text{ mm (Hg)}$. Mieszanina wrze tu, jak jednoskładnikowa „czysta“ ciecz. A więc w tym punkcie i tylko w tym mieszanina wrząca w miarę oddestylowania nie traci nic



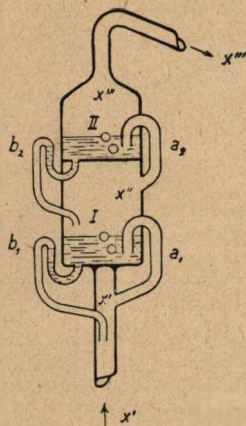
Rys. 15. — Izoterma $t = 100^\circ$ prężności pary P_x mieszaniny: H_2O i kwasu azotowego HNO_3 , oraz odpowiadająca tej izotermie izobara temp. wrzenia t_w pod ciśnieniem zewnętrznym $p = 760 \text{ mm (Hg)}$.

w swym procentowym składzie $x = 68\%$ a zatem i skład jej pary musi być stały i ten sam, tj. $x' = 68\%$ HNO_3 , czyli $x' = x$. W ten sposób destylacja przebiega do samego końca.

Ten sam wynik otrzymujemy, rozważając przebieg destylacji powyższej mieszaniny H_2O i HNO_3 , wychodząc ze składu rozcieńczonego kwasu, np. $x = 25\%$ HNO_3 , co odpowiada na wykresie rzędnym D i D' , z tą tylko różnicą, że uzyskanym końcowo — przez wielokrotne frakcjonowanie (p. str. 30) destylatem — będzie mieszanina o maksymalnej $t_w = 120.5^\circ$, odpowiadająca $x' = x = 68\%$ HNO_3 , a pozostałością nieprzedystylowaną będzie ciecz o $x = 0$, tj. czysta woda: 100% H_2O . — I w tym więc razie zupełne rozdestylowanie mieszaniny pierwotnej jest niemożliwe.

Wniosek: W przypadkach mieszanin, wykazujących *minimum* w przebiegu prężności ich par, tak samo jak i w mieszaninach o azeotropji dodatniej (z *maximum*) — niemożliwy jest zupełny rozdział składników mieszaniny — wyłącznie metodą destylacji frakcjonowanej.

6. Deflegmacja. — Nazwą tą oznaczamy zabieg, jaki stosuje się w destylacji do usuwania z pary, wydzielanej przez wrzącą mieszaninę tych jej składników, zwanych „flegmą“, które mają być oddzielone od składnika najniżej wrzącego, zanim odchodząca z destylacji para zostanie ostatecznie skroplona w chłodnicy. Najłatwiej wyjaśnia się to na tle stosowanej do tego celu aparatury, którą stanowi „deflegmator“.



Rys. 16. — Deflegmator kolumnowy: I i II — półki na kondensat; a_1, a_2 — przewody pary; b_1, b_2 — syfony odprowadzające kondensat do destylatora.

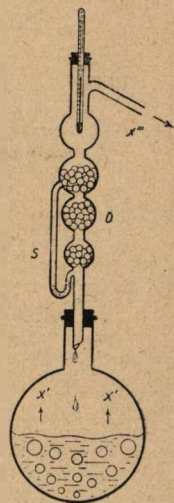
Deflegmator — jest to osobna dodatkowa część urządzenia destylacyjnego, złączona bezpośrednio z wylotem kotła (kolby) destylacyjnego — z jednej strony, a wlotowym otworem chłodnicy — z drugiej. — Rys. 16 wyobraża schematycznie konstrukcję deflegmatora, używanego w technice, np. w gorzelniach do destylacji surówki spirytusowej, a także w różnych rafinerjach destylacyjnych w celu osiągnięcia możliwie najczystszej produktu.

Deflegmator tego rodzaju składa się w zasadzie z szeregu komór cylindrowych: I, II itd., zestawionych w pionową kolumnę. Odrębne komory takiej kolumny łączą się ze sobą za pomocą: — 1) rurek a_1, a_2 i t. d., przewodzących parę, wytwarzaną w destylatorze, z komory I do II z II do III i t. d. w górę, oraz — 2) rurek syfonowych b_1, b_2 i t. d., umożliwiających odpływ do dół ciekłego kondensatu — „flegmy“ — wydzielającej się z pary w każdej z komór, w miarę gdy kondensat ten osiągnie poziom przelewu w rurce syfonowej. Z komory I — flegma spływa już wprost do destylatorki.

Proces odflegmiania pary w aparacie tego rodzaju polega na postępowym ochładzaniu par, przechodzących przez deflegmator, w następstwie czego jest częściowe, kolejno postępujące wydzielanie się z nich kondensatu. — Niech para wychodząca bezpośrednio z destylatorki ma prężność P_x , a zawartość w niej składnika głównego (wyżej wrzącego B) wynosi x' . Gdyby para ta przez oziębienie w komorze I całkowicie się skropliła, kondensat I miałby również stężenie składnika B , równe x' . Stan ten utrzymać się może jednak tylko w początkowym okresie, gdyż w miarę nagromadzenia się kondensatu na dnie tej komory — a tak samo i w dalszych — para przechodząca do komory przebiegać się musi przez ciekłą warstwę kondensatu. Stąd kondensat ogrzewa się aż do temp. jego wrzenia t'_w , która jest oczywiście niższą, niż temp. wrzenia destylowanej cieczy t_w , a skład x' tego I kondensatu musi być większy, niż destylowanej cieczy o różnicę $\Delta x = x' - x$ (p. wyż. str. 29). Kondensat I, doprowadzony do wrzenia wydziela parę, której skład znów się wzbogaca o pewną różnicę $\Delta x = x'' - x'$. To samo stać się musi w komorze II i w następnych. Para, wychodząca np. z II komory, wzbogaci się przeto dwukrotnie o różnicę Δx , w porównaniu do pary niedeflegmowanej, tj: $x''' - x' = 2\Delta x$. Słowem, ze zwiększeniem ilości komór w deflegmatorze, wzrasta ilość odbytych procesów częściowego skraplania się „flegmy“, której porcje spływają w przeciwnym kierunku, kolejno od najwyższej komory do najniższej i ostatecznie do destylatorki. Natomiast odflegmiona para przechodzi z deflegmatora do chłodnicy i tam wytwarza ostateczny destylat, o najniższej temp. wrzenia $t_{min.}$, czyli o najwyższej prężności pary $P_{max.}$

Deflegmacja — jak z powyższego widoczna — usprawnia znakomicie proces destylacyjny, albowiem rozdziela składników, tworzących jednorodną ciekłą mieszaninę, może być tu — przy zastosowaniu dostatecznie sprawnie działających deflegmatorów — przeprowadzony w teoretycznie osiągalnych granicach bez powtarzania destylacji, a więc w jednym zabiegu, czego nie osiąga się nigdy w aparaturze destylacyjnej bez deflegmatora.

W praktyce laboratoryjnej używa się deflegmatorów uproszczonej konstrukcji, jak np. wyobrażonych na Rys. 17. Są to zwykle szersze szklane rurki, zaopatrzone w odpowiednie przewężenia i rozdęcia albo też rurki walcowate, wypełnione kulkami szklanymi. Zasada ich działania jest ta sama, co i deflegmatorów „talerzowych“ stosowanych w technice.



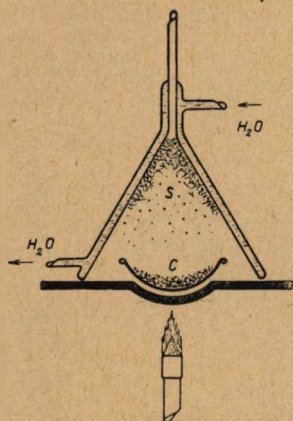
Rys. 17. — Deflegmator kulkowy, osadzony na destylatorce: S rurka syfonna, odprowadzająca flegmę.

4. Sublimacja. — Nazwą tą obejmujemy zabieg oparty: —

- 1) na odparowywaniu ciała krystalicznego bez stopienia, i następnie — 2) na przeprowadzeniu wytworzonej zeń

pary w stan nasycenia poniżej temperatury topnienia tego ciała. Wtedy jego para nasycona „ścina się“ z powrotem w postaci drobnych kryształów, podobnie jak w porze zimowej w temp. $t < 0^{\circ}$ para wodna wytwarza szron, osiadający na oziębionych powierzchniach przedmiotów, np. na gałęziach drzew, albo też osiada jako wzorzysta, krystaliczna powłoka na oziębionych szybach okiennych.

1. *Sublimacja — jako metoda rozdzielania mieszanin ciał stałych.* — Aparatura stosowana do sublimacji w najprostszej swej postaci składa się zawsze z dwu zasadniczych części, którymi są: — 1) otwarte płaskie naczynie, np. parownica porcelanowa, jak na Rys. 18, ogrzewane od dołu albo bezpośrednio małym płomieniem palnika, albo pośrednio — na łaźni wodnej lub piaskowej, —



Rys. 18. — Sublimacja w urządzeniu laboratoryjnym: C — ciało sublimowane; S — sublimat, zbierający się na chłodnicy w postaci lejka o podwójnych ścianach.

2) pokrywa w kształcie klosza lub odwróconego lejka, która spełnia tu rolę chłodnicy i odbiornika zarazem: na jej powierzchni wewnętrznej „ścina się“ para sublimowanego ciała w postaci krystalicznego nalotu.

Dla ciał sublimujących się w temp. powyżej $t > 100^{\circ}$ wystarcza naturalne ochładzanie się pokrywy w otaczającym powietrzu. W przypadkach zaś, gdzie sublimacja wymaga temp. niższych $t < 100^{\circ}$, należy zastosować chłodzenie sztuczne, np. wodą, jak to wyobraża rysunek, gdzie pokrywę stanowi lejek o podwójnych ścianach do przepływu wody.

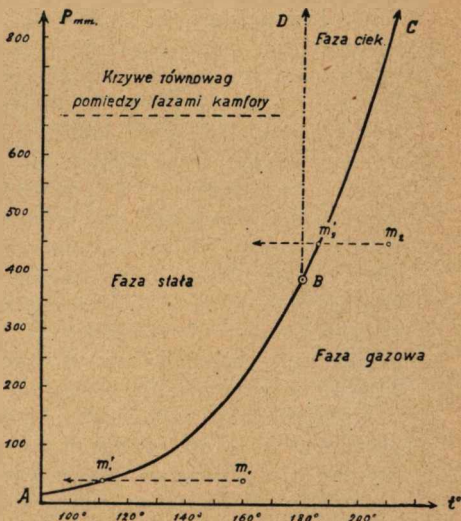
Zastosowanie sublimacji, jako środka do rozdzielania mieszanin ciał stałych — w szczególności jeśli chodzi o oczyszczenie ich od domieszek nielotnych, — stoi w związku z prężnością ich pary poniżej temp. topnienia t_k . Tylko te ciała przydatne są do sublimacji, których prężność pary, wydzielanej z ich powierzchni krystalicznej, jest dostatecznie wysoka. Tu należą z ciał nieorganicznych np: jod J_2 , arsenik As_2O_3 , sublimat $HgCl_2$, salmiak NH_4Cl itd; a z organicznych połączeń np: kwas benzoowy $C_6H_5CO.OH$, naftalen $C_{10}H_8$, kamfora $C_{10}H_{16}O$, antrachinon $(C_6H_4CO)_2$ itd. Muszą to być ciała, wykazujące — już poniżej ich temp. topnienia t_k — prężności par P o wielkości conajmniej kilku lub kilkunastu mm słupa (Hg), albo i więcej, jak o tem przekonywujemy się z załączonej dla tych przykładów Tab. I. (str. 36).

2. *Uzasadnienie warunków i przebiegu sublimacji.* — Już z powyżej podanego opisu ogólnego, objaśniającego przebieg sublimacji i warunki, w jakich zabieg ten może być stosowany, wynika, że chodzi tu o możliwość przeprowadzenia ciała ze stanu pary (z fazy gazowej) w stan stały krystaliczny (w fazę stałą) z pominięciem

skroplenia tej pary na ciecz. Zagadnienie to wyjaśnia się odrazu wykresem faz ^{*)}, tj. warunkami równowagi pomiędzy stanami skupienia (fazami), w jakich dane ciało proste lub mieszanina ciał występuje.

Rozpatrzmy tu w szczególności na przykładzie kamfory $C_{10}H_{16}O$, w jakich warunkach ciało to, będąc w stanie pary, przejść może bezpośrednio w stan fazy stałej. W tym celu wykreślamy z tablic liczbowych, zawierających doświadczalnie zmierzone prężności P par nasyconych kamfory, odpowiedni diagramat, który wyobraża nam przebieg wartości P w zależności od temperatury, zarówno dla krystalicznego jak i ciekłego stanu tego ciała. Stąd powstaje wykres jak na Rys. 19.

Krzywa AB — tego wykresu podaje przebieg prężności pary nasyconej P , znajdującej się w równowadze z powierzchnią kamfory krystalicznej w zależności od temp. t° . Krzywa BC — wyznacza prężności P pary kamforowej w stanie równowagi z powierzchnią ciekłej kamfory. Punkt B — określa wartość rzędnej $P_{180} = 386 \text{ mm}$ (Hg), gdzie para znajduje



Rys. 19. — Wykres faz kamfory: AB — przebieg prężności pary fazy stałej; BC — fazy ciekłej; B — punkt topnienia.

się jednocześnie w równowadze z kryształem i cieczą, a zarazem wyznacza temp. topnienia (krzepnięcia) kamfory $t_k = 180^\circ$. Z diagramatu tego odczytujemy też odrazu — prężność P , jaką nasycona para kamfory ma w każdej innej temperaturze, np. $P_{100^\circ} = 26 \text{ mm}$; $P_{150^\circ} = 163 \text{ mm}$ lub $P_{209^\circ} = 760 \text{ mm}$ i t. d., a więc poniżej i powyżej temp. krzepnięcia kamfory ($t_k = 180^\circ$). Rozumiemy też, że w polach diagramatu, zawartych pomiędzy krzywymi równowagi faz leżą punkty odpowiadające tylko jednej fazie, a więc np. punkt m_1 , znajdujący się w polu poniżej krzywych $AB-BC$, jest punktem, wyznaczającym wielkością swą rzędnej — prężność pary, która nie jest w styczności ani z krystaliczną, ani z ciekłą kamforą, a więc jest wtedy parą nienasyconą.

Gdy na tle tego diagramatu zechcemy teraz zdać sobie sprawę, czy i w jakich warunkach krystaliczną kamforę najłatwiej można odparować, to odrazu odpowiedzieć musimy, że czynić to należy w temperaturach leżących możliwie blisko poniżej jej temp. krzepnięcia $t_k = 180^\circ$. Wtedy bowiem ma ona najwyższą prężność pary nasyconej,

^{*)} *Tollaczko*: Chemja Nieorg. Wyd. VIII. str. 30—34.

zbliżającą się do $P = 390 \text{ mm}$, podczas gdy w $t = 90^\circ$ wynosi jej prężność tylko $P_{90^\circ} = 15 \text{ mm}$. Ale nawet w temperaturze pokojowej ($t = 20^\circ$) — prężność jej nie spada do zera. A więc kamfora krystaliczna w tej temperaturze parować może i rzeczywiście paruje. Stąd przysłowie: „znika jak kamfora“.

Para kamfory znajdującej się w otwartym naczyniu, uchodzi w powietrze, rozrzedza się w niem, a więc staje się parą nienasyconą. Przypuśćmy, że dzieje się to w temp. $t = 140^\circ$. W tej temp. jej nasycona para miałaby prężność $P_{140^\circ} = 105$, rozrzedzona zaś powietrzem ma napewno prężność mniejszą, np. $p = 40 \text{ mm}$. Znalazłszy się w powietrzu o ciśnieniu barometrycznem b , np. równem $b = 740 \text{ mm (Hg)}$, para kamfory o prężności $p = 40 \text{ mm}$ — stanowi w niem jedynie część całkowitego ciśnienia b . Jest to więc prężność parcjalna kamfory w powietrzu. Przez oziębienie para kamfory o prężności parcjalnej, np. $p = 40 \text{ mm}$, stać się może z powrotem parą nasyconą. W jakiej temperaturze dojdzie do tego, wyznacza to nam odrazu diagramat, a mianowicie: jeśli punkt m_1 odpowiada rzędnej $p = 40 \text{ mm}$, to linja pozioma, przeprowadzona przez ten punkt równolegle do osi temperatur, da nam w przecięciu z krzywą AB punkt m_1' , którego rzędna reprezentuje wartość pary nasyconej $P = 40$ w odpowiadającej tej rzędnej temperaturze: $t = 111^\circ$.

Gdybyśmy natomiast, wyszli z punktu m_2 odpowiadającego prężności $p = \text{np. } 405 \text{ mm}$, wtedy linja pozioma przeprowadzona przezeń nie przecięłaby się z krzywą AB , lecz z krzywą BC , i wyznaczyłby się punkt m_2' , leżący na krzywej prężności nasyconej pary w równowadze z ciekłą kamforą w temp. 185° , odpowiadającej rzędnej punktu m_2' . Wtedy para kamfory nie wytworzyłaby kondensatu krystalicznego, lecz wydzielala ciecż.

Rozważanie tego rodzaju, jak powyższe z kamforą, z całą pewnością rozstrzyga, czy dane ciało wogóle sublimować można i w jakich warunkach temperatury sublimować go należy.

Tab. I. — Prężności par ciał krystalicznych
poniżej temp. topnienia t_k .

Nazwa i wzór	t_k°	P mm (Hg)	t_k°	P mm (Hg)	t_k°	P mm (Hg)	t_k°	P mm (Hg)
Jod J_2	50°	2.5	80°	16	110°	77	114°	90
Jodek rtęci HgJ_2	170°	2.3	200°	9	230°	32	253°	ok. 90
Arszenik As_2O_3	240°	6.2	280°	42	290°	63	307°	111
Sublimat $HgCl_2$	150°	2.4	200°	24	260°	235	308°	821
Pięciochlorek fosforu PCl_5	98°	31.0	126°	158	163°	750	167°	915
Kwas benzoowy $C_6H_5 \cdot COOH$	90°	0.6	100°	1.4	110°	3.7	121°	—
Naftalen $C_{10}H_8$	50°	0.8	75°	5.4	80°	7.4	85°	9.8
Antrachinon $(C_6H_4CO)_2$	224°	6.5	261°	36.0	280°	81.0	286°	100
Kamfora $C_{10}H_{16}O$	50°	8.0	100°	26.0	140°	105.0	180°	390

5. Ekstrakcja. — Ekstraktem albo wyciągiem zwieemy ogólnie produkt działania ciekłych rozpuszczalników na różne naturalne lub sztucznie wytwarzane mieszaniny. Jest to więc roztwór kilku lub jednego ze składników, tworzących pierwotną mieszaninę. W zależności od składu mieszaniny oraz składnika, który z niej ma być „wyciągnięty“ i przeprowadzony w stan roztworu — zależy dobór ekstrahującego rozpuszczalnika.

1. *Rozpuszczalniki, jako środki ekstrakcyjne.* — Najogólniejszym rozpuszczalnikiem jest jak wiadomo woda. Toteż do ekstrahowania najróżnorodniejszych połączeń mineralnych z ich mieszanin w stanie stałym — woda jest pospolicie używana w technice i w praktyce laboratoryjnej, jak o tem świadczą choćby najrozmaitsze metody oddzielania, stosowane w systematycznym biegu analizy mineralnej jakościowej i ilościowej, prowadzonej na drodze „mokrej“. Również i w dziedzinie związków organicznych woda, jako rozpuszczalnik odgrywa ważną rolę, ale już nie tak ogólną, albowiem większość związków węglowych — szczególniej sztucznie wytwarzanych — w wodzie się nie rozpuszcza, albo rozpuszcza się w małym stopniu. W tych jednak przypadkach gdzie rozpuszczalność w wodzie jest wielka, jak np. w gromadzie cukrów, woda jako najtańszy środek ekstrakcyjny jest przedewszystkiem stosowana. Dotyczy to w szczególności procesów, przeprowadzonych w skali fabrycznej. Przykład: ekstrakcja cukru z buraków zapomocą wody.

W dziedzinie związków organicznych występuje natomiast ogromna różnorodność ich rozpuszczalności w najróżnorodniejszych cieczach niewodnych, jakimi są jednak zawsze również połączenia węglowe, otrzymywane przeważnie w drodze przeróbki technicznej. Należą tu, jako powszechnie używane środki ekstrakcyjne, następujące typy ciekłych rozpuszczalników:*)

1) o składzie węglowodorów, jak np: benzyna, wydzielana z ropy naftowej; benzol C_6H_6 , totulol $C_6H_5CH_3$, ksylol $C_6H_4(CH_3)_2$ — produkty suchej destylacji węgla kopalnych; terpentyna $C_{10}H_{16}$. Wszystkie te środki są rozpuszczalnikami do: bremi: tłuszczów stałych i oleistych, rozmaitych smół sztucznych i żywic naturalnych, parafiny, asfaltów.

2) o składzie chlorowanych węglowodorów, jako to np: chlorek metylu CH_3Cl , chloroform $CHCl_3$, czterochlorek węgla CCl_4 , chlorotoluole $C_6H_4Cl.CH_3$ — rozpuszczające obficie również: tłuszcze, smoły, żywice, oraz kauczuk, woski, fosfor.

3) o składzie alkoholów, jako to przedewszystkiem: alkohol drzewny, czyli metylowy CH_3OH ; alkohol zwykły, czyli etylowy C_2H_5OH ; alkohole fusłowe, czyli amylowe $C_4H_9.CH_2OH$, które

*) Własności fizyczne i chemiczne tych ciał znajdują się podane w odpowiednich rozdziałach II. części tej książki, p. str. według indeksu.

stosują się do rozpuszczania: olejków eterycznych, żywic, a także tłuszczów asfaltów, kauczuku (w alk. amylovym).

4) o *składzie estrów*, jako przykład: octan amylu $CH_3CO.O C_5H_{11}$ jako ogólny rozpuszczalnik: tłuszczów, kw. tłuszczowych, żywic, kauczuku, parafiny, wosków, oraz jako swoisty rozpuszczalnik: nitrocelulozy i acetylocelulozy.

5) o *składzie rozmaitym*, np: eter etylowy $(C_2H_5)_2O$, aceton $CH_3.CO.CH_3$ jako rozpuszczalniki: tłuszczów, żywic, częściowo i smół; dwusiarczek węgla CS_2 — rozpuszczalnik na oleje, tłuszcze, siarkę, fosfor a częściowo i kauczuk.

2. *Cele zabiegu ekstrakcyjnego.* — Ogólnym celem zabiegu ekstrakcyjnego — jest zawsze: przeprowadzenie do roztworu jednego lub kilku naraz ciał z ich mieszaniny najczęściej niejednorodnej, albo też i jednorodnej. Otrzymany wyciąg „ekstrakt“ może być następnie zużytkowany: — 1) albo jako całość, wspólnie z użytym rozpuszczalnikiem, jak np. różne wyciągi lecznicze, nalewki spirytusowe i t. p. — 2) albo też poddany zostaje następnej operacji wydzielania zeń ekstrahowanej zawartości w stanie wolnym, co osiąga się zwykle przez odpędzenie (odparowanie, oddestylowanie) użytego do ekstrakcji rozpuszczalnika, jak to bywa najczęściej w praktyce laboratoryjnej i technicznej. A więc ekstrakcja w łączności z następczem usunięciem rozpuszczalnika — jest metodą rozdziału mieszanin lub wyodrębniania czystych ciał. Jest to sposób naczelny, stosuje się bowiem jako pierwszy wśród innych, oraz bardzo ogólny.

Proces ekstrakcji w wykonaniu praktycznem przedstawia ogromną rozmaitość w sposobach postępowania, a zatem i w rodzajach stosowanej doń aparatury. Dobranie odpowiedniej metody postępowania zależy tu oczywiście przedewszystkiem — od celu, do jakiego ekstrakcja ma doprowadzić, zastosowanie zaś odpowiedniej aparatury — uzależnione jest od sprawności i skuteczności jej działania.

Rozważmy pokrótce, jakie są ogólne warunki sprawności w postępowaniu ekstrakcyjnem.

3. *Warunki ogólne, stanowiące o skuteczności i sprawności zabiegu ekstrakcyjnego.* — 1) *Dobór rozpuszczalnika* zależy przedewszystkiem: — 1-o od rodzaju produktu, który ma być ekstrahowany, następnie — 2-o od stopnia, w jakim rozpuszczalnik ten jest w stanie rozpuszczać ciało ekstrahowane, czyli od rozpuszczalności C tego ciała w jednostce objętości roztworu. Im bowiem użyty rozpuszczalnik więcej może rozpuścić ekstrahowanego ciała, tem mniejsza jego ilość wystarczy do przeprowadzenia w stan roztworu tej samej ilości tego ciała.

2) *Szybkość rozpuszczania.* — Gdy mieszaninę poddaną ekstrakcji wraz z dolaną do niej cieczą ekstrahującą (rozpuszczalnikiem) — pozostawimy w spokoju, jak to np. czynimy przy spo-

rzządzaniu spirytusowych nalewek owocowych, natenczas przebieg ekstrakcji jest bardzo powolny. Rozważmy, dlaczego tak być musi.

Rozpuszczanie się ciał, tj. ich przechodzenie w stan roztworu, jest zjawiskiem samorzutnem, podobnie jak parowanie. Czynnikiem działającym tu jest bowiem ten sam rodzaj energii, tkwiącej w ruchach cieplnych drobin, tworzących powierzchnię parującego, czy też rozpuszczającego się ciała. W pierwszym przypadku mówimy o prężności parowania P , w drugim — o prężności roztworczej π , jako siłach tej samej energii cieplnej. Wyparowujące drobinę z ogromną szybkością przechodzą w stan (fazę) gazowy, rozpuszczające się — w stan roztworu. Dyfuzja w środowisku gazowem w porównaniu do dyfuzji w cieczach jest, jak wiadomo, zawsze daleko szybsza. Cała przestrzeń gazowa, będąca w styczności z powierzchnią parującego ciała wypełnia się przeto wyparowującymi drobinami prawie momentalnie, natomiast w środowisku ciekle, wnikać w nie drobin — są w stanie wysycić sobą odrazu tylko najbliższą cieniutką warstewkę cieczy, stykającą się z powierzchnią rozpuszczającego się ciała. Rozpuszczanie się dalsze przebiegać więc może tylko w miarę oddyfundowywania skupionych w tej warstewce drobin w odleglejsze warstwy cieczy. Proces ten jest bardzo powolny, a więc i szybkość rozpuszczania się ciał w cieczy pozostającej w spokoju musi być również bardzo powolna.

Gdyby natomiast ciecz, wchłaniająca drobinę rozpuszczającą się, poddana została wymieszaniu, proces dalszego ich przechodzenia do roztworu zależałby jedynie od szybkości usuwania najbliższych warstewek cieczy, już wysyconych drobinami rozpuszczonego ciała. A więc szybkość mieszania cieczy stanowić musi o szybkości rozpuszczania się. Doświadczenie potwierdza ten teoretyczny wniosek — w całej pełni.

Lecz szybkość rozpuszczania się ciał zależy również od temperatury, wiemy przecie z doświadczenia, że np. cukier, na gorąco daleko szybciej rozpuszcza się niż w wodzie zimnej. A więc znów mamy: szybkość rozpuszczania się ciał jest proporcjonalna do temperatury t .

Trzecim wreszcie czynnikiem normującym szybkość rozpuszczania musi być oczywista wielkość powierzchni $\tilde{\omega}$, rozpuszczającego się ciała. I tu doświadczenie potwierdza to w zupełności, wiadomo bowiem, że dla przyspieszenia rozpuszczania należy ciało rozpuszczane sproszkować.

Zestawiając razem wszystkie wyżej omówione wyniki, regulujące szybkość rozpuszczania ciał stałych w cieczach, łatwo dochodzimy do następującego ogólnego wyrażenia ilościowego, opisującego przebieg zjawiska rozpuszczania się, a mianowicie:

W dowolnej lecz stałej temp. $t = \text{const}$, ilość ciała rozpuszczającego się Δx (gr), która w czasie $\Delta \tau$ (minut) przechodzi z jego powierzchni $\tilde{\omega}$ (cm²) do roztworu jest: — 1) proporcjonalna do różnicy stężenia granicznego C (czyli rozpuszczalności) i stężenia c ,

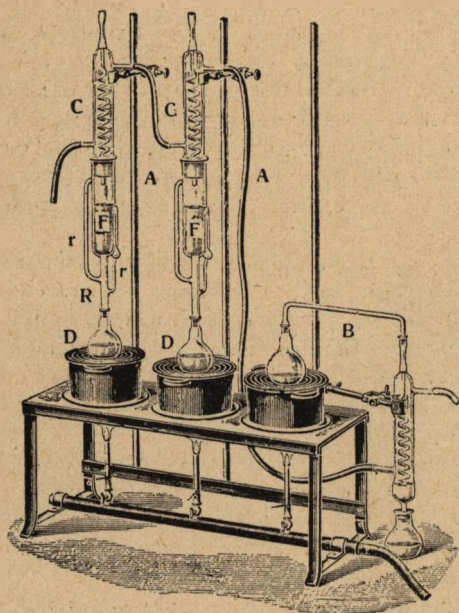
które w uważanej chwili τ osiągnął wytwarzający się roztwór czyli do $(C - c_\tau)$, a nadto — 2) będzie ona tem większa, im powierzchnia ω , z której rozpuszczanie się odbywa, jest większa. — A zatem szybkość rozpuszczania się, czyli ilość materiału przechodzącego w jednostce czasu do roztworu, wyraża się ostatecznie wzorem:

$$\frac{\Delta x}{\Delta \tau} = k \cdot \omega (C - c_\tau)$$

w którym k — jest współczynnikiem proporcjonalności, czyli swoistą stałą, zależną od rodzaju rozpuszczanego ciała, zwaną stałą szybkości rozpuszczania.

Z wzoru tego odczytujemy odrazu wszystkie czynniki, regulujące szybkość rozpuszczenia się ciał, które omówiliśmy poprzednio.

Wnioskujemy nadto: szybkość rozpuszczania się jest tem większa, im wartość liczbową różnicy $C - c_\tau = \Delta c$ jest mniejsza. Znaczy to, że w początkowym okresie rozpuszczania, gdy c_τ jest najmniejsze, szybkość rozpuszczania jest największa; a w końcowym okresie, gdy roztwór dochodzi do naczynia $c_\tau = C$, wartość $\Delta x / \Delta \tau$ spada do $\Delta x / \Delta \tau = 0$. — Warunkiem rozpuszczania się jest jednak zawsze stan niedosycenia roztworu, tj. $C > c$.



Rys. 20. — Aparatura ekstrakcyjna Soxhleeta:
A — ekstraktor; C — chłodnica; Rr — przewód pary;
r — syfon na odpływ ekstraktu; B — urządzenie do
oddestylowywania rozpuszczalnika.

4. Ekstrakcja w wykonaniu praktycznem. —

Na tle powyższych teoretycznych rozważań o szybkości rozpuszczania się ciał, metodyka racjonalnego postępowania ekstrakcyjnego wynika sama przez się: — 1) poddana ekstrakcji mieszanina musi być

rozdrobniiona, czyli sproszkowana, a jeśli to jest ciecz — silnie kłócona; — 2) ekstrakcję należy, jeśli to jest możliwe — prowadzić na gorąco; — 3) rozczynnik ekstrahujący winien być w żwawym ruchu, sztucznie wytwarzanym, np. przepływem cieczy lub jej mieszaniem, i wreszcie co najważniejsze: — 4) należy umożliwić automatyczną wymianę rozczynnika zużytego (wysyczonego) na świeży.

Sposób postępowania, spełniający wszystkie powyższe warunki znajdujemy np. w aparaturze *Soxhleeta*, wyobrażonej na Rys. 20. —

Całość jest tu złożona z 2 aparatów ekstrahujących *A* i jednego aparatu destylacyjnego *B* do regeneracji użytego rozpuszczalnika. Aparat ekstrakcyjny *A* stanowią: — 1) szerszy walec szklany *F*, zasklepiiony od dołu do pomieszczenia woreczka z papieru sączkowego, w którym umieszczamy rozdrobiony materiał ciała poddanego ekstrakcji. Walec ten opatrzone jest dwiema rurkami bocznymi r_1 i r_2 , uchodzącymi do dolnej rurki *R*, — 2) pionowa chłodnica *C*, złączona swym odpływem z górną częścią ekstraktora *F*, — 3) destylatorka *D*, ogrzewana na łaźni, w której zbiera się ekstrakt spływający do niej przez syfonową rurkę *r*.

Działanie całości urządzenia Soxhleta jest następujące. Para rozczynnika, odchodząca z wrzącej cieczy rurkami *R* i *r*, dochodzi do chłodnicy i w niej się skrapla. Skroplona para jako ciecz ścieka wprost do ekstraktora i tu przefiltrowuje się przez rozdrobiony materiał ciała poddanego ekstrakcji, wyciągając zeń rozpuszczalną część mieszaniny. Powstały przesączony ekstrakt, po nagromadzeniu się do wysokości przelewu w syfonowej rurce *r*, spływa przez nią wprost do destylatorki. W destylatorce wrze więc już nie czysty rozpuszczalnik, lecz roztwór, zawierający wyciągniętą z mieszaniny porcję ciała ekstrahowanego. Jeśli prężność pary użytego środka ekstrahującego, np. eteru, znacznie przewyższa prężność pary produktu ekstrahowanego, znajdujący się w kolbie roztwór wrze w temperaturze nieznacznie tylko wyższej (szczególniej początkowo) od temp. wrzenia czystego rozczynnika i oddaje destylat o składzie tegoż. W ten sposób rozpuszczalnik jest postępowo regenerowany i jako taki wchodzi nanowo w styczność z ekstrahowaną mieszaniną. Po pewnym czasie wylugowanie mieszaniny przez ekstrakcję staje się prawie zupełne, a ekstrakt cały zebrany jest w destylatorce. Celem oddzielenie zeń użytego (w stosunkowo nieznacznej ilości) rozpuszczalnika, oddystylowuje się go z tejże samej kolby, zamieniając ekstraktor Soxhleta na zwykłą chłodnicę, jak w położeniu *B* na Rys. 20.

6. Krystalizacja. — Odwróceniem rozpuszczania się ciał jest proces wydzielania się ich z roztworów. Jeśli tem ciałem rozpuszczonym jest ciało stałe, krystaliczne, a proces wydzielania się jego z roztworu odbywa się w temperaturze niższej, niż temp. topnienia tego ciała w wolnym stanie — wtedy z roztworu opada ono jako krystaliczny osad. Proces ten nazywamy krystalizacją z roztworów.

Rozważmy warunki, które należy osiągnąć, aby roztwór ciał krystalicznych doprowadzić do krystalizacji, znajomość bowiem tych warunków da nam podstawę do oceny, w jakim stopniu metodą krystalizacji można osiągnąć rozdział krystalicznych składników mieszaniny, znajdujących się w roztworze.

1. *Roztwory nienasycone a roztwory nasycone.* — Każdy roztwór jednego lub wielu ciał w jakimkolwiek ciekłym środowisku jest jednofazowym układem, przedstawia bowiem sobą jednorodną ciecz. Drobinę ciała rozpuszczonego *B*, znajdującą się w stanie roztworu, bytującą w nim pomiędzy drobinami rozpuszczalnika *A*, jako

drobiny wolne, podobnie jak w stanie gazowym. Stąd pochodzi wywierane przez nie ciśnienie, które zwiemy ciśnieniem osmotycznym π lub prężnością osmotyczną. Ciśnienie osmotyczne π , jak to dowiódł *van't Hoff*, tak samo jak ciśnienie w gazach p jest proporcjonalne do ilości wolnych drobin, znajdujących się w 1 przestrzeni, np. w 1 cm^3 lub w 1 l . Przestrzenią tą w roztworach jest oczywiście środowisko cieczy. A zatem zarówno p , tj. ciśnienie w gazach, jak i π , tj. ciśnienie osmotyczne w roztworach, jest proporcjonalne do stężenia wolnobytuujących drobin n w 1 przestrzeni. Lecz stężenie drobin w stanie gazu (pary) doprowadzone być może tylko do pewnej granicznej (maksymalnej) P wielkości, czyli do stanu nasyconia (para nasycona). W tym stężeniu granicznym (maksymalnym n_{max}) — które jak wiadomo jest zależne od rodzaju gazu i panującej temperatury, — para częściowo przechodzi w stan cieczy, czyli z układu 1-fazowego wytwarza się układ 2-fazowy: ciecz — jej para nasycona.

Do zupełnie analogicznego wytwarzania się 2 faz z 1 fazy — dojść może i przy zagęszczaniu roztworu. Wtedy bowiem stężenie drobin rozpuszczonych osiąga maksymalną wartość n_{max} , a zatem i ich ciśnienie osmotyczne osiąga π_{max} . Roztwór staje się nasyconym: powstaje nowa faza, złożona najczęściej wyłącznie z drobin ciała rozpuszczonego, i jeśli tym ciałem jest ciało krystaliczne, wydziela się ono z roztworu, jako krystaliczny osad. Z tą chwilą układ staje się 2-fazowym: krystaliczny osad — roztwór nasycony.

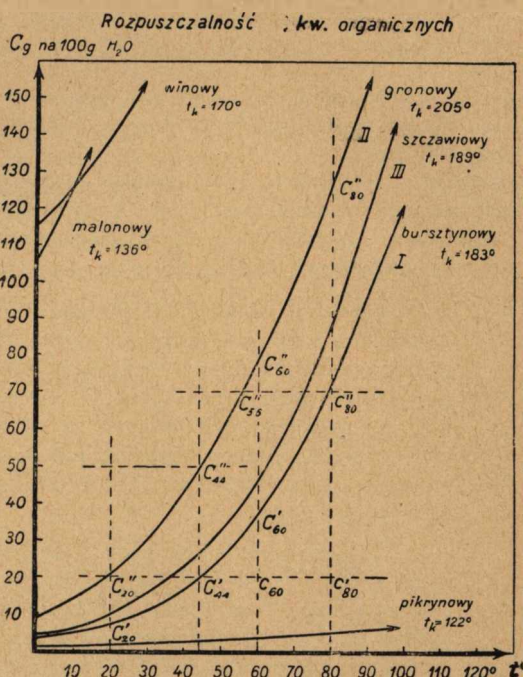
Uwaga 1. — Krystaliczny osad — wydzielany przez nasycony roztwór ciała B w rozpuszczalniku A jako nowa jednorodna faza stała — najczęściej jest złożony wyłącznie z drobin B . Mogą jednak i zachodzić często takie przypadki, że z drobinami ciała B wykryształizują się razem, drobinę rozpuszczalnika A , tworząc nową jednorodną fazę stałą, złożoną z 2 składników B i A . — Przykład — liczne połączenia krystaliczne z wodą, np: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; lub z alkoholem, np: $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; albo z acetonem np: $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$; $\text{MgBr}_2 \cdot 3 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, i t. d. w zależności od rodzaju drobin A rozpuszczalnika, z którego te związki się wykryształizują.

Uwaga 2. — Gdyby ciałem rozpuszczonym B w rozpuszczalniku A było ciało, które w temperaturze zagęszczania roztworu jest cieczą, wtedy oczywista nasycony roztwór wydzielalby je jako nową jednorodną fazę ciekłą, złożoną w głównej mierze z drobin B i częściowo z drobin A . — Przykład: rozpuszczalnikiem A jest woda, ciałem rozpuszczonym B — eter. Doprowadzając stopniowo eter do tej samej ilości wody w stałej temp, np. 15° , osiągamy nasyconie 7.83% eteru w wodnym roztworze; gdy następnie ten nasycony w 15° roztwór ogrzejemy np. do 25° , wydzieli się zeń warstewka eteru (nowa faza), albowiem rozpuszczalność eteru w wodzie w wyższej temp. jest mniejsza i wynosi tylko 6% ; wydzielona

jednorodna warstwa eterowa (nowa faza) nie jest czystym eterem *B* lecz jest roztworem eterowym nasyconym rozpuszczoną w nim wodą *A* w ilości $1 \cdot 20\%$.

2. *Metody krystalizowania ciał z roztworów.* — Są dwie metody postępowania, aby roztwór doprowadzić do krystalizacji: — 1) odparowywanie rozpuszczalnika — jako metoda ogólna, zawsze doprowadzająca do celu; oraz — 2) zmiana temperatury — najczęściej oziębienie roztworu, dająca się stosować wtedy, gdy rozpuszczalność *C* ciała rozpuszczonego zmienia się znacznie ze zmianą temperatury.

Oba te sposoby postępowania — wyjaśniają się najłatwiej zapomocą graficznego przedstawienia typowych przykładów zależności stężenia *C* roztworu nasyconego od temperatury *t*. — Rys. 21 i 22 obrazują zależność tę dla kilku krystalicznych związków organicznych, rozpuszczalnych w wodzie. Rzędne tych wykresów podają każdorazowe wartości *C*, tj. stężenie graniczne nasyconego roztworu, czyli rozpuszczalność danego ciała w temperaturze *t*, którą wyznacza odpowiednia „odcięta” na osi temperatur. Wartości *C* wyrażone są tu w gramach *g* ciała rozpuszczonego na 100 *g* rozpuszczalnika (wody).



Rys. 21. — Rozpuszczalność kwasów organicznych: *C* w *g* na 100 *g* H_2O , w zależności od temp. *t* roztworu; t_k — odpowiednia temp. topliwości.

1) *Krystalizacja przez odparowywanie.* — Rozważmy najpierw przykład roztworu, zawierający jedno tylko ciało rozpuszczone *B*, dajmy nato kw. gronowy $(CH.OH)_2(COOH)_2$, w wodzie *A* jako rozpuszczalniku.

Przypuśćmy, że roztwór, wykazujący stężenie $c = 20 \text{ g}$ kw. gronowego na 100 *g* H_2O , mamy doprowadzić do krystalizacji przez odparowywanie w temp. $t = 60^\circ$. Wychodzimy więc z punktu c_{60} podanego wykresu (Rys. 21), który leży na rzędnej $t = 60^\circ$ w obszarze roztworu nienasyconego, tj. pomiędzy krzywą II a osią *t* wykresu.

Przez odparowanie rozpuszczalnika z roztworu stężenia c rośnie, posuwamy się więc pionowo w górę i osiągamy wreszcie punkt C'' , leżący na krzywej rozpuszczalności kw. gronowego. W momencie tym roztwór osiąga graniczną wartość stężenia i staje się nasyconym tj: $c = C''$. Jest to moment, w którym możliwym jest zaczątek krystalizacji, czyli pojawienie się nowej (stałej) fazy, będącej w równowadze dynamicznej z macierzystym jej roztworem.

Z wykresu danego odczytujemy odrazu: — 1) stężenie nasycenia: $C'' = 79\text{ g}$, nadto obrachowujemy z łatwością: — 2) ilość x odparowanej z tą chwilą (zaczątkiem krystalizacji) wody, jako równą różnicy pomiędzy początkową ilością wody 100 g , gdy stężenie kw. gronowego wynosiło $c_{60} = 20\text{ g}$, a ilością wody znajdującej się jeszcze w roztworze nasyconym o stężeniu $C_{60} = 79\text{ g}$, tj:

$$x = 100 - \frac{100 \cdot 20}{79} = 100 - 25 \cdot 3 = 74 \cdot 7\text{ g}.$$

Gdybyśmy z tą chwilą — początkiem krystalizacji — przerwali odparowywanie roztworu, krystalizacja dalsza ustałaby: byłby to stan równowagi pomiędzy roztworem a fazą stałą, wydzieloną w minimalnej ilości. W stanie równowagi jest więc: $c = C$.

Chcąc powiększyć ilość początkowego osadu należy odparować dalszą ilość rozpuszczalnika (wody). To dalsze odparowywanie wody, pociąga za sobą dalszy wzrost stężenia c , które od tej chwili wartością swą musi przekraczać C , tj: $c > C$. Proporcjonalna do stężenia c , prężność osmotyczna π drobin rozpuszczonych w stanie tym staje się przeto większa, niż prężność π_{max} nasyconego roztworu, odpowiadająca stężeniu C , tj: $\pi > \pi_{max}$ — roztwór staje się przesyconym.

To przesylenie roztworu, którego wyrazem jest: $\Delta c = c - C$, nie może utrzymać się, albowiem w warstewce cieczy, stykającej się z krystaliczną fazą niema już równowagi sił, gdyż ciśnienie osmotyczne π , wywierane na powierzchnię krystaliczną przez cząstki rozpuszczone, przekracza prężność roztwórczą π_{max} , tj. siłę, którą osiągnąć mogą cząstki „wyparowujące“ z powierzchni kryształu, której miarą jest stężenie graniczne (stężenie nasycenia) C . W tych więc warunkach odbywać się musi proces odwrotny do rozpuszczania się, czyli proces krystalizacji ciała rozpuszczonego. Słowem — proces postępu krystalizacji jest uwarunkowany istnieniem przesylenia roztworu: $\Delta c = c - C$, gdzie $C < c$, choćby przesylenie to było minimalne.

2) *Szybkość krystalizacji z roztworów.* — Z rozważania powyższego, dotyczącego stanu równowagi i skutków przesylenia w roztworach, jakoteż z rozważania, któreśmy przeprowadzili (str. 39—40) poprzednio, omawiając zagadnienie szybkości rozpuszczania się ciał, możemy zestawić następujące ostateczne wnioski:

1) Rozpuszczanie się dochodzi do skutku tylko wtedy, gdy roztwór jest niedosyconym, tj. gdy stężenie c rozpuszczonych drobin jest mniejsze od stężenia granicznego C , tj. gdy: $c < C$.

2) Stan równowagi pomiędzy fazą rozpuszczanego ciała a jego roztworem określa się warunkiem nasycenia, tj: $c = C$.

3) Krystalizacja lub ogólniej — wydzielanie się rozpuszczonego ciała z roztworu może odbyć się tylko z roztworów przesyconych, tj. gdy: $c > C$.

Skoro więc w warunkach: $c < C$ lub $c > C$ — niema równowagi pomiędzy roztworem, jako jedną fazą, a ciałem rozpuszczającym się lub wydzielanem, jako fazą drugą, — przeto tylko w tych warunkach może być mowa o szybkości, z jaką tego rodzaju układ 2-fazowy zdąża do stanu równowagi. Szybkość ta musi być oczywiście proporcjonalna do bezwzględnej różnicy pomiędzy c a C , tj. do $\Delta c = C - c$, a znak tej różnicy (dodatni, lub ujemny) określi nam kierunek przebiegu procesu: dodatni $C > c$ — rozpuszczanie się, czyli wogóle wytwarzanie się roztworu; ujemny $C < c$ — krystalizację, lub ogólnie wydzielanie się ciała rozpuszczonego z roztworu. Ten sam przeto wzór, który wyprowadziliśmy poprzednio na szybkość rozpuszczania się ciał (str. 40), będzie też matematycznym wyrażeniem szybkości krystalizowania się ciała rozpuszczonego z jego roztworu:

$$\frac{\Delta x}{\Delta \tau} = k \cdot \bar{\omega} (C - c_t)$$

w którym, jak poprzednio, jest: k — stałą szybkości rozpuszczania się lub krystalizowania się; $\bar{\omega}$ — powierzchnia ciała rozpuszczanego lub wydzielanego, a $\Delta x / \Delta \tau$ — szybkością, tj. ilością materiału (np. ilością gramów), która w 1 czasie (np. w 1 minucie) przechodzi lub wydziela się z roztworu. Stała k szybkości krystalizacji z roztworów jest więc tą samą wielkością, co i stała szybkości rozpuszczania, pozostaje więc niezmienną tylko: — 1) w stałej temperaturze $t = \text{const}$ i — 2) przy niezmienniej szybkości przepływu cieczy; natomiast wzrasta: z podwyższeniem temperatury i wzmożeniem szybkości mieszania roztworu.

3) *Krystalizacja przez oziębianie*, lub wogóle zmianę temperatury roztworu. — Już poprzednio zaznaczyliśmy, że ta metoda krystalizowania ciał z ich roztworów, jest możliwa do użycia wtedy, gdy rozpuszczalność C ciała rozpuszczonego zmienia się znacznie z temperaturą. Wynika to odrazu z rozważania, przeprowadzonego na odpowiednich wykresach: $C = f(t)$. W tym celu rozpatrzmy krzywe rozpuszczalności, wyobrażone na Rys. 21, a także podane w Rys. 22.

Weźmy np. jako punkt wyjściowy stałe stężenie $c = \text{const} =$ np. 20 g i temp. $t = 60^\circ$. Z wykresów na Rys. 21 wynika, że roztwór tego stężenia jest roztworem nienasyconym dla wszystkich ciał,

których krzywe rozpuszczalności przebiegają powyżej niego, a więc kwasów: bursztynowego, szczawiowego, gronowego, malonowego i winowego. Oziębając roztwór tego stężenia — bez odparowywania, a więc np. w zamkniętej probówce, — przesuwamy się na wykresie po prostej poziomej na wysokości $c = 20g$, od temp. $t = 60^{\circ}$ do temperatur coraz to niższych. Prosta ta przetnie krzywe rozpuszczalności C tylko trzech pierwszych z wymienionych ciał a mianowicie: w $t = 44^{\circ}$ krzywą I (kw. bursztynowego) w $t = 35^{\circ}$ — krzywą III kw. szczawiowego i w $t = 20^{\circ}$ — krzywą II kw. gronowego. Będą to więc temperatury, w których stężenie $c = 20g$ tych ciał osiąga wartość ich stężeń granicznych, t. j.: $c = 20 = C'_{44}$; C'''_{35} i C''_{20} . W temperaturach tych począć się może krystalizacja każdego z 3 powyższych kwasów, natomiast roztwory kwasów malonowego i winowego tegoż stężenia $c = 20g$ przy tem stopniu ochłodzenia do stanu nasycenia dojść nie mogą.

W odniesieniu do mniej rozpuszczalnych kwasów, np. kwasu pikrynowego, którego krzywa rozpuszczalności $C = f(t)$ przebiega poniżej $c = 20$, stwierdzamy odrazu na podstawie wykresu, że: — 1) w granicach temp. od najniższych do temp. np. $t = 100^{\circ}$, stężenie $c = 20g$ jest znacznie większe od stężeń nasycenia tego ciała, tj. $c > C$. Byłyby to więc roztwory przesycone i to znacznie, np. w $t = 80^{\circ}$ stopień przesyconienia kwasu pikrynowego Δc wynosiłby: $\Delta c = 20 - 2.8 = 17.2g$.

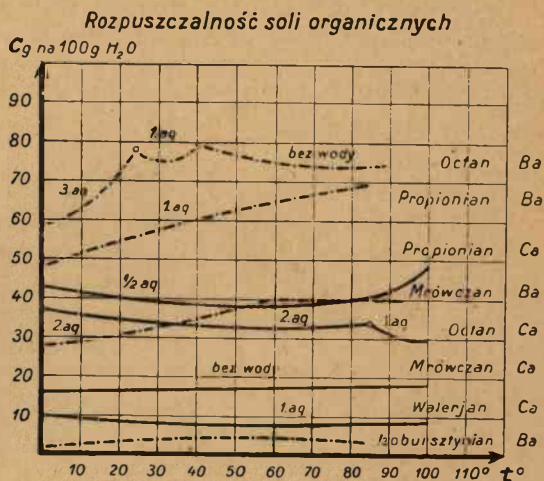
Stan przesyconienia i to tak znacznego utrzymać się nie może trwale, a jeśli nawet czasem wytworzy się — jest to stan „fałszywej równowagi“. Zdarza się to wtedy, gdy roztwór początkowo nienasycony zostanie gwałtownie oziębiony i to znacznie poniżej temp. jego nasycenia, a więc np. w powyższych roztworach kwasów szczawiowego lub bursztynowego o $c = 20g$, oziębionych gwałtownie do temp. $= 0^{\circ}$. Wystarcza jednak wówczas „zaszczepienie“ przesyconego roztworu odrobiną krystalicznego materiału ciała rozpuszczonego, aby cała nadwyżka przesyconienia: $\Delta c = c - C$ odrazu niemal wypadła z roztworu.

Rozpatrzmy jeszcze dodatkowo krzywe rozpuszczalności, wyobrażone na Rys. 22. — Są tu dobre takie przypadki, gdzie mamy przebieg $C = f(t)$ najrozmaitszych typów: — 1) o małych zmianach rozpuszczalności, np. krzywe walerjanianu Ca lub mrówczanu Ca ; — 2) o spadku rozpuszczalności np. krzywe octanu i propionianu Ca do temp. 80° ; — 3) o załomach w przebiegu rozpuszczalności, np. krzywe octanu Ba i Ca .

Odrzućmy widoczną, że w przypadkach, gdzie krzywe C nie odbiegają wybitnie od poziomej prostej — krystalizacja przez zmianę temperatury roztworu musi być bardzo ograniczona i możliwą staje się tylko dla wyjściowych stężeń c nieznacznie tylko niższych od stężeń granicznych (nasycenia) C . Niepodobna np. tą metodą wykrywać mrówczanu Ca , wychodząc np. ze stężeń poniżej $c < 16g$.

W przypadkach, gdzie rozpuszczalność ciała nie wzrasta, lecz maleje z wzrostem temp. (p. krzywe mrówczanu *Ba* i octanu *Ca* do temp. 50°), do nasycenia doprowadza nie oziębianie, lecz ogrzewanie odpowiednio stężonego roztworu.

Załomy natomiast, które wykazuje np. krzywa rozpuszczalności octanu *Ba* w temp. $t = 26^{\circ}$ i $t = 40^{\circ}$, świadczą o przypadkach, gdzie w wydzielanym produkcie stałym występują zmiany składu przed i powyżej tych temp. zwrotnych. Są to przypadki krystalizacji drobin ciała rozpuszczonego w łączności z pewną określoną ilością drobin rozpuszczalnika, jak o tem była już mowa poprzednio (p. str. 42), czyli przypadki wytwarzania się krystalicznych hydratów, alkoholatów i. t. d.



Rys. 22. — Rozpuszczalność soli organicznych: C w g na 100 g H_2O , w zależności od temp. t° — roztworu; symbole: 1 aq, 2 aq itp. oznaczają ilość drobin wody krystalizacyjnej w opadających z roztworu kryształach.

3. Krystalizacja, jako metoda rozdzielania mieszanin krystalicznych. — Gdy chodzi o wydzielenie z roztworu wszystkich lub większej części krystalicznych składników mieszaniny, znajdujących się w stanie rozpuszczenia, — zabieg krystalizacji sprowadza się do możliwie daleko posuniętego odparowania rozpuszczalnika. Tak postępujemy np. w warzelniach soli wylugowanej z pokładów solnych, lub w cukrowniach do oddzielania cukru wylugowanego z buraków i t. p. Głównem zadaniem tego rodzaju jednorazowo przeprowadzonej krystalizacji nie jest zatem rozdział składników krystalicznych, znajdujących się w roztworze, lecz ich całkowite wydzielenie.

Natomiast w przypadkach, gdzie chodzi o rozdział krystalicznych składników jednorodnej mieszaniny, metoda jednorazowej krystalizacji do celu doprowadzić nie może. Cel ten można jednak osiągnąć — w mniejszym lub większym stopniu — przez zastosowanie metody krystalizacji stopniowanej tj. częściowej. Jest to krystalizacja frakcjonowana. Oczywiście jest, że krystalizacja frakcjonowana, tj. połączona ze stopniowym oddzielaniem krystalizującego się produktu, wtedy tylko doprowadzić może do rozdziału składników mieszaniny, gdy skład produktu krystalizacji zmienia się z jej postępowaniem.

Krystalizacja stopniowa w zasadzie swej jest więc zabiegiem analogicznym do destylacji frakcjonowanej.

Warunkiem zasadniczym stosowania metody krystalizacji frakcjonowanej jest zatem zmienność składu krystalizującego się produktu w miarę postępu krystalizacji. Jakie mieszaniny i o ile warunek ten spełniają, o tem pouczy nas najłatwiej rozpatrzenie kilku przykładów, zaczerpniętych z wykresów rozpuszczalności podanych w Rys. 21.

Przykład 1. — Krystalizacja przez odparowywanie roztworu mieszaniny, zawierającej na 100 g H_2O , kwasu bursztynowego: $c' = 20$ g i kw. gronowego: $c'' = 20$ g. Stężenia c obu tych składników są więc tu jednakie: $c = c' = c'' = 20$ g. — Niech temperatura roztworu podczas odparowywania pozostaje stała i wynosi np. $t = 60^\circ$.

Z diagramatu rozpuszczalności każdego z tych ciał z osobna widoczna (p. Rys. 21), że roztwór ten staje się nasyconym względem kw. bursztynowego z chwilą, gdy stężenie tegoż dojdzie do $C = 34$ g, a względem kw. gronowego, przy stężeniu: $C = 79$ g; stężenia te osiąga roztwór przez częściowe odparowywanie wody. Ilość wody y , jaką roztwór zawiera w chwili nasycenia-każdego z tył ciał osobno, wynosi:

$$y' = \frac{100 \times 20}{34} = 58.8 \text{ g } H_2O \text{ dla kw. bursztynowego i } y'' = \frac{100 \times 20}{79} =$$

$= 25.3 \text{ g } H_2O$ dla kw. gronowego. A więc dopiero z chwilą, gdy odparowanie wody zredukuje jej zawartość do 58.8 g — może wystąpić początek krystalizacji i to krystalizacji samego tylko kwasu bursztynowego. Dalsze odparowywanie wody pociąga za sobą dalszą jego krystalizację aż do momentu, gdy ilość wody w roztworze spadnie do $y'' = 25.3 \text{ g } H_2O$. — W tym I okresie, który jest krystalizacją jednego tylko składnika, na 1 g odparowanej wody ilość wydzielonego kw. bursztynowego wynosi: $34/100$ g, a zatem po odparowaniu: $y' - y'' = 58.8 - 25.3 = 33.5 \text{ g } H_2O$ z roztworu ilość x' wykrystalizowanego czystego kw. bursztynowego dojdzie do

$$x' = \frac{34 \times 33.5}{100} = 11.4 \text{ g, a pozostała wtedy jeszcze ilość jego w roztworze wynosi: } 20 - 11.4 = 8.6 \text{ g.}$$

Od tego momentu zaczyna się II-gi okres krystalizacji: roztwór z chwilą tą staje się również nasyconym i względem kw. gronowego. Dalsze więc odparowywanie pociągać za sobą musi jednocześnie krystalizację obu składników i to w ilości: $34/100$ g kw. bursztynowego + $79/100$ g kwasu gronowego na 1 g odparowanej H_2O aż do zupełnego jej odparowania.

Gdybyśmy więc po odparowaniu wody do momentu nasycenia się roztworu względem obu składników, tj. z końcem I okresu krystalizacji, „odcieli” go od strąconego osadu kw. bursztynowego — w ilości $x' = 11.4$ g (p. wyżej) — i odparowywali dalej osobno, nie osiągnęlibyśmy zupełnego rozdziału obu składników pierwotnej mieszaniny, lecz tylko częściowe wyodrębnienie jednego skład-

dnika. Resztę stanowiłaby niejednorodną mieszaninę krystaliczną, złożoną z: $\frac{34 \times 25}{100} = 8.6$ kw. bursztynowego + $\frac{79 \times 25}{100} = 20$ g kwasu gronowego.

Te jakościowe i ilościowe wyniki przebiegu krystalizacji mieszaniny kw. bursztynowego i gronowego odczytaliśmy z wielkości odpowiednich rzędnych wykresu (Rys. 21), posuwając się od punktów $c' = c'' = 20$ g po izotermie 60° do punktów C' i C'' . — Ostateczny wynik ilościowy byłby przeto: I — okres krystalizacji = 11.4 g kw. bursztynowego; II okres = 8.6 g kw. bursztynowego w zmieszaniu z 20 g kw. gronowego, razem: $11.4 + 8.6 + 20 = 40$ g.

Przykład 2. — Krystalizacja przez oziębianie. — W poprzednim przykładzie wyszliśmy z roztworu stężonego jednako względem obu składników, a mian. z roztworu: $c' = c'' = 20$ g. Obecnie rozpatrzmy przypadek, gdzie stężenia te nie są równe, lecz wynoszą: $c' = 20$ g kw. bursztynowego i $c'' = 70$ g kw. gronowego. Niech temp. wyjściową będzie $t = 80^\circ$.

W tym celu wyznaczmy na wykresie tych ciał (por. Rys. 21) stężenia wyjściowe: c' i c'' na rzędnej $t = 80^\circ$, i śledźmy, jak się będą zmieniały wielkości tych stężeń przy postępowem oziębianiu roztworu. Wychodząc z punktu $c'' = 70$ g kw. gronowego i postępując po linii poziomej $c''C''_{56}$ natrafiamy już w $t = 56^\circ$ na jej przecięcia się z krzywą rozpuszczalności tego kwasu II. w punkcie C''_{56} . W temperaturze tej kw. bursztynowy nie osiągnie jeszcze stanu nasycenia, albowiem odpowiadająca mu prosta pozioma $c'C'$ nie dochodzi jeszcze na tej rzędnej $t = 56^\circ$ do przecięcia się z krzywą I. Staje się to dopiero na rzędnej, odpowiadającej $t = 44^\circ$ w punkcie C'_{44} . A zatem w I-ym okresie krystalizacji w granicach temperatur: 56° — 44° wykrywalizowywać się będzie z mieszaniny wyłącznie kwas gronowy, jako pierwszy produkt. Ilość jego x'' wyznacza się różnicą poziomów punktów: $C''_{56} - C'_{44} = 16$ kreskom skali diagramatu, czyli $x'' = 16$ g.

Lecz z dojściem oziębiania do $t = 44^\circ$ również i kw. bursztynowy osiąga stan nasycenia. Od tego momentu rozpoczyna się II-gi okres krystalizacji, a mianowicie jednoczesne wydzielanie się obu składników w mieszaniny w miarę postępującego ochładzania roztworu. Jeśli to oziębianie zatrzymamy np. w $t = 20^\circ$, to oczywiście, że w mieszaninie wydzielonej znajdzie się taka ilość każdego ze składników, jaką na diagramacie odczytujemy z różnicy poziomów odpowiednich im punktów nasycenia, od temp. 44° do 20° . A więc: $C''_{44} - C''_{20} = 32$ g kw. gronowego i $C'_{44} - C'_{20} = 14$ g kw. bursztynowego. W roztworze pozostaje zatem reszta obu kwasów.

Ostateczny wynik krystalizacji byłby przeto: I — okres krystalizacji = 16 g czystego kw. gronowego; II — okres = 32 g kw. gronowego w zmieszaniu z 14 g kw. bursztynowego; w roztworze — reszta, tj: $70 - 16 - 32 = 22$ g kw. gronowego i $20 - 14 = 6$ g kw. bursztynowego.

I tym razem przeto krystalizacja stopniowana — nie doprowadziła do całkowitego rozdziału składników mieszaniny. Zaszła tylko zmiana w porządku wydzielania składników: w przykładzie 1-ym mieliśmy częściowe wyosobnienie kw. bursztynowego, w 2-im zaś — kw. gronowego.

Uwaga. — Powyższe rozważania nad przebiegiem i wynikiem krystalizacji mieszanin z roztworów oparte są na założeniu, że składniki mieszaniny, znajdujące się we wspólnym roztworze, nie wpływają na rozpuszczalność każdego z nich z osobna, a zatem i przebieg krzywych rozpuszczalności każdego ze składników mieszaniny pozostaje taki sam, jaki składnik ten wykazuje w swym własnym roztworze. Założenie to na ogół jest tylko w przybliżeniu słuszne. W rzeczywistości rozpuszczalność każdego ze składników w roztworach mieszanym może odbiegać i odbiega często od rozpuszczalności, jaką składnik ten wykazuje w roztworze nie zawierającym innych składników.

Wnioski. — 1) Rozpatrzone powyżej przykłady stwierdzają przedewszystkiem: — niemożność całkowitego rozdziału mieszaniny krystalicznych ciał drogą krystalizacji stopniowej, wykazują natomiast, że częściowe oddzielenie jednego ze składników daje się osiągnąć.

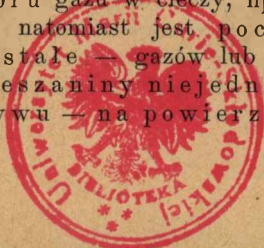
2) Widzieliśmy też, że stosunek początkowych stężeń stanowi o porządku krystalizacji składników mieszaniny: — (1) jako pierwszy wydziela się tam składnik, którego stężenie w pierwotnym roztworze jest stosunkowo bliższe nasycenia; — (2) następna faza krystalizacji 2-składnikowych mieszanin — prowadzi do wydzielania niejednorodnej krystalicznej mieszaniny obu składników.

3) Ostateczny wynik krystalizacji częściowej zależy jednak przedewszystkiem od rozpuszczalności składników, tworzących daną mieszaninę. Nie trudno przewidzieć, że im różnice rozpuszczalności składników są większe, tem częściowe rozdzielanie mieszaniny może być posunięte bardziej i przeprowadzone łatwiej. Przy wielkich różnicach rozpuszczalności można nawet przy odpowiednim doborze stężeń początkowych dojść do prawie zupełnego oddzielenia składnika najbardziej lub najmniej rozpuszczalnego. Osiąga się to zwykle przez kilkakrotnie ponowianą krystalizację.

7. Absorbacja a adsorbacja. — Dwa te podobnie brzmiące słowa służą do określenia odmiennych zjawisk.

Absorbacją jest pochłanianie gazów przez ciecz, czyli ich rozpuszczanie się w cieczach z wytworzeniem jednorodnego roztworu gazu w cieczy, np. bezwodnika CO_2 w H_2O .

Adsorbacją natomiast jest pochłanianie przez drobne ciała stałe — gazów lub ciał rozpuszczonych z wytworzeniem mieszaniny niejednorodnej ciała adsorbowanego — adsorbtywu — na powierzchni ciała adsorbują-



cego — adsorbenta. Przykłady: — 1) pochłanianie benzyny, amoniaku i wielu innych gazów i par przez sproszkowany węgiel drzewny; — 2) oczyszczanie roztworów, sączonych przez takiż węgiel, od różnych domieszek, np. odbarwianie roztworu cukru przez węgiel kostny, odkażanie wód od rozpuszczonych substancyj cuchnących; — 3) wywabianie tłustych plam przez nacieranie gliną i t. p.

W zagadnieniu wydzielania ciał z mieszanin gazowych lub z roztworów zarówno absorbcja jak i adsorbpcja mają wielkie znaczenie i są też stosowane bardzo często w praktyce laboratoryjnej i w technice. Rozpatrzmy je dokładniej każdą z osobna.

8. Absorbpcja. — 1. Absorbpcja czysta i absorbpcja złożona. —

Jeśli mieszaninę gazów, np. chlorowodoru HCl i powietrza wyklucimy z wodą, to z mieszaniny tej głównie HCl pochłonięty zostanie przez wodę, powietrze zaś — tylko w minimalnej stosunkowo ilości. Jest to skutek ogromnej różnicy w rozpuszczalności HCl i powietrza w wodzie $V_{HCl}=507\text{ l}$, a $V_{pow.}=0.03\text{ l}$ w litrze H_2O , w $t=0^0$ pod ciśnieniem $p=1\text{ atm}$. Woda jest więc znakomitą „absorbentem“ gazowego chlorowodoru.

Zabsorbowany z mieszaniny gazowej przez wodę chlorowódor przeszedł więc w stan roztworu i w ten sposób został oddzielony od powietrza. Proces absorbpcji jest przytem procesem samorzutnego rozpuszczania się, czyli wnikania drobin ciała rozpuszczającego się B , którym tu jest gaz, w środowisko rozpuszczalnika A . — Energią tu czynną jest przede wszystkim energia kinetyczna ruchów cieplnych $E=\frac{1}{2}m.u^2$ drobin B , proporcjonalna do temperatury bezwzględnej. Niema tu żadnego działania powinowactwa chemicznego drobin B na drobin A . Innemi słowy drobin A zabsorbowanego nie wytwarzają połączenia chemicznego z rozpuszczalnikiem. — Tego rodzaju absorbpcja, przebiegająca bez współudziału energii chemicznej, jest „absorbpcją czystą“.

Przeciwstawieniem do absorbpcji czystej jest „absorbpcja złożona“, której przebieg złączony jest już z chemiczną reakcją. Taką złożoną absorbpcją jest np. pochłanianie CO_2 przez wodny roztwór $KOH.aq$. Proces, jaki tu ma miejsce, składa się z 2 stadiów: Pierwszem stadjum jest proces fizyczny — absorbpcja właściwa — przenikania gazowych drobin CO_2 w środowisko ciekłe, którem jest tym razem nie czysta woda, lecz wodny roztwór KOH . Drobin CO_2 , znalazłszy się w roztworze wody, spotykają się w niej z drobinami KOH i dzięki ich wzajemnemu powinowactwu chemicznemu reagują ze sobą wytwarzając związek K_2CO_3 :



Absorbpcja złożona jest więc absorbpcją, przebiegającą dwustopniowo: — 1) jako proces fizyczny, w pierwszym swem stadjum, — 2) jako przemiana chemiczna, następczo w grę wchodząca. A więc — Absorbpcja złożona odbywa się zawsze przy współudziale energii chemicznej.

2. *Czynniki, od których zależy wydajność absorpcji czystej.* — Produkt absorpcji czystej, czyli roztwór zabsorbowanego ciała B w cieczy A , co do swego składu zależy oczywiście: — 1) od rodzaju ciała B i A , — 2) od temperatury t , — 3) od ciśnienia p pod którym znajduje się gaz absorbowany.

1) *Wpływ ciśnienia.* — Prawo *Henry'ego* jest właśnie ilościowym wyrazem 1-go i 3-go z tych czynników. — Streszcza się ono w twierdzeniu: „W stałej temp. $t = \text{const}$, ilość a zabsorbowanego gazu w 1 objętości (np. w 1 cm^3) rozpuszczalnika jest wprost proporcjonalna do zewnętrznego ciśnienia p “. — Wyrażone matematycznie twierdzenie to prowadzi do wzoru:

$$a = \alpha' \cdot p(g) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

gdzie: a — jest ilością gazu zabsorbowaną w 1 cm^3 cieczy (np. wody); p — ciśnieniem, wyrażonem np. w mm lub cm słupa (Hg), albo w atm , współczynnik zaś α' reprezentuje wartość a przy $p = 1$. Jego liczbową wartość zależy od rodzaju ciała absorbowanego B i rozpuszczalnika A . W graficznym przedstawieniu wyrażenie (1) daje więc nam linię prostą, przebiegającą w polu rzędnych a i p z mniejszym lub większym, nachyleniem.

Ilość zadsorbowanego gazu a najczęściej wyrażamy nie w jednostkach ciężarowych, np. gramach g , lecz w jednostkach objętościowych V , np. w cm^3 . Przy przeliczaniu a gramów na objętość, możemy objętość tę wyrazić w warunkach normalnych temp. i ciśnienia, tj. dla $t = 0^\circ$ i $p = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm (Hg)}$, wtedy mamy:

$$a = s \cdot V_{1 \text{ atm}}^0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

gdzie s jest ciężarem właściwym gazu, a $V_{1 \text{ atm}}^0$ — jego objętością w normalnych warunkach.

Gdyby natomiast ilość zabsorbowanego gazu wyrażona została ilością cm^3 , którą ta ilość gazu zajmowała pod ciśnieniem p , wtedy zgodnie z prawem *Boyle'a* — *Mariotte'a* mielibyśmy:

$$V_{1 \text{ atm}}^0 = V_p^0 \cdot p, \text{ czyli: } V_p^0 = \frac{V_{1 \text{ atm}}^0}{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

A zatem w łączności z wyrażeniami (2) i (1):

$$V_p^0 = \frac{a}{s \cdot p} = \frac{\alpha' \cdot p}{s \cdot p} = \frac{\alpha'}{s} = \text{const.}$$

Oznaczając stały iloraz α'/s przez α , dochodzimy ostatecznie do drugiego sformułowania prawa *Henry'ego*: „Zabsorbowana pod

*) p. *Tolłoczko*: Chemja Nieorg. wyd. VIII, str. 56.

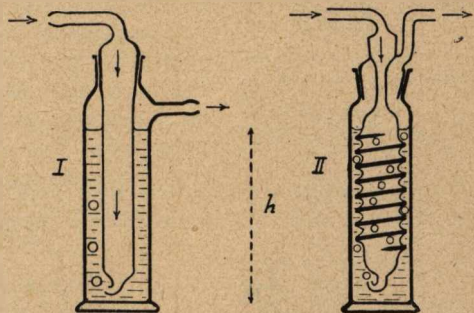
ciśnieniem p objętość gazu V_p nie zależy od tego ciśnienia i jest dla stałej temp. $t = \text{const}$ wielkością stałą, tj:

$$\underline{V_p' = \alpha_t \text{ (cm}^3\text{)} = \text{const} \quad (4)}$$

gdzie α jest współczynnikiem absorbcji, wyrażającym liczbowo ilość jednostek objętościowych gazu, zaabsorbowanego przez jednostkę objętości cieczy, np. ilość cm^3 gazu w 1 cm^3 cieczy.

Przykład. — Współczynniki absorbcji chloru Cl_2 w wodzie w temp. $t = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ \dots$ wynoszą: $\alpha_0 = 4.6$; $\alpha_{20} = 2.3$. — Ile gramów G_{Cl} rozpuszcza się w tych temperaturach w 1 l wody pod ciśnieniem $p = 1, 2 \dots$ lub $0.1, 0.5 \text{ atm.}^?$ — Odpowiedź: Z wyrażeń (2) (3) i (4) mamy ogólnie: $a = s \cdot \alpha_t \cdot p$, a zatem w 1000 cm^3 , czyli w 1 l : jest $G_{\text{Cl}} = 1000 a = 1000 \alpha_t s p$. Np. dla: $p = 0.5 \text{ atm}$ w $t = 20^\circ$ i $s_{\text{Cl}} = 0.0032 g$, obliczamy odrazu: $G_{\text{Cl}} = 1000 \cdot 2.3 \cdot 0.0032 \cdot 0.5 = 3.69 g$.

2) *Wpływ temperatury.* — Jeśli chodzi o absorbcję czystą — bez następcej reakcji chemicznej, — to doświadczenie stwierdza, że współczynnik absorbcji, tj. rozpuszczalność gazu w cieczach z wzrostem temperatury zawsze maleje. To zmniejszenie się rozpuszczalności nie jest jednak jednakie dla różnych gazów i różnych rozpuszczalników, niema więc ogólnego prawa ilościowego, wyrażającego zależność α od t . Pozostaje więc jedynie uogólnienie jakościowe: $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t} < 0$, jako



Rys. 23. — Płuczki: I — zwykła, o pionowym przepływie bąbelk gazu; II — spiralna, gdzie droga bąbli na tej samej wysokości h jest znacznie przedłużona.

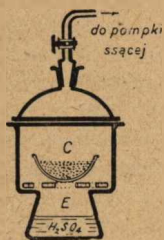
matematyczny wyraz spadku rozpuszczalności z temperaturą.

3. *Absorbcja gazów w praktycznem zastosowaniu.* — Przyrządy i aparaty, używane do absorbcji gazów, skutecznie działać mogą wtedy, gdy powierzchnia zetknięcia gazu z cieczą absorbującą jest możliwie wielka, a wysycenie cieczy gazem jest przyspieszone mieszaniem. Stąd zasadą postępowania absorbcyjnego jest: — 1) albo przepuszczenie gazu bańkami przez ciecz absorbującą, — 2) albo odwrotnie rozdrabianie cieczy w atmosferze gazu. Obie te metody są stosowane zarówno w technice, jak i w praktyce laboratoryjnej.

Płuczki. — W przypadkach tych, opartych na przepuszczaniu gazu przez ciecz absorbującą, bańki (p. Rys. 23) mieszaniny gazowej mają do pokonania ciśnienia słupa cieczy h ; a zatem różnica ciśnień

Δp gazu wchodzącego i wychodzącego z płuczki musi być tem większa, im słup cieczy h jest większy. Wtedy też bańka gazu, pionowo przechodząca przez ciecz, pozostaje tem dłużej w zetknięciu z cieczą, im h jest większe. Lecz zwiększanie różnicy ciśnień Δp nie jest wskazane, wymaga bowiem silniejszego uszczelnienia całości aparatury, złączonej z płuczką. Unika się tego przez zastosowanie takiego urządzenia płuczki, aby przechodzące przez nią bańki gazu zmuszone były obrać dłuższą drogę spiralną, jak to wyobraża płuczka II, w porównaniu do płuczki I o tej samej wysokości h słupa cieczy.

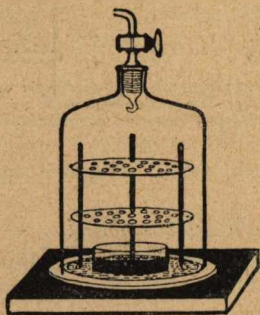
Kolumny absorbcyjne. — W kolumnach absorbcyjnych zwiększenie powierzchni absorbującej cieczy uzyskuje się: — albo przez rozpryskiwanie cieczy za pomocą urządzeń prysnicowych, — albo cieczą tą skrapia się rozdrobniony materiał stały, np. potłuczony węgiel lub pumeks. Gaz przepuszcza się przez kolumnę w „przeciwpądzie“ do ruchu cieczy.



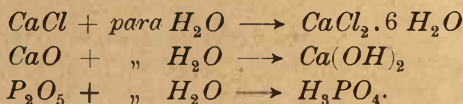
Rys. 24. — Eksykator próżniowy: ze stęż. H_2SO_4 jako środkiem absorbującym parę H_2O z osadu.

Eksykatory. — Są to przyrządy, które służą głównie do odwodnienia z resztek wilgoci rozdrobnionych materiałów (np. przesączonych osadów) lub do przechowywania ciał łatwo nasiękających wilgocią z atmosfery. Rys. 24 i 25 wyobrażają eksykatory powszechnie używane w laboratorjach. Są one zwykle opatrzone grubościenną rurką z kurkiem do wytwarzania w nich zmniejszonego ciśnienia, np. za pomocą pompki (p. Rys. 4, str. 12), celem ułatwiania parowania ciała suszonego.

Jako ciała absorbujące parę wodną w eksykatorze używane są: stęż. kw. H_2SO_4 , odwodniony przez wyprażenie chlorek wapnia $CaCl_2$, świeżo wypalone CaO , pięciotlenek fosforu P_2O_5 itd. — Tylko w przypadku kw. H_2SO_4 mamy do czynienia z właściwą absorbcją pary wodnej w cieczy. Natomiast: $CaCl_2$, CaO ; P_2O_5 — wiążą parę wodną na skutek reakcji chemicznej, odbywającej tylko na powierzchni tych ciał stałych, a mianowicie:



Rys. 25. — Eksykator próżniowy: — w postaci kiosza.

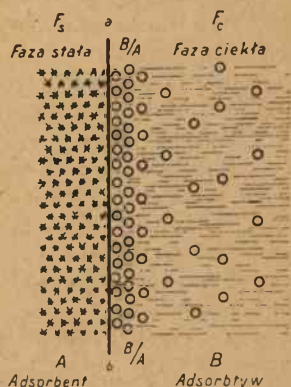


Uwaga. — Pochłanianie pary wodnej przez ciała stałe — nie zachodzi tu na skutek wnikania gazu do wnętrza ciała absorbującego, nie jest więc absorbcją w ścisłym tego słowa znaczeniu (p. str. 50), lecz zjawiskiem chemicznym, odbywającym się wyłącznie na powierzchni ciała stałego, na skutek energii powinowactwa pomiędzy nim a drobinami gazu absorbowanego. Tego rodzaju zjawisko — nazywamy „sorbcją“ (p. n. str. 56).

4. *Regeneracja ciała zabsorbowanego w cieczy.* — Zagadnienie to dotyczyć może jedynie przypadku absorpcji czystej, a więc takiej, gdzie zadsorbowany gaz (para) nie wszedł z cieczą absorbującą w żadne połączenie chemiczne. Sprawa powrotnego wydzielenia rozpuszczonego ciała gazowego z roztworu sprowadza przeto do zadania, które rozwiązujemy zabiegiem destylacji frakcjonowanej (p. w.). Jeśli prężność pary rozpuszczalnika p_A jest znacznie mniejsza niż prężność p_B ciała (gazu) rozpuszczonego, wtedy oczywista oddzielenie zabsorbowanego ciała gazowego jest łatwiejsze i uskutecznia się jednorazową destylacją. Jako przykład — niech służy techniczne otrzymywanie gazoliny metodą absorbcyjną, polegającą: — 1) na absorpcji par butanu C_4H_{10} , pentanu C_5H_{12} i heksanu C_6H_{14} przez wysoko wrzącą frakcję oleju naftowego z mieszaniny gazów naftowych, zawierających te węglowodory obok przewagi metanu CH_4 , etanu C_2H_6 i propanu C_3H_8 ; — 2) i na następczym oddestylowaniu zabsorbowanych składników z ich roztworu w oleju naftowym.

9. *Adsorbpcja.* — 1. *Adsorbpcja czysta i sorbcja.* — Uprzednio już (p. str. 50) wyjaśniliśmy, że adsorbpcja w odróżnieniu od absorpcji jest zawsze zjawiskiem złączonym z obecnością ciała stałego A , które na swej powierzchni może skupiać drobiny ciała B , początkowo jednostajnie rozmieszczone w mieszaninie gazowej lub w roztworze cieczy. Ciało zadsorbowane, które ogólnie zwiemy adsorptywem, nie wnika więc do wnętrza ciała adsorbującego czyli adsorbenta, lecz pozostaje związane na jego powierzchni, podobnie jak proszek żelaza przyciągnięty magnesem.

Ogólny wynik działania adsorbpcyjnego przedstawia się więc tak, jak go schematycznie wyobraża Rys. 26. Rozmieszczony początkowo jednostajnie w fazie gazowej lub ciekłej (w roztworze) adsorptyw B widzimy tu zebrany na granicznej powierzchni adsorbenta A , znajdującego się w bezpośrednim zetknięciu z fazą adsorptywu.



Rys. 26. — Adsorbpcja z roztworów w schematycznym przedstawieniu: adsorptyw B tworzy zwaną warstwą B/A na adsorbencie A .

Zachodzi pytanie, jakiego rodzaju energja jest czynnikiem wywołującym adsorbpcję. Gdyby produkt działania adsorbpcji był związkiem chemicznym ciała B z A , musiałby on mieć stały określony skład procentowy. Tak jednak nie jest, przeciwnie ilość c zadsorbowanego ciała B , liczona na jednostkę ciężaru (np. na 1 g) adsorbenta A , np. ilość benzyny zadsorbowanej na 1 g węgla, zmienia się w zależności: — 1) od temperatury t , — 2) od ciśnienia zewnętrznego p adsorptywu, — 3) a także, co oczywista, od wielkości czyn-

nej powierzchni $\bar{\omega}$ adsorbenta A . — Energia chemiczna, czyli powinowactwo chemiczne ciała B i A — w tego rodzaju adsorbcji, którą zwiemy adsorbcją czystą — nie jest więc tu czynna. Energią, wywołującą adsorbcję czystą, jest natomiast niewątpliwie rodzaj energii związanej z powierzchnią warstewką ciała stałego. Jest to więc energia powierzchni naturalnej, a jej siłą — jest najprawdopodobniej elektrostatyczne przyciąganie się cząstek A i B , w co tu bliżej wchodzić nie możemy. Tę energję adsorbcyjną — w przeciwstawieniu do powinowactwa chemicznego — nazywamy „powinowactwem adsorbcyjnym“.

Wyrazem tej energii adsorbcyjnej jest ciepło oddawane przy procesie adsorbcji, tj. ciepło adsorbcji. Z ilości ciepła tego sądzić można o wielkości energii adsorbcyjnej. Nie można jednak wnioskować, by źródłem tego ciepła była energia chemiczna, czyli powinowactwo chemiczne pomiędzy drobinami adsorbenta i adsorbtywu.

Powinowactwo adsorbcyjne — podobnie jak powinowactwo chemiczne — w zależności od rodzaju adsorbenta A i adsorbtywu B jest ogromnie zmienne. Stąd pochodzi wielkie zróżnicowanie ciał, co do ich zdolności adsorbcyjnej. Nadto występować tu może zjawisko adsorbcji ujemnej, które objawia się nie zagęszczeniem, lecz rozrzedzeniem adsorbtywu w warstewce fazy ciekłej lub gazowej, graniczącej z adsorbentem, co tłumaczy się odpychającym elektrostatycznym działaniem cząstek A na B . Natomiast zwykła adsorbcja, czyli adsorbcja dodatnia jest wynikiem elektrostatycznego przyciągania się tych cząstek.

Nie jest jednak wykluczona możliwość tego rodzaju, że wraz z wytwarzaniem się agregatu adsorbcyjnego B/A na powierzchni adsorbenta, składniki tego niejednorodnego układu zaczną chemicznie oddziaływać na siebie i wytwarzać połączenie chemiczne. W takich przypadkach reakcja chemiczna będzie następstwem adsorbcji. Przypadki takie są znane i bardzo częste. Wtedy oczywiście mamy do czynienia z adsorbcją złożoną, zwaną w krótkości „sorbcją“ (p. w. str. 54). Tu zaliczyć można wszelkie reakcje nieszlachetnych metali z powietrzem, np. rdzewienie żelaza.

Zgodnie z powyższymi rozważaniami dochodzimy ostatecznie do następującego ogólnego określenia adsorbcji: „Adsorbcja jest zjawiskiem fizycznym, związanym z powierzchnią warstewką ciała adsorbującego, i odbywa się jedynie w granicznej przestrzeni 2-fazowego i co najmniej 2-składnikowego układu ciał“.

2. Czynniki, od których zależy wydajność adsorbcji. —

1) *Zależność adsorbcji od wielkości powierzchni adsorbenta.* — Skoro produktem działania adsorbcyjnego jest niejednorodny agregat adsorbtywu B na powierzchni adsorbenta A , który oznaczamy symbolem B/A , przeto ilościowy stosunek adsorbtywu do adsorbenta w tym agregacie zależeć będzie nie tylko od rodzaju tych ciał, lecz także od wielkości powierzchni $\bar{\omega}$, jaką adsorbent posiada. Ta sama

ilość adsorbenta, np. 1 g, w postaci zwartej kostki ma zaledwie $\bar{\omega} = 6 \text{ cm}^2$, a rozdrobiona na kostki o krawędzi $1 \mu = 0.0001 \text{ cm}^2$, daje nam łączną powierzchnię $\Sigma \bar{\omega} = 60000 \text{ cm}^2$, tj. = aż 6 m^2 ! Skuteczność działania adsorbenta jest więc wprost proporcjonalna do jego „powierzchni czynnej“. Należałoby przeto ilość adsorbowanego materiału B obliczać nie na jednostkę masy adsorbenta A , lecz na jednostkę jego powierzchni, np. na 1 cm^2 . To jednak w praktyce nie jest do urzeczywistnienia, gdyż niema dotąd ścisłej metody, pozwalającej na obliczenie wewnętrznej powierzchni ciał porowatych, a takie właśnie ciała porowate, np. węgiel drzewny, są zwykle najlepszymi adsorbentami. Wytwarza się je nawet sztucznie w postaci ziarnistej, jako ciała o szczególniej wzmoczonej zdolności adsorbcyjnej. Takimi są np. rozmaite odmiany sztucznie preparowanego węgla, znanego pod nazwą „węgla aktywnego“ (p. n. str. 60).

W braku ogólnej i dokładnej metody do obliczenia powierzchni czynnej adsorbenta, przyjęto przeto zdolność adsorbcyjną ciał adsorbujących odnosić do 1 g ich masy.

2) *Zależność adsorbcji od ciśnienia*, pod którym znajduje się adsorbtyw. — Przy zachowaniu warunku stałej temperatury: $t = \text{const}$, zależność ta najlepiej wyraża się w zorem *Freundlicha*:

$$a = a' \cdot p^{\frac{1}{n}} (g) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

w którym: a — oznacza ilość g adsorbowanego ciała B przez 1 g użytego adsorbenta A , np. przez 1 g C_{akt} ; a p — jest ciśnieniem, pod którym znajduje się ciało adsorbowane w fazie gazowej lub ciekłej (w tym drugim przypadku będzie to ciśnienie osmotyczne); zaś a' — stałą, zwaną współczynnikiem adsorbcji, której liczbowa wartość określa się ilością gramów adsorbowanego ciała pod ciśnieniem jednostkowym np. $p = 1 \text{ atm}$, albo 1 cm (Hg) , albo-wiem wtedy: $a' = a$; wreszcie $1/n$ jest stałą, zwaną wykładnikiem adsorbcji.

Ponieważ p jest zawsze proporcjonalne do stężenia c drobin w 1 przestrzeni, np. w 1 cm^3 lub w 1 l , przeto wzór (1) można też wyrazić jako:

$$a = a' \cdot c^{\frac{1}{n}} (g) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

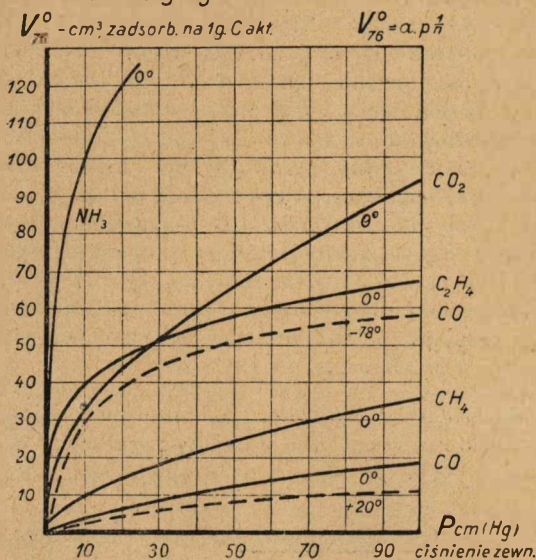
W przypadku adsorbcji ciał gazowych ilość a zadsorbowanego ciała określa się zwykle nie ciężarem, lecz odpowiadającą mu objętością i mianowicie tą objętością $V_{76}^0 \text{ cm}^3$, którą gaz (para) zadsorbowany zajmowałby w $t = 0^0$ pod ciśnieniem normalnem $p = 76 \text{ cm (Hg)}$. Wtedy oczywista wzór (1), przerachowany zapomocą relacji $a = s \cdot V_{76}^0$ — gdzie s jest ciężarem właściwym tego gazu — daje wyrażenie:

$$V_{76}^0 = a \cdot p^{\frac{1}{n}} (\text{cm}^3) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

w którym a jest ilością cm^3 gazu, zadsorbowanego pod ciśnieniem jednostkowym, np. $p = 1 \text{ cm}$, lub $76 \text{ cm (Hg)} = 1 \text{ atm}$.

W graficznym przedstawieniu wszystkie te wyrażenia na zależność adsorpcji od ciśnienia odpowiadają krzywym parabolicznym wyobrażonym na wykresach Rys. 27 i 28.

Adsorbacja gazów w $t = \text{const.}$



Rys. 27. — Adsorbacja gazów: P — ciśnienie zewnętrzne, V_{76}^0 — objętość zadsorbowanego gazu na 1g C_{akt} , prze-rachowana na $p = 76 \text{ cm}$ i $t = 0^\circ$.

Zależność ta: $a = f(p)$ nie ma więc tu przebiegu linowego, który jest wyrazem adsorpcji (p. w. prawo Henry'ego).

Stałe wzoru *Freundlicha* α i $1/n$ są oczywiście liczbowo dla każdego rodzaju adsorbtywu i adsorbenta różne. Rys. 27 podaje izotermy adsorpcji:

$V_{76}^0 = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}} \text{ (cm}^3\text{)}$, w temp. $t = 0^\circ$ dla kilku pospolitszych gazów na tym samym gatunku węgla aktywnego C_{akt} , oraz 3 izotermy $t = -78^\circ$, $t = 0^\circ$ i $t = +20^\circ$ dla tlenku węgla CO . — Izotermy te są tu obliczone z wartości współ-

czynników α i $\frac{1}{n}$, określonych doświadczalnie, jak je podaje Tab. II.

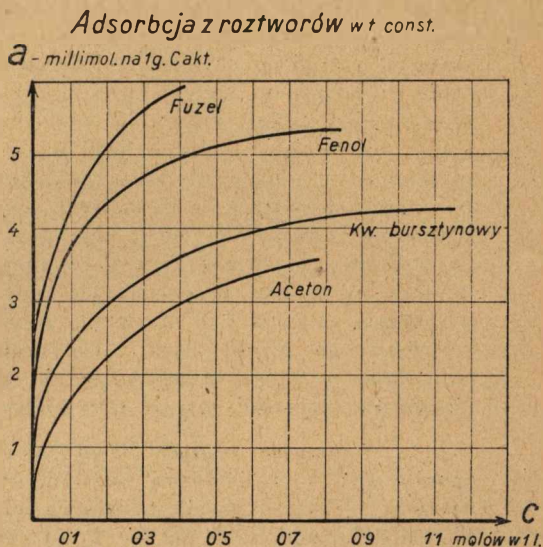
Tab. II. — Adsorbacja gazów na węglu C_{akt}

Współczynniki wzoru *Freundlicha*: $V_{76}^0 = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}} \text{ (cm}^3\text{)}$.

Adsorptyw	α_0	$\left(\frac{1}{n}\right)_0$
Azot N_2	0.256	0.868
Argon Ar	0.224	0.881
Metan CH_4	2.691	0.562
Etylen C_2H_4	23.72	0.229
Tlenek węgla . CO	$\alpha_{-78} = 11.96$	0.384
" CO	$\alpha_0 = 0.559$	0.761
" CO	$\alpha_{+20} = 0.287$	0.822
Dwutlenek . . CO_2	8.25	0.530

Zupełnie analogiczny jest przebieg izoterm adsorpcji z roztworów, co potwierdzają wykresy Rys. 28. — Wykresy te odpowiadają tu również krzywym parabolicznym. Ilość a adsorbowanego produktu przez 1 g tegoż samego gatunku węgla aktywnego C_{akt} przeliczona jest tu na millimole (mikro - gramodrobinny), a stężenie C podane jest również w molach (gramodrobinach) na 1 l roztworu.

3) Zależność adsorpcji od temperatury. — Z wykresów izoterm adsorpcji tlenku CO na C_{akt} w kilku różnych temperaturach: $t = -78^{\circ}$, 0° i $+20^{\circ}$, widoczna, że im niższa jest temperatura, tem odpowiadająca jej izoterma przebiega wyżej, innemi słowy: adsorpcja z wzrostem temperatury środowiska — maleje. Jest to objaw ogólny i podobny do tego, jaki wykazuje absorpcja gazów w cieczach (p. w. str. 53).



Rys. 28. — Adsorbcja z roztworów: a — millimole zadsorbowanego ciała na 1 g C_{akt} z roztworów wodnych o stężeniu C molów w 1 l roztworu.

3. *Adsorbcja w zastosowaniu do wyodrębniania składników* z mieszanin jednorodnych — zarówno gazowych jak i rozpuszczonych — używana jest również w technice, jak i w pracy laboratoryjnej. Posługujemy się nią w szczególności wtedy, gdy chodzi o wyłowienie z mieszaniny gazowej, np. z powietrza lub z roztworu, stosunkowo drobnych domieszek ciał, które w porównaniu do głównego składnika mieszaniny wykazują wzmoczoną zdolność adsorbowania się na odpowiednio dobranym adsorbencie. — Przykładami tego rodzaju zastosowania adsorpcji są np: odbarwianie syropu cukrzanego przez węgiel kostny; otrzymywanie gazoliny z gazów naftowych za pomocą węgla aktywnego; odkażanie wód od cuchnących domieszek i t. d. a nadewszystko — oczyszczaniu zatrutego różnemi środkami walki gazowej powietrza przez przepuszczanie go w ochronnych maskach przez warstwę węgla aktywnego.

1) *Środki adsorbcyjne.* — Ponieważ wydajność działania adsorbcyjnego w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia (stężenia) jest — jak o tem była mowa powyżej (p. str. 56 i n.) — zależna

obustronnie od natury (rodzaju) adsorbenta A i adsorbtywu B , przeto starano się wynaleść jak najbardziej skuteczne sztuczne materiały chłonne, które przewyższałyby swą zdolnością adsorbcyjną zwykły węgiel drzewny, lub krzemionkę koloidalną świeżo strąconą, które początkowo były głównie w użyciu. Taki wysoko chłonny materiał potrafiiono uzyskać ze zwykłego węgla, preparując go sztucznie w odpowiedni sposób. Jest to t. zw. węgiel aktywowany, albo węgiel „aktywny“. Nie wchodząc bliżej w sposoby fabrykacji węgla aktywnego, których jest wiele, zaznaczamy tu jedynie, że otrzymuje się go obecnie z najrozmaitszych materiałów węglowych, np. łupin kokosowych, z rozmaitych węgla drzewnych i ze wszystkich odpadków celulozy. Ponieważ chłonność adsorbtywu jest wprost proporcjonalna przedewszystkiem do czynnej „aktywnej“ jego powierzchni, (p. str. 56) przeto w porowatym materiale węgla aktywnego, powierzchnia ta musi być niezwykle rozwinięta. I tak np. dla wysoce adsorbującego węgla marki „Carboraffin“, według przybliżonego obliczenia, w które tu wchodzić nie możemy, ta powierzchnia „czynna“ wynosić ma aż $600 m^2$ na $1 g$ masy C_{akt} !

2) Chłonność różnych adsorbentów oceniać można w rozmaity sposób, np: — 1) ilością ciepła, które porównywane adsorbenty, użyte w tej samej ilości, wydzielają adsorbując ten sam adsorbtyw np. parę benzolu, albo też — 2) stopniem adsorbcji w stanie nasycenia oczywista względem tego samego adsorbtywu (np. par benzolu lub eteru) i w tej samej temperaturze adsorbcji. Stopień adsorbcji wyrażamy w zwykłe w $\%$, tj. ilością a (g) adsorbtywu, zadsorbowanego przez $100 g$ adsorbenta. Z wykresów Rys. 27 i 28-go widzimy odrazu, że stopień adsorbcji ($= 100 a$), w miarę wzrostu p albo c — osiąga ostatecznie maksymalną wartość (np: krzywe kw. bursztynowego, fenolu, etyleny), czyli adsorbcja dochodzi do stanu nasycenia adsorbenta danym adsorbtywem. Stopień adsorbcji w stanie nasycenia, jest więc miarą maksymalnego obciążenia adsorbenta. Możemy je z łatwością wyliczyć z odpowiednich wykresów. I tak np. maksymalne obciążenie węgla C_{akt} kw. bursztynowym $(CH_2COOH)_2$ w $t = 20^\circ$ wynosi aż 42% ciężaru adsorbenta, a także obciążenie etylenem C_2H_4 (p. Rys. 27) w $t = 0^\circ$ obliczamy na ok. 10% . Są to więc ilości b. znaczne, nieosiągalne przez zwykłe adsorbenty naturalne, np. przez zwykły węgiel drzewny.

3) Metody postępowania adsorbcyjnego — sprowadzają się w zasadzie zawsze do przepuszczenia mieszaniny, gazowej lub ciekłej, którą poddajemy adsorbcji, — przez odpowiednią grubą warstwę adsorbenta. Adsorbent, np. C_{akt} , chłonie wtedy te adsorbujące się na nim składniki mieszaniny, — „obciąża“ się nimi — pozostawiając nieadsorbującą się resztę. Tak działają np. maski ochronne, zaopatrzone wkładkami z C_{akt} , przez które wciągane do płuc powietrze oczyszcza się od składników szkodliwych, jakimi je zakażono, np. od chloru Cl_2 , fosgenu $COCl_2$ i t. p. gazów i par używanych w walce chemicznej.

4. *Wydzielanie adsorbtywu, związanego na adsorbencie.* — Jest to zagadnienie, które ma ogromne praktyczne znaczenie wtedy, gdy proces adsorbcyjny prowadzony był w celu uzyskania materiału zadsorbowanego, jak np. w adsorbcyjnej metodzie otrzymywania gazoliny i gazów naftowych. Nadto chodzi wtedy również i o regenerację adsorbenta, aby mógł być na nowo użyty.

Rzut oka na przebieg typowych izoterm (p. Rys. 27 i 28), charakteryzujących stan równowagi pomiędzy środowiskiem gazowym, albo roztworem a powstałym przez adsorbcję agregatem B/A na powierzchni adsorbtywu (p. Rys. 26) — wyjaśnia nam odrazu, że przez zmniejszenie stężenia c a zatem i ciśnienia p adsorbtywu w fazie gazowej albo ciekłej, stopień adsorbcji zawsze maleje i ostatecznie spada (teoretycznie) do zera. Z drugiej strony zwiększanie temperatury również prowadzi do analogicznego wyniku. Gdyby oba te czynniki zostały zastosowane jednocześnie lub kolejno jeden po drugim, skutek działania byłby o wiele wydatniejszy.

Z powyższego wynika zasada postępowania, które użyć należy do oddzielenia adsorbtywu od adsorbenta z ich agregatu B/C , a mianowicie: — 1) zmniejszenie zewnętrznego ciśnienia oraz — 2) podwyższenie temperatury.

To zmniejszenie zewnętrznego ciśnienia p osiągnąć się daje dwoma sposobami: — albo pompą ssącą, — albo przez przedmuchiwanie gazem, podobnie jak destylacja w strumieniu obojętnego gazu (p. w. str. 22). Uchodzący z agregatu adsorbcyjnego adsorbtyw, np. parę benzolu zadsorbowaną na węglu, skraplamy w chłodnicy, ustawionej przed pompą ssącą, i odbieramy jako ciecz. Na tej samej zasadzie oparta jest metoda przedmuchiwania parą obojętnej cieczy, podobnie jak analogiczna destylacja cieczy z parą wodną.

Zachodzi tu więc odwracalny proces wymiany adsorbcyjnej, którym jest wymiana pomiędzy stałą a gazową fazą, np:



Podczas wyławiania gazoliny węglem aktywnym z gazów naftowych proces ten przebiega z prawa na lewo: C_{akt} obciążony się w wysokim stopniu gazoliną, która wypiera z węgla w minimalnym stopniu zadsorbowane na nim składniki powietrza. Odwrotnie powietrze, przepuszczane strumieniem nad obciążonym gazoliną węglem, obniża parcjelną prężność pary gazoliny p_g w fazie gazowej, a zatem pociąga za sobą postępowe jej odparowywanie z agregatu adsorbcyjnego.

Analogicznie przedstawia się obraz adsorbcji z roztworów: i tu również ma miejsce proces odwracalnej wymiany adsorbcyjnej, np:



Podczas adsorbcji kw. bursztynowy, znajdujący się w roztworze w stężeniu c , zostaje zadsorbowany na C_{akt} w stopniu, odpowiada-

jącym jego izotermie adsorbcyjnej (p. wykres Rys. 28). Natomiast podczas przemywania tego agregatu (*Kw. burszt./C_{akt}*) czystą wodą — kw. bursztynowy przechodzi do roztworu, albowiem stężenie jego *c* w roztworze — schodzi do zera.

3. Sprawdzanie czystości wyodrębnionych związków.

Ciała, wyodrębnione ze składu mieszanin jakkolwiek z powyżej omówionych metod, nie są zwykle, — po jednorazowym zastosowaniu wybranej metody postępowania, — w zupełności czyste. A więc np. nie można być pewnym, czy jednorazowa destylacja mieszaniny, złożonej choćby nawet z 2 tylko składników, da od razu całkowite ich wyodrębnienie, a tem bardziej, gdy ma się do czynienia z mieszaniną większej ilości składników, w szczególności, gdy te składniki w stanie wolnym mają zbliżone do siebie temperatury wrzenia (p. w. str. 27 i n.). Tak samo nie ma się zwykle żadnej pewności, czy wydzielone z roztworów ciała krystaliczne są od razu bezwzględnie czystymi związkami (p. w. str. 43 i n.).

Czy pewien składnik, wydzielany tą lub inną metodą postępowania z mieszaniny ciał, w której się znajdował, osiągnął dostateczny stopień czystości, czy więc można go uważać za wyodrębniony osobnik chemiczny, — co w szczególności stanowi najważniejsze zadanie, gdy mamy do czynienia z nieznanem lub niezbadanem ciałem, — o tem decyduje jedynie niezmiennosc jego własności, zarówno chemicznych, jak i fizycznych. Każde bowiem indywidualne ciało chemiczne — posiada zespół niezmiennych cech, którymi właśnie wyróżnia się pośród innych ciał. Poznanie tego zespołu charakterystycznych cech ciała — stanowi cel główny i ostateczny badania, początkowem natomiast zagadnieniem jest zawsze wyodrębnienie go w dostatecznym stopniu czystości.

Do stwierdzenia zaś stopnia czystości badanego ciała wystarcza zwykle sprawdzenie niezmienności kilku tylko własności jego, a mianowicie takich, które się dają łatwo i dostatecznie dokładnie oznaczyć. Do tych cech należą przedewszystkiem cechy fizyczne ciała, jako to np: prężność pary, temp. wrzenia, temp. krzepnięcia, ciężar właściwy, własności optyczne (np. refrakcja, absorbcja światła), postać krystalograficzna i t. d. Zwykle jednak wystarcza stwierdzenie stałości: — 1) temp. wrzenia (dla ciał ciekłych), — 2) temp. topnienia (dla ciał krystalicznych), — oraz 3) ciężaru właściwego.

I. Oznaczanie temperatury wrzenia. — 1. *Zależność temp. wrzenia od ciśnienia.* — Wrzenie, jako swoisty rodzaj parowania cieczy omówiliśmy poprzednio (str. 18). Wiemy, że temperatura wrzenia, ogólnie biorąc, jest tą temperaturą, w której prężność *p* nasyczonej pary wydobywającej z cieczy w postaci pęcherza, osiąga wartość zewnętrznego ciśnienia. Jeśli tem ciśnieniem zewnętrznem jest

ciśnienie barometryczne b , a w szczególności jeśli ciśnienie to wynosi dokładnie $b = 760 \text{ mm (Hg)}$, to odpowiadającą mu temp. wrzenia, nazywamy „normalną temp. wrzenia“. Bezpośrednie jednak oznaczenie „normalnej“ temp. wrzenia, wymaga specjalnego urządzenia, normującego zewnętrzne ciśnienie nad wrzącą cieczą dokładnie na $P' = 760 \text{ mm}$. Ponieważ ciśnienie barometryczne b , w okolicach nizinnych niewiele jest niższe od ciśnienia normalnego (np. $= 745 \text{ mm Hg}$) a przytem zwykle w ciągu kilku godzin nie ulega znacznieszym zmianom — przeto dla stwierdzenia stałości temp. wrzenia t_w badanej cieczy wystarczy oznaczyć ją pod panującym w danej chwili ciśnieniem barometrycznym, np. gdy $b = 743 \text{ mm (Hg)}$. Jeśli wyodrębniona (np. drogą frakcjonowanej destylacji) porcja cieczy zachowuje przy ponownej destylacji pod tem samem ciśnieniem — tę samą temperaturę wrzenia, znaczy to, że ciecz ta musi mieć również i niezmienną „normalną“ temperaturę wrzenia. Stwierdzona w ten sposób stałość temp. wrzenia uprawnia do wniosku, że ciecz ta jest wyodrębnionem ciałem czystem, czyli izolowanym osobnikiem chemicznym, oczywista wtedy, gdy się jest pewnym, że nie zachodzi przytem możliwość mieszaniny azeotropowej (p. w. str. 26—32).

2. *Warunki oznaczania temperatury wrzenia.* — Oznaczenie temp. wrzenia jest zabiegiem, który nie jest tak prosty, jakby się wydawać mogło, chodzi tu bowiem o zmierzenie przy pomocy termometru temperatury, która ma zarówno wrząca ciecz jak i jej para nasycona wydobywająca się z jej wnętrza w postaci baniek. Nadto ciecz ta nie może być „przegrzana“, tj. nie powinna przekroczyć tej temperatury, w której prężność jej pary przewyższa ciśnienie zewnętrzne.

To przegrzewanie się cieczy — poddanej ogrzewaniu — powoduje nierówność procesu wrzenia, objawiającą się znacznymi przerwami w wytwarzaniu się baniek pary, a zatem skokami temperatury, sięgającemi nieraz kilku stopni. Dopóki jednak ciecz, poddana wrzeniu, zawiera w sobie choćby najdrobniejsze ilości rozpuszczonego w niej powietrza, albo też i innego gazu obojętnego, zjawisko przegrzewania się nie występuje. Wydzielające się bowiem z cieczy drobnutkie pęcherzyki gazu są „zarodnikami“ rozrastających się z nich baniek pary. Ułatwiają one parze przewyciężenie początkowo znacznego ciśnienia powierzchniowego (kapilarnego), jakie para ta ma do pokonania w pierwszym szczególniejszym okresie wytwarzania się mikroskopowo małego pęcherzyka, na jego wewnętrznej powierzchni (p. w. str. 18).

By więc ciecz poddana wrzeniu nie ulegała przegrzaniu, należy obecność tego rodzaju zarodników gazowych w niej zgóry zabezpieczyć i dbać o to, aby podczas procesu wrzenia były one w niej stale obecne. Jednorazowe skłócenie cieczy z powietrzem najczęściej nie wystarczy. Wskazaniem jest dodanie do niej obojętnych, sproszkowanych lub ziarnistych ciał (np. czystego piasku, tłuczonych szkła, proszku węgla drzewnego lub kostnego i t. p.), które

(p. w. str. 57 i n.) posiadają wybitniejszą zdolność adsorbowania na swej powierzchni różnych gazów, a przede wszystkim powietrza. —

W tym celu umieszcza się również we wrzącej cieczy cieniutkie włoskowate rureczki szklane, zaskleпione z jednego końca, a otwarte na końcu dotykającym dna kolbki. Powietrze, zawarte w takich rurczkach, rozszerzając się wskutek ogrzania, wytwarza na końcu rurki pęcherzyki, będące zarodnikami baniek pary.

3. *Aparatura do oznaczania temp. wrzenia.* — Pomiar temp. wrzenia skutecznia się zwykle przy pomocy odpowiednio czułego termometru rtęciowego. Jego umieszczenie w naczyniu, z wrzącą cieczą musi być takie, by wskazywana przezeń temperatura odpowiadała istotnie temperaturze zarówno cieczy jak i wydobywających się z jej wnętrza baniek pary. Kulka więc termometru musi być pogrążona w bulkoczącej cieczy. — Tego warunku niespełnia aparatura zwykle stosowana do destylacji, jak np. na Rys. 10, 11; gdzie kulka termometru znajduje się w szyjce destylatorki, lub w ujściu deflegmatora, jak na Rys. 17, gdzie więc termometr mierzy jedynie temperaturę uchodzącej do chłodnicy pary.

Ebuljoskop. — Aparaty, które służą do dokładnego pomiaru właściwej temp. wrzenia, noszą nazwę ebuljoskopów. Są one zawsze skonstruowane tak, by zbiornik rtęci dostatecznie czułego termometru (np. termometru *Beckmanna*), znajdował się wewnątrz wrzącej cieczy. Mają one różne postacie. Najprostszym z nich a zarazem najdogodniejszym w użyciu, w szczególności do oznaczania cięŜarów drobinowych ciał rozpuszczonych, jest ebuljoskop *Świętostawskiego*, wyobrażony na Rys. 42.

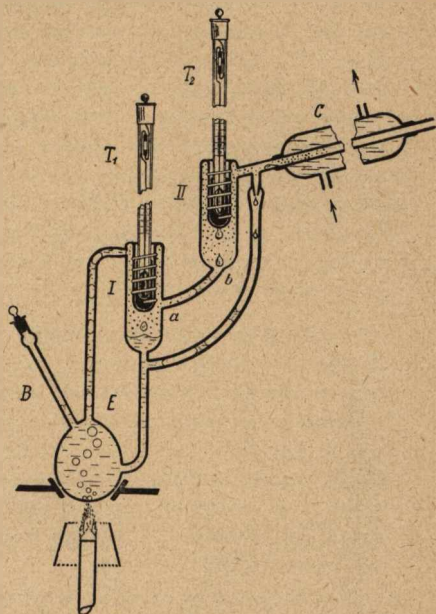
Natomiast użycie tego rodzaju „prostego“ ebuljoskopu nie prowadzi do celu tam, gdzie mamy jedynie sprawdzić, czy wydzielana z mieszaniny porcja cieczy jest ciałem czystym, dostatecznie wyodrębnionem. Ciecz wrząca w ebuljoskopie nie oddaje bowiem swej skroplonej pary nazewnątrz, jak w urządzeniu destylacyjnem, lecz przeciwnie z powrotem ją nieprzerwanie pobiera z odwróconej chłodnicy (p. Rys. 42). W tych warunkach każda ciecz, bez względu na to, czy jest wyodrębnionym osobnikiem chemicznym, czy też mieszaniną kilku składników — będzie wykazywała stałą temp. wrzenia, gdyż podczas przebiegu wrzenia nie może tu zajść żadna zmiana jej składu.

Postępowanie destylacyjne. — Zgoła inaczej rzecz się przedstawia, gdy do stwierdzenia stałości lub niestałości temperatury wrzenia badanej cieczy zastosujemy metodę postępowania destylacyjnego, tj. nieodwracalny odpływ wytworzonej przez wrzącą ciecz pary, uchodzącej bądź to wprost z szyjki kolby destylacyjnej do chłodnicy, jak na Rys. 10 i 11, bądź też przez deflegmator kolumnowy lub kulkowy Rys. 16 i 17. Wtedy prężność pary oddawanej przez wrzącą ciecz — jeśli nie jest to para czystego wyodrębnionego osobnika lub azeotropowej mieszaniny — stale się zmniejsza z postępem desty-

lacji, a zatem temp. wrzenia w miarę tego wzrasta (p. w. str. 24 i n., str. 31 i n.). W tych przeto warunkach niestałość temp. wrzenia jest niewątpliwym dowodem, że badana ciecz nie jest dostatecznie wyodrębnionym osobnikiem chemicznym. Natomiast w przypadku, gdy podczas przebiegu destylacji temperatura nie ulega zmianie, wniosek przeciwny, tj. wniosek, że mamy tu do czynienia z jednoosobnikową cieczą, jest uzasadniony o tyle, o ile jesteśmy pewni, że jest tu wykluczona możliwość mieszaniny azeotropowej (p. w. str. 26 i 31).

Ebuljoskop różnicowy — jako przyrząd do sprawdzania czystości wydzielonego produktu. — Ponieważ procentowa zawartość składników w parze, wydzielanej przez wrzącą jednorodną mieszaninę cieczy, zasadniczo nie jest równa z ich zawartością w fazie ciekłej, przeto temp. wrzenia takiej cieczy, nie może być identyczna z temperaturą kondensacji jej pary (p. w. str. 32 i 33). Na tej zasadzie można przeto również oprzeć metodę postępowania dla stwierdzenia, w jakim stopniu badana ciecz jest indywidualnie wyodrębnionym osobnikiem chemicznym.

Niezwykle czule i sprawnie działającą aparaturą do tej metody postępowania — jest „ebuljoskop różnicowy” pomysłu W. Świętosławskiego. — Rys. 29 wyobraża w przekroju całość tego urządzenia. Tworzące się żwawo bańki unoszą ciecz wrzącą w ebuljoskopie do przestrzeni I, gdzie jej temp. wrzenia mierzy czuły termometr T_1 . Powstała z cieczy para przewodem ab dostaje się do przestrzeni II, gdzie się częściowo kondensuje. Termometr T_2 mierzy więc temp. kondensacji pary. Resztę pary skrapla odwrócona chłodnica, skąd ta część kondensatu ścieka z powrotem do naczynia z wrzącą cieczą. Tego rodzaju ebuljoskop różnicowy, daje możność oznaczenia różnicy temperatur: $\Delta T = T_2 - T_1$ z dokładnością aż do 0.001° , w szczególności wtedy, gdy jest on opatrzony kolumną deflegmatorową, wstawioną zamiast rurki ab , łączącej oba miejsca pomiaru temperatur: wrzenia cieczy i kondensacji pary.



Rys. 29. — Ebuljoskop różnicowy Świętosławskiego: E — kolbka gruszkowata ok. 200 cm^3 , całkowicie wypełniona cieczą, która podczas wrzenia jest unoszona bańkami pary, do przestrzeni I, skąd splywa z powrotem do kolbki; T_1 — termometr Beckmana, wskazujący temp. wrzenia cieczy; T_2 — także termometr wskazujący temp. kondensacji pary; C — chłodnica odwrócona, skraplająca resztę pary.

2. Oznaczanie temperatury topnienia. — 1. *Temperatura topnienia a ciśnienie zewnętrzne.* — Topnienie, jako zjawisko przechodzenia ciała stałego w ciecz, a krzepnięcie cieczy, jako przemiana odwrotna, określane są — jak wiadomo — jedną i tą samą temperaturą, w której wszystkie 3 stany skupienia danego ciała, tj. jego kryształ, ciecz i para nasycona, znajdują się ze sobą w zupełnej równowadze*). Zależność temperatury topnienia, czy też krzepnięcia t_k od zewnętrznego ciśnienia P w porównaniu do temperatury wrzenia cieczy t_b — jest tu jednak minimalna. Praktycznie biorąc, można być pewnym, że temp. topnienia układu: kryształ — jego ciecz i para, poddanego ścisłaniu w granicach jednej lub kilku atmosfer — nie ulega widocznemu przesunięciu. Najwymowniejszym dowodem tego jest przebieg krzywej równowagi D pomiędzy fazą stałą a ciekłą, która — jak to widzimy, np. na wykresie faz kamfory (p. w. str. 35, Rys. 19), lub na wykresie faz benzolu (Chem. Ogól. Wyd. VIII, str. 32, Rys. 12) — przedstawia się jako linja prosta w granicach nawet kilku atmosfer, równoległa do osi ciśnień P . W porównaniu więc do temperatury wrzenia cieczy t_b , która, jak wiadomo, podlega wyraźnym przesunięciom nawet przy najdrobniejszych zmianach zewnętrznego ciśnienia P (p. przyt. wykresy: krzywe BC), temperatura topnienia t_k jest własnością, dająca się ściśle oznaczyć bez uwzględnienia warunków ciśnienia. Stąd zasadnicze ułatwienie w praktycznym oznaczaniu temp. topnienia.

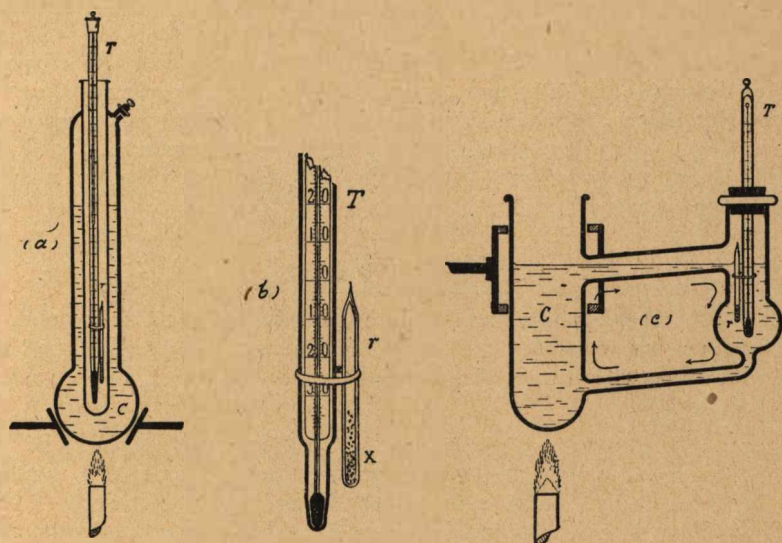
2. Warunki oznaczania temp. topnienia i krzepnięcia. — Z definicji temp. topnienia, czy też krzepnięcia, jako temperatury, odpowiadającej równowadze pomiędzy ciałem stałym a jego cieczą, wynika oczywista identyczność obu tych temperatur, a odrębność nazw jest tylko wyrazem kierunku odbywającej się przemiany. — Stąd zasadniczo zarówno obserwacją temperatury przemiany: kryształ $\rightarrow$ ciecz (topnienie), jak i przemiany odwrotnej: ciecz $\rightarrow$ kryształ (krzepnięcie) — można się posługiwać w oznaczaniu temperatury tej równowagi.

W praktycznym wykonaniu łatwiej jest jednak uchwycić dokładną temperaturę topnienia ciała stałego niż temperaturę krzepnięcia jego cieczy, a to przede wszystkim dlatego, że przy ochładzaniu cieczy, szczególnie powolnem, występuje możliwość jej „przechłodzenia“, tj. oziębienia się poniżej temperatury topnienia. Tak np. czysty kw. octowy, topiący się dokładnie w $t_k = 16.5^{\circ}$, a więc istniejący trwale jako ciecz tylko powyżej tej temperatury, przy dalszem oziębieniu może przejściowo pozostać w stanie ciekłym w temp. niższej niż 16.5° . Wystarczy jednak zaszczyć wtedy taką ciecz „przechłodzoną“ najdrobniejszą ilością jej macierzystego kryształu, by spowodować jej całkowite skrzepnięcie. Gdy ciecz przechłodzona, po tego rodzaju zabiegu „zaszczenia“ zaczyna krzepnąć, temperatura całej masy krzepnącej wskutek wydzielania

*) p. *Tolłoczko*: Chemja Ogólna, wyd. VIII, str. 33 i 34.

się „utajonego“ ciepła tej przemiany — natychmiast podnosi się i osiągnąć może stały, właściwy dawnemu ciału punkt, odpowiadający dokładnie temperaturze krzepnięcia jego cieczy, a zatem i temp. topnienia. Ta metoda oznaczania temperatury równowagi pomiędzy fazą ciekłą i stałą tegoż samego ciała stosuje się wtedy, gdy chodzi o bardzo dokładny pomiar w granicach $\pm 0.01^{\circ}$, jak tego wymaga np. oznaczenie różnicy pomiędzy temperaturą krzepnięcia czystego rozpuszcznika a takąż temperaturą wytworzonego w nim roztworu ciała rozpuszczonego, celem oznaczenia ciężaru drobinowego tego ciała (p. n. metoda kryoskopowa).

Gdy natomiast wystarcza mniej dokładny pomiar temperatury krzepnięcia, a zatem i temp. topnienia, gdy mianowicie celem tego pomiaru jest jedynie stwierdzenie czystości badanego ciała krystalicznego, wydzielonego np. przez krystalizację z roztworu, wtedy cel ten osiąga się daleko łatwiej przez obserwację zjawiska topnienia. Topnieniu bowiem ciała stałego, wywołanemu postępowem ogrzewaniem, nie może nigdy towarzyszyć objaw jego przegrzania, analogiczny do przechłodzenia cieczy. — W związku z tem jest możność pomiaru temp. topnienia nawet przy użyciu bardzo drobnych ilości ciała badanego, np. kilku miligramów.



Rys. 30 a, b, c. — Aparaty do oznaczania temp. topnienia: C — naczynia szklane z cieczą ogrzewającą, np. parafiną; T — termometry; r — rureczki cienkościenne z kilkoma miligramami badanego ciała; (b) termometr z takąż rureczką, utwierdzoną przy kulce termometru, w powiększeniu.

3. *Aparatura do oznaczenia temperatury topnienia.* — Temperatura topnienia się ciała krystalicznego na ciecz przezroczystą może być tem dokładniej uchwycona, im powolniej postępuje jego

ogrzewanie. W szczególności przy użyciu małej ilości ciała krystalicznego (jak to się zwykle dzieje) a szybkim dopływem ciepła z otoczenia, może się zdarzyć, iż w momencie stapiania się kryształków ujść może uwadze stan termometru, właśnie odpowiadający temu momentowi. To należy w szczególności mieć na uwadze przy stosowaniu tej lub innej aparatury, służącej do ogrzewania. Zazwyczaj do obserwacji temp. topnienia używa się urządzenia, jak na Rys. 30 *a, b, c*, które składa się: — 1) z naczynia szklanego *C*, wypełnionego częściowo odpowiednio wysoko wrzącą cieczą, np. stęż. kwasem siarkowym lub ciekłą parafiną, — 2) z termometru o odpowiednio wysokiej i czulej skali, np. do 150° lub 300° zależnie od wysokości temp. topnienia badanego ciała, oraz — 3) z cienkościennnej i wąskiej (1½—2 mm) rurczki szklanej, w której umieszcza się kilka miligramów krystalicznego ciała, a którą utwierdza się (drucikiem lub gumką) obok kulki termometru. Całość ogrzewa się od dołu małym płomieniem palnika. W urządzeniu jak na Rys. 30 *c* powolność ogrzewania próbki osiąga się regularniejszą niż w aparacie 30 *a* cyrkulacją cieczy ogrzewającej.

3. Oznaczenie ciężaru właściwego. — 1. *Związek pomiędzy ciężarem właściwym, objętością właściwą i gęstością ciała.* — Nazwami: ciężar właściwy, objętość właściwa i gęstość wyróżniamy trzy następujące własności ciał:

1) *Ciężar właściwy* jest to ciężar jednostki objętości ciała materialnego, innemi słowy: jest to ciężar 1 cm^3 ciała. Jeśli zatem G jest ciężarem danego ciała, wyrażonem w gramach (g), a V — jest jego objętością, wyrażoną w centymetrach (cm^3), to jego ciężar właściwy s określa się jako liczba mianowana równa ilorazowi:

$$s = \frac{G}{V}(g) \dots \dots \dots (1)$$

Uwaga. — Dokładnie biorąc, należy pod G rozumieć ciężar ciała oznaczony w próżni, a nie w powietrzu, co jednak przy małych ilościach ważonego ciała o objętości np. 1—2 cm^3 , nie ma znaczenia. (Dlaczego?)

2) *Objętość właściwa* jest to objętość jednostki masy ciała materialnego, innemi słowy: jest to objętość 1 grama (g) jego masy. — A zatem jeśli $V(cm^3)$ jest objętością G gramów (g) danego ciała, to jego objętość właściwa v określa się jako liczba mianowana, równa ilorazowi:

$$v = \frac{V}{G}(cm^3) \dots \dots \dots (2)$$

Z wyrażeń (1) i (2) wynika również:

$$v = \frac{1}{s}(cm^3) \dots \dots \dots (3)$$

Gęstość gazów, jako ciał o małej gęstości, w stosunku do cieczy i ciał stałych, określa się zwykle w odniesieniu nie do wody, lecz do powietrza lub wodoru. Tak zmierzona gęstość oznacza się zwykle (dla odróżnienia) greckimi literami: Δ — gęstość wzgl. powietrza; δ — w odniesieniu do wodoru. Skoro jednak ciężary właściwe obu tych gazów są jaknajdokładniej zbadane a mianowicie: w warunkach „normalnych“ ciśn. ($p = 76 \text{ cm Hg}$) i temp. ($t = 0^\circ$) wynoszą: $s_H = 0.00008982 (g)$; $s_{pow} = 0.0012928 (g)$, przeto łatwo jest wielkości Δ lub δ przeliczyć na wartości d , tj. na gęstość wzgl. wody. — Np. gęstość acetyleny C_2H_2 wzgl. powietrza Δ jest $= 0.9056$, a zatem jego ciężar właściwy w tych warunkach obliczamy z relacji (5, str. 69), jako:

$$s_{C_2H_2} = s_{pow} \times \Delta_{C_2H_2} = 0.0012928 \times 0.9056 = 0.001171 (g),$$

czyli i jego „gęstość“, wzgl. wody o $t = 4^\circ$, tj. d_4 w normalnych warunkach ciśnienia ($p = 76 \text{ cm Hg}$) i temperatury ($t = 0^\circ$), jest: $d_{C_2H_2} = 0.001171$.

2. *Zależność ciężaru właściwego i gęstości od ciśnienia i temperatury.* — Ciśnienie i temperatura są to jak wiemy czynniki zewnętrzne, które określają warunki równowagi pomiędzy możliwymi stanami skupienia (fazami) każdego ciała *). Wiemy nadto, że w obrębie (w polu) każdej z faz objętość ciał V jest również zależna od tychże czynników p i t , przyczem w sposób niejednaki, a mianowicie:

Gazy i pary nienasycone — niezależnie od rodzaju ciała — wykazują tę samą ściśliwość (prawo Boyle-Mariotte'a: $p \cdot V = \text{const}$) i jednakową rozszerzalność (prawo Gay-Lussaca: $V_t = V_0(1 + \frac{1}{273} t^\circ)$).

Ciecze i ciała stałe natomiast wyróżniają się indywidualnie swą ściśliwością i rozszerzalnością. Przytem ściśliwość cieczy i ciał stałych w przeciwieństwie do gazów jest bardzo mała i w wysokim stopniu zależna od temperatury. — Jeśli ściśliwość zdefiniujemy, jako zmniejszenie 1 jednostki objętości, wywołane zwiększeniem ciśnienia o 1 atm, co liczbowo wyrazi się wzorem: $\beta = \frac{V_1 - V_2}{V_1 \cdot P}$, to ten współczynnik ściśliwości, β obliczony w ‰, waha się dla lżejszych cieczy w $t = 20^\circ$ w granicach: $\beta = 0.001 - 0.1^\circ$, przytem wybitnie zależny jest od temperatury. — Np. dla rtęci i wody ma on (pomiędzy: 1—35 atm) wartości: $\beta_{H_2O} = 0.0049^\circ$ i $\beta_{Hg} = 0.00038^\circ$.

Z powyższego wynika, że ciężar właściwy ciała jako liczbowy wyraz zagęszczenia danego rodzaju materji w jednostce zajmowanej przez nią przestrzeni — musi być również zależny od ciśnienia p i temperatury t . — W szczególności:

*) p. *Tolłoczko*: Chemja Ogólna VIII, str. 30—34.

1) *Ciężary właściwe (gęstości) gazów* — zmieniają się z ciśnieniem i temperaturą jednako. Stąd oznaczywszy je w dowolnych warunkach np: $t = 20^{\circ}$; $p = 740 \text{ mm (Hg)}$, możemy odrazu przeliczyć te ich wartości na inne temperatury i ciśnienia zapomocą praw gazowych. — Natomiast:

2) *Ciężary właściwe cieczy i ciał stałych* — są indywidualnie zależne od ciśnienia i temperatury, przytem niejednakowo. Nie dają się przeto przeliczać według jakiegokolwiek ogólnej reguły.

Wobec tego ciężary właściwe cieczy i ciał stałych wymagają oznaczeń odrębnych, indywidualnych nietylko co do rodzaju ciała, lecz również dla zmiennych warunków temperatury t , a także i ciśnienia p . Zważywszy jednak, że ściślność ciał stałych i cieczy jest minimalna (p. w.), możemy przy zwykłych zmianach ciśnienia barometrycznego, obracających się w granicach setnych części atmosfery, czynnik ten w oznaczeniu ciężaru gatunkowego ciał stałych i cieczy całkowicie zaniedbać. — Załączona Tab. III. podaje przeto jedynie wartości ciężarów gatunkowych wody i rtęci, w zależności od temperatury.

Tab. III. — Ciężary s i objętości właściwe v
ciekłej wody H_2O i rtęci Hg .

W o d a			R t ę ć		
$t^{\circ} (C)$	Ciężar 1 cm^3 $s_{(g)}$	Objętość $1 g$ $v = 1/s \text{ (cm}^3\text{)}$	$t^{\circ} (C)$	Ciężar 1 cm^3 $s_{(g)}$	Objętość $1 g$ $v = 1/s \text{ (cm}^3\text{)}$
— 10°	0.99815	1.00186	— 10°	13.6202	0.073421
— 5°	0.99930	1.00070	— 5°	13.6078	0.073487
+ 0°	0.99987	1.00013	+ 0°	13.5955	0.073554
4°	1.00000	1.00000	5°	13.5832	0.073621
10°	0.99973	1.00027	10°	13.5708	0.073688
12°	0.99952	1.00048	12°	13.5659	0.073714
15°	0.99913	1.00087	15°	13.5585	0.073755
18°	0.99862	1.00138	18°	13.5512	0.073795
20°	0.99823	1.00177	20°	13.5462	0.073822
25°	0.99707	1.00294	22°	13.5413	0.073848
30°	0.99567	1.00435	25°	13.5340	0.073888
50°	0.98807	1.01207	30°	13.5217	0.073955
80°	0.97183	1.02899	50°	13.4729	0.074223
100°	0.95838	1.04343	80°	13.4003	0.074625
120°	0.9434	1.0601	100°	13.3522	0.074894
150°	0.9173	1.0902	150°	13.2330	0.075569
180°	0.8866	1.1279	200°	13.1148	0.076250
200°	0.8628	1.1590	250°	12.9975	0.076938
250°	0.7940	1.2590	360°	12.7405	0.078490

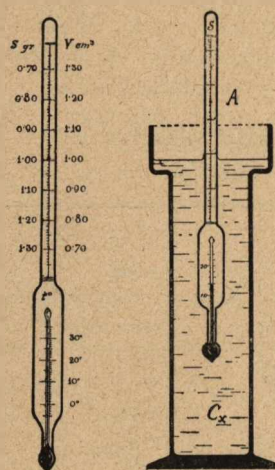
3. *Aparatura i pomiar ciężarów właściwych.* — Z licznych przyrządów i metod, służących do oznaczenia ciężarów właściwych lub gęstości ciał, omówimy tutaj jedynie te, które w praktyce laboratoryjnej i technicznej są pospolicie używane.

1) *Oznaczanie ciężarów właściwych cieczy.* — Zależnie od dokładności, z jaką oznaczenie ma być wykonane, a także od ilości, stojącej do dyspozycji cieczy, najczęściej stosowanymi przyrządami do pomiaru ciężarów właściwych s lub gęstości d — cieczy są: areometry i piknometry.

Areometry. — W zwykłej postaci, jak na Rys. 31 *a* są to obustronnie zasklepione rurki szklane, mające kształt wydłużonego wrzeciona. Są one obciążone na jednym końcu małym zbiornikiem ze śrutem lub rtęcią tak, aby po zanurzeniu w ciecz odpowiedniej gęstości mogły w niej pływać, zachowując położenie pionowe (Rys. 31 *b*).

Górną wydłużoną ich część stanowi węższa cylindryczna rurka, w której umieszczona jest odpowiednia skala, na której odczytujemy stopień zanurzenia areometru w cieczy. W dolnej rozszerzonej może być wtopiony mały termometr, który jednocześnie wskazuje temperaturę badanej cieczy.

Zasada areometrycznego pomiaru wynika z następującego rozważania. W stanie równowagi hydrostatycznej ciało pływające wypiera sobą tyle cieczy, ile samo waży. A zatem areometr o ciężarze G gramów np. $= 45\text{ g}$, pływając w cieczy, musi być w niej pograżony do tego stopnia, aby wyparta przezeń objętość $V\text{ cm}^3$ cieczy osiągnęła również ten sam ciężar $G = 45\text{ g}$. Stąd oczywista, że zanurzenie tegoż samego areometru w cieczach o różnej gęstości (różnych ciężarów właściwych) musi być różne: większe w cieczach lżejszych, mniejsze — w cieczach cięższych.



Rys. 31 *a, b.* — Areometr: (*a*) — z podziałką normalną i termometrem; (*b*) — pływający w cieczy C_x .

Areometry normalne. — Podziałka areometru może być skalibrowana rozmaicie. W areometrach „normalnych“ jest ona sporządzona w ten sposób, że kreski (odstępy) na skali podają wprost liczbową wartość objętości właściwej v cieczy, a zatem pośrednio i ciężar właściwy, więc s lub d .

Zasada podziałki tego rodzaju, czyli „podziałki normalnej“ (*Gay-Lussaca*), jest następująca. Niech dany areometr o ciężarze $G(\text{g})$ zanurza się w czystej wodzie H_2O , o $t = 4^\circ\text{C}$, do pewnej głębokości, którą na skali sterczącej rurki oznaczamy liczbą 100. Położeniu temu odpowiada pewna objętość $V_4\text{ cm}^3$ wypartej wody, której ciężar musi być równy ciężarowi całego areometru,

tj. G gramom. Podzielimy objętość V_4 na 100 części i niech ta $1/100 V_4$ stanowi 1' stopień skali, którą w ten sposób definiujemy, a doświadczalnie wyznaczamy w prosty sposób zapomocą odpowiednich cieczy, cięższych i lżejszych od wody, o dokładnie (inną metodę) określonej wartości ciężarów właściwych. Wyznaczone na danym areometrze kreski takiej podziałki w górę i w dół od położenia 100' opatrzone są odpowiedniami liczbami.

Tak skalibrowany areometr, wstawiony w ciecz o innej gęstości, niż woda, zanurzy się bardziej lub mniej. Przypuśćmy, że w cieczy A , cięższej od wody, — jego zanurzenie sięgnie podziałki 88', a w cieczy B , lżejszej od wody dojdzie do 115'. — Oczywiście, że skoro 1 kreska skali odpowiada $1/100 V_4$, to liczby 88 i 115 wskazują objętości: $V_A = 88/100 V_4$ i $V_B = 115/100 V_4$ tych cieczy, odpowiadające ciężarowi areometru $G(g)$, a zatem i ciężarom wypieranej przez ten areometr wody o objętości $= V_4$. Ogólnie biorąc, dla cieczy X , w której areometr zanurza się do kreski n , mamy:

$$V_x = \frac{n}{100} \cdot V_4, \text{ a zatem również: } \frac{V_x}{G} = \frac{n}{100} \cdot \frac{V_4}{G} \quad . \quad . \quad (1)$$

Lecz iloraz V_x/G jest wyrazem objętości $1g$, czyli objętości właściwej cieczy X , a iloraz V_4/G — jest objętością właściwą wody. Skoro przytem objętość właściwa wody w $t = 4^0 C$, czyli objętość $1g$ wody, w myśl definicji grama jest $= 1$, przeto objętość właściwa v danej cieczy wyraża się wzorem:

$$v_x = \frac{V_x}{G} = \frac{n}{100} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

A zatem ciężar właściwy, mierzony takim areometrem s , określi się wyrażeniem:

$$s_x = \frac{1}{v_x} = \frac{100}{n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Jeśli więc np. wskazane areometrem liczby wynoszą: $n = 88$ lub 115 , to objętości właściwe tych cieczy są: $v_1 = 0.88 \text{ cm}^3$ i $v_2 = 1.15 \text{ cm}^3$, a ciężary właściwe: $s_1 = 1/0.88 = 1.135 g$ i $s_2 = 1/1.15 = 0.869 g$.

Stąd widoczna, że w powyższy sposób cechowany areometr jest właściwie objętościomierzem, gdyż podziałka jego wskazuje bezpośrednio objętość właściwą v badanej cieczy. Gdy jednak obok liczb podziałki objętościowej wypisane zostaną odwrotności tych liczb, tj. $1/v$, — taż sama podziałka stanie się skalą, wskazującą również bezpośrednio i ciężary właściwe $s = 1/v$.

Dokładność pomiaru areometrem — nie jest wielka, zwykle nie przekracza 2-go miejsca dziesiętnego liczby odczytanej na skali. Np. oznaczenie $s = 1.367$ nie jest już pewne w swej 3-ej cyfrze dziesiętnej. Przez powiększenie objętości V całego areometru

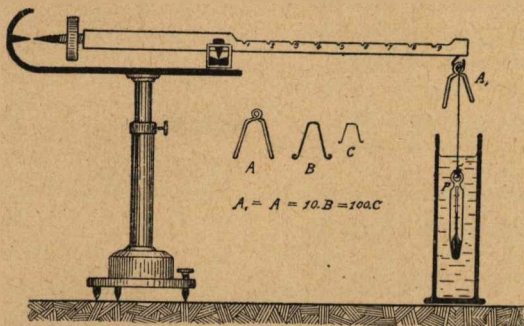
i zmniejszenie przekroju rurki z podziałką, odstępy kresek skali $= \frac{1}{100} V$ oczywista można zwiększyć i w ten sposób osiągnąć nawet podziałkę, wskazującą dokładnie 3-cie miejsce dziesiętne. Wtedy jednak areometr pojedynczy, obejmujący skalę w granicach np: 0·700—1·700, byłby zbyt długi, wobec tego sporządza się szereg areometrów na ograniczone odstępy Δs ciężarów właściwych, np. w granicach: 1) $s_1 = 0·700—0·800$; 2) $s_2 = 0·800—0·900$... i t. d.

Uwaga. — Zamiast areometrów normalnych (jak powyżej) w których jeden stopień 1' skali zdefiniowany jest jako objętość właściwa wody w $t = 4^{\circ} C$, tj. objętość $1' = v_4 = V_4 / G (cm^3) = 1·000 (cm^3)$, a zatem i stopień 1' gęstości: $s = \frac{1}{v_4} = 1·000 (g)$, używa się najczęściej areometrów o podziałce, odniesionej do objętości albo ciężaru właściwego wody w $15^{\circ} C$, gdzie woda: ma $v_{15} = 1·00087$, a $s_{15} = 0·99913$ (p. Tab. III. str. 71). Odczytane na takiej skali gęstości d_{15} są oczywista gęstościami względnymi, które jednak od razu można przerachować na gęstości bezwzględne, tj. na ciężary właściwe w myśl wzoru 5 (str. 69), a mianowicie: $s_x = d_{15} \times 0·99913$.

Areometry specjalne. — Są to areometry, o skalach, skalibrowanych nie na objętości lub ciężary właściwe cieczy, lecz na wartości szczegółowe, np. na procentowe stężenia różnych składników w roztworach, np. cukru, alkoholu, kwasów, zasad, soli i t. d. Oczywiście każdy tego rodzaju areometr — np. „alkoholomierz“ — ma swoją specjalną podziałkę, np. w $\%$ ciężaru, lub w $\%$ objętości danego składnika roztworu. W zasadzie areometry tego rodzaju mogą być zawsze zastąpione areometrem normalnym, jeśli ma się do dyspozycji tablice szczegółowe, w których podane są gęstości (ciężary właściwe) roz-

tworów w zależności od stężenia danego składnika.

Waga areometryczna. — Zamiast pomiaru różnic w objętościach cieczy wypieranych przez stały ciężar areometru: $G = const$, można również dobrze, a nawet bardziej dokładnie mierzyć różnice w ciężarach cieczy, wypieranych przez pogrążony



Rys. 32. — Waga areometryczna Mohr-Westphala: P — Pływak, skalibrowany na ciecz wzorcową, np. H_2O w $t = 15^{\circ}$; A, — ciężarki, odpowiadające ciężarowi wypartej przez pływak wody; B, C — ciężarki dziesiętne: $B = 0·1 A$ i $C = 0·01 A$.

w nich całkowicie „pływak“ o stałej objętości: $V = const$. — Zasada ta jest podstawą wagi areometrycznej, Mohr-Westphala, wyobrażonej na Rys. 32.

Jest to mała waga „przezmianowa“, której jedno ramię (dłuższe) jest podzielone na 10 równych odcinków. Na haczyku tego ramienia

zawieszony jest przy pomocy cieniutkiego drucika walcowaty „pływak“ P (opatrzonej termometrem), dobrany tak, aby swym stałym ciężarem utrzymywał w powietrzu dokładnie belkę wagi w położeniu poziomem, czyli w równowadze. Po zanurzeniu pływaka w podstawionej w małym cylindrze szklanym destylowanej wodzie, o temp. $t = 4^{\circ}$, lub $15^{\circ} C$ (zwykle 15°), traci on na swem ciężarze tyle, ile waży wyparta przezeń woda. Odpowiednio dobrany ciężarek drucikowy A_1 zawieszony na haczyku, ma przywrócić napowrót stan równowagi. Niech jego ciężar wynosi, np. $A_1 = a$ gramów. Będzie to ciężar wypartej pływakiem wody w objętości równej objętości pływaka: $V_p = \text{const.}$ Z ciężarkiem A_1 są skalibrowane 3 inne podobnego kształtu ciężarki: A , B , i C w ten sposób, że:

$$A_1 = A = a; \quad B = 0.1 a; \quad C = 0.01 a.$$

Ze zmianą wody na ciecz cięższą lub lżejszą — równowaga zostaje zachwiana: pływak P — podnosi się do góry, albo opada w dół. W pierwszym przypadku — nie zdejmując obciążnika A_1 z haczyka — równowagę przywracamy kolejnym usadowieniem ciężarników B i C na odpowiednich odcinkach ramienia wagi. — Mamy więc np:

Ciężarek	A_1	na haczyku, co odpowiada ciężarowi	$= 1.000 \times a (g)$
„	A	„ odcinku 2	„ „ $= 0.2$ „
„	B	„ „ 7	„ „ $= 0.07$ „
„	C	„ „ 4.5	„ „ $= 0.0045$ „

Razem więc ciężar wypartej cieczy $= 1.2745 \times a (g)$

Skoro więc ciężar wypartej przez pływak wody w temp. $15^{\circ} C$ jest: $G_{aq}^{15} = 1.000 \times a (g)$, a ciężar wypartej nim cieczy badanej wynosi: $G_x = 1.2745 \times a (g)$, to gęstość tej cieczy d_{15} względem wody o temp. 15° , w myśl definicji (str. 69, wzór 4.) wyrazi się jako:

$$d_{15} = \frac{G_x}{G_{aq}^{15}} = \frac{1.2745 \times a}{1.000 \times a} = 1.2745.$$

W przypadku cieczy lżejszych od wody, odpada obciążnik A_1 , zawieszony na haczyku wagi, czyli przodującą cyfrę liczby wyrażającej gęstość wypadnie zero, np: $d_{eteru} = 0.736$.

Uwaga. — W ten sposób określone względne gęstości cieczy d , można oczywiście przerachować łatwo na gęstości bezwzględne. tj. odniesione do gęstości wody w $t = 4^{\circ} C$ jako jednostki, w myśl relacji: $d = s_x : s_{aq}$, a zatem np: $s_x = d_{15} \times 0.99913$.

Piknometry. — Najściślejszą z metod oznaczania ciężarów właściwych jest metoda „piknometryczna“, polegająca na dokładnem zważeniu cieczy w małych naczynkach szklanych o dokładnie skalibrowanej ich pojemności (objętość), zwanych „piknometrami“. Nadto wymagana do oznaczenia tą metodą ilość cieczy jest stosun-

Uwaga 1. — Oczywiście, że w piknometrze raz skalibrowanym co do jego ciężaru $A(g)$ i pojemności $V_p (cm^3)$, oznaczenie ciężaru właśc. wymaga tylko jednorazowego odważenia (3-go) badanej cieczy.

Uwaga 2. — Dokładność oznaczenia piknometrycznego sięga tak daleko, jak na to pozwala czułość dobrej wagi, a więc można w oznaczeniach tą metodą być pewnym 4-go znaku dziesiętnego. Ważąc w powietrzu należy wprowadzić poprawkę na ciężar w próżni.

2) *Oznaczanie ciężarów właściwych ciał stałych.* — Z różnych metod, stosowanych do oznaczania gęstości ciał stałych, omówimy tu jedynie metodę piknometryczną, jako że metodą tą można łatwo wykonać pomiar nawet z drobną ilością ciała stałego, np. z ciężarem mniejszym, niż 1 gram.

Wykonanie pomiaru polega na następujących odważaniach: — 1) piknometru próżnego $= A(g)$; — 2) piknometru z wodą lub inną cieczą nie rozpuszczającą ciała badanego (np. z benzołem), $= B(g)$; — 3) piknometru z badanym stałym ciałem X , w ilości wypełniającej tylko częściowo piknometr $= C(g)$; — 4) piknometru z ciałem X , dopełnionego cieczą (wodą) do kreski, wyznaczającej jego pojemność $= E(g)$. Z tych czterech oznaczeń obliczamy jak następuje:

1) Ciężar badanego ciała stałego . . . $G_x = (C - A)(g)$

2) Ciężar H_2O , odpowiad. pojemności piknometru $= (B - A)(g)$

3) Ciężar H_2O , w piknometrze obok ciała stał. $X = (E - C)(g)$

4) Ciężar H_2O , wypartej ciałem stałym, odpowiadający objętości tego ciała V_x , jako $= [(B - A) - (E - C)](g)$. — Stąd poszukiwana właśnie objętość V_x , obliczona ze znanej objętości właściwej wody v_i , lub jej gęstości d_i w temp. pomiaru (p. Tabl. III, str. 71) wyraża się jako równa:

$$V_x = \frac{1}{d_i} \cdot [(B - A) - (E - C)] (cm^3)$$

A zatem ciężar właściwy badanego ciała stałego:

$$s_x = \frac{G_x}{V_x} = \frac{(C - A) \cdot d_i \text{ (wody)}}{[(B - A) - (E - C)]} (g) \dots \dots \dots (3)$$

3) *Oznaczanie gęstości gazów.* — Rozważania ogólne. — Już poprzednio (p. str. 70) była mowa o tem, że gęstość gazów, ze względu na ich mały ciężar właściwy, przyjęto określać nie w odniesieniu do wody, lecz w odniesieniu do powietrza, tlenu lub wodoru, i wielkości te oznaczać symbolami: Δ — gęstość wzgl. powietrza, δ — gęstość wzgl. wodoru. — Ze względu na to, że wszystkie gazy mają ten sam współczynnik rozszerzalności — prawo *Gay-Lussac'a*: $V_t = V_0 (1 + \frac{1}{273} t)$, oraz tę samą ściślność — prawo *Boyle-Mariotte'a*: $P \cdot V = const$, — oznaczanie gęstości Δ , lub δ może być przeprowadzone w dowolnych,

byle tylko tych samych, warunkach temperatury i ciśnienia. Znając nadto liczbowe wartości ciężarów gatunkowych gazów porównawczych, tj. powietrza, tlenu, lub wodoru, które w warunkach normalnych ($p=76\text{ cm Hg}$ i $t=0^0$) wynoszą: $s_{pow}=0.001293\text{ g}$; $s_O=0.001423\text{ g}$; $s_H=0.00008982\text{ g}$, — możemy oznaczone bezpośrednim pomiarem liczby Δ_x i δ_x badanego gazu X przerachować następnie na gęstość w odniesieniu do H_2O , czyli w ten sposób dojść do obliczenia ciężaru właściwego s_x badanego gazu, a mianowicie, jak zwykle (p. w.), na zasadzie relacji:

$$\Delta_x = \frac{s_x}{s_{pow}}, \text{ tj: } s_x = s_{pow} \times \Delta_x.$$

Oczywista, że obrachowana w ten sposób wartość s_x ciężaru właściwego gazu, jest odniesiona do tych warunków ciśnienia p i temp. t , jakim odpowiada wartość ciężaru właściwego gazu porównawczego np. s_{pow} lub s_H . Zwykle obliczamy je dla warunków „normalnych“, tj. dla $p=760\text{ mm (Hg)}$ i $t=0^0\text{ C}$, z liczb szczegółowych s_{pow} , s_O lub s_H — poprzednio padanych. Dla innych wartości p i t można je z łatwością przerachować według znanych praw gazowych.

Metod oznaczania gęstości gazów i par cieczy — jest kilka. Tu omówimy jedynie metodę *Bunsena*, stosowaną do pomiaru gęstości ciał gazowych, odkładając do dalszego opisu metodę *V. Meyera*, stosowaną do oznaczenia ciężaru właściwego ciał, przeprowadzonych w stan pary, co jak wiadomo jest konieczne do oznaczania ciężaru drobinowego na podstawie zasady *Avogadry*.

