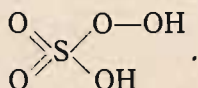


POCHODNE NADTLENKU WODORU.

Pochodne H_2O_2 mogą być dwóch typów: 1) wyprowadzane z tego związku przez zamianę jednego jego wodoru na resztę organiczną t. zw. wodoronadtlenki, oraz 2) przez zastąpienie obydwóch wodorów — nadtlenki.

Związki te, niezbyt jeszcze szczegółowo zbadane, dzielimy na wodoronadtlenki i nadtlenki alkoholów, aldehydów, ketonów, kwasów i t. d. Do ich otrzymywania służy nadtlenek wodoru, lub kwas Caro:



Działając dwutlenkiem wodoru na kwasy alkylosiarkowe, otrzymujemy zależnie od ilości użytego odczynnika wodoronadtlenki lub nadtlenki alkoholów.

Wodoronadtlenek metylu, CH_3OOH , został otrzymany tylko w postaci roztworu wodnego; tworzy on sole silnie wybuchowe, wskutek czego bliższe nad nim badania zostały zaniechane (B a e y e r).

Wodoronadtlenek etylu, C_2H_5OOH , jest znacznie od poprzedniego trwalszy, występuje jako ciecz, wrząca w temp. 95° ; reaguje jak słaby kwas, tworząc sole; jest silnym środkiem utleniającym: łatwo odbarwia roztwory nadmanganianu potasowego, wypycha jod z jodku potasowego, przeprowadza kwas siarkawy w siarkowy, a para jego utlenia rtęć. Pod katalitycznym wpływem molekularnego srebra rozkłada się z wybuchem; w wytworzonych w ten sposób produktach znaleziono alkohol etylowy, aldehyd i kwas octowy oraz ślady związków więcej złożonych. Tlenek srebra, który, jak wiadomo, reaguje z H_2O_2 , ulegając redukcji, z wodoronadtlenkiem etylu zachowuje się biernie.

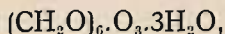
Nadtlenek metylu, CH_3OOCH_3 , jest to gaz bliżej nie zbadany.

Nadtlenek etylu, $C_2H_5OOC_2H_5$, tworzy ciecz, wrzącą w temp. 65° , jest ciałem trwałem chemicznie obojętnem.

Wodoronadtlenki aldehydów są więcej zbliżone do związków addycyjnych aldehydów z H_2O_2 , niż do typowych pochodnych nadtlenku wodoru: tworzą się bezpośrednio z aldehydów i H_2O_2 , są bar-

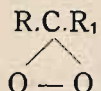
dzo nietrwałe, woda i alkalja rozkładają je na ciała wyjściowe. Monomery są prawie nieznanne, tylko B a e y e r opierając się na cechach więcej zewnętrznych, przypuszcza istnienie wodoronadtlenku chloralu w postaci monomerycznej. Wzór ogólny tych związków powinien być: $R.CH(OH)OOH$.

Nadtlenek aldehydu mrówkowego,



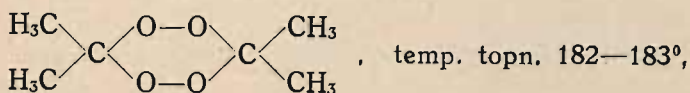
jest stały, krystaliczny, topnieje w temp. 51° , dosyć trwały w rozтворach rozcieńczonych.

Nadtlenki ketonów, ogólnego wzoru:

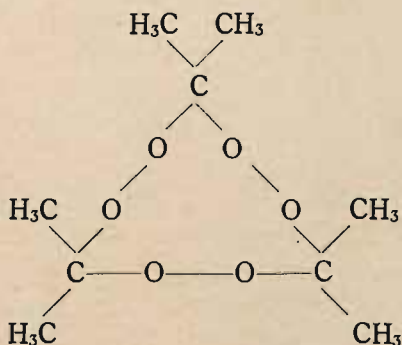


jak i nadtlenki aldehydów w postaciach monomerycznych w stanie czystym otrzymane nie zostały. Polimeryzują się one na związki dwu lub trójcząsteczkowe o charakterze obojętnym; w tych postaciach własności utleniające, tak charakterystyczne dla nadtlenków wogóle, są znacznie osłabione lub wprost ich brak.

