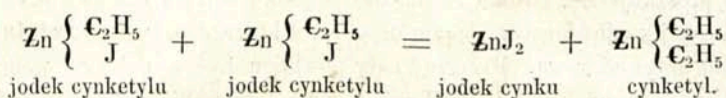
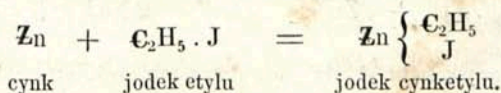
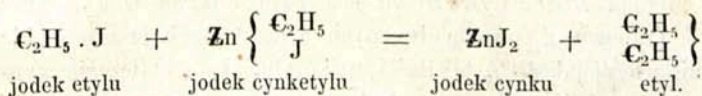


RODNIKI ZŁOŻONE Z METALI I RODNIKÓW ALKOHOŁOWYCH.

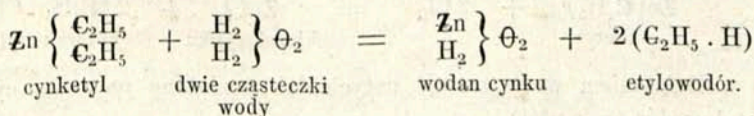
Cynketyl: $\text{ZnC}_4\text{H}_{10} = \text{Zn} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right.$ Cynketyl odkryty został w roku 1849 przez *Franklanda*, który otrzymał go działaniem nadmiaru cynku na jodek etylu. Tworzy się tu najprzód jodek cynketylu, który następnie w wyższej temperaturze rozkłada się na jodek cynku i cynketyl:



Przy użyciu nadmiaru jodku etylu tworzy się etyl (p. str. 169).



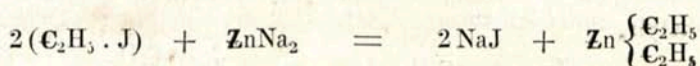
Dla otrzymania cynketylu na zasadzie metody powyższej, użyć należy jodku etylu w roztworze eterycznym (1 obj. eteru na 1 obj. jodku etylu), gdyż przy ogrzewaniu cynku z samym jodkiem etylu, pierwszy pokrywa się wkrótce kryształkami jodku cynketylu, które jako w jodku etylu nierozpuszczalne stają na przeszkodzie zetknięciu a wraz z tem i dalszemu działaniu cynku na jodek etylu. Eter rozpuszcza jodek cynketylu i usuwa tę niedogodność. Ogrzewanie dokonywa się w temperaturze 130°, w rurkach szklanych zatopionych, tak jakśmy to przy otrzymywaniu etylu podali. Można téż zamiast rurek szklanych użyć wprost cylindrów z kutego żelaza. Głównym warunkiem udania się całego procesu, jest dokładne pozbawienie wilgoci użytych materyałów, gdyż działaniem wody na cynketyl tworzą się gazowe produkta rozkładu, w szczególności etylowodór:



Po skończoném ogrzewaniu wprowadza się ciecz do naczynia napelnionego wodorem lub kwasem węglanym (roztwór cynketylu utlenia się

gwałtownie na powietrzu, a cynketyl czysty zapala się sam przez się w zetknięciu z powietrzem), i poddaje w powolnym strumieniu tych gazów przekropleniu na kąpieli piaskowej, w temperaturze którą dla zupełnego rozkładu jodku cynketylu, w końcu podnieść należy aż do 200°.

Przed paru laty *Rieth* i *Beilstein* podali metodę otrzymywania cynketylu, bez potrzeby użycia rurek szklanych zatopionych lub cylindrów żelaznych zamkniętych. Metoda ta polega na działaniu jodku etylu na aliaż cynku i sodu:

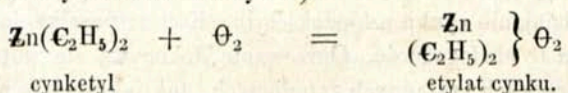


Jedną część sodu stapia się z czterema częściami cynku, otrzymany aliaż proszkuje się, nalewa równą ilością jodku etylu i ogrzewa w kolbie połączonej z oziębiaczem idącym do góry, z którego pary jodku etylu napowrót spływać mogą. Przyrząd cały powinien być wypełniony wodorem lub kwasem węglanym. Po kilku godzinach ogrzewania w kąpieli wodnej, operacja jest skończoną.

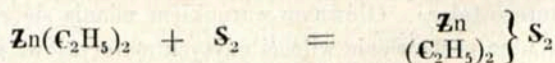
Metoda *Rietha* i *Beilsteina* jest bardzo łatwą w wykonaniu, ale zwykle (zapewne z powodu ubocznych a nieznanych jeszcze rozkładów), daje nie więcej jak 40% tej ilości cynketylu jaka z obliczenia wypada.

Cynketyl jest cieczą bezbarwną, łatwo płynną, ciężaru właściwego 1,1, zapachu szczególnego. Wre w 120°. Z eterem się miesza. Na powietrzu zapala się natychmiast i płonie białym płomieniem, wydającym gęste dymy tlenku cynku.

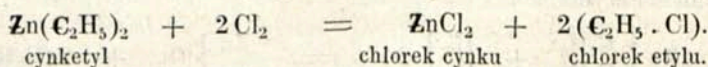
W roztworze eterycznym utlenia się na powietrzu na etylat cynku (obok octanu cynku i wodoru cynku):



Działaniem siarki przechodzi w siarkoetyl at cynku:



Działaniem haloidów wydaje haloidek cynku i haloidek etylu, np.:



Działaniem wody zostaje natychmiast rozłożony na wodan cynku i etylowodor (p. wyżej).

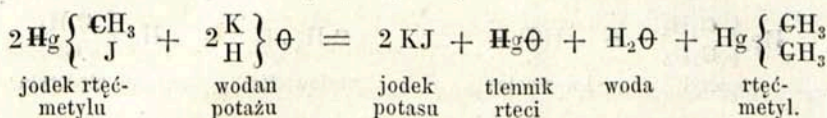
Cynkmetyl ma zupełnie podobne własności jak cynketyl. Ciężar jego właściwy jest 1,386. Wre w 46°. **Cynkamyl** nie zapala się już sam

przez się na powietrzu, tylko dymi i utlenia się. Wre w 220°, ma ciężar właściwy 1,022.