Metoda Bunsena — zwana też metodą „wypływu“ opiera się na następującem twierdzeniu: „Prędkości wypływu 2 różnych gazów w tych samych warunkach (przez ten sam wąski otwór) są odwrotnie proporcjonalne do pierwiastków kwadratowych z ich ciężarów właściwych, albo — co na jedno wychodzi — z ich względnej gęstości“. — Innemi słowy:

$$u_2 : u_1 = \sqrt{s_1} : \sqrt{s_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Skoro jednak prędkości wypływu u_2 i u_1 dwu gazów przez ten sam otwór i w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury są odwrotnie proporcjonalne od czasów τ_1 i τ_2 , w których ta sama objętość obu gazów wypływa, czyli innemi słowy: $u_2/u_1 = \tau_1/\tau_2$ — przeto wyrażenie (1) może być zastąpione przez:

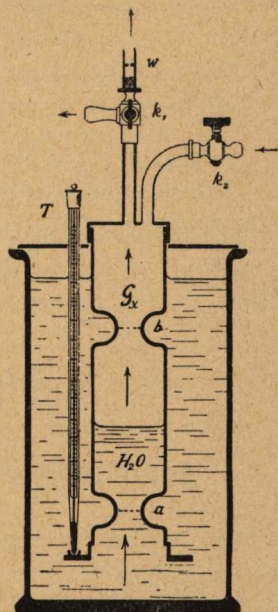
$$s_1 : s_2 = \tau_1^2 : \tau_2^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

W wzorze tym stosunek: s_1/s_2 — jest wyrazem względnej gęstości Δ gazu 1-go, do 2-go. — Mierzac przeto kolejno czasy wypływu tej samej objętości dwu gazów przez ten sam otwór w dowolnych lecz tych samych warunkach t i p , np. butanu τ_1 i powietrza τ_2 , ze wzoru (2) określamy odrazu gęstość butanu $\Delta = s_{butan} : s_{pow}$ wzgl. powietrza. — Albo też, znając liczbową war-

tość ciężaru właściwego powietrza w normalnych warunkach równą: $s_{pow} = 0.001293 g$, obliczamy odrazu ciężar właściwy butanu s_{but} w $t = 0^{\circ} C$ i $p = 760 mm (Hg)$, chociaż sam pomiar czasów wypływu mógł być dokonany w innej t i pod innym p .

Aparatura — stosowana do metody *Bunsena* jest niezmiernie prosta. Może nią być zwykła biureta gazowa, złączona z naczyniem poziomowym*). Wylot tej biurety, powyżej zamykającego kurka, należy jedynie opatrzyć krótką rureczką szklaną, przewieszoną w środku do włoskowatej średnicy. Do mierzenia czasu wypływu τ_1 i τ_2 służy zwykły (sportowy) „stoper“, pozwalający „ucinać“ chwilę uważaną z dokładnością do $\frac{1}{5}$, lub do $\frac{1}{10}$ sekundy.

W praktyce technicznej, a także laboratoryjnej, w szczególności gdzie chodzi o częstą kontrolę produkowanego gazu, np. gazu naftowego lub świetlnego, doskonale nadaje się aparat *Schillinga*, wyobrażony w przekroju na Rys. 35. — Aparat ten składa się: — 1) z większego (3—5 l) cylindrycznego naczynia szklanego, wypełnionego wodą i opatrzonego metalową przykrywą; — 2) w pokrywie tej jest umocowany węższy cylinder szklany, otwarty od dołu, przewieszony do 1—2 cm średnicy w górnej i dolnej części: a i b ; — 3) z rurki pionowej zamykanej dwudrożnym kurkiem k_1 , pozwalającym skierować wypływ gazu na bok, lub do wylotu w , opatrzonego cienką blazką z otworkiem kapilarnym; — 4) z rurki bocznej, zamykanej kurkiem k_2 do wprowadzania gazu badanego i porównawczego, którym jest zwykle powietrze.



Rys. 35. — Aparat *Schillinga*, do oznaczania gęstości gazów: w — kapilarny otwór, którym wypływa G_x z cylindra wewnętrznego, naciskiem wody od dołu; k_1 — kurek trójdrożny, k_2 — kurek do wprowadzania gazu; a, b — kreski wyznaczające początkowy i końcowy stan cieczy.

Pomiar sam rozpoczyna się od powietrza, które się wprowadza do wewnętrznego cylindra, przez podniesienie go wraz z oprawą w przykrywie, przy otwartych kurkach k_1 i k_2 . Po zamknięciu kurków tak, by i droga do wylotu w była również odcięta, opuszcza się cylinder aż do osadzenia się jego oprawy na pokrywie. — Gaz wypiera wtedy wodę poniżej zwężenia a . Ostrożnem otwarciem kurka k_1 — pozwalamy mu ujść tyle, by woda stanęła na kresce a . Teraz rozpoczynamy pomiar czasu wypływu, który mierzymy z chwilą otwarcia kurka k_1 do wylotu w , puszczając w ruch stoper. W momencie, gdy poziom

*) p. *Tolłoczko*: *Chemja Ogólna VIII*, str. 14, Rys. 4.

wypierającej gaz wody osiągnięcie górne przewężenie b , zatrzymujemy bieg stopera, a więc oznaczamy dokładnie czas τ , który zeszedł podczas wypływu powietrza od kreski a do kreski b . Pomiar ten z powietrzem powtarzamy do uzgodnienia wyniku.

Następnie w ten sam sposób mierzymy czas wypływu τ_x badanego gazu X . Gaz ten wprowadzamy do aparatu, łącząc jego zbiornik (gazometr) z kurkiem k_2 , przyczem uważać należy, aby z aparatu wyprzeć resztę znajdującego się w nim powietrza. Kilkakrotny uzgodniony pomiar daje nam średnią wartość czasu wypływu τ_x .

Przykład. — Ma być oznaczona gęstość bezwodnika węglowego względem powietrza. Pomiar czasu wypływu dał np. wynik następujący: $\tau_p = 14 \cdot 6''$; $\tau_x = 53 \cdot 7''$. A więc:

$$\Delta = s_x : s_p = \tau_x^2 : \tau_p^2 = 53 \cdot 7^2 : 14 \cdot 6^2 = 1 \cdot 43.$$

W rzeczywistości teoretycznie obliczona (jak ?) ze wzoru drobinowego CO_2 wartość Δ winna wynosić $\Delta = 1 \cdot 529$. Niezgodność jest więc stosunkowo duża: ok. $5 \cdot 3\%$. Przyjmując dokładność pomiaru w granicach $\pm 1\%$, wynik ten można odnieść do zanieczyszczenia badanego bezwodnika węglowego jakimś innym lżejszym od od niego gazem, np. powietrzem.

III.

Analiza ciał organicznych.

1. Jakościowa analiza związków organicznych.

1. Próba na węgiel i wodór. — Czy mamy do czynienia z ciałem organicznym, czy nieorganicznym, poznajemy, jak wspomniano wyżej, przez ogrzanie ciała w dostępie powietrza. Łącząc się z tlenem, węgiel ciała organicznego tworzy bezwodnik węglowy CO_2 , a wodór spala się na wodę H_2O . Jeżeli więc przez spalanie ciała powstanie CO_2 , to ciało badane jest związkiem węglowym; jeżeli przytem tworzy się woda H_2O — w badanym związku obecny jest wodór, a może być także również i tlen (p. n. str. 82).

Wykonanie próby na węgiel C i wodór H. — Praktycznie próbę tę wykonywa się w następujący sposób. Próbkę badanego ciała miesza się ze znaczniejszą ilością sproszkowanego tlenku miedzi CuO i wsypuje się do próbówki. Probówkę zatyka się korkiem, przez który przechodzi zgięta rurka, zanurzona do czystego roztworu wodorotlenku barowego, $Ba(OH)_2$, tj. wody barytowej. Mieszaninę tlenku miedzi z ciałem organicznym ogrzewa się wprost płomieniem palnika.

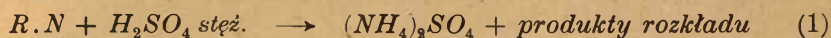
Jeżeli woda barytowa mętnieje, świadczy to, że ciało zawiera węgiel, który kosztem tlenu z CuO utlenił się na bezwodnik CO_2 , a ten z wodorotlenkiem barowym utworzył nierozpuszczalny osad węglanu barowego według wzoru:



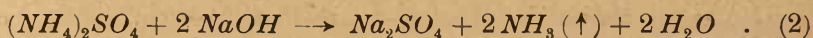
Jeżeli wodór był obecny w ciele badanem, to para wodna, utworzona przez spalenie wodoru, osiada w górnej (chłodnej) części próbówki w postaci wyraźnych kropelek. (Doświadczenie!).

2. Próba na azot. — Do wykrycia obecności azotu N w związkach organicznych służy kilka reakcyj.

1. *Metoda Kjeldahla.* — Polega ona na tem, że ciała organiczne, zawierające azot, przez ogrzewanie ze stęż. kwasem siarkowym H_2SO_4 rozkładają się, a cały azot, zawarty w ciele organicznym, tworzy amoniak NH_3 , który z kwasem siarkowym łączy się na siarczan amonu $(NH_4)_2SO_4$. Oznaczając azoto-organiczne ciało symbolem jakościowym ($R.N$) reakcję tę możemy wyrazić ogólnie:



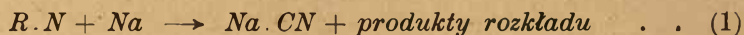
Po ukończonej reakcji roztwór zawiera zatem siarczan amonu. Aby wykazać jego obecność, używamy działania silnych zasad na sole amonowe, np. $NaOH$, przyczem powstaje siarczan sodowy Na_2SO_4 i NH_4OH , a stąd przez rozkład uchodzi NH_3 :



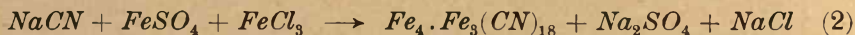
Wywiązuje się wolny amonjak, który można już bardzo łatwo rozpoznać choćby po woni. Obecność amonjaku wskazuje zatem na obecność azotu w ciele organicznym.

Wykonanie reakcji Kjeldahla. — Ciało badane, np. mocznik, ok. $0.1-0.2g$ ogrzewamy w próbówce z 2 lub $3 cm^3$ stężonego kwasu siarkowego. Niekiedy rozkład przyspiesza się przez dodanie kilku kryształków nadmanganianu potasu $KMnO_4$. Roztwór wlewamy do zlewki z $25 cm^3$ wody i zaprawiamy ciepłym roztworem wodorotlenku sodowego w nadmiarze. Zlewkę przykrywamy szkiełkiem zegarkowym, na którego dolnej powierzchni przymocowujemy zwilżony czerwony papier lakmusowy. Po upływie paru minut od wywiązującego się amonjaku NH_3 — papierek niebieszczeje.

2. *Reakcja z metalicznym sodem Na.* — Przez ogrzewanie z metalicznym sodem Na azotowe ciała organiczne ($R.N$) rozkładają się, zwęglają się, przyczem azot z węglem i sodem tworzy cyjanek sodowy $NaCN$.



Obecność cyjanku można wykazać przez utworzenie błękitu pruskiego. Mianowicie, jeżeli w obecności cyjanków znajdują się sole żelazawe Fe^{++} i żelazowe Fe^{+++} jednocześnie, to tworzy się sól żelazowa kw. żelazo-cyjanowodorowego $H_4.[Fe(CN)_6]$, mianowicie związek $Fe_4.[Fe(CN)_6]_3$ żelazocjanek żelazowy, tj. błękit pruski — osad o intensywniej błękitnej barwie:

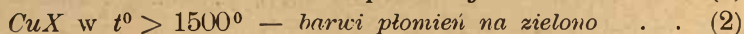
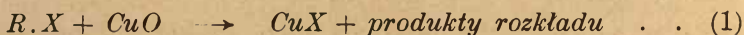


Wykonanie reakcji. — Do małej próbki ciała organicznego (np. białka kurzego, mocznika), umieszczonej w próbówce, dodajemy kawałek sodu Na metalicznego (wielkości orzecha laskowego) i ogrzewamy przez kilka minut mocnym płomieniem. Gorącą próbówkę zanurzamy do zlewki z małą ilością wody, przez co próbówka pęka i otrzymany stop dostaje się do wody. Roztwór, zawierający przypuszczalny cyjanek $NaCN$, odcedzamy od ułamków szkła i osadu węgla, przesącz zakwaszamy kwasem HCl i dodajemy doń siarczany żelazawego $FeSO_4$ i chlorku żelazowego $FeCl_3$. Błękitny osad żelazocjanu żelazowego $Fe_4.Fe_3(CN)_{18}$, lub — w razie małej zawartości azotu — błękitne zabarwienie cieczy wskazuje na obecność azotu w badanem ciecie.

3. Badanie na tlen. — Nie posiadamy odpowiedniej reakcji jakościowej do wykrycia tlenu w ciałach organicznych. O obecności tlenu wnioskujemy więc albo ze sposobu otrzymania danego ciała, albo też z wyniku dokładnej analizy ilościowej. Jeżeli np. w ciecie organicznem znaleźliśmy zapomocą reakcji jakościowych tylko węgiel, wodór i azot, a po oznaczeniu ilości procentowej tych składników suma ich nie daje liczby 100, wówczas wnioskujemy, że ciało to zawiera również tlen, mianowicie tyle jego procentów, ile wynosi różnica pomiędzy 100 i znalezioną sumą (p. n. str. 93).

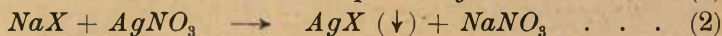
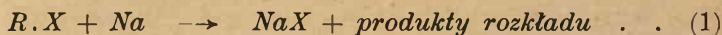
Przeważna część ciał organicznych, jak wspomnieliśmy wyżej, zawiera tylko cztery pierwiastki: węgiel C , wodór H , tlen O i azot N . Pewne grupy związków organicznych zawierają jednak prócz tych pierwiastki inne, np. chlorowce, siarkę, fosfor i t. d., dlatego podajemy również reakcje jakościowe i na te pierwiastki.

4. Próba na chlorowce. — 1. *Przez połączenie chlorowca zawartego w związku organicznym z miedzią Cu .* — Próba polega na tem, że chlorowcowe sole miedzi, np. chlorek $CuCl_2$ a tak samo bromek lub jodek miedziowy w temp. palnika bunzenowskiego łatwo się ulatniają i rozkładają, przez co płomień ten zabarwia się na zielono od par rozżarzonej miedzi Cu .



Wykonanie. — W uszku drucika platynowego utwierdzamy ziarnko tlenku miedziowego CuO i wyżarzamy je w płomieniu dopóty, aż płomień przestanie się barwić. Czysty tlenek miedziowy bowiem, jako nielotny w tej temperaturze, płomienia nie barwi. Na ostudzonej bryłce tlenku miedziowego umieszczamy szczyptę lub kroplę ciała badanego ($R.X$) i wprowadzamy ponownie w płomień. W razie obecności chlorowca X w badanym ciecie organicznym wytwarza się chlorowcowe połączenie CuX , które po chwili — po spaleniu się ciała organicznego — zabarwia płomień na zielono.

2. *Przez połączenie chlorowca z sodem Na.* — Jeżeli ciało organiczne nie zawiera azotu, to próbę na chlorowce można wykonać również zapomocą sodu metalicznego Na . Przez stopienie z sodem metalicznym chlor ciała organicznego tworzy z sodem chlorek sodu $NaCl$, którego obecność można w zwykły sposób wykazać azotanem srebrowym:

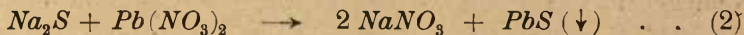


Wykonanie. — Postępuje się podobnie jak w próbie na azot. Roztwór po odsączeniu od kawałeczków szkła, pochodzących z pękniętej probówki, i cząstek zwęglonych, zakwasza się tu kwasem HNO_3 (a nie solnym HCl , dlaczego?) i zadaje azotanem srebrowym $AgNO_3$. W razie obecności chloru w badanym związku opadnie biały serowaty osad chlorku srebra $AgCl$, rozpuszczalny w amonjaku.

5. *Próba na siarkę.* — 1. *Przez połączenie siarki z sodem Na metalicznym na siarczek sodu Na_2S .* — Przez ogrzewanie z sodem metalicznym siarka związków organicznych łączy się z sodem na siarczek sodu Na_2S :



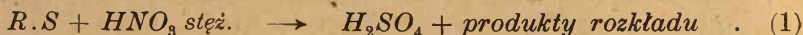
Po rozpuszczeniu stopu w wodzie obecność siarczku sodowego można wykazać azotanem ołowiu $Pb(NO_3)_2$, który z siarczkiem sodowym tworzy czarny osad siarczku PbS , według wzoru:



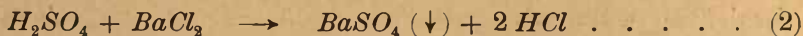
Wykonanie. — Postępuje się podobnie jak w próbach na azot i na chlorowce. Roztwór po odsączeniu zaprawia się azotanem $Pb(NO_3)_2$. Czarny osad PbS dowodzi obecności siarki. — Obecność białego osadu nie ma znaczenia, gdyż po zadaniu stopu (z reakcji 1.) wodą w roztworze na skutek hydrolizy Na_2S powstaje wodorotlenek sodowy $NaOH$, który strąca z soli ołowiwych biały osad wodorotlenku ołowiwego $Pb(OH)_2$. — Łatwiej jeszcze zbadać można

otrzymany roztwór na obecność Na_2S zapomocą monety srebrnej. Kropla roztworu na błyszczącej powierzchni srebra wytwarza czarną plamę siarczku srebrowego Ag_2S .

2. *Przez utlenienie siarki na kwas siarkowy H_2SO_4 .* — Działaniem bardzo stężonego kw. azotowego siarka ciał organicznych utlenia się na kwas siarkowy H_2SO_4 :



którego obecność sprawdzić można roztworem chlorku barowego $BaCl_2$: tworzy się wówczas nierozpuszczalny siarczan barowy według wzoru:



Wykonanie. — Małą próbkę ciała organicznego ogrzewamy na parownicze z 5—7 cm^3 stężonego 90% kwasu NO_2 , o ciężarze właściw. $s = 1.5$. — Gdy ciało organiczne się roztworzy, przyczem uchodzą brunatne dymy dwutlenku azotu, rozcieńczamy roztwór wodą i zaprawiamy $BaCl_2$. Białe osad $BaSO_4$ świadczy o obecności siarki.

6. *Próba na pierwiastki metaliczne.* — *Spalenie metalo-organicznego związku* — jest tu postępowaniem ogólnem. Metale, zawarte w ciałach organicznych, pozostają po ich spaleniu jako popiół nielotnych tlenków lub węglanów, które bada się według zwykłych metod analizy ciał nieorganicznych. — Reakcja spalania wykonywa się w tygielku otwartym lub na blaszce platynowej.

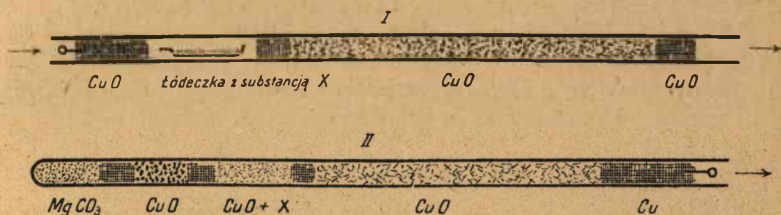
2. Ilościowa analiza ciał organicznych.

1. *Oznaczenia wodoru i węgla.* — Ilościowe oznaczenie części składowych, zawartych w ciałach organicznych, polega również na spaleniu ciała organicznego. Należy jednak w tym razie ciało organiczne spalić całkowicie i produkty spalania, tj. przedewszystkiem bezwodnik węglowy CO_2 i wodę H_2O , schwytać i zważyć. Oczywiście bowiem, że z ilości bezwodnika węglowego i wody można łatwo obliczyć ilość węgla i wodoru zawartego w ciecie organicznem.

1) *Metoda Liebiga.* — Na zasadzie powyższej, tj. przez spalanie ciała organicznego z uchwyceniem powstałych produktów w odrębnych przyrządach, opiera się metoda analizy ilościowej związków węglowych, opracowana już w 1831 r. przez *J. Liebiga*. Metoda ta po dziś dzień nie uległa żadnej zasadniczej zmianie i dotąd jest w powszechnem użyciu a to dlatego: — 1) że jej aparatura jest stosunkowo prosta; — 2) że sposób postępowania zapewnia spalanie zupełne, tj. przeprowadzenie węgla C i wodoru H

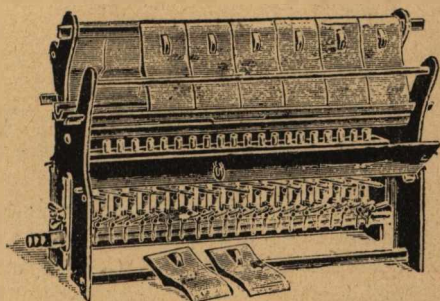
związku organicznego całkowicie i wyłącznie w CO_2 i H_2O ; — 3) że do wykonania analizy tą metodą wystarcza stosunkowo nieznaczna ilość ciała, mianowicie kilka decygramów; — 4) że cały zabieg spalania uskutecznia się w stosunkowo krótkim czasie: 1—2 godzin.

Uwaga. — Wymienione zalety metody *Liebiga* okazały się jednak z postępem badań nie wystarczające; przedewszystkiem w przypadkach, wymagających dokładnego zanalizowania ciała w próbkach jeszcze drobniejszych niż decygramowe, a mianowicie aż do miligramowych, jak zachodzi tego nieraz potrzeba w badaniach biologicznych. — Taką „miligramową“ metodą postępowania jest metoda mikroanalizy, opracowana w ostatnich dziesiątkach lat przez *Pregla*. Podstawa tej mikroanalizy elementarnej jest jednak ta sama, tj. zupełne spalanie ciała organicznego.



Rys. 36. — Rury do spalań ciał organicznych w analizie elementarnej; I — rura otwarta wypełniona luźnie tlenkiem miedzi CuO , wraz z lódyczką ze spalaną substancją X , wlotem łączy się ją z oczyszczaczami, a wylotem z aparatami absorbcyjnymi (p. Rys. 38); II — rura zatopiona na jednym końcu, również wypełniona, wylotem łączy się ją z aparaturą azotomierza (p. Rys. 38).

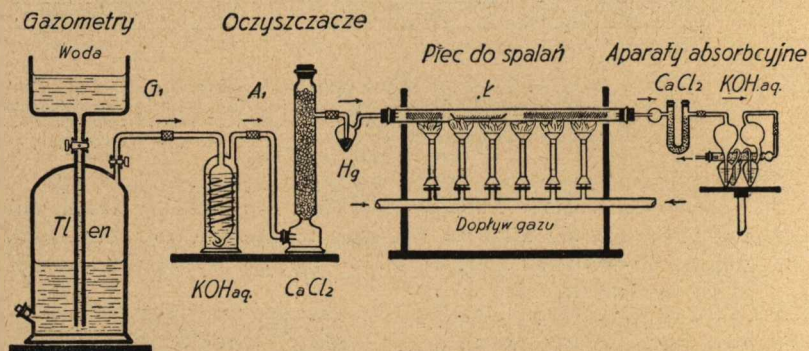
2) *Aparatura w metodzie Liebiga.* — Spalanie ciała organicznego przeprowadza się w rurze, ze szkła trudnotopnego (potasowego), długiej na 80—90 cm i szer. na 1,5—2 cm, jak wyobrażona na Rys. 36 I. Rurę umieszcza się w podłużnym piecu gazowym Rys. 37, o 20—25 bunzenowskich palnikach, które można zapalać oddzielnie i przez to grzać dowolnie poszczególne części rury. Rurę wypełnia się na długości ok. 40 cm tlenkiem miedzi CuO w postaci gruboziarnistej lub w formie krótkich skrawków drutu. Aby zaś tlenek miedzi podczas przenoszenia rury nie rozsypywał się, oddziela się go od pozostałych części rury porowatymi zatyczkami z włóknistego azbestu lub siatki miedzianej. — Tlenek miedzi służy do tego, aby niespalone pary ciała organicznego utlenić całkowicie na CO_2 i na H_2O .



Rys. 37. — Piec do spalań w rurach, metodą *Liebiga*. — Stopniowanie ogrzewania osiąga się regulowaniem płomienia palników i płytkami kaflowymi, które obstawia się rurę.

Dzieje się to kosztem tlenu zawartego w CuO , przez co tlenek redukuje się częściowo do metalicznej miedzi Cu . — Przed tlenkiem miedziowym, w kierunku ruchu gazów, umieszcza się odważoną próbkę spalonego ciała organicznego w małym platynowym lub porcelanowym czółenku. Jeżeli ciało badane jest cieczą, odważa się je w cienkiej rurce szklanej, zakończonej włoskowato i szczelnie zatopionej. Bezpośrednio przed umieszczeniem tej rurki z próbką na łódeczce i wprowadzeniem do rury spalen jej włoskowaty koniec odłamuje się, aby przez ten otwór ciecz powoli mogła się ullać.

Przedni koniec rury połączony jest z dwoma gazometrami G , z których jeden zawiera tlen, w drugim znajduje się powietrze. Na Rys. 38 przedstawiającym całość urządzenia, wyobrażony jest tylko jeden gazometr, dla uproszczenia schematu. — Tlen, albo powietrze, zanim dostanie się do rury, przechodzi przez oczyszczacze A , które są płuczki, zawierające wodorotlenek potasowy KOH , oraz kolumny z wapnem sodowanym i chlorkiem wapniowym CaCl_2 . W ten sposób gaz (tlen, albo powietrze) wprowadzony do spalen, jest oczyszczony od bezwodnika węglowego i pary wodnej.



Rys. 38. — Aparatura do spalania ciał organicznych — w zestawieniu całkowitem: G_1 — gazometr z tlenem; A_1 — płuczki i kolumny do oczyszczania powietrza lub tlenu; H_g — wentyl rtęciowy. Piec gazowy z rurą do spalen. Aparaty absorbcyjne wagowe: CaCl_2 i KOH.aq — do pochłaniania produktów spalania: H_2O i CO_2 .

Do drugiego tylnego końca rury szczelnymi korkami i rurkami kauczukowymi przyłączamy przyrządy absorbcyjne, w których pochłania się CO_2 i H_2O , otrzymane przez spalenie. — Do pochłonięcia pary wodnej służy mały aparacik, zwany „rurką chlorkowo-wapniową“, wypełnioną wyprażonym ziarnistym chlorkiem CaCl_2 . Rurce tej nadaje się kształt litery U . — Za rurką z chlorkiem wapniowym następuje przyrządek, zwany „kali-aparatem“ wypełniony stężonym 30%-wym roztworem KOH , w którym pochłania się utworzony bezwodnik węglowy. Kształt przyrządu do pochłaniania CO_2 może być bardzo rozmaity. W kaliaparacie, wyobrażonym na Rys. 38, pęcherzyki CO_2 przeciskają się kolejno przez

trzy ampułki, wypełnione roztworem KOH . Trzykrotne przejście gazu przez wodorotlenek potasowy sprawia, że bezwodnik CO_2 zostaje całkowicie pochłonięty. Nadto wylotowe rurkowate zakończenie kaliaparatu jest wypełnione stałym wodorotlenkiem KOH : ma on za zadanie zatrzymać parę wodną, porwaną z roztworu KOH w razie zbyt szybkiego lub długotrwałego przepływu gazów przez cały przyrząd.

3) *Wykonanie spalania.* — Aby ciało organiczne spaliło się zupełnie, tj. aby para jego nie przeszła niespalona, niezbędne jest, aby spalanie odbywało się powoli, a tlenek miedzi CuO był należycie rozżarzony, tj. do ciemnej czerwoności. Postępuje się więc w ten sposób, że po złożeniu przyrządu, jak wskazuje Rys. 38, zapala się najpierw płomień od wlotu rury, tj. na jej tylnym końcu pod tlenkiem miedzi, poczem z wolna posuwa się ogrzewanie do środka, wreszcie zapala się palniki poza czółenkiem z ciałem organicznem, jednocześnie przepuszczając powolny strumień powietrza lub tlenu. Gaz przez przyrządy absorbcyjne powinien przechodzić banieczkami po 2—3 na sekundę. — Gdy już ciało organiczne się ulotni z czółenka, zapalamy wszystkie pozostałe palniki, i nie przerywając przepływu tlenu, żarzimy całą rurę w ciągu 20—30 minut. W ten sposób produkty spalania, tj. H_2O i CO_2 , całkowicie zostają wyparte z wnętrza rury przez strumień tlenu, a nadto zredukowana część tlenku miedzi z powrotem utlenia się, przez co rura nanowo jest odrazu przygotowana do następnego doświadczenia.

Jeżeli ciało organiczne prócz węgla, wodoru i tlenu zawiera jeszcze azot N , siarkę S , lub chlorowce np. Cl , to spalanie należy jeszcze nieco zmodyfikować, aby żadne związki tych właśnie pierwiastków nie dostały się do przyrządów absorpcyjnych (p. n.).

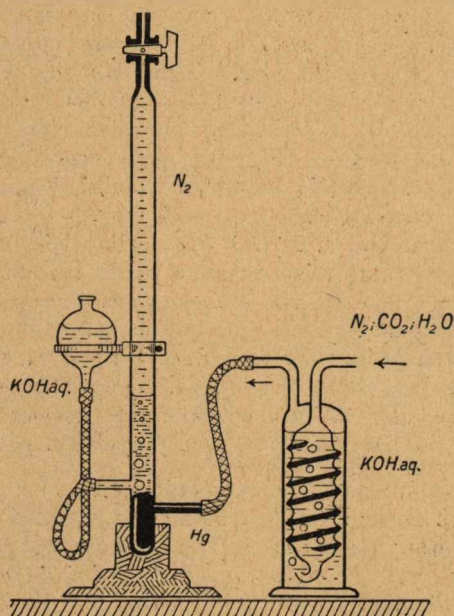
4) *Ważenie.* — Po skończonem spalaniu odejmuje się oba przyrządy absorbcyjne tj. rurkę z $CaCl_2$ i kaliaparat, zatyka gumowymi nasadkami, a po ich ostygnięciu waży się je na wadze analitycznej. Skoro wiadomy jest ich ciężar przed i po doświadczeniu, to różnica wskazuje pochłoniętą ilość pary wodnej i bezwodnika węglowego. Przykłady obliczeń podane są osobno (p. str. 92—96).

2. Oznaczenie azotu. — 1. *W postaci wolnego azotu N_2 .* — Najogólniejsze i najpospoliciej używane oznaczenie azotu polega na tem, że spalanie ciała azoto-organicznego nad tlenkiem miedzi, jest przeprowadzone tak, by azot ciała organicznego uchodził jako wolny azot N_2 . Jeżeli więc gaz ten zbierzemy i zmierzmy jego objętość w znanej temperaturze i pod wiadomem ciśnieniem, to możemy stąd obliczyć ciężar azotu w ciecie organicznem. — Jest to metoda postępowania, opracowana przez *Dumasa*.

1) *Aparatura metody Dumasa.* — Do oznaczania azotu metodą *Dumasa* służy zwykle rura nieco odmiennie urządzona. Mianowicie

w przeciwstawieniu do zwykłej rury spalań, otwartej z obu stron, jest ona zazwyczaj zalutowana na jednym końcu, jak na Rys. 36 II. Nadto wypełnia się ją też w inny sposób. Najpierw wsypuje się do niej warstwę sproszkowanego (magnezytu) $MgCO_3$, następnie warstewkę ziarnistego tlenku miedzi CuO , potem mieszaninę sproszkowanego tlenku miedzi i odważoną próbkę badanego ciała, znów warstwę tlenku miedzi i wreszcie zwiniętą w walec czystą siatkę miedzianą.

Przyrząd do zbierania azotu może mieć rozmaity kształt. Bardzo przydatny jest „azotomierz“, wyobrażony na Rys. 39. Składa się on z grubościennej rury szklanej, połączonej węzłem kauczkowym ze zbiornikiem cieczy absorbującej (roztwór KOH). U góry rurka



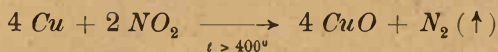
Rys. 39. — Azotomierz do objętościowego oznaczania N_2 w azotowych połączeniach metodą spalania w rurach, jak na Rys. 36. II; — Produkty spalania: CO_2 i H_2O , uchodzące z rury, zostają zabierane stęż. KOH . aq. w płuczkach i azotomierzu; gazowy N_2 zbiera się w skalibrowanej rurce azotomierza.

ta jest zakończona kurkiem szklanym, opatrzonym wąską rurką do łączenia z eudiometrem. Niekiedy sama rurka przyrządu jest podzielona na cm^3 . Wtedy użycie oddzielnego eudiometru jest zbędne. Do przyrządu nalewa się nieco rtęci Hg , tak aby sięgała powyżej rurki, prowadzącej przez płuczkę z KOH . aq. od rury do spalania, a następnie przyrząd wypełnia się stężonym (1:3 aq) wodorotlenkiem KOH . Uskutecznia się to przez podniesienie zbiornika z KOH przy otwartym kurku. Następnie kurek się zamyka, a zbiornik opuszcza się w dół: w rurce przyrządu pozostaje roztwór KOH i wypełnia ją całkowicie. Połączenie przyrządu z płuczką i rurą do spalań uskutecznia się węzłem kauczkowym ze ściskaczem.

2) *Przebieg spalania.* — Postępowanie spalania rozpoczyna się od tego, że się ogrzewa tylną część rury z magnezem $MgCO_3$. Magnezyt rozkłada się wtedy łatwo w myśl przemiany: $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$, a wytwarzający się bezwodnik węglowy wypiera z rury zawarte w niej powietrze. Powietrze to zbiera się w azotomierzu i co pewien czas przez podniesienie zbiornika i otwarcie kurka może być wyparte na zewnątrz. Po 20—30 minutach powietrze z rury jest już zwykle usunięte całkowicie: poznajemy to po tem, że pęcherzyki wchodzące do azotomierza, podnosząc się do góry, maleją i wreszcie

znikają zupełnie, co dowodzi, że składają się one wyłącznie z CO_2 i pary wodnej H_2O , które się w roztworze KOH pochłaniają.

Gdy powietrze jest już całkowicie wyparte, ogrzewamy najpierw przednią warstwę tlenku CuO i zatyczkę miedzianą Cu , potem przesuwamy się z ogrzewaniem wstecz i wreszcie dochodzimy do mieszaniny CuO i próbki ciała analizowanego. Zatyczka miedziana, w postaci zwiniętej walcowato siatki Cu , umieszczona u wylotu rury, służy do zredukowania tlenków azotu, o ileby powstały przy spalaniu ciała. Gdyby np. część azotu powstającego przez spalenie azoto-organizacyjnego ciała utworzyła z tlenem dwutlenek azotu NO_2 , to związek ten pod wpływem rozżarzonej miedzi metalicznej musiałby ulec rozkładowi:



czyli oddać wolny azot N_2 , który jako gaz zbiera się w azotomierzu.

Azot N_2 uchodzący z rury do spalań, wypiera z atomierza roztwór wodorotlenku potasowego do zbiornika i zbiera się w skalibrowanej jego rurce. — Gdy spalenie jest ukończone i gazu dalej w azotomierzu nie przybywa, ogrzewamy pozostałą, nierozłożoną jeszcze warstwę magnezytu, aby wyprzeć azot, znajdujący się jeszcze w rurce do spalań. — W ten sposób wszystek azot zostaje ostatecznie przeprowadzony do azotomierza i albo odczytuje się jego objętość V_{cm^3} w samem azotomierzu, albo też przez podniesienie zbiornika z KOH aq przeprowadza się go przez kurek wylotowy do przygotowanego osobnego eudiometru.

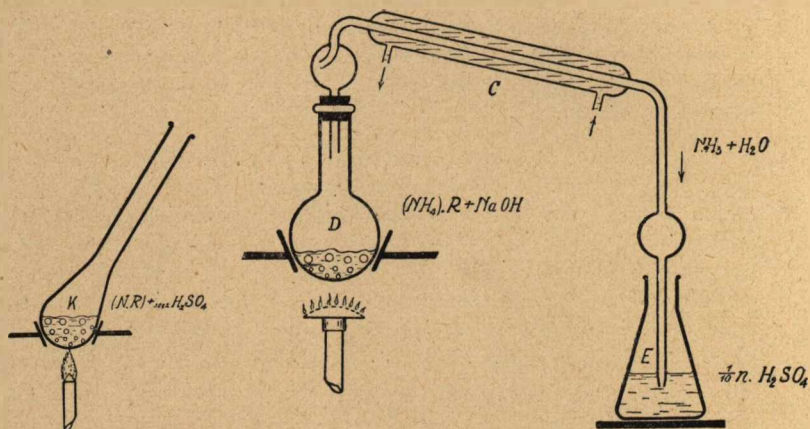
3) *Pomiar objętości zebranego azotu* — dokonywa się w zwykły sposób przez sprowadzenie położenia cieczy zamykającej (roztworu KOH , albo wody) w azotomierzu lub eudiometrze do równych poziomów. Oczywiście, że do odczytania objętości azotu V_{cm^3} należy przystąpić dopiero wtedy, gdy przyrząd przybierze temperaturę otoczenia. Po zmierzeniu tej temp. t^0 , na zawieszonym obok termometrze, i odczytaniu w chwili pomiaru panującego ciśnienia p na barometrze, otrzymaną objętość zebranego azotu V_p^t przeliczujemy się według praw gazowych na objętość „normalną” V_{76}^0 , tj. w $t = 0^0 C$ i $p = 76 cm (Hg)$.

Stąd, znając ciężar włas. azotu $s_N = 0.001251 (g)$, przeliczujemy jego objętość V_{76}^0 na ciężar w gramach: $[N] = 0.001251 \times V_{76}^0 (g)$. Odpowiednie przykłady obrachunku podane są osobno (p. str. 94).

2. *Oznaczenie azotu w postaci NH_3* . — Podstawą tego oznaczania jest przeprowadzenie azotu związanego w ciele organicznem w sól amonową $(NH_4).R$, tak samo jak w jakościowej próbie (p. w. str. 81). W zastosowaniu do ilościowego oznaczania azotu metodą *Kjeldahla* analizę przeprowadza się w odpowiednio pomyślanej aparaturze, jak na Rys. 40 a i b. — Oddestylowany NH_3 , powstający

z rozkładu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, zbiera się w kolbce *Erlenmeyera*, jako wodny roztwór, w którym zawartość NH_4OH oznacza się miareczkowaniem. Wykonanie oznaczenia azotu tą metodą przeprowadza się następującymi kolejnymi operacjami.

1) *Rozkład substancji azoto-organicznej* wykonywa się zwykle w kolbach gruszkowatych, jak na Rys. 40 a, pojemności ok. 300 cm^3 . Do kolby wlewa się najpierw 20 cm^3 stęż. H_2SO_4 i dodaje się szczyptę (ok. 0.5 g) CuSO_4 , który jest tu katalizatorem, poczem wrzuca się odważoną dokładnie próbkę badanego ciała w ilości $m = 0.2\text{—}5.0\text{ g}$ (zależnie od procentowej zawartości w niej azotu). — Kolbkę ustawioną pochyło ogrzewa się gołym płomieniem palnika, najpierw powoli. Reakcja początkowo żwawa, objawia się wydzielaniem SO_2 , powstałego z redukcji kw. H_2SO_4 . Należy teraz dodać ok. 10 g kryształ. K_2SO_4 i ogrzewać silniej aż do powolnego wrzenia. Umieszczona w wylocie kolby bańka szklana zapobiega uchodzeniu par kw. H_2SO_4 . Po 2-godz. ogrzewaniu rozkład jest skończony, co poznajemy po zmianie barwy cieczy, która z ciemnobrunatnej (początkowo), staje się w końcu bładoniebieska. Wtedy po oziębieniu kolby zawartość jej rozcieńczamy wodę do 100 cm^3 .



Rys. 40 a i b. — Aparatura do oznaczania azotu metodą *Kjeldahla*: K — kolbka, w której przeprowadza się rozkład azoto-organicznego ciała kwasem siarkowym z wytworzeniem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; D, C, E — urządzenie destylacyjne do odpędzania z kolby D amoniaku NH_3 wydzielanego z $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ działaniem NaOH ; odbieralnik E — do związania amoniaku NH_3 mianowanym roztworem $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 .

2) *Wydzielanie amoniaku*. — Wytworzony powyższym rozkładem azoto-organicznego ciała amoniak NH_3 jest oczywiście związany, jako siarczan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Z siarczanu działaniem NaOH wydzielamy wolny amoniak i oddestylowujemy go z parą wodną do osobnego odbieralnika. W tym celu roztwór z operacji (1) przelewamy do większej kolby destylacyjnej D jak na Rys. 40 b, o pojemności ok. 1 litra,

złączonej z chłodnicą, której wylotowa rurka zanurzona jest w cieczy odbieralnika *E*. — Ciecz tę stanowi woda destylowana, zadana dokładnie 25 cm^3 mianowanego $0.1\text{ n. H}_2\text{SO}_4$. Aby nie powstała jakakolwiek strata przy przelewaniu cieczy reakcyjnej z kolby *K* do destylatorki *D* — należy kolbkę *K* przepłukać parokrotnie destylowaną wodą. Gdy cała zawartość roztworu reakcyjnego jest już w destylatorce, dolewa się doń 100 cm^3 roztworu 40% sody żrącej NaOH.aq . Poczem można rozpocząć destylację, początkowo ogrzewając słabo, poczem po 15—20 minutach — do silnego wrzenia. W tem zestawieniu, wydzielony amonjak NH_3 z parą wodną przechodzi do mianowanego roztworu H_2SO_4 , umieszczonego w odbieralniku *E*. Osiągnięcie zupełnego odpędzenia NH_3 z parą wodną wymaga oddestylowania $\frac{2}{3}$ pierwotnej zawartości destylatorki.

3) *Miareczkowanie*. — Amonjak NH_3 pochłonięty w roztworze odbieralnika, zawierającym dokładnie 25.0 cm^3 decynormalnego (0.1 n) kwasu H_2SO_4 , nie powinien wystarczać do całkowitego jego zobojętnienia, co wskazuje barwa różowa metyloranzu, poprzednio dodanego w ilości kilku kropel. Tylko część kwasu została zobojętniona. Resztę odmiareczkowujemy dokładnie nastawionym również 0.1 n. NaOH ługiem żrącym, aż do momentu zmiany barwy z czerwonej na żółtą. Niech ilość użytego do odmiareczkowania ługu 0.1 n. NaOH wynosi $a\text{ (cm}^3\text{)}$. Ilość więc kwasu $0.1\text{ n. H}_2\text{SO}_4$ zobojętnionego amonjakiem stanowi różnicę: $x = (25 - a)\text{ cm}^3$.

4) *Przykład obliczenia*. — Ilość użytej do analizy substancji azotowej $m = 0.2867\text{ g}$. Ilość $0.1\text{ n. H}_2\text{SO}_4$ umieszczonego w odbieralniku $= 25\text{ cm}^3$, zużyta do ostatecznego zobojętnienia kwasu ilość 0.1 n. NaOH , tj. $n = 10.97\text{ cm}^3$. Ilość $0.1\text{ n. H}_2\text{SO}_4$ związana wydzielonym amonjakiem: $x = 25 - 10.97 = 14.03\text{ cm}^3$.

Ponieważ $1\text{ gr-rów. H}_2\text{SO}_4$ zobojętnia $1\text{ gr-rów. (NH}_3 = 17\text{ g)}$, co odpowiada 1 gr-atomowi azotu ($N = 14$), przeto 1 cm^3 decynormalnego kwasu tego, odpowiada $\frac{1}{10000}$ gramorównoważnika, a zatem $x = 14.03\text{ cm}^3$ tegoż odpowiadają: $0.0001x$, a więc tu w szczególności: $0.0001 \times 14.03\text{ gr-równoważnikom}$ amonjaku ($\text{NH}_3 = 17$) a także i $0.0001 \times 14.03\text{ gr-równoważnikom}$ azotu ($N = 14$). Czyli ilość azotu oblicza się stąd jako:

$$[N] = 14 \times 0.0001 \times 14.03 = 0.01964\text{ g.}$$

A zatem ostatecznie zawartość procentowa azotu w analizowanej próbce o ciężarze $m = 0.2867\text{ g}$ wynosi:

$$[N] = \frac{0.01964 \times 100}{0.2867} = 6.85\%.$$

Uwaga. — Metoda *Kjeldahla* daje dokładność, dochodzącą średnio do $\pm 0.3\%$.

3. Oznaczanie siarki i chlorowców. — *Metoda Cariusa.* —

Oznaczenie to polega zwykle na reakcji wspomnianej już wyżej w próbach jakościowych, mianowicie na utlenieniu ciała organicznego stężonym kw. azotowym HNO_3 . Chlorowce zamieniają się wówczas na kwasy chlorowcowo-wodorowe HX , a siarka — na kwas siarkowy H_2SO_4 . Kwasy chlorowcowo-wodorowe strąca się następnie azotanem srebra w postaci $AgCl$, kwas siarkowy zaś — chlorkiem barowym, jako $BaSO_4$.

1) *Oznaczanie chlorowców.* — Przemiany powyższe wymagają wysokiej temperatury ok. 300° , wykonywa się je przeto w rurach zatopionych. Do rury grubościennej, zalutowanej z jednego końca i dłuższej na 50—60 cm wrzuca się parę kawałków azotanu srebrowego $AgNO_3$ i wlewa się ostrożnie 2—3 cm³ stężonego kw. azotowego HNO_3 , poczem wpuszcza się próbkę ciała organicznego odważoną w cienkiej, wąskiej rureczce szklanej u dołu zalutowanej. Następnie na dmuchawce zalutowuje się rurę. — Taki sposób postępowania spowodowany jest przez to, że kwasy chlorowcowo-wodorowe są lotne, działanie zatem kwasu azotowego na ciało organiczne powinno się rozpocząć dopiero po zalutowaniu rury. — Zalutowaną dobrze rurę umieszcza się w obszernej rurze żelaznej i ogrzewa w odpowiednim, do tego celu służącym piecu do temp. $t = 250—300^\circ$. Po upływie 5—6 godzin rurę się wyjmuje, otwiera, wypłukuje się wodą utworzony chlorek srebrowy $AgCl$. Związek ten przenosi się na sączek, suszy i waży. — Z ciężaru $AgCl$ można obliczyć ilość chloru, a więc i jego procentową zawartość w cieple badanem.

2) *Oznaczanie siarki.* — Jeżeli analizuje się związek siarkowy, wówczas nie dodaje się azotanu srebrowego, lecz sam tylko stężony kw. azotowy HNO_3 . Po reakcji utworzony przez utlenienie siarki kwas siarkowy znajduje się w roztworze. Zawartość rury rozcieńcza się znaczniejszą ilością wody i powstały kw. H_2SO_4 strąca się na gorąco chlorkiem barowym jako $BaSO_4$. — Osad siarczanu $BaSO_4$ po przemyciu i wyprażeniu zostaje zważony, a z oznaczonego stąd ciężaru oblicza się zawartość w nim siarki S , a zatem i % jej zawartości w badanej próbce ciała organicznego.

4. *Przykłady rachunkowe.* — 1) *Alkohol bezwodny*, badany jakościowo, wykazał tylko obecność węgla i wodoru. Analiza ilościowa dała np. wynik następujący:

Ciężar ciała użytego do spalenia: $m = 0.1794\text{ g}$

Ciężar przyrządów absorbcyjnych:

	Aparat do CO_2 :	Aparat do H_2O :
Po spaleniu:	30.6078 g	22.9231 g
Przed spaleniem:	30.2643 g	22.7126 g

A więc: ciężar $[CO_2] = 0.3435\text{ g}$; ciężar $[H_2O] = 0.2115\text{ g}$

Stąd obliczamy zawartość obu tych składników jak następuje:

Zawartość węgla $[C]$. — W jednej gramodrobinie bezwodnika węglowego CO_2 , tj. w $[12 + 16 \cdot 2] = 44$ gramach, znajduje się 12 gramów węgla C , a więc w $0.3435 g$ bezwodnika, czyli w $0.3435 : 44$ gramodrobinach, będziemy mieli węgla:

$$[C] = 12 \cdot \frac{0.3435}{44} = \frac{3.0 \cdot 3435}{11} = 0.0936 g$$

Zawartość wodoru $[H]$. — W 1 gramodrobinie H_2O , tj. $[w \ 1.01 \cdot 2 + 16] = 18.02 g$ mamy $2.02 g$ wodoru ($H=1.01$), a więc w $0.2115 g$ H_2O , czyli w $0.2115 : 18.02$ gr-drobinach jest jego:

$$[H] = 2.02 \cdot \frac{0.2115}{18.02} = 0.0237 g.$$

Po przeliczeniu na procenty $\%$ otrzymujemy:

$$[C] = \frac{0.0936}{0.1794} \cdot 100 = 52.17\%; \quad [H] = \frac{0.0237}{0.1794} \cdot 100 = 13.21\%.$$

Zawartość tlenu $[O]$. — Oba te składniki zatem nie tworzą jeszcze 100% . Z powodu, że żadnego innego pierwiastku tu nie wykryto, wnioskujemy — opierając się również na sposobach otrzymywania alkoholu (p. n.) — że brakującym do 100 składnikiem jest tlen. Zawartość tlenu oblicza się przeto jako różnica:

$$[O] = 100 - (\% [C] + \% [H]), \text{ co w danym przypadku wynosi: } \\ [O] = 100 - (52.17 + 13.21) = 34.62\%.$$

Skład alkoholu przedstawia się w $\%$ więc następująco:

$$52.17\% [C] + 13.21\% [H] + 34.62\% [O] = 100\%.$$

2) *Cukier krystaliczny* jakościowo wykazuje tylko obecność węgla i wodoru. Analiza ilościowa, wykonana jak wyżej, dała np. wynik następujący:

Ciężar ciała użytego do spalania . . .	m	$= 0.1756 g$
Ciężar utworzonego bezwodnika . . .	CO_2	$= 0.2710 g$
Ciężar utworzonej wody . . .	H_2O	$= 0.1075 g$

Stąd obrachowujemy ciężar węgla C i wodoru H :

$$[C] = \frac{12}{44} \cdot 0.2710 = 0.0379 g, \quad [H] = \frac{2.02}{18.02} \cdot 0.1075 = 0.0119 g,$$

Czyli po przeliczeniu na odsetki $\%$:

$$[C] = \frac{0.0739}{0.1756} \cdot 100 = 43.1\%, \quad [H] = \frac{0.0120}{0.1756} \cdot 100 = 6.8\%.$$

Wobec tego, iż nie znaleziono innych składników, pozostałym składnikiem jest tlen. — Cukier więc w odsetkach zawiera $\%$:

$$42.1\% [C] + 6.8\% [H] + 51.1\% [O] = 100\%.$$

3) *Kwas octowy* w badaniu jakościowym wykazuje również tylko węgiel *C* i wodór *H*. W analizie ilościowej otrzymano np:

Ciężar kw. octowego użytego do spalania $m = 0.1862\text{ g}$

Ciężar wytworzonego bezwodnika . . $\text{CO}_2 = 0.2732\text{ g}$

Ciężar utworzonej wody . . . $\text{H}_2\text{O} = 0.1125\text{ g}$

Obliczyć procentowy skład kwasu octowego. — Odpowiedź:

$$40\% [C] + 6.7\% [H] + 53.3\% [O] = 100\%.$$

4) *Mocznik* (p. str. 2) jakościowo wykazuje węgiel, wodór i azot. Analiza ilościowa dała następujące wyniki:

a) Oznaczenie węgla *C* i wodoru *H*:

Ciężar mocznika użytego do analizy . $m = 0.1623\text{ g}$

Ciężar otrzymanego bezwodnika . . $\text{CO}_2 = 0.1190\text{ g}$

Ciężar utworzonej wody . . . $\text{H}_2\text{O} = 0.0971\text{ g}$

Stąd obliczamy zawartość każdego z tych składników:

$$\text{Ilość węgla } [C] = \frac{12}{14} \cdot 0.1190 = 0.325\text{ g, a zatem w } \%: \\ \frac{0.325}{0.1623} \cdot 100 = 20.0\% [C].$$

$$\text{Ilość wodoru } [H] = \frac{2 \cdot 02}{18 \cdot 02} \cdot 0.0971 = 0.0108\text{ g, a więc w } \%: \\ \frac{0.0108}{0.1623} \cdot 100 = 6.7\% [H].$$

b) Oznaczenie azotu *N* metodą Dumasa:

Próbka $m = 0.1031\text{ g}$ mocznika, spalona na azot jak opisano wyżej, dała 41.6 cm^3 azotu w $t = 20^\circ$ i pod ciśnieniem $p = 752\text{ mm}$ (Hg).

Aby obliczyć ciężar otrzymanego azotu *N*, musimy zredukować odmierzoną objętość gazu $[V_{760}^{20}]$ do $t = 0^\circ$ i do $p = 760\text{ mm}$ ciśnienia. Do tego służy oczywista wzór:

$$[V_{760}^0] = \frac{[V_p^t] \cdot p}{(1 + \alpha \cdot t) \cdot 760}$$

gdzie t oznacza temperaturę, p ciśnienie pod którym mierzyliśmy gaz, $\alpha = \frac{1}{273}$ jest współczynnikiem rozszerzalności.

Podstawiając do wzoru tego: $[V_p^t] = 41.6$, $p = 752$, $t = 20^\circ$, otrzymujemy: $[V_{760}^0] = 38.3\text{ cm}^3$ azotu. Skoro zaś ciężar właściwy azotu s_N , tj. 1 cm^3 azotu w $t = 0^\circ$ i pod $p = 760\text{ mm}$ jest 0.0012521 g , to azot otrzymany w naszym doświadczeniu waży:

$$[N] = 0.0012521 \times 38.3 = 0.0479\text{ g, co daje w odsetkach: } [N] = 46.5\%.$$

Skład mocznika wyrazi się zatem ostatecznie:

$$20.0\% [C] + 6.7\% [H] + 46.5\% [N] + 26.8\% [O] = 100\%.$$

5) *Anilina*, w badaniu jakościowym daje tylko reakcje na węgiel, wodór i azot. W analizie ilościowej znaleziono np:

a) Oznaczenie węgla C i wodoru H :

Ciężar odważonej do spalania aniliny $m = 0.1825\text{ g}$
 Ciężar utworzonego bezwodnika . . $CO_2 = 0.5177\text{ g}$
 Ciężar utworzonej wody . . . $H_2O = 0.1233\text{ g}$

b) Oznaczenie azotu N :

Ciężar aniliny użytej do spalania $m = 0.2753\text{ g}$
 Objętość azotu N otrzymanego w $t=19^0$ i pod $p = 751\text{ mm (Hg)}$:
 $[V_{751}^{19}] = 33.6\text{ cm}^3$.

Obliczyć procentowy skład aniliny. — Odpowiedź:

$$77.4\% [C] + 7.5\% [H] + 15.0\% [N] = 99.9\%, \text{ czyli ok.} = 100.$$

6) *Chloroform*, jakościowo wykazuje węgiel, wodór i chlor. Analiza ilościowa dała np. następujące wyniki:

a) Oznaczenie węgla C i wodoru H :

Ciężar chloroformu użytego do spalania $m = 0.3512\text{ g}$
 Ciężar otrzymanego bezwodnika . . $CO_2 = 0.1287\text{ g}$
 Ciężar utworzonej wody . . . $H_2O = 0.0279\text{ g}$

$$\text{Ilość zatem węgla } [C] = \frac{12}{14} \cdot 0.1287 = 0.0351\text{ g, czyli}$$

$$\text{w odsetkach: } \frac{0.0351}{0.3512} \cdot 100 = 10.0\% [C].$$

$$\text{Ilość zaś wodoru } [H] = \frac{2.02}{18.02} \cdot 0.0279 = 0.00313\text{ g, czyli}$$

$$\text{w odsetkach: } \frac{0.00313}{0.3512} \cdot 100 = 0.88\% [H].$$

b) Oznaczenie chloru Cl :

Próbkę 0.1130 g chloroformu ogrzano z metalicznym sodem Na i utworzony chlorek sodowy strącono azotanem srebra. Po dokładnym przemyciu i wysuszeniu otrzymano: 0.4072 g AgCl .

Jedna gramodrobina chlorku srebra $AgCl$, zawiera jeden gramoatom chloru, tj. 35.45 g i waży:

$$AgCl = 107.88 + 35.45 = 143.33\text{ g.}$$

Zatem w 0.4072 g chlorku srebra $AgCl$ znajduje się chloru:

$$[Cl] = \frac{35.45}{143.3} \cdot 0.4072 = 0.1008\text{ g.}$$

Tyle chloru znajdowało się więc w 0.1130 g użytego do analizy chloroformu. Chloroform zawiera przeto chloru w odsetkach:

$$[Cl] = \frac{0.1008}{0.1130} \cdot 100 = 89.21\%$$

Skład chloroformu jest ostatecznie zatem następujący:

$$10.0\% [C] + 0.88\% [H] + 89.21\% [Cl] = 100.09\%$$

Uwaga. — Różnica 0.09% ponad teoretyczne 100% wynika z błędów doświadczenia. Błędy te w sumie nie powinny przekraczać 0.5% — w przeciwnym razie należy analizę uważać za niudaną i powtórzyć na nowo.

IV.

Wzory elementarne i drobinowe związków chemicznych. — Ich wyprowadzanie.

1. Wyprowadzenie wzorów elementarnych.

Poznaliśmy w poprzednim rozdziale skład procentowy kilku ważnych związków organicznych. Musimy je obecnie wyrazić chemicznymi symbolami pierwiastków, wchodzących w ich skład tak, by zestawienie tych symboli dawało wzór, z którego wynikałby od razu skład ilościowy danego związku. Zagadnienie to rozpatrzmy najpierw na przykładzie alkoholu.

1. Obliczenie liczbowego stosunku atomów w drobinie. — Analiza ilościowa alkoholu etylowego — podana powyżej (n. str. 93) — stwierdza, że związek ten ma skład: 52.2% węgla *C*, 13.2% wodoru *H* i 34.6% *O*. — Z ilu atomów węgla, wodoru i tlenu składa się drobina alkoholu?

Niechaj atomów węgla będzie *x*, wodoru — *y*, a tlenu — *z*. W takim razie wzór tego ciała przybierze postać $C_xH_yO_z$, a procentowa zawartość każdego składnika wyrazi się następująco:

$$[C] = \frac{12x}{12x + 1y + 16z} \cdot 100 = 52.17$$

$$[H] = \frac{y}{12x + 1y + 16z} \cdot 100 = 13.21$$

$$[O] = \frac{16z}{12x + 1y + 16z} \cdot 100 = 34.63$$

Stąd otrzymujemy równania:

$$\begin{aligned}x &= \frac{52 \cdot 17}{12} \cdot \left[\frac{12x + y + 16z}{100} \right] \\y &= \frac{13 \cdot 21}{1} \cdot \left[\frac{12x + y + 16z}{100} \right] \\z &= \frac{34 \cdot 63}{16} \cdot \left[\frac{12x + y + 16z}{100} \right]\end{aligned}$$

I dalej, dzieląc je przez siebie, znajdujemy stosunek atomów:

$$x : y : z = \frac{52 \cdot 57}{12} : \frac{13 \cdot 21}{1} : \frac{34 \cdot 63}{16} = 4 \cdot 35 : 13 \cdot 21 : 2 \cdot 17.$$

Lecz wyliczone w powyższy sposób liczby stosunkowe każdego z atomów, wchodzących w skład drobinę alkoholu, wypadły tu nie w liczbach całkowitych, lecz w ułamkowych, co w rzeczywistości zachodzić nie może. Każdy bowiem pierwiastek wchodzący w skład związku chemicznego, występować w nim musi całością swych atomów, a nigdy ułamkiem. Nadto pierwiastek, którego atomów jest najmniej w związku z innymi atomami, nie może być w tym związku w liczbie mniejszej, niż jednego atomu. Jeśli przeto w przypadku alkoholu widzimy, że z pośród jego trzech rodzajów atomów: węgla *C*, wodoru *H* i tlenu *O*, najmniejsza liczba atomów przypada na tlen, to conajmniej 1 atom tlenu musi wchodzić w skład jego drobinę. Zgodnie z tem możemy założyć dowolnie $z = 1$.

Wówczas jednak stosunek: $x : y : z = 4 \cdot 35 : 13 \cdot 21 : 2 \cdot 17$, podzielony przez $2 \cdot 17$, sprowadza się do wyrażenia:

$$x : y : z = \frac{4 \cdot 35}{2 \cdot 17} : \frac{13 \cdot 21}{2 \cdot 17} : \frac{2 \cdot 17}{2 \cdot 17} = 2 \cdot 01 : 6 \cdot 09 : 1,$$

czyli na liczby stosunkowe x , y i z otrzymujemy wartości: $z = 1$ (z założenia), a $x = 2 \cdot 01$ i $y = 6 \cdot 09$ (z obrachowania). Ponieważ jednak ułamkowe części w wartościach x i y — są tu bardzo drobne, wynoszą bowiem, zaledwie ok. 1% całości, przeto niewątpliwie są one wynikiem błędu doświadczalnego, który przy najdokładniejszym wykonaniu analizy w tych granicach zwykle się obraca. A zatem ostatecznie dochodzimy w powyższy sposób do liczb całkowitych:

$$x : y : z = 2 : 6 : 1,$$

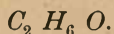
jako liczbowego stosunku atomów: *C*, *H* i *O* w drobinie alkoholu, oczywista przy założeniu dowolnem, że z (tlenu) = 1.

Z powyższego wywodu szczegółowego wynika następująca ogólna reguła postępowania do obliczania stosunku liczbowego atomów poszczególnych pierwiastków z ich procentowych wartości w danym związku chemicznym:

- 1) Liczbę % każdego pierwiastka należy podzielić przez odpowiadającą mu liczbę ciężaru atomowego. — 2) Otrzymamy stąd stosunek liczb $x : y : z \dots$ podzielić przez najmniejszą liczbę stosunkową. — 3) Ostateczny wynik liczbowy zaokrąglić do liczb całkowitych.

Otrzymane w wyniku wartości liczbowe: x, y, z i t. d. wskazują liczbę atomów każdego ze składników, z których składa się drobina danego związku, — oczywista w założeniu dowolnem, że jeden z tych składników (o najmniejszej zawartości) wchodzi w skład drobinę związku w liczbie 1 atomu.

2. Wzór elementarny — prosty i ogólny. — Uzyskane w powyższy sposób wartości: x, y i z , wyrażone całkowitemi liczbami: $z = 1$ (z założenia); $x = 2$ i $y = 6$ (z obrachunku), dają nam odrazu możność wypisania składu drobinę symbolami chemicznymi jej atomów, czyli ustalenia wzoru chemicznego, którym oczywiście w przypadku alkoholu jest wzór:

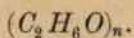


W ten sposób wyprowadzony wzór związku chemicznego nosi nazwę „prostego wzoru elementarnego“, albo wzoru „empirycznego“.

Nazywamy go „prostym“ wzorem empirycznym dla tego, że wyprowadziliśmy przy dowolnem najprostszym założeniu istnienia w drobinie przynajmniej jednego rodzaju atomów w ilości możliwie najmniejszej, tj. $= 1$. — W przypadku alkoholu % zawartość tlenu jest najmniejsza, przeto założyliśmy: $z = 1$. Jaka jest jednak rzeczywista liczba atomów tlenu w tej drobinie, powyższe rozważanie wcale nie określa. Gdybyśmy przyjęli, że jest ich 2, 3 lub n -krotnie więcej, w takim razie zamiast liczb stosunkowych: $x : y : z = 2 : 6 : 1$ te same wartości stosunku tego wyraziłyby się również liczbami n -krotnie większemi, tj. ogólnie:

$$x : y : z = 2n : 6n : 1n.$$

Lecz w takim razie powyższy „prosty“ wzór elementarny należałoby podwoić, potroić, tj. n -krotnie powielić, czyli nadać mu ogólny wyraz:



Byłby to „wzór ogólny“, czyli wielokrotny prostego wzoru elementarnego. Jaką jest w istocie liczbową wartość n w tego rodzaju ogólnym wzorze — tego z wyników samej tylko analizy związku wyprowadzić nie podobna. — Osięga się to dopiero z odrębnego, niezależnego od analizy, oznaczenia ciężaru drobinowego danego związku, o czym będzie mowa poniżej (p. str. 100—102).

Z powyższego wyniku ostatecznie następująca definicja wzoru elementarnego:

Wzór elementarny związku chemicznego jest najprostszym wzorem jaki otrzymuje się wyłącznie z przerechnowania ilościowych wyników analizy jego elementarnego składu.

3. Przykłady wyprowadzania wzorów elementarnych. —

Powyższe rozważanie ogólne, przeprowadzone na przykładzie alkoholu, dają możność w krótkiej drodze wyprowadzania tego rodzaju wzorów dla każdego innego związku. — Bieg postępowania jest następujący:

Wzór elementarny kw. octowego. — Poznaliśmy skład procentowy kwasu octowego, mianowicie: $40\cdot00\%$ [C]; $6\cdot70\%$ [H] i $53\cdot30\%$ [O]. Kładziemy dlań jako wzór ogólny wyrażenie: $C_xH_yO_z$ i mamy:

$$x : y : z = \frac{40}{12} : \frac{6\cdot7}{1} : \frac{53\cdot3}{16} = 3\cdot33 : 6\cdot70 : 3\cdot33.$$

Liczby te, jak widoczna, odpowiadają uproszczonemu stosunkowi:

$$x : y : z = 1 : 2 : 1$$

A więc prosty wzór elementarny kwasu octowego będzie: CH_2O . Że wzór ten w tym razie należy podwoić, aby wyrazić istotną wielkość drobinę kwasu octowego, zobaczymy następnie (p. str. 100).

Wzór elementarny mocznika. — Dla mocznika znaleźliśmy skład procentowy: $20\cdot0\%$ [C], $6\cdot70\%$ [H], $46\cdot50\%$ [N], $26\cdot80\%$ [O]. — Kładąc znowu za jego wzór ogólny wyrażenie: $C_xH_yO_zN_p$, mamy:

$$x : y : z : p = \frac{20}{12} : \frac{6\cdot7}{1} : \frac{46\cdot5}{14} : \frac{26\cdot8}{16} = 1\cdot67 : 6\cdot7 : 3\cdot32 : 1\cdot67$$

$$x : y : z : p = 1 : 4\cdot01 : 1\cdot99 : 1$$

Co z uwzględnieniem błędu analizy zbliża się do stosunku:

$$x : y : z : p = 1 : 4 : 2 : 1.$$

Najprostszy wzór empiryczny mocznika jest zatem: CH_4N_2O .

Zadanie. — Na podstawie przytoczonych wyżej (str. 95) analiz, wyprowadzić wzory elementarne aniliny i chloroformu. — Odpowiedź: anilina C_6H_7N , chloroform $CHCl_3$.

2. Wywód wzorów drobinowych.

Stwierdziliśmy wyżej, że sama analiza elementarna nie wystarcza do wyznaczenia bezwzględnej liczby atomów, tworzących drobinę związku chemicznego, a zatem nie daje podstawy do zestawienia istotnego wzoru drobinowego. Wzór drobinowy wyrażać bowiem winien istotną a nie względną ilość atomów każdego z pierwiastków, jakie wchodzi w skład danego związku chemicznego. Wzór taki możemy dopiero wyprowadzić wtedy, gdy oprócz wyników analizy poznamy jeszcze wielkość drobinę badanego ciała, tj. liczbową wartość jej ciężaru drobinowego M_z . — Do wyznaczenia zaś ciężaru drobinowego prowadzić mogą wogóle dwie drogi: jedna — chemiczna, druga — fizyczna.

1. Wywód wzorów drobinowych na zasadzie właściwości chemicznych i wyników analizy. — Metody chemiczne nie mogą być sprowadzone do jednego sposobu, a polegają w zasadzie na tem, że o ciężarze drobinowym danego ciała wnioskujemy z badania ciał, które powstają zeń w różnych reakcjach. — Całość odpowiednich wywodów najłatwiej wyjaśnia się przykładowo. W tym celu rozpatrzmy tego rodzaju wywód wzoru drobinowego kw. octowego i mocznika.

1. *Wzór drobinowy kwasu octowego.* — Analiza chemiczna tego ciała prowadzi jak poznaliśmy do wzoru elementarnego CH_3COOH . — Możemy bardzo łatwo zobojętnić kwas octowy węglanem srebrowym Ag_2CO_3 , a z takiego roztworu łatwo krystalizuje się w iglastych kryształach sól — octan srebrowy. Analiza octanu srebrowego wykazuje, że składa się on z: 64.7% $[Ag]$, 14.4% $[C]$, 1.8% $[H]$, 19.1% $[O]$. — Stąd:

$$x_C = \frac{14.4\%}{12} = 1.20$$

$$z_O = \frac{19.1\%}{16} = 1.19$$

$$y_H = \frac{1.8\%}{1.01} = 1.80$$

$$p_{Ag} = \frac{64.7\%}{108} = 0.60$$

A zatem stosunek tworzących go atomów:

$$x : y : z : p = 1.20 : 1.80 : 1.19 : 0.60 = 2 : 3 : 2 : 1.$$

A więc wzór octanu srebrowego jest $AgC_2H_3O_2$. Skoro zaś Ag jest pierwiastkiem jednowartościowym, to kwas octowy, z którego sól ta powstała, musi mieć wzór drobinowy: $\underline{C_2H_4O_2} = [CH_2O]_2$, t. zn. wzór podwójny w porównaniu z wzorem empirycznym.

Moglibyśmy jednak zarzucić, że może octanowi srebrowemu należy przypisać również wzór podwójny, a więc: $Ag_2C_4H_6O_4$, a w takim razie kwasowi octowemu: — $C_4H_8O_4$. Gdybyśmy tak uczynili, to uważalibyśmy tem samem kwas octowy za kwas dwuzasadowy, skoro aż dwa atomy srebra mogą w nim zastępować wodór. W takim razie winniśmy się spodziewać, że kwas octowy, jako dwuzasadowy, tworzyłby powinien także sole kwaśne, np. kwaśny octan srebrowy $AgH.C_4H_6O_4$. Takich jednak soli kwaśnych z kw. octowego nie otrzymano, a zatem wnosimy, że kw. octowy jest jednozasadowy.

Wzór jedyne go znanego octanu srebrowego $AgC_2H_3O_2$ poucza nas zarazem o tem, że w kwasie octowym nie wszystkie atomy wodoru mają jednakowe własności, skoro z czterech obecnych atomów H tylko jeden przez atom metalu zastąpić się daje. Znaczenie tego faktu i wnioski stąd płynące rozpatrzmy następnie.

2. *Wzór drobinowy mocznika.* — Widzieliśmy (p. str. 99), że analiza elementarna mocznika prowadzi do wzoru CH_4N_2O . — Czy mamy dane chemiczne, które przemawiają zatem, że ten najprostszy wzór, a nie np. wzór $[CH_4N_2O]_2$, lub $[CH_4N_2O]_3$, odpowiada rzeczywistości? — Wspominaliśmy poprzednio o syntezie mocznika z tlenochlorku węgla i amonjaku. Skoro oba te ciała mają ustalone wzory drobinowe: NH_3 i $COCl_2$, to dla mocznika w myśl reakcji:



przyjąć należy jedynie odpowiadający tu wzór pojedynczy: CH_4N_2O , jako jego wzór drobinowy.

2. **Wywód wzorów drobinowych z oznaczenia wartości ciężaru drobin i wyników analizy.** — 1. *Rozważanie ogólne.* — Stwierdziliśmy poprzednio, że ustalenie wzoru drobinowego sprowadza się ostatecznie do oznaczenia szczegółowych wartości współczynników: x, y, z, p , we wzorze ogólnym: $C_xH_yO_zN_p...$ — Wiemy nadto, że wyniki samej analizy chemicznej dają jedynie możność oznaczenia najprostszego wzoru elementarnego, tj. wzoru który podaje dla $x, y, z...$ tylko stosunkowe wartości tych współczynników w założeniu, że przynajmniej jeden ze składników drobin występuje w niej w ilości jednego atomu, a więc np. tlen, lub wodór, gdzie więc: $y_H = 1$, albo $z_O = 1$. W opisanym np. poprzednio przypadku kwasu octowego (p. w. str. 99) mieliśmy: $z = 1$ — z założenia, a zatem: $x = 1$ i $y = 2$ — z obrachowania. A zatem jako najprostrzy wzór elementarny tego ciała wypadło wyrażenie CH_2O .

Gdyby wzór ten był wzorem wyrażającym również rzeczywistą ilość poszczególnych atomów w drobinie kw. octowego, w takim razie ciężar tej drobin-y wynosiłby: $1 \times C = 1.12 = 12$; $2 \times H = 2 \cdot 1 = 2$; $1 \times O = 16$, czyli razem: $12 + 2 + 16 = 30$. Jak sprawdzić ten wynik?

Gdybyśmy mogli uzyskać liczbową wartość istotnego ciężaru drobin-y w sposób niezależny od wyników analizy chemicznej badanego związku, byłby to sprawdzian najprostszy. Możliwość ta istnieje, a wywodzi się ze znanej zasady Avogadry, ustalającej bytowanie materji w stanie gazowym w postaci niezależnych od siebie cząstek, któremi jak się okazuje są pojedyncze drobin-y. Wywodem odpowiednich wzorów, które stąd otrzymują się, oraz opisaniem metod oznaczania ciężarów drobinowych, zajmiemy się w bezpośrednio następującym rozdziale książki. Tu więc przyjmiemy za rzecz udowodnioną, że zawsze w ten lub inny sposób możemy, drogą pomiaru odpowiedniej własności fizycznej, określić liczbową wartość ciężaru drobinowego M ciał, będących w stanie gazowym, albo też w stanie rozpuszczenia (w roztworach).

Przechodząc przeto do powyżej rozpatrywanego przykładu kwasu octowego, stwierdzamy, że określony jedną z powyżej opisanych metod fizycznego pomiaru, ciężar drobinowy M tego związku jest $M = 60$, a nie 30. Ponieważ liczba 30 jest odpowiednikiem wzoru elementarnego CH_2O , a liczba 60 jest wielokrotnością liczby 30, równą $60 : 30 = 2$, przeto widoczna, że liczbie 60 odpowiadać tu będzie wzór drobinowy o podwójnej ilości każdego z atomów wzoru elementarnego, tj: $(CH_2O)_2$, czyli wzór: $C_2H_4O_2$.

W analogiczny sposób przeprowadza się ustalenie wzoru drobinowego jakiegokolwiek innego związku: — 1) z $\%$ wyników analizy elementarnej — 2) z oznaczonej wartości liczbowej jego ciężaru drobinowego M_x .

2. *Wzór drobinowy benzolu.* — Jako drugi przykład wyprowadźmy tu jeszcze wzór drobinowy benzolu. Analiza elementarna tego związku wyznacza jego skład: $92.3\% C$, $7.7\% H$. Określona doświadczalnie metodą *v. Meyera* (p. n. str. 107) wartość liczbowa M jego ciężaru drobinowego wynosi: $M_{dośw.} = 76.7$. — Jaki stąd wynika wzór drobinowy? — Zagadnienie sprowadza się więc do wyrachowania współczynników x i y w ogólnym wzorze C_xH_y .

Stosunek tych współczynników obliczamy jak powyżej, jako:

$$x : y = \frac{92.3}{12} : \frac{7.7}{1} = 7.7 : 7.7 = 1 : 1.$$

Przeto najprostszy wzór elementarny jest: C_1H_1 . Lecz ten daje na ciężar drobinę liczbę: $12+1=13$, a doświadczalnie oznaczone M wynosi $=76\cdot7$. W liczbie $76\cdot7$ mieści się 13 razy: $76\cdot7 : 13 = 5\cdot9$, a więc w przybliżeniu okr. 6 razy. Znaczący to, że dokładna wartość liczbowa M winna być $=13\times6$, tj. wynosić 78. — A zatem szczegółowe wartości współczynników x i y , będą równe: $x=1\times6=6$; $y=1\times6=6$. — A więc wzór drobinowy benzolu: C_6H_6 .

3. Oznaczanie ciężarów drobinowych gazów i par z zasady Avogadry.

1. Twierdzenia wyjściowe, wnioski. — Wszelkie metody oznaczania ciężarów drobinowych opierają się o wnioski, które wynikają z zasady Avogadry jako podstawy wspólnej w odniesieniu zarówno do drobin gazowego stanu skupienia, jak i do ciał, będących w stanie rozpuszczenia. Wnioski te, jako też sama zasada Avogadry, rozpatrywane są zwykle obszerniej w wykładzie Chemji Ogólnej *), tu więc ograniczymy się jedynie do ich krótkiego sformułowania.

Wyrazem zasady Avogadry jest jak wiadomo, twierdzenie: *Równe objętości gazów pod tem samem ciśnieniem i w tej samej temperaturze zawierają jednakową liczbę niezależnych od siebie cząstek*, którymi są właśnie *drobiny* (molekuły). Stąd bezpośrednio wynika relacja:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{s_1}{s_2} \dots \dots \dots (1)$$

w której M_1 i M_2 — są liczbowymi wartościami ciężarów drobin 2 ciał, a s_1 i s_2 — ich ciężarami właściwymi.

Wartości s_1 i s_2 — dają się określić bezpośrednim pomiarem. Gdybyśmy znali wartość liczbową M_2 choć jednego tylko ciała, np. tlenu, azotu lub wodoru, to ciężar drobinę każdego innego ciała M_x byłby określony wyrażeniem:

$$M_x = M_2 \cdot \frac{s_x}{s_2} \dots \dots \dots (2)$$

W rzeczywistości — niema jednak możności bezpośredniego zmierzenia ciężaru jakiegokolwiek drobinę. Jest natomiast możliwość określenia względnej wartości ciężaru drobinę wodoru, a mianowicie w odniesieniu do ciężaru atomu wodorowego, który przyjmujemy dowolnie za jednostkę $H=1$, lub za

*) *Tolloczko*: Chemja Ogólna. Wyd. VIII. str. 139—150.

gdy chodzi pomiar gęstości gazów, tj. ciał, które w zwykłych warunkach temperatury są nienasyconemi parami cieczy. Dlatego też metoda ta nie jest tak ogólna jak metoda *V. Meyera*, która daje możność oznaczania ciężaru właściwego par w rozległych granicach temperatur, nawet kilkuset stopni.

2. *Metoda V. Meyera.* — W myśl ogólnej definicji ciężaru właściwego s_x jako ciężaru jednostki objętości ciała (p. w. str. 68) w dowolnym stanie skupienia, mamy zawsze relację:

$$s_x = \frac{G_x (g)}{V (cm^3)}$$

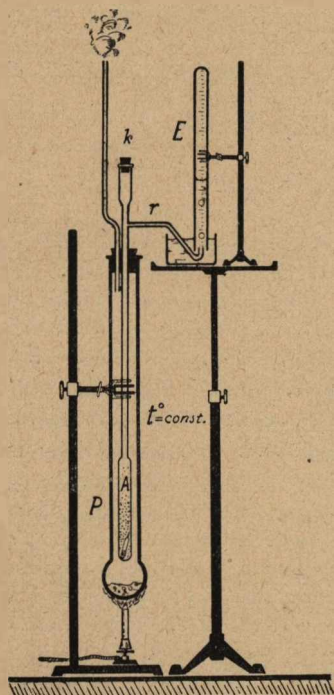
Określenie liczbowej wartości s_x wymaga zatem oznaczenia ciężaru G_x w gramach, oraz jego objętości V w cm^3 . Objętością, która tu w grę wchodzi, jest objętość nie ciała stałego, lub ciekłego, lecz nienasyconej pary zeń wytworzonej, co może być uskutecznione odpowiedniem ogrzaniem powyżej temp. wrzenia danego ciała, np. w przypadku benzolu ogrzaniem powyżej 80° . Z objętości V_p^t zmierzanej w temp. t^0 i pod ciśnieniem p , z łatwością obrachowujemy objętość V_{76}^0 , tj. dla warunków normalnych. Oryginalnością metody *V. Meyera* jest to, że zamiast pomiaru objętości pary, która wytworzyła się ze zważonej ilości G_x gramów ciała badanego, mierzy się odpowiadającą tej objętości objętość wypartego przez tę parę powietrza, co na jedno wychodzi a ma tę dogodność, że wyparte powietrze może być przeprowadzone do eudjomtru i w nim zmierzone w zwykłej temperaturze i pod zwykłym ciśnieniem.

Aparatura w metodzie *V. Meyera* przedstawia się jak następuje. — Ciało badane, odważone dokładnie w ilości $G_x =$ od 0.1 do $0.2 g$ umieszcza się w małej rureczce e ; w przypadku cieczy rureczka taka jest zakończona kapilarą i zatopiona po napełnieniu. Przemiana w parę odbywa się w przyrządzie jak na Rys. 41. Składa się on z następujących części: — 1) z wewnętrznej szklanej rurki A , długiej ok. $1 m$ rozszerzonej w dolnym swym końcu, gdzie ma się zbierać wytwarzająca się para ciała badanego; — 2) z zewnętrznej otwartej osłony P zakończonej kulistym rozszerzeniem, a pomieszczenie cieczy, którą doprowadza się do wrzenia, a której para ogrzewa rurkę A do pożądanej stałej temperatury, np: do 100° (wodą); 130° (amylowym alkoholem); 184° (aniliną), — 3) z eudjomtru E , skalibrowanego dokładnie na $0.1 cm^3$, wypełnionego wodą lub rtęcią.

Wykonanie pomiaru — rozpoczyna się doprowadzeniem wnętrza aparatu do pożądanej stałej temperatury, którą nadaje mu para wrzącej cieczy. W tym okresie wewnętrzna rurka A , jest wypełniona tylko powietrzem. Ustalenie temperatury poznaje się po tem, że przy zamkniętym korku k odwodową rurką r — nie uchodzą już bańki powietrza. Z tą chwilą podstawiamy wylot rurki r pod eudjometr i przez otwarcie korka k wrzucamy do wnętrza rurki A , odważoną w rureczce e próbkę badanego ciała, uszczelniając z powrotem

zamknięcie korkiem. — Ciało badane szybko przechodzi w stan pary, a równa jej swą objętością ilość powietrza zostaje wyparta z A do eudiometru E . Ta ilość powietrza odpowiada objętości V_p^t , jaką para

badanego ciała zajęłaby w temperaturze tej, w której znajduje się otoczenie eudiometru, a więc np. w $t = 20^\circ$. Wreszcie należy zmierzyć stan barometru b , uwzględnić wysokość h słupa wody w eudiometrze, oraz prężność pary wodnej p' , którą wysyczone jest powietrze, zebrane w eudiometrze, a to dla obliczenia faktycznego ciśnienia p , któremu odpowiada odczytana objętość V_p^t — zebranego powietrza. Oczywiście: $p = [b - (h' + p')] \text{ mm (Hg)}$, gdzie ciężar słupa wody jest przera-chowany z $h \text{ cm}$ wody na równoważną ilość $h' \text{ mm (Hg)}$ według cięż. właściwych tych cieczy (Tab. III, str. 71).



Rys. 41. — Przyrząd V. Meyera: A — rura, w której odważona w ampulce próbka badanego ciała przechodzi w stan pary; P — płaszcz szklany, ogrzewany parą wyżej wrzącej cieczy; E — eudiometr, w którym zbiera się wyparte z rury A powietrze.

Przykład. — Oznaczyć ciężar drobinowy M_x ciała, które użyte w ilości $G_x = 0.057 \text{ g}$ wyparło do eudiometru objętość powietrza $V_p^t = 18.6 \text{ cm}^3$, odczytaną w warunkach: $b = 748 \text{ mm (Hg)}$, $h = 23.7 \text{ cm (H}_2\text{O)}$, w $t = 17^\circ$.

Obliczenie. — Żeby ze zmierzonej objętości powietrza $V_p^t = 18.6 \text{ cm}^3$, obliczyć V_{760}^0 , należy najpierw oznaczyć istotne ciśnienie p , pod jakim powietrze to znajduje się w eudiometrze.

Skoro wysokość pozostałego słupa wody w eudiometrze wynosi $h = 237 \text{ mm (H}_2\text{O)}$, to równoważna mu wysokość słupa h' rtęci, cięższej od wody 13.55 razy, wypadnie: $237 : 13.55 = 17.45 \text{ mm}$. Prężność zaś pary wodnej w $t = 17^\circ$ (p. Tablice) wynosi: $p' = 14.53$. — A zatem: $p = 748 - (17.45 + 14.53) = 716 \text{ mm (Hg)}$. — Stąd więc mamy: $V_p^t = 18.6 \text{ cm}^3$ jako $= V_{716}^{17}$. Objętość tę na podstawie praw gazowych redukujemy na objętość normalną, tj na V_{760}^0 , co uskuteczniamy za pomocą wyra-

$$\text{żenia: } V_p^t = V_{760}^0 \cdot (1 + 0.00367 \cdot t) \times \frac{760}{p}.$$

W rezultacie czego otrzymujemy: $V_{760}^0 = 16.45 \text{ cm}^3$. — A zatem ostatecznie obrachowujemy kolejno: — 1) $s_x = G_x : V_{760}^0 = 0.057 : 16.45 = 0.00345 \text{ g}$; — 2) i następnie $M_x = 2 \times \frac{s_x}{s_H} = 2 \times \frac{0.00345}{0.0000898} = 76.7$.

Badanym ciałem był benzol. W powyższy więc sposób określony został doświadczalnie ciężar drobinowy benzolu, jako $M_x = 76 \cdot 7$. Liczba ta jest oczywiście obciążona pewnym błędem doświadczalnym, w rzeczywistości winna wynosić 78 (p. w. str. 103).

4. Oznaczanie ciężarów drobinowych ciał rozpuszczonych (w roztworach).

Powyżej opisane metody oznaczania ciężarów drobinowych — jako bezpośrednio oparte o zasadę Avogadry — mają wyłącznie zastosowanie do stanu gazowego. Tymczasem przeważająca większość przeróżnych ciał, w szczególności nieorganicznych połączeń, a także bardzo wiele związków organicznych — nie daje się przeprowadzić w stan pary, bo za ogrzaniem ciała te albo ulegają rozkładowi, np. cukier, skrobia, różne sole mineralne i t. d., albo mają tak małą prężność pary, że tylko w stosunkowo wysokich temperaturach (zwyż kilkuset stopni) można je utrzymać w stanie gazowym, np. metale, ciężkie oleje naftowe, stałe parafiny i t. d. Do tego rodzaju ciał powyższe metody oznaczania ciężarów drobinowych w fazie gazowej nie mają więc zastosowania.

Inaczej natomiast sprawa się przedstawia, gdy chodzi o roztwory, gdzie ciało rozpuszczone znajduje się w stanie analogicznym do stanu gazowego i podlega analogicznym prawom (*van't Hoff*)*), wywodzącym się również z zasady Avogadry. W stan roztworu przeprowadzić można bowiem prawie każde ciało, należy tylko dobrać odpowiedni rozpuszczalnik, a rozmaitych rozpuszczalników jest bardzo wiele. Ogromna ilość związków nieorganicznych, np. soli, kwasów, zasad rozpuszcza się w wodzie, metale rozpuszczają się w rtęci i t. d. Najrozmaitsze połączenia organiczne, jeśli nie rozpuszczają się w wodzie, to rozpuszczają się: albo w alkoholu, albo w eterze, albo w acetonie, benzolu, dwusiarczku węgla i t. d. Słowem zawsze odpowiedni rozpuszczalnik może być dla danego ciała dobrany, a zatem ciało to przeprowadzić można w stan rozpuszczenia (p. w. str. 37—38).

1. Twierdzenia wyjściowe i wywód wzorów. — Osmotyczna teoria roztworów *van't Hoffa* stworzyła podstawę do określania ciężarów drobinowych w tym właśnie stanie rozpuszczenia. Wynikać to musi z zasadniczego założenia tej teorii, która utożsamia ciśnienie osmotyczne z ciśnieniem gazowym, a więc rozszerza zasadę Avogadry również i na ciała, znajdujące się w stanie roztworu. Oparciem wszelkich metod oznaczania ciężarów drobinowych w roztworach muszą więc być te twierdzenia, które określają się ilościowo stosunek pomiędzy ciśnieniem osmotycznym π , a ilością drobin ciała rozpuszczonego n w 1-ce przestrzeni roztworu, czyli jego

*) p. *Tolloczko*: Chemja Ogólna, wyd. VIII, str. 58—65.

stężeniem molarnem. Stosunek ten, tak samo jak i związek pomiędzy prężnością gazu a ilością drobin w 1-ce przestrzeni zajmowanej przezeń — jest stosunkiem prostej proporcjonalności.

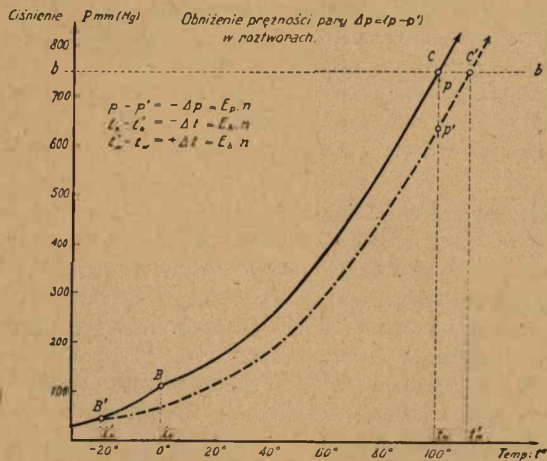
Z drugiej strony osmotyczna teoria wywodzi cały szereg takich fizycznych własności roztworów, których liczbowe wartości są również wprost proporcjonalne do drobinowego stężenia n ciała rozpuszczonego, z tem jednak zastrzeżeniem, że odnosi się to wyłącznie do roztworów rozcieńczonych, tj. takich, gdzie liczba drobin ciała rozpuszczonego n w stosunku do liczby drobin rozpuszczalnika N jest mała, np. nie przewyższa kilku odsetek. Temi proporcjonalnymi do stężenia n własnościami roztworów, o które tu nam chodzi, są następujące wielkości:

- 1) Obniżenie prężności pary roztworu: $p - p' = \Delta p$.
- 2) Podwyższenie jego temp. wrzenia: $t_w' - t_w = \Delta t_w$.
- 3) Obniżenie jego temp. krzepnięcia: $t_k - t_k' = \Delta t_k$.
- 4) Obniżenie własnej rozpuszczalności L danego rozpuszczalnika A w cieczy B , np. eteru w wodzie, gdy w nim rozpuszczone zostanie obce ciało X , a co zatem idzie wartość L spadnie na L' , tj: $L - L' = \Delta L$.

Wszystkie te wielkości, jako proporcjonalne do n , są więc również proporcjonalne i do osmotycznego ciśnienia π , panującego w danym roztworze. Ostatecznie mamy więc ogólnie:

$$\pi \propto n \propto \Delta p \propto \Delta t_w \propto \Delta t_k \propto \Delta L \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Stąd też widoczna, że własności te są również w zależności wzajemnej. Uwidocznia to najlepiej ogólny wykres, podany na Rys. 42. Wi-



Rys. 42. — Wykres ogólny przebiegu krzywej prężności pary: BC — czystego rozpuszczalnika; B'C' — roztworu wytworzonego w tymże rozpuszczalniku; ($p - p'$) — obniżenie prężności pary; ($t_k - t_k'$) — obniżenie temp. krzepnięcia; ($t_w' - t_w$) — podwyższenie temp. wrzenia.

dzimy że, obniżenie prężności pary rozpuszczalnika z p na p' , którego wartość: $p - p' = \Delta p$ odpowiada odcinkowi pp' wykresu, pociągnąć musi za sobą podwyższenie temp. wrzenia z t_w na t_w' , równe: $t_w' - t_w = \Delta t_w$ i proporcjonalne obniżenie temp. krzepnięcia: $t_k - t_k' = \Delta t_k$.

Ta proporcjonalność wymienionych wartości liczbowych z wartością stężenia n rozpuszczonych

gr-drobin w 1-ce objętości roztworu, np. w 1 litrze, wyrażona matematycznie prowadzi oczywista do następujących analogicznych wzorów:

$$\Delta p = E_p \cdot n; \quad \Delta t_w = E_w \cdot n; \quad \Delta t_k = E_k \cdot n; \quad \Delta L = E_l \cdot n \quad . \quad (2)$$

W wyrażeniach tych symbole E_p , E_w , E_k , E_l — reprezentują odpowiednie współczynniki proporcjonalności. — Fizyczne znaczenie tych liczbowych współczynników wyjaśnia się odrazu w przypadku, gdy mamy: $n=1$, to znaczy w przypadku roztworów jednostkowego stężenia liczbowego, np. $n=1$ gr-drob. na 1000 cm^3 roztworu, lub na 100 gr-drobin rozpuszczalnika ($N=100$), lub na 1000 gramów tegoż. W jakikolwiek sposób — byle stałe ten sam — będziemy wyznaczać n , zawsze w przypadku $\underline{n=1}$, jest:

$$\Delta p = E_d; \quad \Delta t_w = E_w; \quad \Delta t_k = E_k; \quad \Delta L = E_l \quad . \quad . \quad (3)$$

Liczbowe wartości tych zmian, wywołanych we własnościach rozpuszczalnika A przez rozpuszczenie w nim jednej gramodrobin ciała X , zwiemy gramodrobinowymi przesunięciami, np. gramodrobinowym obniżeniem prężności pary E_p , lub gramodrobinowym podwyższeniem temp. wrzenia E_w .

Są to oczywista wielkości stałe, charakteryzujące dany rozpuszczalnik, lecz dla każdego rozpuszczalnika inne. Można je: — 1) oznaczyć doświadczalnie, za pomocą wytworzenia w danym rozpuszczalniku roztworu ciała X , którego stężenie (gramodrobinowe) zgóry może być odpowiednio oznaczone; — 2) lub też obliczyć teoretycznie z innych fizycznych własności tegoż rozpuszczalnika (np. E_k — z temperatury t_k^0 i ciepła topnienia w) — w co tu oczywiście wchodzić nie możemy.

Załączona poniżej Tab. IV podaje wyznaczone w ten sposób liczbowe wartości drobinowych przesunięć temperatur wrzenia i krzepnięcia dla kilku najczęściej używanych rozpuszczalników, czyli ich stałe E_w i E_k — zwane też pospolicie stałymi ebuljoskopji lub kryoskopji, przyczem stężenie $n=1$, jest tu odniesione do 1000 gramów rozpuszczalnika.

Tab. IV. — Obniżenia drobinowe temperatur krzepnięcia i wrzenia.

(Stałe: E_k — kryoskopji, E_w — ebuljoskopji, liczone na 1000 g rozpuszczalnika).

Rozpuszczalnik	Temp. krzepn. t_k^0	Ciepło topn. 1g w_{kal}	Stała kryosk. E_k	Temp. wrzen. t_w^0	Ciepło parow. 1g l_{kal}	Stała ebuljosc. E_w
Woda	0°	79·7	—1·86°	100°	537	+0·52°
Alkohol etyl.	—114°	—	—	78·3°	207	+1·20°
„ metyl.	— 97°	—	—	67°	267·5	+0·84°
Benzen . . .	+5·5°	30·9	—5·12°	80·2°	94·9	+2·67°
Eter	—117°	27·0	—	35·6°	88·4	+2·16°

Znajomość liczbowych wartości tych stałych: E_p , E_w , E_k i E_l dla odpowiedniego lecz dowolnego rozpuszczalnika, np. eteru, daje nam możliwość oznaczenia ciężaru drobinowego M_x każdego ciała w nim się rozpuszczającego. Do tego celu prowadzą odpowiednie wzory, które wyprowadzamy z relacji (2), jak następuje.

Oznaczmy przez: M_x — nieznaną ciężar gramodrobinowy badanego ciała X , przez c ilość gramów tego ciała rozpuszczonego w 1000 gramach danego rozpuszczalnika, np. eteru. Wtedy oczywista ilość rozpuszczonych gramodrobin, czyli stężenie molarne tego roztworu n , wyrazi się jako iloraz: $n = \frac{c}{M_x}$. — Po wstawieniu tej wartości w jedno z wyrażeń relacji (2), otrzymujemy:

$$\Delta p = E_p \cdot \frac{c}{M_x}, \text{ lub: } \Delta t_w = E_w \cdot \frac{c}{M_x} \text{ i t. d. . . . (4)}$$

Dla obliczenia stąd M_x należy więc doświadczalnie wyznaczyć jedynie tylko odpowiednią wartość Δ , a więc np. zmierzyć: Δp — obniżenie prężności pary, albo Δt_w — podwyższenie temp. wrzenia, albo ΔL — obniżenie względnej rozpuszczalności — wywołane *n gr-drobinami* ciała X w 1000 *g* obranego rozpuszczalnika. Wtedy ostateczny ogólny wzór do obliczenia M_x przedstawi się jako:

$$M_x = \frac{E}{\Delta} \cdot c, \text{ albo: } = \frac{E}{\Delta} \times \frac{g \cdot 1000}{G}, \text{ (5)}$$

jeśli g oznacza ilość gramów ciała X , którą rozpuszczono w G gramach danego rozpuszczalnika.

2. Metoda ebuljoskopowa. — W wykonaniu praktycznem metoda ta sprowadza się do dokładnego pomiaru temperatury wrzenia: — 1) czystego rozczynnika t_0 ; — 2) badanego roztworu t_1 , a zatem do oznaczenia $\Delta t_w = t_1 - t_0$ w założeniu, że podczas pomiaru ciśnienie zewnętrzne P pozostaje niezmiennie: $P = const$, co w praktyce sprowadza się przy wrzeniu w otwartem naczyniu do stałości barometrycznego ciśnienia: $b = const$.

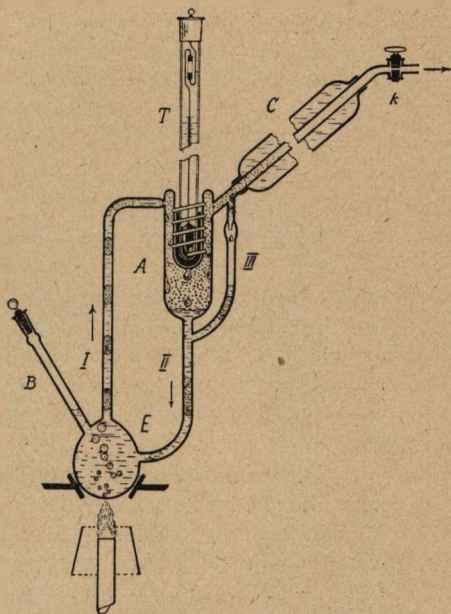
Ponieważ mierzona różnica temperatur nie powinna przekraczać zwykle kilku dziesiątych stopni — albowiem wzory wyżej wyprowadzone mają wyłączną wartość w granicach roztworów znacznie rozcieńczonych — przeto stosowana do tego celu aparatura musi działać pewnie i dokładnie. Warunek ten spełniają przyrządy, zwane ebuljoskopami, które ogólnie omówiliśmy poprzednio przy rozważaniu warunków dokładnego oznaczania temperatury wrzenia, (p. w. str. 63—65).

Ebuljoskop Świątosławskiego. — W prostej swej postaci, nadającej się właśnie najlepiej do oznaczeń ciężarów drobinowych za pomocą pomiaru różnicy temperatur wrzenia czystego rozpuszczalnika i wytworzonego w nim roztworu — ebuljoskop ten, wyobrażony

na Rys. 43, składa się: — 1) z gruszkowatej kolbki *E* o pojemności ok. 50 cm^3 , która wypełnia się najpierw czystym rozpuszczalnikiem; — 2) ze związanej z kolbką tą rozszerzonej walcowatej rurki *A*, z wtopioną w nią krótką próbowką na pomieszczenie czułego termometru Beckmana, w której zbiornik termometru tego zanurzony jest w rtęci, dla osiągnięcia możliwie szybkiej wymiany ciepła pomiędzy wrzącą cieczą a termometrem; — 3) z węższych rurek łącznikowych I i II, przez które wartko cyrkuluje ciecz wrząca, jak wskazują strzałki; — 4) z małej odwróconej chłodniczki *C*, w której skrapla się para i spływa boczną rurką III z powrotem do kolbki.

W ebullioskopie tego rodzaju można wyznaczyć temp. wrzenia z dokładnością do 0.005° , nieosiągalną zwykle w aparatach innej konstrukcji.

Wykonanie pomiaru jest niezmiernie proste. — Najpierw wypełnia się ebullioskop czystym rozpuszczalnikiem i oznacza jego ciężar *G* gramów z różnicy 2 odważen: wypełnionego i próżnego zbiornika. Po doprowadzeniu cieczy do wrzenia przez ogrzewanie małym palnikiem, odczytuje się temperaturę t_0 na termometrze. Późem, nie przerywając wrzenia, wprowadza się do przyrządu próbkę badanego ciała *X* przez rurkę boczną *B*. Jeśli jest to ciało stałe — w postaci odważonej dokładnie pastylki, lub jeśli to jest ciecz — za pomocą kroplomierza, mającego postać piknometru, wyobrażonego na Rys. 34 c, który się odważa dokładnie dwukrotnie z badaną cieczą: przed i po jej odpuszczeniu częściowem do ebullioskopu, — co ostatecznie wyznacza ciężar g_1 wprowadzonej próbki. Temperatura wrzenia powstałego roztworu wnet się podnosi i ustala na punkcie wyższym, dajmy na to t_1 . Zabieg ten powtarzamy przynajmniej raz jeszcze, dodając dalszą próbkę badanego ciała, ale w mniejszej znacznie ilości, np. g_2 gramów, co pociąga za sobą dalsze podwyższenie temp. wrzenia od t_0 do t_2 , odpowiadające $(g_1 + g_2)$ gramom wprowadzonej ilości ciała badanego. Na tem pomiar cały zostaje zakończony



Rys. 43. — Ebullioskop Swietostawskiego: *E* — kolbka gruszkowata o pojemności ok. 50 cm^3 ; *T* — termometr Beckmana, czuły na 0.01° C . — Ciecz wrząca, porywana pęcherzami pary, przewodem I przechodzi do przestrzeni *A*, gdzie trwale omywa termometr i spływa przewodem II z powrotem do kolbki; *C* — chłodnica; *k* — kurek do połączenia z aparaturą ciśnieniową.

Przykład pomiaru i obliczenia. — Ma być oznaczony ciężar drobinowy naftaliny M_x . — Odpowiednie wartości liczbowe, wyznaczone doświadczalnie, wynoszą tu np:

Ilość użytego eteru $G = 14.30 \text{ g}$ $t_0 = 3.35^0$ —
 Roztwór I z naftaliną $g_1 = 0.2957 \text{ g}$ $t_1 = 3.70^0$ $\Delta t_1 = 0.35^0$
 Roztwór II „ ($g_1 + g_2$) = 0.3810 g $t_2 = 3.81^0$ $\Delta t_2 = 0.46^0$

Stąd obrachowujemy stężenie c na 1000 g eteru i wstawiamy odpowiednie wartości we wzór (5), którym się wyraża wartość M_x , — a wielkość stałej ebulioskopowej eteru $E_w = 2.16^0$ mamy podaną w Tab. IV. (p. str. 109). Otrzymujemy więc z dwu pomiarów:

$$c_1 = \frac{0.2957.1000}{14.30}; \quad M_1 = \frac{2.16 \times 0.2957.1000}{0.35 \times 14.30} = 127$$

$$c_2 = \frac{0.3810.1000}{14.30}; \quad M_2 = \frac{2.16 \times 0.3810.1000}{0.46 \times 14.30} = 124$$

Są to wyniki zgodne ze sobą w granicach błędu doświadczalnego. Ich średnia wartość daje na M_x wielkość: $M_x = 125.5$. — W rzeczywistości teoretyczna wartość $M_{naft.}$, odpowiadająca składowi naftaliny: $93.75\% [C]$ i $6.25\% [H]$, winna wynosić dokładnie 128, co odpowiada wzorowi drobinowemu $C_{10}H_8 = 128$.

3. Metoda pomiaru obniżenia prężności pary. — W praktycznym wykonaniu do tej metody pomiaru niezbędne jest użycie sprawnie i dokładnie wskazującego manometru różnicowego, chodzi tu bowiem o pomiar różnicy prężności pary: p — czystego rozczynnika, i p' — roztworu w nim wytworzonego, w jakiejś dowolnej lecz stałej temperaturze, tj. w warunku $t^0 = const$. Temperaturą tą może być również obrana i temp. wrzenia danego rozczynnika.

Wtedy atoli do pomiaru różnicy: $p - p' = \Delta p$ w stałej $t_w = const$, doskonale nadaje się ebulioskop, złączony hermetycznie z aparaturą ciśnieniową, pozwalającą na dowolną i dokładną regulację zewnętrznego ciśnienia, pod którym odbywa się wrzenie. Najpierw na manometrze, złączonym z wylotem ebulioskopu przez kurek k (p. w. Rys. 43) i z aparaturą regulacyjną ciśnienia (nie uwidocznioną na tym rysunku), mierzymy dokładnie ciśnienie p , pod którym wrze czysty rozpuszczalnik, np. benzol w temp. 79^0 . Poczem po wytworzeniu w nim roztworu badanego ciała — przez co pierwotna temp. wrzenia $t_w = 79^0$ podniesie się, np. do $t_w' = 80.6^0$ — obniżamy pierwotne ciśnienie z p na p' tak, by temp. wrzenia spadła dokładnie do wartości pierwotnej, tj. tu do $t_w = 79^0$.

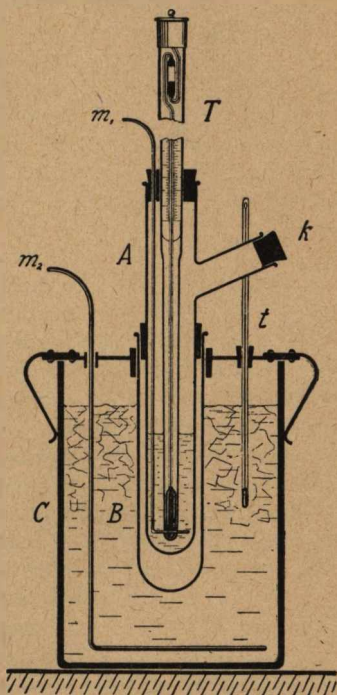
W takim przystosowaniu ebulioskopu przyrządem mierniczym jest manometr, na którym możliwie dokładnie musi być odczytana różnica prężności: $p - p' = \Delta p$, zaś termometr służy do dokładnego nastawienia pierwotnie obranej temp. wrzenia: $t_w = const$. —

Podstawę zamiany pomiaru Δt_w na pomiar Δp — wyjaśnia nam odrazu wykres, podany na Rys. 42. — Oczywiście, że do obliczenia M_x z danych tego rodzaju pomiaru Δp , musi być znana wartość drobinowego obniżenia prężności pary danego rozczynnika, czyli E_p .

Uwaga. — W praktycznem zastosowaniu metoda manometryczna oznaczenia ciężarów drobinowych — nie przedstawia tej łatwości wykonania, co metoda ebulioskopowa.

4. Metoda kryoskopowa. — Podstawą tej metody jest dokładny pomiar różnicy temperatur krzepnięcia: czystego rozczynnika t_k i roztworu w nim wytworzonego t'_k , tj: $t_k - t'_k = \Delta t_k$. —

Do tego celu służy aparatura zwana kryoskopem, wyobrażona w prostej swej postaci na Rys. 44. — Ciecz poddaną krzepnięciu umieszcza się w walcowatym naczyniu k opatrzonem boczną rurką do wprowadzania próbek badanego ciała. W cieczy tej tkwi zbiornik termometru Beckmanna, pozwalającego na pomiar t_k z dokładnością do 0.01° . Oziębianie cieczy osiąga się odpowiednio dobraną mieszaniną oziębiającą, np. lodem z solą kuchenną, umieszczoną w większym naczyniu, np. w 2—3 litr. kubku szklanym. By oziębianie następowało możliwie równomiernie i powolnie — właściwe naczynie kryoskopowe jest wstawione w nieco obszerniejszy szklany płaszcz ochronny B przez co ciecz kryoskopowana jest oddzielona od mieszaniny oziębiającej koncentryczną warstwą powietrza. — W ten sposób przy powolnem lecz regularnem mieszaniu cieczy zapomocą szklanego mieszadła m_1 — osiąga się z łatwością nieznaczne przechłodzenie cieczy od 1° — 2° poniżej temp. jej krzepnięcia, poczem ciecz „zaszczepia się“ drobnitką ilością krystalicznego rozczynnika, przygotowanego poprzednio oddzielnie w małej próbówce wstawionej do mieszaniny oziębiającej. Z chwilą zaszczerpienia przechłodzonej cieczy — zaczyna w niej powoli postępować krystalizacja czystego rozczynnika, co jest oczywiście związane z wydzielaniem się ciepła (topnienia): temperatura przechłodzonej cieczy wnet się podnosi i osiąga po kilku minutach punkt maksymalny wtedy, gdy



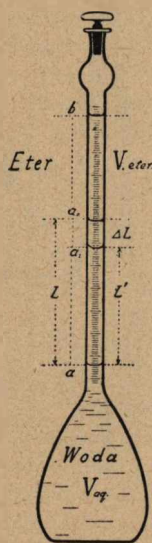
Rys. 44. — Kryoskop: A — próbówka, ok. 1.5 cm szeroka, opatrzona termometrem T Beckmanna i mieszalnikiem m_1 , w której doprowadza się badaną ciecz do zamarzenia; B — ochronny płaszcz bezpośrednio zanurzony w kąpeli O z mieszaniną oziębiającą lodu z solą; m_2 — mieszadło kąpeli.

ruch termometru do góry ustanie. Jest to właściwa temperatura krzepnięcia, tj. temperatura równowagi pomiędzy fazą stałą i ciekłą tego samego ciała (por. w. str. 66—68).

Reszta składowych czynności całego pomiaru kryoskopowego jest ta sama co i w metodzie ebulioskopowej. Obrachunek pomiaru również podobny, jak w metodzie ebulioskopowej.

Uwaga. — W porównaniu do metody ebulioskopowej metoda kryoskopowa wymaga większej ostrożności w wykonaniu, występują tu bowiem pewne zasadnicze źródła błędów, związane z wielkością przechłodzenia oraz z postępującem zagęszczaniem się roztworów w miarę posuwającego się wydzielania kryształów czystego rozczynnika podczas krzepnięcia.

5. Metoda obniżenia rozpuszczalności. — 1. Rozważanie ogólne i wyprowadzenie odpowiednich wzorów.



Rys. 45. — Przyrząd St. Tollaczki, którym jest: V_{aq} — kolbka z szyjką o skalibrowanej dowolnej podziałce, pozwalającej na dokładne odczytanie obniżenia rozpuszczalności: $L - L' = \Delta L$ eteru w wodzie, wywołanego ciałem X , w nim rozpuszczonym; $V_{et} = a_0 b$ — stała, początkowa objętość fazy czystego eteru, przed wprowadzeniem doń ciała X .

Podstawą tej metody oznaczania ciężarów drobinowych — jest prawo, określające przesunięcie rozpuszczalności wzajemnie wysycionych sobą 2 cieczy A i B , np. eteru i wody lub aniliny i wody, — wywołane 3-cim obcym ciałem X , które w jednej z tych cieczy, np. w A (w eterze) jest rozpuszczalne, a nie rozpuszcza się w cieczy drugiej B (w wodzie). Zjawisko, o którym tu mowa, obrazuje się najłatwiej w aparacie wyobrażonym na Rys. 45. — Jeśli a jest położeniem meniska, odgraniczającego przed skłóceniem warstwę górną — czyli fazę czystego eteru od warstwy dolnej — czyli fazy czystej wody, a po skłóceniu, czyli po wzajemnem wysyceniu się obu cieczy, menisk ten podniesie się do a_0 , to przesunięcie aa_0 odpowiada — objętości rozpuszczonego w wodzie eteru L . Gdy następnie do eteru wprowadzone zostanie 3-cie ciało X , w nim rozpuszczalne, a nie rozpuszczalne w wodzie, położenie meniska odgraniczającego obie fazy po ustaleniu się równowagi, tj. po ponownem skłóceniu, przesunie się w dół np. do poziomu a_1 . Przesunięcie od a_0 do a_1 — odpowiada więc zmniejszeniu się objętości rozpuszczonego eteru z L na L' , a więc jest równe różnicy: $\Delta L = L - L'$.

Prawo, które ilościowo określa to zmniejszenie się rozpuszczalności cieczy B w A , wywołane trzecim obcym ciałem X , jest to prawo, znane pod nazwą: zasady obniżenia rozpuszczalności. Zostało ono sformułowane i wyprowadzone przez Nernsta (1890 r.), jako uogólnienie prawa Raoulta (p. Chem. Ogól. VIII, str. 63), i stanowi jeden z fundamentalnych wniosków osmotycznej teorii roztworów. Treść tego prawa daje się wyrazić następująco.

Sformułowane w ten sposób wyrażeniem (3) prawo Nernsta — jest już gotowym wzorem do wyprowadzenia zeń wyrażenia, za pomocą którego daje się obliczyć ciężar drobinowy M_x ciała X , z pomiaru wartości ΔL i z określenia wstępnego wartości stałej E_l . — Wyrażając bowiem stężenie n jako $= c : M_x$, gdzie c odpowiada stężeniu ciała X , podanemu w gramach, a M_x jest ciężarem gramodrobinowym, mamy odrazu:

$$\Delta L = E_L \cdot \frac{c}{M_x}, \text{ a zatem: } M_x = \frac{E}{\Delta L} \cdot c \quad . \quad . \quad (4)$$

Stężenie c rachowane w gramach na określoną ilość rozpuszczalnika A , np. na 100 g , określa się z ciężaru g odważonej próbki ciała X oraz z ciężaru G użytego rozpuszczalnika, w objętości wytworzonej przezeń fazy, a więc:

$$c = \frac{g}{G} \times 100.$$

Przyczem podkreślić tu należy, że początkowa wielkość fazy rozpuszczalnika A , a zatem G_0 , jest zawsze mniejsza od G , albowiem wskutek zmniejszenia się jego rozpuszczalności przez dodanie ciała X — objętość fazy A musi wzrosnąć o objętość ΔL . W granicach silnie rozcieńczonych roztworów, do których wywody powyższe są odniesione, można jednak zaniedbać ten przyrost i rachować zatem G jako $= G_0$.

Liczbowa wartość stałej E_l może być określona dwójako: — 1) albo obliczona ze wzoru (2), jako: $E_l = L : N$, a więc np. w przypadku układu: eter-woda — z rozpuszczalności eteru w wodzie w danej temperaturze, liczonej na 100 g wody, (p. Tab. IV) — oraz z obranej dowolnie lecz stale tej samej początkowej ilości eteru G_0 w fazie eterowej, np. $G = 100 g$; — 2) albo wyznaczona bezpośrednio pomiarem wielkości ΔL , a zatem wtedy, gdy do obniżenia rozpuszczalności cieczy A w B użyjemy ciała X o znanym skądinąd ciężarze drobinowym M_x , np. naftalenu $C_{10}H_8$, którego $M_{naft} = 128$; wtedy bowiem wartość liczbowa stałej E oblicza się odrazu z relacji (4).

2. Oznaczanie ciężarów drobinowych metodą St. Tollenczki. — Jest to metoda w zasadzie swej oparta o pomiar zmniejszenia rozpuszczalności ΔL , na drodze objętościowej, a nie wagowej. — Jak to osiągnąć można, podaliśmy powyżej (str. 114), opisując treść prawa Nernsta.

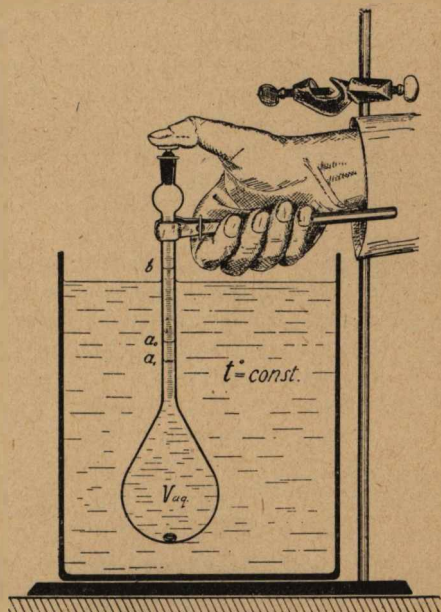
Żeby atoli pomiar obniżenia rozpuszczalności ΔL — można było w ten sposób wykonać sprawnie i dokładnie — użyte do pomiaru rozpuszczalniki A i B , tworzące układ 2 cieczy częściowo tylko rozpuszczalnych w sobie, muszą spełniać następujące warunki: — 1) różnić się dość znacznie w swych ciężarach właściwych, co jest konieczne do szybkiego i dokładnego rozdzielania się skłóconych ze sobą cieczy i wytworzenia 2 zwartych faz; — 2) różnić się wybitnie co do zdolności rozpuszczania w sobie obcych ciał. Takich układów 2 cieczy niema do wyboru wiele.

Najlepiej odpowiadający tym warunkom ze znanych a pospolitych cieczy jest układ: eter-woda. — Ciecze te różnią się bowiem znacznie swą gęstością ($s_{\text{eter}} : s_{\text{aq}} = 0.714$). Nadto rozpuszczalność eteru w wodzie jest dość znaczna, np. w $t = 20^{\circ}$ wynosi $L = 7.05\text{ g}$ na $100\text{ g H}_2\text{O}$ (p. n. Tab. IV, Uwaga), podczas gdy rozpuszczalność wody w eterze jest mała. Wreszcie eter jest doskonałym rozpuszczalnikiem rozmaitych ciał organicznych, nierozpuszczalnych w wodzie.

1) *Aparatura i sposób postępowania.* — Przyrząd, który służy do tego rodzaju pomiaru zmiany rozpuszczalności eteru w wodzie, wyobraża podany powyżej Rys. 45. — Jest to w zasadzie kolbka szklana, o pojemności ok. 100 cm^3 (do nasady rurki), z dłuższą szyjką na 15 cm długą o średnicy 0.75 cm opatrzoną dowolną lecz dokładną podziałką np. o odstępach 0.5 mm , i zamykaną szczelnie przyszlifowanym korkiem szklanym. — Jeden 1 mm skali w tym aparacie odpowiada więc rzeczywistej objętości $= 0.05245\text{ cm}^3$.

Ważnem jest utrzymanie stałej temp. $t = \text{const}$, która może być dowolnie dobrana, np. $t = 18^{\circ}$, lecz musi być niezmiennie tą samą zarówno podczas wyznaczania stałej E , danego aparatu, jak i następnych pomiarów ciężarów drobinowych badanego ciała X . Osięga się to łatwo, używając większego zbiornika z wodą, jak na Rys. 46, której temperatura, doprowadzona do pożądanej wysokości, pozostaje niezmienna w krótkim czasie (kilkunastu minut) właściwego pomiaru. — Dopuszczalne wahania temperatury nie powinny tu przekraczać $\pm 0.1^{\circ}$.

Skłócanie obu cieczy eteru i wody — wykonywa się ręcznie, przez potrząsanie zanurzonego aparatu w wodzie zbiornika. Większa kropla czystej rtęci Hg wpuszczona do cieczy, ułatwia skłócanie cieczy a tem samem przyspiesza ich wzajemne wysycanie się. Menisk odgraniczający obie fazy ustala się w tych warunkach bardzo szybko i wyraźnie, tak że można przy pomocy małej lupy odczytać dokładnie różnicę 0.2 mm w jego położeniu.



Rys. 46. — Aparatura do oznaczania ciężarów drobinowych metodą St. Tołłoczi: V — kolba, w której mierzy się objętościowo na skali wydłużonej szyjki obniżenie rozpuszczalności eteru w wodzie, w stałej temp. $t^{\circ} = \text{const}$, utrzymywanej większą ilością wody w zbiorniku; wytrząsanie obu cieczy i doprowadzanie do samorzutnego oddzielania się obu faz przeprowadza się w stanie zanurzenia aparatu.

Uwaga. — Użyty do pomiarów eter musi być świeżo przedystylowany z nad metalicznego sodu, tj. absolutnie suchy, i następnie zabezpieczony od działania światła. Eter bowiem wilgotny, przechowywany bez zabezpieczenia od działania powietrza i światła, ulega powolnemu rozkładowi z wytworzeniem drobnych ilości jakiegoś związku (wenilowego), który następnie przy skłóceniu eteru z wodą powoduje słabe zmętnienie obu cieczy przez powstałą delikatną emulsję, co utrudnia a nawet uniemożliwia dokładne oddzielenie się obu faz w postaci wyraźnego menisku.

2) *Skalibrowanie aparatu* — tj. określenie stałej drobinowego przesunięcia E (p. w. str. 115), w jednostkach podziałki, jaką opatrzony jest dany aparat, np. w milimetrach mm , wymaga oczywista ustalenia początkowych objętości obu faz: wodnej V_{aq} i eterowej V_{eter} . Od objętości bowiem każdej z tych faz, zależeć będzie — objętość tej części eteru, którą dodana następnie porcja g gramów ciała X rozpuszczonego w eterowej fazie wyciągnie z wodnej fazy, a zatem i — wielkość wywołanego przesunięcia menisku z położenia a_0 na a_1 . Wobec tego należy ustalić z góry położenie początkowe menisku, odgraniczającego wysyczone sobą fazy eteru (czystego) i wody (czystej), obierając położenie a_0 , np. na wysokości $25\ mm$, i wyróżniając je odrębną kreską na obwodzie szyjki aparatu. Obrane przy kalibrowaniu aparatu położenie menisku, ustalające początkową objętość V_{aq} fazy wodnej, musi być następnie zachowane we właściwych pomiarach ciężarów drobinowych w tym samym aparacie. To samo dotyczy objętości V_{eter} fazy eterowej, której granicę górną określa się położeniem jej wolnej powierzchni b w górnej części podziałki. Łatwo to osiągnąć przez odciągnięcie cienką pipetą nadmiaru każdej z faz po ustaleniu się początkowej równowagi czystego eteru z wodą.

Oznaczenie stałej E_i danego aparatu, przy zachowaniu wyż omówionych warunków, a zatem: — 1) stałej temp. $t = const$, oraz — 2) stałych początkowych objętości: $V_{aq} = const$, $V_{eter} = const$, — skutecznia się najłatwiej (o czem była mowa powyżej, p. str. 116) zapomocą pomiaru przesunięcia: $\Delta L = a_0 - a_1$, wywołanego ciałem X , o znanym ciężarze drobinowym, np. za pomocą naftalenu o $M_x = 128$.

Przykład: — 1) Początkowa objętość eterowej fazy A obejmuje $60\ mm$ skali, co odpowiada tu objętości: $V_{eter} = 3 \cdot 147\ cm^3$, a ciężarowi eteru w jego fazie: $G_0 = 2 \cdot 216\ g$. — 2) Początkowa objętość fazy wodnej B sięga ustalonej kreski skali $a_0 = 25\ mm$, jako położenia wyjściowego. — 3) Ciężar trzech kolejno wprowadzonych do tego samego roztworu próbek naftalenu wynosił: $g_1 = 0 \cdot 0692\ g$; $g_2 = 0 \cdot 0692 + 0 \cdot 0276 = 0 \cdot 0968\ g$; $g_3 = 0 \cdot 0968 + 0 \cdot 0398 = 0 \cdot 1266\ g$. — 4) A odpowiadające tym dawkom kolejne przesunięcia menisku od początkowego położenia a_0 były równe: $\Delta L_1 = 3 \cdot 0\ mm$; $\Delta L_2 = 4 \cdot 0\ mm$; $\Delta L_3 = 5 \cdot 5\ mm$.

W danych tych mamy zatem wszystkie wartości potrzebne do obliczenia E_l ze wzoru (2) (str. 115), albowiem:

$$E_l = \frac{\Delta L}{n}, \text{ a zatem również: } E_l = \Delta L \cdot \frac{M_x}{g} \quad (5)$$

Wstawiając we wzór ten powyższe dane szczegółowe otrzymujemy:

$g_1 = 0.0692 \text{ g};$	$\Delta L_1 = 3.0 \text{ mm};$	$E_1 = 5550 \text{ mm}$
$g_2 = 0.0968 \text{ g};$	$\Delta L_2 = 4.0 \text{ mm};$	$E_2 = 5290 \text{ mm}$
$g_3 = 0.1266 \text{ g};$	$\Delta L_3 = 5.5 \text{ mm};$	$E_3 = 5560 \text{ mm}$
		Średnio: $E_l = 5470 \text{ mm}$

Uwaga. — Podkreślamy tu raz jeszcze, że w ten sposób wyznaczona wartość E_l — odnosi się wyłącznie do danego aparatu i do obranych za stałe: $t = 18^0$ i V_{aq} — do kreski a_0 , a V_{eter} — do kreski b , tj. do stałych początkowych objętości obu faz. — Nadto stosowanie wzoru (5), zamiast (4) jest tylko o tyle uzasadnione, o ile operujemy w granicach małych przesunięć menisku, czyli z roztworami silnie rozcieńczonymi (p. w. str. 116).

3) *Właściwy pomiar ciężarów drobinowych ciał*, — których M_x jest nieznane, dokonywamy oczywista w ten sam sposób, co i kalibrowanie aparatu. Obliczenie zaś wartości M_x — przeprowadzamy wychodząc z tego samego wzoru (5), a więc z wyrażenia:

$$M_x = g \cdot \frac{E}{\Delta L}.$$

Niech np. ma być tą metodą oznaczony ciężar drobinowy M_x mentolu w aparacie poprzednio skalibrowanym, o stałej drobinowego przesunięcia: $E_l = 5470 \text{ mm}$. Pierwsza wprowadzona porcja w ilości $g_1 = 0.0844 \text{ g}$ — spowodowała przesunięcie menisku od położenia początkowego ($a_0 = 25 \text{ mm}$) o różnicę $\Delta L_1 = 2.8 \text{ mm}$. Dodana następnie porcja druga razem z pierwszą stanowiła ilość $g_2 = 0.1280 \text{ g}$; a wywołane dalsze przesunięcie, liczone oczywista od kreski a_0 , wynosiło: $\Delta L = 4.6 \text{ mm}$.

Po wstawieniu liczb tych w powyższy wzór, obrachowujemy:

$$M_1 = 5470 \times \frac{0.0844}{2.8} = 165$$

$$M_2 = 5470 \times \frac{0.1280}{4.6} = 154$$

$$\text{Średnio: } M_x = 159.5.$$

Teoretycznie zaś ciężar drobinowy mentolu, odpowiadający wzorowi $C_{10}H_{20}O$ jest: $M_t = 120 + 20 + 16 = 156$. — Jak widzimy wynik pomiaru, z którego powyższe liczby otrzymano w rzeczywistości, jest dostatecznie dokładny.

Tab. V. — Rozpuszczalność wzajemna układu: eter-woda.

L_A — ilość g eteru A rozpuszczonego w 100 g fazy wodnej ($A+B$)

L_B — ilość g wody B rozpuszczonej w 100 g fazy eterowej ($A+B$)

Temp. $t =$	0°	10°	15°	20°	30°	40°	50°
L_A — eteru w wodzie	11·8	8·9	7·71	6·6	5·1	4·7	4·1
L_B — wody w eterze	0·9	1·1	1·15	1·2	1·3	1·5	1·7

Uwaga. — Dane tej tablicy L_A i L_B — wyrażają procentową % zawartość danego składnika A lub B w 100 gramach roztworu ($A+B$). — W razie potrzeby można je przeliczyć na 100 gramów składnika głównego. — Np. ilość eteru L'_A , rozpuszczonego w 100 g wody (B), według wzoru: $L'_A = L_A \cdot \frac{100}{100 - L_A}$.

V.

Wzory strukturalne związków węglowych.

Rozważania wstępne. — Analiza ilościowa i oznaczenie ciężarów drobinowych doprowadzają nas zawsze do tego, że każdemu ciału organicznemu możemy wyznaczyć odpowiedni dlań wzór drobinowy. Poznaliśmy np. w poprzedzających rozdziałach i wyprowadziliśmy odpowiednie wzory drobinowe: alkoholu — C_2H_6O , mocznika — CH_4N_2O , cukru — $C_{12}H_{22}O_{11}$, kw. octowego — $C_2H_4O_2$. Tego rodzaju wzory drobinowe nie są jednak wystarczające, albowiem są jedynie zestawieniem symbolów atomów, wchodzących w skład danej drobin, ale nie są jednoznacznym wyrazem chemicznych własności, jakimi każda drobina wyróżnia się od drobin innego rodzaju, choć tegoż samego składu. Powszechnem bowiem zjawiskiem jest istnienie kilku lub nawet kilkunastu ciał, które odpowiadają temu samemu ogólnemu wzorowi drobinowemu. Tak np. znamy dwa ciała wzoru $C_2H_4O_2$ i kilka ciał wzoru $C_6H_{10}O_5$ lub wzoru $C_{12}H_{22}O_{11}$. — Zjawisko to nosi nazwę izomerji i, jak wspomnieliśmy, jest niezmiernie pospolite wśród ciał organicznych, gdy natomiast stosunkowo rzadziej zdarza się wśród związków nieorganicznych.

Przyczynę zjawiska izomerji omówimy następnie obszerniej, tu wystarczy zaznaczyć, że ciała izomeryczne, tj. związki o tym samym składzie drobinowy, czyli izomeryony różnią się pomiędzy sobą: — 1) zarówno swemi własnościami fizycznymi, np. punktem wrzenia, gęstością, załamaniem światła i t. p.; — 2) jakoteż swoistemi własnościami chemicznymi, tj. odmiennymi reakcjami, w które wchodzić mogą.

Od wzoru chemicznego ciał organicznych żądamy zatem: — 1) aby nie tylko podawał, jaki jest skład atomowy (a więc i procentowy) danego związku i jaka jest jego wielkość drobinowa; — 2) lecz nadto wskazywał, jakie reakcje są dlań możliwe i czem ono różni się od swych izomeronów. Wzory takie nazywamy wzorami strukturalnymi albo wzorami budowy.

W rozdziale tym zajmujemy się więc metodami rozumowania, które prowadzą nas do wyznaczenia takich właśnie wzorów strukturalnych. — Rozpatrzmy w tym celu reakcje i własności chemiczne dwu bardzo pospolitych, a zarazem pod względem chemicznym bardzo typowych ciał, mianowicie alkoholu i kwasu octowego. Przy tej sposobności poznamy sposoby powszechnie używane w wykonywaniu niektórych ważniejszych reakcyj.

1. Alkohol, jego własności i wzór strukturalny.

1. Otrzymanie alkoholu. — Alkohol otrzymuje się powszechnie w bardzo złożonej reakcji, zwanej fermentacją, która polega na tem, że niektóre rodzaje cukru, np. cukier trzcinowy, którego wzór podaliśmy poprzednio, pod wpływem drożdży, rozkładając się, przyłączają nasamprzód drobinę wody H_2O , następnie zamieniają się przeważnie na alkohol C_2H_5O i bezwodnik węglowy CO_2 w myśl sumarycznej przemiany:



Tworzą się również przytem pewne uboczne produkty, np. gliceryna, oraz niedogon czyli fuzel, tj. mieszanina ciał pod względem chemicznym podobnych do alkoholu, lecz o wyższych punktach wrzenia, przykrej woni i własnościach trujących, o czem obszerniej będzie jeszcze mowa w dalszych rozdziałach.

Z mieszaniny otrzymanej przez fermentację uzyskuje się alkohol drogą destylacji. Do odbieralnika przechodzi cały alkohol oraz zna-

czna część wody. Dalsze oddzielenie alkoholu od wody wykonywa się również destylacją w osobnych do tego celu stosowanych przyrządach, rektyfikatorach (p. n.).

Własności fizyczne alkoholu. — Alkohol bezwodny jest cieczą bezbarwną, lżejszą od wody (c. g. = 0·806 g), wrzącą dokładnie w $t_w = 78\cdot3^\circ$ (p. w. str. 29), krzepnącą w $t_k = -111^\circ$. — Z wodą miesza się w każdym stosunku. — Z analizy elementarnej i pomiaru jego ciężaru drobinowego w stanie pary wynika jego wzór drobinowy C_2H_6O (p. w. str. 98).

2. Własności chemiczne alkoholu. — Ażeby ze wzoru drobinowego alkoholu C_2H_6O , wyprowadzić jego „strukturalny wzór” musimy poznać najważniejsze reakcje tego ciała.

1. *Zachowanie się alkoholu względem sodu metalicznego.* — Sód metaliczny roztwarza się w alkoholu bezwodnym, wywiązując wodór i tworząc białe ciało stałe, z wyglądu podobne do wodorotlenku sodowego: jest to alkohol sodowy.

Doświadczenie. — Do małej kolby do frakcjonowania jak na Rys. 10, gdzie znajduje się 20 cm³ alkoholu, wrzucamy ok. 1·0 g sodu metalicznego Na. — Wywiązujący się wodór H odprowadzamy rurką do cylindra nad wodą. Po roztworzeniu sodu wylewamy roztwór alkoholowy do miseczki i odparowujemy do łaźni wodnej. (Rys. 8). Pozostaje biały suchy proszek: alkohol sodowy. Analiza alkoholu tego wykazuje, że zawiera on 33·8% Na.

Jeżeli sód wyparł z drobin alkoholu C_2H_6O jeden atom wodoru, to wzór alkoholu sodowego musi być C_2H_5NaO ; jeżeliby sód wyparł dwa atomy wodoru, to wzór alkoholu sodowego byłby $C_2H_4Na_2O$ i t. d. — Z pierwszego procentowa zawartość sodu wypada:

$$\frac{23}{2 \cdot 12 + 5 + 23 + 16} \times 100 = 33\cdot8\% \text{ Na, z drugiego}$$

$$\frac{23 \times 2}{12 \cdot 2 + 4 + 23 \cdot 2 + 16} \times 100 = 51\cdot1\% \text{ Na, i t. d. — Oczywiście, że tylko pierwszy wzór daje tę ilość \% sodu, jaką istotnie — jak podano wyżej — wykazuje doświadczenie, dlatego też pierwszy wzór uznajemy za słuszny i alkohol sodowy piszemy } C_2H_5NaO.$$

Skoro sód, działając na alkohol, wypiera tylko jeden atom wodoru, a na inne nie działa, to wnioskujemy stąd, że z sześciu atomów wodoru jeden atom H posiada odmiennie własności, jest więc związany w drobinie alkoholu C_2H_6O odmiennie

niż pozostałe pięć, co moglibyśmy symbolicznie wyróżnić tak np: $C_2H.H_5O$, albo: $C_2H_5.HO$.

Ten wniosek oparty na doświadczeniu daje nam więc już pierwszą wskazówkę co do budowy alkoholu.

2. *Zachowanie się alkoholu względem bromowodoru i chlorowodoru.* — Jeżeli na alkohol działamy bromowodorem HBr w chwili wywiązywania się (np. mieszaniną średnio stężonego kwasu H_2SO_4 i bromku potasu KBr), powstaje ciało łatwo lotne o $t_w = +38^0$, o c. g. = $1.431 g$ o przyjemnej woni, którego analiza i oznaczenie ciężaru drobinowego wskazują na wzór drobinowy C_2H_5Br (bromek etylu).

Doświadczenie. — Otrzymywanie bromku etylu C_2H_5Br . W małej kolbce destylacyjnej mieszamy zwolna $12 g$ stężonego kw. H_2SO_4 i $8 g$ alkoholu, poczem po ostygnięciu mieszaniny dodajemy $15 g$ sproszkowanego starannie bromku $NaBr$. Kolbkę łączymy z chłodnicą jak na Rys. 10, której wylot zapomocą zgiętej rurki wchodzi do zlewki z wodą, chłodzonej lodem. Ogrzewamy na łaźni piaskowej lub wprost palnikiem. Reakcja przebiega żwawo, należy więc przez chłodnicę przepuszczać szybki strumień zimnej wody. — Na dno ziębionej zlewki, służącej za odbieralnik, spadają ciężkie kropłe cieczy o przyjemnej woni: jest to właśnie bromek etylu o składzie C_2H_5Br . — Odrębność jego od alkoholu wskazuje nam choćby: jego woń, ciężar właściwy i nieznaczna rozpuszczalność w wodzie.

Reakcję pomiędzy alkoholem C_2H_5HO a bromowodorem HBr , wskutek której utworzył się bromek etylu C_2H_5Br , można więc przedstawić jako:



Reakcja ta przebiega więc zupełnie analogicznie do zwykłej reakcji nieorganicznej działania kwasów chlorowcowodorowych na zasadę:

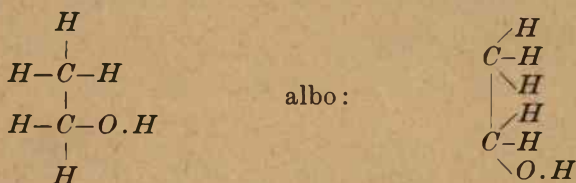


Podobnie jak bromek etylu można też z alkoholu otrzymać analogiczne połączenie: chlorek etylu C_2H_5Cl , a także jodek etylu C_2H_5J .

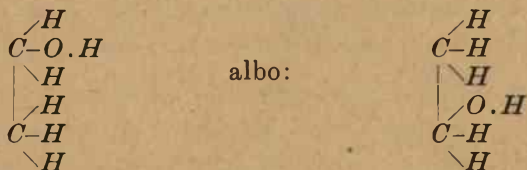
Stąd wnioskujemy, że w drobinie alkoholu jeden atom wodoru H i jeden atom tlenu O są ze sobą ściślej połączone i tworzą grupę wodorotlenową $[OH]$, która daje się wymienić na 1 atom chlorowca. — Grupa $[OH]$ — zwana też krótko „wodorotlenem“, lub „hydroksylem“ — jest więc tej samej wartościowości, co i atom chlorowca, a więc jest sama jednowartościowa.

3. Wyprowadzenie wzoru strukturalnego alkoholu. — Fakty, które wymieniliśmy wyżej, wystarczają do wyprowadzenia wzoru budowy alkoholu. — Wzory strukturalne wszelkich połączeń chemicznych opierają się na wartościowości pierwiastków, z których wytwarza się drobina. Wartościowość pierwiastków jest jak wiadomo naogół zmienna i zależna od wielu czynników *). W związkach organicznych przeważnie jednak wartościowość głównych pierwiastków pozostaje ta sama. Zwłaszcza najważniejszy — zasadniczy w związkach organicznych pierwiastek — węgiel *C* występuje tu zawsze z niezmienną wartościowością, i mianowicie jako pierwiastek czterowartościowy, tj. taki, jakim jest w bezwodniku węglowym CO_2 .

Jakiż więc będzie układ wartościowości w drobinie alkoholu? — Jasne, że oba atomy węgla muszą być połączone bezpośrednio z sobą, gdyż atom wodoru nie mógłby ich łączyć, posiada on bowiem tylko jedną wartościowość, zaś tlen, jak widzieliśmy, tworzy grupę wodorotlenową $[OH]$ i posiada zatem w tym razie też już tylko jedną wartościowość wolną. Wobec tego — oznaczwszy jak zwykle wartościowości kreskami (w skróceniu punktami) na płaszczyźnie papieru — wzór alkoholu wyrazić możemy jedynie następującym schematem:



Oczywiście jest wszystko jedno, czy grupę wodorotlenową $[OH]$ umieścimy w tego rodzaju schemacie przy pierwszym (od góry), czy przy drugim węglu, albo z brzegu, lub w środku, tj:



Tego rodzaju schemat oddaje bowiem jedynie wzajemne powiązanie atomów, wyobrażone na płaszczyźnie a nie w przestrzeni.

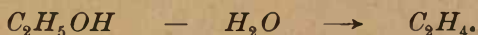
*) p. *Tołłoczko*: Chemja Nieorg. wyd. VIII, str. 177—179.

Cechą charakterystyczną alkoholu jest więc grupa wodorotlenowa $[OH]$, bezpośrednio związana z jednym z dwu atomów węgla C , którego 3 pozostałe wartościowości są nasycone: 2 atomami H i jedną wartościowością drugiego atomu węgla C . Reszta zaś wartościowości tego drugiego atomu C jest wysycona wyłącznie 3 atomami H .

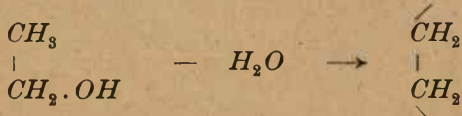
Alkohol zwykły, którego własności rozpatrujemy, nie jest bynajmniej jedynym ciałem, którego atomy węgla są wysycone wyłącznie atomami wodoru i grupą wodorotlenową. Poznamy następnie, w części systematycznej, ciała o jednym, o trzech, o czterech i więcej atomach węgla C w drobinie, które oprócz atomów wodoru H zawierają jeszcze wodorotleny $[OH]$ i należą zatem do grupy alkoholów. Alkohol zwykły jest tej grupy tylko jednym członem. Wszystkie alkohole, jak to obszernie zobaczymy niżej, zachowują się analogicznie w swych reakcjach chemicznych i własnościach. Gdy więc poznamy reakcje i własności jednego alkoholu — będziemy mogli odgadnąć i przewidzieć własności alkoholów innych.

Powyższy schemat wzajemnego powiązania atomów w drobinie alkoholu, jest więc wzorem jego budowy czyli wzorem strukturalnym, z tem jednak zastrzeżeniem, że nie wyznacza on istotnego rozmieszczenia atomów w przestrzeni, lecz jedynie rozkład wartościowości atomowych na płaszczyźnie. — Tego rodzaju wzór strukturalny wystarcza jednak do oddania zasadniczych własności związku chemicznego, a zatem pozwala na ich przewidywanie. Widzimy bowiem, że powyżej ustalony wzór alkoholu, wyraża wszystkie własności, jakie już poprzednio wymieniliśmy, a teraz zobaczymy, że pozwala nadto przewidzieć własności inne.

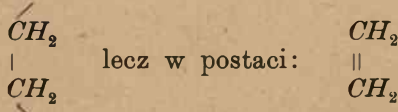
4. Inne własności chemiczne alkoholu, przewidziane ze wzoru strukturalnego. — *Reakcja dehydratacji alkoholu.* — Alkohol zawierający grupę wodorotlenową i nadto znaczniejszą liczbę atomów wodoru, może łatwo utracać elementy wody pod działaniem środków odwadniających, np. stęż. kwasu siarkowego. Powstaje wówczas związek o wzorze elementarnym C_2H_4 w myśl przemiany:



W schemacie wzorów budowy przemiana ta przedstawia się jako:

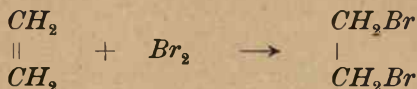


Widzimy więc, że tu dwie wartościowości 2 atomów węgla nie są zaspokojone przez atomy innych pierwiastków. Przypuszczamy przeto w takich przypadkach, że zużywają się one na wzajemne połączenie atomów węgla. Budowę ciała C_2H_4 winniśmy więc oddać schematycznie nie wzorem:



Doświadczenie poucza nas bowiem, że nie mogą istnieć związki, w których wartościowości atomów węgla nie byłyby zaspokojone bądź przez wartościowości innych pierwiastków, bądź też przez wartościowości innych atomów węgla. — Gdyby rzecz się miała przeciwnie, mogłyby np. istnieć związki takie jak: CH_3 , CH_2 i t. d. Ciał takich jednak nigdy, mimo licznych usiłowań, wyodrębnić nie zdołano.

Wzór budowy związku C_2H_4 pozwala nadto przewidzieć jeszcze jedną bardzo ważną jego własność. W tym związku atomy węgla muszą być połączone ze sobą jak widzieliśmy dwiema wartościowościami, podczas gdy np. w alkoholu każdy atom węgla traci na to tylko po jednej wartościowości. Związek C_2H_4 , którym jest ciało gazowe etylen, może więc w pewnych warunkach przyłączać np. dwa atomy jakiegoś innego jednowartościowego pierwiastka (np. bromu) i zamieniać się na ciało, w którym atomy węgla będą połączone tylko jedną wartościowością w myśl przemiany:



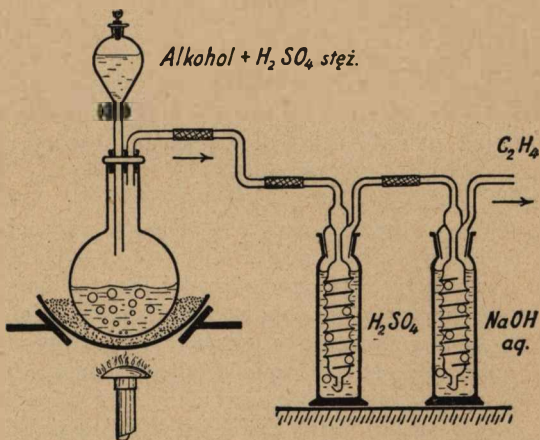
Dlatego to związki, w których atomy węgla połączone są dwiema (lub więcej) wartościowościami, nazywamy związkami nienasyconymi. — Natomiast związki, w których atomy węgla złączone są tylko pojedynczymi wartościowościami, a zatem takie, które nie są zdolne do reakcji przyłączeń, noszą nazwę związków nasyconych.

Wszystkie te wnioski, które wyprowadziliśmy ze wzoru budowy alkoholu, jakoteż i liczne inne znajdują pełne potwierdzenie doświadczalne.

Doświadczenia. — 1) Otrzymywanie etylenu C_2H_4 z alkoholu C_2H_5OH działaniem stęż. H_2SO_4 . — Do tego celu przygotowujemy na zimno mieszaninę 50 g alkoholu z 200 g stęż. kw. siarkowego. Aparaturę stanowi kolbka z okrągłym dnem o pojemności

ok. 200 cm^3 , opatrzona korkiem z dwoma otworami: przez jeden otwór przechodzi mały rozdzielacz, przez drugi — rurka szklana, połączona z płuczką, zawierającą H_2SO_4 i drugą płuczką z roztworem NaOH , jak na Rys. 47.

Do kolby wlewamy najpierw połowę powyższej mieszaniny, i dodajemy 1 g sproszkowanego CuSO_4 , jako katalizatora, poczem kolbkę ogrzewamy powoli palnikiem. Wkrótce poczyną się wywiązywać gaz etylen. Dla podtrzymania strumienia gazu wkraplamy przez rozdzielacz resztę przygotowanej mieszaniny. — Wywiązujący gaz po paru minutach, gdy powietrze jest już wypchnięte z kolbki i płuczek, zbieramy do cylindrów nad wodą lub do małego gazometru.



Rys. 47. — Wytwarzanie etylenu C_2H_4 działaniem stęż. H_2SO_4 na alkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Wywiązujący się gaz przemyna się w płuczkach z kw. H_2SO_4 i ługiem NaOH aq.

1) Spalanie etylenu. — Zebrany nad wodą w cylindrze etylen gazowy spala się gwałtownie, wytwarzając parę H_2O i bezwodnik CO_2 .

2) Reakcja etylenu z bromem. — Do drugiego cylindra wlewamy kilka cm^3 wody bromowej Br_2 aq i zamknąwszy korkiem wstrząsamy: barwa bromu znika, a na wilgotnych ścianach pojawiają się oleiste smugi bromku etylenu $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

2. Kwas octowy, jego własności, wzór strukturalny.

1. Otrzymanie kwasu octowego. — Bardzo pospolitem ciałem, otrzymywanem z alkoholu, jest kwas octowy, którego wzór sumaryczny i drobinowy rozpatrywaliśmy wyżej na przykładzie (str. 99—100) i przekonaliśmy się, że daje się on wyrazić jako $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. — Ciało to stoi w bliskim związku z alkoholem, gdyż otrzymuje się z alkoholu przez utlenienie tlenem powietrza w obecności pewnych drobnoustrojów — grzybków, noszących łacińską nazwę *Mycoderma aceti*.

W tym celu rozcieńczony alkohol 6—10% przepuszcza się w temp. $t = \text{ok. } 35^\circ$ przez kadzie (beczki), wypełnione wewnątrz otrębami lub wiórami, po których ścieka ciecz i na których rozwijają

się śluzowate kolonie grzybka octowego. Ciecz, wypływająca z kadzi, zawiera od 2—5% kwasu, który następnie wyosabnia się wapnem w postaci soli wapniowej. Z soli zaś działaniem kwasu H_2SO_4 otrzymuje się wolny kwas octowy.

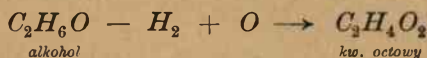
Otrzymywanie kwasu octowego sprowadza się więc ostatecznie do utlenienia alkoholu. Środków utleniających, mniej lub więcej silnych, praktyka laboratoryjna posiada bardzo wiele. Jednym ze środków tych, bardzo często stosowanych w chemii organicznej, jest np. $KMnO_4$, nadmanganian potasu. I tym środkiem można również utlenić alkohol na kwas octowy, jak to okazać można następującem doświadczeniem.

Doświadczenie. — Powstawanie kw. octowego z alkoholu działaniem $KMnO_4$ *aq.* — Do 20 cm^3 rozcieńczonego roztworu $KMnO_4$ dodajemy z rozdzielacza alkoholu kroplami i gotujemy, aż fioletowa barwa nadmanganianu zniknie. Gdy utworzony osad dwutlenku manganu osiedzie, ciecz odsączamy i po zakwaszeniu kwasem siarkowym (dlaczego?) destylujemy. Do odbieralnika destyluje się ciecz kwaśna, jak świadczy próba papierkiem lakmusowym, o woni i o smaku octu. Żadnego wydzielania się gazu nie obserwujemy.

Fizyczne własności kw. octowego. — Wydzielony kwas octowy bezwodny topi się w temperaturze $t_k = 16.5^\circ$, przeto już w pokojowej temperaturze jest cieczą. Zimą ciekły kwas może się zestalić, ale tylko wtedy, gdy istotnie jest bezwodny. (Dlaczego? p. str. 108). Stąd pochodzi nazwa czystego bezwodnego kwasu octowego: „kwas octowy lodowaty”. — Jego temperatura wrzenia $t_w = 118^\circ$, a *c. wł.* = 1.052 *g.*

2. Własności chemiczne kwasu octowego i jego wzór strukturalny. — By można wyprowadzić wzór strukturalny kwasu octowego, należy poznać bliżej jego własności chemiczne.

Porównując sumaryczny wzór drobinowy alkoholu: C_2H_6O z analogicznym wzorem kwasu octowego $C_2H_4O_2$, widzimy, że różnica jakościowego składu polega na tem, iż dwa atomy wodoru zostały tu zastąpione jednym atomem dwuwartościowego tlenu, według np. schematycznego równania:



Z powodu, że przy utlenieniu alkoholu na kw. octowy zapomocą $KMnO_4$ wolny wodór się nie wydziela, co stwierdza doświadczenie, — wnioskujemy, że utracone z drobin alkoholu atomy *H* wytworzyć

musiały drobinę wody H_2O . — Reakcja przedstawia się w takim razie, jako przemiana:



Kwas octowy tworzy sole trwałe, w których — jak widzieliśmy poprzednio (p. str. 101) — jeden tylko atom wodoru H z kwasu zastąpiony jest przez metal, np. przez srebro Ag , sól Na . Są to więc ciała o wzorach: $C_2H_3O_2Ag$, $C_2H_3O_2Na$. — To wskazuje, że w kwasie octowym grupa wodorotlenowa $[OH]$, istniejąca w alkoholu, jest zachowana, a tylko jej wodór ma tu daleko bardziej kwasowe własności, gdyż może być zastąpiony nie tylko przez silnie zasadowe metale alkaliczne jak w alkoholu, ale i przez wszystkie inne, np. przez Ag , Cu , Pb i t. d.

Doświadczenie. — Wytwarzanie octanów. Zbojętnić roztwór kwasu octowego sodą żrącą $NaOH$ na miseczce porcelanowej i odparować aż do wykrystalizowania się octanu sodowego $C_2H_3O_2Na$.

Obecność grupy wodorotlenowej $[OH]$ w drobinie kw. octowego można nadto okazać tu tak samo, jak to uczyniliśmy w badaniu własności alkoholu, mianowicie przez podstawienie jej chlorowcem. — Podstawienia tego dokonać można najłatwiej przez chlorowanie za pomocą chlorków fosforu. Działaniem np. PCl_3 na kwas octowy powstaje kwas fosforawy $P(OH)_3$ i związek C_2H_3OCl , który — jak widzimy — różni się od kwasu octowego tem, że w nim 1 atom H i 1 atom O , tj. grupa wodorotlenowa $[OH]$, zastąpiona jest 1 atomem chloru Cl . — Reakcja tu zachodząca odpowiada więc ostatecznie przemianie:



przyczem grupa $[OH]$ — wiąże się fosforem na $P(OH)_3$.