Działaniem kwasu Caro lub 50% H_2O_2 w środowisku kwaśnem na aceton, otrzymujemy jego nadtlenek w dwóch odmianach polimerycznych, dwucząsteczkowej:



i trójcząsteczkowej o nast. wzorze przypuszczalnym:



Jest to ciało krystaliczne, chemicznie obojętne, nierozpuszczalne w wodzie, alkaliach i kwasach. Obydwa polimery pod wpływem stęż. kwasu siarkowego przechodzą prawdopodobnie w odmianę jednocząsteczkową, gdyż tylko w ten sposób można objaśnić zjawianie się wtedy własności utleniających.

Nadtlenki ketonu dwuetylowego i dwupropylowego są również dwucząsteczkowe.

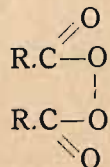
Dwuketony z nadtlenkiem wodoru dają związki spolimeryzowane, łatwo wybuchające, o wyglądzie masy szklistej.

Pochodne kwasów były wykryte najwcześniej (Brodie, 1864).

W o d o r o n a d t l e n e k a c e t y l u, $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}-\text{OH} \end{smallmatrix}$, nie jest wyodrębniony; jego roztwory są energicznym środkiem utleniającym.

J e d n o w o d o r o n a d t l e n e k k w a s u b u r s z t y n o w e g o, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}\cdot\text{OH} \end{smallmatrix}$, również silnie utlenia.

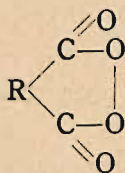
Nadtlenki kwasów jednokarboksylowych posiadają wzór ogólny nast.:



Cechą charakterystyczną wszystkich typowych nadtlenków jest ich zdolność do rozkładu z wydzieleniem tlenu czynnego; w stosunku do nadtlenków kwasowych własność ta występuje najwyraźniej w związkach o małym ciężarze cząsteczkowym, z jego zwiększaniem się spada do minimum. W ściśłym związku z powyższem jest, rzecz jasna, zdolność do utleniania.

N a d t l e n e k a c e t y l u, $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{C} \end{smallmatrix} \text{CH}_3$, jest to produkt stały, krystaliczny, topniejący z jednoczesnym rozkładem w temp. 30°. Wybucho bardzo łatwo i ze znaczną siłą.

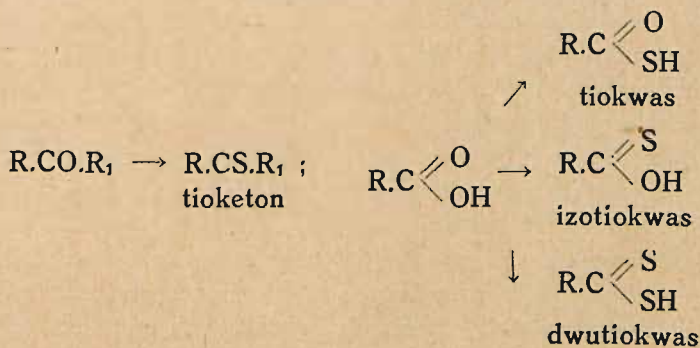
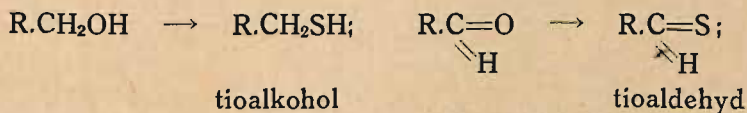
Nadtlenki kwasów dwukarboksylowych są dotychczas mało opracowane. Posiadają typ bezwodnikowy:



Ich budowa jest podobna do struktury nadtlenców kwasów jednokarboksylowych, lecz wskutek wytworzenia się pierścienia występuje w stosunku do tych ostatnich różnica we własnościach. Wszystkie nadtlenciki kwasów dwukarboksylowych, bez względu na wielkość cząsteczki, są bardzo nietrwałe, łatwo wybuchają od tarcia, uderzenia lub ogrzewania; utleniają energicznie.