Rtęcmetyl: $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ (*Frankland*). Działaniem jodku metylu na rtęć pod wpływem bezpośrednich promieni słońca, tworzy się w zwy- czajnej temperaturze po kilku dniach masa biała, krystaliczna, która jest jodkiem rtęcmetylu:



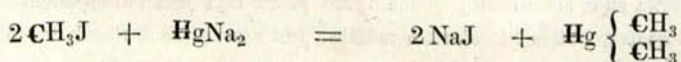
Jodek rtęcmetylu krystalizuje w łuszczyki, mające blask perłowej macy, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w alkoholu i w eterze. Topi się w 143°; w wyższej temperaturze sublimuje bez rozkładu. Ogrze- wany z wodanem potażu wydaje rtęcmetyl:



Rtęcmetyl tworzy się także przy działaniu cynkmetylu na sublimat:

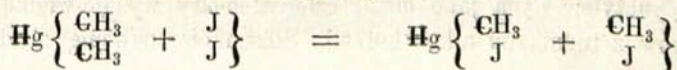


Najłatwiej wszakże i w największej ilości otrzymuje się rtęcmetyl przez nalanie amalgamatu sodu jodkiem metylu pomieszanym z małą ilo- ścią eteru octowego i następne przekroplenie (*Frankland i Duppa*).



Jodek metylu sam przez się nie działa na amalgamat sodu w zwy- czajnej temperaturze, ale za dodaniem kilku kropel eteru octowego roz- kład natychmiast się rozpoczyna i temperatura się podnosi. Jaką rolę odgrywa przytém eter octowy, dotąd nie wiadomo; pośredniczy on nieza- wodnie w przemianie jaka tu zachodzi.

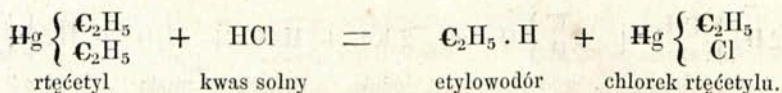
Rtęcmetyl jest cieczą bezbarwną, łatwo palną ale nie zapalającą się na powietrzu. Ciężar właściwy rtęcmetylu jest bardzo znaczny — 3,07; z powodu tak wysokiego ciężaru właściwego, szkło rzucone na rtęcmetyl pływa po powierzchni cieczy. Rtęcmetyl jest nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w alkoholu i w eterze. Wre w 93°. Zapach ma szczegó- lny, właściwy. Działaniem jodu lub bromu przechodzi w jodek lub bro- mek rtęcmetylu i jodek lub bromek metylu:



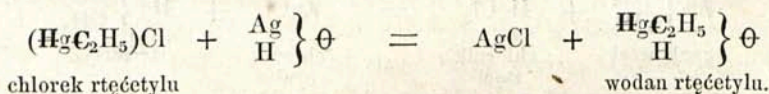
Rtęćetyl: $\text{Hg} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right.$ może być otrzymany temi samemi metodami co rtęćmetyl z tą różnicą, że przy zastosowaniu pierwszej z metod wyżej podanych, nie należy rtęci nalańd jodkiem etylu wystawiać na działanie promieni słońca, gdyż w takim razie tworzy się etyl i jodek rtęci (p. etyl); w zwyczajném zaś świetle dzienném po kilku tygodniach tworzą się kryształy jodku rtęćetylu (*Strecker*).

Rtęćetyl jest cieczą bezbarwną, ciężaru właściwego 2,44. W wodzie jest nierozpuszczalny, w alkoholu trudno, łatwo w eterze. Wre w 158° do 160°.

Działaniem stężonego kwasu solnego przechodzi w etylowodór i chlorek rtęćetylu:



Chlorek ten zachowuje się jak haloidek rodnika jednoatomowego, gdyż działaniem wilgotnego tlenku srebra, przechodzi w wodan rtęćetylu:



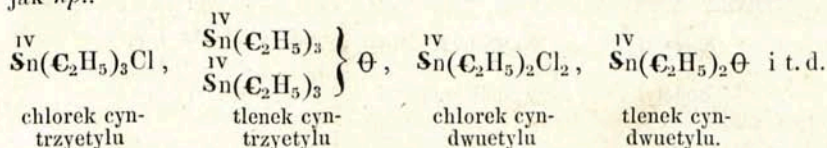
Rtęćetyl więc $[\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ zwačby się właściwie powinien rtęćdwuetylem, gdyż znamy związki rodnika: $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, w którym z dwóch jednostek powinowactwa rtęci metalicznój, jedna tylko przez etyl jest zobojętnioną i który stanowi właściwy rtęćetyl. Bardzo możliwą jest rzeczą, że związek ten nienasycony (HgC_2H_5) będzie mógł być otrzymany w stanie odosobnionym, gdyż odpowiada on kalomelowi (HgCl).

Wodan rtęćetylu nie krystalizuje, ale roztwór jego wodny ma odczyn silnie alkaliczny, wypędza amoniak ze związków, strąca glinę z roztworów jęj soli i daje z kwasami sole krystalizujące.

Rtęćamyl: $\text{Hg} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{smallmatrix} \right.$ jest cieczą bezbarwną ciężaru właściwego 1,66. W stanie czystym nie daje się przekroplić bez rozkładu, nawet pod zmniejszoném ciśnieniem, ale z parami wodnemi przechodzi bez zmiany. W wodzie jest nierozpuszczalny, w alkoholu trudno, łatwo w eterze. Względem haloidów zachowuje się jak rtęćmetyl i rtęćetyl.

Cynctyle: Cyna jako metal czteroatomowy wydaje wielką liczbę związków z rodnikami alkoholowemi. Stosunkowo najlepiej zbadane są

związki cynczteroetylu: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, cyntrzyetylu: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ i cyn-
dwuetylu: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Trzy te rodniki znane są w stanie odosobnionym.
Stanowią one ciecze bezbarwne, oleiste, nierozpuszczalne w wodzie, łatwo
palne ale nie zapalające się na powietrzu. Cynczteroetyl jest związkiem
nasyconym; nie łączy się też z innymi pierwiastkami bezpośrednio, gdy
przeciwnie cyntrzyetyl i cyndwuetyl wydają z chlorem, bromem, jodem,
tlenem i t. p. pierwiastkami, związki należące do typu cynczteroetylu,
jak np.:



Związki te dobrze krystalizują. Własności ich zbadane zostały
szczególniej przez *Löwiga* i *Cahours'a*.

Cynetyłe mogą być otrzymane działaniem jódku etylu na aliaż cyny
i sodu, lub działaniem cynketylu na chlorki cyny. W podobny sposób
otrzymują się i cynkmetryle.

Glinetyl: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (*Buckton* i *Odling*). Może być otrzymany
przez ogrzewanie rtęćetylu z glinem metalicznym. Ciecz bezbarwna, wy-
dająca na powietrzu gęste dymy. W cienkich warstwach zapala się sama
przez się i płonie płomieniem niebieskim o czerwonych brzegach, wydając
dymy glinki. Wre w 194° .