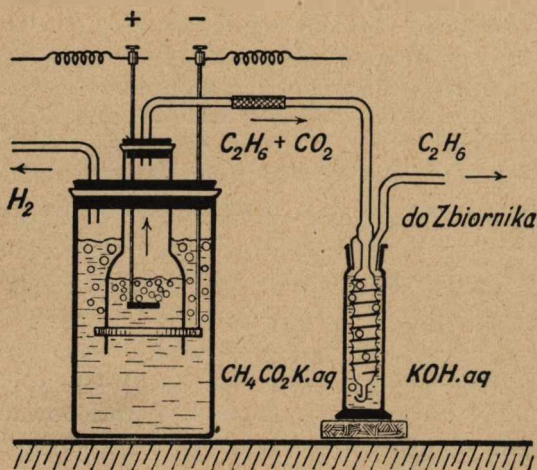
Doświadczenie. — Otrzymywanie chlorku acetoilu C_2H_3OCl . Do kolbki destylacyjnej połączonej z chłodnicą i umieszczoną na łaźni wodnej, wlewamy 25 g bezwodnego kw. octowego i z rozdzielacza wkraplamy zwolna — tak by się ciecz nie rozgrzała — 20 g PCl_3 . Następnie ogrzewamy nieco łaźnię wodną i zauważamy wówczas obfite wywiązywanie się chlorowodoru HCl , który uchodzi przez chłodnicę. Gdy HCl przestanie się wywiązywać, łaźnię ogrzewamy mocniej. W temperaturze 55° — 57° destyluje się do odbieralnika ruchliwa ciecz o ostrej woni — chlorek acetoilu. Dymi on na powietrzu, gdyż reaguje z parą wodną zawartą w powietrzu.

Związek C_2H_3OCl — chlorek acetoilu — można bardzo łatwo z powrotem zamienić na kwas octowy działaniem wody. Powstaje wówczas kw. solny HCl i kw. octowy w myśl przemiany:



Doświadczenie. — Hydroliza chlorku acetoilu. — Do chlorku acetoilu dolewamy kilka cm^3 mocno oziębionej wody. Utworzone pierwotnie dwie warstwy cieczy C_2H_3OCl i H_2O szybko mieszają się, tworząc roztwór kwasu octowego i solnego.

To doświadczenie dowodzi, że atom chlorowca np. Cl i wodorotlen $[OH]$ w tych dwu związkach — w kwasie octowym i w chlorku acetoilu — wzajem się zastępują.



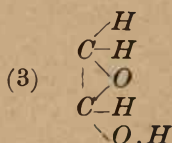
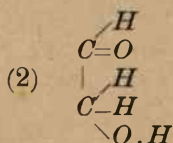
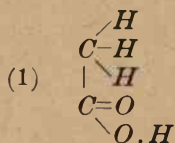
Rys. 48 — Elektroliza octanu potasu: z wytwarzaniem etanu C_2H_6 na anodzie i wodoru H_2 na katodzie.

Doświadczenie. — Elektroliza octanu potasu z wytworzeniem etanu C_2H_6 . — Do przyrządu przedstawionego na Rys. 48 wlewamy stężony roztwór octanu potasowego i przepuszczamy prąd elektryczny z baterji akumulatorów, regulując jego natężenie odpowiednią opornicą. — Przestrzeń katodowa jest tu oddzielona od przestrzeni anodowej ścianą

wewnętrznego klosza szklanego. Wywiązujący się na zewnątrz położonej katodzie wodór H_2 nie miesza się więc z gazem, wytwarzającym się wewnątrz przestrzeni kloszowej. Każdy z nich odprowadzony być może osobno, przyczem gaz, wytwarzający się na anodzie, przepuszczamy przez płuczkę z $NaOH$, gdzie on utraci CO_2 i następnie może być zebrany w cylindrze wanienki pneumatycznej. — Wyodrębnionym w ten sposób produktem jest gaz etan C_2H_6 . Zarówno katodę jak i anodę tworzą tu druty platynowe zgięte w pierścien, przyczem powierzchnia anody w porównaniu do katody jest stosunkowo nieznaczna.

Ażeby ustalić zatem budowę kwasu octowego, musimy jeszcze zbadać, czy drugi atom tlenu połączony jest z tym samym atomem węgla, co i wodorotlen, czy też z drugim atomem węgla, obecnym

w drobinie albo też może jednocześnie z obu węglami. Każdemu z tych przypadków odpowiadałyby następujące wzory budowy drobiny:



Pytanie to możemy rozstrzygnąć, rozważając wyniki elektrolizy wodnych roztworów soli kw. octowego np. octanu potasu $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$, opisanej powyżej (p. Doświadczenie).

Octan potasowy analogicznie do innych soli potasowych, które są elektrolitami, np. chlorku, azotanu potasu i t. d, w wodnych roztworach dysocjować się musi według równania:



Na katodzie więc pierwszorzędnie wydzielać się powinien $\text{K}^{\cdot}$, na anodzie — anion kwasowy $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$. Zamiast tego na katodzie wydziela się oczywiście wodór, w myśl dalszej przemiany:

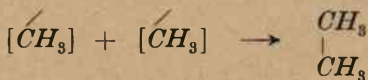


Na anodzie zaś — w zależności od warunków elektrolizy, mianowicie gęstości prądu*) — zbiera się gaz, który, jak wykazuje analiza, składa się z bezwodnika węglowego CO_2 i węglowodoru o wzorze drobinowym C_2H_6 . — Jeżeli anion octanu potasowego $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)'$ ma budowę: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, to rezultat otrzymany wyjaśnia się w następujący sposób.

Anion $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$, tracąc na elektrodzie swój ładunek elektryczny, przemienia się na elektrycznie obojętną grupę $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]$, która w wolnym stanie nie istnieje. Z grupy tej odszczepia się natychmiast CO_2 , a więc pozostaje reszta $[\text{CH}_3]$ w myśl przemiany:



Ta reszta $[\text{CH}_3]$ miałaby jednak wolną jednostkę wartościowości i dlatego istnieć nie może, ale natychmiast z inną taką samą resztą wytwarza związek C_2H_6 , który jest węglowodorem, zwanym etanem. A więc zachodzi tu synteza 2 grup $[\text{CH}_3]$, która schematycznie przedstawia się tak:



*) Pod określeniem „gęstość prądu” rozumie się ilość amperów J , przechodzących przez 1 dm^2 powierzchni elektrody, tj. J/dm^2 .

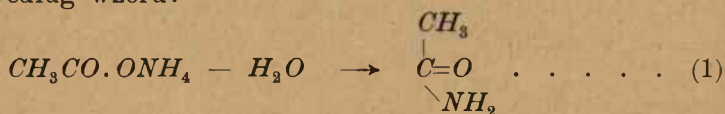
Ten rezultat elektrolizy nie dałby się zupełnie wytłumaczyć, gdybyśmy dla kwasu octowego przyjęli budowę według wzoru (2), lub (3), poprzednio przewidywanego (p. str. 131), albowiem w obu tych przypadkach w drobinie kw. octowego niema układu gotowej grupy atomów $[CH_3]$, niezbędnej do wytworzenia drobin C_2H_6 .

Widzimy więc, że budowę kwasu octowego musimy wyrazić wzorem (1), tj. wzorem który poziomo wypisany, przedstawia się jako: $CH_3.CO.OH$.

Grupa $[CO.OH]$ jest właśnie charakterystyczną grupą w kwasach organicznych. Nosi ona nazwę karboksylu. Kwas octowy jest tylko jednym z licznych związków, które zawierają grupę $[CO.OH]$ karboksylową i noszą przez to nazwę kwasów organicznych albo karboksylowych.

3. Inne własności chemiczne kwasu octowego, przewidziane z jego wzoru strukturalnego. — Podobnie jak ze wzoru alkoholu wyprowadziliśmy wnioski co do chemicznych własności ciał, zawierających grupę wodorotlenową $[OH]$, również i tu na podstawie rozumowego wzoru kwasu octowego możemy wytłumaczyć cały szereg innych jego własności. Te cechy będą wspólne wszystkim kwasom, zawierającym grupę karboksylową $[CO.OH]$. — Należą tu przede wszystkim następujące własności chemiczne.

1) Podstawienie grupy $[OH]$ w karboksylu grupą $[NH_2]$, czyli przejście od kwasów do amidów kwasowych. — Działaniem amonjaku na kwas octowy możemy otrzymać sól amonową kwasu octowego o wzorze $CH_3CO.O[NH_4]$. Poddając ją „suchej destylacji“ *), możemy z jej drobin wydzielić drobinę wody według wzoru:



i zamienić ją na związek o składzie i wzorze $CH_3CO.NH_2$, ciało białe krystaliczne, nie mające już własności soli: jest to acetamid.

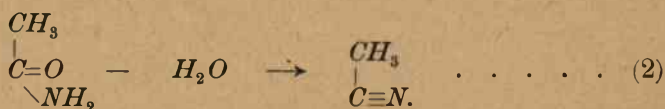
Doświadczenie. — Otrzymywanie acetamidu. Kwas octowy bezwodny w ilości 20g zubożętnia się suchym sproszkowanym węglanem amonowym, do czego potrzeba użyć ok. 25g $(NH_4)_2CO_3$;

*) „Suchą destylacją“ nazywamy ogrzewanie do wysokiej temperatury ciał, które podczas ogrzewania się rozkładają. Po skończonej destylacji otrzymujemy w destylacie inne wogóle ciała, aniżeli te, które stanowiły produkt pierwotny (p. Chemja Ogólna VIII, str. 367 i n.).

następnie utworzony octan amonowy po ogrzaniu zlewa się do kolbki destylacyjnej, która połączona jest z chłodnicą, p. Rys. 10. — Octan amonowy poddajemy powolnej suchej destylacji, uważnie obserwując termometr umieszczony w szyjce kolbki. Między 100° a 125° przechodzi do odbieralnika woda i kwas octowy, poczem szybko temperatura par się podnosi i od 180° do 220° przechodzi acetamid. Aby acetamid nie zestalił się w rurze chłodnicy, trzeba dopływ wody do chłodnicy zamknąć. Destylat, zebrany w miseczce szklanej lub zlewce, oziębamy lodem: acetamid krystalizuje się wówczas w postaci bezbarwnej masy, którą można oczyścić powtórna krystalizacją z eteru lub przez rozpostarcie na tafelce z niepolewanej gliny, w którą zanieczyszczenia ciekłe wsiąkną. Acetamid jest ciałem krystalicznym, o $t_k = 82^{\circ}$, i $t_w = 222^{\circ}$.

Porównyując wzór acetamidu $CH_3.CO.NH_2$, ze wzorem kwasu octowego $CH_3.CO.OH$, widzimy, że można tu przejście od jednego związku do drugiego wyobrazić tak, iż grupa wodorotlenowa $[OH]$ została zastąpiona przez grupę $[NH_2]$. — Związki zawierające grupę $[CO.NH_2]$ nazywamy amidami kwasowymi. Możemy je otrzymywać także z innych kwasów organicznych (karboksylowych).

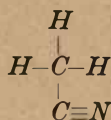
2) Zamiana grupy karboksylowej $[CO.OH]$ na grupę $[CN]$ nitrylową, czyli przejście od kwasów karboksylowych do nitryłów. Z acetamidu można jeszcze wydzielić jedną drobinę wody:



Do tego celu nie wystarcza już „sucha destylacja“; działaniem natomiast silnych środków, chemicznie wiążących wodę, reakcję tę łatwo możemy uskutecznić. Bezwodnik fosforowy P_2O_5 jest właśnie jednym z najsilniejszych środków odwadniających i zwykle w tym celu jest używany w preparatyce chemji organicznej.

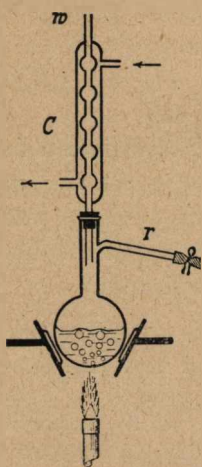
Doświadczenie. — Otrzymywanie acetonitrylu CH_3CN . W wysuszonej dokładnie kolbie destylacyjnej, jak na Rys. 10, mieszamy 10 g acetamidu z 15 g bezwodnika fosforowego P_2O_5 i po starannem wymieszaniu łączymy kolbkę z chłodnicą. Kolbę naprzód ostrożnie przez 15 min ogrzewamy kopącym płomieniem palnika (aby uniknąć zbyt mocnego ogrzania). Przebieg reakcji objawia się pienieniem i burzeniem zawartości kolby. Następnie ogrzewamy mocniej: do odbieralnika destyluje się wówczas wodny roztwór acetonitrylu. Aby go oddzielić od wody, dodajemy nieco stałego potażu K_2CO_3 . Tworzą się wówczas dwie warstwy: na dole stężony wodny roztwór węglanu potasowego, na górze czysty bezwodny acetonitryl CH_3CN — ciecz o przyjemnej eterycznej woni, o $t_w = 82^{\circ}$.

Analiza wykazuje, że ciało, które tu otrzymaliśmy, odpowiada wzorowi drobinowemu C_2H_3N . W wzorze tym wartościowości wszystkich atomów nie dadzą się inaczej powiązać ze sobą, jak tylko według wzoru strukturalnego:



co w postaci poziomej oddaje się w skróceniu wzorem: $CH_3.C \equiv N$. Wywód ten wykazuje również, że z przypuszczalnych wzorów kwasu octowego, o których wspominaliśmy wyżej (str. 131), tylko wzór (1), tj. taki, w którym przy C znajdują się 3 atomy H , jest możliwy, a więc przyjęty już poprzednio wzór: $CH_3.COOH$, jako wzór budowy drobiny kw. octowego.

3) Zmydlenie grupy nitrylowej $[CN]$. — Powyższe przemiany kwasu octowego streszczają się więc w następującym schemacie:



Rys. 49. — Zmydla-
nie acetonitrylu
 CH_3CN z następnem
oddestylowaniem kw.
octowego CH_3CO_2H .

Szereg tych kolejnych przemian daje się odwrócić, to znaczy, że odwrotnie, wychodząc z acetonitrylu, możemy kolejno otrzymać acetamid, octan amonowy i wreszcie kwas octowy. Świadczy o tem hydroliza nitrylów, zwana też reakcją „zmydlenia“.

Doświadczenie. — Zmydlenie acetonitrylu. Otrzymany poprzednio acetonitryl zaprawiamy wodorotlenkiem potasowym KOH i gotujemy przez kilkanaście minut w kolbce z chłodnicą odwróconą. Rys. 49. Uchodzi przytem amonjak NH_3 ; o czem przekonywamy się, umieściwszy u wylotu chłodnicy czerwony papierek lakmусowy: papierek niebieszczeje. — Roztwór po ostygnięciu zaprawiamy nadmiarem H_2SO_4 i destylujemy z chłodnicą przyłączoną do rurki wylotowej r . Do odbieralnika przechodzi kwaśna ciecz, którą łatwo po zapachu rozpoznać możemy jako ocet $CH_3CO.OH.aq$.

Reakcje, które się tu odbyły, wyrażają się następującymi kolejnymi przemianami:

1) Zamiana acetonitrylu na octan amonowy:



2) Wydzielenie amonjaku z octanu amonu przez wodorotlenek potasowy:



3) Wydzielenie kwasu octowego z octanu potasu kwasem siarkowym:



Nitryle, z których jeden — acetonitryl — właśnie poznaliśmy, są wskutek tego bardzo ważne jako połączenia przejściowe do otrzymywania innych kwasów organicznych.

CZĘŚĆ II. SYSTEMATYCZNA.

A. ZWIĄZKI ACYKLOWE

czyli

Związki o otwartych łańcuchach węglowych, t. j. Pochodne metanu

zwane też

Związkami Tłuszczowemi.

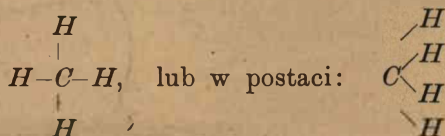
a) O pojedynczej funkcji chemicznej.

VI.

Węglowodory nasycone: Parafiny.

Rozważania wstępne. — Przystępując do opisu związków organicznych, rozpatrzmy przedewszystkiem najprostsze, tj. połączenia dwu pierwiastków, mianowicie węgla *C* i wodoru *H*, czyli węglowodory.

Najprostszy związek tego rodzaju jest oczywiście ten, który zawiera tylko jeden atom węgla *C*. — Wobec czterowartościowości węgla z jednym atomem węgla mogą być związane tylko 4 atomy wodoru, a zatem skład chemiczny tego najprostszego węglowodoru będzie CH_4 , a budowa wyrazi się wzorem:



Ten węglowódor, tj. metan, możemy uważać za ciało macierzyste, z którego zapomocą rozmaitych reakcyj, jakie poznamy następnie, otrzymać można całe szeregi związków organicznych. Te właśnie ciała, które przez rozmaite reakcje z metanu otrzymać

można, noszą nazwę „ciał tłuszczowych”. — Szczegółowsze znaczenie tego terminu wyjaśni się bliżej w dalszym ciągu wykładu.

Oprócz metanu istnieją też całe szeregi węglowodorów, których drobinę odpowiada wzorowi ogólnemu $C_n H_{2n+2}$, gdzie jest $n = 2, 3$ i t. d. aż do kilkudziesięciu, np. 60 atomów węgla. — Są też takie, których drobinowy wzór ogólny jest $C_n H_{2n}$, a także $C_n H_{2n-2}$, o czem szczegółowo będzie mowa w dalszych rozdziałach.

Metan CH_4 . — Metan jest ciałem gazowym, o gęstości wzg. powietrza $\Delta = 0.554$. — Gaz ten występuje jako naturalny składnik ropy naftowej obok innych cięższych od niego węglowodorów gazowych, lub nawet w czystym stanie — w niektórych szybach gazowych (p. n.) — a także często w kopalniach węgla. Stąd nazwa „gaz kopalniany”. — Jako gaz „ziemny” wywiązuje się również na dnie błot wskutek rozkładu gniących tam ciał organicznych, dlatego też również pospolicie nazywa się „gazem błotnym”. — Powstaje w procesie suchej destylacji materiałów węglowych, jako składnik np. gazu świetlnego (ok. 35%).

Otrzymywanie metanu. — Otrzymanie metanu bezpośrednio z ciał nieorganicznych ma wielką teoretyczną doniosłość wobec tego, że inne związki organiczne dają się już zeń wyprowadzić drogą odpowiednich, niekiedy bardzo złożonych, przemian chemicznych. — Synteza metanu z ciał nieorganicznych jest więc jednocześnie syntezą wszystkich wyprowadzonych zeń związków tłuszczowych.

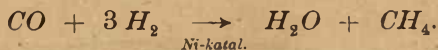
Metan otrzymać możemy z ciał nieorganicznych następującymi reakcjami:

1) Działaniem siarkowodoru H_2S i dwusiarczku węgla CS_2 na rozżarzoną miedź Cu_2 w myśl przemiany:



Doświadczenie uskutecznia się przepuszczaniem par H_2S i CS_2 nad rozżarzonymi w rurze opilkami miedzi.

2) Działaniem wodoru H_2 na tlenek węgla CO wobec sproszkowanego metalicznego niklu Ni , który działa tu katalitycznie. Reakcja przebiega według równania:



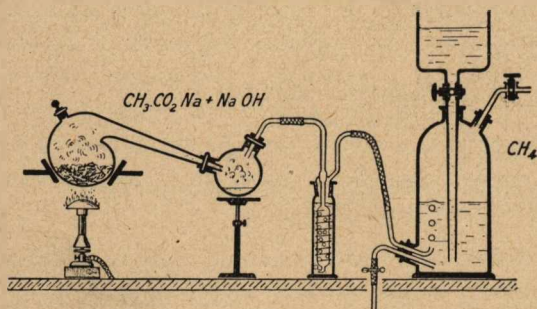
3) W praktyce laboratoryjnej otrzymuje się metan zwykle przez rozkład octanu sodowego CH_3CO_2Na lub wapniowego

wodorotlenkiem sodowym NaOH , lub wapnem w wysokiej temperaturze. — Reakcja przebiega przeważnie według przemiany:



Tworzą się tu jednak i uboczne produkty, np. aceton CH_3COCH_3 .

Doświadczenie. — Otrzymywanie CH_4 z $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$. — Do retorty ze szkła trudno topliwego jak na Rys. 50, lub lepiej jeszcze do retorty żelaznej, zrobionej z kawałka rury gazowej i opatrzonej czopem gwintowanym, wysypujesz odwodniony*) octan sodowy, wymieszany z wapnem sodowym, tj. mieszaniną wodorotlenku sodowego NaOH i wapniowego Ca(OH)_2 .

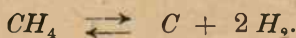


Rys. 50. — Aparatura do wywiązywania CH_4 z odwodnionego octanu $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ działaniem NaOH .

Retorta połączona jest z płuczką i gazometrem. Do ogrzania służy mocniejszy palnik bunzenowski.

Własności fizyczne metanu. — Metan jest gazem bezbarwnym i bezwonny, jego temperatura krytyczna = -82° , pod ciśnieniem atmosferycznym wrze w $t_w = -164^\circ$, a krzepnie w $t_k = -184^\circ$. Jest od powietrza 0.553 razy lżejszy, jego c. wł. $s = 0.0007168$ g. W wodzie rozpuszcza się nieznacznie ($\alpha_0 = 0.0556$; $\alpha_{20} = 0.0331$).

Własności chemiczne metanu. — 1) Działanie temperatury. — W wysokiej temperaturze powyżej 1000° metan całkowicie rozkłada się na wodór i węgiel. Lecz już w znacznie niższych temperaturach ulega częściowej dysocjacji termicznej, z wytworzeniem wodoru i węgla:



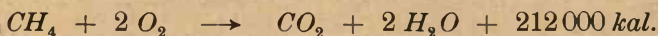
Stała**) tej równowagi: $K = \frac{[\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_4]}$ rośnie z temperaturą. —

*) Octan sodowy krystalizuje się bowiem z 3 drobinami wody krystalizacyjnej: $[\text{CH}_3\text{CO.Na}].3\text{H}_2\text{O}$.

**) p. *Tołłoczko*: Chemja Ogólna VIII, str. 123 i 353.

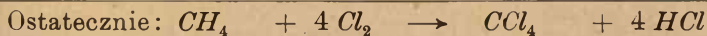
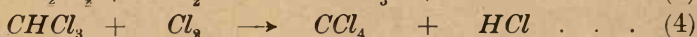
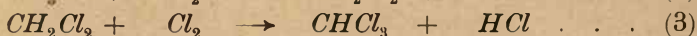
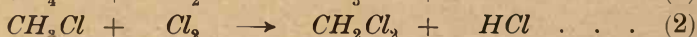
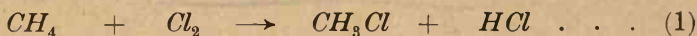
A zatem % zawartości H_2 w mieszaninie gazowej wzrasta, a CH_4 — maleje, i wynosi np. w $t = 300^\circ$ $[CH_4] = 97\%$, w $t = 600^\circ$ $[CH_4] = 68\%$, a w $t = 1000^\circ$ $[CH_4] = 0.5\%$ (p. n. str. 161. Tab. IX).

2) Spalanie w tlenie lub powietrzu. — W powietrzu metan pali się słabo świecącym płomieniem, spalając się całkowicie na bezwodnik węglowy i wodę:



Reakcja ta jest wysoce egzotermiczna, przeto metan wymieszany z tlenem lub powietrzem i zapalony wybucha gwałtownie, podobnie jak wodór. Wybuch jest tem mocniejszy, im dokładniej powyższa mieszanina swym składem odpowiada wzorowi równania. Niebezpieczne wybuchy w kopalniach węgla są właśnie wywołane obecnością metanu. Z tego powodu w kopalniach używa się lampek ostrzegawczych *Davy'ego*, lub żarowych lampek elektrycznych, zasilanych ręczną baterją akumulatorów.

3) Chlorowanie metanu. — Chlorowce, chlor i brom, działają na metan w ten sposób, że podstawiają w nim kolejno atomy wodoru H . — Ta reakcja podstawiania przebiega przeto następująco:



Działaniem chlorowca na metan, można więc otrzymać następujące kolejne produkty: jedno-chlorometan CH_3Cl — dwu-chlorometan CH_2Cl_2 — trój-chlorometan $CHCl_3$ — i wreszcie cztero-chlorek węgla — CCl_4

Doświadczenie. — Chlorowanie metanu. — Grubościenny szklany cylinder napełniony chlorem Cl_2 , zamykamy płytką i stawiamy nad drugim cylindrem tej samej wielkości, wypełnionym metanem CH_4 i również zamkniętym płytką szklaną. Następnie ostrożnie wysuwamy płytki i pozwalamy zawartościom obu cylindrów dokładnie się wymieszać; potem wsunawszy napowrót płytki między cylindry, jeden cylinder przenosimy do wanienki pneumatycznej nad stężonym roztworem soli kuchennej i wystawiamy na działanie rozproszonego światła dziennego. Po pewnym przeciągu czasu zauważymy, że objętość gazu w walcu się zmniejsza — barwa chloru znika, a jednocześnie na ścianach cylindra powstają oleiste krople,

utworzone z mieszaniny produktów chlorowania: CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 o charakterystycznym zapachu słodkawym. — Po dodaniu wody do walca, stwierdzamy że jest ona kwaśna i zawiera w sobie HCl .

Spalanie metanu w chlorze. — Zawartość drugiego cylindra natomiast zapalamy: tworzą się dymy od kwasu solnego HCl i jednocześnie wydziela się węgiel C w postaci sadzy. — Reakcja przebiega tu według wzoru końcowego:



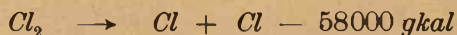
Wszystkie, wymienione produkty chlorowania metanu, powstają kolejno po sobie obok tworzącego się jednocześnie chlorowodoru HCl . Odpowiedniem dozowaniem chloru, oraz usuwaniem (wykraplaniem) wytworzonych przejściowych produktów z przestrzeni reakcyjnej, można je do pewnego stopnia odrazu częściowo rozdzielać. Ma to ogromne znaczenie praktyczne, gdyż otrzymywanie wyodrębnionych chlorowco-pochodnych węglowodorów wogóle, a metanu w szczególności jest niezmiernie doniosłym zagadnieniem, ze względu na to, że chlorowco-pochodne węglowodorów są wyjściowym materiałem do najrozmaitszych dalszych syntez związków organicznych, o czym niejednokrotnie będziemy mogli przekonać się następnie (p. np. str. 166 i n.).

Warunki reakcji chlorowania węglowodorów nasyconych. —

Reakcja chlorowania, przebiegająca tak, jak działanie chloru na metan, jest chlorowaniem przez podstawienie atomów H atomami chloru Cl , przyczem z drobiny chloru Cl_2 drugi atom chloru wiąże się z wypartym atomem wodoru na drobinę HCl . Tego rodzaju reakcje chlorowania w zwykłych warunkach temperatury przebiegają zbyt powolnie — w szczególności reakcje z metanem — aczkolwiek są to reakcje egzotermiczne, a więc mogące przebiegać samorzutnie. By więc chlorowanie mogło przyjść do skutku, temperaturę reagującej mieszaniny należy odpowiednio podnieść. Tu jednak zachodzi możliwość przebiegu zbyt gwałtownego — wybuchowego, jak np. H_2 z tlenem O_2 , lub z chlorem Cl_2 , — a wtedy reakcja prowadzi do zupełnej destrukcji wytworzonego chlorowco-związku z wydzieleniem C w postaci sadzy (p. w. Dośw.).

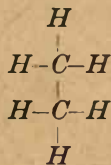
By tego uniknąć, reakcję chlorowania należy przeprowadzać: — 1) w odpowiednio dobranej temperaturze; — 2) w odpowiedniem ustosunkowaniu ilości chloru Cl_2 do ilości węglowodoru, która określa się granicami wybuchowości mieszaniny tych gazów; — 3) przy użyciu czynników podnoszących aktywność działania chloru.

Czynnikami temi są: katalizatory, (np. chlorek miedzi $CuCl_2$) oraz fotochemiczne działanie energii promienistej (np. naświetlanie). Oba te czynniki — sprowadzają się do przemiany drobinę chloru Cl_2 na chlor atomowy Cl , którego energia chemiczna w porównaniu do energii drobinę chloru jest wzmożona, albowiem rozkład:

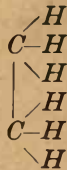


jest połączony z pobraniem ciepła $q = 58000 \text{ gkal}$. — Chlor atomowy Cl a zatem i chlor „in statu nascendi” — tak samo jak wodór, lub tlen atomowy — działać musi o wiele energiczniej niż chlor w stanie drobinowym Cl_2 . Stąd użycie katalizatorów, jak np. $CuCl_2$, które dysocjując same wydzielają atomowy chlor Cl . Stąd też wpływ światła, którego energia rozkłada dwuatomową drobinę Cl_2 na chlor atomowy Cl .

Etan C_2H_6 . — Węglowodór o dwóch atomach węgla nosi nazwę etanu. Podobnie jak metan występuje w przyrodzie w wolnym stanie, wchodzi bowiem w skład gazów, towarzyszących źródłom oleju skalnego. Budowa związku tego oczywiście wyrazić się może tylko wzorem:



czyli prościej:



Otrzymywanie etanu. — Syntetycznie otrzymać etan C_2H_6 możemy kilkoma metodami:

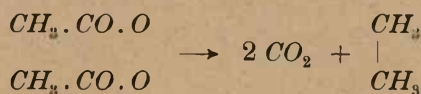
1) Z chlorowco-metanu działaniem sodu Na metalicznego w eterowym roztworze, najlepiej z jodometanu CH_3J . (Reakcja Würtza). Zachodzi wówczas reakcja:



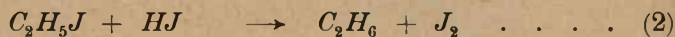
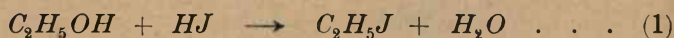
Sód łączy się z atomami jodu, a dwie grupy „rodnika” $[CH_3]$ łączą się na drobinę etanu C_2H_6 . Mechanizm więc tej przemiany wyrazić można wzorami:



2) Z soli kwasu octowego przez elektrolizę — jak to już było opisane obszerniej — w zależności od użytej gęstości prądu (p. str. 131, Uwaga) tworzy się z anionów $\text{CH}_3\text{CO.O}'$ na anodzie etan



3) Z alkoholu etylowego działaniem stęż. roztworu jodowodoru HJ w rurze zatopionej w $t = \text{ok. } 180^\circ$. Reakcja przebiega tu w dwu fazach:

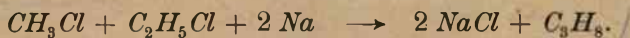


Reakcji z jodowodorem używa się bardzo często wogóle do zamienienia tlenu lub grupy wodorotlenowej na wodory czyli do redukcji związków tlenowych.

Własności etanu. — Pod względem swych własności chemicznych i fizycznych etan jest ciałem ze wszech miar przypominającym metan. Z powodu większej zawartości węgla w drobinie, jego gęstość, temperatura krytyczna, punkt wrzenia są wyższe od odpowiednich wielkości metanu (p. Tab. VI, str. 148).

Propan C_3H_8 — węglowodór o 3 atomach węgla i 8 atomach wodoru w drobinie. Jego wzór strukturalny nie może być oczywiście inny, jak tylko: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$.

Syntetyczne otrzymywanie — propanu, wykonywa się najłatwiej, podobnie jak etanu zapomocą reakcji *Würtza*, tj. działaniem sodu *Na* metalicznego *Na* na mieszaninę jedno-chlorometanu CH_3Cl i jedno-chloroetanu $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ w myśl przemiany:



Własności. — Co do własności fizycznych i chemicznych jest to znowu ciało gazowe podobne do metanu i etanu, tylko o większej gęstości, wyższej temperaturze krytycznej i wyższej temperaturze wrzenia (p. Tab. VI, str. 148).

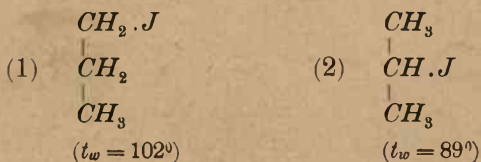
Zjawiska izomerji. — Z wzoru drobinowego propanu, podobnie jak z metanu i etanu, możemy przez podstawienie wodoru chlorowcem wyprowadzić jedno-chlorowcopropan, a więc np. jedno-jodopropan, ciało o drobinowym wzorze $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$. — Doświadczenie

wskazuje jednak, że ciał, które odpowiadają temu wzorowi, istnieje nie jedno, lecz dwa. Posiadają one odmienne własności fizyczne i po części chemiczne. Tak np. jedno z nich wrze w $t_w = 102^\circ$, drugie zaś w $t_w = 89^\circ$.

Zjawisko to, jak o tem wspominaliśmy wyżej (str. 121), jest niezmiernie pospolite wśród związków organicznych, nosi ono nazwę izomerji. Związki, identyczne co do składu chemicznego i wielkości drobiny, podobnie jak np. oba jedno-jodopropany, ale różniące się we własnościach fizycznych (gęstością, temp. wrzenia i t. d.) oraz zachowaniem się w reakcjach, noszą nazwę ciał izomerycznych.

Zadawalające wyjaśnienie zjawisk izomerji jest jedną z najważniejszych zdobyczy chemji organicznej i opiera się całkowicie na wzorach strukturalnych, wysnutych z założenia o czterowartościowości atomu węgla.

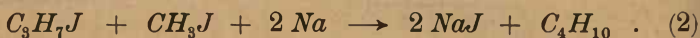
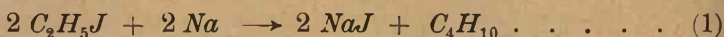
Spróbujmy więc wyjaśnić izomerję jedno-chlorowcopropanów zapomocą wzorów strukturalnych. Gdy wzór propanu i jedno-chlorowcopropanu napiszemy sumarycznie C_3H_8 i C_3H_7J , to nie możemy nic wnioskować o istnieniu izomerycznych odmian związku C_3H_7J i o ilości tych odmian. Gdy jednak napiszemy jedyny możliwy wzór strukturalny propanu: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, to widzimy, że w nim atomem chlorowca np. J można podstawić jeden atom H wodoru, albo w grupie CH_3 , albo w grupie CH_2 . W pierwszym i drugim przypadku dostajemy związek o odmiennej budowie, a mianowicie:



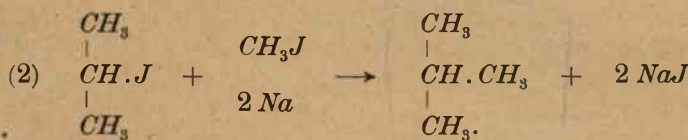
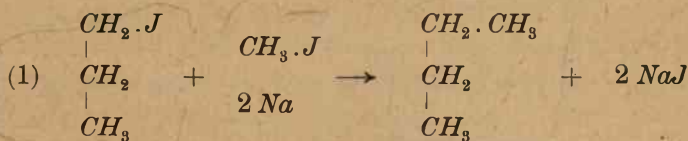
Są to dwa izomeryony odpowiadające temu samemu składowi drobiny C_3H_7J , lecz dwom odmiennym wzorom jej budowy. Innego układu atomów dla jedno-jodopropanu teoria strukturalna nie przewiduje, albowiem nie dałby się on pogodzić z czterowartościowością węgla. I rzeczywiście też tylko te dwa izomeryczne jedno-chlorowcopropany istnieją. W dalszym ciągu poznamy jeszcze inne, liczne i bardziej skomplikowane przypadki izomerji.

Butany C_4H_{10} . Węglowodory o czterech atomach węgla mają wzór drobinowy C_4H_{10} . — Znane są dwa ciała, odpowiadające temu składowi drobiny.

Otrzymywanie. — Ciała te otrzymać można zapomocą analogicznych reakcyj, jak wyżej etan i propan, a więc np. reakcją *Würtza*, działaniem metalicznego sodu *Na* na chlorowcopochodne węglowodorów o mniejszej ilości atomów węgla. W każdym razie, ażeby otrzymać węglowódor o czterech atomach węgla, należy złączyć albo dwie resztki węglowodorowe o 2 atomach węgla, albo jedną resztkę o 3 atomach z resztką o 1 atomie węgla. Butany powstają więc w reakcjach:



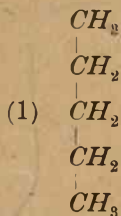
Izomerja butanu. — Uwzględnwszy, że istnieją dwa izomeryczne jedno-jodopropany i wypisawszy reakcję (2) wzorami strukturalnymi odrazu widzimy, że dojść musimy do dwu odmiennych izomerycznych połączeń:



I w samej rzeczy istnieją tylko dwa odmienne butany: — jeden o $t_w = +1^\circ$, drugi o $t_w = -11^\circ$ (p. Tab. VI, str. 148), czyli dwa izomerony, odpowiadające składnikowi drobinowemu C_4H_{10} .

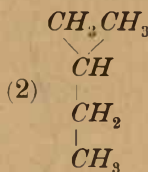
Pentany C_5H_{12} , heksany C_6H_{14} i t. d. — Węglowodory o większej jeszcze liczbie atomów węgla, o ogólnym wzorze C_nH_{2n+2} , noszą nazwy kończące się na „an”, wyprowadzone z greckiej nazwy liczby atomów węgla, które się w nich znajduje. Węglowodory C_5H_{12} noszą zatem nazwę pentanów, C_6H_{14} — heksanów, C_7H_{16} — heptanów, C_8H_{18} — oktanów i t. d. Z powyższego wywodu izomerji butanów nietrudno przewidzieć, że liczba izomeronów w miarę zwiększania się liczby atomów węgla w drobinie węglowodoru musi stale wzrastać. — Otrzymano syntetycznie reakcją *Würtza* węglowodory zawierające aż 60 atomów węgla, a więc o wzorze $C_{60}H_{122}$.

Izomerja pentanu. — Dla pentanów, wychodząc z butanów, możemy teoretycznie wyprowadzić 3 następujące izomeryony:



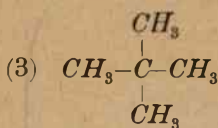
(1)

Norm. pentan
 $t_w = + 37^0$



(2)

Iso-propylo-etan
 $t_w = + 31^0$



(3)

Cztero-metylo-metan
 $t_w = + 10^0$

A mianowicie z jodku butylu o wzorze: $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ powstać winien pentan wzoru (1); z jodku o wzorze: $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ — pentan wzoru (2), a z $\text{CH}_3 \cdot \text{CJ} : (\text{CH}_3)_2$ — pentan wzoru (3).

Żaden inny wzór zgodny z czterowartościowością węgla nie da się już wyprowadzić, i istotnie tylko te trzy pentany są znane.

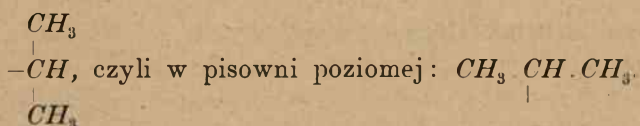
Nomenklatura związków węglowych. — Wielka liczba izomeronów organicznych sprawia, że niezbędne jest posiadanie dokładnie opracowanej systematycznej nomenklatury związków organicznych, tak aby każdemu zbadanemu związkowi można było nadać odpowiednią nazwę, jakoteż by odwrotnie dla każdego czytelnika wiadoma była odrazu budowa i skład ciała organicznego. Już dla tych niewielu ciał, któreśmy dotąd poznali, zwykła nomenklatura nie wystarcza. Mamy np. 2 izomeryczne jedno-podstawione propany, zaś 3 izomeryczne pentany.

Rodniki. — Zasada najpospoliej dotąd używanej nomenklatury organicznej polega na tem, że wyobrażamy sobie związek organiczny, złożony z poszczególnych części, zwanych rodnikami. — Rodniki te znów otrzymują nazwy wedle pewnych jednostajnych zasad. Dla rodników pomyślanych z węglowodorów przez odjęcie jednego atomu wodoru, tworzymy nazwy, zamieniając końcówkę węglowodorową „an” na „yl”, lub „il”. — Z metanu CH_4 otrzymujemy więc rodnik jednowartościowy $[\text{CH}_3]$ — metyl; z etanu C_2H_6 — rodnik $[\text{C}_2\text{H}_5]$ — etyl; z propanu C_3H_8 — dwa rodniki $[\text{C}_3\text{H}_7]$ — propyle i t. d. — Są to wszystko rodniki jednowartościowe, gdyż mają tylko 1 jednostkę powinowactwa wolną. Noszą one ogólną nazwę alkilów.

Rodniki dwuwartościowe, otrzymywane przez odjęcie 2 atomów H z odpowiedniego węglowodoru nasyconego, przybierają końcówkę „ylen”, np. $[\text{CH}_2]$ — metylen, $[\text{C}_2\text{H}_4]$ — etylen i t. d.

Łańcuchy węglowe. — Nazwy ciał bardziej złożonych, np. pentanów, heksanów i t. d. formuje się, albo wskazując z jakich rodników można dany związek skombinować, albo też jakie rodniki podstawione są w jakimś prostszym związku tego samego typu. Związki w których atomy węgla następują po sobie tak, że każdy atom jest najwyżej połączony z jednym lub z dwoma atomami węgla — czyli związki, posiadające „prosty łańcuch” węglowy — noszą nazwę związków normalnych.

Zastosujmy np. te zasady do nazwania trzech wymienionych poprzednio pentanów. Pentan (1) nazwiemy pentanem normalnym, dwa pozostałe pentany nazwiemy pentanami izomerycznymi, czyli izo-pentanami, a mianowicie pentan (2) nazwiemy izopropylo-etanem, co wyraża, że wyobrażamy sobie ten związek, jako powstały z etanu C_2H_6 przez zastąpienie jednego atomu wodoru rodnikiem izopropylem $[C_3H_7]$ o budowie:



Pentan (3) nazwiemy cztero-metylo-metanem, wyrażając przez to, że w metanie CH_4 zastąpiliśmy wszystkie cztery atomy wodoru rodnikami metyłowymi $[CH_3]$.

Zasady nomenklatury wyjaśnia się dokładniej przy rozpatrzeniu innych typów związków.

Zadanie. — Wyprowadzić wzory budowy i nazwać wszystkie możliwe izomeryczne heksany, jedno-chloro-pentany, heptany i t. d.

Homologi i szeregi homologiczne. — Węglowodory, któreśmy dotąd poznali, oraz następne o większej liczbie atomów węgla różnią się co do składu, jak to widać z wzorów, jeden od drugiego o stałą różnicę $[CH_2]$. Wszystkie te szczegółowe wzory dadzą się wyrazić ogólnym wzorem C_nH_{2n+2} . Zamiast n , podstawiając kolejno liczby 1, 2, 3, 4 i t. d. otrzymujemy wzory metanu CH_4 , etanu C_2H_6 , propanu C_3H_8 i t. d. — Takie związki, które posiadają analogiczne własności fizyczne i chemiczne i różnią się w swoim składzie chemicznym tylko o jedną lub kilka grup $[CH_2]$, noszą nazwę związków homologicznych, a ich zestawienie tworzy razem — rzędy albo szeregi homologiczne.

W szeregu związków homologicznych własności poszczególnych członów są wogóle bardzo do siebie zbliżone, i dlatego wystarcza zwykle znać własności jednego związku, ażeby stąd wnioskować o własnościach pozostałych związków tego samego szeregu.

Własności fizyczne homologów i izomeronów. — W szeregach homologicznych własności fizyczne poszczególnych członów zmieniają się prawidłowo w miarę wzrostu liczby atomów węgla w drobinie. Punkty wrzenia np. wzrastają i to mianowicie zwykle o kilkanaście stopni za każdym powiększeniem drobin o jedną grupę CH_2 . Tak samo zachowują się punkty topliwości, chociaż wzrost ich jest powolniejszy, o kilka stopni zwykle, (p. n. Tab. VI). Gdy więc pierwsze cztery węglowodory szeregu homologicznego parafin do C_4H_{10} włącznie są jeszcze w zwykłej temperaturze gazami, to od pentanu począwszy, następne węglowodory od $C_{15}H_{32}$ w zwykłej temp. są ciałami ciekłymi; począwszy zaś od heksadekanu, węglowodoru o składzie $C_{16}H_{34}$ i $t_k = 19^\circ$, są ciałami w zwykłej temperaturze stałymi. — Podobną prawidłowość napotkamy nie tylko u węglowodorów, ale i w innych szeregach homologicznych, np. kwasów (p. n.).

We własnościach fizycznych ciał izomerycznych również spotykamy podobną prawidłowość, mianowicie najwyższe temp. wrzenia i topnienia posiadają związki o budowie normalnej, najniższe zaś — te, które mają najbardziej złożoną budowę. Np. normalny pentan wrze w $t_w = 37^\circ$, podczas gdy izo-propylo-etan w $t_w = 31^\circ$, a cztero-metylo-metan jeszcze niżej, bo w $t_w = 10^\circ$.

Własności chemiczne. — Podobieństwo własności chemicznych homologów jest zwykle jeszcze ściślej, to też nieraz rozdzielenie homologów, zwłaszcza o większej liczbie atomów węgla, należy do bardzo trudnych zadań doświadczalnych.

Węglowodory rzędu C_nH_{2n+2} o większej liczbie atomów węgla są, jak wspomnieliśmy, ciałami ciekłymi lub stałymi, które pod względem chemicznym odznaczają się wielką odpornością: stęż. kw. siarkowy H_2SO_4 , stęż. ług sodowy $NaOH$, kw. azotowy HNO_3 , nawet chlor na zimno Cl_2 — nie działają na nie zgoła. Z powodu tej własności nadano im nazwę „parafiny“ od łacińskiego — *parum affinis* — mało się łączący. — Te parafiny są głównym składnikiem nafty oraz innych produktów, otrzymywanych z ropy naftowej, jako to np. gazoliny, waseliny, parafiny i t. d.

Tab. VI. — Stałe fizyczne ważniejszych parafin C_nH_{2n+2} .

Wzór	N a z w a	Temp. topnienia t_k	Temp. wrzenia t_w	CieŜar włas. w stanie ciekłym lub stałym
CH_4	Metan	—184 ⁰	—165 ⁰	
C_2H_6	Etan	—172 ⁰	— 86 ⁰	
C_3H_8	Propan	—190 ⁰	— 45 ⁰	
C_4H_{10}	Butan norm.	—135 ⁰	+ 1 ⁰	0·600 ($t=0^\circ$)
"	Izo-butan		— 11 ⁰	
C_5H_{12}	Pentan norm.	—131 ⁰	+ 37 ⁰	0·626 ($t=20^\circ$)
"	Izo-pentan	— 24 ⁰	+ 31 ⁰	0·621 "
"	Cztero-metylo-metan	— 20 ⁰	+ 10 ⁰	
C_6H_{14}	Heksan norm.	— 94 ⁰	+ 69 ⁰	0·660 "
C_7H_{16}	Heptan "	— 97 ⁰	+ 98 ⁰	0·730 "
C_8H_{18}	Okтан "	— 56 ⁰	+126 ⁰	0·706 "
C_9H_{20}	Nonan "	— 51 ⁰	+150 ⁰	0·718 "
$C_{10}H_{22}$	Dekan "	— 31 ⁰	+173 ⁰	0·730 "
$C_{11}H_{24}$	Undekan "	— 26 ⁰	+194 ⁰	0·741 "
$C_{12}H_{26}$	Dodekan "	— 12 ⁰	+215 ⁰	0·751 "
$C_{13}H_{28}$	Tridekan "	— 6 ⁰	+234 ⁰	0·757 "
$C_{14}H_{30}$	Tetradekan norm.	+ 5 ⁰	+253 ⁰	0·765 "
$C_{15}H_{32}$	Pentadekan "	+ 10 ⁰	+270 ⁰	0·769 "
$C_{16}H_{34}$	Heksadekan "	+ 19 ⁰	+288 ⁰	0·775 "
$C_{17}H_{36}$	Heptadekan "	+ 22 ⁰	+303 ⁰	0·777 "
				
$C_{60}H_{122}$	Heksakontan norm.	+102 ⁰		0·780 ($t=20^\circ$)

VII.

Ropa i gazy naftowe. — Ich pochodzenie i przeróbka.

I. Ropa naftowa — jest jedynym z tych naturalnych produktów, dostarczanych ludzkości przez przyrodę, których znaczenie ekonomiczne i techniczne pierwszorzędnej jest wagi. — Ropa naftowa, jakoteŜ pokrewne jej produkty naturalne — wosk ziemny, asfalt i gaz ziemny — są to wszystko mieszaniny licznych ciał, jakościowo analogicznego składu chemicznego, a mianowicie mieszaniny najróżnorodniejszych węglowodorów, ogólnego wzoru C_xH_y , co dokładniej omówimy w następnych ustępach. — Przedstawiają one wartość nie tylko jako materiał opałowy, lecz również jako surowce, z których otrzymuje się bardzo wiele

innych b. cennych produktów technicznych powszechnego użycia, np: benzynę, naftę, oleje smarowe, parafinę i t. d. Są więc również materiałem wyjściowym do dalszych przeróbek chemicznych.

1. *Rozpowszechnienie*. — Aczkolwiek źródła ropy naftowej znane były już w starożytności, przemysłową ich eksploatację rozpoczęto stosunkowo niedawno, zaledwie od roku 1857 i to najpierw w Stanach Zjed. Ameryki półn. Okazało się następnie, że źródła ropy naftowej są bardzo pospolite.

Największe znane dziś tereny naftowe znajdują się: — W Stan. Zjed. A. P.: Pensylwanja, Ohio Virginja, Indiana, Louisiana, Kansas, Texas, Kalifornja. — W Meksyku. — W Ameryce połud.: w Argentynie, Wenezueli, Kolumbji, Peru. — W Europie najobficiej na Podkarpaciu, w Polsce i w Rumunji. — W Azji: na Kaukazie, w Mesopotamji, Persji, na Jawie, Sumatrze, Borneo, w Japonji i t. d.

Rozpowszechnienie więc złóż naftowych jest powszechne. Nie ulega przeto najmniejszej wątpliwości, że z biegiem czasu coraz to nowe tereny eksploatacyjne tego cennego produktu naturalnego będą wciąż odkrywane.

2. *Produkcja ogólna* ropy naftowej jest ogromna i wzrasta wciąż gwałtownie. Załączona Tab. VII. objaśnia to liczbowo bardzo wyraźnie. Widzimy z niej że pierwszeństwo zachowują St. Zj. A. P. zarówno co do ilości jak i udziału w całości. — Polska niestety spadła z 8-go miejsca w 1918 r. na 13-te w 1928 r.

3. *Wosk ziemny* — zwany ozokerytem — jakoteż *asfalt* kopalny — są produktami naturalnymi już znacznie mniej rozpowszechnionymi niż ropa. Co do swego składu chemicznego są to również mieszaniny najróżnorodniejszych węglowodorów, częściowo jednak już zmienionych. — Właśnie w Małopolsce wschod. na terenach naftowych Borysławia, a także w Staruni, mamy największe kopalnie wosku ziemnego. — W asfalt zaś obfituje środkowa Ameryka, gdzie na wyspie Trinidad jest słynne jezioro asfaltowe. — Sporadycznie stałe węglowodory występują jako minerały i w innych okolicach, np. w Bonarce pod Krakowem odkryto krystaliczny węglowódor „haczetyn“, o składzie $C_{38}H_{78}$.

4. *Gaz ziemny* — towarzyszy prawie zawsze ropie naftowej, nadto występuje niekiedy w ogromnych ilościach bez ropy, przeważnie jako prawie czysty metan CH_4 . — Taki czysty metanowy gaz ziemny zwie się gazem „suchym“ w przeciwieństwie do „mokrego“ gazu ziemnego, składającego się obok metanu również z najbliższych jego pochodnych. Szczególniej bogate są w gazy złoża naftowe Ameryki północnej i Kaukazu. Tereny polskie dostarczają również wielkich ilości gazu. — Produkcję, zużytkowanie i przeróbkę gazu ziemnego — ze względu na techniczne znaczenie tego naturalnego produktu — omówimy obszerniej w dalszych ustępach tego rozdziału.

Tab. VII. — Światowa produkcja ropy naftowej

K r a j	1857—1917 r.		w 1918 r.		w 1928 r.	
	Produkcja w 1000 ton	Udział ‰	Produkcja w 1000 ton	Udział ‰	Produkcja w 1000 ton	Udział ‰
St. Zjed. A. P.	614500	61·4	47450	67·8	120270	68·30
Rosja	248000	24·5	5520	7·9	11707	6·60
Meksyk	42500	4·2	9500	13·6	6680	3·75
Indje holend.	25500	2·5	1840	2·63	3800	2·05
Indje ang.	14200	1·4	1070	1·52	1107	0·62
Persja	2000	0·2	1000	1·43	5610	3·15
Rumunja	21000	2·1	1210	1·74	4265	2·40
Polska	21500	2·1	780	1·11	736	0·42
Niemcy	2300	0·2	100	0·14	91	0·05
Inne kraje	14200	1·4	1500	2·14	482	0·28
Wenezuela					14133	8·00
Kolumbia					2653	1·50
Peru					1596	0·90
Argentyna					1213	0·69
Trinidad					1033	0·59
Borneo					705	0·40
Egipt					245	0·14
Japonja					240	0·14
Razem	1 005 700	1000‰	69970	1000‰	176570	1000‰

2. Pochodzenie ropy i gazów naftowych. — Pochodzenie tych naturalnych produktów węglowodorowych, stałych, płynnych i gazowych, noszących ogólną nazwę bituminów jest tłumaczone w rozmaity sposób. — *Mendelejew* pierwszy, a za nim *Moissan* byli zdania, że prostsze węglowodory naftowe powstać mogły z węglików metalicznych, znajdujących się w głębiach skorupy ziemskiej, przez ich rozkład z wodą. Wytworzone stąd lżejsze węglowodory gazowe następnie — przeważnie pod wpływem wysokiego ciśnienia i temperatury, a także długich okresów czasu — przeobrażały się w mieszaniny węglowodorów rozmaitej gęstości, czyli w ropę, ozokeryt i t. p. — Hipoteza ta o mineralnem pochodzeniu bituminów naftowych nie znalazła jednak potwierdzenia w świetle badań geologicznych.

Obecnie ogólnie przyjętym poglądem jest ten, że pochodzenie ropy naftowej należy odnieść do ciał organicznych. *Engler* i *Hoefler* uważają, że ciałami temi są przedewszystkiem tłuszcze zwierzęcego pochodzenia, *Radziszewski* zaś postawił pierwszy hipotezę (1877), iż za ciała macierzyste bituminów naftowych przyjąć należy ciała roślinne. Za hipotezą pierwszą przemawia fakt, iż istotnie przez destylację tranu rybiego pod wysokiem ciśnieniem *Engler* uzys-

kał produkt zbliżony do nafty, natomiast doświadczalnem poparciem hipotezy Radziszewskiego jest fermentacja celulozy (*Hoppe-Seyler* 1896) pod wpływem pewnych bakteryj, żyjących w namule jezierskim, której rezultatem jest metan CH_4 i bezwodnik CO_2 . Fakt ten jakoteż dane geologiczne i geofizyczne przemawiają zatem (*Zuber* 1915), iż wszystkie bituminy, tj. mieszaniny węglowodorów stałych, płynnych i gazowych wytwarzały się najprawdopodobniej przez swoistą fermentację celulozy z udziałem wody słonej.

Miejsce ich tworzenia się byłyby więc przybrzeżne płytkie rejonory wód morskich, zasilanych wodami lądowymi, znoszącymi tu materiał organiczny, oraz materiał mineralny, z którego powstały następnie utwory geologiczne, zwane skałami „fliszowymi“.

3. Ogólne własności ropy naftowej i jej wydobywanie. —

Ropa naftowa jest cieczą, lżejszą od wody, o ciężarze włas. $s = 0.79 - 0.96$. Ma barwę najczęściej czarną, wywołaną smolistymi lub zwęglonemi domieszkami; może być jednak i cieczą jasną, lekko zabarwioną, a wtedy jest przezroczystą, słabo opalizującą. — W wodzie, praktycznie biorąc, nie rozpuszcza się. Posiada swoisty zapach.

1. *Skład chemiczny ropy.* — Ogólnie biorąc jakościowo ropa składa się głównie z węglowodorów najrozmaitszego rodzaju. Jest to ich mieszanina, niezmiernie skomplikowana co do jakości i ustosunkowania się procentowego swych składników. — Rodzaje węglowodorów, które wchodzi w skład rop rozmaitego pochodzenia, należą do następujących typów:

1) Węglowodory parafinowe, ogólnego wzoru C_nH_{2n+2} , a więc pochodne metanu CH_4 .

2) Węglowodory naftenowe, o składzie wzoru C_nH_{2n} , pochodne cyklo-metylenów, w szczególności heksa-cyklo-metylen C_6H_{12} .

3) Węglowodory aromatyczne, czyli węglowodory pochodne benzenu C_6H_6 .

4) Węglowodory olefinowe, czyli węglowodory nienasycone, ogólnego wzoru C_nH_{2n} , pochodne etylenu C_2H_4 .

Wzajemne ustosunkowanie się tych rodzajów węglowodorów w rozmaitych ropach jest rozmaite. W ropach Pensylwańskich przeważają węglowodory parafinowe C_nH_{2n+2} ; ropa Kaukaska składa się natomiast w znaczniejszej części z węglowodorów naftenowych C_nH_{2n} ; natomiast ropy Karpackie (p. Tab. VIII) zajmują miejsca pośrednie między temi typowemi gatunkami.

2. *Wydobywanie ropy.* — Ropa rzadko kiedy wypływa samorzutnie z wnętrza pokładów skalnych, a jeśli niekiedy występuje tu i ówdzie w postaci drobnych źródełek lub wysięków, to jest to wskazówka, że okolica ta jest miejscem podziemnego złoża ropnego. Najczęściej ropa towarzyszy osadowym skałom solonośnym, których materiałem petrograficznym jest piaskowiec. Przesiąka ona go tak

jak woda, która gdy dostaje się tamże wypycha zwykle ropę ponad sobą, jako że jest od ropy cięższa.

Pokłady roponośne zalegają niekiedy w bardzo znacznych głębokościach. — Obecnie wierceniami sztucznymi, których technika została nadzwyczaj udoskonalona, doprowadza się „szyby wiertnicze“ nierzadko do głębokości zwyż 2000 m. Po natrafieniu na żyłę, tj. warstwę ropodajną, wiercenie się przerywa. O ile ropa prężnością zawartych w niej składników gazowych, wytryska sama, mamy wtedy okres „samoczynnej“ produkcji szybu. Zdarza się to często — ale nie koniecznie, a jeśli zachodzi — to zwykle jednak czynność szybu takiego po odejściu gazów ustaje. W tym stanie szyb roponośny musi być „tłoczony“, to znaczy gromadzącą się w jego rurach ropę należy wypompowywać okresowo. Wreszcie — w zależności od obfitości złoża — z biegiem czasu szyb roponośny ulega wyczerpaniu. Przeciętna np. wydajność szybu naftowego w Boryslawiu w 1929 r. wynosiła ok. 560 cystern, tj. 5600 ton.

4. Techniczna przeróbka ropy naftowej. — Surowa ropa naftowa ma zastosowanie jedynie jako materiał opałowy, co jednak połączone jest z ogromną stratą bardzo cennych produktów, które może dać jej przeróbka dalsza.

1. *Destylacja ropy naftowej.* — Zasadniczą metodą przeróbki naftowej jest droga postępowania destylacyjnego. Przeprowadza się ją obecnie na ogromną skalę w zakładach fabrycznych zwanych rafinerjami ropy, gdzie też poddaje się różne otrzymane produkty dalszej przeróbce, jeśli zachodzi tego potrzeba.

Jak każda destylacja tak i destylacja ropy — wymaga odpowiednio dobranej aparatury. Zasadniczo zawsze jednak destyluje się z retort (kotłów), które tu mieć mogą rozmaite formy i rozmaite sposoby ogrzewania, w co tu wchodzić nie możemy. — Produkty destylacji, w zależności od zadania, rozdziela się jak zwykle według granic temperatur, którymi zakreśla się poszczególne frakcje. — Produkty I-ej destylacji, tj. destylacji surowej ropy, prowadzonej pod zwykłym ciśnieniem, odbiera się zwykle w znacznych odstępach temperatur, a mianowicie:

1) Frakcja, przechodząca w temp. $t < 150^{\circ}$: — jest to surowa benzyna.

2) Frakcja, przechodząca w granicach temp. $t = 150^{\circ} - 300^{\circ}$, lub nieco powyżej: — jest to surowa nafta.

3) Pozostałość nieprzedestylowana, powyżej $t > 300^{\circ}$.

Każdy z tych surowych produktów zasadniczo destyluje się ponownie, a wyniki tej II-ej destylacji zbiera się frakcjami w węższych granicach temperatur. Również pozostałość nieprzedestylowaną $t > 300^{\circ}$ z I destylacji, poddaje się zabiegowi destylacyjnemu, lecz nie pod zwykłym ciśnieniem, a pod ciśnieniem zmniejszonym, co wymaga osobnego urządzenia.

2. *Główne produkty destylacyjnej przeróbki ropy.* — W rezultacie drogą powyższych zabiegów destylacyjnych z surowej ropy naftowej otrzymuje się następujące techniczne produkty jej przeróbki:

1. *Benzyny* — a mianowicie ich rodzaje główne, noszące nazwy: eter naftowy; benzyna lekka, średnia, ciężka; ligroina i t. d. — Są to produkty mające ogromne zastosowanie, przedewszystkiem jako materiał napędowy silników spalinowych, a także jako rozpuszczalniki. Ich rodzaje określa się zwykle odpowiednimi granicami ich temperatur destylacji oraz ciężarem właściwym, a mianowicie:

1) *Eter naftowy* — jest to najniżej wrząca frakcja, zbierana do $t = 70^{\circ}$, o ciężarze wł. najniższym: $s < 0.700$. — Składa się głównie z najlżejszych węglowodorów do heksanu C_6H_{14} , podobnie jak gazolina (p. n. str. 157).

2) *Benzyna lekka* — odbierana w granicach temp. $t = 60^{\circ} - 100^{\circ}$, o cięż. wł. $s = 0.700 - 0.750$. — Używana głównie jako benzyna „motorowa“.

3) *Benzyna ciężka* — odbierana w granicach temp. $t = 100^{\circ} - 125^{\circ}$, o cięż. wł. $s = 0.750 - 0.770$.

4) *Ligroina* — odbierana w granicach temp. $t = 125^{\circ} - 150^{\circ}$.

Podane granice temperatur destylacji tych produktów oraz ich cięż. wł. nie należy rozumieć jako ściśle odgraniczenie ich rodzajów. Nie mogą też one dokładnie oddawać własności danego rodzaju benzyny i dlatego są bardziej lub mniej przesuwalne, zależnie od rodzaju ropy, z której dany gatunek benzyny się otrzymuje. — A więc skład chemiczny ropy, a co zatem idzie skład chemiczny benzyny musi tu być jedynie miarodajny, w jakich granicach wrzenia należy benzynę danego gatunku odbierać, podczas jej destylacji.

Tab. VIII. — Skład chemiczny i ciężary wł. benzyn małopolskich rop naftowych.

Okręg	Ciężar wł. ropy d_4^{15}	Ciężar wł. benzyny d_4^{15}	Procentowa % zawartość węglowodorów typu:			
			CH_4 parafin	C_6H_{12} naften.	C_8H_6 aromat.	$CH_2=CH_2$ nienasyc.
Krosno	0.905	0.757	62.2	26.1	11.0	0.7
Borysław	0.865	0.761	67.0	15.7	17.0	0.3
Bitków	0.830	0.759	72.9	12.9	13.5	0.7
Borysław	<i>Gazolina</i>	0.710	77.7	13.1	8.3	0.7
Borysław	<i>Benzyna</i> <i>„krajowa“</i>	0.750	54.3	4.8	9.4	31.5

Skład chemiczny benzyn — jest oczywiście zależny od ustosunkowania się jej składników w surowej ropie naftowej. Poprzedzająca Tab. VIII*) podaje przykładowo skład i własności benzyn 3 typowych gatunków ropy polskiej, oraz gazoliny i benzyny „krakowej“ (p. n.) marki „Cross“. Ogólnie biorąc benzyny polskie są typu mieszanego: aromatyczno-naftenowo-parafinowe, z przewagą węglowodorów parafinowych C_nH_{2n+2} .

2. *Nafta*. — Jest tym produktem destylacji ropy, który odbiera się zwykle w granicach temp. 150° — 300° i ma cięż. wł. $s = 0.790$ — 0.825 . — Surowa nafta otrzymana już z I destylacji, poddana zostaje następnie procesowi rafinacji, który ma na celu oczyszczenie jej głównie od smolistych domieszek, co uskutecznia się: — 1) przymywaniem stęż. kwasem H_2SO_4 , który odbiera te domieszki; — 2) wytrąsaniem z ługiem żrącym $NaOH$, który zobojętnia też resztki użytego kwasu. Odmyty i następnie odwodniony produkt jest już zdalny do użytku, jako materiał spalany w lampach domowych a po części też i w motorach.

Nafta oczyszczona — powinna być trudno zapalna, a więc nie powinna w sobie zawierać lotnych składników benzyny. Jej skład chemiczny odpowiadać powinien jedynie węglowodom cięższemu o małej prężności par. — Temperaturę zapłnienia nafty oznacza się przepisami zwykle na 21° . Poniżej tej temperatury dobra nafta nie powinna zapalać się od dotknięcia płomieniem zapalnika.

3. *Oleje naftowe*. — Z pozostałej po I destylacji pod zwykłym ciśnieniem — nie przedystylowanej reszty, a więc z części ropy wrzącej powyżej 300° — otrzymuje się dalsze liczne i ważne produkty techniczne, przedewszystkiem oleje naftowe różnego rodzaju i różnego przeznaczenia. Przeróbka na oleje smarowe polega na dalszej destylacji, prowadzonej jednak pod zmniejszonym ciśnieniem, co oczywiście ma na celu obniżenie temp. wrzenia i przez to ochronienia produktu od możliwości rozkładu. W zależności od składu chemicznego ropy i warunków destylacji tej wysoko wrzącej jej części otrzymuje się oleje rozmaitych własności fizycznych (gęstości, lepkości). Są to: — oleje smarowe, oleje motorowe, używane do popędu motorów Diesela, oleje „gazowe“ przerabiane drogą pirolizy na gazową mieszaninę, używaną do oświetlania, oraz olej parafinowy, z którego wykryształizowuje się przez wymrażanie produkt stały, zwany parafiną.

Benzyna krakowa. — Niekiedy też ciężkie oleje naftowe przerabia się na benzynę, poddając je „krakowaniu“ — tj. pirolitycznemu procesowi, polegającemu tu na ogrzewaniu, np. do 500° , pod zwiększonym znacznie ciśnieniem bez dostępu powietrza. Krakowanie jest pirolitycznym rozkładem (p. n. str. 159), w następstwie którego składniki oleju, którymi są wyższe ciężkie węglowodory, przetwarzają się częściowo w węglowodory lżejsze, przeważnie olefi-

*) J. Winkler: Przemysł Chem. (1930), str. 16.

nowe (p. n.) a powstała stąd nisko wrząca mieszanina ma własności benzyn. Jest to rodzaj benzyny, zwanej „benzyną krakową”. — Pozostałość po krakowaniu stanowi masę mniej lub więcej zwęgloną. Jest to smoła, albo też koks.

Parafina — topi się w $t_k = 45-60^\circ$. — Jest to produkt kryształiczny, przezroczysty i bezbarwny. Stanowią go węglowodory o zawartości węgla C_{19} do C_{39} . Zastosowanie główne: wyrób świec oraz jako materiał izolacyjny przewodów elektrycznych.

Cerezyina — jest bardzo zbliżonym do parafiny cennym materiałem izolacyjnym, o temp. top. $t_k = 60-80^\circ$. Nie jest to jednak produkt otrzymywany z ropy, lecz z wosku ziemnego — przez wytopienie i oczyszczenie go dymiącym kwasem siarkowym. Cerezyina nie jest ciałem krystalicznym.

Wazelina — wyrabia się z ropy, jako produkt wyodrębniony działaniem dymiącego H_2SO_4 z ciężkich olejów smarowych odpowiednich gatunków ropy. Używa się jako smar, który, w przeciwstawieniu do smarów zwierzęcego pochodzenia, na powietrzu nie ulega zmianom.

4. *Asfalt*. — Produkt ten, obok *koksu* — stanowi ostateczną pozostałość po poprzedzających przeróbkach ropy naftowej, jako nieprzedestylowana reszta. — Jest to rodzaj smoły, używanej powszechnie do pokrywania nawierzchni jezdni drogowych.

Doświadczenia: — 1) Frakcjonowanie nafty. — Z kolby połączonej z chłodnicą i zaopatrzonej w termometr, jak na Rys. 10, destylujemy 100 cm^3 nafty. Ciecz poczyną wrzeć ok. 150° i podczas wrzenia temperatura stale się podnosi — co świadczy, że nafta jest mieszaniną a nie osobnikiem chemicznym (p. w. str. 24 i n. str. 64).

2) Zapalność pary naftowej. — Do kilku cm^3 nafty na miseczce porcelanowej zanurza się płonącą zapalną: zapalka gaśnie i nafta się nie zapala. — Gdy jednak naftę ogrzejemy na łaźni wodnej do $40-50^\circ$, przez co spowodujemy częściowe jej odparowywanie, — dotknięcie zapalki wywołuje zapłonienie nafty.

3) Odporność chemiczna parafin. — Kilka cm^3 nafty wstrząsamy w małym rozdzielaczu kolejno: — ze stęż. kw. siarkowym H_2SO_4 , stęż. kw. octowym CH_3CO_2H i wodorotlenkiem sodu $NaOH$. Nafta nie zmienia się pod działaniem tych czynników.

5 *Gaz ziemny*. — Towarzyszy zawsze ropie naftowej, nadto występuje niekiedy w ogromnych ilościach niezależnie od ropy. Wtedy najczęściej jest to prawie czysty metan CH_4 . Taki czysty metanowy gaz ziemny, jak o tem była mowa poprzednio, zwie się gazem „suchym”, w przeciwstawieniu do naftowego gazu „mokrego”, w skład którego obok przeważającej zawartości CH_4 wchodzi też wyższe węglowodory, głównie rzędu metanowego, a więc: etan C_2H_6 , propan C_3H_8 , butan C_4H_{10} i t. d. aż do nonanu włącznie C_9H_{20} .

1. *Rozpowszechnienie*. — Nie wszystkie tereny ropy naftowej są jednakowo bogate w gazy. Szczególnie wydajnymi ilością towarzyszących ropie gazów — są złoża naftowe Ameryki Płn. i Kaukazu. Polskie tereny naftowe dostarczają również wielkich ilości tych gazów. — Są to okolice Krosna, Borysławia, Stryja, Bitkowa. — „Suche“ gazy ziemne są mniej rozpowszechnione, nie mniej jednak występować mogą również w ogromnych ilościach. Tak np. jeszcze przed wojną światową (w 1909 r.) odwiercono w Siedmiogrodzie w Kissármaś kilka szybów gazowych, z których jeden tylko wyrzucał pod ciśnieniem kilkudziesięciu atmosfer 600 m^3 prawie czystego CH_4 na 1 minutę! A wydajność ta nie zmalała dotąd. U nas w Polsce natrafiono również przed kilku laty na tego rodzaju złoża „suchego“ gazu ziemnego, a mianowicie w Daszawie w okolicy Stryja, gdzie odwiercono szyby o wydajności ok. 120 m^3 gazu na 1 minutę!

Rozpowszechnienie złóż gazonośnych nie jest więc ograniczone wyłącznie do produktywnych terenów ropy naftowej, choć przypuszczalnie stoi z nimi w genetycznym związku.

2. *Produkcja*. — Pierwotnie gazy ziemne, uchodzące z otworów wiertniczych produkujących ropę, nie były zużytkowane należycie, co najwyżej opalano nimi małe instalacje kopalń naftowych. Na przeszkodzie stały trudności techniczne, związane z użyciem tak wielkich ilości gazu, którego magazynować było niepodobna. Zważywszy jednak choćby samą tylko wartość opałową gazów naftowych (p. n.), która wynosi zwyż 10000 gkal na 1 m^3 , co jest równoważne 1 kg ropy, albo 2 kg węgla kamiennego średniej jakości — należało się spodziewać, że kwestja użycia tych gazów musiała być rozwiązana możliwie korzystnie i wszechstronnie. Stało się to: — 1) w następstwie udoskonalenia techniki rozprzodadzania gazów za pomocą rurociągów na znaczne, nieraz kilkaset kilometrów sięgające, odległości oraz techniki opalania nimi wielkich instalacji fabrycznych; — 2) oraz na skutek opracowania metod zużytkowania gazów naftowych, nie tylko jako paliwa, lecz jako surowca wielu cennych produktów technicznych, przede wszystkim gazoliny (p. n.).

O ogromie produkcji gazów naftowych, w której — podobnie jak i w ropie — pierwszeństwo zajmuje Ameryka Półn., niech świadczą następujące dane.

Stany Zj. A. P. jeszcze podczas wojny światowej (1916 r.) produkcję tę obliczały na $21\,310\,000\,000\text{ m}^3$, tj. $21\cdot3$ miliardów m^3 gazu ziemnego! Z ilości tej 69% szło na cele przemysłowe, za 31% na potrzeby gospodarstwa domowego. Długość rurociągów rozprzadzonych z samej tylko Pensylwanji wynosiła wówczas ok. $30\,000\text{ km}$.

W Polsce, w samym tylko zagłębiu Borysławskim, wydajność wszystkich gazonośnych szybów naftowych, których produkcja została uchwycona, wynosiła już w 1920 r. średnio 537 m^3 na 1 min, co stanowiło: $270\,000\,000\text{ m}^3$ rocznie! — Obecnie po odwierceniu nowych terenów wyłącznie gazowych, jakimi są np. wymienione powyżej tereny

Daszawy, całkowita produkcja gazu ziemnego wszystkich terenów naftowych Polski — wynosiła w 1928 r. rocznie ok. 460 000 000 m³! Ilość ta swą wartością opałową jest równa ok. 920 000 000 kg węgla, tj. 92 000 wagonom węgla, albo 46 000 cysternom (100-cetnarowym) ropy. Stanowi więc, w stosunku do produkcji w tymże (1928) roku samej ropy = 74 000 cyst, przeszło 60% jej wartości opałowej.

3. *Zużytkowanie gazu ziemnego jako paliwa.* — Najważniejszym zastosowaniem gazu ziemnego jest — jak z powyższego wynika — użycie go jako bezpośredniego materiału opałowego. W szczególności nadaje się on jako najwydatniejszy środek ogrzewania tam, gdzie chodzi o ogrzewanie wielkich powierzchni różnych aparatur fabrycznych, np. kotłów parowych, retort destylacyjnych, pieców cegielnianych i ceramicznych, panwi warzonkowych i t. p. Z tego też względu zużytkowuje się go jako źródło energii do popędu turbo-generatorów elektrycznych, tj. w elektrowniach pędzonych turbinami parowymi. Elektrownie, oparte na gazie ziemnym jako paliwie, są najbardziej ekonomiczne. A jeżeli się zważy łatwość przenoszenia energii prądu elektrycznego na wielkie nawet odległości oraz wyjątkową jej przydatność do wszelakiego rodzaju celów popędowych i do oświetlania — to widoczna staje się odrazu doniosłość gospodarcza, jaką tereny gazonośne przedstawiają dla państw i krajów, w których się znajdują.

4. *Gazolina.* — Jest to produkt ciekły, wyosobniony z gazów naftowych, składem swym i własnościami bardzo zbliżony do benzyn (p. w.), w szczególności do benzyny lekkiej. Gaz naftowy, jako mieszanina gazowych węglowodorów od metanu CH_4 do butanu C_4H_{10} , zawierająca też w sobie nienasycone pary wyższych homologów: pentanu C_5H_{12} , i t. d. do nonanu C_9H_{20} , — jest oczywiście materiałem, z którego możnaby zasadniczo wydzielić poszczególne składniki. Zadanie to nie jest jednak proste, a to dlatego, że składniki te są związkami o bardzo zbliżonych własnościach fizycznych, a chemicznie nie są zróżnicowane. — Jeśli jednak chodzi o oddzielenie z gazu ziemnego tych jego składników, które znajdują się w nim jako pary nienasycone, od pentanu C_5H_{12} do nonanu C_9H_{20} włącznie, a zatem po oddzieleniu zebrane być mogą jako mieszanina ciekła, zwana gazoliną, — to zagadnienie to jest praktycznie łatwo wykonalne, a technicznie ma bardzo doniosłe znaczenie.

1) *Otrzymywanie gazoliny.* — Metodami, którymi posługuje się technika do wyosobnienia gazoliny, są następujące obecnie używane sposoby postępowania:

1^o — Kompresja, tj. wykraplanie przez użycie ciśnienia, wtedy bowiem nienasycone pary węglowodorów wyższych, — w szczególności przy jednoczesnym oziębianiu, wytwarzaniem przez ekspansję jak przy skraplaniu powietrza, — przechodzą w stan pary nasyconej i oddzielają się jako ciecz. W ten sposób wykraplają się też wszystkie węglowodory poczynwszy od pentanu C_5H_{12} a częściowo też propan

C_3H_8 i butan C_4H_{10} . Kompresyjną metodę stosuje się tam, gdzie z $1\ m^3$ gazu można otrzymać 300 g gazoliny.

2° — Absorbacja, która polega na zużytkowaniu różnicy w rozpuszczalności cięższych i lżejszych węglowodorów w wysoko wrzącym oleju naftowym, w którym pary cięższych węglowodorów (butanu, pentanu, heksanu i t. d.) rozpuszczają się w ilościach znaczniejszych, a węglowodory gazowe mniej. Wchłonięte z gazu naftowego przez olej taki — węglowodory cięższe mogą być następnie odpędzone destylacją i skroplone oddzielnie. Metodę absorbcyjną stosuje się do gazów o zawartości gazoliny ok. $200\ g/m^3$.

3° — Adsorbacja — na węglu aktywnym C_{akt} , jako materiale chłoniącym w znaczniejszym stopniu węglowodory cięższe niż lżejsze. Zadsorbowane na węglu aktywnym pary węglowodorów cięższych, wypędza się następnie parą wodną i skrapla oddzielnie (p. w. str. 59—61). Metodę tę stosuje się do najuboższych w gazolinę gazów ziemnych, poniżej $< 200\ g/m^3$ jej zawartości.

2) Własności i użycie gazoliny. — Gazolina jest jednym z najlżejszych technicznie otrzymywanych ciekłych produktów naftowych. Jej ciężar właściwy s , w zależności od metody otrzymywania, a także od składu gazu naftowego, z którego została wydzielona, obraca się w granicach: $s = 0.700—0.750\ g$. Z gazoliny „kompresyjnej“ zawierającej, jak wspomniano wyżej, częściowo też rozpuszczone w niej gazowe węglowodory najniższe, można z łatwością odpędzić frakcję, składającą się przeważnie z właściwych gazów: propanu C_3H_8 i butanu C_4H_{10} , a częściowo też par pentanu C_5H_{12} i odebrać ją przez odpowiednie oziębienie i sprężenie jako skroploną ciecz. Produkt ten nosi nazwę „gazolu“.

Gazol. — Własności gazolu są oczywiście zależne od jego składu. Np. gazol produkcji borysławskiej o cięż. włas. w stanie gazowym $s = 0.0024\ g$ i wartości kalorycznej $q = 11640\ gkal$ na $1\ g$ ma skład: $40\% C_3H_8 + 50\% C_4H_{10} + 10\% C_5H_{12}$. Zbiera się go we flaszkach stalowych (np. $50\ kg$ pojemności), podobnie jak inne gazy, np. tlen, amonjak, bezwodnik węglowy lub chlor. W tej postaci skroplony gazol doskonale nadaje się do transportu, a w użyciu zastępuje paliwo gazowe, gdyż wypuszczany z flaszki uchodzi jako gaz. Może przeto mieć zastosowanie w mniejszych instalacjach technicznych oraz laboratoryjnych.

Użycie gazoliny jest takie same jak benzyn, otrzymywanych (p. w.) przez destylację z ropy naftowej, gdyż są to produkty bardzo do siebie zbliżone, zarówno co do składu, jak i własności fizycznych. Jako ciecze lotne, łatwo zapalne, o wysokiej wartości kalorycznej $q = ok. 12000\ gkal$ na $1\ g$, produkty te stanowią przede wszystkim wyjątkowo odpowiedni materiał do popędu silników spalinowych, w szczególności silników automobilowych i aeroplanowych. Produkcja gazoliny jest przeto cennym uzupełnieniem wciąż wzrastającego zapotrzebowania benzyny do powyższych celów.

6. Metan i gazy naftowe jako materiał do dalszej przeróbki chemicznej. — Omówione powyżej metody otrzymywania gazoliny z gazów naftowych — nie są metodami ich chemicznej przeróbki, bowiem wynikiem jest jedynie oddzielenie składników cięższych (skraplalnych) od lżejszych (właśc. gazów). — Gaz naftowy „odgazolinowany“ składa się wyłącznie prawie z mieszaniny: metanu CH_4 (w znacznej przewadze) oraz etanu C_2H_6 i propanu C_3H_8 . — Suchy gaz ziemny — jest prawie czystym, np. 99% -ym CH_4 . Gaz świetlny — zawiera ok. 34% CH_4 obok ok. 50% H_2 , a bliski mu gaz koksowniczy — ok. 25% CH_4 i ok. 50% H_2 . Wszystkie te rodzaje gazów metanowych, których produkcja wciąż wzrasta, używane są dziś prawie wyłącznie jako paliwo. Niemniej jednak mogą one służyć, jako materiał wyjściowy, do otrzymywania zeń przetworów przeróbki chemicznej. W niniejszym ustępie zajmiemy się opisem kilku najważniejszych kierunków, w jakich ta przeróbka gazów metanowych rozwijać się może i jest już dziś poczęści realizowana.

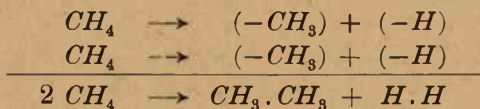
1. Chlorowanie gazów metanowych. — W jakich warunkach i do jakich produktów — prowadzić może chlorowanie metanu omówiliśmy poprzednio (p. str. 140). Tu dodamy jedynie, że bezpośrednio podstawianie atomów H w drobinie węglowodorów nasyconych atomami chloru Cl — w zakresie wyższych węglowodorów, już choćby etanu C_2H_6 , prowadzi do najrozmaitszych chloropochodnych, w których z kolei z łatwością można wymieniać atomy Cl na najróżnorodniejsze grupy, np. na $[OH]$, na alkile $[C_nH_{2n+1}]$ i t. d., jak o tem będzie mowa następnie (p. n. str. 166—168). — Chlorowanie więc metanu i jego pochodnych — jest drogą pośrednią do najrozmaitszych syntez rozmaitych związków węglowych.

2. Piroliza i pirogeneza wogóle, a metanu w szczególności. — Pirolizą nazywamy proces termicznego rozpadu ciał, idący w tym kierunku, że z drobin pierwotnych przez odrywanie się poszczególnych atomów lub grup atomowych powstają w zależności od temperatury, wielkości użytego ciśnienia i czasu ogrzewania — nowe produkty, tj. zachodzi pirogeneza nowych drobin ze składowych części drobin poprzednio istniejących.

Sprzyjającym a niekiedy niezbędnym nawet warunkiem przewidywanego wyniku pirogenezy jest przyśpieszenie określonego rodzaju reakcji w przeciwieństwie do innych możliwych przemian jednoczesnych. Stąd wynika stosowanie katalizatorów, któremi są tu zwykle swoiście działające „kontaktowe masy“ zwane krótko kontaktami. Zazwyczaj służą do tego różne metale (np. Ni , Co , Fe , Cr i t. p.) wysoko topliwe, a także ich różne połączenia, np. tlenki Fe_2O_3 , Cr_2O_3 i t. p. — Wreszcie niejednokrotnie wymagane jest szybkie usuwanie wytwarzającego się przejściowo produktu, aby nie uległ dalszej przemianie. Stąd wynika stosowanie metody przepływu pirolizowanego materiału przez przepiętrzeń wysokiej temperatury, np. przy pirolizie gazów.

Piroliza metanu. — W odniesieniu do metanu powyższe ogólne określenie pirolizy uzasadnia się następującem rozważaniem. — Żeby drobina metanu CH_4 mogła wejść w jakąkolwiek reakcję wymiany swych atomów wodorowych na inne, musi być przewyższona energia pojedynczych wiązań jego atomu węglowego z atomami wodoru, których jest tu cztery.

Wyobraźmy sobie, że jedno tylko wiązanie węgiel-wodór ($C-H$) zostaje zerwane w drobinie metanu CH_4 . — Wynikiem byłoby powstanie zeń: grupy ($-CH_3$), oraz wolnego atomu ($-H$), których energia wewnętrzna nie jest wysycona. Jednowartościowa grupa ($-CH_3$) przy spotkaniu się w miejscu swego powstawania z drugą tegoż rodzaju grupą ($-CH_3$) wytworzy nasyconą drobinę CH_3-CH_3 , tj. drobinę etanu C_2H_6 . Podobnie 2 nienasycone atomy H , mogą się sprzęgnąć w drobinę H_2 . — A zatem w krótkości mechanizm przemiany tej przedstawiałby się schematycznie następująco:

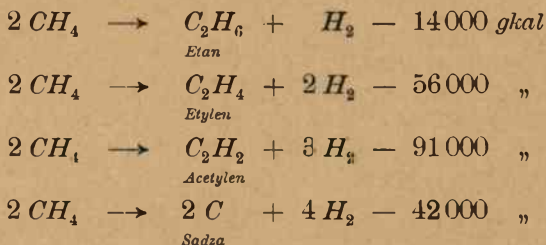


Możliwość tego rodzaju syntezy drobin etanu C_2H_6 z 2 drobin metanu CH_4 jest więc uwarunkowana wstępem wzmożeniem zasobu energii grupy $[CH_3]$ w stosunku do drobin CH_4 . Energia ta musi więc być dostarczona z zewnątrz: — 1) jako energia cieplna przez ogrzewanie, lub — 2) jako energia elektryczna przez wyładowanie o wysokim napięciu, a może też — 3) jako energia ultrafioletowego naświetlania, co stwierdza się w szczególności w przypadku wyższych węglowodorów od C_2H_6 poczynawszy (*Kemula* 1927 r.). To wzmożenie wewnętrznej energii nowej, przejściowej drobin, jest podniesieniem jej zdolności reakcyjnej w stosunku do drobin pierwotnej, jest więc jej „aktywacją”.

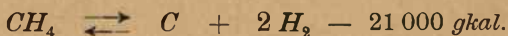
Nietrudno zrozumieć, że aktywacja drobin metanowej CH_4 musi wzrastać w miarę zrywania dalszych wiązań ($C-H$). Łatwo też przewidzieć, że w przypadku zerwania 2 wiązań tegoż rodzaju z drobin metanu CH_4 może powstać drobina C_2H_4 etylenu, a przez aktywację 3 wiązań — drobina acetylenu C_2H_2 , aż wreszcie ostatecznie — wolny węgiel C jako sadza. — Analogiczne rozważanie przeprowadzone z drobiną etanu C_2H_6 , a także z drobinami innych węglowodorów — otwiera niemal nieograniczone możliwości coraz to głębszych kondensacji, czyli coraz to dalszego nagromadzania się atomów węgla w drobinie węglowodoru, oraz najrozmaitszego powiązania się ich ze sobą w otwarte bądź też w zamknięte łańcuchy.

Wszystkie tego rodzaju kondensacje przebiegają z pobraniem energii w mniejszej lub większej mierze. Znając skądinąd energię pojedynczych wiązań ($C-H$), oraz wiązań ($C-C$) i ($H-H$) — nietrudno obliczyć ostateczny bilans cieplny podobnie pomyślanych przemian. A więc np. dla powyżej wymienionych kondensacji me-

tanu I-stopnia całość przewidywanych przemian pirogenetycznych przedstawia się następująco:



3. *Otrzymywanie sadzy z metanu.* — Z powyższego wywodu widoczne, że pirolityczny rozkład drobiny metanowej w końcowym swym wyniku doprowadzić musi do wydzielania się czystego węgla, który też w rzeczywistości wytwarza się tu jako sadza. To wydzielanie się sadzy przy ogrzewaniu metanu rozpoczyna się już w stosunkowo niskiej temp. 300°, a jest zupełne powyżej 1000°, jak o tem świadczy dana Tab. IX, określająca % zawartości gazowych składników równowagi:



Rozkład metanu ogrzewanego w zamkniętej przestrzeni, bez usuwania wytwarzającego się zeń wodoru, poniżej 1000° nie może więc być zupełny. Okazuje się nadto, że reakcja rozkładu tego nie przebiega dostatecznie szybko. Stąd widoczna, że całkowity rozkład metanu na sadzę i wodór wymaga następujących warunków postępowania: — 1) temp. blizkiej $t = 1000^\circ$, — 2) użycia katalizatorów, któremi są tu sproszkowane metale: *Fe, Ni, Co, Cu*. — Ten drugi warunek dostatecznego przyspieszenia reakcji umożliwia bowiem przeprowadzanie jej w sposób ciągły, a zatem metodą przepływu gazu przez stosunkowo nieznaczną przestrzeń ogrzewalną, jaką stanowić mogą odpowiednio dobrane rury żelazne.

Tab. IX. — Dysocjacja termiczna metanu
w stanie równowagi w granicach $t = 300^\circ - 1000^\circ$.

t°	300°	400°	500°	600°	800°	1000°
% CH_4	96.9	86.2	62.5	31.7	4.4	0.4
% H_2	3.1	13.8	37.5	68.3	95.6	99.6

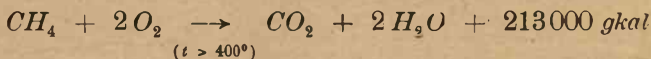
Uwaga. — Skoro powyższa reakcja całkowitego rozkładu metanu jest reakcją odwracalną, to oczywista, że wychodząc z sadzy *C* i wodoru H_2 powinno się otrzymać metan CH_4 . I rzeczywiście można w ten sposób zrealizować syntezę metanu przepuszczając wodór nad rozgrzaną sadzą w obecności *Ni* jako katalizatora, albo też użyciem wyładowań elektrycznych.

4. *Upłynnianie metanu.* — Pod nazwą tą nie należy rozumieć skraplania gazowego metanu jako takiego na ciecz — lecz proces takiej przemiany chemicznej, która prowadzi do przetworzenia go w mieszaniny węglowodorów wyższych, stanowiących razem ciecz w rodzaju np. benzyny. Zagadnienie to — jak z powyższego rozważania ogólnego wynika — możliwe jest do rozwiązania na drodze pirolizy metanu lub innych gazowych węglowodorów naftowych. Doświadczalnie już oddawna stwierdzonem zostało (*Berthelot* i inni), że metan przeprowadzany szybko przez krótkie a dostatecznie wysoko ogrzane rury, np. do 1000° i powyżej, wytwarzać może — w zależności od warunków — różne produkty kondensacji, np. naftalin $C_{10}H_8$, oraz oleiste węglowodory, np. benzen C_6H_6 , a także gazowe, np. acetylen C_2H_2 . Obecnie liczne prace doświadczalne kilku lat ostatnich spostrzeżenia te nie tylko potwierdziły, lecz dokładniej określiły już warunki, w jakich pożądana kondensacja najwydatniej do skutku przychodzi.

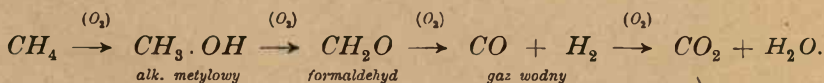
Okazało się mianowicie, że w zależności: — 1) od wysokości temperatury: $t = 300-3000^\circ$; — 2) od użytego ciśnienia p zmniejszonego lub zwiększonego; — 3) od szybkości przepływu pierwotnego gazu (metanu) przez przestrzeń ogrzewaną; i wreszcie — 4) przy zastosowaniu swoistych katalizatorów, któremi są tu jak zwykle różne metale ciężkie, np. *Fe*, *Ni*, *Wo* i t. p. — drogą pirolizy metanu lub metanowych gazów, np. gazu koksowniczego, można dojść do wytwarzania węglowodorowych produktów oleistych, rozmaitego składu.

Mimo ogromnej doniosłości powyższego zagadnienia, wobec wzrastającego wciąż zapotrzebowania benzyny, sprawa ta dotąd technicznie nie jest rozwiązana w tym stopniu, by upłynnienie metanu weszło w stadjum realizacji przemysłowej. Przypuszczać jednak można, że stać się to może w niedalekiej przyszłości.

5. *Utlennianie metanu.* — Poprzednio już omówiliśmy reakcję całkowitego spalania metanu jako reakcję, której ciepło jest źródłem energetycznej wartości metanu jako paliwa:



co na 1 m^3 CH_4 wynosi $q = 9550 \text{ gkal}$. W reakcji tej wszystkie 4 atomy wodoru zostają wyrwane z połączenia z węglem. Gdybyśmy znaleźli metodę kolejnego bezpośredniego utleniania atomów wodorowych w drobinie metanu, wtedy możliwe byłoby wytwarzanie się następujących połączeń:



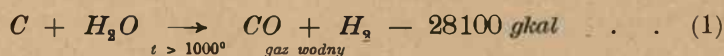
Każdy z tych produktów jest cennym materiałem chemicznym. Niestety bezpośredniem utlenianiem metanu niepodobna zatrzymać re-

akcji tej na alkoholu CH_3OH . Również i otrzymywanie formaldehydu przez niezupełne spalanie metanu nie znalazło dotąd praktycznego rozwiązania technicznego.

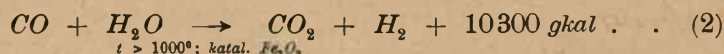
6. *Otrzymywanie wodoru z metanu.* — Technicznie wódor otrzymuje się obecnie następującymi reakcjami:

1) Przez elektrolizę wodnych roztworów $NaCl.aq$ (p. Chem. Ogól. VIII, str. 398) obok jednocześnie wytwarzanego $NaOH$.

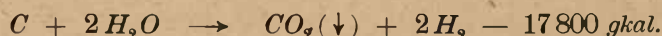
2) Przez rozkład wody rozżarzonym węglem C . — Najpierw powstaje stąd mieszanin, zwana „gazem wodnym“:



która już jako taka jest cennym materiałem opałowym, produkowanym na wielką skalę w hutnictwie. Z gazu wodnego przez proces zwany „konwertowaniem“ usuwa się CO jako CO_2 , co uskutecznia się drogą reakcji:



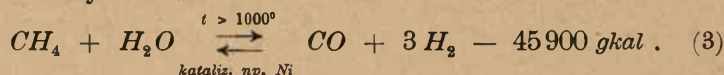
Ostateczny bilans obu tych przemian prowadzi: do wytworzenia się 2 gr-drobin H_2 z 1 gr-atomu C kosztem — 17800 g-kal włożonej energii, jak to wynika z sumowania (1) i (2) reakcji:



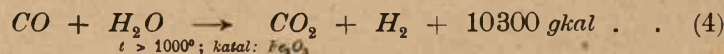
Uwaga. — Usunięcie CO_2 ze skonwertowanego gazu wodnego można przeprowadzić rozmaicie: albo wykropleniem przez kompresję, albo częściowo przez wymycie zimną wodą, albo wodą wapienną.

Uwaga. — Przemianę CO na CO_2 można też przeprowadzić reakcją: $CO + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2$, która zachodzi w $t = \text{ok. } 500^\circ$, a więc poniżej temp. rozkładu $CaCO_3$. Reakcję tę można przeto zastąpić reakcją (2), a jednocześnie uniknąć operacji usuwania CO_2 z mieszaniny gazowej.

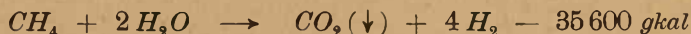
3) Przez rozkład metanu CH_4 przy pomocy pary wodnej otrzymać można również wódor H , jeśli się operuje dostatecznie wysoką temperaturą ($t > 1000^\circ$), gdzie drobina CH_4 jest całkowicie zdysocjowana. Wtedy oczywiście wytwarzający się (in statu nascendi) węgiel rozkładać też musi i wodę w myśl końcowej przemiany:



Z układu tego przy użyciu nadmiaru pary H_2O przez konwersję CO na CO_2 , tj. przez powyżej omówioną reakcję (2) wytwarza się jeszcze 1 drobina H_2 :



Obie przemiany (3) i (4) w wyniku zbiorowym prowadzą ostatecznie do wytworzenia 4 drobin H_2 z 1 drob. CH_4 i 2 drobin H_2O :



To wytwarzanie wodoru z metanu stanowić może zatem metodę technicznego otrzymywania wodoru, co wobec wzrastającego wciąż zapotrzebowania wodoru, np. do syntezy amoniaku NH_3 , a także do wielu innych celów, jest zagadnieniem wielkiej doniosłości.

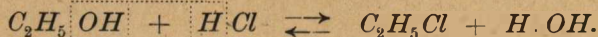
Uwaga. — Stała równowagi reakcji (3), tj. wartość liczbową wyrażenia $K = \frac{[CO] \cdot [H_2]^3}{[CH_4] \cdot [H_2O]}$ — w myśl wymagań termodynamiki — z wzrostem temperatury musi tu wzrastać, albowiem jest to reakcja endotermiczna w kierunku wytwarzania drobin CO i $3H_2$. Natomiast obniżenie temperatury powinno przesunąć równowagę w kierunku odwrotnym, tj. podnosić stężenia drobin CH_4 i H_2O . A zatem powyższą reakcję można również użyć i do otrzymywania metanu, wychodząc z CO i H_2 . Praktycznie realizuje się to przy użyciu ogrzanego niklu Ni jako katalizatora (p. w. str. 137).

VIII.

Chlorowcopochodne parafin.

Metody otrzymywania. — Pod nazwą chlorowcopochodnych rozumiemy związki, które wyobrazić sobie możemy jako powstałe z węglowodorów przez zastąpienie jednego lub kilku atomów wodoru atomami chlorowca. Takie bezpośrednie podstawienie chlorowca w węglowodorze ogólnego wzoru C_nH_{2n+2} wykonać można tylko chlorem Cl , bromem Br w węglowodorach o mniejszej liczbie atomów węgla, lecz nie daje się przeprowadzić z jodem. Warunki tych reakcji omówiliśmy ogólnie pośrednio, analizując je na przykładzie chlorowania metanu (p. w. str. 140).

W praktyce przeto w celu otrzymania związków chlorowych i bromowych postępuje się odmiennie, a mianowicie działa się nadmiarem chlorowodoru HCl albo bromowodoru HBr na odpowiedni alkohol, np. alkohol etylowy $C_2H_5.OH$:



Reakcja ta może być w zależności od warunków przeprowadzona w jedną lub drugą stronę, (p. n. str. 166, przem. 3.), co rozpatrzemy następnie dokładniej w rozdziale o alkoholach.

Własności fizyczne — chlorowcopochodnych węglowodorów. — Chlorowcopochodne węglowodorów są to przeważnie ciała w zwykłej temperaturze ciekłe — o ile nie posiadają zbyt wiele atomów węgla w drobinie — o przyjemnej eterycznej woni, w wodzie rozpuszczalne, natomiast łatwo mieszające się w każdym stosunku z alkoholem, eterem, oraz również wzajem między sobą. — Punkty wrzenia oraz gęstości jodopochodnych są większe aniżeli bromopochodnych, tych znów — wyższe, aniżeli chloropochodnych.

Również w miarę im więcej atomów chlorowca wstępuje w drobinę, tem więcej wzrasta gęstość i podnoszą się punkty wrzenia, jak o tem świadczy załączona Tab. X, zestawiona dla najprostszych ciał tej kategorii związków.

Tab. X. — Stałe fizyczne chlorowcopochodnych węglowodorów.

Wzór	N a z w a	Temp. topnienia t_k	Temp. wrzenia t_w	Gęstość wzgl. wody d
CH_3Cl	Chlorek metylu	— 92°	— 24°	0.952
CH_3Br	Bromek „	— 93°	+ 4°	1.664
CH_3J	Jodek „	— 66°	+ 43°	2.285
CH_2Cl_2	Chlorek metylenu	— 97°	+ 41°	1.377
CH_2Br_2	Bromek „		+ 98°	2.497
CH_2J_2	Jodek „	+ 4°	+ 150°	3.333
$CHCl_3$	Chloroform	— 70°	+ 61°	1.499
$CHBr_3$	Bromoform	+ 8°	+ 151°	2.900
CHJ_3	Jodoform	+ 120°	<i>sublimuje</i>	4.008
CCl_4	Czterochlorek węgla	— 30°	+ 77°	1.593
CBr_4	Czterobromek „	+ 92°	+ 189°	3.420
CJ_4	Czterojodek „	<i>rozkłada się za ogrzan.</i>		4.320
C_2H_5Cl	Chlorek etylu	— 139°	+ 12°	0.917
C_2H_5Br	Bromek „	— 119°	+ 39°	1.450
C_2H_5J	Jodek „	— 111°	+ 72°	1.934
$C_2H_4Cl_2$	Chlorek etylenu	— 35°	+ 84°	1.265
$C_2H_4Br_2$	Bromek „	+ 8°	+ 131°	2.189
$C_2H_4J_2$	Jodek „	+ 81°	<i>rozkłada się</i>	2.07

Chemiczne własności chlorowcopochodnych parafin. —

Ogólną cechą chemiczną tych połączeń jest zdolność do wymiany chlorowca na bardzo rozmaite rodniki np. alkile $[C_nH_{2n+1}]$, grupę cjanową $[CN]$ i t. d., a także na hydroksyl $[OH]$ i wodór $[H]$. Zdolność ta jest największa u jodopochodnych, najmniejsza u chloropochodnych.

1) Podstawienie chlorowca alkilem. — Niektóre z tych reakcyj poznaliśmy już wyżej, np. działanie metalicznego sodu Na na chlorki, bromki lub jodki alkilów (str. 141 i 144). Jest to podstawienie chlorowca alkilem R , którego wynikiem jest synteza węglowodorów wyższych z niższych. — Możemy ją przedstawić ogólnie jako przemianę:



gdzie litery R_1 , R_2 oznaczają grupę alkilową, np. CH_3 , C_2H_5 i t. d., a litera X — chlorowiec, tj. Cl , Br , J .

Synteza tego rodzaju może być przeprowadzona także drogą pośrednią — przez metalo-alkilowe połączenia (p. n. str. 167).

2) Podstawienie chlorowca X wodorem H według ogólnego wzoru prowadzi z powrotem do węglowodorów:



Uskutecznia się to działaniem wodoru H w chwili jego wywiązywania się *in statu nascendi*. — Do wywiązywania wodoru używa się reakcji Zn (pyłku) na kwas np. HCl , octowy, lub działania sodu metalicznego na alkohol (p. str. 122). W ten sposób np. można z chlorku propilu $CH_3CH_2CH_2Cl$ — otrzymać propan $CH_3CH_2CH_3$ i t. d.

3) Podstawienie chlorowca X hydroksem $[OH]$, tj. przejście do alkoholi, jest reakcją, którą można ogólnie przedstawić równaniem:



Podstawienie to uskutecznia się niekiedy wprost działaniem wody, najczęściej jednak działaniem rozcieńczonych roztworów wodorotlenków np. $NaOH$, lub Ag_2O . — Reakcję tę rozpatrzmy raz jeszcze przy alkoholach bardziej szczegółowo, tu zauważymy jedynie, że jest to ta sama reakcja, która daje się przeprowadzić w odwrotnym kierunku celem otrzymania chlorowcopochodnych $R.X$ z odpowiedniego alkoholu, działem chlorowcowodoru $H.X$ (p. w. str. 123).

4) Odszczepienie chlorowca wraz z wodorem, tj. odszczepienie chlorowodoru HX . — Reakcję tę uskutecznia się np. stężonym KOH :



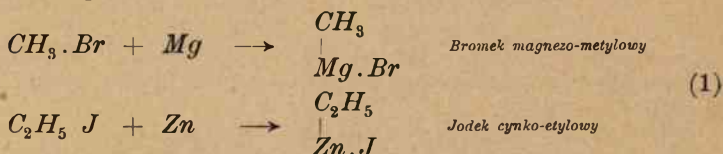
co jak widzimy, prowadzi do węglowodorów o składzie $C_n H_{2n}$, a więc odmiennych od parafin $C_n H_{2n+2}$. — Są to olefiny, z którymi zapoznamy się dokładnie w następnym rozdziale.

5) Wymiana chlorowca X na grupę amidową $[NH_2]$ prowadzi do wytworzenia związków amidowych $R.NH_2$. — Uskutecznia się ją działaniem amonjaku NH_3 według następującego ogólnego wzoru:

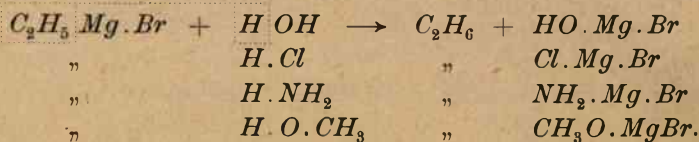


Reakcja ta będzie omówiona szczegółowiej w rozdz. o aminach.

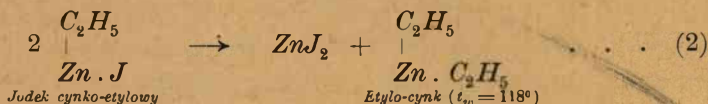
Synteza węglowodorów przez chlorowco-metalo-alkile lub metalo-alkile. — Chlorowco-pochodne węglowodorów nasyconych ogólnego wzoru $R.X$, mimo że są związkami nasyconemi w swym rodniku węglowodorowym, tj. w alkilu R , zdolne są jednak do pewnych reakcyj przyłączeń, a mianowicie z metalami, w szczególności z Zn i Mg . Powstają stąd połączenia metalo-organiczne, a mianowicie np:



Chlorowco-metalo-alkile — są to jednak połączenia do tego stopnia nietrwałe, że chcąc je wyodrębnić należy zachować wyjątkowe warunki ich wytwarzania. A więc np. bromki lub jodki magnezo-alkilowe należy syntezować w środowisku zupełnie odwodnionego eteru (*Grignard*), w przeciwnym bowiem razie ulegają rozpadowi i z wytworzeniem odpowiedniego chlorowco-magnezowego połączenia. Wszelkie związki zawierające w swych drobinach „aktywne“ atomy wodoru, a zatem np: woda $HO.H$, alkohole $R.OH$, kwasy, amonjak NH_3 właśnie w powyższy sposób działają, jak tego przykładem są następujące przemiany:



Ta nietrwałość połączeń chlorowco-metalo-alkilowych jest tak wielka, że w większości przypadków niepodobna ich wyosobnić nawet ze środowiska nieczynnego, jakim jest dla nich np. eter, ulegają one bowiem następcej przemianie, która prowadzi do wytworzenia się związków metalo-alkilowych. Przykładem takiego rodzaju dalszej przemiany są chlorowco-alkilowe związki cynku, np. podany powyżej jodek cynko-etylowy $C_2H_5 \cdot Zn \cdot J$, który z miejsca przetwarza się w etylo-cynk $(C_2H_5)_2Zn$, zgodnie z następującym schematem tej reakcji:



Metalo-alkilowe związki, których odkrycie sięga 1853 r. (*Frankland*), należą również do połączeń małej trwałości i niezwykle wielkiej podatności do różnych reakcyj wymiennych. — Niektóre z nich są nawet na powietrzu samozapalne np. cynkowe. — Działaniem wody hydrolizują się odrazu, odszczepiając swoje alkile jako węglowodory, w myśl przemiany:



Reagują z łatwością z chlorowco-alkilami, przez co stanowią ogromnie ważny przejściowy materiał do syntezy wyższych węglowodorów. A więc np:



A zatem ogólnie można drogą tą syntezować najrozmaitsze węglowodory z odpowiednich drobin metalo-alkilów i jodków alkilów:



Uwaga. — Związki chlorowco-metalo-alkilowe, w szczególności chlorowco-magnezq-alkile, nadają się również do syntez najrozmaitszych organicznych połączeń (metoda *Grignarda*), o czym obszerniej będzie mowa w rozdziale o ketonach i aldehydach.

Wszystkie te przemiany chlorowcopochodnych parafin mają bardzo wielkie znaczenie w reakcjach chemji organicznej, pozwalają bowiem syntetycznie otrzymywać bardzo liczne związki rozmaitych typów. — Z przemianami temi w dalszym ciągu wykładu będziemy mieli niejednokrotnie do czynienia.

Chlorowcopochodne parafin. — Wymienimy tu jedynie najważniejsze związki tej grupy.

1. *Chloropochodne.* — **Jednochlorometan** CH_3Cl albo chlorek metylu jest gazem łatwo się skraplającym, o niskiej $t_w = -24^\circ$.

Chlorek metylenu CH_2Cl_2 — jest cieczą, wrzącą w $t_w = +41^\circ$.

Chloroform CHCl_3 — czyli trój-chloro-metan, ciecz o słodkawej woni, wrząca w $t_w = +61^\circ$, zestalająca się w $t_k = -70^\circ$. — To nader ważne ciało otrzymuje się działaniem wapnia bielącego $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ na alkohol $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$. — Mechanizm tej reakcji jest dość złożony, a przebieg odbywa w kilku fazach: tworzy się zapewne najpierw aldehyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, potem chloral CCl_3CHO , wreszcie chloroform CHCl_3 . — Otrzymany tą drogą chloroform oczyszcza się przez destylację.

Chloroform zupełnie czysty do celów leczniczych (narkozy) otrzymuje się przez rozkład wodnika chloralu $\text{CCl}_3.\text{CHO}.\text{H}_2\text{O}$ ługiem sodowym NaOH na zimno (p. n.).

Chloroform nie jest ciałem trwałem, na powietrzu, szczególniej w świetle, powoli się rozkłada, wydzielając chlor Cl , chlorowódor HCl i fosgen COCl_2 . Rozkład chloroformu jest hamowany obecnością nawet małej ilości alkoholu, z tego powodu do chloroformu używanego w lecznictwie dodaje się zwykle ok. 1% alkoholu.

Chloroform ma wielkie zastosowanie w chirurgji, jako środek usypiający i wywołujący ogólne znieczulenie organizmu. Wprowadzony został do tego celu poraz pierwszy przez *Simpsona* w Edynburgu w 1847 r.

Doświadczenie. — Otrzymywanie chloroformu CHCl_3 . — Do kolby destylacyjnej wprowadzamy 10 cm^3 czystego $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 10 cm^3 H_2O i 25 g chlorku bielącego $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. — Kolbę łączymy z chłodnicą i słabo ogrzewamy na łaźni piaskowej, poczem gdy reakcja się rozpoczęła, usuwamy płomień: zawartość kolby mocno się pieni, a do rozdzielacza, jako odbieralnika przedestylowuje się chloroform oraz woda. Chloroform tworzy dolną warstwę destylatu, która może być łatwo spuszczona i oddzielona od wody (Rys. 12).

Jednochloroetan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ — czyli chlorek etylu, ciecz nisko wrząca w $t_w = 12^\circ$ otrzymuje się działaniem trójchloru fosforu PCl_3 na alkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ według przemiany:



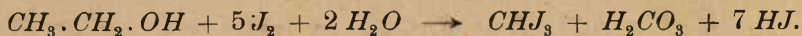
Wskutek swej niskiej temperatury wrzenia chlorek etylu w zwykłej temperaturze otoczenia odparowuje nader szybko, a pochłaniając ciepło (parowania), oziębia przedmiot, z którego się ulatnia. Wylany np. na rękę, sprawia bardzo silne uczucie zimna i przez to oziębienie powoduje miejscowe znieczulenie. Używa się go przeto do lżejszych operacyj zewnętrznych, np. w dentystyce.

2. *Bromopochodne parafin* — nie przedstawiają nic osobliwego w porównaniu do chloropochodnych, nie mają też większego zastosowania praktycznego. — Fizyczne własności najprostszych ciał tej grupy podane są w Tab. X, str. 165.

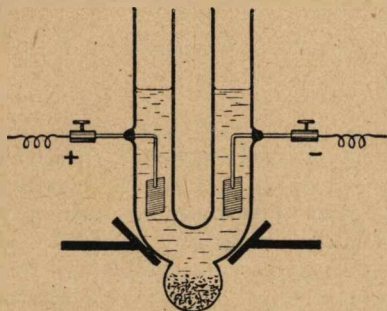
Bromek etylu C_2H_5Br , analogiczny do chlorku etylu C_2H_5Cl otrzymuje się działaniem bromowodoru HBr na alkohol.

3. *Jodopochodne*. — Najważniejszym z jodo-pochodnych jest trój-jodometan, czyli jodoform.

Jodoform CHJ_3 — otrzymuje się działaniem jodu J_2 na alkohol C_2H_5OH w roztworze alkalicznym np. KOH , według sumarycznego równania:



Zamiast wolnych kwasów H_2CO_3 i HJ powstają tu oczywiście ich sole potasowe. — Reakcję tę wykonywa się najłatwiej elektrolitycznie w aparacie jak na Rys. 51. Wolnego jodu nie dodaje się wtedy, lecz dostarcza go na anodzie elektroliza KJ .



Rys. 51. — Otrzymywanie jodoformu — metodą elektrolityczną: wydzielany na anodzie jod J , reaguje z alkoholem, przetwarzając go na jodoform.

Jodoform jest ciałem krystalicznym, żółtem, o nieprzyjemnej woni, topiącem się w temp. $+120^{\circ}$, w wodzie gorącej nieco się rozpuszcza. — Ma zastosowanie jako silny środek antyseptyczny w chirurgji: używa się go do zabezpieczenia ran od zakażeń, bądź w postaci czystej, bądź też jako gazy napojonej jodoformem, czyli gazy jodoformowej.

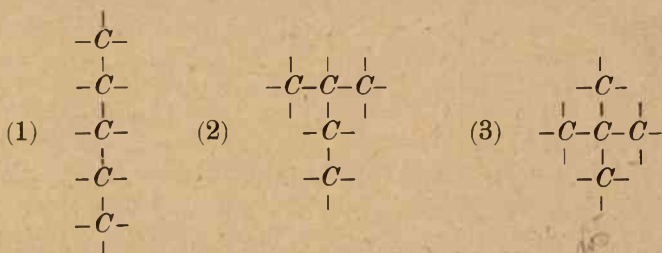
Doświadczenia. — 1) W probówce do 1 cm^3 alkoholu dodajemy 10 cm^3 miernie stężonego roztworu jodu w jodku potasu, a następnie węglanu potasowego, aż zniknie brunatna barwa jodu. Mieszaninę ogrzewamy: po oziębieniu osadzają się żółte kryształki jodoformu.

2) W naczyniu takim, jak wyobraża Rys. 51, elektrolizujemy mieszaninę: 20 cm^3 alkoholu, 10 g KJ z 10 g Na_2CO_3 w 100 cm^3 H_2O w temp. $60-80^{\circ}$, prądem o gęstości 1 Amp. na 1 dm^2 . Z anody opada jodoform w żółtych kryształkach. Po 2—3 godz. reakcja skończona, a wydajność wynosi około 70% .

IX.

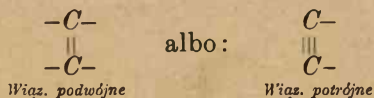
Węglowodory nienasycone.

Ogólna charakterystyka związków nienasyconych. — *Związki nasycone.* — Rozpatrywaliśmy dotąd tylko takie węglowodory ogólnego wzoru C_nH_{2n+2} , w których atomy węgla związane były ze sobą zawsze tylko jedną wartościowością i tworzyły otwarte łańcuchy węglowe. Były to wszystko związki nie dające reakcji przyłączeń, a tylko reakcje wymiany, czyli związki nasycone. — Wyrażone wzorami budowy związki takie lub rodniki w skład ich wchodzące, składają się zawsze ze szkieletu węglowego, prostego lub rozłożonego, lecz zawsze otwartego. Np. taki pięcioczłonowy szkielet węglowy, odpowiadający drobinie o składzie 5 atomów węgla, mógłby mieć jedną z 3 następujących postaci:

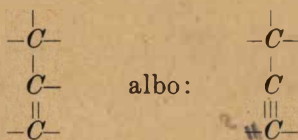


Wszystkie pozostałe, t. j. niezużyte na wytworzenie szkieletu węglowego wartościowości każdego z atomów C są tu oczywiście wysyczone powinowactwem innych atomów. Jeśli to będą np. same atomy H , to powyższe 3 szkielety odpowiadają budową swą 3 izomerycznym pentanom (p. w. str. 145).

Związki nienasycone. — Istnieją jednak całe szeregi innych połączeń węglowych, które w przeciwieństwie do związków nasyconych, mają zdolność wytwarzania najrozmaitszych reakcyj przyłączeń. Są to związki nienasycone. — Wyrazem jednoznaczny tej ich cechy ogólnej, jest swoista budowa ich szkieletu węglowego, co do którego przyjąć musimy, że w skład jego wchodzi atomy węgla, związane z sobą więcej niż jedną jednostką powinowactwa chemicznego. Będą to więc ciała, posiadające „podwójne” lub „potrójne” wiązania węglowe:



Np. otwarty łańcuch węglowy ułożony z trzech atomów węgla o jednym podwójnym lub potrójnym wiązaniu, ma budowę wyrażającą się wzorami:



Tego rodzaju łańcuchem węglowym o jednym i podwójnym lub potrójnym wiązaniu dwóch atomów węgla odpowiadają w związkach węglowodorów połączenia ogólnego wzoru C_nH_{2n} i C_nH_{2n-2} . — Nadto mogą istnieć również połączenia, zawierające więcej niż jedno wielorakie wiązanie. — Wszystkie te związki noszą nazwę związków nienasyconych (p. w. str. 126).

Uwaga. — Z powyższego wynika, że związek węglowy o 1 tylko atomie węgla C w drobinie, nie może tworzyć łańcucha węglowego o podwójnym lub potrójnym wiązaniu. — Nie może więc istnieć np. węglowodór nienasycony odpowiadający metanowi CH_4 , a więc węglowodór metylen o wzorze CH_2 , ani też węglowodór CH lub CH_3 . Fakt ten jest bardzo ważny, jest on bowiem jednym z pośrednich dowodów, przemawiających za istnieniem podwójnych wiązań atomów węgla w związkach nienasyconych. Istotnie, gdybyśmy dla wyjaśnienia własności związków nienasyconych przyjęli inne hipotezy, jak np. to, że atom węgla może w nich występować także jako pierwiastek dwuwartościowy, albo że w związkach węglowych istnieć mogą trwale niezaspokojone wartościowości atomów węgla, natenczas istnienie węglowodorów o składzie C_nH_{2n} wprawdzie nie stałoby w sprzeczności z temi hipotezami, nie zrozumiałą byłaby jednak przyczyna, dlaczego nie istnieje nienasycony o jednym atomie węgla związek CH_2 , ani też związki CH i CH_3 . Skoro natomiast założymy, że związki nienasycone powstają przez wytwarzanie się podwójnych, lub potrójnych wiązań pomiędzy atomami węglowymi, tworzącymi łańcuch, nieistnienie związków nienasyconych o jednym atomie węgla jest oczywiste.

1. Pochodne etylenu: olefiny C_nH_{2n} .

Ogólna charakterystyka. — Najprostszym węglowodorem o podwójnym wiązaniu może być węglowodór, zawierający co najmniej dwa atomy węgla, a więc związek o budowie $CH_2=CH_2$. Przez podstawienie wodorów tego połączenia rodnikami alkoholowymi (alkilami) możemy wyprowadzić inne węglowodory tego szeregu o wzorze ogólnym C_nH_{2n} . Będą to więc pochodne etylenu, tak

samo jak węglowodory gromady C_nH_{2n+2} czyli parafiny są pochodniami metanu. Węglowodory szeregu etylenowego noszą nazwę olefinów.

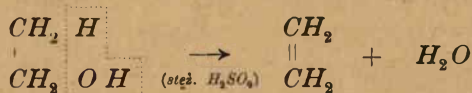
Poszczególne człony węglowodorów tej grupy noszą nazwy, urobione z nazwy odpowiedniego węglowodoru nasyconego, przez zamianę końcówki „an” na „ilen” lub „ylen”. Tak np. odpowiadający propanowi C_3H_8 , węglowódor rzędu etylenowego C_3H_6 , tj. $CH_3.CH=CH_2$, będzie się nazywał propylenem; odpowiadający butanowi C_4H_{10} , węglowódor C_4H_8 , wzoru $CH_3.CH_2.CH=CH_2$ butylenem i t. d.

Tab. XI. — Stałe fizyczne olefinów C_nH_{2n} .

Wzór	Budowa	Nazwa	Temp. wrz. t_w
C_2H_4	$CH_2=CH_2$	Etylen	— 103°
C_3H_6	$CH_3.CH=CH_2$	Propylen	— 50°
C_4H_8	$CH_3.CH_2.CH=CH_2$	Butylen (α)	— 5°
	$CH_3.CH=CH.CH_3$	Butylen (β)	+ 1°
	$(CH_3)_2.C=CH_2$	Dwu-metylo-etylen	— 6°
	$CH_3.(CH_2)_2.CH=CH_2$	Amilen norm.	+ 39°
C_5H_{10}	$CH_3CH_2.CH=CH.CH_3$	Etylo-metylo-etylen	+ 36°
	$(CH_3)_2.C=CH.CH_3$	Trój-metylo-etylen	+ 37°
	$CH_3.(CH_2)_3.CH=CH_2$	Norm. heksylen	+ 68°
C_6H_{12}	$(CH_3)_2.C=C.(CH_3)_2$	Tetra-metylo-etylen	+ 73°
	i t. d.		

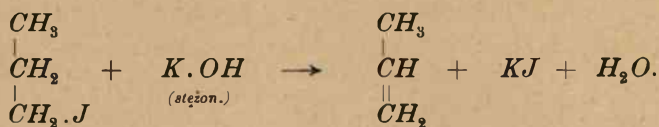
Otrzymywanie węglowodorów nienasyconych. — Z ogólnych metod otrzymywania węglowodorów nienasyconych szeregu olefinowego najważniejszemi są reakcje następujące:

1) Dehydratacja, czyli odwodnienie alkoholów. — Uskutecznia się to działaniem silnych środków odciągających składniki wody, np. stęż. kw. siarkowego H_2SO_4 . Reakcja przebiega wówczas według schematu:



2) Oderwanie chlorowcowodoru HX z chlorowcopochodnych $C_nH_{2n+1}.X$. — Reakcja tego rodzaju najłatwiej prze-

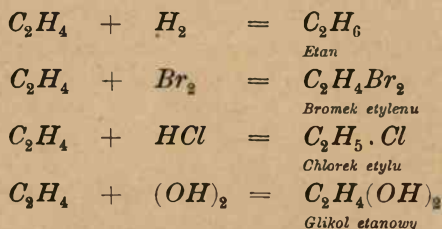
biega z jodkami alkilów. — Przeprowadza się zwykłe działaniem stężonego roztworu wodorotlenku *KOH*. — Stężony roztwór wodorotlenku potasowego odbiera od drobiny jodku alkilu *R.J* jodowodor *HJ*, przez co wytwarza się węglowodór nienasycony.



Uwaga. — Rozcieńczzone roztwory zasad działają odmiennie, wytwarzając alkohole (p. w. str. 166 i 167).

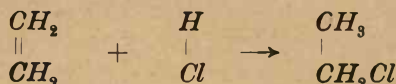
Własności chemiczne. — *Charakterystyka ogólna.* — Najważniejszą cechą, charakteryzującą węglowodory nienasycone, jakoteż i wszystkie inne kategorie nienasyconych połączeń organicznych, jest ich zdolność do rozmaitych reakcyj przyłączenia. — Przyłączenie odbywa się zawsze tak, iż 2 jednowartościowe atomy, lub grupy atomów, wstępują w związek z drobiną nienasyconego ciała, wytwarzając związek nasycony.

Najłatwiej i najenergiczniej działają tu: wodór *H*, chlorowce zwłaszcza brom *Br*, kwasy chlorowcowodorowe *HX*, woda utleniona *H₂O₂*. — W ten sposób np. reaguje etylen, zamieniając się na etan, lub pochodne etanu, w myśl następujących przemian:

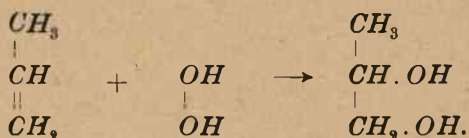


Wszystkie inne połączenia nienasycone zachowują się analogicznie.

Ta zdolność związków nienasyconych do reakcji przyłączenia znakomicie tłumaczy się ich wzorami budowy jak o tem była mowa obszerniej (p. w. str. 126 i 171). Przyłączenie następuje w miejscu podwójnego wiązania, które zamienia się na pojedyncze, a wolne dwie jednostki wartościowości wiążą nowe atomy lub grupy. — A więc np. powyższa reakcja przyłączenia chlorowcowodoru przez etylen w schemacie budowy przedstawia się następująco:



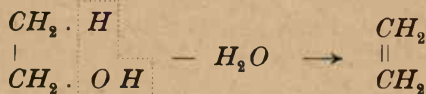
Tak samo też należy pojmować reakcje utlenienia: np. utlenienia propylenu na dwuhydroksylowy alkohol, czyli odpowiedni glikol:



Związek powstały niema już wiązań podwójnych, nie jest więc już zdolny do przyłączeń dalszych.

Próba na podwójne wiązanie. — Czy więc związek badany zawiera wiązania podwójne, czy nie — sprawdzić to możemy jedną z powyżej przytoczonych reakcyj. Najwygodniej jest użyć do tego celu bromu Br_2 . Parę kropel wody bromowej $\text{Br}_2.\text{aq}$ wyklócamy z badanym związkiem. Jeżeli roztwór natychmiast się odbarwia i nie wydziela się HBr , mamy do czynienia ze związkiem nienasyconym, w przeciwnym razie — ze związkiem nasyconym (p. n. str. 176, albo str. 127, Dośw. 2).

Etylen C_2H_4 . — Otrzymuje się zwykle działaniem stęż. kw. siarkowego H_2SO_4 na alkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, w myśl podanej już kilkakrotnie poprzednio przemiany (p. Dośw. 1, str. 126.).



Powstaje również podczas suchej destylacji węgla kamiennego i z tego powodu znajduje się w gazie świetlnym, w ilości ok. 4—5% (p. n. Dośw. 2.).

Własności. — Etylen jest gazem bezbarwnym, o słodkawym zapachu, jego temp. krytyczna $+9.3^\circ$, wrze w $t_w = -103^\circ$ i krzepnie w $t_k = -169^\circ$. — Pali się świecącym płomieniem, zamieniając się oczywista na H_2O i CO_2 . — Chemiczne własności etylenu omówiliśmy w ogólnym opisie olefinów, w szczególności więc wymienimy tu raz jeszcze reakcję z chlorowcami.

Chlorek etylenu $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ tworzy się od razu przez doprowadzenie gazowego chloru do etylenu. Jest to oleista ciecz o $t_w = 84^\circ$, odkryta w Holandji jeszcze w 1795 r. i zwana dawniej „olejkiem chemików holenderskich“.

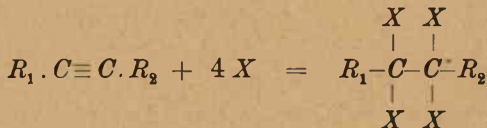
Bromek etylenu $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ — wytwarza się analogicznie (p. n. Dośw. 2, oraz str. 127). Jest to ciecz oleista, krzepnąca w $t_k = 8^\circ$, o bardzo przyjemnej woni, podobnej do chloroformu.

Doświadczenia. — 1) Otrzymywanie etylenu C_2H_4 . — Doświadczenie to opisaliśmy poprzednio na str. 127, Rys. 47.

2) Obecność etylenu i innych związków nienasyconych w gazie świetlnym. — Cylinder, wypełniony nad wodą gazem świetlnym, wstrząsamy z niewielką ilością wody bromowej *Br.aq* czerwona barwa bromu znika i niema przytem żadnego wydzielania się bromowodoru HBr . — Nastąpiła więc wyłącznie reakcja przyłączenia.

2. Pochodne acetylenu C_nH_{2n-2} .

Ogólna charakterystyka. — Poprzednio rozważyliśmy już, że oprócz łańcuchów o podwójnych wiązaniach węglowych pomyśleć się dają również takie związki, w których dwa atomy węgla związane są trzema jednostkami powinowactwa chemicznego, a więc posiadające grupę atomów $[-C\equiv C-]$. — Muszą to być więc ciała o charakterze związków nienasyconych, zdolne do różnorodnych reakcyj przyłączeń, a to ze względu na cztery wolne wartościowości, które działać mogą przy przejściu wiązania potrójnego w pojedyncze, w myśl wzoru ogólnego:



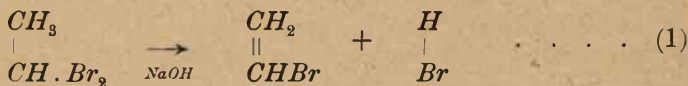
W porównaniu do pochodnych etylenu C_nH_{2n} ciała te będą jeszcze bardziej nienasycone, każde bowiem potrójne wiązanie może przyłączyć nie tylko 2 lecz 4 jednowartościowe atomy, lub grupy atomów, więc np. cztery atomy wodoru 4 *H*, chloru 4 *Cl*, bromu 4 *Br* i t. d. — Węglowodory nienasycone o potrójnem wiązaniu posiadać więc będą drobiny uboższe od parafin o cztery atomy wodoru, czyli ogólnego wzoru: C_nH_{2n-2} .

W samej rzeczy, ciała takiego składu i charakteru chemicznego istnieją. Do ciał tych należy przedewszystkiem, jako najprostsze połączenie, węglowodór acetylen, o budowie $CH\equiv CH$, jakoteż inne węglowodory, które wyprowadzić się zeń dają przez podstawienie jednego, lub dwu wodorów acetylenu, alkilami, np. metylo-acetylen czyli allilen $CH_3.C\equiv CH$ i t. d.

Tutaj zajmujemy się jedynie opisem acetylenu, jako połączenia najważniejszego w tej grupie związków.

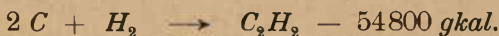
Acetylen C_2H_2 . — *Otrzymywanie.* — Acetylen występuje w drobnej ilości około 0.06%, w gazie świetlnym, a więc tworzy się podczas suchej destylacji produktów węglowych. — Otrzymać go w stanie czystym można w rozmaity sposób.

1) Z dwubromoetanu $C_2H_4Br_2$, działaniem stężonego $NaOH$, lub alkoholanu sodowego. Reakcja przebiega w 2 fazach:



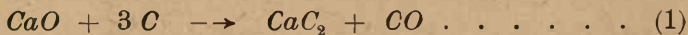
Wodorotlenek sodowy odciąga zatem najpierw jedną drobinę HBr , przez co powstaje bromo-etylen $CH_2=CHBr$, z którego przez odszczerpienie drugiej drobin HBr powstaje acetylen.

2) Bezpośrednia synteza z pierwiastków. — Acetylen powstaje również przez bezpośrednie połączenie węgla C i wodoru H w wysokiej temperaturze łuku elektrycznego, gdy go wytwarzamy między elektrodami węglowymi w atmosferze wodoru (*Berthelot* 1858 r.). Mamy więc tu do czynienia z reakcją według wzoru:

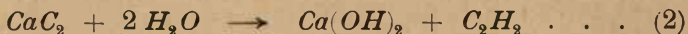


Jest to ważny przypadek bezpośredniej syntezy węglowodoru z pierwiastków. Nadto z acetylenu przez kondensację tworzy się benzen C_6H_6 i naftalen $C_{10}H_8$ (p. n.) o czym będzie mowa następnie.

3) Z węglików metali. — W praktyce otrzymuje się acetylen odmiennie, a mianowicie działaniem wody na węgliki metali, w szczególności węgiel wapnia CaC_2 , który wytwarza się w przemyśle przez ogrzewanie w piecach elektrycznych węgla i wapna *):



Woda rozkłada węgiel wapnia, wydzielając acetylen:



Stąd więc wynika, że węgiel wapnia ma budowę: $\begin{array}{c} \nearrow C \\ Ca \quad ||| \\ \searrow C \end{array}$.

Własności fizyczne. — Acetylen jest gazem bezbarwnym, w wodzie mało rozpuszczalnym, w alkoholu nieco więcej (6:1 obj. alkoholu),

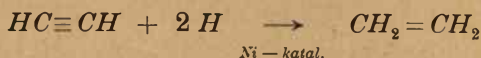
*) p. *Tolłoczko*: Chemja Ogólna, wyd. VIII, str. 407.

o przykłej woni, od której właśnie pochodzi odór gazu świetlnego. — Skrapla się łatwo; jego temperatura krytyczna wynosi 38° , krzepnie w $t_k = -82^{\circ}$.

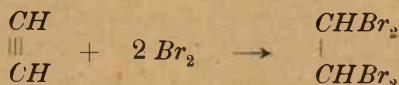
Acetylen jako związek wysoce endotermiczny bezpośrednio powstać może tylko w wysokiej temperaturze, jest natomiast nietrwały w niższej temperaturze. Z tego powodu zarówno gazowy jak i skroplony acetylen łatwo się rozkłada: stąd pochodzi jego nadzwyczajna wybuchowość. — Pomieszany z powietrzem i zapalony wybucha bardzo gwałtownie. Spalany w palniku dmuchawkowym wytwarza bardzo wysoką temperaturę płomienia ok. 2250° , używa się przeto zamiast wodoru (o temp. ok. 2500°) do samorodnego stapiania metali. — Wskutek wielkiej procentowej zawartości węgla a małej wodoru, acetylen spala się jasnym świecącym płomieniem i z tego powodu używa się do oświetlenia, np. pociągów, powozów, rowerów i t. d.

Własności chemiczne. — Acetylenki metali. Acetylen posiada po części kwasowe własności, albowiem atomy wodoru mogą w nim być zastąpione przez niektóre metale. Tak np. acetylen przy ogrzewaniu z metalicznym sodem tworzy połączenie C_2HNa , oraz C_2Na_2 . Także węglík wapnia C_2Ca np. uważać możemy również za wapniową sól acetyleny. Przy przepuszczaniu acetyleny przez amonjakalny roztwór chlorku miedziawego Cu_2Cl_2 tworzy się acetylenek miedzi C_2Cu_2 . — Istnieje również wiele innych acetylenków metali np: C_2Ag_2 , C_2Hg i t. d. Wszystkie one w stanie suchym wybuchają za ogrzaniem lub uderzeniem.

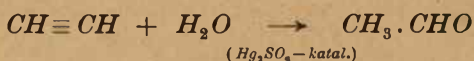
Reakcje przyłączeń. — Jako związek nienasycony acetylen przyłączać może atomy wodoru. W istocie wodór *H in statu nascendi* przeprowadza acetylen w etylen (przy pomocy pyłku *Ni*) albo w etan (wobec czerni *Pt* za ogrzaniem):



Chlor Cl_2 i brom Br_2 przyłączają się odrazu 4-ma swymi atomami do 1 drobiny acetyleny, wytwarzając odrazu: czterochlorek $C_2H_2Cl_4$ lub czterobromek acetyleny $C_2H_2Br_4$.



Woda H_2O również bezpośrednio wejść może w połączenie z C_2H_2 , lecz staje się to za pośrednictwem katalitycznego działania Hg_2SO_4 . Powstaje stąd aldehyd octowy:



który z łatwością utlenić można dalej na kw. octowy $CH_3CO \cdot OH$.

Doświadczenia. — 1) Otrzymywanie z węgliku wapnia CaC_2 . — Acetylen najlepiej wywiązywać z CaC_2 w kolbie zamkniętej korkiem z dwoma otworami: przez jeden otwór przechodzi rurka, odprowadzająca gaz, przez drugi zaś — niewielki rozdzielacz. W kolbie umieszczamy węgiel wapniowy, potłuczony na drobne kawałki, a przez rozdzielacz — z wolna wkraplamy wodę. Acetylen zbieramy w cylindrach nad wodą. — Zapalony w cylindrze acetylen płonie jaskrawym płomieniem. — Woda $Br_2 \cdot aq$ dolana w niewielkiej ilości do cylindra z acetylenem po skłóceniu odbarwia się.

2) Acetylenek srebra i jego wybuchowość. — Przez bardzo rozcieńczony amonjalkalny roztwór azotanu srebra $AgNO_3 \cdot aq$ w próbówce przepuszczamy strumień acetyleny: opada osad acetylenku srebra C_2Ag_2 . Niewielką ilość osadu odsączamy i suszymy na sączku. Szczyptę suchego osadu umieszczamy na kowadełku i uderzamy zlekką młotkiem: następuje gwałtowny wybuch.

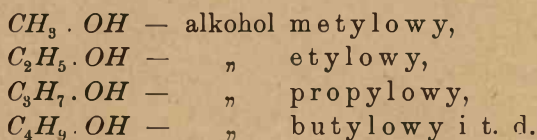
X.

Alkohole.

Nomenklatura alkoholów. — Poprzednio już zapoznaliśmy się z własnościami zwykłego alkoholu i na podstawie różnych reakcyj tego ciała wyprowadziliśmy dlań wzór strukturalny $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$.

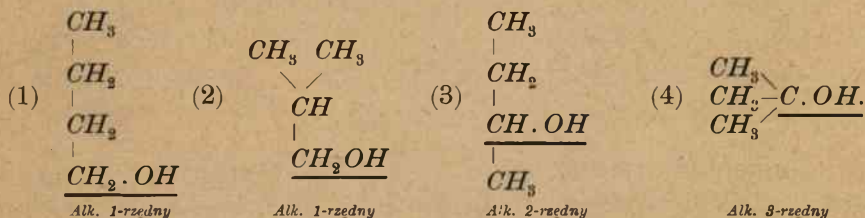
Porównując ten wzór alkoholu ze wzorem węglowodoru o dwóch atomach węgla, t. j. etanu $CH_3 \cdot CH_3$, widzimy, że alkohol co do budowy chemicznej od węglowodoru tego różni się tem, że zamiast jednego atomu wodoru znajduje się w nim grupa wodorotlenowa $[OH]$. W podobnym stosunku jak alkohol do etanu, znajdują się do innych węglowodorów inne ciała, które także zwiemy alkoholami. Nazwa alkohol oznacza więc w chemji organicznej nie jedno ciało, ale całą grupę ciał, które z węglowodorów wyprowadzić się dają przez zastąpienie atomu wodoru grupą $[OH]$. Ciało zaś w praktyce zwane alkoholem, nosi chemiczną nazwę alkoholu etylowego.

Nazwy alkoholów tworzą się bowiem od nazwy rodnika, który w nich połączony jest z grupą wodorotlenową, t. j. od nazwy alkilu (p. str. 145). Stąd powstają nazwy dla całego szeregu homologów:



Poczynając od alkoholu propylowego, przewidywać należy istnienie izomeronów. I tak dla alkoholu propylowego (Tab. XII.), mieć będziemy dwa izomery: — 1) „normalnej“ budowy i — 2) budowy „izo“. W pierwszym grupa OH stoi przy węglu C związanym jeszcze z 2 atomami wodoru, w drugim przy węglu, związanym z 1 atomem tęgów.

Alkohole zawierające jednowartościową grupę $[-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}]$ nazywamy wogółę pierwszorzędnymi, natomiast alkohole, posiadające w swej budowie dwuwartościową grupę atomów $[=\text{CH} \cdot \text{OH}]$ — drugorzędnymi, a mogą być wreszcie alkohole, które zawierają grupę trójwartościową, nie związaną już wcale z wodorem $[\equiv\text{C} \cdot \text{OH}]$. Nazywamy je wtedy alkoholami trzeciorzędnymi. Np. pomiędzy izomeronami alkoholu butylowego, mamy 2 alkohole pierwszorzędne, 1 alkohol drugorzędny, wreszcie 1 trzeciorzędny:



Zobaczymy następnie (p. n.), że posiadamy reakcje, które pozwolą nam odróżnić, czy mamy do czynienia z alkoholem pierwszo-, czy drugo-, czy trzeciorzędnym.

Dla łatwiejszego odróżniania odpowiednią krótką nazwą licznych izomeronów, jakie istnieć muszą oczywiście u alkoholi o większej liczbie atomów węgla, bardzo przydatna nieraz jest terminologia, oparta na tem, że rozmaite alkohole uważamy jako ciała utworzone przez podstawienie atomu H rozmaitemi rodnikami jednowartościowymi, np. metylem CH_3 , propylem C_3H_7 i t. p., w drobinie alkoholu metylowego, który dla skrócenia nazywamy w tym przypadku

„karbinolem“ CH_3OH . — Według tej nomenklatury więc wymienione izomerony alkoholi butylowych (których wzory jak wyżej) otrzymają następujące nazwy: (1) propylo-karbinol, (2) izopropylo-karbinol, (3) metylo-etylo-karbinol, (4) trój-metylo-karbinol.

Fizyczne własności alkoholów. — Prawidłowości, o których wspominaliśmy, rozpatrując szereg homologicznych węglowodorów C_nH_{2n+2} , sprawdzają się również w szeregu alkoholi homologicznych, jak to wynika z załączonej Tabl. XII. W miarę zwiększania się liczby atomów węgla w drobinie, wzrasta ciężar właściwy alkoholi, oraz podnoszą się punkty wrzenia i topnienia. Alkohole o mniejszej liczbie atomów węgla (o jednym, dwu i trzech atomach) są to ciecze ruchliwe, z wodą mieszające się w każdym stosunku. Alkohole następne są cieczami gęstymi, lepkiemi, w wodzie słabo się rozpuszczają. Alkohole o więcej niż dziewięciu atomach węgla w drobinie są już ciałami stałemi, bezbarwnymi i bezwonnymi.

Tab. XII. Stałe fizyczne ważniejszych alkoholów.

Wzór	Budowa	Nazwa	Cież. wł. s_{20}°	Tmp. wrz. t_w	Tmp. top. t_k
Alkohole nasycone $C_nH_{2n+1}.OH$					
$CH_3.OH$	$CH_3.OH$	metylowy	0.787	66°	— 97°
$C_2H_5.OH$	$CH_2.CH_2.OH$	etylowy	0.789	78°	— 114°
$C_2H_5.OH$	$CH_3.CH_2.CH_2.OH$	<i>n</i> -propylowy	0.804	97°	— 127°
"	$CH_3.CH(OH).CH_2$	<i>i</i> -propylowy	0.789	81°	— 86°
$C_4H_9.OH$	$CH_3(CH_2)_2.CH_2.OH$	<i>n</i> -butylowy	0.810	117°	— 80°
"	$(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$	<i>i</i> -butylowy	0.806	108°	— 108°
"	$(C_2H_5).CH(OH).CH_3$	etylo-metylo-karbinol	0.819	100°	— 89°
"	$(CH_3)_3.C(OH)$	trój-metylo-karbinol	0.789	83°	+ 25°
$C_5H_{11}.OH$	$CH_3.(CH_2)_3.CH_2.OH$	<i>n</i> -amylowy	0.817	138°	ciecz
"	$(CH_3)_2CHCH_2.CH_2OH$	<i>i</i> -amylowy (fermentacyjny)	0.825	130°	ciecz
$C_6H_{13}.OH$	$CH_3(CH_2)_4.CH_2.OH$	<i>n</i> -heksylowy	0.820	157°	ciecz
$C_{10}H_{21}.OH$	$CH_3.(CH_2)_8.CH_2OH$	<i>n</i> -decylowy	0.830	231°	+ 7°
Alkohole nienasycone $C_nH_{2n-1}.OH$ i $C_nH_{2n-3}.OH$					
$C_3H_5.OH$	$CH_2=CH.CH_2OH$	allilowy	0.854	97°	— 129°
$C_3H_3.OH$	$CH\equiv C.CH_2OH$	propargilowy	0.972	115°	ciecz

Chemiczne własności i otrzymywanie alkoholów. — 1. *Otrzymywanie alkoholów z chlorowco-alkilów.* — Ażeby z węglowodorów otrzymać alkohol, należy najpierw zamienić węglowodor na związek raz podstawiony chlorowcem. Można to uskutecznić np. działaniem chloru w sposób wyżej opisany (p. str. 139) — a następnie dopiero podstawić chlorowiec hydroksylem, jak o tem również była już mowa (na stronie 166).

Reakcja ta daje się w zasadzie uskutecznić wprost działaniem wody, lecz w takim razie przebieg jej nie jest najczęściej zupełny, gdyż wytworzony HX — chlorowcowodor — działać może odwrotnie, t. j. podstawiać w utworzonym alkoholu wodorotlen na chlorowiec. Reakcja więc ta jest przemianą typowo odwracalną:



Wiemy zaś*), że dla takich przemian zastosowanie prawa równowagi chemicznej (prawo działania mas) pozwala na dowolne skierowanie przebiegu reakcji w jedną lub drugą stronę, chodzi tu bowiem o stosunek ilościowy działających ciał. I w samej rzeczy użyciem nadmiaru wody możemy prawie całkowicie zamienić chlorek etylu na odpowiedni alkohol, odwrotnie zaś — nadmiarem kwasu solnego — utworzony alkohol zamienić na chlorek alkilu.

Prawo działania mas powiada bowiem, że w stanie równowagi iloczyn ze stężeń ciał, reagujących po jednej stronie równania, podzielony przez iloczyn stężeń przeciwnej strony, musi być liczbą stałą. Oznaczamy ją zwykle literą K . W tym przypadku będziemy więc mieli:

$$K = \frac{[C_2H_5.OH] \times [HCl]}{[C_2H_5.Cl] \times [H_2O]}$$

w którym przez wzory ciał reagujących, ujęte w klamry, rozumiemy stężenia tych ciał**). Ze wzoru na K widzimy, że gdy zwiększymy np. stężenie drobin wody, dla zachowania stałości K , musi się odpowiednio zwiększyć wartość licznika, t. j. utworzyć się więcej alkoholu i chlorowodoru. Do tego samego jednak celu dojdziemy, zmniejszając stężenie utworzonego HCl , albowiem, by wartość licznika nie uległa przez to zmianie, musi podnieść się stężenie alkoholu.

*) p. *Tolłoczko*: Chemja Ogól. VIII, str. 121, 272.

**) $[C_2H_5Cl]$, $[HCl]$ i t. d. oznaczają zatem liczby gramodrobin każdego z tych ciał w 1 litrze roztworu, czyli ich stężenia molarne.

W praktyce używa się najczęściej tego właśnie drugiego sposobu. Bardzo łatwo bowiem usunąć można chlorowódor, np. przez dodanie KOH , Ag_2O , PbO i t. d. — W samej rzeczy, dodając np. rozcieńczony roztwór KOH t. j. jony K^+ i OH^- , zobojętniamy kwas HCl , powstaje bowiem H_2O i KCl , nie biorący udziału w reakcji. Tak samo działa Ag_2O , który rozbełtany (skłócony) z wodą tworzy — aczkolwiek w bardzo drobnej ilości — jony Ag^+ i OH^- . Najdogodniejszym jest właśnie użycie tlenku srebra. Reakcja przebiega do końca wtedy według sumarycznego równania:



Uwaga. — Ten sposób otrzymywania alkoholów jest ogólny. Ma on przytem bardzo doniosłe teoretyczne znaczenie, gdyż zawsze daje nam możliwość otrzymać alkohol z odpowiedniego chlorowco-alkilu. W praktyce jednak rzadko kiedy posługujemy się nią, najważniejsze bowiem alkohole otrzymujemy z ciał, znajdujących się w przyrodzie zapomocą rozmaitych chemicznie nieraz bardzo złożonych procesów technicznych (n. p. przez fermentację).

2. *Chemiczne własności alkoholów.* — Rozpatrzmy tu jedynie reakcje najbardziej ogólne, nie uwzględniając na razie tych, które prowadzą do kategorii związków dotychczas nieomawianych.

1) *Zamiana grupy $[OH]$ na chlorowce.* — Z rozważenia przebiegu reakcji pomiędzy chlorowcopochodnemi węglowodorów a wodą, wynika dalej, że chcąc przejść odwrotnie od alkoholu do chlorowco-alkilu, należy użyć nadmiaru chlorowcowodoru. I w samej rzeczy nieraz wystarcza do tego ogrzewanie alkoholu z kwasem chlorowcowodorowym, jak tego przykład widzieliśmy wyżej w działaniu HBr (*in statu nascendi*) na alkohol etylowy. Reakcja przebiega wówczas według wzoru:



Ogólniejszą jednak metodą, służącą do tego celu, jest działanie trójchlorku fosforu PCl_3 , albo PBr_3 , PJ_3 na odpowiedni alkohol. Reakcja przebiega wówczas np. następująco:



Inne własności chemiczne alkoholi rozpatrzyliśmy już poprzednio w rozdziale, gdzie była mowa o budowie alkoholu etylowego. Są to wszystkie reakcje na grupę wodorotlenową OH . Dla uzupełnienia wypiszemy je tutaj raz jeszcze w postaci ogólnej.

2) Reakcja z sodem *Na* metalicznym. — Działaniem metalicznego sodu na alkohole tworzą się alkoholany:



3) Dehydratacja alkoholów działaniem silnie odwadniających środków, np. stężonego H_2SO_4 , (p. w. str. 173, oraz dośw. str. 127, prowadzi do węglowodorów, rzędu olefin C_nH_{2n} :



4) Estryfikacja alkoholów — jest to reakcja wymiany alkoholowej grupy $[OH]$ na anion kwasowy, a więc np. na anion kwasu octowego $(CH_3CO.O)'.H'$ w myśl schematu:



Albo też co na jedno wychodzi: zamiana atomu *H* w karbosyłu drobiny kwasowej na alkil. — Estryfikacja jest reakcją typowo odwracalną. Omówimy ją dokładniej w rozdziale o estrach.

5) Na tych reakcjach nie wyczerpują się jeszcze chemiczne własności alkoholi, które wogóle są zdolne do wielu innych przemian, przede wszystkim stopniowego utleniania. Rozpatrzmy je następnie w bardziej odpowiednich miejscach wykładu, głównie w rozdziałach o aldehydach, ketonach, aminach i nitylach.

1. Alkohole nasycone.

Alkohol metylowy CH_3OH , oznaczany też nazwami: **metanol** lub **karbinol** — jest cieczą o charakterystycznej woni, wrze w $t_w = 66^\circ$, ma ciężar wł. $s_0 = 0.8102$. — Pali się blado-niebieskim płomieniem.

Otrzymywanie. — W przemyśle otrzymuje się go w procesie suchej destylacji materiałów drzewnych, prowadzonej z retort żelaznych: stąd jego nazwa techniczna — spirytus drzewny. Podczas suchej destylacji*) drzewa otrzymuje się najpierw jako produkty surowe: gaz, destylat wodnisty i maź smolistą. — Alkohol metylowy znajduje się w destylacie wodnistym wraz z tworzącym się jednocześnie kwasem octowym $CH_3.CO.OH$ i acetonem $CH_3.CO.CH_3$ (p. n. str. 209). Kwas octowy usuwa się przez zamianę na sól działaniem wapna, a aceton oddziela przez frakcjonowanie.

*) *Tołłoczko*: Chemja Ogólna Wyd. VIII. str. 367.

Zastosowanie. — Alkohol metylowy stosuje się w przemyśle przy wyrobie farb anilinowych (p. niżej), oraz do otrzymywania aldehydu mrówkowego (formaliny) i do denaturowania zwykłego spirytusu.

Alkohol etylowy C_2H_5OH . — 1. *Techniczne otrzymywanie alkoholu przez fermentację.* — W praktyce otrzymuje się go zwykle drogą fermentacji. Przez fermentację rozumiemy pewien bardzo złożony proces, któremu ulec mogą tylko pewne gatunki cukru pod wpływem drożdży. Należą tu np. cukier gronowy, czyli dekstroza, zawarty w wielkiej ilości w soku np. winogron, fig, rodzynek i t. d., jakoteż cukier owocowy, czyli fruktoza, zawarty np. w miodzie i w soku wielu owoców. Oba te cukry mają wzór drobinowy $C_6H_{12}O_6$.