ZWIĄZKI Z SIARKĄ.

W związkach, zawierających siarkę, może ten pierwiastek występować jako dwu, cztero lub sześciowartościowy. Połączenia dwuwartościowej siarki posiadają budowę analogiczną do związków tlenowych, a więc alkoholom odpowiadają tioalkohole czyli merkaptany, aldehydom i ketonom — tioaldehydy i tioketony, kwasom — tiokwasy, izotiókwasy i dwutiokwasy:

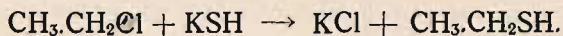


Tioalkohole czyli merkaptany.

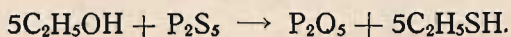
Podobnie jak alkohole możemy uważać za pochodne wody, tak tioalkohole czyli merkaptany będą to pochodne siarkowodoru.

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

1. Z pochodnych chlorowcowych węglowodorów i wodorosiarczzków, a zatem analogicznie do otrzymywania alkoholów:



2. Z alkoholów pod działaniem pięciosiarczku fosforu:



3. Z sulfochlorków przez ich redukcję cynkiem w kwasie siarkowym:



S ł o w n i c t w o i w ł a s n o ś c i. Nazwy tioalkoholów tworzymy z wyrazu merkaptan i rodnika, wchodzącego w skład danego związku, np. merkaptan metylowy, merkaptan etylowy.

Merkaptany posiadają wstrętny, trujący zapach. Merkaptan metylowy jest to w warunkach zwykłych gaz, dalsze jego homologie — ciecze. Początkowe szeregi związków tej klasy wrą znacznie niżej od odpowiadających im alkoholów, np.:

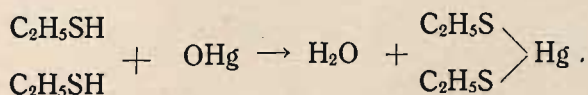
CH_3SH wrze w temp. $5,8^\circ$.

CH_3OH „ „ $64,7^\circ$.

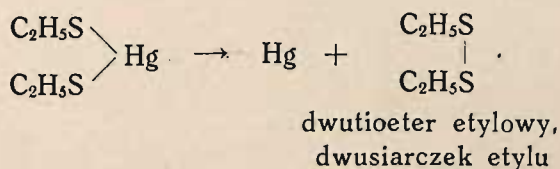
Różnica ta zmniejsza się w miarę zwiększania się cząsteczki, a merkaptan, zawierający 7 atomów węgla wrze już prawie w tej samej temp., co i alkohol n-heptylowy.

Merkaptany formalnie można zaliczyć do niepełnych estrów kwasu siarkowodorowego, lecz własności ich daleko odbiegają od cech innych estrów i bezspornie wiążą rodowo tioalkohole z alkoholami. Zgodnie z różnicą jaka zachodzi pomiędzy wodą a siarkowodem, merkaptany są kwaśniejsze od alkoholów, pochodne ich zaś t. zw. merkaptyny są trwalsze od alkoholów i bardziej od nich zbliżone do soli. Alkohole tworzą alkohole tylko z metalami lekkimi, merkaptany dają merkaptyny nawet z metalami ciężkimi:

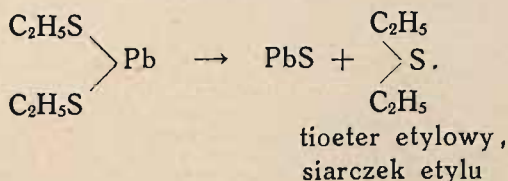
z rtęcią, ołowiem. Merkaptyd rtęciowy powstaje przez działanie tlenku rtęci na tioalkohol:



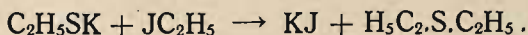
Merkaptydy rtęciowe są to związki bardzo dla tioalkoholów charakterystyczne; od nich „corpus mercurio aptum” (ciało chciwe rtęci) pochodzi druga nazwa tej gromady związków, skrócona na merkaptan. Rozpadają się one podczas ogrzewania, wydzielając rtęć i dając związki nazywane dwutioeterami lub dwusiarczками:



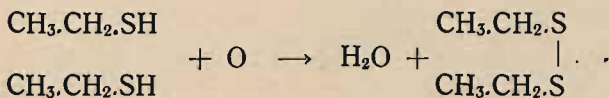
Inne merkaptyny w podobnych warunkach tworzą tioetery czyli siarczki, np:



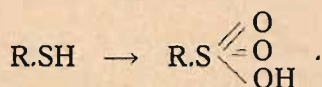
Podobnie jak i alkoholany reagują i merkaptyny z chlorowcopochodnymi, dając tioetery:



Utlenianie merkaptanów przebiega w ten sposób, że tlen atakuje wodór, związany z siarką, nie zaś z węglem. Działanie tlenu powietrza, łatwiej w obecności amoniaku, prowadzi do dwutioeterów:

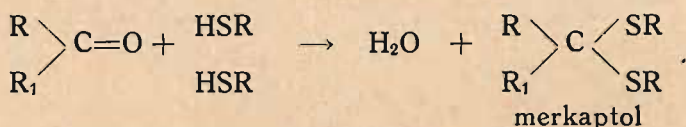
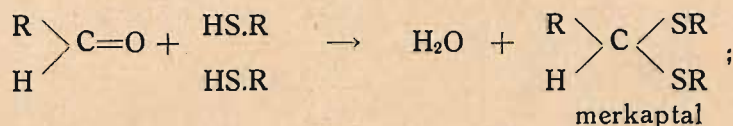


Wynikiem energicznego utleniania kwasem azotowym są kwasy sulfonowe:

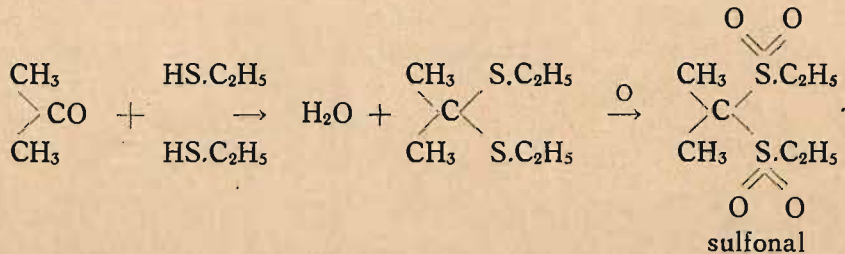


kwas sulfonowy

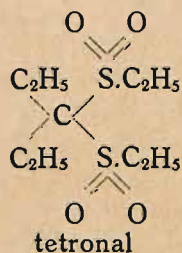
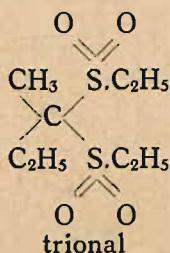
Merkaptany, reagując z aldehydami, dają merkaptale, z ketonami — merkaptole:



Te zaś utleniane roztworem nadmanganianu potasowego przechodzą w sulfony, o których będzie mowa nieco niżej. Z acetonu i merkaptanu etylowego tworzy się dwumetylodwuetylmerkaptol, z niego zaś sulfonal:



Sulfonal jest to ciało stałe krystaliczne, używane jako środek nasenny; jego analogami są trional i tetronal o wzorach nast.:

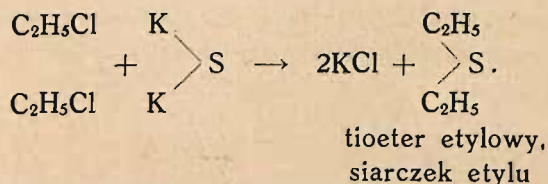


Tioetery.