Podobny do glinetylu jest **glinmetryl**, który wre w 130° , a niżej 0°
krzepnie na pięknie skryształizowaną, przejrzystą masę.

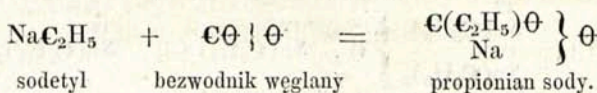
Sodetyl: NaC_2H_5 . Znany jest tylko w związku z cynketylem. Sod
metaliczny rozpuszcza się powoli w cynketylu i strąca odpowiednią ilość
cynku; po kilku dniach za oziębieniem do 0° , wydzielają się z gęstej cie-
czy kryształy związku: $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{NaC}_2\text{H}_5$ (*Wanklyn*). Związek
ten zapala się na powietrzu natychmiast z pewnym rodzajem wybuchu.
Działaniem wody rozkłada się na etylowodór, woda cynku i woda sody.
W wyższej temperaturze wydaje węglowodory, pozostawiając cynk i sod
metaliczny.

Ze związku cynketylu z sodetylem, nie udało się dotąd wydzielić
sodetylu, ale związek ten jest bardzo interesujący pod względem teore-
tycznym, z powodu że działaniem kwasu węglanego przechodzi w pro-
pionian sody (*Wanklyn*). Przemiana ta potwierdza formuły racjonalne
Kolbego, który jak wiadomo uważa kwasy tłuszczowe, za kwas mrów-

kowy, którego wodór zastąpiony jest przez rodniki alkoholowe. Kwas propionowy powstaje, podług tego przypuszczenia w skutek zastąpienia wodoru kwasu mrówkowego przez etyl:

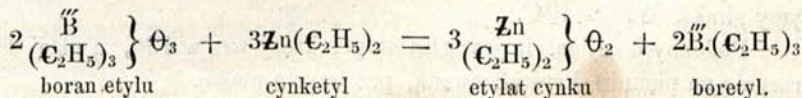


Działanie kwasu węglanego na sodetyl, wyjaśnia równanie następujące:



Oprócz rodników wyżej opisanych, powstałych przez połączenie pierwiastków mineralnych z rodnikami alkoholowemi, otrzymane jeszcze zostały: ołowioetyle, bizmutetyle, magnezoetyl, telluretyl, selenetyl i boretyl. Związki te albo są mało zbadane, albo mało interesujące. Opis ich pomijamy. Kilka słów tylko powiemy o boretylu, którego sposób tworzenia się jest ciekawy.

Boretyl: $\text{B}''(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (*Frankland i Duppa*) otrzymany być może, przez redukcją boranu etylu za pomocą cynketylu, który przechodzi przytém w etylat cynku:



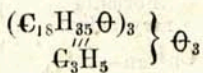
Boretyl jest cieczą bezbarwną, łatwo płynną, ciężaru właściwego 0,69. Zapach ma przenikliwy, drażniący i pobudzający do łez. Wre w 95°. W wodzie jest nierozpuszczalny. Na powietrzu zapala się sam przez się i płonie pięknym zielonym, kopącym płomieniem.

ZWIAZKI RODNIKÓW KWASOWYCH JEDNOATOMOWYCH

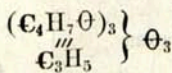
Najważniejszymi związkami tej rodziny są same kwasy, znane pod nazwą kwasów **tłuszczowych**. Po nich zasługują na większą uwagę aldehydy, acetony, bezwodniki kwasów, eter y złożone, amidy i haloidki rodników kwasowych ogólnego wzoru: $C_nH_{2n-1}O$.

Opiszemy najprzód metody ogólne otrzymywania powyższych związków, jakoteż niektóre ich cechy wspólne; następnie przejdziemy do opisu szczegółowego ważniejszych ogniw tych szeregów.

1. Kwasy tłuszczowe ogólnego wzoru: $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\} \text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ znajdują się w tłuszczach naturalnych i stąd nazwa ich pochodzi. Tłuszcze naturalne są, jak powiedzieliśmy, związkami, wyprowadzić się dającymi od potrójnej cząsteczki wody, w której połowa wodoru typowego (trzy atomy) zastąpiona jest przez rodnik trójatomowy gliceryl, a druga połowa przez trzy atomy rodników kwasowych ogólnego wzoru: $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}$. Tłuszcze więc są eterami złożonymi kwasów tłuszczowych i glicerylu, np.:

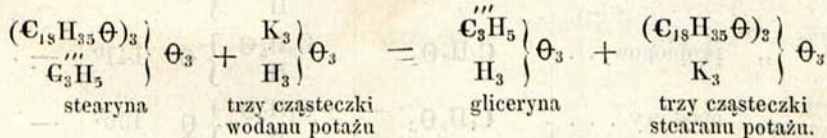


stearynian glicerylu
czyli stearyna

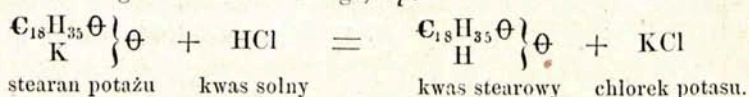


masłan glicerylu
czyli butyryna.

Działaniem alkaliów gryzących można otrzymać z danego tłuszczu glicerynę i sól alkaliczną odpowiedniego kwasu tłuszczowego (mydło) np.:



Z otrzymanej soli kwasu tłuszczowego łatwo wydzielić sam kwas, działaniem silnego kwasu mineralnego, np:

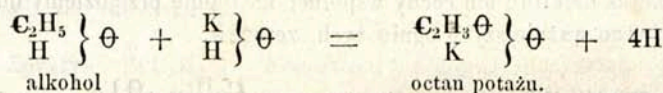


Metoda dopiero co podana zastosować się daje do otrzymywania wszystkich kwasów tłuszczowych z odpowiednich tłuszczów.

Kwasy tłuszczowe otrzymane być jeszcze mogą przez utlenienie odpowiednich alkoholów, np:



Jest to zastąpienie dwóch atomów wodoru rodnika alkoholowego przez jeden atom tlenu. Przy działaniu czynników utleniających, alkohole przechodzą często najprzód w aldehydy a następnie dopiero w odpowiednie kwasy (p. str. 132). Działaniem stopionego wodoru potażu, alkohole przechodzą bezpośrednio w sole odpowiednich kwasów tłuszczowych z wywiązaniem wodoru:



Interesujący sposób syntetycznego składania kwasów tłuszczowych podaliśmy przy opisie sodetylu (p. str. 223). Drugi sposób równie piękny, a łatwiejszy w zastosowaniu, podamy przy chlorkach rodników kwasowych.