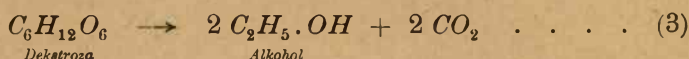
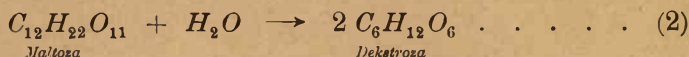
1) Scukrzenie skrobi. — W przemyśle do wyrobu alkoholu nie używa się jednak tych cukrów, lecz bierze się ciała, zawierające obficie skrobię (mączkę), a więc np. ziemniaki, kukurudzę, zboże i t. d. Skrobia jest połączeniem bardzo złożonym, o empirycznym wzorze $[C_6H_{10}O_5]_n$. — Działaniem enzymów*), mianowicie działaniem diastazy, — tj. enzymu, wytworzonego przez kiełkujące ziarna jęczmienia, — skrobia zamienia się częściowo na pewien rodzaj cukru zwany maltozą $C_{12}H_{22}O_{11}$, częściowo zaś na dekstrynę, produkt również jeszcze bardzo złożony, mający podobnie jak skrobia wzór elementarny $C_6H_{10}O_5$. — Ostatecznie proces ten można sumarycznie przedstawić, jako przyłączenie wody z jednoczesnym rozpadem złożonej drobin skrobi, według równania:



Reakcja ta polega więc na „scukrzeniu“ skrobi. Odbywa się ona najwydatniej w temperaturze około 50—60° C.

*) **Enzymami** lub „fermentami nieustrojowemi“ nazywamy bardzo złożone ciała, wytwarzane przez komórki istot żyjących. Enzymy wywołać mogą bardzo rozmaite reakcje, same nie biorąc w nich udziału a więc podobnie jak katalizatory zwykle, nieorganiczne. Do enzymów należą oprócz diastazy, znajdująca się obok niej maltaza; dalej inwertyna, w soku drożdżowym; ptialina, wydzielana przez gruczoły śliny; pepsyna, zawarta w soku żołądkowym zwierząt ssących; zymaza, znajdująca się obok inwertyny w soku wyciśniętym z drożdży i wiele innych. — Ciała te w życiu organicznym mają nader doniosłe znaczenie, jako katalizatory swoistych reakcyj fizjologicznych, regulujące ich możliwość i szybkość.

2) Właściwa fermentacja. — Scukrzoną w ten sposób skrobię, a zatem powstałą maltozę, poddaje się następnie działaniu drożdży*). Dopiero pod ich wpływem odbywa się właściwa fermentacja cukru. Jest to proces również bardzo złożony. Działanie drożdży polega na wytworzeniu enzymu, zwanego zymazą, który powoduje ostateczny rozpad drobin maltozy głównie na alkohol i bezwodnik węglowy, w myśl przemian:



Oprócz tych głównych produktów, tj. alkoholu i bezwodnika węglowego, zwykle w mniejszej lub większej ilości — zależnie od warunków fermentacji — powstają liczne produkty uboczne: gliceryna $C_3H_5(OH)_3$ w ilości ok. 2·5%; kwas bursztynowy ok. 0·6%; alkohole: propylowy $C_3H_7.OH$, izoamylowy $C_5H_{11}.OH$ i inne jeszcze produkty, które zwykle obejmują się nazwą fuzlu lub niedogonu, razem ok. 0·4%.

Warunkami najodpowiedniejszymi dla fermentacji alkoholowej są: temperatura roztworu cukrowego 25—30° C; obecność pewnych soli (fosforowych) i ciał białkowych; dostęp powietrza w początku procesu. W tych właśnie warunkach najlepiej rozwijają się i rozmnażają komórki drożdżowe. Gdy wreszcie ilość wytworzonego alkoholu dojdzie do 14%, fermentacja ustaje, albowiem w roztworze takim drożdże żyć nie mogą. Również nie fermentują rozczyzny, zawierające zbyt wiele substancji cukrowej; roztwór o 60% zawartości cukru nie ulega już fermentacji.

3) Destylacja i rektyfikacja spirytusu. — Po skończonej fermentacji otrzymuje się wodnistą mieszaninę cieklą o za-

*) **Drożdże** — *Saccharomyces cerevisiae* — są to mikroskopijne organizmy, z rodziny grzybów, składające się z pojedynczych komórek. Rozmnażanie się tych komórek następuje przez pączkowanie. Oddzielony pączek stanowi nową komórkę, która znów w ten sposób pączkuje. Dawniej myśłano (*Pasteur*) że fermentacja alkoholowa wywołana być może tylko podczas procesu rozmnażania się komórek drożdżowych i stąd drożdże, jak też i inne analogiczne organizmy, obejmowano ogólną nazwą fermentów organizowanych. Tak jednak nie jest, albowiem sok wyciśnięty z zabitych i zmielonych drożdży — również wywołuje fermentację alkoholową (*Buchner*). Należy przeto przyjąć, iż reakcję tę powoduje martwy produkt, rozpuszczony w tym soku, pewne więc połączenie chemiczne, a mianowicie w tym przypadku enzym, zwany zymazą.

wartości alkoholu do 14⁰/₀. — Dla otrzymania czystego alkoholu, ciecz tę poddaje się destylacji, w osobnych do tego celu skonstruowanych aparatach destylacyjnych. Po pierwszym przedestylowaniu otrzymać można produkt o zawartości alkoholu do 90⁰/₀. — Jest to jeszcze surowy spirytus „okowita“, zawierający jeszcze olejki fuzlowe.

Dopiero przez dalszą destylację — rektyfikację — otrzymuje się czysty produkt ok. 96⁰/₀-owy. Destyluje się w specjalnych przyrządach destylacyjnych, opatrzonych „deflegmatorami“ w postaci kolumn (aparat kolumnowy, p. w. str. 32, Rys. 16). Niedogon przechodzi w wyżej wrzących częściach destylatu.

2. *Fizyczne własności bezwodnego alkoholu etylowego.* — Alkohol handlowy, zawiera zwykle ok. 5⁰/₀ wody, a więc alkoholu czystego jest w nim co najwyżej 95·5⁰/₀. Skład ten odpowiada bowiem najwyższej prężności pary tej mieszaniny azeotropowej (p. w. str. 29), wrzącej w stałej temp. $t_w = 78·15^{\circ}$. — Ażeby otrzymać chemicznie czysty alkohol bezwodny, ogrzewa się alkohol zwykły z wapnem palonem CaO , a następnie destyluje się z nad wapna. Alkohol jest zupełnie odwodniony, jeżeli bezwodny biały siarczan miedziowy $CuSO_4$ w nim nie błękitnieje. W razie obecności nawet drobnych ilości wody, siarczan miedziowy błękitnieje po kilku godzinach, tworzy się bowiem błękitny siarczan miedziowy pięciowodny $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. (Doświadczenie!).

Alkohol etylowy absolutnie bezwodny wrze w $t_w = 78·3^{\circ}$; zestala się w $t_k = -111^{\circ}$. Pali się błękitnawym płomieniem. — Z wodą miesza się w każdym stosunku, przyczem następuje dość znaczna kontrakcja, tj. objętość mieszaniny jest mniejsza, aniżeli objętość obu składników razem. Największa kontrakcja następuje gdy 52 *obj.* alkoholu zmieszamy z 48 *obj.* wody, mieszanina ma wtedy objętość 96·3, podczas gdy suma składników ma objętość 100.

Ciężar właściwy absolutnego alkoholu w zależności od temp. wynosi: $s_0 = 0·8063$; $s_{10} = 0·7979$; $s_{20} = 0·7895$ g.

Oznaczenie stężenia alkoholu w roztworach. — Ponieważ ciężar włas. alkoholu absolutnego jest mniejszy, niż wody, przeto wodne roztwory alkoholi wykazywać więc muszą tem większe wartości ciężaru właściwego, im więcej zawierają w sobie wody. — Stąd widoczna, że wyznaczwszy doświadczalnie dokładne tablice ciężarów właściwych wodnych roztworów alkoholu np. w odstępach co 5⁰/₀ jego zawartości, można następnie przez szybki pomiar areometrem odrazu oznaczyć jego zawartość x^0 /₀ w danym

roztworze. — Najczęściej jednak zamiast tablic używa się specjalnych areometrów, o skali wyznaczającej wprost wartości x (p. w. str. 74). Skala tego rodzaju areometru, czyli alkoholomierza, może być skalibrowana albo na $\%$ ciężaru, albo na $\%$ objętości. —

Podziałka *Trallesa*, zwykle używana, podaje $\%$ objętości, np. $x = 45 \text{ cm}^3$ absolut. alkoholu w 100 cm^3 roztworu. — Stąd zapomocą wartości s oblicza się $\%$ ciężaru.

3. *Chemiczne własności alkoholu etylowego* omówiliśmy też dokładniej poprzednio, gdyśmy wyprowadzali dlań wzór strukturalny, i badaliśmy funkcje grupy wodorotlenowej charakterystycznej dla wszystkich alkoholi.

Wykrycie alkoholu. — 1) Dla wykrycia drobnych ilości alkoholu w cieczy, najodpowiedniejszym środkiem jest reakcja tworzenia się jodoformu CHI_3 z alkoholu i jodu wobec alkaliów (p. w. str. 170). Ciecz badaną w probówce zadaje się z roztworem KOH i niewielką ilością jodu. Po ogrzaniu opadają kryształki jodoformu, które łatwo odróżnić można po barwie żółtej i swoistej woni. — Większe ilości alkoholu w roztworze wykrywa się zapomocą reakcji z $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i stęż. H_2SO_4 . Przez utlenienie powstaje wtedy aldehyd CH_3CHO (p. n.), ciało o charakterystycznej woni, a jednocześnie odtleniony kwas chromowy zamienia się na brudno-zielony siarczan chromowy $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

4. *Zastosowanie alkoholu etylowego*. — Zastosowanie spirytusu jest bardzo wielorakie. Przedewszystkiem, dzięki swemu odurzającemu działaniu na organizm ludzki, oddawna już był on używany w postaci różnych napojów, aczkolwiek w stanie czystym (bezwodny alkohol) jest silną trucizną.

Napoje spirytusowe zawierają zawsze mniejszą lub większą ilość alkoholu, niekiedy do 50%. Według sposobu przygotowania można sklasyfikować je ogólnie w następujący sposób:

1. Napoje otrzymane przez fermentację produktów, zawierających cukier:

a) bez destylacji sfermentowanego produktu: wino z winogron, wina owocowe i t. d.

b) przez następną destylację sfermentowanego produktu: z wi-na — koniak, z melasy — rum, z soku śliwek — śliwowica i t. d.

2. Napoje otrzymane przez fermentację ciał, zawierających skrobię:

a) bez destylacji produktu sfermentowanego: z jęczmienia — piwo, z pszenicy — piwo berlińskie „Weissbier“ i t. d.

b) przez destylację sfermentowanego produktu: z różnych rodzajów zboża, kukurudzy, kartofli — wódka, np. żytniówka, kartoflanka i t. d., z ryżu — arak i t. d.

Spożycie alkoholu w postaci tych różnych napojów jest wciąż niestety przerażająco wielkie.

5. *Inne zastosowania alkoholu.* — Oprócz tego alkohol etylowy C_2H_5OH znajduje również obecnie coraz to większe zastosowanie jako materiał palny, posiada bowiem sprzyjające ku temu własności: pali się, nie kopcąc, wydziela dużo ciepła, łatwo może przechodzić w stan pary, która w odpowiednich, dziś powszechnie używanych palnikach, spala się doskonale. Służy przeto do zasilania motorów eksplozyjnych. — Dzięki nadto swym własnościom chemicznym ma ogromne zastosowanie w praktyce laboratoryjnej, jest to bowiem jeden z powszechnie używanych rozczynników. — Używa się go do wyrobu lakierów, perfum i t. d. Jest on również materiałem do otrzymywania wielu innych cennych produktów chemicznych, np. eteru $(C_2H_5)_2O$.

Alkohol używany jest jako środek antyseptyczny; w medycynie dawniej — przed rozpowszechnieniem formaliny (p. n. str. 203) — stosowano go do konserwowania preparatów anatomicznych.

Spirytus denaturowany. — Aby spirytusu dla celów technicznych (opałowych) używać można, spirytus ten musi być znacznie tańszy od spirytusu, przeznaczonego na trunki. Wskutek tego powszechnie spirytus przeznaczony do celów technicznych, jest obłożony mniejszym podatkiem. Aby zaś stał się niezdatnym do picia, spirytus taki sztucznie się zanieczyszcza — denaturuje — pewnemi domieszkami, które nadają mu przykrą woń i wstrętny smak. — Domieszkami w spirytusie denaturowanym są najczęściej spirytus drzewny czyli metylowy CH_3OH , lub pewne połączenia pirydynowe (p. indeks). Domieszki te bardzo trudno przez zwykłą destylację oddzielić się dają.

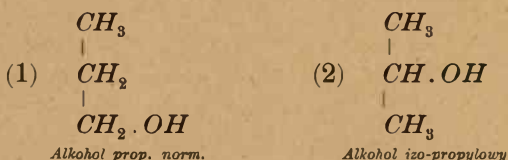
Doświadczenia. — 1) Obecność niedogonu w spirytusie. — Parę centymetrów surowego spirytusu odparowujemy na szkiełku zegarkowem na łaźni wodnej. Gdy alkohol się ulotni, pozostaje na szkiełku oleista kropla o charakterystycznej ostrej woni.

2) Obecność alkoholu w winie. — Destylujemy 50 cm^3 wina w kolbie na łaźni wodnej: do odbieralnika przechodzi alkohol, który poznajemy po zapachu i palności.

3) Odwodnienie spirytusu. — Do wodnego spirytusu wsypujemy dostateczną ilość suchego węglanu potasowego K_2CO_3 . Sól rozpuszcza się, przyczem tworzą się dwie warstwy: na spodzie stężony wodny roztwór węglanu potasowego, w którym zawarte są ledwie ślady alkoholu, na wierzchu zaś alkohol tak stężony, że łatwo zapalić się daje.

Alkohole propylowe o wzorze $C_3H_7.OH$. — Ze wzoru propanu $CH_3CH_2CH_3$, jak już wspominaliśmy wyżej na str. 142 wynika, że

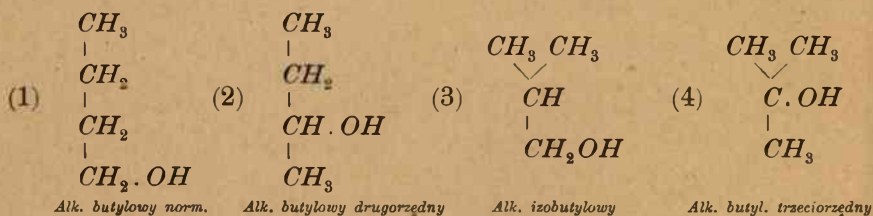
istnieć mogą 2 alkohole o trzech atomach węgla: — 1) alkohol, w którym grupa wodorotlenowa podstawiona jest w jednej z grup CH_3 , — 2) alkohol, gdzie wodorotlen podstawiony jest w grupie CH_2 . Oba te alkohole propylowe wyrazić się muszą zatem wzorami:



Dwa te ciała rzeczywiście istnieją, są to: — (1) alkohol propylowy normalny czyli pierwszorzędny, czyli etylo-karbinol, — (2) alkohol izopropylowy, drugorzędny, czyli dwumetylo-karbinol.

Pierwszy z nich wrze w $t_w = 97^\circ$, drugi wrze w $t_w = 81^\circ$. Zobaczmy następnie (str. 210), zapomocą jakich reakcyj możemy się przekonać, który wzór któremu z tych ciał odpowiada.

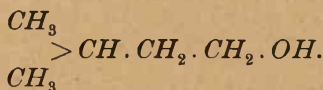
Alkohole butylowe, czyli alkohole o czterech atomach węgla o ogólnym wzorze $C_4H_9.OH$. — Podaliśmy wyżej wzory dwu jedynie możliwych izomerycznych butanów (p. str. 144). Jeżeli teraz w tych butanach atom wodoru zastąpimy grupą wodorotlenową, to widzimy, że z pierwszego butanu, tj. butanu normalnego wyprowadzić możemy dwa następujące alkohole butylowe: — (1) propylo-karbinol, (2) metylo-etylo-karbinol. Z izobutanu zaś wyprowadza się znowu dwa dalsze izomerony: — (3) izo-propylo-karbinol, (4) trój-metylo-karbinol.



Alkohole butylowe są cieczami. Podobnie — jak o tem wspominaliśmy przy węglowodorach — najwyżej ze wszystkich izomerów wrze ciało o wzorze normalnym, a więc propylo-karbinol w $t_w = 117^\circ$, najniżej trój-metylo-karbinol w $t_w = 83^\circ$ (p. Tab. XII, str. 181).

Alkohole amyłowe — czyli alkohole o pięciu atomach węgla $C_5H_{11}.OH$. Właściwie należałoby je nazywać alkoholami „pentyłowemi“, jako że odpowiadają 5-atomow. węglowodorowi „pentanowi“.

Nazwa „amyłowe“ pochodzi od nazwy skrobi „*amylum*“, alkohole te tworzą się bowiem przy fermentacji spirytusowej skrobi. Z licznych jego izomeronów, których jest 8, najpospolitszym jest alkohol izo-amyłowy pierwszorzędny, czyli izo-butylo-karbinol, ciało o wzorze:



Alkohol ten jest głównym składnikiem niedogonu; jest on najważniejszym ubocznym produktem fermentacji alkoholowej (p. w. str. 186).

Jest to ciecz wrząca w $t_w = 130^\circ$, w wodzie niewiele rozpuszczalna (1 : 2·6 *aq*), o przykrej duszącej woni, w większych ilościach działa trująco, również i w małych nawet ilościach jest szkodliwa dla zdrowia. — Używa się go przy fabrykacji sztucznego jedwabiu i bawełny strzelniczej, jako rozczynnika.

Alkohole o większym ciężarze drobinowym. — Z licznych alkoholów nasyconych należących tu, wymienimy przykładowo tylko:

Alkohol cetylowy $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, znajdujący się w tłuszczu z czaszki wieloryba jako ester kwasu palmitynowego (p. n.).

Alkohol mirycylowy $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$, znajdujący się w wosku pszczelnym jako ester kw. palmitynowego (p. n.).

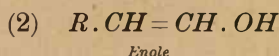
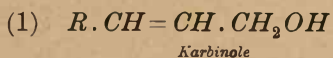
Są to ciała bezbarwne, w wodzie nierozpuszczalne, wydatnie rozpuszczające się natomiast w alkoholu i eterze.

2. Alkohole nienasycone.

Ogólna charakterystyka. — Wyróżniającą cechą wszelkich alkoholów są jak widzieliśmy reakcje, związane z obecnością grupy hydroksylowej $[\text{OH}]$, w drobinie połączenia węglowego, złożonego jedynie tylko z rodnika węglowodorowego i hydroksylu. W alkoholach powyżej omówionych tym rodnikiem węglowodorowym był alkil, tj. jednowartościowa grupa ogólnego składu $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]$, która stanowi resztę nasyconego węglowodoru $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. — A zatem wszelkie tego rodzaju alkohole uważać należy za alkilo-karbinole, jeśli alkohol metylowy CH_3OH — nazwiemy karbinolem. (p. w. str. 181): np. etylo-karbinol $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, lub 2-metylo-karbinol $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{OH}$ i t. d. Stąd widoczna, że alkilo-karbinole muszą być związkami nasyconemi, czyli nie są zdadne do jakichkolwiek reakcyj przyłączeń, a więc np. nie dają charakterystycznej dla związków nienasyconych reakcji z bromem (p. w. str. 174).

Istnieją jednak liczne związki węglowe, które oprócz charakterystycznych reakcyj na grupę hydroksylową karbinolu, wykazują również zdolność przyłączania, np. chlorowców, odbarwiają zatem wodę bromową. Muszą więc to być połączenia nienasycone. A jeśli tak, to widoczna, że są niemi karbinole, w których drobinie muszą być obecne conajmniej 2 atomy węgla, złączone podwójnemi lub potrójnemi wiązaniami, czyli karbinole: — 1) rzędu olefinowego, ogólnego wzoru: $C_n H_{2n-1} . OH$, lub — 2) rzędu acetylenowego, ogólnego wzoru: $C_n H_{2n-3} . OH$.

Alkohole rzędu olefinowego. — W tej grupie alkoholi nienasyconych, o jednym podwójnem wiązaniu w drobinie, przewidzieć łatwo możliwość 2 typów budowy ogólnego wzoru:



gdzie symbol *R* — oznacza grupę alkilową, np. metyl CH_3 , etyl C_2H_5 i t. d., albo może też być atomem wodoru *H*. — W tym drugim przypadku przedstawicielami obu typów są:

Alkohol allilowy $CH_2 = CH . CH_2 OH$. — Jest to ciecz oleista o temp. wrzenia $t_w = 97^\circ$, ostrej gryzącej woni. Otrzymuje się z gliceryny (p. n.) przez odjęcie drobiny wody i częściową redukcję:



Reakcja ta w kierunku na prawo uskutecznia się ogrzewaniem gliceryny do 270° z kw. szczawiovym $(CO . OH)_2$. W tej temp. kw. szczawiovym rozkłada się na bezwodnik CO_2 i kw. mrówkowy $H . CO . OH$, a ten ostatni wiąże atom tlenu i sam zamienia się na $H_2 O$ i CO_2 .

Alkohol winylowy. — Nazwą tą określa się związek teoretycznego wzoru $CH_2 = CH . OH$, którego jednak w wolnym stanie nie otrzymano dotąd, albowiem — co jest cechą ogólną enolów — z niezwykłą szybkością ulega wewnętrznej przebudowie na odpowiedni aldehyd (p. n.) w myśl przemiany:



Istnieją natomiast pochodne alkoholu winylowego, np. eter winylo-etylowy, związek o budowie $CH_2 = CH . O . C_2 H_5$ (p. n. etery).

Wyższe alkohole nienasycone. — Godne uwagi są z tego powodu, że należą tu związki, wchodzące w skład pachnideł roślinnych, a więc różnych olejków eterycznych. Takimi alkoholami są np. alkohole składu: $C_{10}H_{18}OH$ — jako pachnidła olejku różanego, cytrynowego lub alkohole: $C_{10}H_{17}OH$ — wchodzące w skład wonnych olejków geranium i konwalji i t. d.

Alkohole rzędu acetylenowego. — Najprostszym alkoholem tego typu, jest oczywista karbinol CH_2OH podstawiony jednym rodnikiem acetylenowym [$CH \equiv C$], czyli alkohol propargilowy.

Alkohol propargilowy wzoru $HC \equiv C.CH_2OH$. — Ciecz wrząca w $t_w = 115^\circ$. — Jako pochodna acetylenu łatwo daje związki z metalami, np. ze srebrem (p. str. 178—9). Stąd nazwa: „*propil-argentum*“.

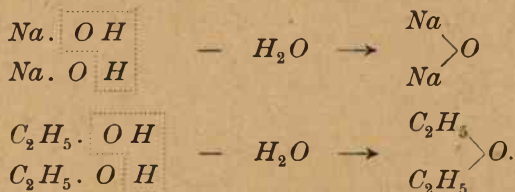
XI.

Etery.

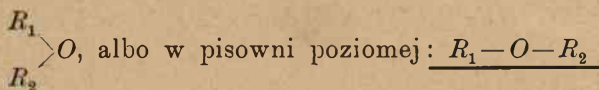
Powstawanie, budowa i ogólne własności eterów. —

Reakcje powstawania. — Rozpatrując własności etylowego alkoholu (p. w. str. 121 i 173), wskazaliśmy, że przez działanie silnego środka odwadniającego, np. bardzo stęż. kw. H_2SO_4 , można przez odjęcie drobiny wody z 1 drobiny alkoholu otrzymać węglowodór nienasycony: $C_2H_5OH - H_2O \rightarrow C_2H_4$.

Natomiast zapomocą mniej energicznego działania odwadniającego drobina wody jest odjęta z dwu drobin alkoholu. Powstają wówczas ciała zw. eterami, które względem alkoholi stoją w takim stosunku, jak w związkach nieorganicznych tlenki metali do odpowiednich wodorotlenków. Następujące wzory uzmysławiają nam to podobieństwo:

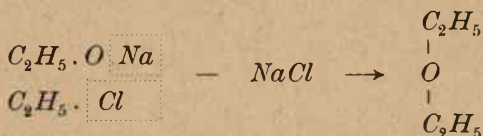


W myśl tych przemian w eterach mamy zatem dwa rodniki alkoholowe, złączone zapomocą atomu tlenu. Ogólny więc wzór eterów będzie:



gdzie R_1 i R_2 oznaczają rodniki alkoholowe, którymi są oczywiście alkile, np. CH_3 , C_2H_5 i t. d.

Ten pogląd na budowę eterów poparty jest zarówno przez ich własności jakoteż przez inne metody otrzymania tych ciał. Otrzymać możemy bowiem etery również z alkoholanów działaniem chlorków alkilów w myśl przemiany:



Budowa eterów. — Ponieważ napisane powyżej wzory dla alkoholanu i chlorku etylu są jedynie uzasadnione, przeto z syntezy tej wynika zarazem powyższy ogólny wzór budowy eterów, który określa etery jako tlenki rodników alkoholowych. — Zgodnie z tym poglądem wszystkie atomy wodoru w eterach związane są z atomami węgla. Istotnie doświadczenie również pogląd ten potwierdza, albowiem atomów wodoru w eterach nie można podstawiać metalami, np. sodem.

Nomenklatura eterów i ich klasyfikacja. — Z powyżej przytoczonych reakcyj powstawania eterów widoczna, że związane w nich alkile przy pomocy atomu tlenu nie koniecznie muszą być te same. Musimy więc rozróżniać etery proste, np. eter metylowy, czyli dwu-metylo-eter, eter etylowy (dwu-etylo-eter) i t. d. i etery mieszane, np. eter metylo-etylowy o wzorze $CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5$, lub eter etylo-propylowy o wzorze $C_2H_5 \cdot O \cdot C_3H_7$ i t. d.

Własności eterów. — W szeregu homologicznym eterów napotyamy te same fizyczne prawidłowości, o których wspominaliśmy przy węglowodorach i alkoholach. W porównaniu zaś z alkoholami, z których się tworzą, etery mają znacznie niższe punkty wrzenia: podczas gdy np. alkohol metylowy wrze w 66° , a alkohol etylowy w 78° , dwu-metylo-eter jest w zwykłej temperaturze gazem, zwykły zaś eter, tj. dwu-etylo-eter, powszechnie używany jako środek orzeźwiający lub usypiający, wrze w 35° .

Wybitnych i ważnych własności chemicznych etery nie posiadają, są to bowiem połączenia bardzo trwałe: — rozcieńczone kwasy, zasady, sól metaliczny, a nawet PCl_5 (na zimno) na nie nie działają.

Eter etylowy $(C_2H_5)_2O$ czyli dwu-etylo-eter. — Z pomiędzy eterów najważniejszy jest zwykły eter etylowy, otrzymywany przez destylację alkoholu ze stężonym kwasem siarkowym.

Doświadczenie. — Otrzymywanie eteru etylowego. — Do kolby zaopatrzonej w rozdzielacz i termometr, wlewamy 50 cm^3 92%-ego $C_2H_5.OH$ i 50 cm^3 kwasu H_2SO_4 , poczem kolbę łączymy z większą chłodnicą i ogrzewamy kolbę mocniej, aż termometr zanurzony w cieczy wskaże $130-140^\circ$. — Gdy ciecz, zacznie się destylować (chłodnicę oziębić należy mocnym strumieniem wody), przez rozdzielacz wkraplamy więcej alkoholu. W destylacie znajduje się eter z częścią alkoholu. — Aby te ciała rozdzielić, wyklócamy destylat w rozdzielaczu z wodą, która rozpuszcza cały alkohol i tylko nieco eteru. Na wierzchu zbiera się zatem wilgotny eter prawie zupełnie pozbawiony alkoholu. Zebrawszy tę warstwę eterową, eter ostatecznie wysuszamy przez wyklócenie z bezwodnym chlorkiem wapniowym. — (Por. Doświad: otrzymywanie etylenu str. 126—127).

Własności. — Eter etylowy jest cieczą bezbarwną, o $t_w = 35^\circ$, i $t_k = -117^\circ$, ma przyjemną woń i, podobnie jak chloroform, ma własności znieczulające, obecnie stosowany nawet częściej niż chloroform, ze względu na mniej ujemne jego działanie następce. — Używa się go przeto w chirurgji do narkotyzowania. Eter pali się jasnym, świecącym płomieniem, jego para również łatwo się zapala, a że przytem eter jest bardzo lotny, więc należy zachować znaczną ostrożność w obchodzeniu się z eterem. W miejscu, gdzie używamy eteru, należy zagasić wszystkie palniki. Destylować należy z ogrzanej uprzednio łaźni wodnej, z pod której płomień usunięto, lub z nad żarówki elektrycznej. — Eter posiada znaczne ciepło parowania, to też gdy eter szybko się ulatnia, pochłania się z otoczenia wiele ciepła, a temperatura przytem może bardzo znacznie się obniżyć.

Innych eterów nie opisujemy, nie mają one bowiem praktycznego zastosowania.

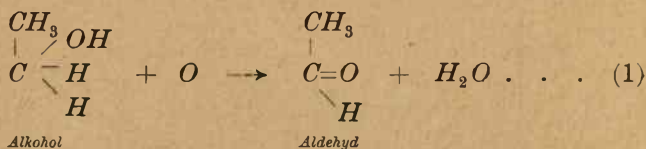
Doświadczenie. — Ciepło parowania eteru. — Probówkę z kilku cm^3 eteru wstawiamy do małej wąskiej zlewki z wodą i za pomocą zgiętej rurki przez eter przepuszczamy szybki strumień powietrza: probówka oziębia się do tego stopnia, że z zewnątrz pokrywa się lodem.

XII.

Aldehydy i ketony.

1. Aldehydy.

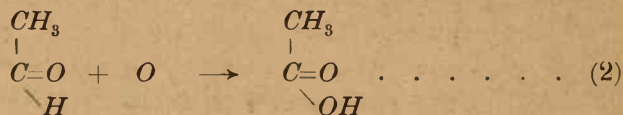
Powstawanie aldehydów. — Wspominaliśmy poprzednio (p. w. str. 128 i 184), że przez utlenienie alkoholi pierwszorzędnych powstają kwasy, grupa bowiem $[-CH_2.OH]$, charakteryzująca alkohole pierwszorzędne, utlenia się na karboksyl $[-CO.OH]$. — Ten wynik utlenienia alkoholu na odpowiedni kwas zależy jednak w znacznej mierze od warunków (środków) utleniania. Okazuje się bowiem, że można alkohole pierwszorzędne nie odrazu utlenić na kwasy, ale otrzymać produkt przejściowy, który zawiera stosunkowo więcej tlenu aniżeli alkohol, a mniej aniżeli kwas. — Np. z alkoholu etylowego C_2H_5OH otrzymuje się związek o składzie C_2H_4O , co zgodnie ze wzorem budowy produktu wyjściowego (alkoholu) prowadzi do wzoru budowy:



Powstaje przeto związek, który zawiera o dwa atomy H mniej aniżeli alkohol wyjściowy. Z tego powodu ciała takie nazywamy aldehydami, nazwa ta jest bowiem skróceniem z nazwy łacińskiej *alcohol dehydrogenatus*, tj. alkohol pozbawiony wodoru, na „**al**[cohol]dehyd[rogenatus]“.

Doświadczenie. — Utlenianie alkoholu na aldehyd zapomocą dwuchromianu $K_2Cr_2O_7$. — Dwuchromian potasowy w ilości 15 g rozpuszczamy w 60 cm^3 wody i umieszczamy w kolbie destylacyjnej, połączonej z chłodnicą, a przez rozdzielacz, umieszczony w korku, wkraplamy powoli mieszaninę 20 g stężonego kw. siarkowego H_2SO_4 i 15 g alkoholu 80% C_2H_5OH . Jednocześnie przez chłodnicę puszczamy żwawy strumień zimnej wody, a odbieralnik z zewnątrz chłodzimy lodem. Zwykle reakcja (utlenienie alkoholu) rozpoczyna się samorzutnie, przyczem mieszanina się rozgrzewa; jeżeli tak się nie dzieje, słabo podgrzewamy kolbę. Do odbieralnika predestylowuje aldehyd pomieszany z wodą, alkoholem i innymi domieszkami. Poznać go można po charakterystycznej woni oraz zapomocą reakcyj, które podamy następnie.

Budowa aldehydów i fizyczne własności. — Aldehydy przez utlenienie bardzo łatwo zamieniają się na kwasy o tej samej liczbie atomów węgla. Np. aldehyd octowy, otrzymany z alkoholu etylowego i mający wzór empiryczny C_2H_4O , utlenia się na kwas octowy $C_2H_4O_2$, którego budowę, jak wiemy, wyraża wzór $CH_3.CO.OH$.

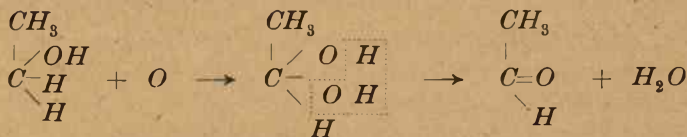


Doświadczenie. — Utlenianie aldehydu octowego na kwas octowy. — Przez otrzymany poprzednio roztwór aldehydu, oziębiany lodem, przepuszczamy strumień powietrza, lub lepiej tlenu. Po paru minutach wykazać możemy w roztworze kwas octowy np. zapomocą reakcji z chlorkiem żelazowym $FeCl_3$ (brunatny osad!).

Z reakcji tej (2), jako też z przemiany (1) wynika, że w aldehydach pozostaje bez zmiany ten sam jednowartościowy rodnik węglowodorowy, jaki mamy w alkoholu i kwasie, odpowiadającym temu aldehydowi. W utlenieniu alkoholu na aldehyd (reakcja 1) utlenia się więc ten 1 atom wodoru H , który znajdował się obok hydroksylu. Już na tej podstawie musimy aldehydowi dać wzór dokładniejszy $CH_3.CHO$. Lecz dalej, jednowartościowa grupa CHO , zgodnie z czterowartościowością węgla i dwuwartościowością tlenu, może mieć tylko budowę: $\left[\begin{array}{c} -C=O \\ \diagdown \\ H \end{array} \right]$. Zatem wodór i tlen w aldehydzie

nie tworzą grupy wodorotlenowej. Istotnie zgodnie z tym wnioskiem aldehydy reagują z PCl_3 , lub PCl_5 zgoła inaczej, niż alkohole i nie dają również innych reakcyj grupy wodorotlenowej (p. w. str. 183—4). Grupa $[-CH=O]$ jest charakterystyczną grupą aldehydów.

Ze zestawienia wzorów alkoholu i aldehydu, wynika bezpośrednio mechanizm podany powyższej (1) reakcji utlenienia, a mianowicie:



Środkowy człon tej przemiany, t. j. związek $CH_3.CH.(OH)_2$ nie jest jednak widocznie zdolny do istnienia, i w miarę tworzenia się rozpada się na aldehyd i wodę. Istotnie ciała, któreby zawierało

dwa hydroksyle związane z tym samym atomem węgla, dotąd w zwykłych warunkach otrzymać się nie udało.

Należy więc przyjąć za ogólną zasadę, że grupa $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right]$ istnieć nie może, natomiast w zamian jej powstaje przez odszczępienie drobiny wody grupa $[=CO]$.

Z powyższego rozważania wynika ostatecznie następujący ogólny wzór składu i budowy drobiny aldehydowej: $R.CH=O$, gdzie R oznacza rodnik alkilowy.

Nomenklatura aldehydów. — Aldehydy nazywamy zwykle według kwasów, które powstać mogą przez ich utlenienie. Mówimy więc o aldehydzie mrówkowym $H.C=O$, octowym $CH_3.C=O$, propionowym $CH_3.CH_2.CH=O$, itd. $\begin{array}{c} \diagdown H \\ \diagup H \end{array}$

Własności fizyczne aldehydów. — Aldehydy o mniejszej liczbie atomów węgla w drobinie są cieciami o bardzo niskiej temperaturze wrzenia, aldehyd mrówkowy: $H.CHO$ w zwykłej temperaturze jest nawet gazem. — Stosownie do ogólnych prawidłowości w szeregach homologicznych punkty wrzenia aldehydów homologicznych do aldehydu mrówkowego są coraz to wyższe, tak że aldehydy o większej liczbie atomów węgla są w zwykłej temperaturze ciałami stałymi.

Własności chemiczne aldehydów. — Aldehydy są ciałami bardzo energicznymi pod względem chemicznym i dają bardzo wiele charakterystycznych reakcyj.

1. *Reakcje redukcji.* — Najważniejszą cechą aldehydów, wynikającą z ich budowy, jest to, że jako ciała w porównaniu do kwasów mniej utlenione łatwo jeszcze utleniać się mogą, przez co powstają odpowiednie kwasy (p. w.). Jednocześnie atoli środek utleniający ulegać musi odutlenieniu, czyli redukcji. Aldehydy przeto działać muszą redukująco.

W istocie aldehydy utleniają się łatwo nie tylko silnymi środkami utleniającymi, jak np. nadmanganianem potasu $KMnO_4$, lecz również przechodzą w odpowiedni kwas nawet za działaniem niektórych soli metali szlachetnych, jako to np. Ag , Cu , jeżeli reakcję prowadzi się w słabo amonjakalnym roztworze. Wydziela się przytem metaliczne srebro w postaci lśniącej metalicznej powłoki. — Reakcja ta służy nieraz dla rozpoznania aldehydów, oraz używa się jej także technicznie do powlekania szkła zwierciadlaną powierzchnią srebra.

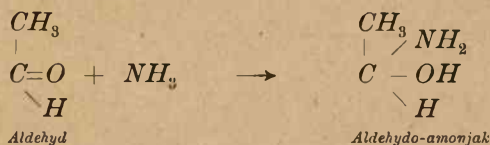
Doświadczenie. — Redukujące działanie aldehydów na sole srebrowe. — W probówce — uprzednio starannie przemytej roztynem nadmanganianu potasowego, a następnie roztynem wodorotlenku sodowego (w celu usunięcia śladów tłuszczu) — zaprawiamy parę cm^3 rozcieńczonego azotanu srebrowego $AgNO_3$ amonjakiem NH_3aq . Następnie dodajemy kilka kropel aldehydu i wstawiamy probówkę do zlewki z gorącą wodą. Wkrótce ściany probówki pokrywają się lustrzaną powłoką metalicznego srebra Ag .

2. *Zdolność redukowania się na alkohole.* — Z drugiej strony aldehydy, jako ciała powstałe przez utlenienie z alkoholów, łatwo z powrotem redukują się na alkohole działaniem wodoru *in statu nascendi*, tj. wodoru zaktywowanego, czyli atomowego H , np:



3. *Reakcje przyłączeń.* — Aldehydy wstępują bardzo łatwo w cały szereg reakcyj przyłączenia:

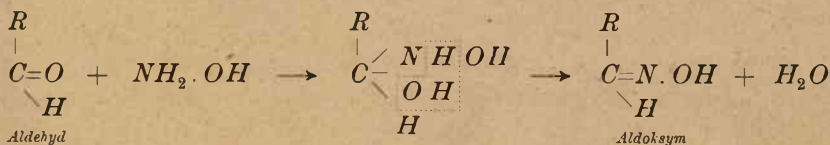
1) Z amonjakiem NH_3 tworzą związki, zwane aldehydo-amonjakami. Np. z aldehydu octowego powstaje ciało o wzorze $CH_3.CH(OH).(NH_2)$, w myśl przemiany:



Formaldehyd reaguje odmiennie (p. n. str. 204). Aldehydo-amonjaki są to, podobnie jak oksymy (p. niżej), ciała krystaliczne, mało rozpuszczalne w alkoholu, bardzo mało w eterze. Wobec tego służą one do oddzielania aldehydów od innych ciał. Działaniem kwasów aldehydo-amonjak rozkłada się, tworząc sól amonową i aldehyd.

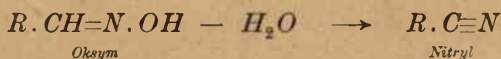
Doświadczenie. — Wytwarzanie aldehydo-amonjaku. — Przez roztyn aldehydu w eterze przepuszczamy strumień suchego amonjaku — opadają białe kryształy aldehydo-amonjaku.

2) Z hydroksylaminą $NH_2.OH$ drogą kolejnych przemian tworzą związki, zwane oksymami: $R.CH=N.OH$, np:



Ciała, tworzące się w ten sposób, noszą nazwę ogólną oksymów, w szczególności aldoksymów. Zamiast tlenu znajdującego się w grupie aldehydowej $[-CH:O]$, oksymy zawierają grupę $[=N.OH]$. Są to przeważnie ciała łatwo krystalizujące się, które łatwo można wyosobnić, i dlatego to reakcji z hydroksylaminą używa się nieraz dla oddzielenia aldehydów. Za ogrzaniem z HCl dają napowrót wolny aldehyd i chlorek hydroksylaminy $NH_2OH.HCl$.

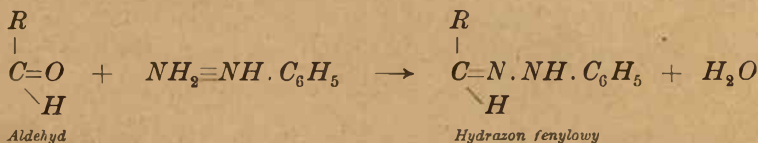
Oksymy — są związkami niezmiernie podatnymi do różnych dalszych przemian, np. przez utratę 1 drobin H_2O przechodzą w odpowiednie nitryle:



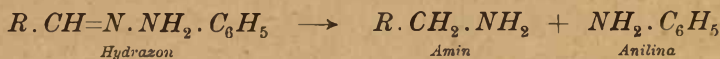
a przez redukcję wodorem H wytwarzają pierwszorzędne aminy:



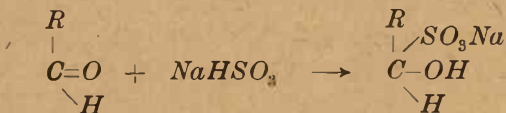
3) Z hydrazynami, w szczególności z fenylohydrazyną $C_6H_5.NH.NH_2$ — związkiem, o którym będzie mowa później — aldehydy dają krystaliczne połączenie zwane hydrazonami, ogólnego wzoru $R.CH=N.NH.C_6H_5$:



Również hydrazony są związkami nadzwyczaj podatnymi do podobnych jak oksymy przemian, a więc np. do redukcji na aminy:



4) Z kwaśnym siarczynem sodowym $NaHSO_3$ w stężonym roztworze tworzą ciała krystaliczne według wzoru:



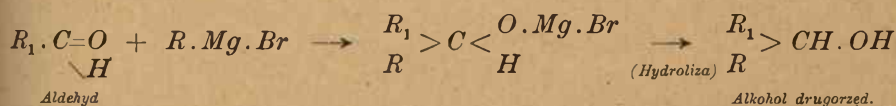
Związki te przez ogrzanie z węglanem sodowym Na_2CO_3 wydzielają z powrotem wolny aldehyd i dlatego służą do oczyszczania aldehydów.

5) Z cyjanowodorem HCN w wodnym roztworze wytwarzają cyjan-hydryny według przemiany:



Ciała, które przytem powstają, będą przeto miały ogólny wzór: $R.CH(OH).[CN]$. — Są to połączenia, zawierające grupę nitrylową $[CN]$. Mają one ogromne zastosowanie w wielu syntezach chemicznych (p. w. str. 134).

6) Z chlorowco-metalo-alkilami (p. w. str. 167), w szczególności z bromkiem magnezo-alkilowym $R.Mg.Br$ — odczynnik *Grignarda* — wytwarzają się z aldehydów drogą następujących kolejnych przemian — odpowiednie alkohole drugorzędne:



Uwaga. — Z formaldehydem (p. n.), którego drobina $H.CH:O$ niema składnika alkilowego R_1 , lecz na to miejsce atom H — powstanie tu oczywista odpowiedni alkohol pierwszorzędny: $R.CH_2.OH$.

4. *Reakcje polimeryzacji.* — Wreszcie ostatnią, którą rozpatrzmy tu, ogólną reakcją aldehydów, jest ich zdolność do łatwego polimeryzowania się, to znaczy, że ich drobiny zamieniają się na drobiny o kilkakroć większym ciężarze drobinowym. Reakcja polimeryzacji jest bardzo charakterystyczna dla aldehydów i odbywa się szybko pod wpływem stężonych kwasów, jako katalizatorów.

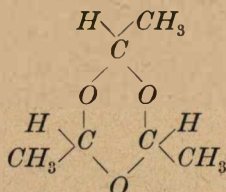
Doświadczenie. — Wytwarzanie paraldehydu. — W małej kolbce z odwróconą chłodnicą umieszczamy 10 cm^3 aldehydu C_2H_4O ($t_w = 22^\circ$) i przez chłodnicę dodajemy kilka kropel stężonego kw. siarkowego H_2SO_4 . — Ciecz rozgrzewa się przytem aż do wrzenia. Po ostygnięciu kolbki przekonywujemy się, że ciecz teraz się znajdująca w kolbce, bynajmniej nie jest już pierwotnym aldehydem, lecz mieszaniną aldehydu i paraldehydu mniej więcej w równych ilościach. Mieszanina taka wrze w $t_w = 42^\circ$. Przez wyrośnięcie można z niej otrzymać czysty paraldehyd, wrzący w $t_w = 124^\circ$.

1) Polimeryzacja aldehydów, co tylko opisana, wywołana działaniem stęż. kwasów, polega na potrojeniu ciężaru drobi-

nowego aldehydu. Otrzymany spolimeryzowany aldehyd, tj. paraldehyd ma w stanie pary ciężar drobinowy, odpowiadający wzorowi $C_6H_{12}O_3$. Reakcja przebiegła zatem według wzoru:



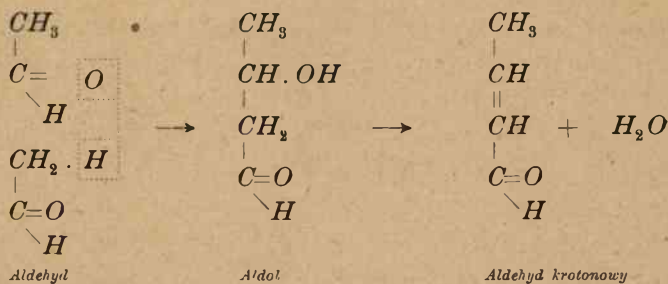
Paraldehyd $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ nie daje już charakterystycznych reakcyj chemicznych aldehydów: — nie redukuje np. z AgNO_3 , zatem nie posiada charakterystycznej grupy aldehydowej $[-\text{CH}:\text{O}]$, — również nie reaguje z sodem metalicznym Na , zatem nie zawiera nadto grupy wodorotlenowej $[\text{OH}]$. — Budowa paraldehydu daje się przeto wyrazić następującym wzorem:



Wzór ten wskazuje, że w paraldehydzie 3 atomy C są związane ze sobą 3 atomami tlenu O , tworząc razem 6-cio-członowy zamknięty łańcuch. W tym „heterocyklowym“, tj. złożonym z różnorodnych atomów, pierścieniu wiązania atomów C z atomami O są mniej trwałe, niż bezpośrednie połączenie ze sobą atomów węglowych. W samej rzeczy paraldehyd łatwo z powrotem rozszczepia się na zwykły aldehyd, co zachodzi już nawet przez destylację z rozcieńczonemi kwasami.

2) Polimeryzacja aldehydów, jak zaznaczyliśmy powyżej, odbywa się pod wpływem stężonych kwasów. — Również stężone zasady, np. KOH , zdolne są wywołać analogiczną reakcję. Polimeryzacja tu posuwa się jednak jeszcze dalej: aldehyd zamienia się wówczas na żywicowatą brunatną masę, smołę aldehydową, rozpuszczalną w alkoholu. (Doświadczenie!).

5. *Kondensacja aldolowa.* — Zupełnie inaczej działają na aldehydy kwasy rozcieńczone. Po dłuższem działaniu odbywają się tu przemiany, polegające na połączeniu się 2 drobin $\text{CH}_3\text{CH}:\text{O}$ w drobinę aldehydo-alkoholu, czyli aldolu, który następnie utracą grupę hydroksylową i atom wodoru jako wodę, wytwarzając aldehyd nienasycony, w danym przypadku aldehyd krotonowy. Schemat tych przemian jest więc następujący:



Przemiany tego rodzaju, gdzie z 2 jednakowych drobin przez utratę pewnych składników każdej z drobin, powstaje 1 nowa drobina, noszą ogólną nazwę „kondensacji”. W powyższym przypadku jest to kondensacja aldolowa. — Aldole nie dają się z powrotem zamienić na pierwotny aldehyd, lecz łatwo, tracąc wodę przechodzą w aldehydy nienasycone (p. n.). — W przeciwieństwie do polimeryzacji drobin, reakcje kondensacyjne zwykle nie są odwracalne.

W szczegółowym opisie aldehydów uwzględnimy tylko dwa najprostsze, jako że one są najważniejszymi przedstawicielami tej grupy związków.

Aldehyd mrówkowy $\text{H} \cdot \text{CHO}$, czyli formaldehyd (*A. Hofmann* 1868 r.), powstaje przez utlenienie alkoholu metylowego CH_3OH tlenem powietrza w obecności katalizatorów: platyny *Pt* lub miedzi *Cu*, a także węgla drzewnego *C*.

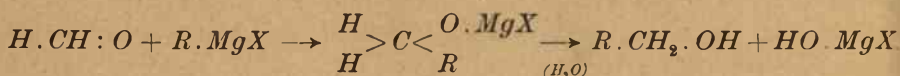
Doświadczenie. — Wytwarzanie formaldehydu. — Przez ogrzaną zlewką palnikiem rurkę szklaną, w której znajduje się zwinęta spiralka platynowa *Pt*, przepuszczamy mieszaninę powietrza z parą alkoholu metylowego CH_3OH . W tym celu przepuszcza się strumień powietrza przez płuczkę z gorącym alkoholem metylowym. Gazy uchodzące z rurki przechodzą następnie przez płuczkę z wodą. W strumieniu gazów ogrzana spiralka platynowa się rozżarza, a w płuczce z wodą tworzy się roztwór aldehydu mrówkowego, który poznać można po charakterystycznej ostrej woni.

Własności. — Aldehyd mrówkowy jest gazem o ostrej woni, skraplającym się pod ciśnieniem atmosferycznym w $t_w = -21^\circ$. — Polimeryzuje się nadzwyczaj szybko. — Skroplony (ciekły) aldehyd mrówkowy, a nawet jego wodny roztwór już w niskiej temperaturze zamienia się w krystaliczną masę, która składa się z drobin spolimeryzowanych $(\text{H} \cdot \text{CHO})_3$ czyli $(\text{CH}_2\text{O})_3$, a zatem jest trój-oksy-metylenem (p. n. Dośw. 1). Za ogrzaniem ciała

to zamienia się z powrotem w zwykłą postać. W wodzie rozpuszcza się znacznie. W handlu pospolicie znajduje się taki właśnie stężony 40% roztwór aldehydu mrówkowego pod nazwą formaliny.

Formaldehyd jest ciałem o niezwykle różnorodnej podatności reakcyjnej, ma więc ogromne zastosowanie w syntezie węglowych związków, w szczególności w syntezie barwików. — Wymienimy tu jedynie te szczegółowe reakcje, które wyróżniają związek ten od wyższych aldehydów, a w szczególności:

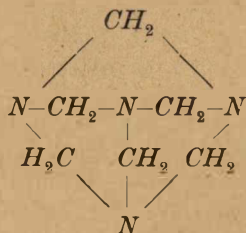
1) Reakcja Grignarda, tj. działanie chlorowco-magnezoalkilu na formaldehyd, prowadzi do syntezy alkoholów pierwszorzędnych (a nie drugorzędnych, p. w. str. 201), a mianowicie:



2) Z amonjakiem NH_3 formaldehyd reaguje odmiennie od reszty aldehydów, a mianowicie tworząc przez kondensację związek $(CH_2)_6N_4$, zwany urotropiną, według następującego sumarycznego wzoru:



Związek ten otrzymuje się wprost przez odparowywanie formaliny handlowej z amonjakiem. (Doświadczenie!). Jego budowa podobnie jak paraldehydu (p. w. str. 202) jest pierścieniowa, i to trójpierścieniowa, która wyobraża się następującym wzorem:



Urotropina $(CH_2)_6N_4$. — jest ciałem krystalicznym, bezbarwnem, rozpuszczalnem w wodzie, bardzo słabo zasadowem. Stosuje się w chorobach narządów moczowych. Pod wpływem kwasów np. z kwasem siarkowym H_2SO_4 przetwarza się z powrotem w aldehyd. — Z wodą bromową Br_2 aq daje charakterystyczny żółty osad.

Doświadczenia z formaliną. — 1) Trój-oksy-metylen. — Kilka centymetrów sześciennych formaliny wyparowujemy na szkiełku

zegarkowem w ekzykatorze nad kwasem siarkowym: pozostaje wkrótce biała bezkształtna masa — spolimeryzowany aldehyd mrówkowy.

2) Ścinanie się białka. — Do formaliny wlewamy nieco białka kurzego: białko ścina się tworząc hydrożel białka.

3) Rogowacenie żelatyny. — Rozcieńczony roztwór żelatyny mieszamy z formaliną: powstaje zrogowaciałe nierozpuszczalne połączenie formaliny z żelatyną.

Zastosowania formaldehydu. — 1) Formalina czyli wodny roztwór formaldehydu — nawet w znacznem rozcieńczeniu jest doskonałym środkiem antyseptycznym, używa się przeto do konserwacji środków żywnościowych, preparatów anatomicznych, do dezynfekcji mieszkań (w stanie pary) i t. p.

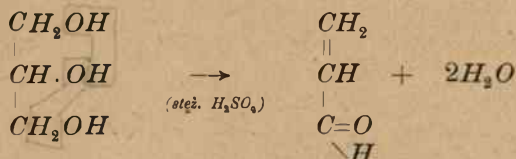
2) Białkowe ciała — pod wpływem formaliny ścinają się, tworząc rogowate, nierozpuszczalne produkty. Stąd jej użycie przy garbowaniu skór, do hartowania żelatyny (płyt fotograficznych, filmów). — Z sernikiem (kaseiną) mleka wytwarza przezroczystą rogowatą masę, zwaną galalitem, stosowaną obecnie do rozmaitych wyrobów galanteryjnych, którą można odpowiednio zabarwiać najrozmaiciej (imitacja bursztynu, kości słoniowej i t. p.).

3) Fenole działaniem formaldehydu przetwarzają się w produkty żywcowate, zastępujące doskonale naturalne żywice, np. bakelit powszechnie obecnie stosowany materiał techniczny. — Z różnych kwasów sulfonowych, w szczególności naftolo-sulfonowych, wytwarzane są również działaniem formaldehydu sztuczne środki garbujące (naradole).

Aldehyd octowy CH_3CHO — powstaje przez utlenienie alkoholu etylowego (p. wyżej). — Jest to ciecz wrząca w $t_w = 22^\circ$. — Produkty polimeryzacji tego aldehydu i jego reakcje były już podane obszerniej podczas opisu własności chemicznych aldehydów wogóle. Tu można jeszcze nadmienić, że oprócz ciekłego paraldehydu $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ istnieje również i druga polimeryczna forma — krystaliczny metaldehyd $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$, która powstaje zamiast paraldehydu w temperaturze niższej, poniżej 0° , zresztą w tych samych warunkach.

Akroleina $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$. — Aldehyd ten, podobnie jak poprzednio wymieniony aldehyd krotonowy $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ (p. w. str. 203) — jest przedstawicielem aldehydów nienasyconych, albowiem oprócz reakcyj grupy aldehydowej $[-\text{CH}: \text{O}]$, wykazują one również typowe reakcje przyłączeń, a więc np. odbarwiają wodę bromową. — Ponieważ przytem 1 drobina tych ciał wiąże tu tylko 2 atomy *Br*, przeto drobina tego rodzaju aldehydów posiada 1 tylko podwójne wiązanie.

Akroleinę wytwarzamy z gliceryny przez odjęcie wody stężonym kwasem siarkowym H_2SO_4 :



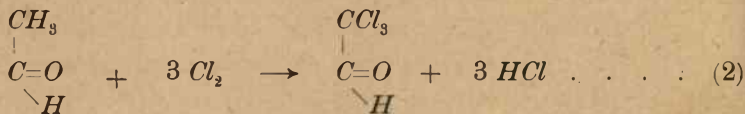
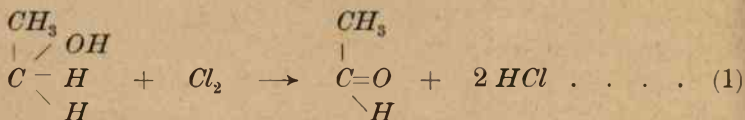
Doświadczenie. — Powstawanie akroleiny. — Kilka cm^3 gliceryny ogrzewamy z kwaśnym siarczanem potasowym $KHSO_4$: obecność wytwarzającej się akroleiny poznajemy po woni.

Akroleina powstaje również podczas suchej destylacji gliceryny, lub też podczas silnego ogrzewania tłuszczów. Przykra woń, jaka wtedy powstaje, lub jaką odczuwamy, gdy zdmuchniemy świecę, zwłaszcza łojową, pochodzi właśnie od akroleiny.

Własności. — Akroleina jest cieczą ruchliwą, wrzącą w $t_w = 52^\circ$. Jako aldehyd łatwo się polimeryzuje (p. w. str. 201), zmieniając się na twarde białe ciało stałe disakryl. — Łatwo się też utlenia na odpowiedni kwas akrylowy: $CH_2=CH.CO.OH$ który odpowiada alkoholowi allilowemu (p. w. str. 192). — Jako zaś połączenie nienasycone łatwo przyłącza brom.

2. Chlorowcopochodne aldehydów.

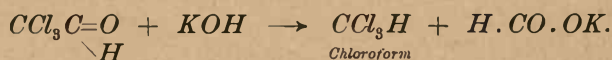
Chloral $CCl_3.CHO$. — W aldehydach, podobnie jak w węglowodorach, można wodory w rodnikach węglowodorowych zastąpić chlorowcami. Otrzymane w ten sposób ciała będą chlorowcoaldehydami. — Z ciał tego typu najważniejszym jest trój-chloroaldehyd octowy, czyli aldehyd kwasu trój-chloro-octowego, zwany chloralem: $CCl_3.CH:O$. Chloral otrzymuje się zwykle przez długotrwałe działanie suchego chloru Cl_2 na bezwodny alkohol etylowy $C_2H_5.OH$. — Reakcję, która tu zachodzi, możemy sobie wyobrazić w ten sposób, że najpierw chlor Cl_2 utlenia alkohol na aldehyd, a następnie w tym aldehydzie podstawia 3 atomu H .



Mechanizm tej reakcji jest w rzeczywistości jeszcze bardziej skomplikowany. Jako produkt reakcji powstaje związek chloralu z nadmiarem alkoholu, czyli alkoholan chloralu i dopiero przez destylację z kwasem siarkowym wydzielamy zeń chloral czysty.

Własności. — Chloral czysty jest cieczą oleistą o charakterystycznej woni, wrzącą w $t_w = 97^\circ$, o cięż. wł. $s = 1.54$ g. — Chloral jest typowym aldehydem: wydziela np. zwierciadełko Ag z amonjakałnego roztworu $AgNO_3$; z kwasem HNO_3 utlenia się na kwas trój-chloro-octowy $CCl_3.CO.OH$; łatwo się polimeryzuje, zamieniając się na białą twardą masę i t. d.

Zmieszany z równoważną ilością wody, tworzy krystaliczne drobinowe połączenie, topiące się w 49° . Jest to wodnik chloralu o składzie $CCl_3CHO.H_2O$. — Wodnika chloralu używano w medycynie, jako środka nasennego. — Pod działaniem zasad np. KOH chloral rozkłada się łatwo na chloroform $CHCl_3$ i sól kwasu mrówkowego w myśl przemiany:

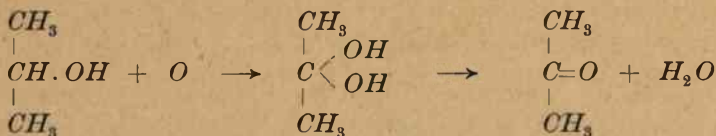


Z powodu, że łatwo można otrzymać wodnik chloralu bardzo czysty, więc i chloroform w ten sposób — jak wyżej — otrzymany jest bardzo czysty i dlatego tą drogą otrzymuje się go do celów lekarskich (p. w. str. 169).

3. Ketony.

Powstawanie ketonów i ich budowa. — Widzieliśmy poprzednio (p. w. str. 196), że alkohole pierwszorzędne, tj. zawierające grupę $[-CH_2.OH]$ utleniają się na aldehydy i dalej na kwasy o tej samej liczbie atomów węgla. — Przez utlenienie alkoholi drugorzędnych, tj. posiadających grupę atomów $[<CH.OH]$, otrzymujemy zawsze w rezultacie nie jeden ale dwa kwasy, oczywiście o mniejszej liczbie atomów węgla (p. niżej), a jako produkt pośredni, co do stopnia utlenienia, otrzymujemy ciała pod wielu względami podobne do aldehydów: są to ketony. — Różnią się one od aldehydów tem, że zamiast atomu wodoru w grupie $[-CH:O]$ zawierają rodnik węglowodorowy. W ketonach przeto istnieć musi grupa karbonylowa $[<CO]$, połączona z dwoma rodnikami węglowodorowymi, alkilami, np. CH_3 , lub C_2H_5 . — A zatem budowa i skład drobin ketonów odpowiada wzorowi: $R_1.CO.R_2$.

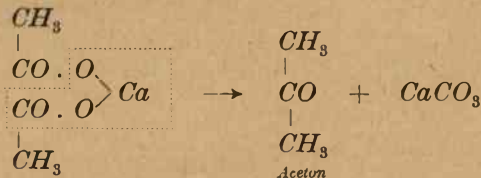
Np. przez utlenienie alkoholu izopropylowego otrzymamy keton, zwany acetonem, według przemiany:



Stąd też wynika podany powyżej ogólny wzór ketonów, gdzie R_1 i R_2 są grupami alkilowymi. — Ta reakcja powstawania ketonów z drugorzędnych alkoholi wyjaśnia zarazem budowę ketonów.

Nomenklatura ketonów jest analogiczna do nomenklatury eterów. Mówimy więc np. dwu-metylo-keton, albo dwu-etylo-keton lub metylo-etylo-keton $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}_2\text{H}_5$ i t. d.

Reakcje otrzymywania ketonów. — 1) Oprócz utlenienia alkoholi drugorzędnych, ketony powstawać mogą — 2) przez suchą destylację soli wapnia *Ca* lub baru *Ba* kwasów tłuszczowych, przyczem obok ketonu tworzy się jednocześnie węglan. Np. z 1 drobiną octanu wapniowego $(\text{CH}_3\text{CO.O})_2\text{Ca}$, przez wydzielenie CaCO_3 , powstaje aceton, czyli dwu-metylo-keton:



Doświadczenie. — Aceton z suchej destylacji octanu wapnia. — W retorcie żelaznej lub ze szkła trudnotopnego ogrzewamy 50 g suchego octanu wapniowego $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ i oddestylowujemy. — Destylat o charakterystycznej ostrej woni składa się przeważnie z acetonu czyli dwu-metylo-ketonu. Dodajemy doń równą objętość wody i odsączamy od nierozpuszczalnych w wodzie produktów smolistych. Wodny roztwór jest roztworem acetonu.

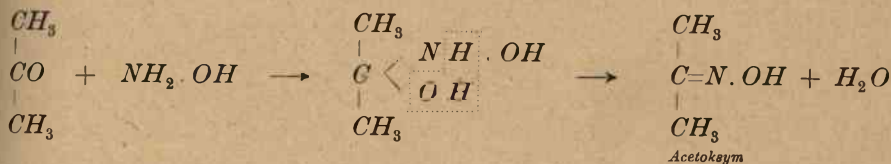
Własności fizyczne ketonów. — Ketony o mniejszej liczbie atomów węgla są cieczami o przyjemnej woni, ketony o dłuższych łańcuchach węglowych są ciałami stałymi.

Własności chemiczne ketonów. — 1. *Reakcje przyłączeń.* — Ponieważ ketony zawierają grupę karbonylową $[=\text{CO}]$ wchodzącą, jak wiemy, i w skład grupy aldehydowej $[-\text{C}=\text{O}]$, przeto posiadać

\H

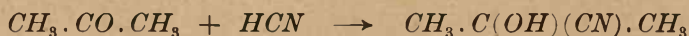
muszą cechy wspólne z temi ostatniemi. — W samej rzeczy, podobnie jak aldehydy, ketony łatwo wytwarzają analogiczne związki z hydroksylaminą, cyjanowodorem, amonjakiem i t. d.

Z hydroksylaminą NH_2OH np. tworzą się odpowiednio oksymy, zwane ketoksymami:



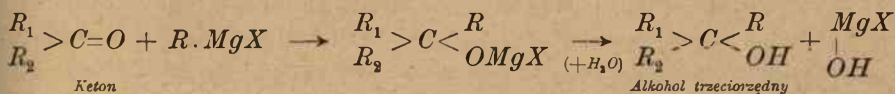
Doświadczenie. — Mieszanie 14 g chlorku hydroksylaminy $[NH_2.OH.HCl]$ w 20 cm^3 wody z 8 g $NaOH$ w 15 cm^3 wody należy umieścić w kolbce i mieszając dodać powoli 12 g acetonu $(CH_3)_2O$. — Na gorąco tworzy się warstwa oleista, która krzepnie po oziębieniu. Kryształy te są właśnie acetoksymem. — Acetoksym ogrzany z kwasem solnym daje z powrotem wolny aceton.

2) Z cyjanowodorem HCN ketony dają odpowiednie cyjanhydryny, które są oksynitrylami. — Mają one liczne zastosowanie w dalszych syntezach związków węglowych.



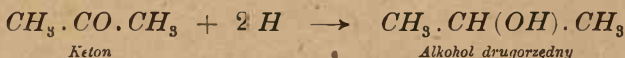
3) Z amonjakiem NH_3 tworzą odmiennie od aldehydów, skomplikowane zasady.

4) Reakcją Grignarda, tj. działaniem chlorowco-magnezo-alkilu, syntezują się z ketonów alkohole trzeciorzędne a nie drugorzędne jak z aldehydów (p. str. 201), a więc np:



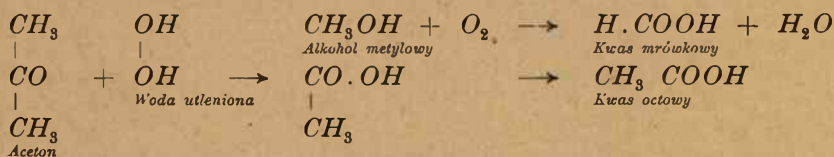
2. *Utlenianie i redukcja ketonów.* — Również podobnie jak aldehydy, ketony mogą się utleniać lub też redukować, ale reakcje te odbywają się trudniej, niż u aldehydów.

Przez redukcję np. wodorem H atomowym, tj. *in statu nascendi*, ketony przechodzą w odpowiednie alkohole drugorzędne:



Natomiast pod działaniem silnych środków utleniających utleniają się. Odmiennie jednak niż u aldehydów reakcja utlenienia

jest tu połączona z rozszczepieniem drobiny ketonu. — Tak np. aceton czyli dwu-metylo-keton o trzech atomach węgla daje jako końcowy produkt kwasu: $H.CO.OH$ i $CH_3.CO.OH$. — Reakcja utlenienia przebiega oczywista w kilku fazach: przejściowo bowiem tworzy się drobina alkoholu metylowego CH_3OH , która dalej utlenia się na kwas mrówkowy:



Doświadczenie. — Wodny roztwór acetonu zaprawiamy ostrożnie roztworem nadmanganianu $KMnO_4$ aż do wystąpienia trwałej barwy różowej. Rozczyn odsączamy od wydzielonego dwutlenku manganu i przesącz po zakwaszeniu kwasem siarkowym destylujemy. W destylacie można wykazać obecność kwasu octowego, a mianowicie: zobojętnić węglanem sodowym, zadać chlorkiem żelazowym i przez gotowanie strącić zasadowy octan żelaza.

Kondensacja ketonów. — Odmienne niż aldehydy ketony nie polimeryzują się, nie posiadają bowiem grupy $CH:O$, natomiast kondensują się w różnych warunkach z wydzieleniem wody, tworząc najczęściej nienasycone ketony.

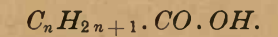
Aceton CH_3COCH_3 . — Z ketonów najważniejszy jest najprostszy, czyli dwu-metylo-keton, zw. acetonem. W przemyśle otrzymuje się go jako jeden z produktów suchej destylacji drewna, oraz również przez suchą destylację octanu wapniowego (p. w. str. 184 i 208). — Syntetycznie po raz pierwszy otrzymał go w 1860 r. *A. Freund*, prof. politechniki lwowskiej, wychodząc z chlorku acetoilu $CH_3CO.Cl$. — Aceton jest cieczą o charakterystycznej woni, o c. wł. $s = 0.812$, wrze w $t_w = 56^\circ$. Jest doskonałym rozpuszczalnikiem dla wielu ciał organicznych i z tego powodu stosuje się go nieraz przy otrzymywaniu preparatów organicznych. — Własności chemiczne acetonu omówiliśmy już poprzednio, (p. str. 208 i 209).

Ketony o większej liczbie atomów węgla są ciałami co do swych własności zupełnie zbliżonemi do acetonu.

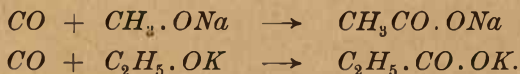
XIII.

Kwasy jedno-karboksyłowe (tłuszczowe).

W części ogólnej (str. 127—135) poznaliśmy własności i budowę jednego z najważniejszych kwasów organicznych, mianowicie kwasu octowego. Kwas octowy jest jednym tylko przedstawicielem z licz-
nego bardzo szeregu kwasów organicznych. Badanie kwasu octowego dowiodło, że w ciele tem obecny jest jedno-wartościowy rodnik $[-CO.OH]$, zwany karboksylem. Ten sam rodnik znajduje się również w kwasach homologicznych do kwasu octowego, a więc w ciałach o składzie elementarnym $C_nH_{2n}O_2$. Wynika to z tej samej reakcji, którą omówiliśmy wyżej przy kwasie octowym. Stąd więc ogólny wzór elementarny $C_nH_{2n}O_2$ możemy wyrazić bardziej szczegółowo w postaci:



Najważniejsze reakcje powstawania i metody otrzymywania kwasów karboksylowych. — 1) Z tlenku węgla CO działaniem alkoholów w wysokiej temperaturze (ok. 200—300°) otrzymuje się sole odpowiedniego kwasu. Reakcja ta przebiega, np. z metylanem sodu lub etylanem potasu, według wzorów:



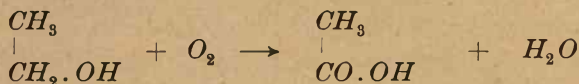
Wskazuje ona, że własności kwasowe wywołane są tu przez jedno-wartościowy rodnik $[-CO.OH]$, inne bowiem wzory, niż te, które wypisaliśmy powyżej, wogóle pomyśleć się nie dadzą. Kwas powstający ma oczywiście o jeden atom węgla więcej, aniżeli użyty do reakcji alkohol. Chcąc otrzymać zatem kwas o jednym atomie węgla, należy podzielać tlenkiem węgla nie na alkohol, ale na wodorotlenek sodowy $H.ONa$. Wtedy reakcja przebiega głównie według wzoru:



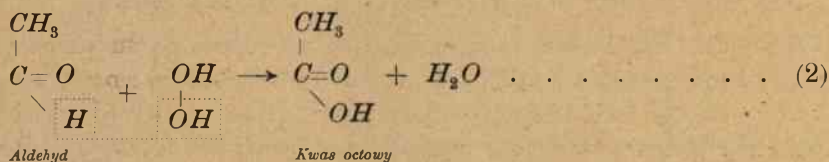
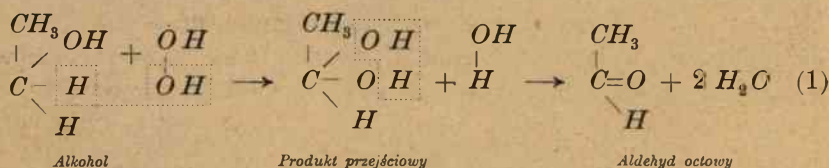
Powstaje więc sól kwasu mrówkowego $H.COOH$.

2) Przez utlenianie alkoholów. — Reakcja ta jest bardzo ważna zarówno pod względem praktycznym, jak i teoretycznym, służy ona bowiem do rozpoznania budowy alkoholów. Widzieliśmy już w części wstępnej, że kwas octowy otrzymać można przez utlenienie

alkoholu etylowego, np. nadmanganianem potasowym. Porównując wzór alkoholu z wzorem kwasu octowego, wnioskowaliśmy, że w kwasie octowym znajduje się o jeden atom tlenu więcej i dwa atomy wodoru mniej, niż w alkoholu. Reakcję utlenienia możemy więc wyrazić w tym przypadku ostatecznym równaniem:



Z alkoholu zatem utworzył się kwas o tej samej liczbie atomów węgla. — W rzeczywistości jednak mechanizm tej reakcji jest bardzo złożony. Utlenienie odbyć się musi stopniowo, wiemy bowiem, iż w innych warunkach (p. str. 196) powstaje produkt posiadający o 2 atomy wodoru mniej, aniżeli odpowiedni alkohol. Jest to aldehyd. Kwas zaś w porównaniu z aldehydem ma o 1 atom tlenu więcej. Aldehyd jest więc pośrednim produktem utlenienia alkoholu. Wynik ten mając na względzie, musimy przyjąć, że utlenienie przebiega tu stopniowo, kolejnem podstawianiem obu atomów *H* grupy alkoholowej $[-\text{CH}_2.\text{OH}]$ przez hydroksyle $[\text{OH}]$. — A zatem przemiany tu zachodzące oddane być mogą następującymi wzorami *):



W pierwszym więc stadjum (1) ulega utlenieniu jeden tylko atom *H* w grupie alkoholowej $[-\text{CH}_2\text{OH}]$ i powstaje znana już nam co do budowy grupa aldehydowa: $[-\text{CH}: \text{O}]$, w drugiej zaś fazie (2) utlenia się następny (drugi) atom *H*, tj. atom wodoru grupy aldehydowej i powstać musi grupa $[-\text{CO.OH}]$, czyli karboksyl.

Że mechanizm utlenienia istotnie jest tu taki, jak przedstawiają powyższe równania, na to dowodem pośrednim jest dalej

*) W równaniach tych zamiast drobin tlenu O_2 , piszemy drobiny wody utlenionej $(\text{OH})_2$, bowiem woda utleniona istotnie reakcję tę uskutecznia, a samo utlenienie jest wtedy właśnie podstawieniem atomu *H* grupą OH .

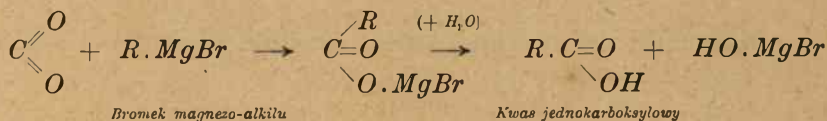
również i ten fakt, iż z alkoholów drugorzędnych, tj. zawierających grupę atomów $[=CH.OH]$, przez utlenienie nie możemy otrzymać kwasu o tej samej ilości atomów węgla w drobinie. Jak już wiemy bowiem (str. 208) z alkoholu drugorzędowego, np. dwumetylo-karbinolu $CH_3.CH(OH).CH_3$ powstaje aceton $CH_3.CO.CH_3$ i dalej — już z rozszczepienia drobin (p. str. 210) — kwasy mrówkowy $H.COOH$ i octowy CH_3COOH . — Przyczyna faktu tego tkwi w tem właśnie, że w ketonach niema już atomów wodoru przy grupie karbonylowej CO , tj. atomów, które najłatwiej ulegają utlenieniu, a więc zamianie na OH .

Z tego samego założenia wychodząc, musimy dalej przyjąć, że utlenienie alkoholów trzeciorzędnych, tj. zawierających grupę $[≡C.OH]$ nie może doprowadzić już nawet do ketonów, a tembardziej do aldehydów, nie ma tu już bowiem żadnego atomu wodoru, zdolnego do tej reakcji. Jeżeli utlenienie mimo to się odbędzie, doprowadzić ono musi do rozszczepienia drobin. Tak też jest w istocie.

Wyjaśnienie powyższych faktów daje nam więc w ręce znakomity środek do rozpoznania szczegółowej budowy alkoholów, a mianowicie: — 1) Jeśli bowiem przez utlenienie alkoholu powstaje kwas o tej samej liczbie atomów węgla, wnosić musimy, że alkohol ten był alkoholem pierwszorzędnym o grupie $[-CH_2OH]$. — 2) Gdy zaś otrzymamy keton o tej samej co alkohol ilości atomów węgla, przyjąć musimy, iż alkohol był alkoholem drugorzędnym, o grupie $[=CH.OH]$. — 3) Gdy wreszcie nie stwierdzimy powstania, ani kwasu, ani ketonu o tej samej ilości atomów węgla, alkohol utleniony jest alkoholem trzeciorzędnym o grupie $[≡C.OH]$.

3) Przez hydratację („zmydlenie“) nitrylów. — Ten ważny sposób otrzymywania kwasów organicznych, omówiony okolicznościowo na str. 134, rozważymy następnie dokładniej w rozdziale o amidach.

4) Z bezwodnika węglowego CO_2 działaniem chlorowco-metalo-alkilów, reakcją *Grignarda* (p. w. str. 167, 201, i 209) syntezują się kwasy jednokarboksylowe:



Własności fizyczne kwasów jednozasadowych. — W szeregu homologicznych kwasów o ogólnym wzorze $C_nH_{2n}O_2$ zauważamy znowu prawidłowości te same, co w innych szeregach homologicznych. Temperatury wrzenia t_w homologów wzrastają ok. 20° za każdym powiększeniem drobiny o grupę CH_2 . Również podnoszą się temp. t_k topnienia. — Wśród izomeronów kwasy normalne mają najwyższe temperatury wrzenia. — Kwasy o mniejszej liczbie atomów węgla poniżej sześciu są na ogół w zwykłej temperaturze ciekczymi, kwasy o większej liczbie atomów węgla są ciałami stałymi, krystalicznymi, bezbarwnymi. — Kwasy o liczbie atomów węgla od 1—4 mieszają się z wodą w każdym stosunku; kwasy następne rozpuszczają się mniej; kwasy zaś o jeszcze większej liczbie atomów węgla są nierozpuszczalne w wodzie.

Tab. XIII. — Stałe fizyczne najważniejszych kwasów tłuszczowych.

Wzór ogólny	Budowa	Nazwa	Tmp. top. t_k	Tmp. wrz. t_w	Cież. wł. s_{20°
$CH_2\dot{O}_2$	$H.CO.OH$	mrówkowy	+ 9°	+ 101°	1.220
$C_2H_4O_2$	$CH_3.CO.OH$	octowy	+ 16.7°	118°	1.061
$C_3H_6O_2$	$CH_3.CH_2.COOH$	propionowy	— 22°	141°	0.992
$C_4H_8O_2$	$CH_3(CH_2)_2.COOH$	<i>n</i> -masłowy norm.	— 8°	162°	0.960
"	$(CH_3)_2.CH.COOH$	izo-masłowy	— 47°	155°	0.945
$C_5H_{10}O_2$	$CH_3(CH_2)_3.COOH$	<i>n</i> -walerjanowy	— 59°	187°	0.942
"	$(CH_3)_2.CH.CH_2.COOH$	izo-walerjanowy	— 38°	176°	0.956
"	$(CH_3)_3.C.COOH$	trój-metylo-octowy	+ 35°	164°	0.905
"	$(CH_3)(C_2H_5).CH.COOH$	metylo-etylo-octowy	— 80°	174°	0.938
$C_6H_{12}O_2$	$CH_3(CH_2)_4.COOH$	<i>n</i> -kapronowy	— 5°	206°	0.929
$C_7H_{14}O_2$	$CH_3(CH_2)_5.COOH$	<i>n</i> -heptylowy	— 10°	224°	0.921
$C_8H_{16}O_2$	$CH_3(CH_2)_6.COOH$	<i>n</i> -kaprylowy	+ 16.5°	237°	0.910
$C_9H_{18}O_2$	$CH_3(CH_2)_7.COOH$	<i>n</i> -nonylowy	+ 12.5°	254°	0.907
$C_{10}H_{20}O_2$	$CH_3(CH_2)_8.COOH$	<i>n</i> -kaprynowy	+ 31°	268°	0.895
...	...	...	...	...	...
$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_{14}.COOH$	<i>n</i> -palmitynowy	+ 63°	...	0.853
$C_{17}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_{15}.COOH$	<i>n</i> -margarynowy	+ 60°	...	0.853
$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3(CH_2)_{16}.COOH$	<i>n</i> -stearynowy	+ 69°	...	0.941

Własności chemiczne kwasów karboksylowych. — 1) Kwasy organiczne, zawierające jeden karboksyl, czyli kwasy jednozasadowe albo tłuszczowe, są słabymi kwasami. — Ich

roztwory źle przewodzą prąd elektryczny, a więc bardzo nieznacznie tylko są one zdysocjowane na jony. — Kwasy, zawierające więcej atomów węgla, są słabsze od kwasów o krótszych łańcuchach węglowych. — Sole tych kwasów o wzorze ogólnym $C_nH_{2n+1}.CO.OMe$, np. sole potasowców, jako wogóle sole słabych kwasów, są w roztworach znacznie zhydrolizowane i oddziałują przeto zasadowo.

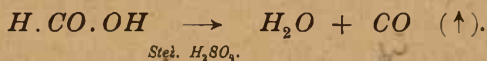
2) Z powodu, że w skład grupy karboksylowej $CO.OH$ wchodzi grupa wodorotlenowa OH , kwasy mogą — podobnie jak alkohole — wymieniać ją na chlor Cl i brom Br działaniem PCl_3 lub PBr_3 . Reakcja przebiega podobnie jak z alkoholami, tj. grupę wodorotlenową $-OH$ zastępuje atom chlorowca, np:



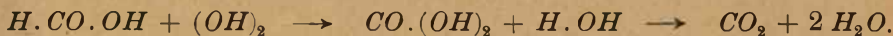
Ciała w ten sposób powstające o wzorze ogólnym: $C_nH_{2n+1}.CO.X$, które od kwasów różnią się tem, że zamiast wodorotlenku zawierają chlorowiec X , nazywamy chlorkami rodników kwasowych, gdyż grupy takie, jak CH_3CO , C_2H_5CO i t. d. ogólnego wzoru $[C_nH_{2n+1}CO]$ zwiemy rodnikami kwasowymi. — Grupa np. $CH_3.CO$ — nosi nazwę acetoilu, grupa $C_5H_{11}CO$ — kaproilu i t. d.

Kwas mrówkowy $H.CO.OH$ — znajduje się w przyrodzie w stanie wolnym, np. w mrówkach, w kolcach pokrzyw. — Otrzymać go można syntetycznie działaniem tlenku węgla CO na wodorotlenek $NaOH$ jako mrówczan sodu (p. w. str. 211) lub przez utlenienie alkoholu metylowego (p. w. str. 212). — W praktyce laboratoryjnej kwas mrówkowy otrzymuje się często działaniem gliceryny na kwas szczawiowy (p. n. Doświad. 1).

Własności. — Kwas mrówkowy jest cieczą krzepnącą w $t_k = 9^\circ$, wrzącą w $t_w = 101^\circ$. Ma bardzo ostrą woń, podobną do woni bezwodnika siarkawego. Stężony kwas H_2SO_4 działa na kwas mrówkowy odwadniająco, przyczem wydziela się tlenek węgla CO :



Ta reakcja służy zwykle do otrzymywania czystego tlenku węgla w pracowniach. Od wszystkich następnych homologów kwas mrówkowy odróżnia się tem, że łatwo utlenia się na bezwodnik węglowy CO_2 i wodę H_2O w myśl przemiany:



Wobec tej łatwości utleniania się, kwas mrówkowy musi być ciałem silnie redukującym. W rzeczy samej, sole rtęci lub srebra, ogrzewane z kwasem mrówkowym, redukują się na metaliczną rtęć *Hg* i srebro *Ag*.

Doświadczenia. — 1) Otrzymywanie kw. mrówkowego. — W kolbie destylacyjnej, połączonej z chłodnicą, umieszczamy 10 g kw. szczawiowego $(\text{COOH})_2$ i 10 g gliceryny $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, poczem ogrzewamy mieszaninę aż do chwili trwałego wywiązywania się CO_2 . Następnie dodajemy jeszcze 5 g kw. szczawiowego i destylujemy. — Destylat jest już stężonym ok. 95% kwasem mrówkowym.

2) Rozkład kw. mrówkowego z wydzieleniem CO . — W małej kolbie destylacyjnej, lub fiaszce do wywiązywania gazów, umieszczamy stężony kwas mrówkowy, a przez rozdzielacz wkraplamy doń stężony kwas siarkowy. Wywiązujący się tlenek węgla CO , zbieramy nad wodą. Że gaz ten jest tlenkiem węgla sprawdzamy przez spalenie go: powstaje jedynie CO_2 , który mąci wodę wapienną.

3) Łatwość utleniania się. — W probówce zamkniętej korkiem gumowym, przez który przechodzi zgięta rurka szklana, umieszczamy nieco kwasu mrówkowego i dodajemy nadmanganianu potasowego KMnO_4 , zakwaszonego kw. siarkowym. — Za ogrzaniem wywiązuje się gaz, w którym z łatwością rozpoznajemy CO_2 . Roztwór nadmanganianu przytem się redukuje i odbarwia.

4) Redukujące działanie. — Do roztworu kwasu mrówkowego dodajemy parę kropel chlorku rtęciowego HgCl_2 . Za ogrzaniem tworzy się szary osad metalicznej rtęci *Hg*.

Kwas octowy CH_3COOH — jest jednym z najdawniej znanych kwasów, umiano go bowiem otrzymywać jeszcze w starożytności. Ma duże zastosowanie techniczne i laboratoryjne. Używa się też jako przyprawa do potraw.

Otrzymywanie. — Kwas octowy otrzymuje się głównie zapomocą dwóch metod: — 1) przez utlenienie rozcieńczonego alkoholu, (p. n. str. 218, Dośw.) wina i t. d., — 2) przez suchą destylację różnych produktów węglowych szczególniej drewna.

1) Przez fermentację alkoholu. — Otrzymywanie kwasu octowego z alkoholu w praktyce odbywa się drogą fermentacji octowej różnych produktów alkoholowych, jako to np. rozcieńczonego spirytusu, rozcieńcz. wina i t. d. — Fermentację tę wywołują pewne mikroorganizmy, głównie jednak grzybek, zwany *Mycoderma aceti*, którego zarodki znajdują się prawie wszędzie w powietrzu. Stąd to pochodzi kwaśnienie napojów wysokowych, które szczególniej łatwo się zdarza w porze letniej przy dostatecznym dostępie powietrza.

W technicznym zużytkowaniu ten naturalny proces przeprowadza się w następujący sposób. — Kadzie o dnach podwójnych wypełnia się wiórami (najlepiej bukowemi) i przepuszcza się przez nie ciecz alkoholową. W ten sposób jednocześnie osiąga się też dostateczny dostęp powietrza. Nadto dbać należy o utrzymanie odpowiedniej temperatury $t = 25 - 30^{\circ}$, jakoteż uważać na to, by ciecz alkoholowa nie była zbyt stężona (najw. 10% alkoholu), gdyż alkohol bardziej stężony powstrzymuje rozwój grzybka fermentacyjnego. — W wymienionych warunkach reakcja przebiega żwawo i po kilku poprzedzeniach cieczy przez każdą, alkohol całkowicie prawie utlenia się na kwas octowy. — W ten sposób otrzymuje się: — z wina „ocet winny“, — z win owocowych „ocet owocowy“ i t. d, w którym zawarte są jeszcze inne aromatyczne składniki. — Czysty kwas octowy otrzymuje się następnie przez destylację surowego produktu fermentacji.

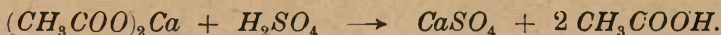
2) Przez suchą destylację drewna — otrzymywanie kw. octowego ma jednak techniczne większe znaczenie. Tu bowiem otrzymują się i inne ważne techniczne produkty, jako to: — alkohol metylowy CH_3OH , aceton $CH_3.CO.CH_3$ i inne.

Destylację tę wykonywa się w żelaznych retortach w temperaturze $t = \text{ok. } 500^{\circ}$. Otrzymany wodny destylat, „ocet surowy“ albo drzewny, zobojętnia się następnie wapnem. Obojętne produkty, zawarte w tym destylacie, jako to alkohol metylowy i aceton, nie ulegają zmianie, natomiast kwas octowy $CH_3.COOH$, którego wydajność wynosi ok. $3 - 6\%$ użytego drewna, zamienia się na octan wapniowy $(CH_3COO)_2Ca$. — Po oddestylowaniu roztworu „surowy“ octan wapniowy, czyli „wapno octowe“ przerabia się dalej albo na kwas octowy, albo na aceton (p. w. str. 210).

Przez suchą destylację $(CH_3.COO)_2Ca$ w $t = 300 - 400^{\circ}$ otrzymuje się aceton $CH_3.CO.CH_3$, w myśl przemiany:



który następnie oczyszcza się przez dalszą destylację frakcjonową. — Działaniem zaś kwasu siarkowego z surowego „wapna octowego“ otrzymuje się wolny kwas octowy, który następnie również oddziela się od wody przez destylację:



Własności. — Kwas octowy bezwodny jest cieczą krzepnącą w $t_k = 16.7^{\circ}$ i wrzącą w $t_w = 118^{\circ}$, o cięż. wł. $s_{15} = 1.0607$. — W wodzie rozpuszcza się w każdym stosunku, czemu towarzyszy ogrzanie się oraz kontrakcja.

Roztwory wodne przewodzą prąd słabo, z tego wynika, że kwas octowy jest nieznacznie zdysocjowany na jony. Jego stała dysocjacji K (p. Chem. Ogól. VIII. Str. 195) jest mniejsza, niż kw

mrówkowego: $K_{mrów.} = 2.1 \times 10^{-4}$, zaś $K_{oct.} = 1.3 \times 10^{-5}$. — Jest to więc kwas słaby. Dlatego też jego sole z mocnymi zasadami ulegają hydrolizie i reagują zasadowo.

Kwas octowy, jakoteż i następne homologi, jest bardzo odporny na działanie środków utleniających, nie zmienia się przez ogrzewanie z roztworem nadmanganianu potasowego lub niezbyt stęż. kwasu chromowego.

Sole kwasu octowego. — Z metalami kwas octowy tworzy liczne sole, które w stanie czystym są przeważnie ciałami krystalicznymi. Mają one wielkie zastosowanie w technice i praktyce laboratoryjnej. Najważniejsze z nich są:

Octan ołowiawy — posiadający w stanie krystalicznym skład $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$. — Jest to sól rozpuszczalna w wodzie, trująca. Dzięki swemu wybitnie słodkiemu smakowi nosi nazwę cukru ołowiowego. Oprócz tego istnieją sole ołowiu zasadowe, rozmaitego składu, np. $(CH_3COO)Pb(OH)$; noszą one nazwę octu ołowiowego. Sole te mają zastosowanie do fabrykacji farb ołowiowych (bieli), oraz w medycynie, jako woda gulardowa (na okłady) i t. d.

Octan glinowy $(CH_3COO)_3Al$ — mający zastosowanie w farbiarstwie, jako t. zw. „bajca“, czyli zaprawa, ponieważ z materiałem, tworzącym włókno bawełniane, wchodzi w pewne nierozpuszczalne połączenie. — Powstające za ogrzaniem (przez hydrolizę) sole zasadowe, np. $(CH_3COO)Al(OH)_2$, posiadają właśnie zdolność „wiązania“ barwnika, a więc utrzymywania go na tkaninie. — Octan (zasadowy) glinowy ma też zastosowanie w lecznictwie, jako woda Burowa, do okładów, zwanych inaczej okładami kwaśnymi.

Octan żelazowy $(CH_3COO)_3Fe$ — o barwie ciemno-krwistej, powstaje przez działanie rozpuszczalnych soli octowych na odpowiednie sole żelaza. Sól ta za ogrzaniem daje przez hydrolizę nierozpuszczalną sól zasadową $(CH_3COO)_2Fe(OH)$. — Jest to reakcja rozpoznawcza na kwas octowy. (p. n. *Doświadczenie*).

Octan miedziowy $(CH_3COO)_2Cu \cdot 2H_2O$ — jest ciałem krystalicznym o pięknej barwie zielonej, rozpuszczalnym w wodzie, przez hydrolizę powstają z niego zasadowe sole, jak np. grynspan (Trucizna!). Związek ten tworzy się w naczyniach miedzianych (niepobielonych cyną) podczas gotowania w nich potraw z octem. — Również pięknie zabarwioną jest zieleń szweinfurcka, która składa się z octanu i arseninu miedzi. Jest to także silna trucizna.

Doświadczenie. — Otrzymywanie CH_3COOH z alkoholu przez utlenienie zapomocą $K_2Cr_2O_7$ (por. str. 128). W małej kolbie destylacyjnej, opatrzonej rozdzielaczem i połączonej z chłodnicą, umieszczamy ok. 15 g dwuchromianu potasowego $K_2Cr_2O_7$ i 25 g

stęż. kw. siarkowego H_2SO_4 . — Następnie, wkraplając rozcieńczony alkohol (ok. 20⁰/₀), ogrzewamy zawartość kolby. Do odbieralnika przechodzi wodny roztwór kwasu octowego, co rozpoznać można po jego woni, oraz zapomocą reakcji z chlorkiem żelazowym (p. wyż.).

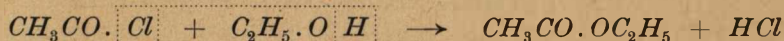
Chlorek acetoilu CH_3COCl . — Przez ogrzewanie kw. octowego z trójskorkiem fosforu PCl_3 — jak o tem była już mowa powyżej (str. 129 i 215) — wymienia się grupa OH w karboksylu na chlor. — Utworzony produkt, chlorek acetoilu, jest cieczą ruchliwą o ostrej woni, wrzącą w $t_w = 55^0$.

Doświadczenie. — Otrzymywanie chlorku acetoilu. — W kolbie, opatrzonej rozdzielaczem i chłodnicą, umieszcza się bezwodny kwas $CH_3.COOH$ i przez rozdzielacz wkrapla się trójskorek fosforu PCl_3 . — Do odbieralnika, chronionego od wilgoci rurką z chlorkiem wapniowym, przedestylowuje chlorek acetoilu $CH_3.COCl$, w kolbie zaś pozostaje roztwór kw. fosforowego i nadmiar kw. octowego.

Własności. — Chlorek acetoilu, podobnie jak chlorki innych rodników kwasowych, jest ciałem nadzwyczaj energicznym pod względem chemicznym i dlatego ma ważne znaczenie w syntezie ciał organicznych. — Z wodą reaguje natychmiast, odtwarzając nanowo kwas octowy, według wzoru:



dlatego też musi być chroniony od wilgoci. — Podobnie jak z wodą, reaguje też nader szybko z alkoholami, np. z alkoholem etylowym według wzoru:



Chlorek acetoilu

Octan etylowy

tworząc ciała o charakterystycznej bardzo przyjemnej, owocowej woni, zwane estrami (p. n. str. 224).

Kwasy chloro-octowe. — W kwasach karboksylowych jak wiemy, karboksyl $COOH$ połączony jest z łańcuchami węglowymi — alkilami, np. z CH_3 , C_2H_5 i t. d. Wodory tych alkilów, np. wodory grupy metylowej w kwasie octowym, mogą być — podobnie jak w węglowodorach — zastąpione chlorowcem, np. chlorem. Z kwasu octowego przez kolejne podstawienie atomów wodoru dają się więc wyprowadzić 3 następujące kwasy:

- $CH_2Cl.COOH$ — kwas jedno-chloro-octowy
- $CH.Cl_2.COOH$ — kwas dwu-chloro-octowy
- $CCl_3.COOH$ — kwas trój-chloro-octowy.

Najodpowiedniejszą drogą do podstawienia pierwszego atomu wodoru w CH_3 jest bezpośrednie działanie chloru Cl_2 na kwas octowy pod wpływem światła. Dwa następne produkty podstawienia osiągnąć najlepiej przez utlenienie chloralu (p. w. str. 206).

Własności. — Kwasy chloro-octowe są to ciała białe, krystaliczne, stałe w zwykłej temperaturze, w wodzie obficie rozpuszczalne. Są one znacznie silniejszymi kwasami, aniżeli kwas octowy, ich roztwory przewodzą bowiem prąd znacznie lepiej, niż roztwory kwasu octowego, i to tem lepiej, im więcej atomów wodoru podstawiono chlorem. — Najmocniejszym więc z nich jest kwas trójpodstawiony, czyli kwas trój-chloro-octowy o stałej dysocjacji $K = 3.5 \times 10^{-4}$. Porównać więc już go można z silnymi kwasami nieorganicznymi, np. solnym i azotowym o stałej $K > 1$.

Kwas propionowy $CH_3CH_2.COOH$. — Można go otrzymać przez utlenienie alkoholu propylowego. — Jest to ciecz wrząca w $t_w = 141^\circ$.

Kwasy masłowe $C_3H_7.COOH$. — Są to kwasy odpowiadające alkoholom butylowym $C_4H_9.OH$. — Alkoholii tego wzoru jest — jak wiadomo — cztery, lecz tylko 2 z nich są alkoholami pierwszorzędnymi (normalny i izo). A zatem powstać mogą tylko 2 kwasy izomeryczne o 4 atomach węgla w drobinie (p. w. str. 213). Będą to właśnie kwasy masłowe: normalny i izo-masłowy.

$CH_3.CH_2.CH_2.COOH$ — kwas masłowy normalny

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH.COOH$ — kwas izo-masłowy.

Normalny kwas masłowy w stanie wolnym znajduje się w pocie, poczęści w soku mięsnym; w połączeniach zaś występuje dość pospolicie, przedewszystkiem w maśle krowiem (stąd nazwa), które częściowo jest połączeniem kwasu tego z gliceryną (p. n. rozdział o tłuszczach, str. 229).

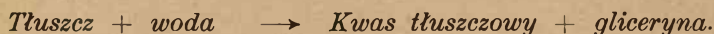
Jelczenie masła polega na tem, że z masła wydziela się wolny kwas masłowy. Kwas ten posiada bardzo nieprzyjemną woń, którą wydaje właśnie zjełczałe masło.

Kwas masłowy normalny otrzymuje się przez swoistą „masłową“ fermentację cukrów lub krochmalu, a nawet gliceryny, wywołaną działaniem drobnoustroju *Baccilus subtilis*. — Kwas masłowy jest cieczą wrzącą w $t_w = 162^\circ$, w wodzie rozpuszcza się obficie.

Kwas kapronowy $C_5H_{11}.COOH$ — jest cieczą o bardzo nieprzyjemnej woni, o $t_w = 206^\circ$. — Znajduje się w pocie wielu zwierząt. Pochodne tego kwasu występują w wielu organizmach.

Kwas palmitynowy $C_{16}H_{32}O_2$ i **stearynowy** $C_{18}H_{36}O_2$. — Pośród kwasów jednozasadowych o większej liczbie atomów węgla najważniejszymi są te, które wchodzi w skład tłuszczów, ciał bardzo pospolitych w świecie zwierzęcym i roślinnym. Są to właśnie kwasy palmitynowy i stearynowy.

Tłuszcze zwierzęce są przeważnie połączeniami wymienionych kwasów z gliceryną. Że tak jest w istocie, o tem przekonują nas rozkład tłuszczu zwierzęcego, np. łożu wołowego, zapomocą przegrzanej pary, lub sody żrącej. — W pierwszym razie powstaje gliceryna i przeważnie kwasy palmitynowy i stearynowy, w drugim zaś gliceryna i sodowe sole tych kwasów:



Obszerniej o tłuszczach, ich własnościach chemicznych, zastosowaniu i t. d. będzie mowa w następnym osobnym rozdziale. — Z powyższego widoczna jednak, że z tłuszczów przez hydrolizę można wyosobnić wolne kwasy, wchodzące w skład tłuszczu.

Kwas palmitynowy $C_{16}H_{32}O_2$ — znajduje się także w wolnym stanie w oleju palmowym. Jest to ciało stałe, krystaliczne o $t_k = 63^\circ$, w wodzie nierozpuszczalne.

Kwas stearynowy $C_{18}H_{36}O_2$ — jest również ciałem stałym, krystalicznym, topiącym się w $t_k = 69^\circ$.

Z powodu wielkiego podobieństwa obu tych kwasów rozdzielenie ich jest bardzo trudne. Mieszanina ich, otrzymywana technicznie, ma wielkie zastosowanie do wyrobu świec i mydeł.

Sole obu tych kwasów rozpatrzmy następnie dokładniej, właśnie w rozdziale o mydlach, świecach i innych produktach technicznej przeróbki tłuszczów (p. n. str. 233 i n.). Tu tylko nadmienimy, że ich sole potasowców noszące nazwę „mydła“, są rozpuszczalne w wodzie, inne zaś sole tych kwasów, jako to sole wapniowców lub ciężkich metali, np. stearynian wapniowy $(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$, lub palmitynian ołowiaowy $(C_{15}H_{31}COO)_2Pb$ — są nierozpuszczalne w wodzie.

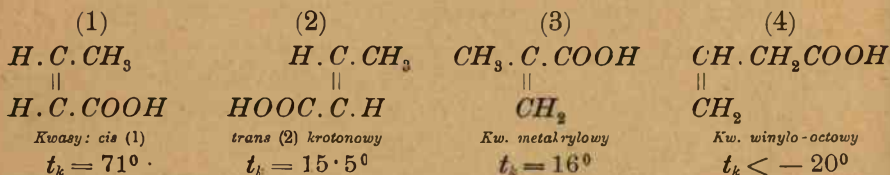
Doświadczenie. — Stearyna jest kwasem. — Że stearyna jest pod względem chemicznym ciałem kwaśnym, o tem możemy prze-

konać się zapomocą następującego doświadczenia. Kilka centymetrów sześciennych bardzo rozcieńczonego NaOH zaprawiamy paru kroplami fenolftaleiny. Jest to wskaźnik (indykator), który w roztworach alkalicznych daje zabarwienie czerwone, w kwaśnych zaś jest bezbarwny. Gdy do takiego (czerwonego) roztworu ługu ostrożnie przylewać będziemy alkoholowy roztwór stearyny (np. świecy), czerwona barwa zniknie.

Kwasy nienasycone jednokarboksylowe. — Z licznych kwasów jednozasadowych nienasyconych, zawierających podwójne wiązania, ogólnego wzoru $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}.\text{COOH}$ należą tu jako typowe przykłady:

Kwas akrylowy $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{COOH}$ — powstający przez utlenienie akroleiny (p. w. str. 205), o temp. wrzenia $t_w = 141^\circ$.

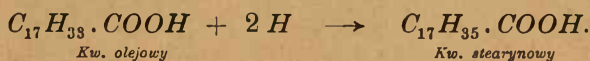
Kwasy krotonowe — ogólnego wzoru $\text{C}_3\text{H}_5.\text{COOH}$, których budowa może odpowiadać aż 4 izomeronom, a mianowicie:



Izomerony (1) i (2) stanowią przykład „izomerji przestrzennej” — o czem będzie mowa później (p. Stereoizomerja). Oba razem są zaś izomeronom zwykłym w stosunku do wzorów (3) i (4).

Kwas olejowy, o ogólnym wzorze $\text{C}_{17}\text{H}_{33}.\text{COOH}$. — Jest to związek wchodzący w skład drobinowy większości tłuszczów, a mianowicie w postaci estru kwasu olejowego z gliceryną, trój-olejan-glicerylu, o składzie: $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}.\text{CO}.\text{O})_3.\text{C}_3\text{H}_8$, co szczegółowiej będzie omówione w rozdziale o estrach i tłuszczach. — Tu zauważymy jedynie, że przez zmydlenie tłuszczu, np. oleju rzepakowego, zapomocą wodorotlenku sodowego NaOH , powstaje olejan sodowy, z którego działaniem kwasu siarkowego wydzielamy wolny kwas olejowy, jako ciecz gęstą, krzep. w $t_k = +14^\circ$.

Własności. — 1) Utlenianie i redukcja. — Kwas olejowy utlenia się łatwo już na powietrzu, zwłaszcza pod wpływem światła, przyczem zwykle żółknie. — Działaniem wodoru *in statu nascendi* redukuje się z pobraniem 2 atomów H na kwas stearynowy:



2) Reakcje przyłączeń. — Jako związek nienasycony łatwo przyłącza brom Br_2 , jod J_2 i t. p. Zwłaszcza przyłączanie jodu ma bardzo ważne znaczenie dla charakterystyki różnych tłuszczów: im bowiem tłuszcz zawiera więcej związków nienasyconych, tem większą ilość jodu przyłączyć może. Ilość jodu J_2 pobrana przez 1 g tłuszczu nosi nazwę „liczby jodowej“ tego tłuszczu.

Doświadczenia. — 1) Wydzielanie kw. olejowego z oleju. — W tym celu zmydlamy 5 cm³ oleju rzepakowego, gotując przez godzinę na miseczce porcelanowej z $NaOH$. (Dolewać nieco wody w miarę wyparowywania!). Otrzymany olejan sodowy ługujemy niewielką ilością gorącej wody i roztwór zaprawiamy kwasem siarkowym. Płynna warstwa utworzonego kwasu olejowego może być oddzielona zapomocą rozdzielacza.

2) Próba na obecność podwójnych wiązań. — Kilka kropel kw. olejowego roztwarzamy w CS_2 i kłócimy ten roztwór z wodą $Br_2.aq$. — Barwa bromu znika.

Kwas linolowy $C_{17}H_{31}.COOH$ — odpowiadający ilością atomów C kwasowi olejowemu — w porównaniu do niego jest mocniej nienasycony, a mianowicie jest w stanie przyłączać aż 4 atomy J . A zatem ma 2 podwójne wiązania. — Dzięki temu roślinne tłuszcze, w których skład wchodzi często, są olejami schnącemi, (olej lniany, konopny), albowiem na powietrzu z łatwością ulegają utlenieniu.

Kwasy jednokarboksylowe rzędu acetylenowego. — Z kategorii tych kwasów, ogólnego wzoru $C_nH_{2n-3}.COOH$, tj. zawierających łańcuch węglowy z potrójnem wiązaniem, wymienimy tu jedynie przykładowo:

Kwas propiolowy $C_2H.COOH$ — jest najprostszym z kwasów nienasyconych rzędu acetylenowego. Jego budowa odpowiadać bowiem musi wzorowi: $H.C\equiv C.COOH$.

Wyższe kwasy tego rzędu o $n=5, 6, 7$ i t. d. atomach węgla w drobinie, mają zastosowanie w perfumerji, wytwarzają bowiem estry wybitnie pachnące, np. sztuczne pachnidło fiołków.

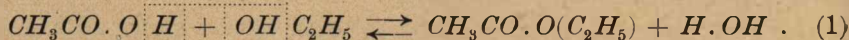
XIV.

Estry.

Reakcje powstawania estrów. — 1) Bezpośrednie działanie kwasu na alkohol. — Wspominaliśmy już poprzednio (p. w. str. 123, 193), iż pod pewnemi względami możemy alkohole $R.OH$ rozpatrywać jako ciała analogiczne do zasad, jakimi są np. wodorotlenki metali $Me.OH$. — Analogja ta stwierdza się również w zachowaniu alkoholów względem kwasów, a przede wszystkim kwasów organicznych. Zachodzi wówczas reakcja, zwaną reakcją estryfikacji. Możemy ją przedstawić w ogólnych wzorach, zapomocą następującego równania:



gdzie R_1, R_2 — oznaczają grupy alkilowe. W szczególności np. z kwasem octowym $CH_3.CO.OH$ i alkoholem $C_2H_5.OH$ przemiana ta wyrazi się równaniem:



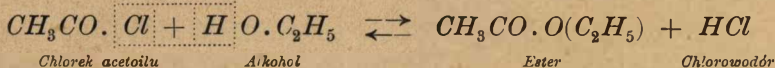
Powstaje tu więc związek drobiny kwasu z drobiną alkoholu, który pomyśleć się daje, jako produkt podstawienia wodoru grupy karboksylowej $[-CO.OH]$ resztą alkoholu R , czyli alkilem. Ciała takie noszą nazwę estrów.

Z powyższego widoczna, że estry są złożone analogicznie jak odpowiednie sole a samo tworzenie się tych ciał jest analogiczne do reakcji zobojętnienia kwasu zasadami. Wynika to od razu z porównania wzoru reakcji ekstryfikacji z wzorem reakcji zobojętnienia:



Ester jest więc niejako solą, z tą różnicą, iż w nim rolę atomu metalu odgrywa rodnik alkoholowy, np. CH_3, C_2H_5 i t. d.

2) Działaniem chlorków rodników kwasowych na alkohole, w myśl przemiany:



Doświadczenie. — Otrzymywanie octanu etylu z chlorku acetoilu i alkoholu. — Do kilku cm^3 absolutnego $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ w próbówce dodajemy 1 cm^3 chlorku acetoilu, otrzymanego poprzednio (str. 219). — Powstanie octanu etylu $\text{CH}_3.\text{COO}.\text{C}_2\text{H}_5$ poznajemy po charakterystycznej, przyjemnej woni cieczy w próbówce.

3) Działanie chlorków, bromków i t. d. alkilów na odpowiednie sole kwasów organicznych, np. chlorku metylu CH_3Cl na octan sodu $\text{CH}_3\text{COO}.\text{Na}$:



Doświadczenie. — Otrzymywanie octanu etylu. — W kolbie, opatrzonej chłodnicą i rozdzielaczem, umieszczamy mieszaninę 15 cm^3 $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ i 15 cm^3 kw. H_2SO_4 , ogrzewamy na łaźni olejnej do 140° i przez rozdzielacz wkraplamy zwolna mieszaninę 100 cm^3 $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ i 100 cm^3 kw. $\text{CH}_3.\text{COOH}$ bezwodnego. — W destylacie znajduje się przeważnie etylowy ester kw. octowego $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$, który można poznać po charakterystycznej woni, wraz z domieszką alkoholu i kwasu octowego. — Dla oczyszczenia destylat wyklóca się z rozcieńczonym roztworem Na_2CO_3 , osusza stopionym CaCl_2 i powtórnie destyluje. — Czysty octan etylu przechodzi wtedy w $t_w = 77^\circ$.

Nomenklatura estrów — opiera się na poglądzie, iż ester jest rodzajem soli. — Nazwy więc estrów urabiamy na wzór nazw soli, przyczem rodnikowi alkoholowemu nadajemy końcówkę przymiotnikową. Mówimy tedy octan etylowy $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$, octan propylowy $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{O}.\text{C}_3\text{H}_7$, mrówczan etylowy $\text{HCO}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$ itd.

Własności fizyczne estrów. — Estry o mniejszej liczbie atomów węgla są cieczeniami, o większej, np. estry palmitynowe lub stearynowe — ciałami stałymi. — Nawet estry o małej liczbie atomów węgla, np. octan etylowy w wodzie są mało rozpuszczalne. Posiadają charakterystyczny owocowy zapach, np. maślan etylowy posiada zapach ananasu, octan izoamylowy — zapach gruszek, walerjanian etylowy — zapach jabłek. Używa się ich przeto do esencji owocowych, w cukiernictwie i t. p., gdyż są dla zdrowia nieszkodliwe.

Przebieg i wydajność reakcji estryfikacji. — Porównyując reakcje estryfikacji do reakcji zobojętnienia kwasów zasadami, widzieliśmy, że formalnie rzecz biorąc — są to reakcje analogiczne. — Gdy natomiast reakcje te rozważymy co do ich przebiegu i wydajności, przekonamy się, że są to reakcje typowo odmienne.

1. *Szybkość przebiegu estryfikacyjnych reakcyj.* — Estryfikacja kwasów w przeciwieństwie do reakcji neutralizacji jest przemianą stosunkowo bardzo powolną. Jej przebieg dokonywa się w zwykłych warunkach temperatury — godzinami, dniami a nawet całymi miesiącami w zależności od rodzaju użytego kwasu i alkoholu. Natomiast reakcje zubożętnienia kwasów zasadami w wodnych roztworach przebiegają, praktycznie biorąc — momentalnie.

Oczywista, że szybkość estryfikacyjnych reakcyj może być przyspieszona wydatnie, a mianowicie przy zastosowaniu tych samych czynników, które są ogólnie stosowane do tego celu. A więc: — 1) podwyższenie temperatury, co sprawia jak wiadomo podwojenie szybkości na każde 10° ; — 2) użycie katalizatorów, — w szczególności jonu wodorowego H^+ , jako katalizatora swoistego i ogólnego dla wszystkich reakcyj estryfikacyjnych, wreszcie — 3) rodzaj środowiska, w którym estryfikacja się odbywa.

2. *Wydażność reakcji estryfikacji.* — W zwykłych warunkach estryfikacja nie dobiega po najdłuższym nawet czasie do końca, to znaczy część użytego kwasu i alkoholu pozostaje nie zamieniona na ester. Przyczyna tej niezupełnej przemiany tkwi w tem, iż wytworzona w reakcji woda odwrotnie działa na ester, tworząc z powrotem alkohol i kwas. Natomiast reakcja zubożętnienia, jako reakcja wymiany jonowej, musi mieć przebieg zupełny, gdyż jony H^+ i OH^- zużywają się tu całkowicie na wytworzenie niezdysocjowanych drobin wody H_2O (p. Chemja Ogól. VIII, str. 196). — Praktycznie więc reakcja neutralizacji jest przemianą nieodwracalną w przeciwieństwie do estryfikacji, która jest przemianą typowo odwracalną. Mogłaby ona dojść do końca jedynie wtedy, gdybyśmy tworzącą się podczas reakcji wodę usuwali. Tak też postępujemy w praktyce, mianowicie prowadzimy reakcję w obecności środków odwadniających, np. stężonego H_2SO_4 .

W myśl prawa działania mas *Guldberga* i *Waage'go*, które właśnie na reakcji estryfikacji najdokładniej stwierdzone zostało doświadczalnie poraz pierwszy (1867 r.), stan równowagi pomiędzy składnikami tej obustronnej reakcji określa się liczbowo ze znanego wyrażenia (p. w. str. 182) na stałą równowagi K , która tu odpowiada ogólnemu wzorowi:

$$K = \frac{[Ester] \times [Woda]}{[Kwas] \times [Alkohol]}$$

gdzie liczby ujęte w klamry, oznaczają stężenia przestrzenne reagujących drobin po dojściu do stanu równowagi. W szczególności np. w reakcji estryfikacji kw. octowego CH_3COOH , alkoholem C_2H_5OH , po wyjściu np. z równych jednostkowych stężeń początkowych kwasu i alkoholu: $[CH_3COOH] = [C_2H_5OH] = 1$ gdrob na 1 liter reakcja doprowadza w końcu — w stanie równowagi — do wytworzenia się mieszaniny: $\frac{1}{3}$ gdrob kwasu, $\frac{1}{3}$ gdrob alkoholu,

$\frac{2}{3}$ gdrob estru i $\frac{2}{3}$ gdrob wody. A zatem stała równowagi K tej właśnie reakcji wynosi w stałej temp. $t = \text{const} = 20^\circ$:

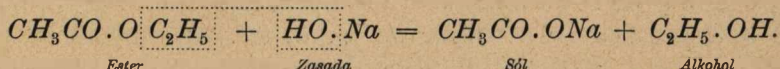
$$K_{20^\circ} = \frac{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}} = 4.$$

Do tego samego stanu równowagi reakcja ta doprowadza zawsze, tj. niezależnie od początkowych stężeń jej składników, a zatem i niezależnie od tego, czy się wychodzi z lewej, czy prawej strony równania chemicznego.

Uwaga. — W reakcjach estryfikacji różnych alkoholów tym samym kwasem, lub odwrotnie różnych kwasów tym samym alkoholem, wartość K jest bardzo rozmaita. — W szczególności stwierdzono np., że wielkość liczbowa stałej K , a więc innemi słowy, ostateczny stan równowagi, zależy tu: — 1) nietylko od liczby atomów węgla w drobinie alkoholu, ale również — 2) i to w większej mierze, od rozmieszczenia tych atomów w drobinie, tj. od budowy alkoholu. — W istocie alkohole pierwszorzędne estryfikują się daleko znacznie, aniżeli alkohole drugorzędne, te zaś więcej niż trzeciorzędne. — Różnice te są bardzo znaczne, jeżeli np. rozmaite alkohole ogrzewać będziemy do 100° z równoważną ilością kwasu octowego, wówczas alkohole pierwszorzędne zestryfikują się do 47% , drugorzędne — do 22% , trzeciorzędne — do 2% .

Zapomocą tych wyników można przeto w razie potrzeby określić rodzaj alkoholu, z którym ma się do czynienia. — Badania podobne są bardzo ważne, gdyż pozwalają nam nieraz określić budowę związków organicznych zapomocą pomiarów o wiele prostszych i szybszych, niż zwykle badanie produktów reakcji chemicznej.

Własności chemiczne estrów. — 1) Zmydlanie estrów. — Najważniejszą charakterystyczną reakcją jest wspomniane wyżej zachowanie się ich względem zasad. Zasady rozkładają bowiem estry na alkohol i sól kwasu, zawartego w estrze, np. w myśl przemiany:



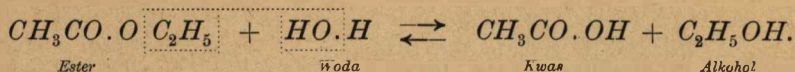
Octan etylowy daje więc octan sodu oraz alkohol etylowy.

Reakcja ta jest zupełnie ogólna dla wszystkich estrów i nosi nazwę zmydlania estrów. Tłuszcze bowiem, jak zobaczymy następnie, są również estrami, a ich rozkład działaniem zasad, np. wodorotlenku NaOH , wytwarza produkt, który jest mydłem.

Doświadczenie. — Zmydlanie estru. — W kolbie destylacyjnej z chłodnicą odwróconą, jak na Rys. 49, str. 134, ogrzewamy przez pewien czas 10 g octanu etylowego $\text{CH}_3\text{COO.C}_2\text{H}_5$ z nadmia-

rem wodorotlenku potasowego KOH . — Obróciwszy chłodnicę, jak na Rys. 10, str. 20, oddestylowujemy ciecz. — Do odbieralnika przechodzi wodny alkohol, który rozpoznać możemy po woni, w kolbie pozostaje alkaliczny roztwór octanu potasowego $CH_3.COO.K$, co po zobojętnieniu kwasem solnym poznajemy zapomocą reakcji z chlorkiem żelazowym.

2) Hydroliza estrów. — Estrы mogą się również rozkładać działaniem wody, jak o tem również była już mowa poprzednio, a więc np:

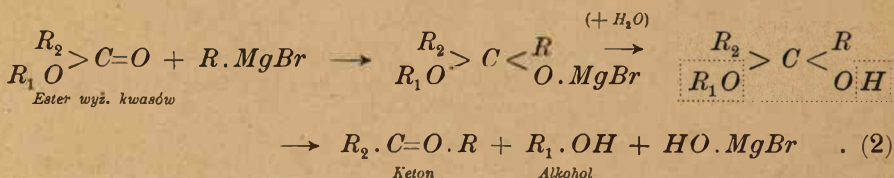
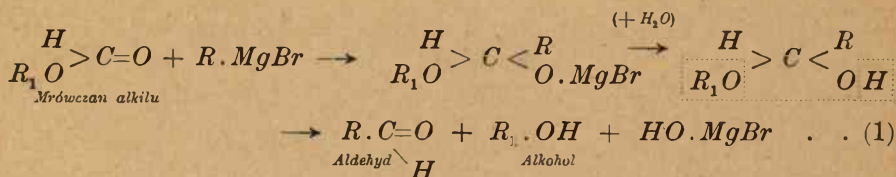


Jest to reakcja hydrolizy, analogiczna np. do działania wody na pewne sole mineralne, złożone ze słabych katjonów a mocnych anjonów, np. azotany Sb , Bi lub chlorek żelaza $FeCl_3$ i t. p. Reakcja ta, podobnie jak i reakcja tworzenia się estrów z alkoholu i kwasu, nie dobiegnie jednak do końca, jeśli nie będziemy dbać o usuwanie przynajmniej jednego z tworzących się produktów, np. kwasu, lub jeżeli produkt ten sam nie usuwa się z reakcji, jak to ma miejsce np. wtedy, gdy powstały kwas jest ciałem nierozpuszczalnym.

Reakcja estryfikacji, jakoteż reakcja hydrolizy powstałego estru stanowią właściwie jedną i tę samą reakcję odwracalną, co obszerniej omówiliśmy powyżej. Podobny stan rzeczy widzieliśmy już (p. w. str. 182), w reakcji, zachodzącej pomiędzy np. chlorkami alkilów a wodą, jako reakcji odwrotnej alkoholów z kwasami chlorowco-wodorowemi. — I tu więc o ostatecznych wynikach reakcji decyduje stosunek reagujących ze sobą ilości ciał.

3) Przejście z estrów do aldehydów lub ketonów zapomocą chlorowco-metalo-alkilów. — Omówiliśmy poprzednio, jak metodą *Grignarda* (p. w. str. 201, 204 i 209) można z aldehydów i ketonów syntezować rozmaite alkohole pierwszo-, drugo-, i trzeciorzędne. Ta sama metoda postępowania, tj. działanie bromków magnezo-alkilów (p. w. str. 167) ogólnego wzoru $R.MgBr$, na estrы kwasów karboksylowych prowadzi do syntetycznego otrzymywania: — 1) aldehydów — z estrów kwasu mrówkowego $H.CO.OR_1$, lub — 2) ketonów — z estrów innych kwasów, ogólnego wzoru $R_2.CO.OR_1$.

Przemiany, które w tych reakcjach zachodzą, najlepiej tłumaczyć się następującymi przykładami:



A zatem powstały przy tej syntezie aldehyd składa się z alkilu R pochodzącego z bromku magnezo-alkilowego, ketony zaś tą drogą otrzymywane — składają się: — 1) z alkilu R_2 — który wchodzi w łańcuch kwasowy estru i — 2) z alkilu R — z chlorowca metalo-alkilowego.

Uwaga. — Z powyższego widoczna, że estry kwasów — podobnie jak same kwasy i alkohole — są związkami, podatnymi do najrozmaitszych przemian chemicznych.

XV.

Tłuszcze. — Przeróbka. — Zużytkowanie. — Biochemiczne przemiany.

I. Tłuszcze właściwe, czyli glicerydy. — Do szeregu ciał niezmiernie rozpowszechnionych w przyrodzie ożywionej należą tłuszcze. Ze względu na znaczenie tych połączeń w życiu organizmów, jakoteż ze względu na ich zastosowanie techniczne, a wreszcie ze względu na ich interesujące własności chemiczne — omówimy je obszerniej.

Tłuszcze i oleje tłuszczowe stanowią grupę ciał tej samej kategorii, albowiem są to estry, utworzone przeważnie z kwasów jednokarboksylowych i trójwodorotlenowego alkoholu — gliceryny $C_3H_5(OH)_3$. — Te tłuszcze noszą też nazwę glicerydów.

Istnieją również i inne tłuszcze, które nie są glicerydami, lecz są estrami innych alkoholów nawet jednowodorotlenowych i innych kwasów niż stearynowy i palmitynowy. Do tłuszczów tego rodzaju należy np. lanolina (p. n. str. 237), tłuszcz otrzymywany z wełny zwierzęcej, oraz woski roślinne. Estrowy charakter tłuszczów poraz pierwszy był stwierdzony przez *Chevreula* już w 1826 r.

1. *Podział tłuszczów.* — Ze względu na stan skupienia różniamy: — 1) tłuszcze stałe i półstałe; — 2) tłuszcze płynne, czyli oleje. Zarówno pierwsze jak i drugie mogą być pochodzenia zwierzęcego, lub roślinnego.

Do zwierzęcych tłuszczów pospolitych należą: stałe tłuszcze — łój wołowy, barani; półstałe — smalec wieprzowy, gęsi, masło krowie i t. d.; tłuszcze płynne — oliwa kostna, tran rybi i t. d.

Do roślinnych tłuszczów pospolitych należą: stałe tłuszcze — np. palmowy, kokosowy; płynne tłuszcze — np. oliwa, olej rzepakowy, konopny, rycynowy i t. d.

Nadto płynne tłuszcze ze względu na ich własność wysychania na powietrzu, dzielimy na: — 1) oleje nieschnące, jako to np. oliwa, olej migdałowy; — 2) oleje schnące, jako to np. olej lniany, rycynowy. Służą one do wyrobu lakierów i farb olejnych.

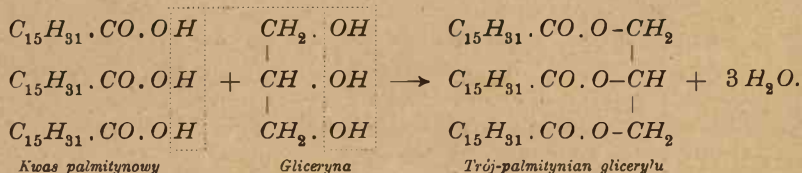
2. *Fizyczne własności tłuszczów.* — 1) Wszystkie tłuszcze są lżejsze od wody. — 2) W stanie zupełnie czystym są bezbarwne i najczęściej bez zapachu i smaku. — 3) Tłuszcze stałe topią się poniżej 100°.

4) Tłuszcze należą do ciał nielotnych. Wskutek tego płamy przez tłuszcze wywołane nie znikają same przez się, a nawet za ogrzaniem. Tłuszcze pod zwykłym ciśnieniem nie dają się przedystylować, albowiem już około 300° ulegają rozkładowi, przyczem wydzielają nieprzyjemną woń (przypalonego masła), pochodzącą od pewnego produktu rozpadu gliceryny, a mianowicie od akroleiny (p. w. str. 205).

5) Wszystkie tłuszcze rozpuszczają się w eterze (C_2H_5)₂O, dwusiarczku węgla CS₂ i benzolu C₆H₆, a niektóre nadto w alkoholu C₂H₅.OH, np. olej rycynowy. — Niektóre ciała bezpostaciowe, jako to glina i magnezja palona MgO posiadają własność adsorbowania tłuszczów, służą przeto do wywabiania plam tłustych.

3. *Skład chemiczny tłuszczów.* — Większość tłuszczów zarówno roślinnych, jakoteż zwierzęcych składa się z glicerynowych estrów kwasów — palmitynowego C₁₅H₃₁.COOH, stearynowego C₁₇H₃₅.COOH i olejowego C₁₇H₃₃.COOH. — Estry te są połączeniem 3 drobin kwasu i 1 drobin gliceryny CH₂(OH).CH(OH).CH₂(OH). Takimi „glicerydami“ są np. tłuszcze:

Trójpalmitynian glicerylu (C₁₅H₃₁.CO.O)₃.C₃H₅, którego skład i budowa wyjaśnia się następująco:



Analogiczne estry kwasów stearynowego, olejowego i masłowego są tłuszcze:

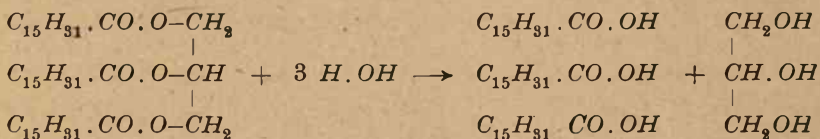
Trój-stearynian glicerylu ($C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O$)₃ · C_3H_5

Trój-olejan glicerylu ($C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot O$)₃ · C_3H_5

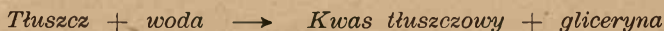
Trój-maślan glicerylu ($C_3H_7 \cdot CO \cdot O$)₃ · C_3H_5 .

Z tych estrów trój-palmitynian i trój-stearynian są ciałami stałymi, trój-olejan — ciałem ciekłym. Od stosunku tych składników zależy więc konsystencja danego tłuszczu. Nadto w niektórych tłuszczach występują estry kwasów niższych, np. w maśle — maślan glicerylowy i t. d.

4. *Własności chemiczne tłuszczów, jako estrów* — są oczywiście ogólnie te same, co i estrów o mniejszym ciężarze drobinowym, jak np. octanu etylowego. Podobnie więc jak wszelkie estry, tłuszcze w odpowiednich warunkach rozkładają się za działaniem wody lub zasady, wydzielając glicerynę (alkohol) i kwas (względnie sól tegoż). — Tak np. trój-palmitynian gliceryny przez hydrolizę rozpada się na wolny kwas i glicerynę, według przemiany:



Ten rozkład tłuszczów działaniem wody na wolny kwas tłuszczowy i glicerynę, tj. ogólnie:



czyli hydroliza tłuszczów skutecznia się rozmaicie, w szczególności:

1) przegrzaną parą wodną, — 2) działaniem katalitycznym kwasów mineralnych, -tj. jonu H^+ , — 3) pod wpływem fermentów fizjologicznych soków trawiennych, jak soku trzustkowego, żółci, albo np. pod wpływem enzymów, zawartych w nasionach, np. w nasionach rycynusa. — Tłuszcz wymieszany z roztartymi nasionami rycynusa twardnieje szybko od wydzielonego wolnego kwasu stearynowego.

W stanie świeżym tłuszcze są przeważnie ciałami obojętnymi, tj. nie oddziałują ani kwaśno, ani zasadowo, podobnie jak wszelkie inne estry, o ile w skład ich nie wchodzi częściowo i wolne kwasy (p. nast. ustęp). Niektóre jednak tłuszcze, szczególnie „półstałe“, jak np. masło, niechronione od działania mikroorganizmów z powietrza, z biegiem czasu ulegają powolnemu psuciu się, które zwiemy „jełczeniem“. — Zjełczałe masło oddziałuje kwaśno. Jest to skutek rozkładu obojętnego estru z wydzieleniem wolnego kwasu.

5. *Badanie jakości tłuszczu.* — O rodzaju i jakości tłuszczu, jak z powyższego wynika, stanowi jego skład chemiczny. — Ponieważ surowy produkt tłuszczowy — np. łój, olej lniany i t. d. — nie jest, jak to zwykle bywa, indywidualnym związkiem chemicznym, lecz mieszaniną często złożoną z kilku lub więcej estrów (glicerydów) a nieraz zawiera też drobne ilości wolnych kwasów tłuszczowych, przeto dla dokładnego scharakteryzowania danego gatunku tłuszczu należałoby za każdym razem rozłożyć go na poszczególne składniki i te dokładnie określić. — Jest to zadanie dla celów praktycznych zbyt skomplikowane, a przytem zbyteczne, jeśli chodzi jedynie o jakościowe scharakteryzowanie danego rodzaju tłuszczu. — Zazwyczaj w praktyce przy badaniu tłuszczu jako pokarmu, lub jako materiału do dalszej przeróbki chemicznej (p. n.), wystarcza oznaczenie następujących jego cech:

1) Temperatura topliwości — która jest jakościowym wyrazem stosunku tłuszczów stałych, (np. stearynianów o $t_k = 72^\circ$), do ciekłych (olejanów o $t_k = -4^\circ$) w badanym tłuszczu. — Np. łój wołowy ma $t_k = \text{ok. } 50^\circ$, smalec wieprzowy $t_k = 38^\circ$, zaś smalec gęsi $t_k = 32^\circ$, co świadczy, że pierwszy z nich zawiera najwięcej stałych składników (ok. $77\%_0$).

2) Kwasowość — którą wyznacza się ilością n_k -miligr. KOH jaką zużywa 1 gram danego tłuszczu przy miareczkowaniu go w eterowym roztworze wobec fenolftaleiny, jako indykatora. — „Liczba kwasowości“ jest więc tu porównawczą miarą zawartości wolnych kwasów w badanym tłuszczu. — I tak np. kwasowość: łaju wołowego jest $n_k = 0.5 - 1.0 \text{ mg}$, smalcu wieprzowego $n_k = 1 - 20 \text{ mg}$ i t. d.

3) Liczba zmydlenia — jest natomiast wyrazem zawartości obojętnych estrów (glicerydów) w danym rodzaju tłuszczu. — Oznacza się ją zwykle ilością n_z miligramów KOH na 1 g tłuszczu, zużytych na całkowite jego zmydlenie. — Niektóre tłuszcze zawierają niekiedy znaczniejsze ilości „niezmydlających się“ estrów tłuszczowych, przeważnie cholesteryny (p. n. str. 287). — Zwykle tłuszcze (glicerydy) zwierzęcego pochodzenia wykazują liczby zmydlenia $n_z = \text{od } 190 \text{ do } 210 \text{ mg}$, co odpowiada: 190 — czystemu olejanowi, a 210 — palmitynianowi glicerylu.

4) Liczba jodowa — którą określamy procentową zawartość nienasyconych kwasów, wchodzących w skład danego tłuszczu. — Wyznacza się ją ilością $n_J = \%_0$ jodu J zużytego przez 100 g tłuszczu, co uskutecznia się miareczkowaniem w alkoholowym roztworze badanego tłuszczu. — Liczba jodowa czystego olejanu wynosi $86\%_0$, to znaczy: 1 g olejanu wiąże $0.86 \text{ g } J$. — Tłuszcze zwierzęce wykazują zwykle niższe wartości. I tak np: łój wołowy $n_J = 40$, smalec wieprzowy $n_J = 50 - 70$, smalec gęsi $n_J = \text{ok. } 70$, masło $n_J = \text{ok. } 30\%_0$. — Tłuszcze roślinne pod tym względem są nie mniej zróżnicowane.

Doświadczenia. — 1) Zmydlanie tłuszczu. — Nie-wielką ilość masła lub smalcu, np. 5 g ogrzewa się w miseczce porcelanowej z 20 cm³ bardzo stężonego wodorotlenku NaOH (ciągle mieszać!). Po kilku minutach mieszanina poczyną się pienić; gotujemy ją przez minut 20, poczem zostawiamy do ostygnięcia. Ciecz rozdziela się przytem na dwie warstwy: na spodzie zbiera się stężony wodorotlenek sodowy wraz z gliceryną, na wierzchu zaś — na pół twarde sole sodowe kwasów tłuszczowych — jest to mydło. — Mydło po zebraniu powinno zupełnie rozpuścić się w wodzie.

2) Otrzymywanie nierozpuszczalnych soli kwasów stearynowego i palmitynowego. — Do próbki wodnego roztworu mydła dodajemy nieco kwasu octowego aż do kwaśnej reakcji (dla usunięcia wolnego wodorotlenku sodowego), poczem do jednej części dodajemy nieco chlorku wapniowego CaCl_2 , do drugiej — azotanu ołowiu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: — powstają białe osady stearynianu i palmitynianu wapniowego i ołowiawego.

3) Otrzymywanie stearyny. — Roztwór mydła, otrzymany w doświadczeniu pierwszym, umieszczamy w kolbie destylacyjnej i zaprawiamy nadmiarem rozcieńczonego kw. H_2SO_4 aż do kwaśnej reakcji i destylujemy. — Do odbieralnika przechodzi wodny roztwór kwasu masłowego, co można rozpoznać po jego kwaśnej reakcji i charakterystycznej woni. W kolbie pozostają żółtawe krople nielotnych kwasów tłuszczowych, palmitynowego i stearynowego, które po ostygnięciu kolby się zestalają. Wyjmujemy je z kolby i po opłukaniu wodą od kwasu siarkowego, otrzymujemy stearynę, tj. wolny kwas stearynowy $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$.

4) Okazanie hydrolizy mydła. — Bardzo stężony roztwór mydła zaprawiamy fenolftaleiną: roztwór pozostaje bezbarwny. Gdy go znacznie rozcieńczymy wodą, wystąpi zabarwienie różowe, wskutek bowiem hydrolizy soli sodowej kwasów tłuszczowych, jaką jest mydło, tworzy się wolny kwas niezmiernie słabo zdysocjowany oraz wodorotlenek sodowy NaOH , który daje jony $\text{OH}^{\cdot}$.

2. Zużytkowanie i przeróbka tłuszczów. — Tłuszcze mają ogromne zastosowanie w praktyce. Jako pokarm — tłuszcze są nieodzownym zasadniczym środkiem odżywczym, w szczególności dla człowieka. Tłuszcze stanowią przeto składową część pokarmów. Do tego celu służą zarówno pewne gatunki tłuszczów zwierzęcych — masło, margaryna, jakoteż i tłuszcze pochodzenia roślinnego — oliwa, kuneol i t. d. — Jako surowce do wyrobu różnych cennych materiałów technicznych, np. oleje schnące — służą do wyrobu farb (olejnych), sekatyw, lakierów, inne zaś gatunki mają zastosowanie jako smary, np. olej rycynowy. — Najważniejszym zastosowaniem tłuszczów jest fabrykacja mydeł, świec i gliceryny, oraz otrzymywanie sztucznych tłuszczów jadalnych, np. margaryny.

1. *Wydobywanie tłuszczów.* — Techniczne metody wydobywania tłuszczów z surowców tłuszczowych są bardzo rozmaite, zależne od rodzaju tłuszczu oraz jego użycia.

1) Tłuszcze zwierzęce, tj. zawarte w rozmaitych tłuszczowych tkankach ciała zwierząt, a więc np. smalec, lój i t. d. — najpospoliciej wydobywa się przez wytapianie. Operację wytapiania — przeprowadza się technicznie przez ogrzewanie parą wodną i to: — 1) albo pośrednio — drogą ogrzewania kotła z zewnątrz, — 2) albo bezpośrednio, — wprowadzaniem przegrzanej pary do wnętrza kotła, wypełnionego odpowiednio rozdrobnionym surowcem.

Tłuszcz kostny natomiast racjonalniej jest otrzymywać przez ekstrakcję, np. zapomocą benzyny a to dlatego, że przy wytapianiu go parą wodną wraz z tłuszczem zbierają się też i białkowe kleiste substancje tkanki kostnej, które z tłuszczem tworzą zemulgowaną masę tłuszczu i kleju, z której wyodrębnienie tłuszczu sprawia wiele trudności.

Wytopiony surowy tłuszcz poddaje się następnie oczyszczeniu, które w zależności od przeznaczenia tłuszczu przeprowadza się rozmaicie; np. zwykle klaruje się go na gorąco dodatkiem NaCl , i przesącza się pod ciśnieniem.

Przy wytapianiu tłuszczu z tkanki surowcowej — część jego znaczna pozostaje w wodnistej cieczy. Tę resztę wydobywa się przez wyprasowanie.

2) Tłuszcze roślinne, które przeważnie nie są ciałami stałymi, lecz olejami, np. olej rzepakowy, słonecznikowy, rycynowy itp. wydobywa się natomiast zasadniczo przez wyprasowywanie, tj. przez wytlaczanie z rozmiążdżonego materiału surowca, zawartego w nim oleju. — Pozostała sprasowana masa („makuchy“) — ma zastosowanie jako wysokowartościowa karma dla bydła (w zależności od rodzaju surowca), albowiem zawiera ona w sobie znaczną ilość oleju, co najmniej do 12%.

By tę znaczną resztę oleju wydobyć z makuchów — stosuje się w razie potrzeby — metodę ekstrakcji. Do tego celu używa się jako cieczy ekstrahujących: benzyny ciężkiej, benzolu C_6H_6 , a w szczególności czterochlorku węgla CCl_4 (p. Tab. X, str. 165). i czterochlorku etanu $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ jako cieczy doskonale rozpuszczających tłuszcze, a przytem niepalnych.

Olej wydobyty metodą ekstrakcji — nie może być produktem użytym wprost do jedzenia. Natomiast nadaje się doskonale do dalszej przeróbki technicznej, którą w zależności od przeznaczenia i rodzaju oleju — przeprowadza się w najrozmaitszy sposób. Np. mniej wartościowe roślinne oleje tłuszczowe, złożone głównie z glicerydów nienasyconych kwasów (p. w.) przeprowadza się w tłuszcze stałe, (nasyconych kwasów) działaniem atomowego wodoru H , co skutecznie się przy pomocy metalicznego niklu Ni , jako katalizatora. Proces ten nosi nazwę „hartowania“ oleju.

2. *Mydła i ich wyrób.* — Mydła są to, jak wspominaliśmy, sole potasowe K , albo sodowe Na , — kwasów palmitynowego, stearynowego i olejowego. — Rozróżnia się zwykle 2 rodzaje mydeł. — 1) Twarde mydła powstają przez gotowanie przeważnie stałych tłuszczów z $NaOH$, składają się więc z sodowych Na soli przeważnie kwasu palmitynowego i stearynowego. — 2) Mydła miękkie są natomiast potasowymi solami tychże kwasów, jakoteż w znaczniejszym stopniu również kwasu olejowego, czyli są mieszaniną: palmitynianu, stearynianu i olejanu potasu K .

Do wyrobu mydeł używa się tłuszczów zarówno zwierzęcych jak i roślinnych. — Tanie mydła robi się np. z tłuszczu palmowego lub kokosowego z dodatkiem łożu, najlepsze zaś toaletowe — z oleju rycynowego i t. p.

Fabrykacja mydła odbywa się w sposób następujący. — Tłuszcz gotuje się w żelaznych kotłach z $NaOH$, względnie z KOH , przez co powstaje płynna masa — złożona z mydła, gliceryny i wody — zwana „klejem mydlanym“. — Klej mydlany następnie gotuje się dalej z roztworem $NaCl$. Jest to proces, zwany „wysalaniem mydła“, który polega na przeprowadzeniu mydła ze stanu hydrozolu w hydrożel. — Na powierzchni kotła zbiera się wówczas stały produkt, zwany mydłem ziarnowem, zaś roztwór w kotle składa się z $NaOH$, gliceryny i $NaCl$. — Wydzielone „mydło ziarnowe“, zawierające już stosunkowo niewiele wody, gotuje się raz jeszcze z dodaniem $NaOH$, następnie na gorąco wlewa do form (skrzyń) drewnianych, gdzie otrzymany produkt zastyga na stałą masę, która stanowi już „surowe mydło“.

Ten surowy produkt, zwany też mydłem szarem, albo „mydłem podstawowem“ — jest już produktem powszechnego użycia.

Mydło lepszych gatunków otrzymuje się przez dalszą przeróbkę produktu surowego. W tym celu mydło surowe kraje się na cienkie wióry, zarabia się odpowiednim barwikiem i pachnidłem, poczem w tłocznich wyciska się w odpowiednie formy. — Tak zw. mydła glicerynowe, przeźroczyste, otrzymuje się przez rozpuszczenie i następnie odparowanie alkoholowego roztworu mydła, zaprawionego gliceryną.

Czyszczące działanie mydeł. — Działanie roztworów mydła na przedmioty zabrudzone pochodzi z następujących właściwości tych roztworów. Brud, wytwarzający się na przedmiotach, np. na ciele, tkaninach i t. p. składa się zwykle z tłustych substancyj, zmieszanych z drobiutkimi cząstkami ciał stałych, np. kurzu, węgla i t. p. Wnika on głęboko w pory materiału i mechanicznie stamtąd nie daje się wydobyć, a woda go nie zmywa.

Roztwory mydła posiadają natomiast w wysokim stopniu rozwinięte zdolności zwilżania tłuszczów i wytwarzania z niemi emulsji koloidalnej.

Dzięki zwilżającemu działaniu roztwór mydła wnikać może w najgłębsze i najdrobniejsze pory powierzchni przedmiotu zabrudzonego, a pod wpływem mechanicznego tarcia wytworzona z tłuszczem brudu emulsja łatwo daje się usunąć przez wypłukanie wodą. — To działanie mydła jest więc przeważnie natury fizycznej.

Nadto w grę tu wchodzi częściowo oddziaływanie chemiczne. Mydła bowiem, jako połączenie b. słabych kwasów z silnymi zasadami w roztworach wodnych ulegają hydrolizie (p. dośw. 4. str. 233) w myśl przemiany:



Wodny roztwór mydła reaguje zatem alkalicznie wskutek odszczerpienia jonów OH' , wolne zaś jony Na' oddziaływać mogą zmydlając na cząstki tłuszczu zawartego w brudzie. — Działanie to staje się tem skuteczniejszym, im temperatura jest wyższa. Stąd pranie przedmiotów mydłem uskutecznia się na gorąco. By jednak to następce chemiczne działaniem roztworów mydła mogło nastąpić, niezbędnem jest wnikięcie roztworu w zanieczyszczone pory przedmiotu. — Tej własności nie posiadają słabe roztwory zasad, przez co użycie wolnych zasad (ługów) nie może być tu tak skuteczne. Nadto użycie wolnego ługu, np. sody żrącej, jest i z tego powodu w wielu razach nieodpowiednie, iż w stężeniu większem nagryza on skórę, czy tkaninę, mydło zaś wydziela zasadę tylko w niewielkiej ilości przy użyciu wielkiego nadmiaru wody, przeto stężenie alkaliów jest bardzo małe i tylko nieznacznie się zmieniać może.

3. *Stearyna*. — Do wyrobu świec używano dawniej wyłącznie wosku (p. n.) pszczelnego a także łoju. Dziś świece woskowe i „łojówki“ wyrabia się tylko wyjątkowo, głównie zaś służą do tego celu: parafina, cerezyna i stearyna. — Parafina i cerezyna są przetworami otrzymywanymi z ropy naftowej (p. w. str. 155), lub z wosku ziemnego, stearyna zaś jest produktem, powstającym obok gliceryny z łoju.

Do wyrobu stearyny najodpowiedniejszym jest łój barani, składający się przeważnie z trójstearynianu i trójpalmitynianu gliceryny. — W tym celu łój poddaje się hydrolizie za pomocą przegrzanej pary wodnej pod ciśnieniem, lub działaniem 6—10% kwasu siarkowego. Powstałe wskutek hydrolizy wolne kwasy stearynowy i palmitynowy przedestylowuje się z parą wodną i przez następne „wyprasowanie“ oddziela od produktów płynnych: gliceryny i kwasu olejowego. — Otrzymana masa jest „stearyną“.

Do masy dodaje się nieco parafiny lub wosku dla utrudnienia krystalizacji i wlewa w odpowiednie formy walcowate, w których centrycznie jest umieszczony knot. — Knot ten składa się z bawełnianych nici, napojonych kwasem borowym H_3BO_3 lub fosforanem amonowo-sodowym; ciała te sprawiają, że knot jest odporniejszy i spala się równomiernie z materiałem świecy.

4. *Gliceryna*. — Otrzymywanie z tłuszczów. — Z powyższego opisu otrzymywania z tłuszczów mydeł i stearyny wynika, że gliceryna w tych procesach technicznej przeróbki tłuszczów, występuje zawsze jako drugi produkt główny.

Ponieważ zapotrzebowanie gliceryny do rozmaitych celów, przede wszystkim do wyrobu środków wybuchowych (dynamitu, p. n.) jest ogromne, przeto przeróbka tłuszczów glicerynowych, czy to na mydła, czy na stearynę, jest zawsze połączona z otrzymywaniem gliceryny.

Gliceryna wrze w $t_w = 290^{\circ}$. — Miesza się z wodą w każdym stosunku. — Z rozcieńczonego roztworu gliceryny, jaki pozostaje po odprasowaniu stearyny (p. w.), przez częściowe odparowanie wody, otrzymuje się roztwór bardziej stężony. Ten oczyszcza się przepuszczeniem przez węgiel *C* — kostny. Ostateczny produkt czysty, tj. bezwodną glicerynę otrzymuje się przez destylację w próżni.

3. *Woski i inne tłuszcze*. — Różne gatunki wosku roślinnego, jakoteż wosk pszczelny należą również do tej samej kategorii ciał, co i tłuszcze. Są to jednak estry jedno-wodorotlenowych wyższych alkoholów, nie zaś gliceryny, nie są to więc glicerydy. Przez zmydlanie, hydrolizę, wosków otrzymujemy odpowiedni kwas i wolny alkohol (nie glicerynę).

Wosk pszczelny — jest palmitynianem mirycylowym o składzie $C_{15}H_{31}CO.O(C_{30}H_{61})$ z domieszką wolnego kwasu cerytynowego $C_{25}H_{51}COOH$. Ma zastosowanie do wyrobu świec kościelnych, froterowania podłóg i t. d.

Wosk chiński — jest przeważnie cerotynianem cerylowym: $C_{25}H_{51}CO.O(C_{26}H_{53})$. Do tej samej kategorii ciał należy wosk roślinny, pokrywający często powierzchnie różnych owoców, np. śliwek.

Olbrót — produkt o składzie $C_{15}H_{31}CO.O(C_{16}H_{33})$. Jest to palmitynian alkoholu cetylowego $C_{16}H_{33}.OH$.

Lanolina — jest estrem różnych kwasów jednokarboksylowych, (przeważnie kwasu lanolinowego) i alkoholu jedno-wodorotlenowego cholesteryny $C_{27}H_{45}OH$, bardzo skomplikowanej budowy pierścieniowej, wchodzącego w skład substancji mózgowej w ilości do 20%. Jest to tłuszcz otrzymywany z wełny zwierzęcej (*Adeps lanae*).

Lanolina jest masą miękką, jasnożółtą; oprócz wymienionego estru zawiera około 30% wolnych kwasów: lanolinowego i in. — Lanolina podobnie jak inne tłuszcze nieglicerynowe trudno się zmydla i przeto nie jęlczeje. — Z wodą i roztworami tworzy emulsję. — Łatwo przenika przez błony zwierzęce. Te własności stanowią o jej zastosowaniu do wyrobu różnych maści leczniczych.

4. Tłuszcze w procesach życiowych. — 1. *Biochemiczne znaczenie tłuszczów.* — Obok białek i węglowodanów (p. dalsze rozdziały) tłuszcze — stanowią trzeci główny rodzaj związków organicznych, z których składa się każdy organizm zarówno roślinny jak i zwierzęcy, a zatem i najmniejsza elementarna część każdej tkanki organicznej, tj. komórka. Podścieliskiem życia każdej komórki jest jej część wewnętrzna, tj. protoplazma z jądrem. — Martwą częścią komórki jest jej osłona (p. węglowodany: Rys. 65). Protoplazma komórki żyjącej — jest więc też i środowiskiem, w którym odbywają się przemiany chemiczne materiału odżywczego, wnikającego przez osłonę (ścianę) komórkową drogą osmozy do jej wnętrza. — Przemiany te prowadzić muszą w okresie rozrostu komórek przede wszystkim do wytwarzania i wzmożenia ilości tych związków organicznych, z których buduje się ciała wytwarzających się nowych komórek. Nadto mechaniczne funkcje życiowe organizmu, jakimi są np. ruch, praca, oddychanie, krążenie krwi i t. d. — zużywają ustawicznie materiał organiczny na takie reakcje chemiczne, których energją — 1) pokrywają się straty cieplne, wynikające wskutek pracy, a nadto — 2) u istot ciepłokrwistych podtrzymuje się pewną stałą temperaturę, np. u człowieka ok. $36^{\circ}5^{\circ}\text{C}$.

W życiu organizmów — role tych trzech głównych składników pokarmowych — białek, węglowodanów i tłuszczów rozdzielają się następująco:

Białka i składniki mineralne, pobierane z pokarmem, dostarczają organizmowi przede wszystkim azoto-organicznego materiału do odbudowy zużytych tkanek i wytwarzania nowych.

Węglowodany i tłuszcze — służą natomiast głównie jako „paliwo“, albowiem przez ich powolne utlenianie tlenem powietrza, wdychanem np. przez płuca do krwi, wytwarza się potrzebna ilość ciepła dla pokrycia strat, wynikających z pracy organizmu.

W szczególności tłuszcze, — dzięki swej wysokiej kalorycznej wartości (ciepło spalania), wynoszącej $q = \text{ok. } 9000 \text{ gkal na } 1 \text{ g}$ tłuszczu, — stanowią głównie zapasowe źródło energii, zarówno w organizmach zwierzęcych, jak i roślinnych. Organizmy żyjące mogą bowiem gromadzić nadmiar wytwarzanego tłuszczu w okresie pomyślnego rozwoju — jako materiał rezerwowy, kumulując go w komórkach pewnych tkanek organizmu. Tłuszcze bowiem, jako ciała w wodzie nierozpuszczalne, nie podnoszą osmotycznego ciśnienia wewnątrz komórki, pozostają więc w niej w stanie osmotycznie biernym.

W świecie roślinnym temi składnikami tłuszczów są przeważnie nasiona, a więc np. owoce oliwek (do 56% , ziarna zbóż, kukurudzy, słonecznika, rzepaku (do 40%) rycynusu (do 55%) i t. d, co ma na celu przygotowanie materiału w okresie rozwoju zarodka. Organizmy zwierzęce natomiast nie wykazują szczególnie uprzywilejowanych miejsc depozytu tłuszczowego, przeważnie jednak nagro-

madzają go w tkankach podskórnych, np. smalec wieprzowy, tran rybi i t. d. — Tłuszcz zdeponowany w ten sposób przez organizm żyjący — jest tą rezerwą paliwa, z której organizm korzysta w razie braku dostatecznej ilości doprowadzonego pokarmu. W normalnych warunkach rolę paliwa w organizmach — spełniają przede wszystkim węglowodany $(C_6H_{10}O_5)_x$, które co do ich wartości kalorycznej (p. w.) dorównywują tłuszczom.

Ilość normalna składników pokarmowych np. organizmu ludzkiego wynosi dla dorosłego człowieka na 1 dobę: — 1) węglowodanów = 390 g, — 2) tłuszczów = 75 g, — 3) białka = 90 g. — Wzajemny więc stosunek tych pokarmów jest średnio: 4 cz węglowodanów: 1 cz tłuszczu: 1 cz białka.

U zwierząt wyższych, w szczególności roślinożernych, ten stosunek wprowadzanego z pokarmem tłuszczu do węglowodanów i białka — jest znacznie mniejszy. Mimo to zwierzęta te mogą produkować ogromne ilości tłuszczu, np. krowa, karmiona wyłącznie świeżą „paszą zieloną“, a więc pokarmem wyłącznie prawie węglowodanowym, dając np. na dobę 15 l pełnego mleka, wytwarza w tem do 450 g tłuszczu.

2. *Biochemiczna synteza tłuszczów.* — Z powyższego już wynika, że organizm zwierzęcy jest w stanie wytwarzać potrzebne mu tłuszcze ze związków nietłuszczowych, tj. syntezować je z ciał prostszych, a mianowicie z węglowodanów, w szczególności z węglowodanów nierozpuszczalnych w wodzie, jakimi są cukry ogólnego wzoru $C_n(H_2O)_m$. Przypuszczenie to staje się tem bardziej uzasadnionem, jeśli się zważy pochodzenie tłuszczów w roślinach, jako że pożywienie roślin jest bezwzględnie pozbawione związków tłuszczowych. — Pokarmowy bowiem materiał roślin z którego budują one swój organizm, czerpany jest wyłącznie z mineralnych składników gleby, rozpuszczonych w wodzie, oraz z bezwodnika węglowego CO_2 zawartego w powietrzu. Stwierdzony jest fakt, że fotochemiczny proces zwany „asymilacją węgla“ (p. węglowodany) — w zielonych częściach rośliny (liściach) prowadzi, drogą pośrednich przemian, ostatecznie do syntezy wyłącznie węglowodanów (cukrów, skrobi), a nigdy tłuszczów. Rośliny więc swe rodzaje tłuszczów wytwarzają również, i to wyłącznie ze związków nietłuszczowych, poprzednio przygotowanych, a temi tu są właśnie — węglowodany (cukry).

O ile powyższy wniosek, co do biochemicznej syntezy tłuszczów z cukrów jest doświadczeniami fizjologicznymi — w zupełności potwierdzony, o tyle niema dotąd dostatecznie pewnego materiału faktycznego, co do mechanizmu tej syntezy, złożonej niewątpliwie z całego szeregu kolejno po sobie następujących stadiów reakcyjnych.

Przypuszczać można, że polega on prawdopodobnie na następujących kolejnych procesach ogólnych: — 1) Odbudowa drobin cukru $C_6H_{12}O_6$ do acetaldehydu CH_3CHO , — 2) Kondensacja aldolowa tegoż (p. w. str. 203), prowadząca do wytworzenia

dłuższych łańcuchów węglowych, — 3) Utlenienie częściowe grupy aldehydowej $[-CHO]$ na karboksylową $[-CO.OH]$ i częściowa redukcja tejże na grupę alkoholową $[-CH_2.OH]$, — 4) i wreszcie Estryfikacja — na tłuszcz. Nie wykluczone są jednak i inne możliwości, wychodzące z fermentacyjnej reakcji sprzężenia grupy karbonylowej $[=CO]$ na ketono-alkohole i t. d.

3. *Biochemiczne zużycie tłuszczów.* — By tłuszcz zdeponowany w komórkach tłuszczowych tkanek zwierzęcych mógł być wprowadzony w obieg przemiany materji w organizmie — złożona drobina tłuszczu musi przejść stadja postępowej odbudowy, tj. ulec kolejnym przemianom od nierozpuszczalnego stanu nienaruszonej drobinu po przez zmydlenie, aż do ostatecznego utlenienia na CO_2 i H_2O . — Dzieje się to na skutek różnych enzymatycznych reakcyj, w szczególności fermentu „lipazy“, działającego w kioskach podczas procesu trawienia, na skutek czego drobina tłuszczu ulega rozszczepieniu na kwas tłuszczowy albo sól tegoż i glicerynę. — Produkty te są już ciałami rozpuszczalnemi, a więc mogą dyfundować przez ściany przewodu pokarmowego i w ten sposób wejść w obieg krwi, gdzie następuje ich postępowe utlenienie, połączone też częściowo również z wtórnymi procesami syntetycznemi. Mechanizm tych skomplikowanych przemian nie jest jednak dotąd należycie wyjaśniony.

XVI.

Połączenia azoto-organiczne.

1. Aminy.

Ogólna charakterystyka. — Pod nazwą aminy rozumiemy związki, które rozpatrywać możemy jako ciała, pochodzące z amonjaku NH_3 przez podstawienie atomów wodoru rodnikami węglowodorowemi. — Ponieważ w drobinie amonjaku NH_3 znajdują się 3 atomy wodoru, przeto możliwem tu jest trój-krotne podstawienie wodoru. Zależnie od tego, czy 1, czy 2, czy też wreszcie wszystkie 3 atomy H zostaną podstawione — będziemy rozróżniali jedno-, dwu-, i trój-podstawione amonjaki, albo inaczej:

1) Aminy pierwszorzędne, ogólnego wzoru $RN.H_2$, zawierające grupę amidową $[-NH_2]$ i stąd zwane inaczej zasadami amidowemi.

2) Aminy drugorzędne, ogólnego wzoru $R_1R_2=NH$, zawierające dwuwartościową grupę imidową $[=NH]$, czyli tak zwane zasady imidowe.

3) Aminy trzeciorzędne, ogólnego wzoru $R_1R_2R_3-N$, nie zawierające już wcale wodoru, związanego z azotem.

Otrzymywanie amin. — 1. Ogólne metody otrzymywania amin.

— 1) Najogólniejszą jest działanie amonjaku NH_3 na chlorki rodników węglowodorowych czyli na chlorowco-alkile $R.X$ w roztworze wodnym lub alkalicznym.

Reakcja odbywa się w kilku fazach. Przedewszystkiem następują podstawienia Cl grupą NH_2 , np. według równania:

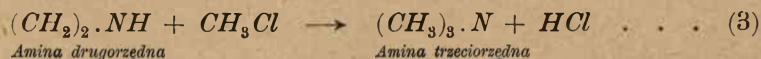


Powstaje więc pierwszorzędna metylamina. — Utworzony przytem kwas solny HCl łączy się po części z obecnym nadmiarem amonjaku na chlorek amonu NH_4Cl , po części zaś z metylaminą — na chlorowoderek metylaminy: $CH_3.NH_3Cl$. Połączenia te powstają na skutek zwiększenia wartościowości atomu N z trój- na pięć-wartościowy azot. — Możemy je wyprowadzić również z salmjaku $NH_4.Cl$, jako wynik podstawienia 1 atomu H grupą metylową: $NH_3(CH_3)Cl$.

Częściowo pozostała z reakcji wolna metylamina reaguje jednak dalej z chlorkiem metylu w ten sposób, że podstawia się w niej jeszcze jeden atom wodoru i powstaje stąd dwu-metylo-amina, np. $(CH_3)_2NH$:



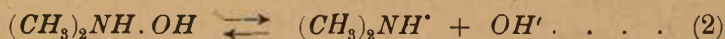
Część jej reaguje znowu dalej, podobnie jak wyżej, z chlorkiem metylu, tworząc trój-metyloaminę, według wzoru:



Otrzymujemy zatem w rezultacie mieszaninę amin pierwszo-drugo- i trzecio-rzędnych i ich soli. — Która z nich przeważa, to zależy od stosunku ilości amonjaku do rodnika węglowodorowego, oraz od natury tegoż rodnika.

Rozdzielenie amin pierwszo-, drugo i trzeciorzędnych powstających w tych reakcjach dokonywa się zwykle przez destylację

Utworzony wodorotlenek aminy dysocjuje się następnie elektrolitycznie na jony:

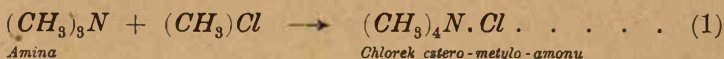


Wodorotlenki amin, które dają się wyprowadzić z nieotrzymanego dotąd w stanie wolnym wodorotlenku amonowego $[NH_4.OH]$ przez podstawienie atomów H rodnikami węglowodorowymi R mogą być nawet wyodrębnione, a to mianowicie w tym przypadku, gdy wszystkie atomy wodoru są zastąpione rodnikami węglowodorowymi.

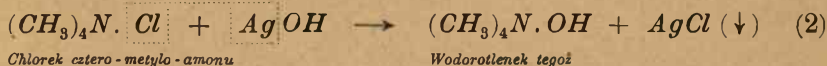
Mianowicie aminy trzeciorzędne, np. trójmetylamina $N(CH_3)_3$, mogą tworzyć sole nie tylko z kwasami, np. z HCl , w myśl przemiany:



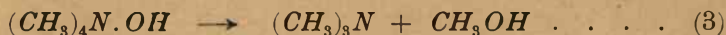
ale również z chlorkami jednowartościowych rodników węglowodorowych, np. z chlorkiem metylu CH_3Cl , według wzoru:



Otrzymana sól jest oczywiście chlorkiem cztero-metylo-amonu, gdyż od chlorku amonowego różni się ona tem, że wszystkie wodory w rodniku amonowym zastąpione są przez rodniki węglowodorowe. — Gdy na chlorek cztero-metyloamonu $(CH_3)_4N.Cl$ podziałamy rozbełtanym w wodzie tlenkiem srebrowym, wówczas powstaje wolny wodorotlenek tegoż:



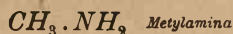
Wodorotlenek cztero-metylo-amonu $(CH_3)_4N.OH$ — w wolnym stanie, w wodnym roztworze i po odparowaniu roztworu może być otrzymany jako ciało białe, krystaliczne, bardzo hygroskopijne. — Za ogrzaniem ciało to rozkłada się na trój-metylaminę i alkohol metylowy:



Uwaga. — Istnienie zasad takich, jak wodorotlenek cztero-metylo-amonowy, popiera pogląd, według którego w roztworach amoniaku obok drobin NH_3 znajduje się wodorotlenek amonowy $NH_4.OH$. Wodorotlenek ten nie daje się jednak wyodrębnić z roztworu, ale, jak widzimy, pochodna jego, gdzie wszystkie wodory są zastąpione rodnikami węglowodorowymi, np. $N(CH_3)_4.OH$ istnieć może w zwykłych warunkach jako ciało odrębne.

2. Amidy.

Ogólna charakterystyka. — Amidami nazywamy związki, które wyprowadzić możemy z amonjaku przez podstawienie jednego atomu wodoru rodnikiem kwasowym [$R.CO$]. Amidy stoją zatem do kwasów w tym samym stosunku, w jakim aminy pierwszorzędne do alkoholów, jak to wynika z następujących wzorów:



Analogicznie do amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędnych, istnieją również amidy tychże kategorii, a więc amidy pierwszo- drugo- i trzeciorzędne. Np:

Amid pierwszorzędny: $(CH_3CO).NH_2$ — acetamid

Amid drugorzędny: $(CH_3CO)_2.NH$ — dwu-acetamid

Amid trzeciorzędny: $(CH_3CO)_3.N$ — trój-acetamid.

Otrzymywanie amidów. — Najważniejszymi reakcjami do otrzymywania amidów są:

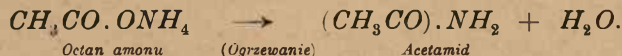
1) Działanie na amonjak NH_3 chlorkami rodników kwasowych $R.CO.Cl$, analogicznie do opisanej reakcji otrzymywania amin z amonjaku i chlorków alkilów, np:



2) Działanie na amonjak estrami np. według przemiany:



3) Sucha destylacja soli amonowych odpowiednich kwasów tłuszczowych, które wówczas utracają jedną drobinę wody i zamieniają się na amidy według przemiany:



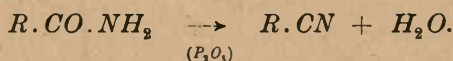
Jest to właśnie metoda najpospoliciej w praktyce stosowana.

Doświadczenie. — Otrzymywanie acetamidu przez częściowe odwodnienie $CH_3.COO(NH_4)$ było opisane poprzednio, p. str. 132.

Własności amidów. — 1) Cechy ogólne. — Amidy są przeważnie ciałami stałymi w zwykłych warunkach temperatury. — Bezbarwne. — W wodzie wydawnie rozpuszczalne.

Jako złożone z połączenia rodnika kwasowego [$R.CO$] z zasadowym rodnikiem amidowym [NH_2] — drobiny amidów są związkami obojętnymi, a zatem ich odczyn wodny nie powinien zmieniać barwy indykatorów, np. lakmusa.

2) Odwodnienie. — Działaniem środków odwadniających, np. bezwodnika fosforowego P_2O_5 , amidy kwasowe tracą w dalszym ciągu drobinę wody i zmieniają się na połączenia beztlenowe, zawierające grupę nitrylową [CN]. Są to nitryle, zwane inaczej cyjankami (p. wyżej str. 133 a także niżej str. 249). Przemiana amidów kwasowych na nitryle odpowiada więc równaniu:



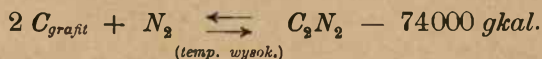
3) Uwodnienie. — Na odwrót przez ogrzewanie z nadmiarem wody nitryle przyłączają z powrotem drobinę wody, przechodząc kolejno w amidy i sole amonowe odpowiedniego kwasu:



To przyłączenie wody, podobnie jak w rozkładzie estrów (str. 226 i 228), również przyspiesza się katalitycznie obecnością jonów wodoru H^+ i to proporcjonalnie do ich stężenia. — Z pomiarów przeto szybkości tej reakcji, podobnie jak z pomiarów szybkości rozkładu estrów, wnosić też możemy o stężeniu jonów wodorowych kwasu, wywołującego tę katalizę w roztworze.

3. Cyjanki i Izocyjanki.

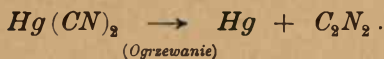
Cyjan C_2N_2 . — *Otrzymywanie.* — 1) Bezpośrednia synteza z pierwiastków. — Najprostszem połączeniem węgla z azotem, jakie wogóle daje się przewidzieć, jest cyjan. — Istotnie otrzymać go można nawet wprost bezpośredniem połączeniem węgla C i azotu N_2 w wysokiej temperaturze łuku elektrycznego. — Jest to reakcja wysoce endotermiczna, a mianowicie:



A zatem wydajność C_2N_2 jest tem większa, im temperatura reakcji jest wyższa. — Podobnie jak bezpośrednia synteza tlenków azotu, synteza cyjanu z pierwiastków jest obecnie również stosowana w przemyśle azotowym.

Uwaga. — Synteza cyjanu C_2N_2 — z pierwiastków obok analogicznych syntez pierwiastkowych: acetyleny C_2H_2 (p. str. 177), metanu CH_4 (p. str. 161) — jest teoretycznie niezmiernie ważną reakcją, albowiem ciała te, obok również bezpośrednio wytwarzalnych połączeń tlenowych węgla t. j. CO i CO_2 , są wyjściowymi związkami, — do wszelkich dalszych, najbardziej skomplikowanych połączeń węglowych, czego liczne i różnorodne przykłady poznaliśmy choćby w poprzednich rozdziałach.

2) W praktyce laboratoryjnej, gdy chodzi o niewielkie ilości cyjanu, otrzymuje się go zazwyczaj przez termiczny rozkład cyjanków metali ciężkich, np. cyjanku $Hg(CN)_2$ w myśl reakcji:

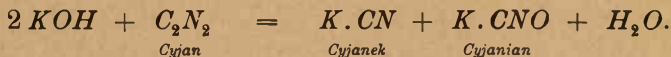


Drobina cyjanu odpowiada wzorowi C_2N_2 a nie CN . — Istotnie z pomiarów gęstości pary cyjanu: $\Delta = 1.81$ ciężar drobinowy wypada $M = 2.4 \times 14.38 = 52$, a więc zgodnie z wzorem $N \equiv C - C \equiv N$.

Własności. — Cyjan jest gazem o przejmującej woni, nadzwyczaj trujący, skroplony wrze pod ciśnieniem atmosferycznym w $t_w = -25^\circ$. — W wodzie rozpuszcza się dość znacznie: 4 cz. na 1 cz. H_2O . — Pali się purpurowym płomieniem, zamieniając się na bezwodnik węglowy i azot, według wzoru:



Jednowartościowy rodnik $[-CN]$ jest pod wielu względami analogiczny do chlorowców, gdyż z metalami i z zasadami tworzyć może sole, odpowiadające kwasowi cyjano-wodorowemu $H.CN$. Gdy np. do roztworu wodorotlenku potasowego wprowadzimy cyjan, utworzą się sole: cyjanek $K.CN$ i cyjanian potasowy $K.CNO$, według przemiany:



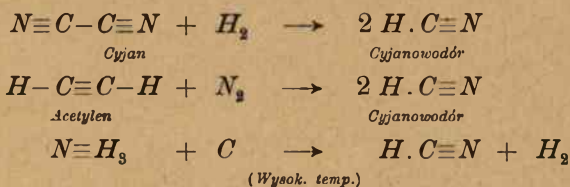
Działaniem zaś chloru powstaje chlorek i podchloryn potasowy:



Cyjanowodór $H.CN$ i Cyjanki metali. — *Otrzymywanie.* —

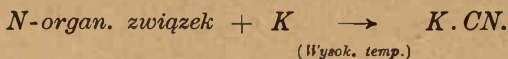
1) Bezpośrednia synteza cyjanowodoru HCN z pierwiastków — zachodzi w analogicznych (p. w.) warunkach jak synteza cyjanu. A zatem zapomocą wysokiej temperatury łuku elektrycznego, wytworzonego pomiędzy elektrodami z C w atmosferze

N i *H*. — Są też i inne bardziej praktyczne metody syntezy cyjanowodoru. Opierają się one na reakcjach:



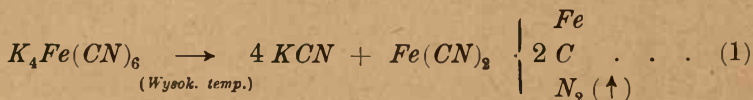
2) Technicznie otrzymuje się jednak cyjanowodór *HCN* zwykle z cyjanków, a mianowicie z cyjanku *NaCN*, lub żelazocyjanku potasu *K₄Fe(CN)₆*, jako że wyrób tych cyjanków jest niezmiernie prosty, a mianowicie:

3) Przez prażenie z silnemi zasadami, np. z *KOH* lub z metalami alkalicznymi, np. z *Na*, wszelkie związki azoto-organiczne w wyniku ostatecznym wytwarzają cyjanki odpowiednich metali, np. *KCN*, lub *NaCN*. A więc ogólnie np.:

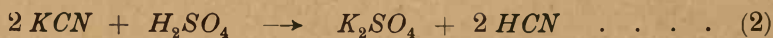


Na tej reakcji właśnie opiera się próba ciał organicznych na azot, podana wyżej (p. str. 81).

4) Przez prażenie odpadków organicznych zawierających azot, np. skór, kopyt, rogów i t. d. z potażem *K₂CO₃* i opiłkami żelaza *Fe*. — Sam żelazocyjanek potasu *K₄Fe(CN)₆* rozpada się bowiem za ogrzaniem dalej:



Po wyługowaniu krystalizuje się z roztworu bezbarwna sól *KCN*. Z tej już soli rozcieńczonym kwasem siarkowym wydziela się następnie wolny kwas *HCN*:



Własności cyjanowodoru i cyjanków metali. — Cyjanowodór jest cieczą bezbarwną, wrzącą w *t_w* = 27° i krzepnącą w *t_k* = −15°. W czystym stanie był otrzymany poraz pierwszy przez *Gay-Lussaca* w 1811 r. — W postaci związanej występuje często w roślinach, np. w gorzkich migdałach, jako glikozydowe połączenie (p. glikozydy). Z wodą miesza się w każdym stosunku.

Cyjanowodór jest nadzwyczaj słabym kwasem, jego roztwór prawie wcale nie przewodzi prądu elektrycznego. Stała dysocjacji kw. HCN , wynosi zaledwie $K = 7 \times 10^{-10}$, tj. zbliża się do stałej dysocjacji wody: $K_{H_2O} = 10^{-14}$. Wobec tego w wodnych roztworach cyjanowodór hydrolizuje się, zamieniając się na mrówczan amonowy przez dobranie 2 krobin wody, i odwrotnie przez suchą destylację mrówczanu amonu powstaje cyjanowodór. — Mamy więc odwracalną przemianę:



Cyjanowodór jest zatem nitrylem kwasu mrówkowego (p. str. 249).

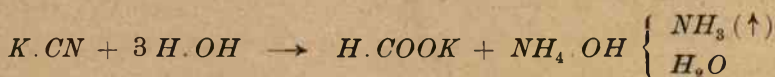
Cyjanowodór, zarówno jak i cyjanki jest jedną z najsilniejszych trucizn. — Interesującym jest, że cyjanowodór działa również „trująco“ na rozmaite katalizatory; np. czerni platynowa po zetknięciu się z cyjanowodorem traci zupełnie zdolność przyspieszania reakcyj. — Być może, że trujące działanie cyjanków polega właśnie na zupełnem zahamowaniu reakcyj, przebiegających w organicznie i niezbędnych do życia (np. utlenienia).

Doświadczenie. — Zatrucie Pt jako katalizatora przez KCN . — Do rozcieńczonego roztworu dwutlenku wodoru H_2O_2 dodajemy nieco czerni platynowej. — Pod wpływem platyny dwutlenek wodoru rozkłada się bardzo żwawo na wodę i tlen, wskutek czego roztwór się burzy. Gdy dodamy parę kropel roztworu KCN , burzenie się natychmiast ustaje.

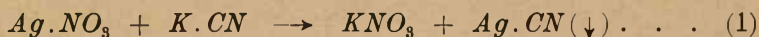
Cyjanek potasowy $K.CN$. — Otrzymuje się przez prażenie żelazo-cyjanku potasowego (jak wyżej).

Doświadczenie. — Otrzymywanie KCN z $K_4Fe(CN)_6$. — Sproszkowany żelazocyjanek potasowy prażymy do ciemnej czerwoności. — Po ostygnięciu stop ługujemy wodą i roztwór szybko przesączamy: — w przesączu znajduje się cyjanek potasowy KCN , który możemy wykazać roztworem azotanu srebrowego (p. niżej).

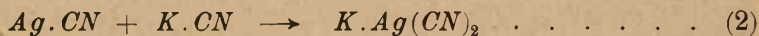
Własności. — Cyjanek potasu jest solą bezbarwną, w wodzie wydatnie rozpuszczalną. — Roztwór wodny tej soli, zwłaszcza w wyższej temperaturze, jest nietrwały, gdyż cyjanek potasowy jako sól niezmiernie słabego kwasu i mocnej zasady, odrazu ulega hydrolizie, w wyniku czego następuje przyłączenie krobin wody i zamiana na mrówczan potasowy w myśl przemiany:



Z soli srebra lub złota cyjanek potasowy strąca odpowiedni cyjanek, np. $AgCN$, w myśl przemiany:

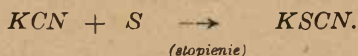


Osady te roztwarzają się jednak w nadmiarze cyjanku potasowego, gdyż tworzą z nim sól „sprzężoną”:



Kwas cyjanowy $H.OCN$. — Kwas cyjanowy $H.OCN$ otrzymać możemy z żelazocyjanku potasowego działaniem środków silnie utleniających. Jest to ciecz bezbarwna, w wyższej temperaturze bardzo łatwo polimeryzująca się. — Jego normalna budowa odpowiada wzorowi $(HO.C\equiv N)$ p. n. str. 252). — Jako kwas tworzy sole, np. cyjanian amonowy o składzie $NH_4.OCN$.

Kwas siarkocyjanowy $H.SCN$ — otrzymuje się z jego soli, z siarkocyjaneków, działaniem rozcieńczonych kwasów. Jest to ciecz lotna, o ostrej woni, w wodzie rozpuszczalna. Siarkocyjanki, np. siarkocyjanek potasowy $KCNS$, otrzymać można przez stapianie cyjanku potasowego KCN z siarką S :



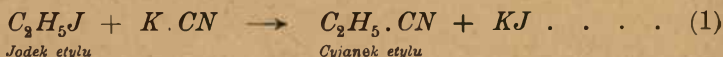
Jest to sól biała, krystaliczna, znacznie w wodzie rozpuszczalna. Z solami żelazowymi tworzy siarkocyjanian żelazowy. Jest to sól znacznie rozpuszczalna — szczególnie w eterze — o barwie ciemno-krwistej, co jest charakterystyczną reakcją soli żelazowych. (Doświadczenie).

Kwas piorunowy $CN.OH$. — Z kwasem cyjanowym izomeryczny jest kwas piorunowy o budowie $C\equiv N.OH$, co odpowiada oksymowi (str. 199) tlenku węgla (*Liebig*). — Sole tego kwasu rtęciowe $(C\equiv NO)_2Hg$ i srebrne $C\equiv NO.Ag$ noszą nazwę piorunianów: w stanie suchym za uderzeniem gwałtownie wybuchają. Używa się ich do wyrobu kapsli strzelniczych. — Piorunian rtęci powstaje w bardzo skomplikowanej reakcji działaniem kwasu azotowego na alkohol w obecności rtęci.

Cyjanki i Izocyjanki organiczne. — 1) Cyjankami organicznymi albo nitrylami nazywamy ciała ogólnego wzoru budowy: $R.C\equiv N$, gdzie R oznacza grupę alkilową, np. CH_3 , C_2H_5 i t. d. Wyprowadzić je możemy z węglowodorów przez zastąpienie atomów wodoru grupą cyjanową $[-CN]$.

Powstawanie nitrylów. — Oprócz reakcji odwadniania amidów kwasowych, która prowadzi do wytworzenia nitrylów, a którą poznaliśmy poprzednio (p. str. 133 i 245), nitryle powstawać mogą rów-

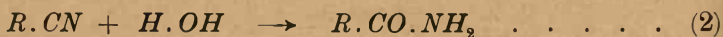
nież przez działanie jodków alkilów $R.J$ na cyjanek potasowy KCN , w myśl wymiany:



W reakcji tej oprócz nitrylów tworzą się również, aczkolwiek w ilości mniejszej, połączenia izomeryczne z cyjankami, zwane „izocyjanki“, którym ze względu na ich odmienne własności (p. n.) musimy przypisać odmienną niż nitrylom budowę $R.N \equiv C$.

Własności. — Cyjanki, czyli nitryle organiczne są cieczami o przyjemnej woni, w wodzie rozpuszczalnymi, jeżeli zawierają krótsze łańcuchy węglowe.

Przez gotowanie z wodą — zwłaszcza w obecności kwasów lub zasad — ulegają postępowej hydrolizie, tj. przyłączają kolejno drobiny wody H_2O i ostatecznie przechodzą w sól amonową (p. w. str. 134 i 245) odpowiadającego danemu nitrylowi kwasu:



(H^+ lub OH^- — katal.)

W ten sposób np. cyjanek metylu CH_3CN zamienia się na kwas octowy. — Reakcje (1), (2) i (3) prowadzą więc bezpośrednio od chlorowco-pochodnych węglowodorów do kwasów.

Budowa cyjanków — w myśl powyższych przemian musi odpowiadać przeto powyżej podanemu ogólnemu wzorowi: $R.C \equiv N$.

Doświadczenie. — Zmydlanie cyjanku metylu. — W malej ilości wody rozpuszczamy 3 g cyjanku metylu, dodajemy nieco wodorotlenku KOH i ogrzewamy na łaźni wodnej. Warunki reakcji tej omówiliśmy poprzednio (p. w. str. 134).

2) Izocyjanki czyli Izonitryle natomiast, jak wspomniano powyżej, powstają jako produkt uboczny przy otrzymywaniu nitrylów z cyjanku potasowego KCN ; stanowią zaś główny produkt reakcji, gdy jodkiem alkilu działa się na cyjanek srebra $AgCN$. — Reakcja prowadzi wtedy do jodku srebra i izocyjanku, np:



Izocyjanki czyli Izonitryle organiczne są izomeryczne z odpowiedniami cyjankami, czyli nitrylami. Ciała te nie różnią się bowiem swym składem i wielkością drobiny, a zatem odpowiadać muszą temu samemu wzorowi empirycznemu. — Natomiast co do

ich własności wszelkich, w porównaniu do nitrylów — są izocyjanki zgoła odmienne. Są to ciecze o nadzwyczaj przejmującej, obrzydliwej woni, w wodzie nierozpuszczalne.

Własności. — Izocyjanki nie ulegają działaniu zasad, natomiast działaniem kwasów już w zwykłej temp. łatwo się hydrolizują — a produktami rozkładu jest zawsze kw. mrówkowy $H.CO.OH$ oraz amina pierwszorzędna $R.NH_2$, która zawiera o jeden atom węgla mniej niż pierwotny izocyjanek, według ogólnego wzoru:



Np. izocyjanek etylu daje etylaminę $C_2H_5NH_2$ i $H.CO.OH$, izocyjanek metylu $CH_3.NC$ — metylaminę $CH_3.NH_2$ i $H.CO.OH$.

Budowa izocyjaników. — Z tej różnicy w zachowaniu się nitrylów i izonitrylów względem hydrolizującego działania wody wobec kwasów wynika, iż w izonitrylach (izocyjanekach) azot jest bezpośrednio połączony z rodnikiem węglowodorowym (alkilem). Powstawanie pierwszorzędnej aminy świadczy bowiem z jednej strony, że atom azotu N w grupie izo-cyjanowej związany jest wprost z alkilem, utworzenie się zaś kwasu mrówkowego o jednym tylko atomie węgla, świadczy, że ten atom C nie był związany z łańcuchem węglowym alkilu, a zatem należał do grupy izocyjanowej, a w niej mógł być tylko związany z atomem azotu. — Stąd wynika powyżej podany ogólny wzór budowy izonitrylów: $R.N \equiv C$.

Wzór ten zakłada, że atom azotu grupy izocyjanowej $[-N \equiv C]$ jest pięcio-wartościowy, podczas gdy w grupie cyjanowej czyli nitrylowej jest on trój-wartościowy $[-C \equiv N]$. — Ta zmiana wartościowości azotu jest jak wiadomo zjawiskiem bardzo częstym.

Tautomerja i Desmotropja. — 1. *Rozważania wyjściowe.* — Widzieliśmy wyżej, że jodki rodników węglowodorowych $R.J$ z cyjankami nieorganicznymi $Me.CN$ tworzą mieszaninę nitrylów i izonitrylów. W reakcji z cyjankiem potasowym $K.CN$ przeważają nitryle, z cyjankiem srebrnym $Ag.CN$ — izonitryle. Cyjanki nieorganiczne więc, chociaż stanowią zupełnie określone ciała o ściśle znanych własnościach, reagują jednak według dwu wzorów chemicznych, gdyż dają początek cyjankom i izocyjankom. Cyjankom nieorganicznym musimy więc jednocześnie przypisać wzór nitrylowy i izonitrylowy. A więc np:



Przypadki podobne, gdzie związek chemiczny reaguje według dwu odmiennych wzorów budowy, występują również i w innych ciałach i noszą nazwę „tautomerji“.

2. *Tautomerja kwasów cyjanowego i siarkocyjanowego.* — Omówiony powyżej kwas cyjanowy $H.CNO$ jest również związkiem tautomerycznym, daje bowiem dwojakiego rodzaju pochodne: odpowiadające budowie nitrylowej (α) t. z. cyjaniany, albo budowie imidowej (β), t. z. izocyjaniany:



Tak samo również klasycznym przykładem analogicznego zachowania się jest kwas siarkocyjanowy, o składzie drobinowym $HSCN$. — Budowa jego drobin może być pomyślana dwojako:



Jaki z tych 2 możliwych wzorów budowy należy przypisać wolnemu kwasowi siarkocyjanowemu — dowieść i ustalić nie można. Natomiast pewnem jest, że jego pochodne alkilowe, tj. takie, gdzie H podstawiony jest alkilem R , czyli o składzie $R.SCN$, — reagować mogą dwojako, wytwarzając: — 1) albo estry, redukujące się wodorem H_2 na cyjanowodór HCN i merkaptany $R.SH$, — 2) albo oleje gorczycowe, hydrolizując się na pierwszorzędne aminy $R.NH_2$, siarkowodór H_2S i CO_2 . — A zatem alkilo-pochodnym kwasu siarkocyjanowego odpowiadają 2 wzory budowy:



Tę możliwość podwójnego reagowania jednego i tego samego pozornie związku chemicznego w myśl jednego lub drugiego wzoru budowy — najwłaściwiej tłumaczy się następująco:

Związek mający własności tautomeryczne jest mieszaniną dwu rodzajów drobin α i β , znajdujących się ze sobą w stanie równowagi dynamicznej, ulegających z łatwością wewnętrżnej przebudowie.

Tego rodzaju równowaga tautomeryczna wyrazi się przeto w konkretnych przykładach następującemi równaniami:



Stąd wynika, że oba rodzaje drobin w związku tautomerycznym stałyby z sobą w pewnym stosunku stałym, który w myśl wymagań statyki chemicznej musi być w temperaturze stałej wielkością niezmienną. Stała równowagi tautomerycznej wyznacza się przeto tak samo, jak stała każdej reakcji — ilorazem:

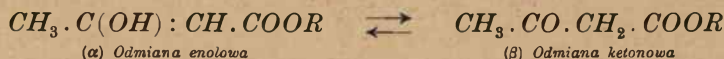
$$K = \frac{[\text{stężenie drobin rodzaju } \alpha]}{[\text{stężenie drobin rodzaju } \beta]}$$

Gdy jednak dodamy odczynnika, który reaguje wyłącznie tylko np. z pierwszym gatunkiem drobin, wówczas drobinę tę znikają i usuwają się z reakcji, ale wskutek tego naruszona zostaje poprzednia równowaga pomiędzy obu gatunkami drobin. Przeto znów powstać muszą pierwsze drobinę z drugich i wskutek tego całość reaguje tak, jak gdyby się składała z drobin jednego tylko rodzaju, o ile tylko przemiana tautomeryczna odbywa się szybko.

Wyobraźmy sobie jednak, że zamiana drobin jednego rodzaju na drugi odbywa się powoli, tak że po usunięciu właściwym odczynnikiem drobin jednego rodzaju będzie dość czasu, by pozostała część wyosobnić. Wtedy mielibyśmy do czynienia ze zjawiskiem „desmotropji“ badanego ciała.

Stąd wynika wniosek ogólny: — Tautomerję można uważać za przypadek izomerji u ciał, których obie odmiany izomeryczne szybko się nawzajem mogą przemieniać.

3. *Tautomerja estrów kw. acetylo-octowego* — jest właśnie przykładem tego rodzaju przemiany, gdzie szybkość przemiany obu odmian tautomerycznych pozwala na oddzielenie ich od siebie. — Przedewszystkiem faktem jest, że estry kwasu acetylo-octowego, reagują dwojako, a mianowicie: — 1) odpowiednio do budowy: $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{COOR}$ tj. swą grupą ketonową $-\text{CO}-$ i grupą kwasową $-\text{COOR}$, co się potwierdza na szeregu charakterystycznych reakcyj, — 2) odpowiednio do budowy: $\text{CH}_3.\text{C}(\text{OH}):\text{CH}.\text{COOR}$ jako estry nienasyconego alkoholu-kwasu oksy-krotonowego tj. jako enole, tworząc np. sól składu $\text{CH}_3.\text{C}(\text{ONa}):\text{CH}.\text{COOR}$. Równowagę tautomeryczną stanowią więc tutaj drobinę budowy:



(α) Odmiana enolowa

(β) Odmiana ketonowa

I rzeczywiście stwierdzono, że w $t = -78^\circ$ z roztworu w eterze wykryształizować można czystą odmianę β -ketono-estru.

Odmiana ta w zwykłej temp. powoli przechodzi częściowo w odmianę α -enolową, która jest oleistą cieczą. Odwrotnie czysta α -odmiana działaniem katalizatorów (np. jonów H^+ , lub OH^+) zamienia się częściowo na odmianę β . — W zwykłej temperaturze odmiana enolowa stanowi ok. 7% całości.

Tego rodzaju tautomerja jest więc objawem „izomerji desmotropowej“.

XVII.

Połączenia węglowe z innemi pierwiastkami.

Bezpośrednim przedmiotem rozważania i opisu poprzedzających rozdziałów systematycznej części tej książki — były głównie połączenia węglowe, złożone wyłącznie z C , H , O i N oraz pochodne tych połączeń, zawierające chlorowce: Cl , Br , J . — We wstępnym rozdziale wspominaliśmy jednak, że w skład organicznych związków wchodzić mogą nadto jeszcze inne pierwiastki. — Są to węglowe połączenia zarówno z metaloidami jak i metalami, a mianowicie związki organiczne, związane: — 1) z metalami: Na , K , Mg , Ca , Zn , Sn — co też przygodnie omawialiśmy, np. w opisie alkoholów, soli lub związków chlorowco-metalo-alkilowych (p. w. str. 167 i n.), oraz — 2) z metaloidami, jako to: P , As , Sb , Bi , Si .

1. Połączenia organiczne zawierające siarkę.

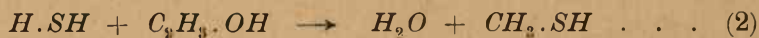
Merkaptany. — Nazwą tą obejmujemy związki, analogiczne alkoholom, tj. takie, w których zamiast grupy hydroksylowej $[-OH]$, występuje grupa $[-SH]$, czyli wodoro-siarkowy rodnik siarkowodoru $H.HS$. — Te siarko-alkohole, ogólnego wzoru: $R.SH$ zwane też z grecka „tio-alkoholami“ — są nie tylko formalnie, ale też i swemi własnościami podobne alkoholom. Ich zdolność do reakcyj wymiennych w grupie $[-SH]$ jest nawet większa niż w grupie $[-OH]$ jako że są to pochodne drobin H_2S , która dysocjuje się znacznie, niż drobina H_2O . — Stąd merkaptany mają charakter kwasowy, czego dowodem jest zdolność wytwarzania odpowiednich soli — merkaptydów.

Otrzymywanie i własności. — Typowymi reakcjami do wytwarzania merkaptanów są reakcje: — 1) Działanie $K.SH$ na chlorowcoalkile $R.X$; — 2) Działanie siarkowodoru $H.HS$ na alkohole:



Siarczek kwaśny K

Merkaptan etylowy



Siarkowódór

(katal. Th_2O_2 ; $t > 300^\circ$)

Merkaptan metylowy

Własności. — Merkaptany są to ciecze o niezwykle odrażającej woni, nawet w stanie wielkiego rozcieńczenia.

Merkaptydy. — Jako kwasy merkaptany reagują z zasadami, — a powstałe stąd sole — merkaptydy — o ile są rozpuszczalne w wodzie, jak merkaptydy alkaliów, np. $R.SNa$ — przewodzą prąd. — Merkaptydy metali ciężkich, w szczególności rtęci, np. merkaptyd etylowy rtęci: $(C_2H_5S)_2Hg$, powstają wprost działaniem HgO na merkaptan. Ta charakterystyczna reakcja merkaptanów jest też uzasadnieniem ich nazwy „*Corpus mercurio aptum*“, tj. ciało wiążące rtęć.

Siarko-etry, czyli siarczki alkilów, ogólnego wzoru $R-S-R$, wytwarzają się działaniem siarczku K_2S (nie KHS !) na chlorowcoalkile RX . — A więc np:



Siarczek etylu

Iperyt — siarczek składu $(CH_2Cl.CH_2)_2S$, tj. siarczek dwu-chloroetylu. — Jest to związek, który nabrał wielkiego rozgłosu w wojnie światowej, jako jeden z najstraszniejszych środków niszczących walki chemicznej, pod nazwą „gazu musztardowego“. Otrzymuje się działaniem dwuchloru siarki S_2Cl_2 na etylen C_2H_4 , w myśl przemiany:



Jest to ciecz o $t_w = 217^\circ$ i $t_k = 13^\circ$, niezmiernie trująca i niszcząca powoli tkanę skórną. Rozpylona w powietrzu — zatruwa go, a osiadając na skórze powoduje powolnie występujący jej rozpad.

Wielosiarczki alkilów, ogólnego wzoru $R-(S)_n-R$, odpowiadają wielosiarczkom metali. — Np. w czosnku znajduje się wielosiarczek składu: $C_3H_5.S-S.C_3H_5$, który jest dwusiarczkiem dwuallilu.

Sulfo-kwasy, związki składu ogólnego: $R.SO_3H$ — są znów połączeniami, które powstają z merkaptanów rzędu alifatycznego przez ich utlenienie. — Sulfo-kwasy związków cyklowych

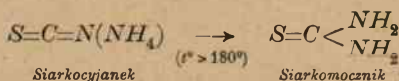
otrzymują się działaniem stęż. H_2SO_4 na odpowiedni węglowodór, np. benzol C_6H_6 , o czym będzie mowa później.

Sulfotlenki i sulfony — jako produkty utlenienia siarko-eterów — odpowiadają swym składem siarko-tlenkom wzoru $(R)_2SO$, a także sulfonom wzoru $(R)_2SO_2$, zgodnie z cztero- i sześćcio-wartościowością siarki w jej tlenowych połączeniach.

Sulfonal — znany środek nasenny, syntetycznie otrzymywany, o składzie: $(CH_3)_2C < \begin{smallmatrix} SO_2 \cdot C_2H_5 \\ SO_2 \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$.

Ksantogenowy kwas — związek składu: $CS < \begin{smallmatrix} O \cdot C_2H_5 \\ OH \end{smallmatrix}$. — W postaci soli potasowej wytwarza się działaniem alkoholanu K na CS_2 . — Jego sól Cu — wyróżnia się charakterystyczną barwą. — Ma on zastosowanie techniczne w produkcji sztucznego jedwabiu metodą „wiskozową“.

Sulfomocznik — związek składu: $S=C < \begin{smallmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$, — powstaje analogiczną reakcją jak mocznik zwykły (p. str. 3), a więc z rodanku (siarkocyjanku) amonu za ogrzaniem:



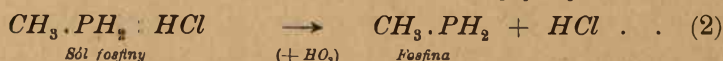
Działaniem tlenków metali, np. FeO , można zeń odciągnąć składniki H_2S i otrzymać: cyjan-amid NH_2CN , którego sól wapniowa cyjan-amidek wapnia $NCa.CN$ — jest sztucznym nawozem azotowym, wyrabianym obecnie na wielką skalę, np. w Chorzowie, lecz na innej, prostszej drodze, mianowicie syntezą z węgliku wapnia CaC_2 i azotu N_2 z powietrza.

2. Połączenia fosforo- i arseno-organiczne.

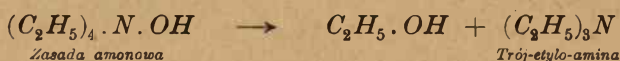
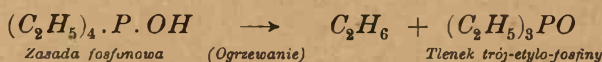
1. Połączenia fosforo-organiczne — są to analogi połączeń azoto-organicznych. — Rozróżniamy przeto w tych połączeniach fosforu — związki trój- i pięcio-wartościowego fosforu.

Fosfiny — są to związki odpowiadające aminom. Wyprowadzają się one z fosforjaku PH_3 , analogicznie jak aminy — z amonjaku NH_3 . Mamy przeto fosfiny: 1) pierwszorzędne $R.PH_2$, — 2) drugorzędne $(R)_2PH$ i — 3) trzeciorzędne $(R)_3P$ oraz związki czwartorzędne, ogólnego wzoru $(R)_4.PX$, — analogiczne do związków amonowych.

Fosfiny — są to ciecze nisko wrzące, nierozpuszczalne w wodzie. — Chemicznie należą do słabych zasad, przyczem najslabiej zasadowy charakter mają fosfiny pierwszorzędne. — Ich sole z łatwością ulegają przeto działaniem wody rozkładowi hydrolytycznemu:

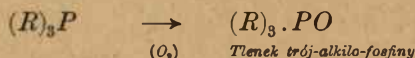
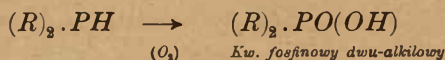
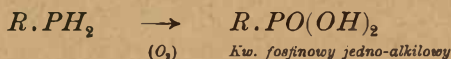


Fosfonowe związki wzoru ogólnego $[(R)_4 \cdot P]'X'$ mają natomiast charakter trwałych soli. Ich odpowiedniami zasadami są wodorotlenki wzoru: $[(R)_4 \cdot P]'OH'$. Są to już stosunkowo silne zasady. Za ogrzaniem zasady fosfonowe rozpadają się inaczej, niż zasady amonowe, — a mianowicie:



A więc zasady fosfonowe odszczepiają węglowodór, a nie alkohol, i wytwarzają tlenek trój-alkilo-fosfiny.

Kwasy i tlenki fosfinowe — są produktami utlenienia fosfin. Ta oksydacja fosfin zachodzi nawet za działaniem tlenu powietrza i niekiedy tak łatwo, — że powoduje samozapalność niektórych z nich. Ogólnie biorąc, powolne utlenianie fosfin prowadzić może do następujących produktów:



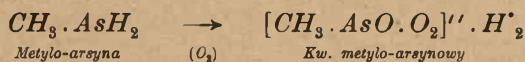
Te tlenowe połączenia fosfin są związkami trwałymi, w przeciwstawieniu do soli fosfinowych, ulegających z łatwością hydrolizie.

2. Połączenia arseno-organiczne. — W porównaniu do połączeń organicznych fosforu, związki arseno-organiczne w swych własnościach odbiegają bardziej od typu połączeń azoto-organicznych. Pochodzi to z natury arsenu As jako pierwiastka o charakterze podwójnym: metaloidu i metalu.

Arsyny i związki arsonowe. — Alkilo-pochodne arsenowodoru AsH_3 , pierwszo-, drugo- i trzecio-rzędne, a więc związki typów: — 1) $R.AsH_2$ — 2) $(R)_2AsH$ i — 3) $(R)_3As$ nie dają już połączeń z kwasami. — Tylko związki cztero-podstawione alkilami, a więc typu: — 4) $[(R)_4.As]X$ czyli związki arsonowe są rodzajem soli, odpowiadających zasadowemu charakterowi katjonu $[(R)_4.As]^+$.

Arsyny wolne są to gazy, lub łatwo lotne ciecze, — bardzo nietrwałe, jeszcze bardziej niż fosfiny. Na powierzchni utleniają się samorzutnie, są więc najczęściej samozapalne. — Arsyny podstawione chlorowcami są już związkami trwalszemi, np. chlorek metylo-arsyny $CH_3.AsCl_2$.

Metylo-arsyna $CH_3.AsH_2$ — gaz trujący, wstrętnej woni — 1) z łatwością utlenia się, wytwarzając dwuzasadowy kwas metylo-arsynowy.



2) Działaniem chlorowców, np. chloru przetwarza się od razu w dwuchlorek, którym jest:

Chlorek metylo-arsyny $CH_3.AsCl_2$ — gaz trujący, używany w wojnie światowej, jako „gaz bojowy“.

Arsenowe związki „walki chemicznej“ — są to przeważnie ciała kategorii arsynowych pochodnych. — Wymienimy tu najważniejsze:

Chlorek i bromek etylo-arsyny: $C_2H_5.AsCl_2$ i $C_2H_5.AsBr_2$.
Chlorek i bromek fenylo-arsyny: $C_6H_5.AsCl_2$ i $C_6H_5.AsBr_2$.
Chlorek chloro-winylo-arsyny, składu: $CHCl=CH.AsCl_2$ — zwany pod nazwą „lewisytu“.

Również analogiczne połączenia drugo- i trzecio-rzędnych arsynów są stosowane jako środki walki chemicznej, np:

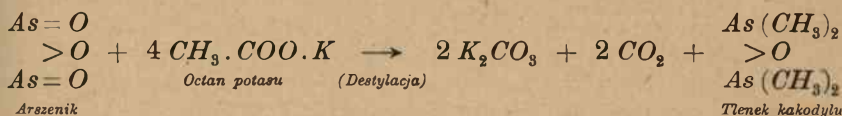
Chlorek-dwu-chloro-winylo-arsyny: $(CHCl=CH)_2.AsCl$.
Trój-chloro-winylo-arsen: $(CHCl=CH)_3.As$.

Są to wszystko ciecze, nawet niekiedy wysokowrzące. — Dla celów walki — są rozpylane. — Używane są też do tępienia szkodników, szczególnie owadów.

Kakodylowe połączenia. — Pod nazwą tą wyróżnia się drugo-rzędne pochodne arsenu, zawierające grupę dwu-metylowanego arsenu $[(CH_3)_2.As-]$, zwaną „kakodylem“, której wodorowym związkiem jest:

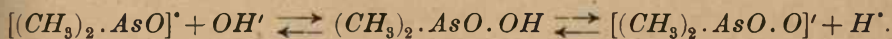
Dwu-metylo-arsyna $(\text{CH}_3)_2.\text{As}.\text{H}$ — jest nisko wrzącą cieczą o $t_w = 36^\circ$, o wstrętnej woni, jak i wszystkie inne jej związki pochodne. — Grecki wyraz „kakodes“ t. zn. „śmierdzący“ — jest właśnie źródłem nazwy wszystkich związków tej kategorii.

Tlenek kakodylu $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ — ciecz wstrętnej woni, wrząca w $t_w = 120^\circ$ — jest dla wszystkich kakodylowych połączeń związkiem wyjściowym. — Otrzymuje się przez destylację arseniku As_2O_3 z octanem potasu CH_3COOK , zgodnie z przemianą:



Związek ten, znany pod nazwą „cieczy Cadeta“, odkryty był już 1760 r. W stanie wolnym, dzięki niezmierniej łatwości utleniania się, zapala się samorzutnie w czystym tlenie. W powietrzu utlenia się, przechodząc w kwas. Jest to:

Kwas kakodylowy składu: $(\text{CH}_3)_2.\text{AsO}.\text{OH}$, t. j. dwu-metylo-arsenowy. — Jego sole, np. sodowa Na i żelazawa Fe^{++} — używane są w lecznictwie pod nazwą: „arsykodyl“. — Jest to bardzo słaby kwas, mogący dysocjować dwojako:



Dowodem tego „bojnego“ — charakteru jego — jest zdolność reagowania zarówno z zasadami jako kwas, i z kwasami jako zasada. Stąd np. z kwasem HCl — powstaje związek: $[(\text{CH}_3)_2.\text{As}(\text{OH})_2].\text{Cl}$.

Kakodyl wolny jest związkiem o składzie: $(\text{CH}_3)_2.\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$, a więc połączeniem 2 grup kakodylowych, analogicznie jak wolny cyjan NC-CN . Kakodyl jest cieczą o $t_w = 170^\circ$ samozapalną w powietrzu.

3. Połączenia rodników węglowodorowych z innymi pierwiastkami.

Już we wstępie niniejszego rozdziału wymieniliśmy rozmaite pierwiastki, które mogą wytwarzać połączenia z rodnikami węglowodorów, np. z alkilami. — Pierwiastki te należą do rozmaitych grup układu periodycznego, lecz w każdej grupie — są to pierwiastki podgrupy elektroujemnej (p. Chemja Ogólna Wyd. VIII, str. 456, Tab. XXXI), oznaczanej jako podgrupa *b*. — Stąd też *Mendelejew* już 1870 r. przepowiedział, że przypuszczany

wówczas przez niego pierwiastek „ekakrzem“, dziś znany jako german *Ge*, powinien wytwarzać połączenia z alkilami, co potwierdził następnie *Winkler*.

1. Metallo-alkilo-związki. — W tej kategorii związków wytworzone zostały liczne związki, zarówno metali lekkich, jak i ciężkich, a więc w kolejności podgrupami, mamy tu metallo-organiczne połączenia: — 1) *Ag, Au*; — 2) *Be, Mg, Zn, Cd, Hg*; — 3) *Al, Tl*; — 4) *Ge, Sn, Pb*; — *Sb, Bi*.

Własności i reakcje wytwarzania niektórych metallo-alkilo-związków, w szczególności *Zn* i *Mg*, omówiliśmy uprzednio — okolicznościowo przy opisie syntez węglowodorów za ich współudziałem (p. w. str. 167). Poznaliśmy też ich wielorakie zastosowanie w innych syntezach metodą *Grignarda* (p. str. 201, 209, 213, 228). Tu więc jedynie wymienimy jeszcze kilka innych przykładów, bardziej interesujących.

Cynkany ogólnego wzoru $Zn(R)_2$ — samozapalne ciecze, np. $Zn(CH_3)_2$.

Cyniany, albo „stanany“, typu $Sn(R)_4$, np. $Sn(C_2H_5)_4$, a także typu: $Sn(R)_3$, np. $Sn(CH_3)_3$ — jako połączenia nienasycone.

Ołowiny, albo „plumbany“ pochodne typu $Pb(R)_4$. — Z nich interesującym jest:

Cztero-etylo-ołów $Pb(C_2H_5)_4$ — ciecz trwała, bezbarwna, dodawana w małych ilościach do benzyny jako „anty-detonator“, zapobiegający „stukaniu“ motoru, powodowanemu przedwczesnem zapłonieniem mieszanki gazowej.

Trój-etylo-ołów $(C_2H_5)_3Pb-Pb(C_2H_5)_3$ — również ciało ciekłe.

Dwu-etylo-ołów $(C_2H_5)_2Pb$ — barwy czerwonej, połączenie nienasycone, łatwo utleniające się.

2. Metaloido-alkilowe połączenia. — Tu należą oczywiście poprzednio omówione połączenia z siarką *S*, fosforem *P* i arsenem *As*.

Z innych tej kategorii połączeń rodników węglowodorowych — najbardziej interesującymi byłyby organiczne połączenia krzemu *Si*, jako że krzem jest najbliższym w grupie węgla czterowartościowym pierwiastkiem. — Również niezmiernie interesującą jest kwestja, czy z krzemowodoru SiH_4 , który jest odpowiednikiem metanu CH_4 , nie dają wytwarzać się inne wyższe krzemowodory, a więc łańcuchy krzemowe. — To ostatnie zagadnienie, tj. wytwarzanie łańcuchów krzemowych z wiązań pomiędzy atomami krzemu — $[Si-Si]$, lub $[Si=Si]$ i $[Si\equiv Si]$ — nie zostało zrealizowane doświadczalnie. — Co najwyżej doszło się do krzemowodoru o 3 atomach *Si*, tj. do Si_3H_8 , który rozkłada się już poniżej 20°. — Natomiast z łatwością wytwarzają się wiązania: krzemu z węglem $[Si-C]$, krzemu z chlorowcami $[Si-X]$, krzemu z azotem $[Si-N]$ i t. d., a osobliwie łatwo

wiązania z tlenem $[Si-O]$, — czego dowodem są liczne połączenia krzemu z temi pierwiastkami.

Silany i ich pochodne. — Nazwą tą określamy połączenia krzemo-organiczne, przede wszystkim krzemo-węglowodory, dla których przewidywać można następujące typy: — 1) $SiH_3.R$; — 2) $SiH_2(R)_2$; — 3) $SiH(R)_3$ i — 4) $Si(R)_4$. — Z nich nie stwierdzono dotąd powstawania 1-go i 2-go typu. — Przeważnie zdołano otrzymywać silany typu 3 i 4, a mianowicie za pomocą syntezy metodą Grignarda (p. str. 167), wychodząc z $SiCl_4$ lub $SiHCl_3$. — Np: $SiHCl_3 + 3 R.MgCl \rightarrow SiH(R)_3 + 3 MgCl_2$.

Własności. — Silany niższe, np. cztero-metylo-silan $(CH_3)_4Si$, lub cztero-etylo-silan $(C_2H_5)_4Si$ — są to ciecze lżejsze od wody, lotne, o zapachu nafty, niezbyt trwałe, lecz nie samozapalne. — Rodniki węglowodorowe silanów mogą być rozmaite, również i cyklowe, np. fenylo-trój-etylo-silan: $C_6H_5.Si(C_2H_5)_3$.

Silany dają się łatwo chlorować, tworząc odpowiednie chloropochodne, z których dalej — podobnie jak z chlorowcopochodnych węglowodorów — można otrzymywać różne inne pochodne silanów, np: silanole — jako odpowiedniki alkoholów — składu $(R)_3Si(OH)$, lub kwasy silanowe, składu $R.SiO.OH$ i t. d.

b) Związki tłuszczowe o mieszanej i wielorakiej funkcji chemicznej.

W rozdziałach poprzednich, od VI—XVII zajmowaliśmy się takimi związkami organicznymi, w których charakterystyczna dla każdej kategorii ciał grupa atomów, np. grupa wodorotlenowa $[-OH]$, grupa karboksylowa $[-COOH]$, ketonowa $[=CO]$, aldehydowa $[-CHO]$, amidowa $[-NH_2]$, cyjanowa $[-CN]$ i t. d. oraz wiązanie podwójne lub potrójne atomów węglowych $[>C=C<]$ i $[-C\equiv C-]$ — raz jeden tylko występuje w drobinie związku. — Zawsze więc mieliśmy do czynienia z ciałami, które wyprowadzić można z węglowodorów o składzie C_nH_{2n+2} , tj. z parafin, przez bezpośrednie lub pośrednie podstawienie atomów wodoru jedną z grup wymienionych. Grupy te stanowią o cechach chemicznych związku, czyli — jak mówimy — o jego *funkcji chemicznej*.

Jeżeli w skład drobinę jakiegoś połączenia wchodzi jedna tylko grupa taka, mamy do czynienia ze związkiem o pojedynczej funkcji chemicznej, jeżeli natomiast wchodzi ich kilka, np. wodorotlen i karboksyl, kilka karboksylów, kilka wodorotlenów

i t. d. — natenczas mamy do czynienia ze związkiem o wielorakiej, lub też mieszanej funkcji chemicznej. — Do tej grupy będą więc należały takie ciała, które są np. zarazem kwasem i alkoholem, albo kwasem i ketonem, albo wielorakim (wielokarboksylowym) kwasem, wielorakim alkoholem i t. d. Chemja organiczna zna takich ciał bardzo wiele.

W poprzedzających rozdziałach tylko okolicznościowo i to po-bieżnie mieliśmy do czynienia ze związkami o wielorakiej lub mie-szanej funkcji chemicznej, np. w ustępach o nienasyconych alkohola-ch, kwasach, obecnie rozpatrzemy systematycznie najważniejsze grupy tego rodzaju ciał. Wykład ich własności zaczniemy od alko-holów wielowodorotlenowych.

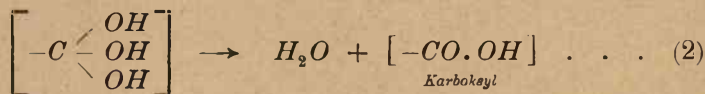
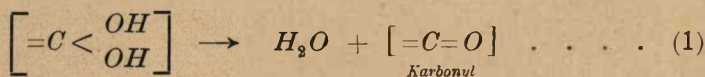
XVIII.

Alkohole wielowodorotlenowe.

Rozważania wstępne. — Alkohole o jednej grupie hydrokso-łowej, czyli alkohole jedno-wodorotlenowe, otrzymujemy ogólnie z jedno-chlorowco-pochodnych węglowodorów działaniem rozcieńczo-nych zasad, najlepiej wilgotnego tlenku (wodorotlenku) srebra $Ag(OH)$. — Tak samo dwu- i wielowodorotlenowe alkohole możemy otrzymać działaniem dwu-, trój- i wielo-chlorowco-pochodnych węgło-wodorów na tlenek srebrowy. — Doświadczenie jednak przekonywa nas, że kilka grup wodorotlenowych nie może nigdy znajdować się przy tym samym atomie węgla. Tak więc grupy:

dwuwartościowa: $\left[=C < \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} \right]$, lub jednowartościowa: $\left[-C \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \\ \searrow OH \end{smallmatrix} \right]$,

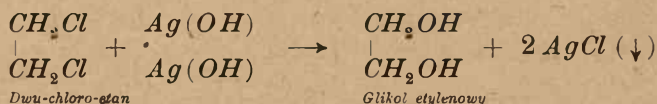
nie mogą istnieć, odszczepia się bowiem od nich zawsze drobina wody i, zamiast grup wymienionych wyżej, powstają z nich grupy karbonylowa lub karboksylowa



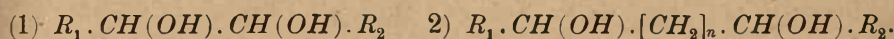
Okolicznościowo była już o tem mowa przy rozpatrywaniu reakcji utleniania alkoholów na aldehydy lub ketony a aldehydów na kwasy (p. str. 197—198).

Alkohole wielowodorotlenowe zawierać więc muszą przynajmniej tyle atomów węgla, ile mają wodorotlenów.

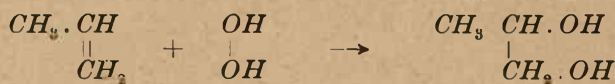
1. Alkohole dwuhydroksylowe, czyli glikole. — *Otrzymywanie i budowa.* — 1) Ogólną reakcją wytwarzania glikolów jest działanie wodorotlenku srebrowego $Ag.OH$ na dwuchlorowco-pochodne węglowodorów. Tak np. z dwu-chloro-etanu symetrycznego otrzymuje się glikol etylenowy:



Ta droga otrzymywania glikolów prowadzi oczywiście do glikolów tejsamej budowy, jaką posiada odpowiedni dwu-chlorowco-węglowodór. A więc w zależności od tego, czy oba atomy chlorowca znajdują się przy sąsiednich atomach węgla, czy są oddzielone od siebie grupami metylenowymi ($-CH_2-$) będziemy mieli glikole, odpowiadające 2 ogólnym wzorom budowy:



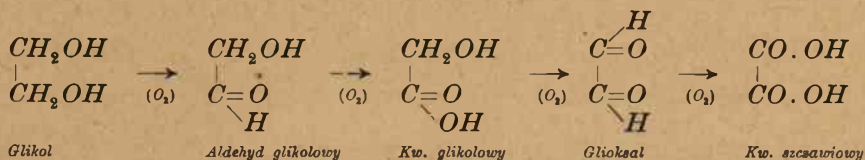
2) Utlenianie olefin, jako metoda otrzymywania glikolów. prowadzi oczywiście tylko do glikolów typu (1). Np z propyleny powstaje, przez utlenienie rozciń. roztworem $KMnO_4$ w temp. 0° , lub działaniem wody utlenionej, glikol wzoru: $CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$:



Własności. — Glikole, są to bezbarwne, gęste ciecze, wrzące w temp. wysokiej, rozpuszczalne w wodzie, o smaku słodkawym. — Stąd pochodzi ich nazwa od wyrazu greckiego „*glikis*“, co znaczy słodki.

Glikole posiadają wszystkie charakterystyczne cechy chemiczne alkoholów, a więc: — 1) jeżeli zawierają pierwszorzędne grupy alkoholowe $[CH_2OH]$ utleniają się na aldehydy i następnie na kwasy; — 2) jeżeli mają drugorzędne grupy alkoholowe $[CH.OH]$ — utleniają się na ketony i t. d. — To utlenienie przytem może ogarniać jedną, lub obie grupy hydroksylowe. A więc np.

z glikolu etylenowego przez kolejne powolne utlenianie spodziewać się można powstania produktów następujących:



Istotnie związki takie istnieją. Poznamy niektóre z nich w dalszych rozdziałach.

Glikol etylenowy $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{OH}$. — Jest to najprostszy składem glikol. — Jego otrzymywanie i własności podane są powyżej. Ma zastosowanie praktycznie, jako produkt zastępczy gliceryny. — Produkuje się technicznie z etylenu. — Jest to ciecz o c. wł. $s = 1.115$, krzepnie w $t_k = -12^\circ$, wrze w $t_w = 197^\circ$.

2. Alkohole trójhdroksylowe. — Najważniejszym i najprostszym związkiem tej kategorii jest alkohol trój-wodortlenowy o trzech atomach węgla, a więc o wzorze: $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{OH})$, czyli gliceryna. — Własności gliceryny — są typowymi dla innych alkoholów tej grupy i dla tego ograniczymy się tu do opisu samej gliceryny tylko.

Gliceryna $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ — odkryta przez *Scheele*'go w 1779 r. — jest cieczą oleistą, bezbarwną, o c. wł. $s = 1.260$ — smaku słodkiego. — Krystalizuje się nadzwyczaj trudno, gdyż w obecności nawet niewielkiej domieszki wody przechładza się bardzo uporczywie. Zestalona gliceryna topi się w $t_k = 19^\circ$, wrze w $t_w = 290^\circ$. — Z alkoholem i wodą miesza się w każdym stosunku. W eterze nie rozpuszcza się.

Otrzymywanie. — Metody otrzymywania gliceryny na drodze syntetycznej są te same co i glikolów (p. w. str. 263). Technicznie zaś sposoby jej produkowania, były również częściowo już opisane poprzednio. — Przypomnieć więc tu należy jedynie: otrzymywanie gliceryny: — 1) z tłuszczów (glicerydów) przez ich zmydlanie (p. w. str. 231); — 2) z cukrów — przez fermentację drożdżową (p. w. str. 186), której możliwości przebiegu omówimy dokładniej przy cukrach.

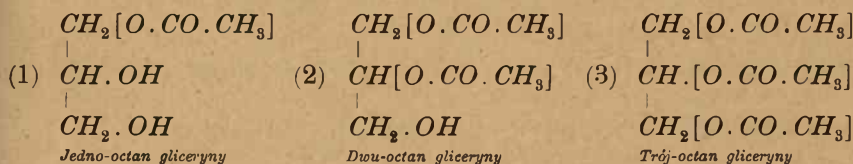
Uwaga. — Wydajność gliceryny przy fermentacji, prowadzonej na otrzymywanie alkoholu, wynosi ok. 2.5% . Można ją jednak znacznie podnieść do 20% , zmieniając warunki fermentacji przez dodanie siarczynu sodu.

Chemiczne własności i budowa. — Gliceryna ma wszystkie własności alkoholów i na podstawie tych własności przypisujemy jej wzór taki, jak podano wyżej.

1) Utlenianie gliceryny prowadzi do kw. dwu-karboksyłowego o tej samej liczbie atomów *C*: zatem drobina gliceryny zawierać musi 2 pierwszorzędne grupy alkoholowe [$-CH_2OH$]. — Kwas, utworzony przez utlenienie gliceryny, posiada oprócz własności kwasowych jeszcze również własności alkoholowe, a więc zawiera jeszcze 1 grupę alkoholową, która w układzie ciała o trzech atomach węgla i o dwu karboksylach, może być oczywiście tylko grupą alkoholową drugorzędną [$-CH.OH$].

Badanie produktów utlenienia gliceryny prowadzi zatem do ustalenia wzoru budowy: $CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$.

2) Estryfikacja. — Posiadając 3 wodorotleny *OH*, gliceryna może dawać estry jedno- dwu- i trój-kwasowe, zależnie od tego, ile rodników kwasowych połączy się z drobiną gliceryny. — Zachowanie się gliceryny względem kwasów przy estryfikacji jest zupełnie analogiczne do zachowania się nieorganicznych zasad wielowartościowych, które oprócz soli obojętnych tworzyć mogą również sole zasadowe. Podobieństwo to dokładniej przedstawiają załączone wzory porównawcze octanów gliceryny:



Estry gliceryny otrzymuje się ogrzewaniem gliceryny z kwasami do wyższej temperatury przez czas dłuższy.

Glicerydy czyli tłuszcze. — Wśród estrów gliceryny najważniejsze są znane już nam (p. str. 230) estry z kwasem palmitynowym i stearynowym oraz z kwasem olejowym (p. w.) czyli tłuszcze. Że tłuszcze są estrami wyższych kwasów z gliceryną, wynika to jak już wiemy (p. w. str. 231) zarówno z ich analizy, jakoteż z ich syntezy. Np. przez ogrzewanie kwasu stearynowego z gliceryną przez dni kilka w 250—300° otrzymać możemy ester — trój-stearynian glicerynowy — zupełnie identyczny z tłuszczami naturalnemi.

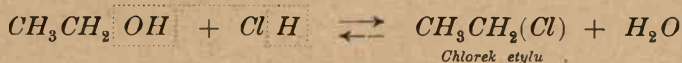
3) Odwodnienie gliceryny z utratą 2 drobin H_2O , wywołane przez jej ogrzewanie, w szczególności wobec $MgSO_4$ — pro-

wadzi do wytworzenia akroleiny, (p. w. str. 206) która jest nienasyconym aldehydem: $CH_2=CH.C=O$.
 $\searrow H$

Zastosowanie gliceryny. — 1) Znaczne ilości gliceryny zużywa się przede wszystkim na wyrób nitrogliceryny i dynamitu, potężnych środków wybuchowych; nadto: — 2) Glicerynę jako środek zmiękczejący skórę, stosujemy do wyrobów kosmetycznych mydeł, kremów, past i t. p. — 3) Dzięki słodzącej właściwości używa się jej w cukiernictwie oraz do wyrobu likierów, win i innych napojów. — 4) Inne jej własności fizyczne jako to: wysoka temp. wrzenia, lepkość, rozpuszczalność w wodzie — stanowią o jej zastosowaniu do wyrobu: farb drukarskich, apretur, oporowych hamulców (np. przy armatach).

3. Estry kwasów nieorganicznych. — W rozdziale o estrach uwzględnialiśmy przede wszystkim estry kwasów organicznych karboksylowych. Estry z kwasami nieorganicznymi mogą się jednak tworzyć również według zupełnie podobnych wzorów. Niektóre z nich okolicznościowo omówiliśmy poprzednio, aczkolwiek pod innymi nazwami.

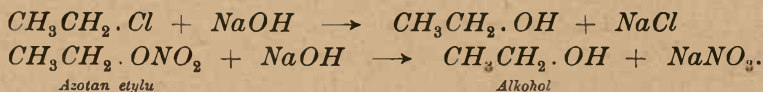
1) W samej rzeczy jedno-chlorowco-pochodne węglowodorów, np. CH_3CH_2Cl , CH_3Br i t. d. mogą być rozpatrywane jako estry odpowiedniego alkoholu z kwasem chlorowcowodorowym. Za tem przemawiają również własności tych połączeń i reakcja powstawania, która jest analogiczna do reakcji estryfikacji z kwasami organicznymi, co wynika z następujących wzorów:



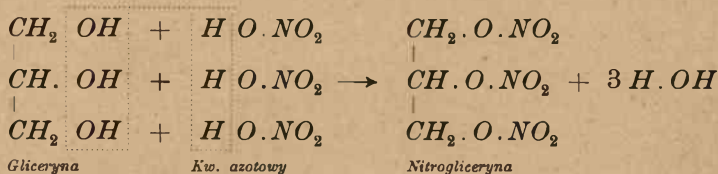
2) Tak samo jednak jak kwasy chlorowcowodorowe mogą reagować z alkoholami również inne kwasy nieorganiczne, np. kwas siarkowy H_2SO_4 , kwas azotowy HNO_3 i t. p. — Osobliwie godne uwagi są estry kwasu azotowego, do których właśnie należy nitrogliceryna. — Estry kwasu azotowego tworzą się przez bezpośrednie działanie HNO_3 na odpowiedni alkohol. — Aby reakcja mogła dojść do końca należy odciągać tworzącą się wodę. Do tego celu najczęściej używany jest stężony kwas H_2SO_4 .

Zmydlanie estrów kwasów nieorganicznych jest ich cechą tak samo ogólną, jak i estrów kwasów organicznych, przyczem

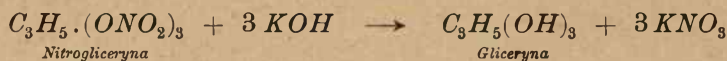
reakcja ta prowadzi zawsze do: — 1) odtworzenia alkoholu, związanego w estrze i — 2) do wytworzenia się odpowiedniej soli kwasu nieorganicznego:



Nitrogliceryna $\text{CH}_2(\text{ONO}_2).\text{CH}(\text{ONO}_2).\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$. — *Otrzymywanie*. — Odkryta 1847 r. przez *Sobrero*, powstaje przez działanie mieszaniny stężonego kw. HNO_3 i siarkowego H_2SO_4 na glicerynę $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ w temp. $t = \text{ok. } 0^\circ$. Mechanizm tej reakcji jest następujący:



Własności. — Nitrogliceryna jest więc potrójnym estrem — trój-azotanem glicerylu, pod działaniem bowiem wodorotlenku KOH nitrogliceryna „zmydla się” na glicerynę i azotan potasowy:



Uwaga. — Przyjęta powszechnie nazwa „nitro-gliceryna” nie jest nazwą właściwą; pod nitro-związkami, np. nitrobenzolem $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NO}_2$, rozumiemy bowiem związki takie, w których grupa nitrowa $[-\text{NO}_2]$ jest bezpośrednio związana z atomem węgla, a nie pośrednio jak tu przez atom tlenu.

Nitrogliceryna jest słodkawą, oleistą, gęstą cieczą o c. wł. $s = 1.596$. — W wodzie jest nieznacznie tylko rozpuszczalna, (1 cz : 1000 cz) rozpuszcza się natomiast wybitnie w alkoholu, bezgranicznie w eterze. — W stanie czystym za dotknięciem płomieniem lub przez gwałtowny wstrząs wybuchu. Wskutek tego ma zastosowanie do wyrobu dynamitu.

Dynamit (*A. Nobel*, 1867 r.) jest właśnie nitrogliceryną (75 0 %) zmieszaną z porowatą ziemią okrzemkową (25 0 %). Wskutek tej domieszki całość mieszaniny jest masą stałą, odpowiedniejszą do użytku, niż ciekła nitrogliceryna.

Do broni palnej dynamit nie ma zastosowania, a to wskutek nadmiernej gwałtowności wybuchu, którejostać się nie może materiał broni. — Właściwości tej nie ma natomiast inny pokrewny nitro-

glicerynie produkt, a mianowicie nitroceluloza, która jest estrem kwasu azotowego i. błonnika (p. n.). Z nitrocelulozy wyrabia się głównie „proch bezdymny“.

4. Alkohole wielo-hydroksylowe. — Z ilością atomów węgla w normalnych łańcuchach węgla wzrasta również możliwość istnienia coraz to bogatszych w hydroksyle — alkoholów. — Jeśli przy każdym węglu w nasyconym łańcuchu węglowym będzie znajdowała się 1 grupa hydroksylowa, to skład drobin tej kategorii alkoholów odpowiadać winien ogólnemu wzorowi $C_n H_{n+2} (OH)_n$.

Istotnie znane są alkohole, wyższe od gliceryny ($n = 3$), a mianowicie, odpowiadające składem wartościom $n = 4, 5, 6$ i 7 . — Wiele z nich są wytworami naturalnymi świata roślinnego, inne znów otrzymano syntetycznie.

Zwykle wzory budowy ich drobin — odpowiadające normalnym łańcuchom węglowym, — np. $CH_2OH.CH.OH.CH.OH.CH_2OH$ nie są jednak wystarczające. Okazuje się, że na jeden i ten sam wzór budowy — przypaść może kilka izomeronów i to tem więcej, im łańcuch węglowy jest dłuższy. Wyjaśnienie istnienia tego rodzaju izomeronów — okazało się możliwem przez wprowadzenie pojęcia „przestrzennej budowy“ — połączeń węglowych. Będziemy o tem mówili później (p. ustęp Stereoizomerja).

Zgodnie z ilością atomów C w drobinie alkohole te określamy ogólnemi nazwami: tetryty ($n = 4$), pentyty ($n = 5$), hekstyty ($n = 6$) i t. d. — Wymienimy tu przykładowo tylko niektóre:

Erytryt $C_4H_6(OH)_4$ — występujący w niektórych wodorostach.

Adonit $C_5H_7(OH)_5$ — w roślinie *Adonis vernalis*, ciało kryształiczne, $t_k = 102^\circ$.

Arabit i Ksylit $C_5H_7(OH)_5$ — sztucznie wytwarzane przez redukcję z odpowiednich pentoz.

Dulcyt $C_6H_8(OH)_6$ — składnik rośliny *Melampyrum*, sztucznie wytworzony przez redukcję galaktozy.

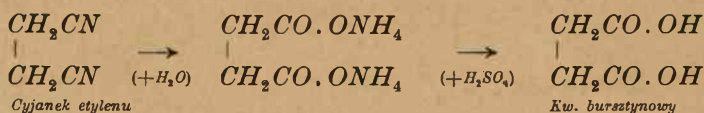
Mannit $C_6H_8(OH)_6$ — bardzo rozpowszechniony, w różnych roślinach: w grzybie prawdziwku, w selerach, w mannie, w soku jesionu i t. d. Sztucznie — przez redukcję odpowiednich heksoz (mannozy, fruktozy).

XIX.

Kwasy wielo-karboksyłowe.

Ogólna charakterystyka. — Kwasami wielo-zasadowemi nazywamy ciała, które zawierają kilka grup karboksylowych $[-CO.OH]$. W przypadku obecności tylko 2 karboksylów — mamy kwasy dwuzasadowe. Grupy karboksylowe mogą sąsiadować z sobą lub nie. — Z ciał należących do tego szeregu najważniejsze są te kwasy, w których karboksyle znajdują się na końcach łańcuchów węglowych.

Otrzymywanie. — Kwasy dwuzasadowe otrzymuje się ogólnie według tych reakcyj, co i kwasy jednozasadowe, a więc przez utlenienie glikolów (p. str. 263), lub zmydlenie dwucyjanków, tj. ciał zawierających dwie grupy cyjanowe, np.



Prócz tych metod ogólnych w wielu przypadkach stosuje się metody szczegółowe.

Własności. — Kwasy dwuzasadowe są w wolnym stanie ciałami krystalicznymi, rozpuszczalnymi w wodzie. — Są to mocniejsze kwasy niż jednozasadowe i to tem mocniejsze, im bliżej siebie znajdują się grupy karboksylowe, a więc najmocniejszym będzie kw. szczawiowy.

Za ogrzaniem na sucho rozkładają się: — 1) z wydzielaniem CO_2 i kw. jednozasadowego $R.COOH$ jeśli ich oba karboksyle są związane z tym samym atomem C (p. n. kw. malonowy), lub — 2) tworzą wewnętrzne bezwodniki, gdy ich karboksyle są bardziej rozdzielone od siebie (p. n. kw. bursztynowy).

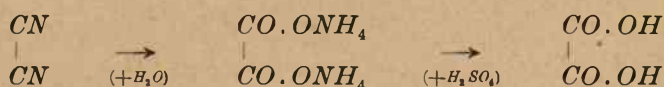
1. Kwasy dwu-zasadowe nasycone.

1. Kwas szczawiowy $(CO.OH)_2$. — Jest to najprostszy kwas dwuzasadowy.

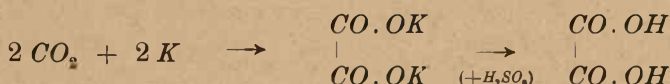
Otrzymywanie. — 1) Według ogólnych reakcyj kw. szczawiowy powstać może przez utlenienie zwykłego glikolu:



2) Przez zmydlenie cyjanu (p. str. 245), co dowodzi oczywiście, że cyjan jest nitylem kwasu szczawiowego:



3) Nadto z bezwodnika węglowego CO_2 działaniem metalicznego K lub Na w temp. ok. 360° . Powstaje wówczas szczawian potasowy, np. w myśl przemiany:



4) Wreszcie kwas szczawiowy zwykle powstaje przez energiczne utlenianie wielu ciał organicznych o większej zawartości atomów węgla w drobinie, np. przez utlenienie cukru kwasem azotowym HNO_3 , lub też przez stapianie otrębów drzewnych z wodorotlenkiem KOH — do temp. ok. 240° . — Tej ostatniej właśnie reakcji używa się w przemyśle do otrzymywania kwasu szczawiowego.

Doświadczenia. — Otrzymywanie kw. szczawiowego. —

1) Z cukru: 20 g miążkiego cukru oblewa się 50 cm^3 stężonego kw. HNO_3 (c. wł. $s = 1.4$) i ogrzewa na łaźni wodnej aż przestaną uchodzić brunatne dymy tlenków azotu. — Ciecz pozostawia się następnie do krystalizacji: kwas szczawiowy wydziela się w długich igłach, które można oczyścić przez powtórna krystalizację z wody.

2) Z otrębów drzewnych. — 10 g otrębów drzewnych miesza się z 70% roztworem wodorotlenku KOH na gęstą masę. Masę tę ogrzewa się miernie na płaskiej misce żelaznej dopóty, aż pęcherzyki gazu (wodoru) poczną się żwawo wywiązywać. Po ostygnięciu masę ługuje się wodą i roztwór odsącza: w przesączu znajduje się szczawian $(\text{CO.OK})_2$, którego obecność można wykazać przez strącenie próbki roztworu wodą wapienną Ca(OH)_2 . Opada wówczas nierozpuszczalny osad szczawianu wapniowego $(\text{CO.O})_2\text{Ca}$.

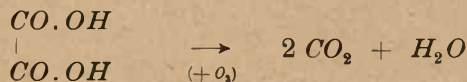
Własności. — Kwas szczawiowy znajduje się w rozmaitych roślinach, najczęściej w postaci soli wapniowych, potasowych, lub sodowych. Kryształy szczawianu wapniowego $(\text{CO.O})_2\text{Ca.H}_2\text{O}$ znajdują się w komórkach wielu roślin.

Wolny kwas szczawiowy jest ciałem stałym, bezbarwnym, krystalizującym się z dwiema drobinami wody krystalizacyjnej: $(\text{CO.OH})_2.2\text{H}_2\text{O}$. Wodę krystalizacyjną utraci łatwo po słabem

nawet ogrzaniu. — 1) Przez mocne ogrzewanie rozkłada się na bezwodnik węglowy CO_2 , tlenek węgla CO i wodę:



2) Kwas szczawiowy utlenia się łatwo, np. działaniem nadmanganianu $KMnO_4$ w obecności kwasu siarkowego, zamieniając się na bezwodnik węglowy i wodę. (Doświadczenie!).



3) Kwas szczawiowy jest kw. średnio mocnym, z zasadami tworzy sole kwaśne i obojętne, np. szczawian dwu-potasowy: $(CO.OK)_2$ i szczawian jedno-potasowy $(CO.O)_2HK$ (kwaśny).

Kwaśne szczawiany łączyć się mogą jeszcze z drobiną kwasu na związki podwójne. Znana jest np. krystaliczna sól sprzężona o składzie $[C_2O_4HK.C_2O_4H_2.2H_2O]$, czyli sól szczawikowa, mająca zastosowanie do wywabiania plam rdzawych żelazowych np. pochodzących od atramentu.

Żelazo-szczawian potasu $K_3.Fe(C_2O_4)_3$ — jest również solą sprzężoną. Jako ciało „światło-czułe“, ulegające redukcji na żelazawą sól na świetle, ma zastosowanie w wytwarzaniu „pozytywów“ — fotograficznych.

4) Kwas szczawiowy, tak jak wszystkie kwasy, tworzyć może estry i amidy, przyczem oczywiście albo tylko jedna, albo obie grupy karboksylowe estryfikują się lub amidują.

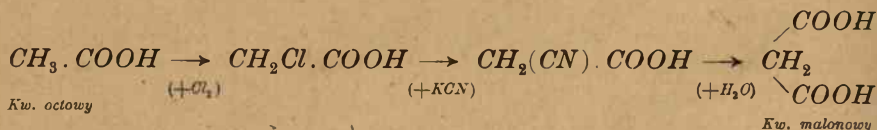
Szczawian metylowy $(CO.OCH_3)_2$ jest ciałem stałym krystalicznym, topiącym się w $t_k = 54^\circ$, podczas gdy szczawiany etylowy $(CO.OC_2H_5)_2$ i propylowy są cieczami.

Doświadczenie. — Szczawian metylu. — Rozpuszczamy w 15 cm^3 wrzącego alkoholu metylowego CH_3OH — 5 g odwodnionego w 100° kwasu $(CO.OH)_2$: — po oziębieniu roztworu, krystalizuje się szczawian metylowy w dużych kryształach.

Oksamid $(CO.NH_2)_2$ — jest ciałem białym, krystalicznym, w wodzie ani w alkoholu nierozpuszczalnym. Powstaje łatwo przez działanie amonjaku na estry szczawiove.

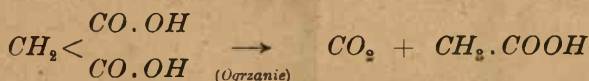
Doświadczenie. — Oksamid. — Nieco szczawianu metylowego $(CO.OCH_3)_2$ rozpuszczamy w alkoholu i zaprawiamy amoniakiem NH_3 : — opada natychmiast biały osad oksamid.

2. Kwas malonowy $CH_2(COOH)_2$. — Ciało to otrzymać można syntetycznie z kwasu octowego następującymi przemianami:



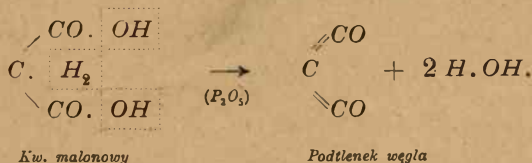
Kwas octowy przeprowadzamy więc najpierw działaniem chloru na kwas jednochlorooctowy, ten zaś działaniem cyjanku potasowego zamieniamy na kwas cyjano-octowy, który przez zmydlenie daje kwas malonowy.

Własności. — Kwas malonowy jest ciałem stałym, topiącym się w $t_k = 134^\circ$, w wodzie znacznie rozpuszczalnym. — Za ogrzaniem powyżej temp. topnienia wolny kwas malonowy utracą bezwodnik węglowy CO_2 i zamienia się na kwas octowy:



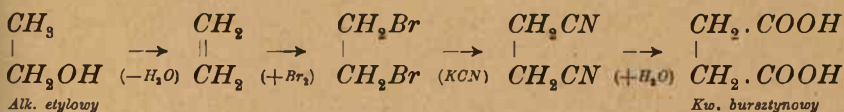
Ta reakcja rozkładu — jak o tem była mowa powyżej (p. str. 269) jest reakcją ogólną dla wszystkich kwasów o budowie analogicznej do kwasu malonowego. — Kwasy wyższe zachowują się odmiennie (p. n. kwas bursztynowy).

Bezwodnik kwasu malonowego C_3O_2 , czyli podtlenek węgla. Przez odjęcie elementów wody z kwasu malonowego bezwodnikiem fosforowym P_2O_5 powstaje bezwodnik malonowy w myśl przemiany:



Jestto więc trzeci oprócz CO i CO_2 znany związek tlenu i węgla (*Diels* 1906). Stosownie do zawartości tlenu względem węgla nosi nazwę podtlenku węgla C_3O_2 . — Jest to ciało gazowe bezbarwne o bardzo nieprzyjemnej woni, wrze w $t_w = 7^\circ$. W niskiej temperaturze jest trwały, ogrzany łatwo się przemienia na żywicowate ciało polimeryczne.

3. Kwas bursztynowy $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. — 1) Otrzy-
mać go można syntetycznie, np. wychodząc z alkoholu
drogą następujących przemian:

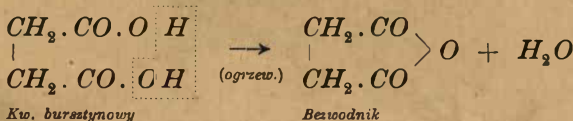


2) W praktyce służą do tego celu inne jeszcze reakcje, najczę-
ściej sucha destylacja odpadków bursztynu, skąd nazwa
tego kwasu.

W przyrodzie kwas bursztynowy występuje pospolicie w wielu
roślinach, a także znajduje się we krwi i w moczu.

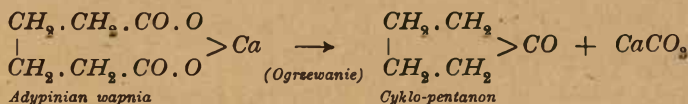
Własności. — Czysty kwas bursztynowy jest ciałem krysta-
licznym, topiącem się w $t_k = 182^\circ$, w wodzie rozpuszczalnym. Za
ogrzaniem do 235° wrze, lecz jednocześnie odszczepia elementy
wody, tworząc:

Bezwodnik kw. bursztynowego $(\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{O}_3$. — Przemiana,
która tu zachodzi, polega na utracie jednej drobin y wody, wydzie-
lonej z obu grup karboksylowych:



Bezwodnik ten jest również ciałem bezbarwnym, krystalicznym,
które przez ogrzewanie z nadmiarem wody napowrót zamienia się na
kwas bursztynowy. — Ta dehydratacja z wytwarzaniem
bezwodnika wewnętrznego — jest reakcją wspólną
wszystkim kwasom dwukarboksylowym, których
grupy karboksylowe stoją na końcach łańcucha, zło-
żonego co najmniej z 2 atomów węgla.

4. Wyższe kwasy dwu-zasadowe wzoru $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CO} \cdot \text{OH})_2$. —
Wyższe homolog i tej kategorii kwasów nie mają większego znaczenia.
Jedynie godne uwagi są one z tego względu, że ich sole *Ca* pod-
dane suchej destylacji prowadzą do wytworzenia „zamkniętych”
ketonów. — Np. z *Ca* — soli kwasu adypinowego $(\text{CH}_2)_4(\text{CO} \cdot \text{OH})_2$
powstaje tą drogą keton zamknięty: cyklo-pentanon:



Jest to bardzo ważna reakcja, umożliwiającą przejście do zamkniętych pierścieni z drobin o otwartych łańcuchach węglowych (p. n. rozdz. Związki hydro-aromatyczne). — Przykładowo wymienimy tu następujące kwasy:

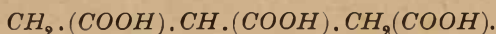
Kw. glutarowy $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot OH \\ CH_2 \cdot CO \cdot OH \end{matrix}$, o $t_k = 97^\circ$ — jest macierzystą substancją glutaminy (p. n. Amido-kwasy).

Kw. adypinowy $(CH_2)_4 \cdot (CO \cdot OH)_2$, o $t_k = 151^\circ$ — wchodzi w skład niektórych tłuszczów. Stąd nazwa: *adepts* — tłuszcz.

Kw. pimelinowy $(CH_2)_5 \cdot (CO \cdot OH)_2$, o $t_k = 105^\circ$.

Kw. korkowy $(CH_2)_6 \cdot (CO \cdot OH)_2$, o $t_k = 140^\circ$ — powstaje przy utlenianiu korka. Daje cyklo-heptanon, zw. suberonem. Inne kwasy tej kategorii zbadane są aż do kwasu o C_{19} — atomach.

5. Kwasy trój- i więcej zasadowe — są również znane. Najprostszy z nich jest: Kwas trój-karballilowy budowy:



Znajduje się w niedojrzałych burakach. Można go łatwo otrzymać drogą syntetyczną z trój-bromku gliceryny: $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, przechodząc przez nitryle (p. kw. bursztynowy).

2. Kwasy wielo-karboksylowe nienasycone.

1. Charakterystyka ogólna. — Ze związków tej kategorii rozpatrzmy przede wszystkim kwasy dwu-karboksylowe, ogólnego wzoru $C_n H_{2n-2} (COOH)_2$, które oczywiście wyprowadzają się jako pochodne etylenu, a więc budowa ich drobin znamionuje się obecnością przynajmniej 1-go podwójnego wiązania. — Z góry więc przewidzieć można, że otrzymywać je można z odpowiednich chlorowco- lub z oksy-dwuzasadowych kwasów, przez odszczepienie składników chlorowco-wodoru HX lub wody H_2O .

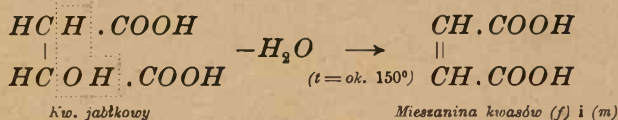
W szczególności interesującymi są te związki dlatego, że wśród nich natrafiamy na osobliwe przypadki izomerji, które nie mogą być wyjaśnione zwykłemi wzorami budowy. — Jest to izomerja, zwana izomerją „wiązania etylenowego”. (p. n.)

2. Kwasy fumarowy i maleinowy — wspólnego wzoru $C_2 H_2 \cdot (COOH)_2$. — Są to najprostsze związki tej grupy kwasów. — Odpowiadają węglowodorowi nienasyconemu $C_4 H_6$, tj. butylenowi, mogą więc być nazwane: kwasy butylenowe. — Nazwa kw. fumarowy pochodzi od nazwy porostu „*Fumaria*”, w którym wy-

stępuje. — Wchodzi też w skład innych roślin (mchów, grzybów). Natomiast kw. maleinowy w naturze nie występuje.

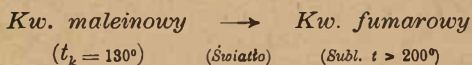
Oba te kwasy — fumarowy i maleinowy mają: — 1) ten sam skład drobinowy: $C_4H_4O_4$, — 2) są kwasami dwu-zasadowymi, a więc posiadają 2 karboksyle $CO.OH$, — 3) nadto wykazują podwójne wiązanie. Mimo, że zwykły wzór budowy $COOH.CH=CH.COOH$, odpowiadający tym cechom nie przewiduje izomerów, ciała te posiadają pewne odmienne własności fizyczne i chemiczne, są zatem izomeronami. — Izomerję tych kwasów można objaśnić tylko wzorami przestrzennymi — „stereochemicznymi” (p. n.).

Otrzymywanie. — Kwas maleinowy i fumarowy powstają z kw. jabłkowego (p. n. str. 301) przez odszczepienie wody:



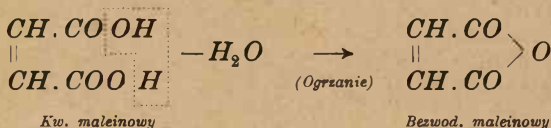
Własności. — Zamiast jednego ciała otrzymuje się jednak dwa różne, a mianowicie: — 1) Kwas fumarowy, który nie topi się, lecz sublimuje w $t = \text{ok. } 200^\circ$, a w wodzie mało się rozpuszcza i — 2) Kwas maleinowy, topiący się w $t_k = 130^\circ$ i znacznie w wodzie rozpuszczalny.

Okazuje się nadto, że kwas maleinowy może zamienić się samorzutnie na kwas fumarowy.

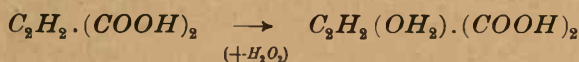


Przemiana ta odbywa się bardzo łatwo w roztworze wodnym pod wpływem światła w obecności śladów wolnego bromu.

Oba kwasy wykazują również i pewne różnice chemiczne. — Najważniejszą jest ta, iż kw. maleinowy za ogrzaniem bardzo łatwo utracą drobinę wody H_2O i zamienia się na odpowiedni bezwodnik:

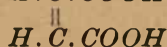
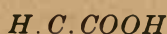


natomiast kwas fumarowy bezwodnika odpowiedniego wcale nie tworzy. Nadto reakcja oksydacji związana z pobraniem 2 hydroksylów, prowadzi do odmiennych produktów, a mianowicie:



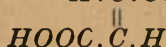
Różnica kwasów mezo-winowego i gronowego będzie wyjaśniona później (p. n. str. 302). — Jest to również przypadek izomerji, której wytłumaczenia nie znajdujemy w zwykłych wzorach budowy tych związków, odnajdujemy je natomiast — we wzorach stereochemicznych.

Budowa. — Tu jedynie zaznaczymy, że zgodnie z rozważaniami stereochemicznymi (p. n.) różnicę budowy obu tych kwasów można również zobrazować następującymi „wzorami płaskimi“:



Kw. maleinowy

Izomeron: „*cis*“



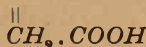
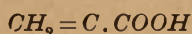
Kw. fumarowy

Izomeron: „*trans*“

3. Kwasy wyższe dwu- i trój-karboksylowe nienasycone. —

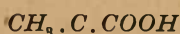
W tej grupie związków, jako przykłady izomerji zwykłej i przestrzennej możemy wymienić następujące połączenia:

Kwasy: — itakonowy, cytrakonowy, mezakonowy, ogólnego składu: $C_5H_6O_4$, odpowiadające wzorom budowy:



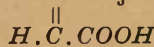
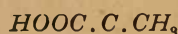
Kw. itakonowy

Odm. desmotropowa



Kw. cytrakonowy

Izom: „*cis*“



Kw. mezakonowy

Izom: „*trans*“

Wszystkie te odmiany powstają przez suchą destylację kwasu cytrynowego, który jest kwasem oksy-trójkarboksylowym: $C_3H_4.(OH).(COOH)_3$. — Wytworzony produkt jest mieszaniną tych 3 odmian, które znajdują się w niej w równowadze, jako że są to desmotropowe (p. w. str. 251) odmiany.

Kwas akonitowy składu $C_6H_6O_6$ również trójkarboksylowy, nienasycony związek budowy: $(COOH).CH_2-C(COOH)=CH.(COOH)$, który występuje w roślinie „*Aconitum*“ (rodziny jaskrów), a także w buraku. Otrzymuje się z kw. cytrynowego przez odjęcie 1 drobin H_2O .

3. Stereizomerja, czyli izomerja przestrzenna.

1. Rozważania wstępne. — Dotychczasowe, w poprzedzających rozdziałach wyprowadzane wzory budowy związków węglowych, opieraliśmy: — 1) na założeniu niezmiennej czterowartościowości atomu węglowego *C*; — 2) bez bliższego określenia natury i kierunku sił, któremi ten atom węglowy wiąże inne atomy. — Przedstawialiśmy przeto modele budowy (powiązania) związków węglowych za pomocą kresek, reprezentujących jednostkowe wartościowości, które umieszczaliśmy na płaszczyźnie rysunku dokoła uważanego atomu, nie wchodząc nawet bliżej w ich kierunkowość. — Z tych założeń powstał przedewszystkiem wzór budowy metanu, wyobrażony na str. 136, a tak samo wzory łańcuchów węglowodorowych homologów metanu (p. str. 141, 145) a także wzory łańcuchów szkieletów węglowych, o pojedynczych, podwójnych i potrójnych wiązaniach (p. str. 171) i t. d.

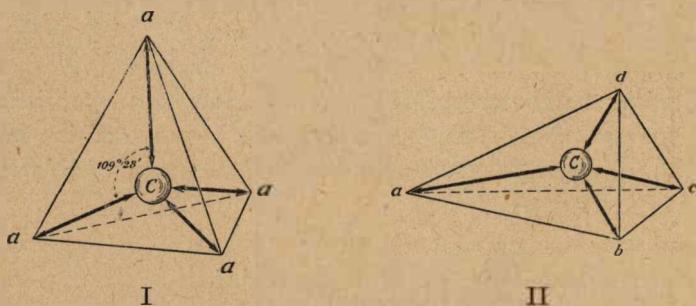
Tego rodzaju zwykłe wzory budowy — oddawały nam własności chemiczne związków, oraz wyjaśniały odrazu możliwość przewidywania izomeronów (p. w. str. 142, 145 i t. d.). — W kwasach maleinowym i fumarowym — napotykamy jednak przypadek jaskrawej niedostateczności tego rodzaju wzorów. — Przypadek ten nie jest odosobniony, okazuje się bowiem, że istnieje cały szereg połączeń etylenowych, w których również występuje, nie przewidywane ze wzorów zwykłych, zjawisko izomerji (p. w. kwasy krotonowe, str. 222). — A więc na wytłumaczenie izomerji związków etylenowych — muszą być wyprowadzone inne wzory, oparte na uzupełnionych założeniach co do rozkładu sił, wiążących atomy węglowe tych związków.

Genjalnemu pomysłowi *Le Bela* (1874 r.) oraz *van't Hoffa* (1874 r.), w szczególności temu ostatniemu, nauka zawdzięcza rozwiązanie powyższego zagadnienia, które okazało się jeszcze bardziej obszernem, niż pierwotnie przypuszczano. — Niewytłumaczalne bowiem zwykłemi wzorami budowy przypadki izomerji — występują również w najróżnorodniejszych grupach związków węglowych, a w szczególności w związkach optycznie czynnych, co rozważymy dokładnie w rozdziale o oksykwasykach (p. Rozdz. XXI).

W ustępie niniejszym skorzystamy jedynie z tych założeń, które *van't Hoff* wprowadził do nauki o budowie związków węgło-

wych, dla rozwiązania zagadnienia „izomerji optycznej“, aby na ich zasadzie wyjaśnić również i przypadki „izomerji wiązania etylenowego“.

2. Przestrzenny model atomu węglowego C. — Wyjściem hipotez *Le Bela* i *van't Hoffa* jest przestrzenne ujęcie budowy drobin, jako sztywnego, zrównoważonego układu składających je atomów. — Według *van't Hoffa* — założenie to w związkach węglowych sprowadza się do pojęcia przestrzennego modelu atomu węglowego, którym jest regularny tetraedr (czworościan), wyobrażony na Rys. 52 (I). — 1) Środek tego



Rys. 52 (I) — Model atomu węglowego — jako czworościan umiaryowy, z atomem węgla *C* w centrum i symetrycznie rozchodzącymi się kierunkami 4 jednostkowych sił powinowactwa. — Rys. 52 (II). — Model atomu węglowego — jako czworościan niemiaryowy (nieregularny), w którym kierunki 4 sił powinowactwa nie są rozmieszczone symetrycznie.

tetraedru regularnego — zajmuje atom węgla *C*. — 2) W narożach mieszczą się atomy inne, np. *H*, *Cl* i t. d. utrzymywane energią ich powinowactwa do centralnego atomu *C*. — 3) Linje proste, wychodzące z centralnego atomu do każdego z naroży tetraedru, reprezentują 4 kierunki sił wypadkowych, odpowiadających jednostce wartościowości atomu węglowego, czyli reprezentują siły pojedynczych wartościowości.

Tetraedr regularny Rys. 52 (I) — jako model atomu węglowego w jego połączeniach — jest wyrazem możliwie najwyższej przestrzennej symetrii geometrycznej i może być przyjęty bez zastrzeżeń w zastosowaniu do odtworzenia budowy takich związków węglowych, w których jeden atom *C* jest związany z 4-ma jednakowymi atomami obcemi, np. z 4 *H* w metanie CH_4 , lub z 4 *Cl* w czterochlorku węgla CCl_4 , lub z 4 jednakowymi grupami jednowartościowymi *R* np. z 4 CH_3 , jak w cztero-metylo-metanie $\text{C}(\text{CH}_3)_4$. — W tego rodzaju przypadkach kierunki

2 jednostkowych sił wartościowości tworzyć muszą zawsze ten sam kąt $C \leq 109^{\circ} 28'$ (p. Rys. 52. I), gdyż każde wiązanie ($C-R$) odpowiada tej samej ilości energii, a więc i tej samej sile przyciągania.

Tetraedr regularny, jako model budowy atomu węglowego w jego połączeniach — jest nadto wyrazem największego stopnia równowagi układu atomów w drobinie, składającej się z 1 centralnego węgla i 4 jednakowych podstawników R . — Wewnętrzna energia takiego układu jest przeto najmniejsza.

Tetraedr nieregularny Rys. 52 (II) — jako model ustroju atomu węglowego — należy natomiast przyjąć w tych połączeniach, gdzie podstawnikami R pojedynczych wartościowości węgla są nie jednakie, lecz różne atomy lub grupy jednowartościowe, tj. R_1 , R_2 i t. d. W tych bowiem przypadkach należałoby oczekiwać nierówności energii pojedynczych wiązań.

Model tetraedru nieregularnego — można przeto uważać — jako wyraz odchylenia od normalnego układu atomów dookoła centralnego węgla, a wielkość tej „deformacji” normalnego (regularnego) tetraedru — jako wyraz zużytej na to energii. — Energia wewnętrzna tego rodzaju układu atomów w drobinie związku węglowego — musi być przeto zawsze większa, niż w drobinach o układzie tetraedrów regularnych.

Uwaga 1. — Przez porównanie ciepła wytwarzanego przez spalanie odpowiednich związków (ciepła spalania) i po przeliczeniu go na jedno wiązanie (jedną wartościowość) atomu węglowego, np. na 1 wiązanie ($C-H$) w drobinach różnie zbudowanych węglowodorów — możnaby znaleźć liczbowy wyraz wchodzących tu w grę ilości energii. — Okazało się jednak, że w nasyconych węglowodorach C_nH_{2n+2} o otwartych łańcuchach, bez względu na uszeregowanie pojedynczych atomów C w łańcuchu, przypada na 1 wiązanie ($C-H$) mniej-więcej ta sama ilość energii E wynosząca: $E_{(C-H)} = \text{ok. } 79 \text{ kgkal.}$ — Tak samo rzecz się ma z energią pojedynczego wiązania ($C-C$), która jest dla związków o otwartych łańcuchach również jednaka, kalorymetrycznie oznaczona i wynosi: $E_{(C-C)} = \text{ok. } 82 \text{ kgkal.}$

Z rozważania powyższego wynika wniosek następujący: — Wpływ podstawników na kształt normalnego (regularnego) tetraedru, jako pierwiastkowego modelu atomu węglowego — nie daje się stwierdzić pomiarami energii pojedynczych wiązań, jest więc przypuszczalnie bardzo mały. Stąd uzasadnienie dla posługiwania się modelem tetraedru regularnego, jako ogólnym obrazem rozkładu sił wartościowości atomu węglowego.

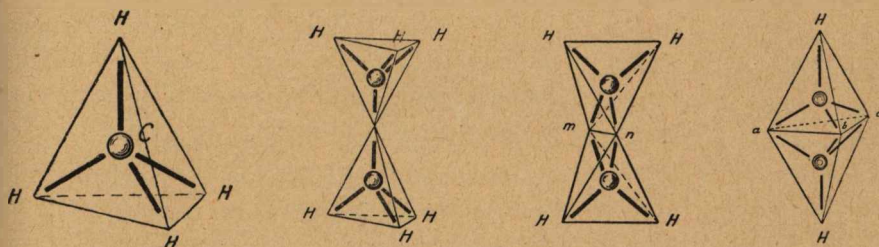
Uwaga 2. — Tetraedr umiarowy, jako model określający geometryczny rozkład sił powinowactwa, wiążących atom węgla *C* z 4 innymi atomami — nie ma właściwie uzasadnienia, wynikającego z zasad mechaniki klasycznej. Teorie fizyczne nie dają bowiem żadnej podstawy do przyjęcia założenia, że całkowita energia powinowactwa chemicznego atomu węgla do innych atomów — ma się równomiernie rozdzielać na 4 części a przypadające tym cząstkowym energjom siły mają mieć określony kierunek w przestrzeni dokoła atomu węglowego. Mimo to tetraedryczny model atomu węglowego powszechnie został przyjęty w chemji, jako że jego zastosowanie w rozważaniu budowy związków węglowych doprowadziło do wytłumaczenia takich przypadków izomerji, które bez modelu tego nie mogły być ani wyjaśnione, ani przewidziane. Nadto okazało się, że drogą rentgeno-analizy (p. Chemja Ogól. 495 i n.), odtworzona wewnętrzna struktura wielu węglowych związków zgadza się z obrazem, który dedukcyjnie wyprowadza się z modelu atomu węglowego.

3. Drobiny, jako trójwymiarowo-przestrzenne układy atomów. — 1. *Odtwarzanie przestrzennych modeli drobin.* — 1) Graficzne obrazy. — Model tetraedru umiarowego, jako podstawowej jednostki w przestrzennej budowie związków węglowych, prowadzi bezpośrednio do przestrzennego zobrazowania rozkładu sił, wiążących odrębne atomy w drobinach, zapomocą modeli drobin, które graficznie wyobrażone są przykładowo załączonemi poniżej rysunkami. W obrazach tych — grube 4 linje, wybiegające z każdego atomu węglowego, tworzące dla każdej pary sił normalny kąt rozwarcia $\angle = 109^{\circ} 28'$, reprezentują kierunek pojedynczej jednostki wartościowości atomu węgla. — Rysunki te należy uważać, jako obrazy perspektywiczne.

2) Realne modele. — Daleko łatwiej odtwarza się tego rodzaju obraz budowy drobin zapomocą modeli realnych, np. sporządzonych z gałek (kulek) różnokolorowych, opatrzonych odcinkami sztywnego drutu, których ilość i kierunek mają wyobrażać rozkład jednostek wartościowości dokoła danego atomu. A więc np. dokoła czarnej gałki atomu węgla *C* mamy — 4 druty, wybiegające w naroża umiarowego tetraedru; dokoła czerwonej gałki atomu tlenu *O* — 2 druty na linii prostej; dokoła niebieskiej gałki atomu azotu *N* — 3 druty, wybiegające tak, jak gdyby atom azotu znajdował się w narożu tetraedru, a kierunkami jego sił wartościowości były krawędzie i t. d. Wytworzy się w ten sposób realny obraz budowy drobin, niezwykle pomocny w rozważaniach stereochemicznych zagadnień.

Uwaga. — Tego rodzaju realne modele atomów, mogą być sporządzane rozmaicie, np. z drzewa, wosku, plasteliny. — Są one niezmiernie cennym pomocniczym środkiem w nauczaniu chemji, a dla uczącego się wprost niezbędnym narzędziem, które zresztą z łatwością samemu można w przystępny sposób wykonać, np. z różnokolorowej plasteliny, szpilek i spinaczy.

2. *Stereochemiczne cechy pojedynczych (C—C), podwójnych (C=C) i potrójnych (C≡C) wiązań atomów węglowych.* — Odtworzone graficznie, w sposób podany powyżej, obrazy przestrzennej budowy najprostszych węglowodorów nasyconych i nienasyconych o otwartych łańcuchach — przedstawiają się tak, jak je widzimy na załączonych Rys. 53—57.



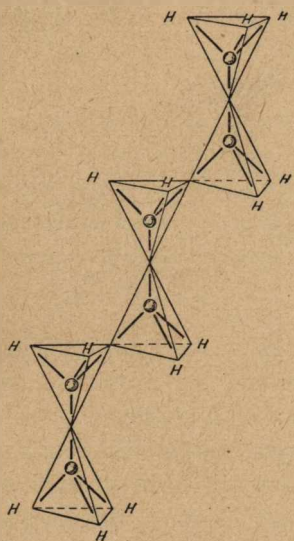
Rys. 53. — Model drobiny metanu CH_4 — jako czworościan umiarowy, z atomem C — w centrum, i kierunkami 4 sił (wiązań) wartościowości ($C-H$). — Rys. 54. — Model drobiny etanu C_2H_6 — złożony z 2 umiarowych tetraedrów, zestawionych 2 narożami, o osi, wyznaczającej kierunek pojedynczego wiązania ($C-C$). — Rys. 55. — Model drobiny etylenu C_2H_4 — złożony z 2 umiarowych tetraedrów, zestawionych krawędzią mn , która wraz z węglem centralnym wyznacza płaszczyznę podwójnego wiązania ($C=C$). — Rys. 56. — Model drobiny acetylenu C_2H_2 — złożony z 2 umiarowych tetraedrów, o wspólnej podstawie abc , w wierzchołkach której zbiegają się 3 wartościowości potrójnego wiązania ($C\equiv C$).

Metan CH_4 . — Modelem metanu jest oczywista 1 czworościan umiarowy, w 4 narożach którego umiejscowione są atomy H . — Taki sam model przyjąć musimy dla drobin: CCl_4 ; CBr_4 i wogóle dla drobin $C(R)_4$, gdzie (R) — jest tym samym podstawnikiem, np. (CH_3). — 1) W drobinie tak zbudowanej podstawnik każdego naroża ma jedynie dowolność obrotu dokoła osi $C-R$. — 2) Nie jest też pozbawiony możliwości oscylacyjnych drgań wzdłuż tejże osi, zgodnie z dynamicznem pojmowaniem wewnętrznej energii drobinowej.

Etan H_3C-CH_3 . — Jest to przykład zastąpienia jednego atomu H w drobinie CH_4 , resztą CH_3 drugiej drobinie metanowej, czyli najprostsza realizacja: pojedynczego wiązania ($C-C$). — Osią tego wiązania jest prosta linja, łącząca środki obu tetraedrów podstawowych, jako przedłużenie 2 sił wartościowości, po jednej z każdego atomu. — Obrazem przestrzennym wiązania ($C-C$)

jest więc styk 2 tetraedrów podstawowych we wspólnem narożu. — Wynika stąd: — 1) dowolność obrotu obu tetraedrów dokoła osi, łączącej środki atomów węglowych — 2) możliwość oscylacji wzdłuż tej osi.

Etylen $H_2C=CH_2$. — Jest to najprostszy przypadek, w którym dla wytworzenia się podwójnego wiązania ($C=C$), nieuniknionem jest styk obu tetraedrów naraz dwoma narożami, czyli we wspólnej krawędzi m, n . Wynikiem takiego rozkładu sił wiążących oba atomy węglowe jest: — zniesienie możliwości wzajemnego obrotu obu tetraedrów dokoła osi, łączącej oba centralne atomy C , gdyż atomy te są związane nie jedną siłą osiową, lecz parą sił rozbieżnych, działających w płaszczyźnie: C_1mC_2n . — Obie części drobiny o podwójnem wiązaniu mogą więc wykonywać jedynie ruchy oscylacyjne dokoła krawędzi mn . Droбина jako całość jest tu więc do pewnego stopnia usztywniona.



Rys. 57. — Model drobiny heksanu C_6H_{14} — złożony z zestawienia narożami 6 tetraedrów jednostkowych, w którym osie 2 sąsiednich tetraedrów wyznaczają kierunek pojedynczych wiązań ($-C-C-$).

Acetylen $HC\equiv CH$. — Wytworzenie się potrójnego wiązania ($C\equiv C$) — warunkowane jest oczywista stykiem obu tetraedrów naraz 3 narożami, tj. we wspólnej płaszczyźnie. — Pociąga to za sobą całkowite zniesienie obrotowego i oscylacyjnego ruchu obu połów drobiny. — Droбина związku o potrójnem wiązaniu jest więc tym wiązaniem najbardziej usztywniona.

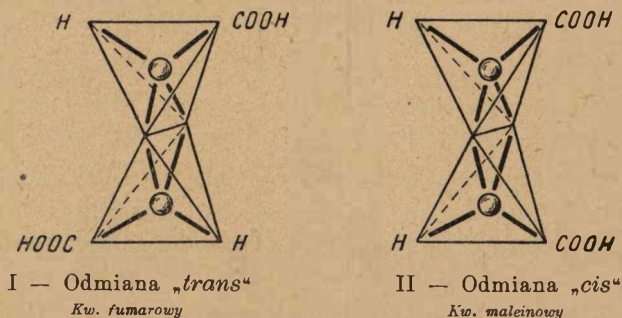
Heksan $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$. — Rys. 57 — wyobraża przestrzenny obraz budowy dłuższego otwartego i normalnego (bez rozgałęzień) łańcucha węglowego, wytworzonego wyłącznie pojedynczymi wiązaniami ($C-C$). Zgodnie z tem styk poszczególnych 6-ciu tetraedrów jest wyłącznie stykiem naroży. — Obraz, który przedstawia załączony rysunek, jako

łańcuch prosty — wydłużony wzdłuż jednej z krawędzi najniższego tetraedru, jest tylko jednym z wielu możliwych położeń. Wynika to z możliwości niezależnego obrotu każdego z tetraedrów dokoła osi każdego pojedynczego wiązania, przez co prosty łańcuch

tetraedrów może ulec rozmaitym załamaniom aż do zamknięcia się w sobie.

W miarę wzrastania pojedynczych członów, tj. przy coraz to większych drobinach C_nH_{2n+2} ta możliwość zamknięcia się łańcucha węglowego z utratą po 1 atomie H z krańcowych tetraedrów, tj. z grup CH_3 , prowadzi do wytworzenia się związków o budowie pierścieniowej, a więc z nasyconych węglowodorów C_nH_{2n+2} acyklowych, do nasyconych węglowodorów cyklowych C_nH_{2n} , jakimi są polimetyleny. — (P. np. model przestrzenny drobiny czterometylenu $(CH_2)_4$ czyli cyklo-butanu, wyobrażony na Rys. 73 w odpow. rozdziale).

4. Stereizomerja wiązania etylenowego. — Wiemy już, że występowanie swoistej izomerji w związkach zawierających podwójne wiązanie, jak tego przykłady poznaliśmy na przypadkach kwasów: fumarowego i maleinowego (p. str. 274) albo cytrakonowego i mezakonowego — nie daje się wytłumaczyć, ani przewidzieć na podstawie zwykłych wzorów budowy (p. str. 275). Gdy natomiast do przypadków tych zastosujemy rozważanie ich przestrzennego rozmieszczenia atomów w drobinie i w tym celu zbudujemy odpowiednie modele tetraedryczne (jak powyżej), to sprawa ta staje się rozwiązana odrazu od jednego niemal rzutu oka.



Rys. 58. — Modele drobin kw. fumarowego I i maleinowego II — wykazujące odmienne położenia 2 karboksylów w stosunku do wiązania etylenowego w krawędziowym styku obu połów drobin.

W samej rzeczy: prawy model II tego rysunku obrazuje położenie obu karboksylów $COOH$ — drobin w narożach, które przestrzennie są bliżej siebie i po tej samej stronie płaszczyzny wiązania etylenowego, niż w drugim możliwym położeniu, odpowiadającym modelowi I. — Nadto, jak już to uprzednio wyjaśniliśmy (p. str. 282),

wiązanie etylenowe, tj. krawędzią tetraedrów, nie pozwala na inny ruch obrotowy, jak tylko częściowe oscylowanie (na prawo lub lewo) obu połów dokoła tej wspólnej krawędzi. — Ponieważ z kw. maleinowego za ogrzaniem wytwarza się odpowiedni bezwodnik, kosztem utraty elementów wody z 2 karboksylów (p. w. str. 275), a kw. fumarowy tego nie czyni, przeto oczywiście jest, iż reakcja 2 narożnych grup karboksylowych ($-CO.OH$) ze sobą, w wyniku której następuje ich wiązanie się za pomocą wspólnego atomu tlenu — wymaga ich przestrzennego zbliżenia się ku sobie. — Możliwem to jest tylko w konfiguracji II „jednostronnej“ tj. „*cis*“, a nie w konfiguracji I — „przeciwstronnej“ tj. „*trans*“. — Konfiguracja „*trans*“ — jest więc modelem kw. fumarowego, a konfiguracja „*cis*“ — modelem kw. maleinowego.

Innych konfiguracji modeli przestrzennych, odpowiadających drobinom składu: $HO.OC.HC=CH.COOH$; — nie da się wytworzyć, a zatem nie może być tu więcej niż 2 izomerony przestrzenne, i tak jest w istocie.

Tak samo jak stereo-izomerja kwasu fumarowego i maleinowego, wyjaśnia się możliwość i konieczność izomerji wszelkich innych tego rodzaju związków o wiązaniu etylenowem, czyli ogólnie związków typu: $\overset{R_1}{>C} = C < \overset{R_2}{R_1}$. — Stąd ten rodzaj stereoizomerji nosi też nazwę „Stereoizomerji etylenowego wiązania“.

XX.

Kwas węglowy. — Mocznik. — Kwas moczowy.

1. Kwas węglowy H_2CO_3 . — Do kwasów karboksylowych dwuzasadowych należy też znany właściwie tylko w bardzo rozcieńczonych roztworach kwas węglowy H_2CO_3 , którego budowa wyraża się oczywiście wzorem: $O=C < \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$.

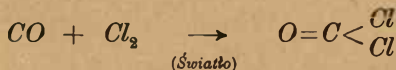
Wzór ten $CO(OH)_2$ wyjaśnia nam, dlaczego kwas węglowy jest związkiem nietrwałym, dwie grupy hydroksylowe bowiem, związane z tym samym atomem węgla, jak wiemy (str. 198), nie tworzą

połączenia trwałego. Związek więc ten traci drobinę wody kosztem obu hydroksylów i zamienia się na bezwodnik CO_2 .

Własności. — Liczne i różnorodne właściwości kw. węglowego, jako to np: — jego stała dysocjacji, jego sole rozmaite, jego rola w asymilacji węgla przez rośliny i t. d. — były przedmiotem rozważań w Chemji Ogóln. — Jego reakcje syntetyczne z związkami organicznymi były też omawiane poprzednio, np. synteza jednokarboksylowych kwasów reakcją *Grignarda* (p. w. str. 213). Tu więc wystarczy jedynie podkreślić to, że kw. węglowy stanowi najprostszy tlenowodorowy związek, powstający przy każdej reakcji utleniania końcowego każdego związku węglowego.

Bezwodnik węglowy CO_2 rozpatrywaliśmy w Chemji Ogólnej, tu więc ograniczymy się przeważnie do tych tylko związków kwasu węglowego, które odgrywają ważną rolę w syntezach i reakcjach związków organicznych.

2. Tlenochlorek węgla $COCl_2$, czyli fosgen, powstaje przez bezpośrednie działanie chloru Cl_2 na tlenek węgla CO . — Reakcja przebiega szybko, zwłaszcza na świetle:



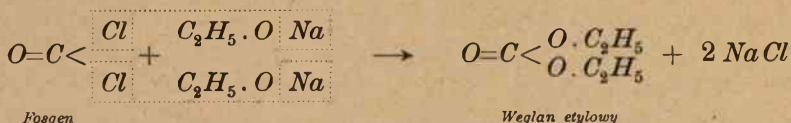
Własności. — Fosgen jest to gaz łatwo się skraplający o bardzo nieprzyjemnej woni, silnie trujący. Stąd użycie go w walce chemicznej, jako jednego z najgłówniejszych środków bojowych. Działa jako taki i swemi produktami hydrolizy (p. n. reak. 1).

Porównywując wzór tlenochloru węgla ze wzorem kwasu węglowego $CO(OH)_2$, widzimy, że możemy go sobie wyobrazić, jako ciało, pochodzące z kwasu węglowego przez zastąpienie wodorotlenów OH atomami chloru Cl . — Tlenochlorek węgla stoi do kwasu węglowego zatem w takim stosunku, jak np. chlorek acetoilu (str. 219) do kwasu octowego: tlenochlorek węgla jest więc chlorkiem kwasu węglowego, o czem świadczą również następujące jego reakcje:

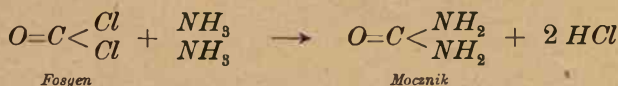
1) Z wodą tlenochlorek węgla reaguje zwolna, rozkładając się na kw. węglowy $CO(OH)_2$ i kwas solny HCl , według przemiany:



2) Z alkoholanem sodowym tworzy podobnie do reakcji podanej wyżej na str. 225, ester kwasu węglowego, czyli węglan etylowy $CO(O.C_2H_5)_2$.

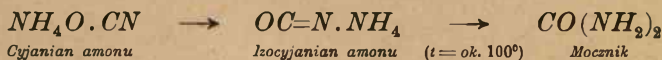


3) Z amonjakiem, analogicznie do reakcji innych chlorków kwasowych (str. 244), tworzy amid kwasu węglowego tj. mocznik, w myśl przemiany:



3. Mocznik $CO < \begin{array}{|c|} \hline NH_2 \\ \hline NH_2 \\ \hline \end{array}$ czyli karbamid. — Znajduje się w moczu ludzkim i zwierząt wszystkożernych. Mocz ludzki zawiera przeciętnie ok. 2—3% tego związku, a że człowiek dorosły wydziela przeciętnie ok. 1000 g moczu na dobę, więc ilość wydzielonego mocznika wynosi przeciętnie ok. 30 g dziennie. — U ptaków obok mocznika występuje również znaczniejsza procentowo ilość kwasu moczowego (p. n. str. 288). — Mocznik wytwarza się w organizmie jako końcowy produkt rozkładu ciał białkowych, z których drogą odbudowy powstają najpierw amido-kwasy, a z nich ostatecznie mocznik. Synteza z tlenochlorku i amonjaku wskazuje, iż mocznik jest dwuamidem kwasu węglowego.

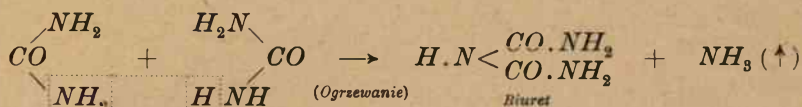
Otrzymywanie. — Mocznik syntetycznie otrzymano jeszcze w 1828 r. (*Wöhler*) przez ogrzewanie cyjanianu amonowego $NH_4.OCN$ do 100° (p. w. str. 3 i 252). W cyjanianie amonowym lub w tautomerycznej odmianie tegoż, tj. izocyjanianie, następuje wówczas przestawienie atomów w drobinie, czyli reakcja „śróddrobinowa“, polegająca na przerzuceniu grupy NH_4 do atomu *C* z utratą 2*H* na korzyść drugiego atomu *N*; w wyniku której tworzy się drobina dwu-amidu kw. węglowego czyli mocznik:



Tą właśnie przemianą po raz pierwszy dowiedziono, że można sztucznie otrzymywać ciała, które powstają zwykle w organizmach żyjących. — Synteza mocznika z fosgenu podana jest powyżej.

Własności. — Mocznik jest ciałem bezbarwnym, krystalicznym, topiącym się w $t_k = 132^\circ$ i bardzo znacznie w wodzie rozpuszczalnym. — Będąc amidem nader słabego kwasu węglowego, posiada podobnie jak amidy alkilów, wybitnie zasadowe własności i z kwasami tworzy sole, np. krystaliczny azotan: $(\text{CON}_2\text{H}_4) \cdot \text{HNO}_3$ lub szczawian: $(\text{CON}_2\text{H}_4) \cdot (\text{COOH})_2$. — W solach tych mocznik występuje jednak jako zasada jednowartościowa.

Przez ogrzewanie (p. Dośw. 2) do wyższej temperatury, zwłaszcza w obecności zasad, mocznik rozkłada się z wydzieleniem 2 drobin NH_3 , a po części i bezwodnika CO_2 . — Jeżeli ogrzewamy niezbyt wysoko, to z 2 drobin mocznika wydzieli się tylko 1 drobina amonjaku NH_3 i wytwarza się związek, zwany biuretem:



Biuret $\text{H.N}(\text{CONH}_2)_2$ — jest charakterystycznym ciałem przez to, że z roztynem siarczanu miedziowego CuSO_4 daje charakterystyczne różowe zabarwienie. — Reakcja ta (p. Dośw. 3) służyć więc może do rozpoznania mocznika, a także do rozpoznania proteinów (białek właściwych, p. n.).

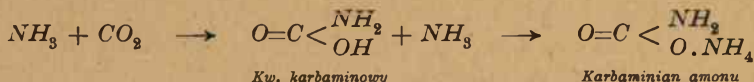
Doświadczenia. 1) Wydzielenie mocznika z moczu. — Odparowujemy 50 cm^3 moczu na łaźni wodnej prawie do suchości i po ostygnięciu dodajemy 50 cm^3 stęż. HNO_3 : opada osad azotanu mocznika $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. Sól tę możemy oczyścić przez krystalizację z niewielkiej ilości gorącego roztworu wodnego.

2) Rozkład mocznika przez ogrzewanie na NH_3 i CO_2 . — Sól poprzednio otrzymaną lub wprost kilkanaście cm^3 moczu ogrzewamy w kolbie z $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Papierek lakmusowy czerwony, trzymany w parze uchodzącej z kolby, niebieszczeje od NH_3 , który można zresztą wyczuć po woni; roztwór zaś mętnieje mocno od utworzonego węglanu BaCO_3 .

3) Reakcja biuretowa. — Kilka gramów mocznika ogrzewamy słabo w probówce dotąd, aż po stopieniu masa, wydzielwszy amonjak, na nowo zakrzepnie. — Stop po ostygnięciu ługujemy bardzo małą ilością wody: — w roztynie znajduje się biuret. — Do roztworu dodajemy KOH i kilka kropel stęż. $\text{CuSO}_4 \text{ aq}$: powstaje charakterystyczne dla biuretu różowe zabarwienie.

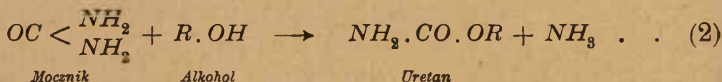
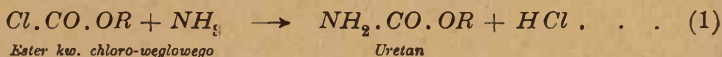
4. Kwas karbaminowy $\text{CO} < \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$. — Wzór ten odpowiada jedno-amidowi kw. węglowego. — Związek taki w wolnym stanie nie istnieje jednak, natomiast sól jego amonowa, tj. karb-

aminian amonu powstaje przez bezpośrednią syntezę suchego NH_3 z suchym CO_2 w myśl przemiany:



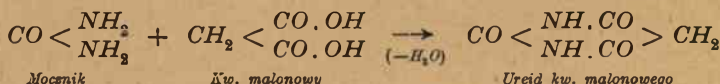
Karbaminian amonu — niezwykle łatwo hydrolizuje się i przechodzi już w $t = 60^\circ$ w węglan amonu $CO_3(NH_4)_2$. — Ogrzewany pod ciśnieniem (w autoklawie) daje mocznik.

5. Uretany ogólnego wzoru $CO < \begin{smallmatrix} NH_2 \\ O.R \end{smallmatrix}$ — są to estry kw. karbaminowego. — Ciała trwałe, krystaliczne, rozpuszczalne: w wodzie, alkoholu, eterze. — Powstają w reakcjach:



Uretany działają narkotycznie, w szczególności nasennie.

6. Ureidy — Są to połączenia mocznika z kwasami dwu-karboksylowymi, wytworzone w ten sposób, jak amidy kwasów dwu-karboksylowych z amonjaku. — A więc np. z mocznika i kw. malonowego — powstaje ureid kw. malonowego, noszący pospolicie nazwę kwasu barbiturowego, w myśl przemiany:

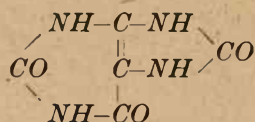


Ureidy — są interesującymi związkami z tego względu, że stanowią przejście do licznych naturalnych połączeń, należących do grupy „ciał purynowych“, jakimi są np: ksantyna, guanina, teobromina (w nasionach kakao), kofeina albo teina (w herbacie i kawie), a w szczególności kwas moczowy (p. n.), jako produkt rozpadu ciał białkowych.

Weronal. — Do ureidów należą też sztucznie otrzymywane najważniejsze środki nasenne. Takim jest np. weronal, który jest ureidem dwu-etylo-malonowego kwasu: $CO < \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} > C(C_2H_5)_2$.

7. Kwas moczowy — związek składu $C_5O_3N_4H_4$. — Prócz mocznika, jako ostateczny produkt rozkładu ciał białkowych (p. n.) w organizmach, występuje również w normalnym moczu ludzkim w niewielkiej ilości kwas moczowy. — Budowa

tego związku powiada, że składa się on z 2 reszt mocznika, związanych szkieletem kwasu akrylowego (p. w. str. 222) w sposób następujący:



Czyli kw. moczowy jest związkiem dwu-ureidowym. — Udowodniono to dokładnie zapomocą kilku odpowiednich syntez (*Horbaczewski* 1882 r., *E. Fischer* 1895 r.). — W budowie kwasu moczowego mamy przykład skondensowania 2 hetero-cyklowych pierścieni.

Własności. — Kwas moczowy jest ciałem bezbarwnem, krystalicznym, w wodzie mało rozpuszczalnym. Aczkolwiek nie posiada w swej budowie karboksylów, reaguje jako kwas i to dwuzasadowy. — W zależności od tego, czy jeden czy dwa atomy wodoru podstawione są w nim metalem, powstać mogą sole jedno-, lub dwu-metaliczne, np: — kwaśny moczan sodowy $\text{C}_5\text{O}_3\text{N}_4\text{H}_3.\text{Na}$ i obojętny $\text{C}_5\text{O}_3\text{N}_4\text{H}_2.\text{Na}_2$. — Z wyjątkiem rozpuszczalnej soli litowej $\text{C}_5\text{O}_3\text{N}_4\text{H}_2.\text{Li}_2$, inne sole są w wodzie bardzo mało rozpuszczalne.

Mureksyd. — Przez utlenienie kwasu moczowego kwasem HNO_3 powstaje kwas purpurowy, zwany tak dlatego, że jego sól amonowa, tj. mureksyd, ma zabarwienie purpurowe.

Alloksan $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} & \text{CO} \\ \text{NH} & \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{CO}$. — Kwas purpurowy należy również do ureidów, jako pochodna ureidu zwanego alloksanem, który wytwarza się jako przejściowy produkt utlenienia kw. moczowego.

Występowanie. — W moczu ludzkim jak wspominaliśmy, normalnie kwasu moczowego znajduje się niewiele, natomiast pojawia się on w większej ilości przy nieprawidłowej przemianie materji, powodując rozmaite cierpienia, np: tworzenie się kamieni moczowych w pęcherzu; podagrę, która polega na osadzaniu się kwaśnych moczanów w stawach.

Natomiast wydzieliny ptaków i gadów składają się przeważnie z moczanu amonowego. Pokłady guana, powstałe z ekskrementów ptasich, na wyspach Oceanu Spokojnego, zawierają znaczne ilości moczanów (ok. 25%).

Doświadczenia. — 1) Wydzielanie moczanu amonu. Zaprawiamy 50 cm³ moczu 2·5 cm³ stęż. Na_2CO_3 i 5 cm³ nasyc-

nego NH_4Cl : — wkrótce opada drobny, krystaliczny osad moczanu amonowego.

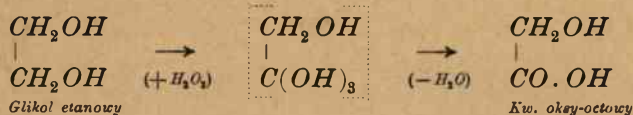
2) Reakcja mureksydowa. Otrzymany moczan amonowy zaprawiamy kilku cm^3 stęż. HNO_3 i odparowujemy na łaźni wodnej prawie do suchości. — Po dodaniu amonjaku pojawia się purpurowe zabarwienie, pochodzące od mureksydu.

XXI.

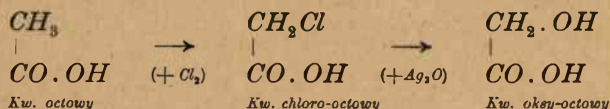
Alkoholokwasy czyli Oksykwasy.

Reakcje powstawania i własności ogólne. — Alkoholokwasami nazywamy ciała, które zawierają jednocześnie grupę karboksylową $[-COOH]$ i wodorotlenową $[-OH]$. — Ciała te powstawać mogą w bardzo wielu reakcjach. Wymienimy najważniejsze tylko.

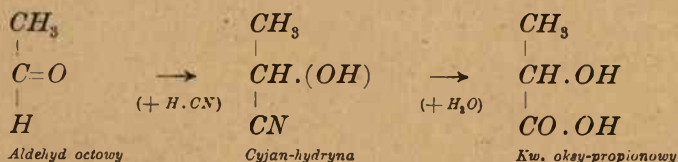
1) *Reakcje powstawania.* — Z glikolów — przez częściowe utlenienie. — Przemiana ta prowadzi do wytworzenia drobiny oksy-kwasu o tej samej liczbie atomów C , co ma wyjściowy glikol. Np:



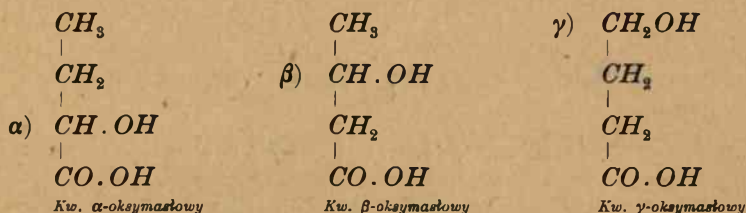
2) Z chlorowco-kwasów. — Przez zastąpienie chlorowca wodorotlenem zapomocą reakcji z Ag_2O , lub KOH (p. w. str. 166, 183). — Np. kwas oksy-octowy otrzymać można z kwasu octowego zapomocą następujących przemian:



3) Z aldehydów przez cyjanhydryny i zmydlenie tak otrzymanego nitrylu, (p. w. str. 201, 245).



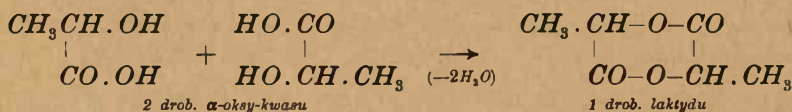
Z aldehydu otrzymujemy więc oksykwas o jednym więcej atomie *C*, mianowicie w danym przypadku kw. oksy-propionowy. — Zapomocą tej metody powstają zawsze oksykwasy, w których grupa wodorotlenowa połączona jest z tym samym węglem co i grupa karboksylowa. — Takie oksy-kwasy odróżniamy nazwą „alfa“ (α) oksykwasów. Kwasy, w których wodorotlen znajduje się kolejno o jeden, dwa i t. d. atomy *C* dalej od karboksylu, noszą nazwę „beta“ (β), „gamma“ (γ) i t. d. oksy-kwasów. Tak więc np. mamy 3 oksykwasy masłowe:



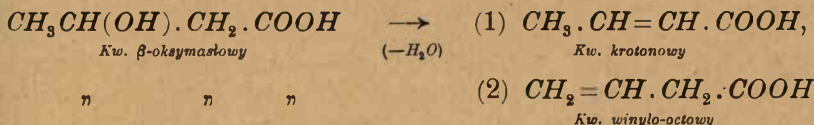
Własności ogólne. — Oksy-kwasy są ciałami stałymi, krystalicznymi, w wodzie rozpuszczalnymi. — Ich kwasowość (stała dysocjacji) jest większa, niż odpowiednich zwykłych karboksylowych kwasów o tej samej ilości atomów *C* w drobinie, i to tem większa, im bliżej karboksylu *COOH* znajduje się grupa wodorotlenowa *OH* w oksy-kwasie.

Dehydratacja oksy-kwasów. — W zależności od oddalenia hydroksylu *OH* od karboksylu *COOH* w drobinie oksy-kwasu występuje jeszcze jedna znamienna cecha, wyróżniająca te związki, a mianowicie sposób odszczepienia składników wody:

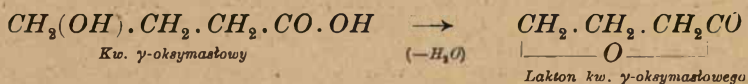
1) α -Oksy-kwasy — wytwarzają zawsze laktydy; np:



2) β -Oksy-kwasy — przechodzą w odpowiednie nienasycone kwasy, o 1 podwójnem wiązaniu, przyczem grupa *OH* pociągnąć za sobą może atom *H* albo z położenia α albo z położenia γ , a zatem reakcja przebiec może dwojako, np:



3) γ -Oksy-kwasy i dalsze — tracąc wodę, wytwarzają odpowiednie „bezwodniki wewnętrzne“, zwane laktonami, np:



Wszystkie te reakcje dehydratacji zachodzą łatwo, prostem ogrzaniem lub gotowaniem z rozc. KOH . — Szczególniej łatwo wytwarzają się laktony, tak że trudno jest wyosobnić wolne γ -oksykwasy z roztworu, w którym powstają.

1. Jedno-karboksylowe oksy-kwasy.

Wśród oksy-kwasów jednozasadowych, najważniejsze są kwasy mlekowe.

Kwasy mlekowe są kwasami oksy-propionowemi. — Zależnie od tego, czy grupa OH znajduje się względem grupy COOH w położeniu (α), czy też w drugim jedynie możliwym tu położeniu (β), mieć będziemy dwa różne kwasy:



1. Kwas α -mlekowy $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ — czyli zwykły kw. mlekowy. — *Otrzymywanie i występowanie.* — 1) Syntetycznie kw. α -mlekowy można otrzymać według reakcyj, podanych wyżej, np. z kwasu α -chloro-propionowego, lub z aldehydu octowego i cyjanowodoru.

2) Praktycznie otrzymuje się go jednak zwykle przez „mlekową fermentację“ cukru (mlekowego, owocowego i t. d.), wywołaną działaniem pewnych bakterij (*Bacillus acidi lactici*), znajdujących się między innymi w gnijącym serze. — Złożony proces chemiczny, jaki tu się odbywa, (p. n. fermentacje cukrów) daje się w wyniku ostatecznym przedstawić równaniem:



Kisnienie mleka. — Ponieważ mleko zawiera zawsze w sobie pewną ilość cukru (cukru mlekowego), przeto kwas mlekowy powstaje w mleku kwaśniejacem. Pod wpływem wytwarzającego się kwasu ścina się sernik zawarty również w mleku. Stąd cała masa mleka zsiada się na mleko kwaśne czyli zsiadłe. Fermentacja mlekowa jest bardzo pospolita. — Ze skwaszonego mleka,

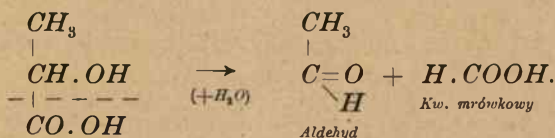
po oddzieleniu sernika, otrzymuje się surowy kw. mlekowy w postaci syropowatej cieczy.

Kwas mlekowy (fermentacyjny) występuje też pospolicie w innych produktach roślinnych, np. w kiszonej kapuście, w kiszonych ogórkach i t. d.

3) Z wyciągów mięsnych (ekstraktów) — otrzymać też można odmianę kw. α -mlekowego, która jest optycznym, prawoskrętnym $[\alpha]_D = +13.5^0$ izomeronem (p. n.). — Ten „mięsno-mlekowy” kwas jest produktem bio-chemicznej przemiany materii u zwierząt i występuje w szczególności obficie w mięśniach. — Jest to jedna z kilku możliwych dróg biochemicznej odbudowy cukrów w warunkach niedostatecznego dostępu tlenu.

Własności. Kwas mlekowy w stanie zupełnej czystości jest ciałem stałym, krystalicznym, topi się w $t_k = 18^0$, w wodzie rozpuszcza się obficie. — Podczas odparowywania surowego kw. mlekowego następuje już jego częściowy rozkład.

Ogrzany do wrzenia pod zwykłym ciśnieniem (w autoklawie), lub w obecności rozcieńczonego kwasu siarkowego, rozkłada się hydrolitycznie na kwas mrówkowy i aldehyd octowy:



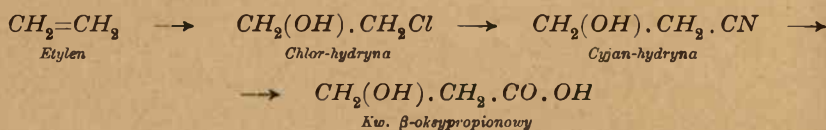
Doświadczenie. — Hydroliza kw. mlekowego. — 5 cm^3 kwasu mlekowego destylujemy z 15 cm^3 30%-owego kwasu siarkowego. — W destylacie znajduje się aldehyd octowy, który możemy wykazać reakcją z roztworem AgNO_3 w amonjaku („zwierciadło“), oraz kw. mrówkowy, który poznajemy po redukcji soli rtęciowych.

Izomerja kw. α -mlekowego. — Zwykły powyżej podany wzór budowy kwasu α -mlekowego — nie przewiduje dlań izomeronów. — W rzeczywistości okazuje się jednak, że jest pewna optyczna cecha, a mianowicie oddziaływanie na światło spolaryzowane (p. n.), wobec którego kw. α -mlekowy $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{COOH}$ może reagować odmiennie i to w trojaki sposób: — 1) albo skręca płaszczyznę spolaryzowanego promienia w prawo, — 2) albo w lewo, — 3) albo zachowuje się biernie, czyli jest optycznie nieczynny.

Ten rodzaj izomerji, wyłącznie fizycznej i w szczególności optycznej, wyróżnia się nazwą „izomerja optyczna”. —

Ze względu na to, że przypadki tej właśnie izomerji stały się wyjściem i podstawą dla *Le Bel* i *van't Hoffa* do utworzenia i ugruntowania teorii ogólnej „izomerji „przestrzennej“, czyli „stereoizomerji“ — której zasadnicze podstawy poznaliśmy poprzednio (p. w. str. 277 i n.) — koniecznem jest dokładniejsze zapoznanie się, w jaki sposób — z faktu istnienia izomerji optycznej — wyłoniło się pojęcie jednostkowego tetraedru węglowego, czyli modelu atomu węglowego.

2. Kwas β -mlekowy $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ — czyli β -oksypropionowy, nie przedstawia większego interesu. Optycznie jest ciałem nieczynnym. — Otrzymać go można syntetycznie, np. drogą następujących przemian:



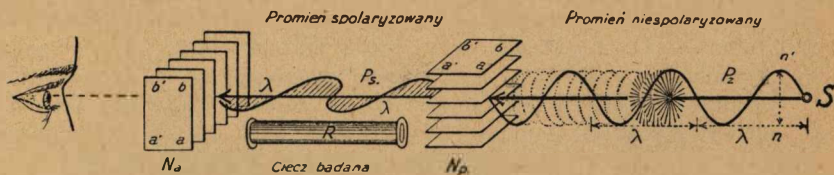
Jest to ciecz oleista, różniąca się od zwykłego (α)-kwasu mlekowego przedewszystkiem tem, że za ogrzaniem dehidruje się z wytworzeniem kwasu akrylowego (p. w. str. 222 i str. 291).

2. Izomerja optyczna, czyli izomerja węgla asymetrycznego.

1. Światło spolaryzowane. — Polarymetr. — 1. *Światło zwykłe*. — Zgodnie z elektromagnetyczną teorią światła, ustalającą światło jako poprzeczne do biegu światła (promienia świetlnego) drgania sił elektromagnetycznych o ściśle określonej częstotliwości — wyrazem rodzaju światła (barwy) jest długość λ jego fali. — Stwierdzono doświadczalnie, że długość fali widzialnego światła obraca się w granicach: $\lambda =$ od $400\mu\mu$ (fiolet) do $800\mu\mu$ (czerwień) $= 4-8 \times 10^{-5} \text{ cm}$. — A więc np. jednorodne „monochromatyczne“ żółte światło rozżarzonych par sodu Na, odpowiadające prążkowi widma D ma dokładnie $\lambda_D = 589\mu\mu$. — Natomiast „amplituda“ tych poprzecznych drgań siły elektromagnetycznej — jest wyrazem natężenia światła (p. Rys. 59: długość fali λ i amplituda nn').

Z zwykłym światłem — nazywamy światło, pochodzące bezpośrednio ze źródła świetlnego (słońca, lampy i t. p.), tj. nie załamane w jakimś ciele dwójłomnym, lub nie odbite zwierciadlano — w jakiś sposób szczególny. — W takim zwykłym świetle (p. Rys. 59, promień P_2) — poprzeczne do kierunku biegu fali — drgania sił odbywają się we wszystkich możliwych „azymutach“, to znaczy — we wszystkich możliwych kierunkach koła, reprezentującego przekrój fali, co na Rys. 59 wyobrażone jest kołami, zapeł-

nionemi promienisto z ich środków wybiegającymi strzałkami. — Realny model tego obrazu najłatwiej wyobraża się w postaci walcowatej szczoteczki (jak do czyszczenia probówek), której oddzielne szczetinki wybiegają radialnie z drucianego pręta. — Pręt takiej szczotki — reprezentowałby kierunek (oś) biegu fali świetlnej $\vec{P}_z$; długość i ustawienie w niej włosków — wyznaczałyby amplitudę nm' , i azymut pojedynczych drgań.



Rys. 59. — Schemat biegu i rodzajów światła w polarymetrze: S — źródło światła monochromatycznego; P_z — promień niepolaryzowany; P_s — promień spolaryzowany działaniem „polaryzatora” N_p w poziomej płaszczyźnie drgań; N_a — drugi pryzmat Nicola „analizator”, skrócony na rysunku o 90° względem pryzmatu N_p , dławiący drgania w płaszczyźnie poziomej, a przepuszczający drgania w płaszczyźnie pionowej; R — rurka z cieczą badaną, do wstawiania pomiędzy oba nikole.

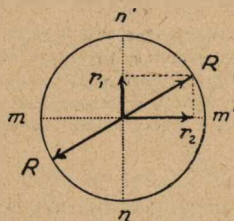
2. *Światło spolaryzowane* — w przeciwieństwie do światła zwykłego — jest światłem, w którym kierunek poprzecznych drgań nie jest dowolny, lecz sprowadzony dla każdego drgającego punktu fali do tej samej płaszczyzny (p. Rys. 59, promień P_s o poziomej płaszczyźnie drgań). Każdy więc punkt prostej linii, reprezentującej bieg promienia spolaryzowanego P_s drga w tym samym azymucie, co i wszystkie inne punkty.

Jak spowodować polaryzację światła? — Pytanie to jest równoznaczne z pytaniem, jak wymusić ściśle określoną płaszczyznę drgań fali świetlnej. — Doświadczenie stwierdza, że osiąga się to: — 1) albo za pomocą odbicia światła od lustrzanych powierzchni, ustawionych pod pewnym kątem padania, — 2) albo przez załamanie w przezroczystych kryształach „dwójłomnych” do jakich należy np. kalcyt (heksagonalnie romboedryczny $CaCO_3$), które mają w pewnych kierunkach zdolność wnikający w nie promień zwykłego światła rozszczepiać na 2 promienie spolaryzowane, o prostopadłych do siebie płaszczyznach drgań.

3. *Polarymetr*. — Ten drugi sposób wytwarzania światła spolaryzowanego (przy pomocy kalcytu) jest stosowany w urządzeniach optycznych, które bada się optyczne własności ciał stałych (mikroskop polaryzacyjny), lub ciekłych (polarymetr).

Zasadniczymi składowymi częściami obu tych przyrządów są pryzmaty kalcytowe, zwane — od nazwiska ich wynalazcy Nicola — „nikolami”. Nie będziemy tu wchodzić w ich konstrukcję, ani teorię wytwarzania przez nie spolaryzowanego światła. Ograniczymy się jedynie do zobrazowania działania pryzmatów Nicola.

1) Działanie nikola „polaryzatora“. — Działanie pryzmatu *Nicola* jako środka do wytwarzania światła spolaryzowanego sprowadzić się daje do następującego prostego modelu mechanicznego. — Wyobraźmy sobie, jak poprzednio (p. w.) model promienia światła zwykłego (niespolaryzowanego) jako walcową szczoteczkę włosianą, a nikol jako grubszą warstwę płytek metalowych, ułożonych nad sobą warstwami o pewnych nieznaczących lecz tych samych odstępach (p. na Rys. 59 płytki $ab b'a'$). Płytki te razem wzięte mają więc tu obrazować warstwową budowę kryształu. — Co się stanie, gdy przez taką warstwę płytek zechcemy przecisnąć walcową szczoteczkę włosianą? — Jej radialnie od sworzni rozchodzące się włoski — zostaną częściowo ścięte, częściowo zaś spłaszczone. — Wyobraźmy dalej, że ta spłaszczona część



Rys. 60. — Schemat rozkładu drgań promienia świetlnego. — Drganie w azymucie RR' — jest wypadkową 2 drgań składowych prostopadłych do siebie r_1 i r_2 , z których składowa r_1 przebiega przez nikol, ustawiony równolegle do azymutu nn' , a składowa r_2 — przez nikol, ustawiony równolegle do mm' .

włosów szczoteczki pozostanie w tym stanie po przejściu szczoteczki między 2 płytkami metalowymi. — Wtedy ta spłaszczona szczoteczka będzie nam reprezentowała spolaryzowaną część światła, która przeszła przez nikol N_p , któremu słusznie jest nadać wobec tego nazwę „polaryzatora“.

Ten grubo mechaniczny obraz działania nikola-polaryzatora w graficznym przedstawieniu drgań promienia świetlnego wyjaśnia się jak na Rys. 60.

Niech koło $mn'm'n$ — wyobraża przekrój poprzeczny promienia świetlnego, a w polu tego koła drga centralny punkt, przypuśćmy w uważanym momencie w azymucie RR' . Niech mm' będzie płaszczyzną polaryzacji, którą wyznacza odpowiednie ustawienie nikola. —

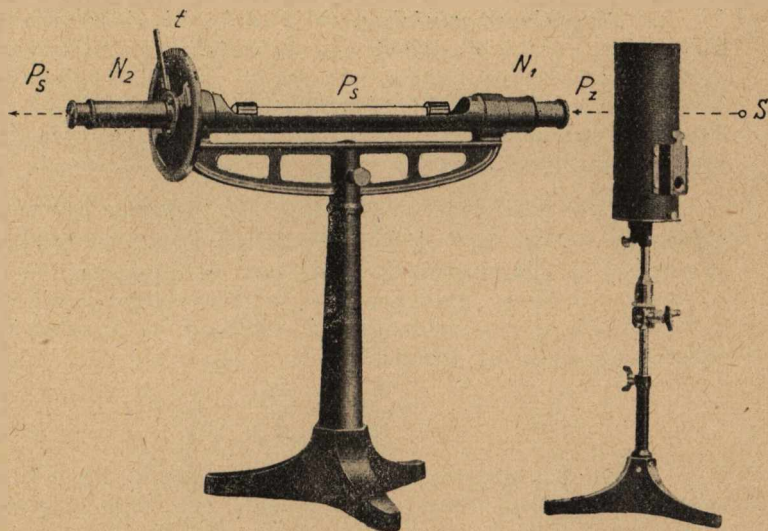
Drganie siły elektromagnetycznej, odbywającej się w azymucie RR' , rozkłada się wówczas na prostopadłe do siebie składowe r_1 i r_2 . Składowa r_1 — nie może w tych warunkach działać: zostaje zdławiona, natomiast składowe drganie r_2 — przejdzie bez przeszkody przez równoległe do niej ustawioną płaszczyznę nikola N_p , i po wyjściu zeń będzie spolaryzowana w płaszczyźnie mm' .

2) Działanie nikola „analyzera“. — W polarymetrze, który na Rys. 61 przedstawiony jest wraz z lampą w fotograficznym obrazie, oprócz nikola polaryzatora N_1 (ukrytego w metalowej rurze), znajduje się drugi nikol N_2 (też wbudowany w osłonę), obracalny dźwignią t dookoła osi przyrządu. — Ten drugi nikol nosi nazwę „analyzera“, jako że jego położeniem określa się działanie badanej cieczy (p. n.) na przechodzące przez nią światło, spolaryzowane nikolem N_1 .

Gdy w polarymetrze, pomiędzy obu nikolami, nie ma rurki z cieczą optycznie czynną, wtedy analyzer N_2 ustawiony swą płaszczyzną polaryzującą równoległe do płaszczyzny polaryza-

tora N_p nie będzie żadną przeszkodą dla spolaryzowanego w tej płaszczyźnie promienia P_s : — w okularze przyrządu widzimy wtedy jasne pole, maksymalnie oświetlone.

Gdy natomiast analizator N_a dokładnie skrzyżujemy o kąt 90° — jak to wyobrażone jest na Rys. 59: — w okularze zgaśnię światło całkowicie. Znaczy to, że spolaryzowane światło P_s zostało zdławione w analizatorze, a to dlatego, że płaszczyzna jego drgań (na rysunku pozioma) jest wtedy dokładnie prostopadła do płaszczyzny analizatora.



Rys. 61. — Polarymetr: S — źródło monochromatycznego światła zwykłego, wytwarzanego w płomieniu bunsenowskim odpowiednio ustawionej lampy; P_z — promień zwykłego światła, przetwarzanego nikolem N_1 na światło spolaryzowane P_s , które przechodzi przez rurkę, zamkniętą szklanymi ściankami, z badaną cieczą; N_2 — nikol analizator, którego położenie, do zaniku światła, osiąga się skręceniem o odpowiedni kąt α dźwignią t .

W każdym innym pośrednim położeniu analizatora N_a względem polaryzatora N_p — będziemy obserwować pośredni stopień oświetlenia w okularze, wtedy bowiem drgania spolaryzowanego promienia P_s rozłożą się w analizatorze na 2 składowe, tak jak poprzednio miało to miejsce ze światłem niespolaryzowanym P_z — w polaryzatorze (p. Rys. 60).

2. Oznaczanie aktywności optycznej ciał przy pomocy polarymetru. — 1. *Wykonanie pomiaru.* — Gdy na drodze promienia spolaryzowanego P_s , pomiędzy dokładnie skrzyżowanymi nikolami N_p i N_a , wstawimy ciecz badaną, umieszczoną w szklanej rurce R (p. Rys. 59) opatrzonej równoległymi do siebie szybkami szklanymi, to w przypadku, gdy ciecz ta jest optycznie czynnym ciałem, — w okularze polarymetru spostrzeżemy rozja-

śnienie się pola, mniej lub więcej silne. — Jest to dowodem, że promień P , spolaryzowany nikolem-polaryzatorem (np. w płaszczyźnie poziomej, jak na Rys. 59), przechodząc przez ciecz, doznał skrócenia swej płaszczyzny polaryzacji o pewien kąt α . — Oczywiście, że w tych warunkach analizator ustawiony pod kątem 90° , przepuści go częściowo. — By to się nie stało, należy analizator skrócić w prawo lub w lewo o ten właśnie kąt α (który na tarczy polarymetru dokładnie odczytać można) i w ten sposób przywrócić zupełną ciemność w okularze.

2. *Skrećalność właściwa*. — Wielkość obserwowanego kąta skrócenia α^0 , zależy: — 1) nietylko od rodzaju optycznie czynnego ciała, ale też — 2) od stężenia jego drobin n w jednostce objętości, np. w 1 cm^3 , i od — 3) długości drogi l , wzdłuż której skręca się płaszczyzna polaryzacji światła spolaryzowanego P , a także — 4) od temperatury t .

Skrećalnością właściwą — optycznie czynnego ciała określamy przeto kąt, który oznaczamy symbolem $[\alpha]_D'$, a obrachowujemy z obserwowanego kąta α , w odniesieniu do $n=1$, i $l=1\text{ dm}$ ($=10\text{ cm}$), przyczem t — jest temperaturą pomiaru np. 20° , a D — linią widma sodowego o $\lambda=589\text{ }\mu\mu$. — A zatem mamy na skrećalność właściwą wyrażenie:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha^0}{l n}.$$

Uwaga. — Zwykle stężenie odnosi się tu nie do ilości molów n w 1 cm^3 roztworu, lecz do ilości gramów c w tejże objętości 1 cm^3 .

3. Związek pomiędzy izomerją optyczną a obecnością asymetrycznego węgla — w ciałach optycznie czynnych. —

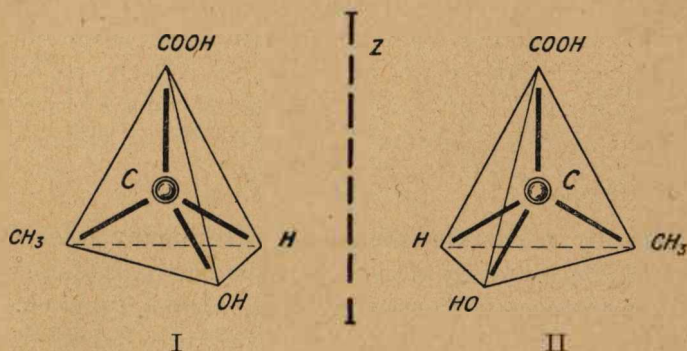
1. *Definicja asymetrycznego atomu węgla*. — Poprzednio już była mowa, że w drobinach tego rodzaju jak np. metan CH_4 , lub czterochlorek węgla CCl_4 , albo cztero-metylo-metan $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, — gdzie atom węglowy wiąże sobą 4 jednakowe inne atomy, lub 4 rodniki jednakowe, — należy przyjąć najwyższy stopień symetrii w przestrzennem ugrupowaniu atomów, czego wyrazem według *van't Hoffa*, jest model umiarkowanego czworocianu (p. w. str. 278, Rys I), jako model przestrzennego rozmieszczenia 4 jednostkowych sił powinowactwa chemicznego atomu węglowego.

Natomiast w drobinach takich, jak drobinę kwasu α -mlekowego, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}^* \text{H}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, — gdzie znajduje się atom węgla (oznaczony gwiazdką $*$), wiążący 4 różne podstawniki: $a = \text{CH}_3$, $b = \text{H}$, $c = \text{OH}$, $d = \text{COOH}$, — tej całkowitej symetrii układu być nie może. Dla takich drobin przyjąć więc należałoby model czwo-

rościanu pozbawionego wszelkiej symetrii, czyli model asymetrycznego czworościanu (p. w. str. 278, Rys. II). Bliższe rozważania, które przeprowadziliśmy poprzednio (p. str. 279), wykazują jednak, że te odchylenia od umiarowego czworościanu nie mogą być wielkie. — Istnienie jednak niesymetryczności budowy, choćby ilościowo drobnej, przyjęte tu być musi.

Stąd wynika następująca definicja asymetrycznego węgla: „Asymetryczny atom węglowy jest to taki atom, którego 4 wartościowości wysycone są, każda z osobna, 4-ma różnemi podstawnikami“.

2. *Drobiny o asymetrycznym atomie węgla, a ich modele przestrzenne.* — Rozpatrzmy teraz graficzny obraz modelu drobiny o 1 asymetrycznym atomie węgla C^* , przedstawiając go jak zwykle w postaci umiarowego czworościanu, (p. w. str. 278). — Niech to będą drobiny kw. α -mlekowego, jak na Rys. 62 model I. Lustrzane odbicie tego modelu I w zwierciadle Z daje nam obraz modelu II.



Rys. 62. — Modele przestrzenne drobin kwasów α -mlekowych $CH_3.CH(OH).COOH$:
I — kw. *d*-mlekowy (prawo-skrętny); II — kw. *l*-mlekowy (lewo-skrętny).

Model I, a model II — nie są identycznymi konfiguracjami, albowiem nie „pokrywają się wzajemnie“. Są to 2 różne modele, tak jak rękawiczka ręki prawej i lewej, które wzajemnie nie mogą się zastępować, nie można bowiem włożyć jednej na drugą. A zatem drobinom kw. α -mlekowego odpowiadać muszą 2 różne konfiguracje układu atomów dokoła centralnego atomu asymetrycznego węgla C^* .

Stąd wynika następujący wniosek ogólny: „Związkom węglowym o 1-ym choćby asymetrycznym atomie węgla C^* — odpowiadać muszą 2 odmienne ugrupowania przestrzenne, które są wzajemnem lustrzanem odbiciem“

Uwaga. — Tę niepokrywalność wzajemną modeli drobiny o asymetrycznym węglu łatwo też poznać można, uważając kierunek, w jakim w obu modelach przechodzi się od podstawnika jednego (np. CH_3), przez drugi (np. OH), do trzeciego (np. H). Kierunek ten w modelu I — jest odwrotny do biegu skazówki zegara, natomiast w modelu II — zgodny z nim.

3. Izomerja optyczna jest izomerją węgla asymetrycznego. — Założenie zasadnicze, na którem *van't Hoff* oparł swój wywód izomerji optycznej, jest następującej treści: „Tylko te związki węglowe mogą być optycznie czynne, w których drobinach znajduje się choć 1 asymetryczny atom C^* węglowy“.

A stąd dalej — w odniesieniu do konkretnego przypadku izomerji optycznej kw. α -mlekowego — wnioskujemy co następuje.

Jeżeli przyjmiemy, że model I odpowiada rozmieszczeniu grup w prawo-skrętnym (*d*) kwasie mlekowym, to model II powinien nam wyobrażać budowę kwasu lewo-skrętnego (*l*). — Gdy zaś w mieszaninie znajdują się oba gatunki drobiny w takiej samej ilości, wtedy działanie jednego rodzaju drobiny będzie zniesione wprost przeciwnem działaniem drugiego gatunku i całość oddziaływać będzie jako ciało optycznie nieczynne. — Taka mieszanina, jako całość optycznie nieczynna, złożona z równoważnych ilości 2 przeciwnych izomerów „antypodów optycznych“ nosi nazwę mieszaniny racemicznej (*r*).

4. Sposoby rozdziału mieszanin racemicznych. — W przyrodzie wśród ciał, wydobywanych z organizmów zwierzęcych lub roślinnych, znajdujemy bardzo wiele ciał optycznie czynnych. Takimi związkami są np. cukry najrozmaitsze, wszelkiego rodzaju ciała białkowe, alkaloidy i t. d. — Ilekroć jednak sztucznie wytwarzamy związki, zawierające asymetryczny atom węgla, zawsze otrzymujemy odmianę nieczynną. Tak np. w syntezie kwasu α -mlekowego (p. w. str. 290) działaniem H.CN na aldehyd $\text{CH}_3.\text{CHO}$, otrzymujemy produkt optycznie nieczynny. — Tłumaczymy to sobie tem, że w reakcji powstają tu równoważne ilości obu odmian, czyli mieszanina racemiczna. Jeżeli rozumowanie to jest słuszne, natenczas po usunięciu jednej z odmian pozostała reszta powinna oddziaływać optycznie. I rzeczywiście — doświadczenie potwierdza wniosek ten w zupełności.

Rozporządzamy obecnie kilku sposobami rozdziału mieszanin racemicznych, mianowicie:

1. *Główną, najogólniejszą drogą do rozdzielenia racematów*, jest wywołanie w nim jakiejś dostępnej reakcji z czynnikiem optycznie czynnym. — A więc np. jeśli tą racemiczną mieszaniną jest mieszanina kwasów, działamy na nią optycznie czynnymi zasadami, którymi rozporządzamy np. w postaci różnych alkaloidów. I odwrotnie — rozdział racematu alkaloidu osiągamy działaniem odpowiedniego optycznie czynnego kwasu, np. prawo-skrętnego kw. α -mlekowego. — W wyniku bowiem tego rodzaju reakcji powstałe produkty (tu sole) wykazują zazwyczaj wielkie zróżnicowanie rozpuszczalności. Przeto sól prawo-skrętnego odmiany racematu można łatwo drogą frakcjonowanej krystalizacji oddzielić od soli odmiany lewoskrętnego.

W ogóle mieszaninę racemiczną można rozłożyć za wsze jeśli wywołamy w niej jakąkolwiek reakcję (nie koniecznie wyłącznie wytworzenie soli) z ciałem optycznie czynnym. Tak np. racemiczny kwas można również rozłożyć estryfikacją z optycznie czynnym alkoholem, albowiem prawo i lewo skrętna odmiana tego kwasu reaguje wówczas z różną prędkością.

2. *Drugi mniej ogólny sposób — rozdzielenia składników racematu* — oparty jest na biochemicznej różnicy, którą wykazują stereo-izomery mieszaniny racemicznej w różnych reakcjach fermentacyjnych, wywoływanych np. pewnymi grzybkami pleśniowymi, — jak to pierwszy wykazał *Pasteur* na racemacie kwasów winowych (p. n.) — lub też bakterjami. Wtedy te mikro-organizmy zużywają jeden ze składników racematu (np. lewo-skrętną odmianę), pozostawiając drugi (prawo-skrętny) nietkniętym.

Uwaga. — Jest możliwem, że i w tym biochemicznym sposobie rozdzielenia komponentów racematu, mamy też do czynienia zasadniczo z tą samą metodą postępowania, jako że enzymy, wywołujące te fermentacyjne przemiany, są prawdopodobnie same ciałami optycznie czynnymi (p. n. fermentacja cukrów).

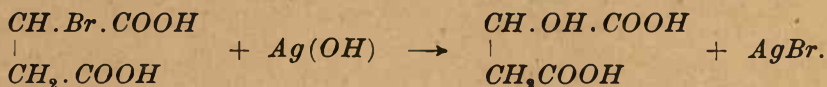
3. Wielo-karboksylowe alkoholo-kwasy.

Podobnie jak z kwasów jednozasadowych, również i z wielozasadowych wyprowadzić się dają odpowiednie alkoholo-kwasy. Najważniejsze z nich, kwas jabłkowy i winowy wyprowadzają się z kwasu bursztynowego.

Kwas jabłkowy, wzoru $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}^* \text{H}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, jest więc kwasem oksy-bursztynowym. — Znajduje się on w nie-

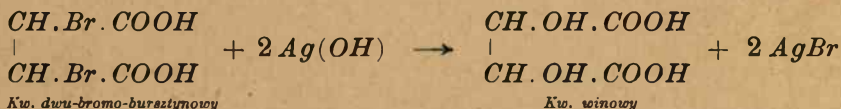
dojrzałych owocach i z nich zwykle otrzymuje się przez ekstrakcję. Jest to ciało stałe, krystaliczne, topiące się w $t_k = 100^\circ$, w wodzie rozpuszczalne. Jak widoczna ze wzoru, posiada ono asymetryczny atom węgla C^* , a zatem jest optycznie czynne. — Kwas, znajdujący się w roślinach, jest izomeronem lewo-skrętnym (*l*).

Otrzymywanie. — Syntetycznie kwas jabłkowy otrzymać można ogólną metodą postępowania, tj. z kw. bromo-bursztynowego działaniem wodorotlenku srebrowego, tj. Ag_2O rozbełtanego w H_2O :



Kwasy winowe, wzoru $COOH.CH(OH).CH(OH).COOH$. — Są to kwasy dwu-oksybursztynowe. — Występują w 4 odmianach, których różnice wyjaśnia ich stereoizomerja (p. n.).

Otrzymywanie. — Syntetycznie kw. winowy otrzymać się daje z kwasu dwu-bromo-bursztynowego zwykłą metodą działania, tj. wodorotlenkiem $Ag(OH)$, lub wodą H_2O w wyższej temp.:

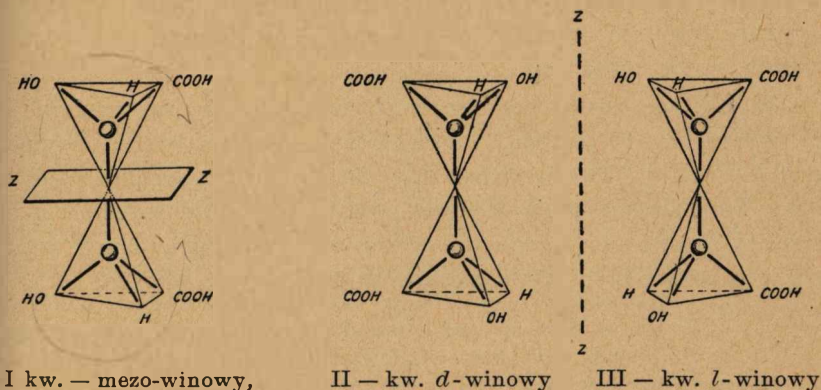


Prawo-skrętna odmiana czyli kw. *d*-winowy znajduje się w niedojrzałych owocach, przedewszystkiem w winogronach (p. n.).

Izomerja kwasu winowego. — Ze wzoru kwasu winowego, jeżeli go przedstawimy w postaci, jak na Rys. 63. I, wynika, że w kwasie winowym znajdują się aż 2 asymetryczne atomy C^* . Stosując rozumowanie analogiczne do tego, któreśmy przeprowadzili dla kwasu mlekowego (p. w. str. 298—300) — należy wnioskować, iż ciała, posiadające w swej budowie 2 asymetryczne atomy C^* , powinny wystąpić aż w 4 optycznie różnych odmianach: 2 optyczne antypody i 2 odmiany nieczynne.

W rzeczy samej już poprzednio widzieliśmy (p. wyż.), że odmiana optycznie obojętna „racemiczna“ składa się z jednakowej liczby drobin prawo- i lewo-skrętnych, i dlatego przez usunięcie jednego rodzaju tych drobin może być zamieniona na ciało optycznie czynne. — Gdy jednak w samej drobinie związku posiadamy już dwa asymetryczne atomy węgla, to istnieć też może takie ugrupowanie dwu połów drobin, iż podczas gdy działalność jednego atomu

węgla skręcać będzie płaszczyznę promienia spolaryzowanego na prawo, odwrotnie, działalność drugiego asymetrycznego atomu węgla skręcać ją będzie na lewo, cała więc drobina związku, jako taka, będzie również optycznie nieczynna. Jeżeli np. w modelu I (Rys. 63) górny asymetryczny C^* atom powoduje skręcanie w prawo, to dolny asymetryczny atom C^* będzie działał wprost przeciwnie, gdyż obie połowy drobin — jak widoczna — mają się do siebie tak, jak przedmiot i obraz w zwierciadle.



Rys. 63. — Modele przestrzenne drobin kwasów winowych $COOH.CH(OH).CH(OH).COOH$:
I — kw. mezo-winowy; II — kw. *d*-winowy (prawo-skrętny); III — kw. *l*-winowy (lewo-skrętny).

Model I wyobraża nam zatem drobinę kwasu winowego nieczynnego wskutek kompensacji optycznej w samej drobinie. Taki kwas optycznie obojętny — jest to kwas *i*-antywinowy lub mezo-winowy. — Nie da się on rozszcześcić na optycznie czynne izomerony, gdyż przyczyna jego nieczynności tkwi nie w pomieszaniu wolnych drobin prawo- i lewo-skrętnych, lecz w wewnętrznej budowie 2 połów jednej i tej samej drobin.

Oprócz powyższego modelu dla drobin kwasu winowego pomyśleć się dają jeszcze dwa inne ugrupowania przestrzenne, a mianowicie modele II i III jak na Rys. 63, w których obie połowy każdej drobin nie są już wzajemnie zwierciadlanem odbiciem, natomiast cały model II jest zwierciadlanem odbiciem modelu III. — Jeżeli więc III odpowiada odmianie lewoskrętnej (*l*), II — musi odpowiadać odmianie prawo-skrętnej (*d*). Będą to więc wzory kwasów: *d*-winowego, czyli prawo-skrętnego, i *l*-winowego, czyli lewo-skrętnego.

Wreszcie przez zmieszanie w takiej samej ilości obu rodzajów drobin II i III powstanie mieszanina znów optycznie nie-

czynna, lecz w przeciwieństwie do odmiany I, dająca się rozdzielić na optycznie czynne izomerony, a więc na prawo- i lewoskrętny kwas winowy. Ta czwarta odmiana nosi nazwę kwasu racemicznego (*r*), parawinowego, lub gronowego.

Wnioski ogólne. — Z powyższego wywodu widoczna, że ciała, zawierające 2 asymetryczne atomy węgla C^* w drobinie, istnieć mogą w czterech odmianach: — 1) *d*-prawoskrętnej, — 2) *l*-lewoskrętnej, — 3) *r*-nieczynnej, dającej się rozszczępić, czyli „racemicznej“ i — 4) *i*-nieczynnej, indeferentnej, nie dającej się rozszczępić.

Wynik ten został potwierdzony faktami bez zastrzeżeń. Istotnie wszystkie 4 możliwe, przewidywalne teorią węgla asymetrycznego odmiany kwasu winowego, istnieją i wyodrębnić się dają (p. n.) Tem samem potwierdzona została słuszność założeń o przestrzennej tetraedrycznej budowie modelu atomu węglowego, jako zrzębu budowy związków węglowych wogóle.

Uwaga. — W miarę powiększania liczby asymetrycznych atomów C^* w drobinach związków węglowych, liczba przewidywanych teorią budowy izomeronów wzrasta ogromnie. W przypadkach, gdzie te asym. węgle strukturalnie są różne, (nie jak w kwasie winowym), liczba *L* optycznie czynnych izomeronów wynosi $L=2^n$.

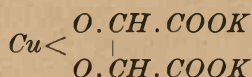
1. Kwas *d*-winowy, czyli prawo-skrętny (*Acidum tartaricum*) $COOH.(CHOH)_2.COOH$, — znajduje się w różnych owocach przeważnie jako kwaśny, prawo-skrętny winian potasowy: $COOK.CH(OH).CH(OH).COOH$. — Szczególniej obficie sól ta wydziela się podczas fermentacji soku winogronowego, gdyż jest mało rozpuszczalna w wodzie. Wskutek swej małej rozpuszczalności, osiada też w beczkach z winem i z tego powodu nosi nazwę „kamienia winnego“.

Otrzymywanie kwasu d-winowego. — Dla otrzymania z tej soli wolnego kwasu winowego działa się na jej roztwór kwasem solnym, a następnie kredą, wskutek czego powstaje obojętny winian wapniowy; winian wapniowy zaś następnie rozkłada się kw. siarkowym, wskutek czego osiada gips i wydziela się wolny kwas winowy. Oczyszcza się go przez krystalizację.

Własności. — Kwas winowy prawo-skrętny jest ciałem bezbarwnem, krystalicznym, topiącem się w $t_k=170^\circ$, rozpuszcza się znacznie w wodzie i w alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze. —

Jego skręcalność właściwa wynosi $[\alpha]_D = +12^\circ$. Z zasadami tworzy sole obojętne i kwaśne (p. n.).

Oprócz wielu zwykłych soli kwasu winowego istnieją jeszcze także pochodne kwasu winowego z metalami, w których również i wodorowe atomy grup hydroksylowych $[-OH]$ są zastąpione metalem. — Tu należy np. połączenie, wchodzące w skład odczynnika *Fehlinga* na cukry (p. n. uwaga), a mianowicie:



Widoczna więc, że wodory obu grup hydroksylowych kwasu winowego posiadają też własności kwasowe. — Stąd to pochodzi, iż wodorotlenki niektórych metali ciężkich np. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nie opadają z roztworu w obecności winianów, jak to ma np. miejsce, gdy na sole miedziowe, np. CuSO_4 , działamy silnymi zasadami, np. NaOH lub KOH w roztworze kwasu winowego. — Podobnie zachowują się sole Ni , Co i t. d.

Doświadczenie. — Odczynnik *Fehlinga*. — Do roztworu siarczanu $\text{CuSO}_4 \text{aq}$ dodajemy kwasu winowego i zaprawiamy roztwór nadmiarem KOH . — Niebieski wodorotlenek miedziowy nie opada, wtedy roztwór pozostaje klarowny, przybiera tylko mocno błękitną barwę, która pochodzi od wyżej podanego związku.

Uwaga. — Alkaliczny roztwór soli miedziowej w obecności winianów nosi nazwę roztworu *Fehlinga* i jest ważnym odczynnikiem na ciała organiczne redukujące, np. cukry (p. n.). Ciała takie, jak np. aldehydy, strącają zeń czerwony tlenek miedziawy Cu_2O . (Doświadczenie!).

Winian potasu $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2$ obojętny, lub też analogiczny winian sodu $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$, wreszcie **winian potasowo-sodowy** $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (sól *Seignette'a*) — są znacznie w wodzie rozpuszczalne. — Natomiast,

Kwaśny winian potasowy (*Cremor tartari*) czyli kamień winny, $\text{COOH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{COOK}$ rozpuszcza się mało.

Winian antymonylo-potasowy (*Tartarus emeticus*), o budowie: $\text{COOK} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{COO}(\text{SbO})$, a więc sól, w której jeden atom wodoru kwasowego zastąpiony jest atomem potasu K , drugi zaś — jednowartościowym rodnikiem antymonylem $[\text{SbO}]$, powstaje przez działanie kwaśnego winianu potasowego w roztworze na tlenek antymonu. (Doświadczenie!). Sól ta jest ciałem białym, krystalicznym, znacznie rozpuszczalnym w wodzie, nosi nazwę „emetyku“ i z powodu działania wymiotnego jest używana w lecznictwie.

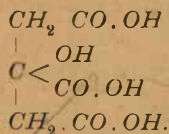
2. **Kwas l-winowy** czyli lewo-skrętny, z wyjątkiem własności optycznej, we wszystkich innych podobny jest do kwasu winowego prawoskrętnego. Otrzymuje się przez rozdzielenie racemicznego kwasu gronowego, jak o tem była mowa powyżej (p. str. 301).

3. **Kwas r-winowy** obojętny (*Acidum racemicum*), albo parawinowy, czyli gronowy. Powstać może przez dłuższe ogrzewanie kwasu winowego prawo-skrętnego, w temp. nie wyżej 175°: mocne ogrzewanie burzy bowiem normalne ugrupowanie atomów w optycznie czynnych drobinach. — Łatwiej odbywa się ta przemiana w solach sodowych, szczególnie w obecności wolnego ługu sodowego. — Działaniem środków wymienionych wyżej (p. str. 301) kwas winowy obojętny daje się rozłożyć na kwas prawo-skręcający i lewo-skręcający, czyli jest mieszaniną racemiczną.

Kwas winowy „racemiczny“ w przeciwieństwie do reszty odmian, krystalizuje się z 1 drobiną H_2O , a więc kryształy jego mają skład $C_4H_6O_6 \cdot H_2O$. Rozpuszcza się mniej, aniżeli oba kwasy winowe optycznie czynne.

4. **Kwas i-winowy**, czyli mezowinowy albo antywinowy. — Jest to ta obojętna odmiana kwasu winowego, która nie daje się rozszczepić na kwasy winowe optycznie czynne (p. str. 303). Powstaje przez ogrzewanie kwasu winowego prawoskrętnego z rozcieńczonemi alkalkjami lub rozcieńczonym kwasem solnym. Od kwasów winowych odróżnia się między innemi tem, że kwaśny mezo-winian potasowy znacznie rozpuszcza się w wodzie.

Kwas cytrynowy. — Z wyższych kwasów tej kategorii wymienimy tu jeszcze kw. cytrynowy, którego kryształy topią się w $t_k = 153^\circ$, mają skład: $C_6H_4(OH).(COOH)_3 \cdot H_2O$. — Jest to kwas oksy-trójkarboksylowy, budowy:



Występuje jako bardzo pospolity produkt roślinny, obficie w soku cytryn (w niedojrzałych aż do 70/0), pomarańcz i t. d. — Powstaje też przy pleśnieniu (oksydacyjnej fermentacji, p. n.) cukrów. — Można go również otrzymać syntetycznie.

XXII.

Aminokwasy — Białka.

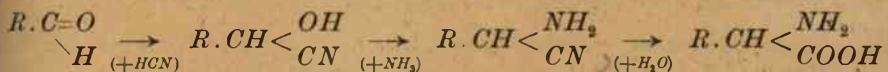
1. Aminokwasy.

1. Ogólna charakterystyka. — Aminokwasami nazywamy ciała, które zawierają jednocześnie grupę karboksylową COOH i grupę amidową NH_2 .

Wytwarzanie. — 1) Działanie amonjaku NH_3 na chlorowcokwasy prowadzi do wytwarzania się amino-kwasów, analogicznie jak działanie amonjaku na chlorowcowęglowodory (p. w. str. 241) daje aminy. — Np. kwas amino-octowy powstaje przeto w myśl przemiany:



— 2) Z aldehydów i ketonów — różnemi drogami, np. przez cyjan-hydryny (p. w. str. 201).



Ten szereg przemian następuje, gdy aldehydy lub ketony poddaje się jednoczesnemu działaniu KCN i NH_4Cl .

Własności. — Aminokwasy są ciałami bezbarwnymi, krystalicznymi, w wodzie znacznie się rozpuszczają. Pod względem chemicznym są jednocześnie słabemi kwasami i słabemi zasadami, albowiem tworzą sole zarówno jako kwasy z zasadami, jakoteż jako zasady z kwasami. — Kwas amino-octowy np. tworzy z potasem lub z miedzią sole: amino-octan potasowy $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{COOK}$ i amino-octan miedziawy $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{COOCu}$, z kwasem solnym zaś chlorowoderek amino-octowy $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{HCl} \cdot \text{COOH}$.

W zależności od położenia grupy amidowej $[-\text{NH}_2]$ względem karboksylu $[-\text{COOH}]$, rozróżniamy α -, β -, γ - i t. d. amino-kwasy. Ponieważ we wszystkich α -amino-kwasach występuje asymetryczny atom C^* , są one zawsze optycznie czynne. — W syntezie α -amino-kwasów — powstają zawsze ich racemiczne mieszaniny.

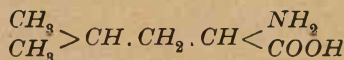
Kwasy amino-octowe mają wielkie znaczenie w zjawiskach biochemicznych, odbywających się w istotach żywych, gdyż ciała białkowe (p. n.) stoją niewątpliwie w bliskim związku z amino-kwasami.

2. Najważniejsze typowe połączenia — tej kategorii amino-kwasowych związków są następujące:

Glikokol albo glicyna, czyli kwas amino-octowy $CH_2(NH_2).COOH$. — Syntetycznie otrzymać się daje w myśl ogólnej zasady działaniem amoniaku na kwas jednochloro-octowy, zwykle jednak wytwarza się go przez gotowanie kleju stolarskiego z rozcieńczonym kw. H_2SO_4 . Jest to ciało słodkie, krystaliczne, topiące się w $t_k = 234^\circ$. — Uczestniczy w budowie większości białek.

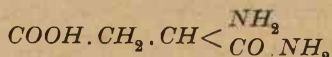
Alanina jest kwasem α -amino-propionowym, a więc posiada budowę $CH_3.CH(NH_2).COOH$ otrzymuje się przez rozkład ciał białkowych znajdujących się w jedwabiu. — Ciało słodkawe, krystaliczne, o $t_k = \text{ok. } 300^\circ$, optycznie czynne $[\alpha]_D = +2.7^\circ$.

Leucyna — jest mieszaniną kilku izomerycznych α -amino-kapronowych kwasów. Np. leucyna budowy:



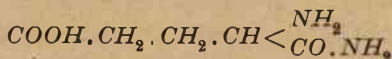
Tworzy się podczas gnicia ciał białkowych, a także w sokach wielu gruczołów organizmu ludzkiego. — Jest to ciało krystaliczne, o $t_k = 297^\circ$, ma smak gorzkawy. — W wodzie i alkoholu mało rozpuszczalne. Jego skręcalność właściwa $[\alpha]_D = -10.3^\circ$.

Asparagina — jest amidem kw. asparaginowego, czyli α -amino-bursztynowego, ma więc budowę:

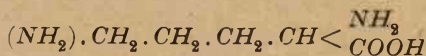


Asparagina znajduje się w wielu roślinach, szczególnie obficie w szparagach, oraz w młodych pędach i kielkach wielu roślin, szczególnie łubinu (do 30%). — Rozkłada się łatwo za ogrzaniem.

Glutamina — jest amidem kw. glutaminowego, czyli kw. α -amino-glutarowego, a zatem jej budowa:

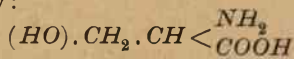


Ornityna, czyli kw. dwu-amino-walerjanowy, budowy:

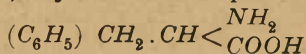


Uwaga. — Wszystkie te amino-kwasy powstają również z białek przez ich hydrolityczną odbudowę, jak to przedewszystkiem wykazał E. Fischer (p. n. str. 320). Również i ich różne pochodne występują tu taksamo. W szczególności wymienić należy następujące:

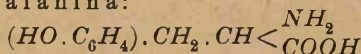
Seryna, czyli kw. oksy-amino-propionowy, albo oksy-alanina budowy:



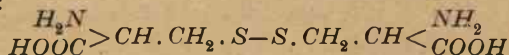
Fenylalanina, czyli benzolowa pochodna alaniny, budowy:



Tyrozyna, również benzolowa pochodna alaniny, a mianowicie: *p*-oksy-fenylalanina:



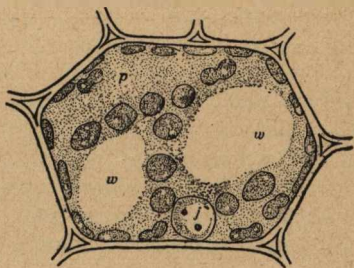
Cystyna, czyli kw. tio-amino-propionowy, albo tio-alanina, budowy:



2. Ciała białkowe.

1. Rozważania wstępne. — 1. *Występowanie*. — W organizmach roślinnych i zwierzęcych znajduje się cały szereg związków azoto-organicznych, które dla ich życia mają pierwszorzędne znaczenie, a ze względów fizyczno-chemicznych wyróżniających się osobiwymi własnościami. — Są to ciała białkowe, jak, to np: albumin — w jajach ptasich, sernik — w mleku, włóknik — w krwi, żelatyna — w tkankach skórnych, gluten — w ziarnach zbóż, legumin — w nasionach roślin strączkowych i t. d.

Białka — są to wszystko ciała bezkształtne, nie krystalizujące się — z wyjątkiem niewielu — nie można ich stapiać, a tem mniej przedestylować bez rozkładu. Słowem są to typowe ciała koloidalne i jako takie występować mogą, albo: — 1) jako zole, tj. mniej lub więcej delikatne zawiesiny, o dyspersji $D = 6 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^7$ i wymiarach cząstek $l > 1 \mu$ do $l = \mu$ (p. Chem. Ogól. VIII, str. 66—80), i wtedy tworzą „roztwory koloidalne“, albo — 2) jako żele, tj. mniej lub więcej zbite bezpostaciowe osady, które wytwarzają się z zolów w procesie, który nazywamy koagulacją. — Koloidy białek należą do koloidów hydrofilowych, tj. wytwarzających trwałe zawiesiny w wodzie.



Rys. 64. — Komórka roślinna w kilkasetkrotnem powiększeniu: *j* — jądro; *p* — plazma; *w* — wodniczki; *z* — ziarna chlorofilu.

Ciała białkowe obok tłuszczów (p. w.) i węglowodanów (p. n.) są zasadniczym składnikiem każdej żywej komórki organicznej. — Przedewszystkiem plazma (p. Rys. 64)

wraz z jądrem komórkowym, ta najistotniejsza część każdej komórki zarówno zwierzęcej jak i roślinnej, przedstawia koloidalny roztwór najrozmaitszych związków białkowych, które tu wraz z węglowodanami i tłuszczami wytwarzają się z przedyskutowanego do wnętrza komórki materiału odżywczego. — Tu też, we wnętrzu komórki, zachodzą dalsze biochemiczne reakcje, które prowadzić mogą do wytwarzania się najrozmaitszych innych związków, np. alkaloidów, terpenów i t. d. — Tu również odbywają się najrozmaitsze fizyko-chemiczne przemiany, np. wytwarzanie ścian komórkowych przez koagulację odpowiedniego rodzaju białka, albo też odwrotny proces przejścia żelu plazmy w stan zolu podczas kiełkowania suchych nasion.

2. *Skład elementarny ciał białkowych.* — Zasadniczymi składnikami białek są pierwiastki: C, H, O, N oraz siarka S, której nie mają tylko najprostsze i to nieliczne białka właściwe.

Fosfor P — nie jest natomiast nieodzownym składnikiem wszystkich białek. — Tylko niektóre ich rodzaje i to bardziej złożone zawierają go w sobie, mianowicie fosforo- i nukleo-proteidy, jakimi są np. kazeina, czyli „sernik“ w mleku, witelina — w żółtku jaj, oraz białka nasion, przedewszystkiem strączkowych.

Żelazo Fe, a także jod J — są też wyjątkowymi składnikami nielicznych i najbardziej złożonych ciał białkowych. Do takich zawierających żelazo ciał białkowych należy czerwony barwik krwi „hemoglobina“, którą omówimy w ustępie o związkach pyrolowych.

Oznaczenie ilościowe — składu elementarnego białek, nie może być dokonane pewnie, a to dla tego, że ich dokładne wyodrębnienie jest zadaniem niezmiernie trudnem, a nieraz nawet nieosiągalnem, jako że są to ciała koloidalne, w ogromnej większości nie krystalizujące się i t. d. (p. w.). Zwykle więc metody rozdziału (p. Rozdz. II) stosowane tu być nie mogą. — Faktem jest jednak to, że procentowa zawartość 5 głównych składników w najrozmaitszych właściwych białek obraca się w szczupłych granicach, albowiem liczbowe wartości % poszczególnych składników niewiele odbiegają od siebie, a mianowicie:

$$\begin{array}{lll} C = 50-54\%; & H = 6.5-7.3\%; & N = 15-17.6\%; \\ O = 21.6-23.5\%; & S = 0.3-2.2\%. \end{array}$$

Doświadczenie. — Obecność azotu i siarki w białku możemy łatwo okazać działaniem wodorotlenku potasowego. W tym celu 1 cm³ białka kurzego rozcieńczamy kilku cm³ wody i gotujemy w probówce z wodorotlenkiem KOH. — Wywiązujący się amoniak NH₃ możemy rozpoznać po woni, lub zapomocą papierku lakmusowego. — Gdy do roztworu w probówce dodamy azotanu ołowiawego Pb(NO₃)₂, opadnie czarny siarczek PbS, a to na skutek działania K₂S wytworzonego z białka działaniem wodorotlenku potasu.

3. *Ciężar drobinowy białek.* — Z podanego wyżej składu pierwiastkowego nie można jednak dla białek wyprowadzić wzoru drobinowego, gdyż ciężar drobinowy drobin białka jest nam dotąd dokładnie nieznany. — Metody fizyczne (p. str. 103—120) nie dadzą się tutaj stosować, gdyż roztwory białka są roztworami koloidalnymi, które ciśnienia osmotycznego nie okazują. — Metody chemiczne (p. str. 100 i n.) także nie dają wyniku, gdyż ściśle badać chemicznie możemy tu dopiero ciała otrzymane przez „odbudowę” pierwotnej drobin białka (p. n.), tj. przez jej rozkład na drobin mniejsze, wywołany np. hydrolizą.

Mimo to jednak sąd nasz o przybliżonej wielkości pierwotnych drobin białkowych, jako drobin olbrzymów, możemy ustalić wnioskowaniem pośrednim, z obliczenia ich prostych wzorów elementarnych, tj. wzorów, które wynikają jedynie z danych analizy ilościowej (p. w. str. 96 i n.). — Zasada rozumowania jest następująca.

Z pierwiastków, tworzących drobinę określonego rodzaju białka, S lub P , albo Fe stanowią najmniejszą procentową ilość, niekiedy zaledwie ułamek procentu. — W budowie pojedynczej drobin pierwiastek taki uczestniczyć musi co najmniej jednym swym atomem. — Przerachowując dane liczbowe ($\%$ zawartości) reszty pierwiastków, tj. C, H, O, N na liczbowy stosunek ich atomów: x, y, z, p do 1 atomu, np. siarki S , w drobinie danego rodzaju białka — co uskutecznia się w sposób podany na str. 96—99, — wyprowadzamy dla białek zawierających siarkę ich najprostszy wzór elementarny ($C_x H_y O_z N_p S_1$). — Podstawiawszy w ten ogólny wzór szczegółowe wartości ciężarów atomowych, oraz wartości x, y, z, p — znalezione dla danego rodzaju białka, otrzymujemy na całość wzoru sumaryczne wartości Σ , przekraczające kilka lub nawet kilkanaście tysięcy.

W ten sposób oblicza się np. dla hemoglobiny — w założeniu, że w niej siarka S wchodzi 1-y atomem — wartość najprostszego jej wzoru elementarnego $\Sigma=7500$. Natomiast, wychodząc z jej $\%$ zawartości żelaza i zakładając $Fe=1$ atom, w ten sam sposób otrzymuje się wartość $\Sigma=15\,000$. Wynik ten może więc być wskazaniem, że w rzeczywistej pojedynczej drobinie hemoglobiny siarka wchodzi nie jednym, lecz 2 atomami. Nie wykluczonym jest jednak, że istotny ciężar drobinowy M tej drobin białka jest jeszcze n -krotnie większy, tj. $M=[\Sigma]_n$, czyli wynosić może i kilkadziesiąt tysięcy, np. dla $n=4$ jest tu $M=60\,000$.

Uwaga. — Z pewnych własności koloidalnego stanu białek a mianowicie z ich „odwracalności równowagi sedymentacyjnej” (p. Chem. Ogól. VIII, str. 77) wyprowadził *Svedberg* sposób oznaczania ich ciężaru drobinowego przy zastosowaniu ultracentryfugi. — Na drodze tej znajduje on np. dla ovo-albuminy $M=34\,000$, zaś dla hemoglobiny $M=67\,000$.

Wnioski ogólne. — 1) Ponieważ %owy skład różnych białek siarkowych jest niewiele odmienny (p. w. str. 310), należy stąd wnosić, że drobin y tego rodzaju białek są wszystkie bardzo wielkie, są to drobin y olbrzymy. — To samo przyjąć należy i dla wszelkich innych rodzajów białek, co wynika z ich cech fizycznych, przede wszystkim jako ciał koloidalnych, a także z ich własności chemicznych, uzyskanych metodą stopniowej ich odbudowy (p. n.). — 2) Z temi olbrzymiemi wielkościami drobin ciał białkowych stoją w przyczynowym związku przede wszystkim ich własności fizyczne, a w pierwszym rzędzie ich koloidalne cechy. — Wielkość ich drobin każe nadto przewidywać możliwość ogromnej ilości izomeronów zwykłych w drobinach tej samej wielkości, a co zatem idzie także możliwość występowania w ich budowie wielkiej ilości asymetrycznych atomów węgla. — Rzeczywistość potwierdza te przepuszczenia najzupełniej. — Faktem jest, że wszystkie prawie rodzaje białek są optycznie czynne, przyczem naturalne białka w przeważającej ilości przypadków wykazują skręcalność lewą.

2. Biochemiczne znaczenie białek. — Znaczenie fizjologiczne ciał białkowych pochodzi przede wszystkim od obecności azotu N w ich składzie. — Ten niezbędny dla wytworzenia białka pierwiastek rośliny pobierać mogą: — 1) pośrednio z nieorganicznych związków azotowych, np. z azotanów $Me.NO_3$ jako ze źródła azotu, lub ze związków amonowych $NH_4.R$, które w sposób naturalny lub sztuczny — wskutek nawożenia — znajdują się w glebie; — 2) bezpośrednio, jak to czynią niektóre rośliny z rodziny motylkowych, np. łubin, przyswajający na związki białkowe wprost azot z powietrza.

Natomiast organizmy zwierzęce nie mogą zupełnie przyswajać azotu ze związków nieorganicznych, a dla pokrycia strat azotu we własnym organizmie wywołanych przez wydzielanie mocznika, kwasu moczowego i t. d., muszą spożywać jako pokarm gotowe związki białkowe, roślinne lub zwierzęce. — Z trzech głównych składników naszego pożywienia: z tłuszczów, węglowodanów (p. n.) i białek, białka są jedynym, bezwzględnie niezbędnym pokarmem, np. dla człowieka dorosłego normalnie w ilości około 75 g na dobę (p. w. str. 239). — Zwierzę, choćby było karmione dostateczną lub nadmierną nawet ilością węglowodanów i tłuszczów, zginąć musi, jeżeli nie otrzymuje białka; natomiast wyżyć może czas jakiś, prawie zupełnie bez szkody, otrzymując wyłącznie pokarm białkowy. — Wśród pokarmów: mięso, jaja, nabiał i t. d. głównie dostarczają nam związków białkowych. — To tak doniosłe znaczenie ciał białkowych tłumaczy wielką uwagę, jaką trudnemu badaniu tych ciał oddawna się poświęca.

3. Własności i reakcje chemiczne ciał białkowych. — Najważniejsze ogólne własności fizyczne ciał białkowych omówiliśmy

w poprzednich ustępach. Tu zajmimy się dalszemi ich cechami, w szczególności temi, które służą do wyróżniania ich rodzajów, oraz ich wyodrębniania.

1. *Wysalanie białek.* — Wysalanie koloidów jest zjawiskiem przemiany ich zolów w żele, wywołane dodaniem do koloidalnego roztworu odpowiedniej ilości obojętnego elektrolitu, i polega — jak wiadomo (p. Chem. Ogól. VIII, str. 201—203) — na zubożeniu własnego elektrostatycznego ładunku „micelli” koloidalnej ładunkiem przeciwiimiennych jonów zaadsorbowanych z elektrolitu (wysalającego) przez powierzchnią wodną warstwę micelli. To rozbrojenie cząstek koloidalnej zawiesiny pozabawia je sił odpychających, pozostają zaś w nich siły energii powierzchniowej, tj. siły przyciągające cząstki koloidalne ku sobie. W wyniku czego następuje „koagulacja”, tj. przejście koloidów ze stanu zolu (rozpuszczenia) w stan żelu (osadu). — Tak skoagulowany koloid może być z powrotem rozpuszczony. Nie trudno przewidzieć, że nastąpi to z chwilą przywrócenia jego cząstkom naboju elektrycznego, co sprawić może dodanie nadmiaru tegoż samego elektrolitu wysalającego. Proces wysalania jest więc przemianą odwracalną, jeśli ma się do czynienia z koloidami trwałymi, jakimi są właśnie białka.

Z powyższego wyjaśnienia przyczyny zjawiska wysalania koloidów należy też wnosić, że rodzaj wysalającego elektrolitu oraz użyta jego ilość zależeć powinna od rodzaju koloidu. Tak jest w rzeczywistości.

Wysalanie białek daje się najłatwiej przeprowadzić roztworem siarczanu amonowego $(NH_4)_2SO_4$. Jeżeli wysolenie odbywa się w temperaturze zwykłej, to przez takie strącenie białko się nie zmienia, gdyż po strąceniu może się na nowo rozpuścić w wodzie czystej. Niektóre rodzaje białek dają się również wysalać za pomocą $NaCl$ lub siarczanu $MgSO_4$. Różnice, z jaką poszczególne rodzaje białek dają się wysalać temi odczynnikami, służą nieraz do rozdzielania mieszanin różnych rodzajów białka (p. np. Albuminy a Globuliny).

Doświadczenie. — Wysalanie białka. — 20 cm³ stężonego roztworu białka kurzego kłócimy z krystalicznym $(NH_4)_2SO_4$: siarczan amonowy się rozpuszcza, natomiast opada biały kłaczkowaty osad białka; po odsączeniu osad ten daje się łatwo rozpuścić w zimnej wodzie.

2. *Ścinanie się białek* — 1) przez zagotowanie lub też — 2) przez dodanie rozcieńczonych kwasów mineralnych, albo — 3) alkoholu. — Działaniem tych czynników białka strącają się z roztworów ich zolów, ale już jako żele chemicznie zmienione. Ścinanie się białek jest więc przemianą nieodwracalną, gdyż białko ścięte już więcej w wodzie się nie rozpuszcza. Przykład białka ściętego przez gotowanie mamy w białku jaja gotowanego przez czas dłuższy (na twardo).

Doświadczenie. — Ścinanie białka. — Stężone roztwory jaja kurzego zaprawiamy: — 1) rozcieńczonym kw. HNO_3 , — 2) alkoholem. — W obu razach opada biały osad nierozpuszczalny w wodzie. Osad ten daje się jednak rozтворzyć (nie rozpuścić!) w rozcieńczonym KOH , oraz w stężonych kwasach solnym HCl , lub siarkowym H_2SO_4 (p. n.).

3. *Strącanie białek solami metali ciężkich.* — Sole jonów Ag^+ , Cu^{++} , Pb^{++} , Hg^{++} , Fe^{++} — już nawet w małym stężeniu strącają białka. Powstałe stąd osady, np. działaniem chlorku żelaza $FeCl_3$, sublimatu $HgCl_2$ i zwłaszcza siarczanu miedzi $CuSO_4$, mają cechy soli i z tego powodu noszą nazwę białczanów. — Działając np. na białczan miedzi mocnym kwasem, np. rozcieńczonym kwasem solnym, z białczanu wydzielamy białko w postaci osadu, podobnie np. jak z krzemianu sodowego przez zakwaszenie opada krzemionka.

4. *Roztwarczanie białek* — w rozcieńczonych zasadach i w stężonych kwasach nieorganicznych. — Białko rozтворzone działaniem rozcień. zasady, lub stężonego kwasu opada jednak po zobojętnieniu zasady lub kwasu, w którym było rozpuszczone. Produkty w ten sposób strącone nie są już pierwotnem białkiem, ale substancją zmienioną, gdyż się w wodzie nie dają rozpuścić; a nadto wodorotlenek potasowy rozkłada je częściowo, wydzielając część azotu w postaci amonjaku NH_3 . — Osady białkowe, opadające z roztworów alkalicznych np. w rozcieńczonym KOH po zobojętnieniu tegoż kwasem, noszą nazwę „albuminatów“, natomiast osady, otrzymane z roztworów w kwasach po zneutralizowaniu zasadą — „syntoninów“.

Roztwarczanie białka ściętego, zarówno w zasadach jak i w kwasach, świadczy, że białko pod względem chemicznym zachowuje się podobnie jak słaby kwas i jednocześnie słaba zasada. Przykłady podobnego zachowania chemicznego widzieliśmy już w aminokwasach (p. w. str. 307).

Kwasowy charakter białka okazuje się również z tego, że wodny roztwór białka może np. roztwarzać świeżo strącony wodorotlenek żelazowy $Fe(OH)_3$. (Doświadczenie!). — Zasadowy zaś charakter białek okazuje się znów stąd, że tworzą one nierozpuszczalne osady z niektórymi kwasami, np. z kw. garbnikowym, pikrynowym (p. n.) i t. d. — Te związki z kwasami służą również do wydzielania poszczególnych rodzajów białek.

5. *Peptonizacja białek.* — Widzieliśmy wyżej, że już przez proste zagotowanie białko się ścina, tj. ulega pewnej przemianie chemicznej, zachowując jednak jeszcze przeważną ilość cech właściwych ciałom białkowym. Również owe albuminaty i syntoniny, aczkolwiek różne od pierwotnego białka, np. od białka kurzego, z którego je otrzymano, należą jeszcze wskutek pozostałych swoich własności do grupy ciał białkowych. — Nieco już więcej

różnią się od białek „albumozy i peptony“, które są ciałami rozpuszczalnymi w H_2O i powstają z białka, działaniem soku trzustkowego, zawierającego enzym „pepsynę“.

1) Peptony mają ogromną doniosłość dla zjawisk trawienia, gdyż nierozpuszczalne białko ścięte, spożyte przez zwierzęta, może się dostać do soków organizmu i obrócić na budowę ciała zwierzęcego tylko przez to, że białka w przewodzie pokarmowym zamieniają się uprzednio na peptony, które jako rozpuszczalne mogą być wessane przez ściany przewodu pokarmowego.

2) Peptony pod wielu względami są jednak jeszcze zbliżone do białek: podobnie jak one np. nie rozpuszczają się w alkoholu i dają charakterystyczne barwne reakcje białek (p. n.). Stanowią one już przejście do amino-kwasów.

3) Natomiast albumozy stoją bliżej właściwych białek: wysalają się siarczanem $(NH_4)_2SO_4$, peptony — nie.

Doświadczenie. — Peptonizacja białka. — 2 g ściętego białka kurzego wstrząsamy ze 100 cm^3 wody i dodajemy nieco soku trzustkowego: po pewnym przeciągu czasu białko roztworzy się zupełnie, zamieniwszy się na pepton. Proces ten odtwarza nam istotną treść procesu trawienia ciał białkowych.

6. *Rozpoznawcze reakcje na białka.* — Oprócz wyżej podanych metod wyróżniania rodzajów białek przez wysalanie, lub działanie na nie zasad i kwasów, istnieją liczne inne reakcje rozpoznawcze, któremi cechują się ciała białkowe. Tu należą reakcje barwne, a mianowicie:

1) Reakcja „biuretowa“ (p. w. str. 287), która objawia się zabarwieniem fioletowem po zadaniu roztworu białka ługiem i wdropleniu 2%-go roztworu $CuSO_4$, a polega na wytworzeniu się odpowiedniego białczanu miedzi.

2) Reakcja „ksanto-proteinowa“ — wytwarzająca żółty osad po zagotowaniu białka ze stęż. HNO_3 .

3) Reakcja *Millona* — polegająca na tem, że roztwory ciał białkowych przez zagotowanie z azotanem rtęci $Hg(NO_3)_2$, zawierającym ślady kw. azotawego HNO_3 , wytwarzają purpurowo-czerwony osad.

Są to wszystko reakcje, wyróżniające pewne kompleksy grup atomowych określonej budowy, z których złożona jest całość wielkiej drobinę białkowej.

4. *Rodzaje ciał białkowych.* — Zgodnie z własnościami chemicznymi różnych białek oraz na podstawie produktów ich odbudowy, którą omówimy następnie (p. n. str. 320 i Tab. XIV) — wszystkie ciała białkowe można podzielić na: — 1) proteiny, czyli białka właściwe, i — 2) proteidy, czyli białka złożone.

A. Proteiny, czyli białka właściwe. — Ich skład elementarny podany jest powyżej (p. str. 310). — Tu należą następujące główne rodzaje białek:

1. *Albuminy* — w szczególności:

Sero-albumina — w surowicy krwi, w białku jaj ptasich.

Lakto-albumina — w nieznacznej ilości, obok kazeiny i lakto-globuliny w mleku, np. krowiem.

Roślinne albuminy — w nasionach strączkowych, w ziarnach zbóż, np. pszenicy.

Charakterystyka grupy: — 1) rozpuszczalność w H_2O , odczyn obojętny; — 2) częściowo dają się krystalizować; — 3) nie dają się wysalać ani $NaCl$, ani $MgSO_4$, lecz są wysalane stężonym (nasyconym) siarczanem $(NH_4)_2SO_4$; — 4) Stosunkowo znaczna zawartość siarki S ($1.5-2\%$).

2. *Globuliny* — w szczególności:

Sero-globulina — obok sero-albuminy — główny składnik białkowy surowicy krwi, jaj i t. d.

Lakto-globulina — w nieznacznej ilości w mleku.

Roślinne globuliny — jako główny składnik białkowy wszystkich nasion.

Charakterystyka grupy: — 1) nierozpuszczalność w H_2O ; rozpuszczalność w obojętnych rozcieńczonych roztworach solnych, z których wydzielić się dają przez dializę (p. Chem. Ogól. VIII, str. 66); lub — 2) dają się wysalać zapomocą $NaCl$, $MgSO_4$ oraz $(NH_4)_2SO_4$; — 3) rozpuszczalność w rozcieńczonych zasadach, a zatem — charakter słabych kwasów.

3. *Białka ściągające się*. — Jest to rodzaj białek bardzo pokrewny globulinom, o słabo zasadowym charakterze. — Tu należą:

Fibrinogen, czyli białko włóknika krwi, którego przemiana w fibrynę (włóknik) powoduje „krzepnięcie” krwi.

Miozyna i miogen — czyli białka tkanki mięśni, również ściągające się samorzutnie.

4. *Prolaminy i gluteliny* — białka wyłącznie roślinne. — Prolaminy odróżniają się od glutelin tem, że są rozpuszczalne w alkoholu (!). Występują zwykle razem w nasionach zbóż, jako najważniejsza część ich białkowych składników.

5. *Sklero-proteiny* — białka wyłącznie zwierzęce — nie występujące zgoła w stanie zolów, lecz wyłącznie w stanie żelów. Dlatego też niema ich w cieczach zwierzęcego pochodzenia (krwi, limfie), ani w plazmie komórek. Dzięki ich zupełnej nierozpuszczalności w wodzie i roztworach solnych — organizm zwierzęcy wytwarza je jako ściany komórkowe tkanek mniej lub więcej twardych, jakimi są np. ścięgna, skóra, włosy, rogi.

Na ich szkielet — osiadają też mineralne składniki kości. Do protein zaliczamy je dlatego, że produkty ich odbudowy są przeważnie te same, co i właściwych białek — a więc przede wszystkim: glikokol, leucyna, kw. asparaginowy, kw. glutaminowy, ale nie tyrozyna, ani fenylo-alanina. — Tu należą:

Kollagen — zasadniczy składnik tkanki kostnej, z którego wrzącą czystą lub słabo zakwaszoną wodą pod nieznacznym ciśnieniem wytwarza się rozpuszczalny w gorącej wodzie produkt gluten. — Po ostygnięciu roztwór glutenu zastyga jako galaretowata masa. Gluten jest pierwszym stopniem odbudowy kollagenu, identycznym z żelatyną, którą się otrzymuje z odtłuszczonych kości, po usunięciu z nich składników mineralnych działaniem HCl . Klej stolarski — jest również żelatyną, lecz nieoczyszczoną.

Keratyna — główny składnik substancyj rogowatych, a więc naskórka, włosów, piór, paznokci, rogów, kopyt i t. d. Jest to produkt niezmiernie odporny, nierozpuszczalny w rozcieńczonych zasadach. Dopiero 10% -wy KOH na gorąco jest w stanie roztworzać keratynę, co oczywiście pociąga za sobą jej głębszą odbudowę.

Elastyna — wytwór główny komórek w tkankach elastycznych zwierząt wyższych jakimi są ścięgła, więzadła i t. d. Wyróżnia się również wielką odpornością na działanie kwasów i alkaliów.

B. Proteidy, czyli ciała białkowe bardziej skomplikowane niż proteiny. — W drobinach proteidów oprócz rdzenia właściwego białka związane są kompleksy całkiem odmiennego układu, czego dowodzą produkty ich odbudowy. — Proteidy są to połączenia białek z innymi, przeważnie bardzo złożonymi związkami organicznymi, nie należącymi do amino-kwasów. — Nie rozpuszczają się również w alkoholu, lecz się nim „ścinają“.

1. **Nukleo-proteidy**. — Jak świadczy ich nazwa (*nucleus* = jądro) są głównym składnikiem białkowym jądra każdej komórki zwierzęcej i roślinnej. Ich odbudowa świadczy, że są to związki białek z kw. amino-fosforowym $NH_2.PO(OH_2)$, albo z kwasami nukleinowymi, które są też pochodne kw. fosforowego. A zatem „fosforo-proteidy“ i właściwe „nukleo-proteidy“ — już samą obecnością fosforu P — wyróżniają się od białek właściwych. Nadto zawartość innych składników jest w nich odmienna, a mianowicie mniej w nich węgla C , a więcej tlenu O :

C = ok. 41%; O = ok. 31%; P = ok. 5.7%.

Charakterystyka grupy: — 1) stosunkowo silna kwasowość; — 2) nierozpuszczalność w H_2O ; — 3) roztwarzalność w ługach, np. KOH aq; — 4) nieroztworzalność w rozcieńczonych kwasach; — 5) te same reakcje barwne, co i protein.

Sernik, czyli kazeina — główny składnik ciał białkowych w mleku, który przy zwykłej fermentacji mleka (p. w. str. 292) ścina się wytworzonym kwasem mlekowym jako „twaróg“, czyli

surowy ser z wykły. Sernik działaniem enzymu „chymazy“, występującego w soku żołądkowym, szczególnie cieląt, sam też ulegać może dalszej fermentacyjnej przemianie, która prowadzi do wytworzenia się para-kazeiny, jako pierwszego produktu przemiany. — W zależności od temperatury, w której przebiega ta fermentacja, powstają stąd: — 1) w podniesionej temp. — „sery twarde“ — typu sera szwajcarskiego, lub — 2) przez fermentację na chłodno — „sery miękkie“ — typu sera francuskiego, jak np. camembert.

Sernik — działaniem formaliny rogowacieje, dając ważny technicznie produkt zwany „galalitem“ (p. w. str. 205).

Witelina — jest głównym białkowym ciałem żółtka jaj ptasich. Można ją z roztworu w soli kuchennej wydzielić drogą dializy.

2. Gliko-proteidy. — Są to związki białek właściwych z węglowodanami (do 25⁰/₁₀₀ zawartości węglowodanowej części). Tu należą też białkowate ciała śluzowe, tj. mucyny i mukoidy. — Obecność stosunkowo znacznego kompleksu węglowodanowego w gliko-proteidach sprawia, że zawartość w nich azotu jest stosunkowo mała $N = \text{ok. } 12^0/_{100}$ (por. str. 310).

Charakterystyka grupy: — 1) odczyn kwaśny; — 2) nierozpuszczalność w H_2O ; — 3) roztwarzalność w ługach, w szczególności w wodzie wapiennej, z czego powstaje śluzowaty produkt, nie ścinający się przez zagotowanie i nie tracący się nadmiarem kwasów, nawet azotowego.

Ovo-albumina — jest to główny składnik białka jaja kurzego. Daje się wykrystalizować. Wysala się siarczanem $(NH_4)_2.SO_4$.

Mucyny — stanowią główną treść śluzowatych wydzielin nabłonka organów oddechowych, a więc śliny, flegmy i t. d. Analitycznymi połączeniami są też:

Mukoidy, występujące obok innych ciał białkowych w różnych tkankach zwierzęcych, np: osseo-mukoid — w kościach, corio-mucoid — w skórze, ovi-mucoid — w białku jaj, sero-mucoid — w surowicy krwi.

3. Hemoglobiny. — Są to połączenia białek właściwych ze złożonymi barwikami organicznymi, zawierające żelazo Fe .

Hemoglobina — jest to barwna substancja białkowa czerwonych ciałek krwi. — Można ją rozdzielić na białko właściwe i hematynę. Hematyna zaś z kw. solnym tworzy heminę, która jest chlorowodorkiem hematyny. — Hemina łatwo się krystalizuje w postaci charakterystycznych czerwono-brązowych tabliczek rombów — Rozpoznawcza mikroskopowa reakcja *Teichmanna* na krew, mająca doniosłe zastosowanie w medycynie sądowej, do rozpoznania plam krwi, polega na wykrystalizowywaniu heminy z wrzącego roztworu kwasu octowego i soli kuchennej. — Inne własności hemoglobiny, w szczególności jej rola w oddychaniu, będą omówione później (p. indeks).

5. Budowa ciał białkowych. — 1. *Rozważania wstępne.* — Od chwili wywodu pierwszych wzorów budowy (alkoholu i kw. octowego, Rozdz. V) przekonaaliśmy się dowodnie, że celem głównym w badaniu własności chemicznych ciał złożonych, a związków węglowych w szczególności — jest określenie ich budowy. Znając bowiem budowę związku, a więc i jego zasadnicze własności chemiczne, łatwiej można rozwiązać drugie główne zadanie, mianowicie — odtworzyć go syntetycznie. — Osiągnięto to już w ogromnej ilości przypadków również i dla ciał, wytwarzanych w przyrodzie, np. w gromadzie tłuszczów, cukrów i t. d. — Inaczej rzecz się ma z białkami.

W ogromnej gromadzie ciał białkowych, tego rodzaju rezultatów w pełni nie osiągnięto jeszcze, a z poprzednich ustępów wiemy, że stoją temu na przeszkodzie: — 1) nie tylko ogromne trudności w wyodrębnianiu tych ciał, — 2) lecz również i niezwykła wielkość drobin białkowych. Mimo to uczyniono już pierwszy zasadniczy wyłom: poznano ogólne metody postępowania, jakimi iść należy, albowiem drogą hydrolitycznej odbudowy białek stwierdzono nieodwołalnie, iż amino-kwasy są temi cegiełkami z których zbudowany jest szkielet zasadniczy każdej drobin białkowej. — Jest to niepodzielną i niezaprzeczoną zasługą niemieckiego badacza *E. Fischera*, który w swych klasycznych pracach nad białkami, z lat 1902—1908, potrafił nie tylko znaleźć właściwą drogę „odbudowy“ białek, lecz podał też metody wyodrębnienia wytwarzanych przez tę odbudowę produktów, a nadto zdołał z amino-kwasów syntezować wysoko drobinowe ciała (polipeptydy), stojące już bardzo blisko białek naturalnych.

2. *Stan zagadnienia przed E. Fischerem.* — Sucha destylacja ciał białkowych wykazuje, że produktami jej są: HCN ; H_2S ; CO_2 ; H_2O , benzol C_6H_6 i jego homologi oraz wiele innych związków. — Gnucie białek — drogą naturalnej fermentacji — daje w wyniku: NH_3 , H_2S , lotne kwasy tłuszczowe (masłowy, walerjanowy), amino-kwasy (leucynę, tyrozynę, oraz skatol, ptomainy, kresol i t. d. — Stapienie białek z KOH — prowadzi do analitycznego rezultatu. — Utlenianie, dokonywane w rozmaity sposób, doprowadza do wytwarzania: lotnych kwasów tłuszczowych, HCN , nitryli różnych, kw. benzoesowego i t. d. — Słowem wszystkimi temi metodami postępowania — osiągnano jedynie produkty stosunkowo proste, jako rezultat całkowitego niemal rozpadu złożonych drobin białka. Z wyników tych niepodobna było odtworzyć budowy białek.

Dopiero *Schützenberger*, jako pierwszy, obierając drogę hydrolizy wykazał, że produktami rozpadu pierwotnego białka jest zawsze mieszanina różnych amino-kwasów, a otrzymane podane powyżej produkty rozpadu białek — są właściwie produktami rozpadu amino-kwasów. — Bez dokładnego rozdzielenia tej mieszaniny amino-kwasów i ustalenia ich rodzajów, niepodobna było

jednak ustalić rodzaju i składu białka, z którego kwasy te odbudowane zostały. — Zadanie to, jako pierwsze, rozwiązał *E. Fischer*.

3. *Odbudowa białek metodą E. Fischera*. — 1) Hydrolizy białek, tj. ich rozszczepiania z pobraniem wody, dokonywał *Fischer* za pomocą gotowania ze stęż. kw. HCl , bądź też 25% -ym kw. H_2SO_4 . — Powstałą stąd mieszaninę amino-kwasów, nie dającą się zwykłymi sposobami rozdzielić, poddawał następnie estryfikacji, przepuszczając suchy HCl w roztwór amino-kwasów w absolutnym alkoholu C_2H_5OH . — Z powstających stąd chlorowodorów estrów tych amino-kwasów, np. z chlorowodoru estru glikokolu $HCl.(NH_2.CH_2.CO.OCH_2H_5)_3$ działaniem stęż. KOH w niskiej temperaturze odszczepiał HCl , i wolne już wtedy estry amino-kwasów ekstrahował eterem. — Wreszcie tę mieszaninę estrów poddawał destylacji frakcjonowanej pod zmniejszonym ciśnieniem, a wyosobnione stąd estry, drogą analizy i oznaczenia ciężarów drobinowych mógł już jak najdokładniej definiować.

Stwierdzone zostało, że w ten sposób można było nie więcej jak około 70% pierwotnego białka otrzymać pod postacią jego produktów odbudowy.

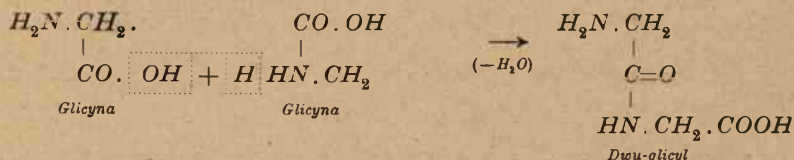
2) Ogólne wyniki tej hydrolitycznej odbudowy białek obrazują się najlepiej w następującej Tab. XIV.

Tab. XIV. — Skład typowych rodzajów białek.

Produkty hydrol. odbudowy	Hemo- globina %	Kazeina %	Żelatyna (klej) %	Kera- tyna %	Fibroina %
Glikokol	—	—	16.5	4.7	wiele
Alanina	4.—	0.9	0.8	—	21.—
Leucyna	27.8	10.5	2.1	7.1	1.5
Kw. asparaginowy	4.3	1.2	0.6	—	—
Kw. glutaminowy	1.7	10.7	0.9	3.7	—
Arginina	5.2	4.8	7.6	—	1.—
Histydyna	10.5	2.6	0.4	—	—
Tyrozyna	1.3	4.5	—	3.2	10.—
Prolina	2.3	3.2	5.2	3.4	—
Cystyna	0.3	0.1	—	8.—	—

4. *Kondensacja amino-kwasów na polipeptydy*. — Po stwierdzeniu w powyższy sposób podstawowych związków, z których zbudowany jest zrab drobin ciał białkowych, zagadnienie odwrotne, tj. synteza białka z amino-kwasów — stanęło odtworem. — *E. Fischer* wnet też przystąpił do niego, jako że zagadnienie to jest jednym z najbardziej doniosłych problemów syntezy chemicznej wogóle, a syntezy bio-chemicznej w szczególności.

Droga postępowania była jasna. Jeśli odbudowa białka naturalnego dohonywa się przez postępowe uwodnienie (hydrolizy) jego drobin, to synteza wymagać musi przemiany odwrotnej tj. odwodnienia (dehydratacji). Wiedziony tem rozważaniem zdołał *E. Fischer* dokonać przedewszystkiem kondensacji drobin kwasu amino-octowego, czyli glikolu albo glicyny na dwu-glicyl, czyli glicyno-glicynę w myśl przemiany:



W podobny sposób zdołał on również kondensować inne amidokwasy i otrzymywać produkty, złożone z 3, 4 i 5 i t. d. reszt aminokwasowych. Produkty te nazwał „peptydami“.

Te „peptydy“ — w szczególności wyższe, tj. polipeptydy, poczynawszy od cztero-peptydów do ośmio-peptydów mają własności niezmiernie zbliżone do peptonów, (p. w. str. 315), tj. produktów rozkładu naturalnego białka: — dają np. reakcje barwne ksantoproteinową i biuretową (p. w. str. 315), hydrolizują się przez gotowanie z kw. *HCl* i roztwarzają się działaniem soku trzustkowego itd.

Wielo-peptyd o największej drobinie, jaki otrzymał *Fischer*, zawiera w sobie 18 rdzeni amino-kwasowych, w tem 15 glikokolu a 3 leucyny. Przewyższa on swym ciężarem drobinowym $M = 1213$ większość naturalnych drobin tłuszczowych np. trój-stearynianu o $M = 891$. Jest to jeden z największych układów drobinowych, które otrzymano sztucznie. Słuszne więc jest twierdzenie, że gdyby polipeptyd ten wykryto w pierw w produktach naturalnych, nie wahanoby się zaliczyć go do grupy właściwych białek!

XXIII.

Węglowodany.

Skład elementarny węglowodanów i ich podział. — W rozdziale niniejszym zajmiemy się grupą ciał niezmiernie rozpowszechnionych w świecie organicznym, w szczególności w państwie roślinnym, a mianowicie — cukrami, skrobią, błonnikiem i t. d. Ciała te obejmujemy nazwą węglowodanów, a to dlatego, iż skład ich chemiczny wyrazić się daje zawsze ogólnym wzorem $\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O}_m$, w którym, jak widzimy, stosunek wodoru *H* do tlenu *O* jest taki sam jak w wodzie $2m : m$, tj. $= 2 : 1$.

Wzór ten można też ująć wyrażeniem nieco bardziej szczegółowem, a mianowicie w postaci:

$$\underline{[x C_n H_{2n} O_n - (x-1) H_2 O]}$$

która wskazuje na związek pomiędzy składem węglowodanów prostych $x=1$, a składem węglowodanów złożonych (wyższych), gdzie $x > 1$, np. $x = 2, 3$ i t. d.

1. *Węglowodany proste.* — Gdy $x = 1$, wyrażenie powyższe daje wzór ogólny $C_n H_{2n} O_n$.

Najprostszem z ciał, odpowiadających temu ostatniemu wzorowi, byłby oczywiście związek, w którym $n = 1$, tj. ciało o wzorze: CH_2O . Jest to znany nam aldehyd mrówkowy: $H.CH:O$. — Zakładając $n = 2$, otrzymamy wzór szczegółowy $C_2H_4O_2$, odpowiadający związkowi $CH_2(OH).CH:O$, czyli aldehydowi glikolowemu. — Podstawiając $n = 3$, otrzymamy znów ciało o drobinie $C_3H_6O_3$, odpowiadające związkowi $CH_2(OH).CH(OH).CH:O$, lub związkowi $CH_2(OH).CO.CH_2(OH)$, a więc połączeniom, które powinny być albo aldehydo-, albo ketono-alkoholami. — I tak samo dalej dla $n = 4, 5, 6 \dots$ aż do $n = 10$ włącznie.

Ciała te są istotnie znane i dokładnie zbadane. Noszą ogólne nazwy: $C_3H_6O_3$ — triozy; $C_4H_8O_4$ — tetrozy; $C_5H_{10}O_5$ — pentozy; $C_6H_{12}O_6$ — heksozy; $C_7H_{14}O_7$ — heptozy; $C_8H_{16}O_8$ — oktozy; $C_{10}H_{20}O_{10}$ — dekozy.

Nas tu przedewszystkiem zajmą heksozy, ciała o drobinie $C_6H_{12}O_6$, a to dlatego, że do heksoz należą najprostsze rodzaje cukrów — związków, występujących licznie w przyrodzie, których własności chemiczne są typowymi własnościami wszystkich węglowodanów.

2. *Węglowodany złożone (wyższe).* — Oprócz cukrów, odpowiadających wzorowi heksoz $C_6H_{12}O_6$, istnieją cukry o bardziej złożonej drobinie, ale zawsze takiej, że ilość atomów węgla jest wielokrotnością ich liczby w heksozach, a więc: $C_{12}, C_{18} \dots C_{6x}$. Są to więc węglowodany, odpowiadające we wzorze ogólnym szczegółowym wartościom: $n = 6$ i $x = 2, 3$ i t. d. — Gdy nadto wartość x jest stosunkowo wysoka, np. $x = 20$, wtedy liczbowa wartość wyrażenia ogólnego zbliża się do wartości wzoru: $(C_6H_{10}O_5)_x$.

Wszystkie te wyższe węglowodany dają się zawsze przez hydrolizę, tj. przez pobranie drobin wody, rozszczepić

na cukry o wzorze heksoz, które już dalej zwykłemu rozszczepieniu hydrolitycznemu nie ulegają.

Wskutek tego cukry o wzorze heksoz $C_6H_{12}O_6$ noszą nazwę poprostu monosacharydów albo sacharomonozy, cukry zaś wyższe o C_{12} , C_{18} , C_{24} i t. d. — atomach węgla — odpowiednie nazwy: bisacharydów, trójsacharydów, aż do polisacharydów (polioz), jakimi są dekstryny, skrobia, glikogen, błonnik, ogólnego składu $(C_6H_{10}O_5)_x$.

1. Monosacharydy, czyli monozy,

tj. Cukry proste.

1. Występowanie i własności fizyczne. — 1. *Występowanie.* — Cukry tej kategorii są węglowodanami o zawartości od C_3 do C_{10} atomów węgla w drobinie. — Jednak naturalne cukry roślinne należą tylko do pentoz C_5 , heksoz C_6 i heptoz C_7 . — Najprostszy cukier „dianza“ $CH_2(OH).CH:O$, czyli aldehyd glikolowy, jest ciałem macierzystem, z którego organizmy zwierzęce budują złożony cukier „glikogen“ i który jest składową częścią wszystkich prawie komórek zwierzęcych tkanek (p. n.).

2. *Własności fizyczne.* — Wszystkie sacharomonozy są bezbarwnymi, krystalicznymi ciałami rozpuszczalnymi w H_2O , bardzo mało rozpuszczalnymi w alkoholu, nierozpuszczalnymi w eterze. — Posiadają smak słodki. — Krystalizują się trudno. — Nie destylują się, albowiem za silnem ogrzaniem ulegają rozkładowi. — Prawie wszystkie heksozy posiadają zdolność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego w większym lub mniejszym stopniu: naturalne — przeważnie w prawo.

2. Własności chemiczne. — Monosacharydom w szczególności heksozom odpowiada ogólny wzór drobinowy $C_6H_{12}O_6$. — Chemiczne własności monozy — charakteryzują następujące reakcje:

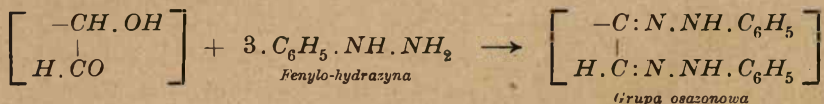
1. *Utlenianie.* — Wszystkie monosacharydy utleniają się łatwo, a zatem działają redukująco na zasadowe roztwory soli Ag , Cu i innych szlachetnych metali, wskutek tego: — a) strącają srebro Ag z amonjakalnego roztworu Ag_2Cl , — b) strącają Cu_2O z roztworu soli miedziowych (p. n. Doświadczenia 1 i 2). — Produktami utlenienia są oksy-kwasy: jedno-karboksyłowe, np. z glikozy powstają: kw. glikonowy, i dwu-karboksyłowe kw. cukrowe.

2. *Kondensacja smołowa.* — Przy ogrzewaniu z KOH , $NaOH$ ulegają kondensacji, wskutek czego żółkną i następnie powoli zesmalają się zamieniając się na ciała żywicowate. (p. *Dośw.* 3).

3. *Oksymy.* — Z hydroksylaminą NH_2OH — dają odpowiednie oksymy, tj. ciała, zawierające grupę $[=N.OH]$ (p. w. str. 200 i 209), związaną podwójnem wiązaniem z atomem węgla łańcucha monosacharydowego.

4. *Hydrazony i osazony.* — Z hydrazynami, np. z fenylohydrazyną $C_6H_5.NH.NH_2$ — podobnie jak aldehydy i ketony (p. str. 200) — wytwarzają hydrazony (*E. Fischer*), mało rozpuszczalne ciała, i ostatecznie dają krystaliczne, żółte, w wodzie jeszcze mniej rozpuszczalne, osazony. — Związki te są bardzo ważne dla wyosobnienia i odróżniania poszczególnych cukrów.

Uwaga. — Reakcje (3) i (4) p. n. są wyrazem obecności w drobinie cukrów grupy karbonylowej $[=CO]$. — Jedna taka grupa karbonylowa, jak w aldehydach lub ketonach daje z 1 drobiną fenylo-hydrazyny odpowiedni hydrazon, tj. winna przejść w grupę $[=C:N.NH.C_6H_5]$, (p. w. str. 200). — Osazony są natomiast połączeniami, zawierającymi 2 grupy hydrazonowe, sąsiadujące ze sobą. — Wytworzenie się drugiej grupy hydrazonowej w osazonach jest wynikiem działania 2 dalszych drobin fenylo-hydrazyny na sąsiadującą z karbonyłem w cukrach grupę alkoholową $[=CH.OH]$, która rozszczepia jedną drobinę fenylo-hydrazyny na anilinę $C_6H_5.NH_2$ i amonjak NH_3 , przechodząc sama w karbonyl $[=CO]$, a ten następnie z 3-cią drobiną fenylo-hydrazyny wytwarza drugą grupę hydrazonową. Ostatecznie więc:



Wszystkie te reakcja stwierdzają więc, że monosacharydy są to ciała, posiadające własności: — albo aldehydów, — albo ketonów.

Ponadto szereg innych reakcyj każe przyjąć, iż monosacharydy są zarazem wielohydroksylowymi — w szczególności 5-hydroksylowymi — alkoholami, a mianowicie:

5. *Cukrzany.* — Przez gotowanie z $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ monosacharydy tworzą odpowiednie alkoholany, z których z powrotem działaniem CO_2 można wydzielić heksozę.

6. *Estry.* — Pod wpływem kwasów, np. azotowego HNO_3 , octowego $CH_3.COOH$, heksozy tworzą odpowiednie estry, o zawar-

tości od 1 do 5 reszt kwasowych. Estrы te zmydlają się z powrotem na heksozę i odpowiedni kwas. — Takiego rodzaju estrы, np. z kw. fosforowym, wchodzą w skład kwasów nukleinowych (p. w. str. 317), z kw. siarkowym występują w agar-agarze.

Uwaga. — Działanie kwasów mineralnych na monozy może iść też w innym kierunku, a mianowicie: — 1) przez gotowanie ze stężonymi kwasami powstają pochodne furanu (p. n.), — 2) z rozcieńczonymi natomiast — tworzy się kw. lewulinowy (p. n. str. 327).

7. *Glikozydy.* — Są to połączenia typu eterów, albowiem wytwarzają się: przez zastąpienie *H* w hydroksylu *OH* grupy alkoholowej — przedewszystkiem pierwszorzędnej [CH_2OH], a także i drugorzędnej [CH.OH] — przez alkil *A*, np. metyl CH_3 ; lub przez aryl *Ar*, np. fenyl C_6H_5 , a także przez rodniki heterocyklowe. — Glikozydy występują pospolicie w świecie roślinnym, a także również i w organizmach zwierzęcych. — Sztucznie można je łatwo otrzymywać z cukrów: — 1) działaniem jodków alkilów, np. jodku CH_3J , a także — 2) działaniem wprost alkoholu wobec *HCl* (*E. Fischer*). — W ten sposób np. z 1 drob. heksozy i 1 drob. alkoholu CH_3OH powstaje metylo-glikozyd w myśl przemiany:



Reakcja ta jest odwracalna i przebiega w kierunku ($\leftarrow$) za ogrzaniem glikozydów z rozcień. kwasami mineralnymi np. z *HCl*.

Doświadczenia. — 1) Wydzielanie zwierciadła srebrnego. — Rozcieńczony roztwór cukru gronowego umieszczamy w probówce, lub małej kolbce, którą poprzednio starannie przemyto stęż. H_2CrO_4 , lub eterem dla odtłuszczenia wewnętrznych ścian. Następnie wlewamy doń kilkanaście kropel odczynnika *Tollensa*. Jest to amonjakalny kilkuprocentowy roztwór AgNO_3 , przygotowany według recepty: roztwór 10% AgNO_3 i 10% NaOH zmieszane w stosunku 1:1 i zadane NH_3 aż do rozpuszczenia powstałego osadu. Reakcję wydzielania się lusterka przyspieszyć można ogrzaniem.

2) *Próba Fehlinga.* — Odczynnik *Fehling'a* (str. 305) jest to alkaliczny roztwór soli miedziowej, przygotowanej najlepiej według recepty: 34.5 g ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) kryst. siarczanu miedzi, 200 g soli *Seignette'a* ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{NaK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 50 g NaOH w 1 litrze H_2O . — Za ogrzaniem roztworu cukru gronowego z odczynnikami Fehlinga opada na dno probówki czerwony osad Cu_2O .

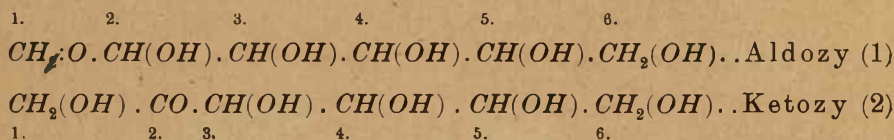
3) *Zesmolanie.* — Ogrzewamy w probówce roztwór cukru gronowego z NaOH lub KOH . Roztwór żółknie coraz intensywniej i staje się wreszcie ciemno-brunatnym.

3. Budowa heksoz. — 1. *Wzory otwarte.* — Na zasadzie powyżej podanych reakcji ogólnych heksoz, a także zgodnie z wieloma innemi szczegółowemi przemianami — wszystkie heksozy można podzielić na 2 rodzaje:

1) Heksozy o 5 grupach hydroksylowych OH i jednej grupie aldehydowej $[-CHO]$, czyli aldo-heksozy, zwane w skróceniu aldozami.

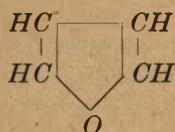
2) Heksozy o 5 grupach hydroksylowych OH i jednej grupie ketonowej $[=CO]$, czyli keto-heksozy, zwane w skróceniu ketozami.

Zgodnie więc z temi faktami heksozom należy przypisać budowę o normalnych łańcuchach, odpowiadającą wzorom:

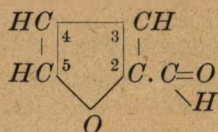


Przyczem z wyników reakcji utleniania wynika, że w aldozach grupa aldehydowa $[-CH:O]$ tworzy koniec łańcucha węglowego, a w ketozach grupę karbonylową stanowi 2-gi z brzegu łańcucha atom węglowy.

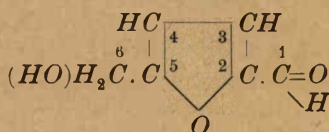
2. *Wzory zamknięte.* — Te „otwarte“ wzory budowy heksoz nie odpowiadają jednak innym, dalszym reakcjom tego rodzaju cukrów, a mianowicie przedewszystkiem wytwarzaniu się pochodnych „furanu“, który jest niewątpliwie związkiem o zamkniętym hetero-cyklowym rdzeniu, wzoru (1):



(1) Furan



(2) Furool

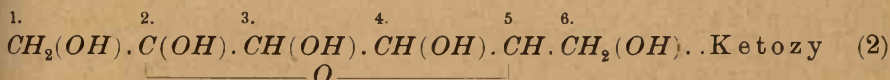
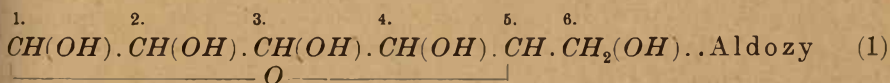


(3) — Oksy-metylo-furool

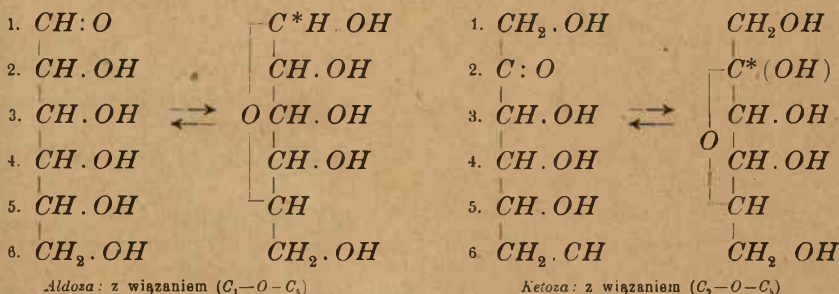
Jest bowiem faktem, że pentozy $C_5H_{10}O_5$ przez gotowanie z silnemi kwasami mineralnemi (np. HCl , H_2SO_4) wytwarzają charakterystyczny lotny związek „furfurol“, zwany też furolem (wzór 2), który jest aldehydową pochodną furanu, i odznacza się tem, że z aniliną wobec HCl tworzy czerwone zabarwienie. (*Uwaga.* — Reakcja rozpoznawcza na pentozy!).

Heksozy $C_6H_{12}O_6$ natomiast w tych warunkach — gotowania ze stężonym HCl przechodzą w pierwszym stopniu przemiany w α -oksy-metylo-furol, który ma budowę zamkniętą, jaką przedstawia wzór (3), poczem zamieniają się na kwas lewulinowy $CH_3.CO.CH_2.COOH$ przez hydrolityczne rozszczepienie wiązania (C_5-O-C_2) pomiędzy 2-im i 5-y węglem i odpadnięciu grupy aldehydowej w postaci kw. mrówkowego $H.COOH$.

Przemiany te nie tłumaczą się zgoła „otwartymi“ wzorami budowy pentoz i heksoz, stają się natomiast oczywiste, gdy zgodnie z propozycją *Tollensa*, dla monoz, w szczególności heksoz, przyjmujemy budowę zamkniętą, wyrażającą się wzorami:



Ponieważ jednak nie ulega żadnej wątpliwości, że w całym szeregu poprzednio wymienionych reakcyj heksozy reagują tak, jak właściwe aldehydy i ketony, o gotowych grupach aldehydowej $[-CH:O]$ i ketonowej $[=C:O]$, a więc o budowie „otwartej“ — przeto widoczna, że w wolnym stanie drobiny heksoz istnieć mogą w obu postaciach: „otwartej i pierścieniowej“ budowy. — Innemi słowy mamy tu znów przykład tautomerycznej równowagi, w szczególności tautomerji desmotropowej (p. w. str. 253), wyrażającej się wzorami równowag:

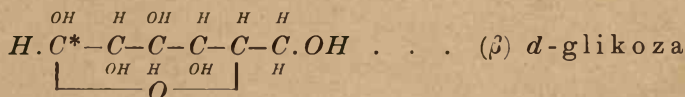
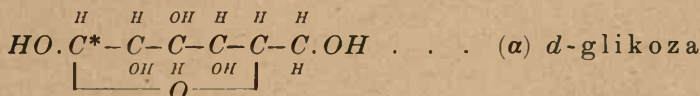


3. *Stereoizomerja obu form budowy heksoz.* — 1) Wzory otwarte. — W stanie „otwartej“ drobinowej budowy ilość asymetrycznych atomów C w aldo-heksozach wynosi 4,

a mianowicie atomy: C_2 , C_3 , C_4 i C_5 . — W keto-heksozach zaś tylko 3, a mianowicie węgle: C_3 , C_4 i C_5 . — Ponieważ wszystkie asymetryczne atomy węgla są tu strukturalnie różne, albowiem 4 podstawniki każdego z nich nie są te same (a więc przeciwnie jak u 2 asymetrycznych węgli kw. winowych, gdzie są one w obu C^* takie same) przeto — zgodnie z wymaganiem teorii, w którą tu bliżej wchodzić nie możemy, — ilość możliwych izomeronów optycznych aldo-heksoz wynosić tu winna: $2^n = 2^4 = 16$, albo szczegółowiej 8 par „optycznych antypodów“ (p. uwaga str. 304). — I rzeczywiście prawie wszystkie z nich są wykryte, chociaż tylko niektóre są naturalnymi produktami.

2) Wzory pierścieniowe. — Gdy natomiast w ten sam sam sposób zliczymy ilość możliwych izomeronów aldo-heksoz w „pierścieniowym“ stanie ich drobin, to okaże się, że mamy tu o jeden asym. atom węgla więcej, mianowicie węgiel C^* , (p. wzór powyżej), czyli razem 5-asym. C^* , a zatem ilość możliwych izomeronów musi wzrosnąć do liczby: $2^n = 2^5 = 32$.

W samej rzeczy istnieją np. 2 stereo-odmiany d -glikozy o różnej skręcalności właściwej, odpowiadające 2 różnym wzorom pierścieniowym *Tollens'a*, a mianowicie odmiany α i β , które wyróżniają się układem podstawników przy 1-ym asym. C_1^* :



Uwaga. — Mutarotacja monoz. — Stwierdza się, że skręcalność optyczna roztworów glikozy, a także i większości innych mono-sacharydów, nie ustala się odrazu, lecz osiąga stałą wartość dopiero po pewnym czasie. — Ta zmienność skręcalności (mutarotacja) heksoz tłumaczy się następująco: w świeżo przygotowanym roztworze są możliwe 3 odmiany drobin tej samej heksozy: — 1) otwarta forma i — 2) dwie odmiany α - i β -budowy pierścieniowej. Najprawdopodobniej odmiana otwarta zanika, i wytwarza się stan równowagi obu odmian pierścieniowych: α -odm. $\rightleftharpoons$ β -odm., określający końcową wartość skręcalności.

4. Reakcje fermentacyjne. — 1. *Ogólna charakterystyka.* —

W poprzednich rozdziałach już kilkakrotnie omawialiśmy reakcje fermentacyjne, w szczególności: fermentację alkoholową cukrów (p. w. str. 186), fermentację octową alkoholu (p. w. str. 216), fermentację masłową (p. w. str. 220) cukrów, fermentację mlekową (p. w. str. 292), oraz przygodnie wzmiankowaliśmy ogólnie o przemianach tego rodzaju różnych naturalnych produktów tłuszczowych i białkowych, np. o jełczeniu masła, dojrzewaniu serów, gniciu białek i t. d.

Definicja ogólna reakcyj fermentacyjnych streszcza się w następujących ich cechach:

1) Są to reakcje wywołane drobnoustrojami, różnych rodzajów bakteryj i grzybków.

2) Odbywać się mogą bez dostępu tlenu powietrza.

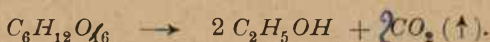
3) Zachodzą tylko w granicach temperatur zwykłych, lub nieco podwyższonych (najw. 45°), nigdy jednak poniżej temp. marznięcia cieczy.

4) Przebiegowi ich towarzyszy przeważnie wydzielanie się gazów, przedewszystkiem CO_2 , a także NH_3 (z białek).

5) Energetycznie są to przemiany słabo-egzotermiczne, towarzyszy im przeto zwykle słabe ogrzewanie się fermentującego produktu.

6) Produkty reakcyj fermentacyjnych są niezmiernie różnorodne, zależy to od fermentującego substratu oraz od rodzaju działającego fermentu.

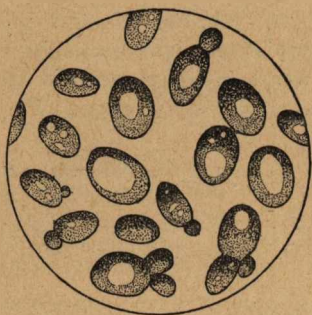
Reakcje fermentacyjne ciał organicznych znane były od dawna i od dawna też użytkowano je praktycznie. — Pierwszą z nich dokładniej zbadaną była fermentacja alkoholowa cukrów, której końcowy wynik już *Gay-Lusac* określił formalnie jako przemianę:



2. *Enzymy — jako czynnik przyczynowy procesów fermentacyjnych.* — Udział drobnoustrojów w procesach fermentacyjnych, mimo wielu prac w tym przedmiocie podejmowanych przez całe niemal stulecie, nie był dostatecznie wyświetlony. Nawet *Pasteur* — twórca bakterjologii, stał na stanowisku, że fermentacja jest zjawiskiem wyłącznie biochemicznym (fizjologicznym), nierozdzielnie związanem z obecnością i rozwojem żywych drobnoustrojów w środowisku fermentującym. Dopiero *E. Buchner* (1897 r.) dowiódł, że tak nie jest. Wykazał on bowiem, że sok wyciśnięty zabitych i zmielonych drożdży (p. Rys. 65) posiada również zdolność fermentowania rozczynów cukru.

Czynnikiem przyczynowym fermentacji alkoholowej cukrów musi więc być substancja martwa, rozpuszczalna w wodzie. Ponieważ przez zagotowanie jej roztworu wodnego — utracą ona zdolność wywołania fermentacji — przyjąć należy, że jest to ciało

białkowe, ścinające się ze ogrzaniem, swoiste co do swych własności chemicznych. *Buchner* nazwał je „zymazą“. — W analogiczny sposób ten sam badacz udowodnił, że i inne procesy fermentacyjne,



Rys. 65. — Drożdżowe komórki w kilkasetkrotnem powiększeniu.

wywoływane różnemi grzybkami, jak np. fermentacja mlekowa, octowa i t. d., nie są nierozdzielnie związane z obecnością tych drobnoustrojów, lecz pochodzą od swoistych produktów, wytwarzanych przez te mikro-organizmy. Produkty te otrzymały ogólną nazwę „enzymów“. — Są one wytwarzane zarówno przez grzybki, jak i przez bakterje fermentacyjne, aczkolwiek z tych ostatnich nie zdołano ciał tych oddzielić. Nie ulega też wątpliwości, że tegoż samego rodzaju ciała, tj. enzymy, występują również w różnych sokach trawiennych wyższych organizmów zwierzęcych, są

więc wytworami różnych gruczołów i organów przewodu pokarmowego, znajdując się też i we krwi.

3. *Rodzaje i wspólne cechy enzymów.* — 1) Rodzaje enzymów. — Wyróżnianie rodzajów enzymów polega na razie jedynie tylko na rodzaju fermentacji, które są w stanie wywoływać. Niektóre z nich wymieniliśmy poprzednio (p. w. str. 185). — Skład chemiczny enzymów nie jest dotąd bowiem dokładnie poznany: większości enzymów nie zdołano nawet jeszcze wyosobnić z roztworów i otrzymać w stanie czystym.

2) Wobec tego — nie może być przeto odpowiedzi na pytanie, jaki jest ich udział w mechanizmie reakcyj, które wywołują. Formalnie jedynie — rzecz biorąc — widzimy, że działają one podobnie jak katalizatory, tj. czynniki regulujące szybkość biegu swoistych reakcyj, w szczególności są to katalizatory swoistych przemian bio-chemicznych.

3) Swoistość działania — odrębnych enzymów, tj. ich selektywność w wywoływaniu tej lub innej przemiany fermentacyjnej, i to jedynie tylko z odpowiednim (swoistym) substratem reakcji — jest również jeszcze kwestją otwartą. — 1) Widzieliśmy np. poprzednio na przykładzie rozdziału racemicznego kwasu winowego (p. w. str. 301), że pewne grzybki pleśniowe, a zatem enzym przez nie produkowany, niszczy jedynie tylko jeden składnik mieszaniny racemicznej, a mianowicie odmianę lewoskrętną kw. winowego, a nie atakuje jego odmiany prawoskrętnej. — 2) Dalej faktem jest, że z pomiędzy różnych cukrów właściwych od C_2 do C_{10} — atomów węgla, tylko triozy, heksozy i nonozy podlegają fermentacji alkoholowej pod wpływem drożdży, a więc za działaniem enzymu zymazy. — Enzym ten nie atakuje również bezpośrednio cukrów wyższych, np. bisacharydów, a więc np. zwykłego cukru buraczanego.

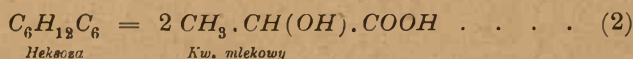
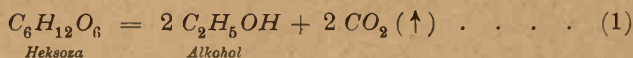
Ta swoista zdolność fermentacji alkoholowej pewnych tylko rodzajów cukrów, jak to udowodnił *E. Fischer* — jest w przyczynowej łączności z ich budową przestrzenną. Np. z naturalnych heksoz fermentują z drożdżami jednakowo tylko: *d*-glikoza, *d*-mannoza i *d*-fruktoza o tej samej przestrzennej budowie podstawników przy węglach C_3 , C_4 , C_5 i C_6 (p. n. wzory na str. 324), *d*-galaktoza natomiast fermentuje daleko wolniej, a niektóre rodzaje drożdży nawet wcale jej nie atakują. Natomiast lewoskrętne antypody tych heksoz nie fermentują wcale!

Wniosek. — Z faktów tych, oraz innych analogicznych, wysnuwa *E. Fischer* b. prawdopodobny wniosek o niesymetryczności budowy przestrzennej drobin samych enzymów, a stąd dalej założenie, iż enzym może wywierać działanie fermentacyjne tylko wtedy, gdy istnieje wspólność w przestrzennej budowie enzymu i ciała, ulegającego rozkładowi. Myśl tę ujął on obrazowo w trafne porównanie: „drobiny enzymu i związku przezeń atakowanego muszą odpowiadać sobie tak, jak właściwy klucz do zamku“.

4. *Mechanizm i przejściowe produkty reakcyj fermentacyjnych.* — Pomiedzy licznymi rodzajami reakcyj fermentacyjnych wyróżnić można dwa główne typy: — 1) fermentację alkoholową, — 2) fermentację mlekową. — Są to przemiany stosunkowo najlepiej zbadane w ich stopniowym przebiegu.

Wszystkie inne procesy fermentacyjne, wywoływane bądź to obecnością swoistych bakteryj, bądź też działaniem grzybków („rozszczepiających“), jako to np. fermentacja masłowa, ferm. octowa, ferm. celulozy i t. d. — są to stadja wtórne fermentacji głównej, albo też całkowicie niewyjaśnione przemiany biochemiczne, niezmiernie skomplikowane.

Zagadnienie mechanizmu przemian fermentacyjnych jest bezpośrednio związane z pytaniem, jakim kolejnym reakcjom stopniowym ulega fermentujący produkt wyjściowy, w danym przypadku drobina cukru (monozy), zanim wytworzą się końcowe ostateczne produkty jej rozpadu. — Wynik końcowy całego procesu, daje się z łatwością ująć formalnie w bardzo proste równania:

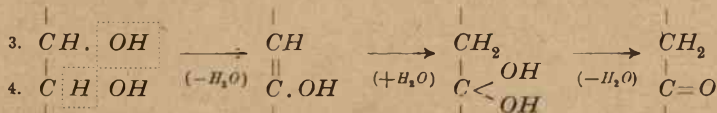


Równania te są jednak jedynie formalnym, ostatecznym bilansem w założeniu, że nie zachodzą tu inne uboczne przemiany. Tymczasem w rzeczywistości faktem jest, że zawsze obok tych głównych i ostatecznych produktów wymienionych 2 rodzajów fermentacji cukrów występują tu również liczne produkty uboczne, jako to np. w normalnej fermentacji alkoholowej: gliceryna

$C_3H_5(OH)_3$ ok. 2·5%, kw. bursztynowy $C_2H_4(COOH)_2$ ok. 0·6%, alkohole: propylowy $C_3H_7.OH$, izo-amyłowy $C_5H_{11}.OH$, oraz inne jeszcze związki, które w warunkach specjalnych mogą dojść do znaczniejszych ilości, np: acetaldehyd CH_3CHO kw. octowy CH_3COOH , kw. masłowy $CH_3CH_2CH_2.COOH$ i t. d.

Właśnie dzięki powstawaniu tych produktów ubocznych oraz drogą zmiany warunków fermentacji — zdołano wytworzyć obraz kolejnych przemian, którym ulega drobina heksozy w procesie fermentacji alkoholowej i mlekowej z wytwarzaniem się produktów przejściowych. — Mechanizm tych przemian tłumaczy się następująco:

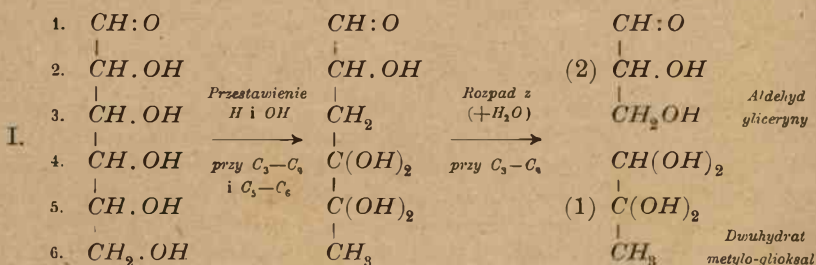
1) Rozpad drobin aldo-heksozy na drobin o 3 atomach C. Przypuszczenie uzasadnione tem, że z monoz tylko triozy $C_3H_6O_3$, heksozy $C_6H_{12}O_6$ i nonozy $C_9H_{18}O_9$ ulegają fermentacji alkoholowej. Nadto należy przyjąć, że rozpad ten jest poprzedzony „oksy-redukcją“ podstawników węgla C_3 i węgla C_4 , tj. utlenieniu zupełnemu jednej grupy $[-CH.OH-]$ na $[-CO-]$ i redukcji sąsiedniej z nią grupy $[-CH.OH-]$ na $[-CH_2-]$. — A ponieważ fermentacja ta przebiega bez dostępu wolnego tlenu (powietrza), przeto wytłumaczyć ją można jedynie przestawieniem OH na H , odbywajacem się przez kolejne odjęcie i pobranie drobin wody H_2O przy sąsiadujących ze sobą atomach C, a mianowicie tak:

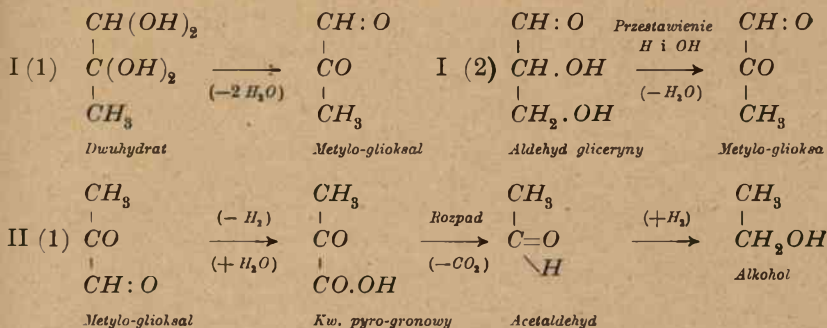


Przyjąć przytem należy, że ten rodzaj reakcji przestawienia OH na H jest wywołany działaniem swoistego enzymu (lub kilku), któremu nadajemy nazwę „oksy-reduktazy“, a który wchodzi w skład „zymazy“ (p. w. str. 330), zymaza bowiem nie jest jednorodnym enzymem, lecz mieszaniną kilku odrębnych enzymów.

2) Tak samo również tłumaczyć należy i wszelkie dalsze oksy-redukcyjne procesy, które dotyczą powstałych przez rozpad heksozy drobin o 3 atomach C, aż do oszczepienia drobin CO_2 .

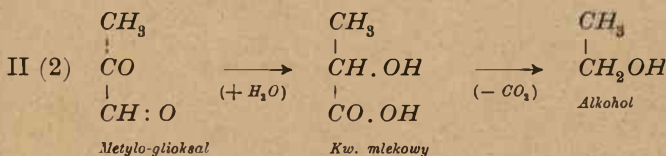
3) Całość kolejnych przemian i przejściowo powstających produktów procesu fermentacji alkoholowej heksoz pod wpływem drożdży, według *Neuberga* — przedstawia się następująco:



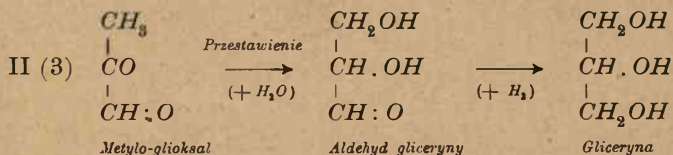


Uwaga 1. — W przemianie metylo-gliksalu na kw. pyro-gronowy wytwarzający się z drobin H_2O wodór H_2 , jest następnie w normalnych warunkach fermentacji wiązany przez acetaldehyd jako „akceptor“ na alkohol i nie wydzielą się przeto wcale. Nosi on nazwę „wodoru fermentacyjnego“. W zmienionych warunkach fermentacji (p. n.) jest on czynnikiem umożliwiającym np. powstawaniu gliceryny albo metanu (p. n.).

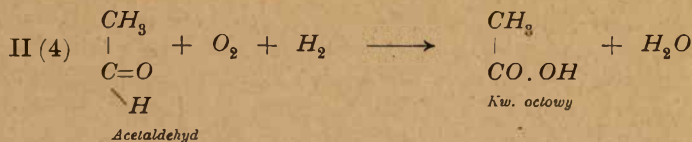
Uwaga 2. — Przemiana kw. pyro-gronowego na acet-aldehyd z odszczepieniem CO_2 jest wynikiem działania swoistego enzymu, znajdującego się też w zymazie, któremu nadano nazwę „karboksylazy“ (*Neuberg*).



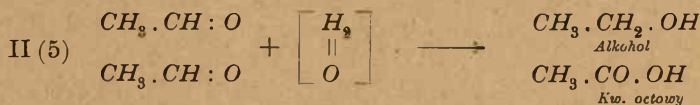
Uwaga 3. — Przemiana metylo-gliksalu na kw. mlekowy jest końcowym stadium „fermentacji mlekowej“; wywołuje ją enzym, wytwarzany bakteriami rodzaju *Schizomycetes*.



Uwaga 4. — Przemiana ta zajść może wtedy, gdy wodór „fermentacyjny“ nie jest łowiony acetaldehydem, jak normalnie w przemianie II (1), a więc np. wtedy, gdy: — 1) roztwór fermentujący jest zadany siarczynem sodu NaHSO_3 (p. w. str. 200), — 2) lub fermentacja odbywa się z doprowadzeniem tlenu O_2 (powietrza). — W tym drugim przypadku z acetaldehydu powstaje nie alkohol, lecz kw. octowy:



Uwaga 5. — Ta oksydacja acetaldehydu może zająć również i bez udziału tlenu wolnego, lecz działaniem enzymu zwanego „aldo-hydrazą“, która przy współudziale składników wody wywołuje „dysmutację“ drobin acetaldehydu:

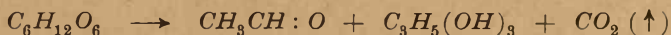


5. *Zestawienie.* — Zgodnie z powyższymi wywodami rozróżnić należy następujące 3 — typy fermentacji monoz, wywołanej działaniem zbiorowych enzymów drożdżowych:

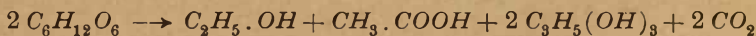
1) Fermentacja alkoholowa normalna:



2) Acetaldehydo-glicerynowa, przebiegająca wobec siarczynów lub innych środków wiążących acetaldehyd:

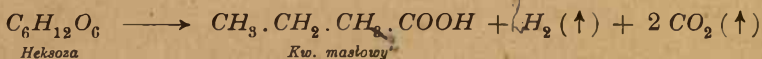


3) Alkohol-octowo-glicerynowa, przebiegająca wobec alkalicznych soli, np. NaHCO_3 , wiążących kw. octowy:



Nadto z fermentacyj następnych, wywoływanych jednak nie enzymami drożdży, lecz enzymami różnych bakterij, wyróżnić należy następujące ważniejsze typy:

4) Fermentacja masłowa, zachodząca pod wpływem enzymu bakterji (*Baccillus subtilis*). — Przebiega ona również przez kw. pyrogronowy i wytwarza: — 1) częściowo normalnie acetaldehyd (p. reakcja II. 1) i dalej alkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, — 2) częściowo zaś z acetaldehydu drogą kondensacji aldolowej (p. w. str. 203) i następnych przesunąć z odszczepieniem CO_2 daje końcowo kw. masłowy:



Uwaga. — Ponieważ „wodór fermentacyjny“ nie ma tu już „akceptora“, jakim normalnie jest zwykle acetaldehyd (p. w.), przeto uchodzi z systemu reakcyj jako wodór wolny $\text{H}_2 (\uparrow)$. — W niektórych jednak warunkach z produktu kondensacji aldolowej

może powstawać formaldehyd, wtedy jest on akceptorem wodoru fermentacyjnego i wytwarza się metan CH_4 . Być może, że jest to droga wytwarzania się z celulozy metanu jako gazu błotnego w przyrodzie.

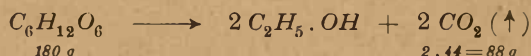
5) Fermentacja mlekowa. — Jest to jak widzieliśmy również odgałęzienie fermentacji zasadniczej w stadium metyloglioksalu, który działaniem enzymów bakteryj (*Schizomycetes*) przetwarza się w kw. α -mlekowy (p. str. 333, reakcja II. 2).

6) Fermentacje oksydacyjne — różnego rodzaju, są to fermentacje odbywające się z współdziałaniem tlenu powietrza, jako to np. fermentacja cnkrow z wytworzeniem kw. cytrynowego (p. w. str. 305), lub kw. szczawowego, a także dwu-oksy-acetonu $CH_2(OH).CO.CH_2(OH)$ z gliceryny (p. n. str. 336), lub fermentacja alkoholu na kw. octowy (p. w. str. 216).

5. Oznaczanie cukrów w roztworach. — Najważniejszymi sposobami oznaczania zawartości w roztworach są następujące:

1. *Polarymetryczna metoda*, — mająca zastosowanie wtedy, gdy jest znany rodzaj cukru, a zatem jego skręcalność właściwa (p. w. str. 298). — Oznaczenie całe sprowadza się do pomiaru kąta skręcenia α w polarymetrze (p. Rys. 61, str. 297), skąd na podstawie wzoru podanego na str. 298, oblicza się stężenie n danego cukru w roztworze. — Jeśli wartość skręcalności właściwej $[\alpha]_D$ jest odniesiona do stężenia $c = 1g$ w 100 cm^3 roztworu, to oczywiście obliczony wynik c_x jest zawartością cukru w 100 cm^3 roztworu. — Tak oznacza się np. zawartość w soku buraczanym sacharozy (p. n.) w której skręcalność właściwa jest znana i wynosi $[\alpha]_D = +66.5^\circ$.

2. *Fermentacyjna metoda*. — Badany roztwór, np. sok owocowy, w ilości $20-30\text{ cm}^3$, zaprawia się kilkoma gramami drożdży i poddaje się fermentacji w małym eudiometrze („sacharometrze“), np. kształtu jak azotomierz (Rys. 39, str. 88). — Z ilości (objętości) wytworzonego CO_2 , oblicza się ilość sfermentowanego cukru w myśl przemiany:



3. *Hydrazonowa lub osazonowa metoda*. — Uskutecznia się głównie działaniem fenylo-hydrazyny (p. w. str. 324). — Ma zastosowanie do jakościowego rozróżniania rodzajów cukrów, choć może też być użyta i do ilościowego ich wydzielania (*E. Votoček*).

4. *Redukcyjne metody*. — Są to metody oparte na strącaniu osadów z soli metali ciężkich przez cukry, np. czerwonego Cu_2O z roztworu *Fehlinga* (p. w. str. 305 i 325). — Ilość wydzielonego osadu Cu_2O , proporcjonalna do zawartości cukru w badanym

roztworze, może być oznaczone wagowo, albo też miareczkowaniem. — Próba ta może być wykonana rozmaicie, i jest stosowana zarówno jako próba jakościowa, jak i ilościowa metoda oznaczania.

6. Najważniejsze typowe monosacharydy, tj. cukry proste, należące do grupy monoz. — W zasadzie, jak o tem była mowa poprzednio (p. str. 322), do najniższych przedstawicieli tej grupy należy zaliczyć aldehyd mrówkowy $H.CH:O$ i glikolowy $CH_2(OH).CO:O$, jako że są to ciała swym składem i własnościami, odpowiadające właściwym monozom, a nadto i dlatego, że drogą polimeryzacji przechodzą one w heksozy, a nawet aldehyd glikolowy w organizmach zwierzęcych syntezuje się na glikogen (p. n).

1. *Triozy* ogólnego wzoru $C_3H_6O_3$. — Tu należą 2 następujące związki izomeryczne:

Aldehyd gliceryny $CH_2(OH).OH(CH).CH:O$ — o którym niejednokrotnie była mowa poprzednio (p. reakcje fermentacyj str. 332 i n). Można go z łatwością otrzymać przez odpowiednie utlenienie gliceryny w postaci krystalicznego proszku. — Ma smak słodki; daje zasadnicze reakcje cukrów, w szczególności aldoz.

Dwu-oksyo-aceton $CH_2(OH).CO.CH_2(OH)$ — powstaje również z gliceryny, np. przez fermentację zapomocą *Bacterium xylinum*. Również ciało stałe i słodkie. — Jego cechy reakcyjne świadczą, że jest to ketoza.

2. *Tetrozy* ogólnego wzoru $C_4H_8O_4$. — Obie możliwe odmiany aldo- i keto-tetrozy są znane. Można je otrzymać syntetycznie przez odbudowę pentoz, lub przez utlenienie erytrytu (p. str. 268), również drogą fermentacyjną. — Nie mają większego znaczenia.

3. *Pentozy* ogólnego wzoru $C_5H_{10}O_5$. — Są to już związki — pospolite w przyrodzie. — Występują jednak najczęściej nie w stanie wolnym, lecz jako glikozydy (p. w. str. 325) Wyróżniają się kilkoma reakcjami barwnymi: — 1) np. z floroglucyną za ogrzaniem z stęż. HCl — dają wybitne zabarwienie wiśniowe, — 2) oraz reakcją furolową (p. w. str. 326). — Jako przedstawicieli pentoz wymienić tu wypada:

Arabinoza — jako stereo-izomeron $l(+)$ o $[\alpha]_D = +104.5^\circ$ występuje często w roślinach w postaci glukozydu, — jako racemat (d, l) znajduje się w moczu przy schorzeniu, zwanem „pentozurją“.

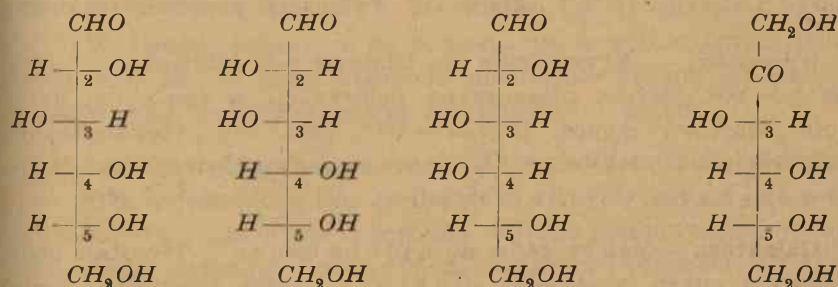
Ksyloza — czyli cukier drzewny, powstaje przy fermentacyjnem gniciu drewna.

Riboza — jest najważniejszą pentozą, wchodzącą w skład kwasów nukleinowych (p. w. str. 317) roślinnego i zwierzęcego pochodzenia.

4. *Heksozy*, ogólnego wzoru $C_6H_{12}O_6$. Są to najważniejsze i najpospolitsze cukry proste. — W stanie wolnym, lub też w postaci eterów (bioz, p. bisacharydy) — odgrywają pierwszorzędną rolę w całej bio-chemicznej przemianie materji (p. n.) zarówno w świecie roślinnym, jak i zwierzęcym.

Reakcje rozpoznawcze heksoz — omówiliśmy już obszernie poprzednio (p. w. str. 323—325).

Wzory budowy — były też przedmiotem szczegółowego rozważania (p. w. str. 326 i n.). — Tu podajemy jedynie porównawczo wzory głównych przedstawicieli, po jednym z każdej pary antypodów. Wyobrażane są one tu jednak nie perspektywicznie, a w rzucie poziomym ich modeli przestrzennych, przy czem środkowe atomy łańcucha węglowego leżą na skrzyżowaniu osi łańcucha (punkty: 2, 3, 4 i 5) z łącznikami podstawników.



$d(+)$ — glikoza $d(+)$ — mannoza $d(-)$ — galaktoza $d(+)$ — fruktoza

Cukier gronowy, czyli d -glikoza, albo dekstroza, krystalizuje się jako $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$. — Należy do grupy aldoheksoz.

Występowanie. — W stanie wolnym znajduje się w słodkich sokach wielu owoców, w szczególności winogron, także w miodzie. Jest stałym składnikiem krwi, a w przypadkach zaburzeń chorobowych („cukrzycy“) występuje też w moczu ludzkim.

W postaci eterów własnych, lub z innemi heksozami, tworzy biozy, a także wchodzi w skład większości polioz, a także wielu różnych glikozydów. — Stąd cukier gronowy może być otrzymany z dwu- i polisacharydów przez gotowanie z rozcieńczonemi kwasami H_2SO_4 , (p. str. 340 i n.). — Np. z cukru trzcinowego powstaje

dekstroza, jednak zawsze obok niej również cukier owocowy, czyli fruktoza; z krochmalu natomiast — dekstroza i dekstryna; z cukru słodowego czyli maltozy zaś — sama tylko dekstroza.

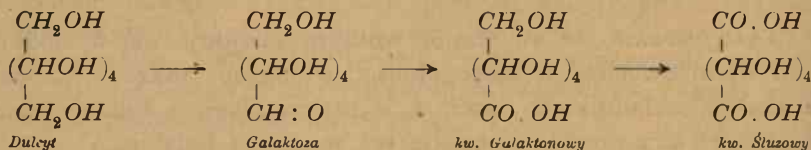
Własności — dekstrozy omówiliśmy w części ogólnej, tutaj nadmienić wypada, iż wodne roztwory tego cukru skręcają płaszczyznę polaryzacji silnie w prawo (stąd nazwa dekstroza): skręcanie właściwe $[\alpha]_D = +52.5^\circ$ (p. w. str. 328, mutarotacja). — Temp. topliwości glikozy jednowodnej $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ jest: $t_k = 86^\circ$, bezwodnej $t_k = 146.5^\circ$.

Cukier owocowy, czyli *l*-glikoza, albo lewuloza, zwany też fruktozą. — Chemicznie należy do ketoheksosz.

Występuje obok cukru gronowego pospolicie w sokach słodkich owoców i w miodzie. Sztucznie otrzymuje się obok innych heksoz z wyższych cukrów przez hyrolizę kwasami. — Roślinny polisacharyd inulina (p. n.) składa się wyłącznie z rdzeni fruktozy.

Własności. — Krystalizuje się trudniej od dekstrozy. — Topi się w $t_k = 95^\circ$. Skręca płaszczyznę polaryzacji w lewo: jej skręcalność właściwa wynosi $[\alpha_D] = -93^\circ$, jest więc, bezwzględnie biorąc, większa od dekstrozy. Daje barwną reakcję ketoz, mianowicie czerwone zabarwienie z rezorcyną (p. n.) wobec *HCl*.

Galaktoza — należy znów do aldoheksoz. — Powstaje obok dekstrozy z cukru mlekowego (laktozy) przez hydrolizę. Przez redukcję zamienia się na sześćcio-wodorotlenowy alkohol dulcyt: $CH_2(OH) \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2(OH)$, (p. w. str. 268). Odwrotnie dulcyt utlenia się na galaktozę, następnie na kwas galaktonowy i jeszcze dalej na dwuzasadowy kwas śluzowy.

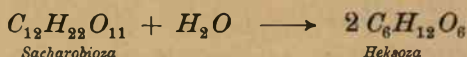


Własności. — Galaktoza, otrzymana z dulcytu lub cukru mlekowego, jest odmianą prawoskrętną o $[\alpha]_D = +81^\circ$. — Jej temp. topliwości jest stosunkowo wysoka $t_k = 225^\circ$. — Fermentuje trudniej niż poprzednie heksozy, co jest skutkiem różnicy w budowie przy 4-ym C (p. w. wzory).

2. Bisacharydy, czyli Sacharobiozy

czyli Cukry złożone, ogólnego wzoru $C_{12}H_{22}O_{11}$.

1. **Charakterystyka ogólna.** — 1. *Wyróżnienie grupy.* — Do sacharo-bioz, zwanych też wprost „biozami“, należą cukry złożone, tj. cukry, których drobina daje się hydrolitycznie rozszczepić na 2 drobin monoz. A zatem ogólnie jeśli temi produktami rozszczepienia są 2 drobin heksoz $C_6H_{12}O_6$, to 1 drobina biozy musi mieć skład $C_{12}H_{22}O_{11}$ w myśl ogólnej przemiany:



2. *Własności fizyczne i występowanie.* — Bisacharydy są ciałami krystalicznymi, w wodzie obficie rozpuszczalnymi, smaku słodkiego. — Przy stapianiu ulegają częściowym zmianom i wytwarzają „karamel“ — masę szklistą, mniej lub więcej brunatną, nie krystalizującą się.

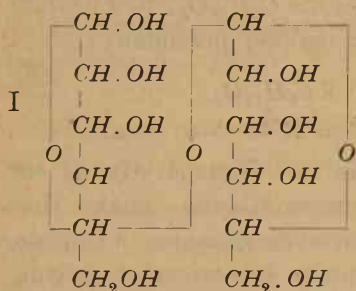
W świecie roślinnym są b. pospolite, a w niektórych roślinach gromadzą się w soku komórek niezwykle obficie, np. zwykła sacharoza trzciny cukrowej lub buraka — do 20%.

3. *Własności chemiczne.* — 1) Najważniejszą cechą sacharo-bioz jest podany powyżej ich hydrolityczny rozpad na cukry proste. Ta reakcja rozszczepienia daje się przeprowadzić dwojako: 1^o — albo przez gotowanie z rozcieńczonymi kwasami; 2^o — albo enzymatycznie, tj. działaniem pewnych swoistych enzymów, jako to: ptyaliny, znajdującej się w ślinie; inwertyny, znajdującej się obok zymazy (p. w. str. 332) w soku drożdży; laktazy — w zaczynie kefirowym; maltazy — również w drożdżach, i t. d.

2) Liczne inne chemiczne właściwości sacharo-bioz są w istocie własnościami tworzących je monoz, z pewnemi oczywistą różnicami — wynikającymi ze sposobu związania 2 drobin heksoz w 1 drobinę biozy. — A więc np. są sacharo-biozy, które wywołują redukcyjne reakcje (np. odczynnika *Fehlinga*) i tworzą hydrazony, a są też takie, jak np. cukier buraczany, czyli zwykła sacharoza, które tych reakcyj nie okazują. — Zależy więc to od ich budowy.

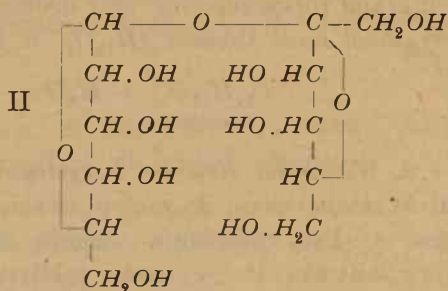
4. *Budowa sacharobioz.* — Już z co tylko przytoczonych faktów wynika, że biozy rozróżniać się muszą obecnością, lub nieobecnością grupy karbonylowej w budowie ich drobin. — Szczegółowe,

bardzo dokładne i liczne badania bioz wyświetliły ostatecznie, że sacharobiozy są to glikozydy, a więc związki typu eterów (p. w. str. 325), przyczem ich wiązanie eterowe $[≡C-O-C≡]$ jest wytworzone przez utratę 1 drobin H_2O , z 2 hydroksylów po jednym z 2 drobin heksoz. — Następujące wzory obrazują szczegółową budowę dwu typów sacharobioz, wytworzonych z „zamkniętych” wzorów 2 bioz: — 1) glikozydo-glikoz i — 2) glikozydo-fruktoz:



I — Glikozydo-glikoza, np:

Maltoza, Laktoza



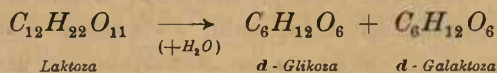
II — Glikozydo-fruktoza, np:

Sacharoza

2. Najważniejsze typowe bisacharydy. — Z licznych przedstawicieli sacharobioz omówimy tu tylko trzy najważniejsze i najpospolitsze cukry: mlekowy, słodowy i trzcinowy.

1. Laktoza czyli cukier mlekowy $C_{12}H_{22}O_{11}$. — *Występowanie.* — Składnik mleka (np. krowiego do 5⁰/₁₀), skąd też można go otrzymać po usunięciu z mleka tłuszczów i ciał białkowych. Do tego celu najlepiej więc brać „serwatkę” tj. ciecz, która pozostaje z mleka „zebranego” po przerobieniu mleka na ser. Przez odparowanie serwatki krystalizuje się cukier mlekowy w składzie $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$.

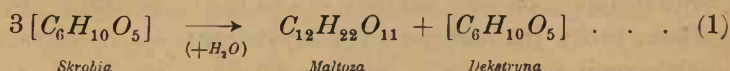
Własności. — Rozpuszczalność mała (17 cz.:100 cz. H_2O). — Skręcalność właściwa $[\alpha]_D = +53.3^0$. — Należy do glikozydo-glikoz, gdyż hydrolizuje się na:



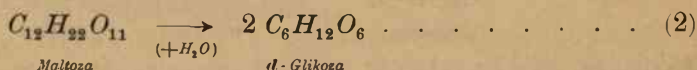
Fermentacja cukru mlekowego z drożdżami nie zachodzi bezpośrednio, odbywa się natomiast z zaczynem kefirowym i kumysowym, gdyż zawarty w zaczynach tych enzym laktaza hydrolizuje go, powstałe zaś stąd heksozy dają albo kwas mlekowy, albo alkohol etylowy. — Kefir i kumys są to napoje, otrzymane drogą fermentacji z mleka krowiego, albo kobyłego.

2. **Cukier słodowy** czyli maltoza, w stanie krystalicznym o składzie $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$.

Wytwarzanie. — Ze skrobi drogą odbudowy hydrolitycznej, a mianowicie działaniem enzymu, zwanego diastazą (amylazą) i znajdującego się w ziarnach kielkującego jęczmienia (słodu), — powstaje obok dekstryny maltoza:



Następnie zaś maltoza pod wpływem kwasów rozcieńczonych lub enzymu maltazy, wytwarzanego obok zymazy (p. w.) przez drożdże, może hydrolizować się dalej, wytwarzając jedynie d-glikozę, w myśl przemiany:



Uwaga. — „Cukier ziemniaczany“ — jest produktem, który wyrabia się również ze skrobi przez jej scukrzenie na gorąco działaniem rozcieńczonych kwasów. — W tych warunkach kolejne, stopniowe produkty hydrolizy skrobi nie występują odrębnie (jak przy scukrzaniu enzymatycznym z diastazą i maltazą), lecz otrzymuje się odrazu końcowy produkt, jakim tu jest oczywiście d-glikoza. — Cukier ziemniaczany w postaci syropu jest produktem fabrykacji, używanym do wyrobu win owocowych, sztucznego miodu i t. d., oraz stosowanym w wyrobach cukierniczych.

Własności. — Rozpuszczalność maltozy w H_2O jest wielka. Jej skręcalność właściwa $[\alpha]_D = +137^\circ$.

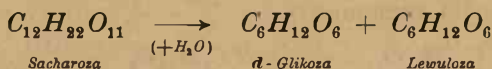
Daje reakcje z odczynnikami *Fehlinga*, z amonjakalnym roztworem soli srebra, a więc drobiny maltozy — odmiennie od sacharozy — w otwartej swej postaci zawierają jeszcze wolną grupę aldehydową. — Maltoza jest więc glikozydo-glikozą.

Dzięki kolejnemu działaniu enzymów maltazy i zymazy, zawartych w drożdżach, podlega wprost fermentacji alkoholowej. — Maltoza jest to właściwie ten cukier, z którego tworzy się alkohol, otrzymywany w przemyśle ze skrobi (p. w. str. 186).

3. **Sacharoza** czyli cukier trzcinowy $C_{12}H_{22}O_{11}$, znajduje się w sokach wielu roślin, szczególniej obficie w korzeniach buraków cukrowych (*Beta vulgaris*) w ilości 8–18%, w prętach trzciny cukrowej (*Saccharum officinarum*) w ilości 15–20% ciężaru wytłoczonego soku. Z tych właśnie roślin cukier otrzymuje się fabrycznie (p. n.).

Własności. — Cukier trzcinowy jest ciałem łatwo krystalizującym się w postaci słupków układu jednoskośnego. Rozpuszcza się w wodzie obficie, mianowicie: w $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ w 0° rozpuszcza się o 179 g , a w 100° — aż 487 g cukru! — Topi się w $t_k = 160^\circ - 165^\circ$ i zastyga na szklistą masę, która znów powoli wytwarza kryształy nie zawierające wody krystalicznej. — Ogrzany powyżej $t > 200^\circ$ brunatnieje i tworzy szklisty karamel, produkt częściowego rozkładu, który już następnie nie krystalizuje się. — Skręca płaszczyznę polaryzacji na prawo: $[\alpha]_D = +66.5^\circ$.

1) Pod wpływem czynników hydrolitycznych (rozcień. kwasów, inwertyny, enzymu zawartego w drożdżach) sacharoza rozpada się na dwie drobinę heksoz, a mianowicie:



Powstała mieszanina nosi nazwę cukru inwertowanego, a sama reakcja — inwersji. Pochodzi to stąd, że otrzymana mieszanina skręca płaszczyznę polaryzacji nie w prawo, lecz w lewo, wskutek przewagi skręcania lewulozy $[\alpha]_D = -93^\circ$ nad skręcaniem dekstrozy $[\alpha]_D = +52.5^\circ$. Zapomocą polarymetru można więc śledzić postęp reakcji. — Jest to właśnie jeden z klasycznych przykładów, na którym badano prawa kinetyki chemicznej.

2) Sacharoza nie daje reakcji ani z odczynnikami *Fehlinga*, ani z solami srebra, ani reakcyj charakterystycznych dla grupy karbonylowej w ketoheksozach. Świadczy to, że w skondensowanej z dwu heksoz drobinie sacharozy nie ma wolnych grup aldehydowej i karbonylowej.

3) Tak samo jak laktoza nie ulega bezpośrednio fermentacji alkoholowej: fermentować może tylko po zinwertowaniu, tj. po odbytej hydrolizie.

4) Z zasadami cukier trzcinowy tworzy krystaliczne cukrzany o większej lub mniejszej zawartości zasady, np. z CaO znane są:

1) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; — 2) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{CaO}$; — 3) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Połączenia te są mało rozpuszczalne w wodzie. Pod wpływem CO_2 i SO_2 wydzielają napowrót wolny cukier.

Doświadczenie. — Wytwarzanie cukrzanów. — Do stężonego (1 cz. : 2 cz. H_2O) roztworu cukru w próbówce dolać klarownego roztworu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub $\text{Ba}(\text{OH})_2$ i zagotować: — opadają wtedy cukrzany wapniowe lub barowe.

Techniczne otrzymywanie cukru. — Cukier otrzymywano pierwotnie wyłącznie z trzciny cukrowej. Roślinę tę hodowano w południowej Azji już ok. 500 lat przed Chrystusem. Z Indji i Persji kultura tej rośliny przedostała się do Grecji i Rzymu. Około VII w. po Chr. otrzymywano już cukier w stanie stałym. W nowszych wiekach po odkryciu Ameryki głównym producentem cukru trzcinowego były Indje zachodnie (Kuba). W początkach XIX w., gdy na skutek polityki Napoleona I odcięty został dowóz cukru trzcinowego do Europy, powstają pierwsze próby otrzymywania cukru z buraków cukrowych. Pierwszą fabrykę buraczanego cukru założono w 1801 r. na Śląsku.

W Polsce fabrykacja cukru z buraków — początkowo systemem gospodarczym, poczem fabrycznie — rozwijała się równolegle z rozwojem produkcji w innych rolniczych krajach kontynentu *).

1. *Otrzymywanie cukru z buraków.* — Składa się zasadniczo z następujących kolejnych operacji:

— 1) *Otrzymywanie wyciągu (soku) cukrowego.* — Po oczyszczeniu i wymyciu buraków, kraje się je na cienkie 0·5—1 mm płatki i następnie ługuje wodą w dużych żelaznych cylindrach, zwanych dyfuzorami. — Cukier, zawarty w komórkach buraczanych, dyfunduje do wody, podczas gdy ciała koloidalne pozostają w komórkach. Dzięki kolejnemu ługowaniu jednej i tej samej porcji buraków coraz to czystsza wodą (metodą „przeciwprądu“) wodny wyciąg cukru, wypływający z dyfuzorów, zawiera już 12—15% cukru a pozostała reszta cukru wynosi zaledwie 0·3%.

— 2) *Oczyszczanie soku.* — Wyciąg ten zadaje się następnie $Ca(OH)_2$ i ogrzewa do 80—90°, przez co ciała białkowe i kwaśne (aminokwasy, betainy, saponiny, kw. fosforowy, barwikowe substancje i t. d.) z roztworu opadają, jednocześnie jednak i część cukru zamienia się na cukrzany wapniowy, pozostający jednak w roztworze. Proces ten technicznie nazywa się „defekacją“ soku cukrowego. — Dla usunięcia wapna przez roztwór przepuszcza się następnie CO_2 lub też SO_2 . Proces ten nosi nazwę „saturacji“. Roztwór oddziela się następnie od osadu na prasach filtracyjnych i przesącza przez węgiel kostny celem odbarwienia i wreszcie zagęszcza się przez odparowywanie.

— 3) *Koncentracja.* — Odparowywanie w ten sposób oczyszczonego soku rozcieńczonego odbywa się w hermetycznych kotłach pod zmniejszonym ciśnieniem aż do początku krystalizacji. Przez to zagęszczenie roztwór staje się jednak bardziej alkaliczny, co wymaga powtórnego traktowania bezwodnikiem węglowym.

— 4) *Krystalizacja.* — Po oddzieleniu od powstałego $CaCO_3$, gęsty już syrop odparowuje się jeszcze mocniej, aż do obfitej

*) Wyczerpującą historję cukrownictwa w Polsce zawiera dzieło Z. Przyrembla: „Historja cukrownictwa w Polsce“. Warszawa 1927 r.

krystalizacji cukru, poczem jeszcze przy ostygnięciu wydziela się nowa porcja kryształów. Wreszcie pozostały syrop, zawierający kryształy, oddziela się na wirownicy, — poczem poddaje się go ponownie wygotowaniu, krystalizacji i centryfugowaniu, w rezultacie uzyskuje się zeń wtórną porcję cukru.

— 5) Rafinacja. — Cukier otrzymany w powyższy sposób nie jest jeszcze produktem zupełnie czystym: może mieć zabarwienie brunatno-żółte i zawierać nieco syropu. — Tego rodzaju surowy cukier musi być poddany jeszcze oczyszczeniu „rafinacji“, aby zeń powstał produkt czysty (rafinada). — Rafinacje przeprowadza się rozmaicie, w zasadzie polega na powtórnej przekrystalizowaniu produktu surowego.

2. Uboczne produkty fabrykacji cukru buraczanego. —

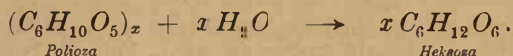
1) Melasa. — Gdy po trzykrotnie powtórzonej krystalizacji pierwotnego syropu, pozostający zeń syrop nie wydziela już więcej kryształów cukru, — stanowi on produkt zwany „melasą“. — Ponieważ melasa zawiera w sobie jeszcze znaczny procent niekrystalizującego się już z niej cukru (do 50% swego ciężaru), przeto jest ona wartościowym produktem ubocznym fabrykacji, który zwykle: — 1) albo zużywa się jako karmę; — 2) albo poddaje się fermentacji dla wyrobu alkoholu, lub produkcji drożdży; — 3) można też z niej przez wyprażenie otrzymywać węglan potasu K_2CO_3 .

2) Wytłoki buraczane. — Pozostałe po wylugowaniu z cukru resztki buraczane, zawierające resztki ok. 0.3% cukru buraczanego, a przede wszystkim główną część jego składników białkowych, — są cennym odżywczym materiałem, stosowanym jako karma zwierząt domowych.

3. Polisacharydy, czyli Poliozy

tj. Węglowodany ogólnego wzoru $(C_6H_{10}O_5)_x$.

1. Charakterystyka ogólna. — 1. Wyróżnienie grupy. — Należą tu ciała elementarnego składu $C_6H_{10}O_5$ o bardzo wysokim ciężarze drobinowym M , nie dającym się podobnie jak ciężar drob. białek dokładnie oznaczyć (p. w.). Musi on być jednak jakąś wielokrotnością x wzoru elementarnego: $M = (C_6H_{10}O_5)_x$. Poliozy są więc też węglowodanami, a „polisacharydami“ nazywamy je — choć nie mają one słodkiego smaku — dlatego, że drogą hydrolitycznej odbudowy powstają z nich zawsze cukry proste. — Tu zajmujemy się wyłącznie temi poliozami, które są polisacharydami wyłącznie heksoz, a nie innych monoz:



Z grupy polioz najważniejszymi i najpospolitszymi przedstawicielami są: — 1) skrobia (*amylum*) — wyłącznie roślinnego pochodzenia; — 2) glikogen, o tem samem znaczeniu w organizmach zwierzęcych, co skrobia w roślinach (p. n.), oraz — 3) celuloza, czyli błonnik.

2. *Własności wspólne.* — Są to ciała w wodzie nierozpuszczalne a tak samo w zwykłych rozpuszczalnikach. Bez smaku i zapachu. Niekryształiczne: typowe koloidalne żele. Optycznie czynne. — Charakterystyczną ich reakcją jest oddziaływanie jodu *J*, z którem barwią się różnie, np. skrobia — na niebiesko.

3. *Budowa polisacharydów* — nie jest dotąd dokładnie wyświetlona. Niewątpliwie cegiełkami budowy ich olbrzymich drobin są heksozy, ale niewiadomo jest, jak te kompleksy heksoz są w nich z sobą powiązane. Ogólnie przyjmuje się, że drobinny polioz są to długie łańcuchy heksoz, związane w podobny sposób jak 2 heksozy w bisacharydach (p. w. str. 340), czyli na sposób glikozydowy.

2. Najważniejsze typowe polisacharydy. — Tu omówimy kolejno wymienione powyżej 3 ciała: skrobię, glikogen i celulozę oraz niektóre produkty ich przeróbki.

Skrobia, po łac. „*amylum*“ czyli mączka albo krochmal.

1. *Występowanie.* — Skrobia występują we wszystkich roślinach, asymilujących węgiel z bezwodnika węglowego CO_2 powietrza: — 1) przy współudziale swoistego ciała, zwanego „zelenią roślinną“, albo chlorofilem (p. indeks); — 2) pod wpływem energii promieniowania słonecznego. — O tym podstawowym bio-chemicznym procesie wytwarzania węglowych połączeń z bezwodnika węglowego pomówimy następnie obszerniej, tu jedynie zaznaczamy, że zagadnienie „asymilacji węgla“ w przyrodzie ze strony ogólnej, a w szczególności energetycznej było przedmiotem rozważania w Chemji Ogól. (p. Wyd. VIII, str. 361—364).

Wytworzone przy współudziale zielonych organów roślinnych węglowodany rozpuszczalne (cukry), zbierają się następnie jako skrobia — i w tej postaci tworzą „depozyt“ w innych częściach roślin, np. w nasionach zbóż, w bulwach roślin okopowych, w szczególności ziemniaków i t. p. Wypełniają one tam sobą w postaci mikroskopijnej wielkości ziarenek wnętrza komórek.

Ziarnka skrobi — w zależności od rodzaju rośliny mają różną postać i różnią się wielkością, jak to przykładowo

5) Działaniem rozcieńczonych kwasów skrobia hydrolizuje się odrazu całkowicie, aż do *d*-glikozy (p. w. str. 341, Uwaga).

Dekstryna, albo raczej dekstryny. — Ciała bezpostaciowe, kleiste koloidalne żele. Są to produkty częściowego (niezupełnego) rozszczepienia drobin skrobi. W zależności od stopnia hydrolicznego rozpadu drobin skrobi, dekstryny mogą być rozmaitej wielkości w każdym jednak razie zawsze o mniejszym ciężarze drobinowym niż skrobia $x > n$. Najprostszą, najniższą dekstryną „graniczną“ byłaby więc dekstryna o C_{18} — atomach węgla. — Budowa dekstryn jest tak samo jak i skrobi dotąd niezbadana dokładnie.

Dekstryny znajdują się we wszystkich przetworach skrobi, np. w piwie, w pieczonym chlebie (szczególniej w skórce), w kromchalonej i wyprasowanej bieliźnie; tworzą się też przejściowo pod wpływem ptyaliny, enzymu zawartego w ślinie i t. d.

Własności. — Dekstryna, otrzymana przez dłuższe ogrzewanie skrobi pod ciśnieniem w temp. 180° , lub przez ogrzewanie z małą ilością H_2SO_4 lub HNO_3 jest proszkiem bezpostaciowym, w wodzie koloidalnie rozpuszczalnym. — Nie fermentuje bezpośrednio; z jodem *J* nie daje charakterystycznej reakcji niebieskiej. — W postaci gęstego roztworu używa się jej do klejenia.

Glikogen. — Jest to produkt wyłącznie pochodzenia zwierzęcego. — Gromadzi się głównie w wątrobie i tkankach mięśni. W przemianie materji organizmów zwierzęcych spełnia analogiczne zadanie, jak skrobia w roślinach: jest rezerwowym (zapasowym) materiałem pokarmu węglowodanowego. — Wytwarza się niewątpliwie z nadmiaru znajdującego się we krwi cukru.

Własności. — Bezbarwna proszkowata masa, koloidalnie rozpuszczalna w wodzie. Optycznie czynny $[\alpha]_D = +197^{\circ}$. Jest odporny na działanie silnych alkaliów; nie ma własności redukujących. — Z jodem *J* daje zabarwienie brunatne.

Co do chemicznego składu glikogen, aczkolwiek w zasadzie jest wolnym węglowodanem grupy polioz ($C_6H_{10}O_5$)_{*n*}, hydrolizującym się do *d*-glikozy, częściowo jednak jest też zestryfikowany z kw. fosforowym, podobnie jak amylo-pektyna w ziarnach skrobi.

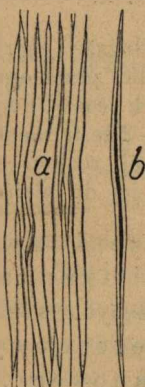
Celuloza, czyli błonnik lub włóknik roślinny. — 1. **Występowanie.** — Celuloza jest ciałem koloidalnem, z którego głównie składają się ściany komórek roślinnych. Stanowi ona główny, zasadniczy materiał wszystkich wyższych roślin. Młode roślinne komórki mają ścianki złożone prawie wyłącznie z celulozy. W miarę starzenia się komórki ściany ulegają rozmaitym przemianom, przeważnie

drewnieją lub korkowacieją. — Masa drzewna czyli drewno, składa się z obumarłych komórek, których ściany tworzy celuloza, wraz z drzewnikiem („ligniną“), materiałem twardym i kruchym, który nie jest węglowodanem żadnym, oraz z różnych innych ciał organicznych i nieorganicznych, jakimi są np. rozmaite barwiki, żywica, krzemiany potasu i t. d.

2. *Otrzymywanie.* — Aby z materiału drzewna otrzymać czystą celulozę, należy rozdrobnić go dokładnie, i poddać kolejnemu działaniu takich czynników, które wszystkie wymienione domieszki zdolne są usunąć. Osiąga się to przez kolejne traktowanie surowej celulozy: rozcień. *KOH*, kwasem *HCl*, wodą, alkoholem, eterem. —

Pozostałość w postaci białej, bezkształtnej masy — jest czystą celulozą. Taką czystą celulozą jest np. bibuła szwecka, używana do sączków.

Uwaga. — W niektórych częściach pewnych roślin, np. we włoskach bawełny, w rdzeniu bzu dzikiego, celuloza nawet po zesterzeniu się i obumarciu komórek pozostaje prawie niezmienną. Czystą celulozę dają też włókna lnu (p. Rys. 69 i 70) i konopi. Włókna te, tworzące zewnętrzną tkankę łodygi tych roślin, oddziela się przez długotrwałe wymoczenie łodyg, wytrzepanie na sucho i wyczesanie. Włókna celulozy są nadzwyczaj elastyczne i niełamliwe. — Stąd ich użyteczność nie-zrównana do wyrobu nici i tkanin.



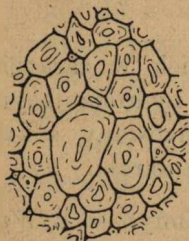
Rys. 69. — Włókna lnu: a — pęczek suchych komórek włókna; b — oddzielne włókno.

3. *Własności.* — Celuloza czysta jest więc ciałem koloidalnym, nierozpuszczalnym w zwykłych rozpuszczalnikach.

1) Jedynie w amonjalkalnym roztworze tlenku miedzi [$Cu_2O.nNH_3.aq$], tj. w odczynniku *Schweitzera* — rozpuszcza się jako taka, i zeń z powrotem, bez większej istotnej zmiany zasadniczych własności, może być otrzymana.

2) Jodem barwi się na żółto, wobec stęż. H_2SO_4 lub $ZnCl_2$ — na niebiesko (charakterystyczne odczynniki).

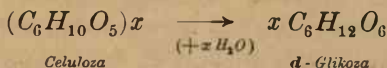
3) Rozcieńczone kwasy i zasady przy krótkotrwałym działaniu i na zimno nie okazują widocznego działania, aczkolwiek wywołują pewne zmiany, które uwidoczniają się tem, że np. bawełna „merceryzowana“, tj. traktowana 20% *NaOH*, po wymyciu jest



Rys. 70. — Włókna lnu: przekrój pęczka włókien.

mniej odporna na inne chemiczne działania i łatwiej adsorbuje różne barwiki.

4) Stężone kwasy natomiast, np. H_2SO_4 , powodują przede wszystkim pęcznienie i galaretowienie, poczem występuje hydrolytyczny rozpad aż do wytworzenia się wyłącznie *d*-glikozy, w myśl przemiany:

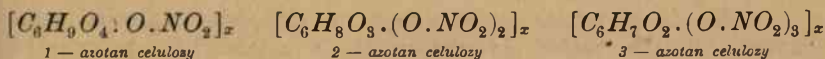


Przemiana ta za działaniem 40%-go HCl przebiega ilościowo. — Natomiast działaniem bezwodnika octowego $(CH_3CO)_2O$, hydroliza celulozy prowadzi do celo-biozy $C_{12}H_{22}O_{11}$, należącej do bisacharydów. — Wreszcie stęż. H_2SO_4 przy krótkotrwałem działaniu powoduje przemianę celulozy na amyloid, produkt galaretowaty, barwiący się już jodem na niebiesko. — Sztuczny „papier pergaminowy” jest to papier powierzchownie zmieniony na amyloid.

5) Fermentacyjnie może też celuloza ulegać hydrolizie, lecz enzymy, które są w stanie to zdziałać, nie są to enzymy, wydzielane przez organa trawienne zwierząt roślinożernych, lecz wyłącznie tylko enzymy bakteryj, które współdziałają tu w procesie trawienia. — Jednak celuloza zdrewniała, np. słoma, procesowi temu prawie że nie ulega.

Doświadczenie. — Papier pergaminowy — daje się z łatwością wytworzyć z papieru zwykłego (nie napuszczanego klejem), jeśli ćwiartkę takiego papieru zanurzymy na przeciąg 10—15 sec. do stężonego H_2SO_4 (8 cz.:1 cz. H_2O) i następnie przemyjemy wodą i amonjakiem.

Nitroceluloza. — 1. *Wytwarzanie.* — Zgoła odmiennie niż stężony kw. siarkowy, działa na celulozę stężony kw. azotowy HNO_3 : wynikiem działania nie jest tu hydrolytyczny rozpad celulozy, lecz reakcja analogiczna do tej, jaka zachodzi z gliceryną (p. w. str. 267), tj. estryfikacja grup hydroksylowych drobin celulozy, złożonej z glikozydowych kompleksów heksoz. — Powstałe działaniem stęż. HNO_3 wobec stęż. H_2SO_4 produkty estryfikacji są to nitrocelulozy, które w zależności od warunków postępowania (stosunku obu kwasów) mogą być mniej lub głębiej zestryfikowane, a mianowicie: jedno-, dwu- i trój-azotany celulozy, składu:



Że w nitrocelulozach grupa nitrowa $[-NO_2]$ jest nie bezpośrednio lecz przez atom tlenu $-O-$ związana z atomem C łańcucha węglowego drobin celulozy, tego dowodem jest łatwość ich „zmydlania” się alkalkami, czego nie wykazuje np. nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$ (p. n.).

2. *Własności.* — Nitrocelulozy są ciałami o niezwyklej i różnorodnych własnościach i przez to mają bardzo obszerne zastosowanie, a mianowicie do wyrobu: — 1) prochów bezdymnych — pyroksylinowych (trój-nitro-celuloza), — 2) lakierów, — 3) celuloиду, — 4) jedwabiu sztucznego (mniej nitrowane celulozy) i t. d.

3. *Zużytkowania i przeróbka techniczna skrobi i celulozy.* — Zarówno skrobia jak i celuloza są materiałami powszechnego użytkowania zarówno w swym stanie naturalnym, jak i w ich przetworach. — Omówimy tu w krótkości jedynie tylko najważniejsze produkty przeróbki tych obu ciał.

1. *Zużytkowanie skrobi.* — Skrobia obok cukrów jest tym głównym węglowodanowym pokarmem (p. w.), który dla wyższych organizmów zwierzęcych i człowieka jest głównym źródłem energii, zużywanej i wydzielanej przez organizm w postaci mechanicznej pracy. — Normalne zapotrzebowanie pokarmu węglowodanowego dorosłego człowieka wynosi na dobę średnio 360 g. Stąd wynika konieczność produkcji skrobi na ogromną skalę, co nam dostarcza rolnictwo przede wszystkim w postaci zbóż i ziemniaków.

Mąka — jest produktem otrzymywanym (przez zmielenie) przede wszystkim ziarna zbóż: żyta, pszenicy, owsa i t. d. — Średnio zawiera się w 100 kg mąki: 70% skrobi, 17% białka roślinnego, 2% tłuszczów. — Chleb i pieczywo mączne jest główną postacią, w jakiej mąka jest spożywana. — Proces wypieku chleba składa się z: — 1) wyrobienia ciasta (40 cz. mąki : 60 cz. wody); — 2) sfermentowania odpowiednio posuniętego, drożdżami lub zacierem chlebowym; — 3) wypieczenia w $t = 250-300^\circ$.

Krochmal czyli mączka — fabrycznie produkuje się w klimacie umiarkowanym z ziemniaków, w krajach gorących — z najróżnorodniejszych surowców roślinnych, jako tapioka, sago i t. d. Fabrykacja mączki kartoflanej polega na rozmiądzeniu ziemniaka i wyszlamowaniu z powstałej z wodą miazgi lekkiej zawiesiny skrobi. — Pozostałość, zawierająca resztę części komórek ziemniaczanych zużywa się jako wartościowa karma białkowa. — Z zawiesiny wodnej krochmalu powoli opada skrobia w postaci zwartego osadu, z zawartością ok. 50% wody H_2O , która redukuje się do 20% przez powolne wysuszenie w temp. ok. 35° .

Mączka kartoflana użytkowuje się albo jako materiał pokarmowy, albo do celów przemysłowych, a mianowicie do wyrobu:

apretur do tkanin, kleju roślinnego (dekstryn), oraz przeróbki na „cukier ziemniaczany“ (p. w. str. 341).

Spirytus. — O użytkowaniu surowych naturalnych produktów skrobiowych w przemyśle fermentacyjnym — wyrób spirytusu — była już mowa poprzednio (p. w. str. 185—187, 331 i n.).

2. Wyrób i użytkowanie celulozy. — Celulozę z surowca roślinnego wydobywa się w 3 głównych celach: — 1) Jako materiał do wyrobu tkanin z włókien roślinnych; — 2) do wyrobu papieru, oraz — 3) jako surowiec do dalszej przeróbki chemicznej.

Włókiennicze wyroby — lniane, bawełniane, konopiane, jutowe i t. d. oparte są na otrzymywaniu odpowiedniego włókna roślinnego jako surowca (p. str. 348, Rys. 69 i 70). — Sam wyrób włókien z odpowiednich roślin nie jest chemicznym zagadnieniem, gdyż chodzi tu głównie o mechaniczne oddzielenie włókna od innych tkanek rośliny. Proces ten ułatwia się jednak odpowiednim spreparowaniem materiału roślinnego, np. lnu, konopi, przez wyługowanie wodą surową, co niewątpliwie dzieje się za współudziałem bakterjalnych przemian. Niekiedy też stosuje się metody czysto chemiczne do uszlachetnienia włókna, jak np. merceryzację (p. w. str. 348) bawełny, przez co włókno nabiera połysku i t. p.

Celuloza drzewna — jako surowiec nieoczyszczony — jest przedmiotem mechanicznej przeróbki drewna, przedewszystkiem drzew szpilkowych na papę, tj. wysuszoną miazgę drewna. Dalsza przeróbka polega na usunięciu z takiej surowej celulozy — jej naturalnych domieszek, przedewszystkiem ligniny. Osiąga się to: — 1) albo działaniem steż. alkaliów, — 2) albo kwaśnego siarczynu wapnia $Ca(HSO_3)_2$ pod ciśnieniem 4—6 atm. w temp. 140—150° w ciągu 8—15 godz. Wytworzona w ten sposób masa celulozowa przerabia się następnie dalej, głównie na papier.

Papier. — Zwykły „papier drzewny“ — wytworzony odpowiednio mechaniczną przeróbką z miazgi drzewnej, jest łamliwy, nietrwały i niedość wybielony. Służy głównie do druku gazet. Światowe zużycie drewna na ten cel jest ogromne*). — Papier „szmaciany“ — jest natomiast papierem, wyrabianym ze starganych szmat, a zatem w osnowie swej ma strukturę włóknistą. Takim rodzajem czystego papieru szmacianego jest bibuła szwedzka, której włókna są czystą celulozą.

Aby papier był zdatny do pisania na nim jakąkolwiek ciemną farbą, np. atramentem, należy go poddać „sklejeniu“, co ma na celu usunięcie zeń własności adsorbowania płynów. To klejenie papieru polega na napojeniu go żelatyną i ałunem lub innemi składnikami, np. dekstryną i kalafonją.

*) Światowa produkcja celulozy drzewnej w 1925 r. wynosiła 6·5 miljonów ton, tj. $= 6·5 \cdot 10^9 \text{ kg!}$

Osobnym rodzajem papieru jest „papier fibrowy“, używany obecnie do wyrobu kuferków, a także na różne uszczelniania. Otrzymuje się przez długotrwałe zwalcowanie papy drzewnej z $ZnCl_2$.

Pyroksylina, czyli bawełna strzelnicza — jest mieszaniną nitrocelulozy, głównie trój-nitro-celulozy (p. w.). — Odkryta już w 1846 r. przez *Schönbeina*, dzięki swym niezwykłym własnościom wybuchowym — z zamianą wyłącznie na produkty gazowe: N_2 , H_2 , H_2O , CO_2 , CO , — stała się głównym podstawowym materiałem w wyrobie prochów mało dymnych, zwanych zwykle w przeciwieństwie do zwykłego czarnego prochu (saletrzano-siarko-węglowego) prochami „bezdymnymi“.

Wyrób nitrocelulozy. — Dawniej do tego celu używano wyłącznie bawełny, jako najczystszej surowca celulozy; obecnie używa się też pospolicie chemicznie oczyszczonej (p. w.) celulozy drzewnej. — W zależności od warunków, w jakich przeprowadza się „nitrowanie“ celulozy stęż. kwasem HNO_3 w obecności stęż. kw. H_2SO_4 , otrzymuje się mieszaninę estrów (azotanów) celulozy bardziej lub mniej znitrowaną. — I tak np. zwiększona ilość HNO_3 w stosunku do użytej celulozy ($C_6H_{10}O_5$)_z, oraz większy nadmiar H_2SO_4 , wiążącego wytwarzają się podczas reakcji H_2O , — powodują zwiększenie się zawartości trój-azotanu celulozy w powstającym produkcie. — Również temperatura i czas działania, oraz inne jeszcze czynniki mają tu też wpływ niepośledni na ostateczny wynik. Zwykle reakcja nitrowania przeprowadza się w czasie od $\frac{1}{4}$ do 1 godz., poczem pozostałą wodną mieszaninę kwasów oddziela się na wirownicy.

Własności. — Otrzymany produkt, po wymyciu wodą, zachowuje tę samą postać, jaką miała użyta celuloza. Jest to mieszanina trój-, dwu- i jedno-azotanów celulozy. — Z nich wszystkie trzy są obficie rozpuszczalne: w acetonie $CH_3.CO.CH_3$, w octanie etylowym $CH_3COO.C_2H_5$, octanie amylovym $CH_3COO.C_5H_{11}$. W mieszaninie alkoholu i eteru rozpuszczalność ich jest różna: najmniejsza stosunkowo i bezwzględnie jest rozpuszczalność odrębnych nitro-celuloz w różnych rozpuszczalnikach — jest zużytkowana w 2-im stadium przeróbki nitrocelulozy surowej, mianowicie w jej „żelatynowaniu“.

W stanie wilgotnym, roztarta na pastę nitroceluloza nie jest niebezpieczna: nie wybuchą, o ile zawartość wody nie spadnie poniżej 15%. Niedostatecznie zwilgocona nitroceluloza może nawet z biegiem czasu samorzutnie eksplodować, szczególnie jeśli nie jest przedtem „stabilizowana“, tj. odpowiednio dokładnie wymyta wrzącą wodą. Do wszelkiej dalszej przeróbki na różne rodzaje środków wybuchowych, a także i do innych celów surowa nitroceluloza przeprowadza się w stan koloidalnego żelu.

Prochy pyroksylinowe. — Żelatynowana nitroceluloza powstaje z roztworu w odpowiednim rozpuszczalniku po jego odparowaniu. Do wyrobu słabo-dymnych prochów używa się acetonu, lub octanu etylowego. Otrzymana w ten sposób plastyczna masa żelatyny wybuchowej zostaje rozdrobniona na łuski, płatki. — Zmieszana z innymi środkami wybuchowymi, wytwarza różne rodzaje prochów, np. z nitrogliceryną — pewien proch armatni, z saletrą i różnymi nitro-związkami benzenu — odmiennej siły wybuchowej środki eksplozyjne, używane również i w górnictwie.

Kolodjum — jest to roztwór alkoholowo-eterowy mieszaniny przeważnie jedno- i dwu-azotanu celulozy. Po odparowaniu rozpuszczalnika mieszanina ta osiada w postaci przeźroczystej, elastycznej błonki. Stąd jej zastosowanie w operacyjnej medycynie, jako środka izolującego mniejsze rany.

Celuloid — jest to produkt wytwarzany ze słabo znitrowanej celulozy, (o zawartości 9.5—11% N) i kamfory $C_{10}H_{16}O$ w stosunku ok. 30—40 cz. na 100 cz. nitrocelulozy. Wytwarza się przez ogrzanie tych składników do temp. ok. 300° pod ciśnieniem.

Własności. — Przeźroczysta, elastyczna masa; rozpuszczalna w alkoholu, acetonie, octanie etylowym. Alkalja działają nań żrąco (zmydlają). Nie wytrzymuje silniejszego ogrzania, niebezpieczna przez swą zapalność.

Zastosowanie ma wielostronne i ogromne: — 1) do wyrobów galanteryjnych — w zastępstwie materiałów rogowych, a nadewszystko — 2) do wyrobów przemysłu fotograficznego, a mianowicie filmów, których zapotrzebowanie dla kino-teatrów nieustannie wzrasta. Światowa roczna produkcja celuloidu na samą tylko produkcję filmową oblicza się obecnie wyż 40 milionów *kg*! — 3) do wyrobu lakierów — w szczególności używanych w automobilowym przemyśle — w zmieszaniu z odpowiednimi barwikami.

Jedwab sztuczny. — Jednym z najbardziej uszlachetnionych produktów przeróbki celulozy — jest materiał zwany „jedwabiem sztucznym“. Jest to czysta celuloza wyrobiona w postaci przędzy, tj. cieniutkich włosków, mających wiele z właściwości (elastyczność, połysk) prawdziwej przędzy jedwabnej, która jak wiadomo jest wytworem bio-chemicznym pewnego owadu, a chemicznie jest ciałem białkowym z rodzaju keratyn (p. str. 317).

Wyrób. — Zasada wyrobu „jedwabiu sztucznego“ w postaci cieniutkich nitek sztucznych, polega: — 1) na przeprowadzeniu celulozy w stan rozpuszczenia i otrzymania z niej plastycznej masy, którą następnie — 2) pod znacznem ciśnieniem kilkudziesięciu atm. przeciska się przez rurki szklane o kapilarnych wylotach, — 3) a wyciekająca z nich w postaci cieniutkich żyłek masa, przez odparowanie lotnego rozpuszczalnika, wytwarza delikatną niteczkę. — Niteczki te splata się w nici grubsze, które następnie barwi się odpowiednio i przerabia na tkaniny.

1) Gdyby celuloza czysta była rozpuszczalna w tego rodzaju rozpuszczalniku zwykłym a lotnym, jak np. eter, — zagadnienie całe byłoby niezmiernie proste. Lecz rozpuszczalnika takiego niema, a jedyny rozpuszczalnik celulozy odczynnik Schweizera (p. str. 348), jest trudny do usunięcia z wytworzonej nici, aczkolwiek jest nawet stosowany do tego celu (metoda *Thiele-Bemberga*).

2) Daleko łatwiejszą technicznie jest droga pośrednia, a mianowicie przeprowadzenie celulozy w taki związek chemiczny, który może być łatwo rozpuszczony w odpowiednim rozpuszczalniku lotnym, np. w alkoholu-eterze, lub octanie etylowym. Związek ten celulozy może być następnie rozłożony i usunięty już po wytworzeniu nici, a celuloza w nim zawarta pozostaje sama jako nić. — Taką jest najdawniejsza metoda postępowania *Chardonneta*. W metodzie tej celuloza jest najpierw przerobiona na kolodjum (p. w.). Wytworzona kolodjonowa nić zostaje następnie „zdenitryfikowana“ przez zmydlenie nitro-celulozy w kąpeli siarczku NaHS , lub $\text{Ca}(\text{HS})_2$.

3) Drugą tego samego rodzaju metodą jest metoda „wiskozowa“, gdzie celuloza czysta, działaniem alkaliów i CS_2 przetwarza się w ester kwasu ksantogenowego (p. w. str. 256) i przechodzi w stan rozpuszczenia, skąd z łatwością po wytworzeniu nici, zostaje zregenerowana w kąpeli z soli amonowej.

4. Węglowodany w procesach życiowych.

I. Rozważania wstępne. — Poprzednio w odrębnych ustępach odpowiednich rozdziałów omówiliśmy ogólnie bio-chemiczne znaczenie tłuszczów (str. 238—240) i białek (str. 312). — Tu z kolei należy uczynić to samo co do trzeciego głównego rodzaju ciał, wchodzących w skład organizmów żyjących, tj. co do węglowodanów. Wiadomo jest: — 1) że węglowodany są wytworami życiowych procesów świata roślinnego (cukry, skrobia, celuloza), — 2) że w świecie roślin, w szczególności wyższych, są one podstawowym, zasadniczym materiałem, z którego zbudowany jest szkielet ciała rośliny (celuloza), — że w normalnem odżywianiu się istot zwierzęcych, węglowodany stanowią stosunkowo największą część ich pokarmu (p. str. 239).

Jaki jest chemizm przemian życiowych w roślinach, który powyższe fakty jest w stanie wytłumaczyć? — Pytanie to mieści w sobie oczywista 2 następujące ogólne zagadnienia:

— 1) z czego i drogą jakich reakcyj organizmy roślinne wytwarzają węglowodany; — 2) jakim kolejnym przemianom podlegają węglowodany, zużywane przez organizmy?

Innemi słowy całość zagadnienia sprowadza się do wyjaśnienia syntezy i odbudowy węglowodanów na drodze biochemicznej. — Rozpatrzmy oba te zagadnienia kolejno na tle opisanych poprzednio reakcyj chemicznych, dotyczących związków węglowych wogóle, a węglowodanów w szczególności.

2. Biochemiczna synteza węglowodanów. — Chodzi tu oczywiście o syntezę węglowodanów w organizmach roślinnych, gdyż jak wiadomo, organizmy zwierzęce zużywają tylko gotowe węglowodany jako pokarm, lecz ich nie syntezują bezpośrednio.

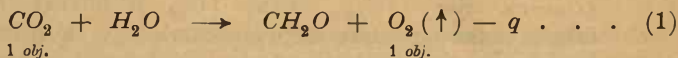
1. *Jakie jest źródło węgla, z którego rośliny budują materiał organiczny swych ciał?* — Życie roślin jak wiadomo, związane jest ściśle z podłożem, na którym wzrastają. — Z podłoża więc jedynie, tj. z gleby, czerpać one mogą potrzebny materiał odżywczy. Materiał ten dostać się może do wnętrza komórek jedynie drogą dyfuzji (osmozy). Musi więc być sam w stanie rozpuszczenia, tj. w stanie roztworu wodnego.

Czy ten z gleby pochodzący materiał odżywczy zawiera w sobie połączenia węglowe i czy one są źródłem, z którego wyłącznie roślina buduje swe ciało, złożone zawsze z rozmaitych związków węglowych, a przedewszystkiem z węglowodanów, jako szkieletu?

Odpowiedź na to pytanie jest negatywna, doświadczalnie bowiem stwierdzonem zostało, że możliwy jest wzrost roślin na sztucznie wytworzonych roztworach, pozbawionych całkowicie jakichkolwiek związków węglowych, a zawierających jedynie bezwęglowe połączenia mineralne (sole), w których skład wchodzi wszystkie inne (oprócz węgla) pierwiastki ciała roślin, a więc *N, P, S, Na, K, Ca, Mg i Fe* i oczywiście składniki wody H_2O . A zatem jedynym źródłem węglowem może być dla rośliny bezwodnik węglowy CO_2 , zawarty w ilości 0.03% w powietrzu.

2. *Asymilacja węgla z bezwodnika węglowego.* — W jaki sposób i jakimi organami roślina z bezwodnika węglowego, pochodzącego z powietrza, przerabia go na związki organiczne, i które z tych związków organicznych są pierworodnymi? — Jest to szereg pytań, które obejmuje zagadnienia, znane w nauce pod nazwą „asymilacja węgla“ przez rośliny.

I znów podstawowe doświadczenie biochemiczne daje zagadnieniu temu zasadniczy punkt oparcia. Jest to znane powszechnie doświadczenie z zielonemi pędami i listkami jakiejkolwiek świeżo uciętej, a więc żywej jeszcze części rośliny, umieszczonemi w wysyczonej bezwodnikiem CO_2 wodzie i wystawionemi na bezpośrednie działanie światła słonecznego. Stwierdza ono niezbicie: — 1) że w tych warunkach bezwodnik węglowy CO_2 zanika, a natomiast wydziela się tlen O_2 i to w ilości odpowiadającej przemianom:



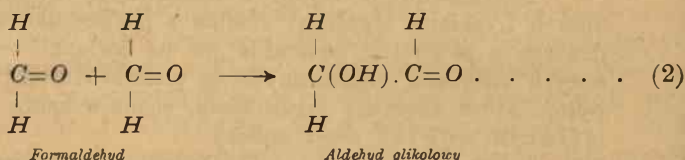
— 2) że dzieje się to za współudziałem energii słonecznej, a zatem jest to reakcja fotochemiczna; — 3) że ciało materzyste zieleni roślinnej, czyli chlorofil, w reakcji tej nieodczownie pośredniczyć musi i wreszcie — 4) że przemiana ta jest przemianą endotermiczną, połączoną z pobraniem i to znacznem energji promienistej.

3. *Czem jest pierwszy produkt asymilacji węgla z bezwodnika węglowego?* — Pytanie to jest najistotniejsze dla całego zagadnienia tej biochemicznej syntezy organicznych połączeń wogóle, a węglowodanów w szczególności.

Nie ulega najmniejszej wątpliwości fakt dalszy, a mianowicie ten, że w komórkach organów roślin, zawierających ziarenka chlorofilu, wytwarzają się różne rodzaje cukrów prostych i złożonych, a także i skrobia. — Jaki jest więc związek i czym jest ciało składu CH_2O , które wynika z powyżej podanego równania reakcji rozpadu 1 obj. CO_2 przy współudziale H_2O z wydzieleniem takiej samej 1 obj. tlenu O_2 ? — Składem swym odpowiada ono formaldehydowi, czyli aldehydowi mrówkowemu, o budowie: $H.C=O$. Czy jest nim istotnie?

Przypuszczenie to zrobiono już dość dawno (A. Bayer). — Trzeba było jednak doświadczalnie stwierdzić, że formaldehyd istotnie tworzy się tu wyłącznie z CO_2 i jest obecny w komórkach asymilujących węgiel. — Tego jednak dotąd bez zarzutu nie udowodniono. — Nie jest to jednak podstawą do obalenia samego założenia, albowiem wiadomem jest, z jaką niezwykłą łatwością formaldehyd ulega najrozmaitszym reakcjom (p. w. str. 202—204), w szczególności reakcjom polimeryzacji i kondensacji.

Założmy, że ulega on tu kondensacji aldolowej (p. str. 203). W wyniku tej przemiany z 2 drob. formaldehydu $CH_2:O$ winna powstać 1 drob. aldehydu glikolowego $CH_2(OH).CH:O$, zgodnie z wzorami:



Lecz w ten sam sposób z kolei aldehyd glikolowy kondensować się może dalej: np. z dalszą 1 drob. formaldehydu, powstanie trioza $C_3H_6O_3$. Natomiast z 2 jego drobin wytworzy się tetroza $C_4H_8O_4$ i t. d., wreszcie heksoza $C_6H_{12}O_6$, — czyli już typowy, zwykły cukier prosty. — Obecność cukrów w roślinach o zawartości $(C)_5$, $(C)_6$, $(C)_7$ atomów węgla w drobinie, jako cukrów naturalnych, jest jak wiadomo (p. w.) stwierdzone bez zastrzeżeń. — Synteza sztuczna diozy $(C)_2$, triozy $(C)_3$ i tetrozy $(C)_4$ — jest też faktem udowodnionym niejednokrotnie. — A zatem nie ma żadnego argumentu do przeciwstawienia wyłożonemu powyżej mechanizmowi biochemicznej syntezy węglowodanów z formaldehydu, jako pierwotnego produktu asymilacji węgla w roślinach.

Zachodziłoby jeszcze tylko pytanie, jakie zadanie w tej fotochemicznej przemianie, która złączona jest z pobraniem wielkiej ilości energii promienistej, spełnia chlorofil? — Niewątpliwie

obecność chlorofilu jest nieodzownym jej warunkiem. — W tej sprawie najbardziej prawdopodobnem jest przypuszczenie *Willstättera* (1918 r.), poparte przezeń dowodami doświadczalnemi, że to (formalnie biorąc) katalityczne działanie chlorofilu polega na wytwarzaniu się nietrwałego przejściowego produktu, w którym drobina kw. węglowego $CO(OH)_2$ wiązana jest atomem magnezu *Mg*, wchodzącego niewątpliwie w skład drobin chlorofilowej, poczem odpada już jako formaldehyd CH_2O z utratą tlenu O_2 .

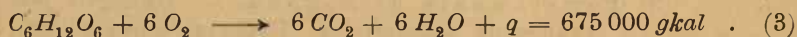
4. *Wniosek ostateczny.* — Streścić go możemy następująco: — Biochemiczna asymilacja węgla w przyrodzie jest procesem fotochemicznego rozkładu kwasu węglowego H_2CO_3 z wytworzeniem aldehydu mrówkowego $HCH:O$, jako pierwotnego, najprostszego połączenia węglowego, z którego kondensują się drobin cukrów prostych, a z nich dalej — polisacharydy do skrobi i celulozy włącznie.

Uwaga 1. — Prawdopodobnem jest również — w co tu bliżej wchodzić nie możemy, — że biochemiczna synteza białek przez niższe amino-kwasy, z których powstają dalej polipeptydy, odbywa się w roślinach również na tej samej drodze, tj. przez syntezę najprostszych aldehydów (glikolo-aldehydu) i przez następującą bliżej niewyjaśnioną ich reakcję z azotem.

Uwaga 2. — O biochemicznej syntezie tłuszczów z cukrów była już mowa poprzednio (p. w. str. 239).

3. **Biochemiczne przemiany węglowodanów.** — Zagadnienie to dotyczy oczywiście tylko tych rodzajów węglowodanów, które biorą udział w ogólnej przemianie materji żywego organizmu, a nie są z niej wykluczone, podobnie jak celuloza, która po jej wytworzeniu jako powłoka żywych komórek — pozostaje niezmienna. — A zatem chodzi tu może o przetwarzanie się skrobi i cukrów. Jeśli nadto zważymy, że skrobia i dekstryny przez hydrolityczną odbudowę działaniem enzymów (diastazy i maltazy) z łatwością zeukrzają się aż do glikozy (p. w. str. 341), przeto sprawa biochemicznej odbudowy węglowodanów sprowadza się zasadniczo do zagadnienia przemiany cukrów, jako zużywanego wciąż przez organizm żyjący materiału pokarmowego.

1. *Na co organizmy zwierzęce zużywają pokarm węglowodanowy?* — Ostatecznym końcowym wynikiem odbudowy cukrów, która odbywa się przy współudziale tlenu O_2 , jest CO_2 i H_2O , czyli całość procesu rozpadu drobin cukru jest odwróceniem przemiany, którą nazywamy asymilacją węgla. Wyraża się ona przeto odwróconym kierunkiem tej samej przemiany syntetycznej (p. w. str. 355). Jeśli wypiszemy ją w odniesieniu np. do heksozy, to mamy w tym przypadku:



Przyczem ilość wydzielanego tu ciepła, które jest ciepłem całkowitego spalania 1 *gdrob.* heksozy, jest tą ilością energii promienistej która pobrana została przy jej syntezie fotochemicznej w roślinach.

Z powyższego wynika, że zużycie węglowodanów w organizmach zwierzęcych, które na 1 *gram* heksozy wynosi ok. 4000 *gkal*, a tyleż samo mniej-więcej na 1 *g* innych węglowodanów (np. skrobi) — jest ich zużyciem jako paliwa. A zatem węglowodany, wprowadzane do organizmu zwierzęcego, są źródłem normalnym i to głównym energii, którą organizm wydaje, wykonując jakąkolwiek pracę mechanizmem swych mięśni lub innych organów. Energia ta wydziela się oczywiście w postaci ciepła, które służy też częściowo do podtrzymania stałej temperatury organizmu, np. 36·5° jak u człowieka.

Uwaga. — Poprzednio, omawiając rolę tłuszczów w biochemicznych procesach, doszliśmy też do wniosku, że są one dzięki swej wysokiej kalorycznej wartości ($q = \text{ok. } 9000 \text{ gkal}$), również źródłem energii organizmu. Należy jednak zauważyć, że to jest źródło zapasowe, które organizm zwierzęcy użytkuje dodatkowo, w braku węglowodanów, i w tym właściwie celu zapas ten deponuje w pewnych tkankach swego ciała.

2. *Jakim jest przypuszczalny przebieg biochemicznej odbudowy węglowodanów w organizmach zwierzęcych?* — Tylko węglowodany rozpuszczalne, tj. cukry mogą wejść do krwi organizmu zwierzęcego. A zatem skrobia musi ulec przedewszystkiem scukrzeniu.

1) Scukrzenie skrobi aż do glikozy — jest procesem enzymatycznym polegającym na rozszczepieniu cukrów złożonych. — Wiemy, że dzieje się to na skutek przemian, wywoływanych swoistymi fermentami, którymi tu są: amylaza (diastaza), maltaza, inwertaza, laktaza — swoiste enzymy, obecne w sokach trawiennych, a także częściowo i we krwi. Są one wytwarzane przez sam organizm w odpowiednich gruczołach lub częściach przewodu pokarmowego.

2) Dalsze przemiany glikozy w obiegu krwi. — Cukrem, który wchodzi normalnie do krwi z przewodu pokarmowego jest glikoza. — Tu już we krwi ulega ona najpierw fermentacyjnej, enzymatycznej odbudowie, z wytworzeniem związku o 3 atomach węglowych, jakim jest przypuszczalnie hydrat metylo-gliksalu (p. str. 333). — Z tą chwilą dopiero występuje działanie tlenu, związanego w oksy-hemaglobinie krwi, czego następstwem jest przemiana metylo-gliksalu na kwas pyrogronowy (p. str. 333, reakcja II. 1). Późem idą dalsze przemiany, z wewnętrznymi przestawieniami i w końcu po przez najprostsze aldehydy powstają drobiny CO_2 i H_2O .

3) Powstawanie glikogenu. — Glikogen jest cukrem wyłącznie organizmów zwierzęcych. Była już mowa o tem (p. w.),

że wchodzi on w skład prawie wszystkich komórek zwierzęcego organizmu, w szczególnie znacznej ilości znajduje się w komórkach tkanek mięśniowych i wątroby. Jego zużycie ma miejsce wtedy, gdy zawartość cukru (monoz) we krwi jest niewystarczająca, np. przy nadmiernej pracy mięśni a w braku pokarmu węglowodanowego. — Z czego organizm zwierzęcy syntezuje ten rodzaj „rezerwowego“ cukru? — Uprawdopodobnione są dwie możliwości: — 1) z cukru zwykłego, a więc gdy we krwi nie zużywa się (nie utlenia się) na wykonanie pracy cała ilość dochodzącej do niej z pokarmem glikozy, wtedy jej nadwyżka w stadjum np. metylo-glioksalu lub aldehydu glikolowego, ulega powrotnym reakcjom redukcji i kondensacji na glikogen; albo też — 2) w braku zupełnego głodu węglowodanowego glikogen wytwarza się z białka i tłuszczu, w co tu bliżej wchodzić nie możemy.

B. ZWIĄZKI CYKLOWE

czyli

Związki o zamkniętych łańcuchach.

Karbocyklowe

I. ZWIĄZKI-KARBOKSYŁOWE, AROMATYCZNE,

tj. pochodne benzenu C_6H_6 .

a) O pojedynczym rdzeniu benzenowym.

XXIV.

Benzen i jego homologi.

Rozważania wstępne. — Węglowodory nienasycone grupy etylenu C_nH_{2n} i acetyleny C_nH_{2n-2} , które poznaliśmy poprzednio (str. 172 i n., 176 i n.), zawierały wodoru w stosunku do węgla mniej, aniżeli węglowodory nasycone rzędu parafin C_nH_{2n+2} (p. str. 137 i n.). Znamienną cechą tych związków nienasyconych była ich zdolność do przyłączania rozmaitych pierwiastków i rodników, przez co ciała te zamieniały się na związki nasycone. Nie wszystkie jednak węglowodory, których liczba atomów wodoru w stosunku do atomów węgla jest mniejsza aniżeli w parafinach, są związkami nienasyconymi. Istnieją bowiem jeszcze i takie węglowodory, np. o wzorach C_6H_6 , $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$, i t. d., w których liczba atomów wodoru w stosunku do węgla jest jeszcze mniejsza niż w olefinach C_nH_{2n} i acetylenach C_nH_{2n-2} , a które mimo to nie okazują własności ciał nienasyconych. Związków tych nie można zaliczyć do węglowodorów nasyconych, albowiem i od nich — jak o tem przekonamy się następnie — pod względem chemicznym różnią się one znacznie. Wydzielono je więc w osobną klasę węglowodorów „aromatycznych“.

Do klasy węglowodorów aromatycznych należy ogromna liczba węglowodorów, otrzymywanych na wielką skalę przez destylację smoły pogazowej. Najprostszy, a zarazem najważniejszym przedstawicie-

lem wpośród nich jest węglowodór o składzie C_6H_6 , czyli benzol, zwany też według nowoczesnej nomenklatury — benzenem. — Jest to ciało macierzyste nie tylko węglowodorów aromatycznych, lecz zarówno i ogromnej ilości innych „połączeń aromatycznych”. Wszystkie bowiem te połączenia dają się z benzenu wyprowadzić. Nazwa „związki aromatyczne” pochodzi stąd, iż pierwsze poznane ciała tej kategorii odznaczały się przyjemną aromatyczną wonią. Nie jest to jednak cecha charakterystyczna, albowiem wiele ciał tej kategorii posiada nawet woń nieprzyjemną, a wielka część znowu — wcale żadnego zapachu nie ma. Słuszniej przeto związki aromatyczne nazywać „pochodnemi benzenu”.

Ponieważ głównym materiałem do otrzymywania benzenu, jakoteż jego najrozmaitszych pochodnych jest smoła pogazowa, przeto zajmujemy się najpierw krótkim opisem technicznej przeróbki tej smoły.

1. Techniczna przeróbka smoły pogazowej.

1. Czem jest smoła pogazowa. — *Smoła pogazowa* jest jednym z produktów suchej destylacji węgla kamiennego i otrzymuje się jak wiadomo (p. Chem. Ogól. VIII, str. 366 i n.) w znacznej ilości przy fabrykacji gazu świetlnego: 100 kg węgla dają przeciętnie do 6·5 kg smoły.

Smoła pogazowa — jest czarną oleistą cieczą, nierozpuszczalną w wodzie. Jest to niezmiernie złożona mieszanina ciał, przeważnie obojętnych, w mniejszej ilości kwaśnych, a w nieznacznej także zasadowych. W mieszaninie tej znajduje się nadto w postaci zawiesiny — znaczna ilość rozdrobnionego węgla i stąd pochodzi jej ciemna barwa.

Powstawanie smoły pogazowej — tak samo jak gazu i wody pogazowej z mniej lub więcej zwęglonych produktów naturalnego rozkładu drzewnika, jakimi są węgle kamienne (p. Chem. Ogól. VIII, 347) — jest wynikiem pyroogenezy tych produktów, tj. termicznego ich rozpadu z wytworzeniem nowych związków (p. w. str. 159). — Wynik tego niezmiernie skomplikowanego procesu zależy oczywiście od warunków, w jakich się go przeprowadza, oraz od składu i jakości wyjściowego materiału (np. węgla kamiennego, torfu i t. p.).

Zużytkowanie. — Aż do połowy prawie zeszłego stulecia smoły pogazowej nie przerabiano technicznie, nie znano bowiem użyteczności tego dziś tak niezmiernie cennego materiału. Używano więc jej przeważnie jako środka konserwującego, np. do pokrywania papy dachowej, konstrukcyj żelaznych i drzewnych. Gdy jednak A. W. Hofmann w 1845 r. odkrył w smole pogazowej benzen, zaczęto dalej orędać jej skład chemiczny i przekonano się niebawem, że jest to

niezmiernie bogata co do składu mieszanina najrozmaitszych ciał. Dalsze badania i odkrycia pokazały nadto, jak te ciała należy zużytkować. Stąd powstały nowe nieznane dotąd gałęzie przemysłu chemicznego, mianowicie: — 1) kwitnąca dziś produkcja najrozmaitszych sztucznych barwików, zw. barwikami anilinowemi, alizarynowemi, azowemi i t. d. — 2) otrzymywanie przeróżnych preparatów farmaceutycznych, np. aspiryny, fenacetyny, sacharyny i t. d. — 3) oraz wielu innych produktów, mających najrozmaitsze zastosowanie, np. w przemyśle fotograficznym („wywoływacze“) i t. d.

2. Przeróbka smoły pogazowej dla otrzymania głównych technicznych produktów, prowadzi się obecnie w sposób następujący:

1. *Destylacja I. wstępna.* — Smołę po dokładnem oddzieleniu od wody pogazowej poddaje się destylacji z wielkich metalowych retort, ogrzewanych węglem kamiennym lub koksem. Aby przebieg destylacji był możliwie równomierny, zawartość retorty podczas destylacji miesza się, lub też destyluje się z jednoczesnem przepuszczeniem pary wodnej przez retortę. Destylat rozdziela się zwykle na 4 główne frakcje, a mianowicie:

1) *Olej lekki*, o temperaturze przekroplenia $t < 170^{\circ}$ i c. wł. $s = 0.80 - 0.95 g$.

2) *Olej pośredni*, albo karbolowy, o temp. przekroplenia $t = 170^{\circ} - 230^{\circ}$, a c. wł. $s = 0.90 - 1.00 g$. — Ponieważ we frakcji tej przechodzić poczynają produkta stałe w zwykłej temp. (naftalen), przeto woda chłodnicy musi być odtąd odpowiednio ogrzana.

3) *Olej ciężki*, albo kreozotowy, o temp. przekroplenia $t = 230^{\circ} - 270^{\circ}$ i c. wł. $s > 1.00 g$.

4) *Olej antracenowy*, o temp. przekroplenia $t > 270^{\circ}$. — Destyluje się tę frakcję dopóty, dopóki przechodzi jeszcze antracen, a dla ułatwienia destylacji stosuje się też niekiedy zmniejszone ciśnienie.

5) *Pozostałość* — retorty stanowi wreszcie smoła twarda, którą po zastygnięciu wyjmuje się z retorty mechanicznie. Stosuje się ją do fabrykacji: sadzy, brykietów opałowych (z miałem węglowym), asfaltu i t. d., lub też rozpuszcza się na gorąco w oleju ostatniej frakcji, z którego już wykrystalizowano antracen, dla otrzymania laku do ochrony żelaznych przedmiotów od rdzewienia.

2. Destylacja II. dalsza i następne. — Produkty pierwotnej destylacji smoły przerabia się w rozmaity sposób, zależnie od tego, o które ciała tu chodzi.

1) *Olej lekki* (do 170°) — poddaje się dalszej powtórnej destylacji frakcjonowanej, w rektyfikatorach, z kolumnowemi deflegmatorami. Celem tej przeróbki jest otrzymanie: — 1) surowego benzenu, tj. frakcji o temp. przekrop. $t < 120^{\circ}$, — 2) i surowej benzyny pogazowej, o temp. przekroplenia $t = 120^{\circ} - 140^{\circ}$.

Z surowego benzenu po przemyciu go roztworem NaOH , a następnie rozcieńczonym H_2SO_4 , otrzymuje się przez dalszą destylację: benzen C_6H_6 oczyszczony i jego najbliższe homologi jako to głównie: — toluen $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ i t. d., ksyleny $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ i t. d., a także tiofen $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$.

2) *Olej pośredni*, karbolowy ($170^\circ\text{--}230^\circ$) jest głównym materiałem do otrzymywania kwasu karbolowego i naftalenu. Poddany powtórnej destylacji olej ten daje:

(1) nieco produktu o temp. przekroplenia $t < 180^\circ$, który przyłącza się do olejów lekkich;

(2) frakcję $180^\circ\text{--}200^\circ$, która zawiera w przeważnej ilości karbol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ i krezole $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{OH})$;

(3) frakcję $200^\circ\text{--}220^\circ$, z której po ostygnięciu wydzieli się przeważnie krystaliczny naftalen surowy C_{10}H_8 . Po odsączeniu w prasie od części olejowej, którą się stosuje do impregnowania drzewa, naftalen surowy traktuje się kolejno: NaOH , H_2SO_4 (stęż.) i następnie raz jeszcze sublimuje lub destyluje.

3) *Olej ciężki*, krezotowy ($230^\circ\text{--}270^\circ$) albo nie jest wcale przerabiany i jako taki służy do impregnowania drzewa, lub też poddaje się go dalszej destylacji dla otrzymania: krezolów $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{OH})$, naftolów $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})$ i parafiny ciekłej.

4) *Olej antracenowy* ($t > 270^\circ$), po ostygnięciu daje produkt krystaliczny, który po odprasowaniu od olejowej części, jest antracenenem surowym, zawierającym następujące ciała: antracen $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (30%/o), fenantren $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, karbazol $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$.

3. *Skład smoły*. — Ilość tych rozmaitych składników smoły pogazowej jest rozmaita zależnie od gatunku węgla kamiennego, a także od sposobu prowadzenia suchej destylacji. Skład smoły jest przeciętnie następujący:

1) Benzen C_6H_6 , toluen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ i dalsze homologi .	1.5%
2) Karbol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ i krezole $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{OH})$. .	0.5 „
3) Naftalen surowy C_{10}H_8	3.5 „
4) Olej ciężki (krezotowy).	24.0 „
5) Antracen $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ surowy	0.5 „
6) Smoła twarda	60.0 „
7) Woda i straty	10.0 „
Razem	100.0%

2. Benzen, jego własności i budowa.

1. *Fizyczne własności*. — Benzen jest cieczą bezbarwną, lżejszą od wody, o c. wł. $s = 0.874\text{ g}$, silnie załamującą światło. Wrze w $t_w = 80^\circ$, krzepnie w $t_k = 5.6^\circ$. Posiada charakterystyczną dość przyjemną woń. W wodzie się nie rozpuszcza, sam natomiast

jest znakomitym rozpuszczalnikiem ciał smolistych, tłuszczów, siarki, jodu i t. d. — Pali się kopcącym i silnie świecącym płomieniem, wskutek czego jest pożądanym składnikiem gazu świetlnego do zwykłych palników (nie bunzenowskich).

Zawartość benzenu w gazie świetlnym dochodzi 0.7%. Z gazu świetlnego też po raz pierwszy benzen został otrzymany przez *Faraday'a* (1825). — Otrzymuje się technicznie, jak była mowa, ze smoły pogazowej. Handlowy benzen zawiera jednak zawsze nieco (ok. 0.3%) tiofenu C_4H_4S (p. n.), związku zawierającego siarkę, własnościami jednak bardzo zbliżonego do benzenu. Można go jednak odeń oddzielić przemyciem handlowego benzenu stężonym H_2SO_4 .

2. Chemiczne własności benzenu i ogólne chemiczne własności związków aromatycznych. — Ponieważ chemiczne własności benzenu są zarazem wspólnymi własnościami ogólnymi wszystkich połączeń aromatycznych, musimy je przeto szczegółowiej rozpatrzeć. Własności te występują najwidoczniej wtedy, gdy porównamy je z jednej strony z ogólnymi własnościami ciał nienasyconych, z drugiej zaś — z pewnymi reakcjami węglowodorów parafinowych.

1. *Własności, które odróżniają benzen i jego pochodne od związków nienasyconych* o podwójnych i potrójnych wiązaniach, są następujące:

1) Reakcje przyłączania (nie podstawiania) chlorowców *Cl*, *Br*, *J* — przebiegają bardzo trudno i tylko w wyjątkowych warunkach (pod działaniem bezpośrednim promieni słonecznych); przyłączenie zaś chlorowcowodorów *HCl*, *HBr* i t. d. — nie odbywa się wcale.

2) Uwodornienie, tj. przyłączenie dalszych atomów *H* do drobiny benzenu C_6H_6 , jest również trudne i tylko w wyjątkowych warunkach — z udziałem pewnych katalizatorów, np. pyłku *Ni* (reak. *Sabatier'a*) — się odbywa. Uwodornienie dobiega najdalej do C_6H_{12} .

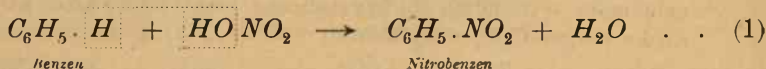
3) Utlenienie z przyłączeniem grup $[-OH]$, łatwe wogóle w związkach nienasyconych, nie odbywa się nawet pod działaniem tak silnych środków, jak $KMnO_4$ (p. n. Doświadczenie!).

Doświadczenia. — 1) Bromowanie. — W probówce kłócimy kilka cm^3 benzenu C_6H_6 z kilkoma kroplami bromu *Br*: barwa bromu nie znika.

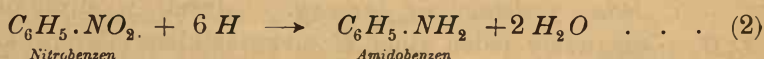
2) Utlenianie. — Kilka cm^3 benzenu C_6H_6 zadajemy wodnym roztworem $KMnO_4$ w probówce: roztwór nadmanganianu nie odbarwia się.

2. Od nasyconych węglowodorów, parafin C_nH_{2n+2} , benzen i jego homologi odróżniają się szczególnie reakcjami następującymi:

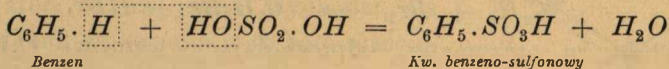
1) Nitrowanie. — Kwas azotowy stęż. HNO_3 nie utlenia, lecz podstawia wodór w benzenie grupą nitrową $[-NO_2]$:



2) Redukcja grupy nitrowej na amidową. — Grupa NO_2 w nitrobenzenach niezmiennie łatwo pod wpływem wodoru *in statu nascendi* redukuje się na grupę amidową $[-NH_2]$:

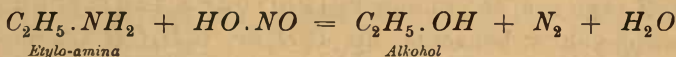
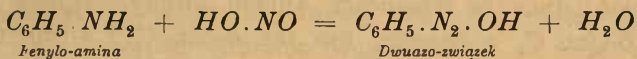


3) Sulfonowanie. — Działaniem stężonego kw. H_2SO_4 — benzen i jego homologi przechodzą w kwasy sulfonowe, zawierające grupę $[-SO_3H]$, podczas gdy parafiny nie ulegają tej przemianie:



4) Chlorowanie, bromowanie. — Chlorowcopochodne benzeny, np. C_6H_5Cl , C_6H_5Br , wytwarzają się działaniem chlorowców (p. n.) przez podstawienie wodorów w drobinie benzenowej naogół łatwiej niż w parafinach, trudniej natomiast wymieniają chlorowce na inne grupy np. OH , CN i t. d. Wskutek tego np. reakcja podstawienia chlorowca grupą hydroksylową OH , działaniem rozcieńczonego roztworu KOH przebiega tu bardzo opornie.

5) Dwuazowanie amin. — Pierwszorzędne aminy aromatyczne, np. $C_6H_5 \cdot NH_2$, reagują z kw. azotawym HNO_2 na połączenia dwuazowe (p. n.), podczas gdy takie aminy tłuszczowe dają odpowiednie alkohole i wolny azot N_2 (p. w. 242):



Doświadczenia. — 1) Nitrowanie benzenu. — Kilka cm^3 bardzo stężonego kw. azotowego HNO_3 mieszamy z podwójną objętością stężonego kw. siarkowego H_2SO_4 i dodajemy kilka cm^3 benzenu C_6H_6 , poczem zawartość klóćimy, chłodząc kolbkę wodą, aby mieszanina zbyt nie rozgrzała. Po paru minutach wlewamy zawartość do wąskiej zlewki z wodą: kwasy rozpuszczają się w wodzie, na dno zlewki natomiast opadają krople nitrobenzeny $C_6H_5NO_2$ w postaci żółtawej cieczy o przyjemnej woni.

2) Sulfonowanie. — Do 20 cm^3 dymiącego kw. H_2SO_4 dodajemy zwolna 10 cm^3 benzenu C_6H_6 , który szybko się rozpuszcza. — Mieszaninę ogrzewamy jeszcze czas pewien, następnie wlewamy do niewielkiej ilości wody, dodajemy soli kuchennej NaCl aż do nasycenia, gotujemy jeszcze raz do wrzenia i oziębamy ponownie. Przy oziębieniu wydzielają się krystaliczne łuski benzeno-sulfonianu sodowego $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{ONa}$.

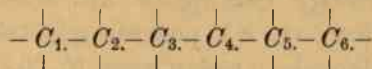
3. Budowa benzenu. — Ażeby wyprowadzić wzór budowy drobin benzenu, musimy przedewszystkiem zapoznać się jeszcze z szeregiem następujących faktów:

1. *Jedno podstawione benzeny.* — Jeżeli w drobinie benzenu C_6H_6 podstawimy jeden atom H pierwiastkiem lub rodnikiem jednowartościowym R , to zawsze otrzymamy jedno i to samo ciało, a więc jeden tylko izomeron. Jeżeli np. przez ogrzanie równoważnych ilości benzenu i bromu powstanie jedno-bromo-benzen:



to produkt tu otrzymany, odpowiadający wzorowi $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, jest tylko jeden. Również jeżeli przy pomocy jeszcze innych reakcyj, które poznamy następnie, otrzymamy jednobromobenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, to nie będzie się on niczem różnił od tego, który otrzymaliśmy np. bezpośredniem działaniem bromu na benzen.

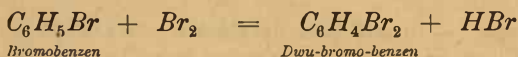
Z tego faktu wynika, że atomy węgla C nie mogą w benzenie tworzyć „łańcucha otwartego“, tak jak we wszystkich rozpatrywanych poprzednio węglowodorach tłuszczowych, albowiem atomy wodoru, znajdujące się przy krańcowych, tj. 1-ym C_1 i 6-ym C_6 , atomach węgla w wieloczłonowym łańcuchu otwartym:



muszą mieć odmienne własności, aniżeli atomy, stojące przy 2-gim C_2 , lub 5-tym C_5 z brzegu, lub też 3-cim C_3 i 4-tym C_4 atomach węgla. Z tego zaś, że istnieje tylko jeden izomeron ciał jednopodstawionych w benzenie, np. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ i t. d., a nie trzy, jakby oczekiwać należało, — wnioskujemy, że wszystkie atomy wodoru muszą względem siebie być rozłożone symetrycznie. Jest to możliwe tylko wtedy, gdy atomy węgla tworzyć będą w benzenie „łańcuch zamknięty“.

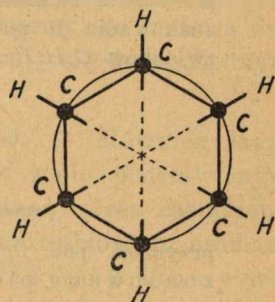
2. *Dwu-podstawione benzeny.* — Jeżeli w benzenie podstawimy 2 atomy wodoru H pierwiastkami lub rodnikami jednowartościowemi R , to otrzymać możemy trzy izomery o tym samym

wzorze empirycznym: np. istnieć mogą trzy ciała o wzorze $C_6H_4Br_2$. Otrzymać je możemy bezpośrednio działaniem bromu na bromobenzen w myśl przemiany:



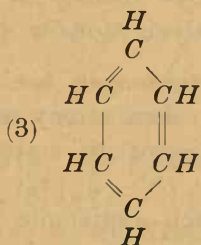
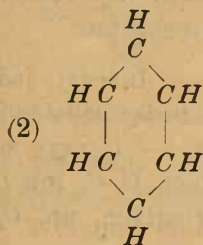
lub też innemi reakcjami, które poznamy następnie.

3. *Wnioski.* — Jeżeli teraz fakty, przytoczone wyżej pod (1) i (2) spróbujemy wyrazić zapomocą jednego wzoru chemicznego, to przekonamy się, że warunkom, wymagany przez doświadczenie, czyni tylko zadość wzór taki, gdzie każdy atom węgla połączony jest z 2-ma sąsiednimi, a przy każdym atomie węgla znajduje się 1 atom wodoru. Tym dwom warunkom odpowiadać będzie rozmieszczenie 6 atomów węgla albo w obwodzie koła (1) co 60° , albo, co na jedno wychodzi, na wierzchołkach wpisanego w to koło sześcioboku umiarowego. Otrzymamy przeto model (1), jak na Rys. 71, który przyjęto jednak zwykle pisać w postaci sześcioboku, (p. n.), jak we wzorze (2):

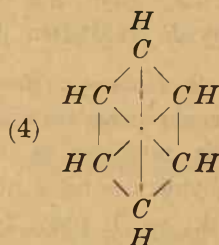


Rys. 71. — Model budowy drobinny benzeny C_6H_6 .

Dla ostatecznego ustalenia wzoru benzeny pozostaje jeszcze rozstrzygnąć, jak rozłożone są pozostałe czwarte wartościowości atomów węgla, gdyż jak widoczna ze wzoru (2), tylko 3 jednostki wartościowości każdego atomu C są tu wysyczone 2-ma jednostkami sąsiednich węgli C i 1-ną jednostką atomu wodoru H . Najprostszem przypuszczeniem byłoby przyjąć, że pozostałe wartościowości tworzą podwójne wiązania, jak we wzorze (3). Założeniu temu przeczy jednak fakt, że benzen nie okazuje zgoła cech związku o podwójnych wiązaniach. Dlatego też raczej przyjąć można, że pozostałe czwarte wartościowości atomów węgla wiążą ze sobą naprzemian przeciwległe atomy, jak we wzorze (4):

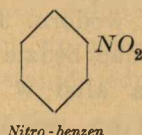
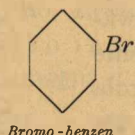


Wzory benzeny



Wzór powyższy benzenu, podany po raz pierwszy w r. 1865 przez *Kekulé'go*, dał potężny impuls badaniu ciał aromatycznych i pozwolił szybko wyjaśnić budowę całego szeregu związków.

Uwaga. — Jakie jest ostateczne rozmieszczenie czwartych wartościowości atomów węgla w benzenie tego nie można stanowczo rozstrzygnąć, gdyż nie wszystkie własności chemiczne benzenu dadzą się różnemi proponowanemi wzorami dokładnie wyrazić. Zwykle też, pozostawiając w zawieszeniu tę sprawę, przyjęto drobinę benzenu oznaczać wprost wzorem sześciobocznym, nawet bez uwidocznienia pojedynczych grup (CH), stanowiących ogniwa pierścienia benzenowego. Szczególniej często używa się tego sposobu znakowania do pisania pochodnych benzenu. — Np. budowę związków C_6H_5Br , $C_6H_5NO_2$, znaczy się poprostu wzorami:

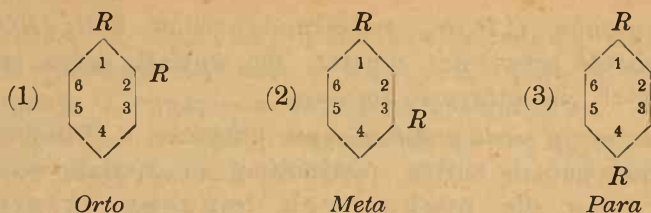


przyczem pod figurą sześcioboku rozumie się tu symetrycznie zbudowany pierścień (rdzeń) benzenowy.

4. Izomerja pochodnych benzenu. — O doniosłości benzenowego wzoru *Kekulé'go* dla całej teorii połączeń aromatycznych najłatwiej przekonać się możemy, rozważając izomerję pochodnych benzenu: jedno-, dwu- i t. d. aż do sześćio-podstawionych.

1. *Izomerja jedno-podstawionych benzenów.* — Jak była mowa wyżej, pochodne benzenu jednopodstawione, np. C_6H_5Br , $C_6H_5NO_2$, nie mają wcale izomeronów, dwupodstawione zaś benzeny, np. $C_6H_4Br_2$, $C_6H_4(NO_2)_2$ i t. d, mają aż po 3 izomery. Wzór *Kekulé'go* przewiduje zjawisko to odrazu. W samej rzeczy, przez podstawienie jednego atomu wodoru w sześcioboku benzenowym jednowartościowym atomem A , lub jednowartościową grupą R — jak to już rozważyliśmy — powstanie jeden tylko izomeron, gdyż nie może być różnicy w położeniu wprowadzonej grupy R względem pozostałych atomów drobiny benzenu.

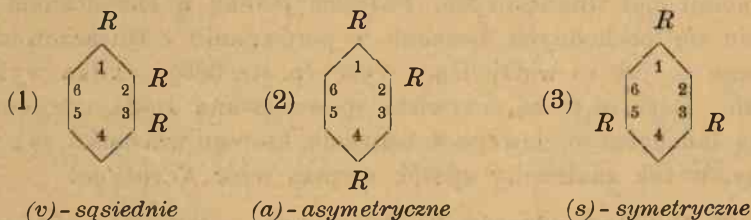
2. *Izomerja dwu-podstawionych benzenów.* — Inaczej jednak rzecz się przedstawia, gdy dwa atomy wodoru będą podstawione. Wtedy możliwe są 3 rozmieszczenia następujące: — 1) przy sąsiadujących z sobą 2 atomach C ; — 2) przy 2 węglach $C_1 C_3$ lub $C_2 C_4$ i t. d.; — 3) przy 2 węglach wzajemnie przeciwległych, np. $C_1 C_4$, lub $C_2 C_5$ i t. d.



Są to: — 1) *orto*-dwupodstawione benzeny, lub też — 2) *meta*- pochodne i — 3) *para*-pochodne. Widoczna bowiem, że podstawienie wodorów przy dwu sąsiednich węglach, np. C_2C_3 , C_3C_4 i t. d, da zawsze to samo ciało, jeśli przyjmujemy, że budowa drobin benzenu jest symetryczna. To samo stosuje się do pochodnych *meta* i *para*.

3. *Izomerja trój-podstawionych benzenów*. — Również łatwo przewidzieć dalej ilość izomeronów dla trój- i wielo-podstawionych benzenów, tj. takich pochodnych, które powstaną przez zastąpienie 3, 4, 5, 6 atomów wodoru w benzenie jednowartościowymi atomami lub grupami atomów R . W istocie, podstawiając 3 atomy wodoru, możemy zastąpić: — 1) albo 3 sąsiednie atomy wodoru H , np. przy węglach oznaczonych liczbami C_1 , C_2 , C_3 , lub C_2 , C_3 , C_4 i t. d; — 2) albo dwa sąsiednie H , poczem 3-ci atom wodoru opuszczamy i podstawiamy dopiero 4-ty z kolei, np. taki układ będziemy mieli, gdy podstawimy atomy H przy węglach oznaczonych liczbami C_1 , C_2 , C_4 lub C_2 , C_3 , C_5 lub C_3 , C_4 , C_6 lub C_4 , C_5 , C_1 i t. d. — 3) albo możemy podstawić te atomy wodoru H , które znajdują się względem siebie symetrycznie, np. atomy przy węglach, oznaczonych liczbami: C_1 , C_3 , C_5 lub C_2 , C_4 , C_6 .

W ten sposób otrzymamy trzy następujące jedynie możliwe rozmieszczenia grup R w rdzeniu benzenowym:



czyli położenia: — 1) sąsiednie („*vicinus*“), oznaczane literą v — 2) asymetryczne a i 3) symetryczne s .

Widzimy przeto, że ze wzoru *Kekule'go* wynika możność powstania tylko 3 izomerycznych trój-chloro-benzenów $C_6H_3Cl_3$, trój-

bromo-benzenów $C_6H_3Br_3$, trój-nitro-benzenów $C_6H_3(NO_2)_3$, i t. d. Rzeczywistość potwierdza zupełnie ten wniosek, gdyż tylko 3 izomery tych ciał otrzymać się dają.

4. *Izomerja wielo-podstawionych benzenów.* — Podobnie, jak to łatwo przekonać się można, powinniśmy się spodziewać również 3 izomeronów dla pochodnych benzenu czterokrotnie podstawionego, np. dla cztero-bromo-benzenu $C_6H_2Br_4$. — I ten wniosek w doświadczeniu potwierdza się całkowicie.

Oczywiście przez zastąpienie 5-u (jak np. w C_6HBr_5) lub wszystkich 6-u atomów H (jak np. w C_6Cl_6) pierwiastkami jednowartościowymi otrzymać zawsze możemy tylko po 1-ym izomeronie, gdyż wobec równorzędności wszystkich atomów wodoru w drobinie benzenu, jest rzeczą obojętną, który z jego atomów wodoru pozostał niezastąpiony.

3. Synteza i rozpad rdzenia benzenowego.

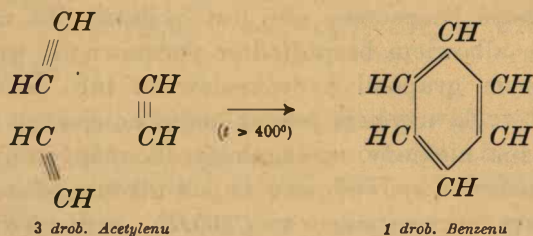
1. *Rodzaje pochodnych benzenu.* — Wspominaliśmy już, że benzen C_6H_6 jest substancją macierzystą dla licznych szeregów związków, które mogą należeć do ciał o rozmaitych funkcjach chemicznych, podobnie jak związki tłuszczowe. Tak jak przez podstawienie w metanie CH_4 atomów wodoru rodnikami węglowodorowymi powstają inne homologiczne węglowodory, przez podstawienie grupami wodorotlenowymi — alkohole, grupami karboksylowymi — kwasy, grupami aminowymi — aminy; tak samo przez wstawienie tychże grup w drobinie benzenu C_6H_6 wytwarzać się mogą: aromatyczne węglowodory, alkohole, kwasy, aminy i t. d.

Metody otrzymywania wszystkich tych ciał „aromatycznych“ będą przeważnie dość zbliżone do tych, jakie poznaliśmy w chemii ciał tłuszczowych. Pozatem jednak w chemicznym zachowaniu się pochodnych benzenu w porównaniu z tłuszczowymi występuje — jak to widzieliśmy wyżej (p. str. 365) — kilka wybitnych różnic. Różnice te są oczywiście spowodowane zgoła odmienną budową łańcucha węglowego w benzenie, którego własności, jak widzieliśmy, w tak znakomity sposób wyraża wzór *Kekulégo*.

2. *Synteza rdzenia benzenowego.* — Szczegółowe reakcje, jakie prowadzą do otrzymywania różnorodnych pochodnych ciał aromatycznych ze związków o gotowym już rdzeniu benzenowym, poznamy z dalszych rozdziałów, tu wypada nam natomiast wymienić jeszcze przykłady tych przemian, które pro-

wadzą wprost do syntezy pierścienia benzenowego ze związków o łańcuchach otwartych. Reakcyj tych znamy dotąd niewiele. Najważniejsze z nich są następujące:

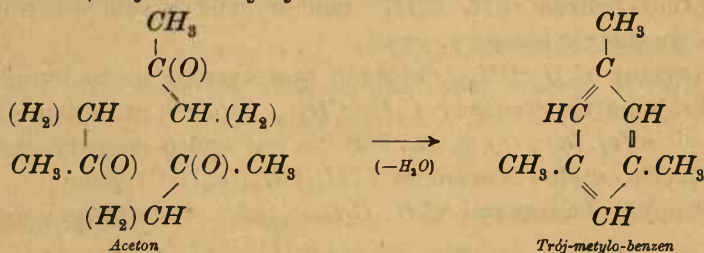
1) Z acetylenu C_2H_2 tworzenie się benzenu (p. w. str. 177) przebiega w myśl równania: $3 C_2H_2 = C_6H_6$ i według wzorów:



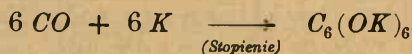
Przemiana ta jednak jest częściowa, zachodzi w temp. $t = \text{ok. } 400^\circ$ i polega, jak widoczna, na prostej kondensacji 3 drobin acetylenu w 1 drobinę benzenu (*Berthelot*).

Doświadczenie. — Wytwarzanie C_6H_6 z acetylenu. — Rurę z trudnotopnego szkła, zgiętą u góry kolankowato, napełnioną acetylenem C_2H_2 i zanurzoną do wanienki z rtęcią, ogrzewamy palnikiem bunsenowskim kilkanaście minut. Po usunięciu palnika i ostygnięciu rurki dostrzec możemy na ścianach jej powstałe kropelki jakiejś cieczy. Aby wykazać, że jest to benzen, wyjmujemy rurkę i wlewamy do niej kilka cm^3 mieszaniny stężonych kwasów HNO_3 i H_2SO_4 . Po starannem wyklóceniu wylewamy mieszaninę tę do zlewki z wodą i po charakterystycznym zapachu łatwo poznajemy obecność nitro-benzenu $C_6H_5NO_2$ (p. w. str. 365), który się tu utworzył z benzenu.

2) Z ketonów — przez ich destylację z rozcieńczonym kw. H_2SO_4 , powstają drogą kondensacji odpowiednie pochodne benzenu. Tak np. z 3 drobin acetonu wytwarza się symetryczny trójmetylo-benzen, czyli mezytylen:



3) Z tlenku węgla CO działaniem na stopiony potas K : powstaje wówczas endotermiczny produkt składu $C_6(OK)_6$:



który jest pochodną heksohydroksy-benzenu $C_6(OH)_6$, a więc benzenu, w którym wszystkie sześć wodorów H zostały zastąpione grupami wodorotlenowymi OH .

3. Rozkład rdzenia benzenowego. — Mówiliśmy już poprzednio, że pierścień benzenowy nie jest podatny do utlenienia. Tak jest w istocie, albowiem bezpośrednie podstawienie wodorów w rdzeniu benzenowym grupami hydroksylowymi lub tlenem, nie udaje się tu zgoła. — Za użyciem jednak najmocniejszych środków utleniających można niekiedy, szczególnie dla różnych hydroksylowych pochodnych benzenu, spowodować rozpad rdzenia benzenowego i utlenić go w kwasy: szczawiowy $(COOH)_2$, mrówkowy $H.COOH$, węglowy $CO(OH)_2$. — Działając np. ozonem O_3 (reakcja *Harries'a*) można nawet sam benzen rozszczepić i otrzymać zeń 3 drobinę gliksalu (p. str. 264):



tj. dwualdehydu, odpowiadającego glikolowi. Wogóle jednak przypadki rozszczepienia pierścienia benzenowego są nieliczne.

4. Homologi benzenu.

Przykłady. — Węglowodory te wyprowadzamy w ten sam sposób z benzenu, jak parafiny z metanu, a więc przez podstawienie 1, 2, 3 i t. d. wodorów rdzenia benzenowego grupami CH_3 , C_2H_5 i t. d. p. n. Tab. XV. — Przykładowo wymienimy tu:

Toluen $C_6H_5.CH_3$ — jest jedynym możliwym metylo-benzenem. Podobnie istnieje jeden tylko:

Etylo-benzen $C_6H_5.C_2H_5$. Izomeryczne z tym ostatnim są jednak dwu-metylo-benzeny, czyli:

Ksyleny $C_6H_4(CH_3)_2$, których teoretycznie może być 3.

Trój-metylo-benzeny $C_6H_3(CH_3)_3$, których może być również 3, mianowicie (*v*), (*a*) i (*s*), p. str. 369. Są one nadto izomeryczne z 3-ma:

Metylo-etylo-benzenami $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ i 2-ma

Propylo-benzenami $C_6H_5(C_3H_7)$: norm. i izo-propylo-benzenem.

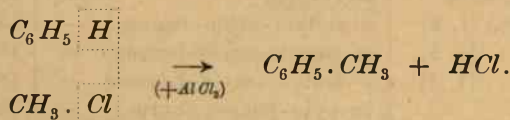
Metody otrzymywania. — Węglowodory aromatyczne otrzymuje się najlepiej według następujących reakcyj:

1) Działaniem metalicznego sodu Na na mieszaninę bromo-benzenu C_6H_5Br i bromków lub jodków rodniczków

węglowodorowych *R. X.* — Jest to reakcja *Fittiga*, analogiczna do reakcji *Würtza*, (p. w. str. 141), w szeregu związków tłuszczowych. — Toluen np. powstaje z bromobenzenu i bromku metylu:



2) Działaniem chlorków rodników węglowodorowych na benzen C_6H_6 w obecności suchego bezwodnego chlorku glinowego $AlCl_3$ (reakcja *Friedla* i *Craftsa*, 1877 r.). — Chlorek glinowy działa tu katalitycznie. — Mechanizm reakcji tej jest skomplikowany tworzeniem się pośrednich związków (metalo-organicznych) (p. w. str. 167 i 260), ostateczny wynik otrzymuje się jednak w myśl przemiany:



Uwaga. — Analogicznie działają i niektóre inne chlorki metali, np. $FeCl_3$, $ZnCl_2$ i t. d. — Chlorek glinowy $AlCl_3$ jest jednak najsilniejszym środkiem katalitycznym. Używa się go zawsze, ilekroć na benzen i jego homologi działamy chlorkami, czy to rodników alkoholowych (alkilów), czy też kwasowych, np. chlorkiem acetoilu $CH_3CO \cdot Cl$. — Z tego powodu chlorku glinowego używa się do wielu jeszcze innych syntez związków aromatycznych.

Doświadczenie. — Wytwarzanie etylo-benzenu. — Do 10 cm^3 benzenu dodajemy 2 g bezwodnego chlorku glinowego $AlCl_3$, a następnie wkraplamy ostrożnie 2 cm^3 bromku etylu C_2H_5Br : natychmiast nader żwawo poczyną się wywiązywać gazowy HBr , a w mieszaninie tworzy się etylo-benzen $C_6H_5 \cdot C_2H_5$.

3) Ze smoły pogazowej. — Większość homologów benzenu w przemyśle otrzymuje się, również jak i sam benzen, zwykle przez destylację smoły pogazowej, jak o tem była już mowa poprzednio (p. w. str. 363).

Własności. — 1. *Fizyczne.* — Węglowodory aromatyczne, zawierające grupy tłuszczowe niezbyt wielkie, np. CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , są w zwykłych warunkach ciałami ciekłymi, które naogół przypominają sam benzen. — Im cięższa jednak jest drobina węglowodoru, tem jego temperatury krzepnięcia i wrzenia stają się coraz to wyższe (p. n. Tab. XV.).

Tab. XV. — Homologi benzenu i ich własności fizyczne.

Wzór	Budowa	Nazwa	Tmp. top. t_k	Tmp. wrz. t_w	Gęst. s_0
C_6H_6	C_6H_6	benzen (benzol)	+ 5·6°	80°	0·879
C_7H_8	$C_6H_5 \cdot (CH_3)$	toluen (toluol)	— 95°	111°	0·867
C_8H_{10} 4 izom.	$C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$ [1, 2]	<i>o</i> -ksylen	— 27°	141°	0·863
	" [1, 3]	<i>m</i> -ksylen	— 54°	139°	0·862
	" [1, 4]	<i>p</i> -ksylen	— 15°	136°	0·861
	$C_6H_5 \cdot (C_2H_5)$	etylo-benzen	— 94°	136°	0·876
C_9H_{12} 8 izomeronów	$C_6H_3 \cdot (CH_3)_3$ [1, 2, 3]	trój-metylo-benzen	—	175°	—
	" [1, 2, 4]	pseudokumol	—	168°	0·878
	" [1, 3, 5]	mezytylen	— 46°	163°	0·877
	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ [1, 2]	<i>o</i> -metylo-etylo-benzen	—	159°	0·873
	" [1, 3]	<i>m</i> -metylo-etylo-benzen	—	159°	0·869
	" [1, 4]	<i>p</i> -metylo-etylo-benzen	—	162°	0·865
	$C_6H_5 \cdot (C_2H_7)$	propylo-benzen (norm.)	—	159°	0·881
	$C_6H_5 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$	kumol (izo-)	—	153°	0·880
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_2(CH_3)_4$ [1, 2, 3, 4]	cztero-metylo-benzen	— 4°	204°	—
	" [1, 2, 3, 5]	izo-durol	—	196°	0·896
	" [1, 2, 4, 5]	durol	+ 79°	194°	—
	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_7)$ [1, 4]	cymol	— 74°	175°	0·865

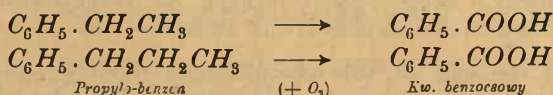
— 2. *Chemiczne.* — Pod względem chemicznym rozróżniać tu należy dwojakie reakcje:

— 1) Wszystkie pochodne węglowodorowe benzenu wykazują przede wszystkim własności benzenu, czyli dają reakcje rdzenia benzenowego.

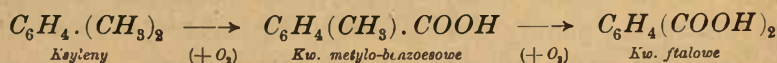
— 2) Nadto mieć one muszą jeszcze i pewne cechy odrębne, a mianowicie te, do których zdolne są rodniki tłuszczowe, które tu zastępują miejsce wodorów pierścienia benzenowego. Będą to reakcje, dotyczące wyłącznie łańcucha bocznego. — Tak np. benzen sam — jak wspominaliśmy — nie utlenia się bez rozszczepienia zamkniętego łańcucha węglowego (p. str. 372), homologi benzenu natomiast utleniają się stosunkowo łatwo.

Utlenianie homologów benzenu jednak zawsze dotyczy atomów, tworzących łańcuch boczny, a więc np. grup CH_3 , C_2H_5 i t. d. Przytem jako regułę ogólną można przyjąć, że zawsze bez względu na wielkość łańcucha bocznego powstaje zeń jedna

tylko grupa karboksylowa $COOH$. — I tak np. etylo- lub propylo-benzen daje ten sam kwas jedno-karboksylowy, czyli tu kwas benzoesowy $C_6H_5.COOH$:



Dwu-podstawione zaś benzeny dadzą kwasy dwu-karboksylowe, a więc np. dwu-metylo-benzeny (ksyleny) dadzą kolejno:

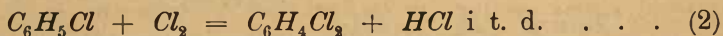


Reakcje te są niezmiernie ważne, gdyż pozwalają łatwo oznaczyć liczbę i położenie łańcuchów bocznych w pochodnych benzenu.

XXV.

Chlorowcopochodne benzenu i jego homologów.

Reakcje powstawania i własności. — 1. *Bezpośredniem działaniem* chloru Cl lub bromu Br na benzen można, stosownie do ilości użytego chlorowca i do trwania reakcji, otrzymać chlorowco-pochodne, w których mniej lub więcej atomów H w benzenie podstawionych jest chlorowcem. Zachodzą tu więc przemiany, które kolejno wyrazić można równaniami:



aż do sześciopodstawionego produktu, np. C_6Cl_6 , tj. sześćio-chloro-benzenu.

2. *Użycie katalizatorów.* — Z reguły dość powolne działanie chlorowców na benzen można bardzo znacznie przyspieszyć, jeżeli użyjemy odpowiednich katalizatorów, najskuteczniej działa tu zwykle $FeCl_3$ lub $FeBr_3$, oraz $AlCl_3$ lub $AlBr_3$. Z powodu, że np. bromki tych metali powstają przez bezpośrednie działanie bromu na żelazo lub glin, jako katalizatorów można tu użyć wprost tych metali — najlepiej w postaci opilek, albowiem wówczas w mieszaninie bromki te same się tworzą.

Doświadczenie. — Bromowanie benzenu. — Do kilku cm^3 benzenu C_6H_6 dodajemy kilka cm^3 bromu Br , reakcja odbywa się wolno: wydzielanie HBr jest nieznaczne. Gdy natomiast do mieszaniny wrzucimy trochę opilek żelaznych Fe , reakcja bardzo się przyspiesza i bromowodór wydziela się żwawo.

Własności fizyczne. — We własnościach fizycznych napotykamy tu te same prawidłowości, co u chlorowcopochodnych węglowodorów tłuszczowych: jodopochodne są cięższe i wrą wyżej aniżeli bromopochodne, te zaś znów wyżej, aniżeli chloropochodne. Podobnie ciężary właściwe i punkty wrzenia stają się coraz wyższe w miarę powiększania się liczby atomów chlorowca w drobinie.

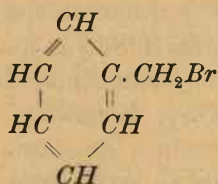
Chlorobenzen C_6H_5Cl jest cieczą krzepnącą w $t_k = -45^\circ$, wrzącą w $t_w = 132^\circ$.

Bromobenzen C_6H_5Br krzepnie w $t_k = -31^\circ$, wrze w $t_w = 156^\circ$.

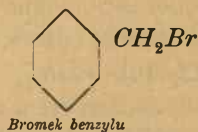
Jodobenzen C_6H_5J ma $t_k = -31^\circ$, $t_w = 189$ i t. d.

Chemiczne własności. — 1. *Chlorowiec w rdzeniu.* — Wspominaliśmy poprzednio (str. 365), że chlorowcopochodne benzenu różnią się od chlorowcopochodnych węglowodorów tłuszczowych tem, że w nich chlorowiec odszczepia się trudno od rdzenia benzenowego, lub też wymienia na inne grupy, NO_2 , OH , CH_3 i t. d. Nie reagują one przeto z wodorotlenkiem srebrnym $Ag(OH)$, nie zmieniają się również przez gotowanie z KOH , KCN , NH_3 i t. d. (Doświadczenie!).

2. *Chlorowiec w łańcuchu bocznym.* — Gdy podstawiamy chlorowiec w homologach benzenu, to izomerony powstawać tu mogą: — 1) nie tylko wskutek rozmaitego położenia chlorowca w rdzeniu benzenowym, ale również przez to, — 2) że chlorowiec może podstawiać atomy wodoru w łańcuchu bocznym. — Z toluenu np. działaniem bromu możemy otrzymać trzy bromo-tolueny $C_6H_4(CH_3)Br$ tj. *o*-, *m*- i *p*-bromo-tolueny, nadto bromek rodnika [$C_6H_5 \cdot CH_2-$], czyli bromek benzylu:

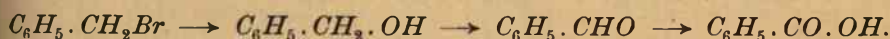


lub
w skróceniu:



gdzie brom znajduje się w łańcuchu bocznym. Takie chlorowcopochodne mają oczywiście wszystkie własności chlorowcopochodnych

węglowodorów tłuszczowych, a więc np. z tlenkiem $Ag_2O.aq$ tworzą odpowiednie alkohole (p. w.) i dalej zamieniają się łatwo na odpowiedni aldehyd i kwas i t. d.



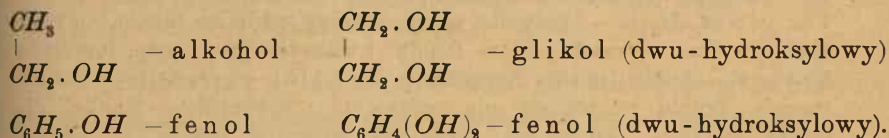
3. *Działanie światła.* — Reakcja chlorowców (chloru i bromu) na homologi benzenu nadzwyczajnie przyspiesza się na świetle. Jest to jeden z bardzo charakterystycznych przykładów wpływu światła na przebieg reakcyj chemicznych. W tej reakcji fotochemicznej chlorowiec zawsze podstawia się w łańcuchu bocznym, a nie w rdzeniu. — Na szybkość chlorowania samego benzenu światło tu wpływu nie wywiera.

Doświadczenie. — Bromowanie toluenu. — Do probówki z toluenem $C_6H_5.CH_3$ dodajemy parę kropel Br , reakcja odbywa się bardzo powoli. Gdy mieszaninę wystawimy na bezpośrednie promienie słoneczne, lub zapalimy obok wstążkę magnezową, barwa bromu natychmiast zniknie i bromowodór Br wywiązuje się gwałtownie.

XXVI.

Fenole.

Fenolami nazywamy związki, które powstają przez podstawienie w benzenie C_6H_6 jednego lub kilku atomów H grupami wodorotlenowymi OH . Ciała te zatem odpowiadają alkoholom w szeregu tłuszczowym, jak to wynika z następujących przykładów:

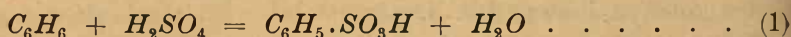


1. Fenole jedno-hidroksylowe.

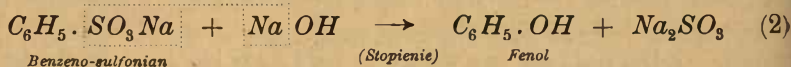
1. **Fenol** wzoru $C_6H_5.OH$, inaczej zwany kwasem karbолоwym lub poprostu „karbolem“, jest najprostszym przedstawicielem tej grupy związków. Odkryto go w smole pogazowej (Runge 1834).

Otrzymywanie. — Otrzymać go można z benzenu najłatwiej szeregiem następujących reakcyj:

1) Sulfonowanie benzenu C_6H_6 stężonym kw. siarkowym H_2SO_4 daje kwas sulfo-benzenowy (p. str. 365):



Sól sodowa kwasu sulfo-benzenowego po stopieniu z $NaOH$ wydziela fenolan sodowy $C_6H_5.ONa$, i dalej przechodzi w fenol: $C_6H_5.OH$.



Doświadczenie. — Otrzymywanie fenolu. — 10 g benzeno-sulfonianu $C_6H_5.SO_3Na$ i 3 g wodorotlenku $NaOH$ zaprawiamy kilku kroplami wody i mieszając stapiamy w misce żelaznej lub miedzianej. — Po ostygnięciu ługujemy stop małą ilością gorącej wody, zaprawiamy w kolbie destylacyjnej kwasem H_2SO_4 aż do kwaśnej reakcji i destylujemy. W destylacie zbiera się wodny roztwór fenolu, który poznać można po zapachu, oraz po charakterystycznych reakcjach np. z $FeCl_3$ (p. n. str. 380).

2) Fenol otrzymać też można wielu innemi reakcjami. Powstaje też przy utlenianiu benzenu C_6H_6 tlenem O_2 w obecności $AlCl_3$.

3) Technicznie znaczne ilości fenolu otrzymuje się z produktów destylacji smoły pogazowej (p. w. str. 363), a mianowicie z frakcji oleju pośredniego (170^0 — 230^0).

Własności fizyczne. — Fenol jest ciałem bezbarwnem, krystalicznym, cięższem od wody $s = 1.084 g$. Ma swoisty zapach; nagryza tkanki. Topi się w $t_k = 41^0$, wrze w $t_w = 181^0$.

Rozpuszczalność fenolu w wodzie w $t = 16^0$ wynosi 1 cz. : 15 cz. H_2O . — Gdy do wody dodamy nadmiar fenolu, to również i woda rozpuszcza się w fenolu, i wskutek tego temp. topnienia fenolu się obniża (prawo *Nernsta*, p. str. 115), a przez to pod roztworem fenolu w wodzie nie otrzymamy kryształów fenolu, ale ciekłą warstwę, która jest roztworem wody w fenolu. — Mamy zatem, podobnie jak w układzie eter-woda, — dwie warstwy: dolną fenolową, która zawiera dużo fenolu i mało wody, górną wodną — mało fenolu i dużo wody. Przez ogrzanie obie warstwy zbliżają się składem do siebie i wreszcie w $t = 67^0$ obie warstwy łączą się na roztwór jednolity, który przez oziębienie znów się rozdziela na dwie warstwy. (Doświadczenie).

Fenole (fenol, kresol i t. p.) rozpuszczają się znacznie w roztworach mydła, zarówno w roztworach wodnych jak i alkoholowych. Roztwory te mają zastosowanie w dezynfekcji, jako „lysol“.

Własności chemiczne. — 1) Fenol, jako związek hydroksylowy, jest analogiczny do alkoholi wogóle, w szczególności zaś do alkoholi trzeciorzędnych. Istotnie, podobnie jak te ostatnie, fenol nie daje się utlenić na kwas lub keton. Własność ta przewidywać się daje wprost z porównania wzoru fenolu i alkoholi trzeciorzędnych, gdyż tu i tam grupa OH stoi przy węglu bez wodoru [$\equiv C.OH$]. Fenol reaguje, aczkolwiek trudno, z trójchlorkiem fosforu PCl_3 , dając chloro-benzen:



2) Różni się natomiast od alkoholi tem, że posiada daleko bardziej kwasowy charakter. Fenol jest już wyraźnym kwasem, to znaczy, że roztwór jego w znaczniejszym stopniu jest zdysocjowany na jony: $C_6H_5.OH \rightleftharpoons (C_6H_5.O)^- + H^+$.

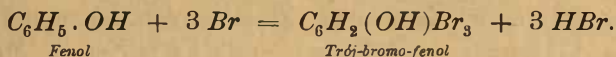
Stąd też uzasadnienie nazwy „kwas karbolowy”. Jako kwas, fenol z alkalkami tworzy rozpuszczalne w wodzie sole: fenolany, np. fenolan potasowy $C_6H_5.OK$, według wzoru:



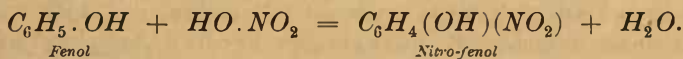
Mimo to fenol jest jednak stosunkowo słabym kwasem, gdyż fenolany rozkładają się nawet pod działaniem bezwodnika węglowego, przyczem znów wydziela się wolny fenol.

Doświadczenie. — Wytwarzanie fenolanu sodu. — 1 g fenolu C_6H_5OH kłócimy z 5—6 cm^3 wody i do tak utworzonej emulsji — gdyż tyle fenolu nie rozpuści się w tej ilości wody — dodajemy kroplami stężonego wodorotlenku $NaOH$. Emulsja znika i powstaje jednolity roztwór rozpuszczalnego fenolanu sodowego. Część roztworu zadajemy aż do kwaśnej reakcji kwasem siarkowym, a przez drugą część przepuszczamy bezwodnik węglowy. W obu przypadkach wydziela się wolny fenol, ciecz mętnieje.

3) Fenol reaguje o wiele łatwiej, aniżeli benzen: z wodą bromową Br np. tworzy natychmiast żółty krystaliczny osad trój-bromo-fenolu $C_6H_2(OH)Br_3$. (Doświadczenie!).



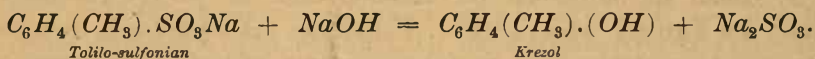
4) Z kwasem HNO_3 rozcieńczonym powstaje natomiast nitro-fenol $C_6H_4(OH)(NO_2)$ (p. n. str. 384), wskutek czego roztwór żółknie. (Doświadczenie!).



5) Roztwór wodny fenolu posiada własności dezynfekcyjne: działa zabójczo na zarazki chorobotwórcze. Z tego powodu wodnych roztworów fenolu (2—3%) używa się w medycynie.

Wykrycie fenolu. — Fenol i jego homologi dają w roztworze z $FeCl_3$ charakterystyczne fioletowe zabarwienie. (Doświadczenie!). Z wodą Br_2 aq dają osad trójbromofenolu (p. w.).

2. Krezole $C_6H_4(CH_3).OH$, są homologami fenolu, mianowicie oksy-toluenami. Mogą być otrzymane, podobnie jak fenol, działaniem wodorotlenku sodowego na kwas tolilo-sulfonowy, (p. w. str. 378):

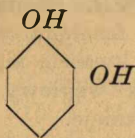


Wraz z fenolem znajdują się one w produktach destylacji smoły pogazowej, mianowicie w frakcji 170—230°. Ich mieszanina nosi w handlu nazwę „krezotu“ i ma również zastosowanie jako środek dezynfekcyjny.

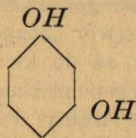
2. Fenole wielohydroksylowe.

Fenolami wielowodorotlenowemi nazywamy wogóle pochodne benzenu, zawierające w rdzeniu C_6H_6 dwie lub więcej grup hydroksylowych OH .

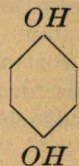
1. Dwuoksybenzeny, czyli dwuwodorotlenowe fenole $C_6H_4(OH)_2$: **pyrokatechina**, **rezorcyna**, **hydrochinon**. Są to więc izomeryczne dwuoksybenzeny o 3 teoretycznie przewidywanych wzorach:



Pyrokatechina



Rezorcyna

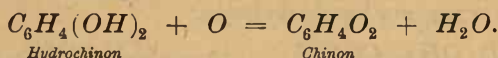


Hydrochinon

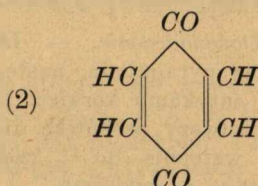
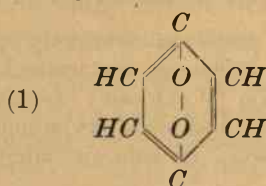
Własności. — Są to wszystko ciała stałe, krystaliczne, w wodzie rozpuszczalne. Charakterystyczną ich cechą jest łatwość utleniania się, szczególnie w roztoczynach alkalicznych. Z tego powodu fenole te są silnymi środkami redukującymi. Mają zastosowanie w fotografii — szczególnie *p*-dwuoksy-benzen, czyli hydrochinon — jako „wywoływacze“.

Doświadczenie. — Do roztworu hydrochinonu dodajemy parę kropeł amonjakalnego roztworu soli srebra, np. $AgCl$ w NH_3 aq: wydziela się natychmiast metaliczne srebro Ag , nawet na zimno.

2. Chinony. — Przez utlenienie hydrochinonu, np. dwutlenkiem manganu MnO_2 powstaje związek $C_6H_4O_2$ czyli chinon:



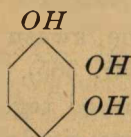
Budowa. — Chinony są to więc związki, w których zamiast dwu wodorów stojących w pozycji para (nieraz i orto, ale nigdy w pozycji meta) podstawione są dwa atomy tlenu. Wobec tego, że tlen jest dwuwartościowy, a na połączenie z rdzeniem benzenowym użyta być może tylko jedna wartościowość, to pozostałe wartościowości atomów tlenu łączyć się muszą ze sobą. Stąd możliwe są dwa wzory chinonów:



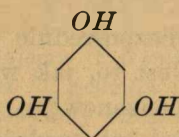
Wzór 1-szy (*Graebe'go* 1867 r.) wyjaśnia nam, dlaczego chinon jest silnym środkiem utleniającym, łatwo się bowiem redukuje i tworzy napowrót hydrochinon, gdyż ma tleny związane ze sobą nietrwale. — Według tego wzoru chinon nie jest oczywiście ketonem, ketony bowiem zawierają grupę $>C=O$. — Mimo to chinon reaguje jednak z hydroksylaminą $NH_2.OH$, tak jak ketony, tworząc odpowiedni dwuoksym. Ta właściwie okoliczność przemawia za wzorem 2-gim (*Fittiga* 1872), który odpowiada dwuketonowi.

Benzochinon $C_6H_4O_2$ oprócz wymienionej reakcji utlenienia hydrochinonu powstaje zwykle przez utlenienie innych związków aromatycznych zawierających grupy wodorotlenowe lub amidowe. Tak np. otrzymuje się go zwykle przez utlenienie aniliny $C_6H_5.NH_2$ (p. n.) kwasem chromowym H_2CrO_4 na zimno. — Jest to ciało stałe, żółte o temp. top. $t_k = 116^\circ$, charakterystycznej woni, łatwo lotne. — Podobnie i inne chinony są wybitnie żółte.

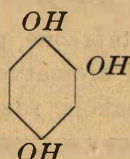
3. Trój-oksy-benzeny, czyli fenole trójwodorotlenowe $C_6H_3(OH)_3$, istnieją również w 3 izomerach: (s), (a) i (v). Są to pyrogallol (v), floroglucyna (s), oksyhydrochinon (a):



Pyrogallol

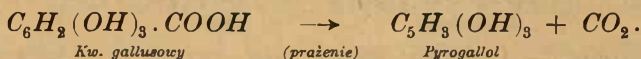


Floroglucyna



Oksyhydrochinon

Pyrogallol jest z nich najważniejszy. Ciało białe, stałe, o temp. top. $t_k = 132^\circ$. Otrzymać go można np. z kwasu gallusowego (p. n.) przez suchą destylację:



W porównaniu do hydrochinonu pyrogallol, szczególnie w alkalicznych roztworach, jest jeszcze silniejszym środkiem redukcyjnym. Pochłania np. tlen O_2 wprost z powietrza i z tego powodu używa się go w analizie gazów do usuwania tlenu.

Floroglucyna, czyli symetryczny trój-oksy-benzen ma zastosowanie, jako rozpoznawczy odczynnik na pentozy (p. w. str. 336).

Doświadczenie. — Do długiej probówki wlewamy parę cm^3 roztworu pyrogallolu, następnie nieco stężonego wodorotlenku potasowego, zatykamy korkiem kauczukowym i skłócamy mocno. Potem przewróciwszy probówkę dnem do góry, pod wodą wyjmujemy korek. Woda wstępuje do $\frac{1}{5}$ części probówki, tj. zajmuje miejsce tlenu usuniętego z powietrza.

4. Heksa-oksy-benzen $C_6(OH)_6$, jest to fenol sześciowodorotlenowy, czyli zupełnie uwodorotleniony benzen. Jego sól potasowa $C_6(OK)_6$ tworzy się działaniem tlenu węgla CO na metaliczny potas K . Jest to jeden z ważnych przypadków tworzenia się rdzenia benzenowego z prostych ciał nieorganicznych (p. w. str. 371). Sól ta jest ciałem stałym, silnie wybuchającym. Działaniem kwasów powstaje zeń hekso-oksy-benzen, tj. fenol sześciowodorotlenowy, ciało białe, rozkładające się w $t = \text{ok. } 200^\circ$ bez stopienia. Łatwo się utlenia działaniem stęż. HNO_3 aż do związku C_6O_6 zwanego „trójchinoilem“, który jak widoczna jest polimeronem tlenu węgla.

XXVII.

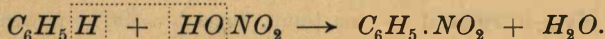
Nitropochodne benzenu.

Nitrozwiązkami nazywają się takie pochodne benzenu, które zawierają grupę nitrową NO_2 zamiast atomów wodoru w rdzeniu benzenowym C_6H_6 .

Powstają one przez bezpośrednie działanie kwasu azotowego na związki aromatyczne. Jest to, jak wiemy (str. 365), charakterystyczna reakcja rdzenia benzenowego. Zależnie od tego, czy ciało aromatyczne reaguje łatwiej lub trudniej, używa się do nitrowania

rozcieńczonego lub stężonego kwasu azotowego, a niekiedy nawet mieszaniny stężonego kw. HNO_3 i stężonego kw. H_2SO_4 w stosunku (1:1).

1. Nitrobenzen $C_6H_5NO_2$ otrzymuje się z benzenu działaniem stężonego kw. HNO_3 z kw. H_2SO_4 w stosunku (1 cz.:1·5 cz. *aq.*) (p. w. Dośw. str. 365):



Kwas siarkowy potrzebny jest tu dlatego, że wywiązująca się podczas reakcji woda rozcieńczałaby kwas azotowy i tem samem reakcja musiałaby ustać. Obecność stężonego kwasu siarkowego, który wiąże wodę, właśnie temu zapobiega.

Uwaga. — Tę samą metodę stosuje się w przemyśle do otrzymywania nitrobenzenu $C_6H_5\cdot NO_2$ z benzenu na większą skalę. Nitrobenzen bowiem jest produktem, z którego otrzymuje się anilinę a z niej barwiki anilinowe. Reakcję prowadzi się w żelaznych kotłach, które się zewnątrz chłodzi dla utrzymania temperatury ok. 25°. Mieszaniny obu kwasów dopuszcza się powoli, a zawartość kadzi ustawicznie się miesza. Po skończonej reakcji oleistą warstwę nitrobenzenu oddziela się od kwasów, przeemywa się wodą i wreszcie destyluje z parą wodną dla oddzielenia od drobnej domieszki dwu-nitro-benzenu $C_6H_4(NO_2)_2$.

Własności. — Nitrobenzen jest blado-żółtą cieczą o c. wł. $s = 1\cdot203$ g. Krzepnie w $t_k = 8\cdot7^\circ$, wrze w $t_w = 211^\circ$. W wodzie mało się rozpuszcza. Pary nitrobenzenu działają trująco. Posiada przyjemną woń, podobną do woni gorzkich migdałów. Używa się jako zaprawa do wyrobu tańszych mydeł i perfum.

2. Nitrotolueny $C_6H_4(CH_3)NO_2$ — otrzymuje się podobnie jak nitrobenzen działaniem stężonego kwasu azotowego i stężonego kwasu siarkowego na toluen. Wytwarza się je również jako produkt przejściowy w fabrykacji farb anilinowych.

3. Dwu-nitro-benzeny $C_6H_4(NO_2)_2$ oraz **trój-nitro-benzeny** $C_6H_3(NO_2)_3$ — powstają przez długotrwałe działanie nadmiaru kwasu azotowego i siarkowego na benzen lub nitrobenzen.

Doświadczenie. — Otrzymywanie dwu-nitro-benzenu. — Do mieszaniny 5 cm^3 stężonego kw. H_2SO_4 i 5 cm^3 dymiącego kw. HNO_3 dodajemy 1·5 cm^3 benzenu C_6H_6 , wstrząsamy mocno, ogrzewamy przez $\frac{1}{2}$ godziny na łaźni wodnej, ciągle wstrząsając. Po ostygnięciu wlewamy mieszaninę do wody: opada w drobnych kryształach dwu-nitro-benzen $C_6H_4(NO_2)_2$.

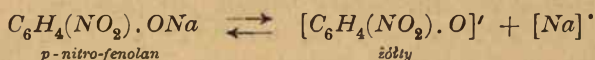
4. Nitrofenole $C_6H_4(OH)(NO_2)$. — Wspominaliśmy wyżej, że fenole daleko łatwiej się nitrują aniżeli benzen, gdyż wystarcza już działanie rozcieńczonego kwasu HNO_3 , aby w fenolu jeden atom wodoru podstawić grupą nitrową. Przez to bezpośrednie działanie kwasu azotowego powstają 2 izomerony: *o*- i *p*-nitrofenol.

Orto-nitrofenol jest ciałem żółtym, krystalicznym, topiącym się w $t_k = 45^0$, wrzącym w $t_w = 214^0$.

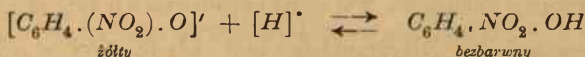
Meta-nitrofenol — ma temp. top. $t_k = 96^0$ i wrzenia $t_w = 194^0$.

Para-nitrofenol — jest bezbarwny, topi się w $t_k = 113^0$, ma zastosowanie jako indykator (p. Chem. Ogól. VIII, 85 i n.) dla wykazania obecności jonów wodorowych H^+ lub OH^+ w roztworze.

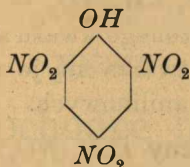
Gdy bowiem do roztworu *p*-nitrofenolu dodamy kroplę roztworu zasady, czyli jonów OH^+ , np. w postaci $NaOH$, roztwór natychmiast przybiera barwę żółtą. Pochodzi to stąd, że para-nitrofenolan sodowy $C_6H_4(NO_2).(ONa)$ odmiennie od samego *p*-nitrofenolu jest znacznie zdysocjowany na jony, według równania:



a jego anjon ma zaś barwę żółtą. — Gdy natomiast roztwór zakwaszamy, tj. dodajemy doń katjonów wodorowych H^+ , to wytwarzają one z anjonem nitro-fenolanu niezdisocjowaną bezbarwną drobinę nitrofenolu, a więc roztwór pierwotnie żółty — odbarwia się:



5. Kwas pikrynowy czyli **trój-nitro-fenol** $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ciało to powstaje również przez działanie nadmiaru stężonego kw. HNO_3 i siarkowego H_2SO_4 na fenol $C_6H_5.OH$. Rozmieszczenie grup NO_2 i hydroksylu w kwasie pikrynowym jest następujące:



Otrzymuje się je również wskutek bardzo złożonych przemian z rozmaitych ciał organicznych, jako to skóry, jedwabiu, wełny i t. d. — działaniem kwasu azotowego.

Doświadczenie. — Wytwarzanie kwasu pikrynowego. 5 g C_6H_5OH rozpuszczamy w stężonym kw. H_2SO_4 i ten roztwór wlewamy kroplami do zgęszczonego kw. HNO_3 (ostrożnie z powodu wywiązującego się NO_2). — Gdy gwałtowne wywiązanie się gazów

ustanie, ogrzewamy jeszcze przez 10 minut na łaźni wodnej. Po ostygnięciu krystalizuje się kwas pikrynowy $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ w drobnych żółtych kryształkach.

Własności. — 1) Kwas pikrynowy jest ciałem żółtym, krystalicznym, topiącym się w $t_k = 122^\circ$. Rozpuszcza się w wodzie zimnej mało, w wodzie gorącej dość znacznie (1 cz. : 7 cz. *aq.*). Z roztworu wodnego łatwo więc można go przekrystalizować. Posiada smak bardzo gorzki.

2) Kwasowość. — Wskutek obecności trzech grup nitrowych kwasowość trój-nitro-fenolu jest o wiele większa, aniżeli w jedno-nitro-fenolach lub w fenolu samym. Podczas gdy fenolan sodowy rozkłada się łatwo działaniem bezwodnika węglowego (p. w. str. 379), kwas pikrynowy odwrotnie rozkłada węglany z wywiązaniem bezwodnika węglowego.

Doświadczenie. — Do roztworu Na_2CO_3 dodajemy roztwór kwasu pikrynowego: z charakterystycznym burzeniem wydobywa się CO_2 .

3) Wybuchowość. — Kw. pikrynowy tworzy sole, dobrze się krystalizujące, np. mało rozpuszczalny pikrynian potasowy $C_6H_2(NO_2)_3.OK$, albo pikrynian amonu $C_6H_2(NO_2)_3.ONH_4$ i t. d. Sole te otrzymywać można działaniem amonjaku lub wodorotlenku potasowego na kwas pikrynowy w roztworze. (Doświadczenie!).

Zastosowanie. — Widzieliśmy poprzednio, że ciała zawierające dużo grup nitrowych $[-NO_2]$, jakoto np. estry kw. azotowego, posiadają wybitnie wybuchowe własności (p. w. str. 352). Podobnie kwas pikrynowy, jakoteż i jego sole, zwłaszcza pikrynian amonowy, wybuchają bardzo łatwo za ogrzaniem, lub też przez uderzenie. Z tego powodu używa się ich do wyrobu pewnych rodzajów prochu bezdymnego.

Doświadczenie. — Wybuchanie pikrynianów. — Kilka kryształów pikrynianu K lub amonowego NH_4 , ogrzewamy na pokrywie tygla platynowego lub porcelanowego: sól wybucha z głośnym trzaskiem.

4) Barwik żółty. — Pozatem kwasu pikrynowego używa się jako barwika żółtego, zwłaszcza do barwienia jedwabiu, który barwi się tym związkiem bezpośrednio bez wszelkiej zaprawy.

Doświadczenie. — Barwienie wełny i jedwabiu. — Do roztworu kwasu pikrynowego zanurzamy wiązkę nitek wełnianych i skrawki białego jedwabiu: materiały te przybierają jasno-żółtą barwę, która nie daje się już usunąć przez wypranie.

Aminy aromatyczne.

Aminami aromatycznymi nazywamy związki:

1) które pochodzą z benzenu C_6H_6 przez podstawienie jednego lub kilku atomów H grupami aminowymi NH_2 w rdzeniu benzenowym — takie aminy będą należały oczywiście do amin pierwszorzędnych, np. anilina, $C_6H_5.NH_2$;

2) które powstają z amoniaku NH_3 przez jedno- lub kilkakrotne podstawienie jego atomów H jednowartościowym rodnikiem fenylem $[-C_6H_5]$, np. $(C_6H_5)_2NH$ czyli dwufenylo-amina.

Anilina $C_6H_5.NH_2$. — 1. *Otrzymywanie*. — Anilinę wyodrębniono po raz pierwszy w 1826 r. z produktów suchej destylacji indyga (p. n.). Od portugalskiej nazwy indyga „*anil*“ powstała też nazwa „anilina“. Anilinę, jakoteż inne aminy aromatyczne pierwszorzędne, obecnie otrzymujemy wyłącznie przez redukcję związków nitrowych wodorem *in statu nascendi*:



Do wywiązania wodoru na małą skalę używa się tu zwykle cyny Sn i kwasu solnego HCl . W przemyśle do tego celu służy zwykle kwas solny i opłki żelazne Fe .

Doświadczenie. — Wytwarzanie aniliny. — Do mieszaniny 50 cm^3 stężonego kw. HCl i 10 g nitrobenzenu $C_6H_5.NO_2$, umieszczonej w kolbie destylacyjnej, dodajemy po trochu 25 g drobno granulowanej cyny Sn . — Początkowo chłodzimy kolbę, a pod koniec reakcji, ogrzewamy ją na łaźni wodnej. Gdy już zapach nitrobenzenu zniknął, dodajemy stężonego roztworu wodorotlenku $NaOH$ tyle, aby strącony z $SnCl_2$ wodorotlenek cynawy rozpuścił się ponownie jako cynin sodowy. — Zawartość kolby destylujemy: do odbieralnika przechodzi woda wraz z aniliną. — Destylat składa się z mętnej emulsji, w której pływają oleiste krople aniliny.

2. *Fizyczne własności*. — Anilina jest cieczą bezbarwną, która jednak na powietrzu, a zwłaszcza pod wpływem światła, przybiera ciemno-żółtą barwę. Wrze w $t_w = 184^\circ$ i krzepnie w $t_k = -6^\circ$. Jest nieco cięższa od wody, $s = 1.022\text{ g}$. W wodzie rozpuszcza się dość znacznie (1 cz. : 31 cz. *aq*); posiada nieprzyjemną woń mdlącą.

3. *Chemiczne własności*. — Sole aniliny. — Omawiając fenole, widzieliśmy poprzednio, że fenyl $[C_6H_5]$ posiada własności

rodnika kwasowego, skutkiem czego np. fenol $C_6H_5.OH$ jest już wyraźnym kwasem. Zgodnie z tem anilina, jako połączenie zasadowego rodnika NH_2 z kwasowym rodnikiem C_6H_5 , odmiennie od amin tłuszczowych (p. w.), niema w roztworach wodnych własności alkalicznych. Roztwór aniliny np. nie przewodzi prądu elektrycznego i nie barwi papierków lakmusowych na niebiesko. (Doświadczenie!).

Z mocnymi kwasami, np. z kwasem solnym, może wprawdzie tworzyć sole, np. chlorowodorek aniliny $C_6H_5NH_2.HCl$, ale sole te są nietrwałe i rozkładają się w roztworze z wydzieleniem wolnego kwasu, wskutek czego roztwory ich reagują kwaśno. (Doświadczenie!).

2) Anilidy. — Atomy wodoru grupy NH_2 w anilinie mogą być zastąpione: — albo przez alkile, np. metyl CH_3 , przez co powstają aminy mieszane aromatyczno-tłuszczowe, — oraz przez rodniki kwasowe, np. acetoil $[CH_3CO-]$. Te ostatnie związki nazywamy anilidami.

Acetanilid $C_6H_5.NH.(CO.CH_3)$, — związek używany w lecznictwie pod nazwą antyfebryny, jako środek przeciwgorączkowy.

Fenacetyna, również środek przeciwgorączkowy; jest to ester etylowy *p*-oksy-acetamidu (*p*-etoksy-acetanilid): $C_2H_5O.C_6H_4.NH(COCH_3)$.

Doświadczenie. — Wytwarzanie acet-anilidu. — 10 cm^3 aniliny z równą objętością bezwodnego kw. octowego gotujemy przez kilkanaście godzin w kolbie z chłodnicą odwróconą. Jeśli reakcja jest już ukończona, po ostygnięciu cała masa zastyga wskutek zamiany na krystaliczny acet-anilid. Reakcja przebiega w myśl przemiany:



3) Reakcje podstawiania w rdzeniu. — Podobnie jak w fenolu, również i w anilinie atomy *H* rdzenia benzenowego C_6H_6 bardzo łatwo dają się podstawiać. Tak np. za dodaniem do aniliny wody bromowej opada natychmiast krystaliczny osad trój-bromo-aniliny $C_6H_2Br_3(NH_2)$. (Doświadczenie!).

4) Utlenianie. — Anilina łatwo daje się utleniać, przyczem zależnie od warunków powstawać mogą rozmaite związki. Niektóre z tych reakcyj są ważne dla wykrycia aniliny (p. n.).

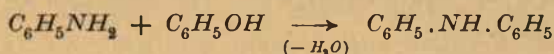
5) Inne reakcje aniliny, które prowadzą do utworzenia bardzo ważnych połączeń, a mianowicie związków dwuazowych, poznamy następnie.

4. *Wykrywanie aniliny.* — Roztwór aniliny z roztworem podchlorynu wapniowego $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ daje mocne zabarwienie fioletowe. — Z kwaśnym roztworem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ anilina przez utlenienie daje barwik ciemno-zielony, prawie czarny: jest to czern anilina. (Doświadczenie!).

Homologi aniliny. — Najprostszy homolog benzenu toluen daje 3 amino-pochodne: (1:2), (1:3), (1:4), tj. *o*-, *m*-, i *p*-toluidynę.

Toluidyny $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ otrzymujemy analogicznie jak anilinę, a więc przez redukcję nitrotoluenów. Toluidyny wyrabiają się w przemyśle w wielkich ilościach, gdyż wraz z aniliną służą do otrzymywania barwików.

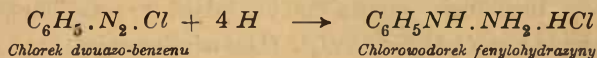
Fenylaminy: dwu-fenyl- ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ — i trójfenylamina ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ są ciałami stałymi, w wodzie nierozpuszczalnymi. Dwufenylaminę otrzymać można przez kondensację fenolu z ciałami odwadniającymi anilinę w myśl przemiany:



Własności zasadowych wskutek przewagi rodników fenylowych związku te wcale już nie posiadają i nawet z mocnymi kwasami nie tworzą soli. Podobnie jak anilina utleniają się bardzo łatwo: dwufenylamina tworzy przytem barwik niebieski, i tej reakcji używa się nieraz np. do wykrycia kwasu azotowego nawet w najmniejszych ilościach.

Doświadczenie. — Wykrywanie kwasu HNO_3 . — Do stężonego kw. H_2SO_4 na miseczce porcelanowej dodajemy krople bardzo rozcieńczonego kwasu azotowego HNO_3 lub szczyptę jakiegobądź azotanu, poczem do roztworu wrzucamy szczyptę dwufenylaminy: powstaje natychmiast błękitne zabarwienie.

Fenylhydrazyna $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}.\text{NH}_2$. Jak z amonjaku przez podstawienie fenylem wyprowadzić można fenylamoniak tj. anilinę, podobnie z hydrazyny $\text{NH}_2.\text{NH}_2$ otrzymuje się fenylhydrazynę $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}.\text{NH}_2$. W praktyce zwykle otrzymuje się ją przez redukcję wodorem *in statu nascendi* roztworu chlorku dwuazobenzenu (p. n. str. 390), według wzoru:



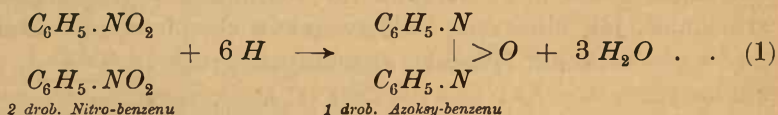
Fenylhydrazyna jest bardzo słabą zasadą. Jestto bezbarwna ciecz, krzepnąca w $t_k = 19.3^\circ$, rozkłada się częściowo przy wrzeniu $t_w = 241^\circ$. — Utlenia się bardzo łatwo i przeto jest silnym środkiem redukującym. Używa się jako odczynnik na aldehydy, ketony (p. w. str. 200) i cukry (p. str. 324).

XXIX.

Azo- i Dwuazo-związki.

1. Związki azowe.

Azoksy-benzen $C_6H_5.N \overset{O}{\diagup} N.C_6H_5$. — Anilina $C_6H_5NH_2$ jest ostatecznym rezultatem redukcji nitro-benzenu $C_6H_5NO_2$. Możemy jednak, stopniując działanie środków redukujących, otrzymać inne jeszcze pośrednie między aniliną a nitro-benzenem produkty redukcji. Przez powolną redukcję nitro-benzenu alkoholanem sodowym możemy otrzymać azoksy-benzen, według przemiany:

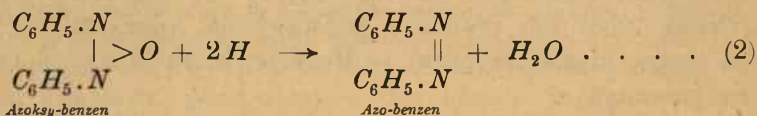


W porównaniu z 2-ma drobinami nitro-benzenu, z których utworzoną została 1 drobina azoksy-benzenu, azoksy-benzen zawiera mniej o 3 atomy tlenu.

Doświadczenie. — Wytwarzanie azoksy-benzenu. — Do 50 g alkoholu metylowego CH_3OH w kolbie z odwróconą chłodnicą dodajemy 5 g sodu Na w kawałkach. Gdy cały sól się roztworzy, do utworzonego metylanu sodowego dodajemy 5 cm³ nitro-benzenu $C_6H_5.NO_2$ i gotujemy na łaźni wodnej w przeciągu 3-ch godzin. Następnie oddestylowujemy z łaźni wodnej nadmiar alkoholu metylowego, zawartość kolby wypłukujemy wodą i wlewamy do zlewki z wodą oziębioną kawałkami lodu. Na dnie zlewki zbiera się azoksy-benzen jako gęsta, żółta ciecz oleista, która po pewnym czasie zastyga w jasno-żółtych kryształach.

Własności. — Azoksy-benzen jest ciałem stałym, krystalicznym, nierozpuszczalnym w wodzie, rozpuszczalnym w eterze, alkoholu. Topi się w $t_k = 36^\circ$, przez ogrzewanie łatwo się rozkłada.

Azo-benzen $C_6H_5.N=N.C_6H_5$. — Przez dalszą redukcję azoksy-benzenu drobina jego utraci ostatni atom tlenu i zamienia się na związek beztlenowy — azo-benzen, według przemiany:



Redukcji tej dokonać można zapomocą destylacji azoksy-benzenu z opilkami żelaznemi Fe .

Doświadczenie. — Wytwarzanie azo-benzenu. — Kilka gramów, np. 5 g otrzymanego poprzednio azoksy-benzenu suszymy w miseczce na łaźni wodnej i mieszamy z suchymi, grubemi opilkami; poczem mieszaninę wysypujemy do małej retorty i destylujemy przy słabem ogrzewaniu. Do podstawionej, jako odbieralnik, miseczki spływa azo-benzen, jako ciemno-czerwony destylat, który wkrótce krzepnie. Kryształy przepłukujemy rozcieńczonym kwasem solnym i przekrystalizowujemy z ligroiny.

Własności. — Azo-benzen jest ciałem krystalicznym: topi się w $t_k = 68^{\circ}$, wrze w $t_w = 236$. Ma intensywnie czerwoną barwę.

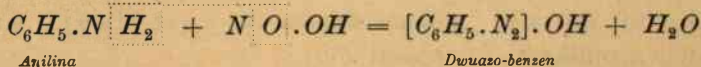
Związki azowe. — W azo-benzenie, zarówno jak i w azoksybenzenie, w obu grupach fenylowych atomy H możemy podstawić najrozmaitszymi pierwiastkami lub rodnikami. — Łatwo wobec tego zrozumieć, jak olbrzymią ilość związków chemicznych możemy otrzymać z azo-benzenu. Związki, zawierające grupę $[-N=N-]$, połączoną z 2-ma rdzeniami benzenowemi $[C_6H_5-]$, noszą nazwę związków azowych, a samą grupę zwiemy grupą azową.

Barwiki azowe. — Związki azowe są nadzwyczaj ważne, gdyż do nich należy bardzo znaczna część barwików, zwanych barwikami azowemi, używanych w farbierstwie. — Główne grupy tych barwików pochodzą z azo-benzenu przez podstawienie wodoru w jednym z 2-ch rdzeniów benzenowych grupami wodorotlenowemi, są to barwiki oksy-azowe (p. str. 393 i 394), lub też przez podstawienie grupami aminowemi, są to barwiki amino-azowe (p. str. 393 i 394).

Barwików azowych nie otrzymuje się zwykle wprost z azo-benzenu, ale z pewnych związków, otrzymywanych z aniliny, a mianowicie ze związków dwuazowych. — Te związki dwuazowe są bardzo ważne zarówno pod względem teoretycznym, jak i przemysłowym i dlatego rozpatrzmy je nieco szczegółowiej.

2. Związki dwuazowe.

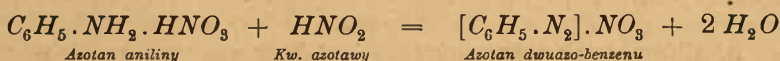
1. Powstawanie i budowa. — Związki dwu-azowe powstają działaniem kwasu azotawego HNO_3 na anilinę, jej homologi, (Griess 1858) lub produkty podstawienia, (por. str. 242 działanie na aminy niearomatyczne). — Reakcja, która tu ma miejsce, wyraża się przemianą:



Anilina

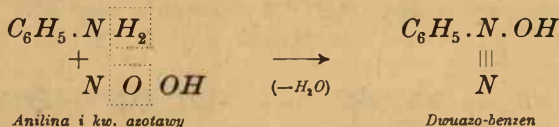
Dwuazo-benzen

W praktyce wychodzi się zwykle z azotanu aniliny i otrzymuje się azotan dwuazowego połączenia:



Wszystkie dwuazowe połączenia posiadają kompleks atomów $[C_6H_5.N_2-]$. Szczegółowe badania wykazały, że w tym charakterystycznym dla dwuazowych związków kompleksie: $C_6H_5.N_2$, w większości przypadków jeden atom azotu jest pięciowartościowy, a drugi trójwartościowy. Budowa przeto kompleksu dwuazowego odpowiadać musiałaby wzorowi: $[C_6H_5.N \equiv N]$ (*Blomstrand* 1868 r.)

W myśl tego wzoru tworzenie się dwuazowych związków przedstawiamy w następujący sposób:



Jednowartościowy rodnik $[C_6H_5.N \equiv N]$, otrzymany przez połączenie grupy fenylowej C_6H_5 z pięciowartościowym azotem grupy: $[-N \equiv N]$, nosi nazwę rodnika dwuazowego i pod wielu względami podobny jest do amonu, to znaczy z mocnymi kwasami tworzy sole. — Sole dwuazowe będą np:



W stanie stałym, jeżeli są suche, ciała te posiadają własności wybuchowe, natomiast w roztworze nie przedstawiają żadnego niebezpieczeństwa. Z tego powodu w przemyśle i w praktyce laboratoryjnej zwykle nie wyosabia się soli dwuazowych, a sporządza się tylko ich roztwory, które następnie przerabia się dalej.

Doświadczenie. — Wytwarzanie chlorku dwuazo-benzenu. Niezbędny dla otrzymywania związków kwas azotawy HNO_2 wytwarzamy zawsze wprost w kwaśnym roztworze azotynu sodowego. Z powodu, że związki dwuazowe łatwo się rozkładają, mieszaninę podczas reakcji należy chłodzić. Żeby zatem sporządzić np. chlorek dwuazowy, postępujemy w ten sposób, że 7 g aniliny $C_6H_5.NH_2$ rozpuszczamy w 100 cm^3 rozcieńczonego kw. HCl i do tego roztworu chlorowodoru aniliny wrzucamy kawałki lodu, tak by temperatura nie przekraczała 5^0-8^0 . Do oziębionego roztworu

z wolna wkraplamy (ciągle mieszać!) stężony roztwór 7 g azotynu sodowego NaNO_2 . Po reakcji otrzymujemy roztwór chlorku dwuazowego ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$).Cl.

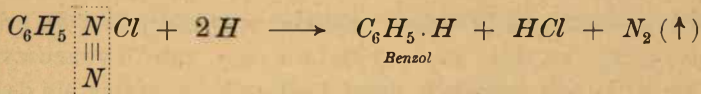
2. Chemiczne własności. — 1. *Podstawienia w rdzeniu benzenowym.* — Wielkie znaczenie związków dwuazowych polega na tem, że mogą one bardzo łatwo utracać oba atomy azotu, które uchodzą przytem w postaci wolnego azotu gazowego N_2 , a miejsce szóstego atomu H w rdzeniu benzenowym zastępuje się wówczas bardzo łatwo innemi pierwiastkami lub rodnikami:

1) Zamiana grupy $[-\text{N}\equiv\text{N}]$ na wodorotlen OH . — Już wprost przez gotowanie rozcieńczonych soli dwuazowych hydrolityczny rozkład dwuazo-związku powoduje wprowadzenie w rdzeń benzenowy grupy OH . Wytwarzają się więc odpowiednie fenole:

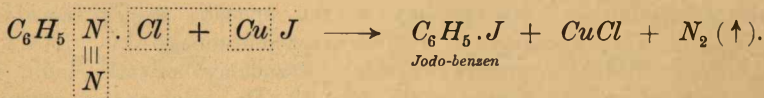


Doświadczenie. — Część roztworu chlorku dwuazowego, otrzymanego w poprzednim doświadczeniu ogrzewamy w kolbce destylacyjnej. Natychmiast poczyna wydzielać się obficie azot N_2 . Gdy wywiązywanie azotu ustanie, zawartość kolby destylujemy: w odbieralniku zbiera się roztwór fenolu $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, który można poznać po zapachu i po reakcji z wodą bromową lub FeCl_3 (p. w. str. 379).

2) Zamiana grupy $[-\text{N}\equiv\text{N}]$ na wodór H . — Przez ogrzewanie z alkoholem związki dwuazowe utracają azot i zamiast grupy dwuazowej w rdzeniu benzenowym napowrót podstawia się wodór, alkohol przytem utlenia się na aldehyd:

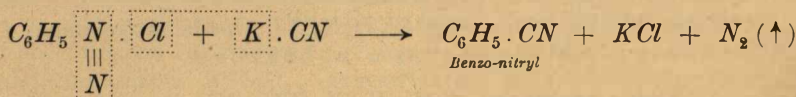


3) Zamiana grupy $[-\text{N}\equiv\text{N}]$ na chlorowiec. — Bromki i jodki dwuazowe przez ogrzewanie — zwłaszcza w obecności soli miedziowych Cu^+ — utracają azot i zamieniają się wprost na chlorowc pochodne rdzenia benzenowego, np:



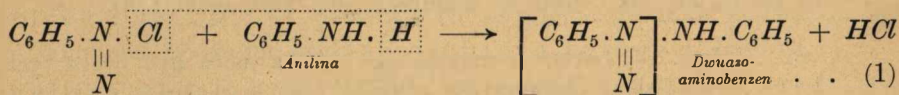
Doświadczenie. — Wytwarzanie jodo-benzenu. — Do 5 g aniliny $C_6H_5NH_2$ dodajemy 100 cm^3 rozcieńczonego kw. HCl . Po oziębieniu lodem, do tego roztworu chlorku aniliny dodajemy zwolna 5 g azotynu $NaNO_2$, rozpuszczonego w kilkunastu cm^3 wody. Do tak sporządzonego roztworu chlorku dwuazowego dodajemy 12 g jodku KJ w stężonym roztworze, poczem kolbę ogrzewamy nieco na łaźni wodnej dopóty, aż wydzielający się azot uchodzić przestanie. Po ukończonej reakcji przekonywujemy się, że na dnie kolby zebrały się ciężkie oleiste krople jodo-benzenu C_6H_5J . — Ciało to tylko zapomocą związków dwuazowych otrzymać można, gdyż bezpośrednio tylko chlor i brom, ale nie jod, zdołają zastępować atomy wodoru w rdzeniu benzenowym. (Por. str. 375 i 377).

4) Zamiana grupy $[-N\equiv N]$ na grupę cyjanową CN — odbywa się również przy współudziale soli miedziawych Cu^+ , a mianowicie $CuCN$. Działa się zwykle mieszaniną KCN i $CuCN$. Przemiana odbywa się według równania:

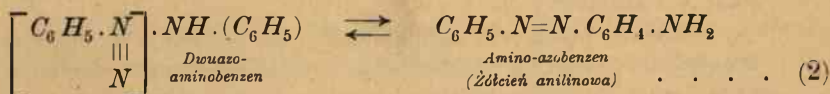


Uwaga. — Z przytoczonych przykładów widoczna, jak wielkie znaczenie mieć muszą związki dwuazowe w najróżnorodniejszych metodach syntezy ciał aromatycznych. Przy ich pomocy otrzymują się nadto związki, które wogóle w inny sposób uzyskać się nie dają.

2. *Przejście w związki amino-azowe.* — Oprócz wymienionych reakcyj związki dwuazowe zdolne są i do wielu innych przemian, z których na szczególniejszą uwagę zasługuje reakcja z aminami aromatycznymi, a to wskutek tego, iż daje ona związki dwuazo-aminowe.

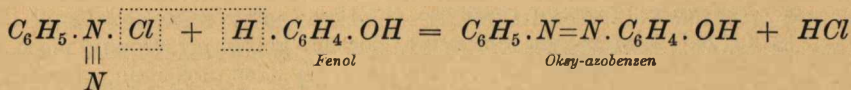


które przez ogrzewanie w pewnych warunkach ulegają wewnątrzdrobinowemu przestawieniu atomów i zamieniają się na związki amino-azowe:



Te zaś, jak wspomnieliśmy wyżej (p. str. 390), są już barwikami, używanymi w przemyśle, np. „żółcień anilinowa“.

3. *Przejście w związki oksy-azowe.* — Podobnież sole dwuazowe reagują z fenolami, tworząc odpowiednie produkty przyłączenia, a mianowicie: oksy-azozwiązki (p. str. 390):



3. Barwiki anilinowe. — Przytoczone poprzednio szczegóły o związkach azowych i dwuazowych pozwalają podać przykład wytwarzania najprostszego barwika „anilinowego“, jakim jest „żółcień anilinowa“. — Bieg postępowania jest następujący. Wychodzi się z aniliny, jako związku zasadniczego i otrzymuje się kolejno:

Dwuazo-aminobenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$). $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — *Otrzymywanie:* 3 g aniliny $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ kłócimy z 30 cm³ wody i dodajemy kw. HCl kroplami, aż utworzy się przezroczysty roztwór chlorku aniliny. Do tego roztworu dodajemy stężonego roztworu octanu CH_3COONa , a następnie częściami przylewamy otrzymany poprzednio (p. str. 391) roztwór chlorku dwuazowego ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$). Cl . Opada natychmiast żółto-brunatny osad dwuazo-aminobenzenu.

Amino-azobenzen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. — *Otrzymywanie:* Osuszony dwuazo-aminobenzen mieszamy w zlewce z podwójną obojętnością aniliny $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ i suchym chlorowodorkiem aniliny: dodajemy następnie stężonego kw. HCl dla usunięcia nadmiaru aniliny, oraz soli kuchennej NaCl dla wysolenia i otrzymujemy stalowo połyskujący osad amino-azobenzenu (p. str. 393, reakcja 1).

Amino-azobenzen odsączamy, przemywamy rozcieńczonym kwasem solnym, rozpuszczamy w alkoholu i, po zaprawieniu paru kroplami kwasu solnego, otrzymujemy zdatny do użytku roztwór barwika, który dawniej był nawet używany w przemyśle pod nazwą żółcień anilinowej. — Gdy do roztworu tego zanurzymy na 20 minut skrawek białej tkaniny wełnianej, zabarwi się ona na żółto i barwa ta nie da się już usunąć w praniu (p. str. 393, reakcja 2).

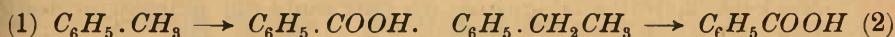
Uwaga. — Łatwo zrozumieć, jak wielka może być liczba tych barwików, skoro powstają one również z homologów aniliny, tj. z produktów podstawienia w jej drobinie, oraz również z dwuamin. — Prócz tego azozwiązki stanowią tylko jedną grupę barwików, tj. barwików azowych; istnieje jeszcze wiele innych typów barwików organicznych, lecz tylko wyjątkowo o niektórych z nich jeszcze wspomnimy (p. n.).

Rozwój przemysłu farbiarskiego jest jednym z najpiękniejszych i najbardziej ścisłych zastosowań czysto naukowych badań chemii organicznej do celów przemysłowych.

Kwasy aromatyczne.

1. Kwasy jednokarboksylowe.

Kwas benzoesowy $C_6H_5.COOH$. — *Powstawanie.* — 1) Utlenianie homologów benzenu. — Kwas benzoesowy jest najprostszym kwasem aromatycznym, składa się bowiem z 1 grupy karboksylowej, połączonej z rodnikiem fenylem. Jak wspominaliśmy (p. w. str. 375), powstaje on zawsze, ilekroć utleniać będziemy jakiegokolwiek z homologów benzenu, zawierających jeden łańcuch boczny. A więc np. zarówno z toluenu jakoteż etylo-benzenu powstanie jeden i ten sam kw. benzoesowy:

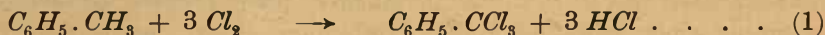


Doświadczenie. — Wytwarzanie kw. benzoesowego. — 1 cm^3 toluenu ogrzewamy — często wstrząsając — z roztworem nadmanganianu $KMnO_4$, zaprawionego sodą. Wkrótce ciecz się odbarwia, a na dnie zbiera się osad dwutlenku manganu MnO_2 . Po odsączeniu roztworu zakwaszamy go ostrożnie mocnym kwasem H_2SO_4 : opada w długich, krystalicznych igłach kwas $C_6H_5.COOH$.

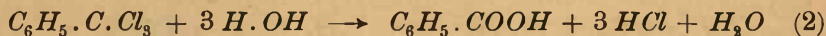
2) Zmydlenie nitrylów. — Kwas benzoesowy, właściwie jego sól amonowa, powstać może również, podobnie jak kwasy tłuszczowe, przez zmydlenie odpowiedniego nitrylu, tj. benzo-nitrylu $C_6H_5.CN$:



3) W przemyśle zwykle otrzymuje się kwas benzoesowy nieco odmiennie, mianowicie działaniem chloru Cl_2 na wrzący toluen $C_6H_5.CH_3$: — powstaje tu najpierw produkt podstawienia w łańcuchu bocznym czyli trój-chloro-toluen $C_6H_5.CCl_3$:



który przez ogrzewanie z zakwaszoną wodą hydrolizuje się na kwas benzoesowy w myśl przemiany:

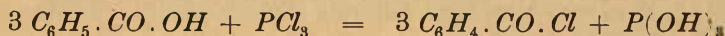


4) W przyrodzie kwas benzoesowy znajduje się w rozmaitych żywicach i balsamach, np. w żywicy benzoesowej, w balsamie peruwjańskim i t. d. Z tych ciał kwas benzoesowy otrzymuje się przez powolną sublimację. Do przetworów farmaceutycznych często takiego właśnie kwasu się używa.

Doświadczenie. — 5 g sproszkowanego balsamu peruwjańskiego ogrzewamy małym płomieniem na miseczce porcelanowej, nakrytej lekkim szklanym: wkrótce na ścianach lejka osiadają podłużne kryształy kwasu benzoesowego.

Własności. — Kwas benzoesowy jest ciałem stałym, krystalicznym, topiącym się w $t_k = 121^\circ$, łatwo sublimującym (p. Tab. I, str. 36). W zimnej wodzie mało (0.27 cz. : 100 cz. *aq*), w wodzie gorącej dość znacznie się rozpuszcza.

Chlorek benzoilu $C_6H_5.COCl$. — *Otrzymywanie.* — Przez zastąpienie w kwasie benzoesowym grupy wodorotlenowej chlorem, np. działaniem PCl_3 powstaje chlorek benzoilu:



Reakcja ta jest analogiczna do tworzenia się chlorku acetoilu (p. w. str. 219).

Własności. — Chlorek benzoilu jest cieczą wrzącą w $t_w = 192^\circ$. Podobnie jak inne chlorki kwasowe jest on ciałem łatwo reagującym z innymi związkami, np. z alkoholami, aminami i t. d, przyczem nieraz powstają związki łatwe do rozpoznania i scharakteryzowania. Z alkoholem etylowym np. — podobnie i z innymi alkoholami — tworzy ester benzoesowy, a mianowicie benzoesan etylowy:

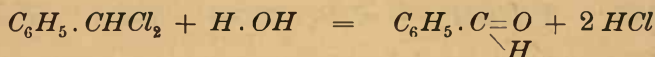


Chlorek benzoilu

Benzoesan etylowy

Ester ten ma charakterystyczny miętowy zapach. Zapomocą tej reakcji można więc również wykryć alkohol etylowy (por. str. 188).

Aldehyd benzoesowy $C_6H_5.CHO$. — *Otrzymywanie.* — Przez redukcję kwasu benzoesowego można otrzymać aldehyd benzoesowy. W większych ilościach ciało to otrzymuje się zapomocą reakcji analogicznej do tej, którą podaliśmy przy kwasie benzoesowym, a mianowicie umiarkowanym działaniem chloru na wrzący toluen otrzymujemy dwuchlorek $C_6H_5.CHCl_2$, a ten przez ogrzewanie z bardzo rozcieńczonym kwasem siarkowym daje aldehyd:

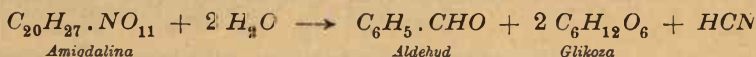


Własności. — Aldehyd benzoesowy jest cieczą nieco cięższą od wody, wrzącą w $t_w = 179^\circ$, w wodzie mało rozpuszczalną. Posiada przyjemną woń gorzkich migdałów. — Pod względem chemicznym zachowuje się podobnie jak aldehydy tłuszczowe, a więc

utlenia się bardzo łatwo już pod wpływem tlenu powietrza, zamieniając się na kwas benzoesowy, redukuje również amonjakałny azotan srebrowy, tworząc zwierciadło metalicznego srebra i t. d.

Doświadczenie. — Utlenianie aldehydu benzoesowego. — Przez dobrze skłóconą emulsję aldehydu benzoesowego w wodzie przepuszczamy — najlepiej w silnem świetle słonecznem — zapomocą aspiratora żwawy strumień powietrza. Po pewnym czasie poczynają osiadać charakterystyczne podłużne kryształy kwasu benzoesowego.

Amigdalina. — W przyrodzie aldehyd benzoesowy znajduje się w gorzkich migdałach w postaci glikozydu amigdaliny. Przez hydrolizę, wywołaną kwasami, np. H_2SO_4 , z amigdaliny wydziela się wolny aldehyd benzoesowy, glikoza i cjanowodór:

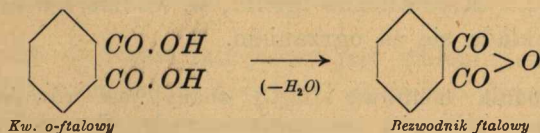


2. Kwasy wielo-karboksyłowe.

Podobnie jak w szeregu tłuszczowym i w pochodnych benzolu istnieją także kwasy dwu-, trój- i wielo-karboksyłowe. — Z kwasów dwuzasadowych najprostsze będą oczywiście kwasy o składzie $C_6H_4(COOH)_2$. Są to kwasy ftalowe.

Kwasy ftalowe — muszą istnieć oczywiście w 3 izomeronach *orto*-, *meta*- i *para*. Otrzymują się z odpowiednich węglowodorowych pochodnych benzenu przez utlenienie bocznych łańcuchów na karboksyle. Np. przez utlenienie trzech izomerycznych ksilenów $C_6H_4(CH_3)_2$, otrzymać możemy 3 izomeryczne kwasy ftalowe.

Kwas ortoftalowy $C_6H_4(COOH)_2$ — jest najważniejszy z kwasów ftalowych. Powstaje także przez utlenienie naftaliny $C_{10}H_8$: stąd pochodzi nazwa tych kwasów. — Jest to ciało białe krystaliczne, topiące się w $t_k = 219^\circ$. Przez ogrzanie powyżej temp. topnienia utracą wodę i zamienia się na bezwodnik ftalowy, w myśl przemiany:

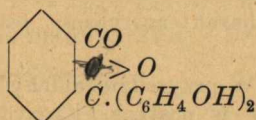


Doświadczenie. — Sublimacja kw. ftalowego. — Kilka gramów kw. ftalowego sublimujemy na szkiełku zegarkowem nakrytem lejką (p. Rys. 18, st. 34). Wznios (produkt sublimacji) składa się z podłużnych igiełek bezwodnika ftalowego.

Bezwodnik ftalowy $C_6H_4(CO)_2O$ — tworzy z fenolami charakterystyczne związki, zw. ftaleinami.

Najprostszym z nich jest:

Fenolftaleina — związek używany pospolicie jako doskonałe wrażliwy indykator na obecności jonów OH' w roztworach. Ma on budowę:



Ftaleiny w roztworach kwaśnych zwykle posiadają barwę odmienną, aniżeli w roztworach alkalicznych. Przyczynę tego zjawiska omówiliśmy wyżej przy *p*-nitrofenolu (p. str. 384) i wiemy już, że polega ona na odmiennem zabarwieniu niezdisocjonowanej drobiny i jej anjonu.

Doświadczenie. — Wytwarzanie fenolftaleiny. — Pół grama bezwodnika ftalowego ogrzewamy z kilku kroplami fenolu i stęż. kw. H_2SO_4 . Roztwór, w którym utworzyła się w tej reakcji fenolftaleina, pozostaje bezbarwny. Gdy dodamy nadmiar wodorotlenku sodowego, roztwór przybiera purpurową barwę. Przez ponowne zakwaszenie barwa znika, przez ponowne zalkalizowanie — znowu powraca.

Kwas melitowy $C_6(COOH)_6$. — *Powstawanie.* Kwas melitowy jest ostatecznie ukarboksylowanym rdzeniem benzenowym, oczywiście izomeronów posiadać nie może. Syntetycznie otrzymuje się go przez utlenienie sześć-metylo-benzenu $C_6(CH_3)_6$. Powstaje też przez mocne utlenienie węgla C_x drzewnego (szczególniej drzew szpilkowych) najmocniejszym dymiącym kwasem azotowym. Mała domieszka kw. wanadowego HVO_3 ułatwia przebieg reakcji. — W postaci stałej soli glinowej $C_6[(COO)_3Al]_2$ występuje jako minerał zwany „miodowcem“ w pokładach węgla brunatnego.

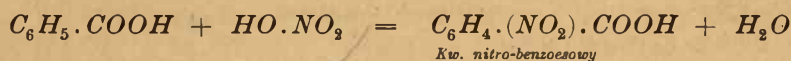
Własności. — Krystaliczne igiełki, w wodzie i w alkoholu rozpuszczalne. Rozkłada się za ogrzaniem.

Bezwodnik melitowy $C_{12}O_9$ znany jest również, powstaje z kwasu przez całkowite odsczczenie wody. Jest to więc związek analogiczny do bezwodnika kwasu malonowego C_3O_2 (p. w. str. 272), a zatem 4-ty znany związek tlenu z węglem.

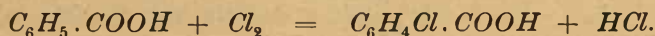
XXXI.

Oksy-kwasy aromatyczne.

Z kwasu benzoesowego działaniem rozmaitych środków, np. HNO_3 , Cl_2 , H_2SO_4 , możemy przez podstawienia w jego rdzeniu benzenowym otrzymać rozmaicie podstawione kwasy benzoesowe. — A więc np: — 1) Działaniem kwasu azotowego otrzymamy kwasy nitro-benzoesowe np. w myśl przemiany:



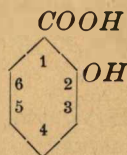
2) Działaniem chloru — kwasy chloro-benzoesowe i t. d:



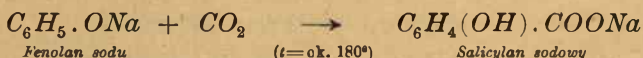
3) Z podstawionych kwasów benzoesowych najważniejsze są oksy-kwasy aromatyczne, tj. ciała, które są jednocześnie fenolami i kwasami.

Kwas salicylowy $C_6H_4(OH).COOH$, czyli o-oksy-benzoesowy. Z trzech izomerycznych kwasów jedno-oksy-benzoesowych, najważniejszy jest kwas o-oksy-benzoesowy o budowie:

Nazwa kwasu tego pochodzi od „salicyny“ - glikozydu znajdującego się w liściach wierzby (*Salix*). — Salicyna hydrolizuje się na saligeninę i glikozę. — Saligenina jest zaś alkoholem salicylowym $C_6H_4.OH.CH_2OH$.



Kwas sam, właściwie jego sól, otrzymuje się zwykle przez działanie bezwodnika węglowego CO_2 na fenolan sodowy C_6H_5ONa w temp. ok. 180° , w myśl przemiany:



Własności. — Kwas salicylowy jest ciałem bezbarwnym, krystalicznym, topiącym się w $t_k = 159^\circ$; w wodzie zimnej mało, w wodzie gorącej znacznie rozpuszczalny. — Przez powolne ogrzewanie sublimuje się podobnie jak kwas benzoesowy. (Doświadczenie!). Przez szybkie i mocne ogrzanie rozkłada się na bezwodnik węglowy i fenol:



Doświadczenie. — Rozkład kw. salicylowego. — W probówce cienkościennej, zatkanej szczelnie korkiem, przez który przechodzi zgięta rurka szklana, umieszczamy nieco kw. salicylowego, po czem zanurzwszy wylot rurki do czystego roztworu wodorotlenku $Ba(OH)_2$, probówkę mocno ogrzewamy. Woda barytowa mętnieje wskutek pochłonięcia wydzielonego CO_2 . Po otwarciu probówki po zapachu poznać możemy obecność fenolu C_6H_5OH .

Kwas salicylowy jest środkiem antyseptycznym i z tego powodu dodaje się go jako środka zabezpieczającego do konserw mięsnych, piwa i t. p. Kwas salicylowy jest podstawą całego szeregu bardzo ważnych i pospolitych środków leczniczych. — Wymienimy z nich najważniejsze:

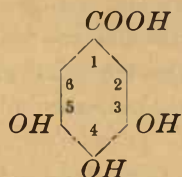
Aspiryna $C_6H_4(O.COCH_3).COOH$ jest kwasem acetoilo-salicylowym, otrzymuje się działaniem bezwodnika octowego na kwas salicylowy. — Jestto ciało stałe w wodzie mało rozpuszczalne. Środek przeciwgorączkowy i napotny.

Salol $C_6H_4OH.COOC_6H_5$ jest estrem fenylowym kwasu salicylowego, otrzymuje się z kwasu salicylowego i fenolu (*M. Nencki*) działaniem tlenochloru $POCl_3$ lub PCl_5 .



Ciało stałe, krystaliczne, w wodzie nierozpuszczalne. Również środek przeciwgorączkowy.

Kwas galusowy $C_6H_2(OH)_3COOH$, czyli kwas trój-oksybenzoesowy o wzorze:



Znajduje się w „galasówkach“ dębu, w herbacie i w innych roślinach. — Otrzymuje się zwykle z taniny, typowego związku z rodzaju garbników. Przez gotowanie taniny z rozcieńczonemi kwasami mineralnemi otrzymuje się kwas galusowy:



Tanina

Kwas galusowy

Własności. — Kwas galusowy jest ciałem stałym, krystalicznym — w gorącej wodzie znacznie rozpuszczalnym. Nie topi się, gdyż przez ogrzanie utracą bezwodnik węglowy i zamienia się na pyrogallol (p. str. 382), w myśl przemiany:



Kw. galusowy

Pyrogallol

Kwas galusowy, jako fenol trójhdroksylowy, utlenia się podobnie jak pyrogallol bardzo łatwo, przeto pochłania tlen O_2 z powietrza, brunatniejąc przytem jednocześnie. Redukuje również sole srebra Ag i złota Au . Z solami żelazowymi Fe^{+++} daje czarny osad (Doświadczenie!). Z tego powodu używa się do fabrykacji atramentu.

Atrament zwykły składa się z wodnego roztworu soli żelazawej, np. $FeSO_4$, kwasu galusowego i niewielkiej ilości wolnego kwasu H_2SO_4 . Roztwór zabarwia się nadto niewielką ilością indyga. — Obecność wolnego kwasu H_2SO_4 powstrzymuje proces utleniania się soli żelazawej na żelazową. Na powierzchni papieru natomiast utlenienie to odbywa się szybko, poczęści wskutek zobojętnienia kwasu H_2SO_4 solami glinu Al znajdującymi się w materiale papieru, poczęści wskutek wielkiego dostępu tlenu. Powstała sól żelazowa Fe^{+++} z kwasem galusowym tworzy czarny osad, a barwa niebieskawa zamienia się na brunatno-czarną.

Kwasy garbnikowe, czyli garbniki. — Nazwą tą obejmujemy ciała pokrewne kwasowi galusowemu, rozpowszechnione w państwie roślinnem i posiadające następujące własności: — 1) w wodzie łatwo się rozpuszczają; — 2) mają smak cierpki, ściągający; — 3) z solami żelazowymi (Fe^{+++}) tworzą czarne lub zielonawe osady; — 4) strącają roztwory białka; — 5) garbują skóry zwierzęce.

Tu należą bardzo liczne, niezbyt jednak dokładnie poznane związki. Znajdują się one w korze dębowej, chinowej, w ziarnach kawy, w liściach herbaty i t. d.

Tanina o składzie $C_{14}H_{10}O_9$. — Jest to jeden z najprostszych i typowych garbników. Jak wspominaliśmy powyżej, tanina przyłączając wodę, daje kwas galusowy. Należy więc ją rozpatrywać jako bezwodnik tego kwasu o wzorze: $C_6H_2(OH)_3CO.O.COC_6H_2(OH)_3$, lub też jako ester utworzony z dwu drobin kwasu galusowego, z których jedna działa jako kwas, a druga jako fenol, a więc miałyby budowę: $C_6H_2(OH)_3CO.O.C_6H_2(OH)_2COOH$.

Taninę otrzymuje się z „galasówek“ tj. pewnych chorobowych narośli, powstających na liściach dębu, wskutek ukłuc owadów. Tanina jest bezkształtnym żółtawym proszkiem znacznie w wodzie rozpuszczalnym. Z metalami tworzy sole.

Doświadczenie. — Wyciągi taniny. — Roztwór taniny daje z chlorkiem żelazowym $FeCl_3$ zabarwienie ciemno-błękitno-fioletowe. Kawałek kory dębowej, potłuczone surowe ziarenka kawy i roztartą galasówkę zadajemy wrzącą wodą w miseczkach porcelanowych. — Po odcedzeniu we wszystkich trzech roztworach możemy chlorkiem żelazowym stwierdzić obecność taniny.

Garbowanie skór — polega na procesie, którego natura dotąd nie jest dokładnie zbadana, którego jednak wynik sprawia to, iż surowa skóra zwierzęca po zgarbowaniu staje się wiotką, trwałą i nie kruszeje.

Garbowanie prowadzi się zwykle w ten sposób, iż skóry oczyszczone z tłuszczu i włosów przekłada się warstwami kory dębowej, zalewa wodą i pozostawia na czas dłuższy od 6—8 tygodni. Zabieg ten powtarza się kilkakrotnie, używając coraz to silniejszej (bogatszej w garbnik) kory. Jeżeli po wyjęciu z cieczy garbującej próbka skóry nie pęcznieje w rozcieńczonym kwasie octowym, — skóra jest „wyprawiona“ czyli wygarbowana.

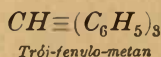
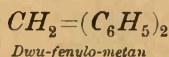
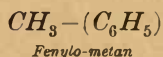
Uwaga. — Obecnie proces ten używa się przeważnie do wyprawiania skór najgrubszych i najordynarniejszych. W przypadkach innych posługujemy się solami chromu i jeszcze wieloma innemi.

b) Związki o kilku rdzeniach benzenowych.

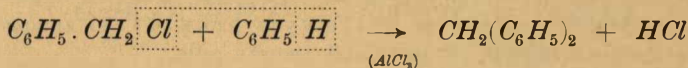
XXXII.

Grupa dwufenylo- i trójfenylo-metanu.

Porównując wzór toluenu $C_6H_5 \cdot CH_3$ ze wzorem metanu CH_4 , widzimy, że toluen rozpatrywać możemy jako wynik podstawienia w metanie jednego wodoru rodnikiem fenylowym C_6H_5 . Toluenu nazwać byśmy mogli również jedno-fenylo-metanem. Możemy jednak również w metanie zastąpić fenylami 2 lub 3 atomy H , otrzymamy wówczas dwu-fenylo-metan i trój-fenylo-metan:



Dwu-fenylo-metan $CH_2(C_6H_5)_2$ otrzymuje się reakcją *Friedla* i *Craftsa*, wychodząc z chlorku benzylu $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ i benzenu C_6H_6 w obecności chlorku glinowego $AlCl_3$ (p. w. str. 373):

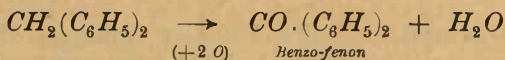


Własności. — Dwu-fenylo-metan jest ciałem krystalicznym, topiącym się w $t_k = 26^\circ$, wrzącem $t_w = 260^\circ$. Posiada przyjemną woń skórek pomarańczowych.

W dwu-fenylo-metanie wodory w rdzeniach benzenowych mogą być również podstawione rozmaitemi pierwiastkami i rodnikami, tak

jak to widzieliśmy w szeregu pochodnych benzenu. Rozumiemy zatem, jak ogromna liczba związków może powstać w ten sposób.

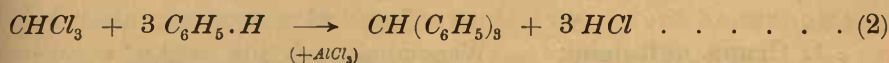
Działaniem środków utleniających rdzenie benzenowe w dwu-fenylometanie nie zmieniają się, natomiast utleniają się atomy wodoru, znajdujące się przy węglu metanowym:



W ten sposób otrzymujemy ciało z grupą CO . Jest to benzo-fenon.

Benzo-fenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, jak widzimy ze wzoru, jest najprostszym ketonem aromatycznym. Grupa karbonylowa CO jest w nim połączona z dwoma fenylami. Benzo-fenon jest ciałem bezbarwnym, krystalicznym, topiącym się w $t_k = 48^\circ$, wrzącym w $t_w = 306^\circ$.

Trój-fenylometan $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, otrzymuje się również metodą *Friedla* i *Craftsa* albo z $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$ i benzenu C_6H_6 (1), albo z CHCl_3 i benzenu (2), w myśl równań:



Jest to ciało stałe, bezbarwne, krystaliczne, topiące się w $t_k = 92^\circ$, wrzące w $t_w = 359^\circ$. Przez utlenienie zamienia się łatwo na odpowiedni alkohol trzeciorzędny — trój-fenyl-karbinol:



Trój-fenylkarbinol $\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, jest to ciało stałe, bezbarwne, krystaliczne, topiące się w $t_k = 162^\circ$, a wrzące w $t_w = 380^\circ$.

Barwiki trój-fenylometanowe. — W rodnikach fenylowych w trój-fenylkarbinolu możemy atomy wodoru podstawić rozmaitemi pierwiastkami i rodnikami. Niektóre związki w ten sposób otrzymane są bardzo cennymi barwnikami. — Tu należą barwiki takie, jak kwas rozolowy, fuksyna, które są barwnikami aminowymi. — Ciała te są bardziej złożonej budowy, dlatego nie podajemy tu ich wzorów. Zauważyć należy, iż fuksyna jest jednym z najdawniej otrzymanych barwników sztucznych, a zasługa odkrycia tego związku przypada polskiemu badaczowi *Natansonowi* (1856).

Doświadczenia. — 1) Wytwarzanie kwasu rozolowego: 2 cm^3 fenolu $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 0.5 g kw. szczawiowego $(\text{COOH})_2$ i kilka cm^3 stężonego kw. siarkowego H_2SO_4 ogrzewamy w probówce, aż wystąpi czerwona barwa kwasu rozolowego. — Mieszaninę wlewamy do wody i zaprawiamy nadmiarem wodorotlenku KOH : roztwór przybiera barwę ciemno-czerwoną od utworzonego rozolanu potasowego.

2) Otrzymanie fuksyny: 1 cm^3 aniliny $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ogrzewamy z 1 g toluidyny $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NH}_2$ i 0.5 g HgCl_2 , który redukując się na sole rtęciawe, działa jako środek utleniający. Po ogrzaniu mieszaninę wlewamy do wody słabo zakwaszonej kwasem solnym. Otrzymujemy ciemno-czerwony roztwór fuksyny, barwika często używanego do barwienia jedwabiu.

Leuko-związki. — Do roztworu fuksyny dodajemy nieco kwaśnego siarczynu sodowego NaHSO_3 : siarczyn sodowy, utleniając się na siarczan, redukuje fuksynę, zamieniając ją na związek bezbarwny. — Te bezbarwne produkty, powstające przez redukcję barwików, noszą ogólną nazwę „leuko-związków“.

XXXIII.

Węglowodory o skondensowanych rdzeniach benzenowych.

1. Grupa naftalenu. — Wspominaliśmy już wyżej w opisie produktów, otrzymywanych ze smoły pogazowej (str. 363), że w wyższych frakcjach smoły pogazowej znajdują się węglowodory: naftalen C_{10}H_8 , antracen $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ i fenantren $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, które co do budowy chemicznej są w bliskim związku z benzenem C_6H_6 i, podobnie jak benzen, tworzą cały szereg technicznie bardzo ważnych połączeń. — Są one ciałami macierzystymi licznych syntetycznie otrzymywanych połączeń, które też słusznie wydzielamy w osobne grupy — pochodnych naftalenu i antracenu.

Naftalen C_{10}H_8 . — 1. *Budowa naftalenu.* — Wzór strukturalny naftalenu wyprowadzić się daje z jej własności chemicznych i ze zbadania liczby izomeronów, które powstają przez podstawienie atomów wodoru w naftalenie jednowartościowymi pierwiastkami lub rodnikami. Ma on własności związków aromatycznych, albowiem daje reakcje pierścienia benzenowego. Tak np:

1) Z kwasem HNO_3 tworzy jedno- lub wielo-nitro-naftaleny: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$ i t. d.



które znów dają się redukować na amino-związki, tj. naftyloaminy $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ i t. d.

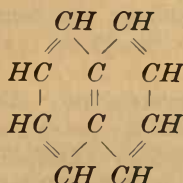
Ze stężonym kwasem H_2SO_4 daje naftalen kwas naftylo-sulfonowy $C_{10}H_7.SO_3H$ i t. d.



Kw. naftylo-sulfonowy

Doświadczenie. — Wytwarzanie nitro-naftalenu. — Do 10 cm^3 stężonego kw. HNO_3 wsympujemy zwolna 2 g naftalenu $C_{10}H_8$ i, ogrzewszy nieco na łaźni wodnej, wlewamy do zimnej wody: opadają żółte kryształy nitro-naftalenu $C_{10}H_7NO_2$.

Na podstawie przytoczonych reakcyj oraz innych jeszcze, które pominąć tu musimy, przypisujemy naftaleniowi następujący wzór strukturalny:



lub w skróceniu:



tj. uważamy go za produkt kondensacji dwu rdzeni benzenowych.

2. *Izomerja pochodnych naftalenu.* — 1) Jedno-podstawione naftaleny. Z rozpatrzenia wzoru budowy naftalenu wynika, że już przez podstawienie jednego atomu wodoru w naftalenie pierwiastkiem lub rodnikiem jednowartościowym, powstać mogą dwa izomery, zależnie od tego, czy podstawiony jest jeden z atomów H : 1, 4, 5, 8, czy też z atomów: 2, 3, 6, 7. — Istotnie są znane dwa izomery jedno-podstawionych naftalenów, które oznaczamy: pierwsze (w pozycjach 1, 4, 5, 8) znakiem α , drugie (w pozycjach 2, 3, 6, 7) znakiem β .

2) Dwu podstawione naftaleny. — Przez podstawienie dwóch atomów H tym samym pierwiastkiem lub rodnikiem, otrzymać możemy aż 10 izomeronów, albowiem jeżeli podstawiliśmy np. atom wodoru, oznaczony liczbą 1, to żaden z pozostałych atomów wodoru nie zajmuje względem wodoru 1 pozycji jednakowej. Prócz tego odmienne są jeszcze pozycje wodorów, oznaczone liczbami 2—3; 2—6; 2—7. W samej rzeczy znamy istotnie 10 izomeronów dwupodstawionych naftalenów.

Zagadnienia. — 1) Ile izomeronów powstanie, gdy 2 atomy wodoru w naftalenie zastąpimy dwoma odmiennymi pierwiastkami lub rodnikami? — Odp. 14.

2) Jakie atomy wodoru w naftalenie pod względem chemicznym są równoważne z atomami wodoru oznaczonymi liczbami 2—6?

3. *Własności.* — Naftalen jest ciałem stałym, krystalicznym, topiącym się w $t_k = 80^\circ$, wrzącym w $t_w = 218^\circ$. — Bardzo łatwo już nieco powyżej temp. topnienia sublimuje się (p. Tab. I, str. 36). (Doświadczenie!). Dzięki swej lotności przechodzi łatwo przy destylacji z parą wodną do odbieralnika.

Naftole. — Przez sulfonowanie naftalenu powstają kwasy naftylo-sulfonowe $C_{10}H_7.SO_3H$ (p. w.), a te stapiane z ługiem $NaOH$ dają dwa izomeryczne naftole $C_{10}H_7.OH$, mianowicie α -naftol o $t_k = 96^\circ$ i β -naftol o $t_k = 122^\circ$. — Naftole mają wszystkie cechy fenoli; w wodzie mało się rozpuszczają; β -naftol ma zastosowanie w lecznictwie w chorobach skórnych.

Barwiki naftyłowe. — Naftalen, podobnie jak benzen, w wielkich ilościach zużywa się w przemyśle do fabrykacji sztucznych barwików.

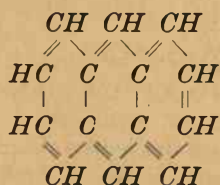
Przez nitrowanie naftalenu otrzymuje się, jak wspominaliśmy, nitro-naftalen $C_{10}H_7NO_2$, ten zaś przez redukcję daje naftyl-aminę $C_{10}H_7NH_2$, z nitro-naftalenu następnie, podobnie jak było podane dla pochodnych benzenu (p. str. 389 i t. d.), można otrzymać związki azo-naftyłowe używane już jako barwiki.

2. **Grupa antracenu.** — Tu należą wszystkie te połączenia, które są wytwarzane z antracenu, lub z jego izomeronu fenantrenu.

Antracen i Fenantren $C_{14}H_{10}$. — Antracen znajduje się w najwyżej wrzących ($t > 270^\circ$) częściach smoły pogazowej. Jest to ciało stałe, krystalizujące się w połyskujących łuskach, błękitnie fluoryzujących. — Antracen topi się w $t_k = 217^\circ$, wrze w $t_w = 351^\circ$; rozpuszcza się obficie w gorącym benzenie i w innych węglowodorach.

Fenantren — znajduje się również we frakcji antracenowej smoły pogazowej. — Krystalizuje się jako połyskujące łuski, więcej rozpuszczalne w alkoholu, niż antracen. Roztwory alkoholowe fenantrenu fluoryzują. — Topi się w $t_k = 100^\circ$, wrze w $t_w = 340^\circ$.

1. *Budowa antracenu.* — Antracenowi na podstawie jego reakcji i liczby izomeronów, powstających przez podstawienie w nim atomów wodoru, przypisać należy wzór:



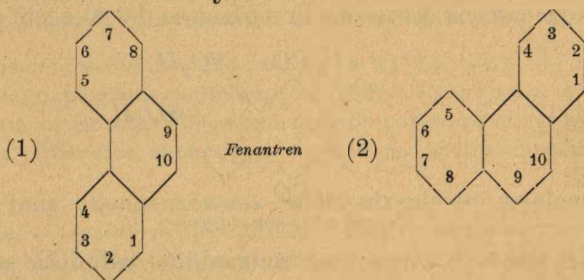
lub w skróceniu:



Antracen

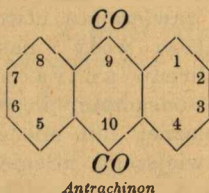
Przez podstawienie atomów wodoru, podobnie jak z benzenu albo naftalenu, otrzymać możemy analogicznie liczne szeregi związków — podstawionych antracenów.

2. *Budowa fenantrenu.* — Fenantren $C_{14}H_{10}$ — jest izomeryczny z antracenenem. Jego budowa odpowiada następującym 2 możliwym wzorom strukturalnym:



3. *Pochodne antracenu.* — Z pochodnych antracenu wspomnimy tu nieco szczegółowiej o antrachinonie i alizarynie ze względu na ich znaczenie jako ciał macierzystych barwików alizarynowych, najróżnorodniejszych barw, np: „czerni“, — „błękitu“, — „zieleni“ alizarynowej i t. d.

Antrachinon $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$ — powstaje przez utlenienie antracenu zapomocą kw. chromowego H_2CrO_4 , lub kw. azotowego HNO_3 , który tu nie nitruje, lecz utlenia — a także zapomocą innych silnych środków utleniających. — Utlenieniu podlegają atomy H u węgla oznaczonych liczbami 9 i 10. Przeto budowa antrachinonu będzie:

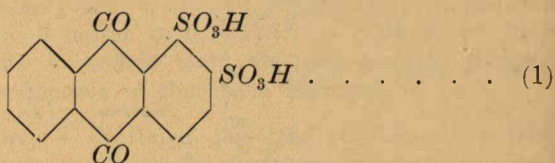


Antrachinon jest ciałem krystalicznym, żółtem, topiącem się w $t_k = 286^\circ$, wrze w $t_w = 381^\circ$. W wyższej temperaturze łatwo się sublimuje (p. Tab. I, str. 36).

Doświadczenie. — Wytwarzanie antrachinonu. — Kilka gramów antracenu $C_{14}H_{10}$ rozpuszczamy w kw. CH_3COOH „lodowatym“ i do roztworu dodajemy powoli H_2CrO_4 , rozpuszczonego w kw. octowym: roztwór wskutek redukcji kwasu chromowego zielenieje. Po pewnym czasie mieszaninę wlewamy do wody: utworzony antrachinon opada w postaci żółtych kryształów.

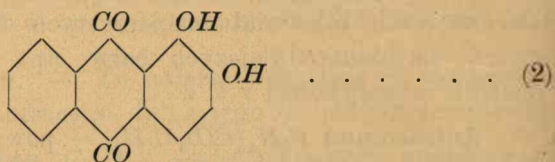
Alizaryna $C_6H_4 \cdot (CO)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$. — Przez zastąpienie dwóch atomów wodoru w antrachinonie grupami wodorotlenowymi powstaje dwu-oksy-antrachinon, znany zwykle pod nazwą alizaryny. Grupy wodorotlenowe wprowadzamy do antrachinonu podobnie, jak to czynimy w benzenie, aby zeń otrzymać fenol, mianowicie:

1) Ogrzewamy antrachinon z kw. siarkowym H_2SO_4 i zmieniamy go najpierw na kwas antrachino-dwu-sulfonowy:



Kw. antrachino-dwu-sulfonowy

2) Sole zaś tego kwasu, np. antrachino-sulfonian sodowy, stopione z wodorotlenkiem $NaOH$ w obecności tlenu powietrza (patrz str. 378) daje dwu-oksy-antrachinon, czyli alizarynę:



Alizaryna

Doświadczenie. — Wytwarzanie alizaryny. — 1) 5 g antrachinonu rozpuszczamy w 15 cm³ dymiącego kw. H_2SO_4 i ogrzewamy przez kilkanaście minut, aż wyjęta pręcikiem szklanym kropla będzie się zupełnie klarownie w wodzie rozpuszczała. Po ostudzeniu wlewamy ciecz, zawierającą utworzony kwas antrachino-dwu-sulfonowy, do małej ilości wody i następnie zubożymy stałym Na_2CO_3 : opada krystaliczny antrachino-dwu-sulfonian sodowy. — 2) Osad ten odsączamy i po wysuszeniu ostrożnie stapiamy w miseczce żelaznej lub miedzianej z $NaOH$ i niewielką ilością $KClO_3$ (dla łatwiejszego utlenienia). Po ostygnięciu rozpuszczamy stop w wodzie i, ostrożnie dolewając H_2SO_4 aż do kwaśnej reakcji, strącamy alizarynę w postaci czerwonego osadu.

Własności. — Alizaryna jest ciałem czerwonym, krystalicznym; topi się w $t_k = 289^0$, wrze w $t_w = 430^0$; łatwo się sublimuje; w wodzie nie rozpuszcza się, natomiast dobrze roztwarza się w alkaliach, gdyż jako fenol tworzy z niemi sole.

Barwiki alizarynowe. — Alizaryna — ten macierzysty związek wszystkich innych barwików alizarynowych — znamienna jest tem, że z tlenkami metali tworzy rozmaite a pięknie zabar-

wione nierozpuszczalne związki, („laki“) i wskutek tego jest używana jako bardzo cenny barwik do tkanin, uprzednio zaprawionych „bejcowanych“ solami odpowiednich metali.

Uwaga. — Budowę alizaryny zbadali i techniczną jej syntezę podali *Graebe* i *Liebermann* w 1869 r. — Poprzednio otrzymywano alizarynę z korzeni marzanny, którą w tym celu uprawiano na wielką skalę w Europie południowej. Z chwilą odkrycia chemicznej metody otrzymywanie alizaryny z marzanny zupełnie upadło.

Doświadczenie. — Barwienie alizaryną. — Kilka skrawków białego perkalu zanurzamy do roztworu ałunu, a po pewnym czasie namoczone skrawki przenosimy do roztworu alizaryny w ługu sodowym. Wkrótce zabarwiają się one na jaskrawo-czerwony kolor.

3. Inne skondensowane wielo-rdzeniowe węglowodory aromatyczne. — Oprócz grupy naftalenu i antracenu oraz ich pochodnych, znane są też liczne inne węglowodory o skondensowanych nie tylko sześciocłonowych rdzeniach, lecz i o rdzeniach mieszanych, skondensowanych w rozmaity sposób. Tu rozpatrzymy przykładowo tylko najprostsze z nich, a mianowicie inden C_9H_8 , fluoren $C_{13}H_{10}$ i acenaften $C_{12}H_{10}$. — Są to węglowodory, występujące w pewnych wyższych frakcjach smoły pogazowej, można też je i ich pochodne wytwarzać syntetycznie.

Inden C_9H_8 . — Jest to ciecz, o temp. krzepnięcia $t_k = -2^0$, wrze w $t_w = 181^0$.

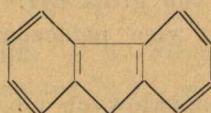
Fluoren $C_{13}H_{10}$. — Ciało stałe, rozpuszczalne w alkoholu, skąd wykrystalizowuje się w postaci fluoryzujących łusek. Z kwasem pikrynowym tworzy charakterystyczne połączenie w postaci czerwonych igiełkowatych kryształków. — Topi się w $t_k = 116^0$, wrze w $t_w = 294^0$.

Acenaften $C_{12}H_{10}$. — Również krystaliczny, o temp. topnienia $t_k = 95^0$, cięższy nieco od wody $s = 1.06$, wrze w $t_w = 278^0$.

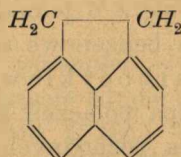
Budowa tych ciał odpowiada następującym skondensowanym rdzeniom:



Inden C_9H_8



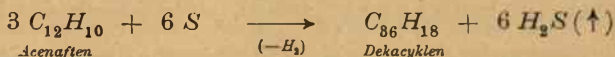
Fluoren $C_{13}H_{10}$



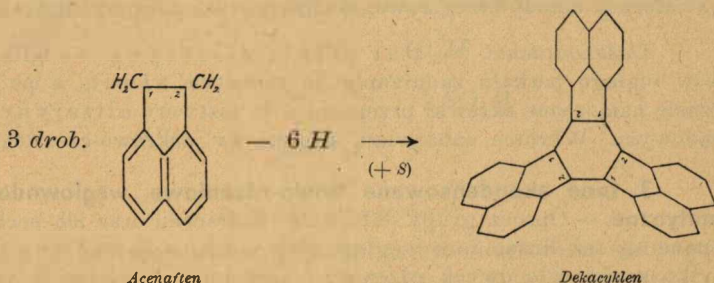
Accenaften $C_{12}H_{10}$

Z tych macierzystych związków przez kondensację ich drobin — którą ogólnie wykonywa się za pomocą ogrzewania z siarką *S* — drogą odwodnienia powstają jeszcze bardziej skondensowane wielordzeniowe węglowodory wyższe (*K. Dziewoński*), np. dekacyklen $C_{36}H_{18}$.

Dekacyklen $C_{36}H_{18}$. — Jest to węglowodór skondensowany z 3 drobin acenaftenu w myśl przemiany:



Reakcja ta zgodnie z wzorem budowy acenaftenu wyjaśnia też od razu budowę dekacyklenu:



A więc drobina dekacyklenu jest skondensowana z 10 pierścieni węglowych, w tem: 7 — sześcioczłonowych i 3 — pięcioczłonowych.

II. ZWIĄZKI KARBOCYKLOWE, NIEAROMATYCZNE.

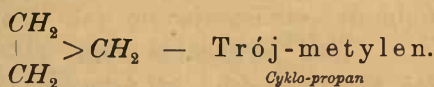
XXXIV.

Związki alicykłowe.

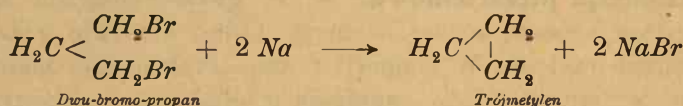
1. Otrzymywanie i budowa. — W przeciwieństwie do pochodnych metanu o „otwartych” łańcuchach węglowych w osnowie budowy związków aromatycznych leży, jak wiemy, „zamknięty” pierścień węglowy sześcioczłonowy, którego pojedyncze ogniwa składają się z 6 jednakowych grup CH . Jest to benzen C_6H_6 . — Pochodne benzenowe są to więc połączenia węglowe pierścieniowe, czyli „karbocykłowe”.

Grupa połączeń karbocyklowych nie ogranicza się jednak wyłącznie na pochodnych benzenu. Zamknięty pierścień węglowy może być utworzony nie tylko z 6 jednolitych grup CH , jak w rdzeniu benzenowym, lecz także i z grup metylenowych CH_2 , jak to dzieje się w polimetylenach, albo inaczej cyklo-parafinach. Ogólny wzór tych połączeń, podstawowych dla całego szeregu pochodnych, jest $(CH_2)_n$.

Trójmetrylen. — Najprostszy węglowodór z tych karbocyklo-
wych, lecz niearomatycznych połączeń, będzie oczywista złożony
conajmniej z 3 członów CH_2 . Jest to trójmetrylen, albo cyklo-
propan $(\text{CH}_2)_3$ o budowie pierścienia:

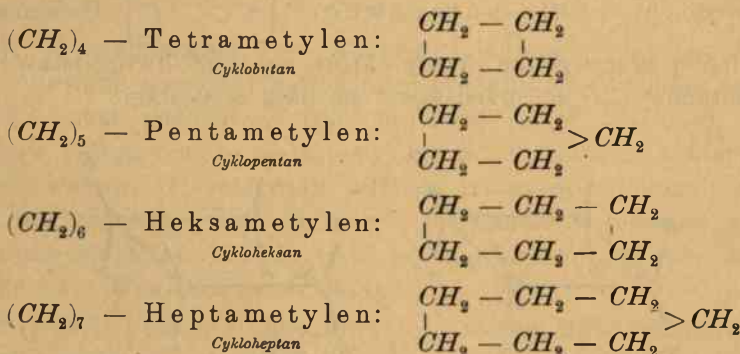


Trójmetrylen otrzymany został po raz pierwszy w 1882 r.
przez A. Freunda, prof. politechniki lwowskiej, działaniem meta-
licznego Na na dwubromopropan:



Jest to ogólna metoda do otrzymywania węglowodorów
polimetylenowych (p. n. str. 414).

Wyższe polimetryleny. — Za trój-metylenem w kolejnym
następstwie idą węglowodory o budowie:



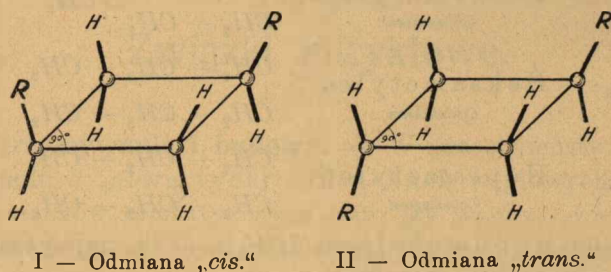
i t. d. aż do nonometrylenu $(\text{CH}_2)_9$, jako najwyższego dotąd
poznanego związku tej kategorii.

2. Własności ogólne. — 1. *Fizyczne własności* — połączeń
alicyklowych $(\text{CH}_2)_n$ muszą też być i są w istocie odmienne od izo-
merycznych z nimi węglowodorów olefinowych C_nH_{2n} . — Okazuje
się to dowodnie z porównania załączonej poniżej Tab. XVI i z Tab.
XI (str. 173).

2. *Chemiczne.* — Swym charakterem chemicznym połączenia
alicyklowe i ich pochodne naogół zbliżają się bardziej do
związków tłuszczowych, niż do aromatycznych. A więc np.

zarówno wytworzenie jak i rozszczepienie pierścienia metylenowego odbywa się tu naogół łatwiej, niż rdzenia benzenowego. — Kwasy H_2SO_4 i HNO_3 wyjątkowo tylko reagują w kierunku wytworzenia odpowiednich połączeń sulfonowych lub nitrowiązków. — Pochodne alkoholowe i aminowe zachowują się jak analogiczne połączenia tłuszczowe i t. d. — Dla wykazania tego zasadniczego podobieństwa do połączeń tłuszczowych „*ali-fatycznych*“, związki karbocyklowe niearomatyczne otrzymały ogólną nazwę „*ali-cyklowych*“ połączeń.

3. Izomerja pierścieniowa. — W grupie połączeń alicyklowych występuje nadto rodzaj izomerji, której analogję widzieliśmy w pochodnych etylenu. W izomerji t. zw. „etylenowej“ mamy, jak wiemy (p. w. str. 283), do czynienia z odmiennem przestrzennem rozmieszczeniem dwu różnych grup lub atomów względem etylenowych atomów węglowych $\begin{bmatrix} | \\ C=C \\ | \end{bmatrix}$, tu zaś analogiczne rozmieszczenie takich grup wystąpić może względem płaszczyzny pierścienia węglowego, np. cyklo-butanowego: $\left[c < \overset{c}{\underset{c}{>}} c \right]$. Uwidaczniają to najlepiej przestrzenne wzory, które np. dla dwupodstawionych cyklobutanów $C_4H_6R_2$ przedstawić się dają w postaci:



Rys. 72. — Modele przestrzenne 2 podstawionych cyklobutanów: I — odmiana „*cis*”; II — odmiana „*trans*”.

Izomerja ta nosi nazwę „izomerji pierścieniowej“. — Jest to izomerja przestrzenna, analogiczna do izomerji wiązania etylenowego (p. w. str. 283—284). Nie wyłącza ona jednak przypadków izomerji zwykłej, a także izomerji „optycznej“, która wynika z obecności asymetrycznych węgli bądź to w pierścieniu (np. węgiel 1 we wzorze mentolu, mentonu, p. n. str. 269), bądź to poza nim, tj. w łańcuchu bocznym.

Tab. XVI. — Stałe fizyczne cykloparafin $(CH_2)_n$.

Wzór	N a z w a	Temp. topnienia t_k	Temp. wrzenia t_w	Ciężar właściwy s_0
$(CH_2)_3$	cyklo-propan	—	— 35°	—
$(CH_2)_4$	cyklo-butan	< -80°	+ 12°	0·704
$(CH_2)_5$	cyklo-pentan	< -80°	+ 51°	0·754
$(CH_2)_6$	cyklo-heksan	+ 8°	+ 81°	0·778
$(CH_2)_7$	cyklo-heptan	-13°	+118°	0·811
$(CH_2)_8$	cyklo-oktan	+14°	+150°	0·839
$(CH_2)_9$	cyklo-nonan		+171°	0·773

XXXV.

Grupa cyklo-heksanu, czyli połączenia hydro-aromatyczne.

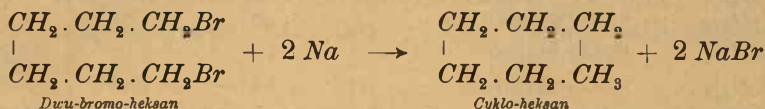
1. Występowanie. — Związki alicyklowe są licznie reprezentowane pomiędzy naturalnymi produktami. Wchodzą one np. w skład mazi pogazowej, ropy naftowej (p. w. nafteny), żywic i olejków roślinnych (p. n. terpeny) i t. d. — Również syntetycznie dają się wytwarzać bez trudu kilkoma reakcjami ogólnymi, za pomocą których osiąga się zamknięcie pierścienia węglowego z połączeń o otwartych łańcuchach (p. w. np. syntezę trójmetylenu, a także dalej metodę *Wislicenusa*, str. 414).

Z pośród połączeń alicyklowych o różnej ilości członów pierścienia węglowego, uwzględnimy tu przedewszystkiem połączenia sześć-członowe, jako że genetycznie wiążą się one ze związkami aromatycznymi (pochodnymi benzenu). Te sześć-członowe polimetylenowe związki, tworzące grupę cykloheksanu, noszą też nazwę połączeń „hydro-aromatycznych“.

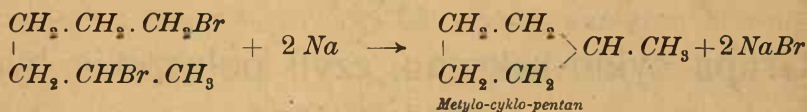
2. Reakcje powstawania. — Charakterystykę chemiczną połączeń cykloheksanowych stanowią przedewszystkiem reakcje ich powstawania. Możemy je otrzymywać zarówno ze związków alifatycznych, jak i z aromatycznych. Wymienimy najważniejsze tylko metody przejścia jednych w drugie.

1. Z połączeń alifatycznych przez zamknięcie otwartego łańcucha węglowego. — Są to reakcje ogólne i dla innych cykloparafinowych połączeń:

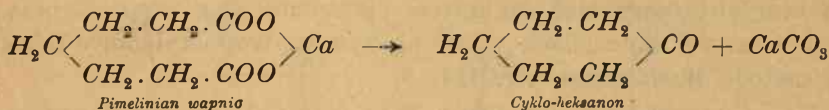
1) Działaniem metalicznego *Na* na odpowiedni bromek polimetylenowy (analog reakcji *Würtza*, p. w. str. 141). Np. z bromku heksa-metyleny, tj. normalnego dwubromo-heksanu powstaje cyklo-heksan:



A z bromku budowy $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ powstanie izomeron poprzedniego, lecz już o pierścieniu pięcioczłonowym, metylo-cyklo-pentan:



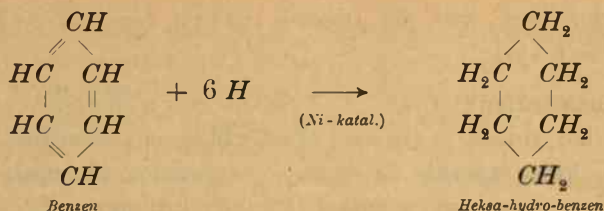
2) Z kwasów dwukarboksylowych przez suchą destylację ich soli wapniowych *Ca* powstają odpowiednie cyklo-ketony (*J. Wislicenus*) w myśl przemian:



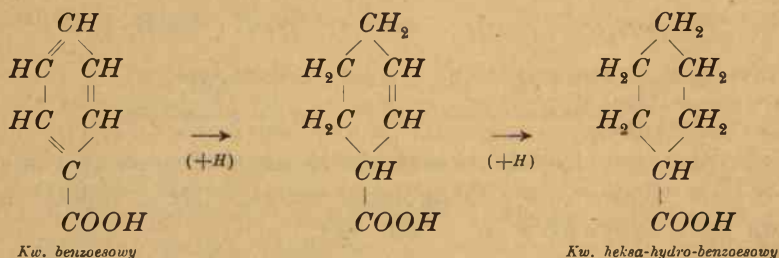
Są to reakcje ogólne, które prowadzą do zamykania różnych pierścieni polimetylenowych.

2. Z połączeń aromatycznych drogą redukcji otrzymują się pochodne wyłącznie cyklo-heksanowe.

1) Redukcja węglowodorów aromatycznych — działaniu pyłku niklu *Ni* metalicznego. — Reakcja ta oporna w innych warunkach (p. w. str. 364), przebiega według tej ogólnej metody katalitycznej (*Sabatier* 1901) w temp. ok. 180°—250° stosunkowo łatwo. Sam benzen przechodzi wtedy w heksa-hydrobenzen, w myśl równania:



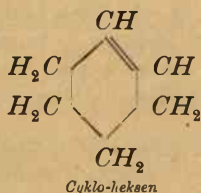
Jeszcze łatwiej redukują się kwasy aromatyczne. — Tak np. już pod działaniem amalgamatu *Na*, albo alkoholanu *Na*, kwas benzoesowy przechodzi stopniowo w kwas cztero- i sześćciohydro-benzoesowy:



Cyklo-heksan C_6H_{12} , tj. heksa-hydro-benzen, czyli całkowicie uwodorniony benzen. — Ciecz bezbarwna, wrząca w $t_w = 81^\circ$, o c. wł. $s = 0.778 g$ o zapachu benzynowym. Podobnie jak benzen, cyklo-heksan jest ciałem macierzystem całego szeregu pochodnych.

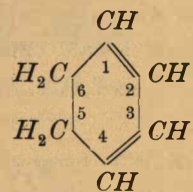
Homologi jego, zwane inaczej heksa-hydro-benzenami albo „naftanami“, stanowią główne składniki ropy kaukaskiej (p. w. str. 151). — Od izomerycznych z nimi odpowiednich etylenowych pochodnych (olefin) naftany różnią się większym ciężarem właściwym i niezdolnością przyłączania *Br*, dają natomiast z chlorowcami, podobnie jak węglowodory benzenowe, odpowiednie produkty podstawienia bądź to w rdzeniu, bądź w łańcuchach bocznych.

Cyklo-heksen C_6H_{10} , tj. tetra-hydro-benzen. — Jest to ciecz bezbarwna wrząca w $t_w = 84^\circ$. — Stoi w takim stosunku do cyklo-heksanu, jak etylen do etanu. — Otrzymać go można np. z jedno-bromo-cykloheksanu przez odjęcie drobiny *HBr* alkoholowym roztworem *KOH*:

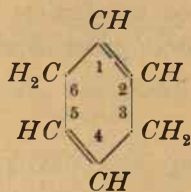


Homologi jego zwa się inaczej tetra-hydro-benzenami lub „naftylenami“.

Cyklo-heksadieny C_6H_8 . — Są to dwu-hydro-benzeny, a więc posiadać muszą w rdzeniu dwa wiązania podwójne. Położenie tych wiązań, które zwykle oznacza się symbolem Δ , może być dwójakie, a mianowicie przy atomach C_1 i C_3 lub przy C_1 i C_4 , jak to wykazują wzory:



Δ 1, 3-dwu-hydro-benzen



Δ 1, 4-dwu-hydro-benzen

Do pochodnych cykloheksadienów należy ważna grupa węglowodorów terpenowych ogólnego wzoru $C_{10}H_{16}$, objęta ogólną nazwą mentadienów (p. n. str. 418).

XXXVI.

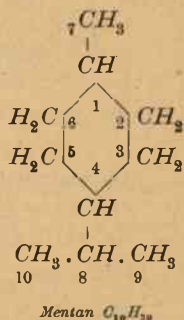
Połączenia terpenowe.

Ogólna charakterystyka i podział. — Z wielu roślin szczególnie iglastych (*Coniferae*) otrzymać można łatwo przez destylację odpowiednich produktów z parą wodną eteryczne, lotne olejki, które co do swego składu chemicznego przedstawiają zwykle mieszaninę wielu różnorodnych ciał. Głównymi jednak składnikami olejków tych są: — węglowodory ogólnego wzoru $C_{10}H_{16}$, a także alkohole i ketony: $C_{10}H_{14}O$, $C_{10}H_{16}O$ i $C_{10}H_{18}O$. — Węglowodory te noszą ogólną nazwę „terpenów“, alkohole zaś i ketony — „kamfor“.

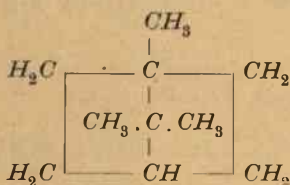
Połączenia terpenowe są znane od dawna, stanowią bowiem bardzo cenne produkty, mające różnorodne zastosowania. Dokładniej zbadano je jednak stosunkowo niedawno w latach (1890—1900) (*A. Bayer, G. Wagner, O. Wallach, Perkin jun.*). — Na podstawie dokładnego wyświetlenia budowy poszczególnych terpenów i ich wzajemnego pokrewieństwa okazało się, że wszystkie terpeny właściwe podzielić można na następujące główne grupy:

1. *Terpeny jednordzeniowe* ogólnego wzoru $C_{10}H_{16}$. W osnowie ich budowy leży szkielet węglowy, odpowiadający *para-metylo-izo-*

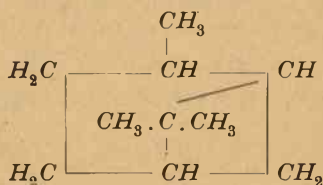
propylo-cykloheksanowi $C_{10}H_{20}$, czyli węglowodór tego składu i budowy jest to (*G. Wagner*) — mentan $C_{10}H_{20}$. Z wzoru tego przez odjęcie 4 atomów H wynika ogólny wzór terpenów $C_{10}H_{16}$, przyczem widoczna, że związki $C_{10}H_{16}$ zawierać będą 2 etylenowe wiązania 2 Δ , które w rozmaitych miejscach mogą być rozmieszczone w drobinie (p. wzory str. 418). — Terpeny tej grupy są więc podstawionymi cyklo-heksadienami, noszą ogólną nazwę mentadienów (*Wagner*). Ogólną charakterystyką chemiczną mentadienów jest zdolność przyłączania aż 4 jednowartościowych atomów np. Br , lub grup atomów np. OH , i t. d.



2. *Terpeny wielordzeniowe*, ogólnego wzoru $C_{10}H_{16}$, odróżniają się od poprzednich tem, że zawierają w budowie swej drobinie tylko 1 etylenowe wiązanie Δ , albowiem mogą przyłączać najwyżej 2 jednowartościowe atomy lub grupy. W osnowie ich budowy leży jednak również sześcioczłonowy pierścień, w którym atoli istnieje dodatkowe połączenie „mostkowe“ dwóch nie sąsiadujących z sobą członów pierścienia węglowego za pomocą trzeciego atomu węgla. Takie właśnie ukształtowanie szkieletu węglowego nastąpi w mentanie $C_{10}H_{20}$ przez odjęcie 2 H od węgli C_8 i C_1 lub C_3 . Utworzą się wtedy wzory dla połączeń ogólnego składu $C_{10}H_{18}$ o budowie niezawierającej wcale wiązań podwójnych. Są to kamfan i pinan.



Kamfan $C_{10}H_{18}$



Pinan $C_{10}H_{18}$

Z obu tych wzorów przez dalsze odjęcie 2 H od dwu sąsiednich węgli powstać muszą rozmaite wzory, zawierające tylko 1 wiązanie podwójne Δ odpowiadające składowi $C_{10}H_{16}$. Będą to właśnie wzory terpenów wielordzeniowych, np. pinenu, kamfenu (p. n.).

3. *Politerpeny*, ogólnego wzoru $(C_5H_8)_x$. Są to węglowodory, które występują obok właściwych terpenów i mają tę samą co i one zawartość procentową C i H , wykazują jednak wyższy ciężar drobinowy, odpowiednio do wzorów $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ i t. d. — Również ten sam, co i terpeny, skład procentowy ma węglowodór, powstający z kauczuku przy suchej jego destylacji: jest to izopren C_5H_8 . Przez polimeryzację izoprenu powstaje terpen zwany dwupentenenem $C_{10}H_{16}$.

Występowanie. — Głównem źródłem do otrzymywania różnych terpenów są żywice i olejki roślinne. — Olejki te wydobywamy zwykle z roślin drogą destylacji z parą wodną tych części rośliny, w których się one gromadzą, a więc liści, kwiatów, kory, korzeni i t. d. Wydzielony w ten sposób olejek poddaje się dalszemu frakcjonowaniu.

Frakcja przechodząca w temp. $t_w = 150^0 - 170^0$ zawiera głównie terpeny wielordzeniowe, zaś terpeny jednordzeniowe przechodzą w granicach $t_w = 170^0 - 190^0$. We frakcjach powyżej $t_w > 190^0$ do 240^0 znajdują się alkohole i ketony terpenowe.

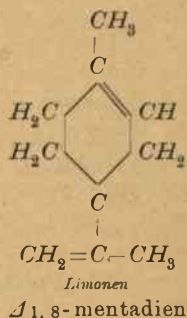
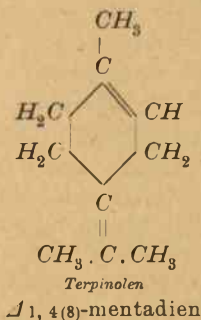
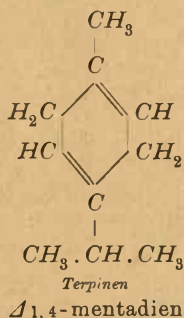
Wiele związków terpenowych otrzymano i innymi drogami, wychodząc z innych niż olejki roślinne produktów naturalnych. Syntetycznie otrzymano też niektóre naturalne terpeny, wychodząc z połączeń alifatycznych (p. w. Rozdz. XXXV), nadto na drodze tej otrzymano również takie połączenia terpenowe, których dotąd w przyrodzie nie znaleziono.

1. Terpeny jednordzeniowe.

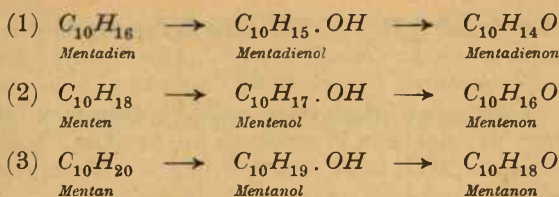
1. Mentadieny, czyli węglowodory terpenowe wzoru $C_{10}H_{16}$. Są to pochodne cyklo-heksadienu, czyli *p*-metylo-izopropylu-dwuhydrobenzenu. Teoretycznie przewidzieć można dla nich 14 izomeronów. Tu należą np:

Terpinen, **Limonen**, **Sylwestren** — jako terpeny naturalne tej grupy występujące w roślinach.

Terpinolen — jako węglowodór sztucznie otrzymywany. — Oto są wzory budowy najważniejszych z nich:



2. Alkohole i ketony. — W genetycznym związku z jednordzeniowymi węglowodorami terpenowymi stoją alkohole i ketony terpenowe. Mogą one zawierać dwa, jedno, lub wcale nie zawierać wiązań podwójnych, stosownie do tego czy są pochodniami: mentadienu $C_{10}H_{16}$, mentenu $C_{10}H_{18}$, lub mentanu $C_{10}H_{20}$.



1) Do mentadienowych połączeń należy np. keton terpenowy: **Karwon** $C_{10}H_{14}O$ — głów. skład. (50%) olejku kminkowego.

2) Z mentenowych połączeń, bardziej pospolitych, wymienimy tu przykładowo:

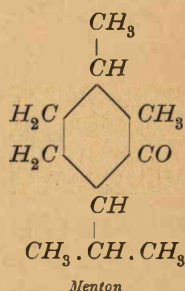
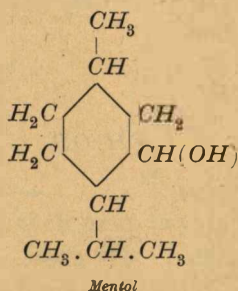
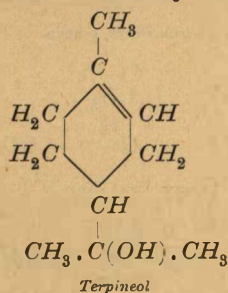
Pulegon $C_{10}H_{16}O$ — jako keton, składnik olejku kamforowego.

Terpineol $C_{10}H_{17}OH$ — jako alkohol, o woni bzu, stosowany w perfumerji.

3) Do mentanowych zaś, jako przedstawiciele alkoholów i ketonów, i należą:

Mentol $C_{10}H_{19}.OH$ i **Menton** $C_{10}H_{18}O$ — główne składniki olejku miętowego.

Oto wzory niektórych z nich:



2. Związki terpenowe wielordzeniowe.

Grupa pinenu i kamfenu. — Pinen i kamfen $C_{10}H_{16}$ — są przedstawicielami węglowodorów tej stosunkowo mniej licznej grupy terpenów. Do alkoholowych połączeń natomiast należy: borneol $C_{10}H_{17}OH$. — Do ketonów zaś — kamfora $C_{10}H_{16}O$.

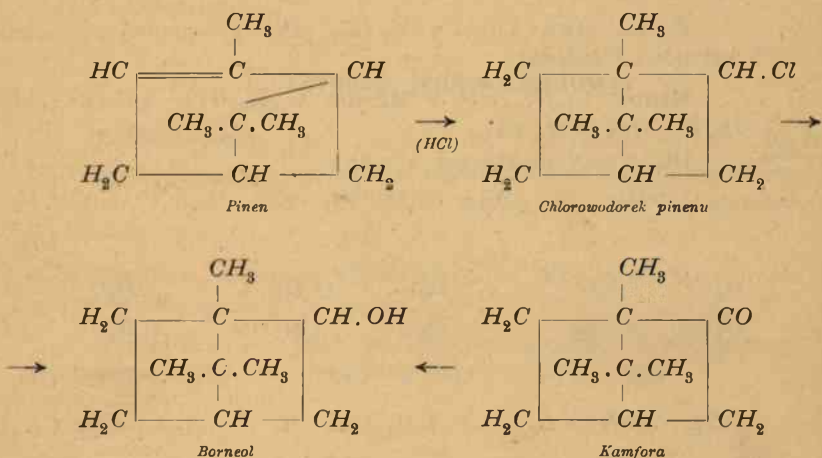
Pinen $C_{10}H_{16}$ — jest głównym składnikiem olejków terpenowych najrozmaitszego pochodzenia. — Występuje on w kilku odmianach optycznych, wrze w $t_w = 155^\circ - 156^\circ$, c. wł. $s = 0.859 g$. Budowa jego odpowiada wiązaniu mostkowemu (p. n. str. 420).

Kamfen $C_{10}H_{16}$ — jest składnikiem wielu olejków tej kategorii, przede wszystkim kamforowego. — Otrzymuje się sztucznie łatwo z benzenu. Jest to jedyny naturalny nieciekły terpen o temp. top. $t_k = 51^\circ$, wrze w $t_w = 160^\circ$.

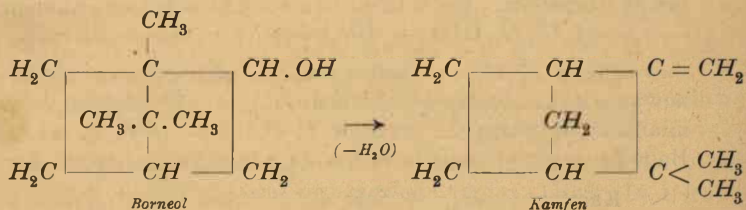
Kamfora $C_{10}H_{16}O$, czyli kamfora japońska — jest głównym składnikiem olejku kamforowego, który dają drzewa kamforowe (*Laurus camphora*, *Cinnamomum camphora*), rosnące w Azji wschodniej i południowo wschodniej. — W destylacji zbiera się olejek, z którego po oziębieniu krystalizuje się kamfora. Topi się w $t_k = 175^{\circ}$, wrze w $t_w = 204^{\circ}$, c. wł. $s = 0.985$ g. — Występuje w 2 optycznych odmianach.

Borneol $C_{10}H_{17}.OH$, czyli kamfora borneańska. — Występuje w naturze w postaci estrów. Odmiana prawoskrętna *d*-borneolu otrzymuje się z drzew *Dryobalanops camphora* (Borneo, Sumatra), odmiana lewoskrętna — z sosny syberyjskiej *Abies sibirica*. Sztucznie może być otrzymany z pinenu.

Przemiany. — Oto są niektóre reakcje genetyczne, wyrażone w odpowiednich wzorach budowy tych związków (Wagner 1894 r.):



Budowa kamfenu jest zawilsza. Kamfen sztucznie otrzymać można z borneolu (np. przez odjęcie drobin H_2O za pomocą ogrzewania z $KHSO_4$), przyczem jednak następują przegrupowania wiązań:



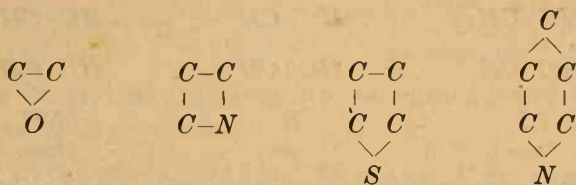
III. ZWIĄZKI HETEROCYKLOWE

czyli

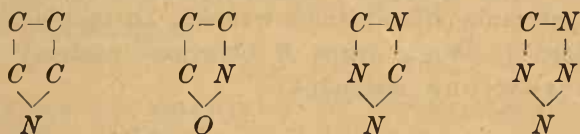
Związki o niejednorodnych łańcuchach zamkniętych.

Ogólna charakterystyka i podział. — We wszystkich dotąd omawianych grupach połączeń cyklowych mieliśmy do czynienia z pierścieniami utworzonymi wyłącznie z atomów węglowych. Objąć je można ogólną nazwą połączeń izocyklowych. — W przeciwieństwie do nich stoi inna jeszcze wielka gromada związków węglowych, mająca w osnowie swej pierścienie, złożone częściowo z atomów *C*, częściowo zaś z innych atomów, jako to *O*, *S* i *N*. — Są to właśnie połączenia heterocyklowe.

Rozmaitość tych pierścieni heterocyklowych może być bardzo wielka zarówno co do ilości ogniw, tworzących pierścienie, jakoteż co do ich jakościowego składu. A więc mogą one być utworzone z 3, 4, 5 i więcej ogniw. Będą to połączenia mono-heterocyklowe, w szczególności trój-, cztero-, pięcio- i t. d. członowe, np. o rdzeniach:



Nadto mogą w każdej z tych grup występować nie jeden, lecz kilka ogniw niewęglowych. Będą to połączenia poli-heterocyklowe, jak np. w pięcioczłonowych rdzeniach następujących:



Wreszcie podobnie jak w związkach aromatycznych rozmaite heterocyklowe pierścienie mogą się łączyć ze sobą w najrozmaitszy sposób, tworząc przez kondensacje heterocyklowe pierścienie wielordzeniowe, np. podwójne, potrójne i t. d. (p. np. wzór kwasu moczowego str. 289).

Z niektórymi np. ze związków, należących do tej grupy, ilościowo niejednokrotnie już spotykaliśmy się w poprzednich rozdziałach. Np. do połączeń tej kategorii zaliczyć należy par-alde-

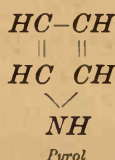
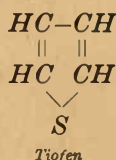
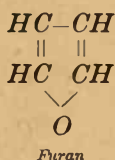
hyd (str. 202), urotropina (str. 204), bezwodniki kwasów dwukarbo-
ksylowych (str. 273), kw. moczowy (str. 289), allokсан (str. 289),
laktony (str. 292), po części też i cukry (str. 328) i t. d.

Tu zajmujemy się jednak wyłącznie tylko niektórymi grupami
z rzędu pięcio- i sześcioczłonowych, mianowicie temi związkami,
które są ważne w procesach przemiany materji w organizmach
(połączenia pyrołowe), lub mają wielkie znaczenie w zastosowa-
niach (indygo, alkaloidy).

XXXVII.

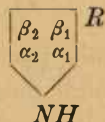
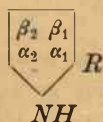
Połączenia heterocyklowe pięcioczłonowe.

Ogólna charakterystyka. — Z połączeń tej grupy rozpa-
trzymy wyłącznie tylko podstawowe połączenia mono-hetero-
cyklowe, a więc furan, tiofen, pyrol. — Są to pierścienie
o budowie:



Podobnie jak benzen każdy z tych związków jest punktem wyjścia
całego szeregu pochodnych.

Izomerja tych pochodnych występuje — w przeciwieństwie do
benzenu — już w związkach jedno-podstawionych. Widoczne to
odrazu z rozpatrzenia odpowiednich wzorów. Zastępując np. w pyrołu
1 atom wodoru tą samą grupą *R* otrzymać możemy 2 odmienne
jedno-podstawione pochodne:

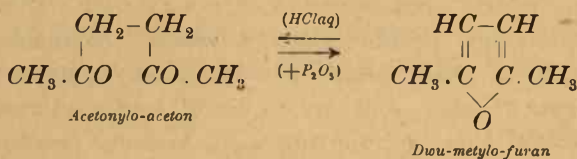


zależnie od tego, czy podstawienie to dotknie wodoru przy węglu α ,
sąsiadującym z atomem *N* (albo *S* lub *O*) czy też nastąpi przy węglu
następnym w położeniu β . — Nietrudno też przewidzieć, że dwu-
podstawionych izomeronów tych będzie aż 4, mianowicie:
— 1) $\alpha_1\beta_1$, — 2) $\alpha_1\beta_2 = \beta_1\alpha_2$, — 3) $\alpha_1\alpha_2$, — 4) $\beta_1\beta_2$.

Wspólne cechy chemiczne. — Trzy te ciała macierzyste własnościami swemi fizycznymi i chemicznymi wielce przypominają benzen, — Tak np. tiofen, podobnie jak benzen łatwo się: — 1) nitruje. — 2) sulfonuje i — 3) trudno reaguje z chlorowcami, przyczem wytwarzają się produkty podstawienia, a nie przyłączenia. Wszystkie związki tiofenu, furanu i pyrolu wykazują również trwałość wiązania rdzeniowego, aczkolwiek mniejszą niż benzen. Redukują się na odpowiednie dwu- i tetra-hydropochodne.

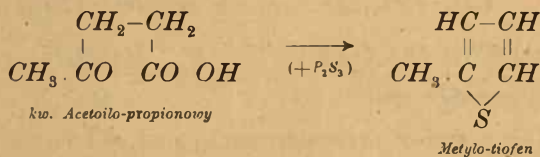
Bezpośrednie syntezy związków furanowych, tiofenowych i pyrolowych z połączeń alifatycznych dają się natomiast przeprowadzić stosunkowo łatwiej i sposobami bardziej rozmaitemi, niż dla połączeń benzenowych. — Ogólnym materiałem do tych syntez są: γ -dwuketony, γ -ketokwasy i γ -glikole:

1) Działaniem środków odwadniających, np. P_2O_5 , można łatwo zamknąć pierścień furanowy np:

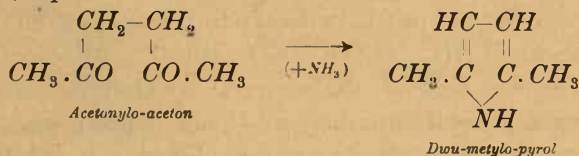


Reakcja ta jest odwracalna, np. za ogrzaniem pod wpływem kw. HCl furan odtwarza keton.

2) Działaniem siarczku fosforu P_2S_3 powstają natomiast pochodne tiofenowe, np:



3) Działaniem amonjaku NH_3 wytwarzają się pochodne pyrolowe, np:



1. **Furan** C_4H_4O , lub furfuran. — Znajduje się w produktach suchej destylacji niektórych drzew iglastych np. jodły. — Ciecz o charakterystycznym zapachu, przypominającym chloroform; ma

c. wł. $s = 0.944 g$, wrze w $t_w = 32^\circ$. — Działaniem H wobec metalicznego Ni (reakcja *Sabatiera*) w temp. 170° redukuje się na tetrahydrofuran C_4H_8O .

Cecha rozpoznawcza. — Wióry jodłowe, zwilżone kwasem HCl , barwią się od pary furfuranu na zielono.

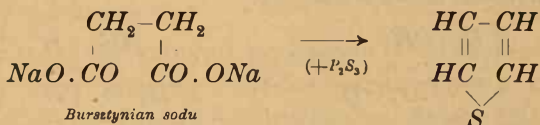
Pochodne furanu. — Z licznych pochodnych furanu, wymienimy tu jedynie przykładowo:

Alkohol furylowy, czyli furylo-karbinol $(C_4H_3O)CH_2OH$, którego izomeron α jest głównym składnikiem aromatu ziaren palonej kawy.

Furol, albo furfurol $(C_4H_3O)CHO$, tj. odpowiadający powyższemu alkoholowi aldehyd furylowy. Wytwarza się z pentoz przy ich gotowaniu z kwasami mineralnymi (p. w. str. 326). Z aniliną wobec HCl daje charakterystyczne purpurowe zabarwienie.

2. Tiofen C_4H_4S . — *Występowanie.* — Znajduje się wraz ze swemi homologami obok benzenu w mazi pogazowej. Wskutek bardzo wielkiego podobieństwa własności chemicznych i fizycznych z benzenem przez długi czas był niewykryty. Odnalazł go dopiero *V. Meyer* (1883). — Benzen handlowy zawiera ok. 0.5% tiofenu. Łatwiej ulega sulfonowaniu niż benzen, przeto działaniem stęż. H_2SO_4 na surowy benzen może być zeń usunięty.

Wytwarzanie. — Syntetycznie łatwo wytworzyć się daje kilkoma reakcjami np: — 1) z bursztynianu sodowego przez ogrzanie z P_2S_3 :

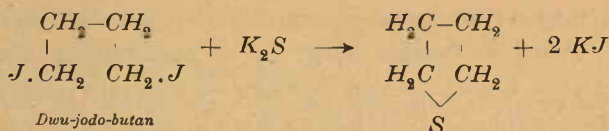


— 2) z acetylenem przez przepuszczanie nad wrzącą siarką S .

Własności. — Tiofen jest cieczą bezbarwną, silnie załamującą światło, o c. wł. $s = 1.062 g$. Wrze w $t_w = 84^\circ$ (benzen w 80°).

Łatwiej niż benzen (aczkolwiek trudno) reaguje z chlorowcami. — Ze stęż. kwasami H_2SO_4 , HNO_3 , daje sulfo-, i nitro-połączenia. — Pochodne tiofenowe łatwiej też ulegają rozkładowi (zwęgleniu) — wskutek mniejszej trwałości rdzenia — niż benzenowe.

Hydro-tiofenowe pochodne znane są również. — Można je syntetycznie łatwo otrzymać działaniem siarczków, np. K_2S na odpowiednie jodki alifatyczne (*J. Braun* 1910). Tak np. z dwujodobutanu powstaje cztero-hydro-tiofen C_4H_8S w myśl przemiany:

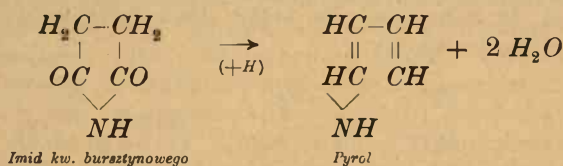


Cztero-hydro-tiofen $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ — jest cieczą o odrażającej woni, wrze w $t_w = 119^\circ$.

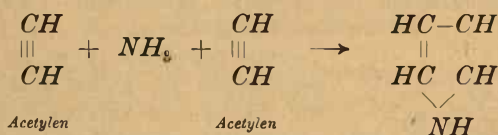
3. **Pyrol** $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$ — *Występowanie.* — Znajduje się również w mazi pogazowej (*Runge* 1834 r.) oraz: — w produktach suchej destylacji łupków bitumicznych, w olejku kostnym, skąd zwykle jest wydobywany drogą destylacji. — Nazwę swą zawdzięcza charakterystycznej reakcji, jaką daje z wiórami drzew żywicowatych zwilżonych kwasem HCl , które barwi na kolor ognisto-czerwony ($\pi\nu\varrho\varrho\acute{o}\varsigma$).

Wytwarzanie. — Syntetycznie może być wytworzony wieloma reakcjami, np:

1) Z bursztynianu amonu przez destylację i następną redukcję powstałego zeń imidu (działaniem Na lub pyłku Zn):



2) Z acetylenu C_2H_2 i amonjaku NH_3 — pirogenetycznie, tj. przepuszczaniem przez rozżarzone rury:



Własności. — Pyrol jest bezbarwną cieczą o zapachu podobnym do chloroformu. — Wrze w $t_w = 131^\circ$, ma c. wł. $s_0 = 0.975$ g. W wodzie rozpuszcza się bardzo nieznacznie, obficie natomiast w alkoholu i eterze. — Na powietrzu brunatnieje.

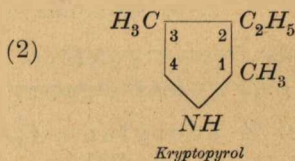
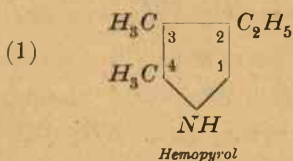
Chemiczne cechy. — 1) Jest to bardzo słaba zasada. — Pod wpływem stęż. kwasów żywicowacieje, ulegając prawdopodobnie polimeryzacji. — W rozcieńczonych kwasach rozkłada się powoli, za ogrzaniem zaś z roztworów tych opada bezpostaciowa czerwień pyrolowa. — 2) Z drugiej strony wodór grupy imidowej NH

w pyrołu łatwo podstawia się działaniem metalicznego K , tworząc C_4H_4NK . Pyrol występuje więc tu w charakterze kwasu. Jest to jednak słaby kwas, sól ta bowiem bardzo łatwo ulega hydrolizie, regenerując pyrol. — 3) Chlorowce podstawiają H w pyrołu przy węglach. (Przypadki izomerji p. w. str. 422). — 4) Rdzeń pyrolowy łatwo stosunkowo pęka, np. stężony kw. HNO_3 utlenia pyrol aż do kwasu szczawiowego.

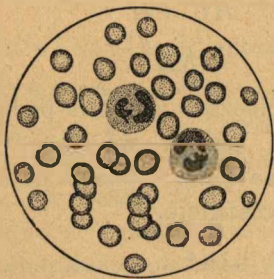
Hydro-pyrolowe pochodne. — Przez redukcję pyrołu i jego pochodnych powstają: — 1) pyroliny, czyli dwu-hydropyrole C_4H_6NH , oraz — 2) pyrolidyny, czyli tetrahydropyrole C_4H_8NH . — W miarę pobierania atomów wodoru zasadowy charakter związków tych wzrasta. — Pyrolidyny są to już zasady mocy drugorzędnych amin tłuszczowych.

1. Związki pyrolowe.

1. Hemopyrol $C_8H_{13}N$. — Jest to bardzo ważny homolog pyrołu, który wchodzi jako ciało podstawowe w skład barwika krwi („hemoglobiny“), jak i zieleni roślinnej („chlorofilu“). Na podstawie dotychczasowych badań stwierdzono, aczkolwiek nie na drodze syntetycznej, że hemopyrol ma skład dwumetylo-etylo-pyrołu, odpowiednio do wzorów:



2. Hemoglobina jest głównym składnikiem czerwonych ciałek krwi (Rys. 73) zwierząt ciepłokrwistych. Jest to ciało białkowe z grupy proteidów (p. w. str. 318). Może być rozdzielona: na białko właściwe i hematynę. Za jej pośrednictwem odbywa się przenoszenie tlenu, niezbędnego dla wszelkich procesów oksydacyjnych w ustroju zwierzęcym. Dzieje się to dzięki łatwości z jaką hemoglobina wchodzi w połączenie z tlenem powietrza, wciągany przez płuca. 1 g hemoglobiny może związać 1 338 cm^3 tlenu.



Rys. 73. — Krew w kilkasetkrotnem powiększeniu: mniejsze ziarna — czerwone ciała, — większe — białe ciała.

1) Produkt połączenia hemoglobiny z tlenem jest oksy-hemoglobina. Ona to właśnie dzięki swej nietrwałości niezmiernie łatwo oddaje pobrany z powietrza tlen, którym utleniają się wszystkie dostępne oksydacji składniki orga-

niczne, rozpuszczone we krwi, w szczególności cukru (p. w. str. 354 i n.). Wytworzony CO_2 jako końcowy produkt utlenienia zostaje wydzielony z ustroju wydechem płuc.

2) Łatwiej jeszcze niż z tlenem hemoglobina łączy się z tlenkiem węgla CO , tworząc karboksy-hemoglobinę, związek trwalszy od oksyhemoglobiny, niezdolny do dalszego pobierania tlenu. Stąd pochodzi właśnie ta niezwykle trująca własność tlenu węgla.

3) Działaniem kwasów np. HCl , na oksyhemoglobinę powstaje hemina, która jest chlorowodorkiem hematyny. Jest to krystaliczny produkt, zawierający żelazo o składzie $C_{34}H_{32}N_4FeCl$ (kryształki *Teichmanna*).

4) Z heminy wreszcie działaniem jodowodoru HJ uzyskuje się ostatecznie hemoppyrol $C_8H_{13}N$.

3. Chlorofil, a raczej chlorofile, stanowią główny składnik zieleni roślinnej, (p. Rys. 64) z której pomocą odbywa się proces „asymilacji węgla“ z zawartego w powietrzu bezwodnika CO_2 (p. w. str. 355). W przeciwieństwie do barwika krwi, zawierającego Fe , w skład chlorofilu wchodzi magnez Mg . — Chlorofil rozpuszcza się stosunkowo najobficiej w alkoholu.

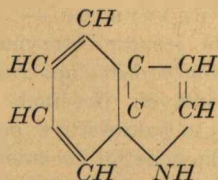
Przez odbudowę chlorofilu przy pomocy alkaliów uzyskuje się krystaliczne ciało, pięknej ciemno-fioletowej barwy, filo-porfirynę, z której pod wpływem środków redukujących powstaje między innymi ten sam hemoppyrol, co i z barwika krwi.

Stwierdzenie faktu, że hemoglobina i chlorofil — te dwa zasadnicze i niezbędne do życia składniki organizmów zwierzęcych i roślinnych, mają w osnowie swej budowy ten sam związek podstawowy — hemoppyrol — jest niezmiernie doniosłym odkryciem. Zasługa tego odkrycia przypada przede wszystkim polskim badaczom: *M. Nenckiemu* z *J. Zaleskim* z jednej strony i *L. Marchlewskiemu* z drugiej.

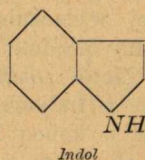
2. Związki indolowe.

Przez kondensację pierścienia pyrolowego z benzenowym powstają liczne pochodne. Należą tu ważne połączenia:

1. Indol czyli benzopyrol o składzie $C_8H_7.NH$. — Jest to związek o budowie:



w skróceniu:

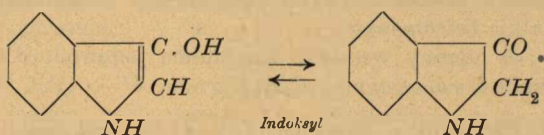


czyli posiada rdzeń skondensowany z 1-go pierścienia benzenowego i 1-go pyrolowego. — Znajduje się: — 1) w wydzielinach zwierzęcych, jako wytwór gnicia ciał białkowych (*M. Nencki* 1875), —

wchodzi w skład mazi pogazowej. Stanowi ciało macierzyste całego szeregu pochodnych, w szczególności związków indygowych.

2. **Pochodne indolu.** — Z licznych pochodnych indolu rozpatrzmy tu tylko kilka połączeń tlenowych, mianowicie indygo i parę najbliższych doń stojących ciał.

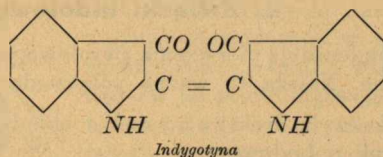
Indoksył $C_6H_4.C_2H_2O.NH$ — należy do związków tautome-rycznych (p. w. str. 251 i n.), reagować bowiem może bądź to jako połączenie hydroksylowe, bądź to jako keton w myśl wzorów:



Występowanie. — Znajduje się normalnie w moczu zwierząt roślinożernych, anormalnie — przy pewnych chorobach — w moczu ludzkim, jako siarczan indoksylo-potasowy, czyli „indykan“ zwierzęcy.

Własności. — Indoksył, jest ciałem krystalicznym, barwy jasno-żółtej, o $t_k = 85^\circ$. — Utlenia się nadzwyczaj łatwo, dając niebieski barwik — indygotynę (p. n.), wskutek czego pod działaniem tlenu powietrza w roztworze alkalicznym niebieszczeje. W roztworach kwaśnych do utlenienia go wystarczy nawet działanie $FeCl_3$. Mocz zakwaszony HCl i zadany $FeCl_3$ w obecności indykanu niebieszczeje. (Ważna reakcja rozpoznawcza!).

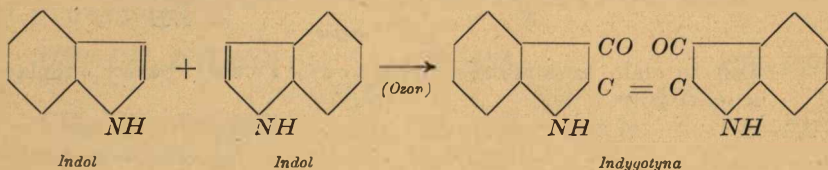
Indygotyna $(C_6H_4.C_2O.NH)_2$ jest właśnie głównym składnikiem naturalnego błękitu indygowego, czyli indyga, barwika używanego już w starożytności, a obecnie na ogromną skalę stosowanego w farbiarstwie. Budowa tego ważnego ciała odpowiada wzorowi:



Otrzymywanie. — 1) Indygo naturalne — otrzymywano dawniej wyłącznie, a po części i dziś jeszcze otrzymuje się jako naturalny produkt z roślin rodzaju *Indigofera* (np. *Indigofera tinctoria*, *Isatis tinctoria*), które w ogromnych ilościach uprawia się głównie w Indjach, Ameryce Środkowej, a poczęści i w połud. Europie. Jeszcze w końcu XIX st. ilość produkowanego rocznie indyga wynosiła ok. 8300 ton, ówczesnej wartości ok. 100 000 000 fr.

2) Indygo syntetyczne. — Obecnie jednak w przeważającej ilości wytwarza się je na drodze syntetycznej, fabrycznie z produktów mazi pogazowej.

Pierwszy, który otrzymał sztucznie indygotynę w r. 1874, był przedwcześnie zmarły badacz polski *M. Nencki*. — Synteza Nenckiego polegała na działaniu ozonu O_3 na indol w myśl przemiany:

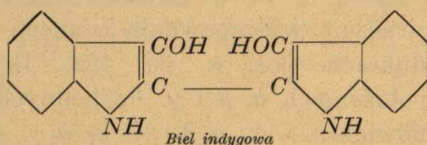


Obecnie znane są inne liczne drogi do syntetycznego otrzymywania tego związku. Najważniejsze fabryczne stosowanie polega na sztucznem otrzymywaniu indoksyłu z produktów mazi pogazowej, który działaniem tlenu O_2 powietrza przechodzi w indygotynę.

Własności. — Indygotyna jest ciemno-niebieskim proszkiem, przesublimowana ma postać igiełek krystalicznych połysku miedziano-czerwonego. — Nie rozpuszcza się ani w H_2O , ani w eterze, ani alkoholu, ani w rozcieńczonych kwasach. — Nie rozтворя się też w zasadach. Stąd pochodzi właśnie trwałość barwienia indygiem. Rozpuszcza się natomiast na gorąco w ter-pentyynie i anilinie.

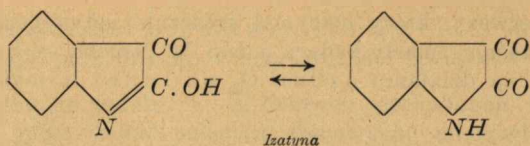
Kwasami HNO_3 i H_2CrO_4 utlenia się z łatwością na izatynę, (p. n.), tracąc swe niebieskie zabarwienie. (Doświadczenie!). — W kwasie H_2SO_4 indygotyna rozpuszcza się początkowo bez zmiany, barwiąc roztwór zielono, za ogrzaniem ulega jednak przemianie na kw. indygo-sulfonowy, ciało zabarwione ciemno-niebiesko, w wodzie rozpuszczalne. Tak zw. kamień indygowy jest jego solą sodową.

Biel indygowa. — Indyga używa się do barwienia pod postacią „bieli indygowej“, która powstaje przez redukcję indyga i ma budowę:



Biel indygowa w przeciwieństwie do indygotyny rozpuszcza się doskonale w alkaliach. — Rozczyn jej, podobnie jak indoksyłu, utlenia się z łatwością na powietrzu i regeneruje błękit indygowy wprost na tkaninie.

Izatyna $C_8H_4 \cdot C_2HO_2N$ — jest dalszym produktem utlenienia indolu. Należy również do ciał tautomerycznych, albowiem reaguje dwojako, w myśl następujących wzorów:



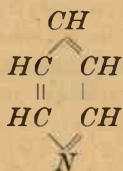
Jest to ciało krystaliczne, pomarańczowej barwy, topiące się w $t_k = 200^0$.

XXXVIII.

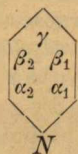
Połączenia heterocyklowe sześcioczłonowe.

1. Grupa pirydyny i chinoliny.

1. Pirydyna C_5H_5N . — Z połączeń tej grupy, tj. związków heterocyklowych sześcioczłonowych, rozpatrzmy jedynie mono-heterocyklowe związki azotowe. W podstawie ich leży zamknięty sześcioczłonowy rdzeń pirydyny C_5H_5N :



lub w skróceniu:

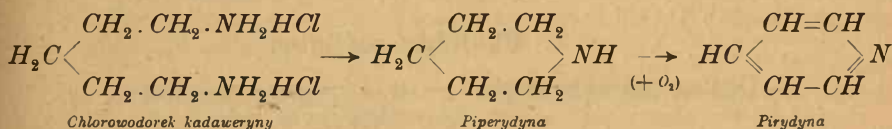


Pirydyna

Izomerja pochodnych pirydyny. — Wzór powyższy odpowiada budową swą benzenowi z tą tylko różnicą, że jedną grupę CH zastępuje tu atom azotu N. — W związku z tem należy oczekiwać w pochodnych pirydyny występowania izomerji już przy jednopodstawionych produktach (por. w. str. 422). Będą to podstawienia w odmiennych położeniach α , β i γ . Pochodnych dwupodstawionych będzie aż 6, mianowicie: — 1) $\alpha_1\beta_1$, — 2) $\alpha_1\gamma$, — 3) $\alpha_1\beta_2 = \beta_1\alpha_2$, — 4) $\alpha_1\alpha_2$, — 5) $\beta_1\gamma = \beta_2\gamma$, 6) $\beta_1\beta_2$. — Rdzeń pirydynowy jest najważniejszy z sześcioczłonowych układów heterocyklowych.

Otrzymywanie. — Głównem źródłem do otrzymywania pirydyny i niektórych jej homologów jest również maź pogazowa z węgla kamiennego (frakcja wrząca do 170^0). Po raz pierwszy wykryto pirydynę w olejku kostnym (Andersen 1851). Otrzymano ją z licznych alkaloidów, np. koniiny (p. n.).

Budowa pirydyny ustalona została syntetycznie kilkoma metodami. Najprostsza polega na suchej destylacji chlorowodoru pięcio-metyleno-dwuaminy kadaweryny, czyli utlenieniu powstałej stąd piperydyny:



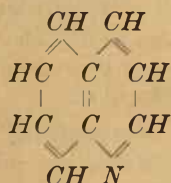
Własności. — Ciecz bezbarwna, o c. wł. $s = 0.981$, krzepnąca w $t_k = -42^\circ$, wrze w $t_w = 116^\circ$, bardzo przykryj swoistej woni. — Rozpuszcza się w H_2O , alkoholu i eterze w każdym stosunku.

1) Chlorowce działają na pirydynę i jej pochodne bardzo opornie. Tak samo bardzo trudno powstają z kwasem HNO_3 lub H_2SO_4 odpow. związki nitrowe i sulfonowe.

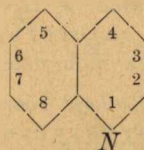
2) Roztwory wodne pirydyny reagują słabo alkalicznie, aczkolwiek z kwasami tworzą odpowiednie sole. W wodzie sole te są naogół rozpuszczalne. (Żelazocjanek pirydyny jest nierozpuszczalny).

3) Pod działaniem środków redukujących pirydyna pobiera atomy wodoru i przechodzi ostatecznie na heksa-hydro-pirydynę, czyli piperydynę $\text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{NH}$.

2. Chinolina $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, czyli benzo-pirydyna. — Podobnie jak benzopyrol (indol) jest skondensowanym rdzeniem benzenowym z pyrolem, tak samo chinolina jest skondensowanym pierścieniem benzenowym z pirydyną. Ma więc wzór budowy analogiczny do wzoru naftalenu:



lub w skróceniu:



Chinolina

Izomerja pochodnych. — Z wzoru tego wynika, że izomeronów jedno-podstawionych pochodnych chinoliny musi być aż 7. — Chinolina występuje obok pirydyny w mazi pogazowej i olejku kostnym. Powstaje przy odbudowie wielu alkaloidów, np. chininy.

Budowę chinoliny ustalono kilkoma syntezami. Najprostsza polega na kondensacji akroleiny z aniliną i utlenieniu powstałego stąd produktu przy jednoczesnem zamknięciu rdzenia pirydynowego.

Własności. — Ciecz bezbarwna o c. wł. $s = 1.095$, krzepnąca w $t_k = -23^\circ$, wrząca w $t_w = 238^\circ$. W przeciwieństwie do pirydyny nierozpuszczalna w H_2O . — Jest słabą zasadą. Z kwasami daje sole. Nitrowaniu ulega z trudnością.

2. Alkaloidy roślinne.

Ogólna charakterystyka. — **Występowanie.** — Nazwą „alkaloidów“ objęta jest grupa skomplikowanych związków roślinnych, co do których ustalono, iż zawierają one w swej budowie heterocyklowy pierścień azotowy. — Alkaloidy znajdują się w różnych częściach wyłącznie niektórych tylko gatunków roślin (dwuliściennych), jako to np. w rodzinach: *Papaveraceae*, *Papilionaceae*, *Ranunculaceae*, *Rubiaceae*, *Solanaceae*, najczęściej w postaci soli ze zwykłymi kwasami roślinnymi np. szczawiowym, bursztynowym, cytrynowym, garbnikowym i innymi.

Otrzymywanie. — Alkaloidy wydobywa się z roślin w ten sposób, że rozdrobnione części rośliny traktuje się wodą zakwaszoną (np. HCl , H_2SO_4), a otrzymany stąd ekstrakt zadaje alkalkami, poczem: — 1) lotne alkaloidy oddestylowuje się z parą wodną, — 2) nielotne zaś ekstrahuje się odpowiednim rozczynnikiem, np. eterem.

Skład. — W osnowie budowy alkaloidów leży zawsze heterocyklowy pierścień azotowy, najczęściej sześć- lub pięcioczłonowy, złożony z atomów: C, H i N. Oprócz tego przeważająca większość alkaloidów zawiera w swym składzie tlen O.

Własności. — Beztlenowe alkaloidy są przeważnie cieczami, (np. koniina, nikotyna), wszystkie inne — ciałami stałymi, krystalicznymi. — Większość alkaloidów są to związki optycznie czynne i to lewoskrętne. — Wolne alkaloidy są mało lub wcale nierozpuszczalne w H_2O , obficie natomiast rozpuszczalne w alkoholu, chloroformie, eterze. — Smak mają przeważnie gorzki. Wiele z nich należy do bardzo silnych trucizn.

Reakcje rozpoznawcze. — Z pewnemi odczynnikami dają charakterystyczne osady, któremi wyróżniają się między sobą. Ważniejszymi odczynnikami na alkaloidy są: — 1) tanina; — 2) kw. pikrynowy; — 3) kw. fosforo-molibdenowy; — 4) kw. chloro-platynowodorowy i — 5) różne podwójne, lub sprzężone sole, np. K_2HgJ_4 , KJ_3 , $K_3Fe(CN)_6$.

Z wodą Cl , Br , z kwasami HCl , HNO_3 i stęż. H_2SO_4 jakoteż z roztworami niektórych soli np. $FeCl_3$ dają swoiste zabarwienia.

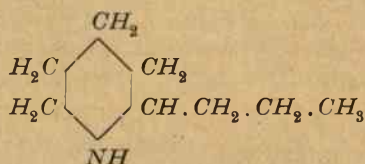
Podział. — W zależności od rodzaju heterocyklowego pierścienia alkaloidy podzielono na odpowiednie grupy. Najlepiej zbadane są alkaloidy grupy: pirydynowej, chinolinowej i izochinolinowej, a więc pierścieni sześcioczłonowych. Budowy bardzo wielu

alkaloidów dotąd jednak jeszcze nie wyświetlono ostatecznie. — Poniżej omówimy w krótkości jedynie tylko kilka najważniejszych alkaloidów, jako przedstawicieli głównych grup.

I. Alkaloidy grupy pirydonowej. — Do najważniejszych alkaloidów tej grupy należą: koniina, piperyna i nikotyna. Tu także zaliczona być może atropina.

Koniina $C_8H_{17}N$ — jest głównym przedstawicielem alkaloidów, znajdujących się w *Conium maculatum*.

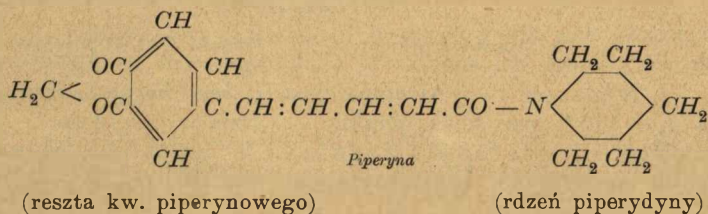
Budowa. — Jest to stosunkowo prosty związek o budowie α -propylo-piperydyny, a więc wzoru:



Syntezy koniiny, jako pierwszego z alkaloidów, który otrzymano sztucznie, dokonał *Ladenburg* (1876), przemieniając kadawerynę tj. pięcio-metyleno-dwuaminę drogą kolejnych reakcyj na: — piperydynę, pirydynę, α -metylo-pirydynę (α -pikolinę), α -allilo-pirydynę i wreszcie α -propylo-piperydynę.

Piperyna $C_{17}H_{19}NO_3$ — znajduje się w owocach pewnych gatunków pieprzu (*Piper nigrum*) w ilości do 7—9%.

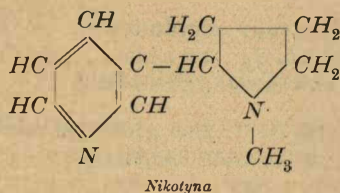
Budowa. — Jest to ester kw. piperynowego $C_{12}H_{10}O_4$ i piperydyny, albowiem z kwasami nie łączy się, a z *KOH* natomiast rozkłada się za ogrzaniem na kwas piperynowy i piperydynę. — Posiada przeto budowę:



Własności. — Piperyna jest ciałem krystalicznym, topiącym się w $t_k = 128^\circ$. — W stęż. H_2SO_4 roztwarza się z zabarwieniem cienno-wiśniowym.

Nikotyna $C_{10}H_{14}N_2$ — znajduje się obok kilku pokrewnych alkaloidów w liściach rozmaitych gatunków tytoniu (*Nicotiana tabacum*) w ilości 0.6—8% pod postacią soli kwasów jabłkowego i cytrynowego.

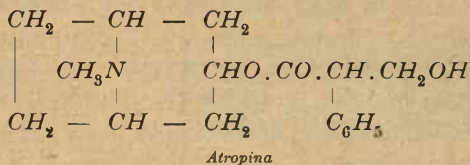
Budowa nikotyny — ustalona została również syntetycznie. Jest to związek powstały ze skondensowania pierścienia pirydynowego i hydropyrolowego o budowie:



Własności. — Nikotyna jest cieczą bezbarwną, ciemniejącą na powietrzu, o c. wł. $s = 1.009$, wrząca w $t_w = 247^0$, smaku gryzącego, rozpuszczalna w H_2O . Działa silnie trująco. — Szkodliwe działanie dymu tytoniowego pochodzi jednak nie tylko od nikotyny, lecz i od tlenku węgla CO a także i innych produktów suchej destylacji tytoniu.

Atropina $C_{17}H_{23}NO_3$ znajduje się obok pokrewnych jej alkaloidów (hyoscyaminy, belladoniny i t. d.), w licznych roślinach rodziny psiankowatych *Solanaceae*, jako to: w wilczej jagodzie (*Atropa belladonna*), w bieleńcu (*Datura Stramonium*), w blekocie (*Hyoscyamus niger*).

W osnowie jej budowy leży związek „tropan“, który można uważać za produkt kondensacji uwodородnionych rdzeni pirydynowego i pyrolowego. — Atropina jest estrem hydroksy-tropanu (tropiny) i kw. tropowego (Willstätter 1901 r.) o wzorze:



(reszta tropiny)

(reszta kw. tropowego)

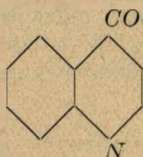
Własności. — Atropina jest ciałem krystalicznym, topi się w $t_k = 115^0$, ma smak gorzki. — Działa trująco. — Posiada zdolność rozszerzania źrenicy. W lecznictwie używa się pod postacią siarczanu, krystalizującego jako: $[C_{17}H_{23}NO_3.H_2SO_4.H_2O]$.

2. Alkaloidy grupy chinolinowej. — Do tej grupy należą jako najważniejsze połączenia alkaloidy: chinina i cynchonina, oraz strychnina i brucyna.

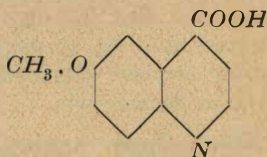
Chinina $C_{20}H_{24}N_2O_8$ i *cynchonina* $C_{19}H_{22}N_2O$. — *Występowanie.* — Znajdują się obok wielu innych pokrewnych alkaloidów w korze drzewa rodzaju *Cinchona* rodziny *Rubiaceae*, rozpowszechnionych w połud. Ameryce. — Zawartość tych alkaloidów, występujących w korze w połączeniu z kw. chinowym i taniną dochodzi nie-

kiedy do 10%. Chinina przeważa. Chininę i cynchoninę wyosobnili po raz pierwszy w 1820 r. francuscy badacze *Pelletier* i *Caventou*.

Budowa — tych związków, jest bardzo skomplikowana. Pewnem jest jednak, że są to pochodne chinoliny, albowiem przez utlenienie dają znanej już budowy kwasy: cynchoninowy i chinowy, w których osnowie leży rdzeń chinoliny:



Kw. cynchoninowy



Kw. chinowy

Chinina zawiera więc grupę metoksyłową CH_3O zamiast jednego atomu H cynchoniny.

Własności. — Chininę od cynchoniny oddziela się zapomocą alkoholu, w którym cynchonina rozpuszcza się obficie. Od reszty towarzyszących alkaloidów oddziela się je przez krystalizację ich siarczanów, z których siarczan chininy jest najmniej rozpuszczalny. Chinina jest stosunkowo silną zasadą, tworzyć może sole kwaśne np. $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, które krystalizują się z rozmaita ilością wody, od 1 do 9 drobin. — Sole chininy np. chlorowodorki w roztworach pięknie fluoryzują. — W wodzie *Cl. aq* i w NH_3 (w nadmiarze) rozpuszczają się zielono, w stęż. H_2SO_4 lub HNO_3 natomiast — bezbarwnie. (Reak. rozpoznawcza na chininę!)

Chinina ma ogromne zastosowanie w lecznictwie, jako środek przeciwgorączkowy, jedyny np. przeciw malarji. Odkrycie jej stało się dla ludzkości prawdziwym dobrodziejstwem.

Strychnina $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ i **brucyna** $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ — są alkaloidami roślin rodzaju *Strychnos*, np. *Strychnos nux vomica*.

Budowa strychniny i brucyny nie jest jeszcze dokładnie wyświetlona. Prawdopodobnie w osnowie ich drobin leży układ uwodordnionej chinoliny, lub indolu.

Własności. — Oba te alkaloidy są do siebie podobne własnościami fizjologicznymi. — Strychnina należy do najsilniejszych trucizn roślinnych. Wywołuje porażenie rdzenia pancerzowego i skurcz mięśni oddechowych. — Dawka 0.1 g jest dla człowieka zabójcza.

Trucizna „*kurare*” znana oddawna Indianom jest wygotowanym wyciągiem wodnym roślin rodzaju *Strychnos* i zawiera inne jeszcze dotąd mało poznane trujące alkaloidy.

Strychnina, rozpuszczona w stęż. H_2SO_4 , daje z krystalicznym $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, fiołkowe zabarwienie. Rozpoznawcza reakcja. (Doświadczenie!).

Brucyna wywołuje w HNO_3 , nawet ze śladami tego kwasu, charakterystyczne zabarwienie czerwone. — Ważna rozpoznawcza reakcja na HNO_3 (por. w. str. 403. Doświadczenie).

3. Alkaloidy makowca. — Tu należy bardzo liczna grupa alkaloidów, wchodzących w skład soku mlecznego, otrzymanego z niedojrzałych owoców (makówek) maku snonośnego (*Papaver somniferum*). Jest to opjum, ta plaga ludzkości, której użycie rozpowszechniło się szczególnie w Azji. W odpowiednich dawkach z powodu swych własności podniecających i kojących jest opjum używany w lecznictwie.

Skład. Opjum zawiera przeszło 20 różnych alkaloidów, z których jednak zaledwie kilka zbadano dokładniej. Najważniejsze z nich są: morfina w ilości 23%, narkotyna do 14%, kodeina do 1% i tebaina do 1% zawartości opjum.

Morfina $C_{17}H_{19}NO_3$, **kodeina** $C_{18}H_{21}NO_3$, **tebaina** $C_{19}H_{21}NO_3$ — stoją z sobą w bliskim związku, choć dotąd budowa ich nie jest w całej dokładności wyświetlona. Pewne jest tylko, że w osnowie ich szkieletu leży układ fenantrenu (p. w. str. 407).

Własności. — Z kwasami alkaloidy te dają trwałe sole. — W lecznictwie używa się: chlorowodoru morfiny ($C_{17}H_{19}NO_3$) $HCl \cdot 3H_2O$, siarczanu: $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$, lub heroiny, czyli dwuocyanu morfiny: $C_{17}H_{17}NO(O.CO.CH_3)_2$.



SKOROWIDZ RZECZOWY.

- Abies sibirica* 420
 α , β i γ — położenie 291
 absorbcja 50 i n. (gazoliny) 158
 absorbent 51
 acenaften 409
 acet-aldehyd, p. aldehyd octowy
 acetamid 132 i n., 244
 acetanilid 387
 acetoil 215, 387
 acetoksym 209
 aceton 26 i n., 38, 138, 184, 208, 210, 217, 371
 acetonitryl 133 i n.
 acetonylo-aceton 423
 acetylen 70, 161, 162, 176, 177 i n., 247, 281, 371, 424, 425
 acetylenek miedzi 178
 srebra 179
acidum racemicum 306
 tartaricum 304
aconitum 276
adeps lanae 237
adonis vernalis 268
 adonit 268
 adsorbcja 22, 50, 55 gazoliny 158
 adypinian wapnia 273, 414
 agar-agar 325
 akceptor 333, 334
 akroleina 205, 230, 266
 aktywacja drobin 160
 alanina 308, 320
 albuminaty 314
 albumin 309
 albuminy roślinne 316
 albumozy 315
alcohol dehydrogenatus 196
 aldehydy nasyc. 196 i n., 228, 307
 nienasycone 203, 205 i n.
 aldehyd benzoesowy 396
 furylowy 424
 glicerynowy 336
 glikolowy 264, 323, 336, 356
 krotonowy 202, 203
 mrówkowy 162, 203 i n., 322, 336, 356
 octowy 179, 192, 205, 212, 333
 aldehydo-amonjak 199
 aldo-heksozy 326, 337 i n.
 aldo-hydraza 334
 aldoksym 199, 200
 aldol 202, 203
 aldozy, p. aldo-heksozy
 alicyklowe związki, p. zw. alicyklowe
 alizaryna 408, 409
 alkaloidy chinolinowe 434
 " makowca 436
 " pirydynowe 433
 " roślinne 432 i n.
 alkile 145, 180, 194 i t. d.
 alkoholan chloralu 207
 " sodu 122, 184, 194, 211, 286
 alkohol allilowy 184, 192
 " amyłowy 37, 190
 " butylowy 180, 184, 190
 " cetyłowy 191
 " denaturowany 185, 189
 " etylowy 28, 37, 121—127, 180, 185 i n.
 " etylowy (analiza) 92, 96
 " " (prężn. pary) 16 (Rys. 7)
 " " (stałe fiz.) 109, 181
 " " (techn. otrzym.) 185
 " " (utlenienie) 212, 216, 218
 " furyłowy 424
 " izo-amyłowy 181, 186, 191
 " " butylowy 181, 190
 " " propylowy 181, 190, 208
 " metylowy 181, 184, 189
 " " (stałe fiz.) 109, 181
 " " (techn. otrzym.) 217
 " " (utlenienie) 203, 210
 " " z metanu 162
 " mirycylowy 191
 " norm. amyłowy 181
 " " butylowy 181, 190
 " " decylowy 181
 " " heksylowy 181
 " " propylowy 181, 189 i n.
 " propargilowy 181, 193
 " propylowy 27, 180, 181, 186, 189 i n.
 " winylowy 192

- alkohole nasycone 166, 181, 184 i n.
 „ nienasycone 181, 191 i n.
 „ „ rzędu acetyl. 193
 „ „ olefin. 192 i n.
 „ pierwszorzędne 180, 190, 204, 213, 227
 „ drugorzędne 180, 190, 201, 207, 209, 213, 227
 „ trzeciorzędne 180, 209, 213, 227
 „ 1-hydroksyl. 179 i n.
 „ 2-hydroksyl., p. glikole
 „ 3-hydroksyl. 264 i n.
 „ wielo-hydroksyl. 262 i n., 268
 alkoholo-kwasy, p. oksy-kwasy
 alkoholomierz 74, 188
 allilen 176
 α-allilo-pirydyna 433
 alloksan 289
 amido-benzen, p. anilina
 amidowa grupa, p. grupa amidowa
 amidy kwasowe 133, 244
 amigdalena 397
 amino-azo-benzen 393, 394
 „ „ związki 393 i n.
 „ kwasy 286, 307 i n., 319
 aminy 240 i n.
 „ aromatyczne 386 i n.
 „ drugorzędne 241
 „ pierwszorzędne 200, 240, i n. 251, 252
 „ trzeciorzędne 241
 amilen 173
 amyloid 349
 amylaza, p. diastaza
 amylo-pektyna 346
 amyloza 346
amylum 191, 345
 analiza ciał organicznych 80
 „ ilościowa 84 i n.
 „ jakościowa, p. próba
 analizator 295, 296
 anilidy 387
 anilina 95, 99, 365, 381, 386, i n., 393
 anilinowe barwiki 394
 antifebryna 387
 antypody optyczne 300 i n.
 antracen 363, 406
 antrachinon 407
 antydetonator 260
 antymonyl (rodnik) 305
 aparat, p. przyrząd
 aparatura do oznacz. ciężaru drob.
St. Tołłoczek 117 (Rys. 46)
 aparatura do spalań 86 (Rys. 38)
 „ do wywiązywania metanu 138 (Rys. 50)
 arabinoza 336
 arabit 268
 arak 188
 areometr 72 (Rys. 31)
 arginina 320
 arsenowe zw. walki chem. 258
 arsykodyl 259
 arsyny 258
 aryl (rodnik) 325 i n.
 asfalt 148, 149, 155
 asparagina 308
 aspiryna 400
 asymetryczny węgiel 294, 298 i n.
 asymilacja węgla 239, 355, 427
 atomistyczno-drobin. teoria materji 2
 atrament 401
atropa belladonna 434
 atropina 434
 azeotropia 26, 29
 azeotropowa mieszanina 63, 65
 azo-benzen 389, 390
 azoksy-benzen 389
 azot (oznaczenie) 87 i n.
 azotan aniliny 391
 „ celulozy 349
 „ dwuazo-benzenu 391
 „ etylu 267
 „ mocznika 286
 azotomierz 88 (Rys. 39)
 azo-związki 389 i n.

Bacillus acidi lactici 292
 „ *subtilis* 220, 334
bacterium xylinum 336
 badanie jakości tłuszczu 292
 „ na tlen 82
 bajca 218
 bakelit 205
 barwiki alizarynowe 407, 408
 „ aminowe 403
 „ amino-azowe 390, 393, 394
 „ anilinowe 394
 „ azowe 390, 394
 „ naftyłowe 406
 „ oksy-azowe 390, 393, 394
 „ trój-fenyl-metanowe 403
 bawelna strzelnicza 3^o2
 belladonna 434
 benzen (benzol) 27, 37, 102, 107, 109, 162, 177, 234, 256, 363, i n., 374, 392, 415
 benzen (budowa) 366
 „ (pr. pary nasyc.) 16 (Rys. 7)
 benzeno-sulfonian sodu 378
 benzoesan etylowy 396
 benzochinon 381
 benzofenon 403
 benzonitryl 392, 395
 benzopirydyna 431
 benzopyrol 427
 benzyna 37, 152, 153, 157, 162
 „ ciężka 153, 234
 „ krakowa 154
 „ lekka 153

- benzyna pogazowa 362
 „ skład chem. 153 i n. (Tab. VIII)
Beta vulgaris 341
 bezwodnik ftalowy 397, 398
 „ kw. bursztynowego 278
 „ kw. maleinowego 275
 „ kw. malonowego 272
 „ kw. melitowego 398
 białek budowa 319 i n.
 „ hydroliza 319 i n.
 „ kondensacja 320
 „ odbudowa 320
 „ peptonizacja 314 i n.
 „ reakcje rozpoznawcze 315
 „ ścinanie 314
 „ skład 320 (Tab. XIV)
 „ synteza 320
 „ wysalanie 313
 białka 328, 309 i n.
 „ właściwe 316
 białczany 314
 bibuła szwedcka 348
 biel indygowa 429
 „ ołowiowa 218
 biochemja białek 312 i n.
 „ tłuszczów 298 i n.
 „ węglowodanów 355 i n.
 biozy 339
 bisacharydy, p. sacharobiozy
 biuret 287 i n.
 błękit indygowy 428
 błonnik p. celuloza
 borneol 419, 420
 bromek benzylu 376
 „ etylenu 127, 165, 174, 175
 „ etylo-arsyny 258
 „ etylu 123, 165, 170
 „ fenylo-arsyny 258
 „ magnezo-alkil. 167, 201, 228
 „ metylenu 165
 „ metylu 165
 bromobenzen 376
 bromoform 165
 bromopochodne parafin 170
 bromo-tolueny 376
 brucyna 435
 budowa alkoholu 124—126
 „ benzenu 366 i n.
 „ ciał białkowych 319
 „ kw. octowego 128 i n.
 bursztynian sodu 424
 butan 55, 143, 148, 155, 158
 butylen 173, 274
Celo-bioza 349
 celuloid 350, 353
 celuloza 345, 347 i n., 351
 celulozy włókna 348 (Rys. 69 i 70)
 centryfuga, p. wirownica
 centryfugowanie 13
 cerezyna 155
 cerotynian cerylowy 237
 chinina 434, 435
 chinolina 431
 chinony 381
 chleb 350
 chloral 169, 206, 220
 chlorek acetoilu 129, 210, 215, 219, 224, 244
 chlorek benzozilu 396
 „ benzylu 402
 „ chloro-winylo-arsyny 258
 „ cztero-metylo-amonu 243
 „ dwu-azo-benzenu 388, 391
 „ dwuchloro-winylo-arsyny 258
 „ etylenu 165, 175
 „ etylo-arsyny 258
 „ etylu 123, 165, 169, 174, 266
 „ fenylo-arsyny 258
 „ metylenu 165, 169
 „ metylo-arsyny 258
 „ metylu 37, 139, 165, 168, 225
 „ propylu 166
 „ winylo-arsyny 258
 chlorki rodników kwas. 215, 224, 244
 chlorobenzen 376, 379
 chlorofil 309, 345, 355, 427
 chloroform 26, 37, 95, 139, 165, 169, 207
 chlorotolueny 37
 chlorowanie 129, 364, 375, 379
 „ metanu 139, 159
 „ węglowod. nasyc. 140 i n.
 chlorowce (oznaczenie) 92 i n.
 chlorowco-alkile, p. chlorowcopochodne parafin
 „ metalo-alkile 167, 168, 201, 209, 213, 228
 chlorowcopochodne aldehydów 206
 „ benzenu 365, 375 i n., 392
 „ parafin 140, 144, 164 i n., 168, 173, 225, 241, 255
 chlorowodorek aniliny 387
 „ fenylo-hydrazyny 388
 „ metylaminy 241
 „ metylo-fosfiny 257
 „ morfiny 436
 „ pinenu 420
 chłodnica 19
 chłonność adsorbentów 60
 cholesteryna 232, 237
 chymaza 318
 ciała białkowe, p. białka
 ciecz *Cadeta* 259
 ciepło adsorbcji 56
 „ spalania metanu 162
 ciężar drobinowy 103 i n.
 „ właściwy 68 i n.
 ciężary i obj. wł. wody i rtęci 71 (Tab. III)
cinchona 434

cinnamomum camphora 420
 ciśnienie osmotyczne 42
 „ powierzcchn. (włoskowate) 18
 cis i trans-odmiany 276, 283 i n., 412
coniferae 416
conium maculatum 433
cremor tartari 305
 cukier 2, 93, 107, 121, 270
 „ drzewny 336
 „ gronowy, p. *d*-glikoza
 „ inwertowany 342
 „ mlekowy, p. laktoza
 „ ołowiowy 218
 „ owocowy, p. *l*-glikoza
 „ słodowy, p. maltoza
 „ trzcinowy, p. sacharoza
 „ ziemniaczany 341
 cukrzany 324 i 342
 cukru fabrykacja 343 i n.
 cukry proste, p. monozy
 cyjan 245, 247, 270
 cyjan-amid 256
 cyjan-amidek wapnia 256
 cyjanek etylenu 269
 „ etylu 250
 „ metylu 250
 „ potasu 246, 248, 280
 „ sodu 81
 „ srebra 250
 cyjan-hydryny 201, 209, 290, 307
 cyjanian amonu 3, 249, 286
 „ potasu 246
 cyjaniany 252
 cyjanki metali 247
 „ organiczne, p. nitryle
 cyjanowodór 201, 209, 246
 cyklo-butan 411, 413
 „ heksadieny 416
 „ heksan 411, 413, 414
 „ heksanon 414
 „ heksen 415
 „ nonan 411, 413
 „ oktan 411, 413
 „ parafiny, stałe fiz. 413 (Tab. XVI)
 „ pentan 411, 413
 „ pentanon 373, 414
 „ propan 411, 413
 cymol 374
 cynchonina 434, 435
 cyniany 260
 cynkany 260
 cystyna 309, 320
 czerń anilinowa 388
 czerwien pyrołowa 425
 czterobromek acetyleny 178
 „ węgla 165
 czterochlorek acetyleny 178
 „ etanu 234
 „ węgla 37, 139, 165, 234
 cztero-etylo-ółów 260

cztero-etylo-silan 261
 cztero-hydro-tiofen 424, 425
 czterojodek węgla 165
 czterometylobenzen 374
 czterometylosilan 261
 czterometylometan 146, 147, 148
Datura Stramonium 434
 defekacja 343
 deflegmacja 32 i n.
 deflegmator 32 (Rys. 16) 33, (Rys. 17) 64
 dehydratacja alkoholów 125, 173, 184
 „ oksy-kwasów 291
 dekacyklen 410
 dekan 148
 dekantowanie 10 (Rys. 1)
 dekozy 322
 dekstroza 185, 186, 337
 dekstryny 185, 323, 347
 desmotropja 251, 253, 327
 destylacja 17 i n., 64
 „ frakcjonowana, p. frakcjonowanie
 „ pod zmniejsz. ciśn. 20, 21 (Rys. 11)
 „ (rodzaje) 19
 „ ropy 152
 „ smoły pogazowej 362 i n.
 „ spirytusu 186
 „ sucha, p. sucha destylacja
 „ w strumieniu gazów i par 21 i n. (Rys. 12)
 „ zwykła 19 i n. (Rys. 10)
 destylat 20
 diagramat adsorbcji gazów 58 (Rys. 27)
 „ „ z roztw. 59 (Rys. 28)
 „ faz kamfory 35 (Rys. 19)
 „ izoterm przeżn. pary i izobar temp. wrz. 28 (Rys. 14), 31 (Rys. 15)
 „ ogólny przebiegu pr. pary 108 (Rys. 42)
 „ przeżn. pary czystych cieczy 16 (Rys. 7)
 „ przeżn. pary mieszanin 25 (Rys. 13)
 „ rozpuszczalności kw. org. 43 (Rys. 21)
 „ rozp. soli org. 47 (Rys. 22)
 diastaza 185, 341, 358
 diaza 323
 disakryl 206
 dodekan 148
 drożdże 186
 drożdżowe komórki 330 (Rys. 65)
dryobalanops camphora 420
 drzewnik 348
 dulcyt 268, 338
 durol 374
 dwuamid kw. węglowego, p. mocznik

- dwa-acetamid 244
 dwuazo-amino-benzen 393, 394
 dwuazo-związki, p. związki dwuazowe
 dwu-azotan celulozy 349
 dwu-azowanie 365
 „ bromo-benzen 367
 „ „ heksan 414
 „ bromoetan 177
 „ chloroetan 263
 „ chlorometan 139
 „ etylo-eter, p. eter etylowy
 „ etylo-olów 260
 „ fenilo-amina 388
 „ „ metan 402
 „ glicyl 321
 „ hydrobenzen 416
 „ „ pyrol 426
 „ metylo-amina 241
 „ „ arsyna 259
 „ „ eter 194
 „ „ etyleny 173
 „ „ etylo-pyrol (hemopyrol) 426
 „ „ furan 423
 „ „ karbinol 190
 „ „ .. keton, p. aceton
 „ „ pyrol 433
 „ nitro-benzen 383
 „ octan gliceryny 265
 „ „ morfiny 436
 „ oksy-aceton 336
 „ „ benzeny 380
 „ „ antrachinon 408
 „ penten 417
 „ siarczek dwuallilu 255
 „ „ węgla 27, 38, 137, 230
 dyfuzory 345
 dynamit 266, 267
 dysmutacja 334
- E**buljoskop 64, 110, 111 (Rys. 43)
 „ różnicowy 65 (Rys. 29)
 ekstrakcja 37 i n.
 „ tłuszczu 234
 ekstraktor *Soxhleta* 11, 40 (Rys. 20)
 ektykatory 54 (Rys. 24, 25)
 elastyna 317
 elektroliza octanu potasu 130 (Rys. 48) 131, 142
 emetyk 305
 energia adsorbcyjna 56
 „ wiązań: C—C, C—H 279
 enole 192, 253
 enzymy 185, 186, 329 i n.
 erytryt 268, 336
 esencje owocowe 225
 estry kw. acetylo-octowego 253
 „ „ chloro-węglowego 288
 „ „ karbaminowego 288
 „ „ nieorgan. 266
- estry kw. organ. 219, 224, 229, 244
 estryfikacja 184, 224
 etan 141, 155
 „ (model przestrz.) 281 (Rys. 54)
 „ (stałe fizyczne) 148
 eter etylo-propylowy 194
 „ etylowy 38, 109, 189, 194, 195
 „ metylo-etylowy 194
 „ naftowy 153
 „ winylo-etylowy 192
 etery 193 i n.
 „ proste 194
 etyl 145
 „ amina 251
 etylen 60, 126, 161, 173, 174, 175, 255
 „ (model przestrzenny) 281 (Rys. 55)
 „ (otrzymywanie) 127 (Rys. 47)
 „ (rodnik) 145
 etylo-benzen 372, 373, 374
 „ cynk 168
 „ karbinol 190
 „ metylo-karbinol 181, 190
 „ „ etylen 173
 „ „ metylen 173
 „ toluen, p. metylo-etylo-benzen
- F**abrykacja alkoholu 185 i n.
 „ celulozy 351
 „ cukru 343 i n.
 „ gliceryny 237
 „ krochmalu 350
 „ mydła 235
 „ nitrocelulozy 352
 „ stearyny 236
 fenacetyna 387
 fenantren 406, 407
 fenol 377 i n.
 fenolan potasowy 379
 „ sodowy 378, 379, 399
 fenole 377 i n. 392, 394
 „ dwuhydroksylowe 380 i n.
 „ jednohydroksylowe 377 i n.
 „ tróhydroksylowe 381
 fenolfaleina 222, 398
 fenyl (rodnik) 386
 fenilo-alanina 309
 „ aminy 365, 388
 „ hydrazyna 200, 324, 388
 „ metan 402
 „ trój etylo-silan 261
 fermentacja acet-aldehydo-glicer. 334
 „ alkoholowa 121, 185 i n., 191
 „ „ mechanizm 331 i n.
 „ alkohol-octowo-glicer. 334
 „ celulozy 151, 349
 „ masłowa 220, 334
 „ mlekowa 292, 331, 335
 „ octowa 216, 334
 fermentacje oksydacyjne 335

fermentacji produkty 331, 332,
" rodzaje 334
fermentacji mechanizm 331 i d.
fermentacyjne reakcje 329 i n., 335
fermenty, p. enzymy
fibrinogen 316
fibroina 320
filoporfiryna 427
flotacja 7
floroglucyna 336, 381 i n.
fluoren 409
formaldehyd, p. ald. mrówkowy
formalina 204
fosfiny 256 i n.
fosfonowe związki 257
fosforo-organ. połączenia 256
" proteidy 317
fosgen 3, 60, 101, 285
frakcja 29
frakcjonowanie 24 i n., 29, 30
" ropy naftowej 152 i n.
" smoły pogazowej 362
" fruktoza 185, 268, 338
fuksyna 408
fumaria 274
funkcja chemiczna 136 i n. 261 i n.
furan (furfuran) 326, 422, 423
furanu pochodne 325
furol (furfurol) 326, 424
furylo-karbinol 424
fuzel, p. niedogon

Galaktoza 268, 333, 340
galalit 205, 218
galasówki 400, 401
garbniki 401
garbowanie skór 402
gaz błotny 137
" koksowniczy 159
" kopalniany 137
" musztardowy, p. iperyt
" świetlny 137, 159, 361
" wodny 162
gazol 158
gazolina 22, 55, 61, 147, 157
gazy bojowe 255, 258, 285
" naftowe (ziemne) 61, 137, 148
" i n., 159
" naftowe (pochodzenie) 150
" " (wartość opał.) 156
" " (zużytkowanie) 157
gęstość (definicja) 69, 75
" par 70, 77 i n.
" prądu 131
gliceryna 121, 186, 192, 206, 215, 221,
250, 237, 264, 333
glicerydy, p. tłuszcze
glicyna 308, 320, 321
glikogen 323, 345, 347, 358
glikole 175, 263, 290

glikol etylenowy 174, 263, 264, 269
glikokol, p. glicyna
gliko-proteidy 318
d-glikoza 328, 337, 340, 358
l-glikoza 338 i n.
glikozydo-fruktoza 340
" glikoza 340, 341
glikozyd metylowy 325
glikozydy 325, 336, 340
glioksal 264, 372
globuliny 316
glutamina 274, 308
gluteliny 316
gluten 309, 317
gnicie białek 319, 329
grupa aldehydowa 197
" alkoholowa, p. wodorotlen.
" amidowa 240
" azowa 390
" dwuazowa 391
" imidowa 241
" izo-cyjanowa 251
" karboksylowa 132, 211
" ketonowa (karbonylowa) 207
" merkaptanowa 254
" nitrowa 267, 365, 382
" nitrylowa (cyjan.) 245, 246, 249
" oksymowa 200
" wodorotlenowa 125, 179, 290,
305, 377
grynszpan 218
guanina 288

Haczetyn 149
hartowanie oleju 234
heksan 55, 144, 148
" (model przestrzenny) 282
" (Rys. 57)
heksadekan 148
heksahydrobenzen 415
" hydroksybenzen 372
" " pirydyna 431
heksakontan 148
" metylen 411
" oksybenzen 382
heksocyzy 268, 322, 326, 337 i n.
" (budowa) 326 i n., 337
" (stereoizomerja) 327 i n.
heksylen 173
heksyty 268
hematyna 318, 426
hemina 318, 427
hemopyrol 426, 427
hemoglobina 318, 320, 426 i n.
heptadekan 148
heptametylen 411
heptan 144, 148
heptozy 322
heroina 436
heterocyklowy pierścień 202

histrydyna 320
homologi 146 i n.
" aniliny 388
" benzenu 372—374 (Tab. XV.)
" " (utlenianie) 374, 395
" fenolu 380
hydratacja 213
hydrazony 200, 324 i n.
hydroaromatyczne połączenia 413 i n.
hydrochinon 380
hydroksyl, p. wodorotlen
hydroksylamina 199, 209
hydroksy-tropan 434
hydroliza amidów 245
" białek 319 i n.
" estrów 228
" izocyjanów 242
" kw. mlekowego 293
" mydła 233, 236
" nitrylów 250
" tłuszczów 231
hydro-pyrolowe pochodne 426
" tiofenowe pochodne 424
hyosciamina 434
hyosciamus niger 434
Imid kw. bursztynowego 425
inden 409
indigofera tinctoria 428
indol 427
indoksyl 428, 429
indygo 401, 428
indykatory 384, 398
indykan zwierzęcy 428
indygotylna 428
inwersja cukru 342
inwertyna 185, 339, 342
iperyt 255
isatis tinctoria 428
izatyna 429, 430
izobutan 144, 148
izo-butylo-karbinol 191
izocyjanian amonu 3, 286
izocyjaniany 252 i n.
izocyjanki 250
izodurol 374
izomerja zwykła 120, 142 i n., 145, 277 i n.
" asymetrycznego węgla 300
" butanu 144
" „cis-trans“ 276, 283 i n., 412
" desmotropowa 251, 253 i n. 327
" etylenowa 222, 274, 277, 283 i n.
" kw. α-mlekowego 293 i n.
" " winowego 302 i n.
" " maleinowego 276, 283
" optyczna 278, i n., 293 i n., 300 i n.
" pentanu 145, 275
" piersceniowa 412

izomerja pochodnych benzenu 368
" " naftalenu 405
" połączeń heterocykl. 422
" przestrzenna 222, 277, 294
izomerony, p. izomerja
izopentan 146, 148
izopren 417
izopropylo-karbinol 181, 190
izopropylo-etan 146, 147
izotermy adsorbcji 58 (rys. 27), 59 (rys. 28)

Jednochloro-etan p. chlorek etylu
" metan p. chlorek metylu
" propan 142, 143
jednochlorowcopochodne węglow. 266
jednochloro-propan 142, 144
" jodo-propan 142 144
" octan gliceryny 265
jedwab sztuczny 353 i n
jęczenie masła 220, 231, 329
jodek butylu 145
" cynko-etylowy 167, 168
" etylenu 165
" etylu 123, 165, 250
" metylenu 165
" metylu 165
" propylu 168
jodki alkilów 165 i n., 250
jodo-benzen 376, 392, 393
jodoform 165, 170, 188
jodometan 141
jodopochodne parafin 170

Kadaweryna 431, 433
kakodyl 258, 259
kakodylowe połączenia 258
kamfan 417
kamfen 419, 420
kamfora 35, 36, 416, 419, 420
" (wykres faz) 35
kamień indygowy 429
" winny 304, 305
karamel 339, 342
karbamid p. mocznik
karbaminian amonu 288
karbazol 363
karbinol 181, 184, 192
karboksyl, p. grupa karboksylowa
karboksy-hemoglobina 427
karboksylaza 333
karbol 363, 377
karbonyl 207, 261, 262
karwon 419
kaproil 215
katalizatory 141, 226, 245, 375
kazeina, p. sernik
kefir 340
keratyna 317, 320
ketoksymy 209

- ketony 207 i n. 228, 307
keton zamknięty 273
ketozy (keto-heksozy) 326 i n., 338
kinetyczna teoria materji 2
klej skrobiowy 346
klej stolarski 317
koagulacja koloidów 313
kodeina 436
kofeina 288
koks naftowy 155
kollagen 317
kolodjum 353
kolumny absorbcyjne 54
komórka roślinna 309 (Rys. 64)
kompresja gazu ziemnego 158
kondensacja 160, 162, 203
" aldolowa 202, 203, 239, 334, 356
" benzenowa 405
" smołowa cukrów 324
koniak 188
konina 430, 433
kontaktowy masy 159
konwertowanie gazu wodnego 163
krakowanie 154
kreozot 380
krezole 363, 380
krochmal 338, 345, 350
kryoskop 113 (Rys. 44)
kryptopyrol 426
krystalizacja 41 i n.
" frakcjonowana 47
krzemo-węglowodory 261
ksantyna 288
ksylit 268
ksyleny (ksylole) 37, 363, 372, 374
ksyloza 336
kumol 374
kumys 340
kunerol 233
kurare 435
kw. acetoilo-propionowy 423
" acetoilo-octowy 253
" acetoilo-salicylowy 400
" adypinowy 273, 274
" akonitowy 276
" akrylowy 206, 222
" amino-bursztynowy 308
" " glutarowy 308
" " kapronowy 308
" " octowy 307, 308, 321
" " propionowy 308
" antywinowy 303 (Rys. 63 I.) 306
" antrachino-dwu-sulfonowy 408
" aromatyczne 395 i n.
" asparaginowy 308, 320
" barbiturowy 288
" benzeno-sulfonowy 365, 378
" benzoesowy 375, 395 i n. 415
" bursztyn. 48, 49, 60, 186, 269, 273
kw. butylenowe 271
" cerotynowy 297
" chinowy 434, 435
" chloro-benzoesowy 399
" chloro-octowy 219, 307
" cukrowe 323
" cyjano-octowy 272
" cyjanowodorowy 246
" cyjanowy 249, 252
" cynchoninowy 435
" cytrakonowy 276, 283
" cytrynowy 2. 276, 306
" cztero-hydro-benzoesowy 415
" dwu-amino-walerjanowy 308
" dwu-metylo-arsenowy, p. kw. ka-
kodylowy
" dwuoksy-bursztynowy 302
" dwu-zasadowe nasyczone 269 i n.
" fosfinowe 257
" ftalowy 397
" fumarowy 274 i n., 283
" galaktonowy 338
" gallusowy (galasowy) 382, 400
" garbnikowe 401
" glikolowy 264
" glikonowy 323
" glutaminowy 308, 320
" glutarowy 274
" gronowy 43, 48, 49, 276, 304, 306
" indygo-sulfonowy 429
" itakonowy 276
" izo-cyjanowy 252
" izo-masłowy 214, 220, 233
" izo-siarkocyjanowy 252
" izo-walerjanowy 214
" jabłkowy 275, 301
" jednozasadowe (alif.) 211 i n.
" (arom.) 395 i n.
" kakodylowy 259
" karbaminowy 287 i n.
" jednokarboksylowe rzędu acety-
lenowego 223
" karbolowy 377
" korkowy 274
" krotonowy 222
" ksantogenowy 256, 354
" lanolinowy 237
" lewulinowy 325, 327
" linolowy 223
" maleinowy 274 i n., 283
" malonowy 272, 288
" masłowy 220
" melitowy 398
" metakrylowy 222
" mezakonowy 276, 283
" mezowinowy 276, 303 (Rys. 63 I.)
306
" α-mlekowy 292 i n.
" α-mlekowy (modele przestrzenne
drobin) 299, (Rys. 62)

kw. β -mlekowy 294
 „ moczowy 288 i n.
 „ metylo-arsynowy 258
 „ „ etylo-octowy 214
 „ mrówkowy 210, 214, 215 i n., 251
 „ naftylo-sulfonowy 405
 „ nienasyc. jednokarboksyl. 222 i n.
 „ „ wielokarboksyl. 274 i n.
 „ nitro-benzoesowe 399
 „ norm. heptylowy 214
 „ „ kapronowy 214, 221
 „ „ kaprylowy 214
 „ „ kaprynowy 214
 „ „ margarynowy 214
 „ „ masłowy 214, 220
 „ „ nonylowy 214
 „ „ palmitynowy 214, 221, 230
 „ „ stearynowy 214, 221, 222, 230, 233
 „ nukleinowe 317, 324, 336
 „ octowy 94, 99, 100, 102, 127—135, 184, 197, 210, 212, 214, 216 i 272
 „ lodowaty 128
 „ „ oksy-amino-propionowy 309
 „ „ o-oksy-benzoesowy 399
 „ „ oksy-bursztynowy 301 i n.
 „ „ „ karboksylowe 290 i n.
 „ „ „ masłowe 291
 „ „ „ octowy 290
 „ „ „ propionowe, p. kw. mlekowe
 „ „ „ trójkarboksyl. (cytryn.) 306
 „ olejowy 222, 230
 „ o-ftalowy 397
 „ o-oksy-benzoesowy 399
 „ parawinowy 304, 306
 „ pimelinowy 274
 „ pikrynowy 384
 „ piorunowy 249
 „ propiolowy 223
 „ propionowy 214, 220
 „ purpurowy 289
 „ pyrogronowy 333
 „ rozolowy 403
 „ salicylowy 399
 „ siarkocyjanowodorowy 249, 252
 „ silanowe 261
 „ śluzowy 338
 „ sulfo-benzenowy 365, 378
 „ sulfonowe 365
 „ szczawiowy 2, 192, 216, 264, 269 i n.
 „ sześćcio-hydro-beuzoesowy 415
 „ tio-amino-propionowy 309
 „ tłuszczowe jedno-karboks. 211 i n.
 „ „ stałe fiz. 214 (Tab. XIII)
 „ tolilo-sulfonowy 380
 „ tropowy 434
 „ trój-karballilowy 274
 „ trójmetylo-octowy 214
 „ trójoksy-benzoesowy 400

kw. trójasadowe 274
 „ walerjanowy 214
 „ węglowy 284 i n.
 „ wielokarboksyl. aromat. 397
 „ „ „ nasyc. 269 i n.
 „ „ „ nienas. 274 i n.
 „ winowy 302, 304, 306
 „ winowy (modele przestrzenne) 303
 Rys. 63
 „ winowy racemiczny 304, 306
 „ winylo-octowy 222

Laki 409

laktaza 339, 340
 lakto-albumina 316
 „ globulina 316
 laktony 292
 laktoza 338, 340 i n.
 laktydy 291
 lanolina 229, 237
laurus camphora 420
 legumin 309
 leucyna 308, 320
 leuko-związki 404
 lewisyt 258
 lewuloza, p. l-glikoza
 liczba jodowa 223, 232
 „ kwasowości tłuszczów 232
 „ zmydlania tłuszczów 232
 ligroina 153
 lignina, p. drzewnik
 limonen 418
 lipaza 240
 lysol 378

Łańcuch węglowy 146 i n.

„ normalny 146
 „ prosty 146
 łańcuchy otwarte 366
 „ zamknięte 366 i n. 410 i n.
 „ boczne 374
 łaźnia wodna 17 (Rys. 8)
 lój 230, 236

Mączka, p. krochmal

mąka 350
 maltaza 185, 339, 341
 maltoza 185, 186, 338, 339, 341 i n.
 mannit 268
 mannoza 268
 margaryna 233
 marzanna 409
 marka ochronna 59, 60
 masło 230, 233
 maślan etylowy 225
melampyrum 268
 melasa 344
 mentadien 416, 417, 418 i n.
 mentadienol 419
 mentadienon 419



- mentan 417 i n.
- mentanol 419
- mentanon 419
- menten 418 i n.
- mentenol 419
- mentenon 419
- mentol 119, 419
- menton 419
- merkaptan etylowy 255
- „ metylowy 255
- merkaptany 254 i n.
- merkaptyd etylowy rtęci 255
- merkaptidy 254, 255
- merceryzacja bawełny 348, 351
- metalddehyd 205
- metalo-alkilowe łącz., p. związki met.-alk.
- metaloido-alkilowe łącz., p. związki metaloido-alk.
- metan 136, 137 i n., 148, 155, 159 i n.
- „ (dysocjacja termiczna) 138, 161 (Tab. IX)
- „ (model przestrz.) 281 (Rys. 53)
- metanol, p. alkohol metylowy
- meta-pochodne 369
- metoda *Bunsena* 78 i n., 104
- „ *Carius* 92
- „ *Chardonneta* 354
- „ *Dumasa* 87 i n.
- „ ebuljoskopowa 110
- „ *Grignarda* 168, 201, 204, 209, 213, 228, 260, 285
- „ *Kjeldahla* 81, 89 i n.
- „ kryoskopowa 113
- „ *Liebiga* 84 i n.
- „ *Meyera V.* 78, 102, 104, 105 i n.
- „ *Nenckiego* 429
- „ obniż. rozpuszczaln. 114 i n.
- „ „ prężności pary 112
- „ *Pregla* 85
- „ *Thiele-Bemberga* 354
- „ *Tołoczki* 116 i n.
- „ wiskozowa 354
- „ *Wislicenusa* 413, 414
- metyl (rodnik) 145
- metylamina 241, 242, 251
- metylen 145
- metylo-acetylen 176
- „ arsyne 258
- „ cyklo-pentan 414
- „ etylo-benzen 372, 374
- „ etylo-karbinol 181, 190
- „ fosfina 257
- „ gliksal 333 i n.
- α -metylo-pirydyna (α -pikolina) 433
- metylo-tiofen 423
- mezytylen 371, 374
- mieszanina azeotropowa 29, 187
- mieszaniny jednorodne 25, 27 i n.
- „ racemiczne 300 i n., 306
- miodowiec 398
- miogen 316
- miozyna 316
- moczany 289
- mocznik 3. 94, 99, 101, 286, 288
- model acetylenu 281 (Rys. 56), 282
- „ atomu węgl. 278 (Rys. 52)
- „ benzenu 367 (Rys. 71)
- „ etanu 281 (Rys. 54)
- „ etylenu 281 (Rys. 55), 282
- „ heksanu 282 (Rys. 57)
- „ metanu 281 (Rys. 53)
- modele kw. fumarowego i maleinowego 283 (Rys. 58)
- „ kw. α -mlekowych 299 (Rys. 62)
- „ „ winowych 303 (Rys. 63)
- „ 2-podstawionych cyklobutanów 412 (Rys. 72)
- monosacharydy (monozy) 323 i n.
- morfina 436
- mrówczan amonowy 248
- „ etylowy 225
- „ potasowy 248
- mucyny 318
- mukoidy 318
- mureksyd 289
- mutarotacja monoz 328, 338
- mycoderma aceti* 127, 216
- mydło 221, 233, 235
- Nafta** 147, 152, 154
- naftalen 112, 162, 177, 363, 397, 404 i n.
- nafteny 151, 415
- naftole 363, 406
- naftyleny 416
- naftylo-aminy 404, 406
- napoje spirytusowe 188
- naradole 205
- narkotyna 436
- nicotiana tabacum* 433
- niedogon (fuzel) 121, 186, 189
- nikotyna 433, 434
- nitro-benzen 365, 383, 389
- „ celuloza 268, 349 i n.
- „ „ (wyrób i własn.) 352
- „ fenol *p* 394
- „ fenole 379, 384
- „ gliceryna 266, 267
- „ naftaleny 404
- „ pochodne benzenu 382
- „ tolueny 388
- nitrozoaminy 242
- nitrowanie benzenu 365, 382 i n.
- nitryle 133, 200, 245, 249
- nomenklatura (związków węgl.) 145
- „ aldehydów 198
- „ alkoholów 179
- „ estrów 225
- „ eterów 134
- „ ketonów 208

nonan 148, 155
 nonometylen 411
 nonozy 322
 nukleo-proteidy 317 i n.
nucleus 317

Objętość właściwa 68 i n.
 obniżenie drobin. rozpuszczalności 115
 „ „ temp. krzep. i wrz. 109
 (Tab. IV)
 „ „ prężności pary 112

ocet 217
 „ ołowiowy 218
 octan amonowy 132, 134, 244
 „ amyłowy 38
 „ etylowy 219, 225, 244, 266
 „ glinowy 218
 „ izo-amyłowy 225
 „ metylu 225
 „ miedziowy 218
 „ potasowy 180, 259
 „ propylowy 225
 „ ołowiowy 218
 „ sodowy 129, 137, 225
 „ srebrowy kwaśny 101
 „ wapniowy 217
 „ żelazowy 218

octany gliceryny 265
 odbudowa białek 320 i n.
 odczyn, p. reakcja
 odczynnik *Fehlinga* 305, 325, 335, 339,
 341, 342

„ *Grignarda* p. metoda *Grignarda*
 „ *Schweizera* 348, 354
 „ *Tollensa* 325

odmiana „cis“ 276, 283 i n., 412
 „ „trans“ 276, 283 i n., 412

odbieralnik 19
 odparowywanie 15 i n.

okowita 187
 oksamid 271 i n.
 oksy-alanina 309
 oksy-azozwiązki 394
 p-oksy-fenilo-alanina 309
 oksy-hemoglobina 426
 oksy-hydrochinon 381

oksy-kwasy aromatyczne 399 i n.
 „ tłuszczowe 290 i n., 301
 „ jednokarboksyl. 292 i n.
 „ wielokarboksyl. 301 i n.

oksy-metylo-furol 326, 327
 oksy-nitryle 209
 oksy-redukaza 332
 oksy-tolueny 380
 oksymy 199, 200, 209, 324

„ cukrów 324
 oktan 144, 148
 oktozy 322
 olbrot 237

olefiny 167, 172, 184, 263
 olej antracenowy 362, 363
 „ ciężki (kreozotowy) 362, 363

„ gazowy 154
 „ karbolowy 362, 363
 „ kokosowy 230
 „ konopny 230
 „ kostny 230
 „ lekki 362
 „ naftowy 55, 107, 154
 „ palmowy 230
 „ parafinowy 154
 „ pośredni 362, 363
 „ rycynowy 230, 233
 „ rzepakowy 223, 230
 „ skalny, p. ropa naftowa

oleje gorczycowe 252
 olejek różany 193

„ cytrynowy 193
 oleje nieschnące 230, 233

„ schnące 223, 230, 233
 „ smarowe 154
 „ tłuszczowe 229, 230, 234

olejki eteryczne 193
 „ roślinne 21, 418

oliwa 230, 233
 „ kostna 230

ołowiny 260

opjum 436

ornityna 308

orto-pochodne 369

osazony 324 i n.

osmotyczna teoria roztworów 107

otrzymywanie etanu 130, 141, 160, 168

„ etylenu 127 (Rys. 47)
 „ jodoformu 170 (Rys. 51)
 „ metanu 137 i n. (Rys. 50)

ovo-albumina 318

oznaczenie azotu 87 i n.

„ chlorowców 92 i n.

„ ciężaru właściwego 68 i n.
 „ ciężarów drobinowych 103 i n.,
 107 i n.

„ cukrów (metody) 335
 „ gęstości gazów 77 i n.

„ gęstości pary 105 i n.

„ siarki 92

„ składu zw. organ. (przykłady)
 92—96

„ składu białek 310

„ temp. top. 66 i n. (Rys. 30)

„ temp. wrz. 62 i n.

„ węgla 84 i n.

„ wodoru 84 i n.

ozokeryt 149

Palmitynian cetyłowy 237

„ mirycylowy 237

„ ołowiu 221, 233

„ wapniowy 233

- papaver somniferum* 436
papaveraceae 432
 papier 351 i n.
 " fibrowy 352
 " pergaminowy 349
papilionaceae 432
 parafina 147, 154, 155
 " ciekła 363
 parafiny 136 i n., 151
 " (stałe fizyczne) 148 (Tab. VI)
 paraldehyd 201, 202
 para-pochodne 369
 parowanie 15, 18
 pentametylen 411
 pentan 55, 144, 147, 148, 158, 168
 " (prężn. pary nas.) 16 (Rys. 7)
 pentadekan 148
 pentozy 322, 336
 pentyty 268
 pepsyna 185, 315
 peptonizacja białek 314
 peptony 315 i n.
 peptydy 321
 pergamin roślinny, p. papier pergam.
 piec do spalań c. org. 85 (Rys. 37)
 pięcio-metyleno-dwuamina 431
 pierścień węglowy 367 i n., 410 i n.
 piknometr 75 i n. (Rys. 33 i 34)
 pikrynian amonu 385
 " potasu 385
 pimelinian wapnia 414
 pinan 417
 pinen 419, 420
 " (prężn. pary nas.) 16 (Rys. 7)
 pioruniany 249
piper nigrum 433
 piperydyna 431, 433
 piperyna 433
 pirogeneza 159, 361
 piroliza 159
 " metanu 159 i n.
 pirydyna 430 i n.
 piwo 188
 plazma komórki 6, 309 (Rys. 64)
 plumbany, p. ołowiny
 płuczki 53 (Rys. 23)
 pochodne acetyleny 176 i n.
 " benzenu 368 i n.
 " etyleny 172 i n.
 " dwufenylo-metanu 402 i n.
 " metanu 136 i n.
 " trójfenylo-metanu 403 i n.
 podstawienie, p. wymiana
 podtlenek węgla 272
 pokarm białkowy 312
 pokłady roponośne 152
 polaryzacja światła 295
 polaryzator 296
 polarymetr 295, 296, 297 (Rys. 61)
 polimeryzacja 201 i n.
 polimetyleny 283, 411
 poliozy, p. polisacharydy
 polipeptydy 320, 321
 polisacharydy 323, 344 i n.
 politerpeny 417 i n.
 połączenia, p. związki
 położenie orto, meta, para 369
 " asymetr. i symetr. 369
 " sąsiednie 369
 pompa wodna 12 (Rys. 4)
 powinowactwo adsorbcyjne 56
 prawo *Boyle'a-Mariotte'a* 70
 " działania mas 182, 226
 " *Gay-Lussaca* 70
 " *Henry'ego* 52, 58
 " *Nernsta* 114 i n., 378
 " obniżenia rozpuszczalności, p.
 pr. *Nernsta*
 " *Raoult'a* 114
 " *Stokesa* 8, 9
 prężność par ciał krystal. 36 (Tab. I)
 " czystych cieczy 16 (Rys.
 7), 18
 " mieszanin jednorodnych 25
 (Rys. 13)
 " parcjalna 23, 25, 26
 " pary (wykres ogólny) 108
 (Rys. 42)
 proch bezdymny 268, 350, 352 i n.
 produkty destylacji ropy 153
 prolaminy 316
 proliny 320
 promień spolaryzowany 295, 296 (Rys.
 59, 60)
 propan 55, 142, 148, 155, 158
propil-argentum 193
 propyl 145
 propylen 173
 propylo-benzen 372, 374
 " karbinol 181, 190
α-propylo-piperydyna, p. koniina
 proteidy 315, 317 i n.
 proteiny 315, 316 i n.
 protoplazma 238
 próba na azot 81
 " " chlorowce 82
 " " pierw. metal. 84
 " " podwójne wiązanie 175
 " " siarkę 83
 " " węgiel 80
 " " wodór 80
 próba, p. również metoda, lub reakcja
 przyzmat *Nicola* 295
 przechłodzenie cieczy 66
 przegrzewanie się cieczy 18
 przestrzenny model atomu węgla 278
 przyrząd *Kjeldahla* 90 (Rys. 40)
 " kolumnowy 32 (Rys. 16), 187
 " *Schillinga* 79 (Rys. 35)
 " *Soxhleta* 40 (Rys. 20)

przyrząd *St. Tolloczki* 114 (Rys. 45),
 117 (Rys. 46)
 „ *V. Meyera* 105, 106 (Rys. 41)
 przyrządy absorbcyjne 86 (Rys. 38)
 „ do oznacz. temp. topnienia 67
 (Rys. 30)
 pseudokumul 374
 ptyalina 185, 339, 347
 pulegon 419
 purynowe ciała 288
 pyrogallol 381 i n., 400
 pyrokatechina 380
 pyrol 422, 425
 pyroliny 426
 pyrolidyny 426
 pyroksylina 352

Racemiczne odmiany 300 i n.
 rafinacja cukru 344
ranunculaceae 432
 rdzeń benzenowy (budowa) 366
 „ „ (synteza i rozpad) 370
 reakcja *Berthelota* 371
 „ biuretowa 287, 315
 „ dwuazowania 390 i n.
 „ estryfikacji 225 i n.
 „ *Fehlinga* 305, 325
 „ fermentacyjna 329 i n.
 „ *Fittiga* 373
 „ *Friedel i Craftsa* 375, 402
 „ furolowa 326, 336
 „ *Griessa* 390
 „ hydrolizy, p. hydroliza
 „ *Harriesa* 372
 „ ksanto-proteinowa 315
 „ inwersji cukru 342
 „ *Millona* 315
 „ mureksydowa 290
 „ *Neuberga* 392
 „ *Sabatier'a* 364, 414, 424
 „ *Teichmanna* 318, 427
 „ *Tollensa* 325
 „ *Würtza* 141, 142, 144, 414
 „ zobojętnienia 225
 „ zmydlania, p. zmydlanie
 „ związków aromat. 364 i n.
 „ p. także metoda
 rektyfikacja spirytusu 186
 rezorcyna 338, 380
 riboza 336
 rodnik, p. grupa
 ropa naftowa 147, 148 i n.
 „ (pochodzenie) 150
 „ (produkcja) 149, 150 (Tab. VII)
 „ (przeróbka) 152
 „ (skład chemiczny) 151
 „ (własności) 151
 „ (wydobywanie) 151
 rozdzielacz 10, 11 (Rys. 2)

rozdzielanie mieszanin 7 i n.
 rozpuszczalniki 37
 rozpuszczalność kw. org. 43 (Rys. 21)
 „ soli organ. 47 (Rys. 22)
 „ wzajemna ukl.: eter-woda 120
 (Tab. V)
 roztwory koloidalne białek 309
 „ nasycone 41
 „ nienasycone 41
rubiaceae 432, 434
 rum 188
 rury do spalań ciał org. 85 (Rys. 36)
 rzędy homologiczne 146

Sacharo-biozy 339 i n.
 sacharometr 335
 sacharoza 337, 339, 340, 341 i n.
 sacharozy budowa 340 i n.
 „ hydroliza 339
saccharomyces cerevisiae 186
saccharum officinarum 341
 sadza 161
 salicylan sodu 399
 salicyna 399
 saligenina 399
salix 399
 salol 400
 saturacja 343
 sączenie 10 i n. (Rys. 1, 3)
 „ pod ciśnieniem 11, 12 (Rys. 5)
schizomycetes 333, 335
 ścinanie się białek 313
 ściśliwość 70
 scukrzenie skrobi 185
 sedymentacja 7
Seignette'a sól 305, 325
 sernik 309, 317, 320
 sero-albumina 316
 „ globulina 316
 sery miękkie, twarde 318
 seryna 309
 silanole 261
 silany 261
 siła życiowa 3, 4
 siarczany indoksylo-potasowy 428
 „ morfiny 436
 siarczek dwuchloro-etylu 255
 „ etylu 255
 siarczki alkilów 255
 siarka (oznaczenie), p. oznacz. siarki
 siarkoalkohole, p. merkaptany
 siarkocyjanian żelazowy 249
 siarkoetery 255
 siarko-tlenki 256
 skatol 319
 sklero-proteiny 316 i n.
 skład białek 320 (Tab. XIV)
 skręcalność właściwa 298

- skrobia 107, 185, 323, 341, 345 i n.
" (reakcje charakteryst.) 346
" (zużytkowan. i przeróbka) 350
skrobi ziarna 346 (Rys. 66—68)
śliwowica 188
słód 185, 341, 346
smalec 230
smoła aldehydowa 202
" pogazowa 361 i n.
" twarda 362 i n.
sól *Seignette'a* 305, 325
sól szczawikowa 271
solanaceae 432, 434
sole kw. octowego 142, 218
sorbcja 54, 56
spirytus denaturowany 185, 189
" drzewny 184
" (wyrób) 185—187, 331
sprawdzanie czystości związków 62 i n.
srebrzenie szkła 325
stała równowagi chem. 182, 226
" " tautomerycznej 253
" " szybkości rozpuszczania 40
stałe ebuljoskopji 109 (Tab. IV)
" fiz. alkoholów 181 (Tab. XII)
" " chlorowcopochodn. węglowodorów 165 (Tab. X)
" " cykloparafin 413 (Tab. XVI)
" " kw. tłuszcz. 214 (Tab. XIII)
" " olefinów 173 (Tab. XI)
" " parafin 148 (Tab. VI)
" " węglow. arom. 374 (Tab. XV)
" " kryoskopji 109 (Tab. IV)
stanaury, p. cyniany
stereoizomerja 222, 268, 277 i n., 294
" heksoz 327 i n.
" wiązania etylenowego 283 i n.
stereo-wzory, p. wzory przestrzenne
sterearynian ołowiu 233
" wapnia 221, 233
stearyna 221, 233, 236
strącanie białek 314
strychnina 435
strychnos nux vomica 435
suberon 274
sublimacja 33 i n. (Rys. 18)
sucha destylacja 132, 206, 208, 210, 216, 244
" " drewna 184, 217
" " węgla kam. 361
sulfo-kwasy 255
sulfo-mocznik 256
sulfonal 256
sulfonowanie 365 i n., 378
sulfony 256
sulfo-tlenki 256
suszarka powietrzna 17, 18 (Rys. 9)
światło spolaryzowane 293, 294 i n.
295, 296 (Rys. 59, 60)
świecie 236
sylwestren 418
synteza metanu 161
synteza, p. także reakcja lub metoda
syntezy rdzenia benzen. 370
syntoniny 314
szczawian dwupotasowy 271
" etylowy 271
" jednopotasowy 271
" metylowy 271
" mocznika 287
" propylowy 271
" wapnia 270
szczawikowa sól, p. sól szczawikowa
szeregi homologiczne 146 i n.
sześćcio-chloro-benzen 375
" metylo-benzen 398
" metyleno-tetramina, p. urotropina
szybkość krystalizacji 44
" rozpuszczania się 38—40
" reakcji estryfikacji 226
szyby roponośne 152
Tanina 400, 401, 434
tartarus emeticus 305
tautomerja 251—254, 327
tebaina 436
teina 288
temperatura krzepnięcia 66, 114
" topnienia 66
" wrzenia, a ciśn. 19, 62
" " normalna 19, 63
teobromina 288
terpantny, p. cyniany
terpentyna 37
terpeny 416 i n.
terpinen 418
terpinolen 418
terpineol 419
tetradekan n. 148
tetra-hydro-benzen, p. cykloheksen
" hydro-furan 424
" hydro-pyrol 426
" metylo-etylen 173
" metylen 411
tetrozy 322, 336
tetryty 268
tioalanina 309
tioalkohole, p. merkaptany
tiofen 363, 422, 423, 424
tlenek kakodylu 259
" trój-alkilo-fosfiny 257
" węgla 137, 215
tlenki fosfinowe 257
tlen (oznaczenie), p. badanie na tlen
tleno-chlorek węgla, p. fosgen
tłuszcz 221, 229 i n., 240, 265
" (badanie jakości) 232
" (biochemja), p. biochemja
tłuszczów

tłuszcz (podział) 230
 " (skład chem.) 230
 " (własności) 230 i n.
 " (wydobywanie) 234
 " (zużytkowanie) 233
 tłuszcz kokosowy 230
 " palmowy 230
 tolilo-sulfonian sodowy 380
 toluen (toluol) 37, 363, 372 i n., 395
 toluidyny 388
 tran rybi 230
 tridekan n. 148
 triozy 322, 336 i n.
 trój-acetamid 244
 " azotan celulozy 352
 " " glicerylu, p. nitrogliceryna
 " bromek gliceryny 274
 " bromo-anilina 387
 " bromofenol 379
 " chinoil 382
 " chlorometan p. chloroform
 " chloro-toluen 395
 " chloro-winylo-arsen 258
 " etylo-amina 257
 " etylo-olów 260
 " fenylo-amina 388
 " fenylo-metan 402
 " fenylo-karbinol 403
 " metylen 411, 413
 " metylo-karbinol 181, 190
 " metylo-benzen 371, 372, 374
 " metylo-etylen 173
 " metylo-amina 241, 242, 243
 " nitro-benzen 383
 " nitro-celuloza 349, 352
 " nitrofenol 384
 " octan glicerylu 265
 " oksy-benzeny 381
 " " metylen 203, 204
 " maślan glicerylu 231
 " olejan glicerylu 231
 " palmitynian glicerylu 230
 " stearynian glicerylu 231
 tropan 434
 tropina 434
 trzuskowy sok 315
 twaróg 317
 tyrozyna 309, 320

Undekan 148
 ultrafioletowe naświetlanie węglowo-
 dorów 160
 upłynnianie metanu 162
 ureidy 288, 289
 uretany 288
 urotropina 204
 utlenianie alkoholów 128, 184, 196,
 207, 211, 213
 utlenianie metanu 162

Vis vitalis 3

Waga areometryczna 74 i n. (Rys. 32)
 walerjanian etylowy 225
 wapno octowe 217
 wartościowość węgla 124
 wazelina 147, 155
 weronal 283
 węgiel (oznaczenie), p. oznacz. węgla
 " aktywny 22, 57, 58, 59, 60
 " asymetryczny 294, 298 i n.
 " (asymilacja) przez rośliny 355
 " drzewny 60
 " kostny 59
 węglan etylowy 286
 węglík wapnia 177
 węglowodany 238, 321 i n.
 " proste 322 i n.
 węglowodanów skład 322
 węglowodany w procesach życiowych
 354
 węglowodany złożone 322 i.
 węglowodory aromatyczne 360 i n.
 " arom. (otrzymyw.) 372
 " " (własności) 373, 374
 " (Tab. XV)
 " naftenowe, p. nafteny
 " nasycone 136
 " nienas. 151, 153, 171 i n.
 " parafinowe 151
 " terpenowe, p. terpeny
 wiązania podwójne 171, 261
 " potrójne 171, 261
 " węglowe, p. łańcuchy
 wielosiarczki alkilów 255
 winian antymonylo-potasowy 305
 winian potasu 305
 " " kwaśny 305
 " " potasowo-sodowy 305
 " " sodu 305
 winny kamień 304, 305
 wino 188, 189
 wirownica 13, 14 (Rys. 6)
 witelina 318
 włókiennicze wyroby 351
 włókna lnu 348 (Rys. 69 i 70)
 włóknik 309
 " roślinny, p. celuloza
 woda *Burowa* 218
 " gulardowa 218
 wodnik chloralu 169, 207
 wodorotlen 125, 132, 183, 215
 wodorotlenek cztero-metylo-amonu 243
 " dwu-metylo-amonu 242
 wodór fermentacyjny 333
 " (otrzymywanie z metanu) 163
 " (oznaczenie ilościowe), p. ozn.
 " wodoru
 wosk chiński 237
 " pszczelny 237

wosk ziemny 148, 149, 155
 woski roślinne 229
 wrzenie 17, 18, 62 i n.
 współczynnik adsorbcji 57
 współczynniki wzoru *Freundlicha* 58
 (Tab. II)
 wydajność adsorbcji 52
 „ adsorbcji 56, 59
 wydzielanie adsorbtywu 61
 wykładnik adsorbcji 57
 wykresy, p. diagramaty
 wymiana adsorbcyjna 61
 „ chlorowca na alkil 166
 „ „ na grupę amidową 167
 „ „ na wodór 166
 „ „ na wodorotlen 166, 183, 365
 „ wodorotl. na chlorowiec 183
 „ dwuazo-grupy na chlorowiec 392
 „ „ na cyjan 393
 „ „ na wodorotlen 392
 „ „ na wodór 392
 wysalanie białek 313
 „ mydła 235
 wywoływacze fotograf. 380 i n.
 wzór benzenu *Kekule'go* 367
 „ *Freundlicha* 57 i n.
 wzory drobinowe 96 i n. 100
 „ elementarne 96 i n., 98
 „ empiryczne 96 i n.
 „ przestrzenne 275, 280 i n.
 „ „ p. też modele przestrz.
 „ strukturalne 120 i n.

Zapalność nafty 155

zasada *Avogadry* 78, 102, 103, 107
 „ obniżenia rozpuszcz. 114, 115
 zasady amono-organiczne 242, 257
 „ fosfonowe 257
 zesmolanie cukrów 325
 ziarna skrobi 346 (Rys. 66—68)
 zielen roślinna 345
 „ szweinfurcka 218
 zmydlanie acetonitrylu 134 (Rys. 49)
 „ cyjanu 270
 „ dwucyjanków 269
 „ estrów 227
 „ „ kw. nieorgan. 266
 „ nitrylów 134, 213, 250, 395
 „ tłuszczów 233
 zole 309
 związki acyklowe 136 i n.
 „ alicyklowe 400 i n.
 „ amino-azowe 393

związki aromatyczne 360 i n.
 „ arseno-organiczne 256, 257
 „ arsonowe 258
 „ azoto-organ. 240 i n., 309 i n.
 „ azowe 389 i n.
 „ chinolinowe 430 i n.
 „ cyklo-parafinowe, p. związki
 alicyklowe
 „ cyklowe 360 i n.
 „ dwuazo-aminowe 393
 „ dwuazowe 390 i n.
 „ fosforo-organiczne 256
 „ hetero-cyklowe 421 i n.
 „ homologiczne 146
 „ hydro-aromatyczne 413 i n.
 „ indolowe 427 i n.
 „ izo-cyklowe 360—420, 421
 „ izomeryczne, p. izomerja
 kakodylowe 258
 „ karbo-cykl. aromat. 360 i n.
 „ „ niearomat. 410 i n.
 „ krzemu 260
 „ metalo-alkilowe 166—168, 260
 „ metaloido-alkilowe 254—260
 „ nasycone 126, 171 i n.
 „ nienasycone 126, 171 i n.
 „ nitrowe 382 i n., 386
 „ normalne 146
 „ obojnacze 259
 „ oksy-azowe 394
 „ o otwartych łańcuchach wę-
 głowych 136
 „ organ., zawierające siarkę
 254 i n.
 „ pirydynowe 430 i n.
 „ poli-hetero-cyklowe 421
 „ poli-metylenowe 410 i n.
 „ purynowe 288
 „ pyrolowe 426 i n.
 „ terpenowe, p. terpeny
 tłuszczowe 136
 „ tłuszcz., o mieszanej funkcji
 chem. 261 i n.
 „ tłuszcz. o pojedynczej funkcji
 chem. 136 i n.
 zymaza 185, 186, 330, 332

Żele 309

żelatyna 309, 317, 320
 żelazo-cyjanek potasu 247
 żelazo-szczawian potasu 271
 żółcień anilinowa 393, 394
 żywice 418

INDEKS NAZWISK.

Andersen 480
Avogadro 78, 102, 103

Bayer A. 356, 416
Beckmann 64, 113
Bemberg 354
Berthelot 162, 177, 371
Blomstrand 391

Boyle 70, 77
Braun J. 424
Buchner E. 186, 329, 330
Bunsen 78, 104

Cadet 259
Carius 92
Caventou 435
Chardonnnet 354
Chevreul 229
Crafts 373, 402 *i n.*

Davy 139
Diels 272
Dziewoński 409

Engler 150

Faraday 364
Fehling 305, 325, 335, 339, 341, 342
Fischer E. 289, 308, 319, 320, 321, 324, 325, 331
Fittig 373, 381
Frankland 168
Friedel 373, 402 *i n.*
Freund A. 210, 411
Freundlich 57, 58

Gay-Lussac 70, 72, 77, 247, 329
Graebe 381, 409
Griess 390
Grignard 167, 168, 201, 204, 209, 213, 228, 260, 261, 285
Guldborg 226

Harries 372
Henry 52, 58
Hoefer 150
Hofmann A. W. 208, 361
Hoppe-Seyler 151
Horhaczewski 289

Kekulé 368, 369, 370
Kemula 160
Kjeldahl 81, 89, 90, 91

Ladenburg 433
Le Bel 277, 278, 294
Liebermann 409
Liebig 84, 85, 249

Marchlewski L. 427
Mariotte 70, 77
Mendelejew 150, 259
Meyer V. 78, 102, 104, *i n.* 424
Millon 315
Mohr 74
Moissan 150

Natanson 403
Nencki M. 400, 427, 429
Nernst 114, 378
Neuberg 332
Nicol 295 *i n.*
Nobel 267

Pasteur 186, 301, 329
Pelletier 435
Perkin 416
Pregl 85
Przyrembel Z. 343

Radziszewski 150
Raoult 114
Runge 377, 425

Sabatier 364, 414, 424
Scheele 264
Schilling 79
Schönbein 352
Schützenberger 319
Schweizer 348, 354
Seignette 305, 325
Simpson 169
Sobrero 267
Soxhlet 11, 40
Stokes 8, 9
Świętosławski 64, 65, 110, 111

Teichmann 318, 427
Thiele 354
Tollens 325, 327, 328
Tolloczko 114, 116, 117
Tralles 188

Van't Hoff 42, 107, 277, 278, 294,
298, 300
Votoček 335

Waage 226
Wagner 416, 417, 420
Wallach 416
Westphal 74
Willstätter 357, 434
Winkler Cl. 260
Winkler J. 154
Wislicenus 413, 414
Wöhler 3, 286
Würtz 141, 142, 144, 373, 414

Zaleski 427
Zuber 151

ZAUWAŻONE OMYŁKI DRUKU.

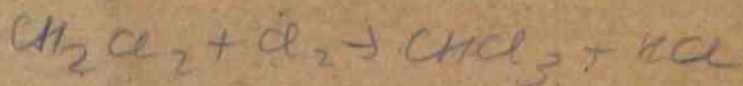
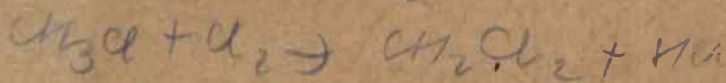
<i>Str.</i>	<i>Wiersz</i>	<i>Zamiast:</i>	<i>Winno być:</i>
8	19 od dołu	szybkością	szybkości
10	4 " "	Rys. 2	Rys. 2 i Rys. 12
11	5 " góry	o średnicy mniejszej	o średnicy porów mniejszej
"	8 " "	w sączku	w sączki
"	25 " "	przed	pod
20	<i>tekstpodrys.</i>	<i>K</i> — destylatorka	<i>D</i> — destylatorka
22	3 od góry	„adsorbcja“	„adsorbcja“
23	14 " "	oznaczony	oznaczymy
36	23 " "	405 mm	450 mm
37	14 " dołu	toluol	toluol
38	9 " "	ekstrahowany	ekstrahowany
40	16 " góry	jest mniejsza	jest większa
45	17 " dołu	w 1 czasie	w 1 czasu
46	16 " "	odrobinę	szczyptą
48	19 " góry	z tyl ciał	z tych ciał
52	21 " "	Ilość zadsorbowanego	Ilość zabsorbowanego
54	11 " dołu	<i>CaCl</i>	<i>CaCl₂</i>
55	<i>tekstpodrys.</i>	na adsorbencie <i>A</i>	na adsorbencie <i>A</i>
57	2 od góry	0·0001 cm ²	0·0001 cm
61	14 " dołu	którym jest	który jest
62	2 " "	wydobywającej	wydobywającej się
63	14 i 20 od dołu	Rys. 42	Rys. 43
69	9 od góry	niemianowa	niemianowana
70	16 " dołu	<i>Gay'-Lasacca</i>	<i>Gay'-Lussaca</i>
75	17 " góry	równowagą	równowagę
75	17 " "	ciężarników	ciężarków
80	12 " "	$\tau_p = 14 \cdot 6''$	$\tau_p = 44 \cdot 6''$
89	10 " "	azoto-organizacyjnego	azoto-organicznego
89	15 " "	atomierza	azotomierza
90	19 " "	wodę	wodą
91	25 " "	<i>HS₂O₄</i>	<i>H₂SO₄</i>
91	27 " "	<i>HSO₄</i>	<i>H₂SO₄</i>



Nr. Ks. мрт. 2985

12₁-

CH₄Cl₂ +



06015

Biblioteka Uniwersytetu
M. CURIE-SKŁODOWSKIEJ
w Lublinie

B 50729

BIBLIOTEKA U. M. C. S.

Do użytku tylko w obrębie
Biblioteki



1000173464