Tioetery czyli siarczki alkylów stoją w takim stosunku do eterów, jak tioalkohole do alkoholów.

O t r z y m y w a n i e. W celu otrzymywania tioeterów korzystamy ze sposobów nast.

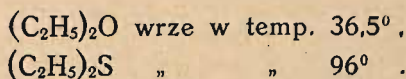
1. Z chlorowcopochodnych węglowodorów i siarczku potasowego:



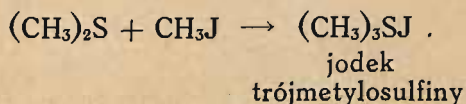
2. Z eterów i pięciosiarczku fosforu:



W ł a s n o ś c i. Tioetery występują jako ciecze i ciała stałe w wodzie nierozpuszczalne; w stanie niezupełnie czystym lub surowym mają zapach wstrętny; wrzą wyżej niż odpowiednie etery:

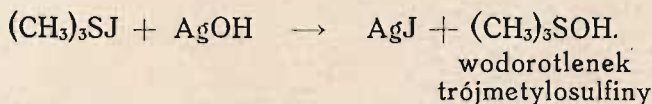


Siarczki alkylów mają zdolność łatwego łączenia się z bromem, jodem, haloidkami pewnych metali, zwłaszcza z chlorkiem rtęciowym. Przyłączanie to odbywa się wskutek przejścia siarki z dwuwartościowej w czterowartościową. Podobnie, wiążąc jodki alkylów, przechodzą tioetery w sulfiny, np.:

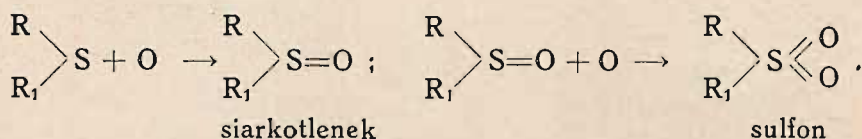


Produkty te mają charakter podobny do soli kwasu jodowodorowego. Za taką a nie inną budową sulfin przemawia także fakt, że związki te, jeżeli posiadają trzy różne alkyle, to są optycznie czynne, w czym widać analogję z czterowartościowym węglem.

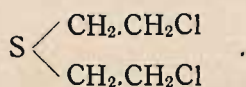
Działając na sulfiny wodą i tlenkiem srebra, uzyskujemy zastąpienie jodu przez grupę OH i przechodzimy do wodorotlenku sulfiny, materiału silnie zasadowego:



Podobnie jak w merkaptanach w początkowym stadium utlenienia utlenia się wodór, związany z siarką, a następnie siarka, tak i w tioeterach tylko siarka ulega utlenieniu, przechodząc z dwuwartościowej w czterowartościową, a potem w sześciowartościową; wytwarzają się siarko czyli sulfotlenki i sulfony:



Z pochodnych tioeterów wymienić należy siarczki dwuchloroetylowy — i peryt:



Można go otrzymywać z etylenu i dwuchlorku siarki; występuje jako bezbarwna ciecz oleista, zestalony topnieje w temp. 10 — 12°, pod ciś. zwykł. rozkłada się podczas wrzenia w temp. 215 — 217°. Jest to związek trujący i niezwykle silnie działający na skórę. W wojnie światowej był używany jako jedna z trucizn bojowych pod nazwą „gaz z żółtym krzyżem”.