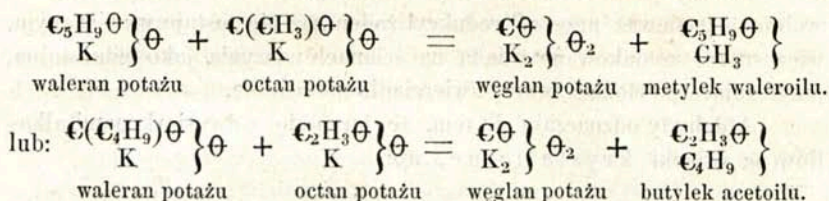
Kwasy tłuszczowe są, jak to sama ich formuła wskazuje, kwasami jednoatomowymi i jednozasadowymi. Po dzień dzisiejszy, znane są następujące kwasy tłuszczowe:

Nazwa kwasu	Formuła empiryczna: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$	Formuła racjonalna: $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	Punkt wrzenia:	Punkt topności:
Kwas mrówkowy . .	CH_2O_2	$\text{CH} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	100°	—
„ octowy	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	117°	—
„ propionowy . .	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	141°	—
„ masłowy . . .	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	156°	—

Nazwa kwasu	Formuła empiryczna: $C_n H_{2n} O_2$	Formuła racyjalna: $C_n H_{2n-1} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	Punkt wrze- nia:	Punkt topli- wości:
Kwas waleryanowy.	$C_5 H_{10} O_2$	$C_5 H_9 O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	175°	—
„ kaproilowy . .	$C_6 H_{12} O_2$	$C_6 H_{11} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	198°	—
„ enantylowy . .	$C_7 H_{14} O_2$	$C_7 H_{13} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	212°	—
„ kaprynowy . .	$C_8 H_{16} O_2$	$C_8 H_{15} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	236°	—
„ pelargonowy .	$C_9 H_{18} O_2$	$C_9 H_{17} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	260°	—
„ rutyłowy . . .	$C_{10} H_{20} O_2$	$C_{10} H_{19} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	—	27°
—	—	—	—	—
„ laurowy . . .	$C_{12} H_{24} O_2$	$C_{12} H_{23} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	—	43°
—	—	—	—	—
„ mirystynowy .	$C_{14} H_{28} O_2$	$C_{14} H_{27} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	—	53°
—	—	—	—	—
„ palmitowy . .	$C_{16} H_{32} O_2$	$C_{16} H_{31} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	—	62°
„ margarowy . .	$C_{17} H_{34} O_2$	$C_{17} H_{33} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	—	—
„ stearowy . . .	$C_{18} H_{36} O_2$	$C_{18} H_{35} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	—	69°
—	—	—	—	—
„ arachowy . . .	$C_{20} H_{40} O_2$	$C_{20} H_{39} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	—	75°
—	—	—	—	—
„ behenowy . .	$C_{22} H_{44} O_2$	$C_{22} H_{43} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	—	76°
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
„ cerotynowy . .	$C_{27} H_{54} O_2$	$C_{27} H_{53} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	—	78°
—	—	—	—	—
„ melisynowy . .	$C_{30} H_{60} O_2$	$C_{30} H_{59} O \left\{ \begin{smallmatrix} \theta \\ H \end{smallmatrix} \right\}$	—	88°

Kwas octowy jest podług *Kolbego* kwasem mrówkowym zawierającym w rodniku zamiast wodoru metyl, to też przy suchej destylacji octanu potażu z mrówkanem potażu tworzy się wodorek acetoilu, a przy suchej destylacji octanu potażu z octanem potażu tworzy się metylek acetoilu czyli aceton.

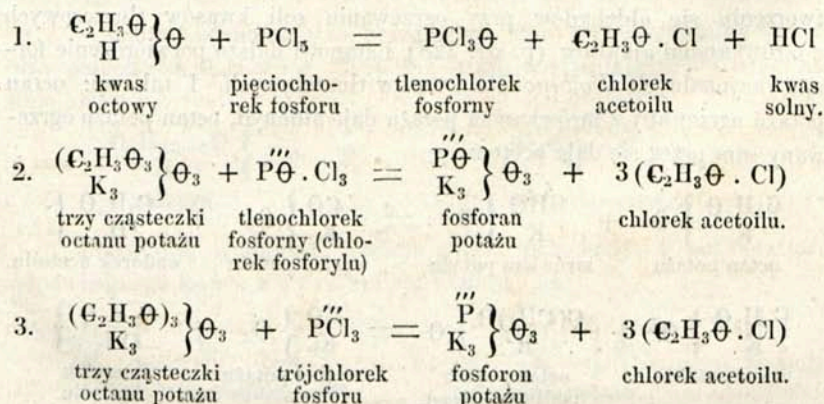
Sucha destylacja soli dwóch różnych kwasów tłuszczowych wydaje aceton, których skład racjonalny dwojako może być uważany, *np*:



Acetony tworzące się przy suchej destylacji soli jednego kwasu tłuszczowego, zawierające obok rodnika kwasowego rodnik alkoholowy o jeden atom węgla uboższy, nazywamy *acetonami normalnemi*; acetony zaś tworzące się przy suchej destylacji soli dwóch różnych kwasów tłuszczowych *acetonami mieszanemi*.

Acetony są ciałami obojętnemi, które stosunkowo trudno podlegają przemianom na zasadzie podwójnej wymiany, gdyż nie zawierają wodoru typowego. W zachowaniu okazują podobieństwo do aldehydów i tak jak aldehydy wydają związki krystaliczne z dwusiarconami alkaliów.

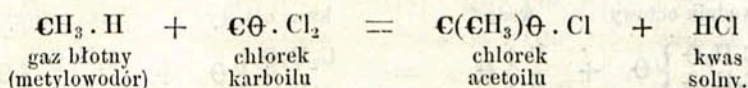
1. Chlorki rodników kwasowych otrzymują się działaniem pięciochlorku fosforu na kwasy tłuszczowe, lub działaniem tlenochlorku fosforowego lub trójlorku fosforu na sole kwasów tłuszczowych, *np*:



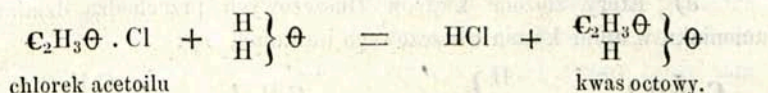
Pierwsza z tych przemian jest wymianą dwóch atomów chloru pięciochlorku fosforu za jeden atom tlenu kwasu octowego, druga wymianą trzech atomów acetoilu octanu potażu za jeden atom fosforylu tlenochlorku fosforowego; trzecia wymianą trzech atomów acetoilu octanu potażu za jeden atom fosforu chlorku fosforowego.

Chlorki rodników kwasowych mogą być syntetycznie złożone, jak to wykazał w roku bieżącym *Harnitz-Harnitzky*, działaniem chlorku karboilu (chlorek tlenku węgla, tlenochlorek węglany, bezwodnik chloorowęglański: $\text{CO} \cdot \text{Cl}_2$) na węglowodory ogólnej formuły: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

I tak gaz błotny przechodzi działaniem chlorku karboilu w chlorek acetoilu i kwas solny:



Ponieważ zaś chlorki rodników kwasowych już działaniem samej wody przechodzą w odpowiednie kwasy tłuszczowe, przeto metoda powyższa daje możność syntetycznego składania kwasów tłuszczowych:

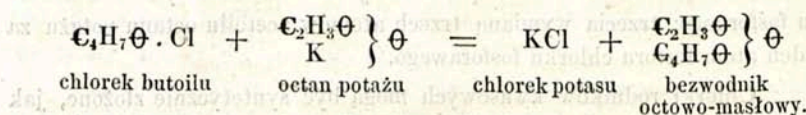
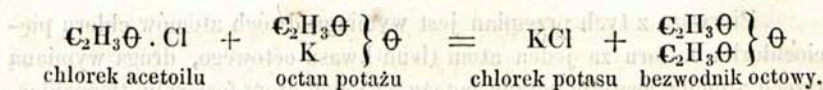


Chlorki rodników kwasowych doznają w ogóle z łatwością rozkładu na zasadzie podwójnej wymiany działaniem rozmaitych czynników, już w zwyczajnej temperaturze.

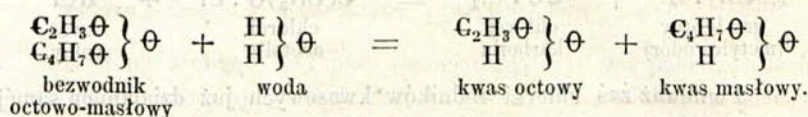
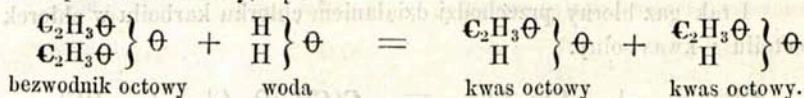
5. Etery kwasów tłuszczowych otrzymują się z alkoholów i kwasów tłuszczowych, za pomocą metod, które podaliśmy już przy alkoholach. Aby otrzymać eter złożony przez ogrzewanie samego kwasu z alkoholem, potrzeba ogrzania do wysokości bardzo temperatury w rurkach zatopionych; dla tego też częścię otrzymują się te związki alko przez ogrzewanie kwasu eterosiarczanego z solą kwasu tłuszczowego, albo przez nasycenie kwasem solnym roztworu kwasu tłuszczowego w alkoholu, albo wreszcie przez rozkład jodku rodnika alkoholowego solą srebra kwasu tłuszczowego.

Etery kwasów tłuszczowych mają i własności i zachowanie podobne do opisanych poprzednio eterów kwasów mineralnych.

6. Bezwodniki kwasów otrzymują się działaniem chlorków rodników kwasowych na sole kwasów tłuszczowych; bezwodniki te mogą być proste albo mieszane, np:

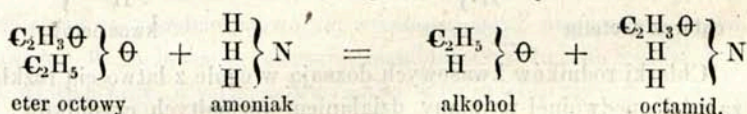


Bezwodniki działaniem wody, już w zwyczajnej temperaturze przechodzą powoli lub szybko przez wymianę wodoru za rodnik kwasowy w odpowiednie kwasy, np:



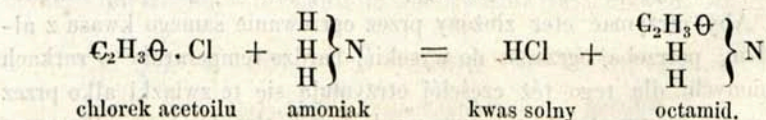
7. Amidy otrzymywane być mogą czterema metodami ogólnemi:

a) Etery złożone kwasów tłuszczowych przechodzą działaniem amoniaku w amid kwasu tłuszczowego i alkohol, np:

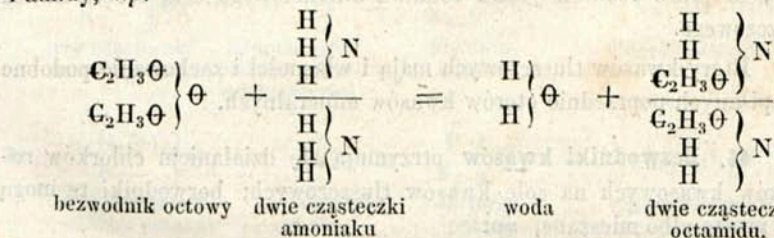


Jest to wymiana rodnika kwasowego za wodór amoniaku.

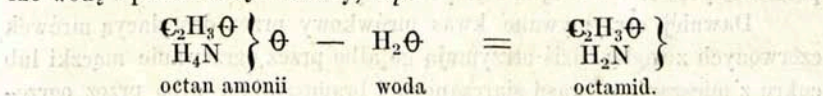
b) Chlorki rodników kwasowych wydają działaniem amoniaku, amid kwasu tłuszczowego i kwas solny, np:



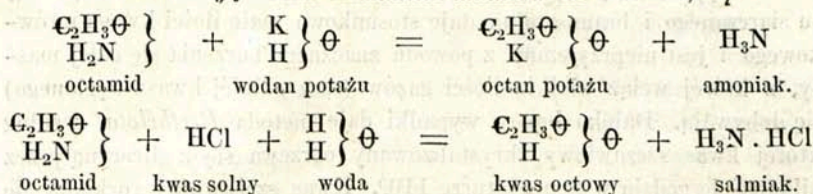
c) Bezwodniki kwasów przechodzą działaniem amoniaku w wodę i amidy, np:



d) Sole amonii kwasów tłuszczowych tracą w wyższej temperaturze wodę i przechodzą w amidy, np:

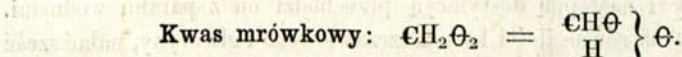
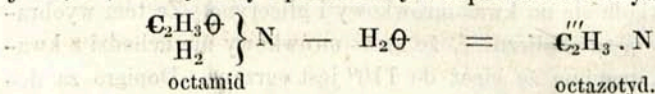


Amidy, tak jak wszystkie związki przez wystąpienie wody powstałe, odznaczają się tém, że przez przybranie wody odradzają się z nich łatwo związki pierwotne, jak tu kwas tłuszczowy i amoniak. Działaniem samej wody przemiana ta następuje dopiero w wysokich temperaturach, ale łatwo dokonać ją można działaniem alkaliów lub kwasów, np:



Amidy są ciałami obojętnymi, które zwykle względem kwasów odgrywają rolę zasad, a względem zasad rolę kwasów; z powodu że pochodzą od typu amoniaku wymieniają swój wodór za rodniki kwasowe, z powodu że zawierają już rodnik kwasowy wymieniają z drugiej strony tenże sam wodór za metale.

Działaniem czynników mających wielkie powinowactwo do wody, jak na przykład działaniem bezwodnika fosforowego, tracą amidy jeszcze jedną cząsteczkę wody i przechodzą w odpowiednie azotydy, np:

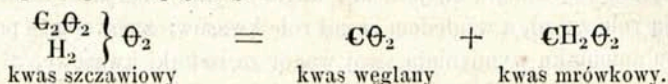


Alkohol metylowy przechodzi działaniem czynników utleniających, bezpośrednio w kwas mrówkowy. Aldehyd formoilowy ($\text{CH}\Theta \cdot \text{H}$), który powinien być pośrednim produktem utlenienia tego alkoholu, nie mógł być dotąd ani przy utlenieniu alkoholu metylowego, ani innym sposobem otrzymany i jest nieznan.

Kwas mrówkowy znajduje się gotowy w mrówkach; owady te w tak znacznej zawierają go ilości, że wprowadzone na arkusz papieru lakmusewego drogę swą znaczą szlakiem czerwonym. Oprócz tego znaleziono kwas mrówkowy w liszce *bombyx processionea*, we włoskach pokrzywy, w igielkach sosny, w pocie zwierzęcym, w soku śledziony, gruczołu pankreatycznego, w mięsie i t. p.

Kwas mrówkowy tworzy się przy utlenieniu wodorów węgla, ciał proteinowych, ciał w klój zmiennych i t. p.

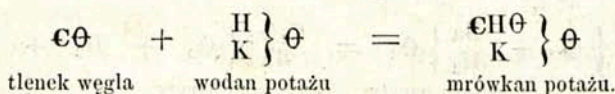
Dawniej otrzymywano kwas mrówkowy przez destylacją mrówek czerwonych z wodą; dziś otrzymują go albo przez ogrzewanie mączki lub cukru z mieszaniną kwasu siarczanego i braunsztajnu, albo przez ogrzewanie kwasu szczawiowego z gliceryną podług metody podanej przez *Berthelota*. Tworzenie się kwasu mrówkowego przy utlenieniu wodorów węgla łatwo pojąć przy uwzględnieniu że formuła mączki jest: $C_6H_{12}O_6$, że $\frac{1}{6} C_6H_{12}O_6$ jest: CH_2O , zaś $CH_2O + O = CH_2O_2$ (kwas mrówkowy). Destylacja wszakże wodorów węgla z mieszaniną kwasu siarczanego i braunsztajnu daje stosunkowo małe ilości kwasu mrówkowego i jest nieprzyjemna z powodu znacznego burzenia się całej masy, z której wciąż wielkie ilości gazów (szczególniej kwasu węglanego) się dobywają. Daleko lepsze wypadki daje metoda *Berthelota*, według której kwas szczawiowy skryształizowany ogrzewa się z gliceryną przez kilkanaście godzin w temperaturze 110° . Kwas szczawiowy rozkłada się przytém podług następującego równania:



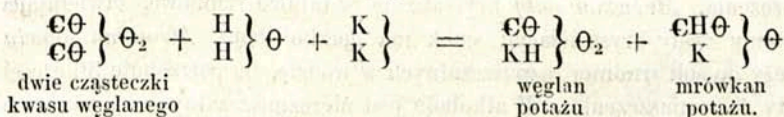
Rola jaką gliceryna odgrywa przy tym procesie nie jest jeszcze zbada-
na. To tylko jest pewne, że przy użyciu gliceryny rozkład jest bardzo
regularny i że gliceryna pozostaje po ukończeniu działania niezmienną.
Być może że tworzy się tu mrówkan glicerylu, który następnie działaniem
wody rozkłada się na kwas mrówkowy i glicerynę. Za tém wyobrażeniem
przemawia ta okoliczność, że kwas mrówkowy nie uchodzi z kwasem
węglanym, pomimo że ciecz do 110° jest ogrzana. Dopiero za do-
daniem wody i następną destylacją przechodzi on z parami wodnymi.
Najlepiej jest na równe ilości kwasu szczawiowego i gliceryny, nalać sześć
do siedmiu razy, ilość wody odpowiadającą ilości użytego kwasu szczawio-
wego i za każdym razem oddestylować. Ciecz otrzymaną zubożetnia się
węglanem sody, odparowuje do suchości i rozkłada mrówkan sody kwasem
siarczanym, czterema mniej więcej częściami wody rozcieńczonym. Jeżeli
otrzymany kwas mrówkowy ma być zupełnie pozbawiony wody, w takim
razie trzeba go przez nasycenie gęstą przeprowadzić w mrówkan ołowiu,
ten wysuszyć i rozłożyć siarkowodorem. Dla oddalenia wreszcie rozpu-
szonego w kwasie mrówkowym siarkowodoru przerektyfikować nad
mrówkanem ołowiu.

Kwas mrówkowy może być złożony syntetycznie z materiałów
mineralnych przez ogrzewanie (100°) tlenku węgla z wodanem po-

tażu, w naczyniu zamkniętém przez czas dłuższy. Wodan potażu pochłania tlenek węgla i przechodzi w mrówkan potażu (*Berthélot*):



Tworzy się również mrówkan potażu, jeżeli potas metaliczny w cienkiej warstwie pozostawiony jest przez 24 godzin pod dzwonem zawierającym kwas węglany i parę wodną (*Kolbe i Schmitt*):

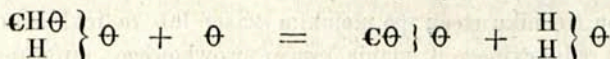


Kwas mrówkowy jest cieczą bezbarwną, ciężaru właściwego 1,235. Zapach ma ostry, przenikliwy; smak mocno kwaśny. Na skórze wywołuje plamę białą, która następnie zamienia się w pęcherzyk bardzo bołący. Wre w 100°. W temperaturze niższej od 0°, krystalizuje w bezbarwne listki. Z wodą i alkoholem miesza się we wszystkich stosunkach. Para kwasu mrówkowego jest palną i płonie za zapaleniem płomieniem niebieskawym.

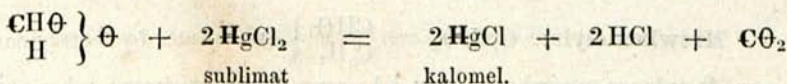
Kwas mrówkowy zawiera w sobie pierwiastki tlenu węgla i wody. Działaniem stężonego kwasu siarczanego doznaje rozkładu na te dwie części składowe:



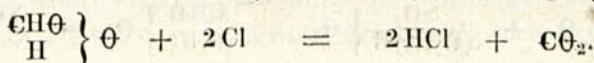
Kwas mrówkowy jest dość silnym czynnikiem redukcyjnym, odbiera wielu związkom tlen i przechodzi w kwas węglany i wodę:



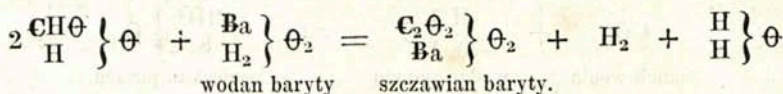
Redukuje on też sole srebra i sole rtęci, ale srebro nie osadza się w postaci zwierciadła na ścianach naczynia, tylko w postaci szarego proszku, a to z powodu wywieźywania się kwasu węglanego, jakie przy tej redukcji zachodzi. Z roztworu sublimatu, kwas mrówkowy strąca kalmel; działanie jakie tu zachodzi wyrazić się daje następującem równaniem:



Chlor sublimatu działa w powyższym procesie jak chlor wolny, który przeprowadza kwas mrówkowy w kwas solny i kwas węglany:



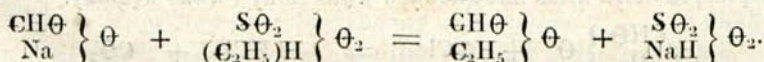
Kwas mrówkowy może być przeprowadzony w kwas szczawiowy działaniem nadmiary baryty w wyższej temperaturze:



Sole kwasu mrówkowego są w wodzie łatwo rozpuszczalne z wyjątkiem mrówkanu tlenku rtęci, który potrzebuje 520 części wody do rozpuszczenia. *Mrówkan sody* krystalizuje w tablice rombowe, zawierające 2 atomy wody krystalizacyi; smak ma gorzko słony. *Mrówkan ołowiu* należy do soli trudniej rozpuszczalnych w wodzie, bo potrzebuje 36 części wody do rozpuszczenia. W alkoholu jest nierozpuszczalny, co pozwala go odróżnić od podobnego doń octanu ołowiu, który rozpuszcza się w alkoholu z łatwością. Mrówkan ołowiu krystalizuje w słupy rombowe, mające smak słodko ściągający solom ołowiu właściwy.

Sole kwasu mrówkowego łatwo mogą być poznane po cechach, któreśmy opisując własności kwasu mrówkowego wyżej wymienili i z których najważniejsze teraz streścimy: 1^o Ogrzewane z kwasem siarczanym rozcieńczonym wywiewają zapach ostrego kwasu mrówkowego. 2^o Z kwasem siarczanym stężonym wywiewają tlenek węgla, gaz palący się płomieniem niebieskim. 3^o Z soli metali szlachetnych redukują metale. 4^o Z roztworów sublimatu strącają kalomel, który za ogrzaniem redukują dalej na rtęć metaliczną. Dostatecznie charakterystyczne jest jeszcze zachowanie się wolnego kwasu mrówkowego względem tlenku rtęci. Przy kłóceniu kwasu mrówkowego z tlenkiem rtęci tworzy się roztwór przejrzysty mrówkanu tlenku rtęci; po jakimś czasie lub za lekkim ogrzaniem, wskutek redukcyjnego działania kwasu mrówkowego, mrówkan tlenku przechodzi z wywiązaniem kwasu węglanego w mrówkan tlenku rtęci, który jest trudno rozpuszczalny; cała ciecz krzepnie na masę białych łuszek krystalicznych; za ogrzaniem do wrzenia lub po dłuższym przeciągu czasu łuszczyki te czernieją z powodu dalszej redukcji na rtęć metaliczną.

Mrówkan etylu: $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}\Theta \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \Theta$ może być otrzymany przez destylacją mrówkanu sody z kwasem etylosiarczanym lub wprost z mieszaniną alkoholu i kwasu siarczanego:



ganicznych (szczególniej kwasów), jako produkt rozkładu, opierający się działaniu czynników rozkładających w danych warunkach.

Utlenienie alkoholu może być dokonane albo działaniem czynników chemicznych, albo działaniem organizowanych fermentów. Gąbka platynowa przeprowadza alkohol za pomocą tlenu powietrza w kwas octowy. Mieszaniny utleniające, jak chromian potażu z kwasem siarczanym, lub braunsztajn z kwasem siarczanym dają przy destylacji z wyskokiem, aldehyd i kwas octowy. Technicznie wszakże otrzymuje się kwas octowy z alkoholu, wyłącznie przez fermentację octową cieczy spirytusowych. Oprócz tego otrzymują dziś znaczne ilości kwasu octowego z cieczy wodnej tworzącej się obok smoły przy suchej destylacji drzewa.

Tak zwany ocet, który stanowi powszechnie używaną przyprawę do potraw, zawiera 2—4% kwasu octowego, małe ilości ciał organicznych azotowych i bezazotowych, małą ilość soli mineralnych (szczególniej siarczanów i chlorków) i dziewięćdziesiąt kilka procent wody.

Do otrzymywania octu z cieczy spirytusowych, są dotąd w użyciu dwie różne metody: jedna wymagająca stosunkowo długiego czasu, druga tak zwana szybkiej fermentacji (*Schnell-essigfabrication*). Pierwsza z tych metod zastosowywaną bywa szczególnie we Francji do otrzymywania octu winnego z win pośledniego gatunku. Druga, znana także pod nazwą metody *Schützenbacha*, używaną jest w Niemczech i u nas, do otrzymywania octu z zwyczajnej okowity.

Ocet winny otrzymują we Francji w sposób następujący. Beczki pomieścić mogące około 200 kwart cieczy i posiadające u wierzchu dwa otwory, jeden dla wprowadzenia cieczy, drugi dla przystępu powietrza, ustawiają rzędami w miejscowości, której temperatura nie przechodzi 25° do 30°, nalewają octem gotowym do połowy i na 100 kwart octu dodają dziesięć kwart wina. W tych warunkach wytwarza się na powierzchni cieczy pleśń rośliny mikroskopowej *mycoderma aceti*, która żyjąc na koszt rozmaitych substancji organicznych i mineralnych w winie zawartych, przeprowadza jednocześnie alkohol w kwas octowy za pośrednictwem tlenu powietrza (*Pasteur*). Jeżeli fermentacja w należytym jest biegu, wówczas wino po ośmiu dniach zamienione jest w ocet. Po ośmiu więc dniach odpuszczają dziesięć kwart octu winnego i dodają na nowo dziesięć kwart wina, tak że co osiem dni otrzymuje się z każdej beczki po dziesięć kwart octu. Sposób ten fabrykacji jest, jak z powyższego opisu wynika, pewnym rodzajem samowolnego kwaśnienia, któremu wina słabe nieraz mimowoli w przystępie powietrza podlegają.

Dla otrzymania octu z okowity, metodą *Schützenbacha*, postępuje się w sposób następujący. W dużą beczkę (fig. 14) opatrzoną dwoma dnami, z których górne jest podziurawione, wprowadzają się wióry drzewne, najlepiej bukowe. Na wióry przychodzi dno górne również dziurkami



(fig. 14).

opatrzonych; w dziurkach tych zawieszane są nitki, po których nalana ciecz spirytusowa jednostajnie na wióry splywa. Nad dnem dolnym znajdują się w ścianach beczki otwory z góry ku dołowi wywiercone; otworami temi powietrze w beczkę wstępuje, przychodzi z cieczą w wszechstronne zetknięcie i pozbawione tlenu uchodzi przez rurkę w pokrywie beczki osadzoną. Pokrywa opatrzoną jest jeszcze drugą rurką, która służy do nalewania cieczy. Okowitę rozcieńcza się kilkoma częściami wody, dodaje małą ilość ($\frac{1}{1000}$) cieczy

zawierającej ciała organiczne azotowe, np. soku kartofli, buraków, jeźmienia lub żyta-fermentowanego, wreszcie octu dobrego i nalewa częściami okowitę, tak aby powoli po wiórach splywała. Temperatura wewnątrz beczki podnosi się szybko, mniej więcej do 30° , a po dwu lub kilkorazowym nalaniu, alkohol cieczy spirytusowej, z powodu bardzo dokładnego na wiórach zetknięcia z powietrzem, przeprowadzony jest w kwas octowy.

Metoda *Schützenbacha* prowadząca szybko do celu i łatwa w wykonaniu, tę jedynie przedstawia niedogodność, że z powodu wielkiej ilości powietrza jaka przez przyrząd wyżej podany w krótkim czasie przechodzi, dość znaczna część alkoholu zostaje ulotniona i straconą, czy to w stanie alkoholu niezmienionego, czy też w stanie bardzo lotnego aldehydu, który się tu jako pośredni produkt utlenienia wytwarza. Nie ma tych niedogodności w metodzie francuskiej, ale za to, z niewiadomych dawniej a teraz dopiero przez p. *Pasteura* zbadanych przyczyn zdarza się, że zamiana na ocet albo wcale postępować nie chce, albo też zamiast silnego octu, otrzymuje się ciecz wodnista, stosunkowo małej wartości. Przeshkody w acetyfikacji przy metodzie francuskiej, pochodzą albo z wytworzenia się roślanki *mycoderma vini*, która spala zupełnie alkohol na kwas węglany i wodę, albo częściej jeszcze z ukazania się w beczkach szczególnego rodzaju wymoczków, które potrzebują powietrza do życia i sprowadzają inne

przemiany chemiczne. Póki ciecz jest pokryta cienką warstewką *mycoderma aceti*, póty wymoczki pozostają zebrane na wewnętrznych ścianach beczek, gdzie z powodu dziurkowatości drzewa są w możności chwycać cokolwiek powietrza i utrzymywać swe życie, choć z wielką trudnością. Biała powłoczka, którą na ścianach wewnętrznych beczek często zauważyć można, gruba na jeden mniej więcej milimetr, utworzona jest z ogromnej liczby tych wymoczków żyjących. Skoro tylko przez odlanie octu lub inne jakie mechaniczne przyczyny, warstwa *mycoderma aceti* ciecz na powierzchni pokrywająca zostaje zerwana, w takim razie wymoczki spieszą na wierzch i rozpoczyna się odmienny proces chemiczny a acetyfikacja jest albo wstrzymana albo znacznie zwolniona.

W skutek tych spostrzeżeń projektuje p. Pasteur aby do wina dodawać z góry pewną ilość zdrowych komórek *mycoderma aceti*, nie czekając na dobrowolne wytworzenie się tego fermentu. Tym sposobem rozwiniecie się jednocześnie wymoczków, stanie się niemożliwem, bo od razu utworzy się na powierzchni cieczy zupełnie szczelna powłoka *mycoderma aceti*, która nie dopuści rozwoju wymoczków. Oprócz tego, podług p. Pasteur, acetyfikacja postępuje w takim razie daleko szybciej, tak że 50 kwart cieczy dawać może dziennie 5 kwart doskonałego octu. W rezultacie więc, przez małą tę modyfikację unika się wszelkich przeszkód w zamianie alkoholu na kwas octowy, unika straty na alkoholu jaką pociąga za sobą metoda szybkiej fabrykacji, a ma się zapewnione korzyści, jakie ten ostatni sposób postępowania ze względu na szybkość procesu przedstawia.

Ocet handlowy bywa fałszowany dodatkiem kwasu siarczanego, którego mała ilość nadaje mu smak bardzo kwaśny. Zafałszowanie tego rodzaju odkryć można za pomocą roztworu chlorku wapnia. Ilość siarczanów w naturalnym occie nigdy nie jest tak wielką, aby utworzony gips nie mógł być rozpuszczonym, ale jeżeli ocet jest zafałszowany kwasem siarczanym, w takim razie za dodaniem chlorku wapnia utworzy się osad gipsu. Można także odparować ocet z małą ilością cukru krystalicznego, w kąpieli wodnej; w razie obecności kwasu siarczanego wolnego, cukier działaniem jego zostanie zwęglony.

Czasem zafałszowują ocet przez nalanie go na materyały roślinne mające smak ostry, palący, jak np. na nasienie musztardy, na tak zwane wilcze łyko i t. p. Tego rodzaju zafałszowania odkryć się dają przez zobojętnienie octu węglanem sody; jeżeli ocet jest fałszowany, w takim razie smak po zobojętnieniu zamiast przejść w czysto słony, pozostanie ostrym.

Dość znaczne ilości kwasu octowego, otrzymują teraz technicznie z cieczy wodnej wytwarzającej się przy suchej destylacji drzewa



ND. 103