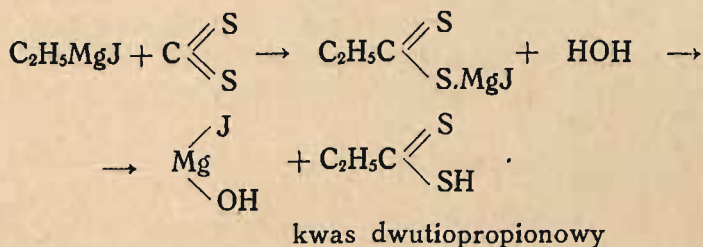
Tioaldehydy i tioketony.

Związki, należące do tych dwóch klas, powstają przez działanie siarkowodoru i kwasu solnego, jako środka odciągającego wodę, na aldehydy i ketony. Połączenia te posiadają zapach niezmiernie nieprzyjemny, są bardzo nietrwałe, ulegają polimeryzacji na odmiany potrójne.

Tiokwasy i dwutiokwasy.

Tiokwasy otrzymują się z kwasów i pięciosiarczku fosforu, a także z chlorobezwodników kwasów i wodorosiarczku potasowego. Są to, tak jak i poprzednio omawiane związki z dwuwartościową siarką, substancje o nieprzyjemnym zapachu. Pod wpływem wody nie tylko wolne tiokwasy, lecz również i ich sole ulegają rozkładowi na kwasy i siarkowodór lub siarczek. Estry tiokwasów tworzą się z chlorobezwodników kwasów i merkaptydów.

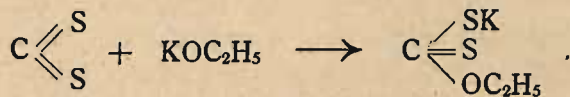
Dwutiokwasy wytwarzają się przez współdziałanie jodków alkylomagnezowych z siarczkiem węgla oraz następną reakcją z wodą:



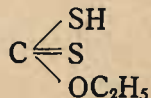
Pochodne usiarczone kwasu węglowego.

Z kwasu węglowego przez zamianę jego tlenów na atomy siarki możemy wyprowadzić pięć kwasów tiowęglowych.

Pod działaniem alkoholów na dwusiarczek węgla powstają związki o charakterze soli nazywane ksantogenianami; w szczególności, gdy użyć etylanu potasowego, to tworzy się ksantogenian potasowy:

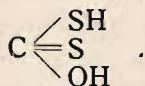


Z tej soli można otrzymać bardzo nietrwały kwas ksantogenowy:

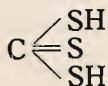


lub też przez podwójną jej wymianę z solami miedzi przejść do ksantogenianu miedziowego, który zmienia się na miedziawy o barwie

żółtej (skąd nazwa — ξαντός - żółty). Kwas ksantogenowy i jego sole są to pochodne kwasu dwutiowęglowego:



K w a s t r ó j t i o w ę g ł o w y :



otrzymujemy w postaci łatwo ulegającej rozkładowi cieczy oleistej z jego soli potasowej lub barowej pod wpływem kwasów. Te zaś sole powstają przez współdziałanie odpowiedniego siarczku z siarczkiem węgla:



ZWIĄZKI Z AZOTEM.

Pośród związków organicznych spotykamy połączenia, zawierające azot trój i pięciowartościowy. Uważać je możemy za pochodne odpowiednich związków azotu, jak NH_3 , $\text{H}_2\text{N.NH}_2$, NH_2OH , HNO_3 , HNO_2 i innych.

Znaczenie najważniejsze w szeregu alifatycznym posiadają pochodne amonjaku. Teoretycznie wyprowadzamy je przez zamianę wodorów amonjaku na różne reszty organiczne. Jeżeli reszty te składają się tylko z węgla i wodoru, to związki takie nazywamy aminami, gdy reszty zawierają grupę lub grupy alkoholowe — są to aminoalkohole. Analogicznie wyprowadzamy aminoaldehydy, aminoketony, aminokwasy.

Aminy.

Wymieniając w cząsteczce amonjaku jeden, dwa lub trzy atomy wodoru na jednakowe albo różne alkyle, dochodzimy do wzorów nast.: