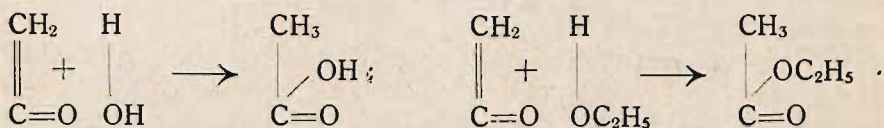


Jego analogi, wyprowadzane przez zamianę wodorów grupy  $\text{CH}_2$  na alkyle, otrzymują swe miana, tworzone od jakości alkylu z dodatkiem wyrazu keten, np. metyloketen:  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ .

Formalnie, ze względu na obecność w cząsteczce ketenów grupy  $\text{C}=\text{O}$ , należałoby je zaliczyć do kategorii ketonów, jednakże ich zachowanie się chemiczne zupełnie na to nie pozwala, nie wykazują one bowiem cech właściwych ketonom, a odznaczają się nietrwałością i, dzięki ugrupowaniu:



posiadają wybitną zdolność do reakcji przyłączania, charakterystyczną dla typowych związków nienasyconych. Jako przykłady przemian tego rodzaju podamy przyłączanie wody, którego rezultatem jest powstanie kwasu, przyłączanie alkoholów, dające w wyniku estry:



K e t e n:  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ , jest to bezbarwny trujący gaz o temp. wrzenia  $-56^\circ$ .

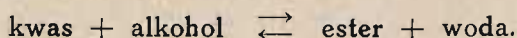
Wspomniany poprzednio podtlenek węgla:  $\text{O}:\text{C}=\text{C}:\text{O}$ , jest, zgodnie ze swym wzorem budowy, pierwszym z szeregu dwuketenem.

## ESTRY.

Estry, produkty współdziałania kwasów i alkoholów z jednoczesnym wydzieleniem wody, są w przyrodzie szeroko rozpowszechnione, jako tłuszcze, woski i tłuszcze.

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

W podanem określeniu estrów mieści się i ogólna metoda ich otrzymywania, z tem zastrzeżeniem, że w praktyce do mieszaniny kwasu i alkoholu dodają jeszcze środki wiążące wodę (np. stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), aby dzięki temu przesunąć równowagę całkowicie na prawo i uzyskać największą wydajność estru:



Oprócz metody powyższej znamy jeszcze inne sposoby ich wytwarzania, a więc z chlorobezwodników i bezwodników kwasów i alkoholów (patrz str. 135 i 138), z pochodnych chlorowcowych węglowodorów i soli metali alkalicznych i inne, stosowane rzadko, w wypadkach specjalnych.

### Własności zasadnicze i klasyfikacja.

Najistotniejszą cechą estrów jest ich zdolność do podlegania procesowi odwrotnemu w stosunku do ich tworzenia się, t. j. rozpadowi pod wpływem wody; hydrolizę tę przyspieszają tak kwasy, jak i ługi, a więc zarówno jony wodorowe, jak i wodorotlenowe.

Uwzględniając podobieństwo estrów do soli, dzielimy je na obojętne, kwaśne i zasadowe. Kwasy jednozasadowe z alkoholami jednowodorotlenowymi dają tylko estry obojętne; kwasy wielozasadowe z wymienionymi alkoholami mogą tworzyć estry bądź obojętne, bądź kwaśne; z kwasów zaś wielozasadowych i alkoholów wielowodorotlenowych mogą powstawać estry obojętne, kwaśne i zasadowe. Aby ułatwić sobie zapoznanie się z temi związkami, podzielimy je na dwie grupy: estry kwasów nieorganicznych i organicznych.

### Estry kwasów nieorganicznych.

#### 1. Kwasów chlorowców.

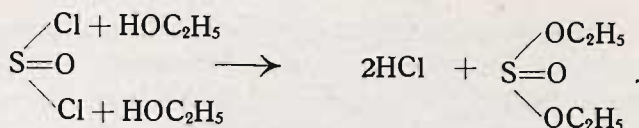
Estry kwasu chloro, bromo i jodowodorowego są to znane nam już pochodne chlorowcowe węglowodorów, lub chlorowcohydryny. Odbiegają one, z pewnemi wyjątkami, od innych estrów przede wszystkim trudnością, z jaką poddają się hydrolizie (patrz str. 41).

Jako przykłady estrów kwasów tlenowych chlorowców służyć mogą estry kwasu podchloraowego, np.  $\text{ClOC}_2\text{H}_5$ , i nadchloraowego, np.  $\text{ClO}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ ; związki te posiadają własności wybuchowe.

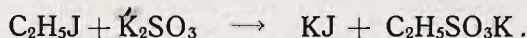
#### 2. Kwasów siarki.

Estry siarkowodoru posiadają także swe cechy specjalne i będą w swoim czasie rozpatrzone, jako siarczki i tioalkohole.

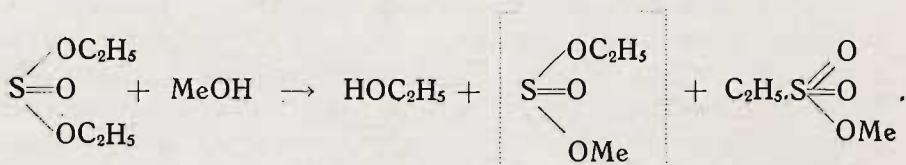
Estry kwasu siarkawego otrzymują się tylko przez działanie chlorku tionylu na alkohole:



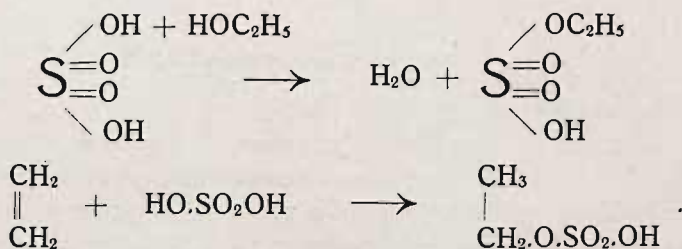
Współdziałanie jodków alkylów z siarczynami prowadzi do powstawania estrów siarkowych:



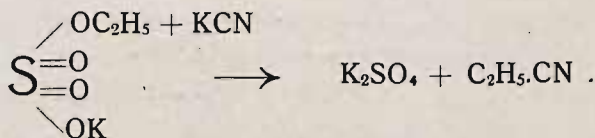
Podczas częściowej hydrolizy ulegają estry kwasu siarkawego izomeryzacji na sole kwasów alkylosulfonowych:



Kwaśne estry siarkowe, nazywane kwasami alkylosiarkowymi, wytwarzamy przez ogrzewanie ze stężonym (1,84) kwasem siarkowym alkoholów, lub węglowodorów szeregu etylenu:

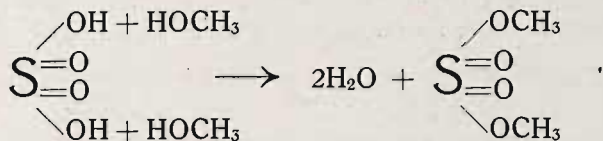


Są to związki nietrwałe, występują w postaci silnie kwaśnych cieczy, w wodzie rozpuszczalnych; ich sole wapniowe, barowe i ołowiane również rozpuszczają się w wodzie, co odróżnia kwasy alkylosiarkowe od kwasu siarkowego. Sole, osobliwie metali alkalicznych, stosowane są do syntez, np.:



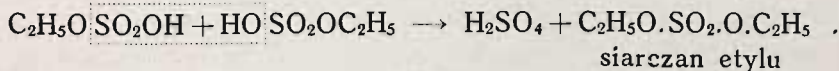


Chcąc otrzymać estry obojętne, należy działać na alkohole bądź dymiącym kwasem siarkowym:



siarczan metylu

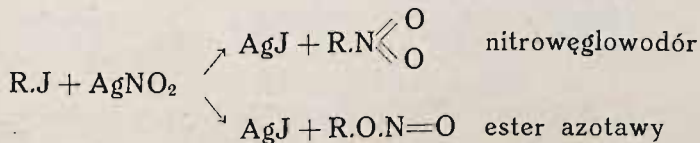
bądź ogrzewać estry kwaśne:



Siarczany alkylowe są to ciecze oleiste w wodzie nierozpuszczalne, trwalsze od estrów kwaśnych, destylują się bez rozkładu pod ciśnieniem zmniejszonym; para ich działa szkodliwie na organy oddechowe. W praktyce laboratoryjnej i przemyśle służą do alkylo-

### 3. Kwasów azotu.

Estry kwasu azotowego cechuje wielka łatwość powstawania, tworzą się bowiem wprost przez wysycanie alkoholów  $\text{N}_2\text{O}_3$ ; działając azotynem srebra na jodki alkylów, otrzymujemy obok nitrowęglowodorów także estry azotawe:



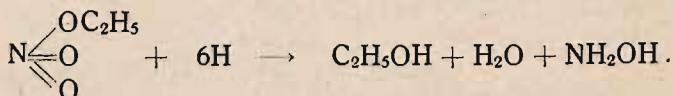
Są to przyjemnie pachnące ciecze, w wodzie nierozpuszczalne. Hydrolizują bardzo szybko: kwasy mineralne wywołują ich rozpad prawie momentalnie. Dzięki temu estry azotawe bywają stosowane zamiast azotynów w wielu przypadkach, w których potrzebny jest wolny kwas azotawy, ma to np. miejsce, gdy wytwarzamy z ketonów izonitrozoketony (patrz str. 99). Najczęściej używają do tych celów azotynu etylowego:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$  (temp. wrz.  $17^\circ$ ), lub azotynu izoamylowego:  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$  (temp. wrz.  $95^\circ$ ).

Estry kwasu azotowego i alkoholów jednowodorotlenowych otrzymujemy bezpośrednio ze składników, t. j. kwasu i alkoholu. Niezbędnym jednak warunkiem jest zupełne usunięcie z kwasu azotowego zawsze w nim znajdującego się kwasu azotawego; osią-

ga się to przez dodanie azotanu mocznika  $\left[ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \cdot \text{HNO}_3 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]$ , który

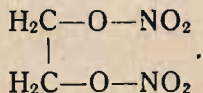
rozkłada kwas azotawy. Jest to konieczne z racji nast.: w warunkach, w jakich prowadzona jest reakcja, kwas azotowy tylko estryfikuje alkohol, lecz go nie utlenia, czynią to jednak nawet ślady kwasu azotawego, redukując się na tlenek azotu, a ten ulega utlenieniu przez kwas azotowy. Ten proces, początkowo powolny, szybko nabiera, wskutek ciepła reakcji, znacznej i coraz więcej wzmagającej się prędkości, mogącej spowodować zjawisko wybuchu. Tego rodzaju reakcje produktów przejściowych, postępowo potęgujące się coraz więcej, nazywają „indukowanymi”.

Estry azotowe alkoholów jednowodorotlenowych są to bezbarwne ciecze, destylujące się bez rozkładu; palą się płomieniem świecącym, a dopiero przegrzane wybuchają. Poddawane redukcji, dają w wyniku odpowiedni alkohol, wodę i hydroksyloaminę:

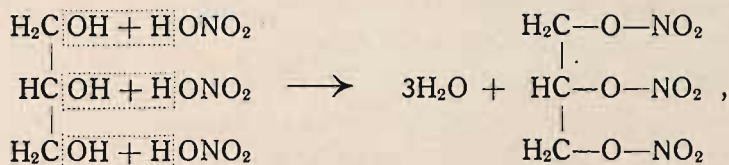


Azotan metylowy:  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$  wrze w temp.  $66^\circ$ , azotan etylowy:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$  — w temp.  $86^\circ$ .

Estry azotowe alkoholów wielowodorotlenowych otrzymujemy, działając na alkohole mieszaniną stężonych kwasów azotowego i siarkowego. W ten sposób uzyskujemy obojętny ester glikolu etylenowego:



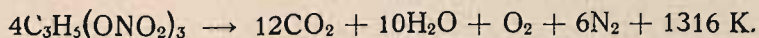
oraz posiadający duże znaczenie trójazotan gliceryny (Sobrero, 1843) w myśl równania:



nazwany nitrogliceryną niesłusznie, gdyż niezgodnie z jego budową, w związkach nitrowych bowiem azot związany jest bezpośrednio z węglem, w estrach — za pośrednictwem tlenu.

Nitrogliceryna—to bezbarwna, mało lotna ciecz trująca, w wodzie nierozpuszczalna, o cięż. właści. = 1,6. W stanie stałym jest dwupostaciowa: kryształy odmiany nietrwałej topią się w temp. około 3°, trwałej — nieco powyżej 13°.

Wszystkie azotany alkoholów wielowodorotlenowych są to substancje silnie i łatwo wybuchające; ich fabrykacja, przechowywanie i przewożenie wymagają wielkich ostrożności, wskutek czego sama nitrogliceryna, chociaż daje bardzo znaczny efekt miażdżący, ma bardzo ograniczone zastosowanie. Jej wybuch przebiega w myśl równania:

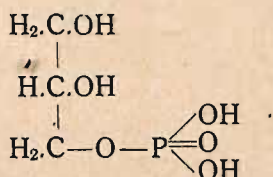


Dążenia do zmniejszenia niebezpieczeństwa, związanego z operowaniem nitrogliceryną, a głównie z jej przewozem, zostały uwieńczone wynikiem pomyślnym przez nasycanie nią ciał porowatych, w pierwszym rzędzie ziemi okrzemkowej (Nobel, 1867). Otrzymane w ten sposób masy plastyczne noszą nazwę dynamitów; są one znacznie bezpieczniejsze od nitrogliceryny i można je bez obawy transportować. Dynamity bywają dwóch rodzajów: jedne, w których substancje chłonnae są nieczynne, drugie — w których nitrogliceryną są nasycone ciała, biorące udział w wybuchu (mąka drzewna, mieszanina azotanów). W dużem użyciu są obecnie mieszaniny nitrogliceryny i bawełny kolodjonowej (estru azotowego błonnika o stosunkowo małej zawartości reszt kwasu azotowego), otrzymywane w postaci gęstej galarety, podobnej do żelatyny, skąd nazwy żelatyn miażdżących i dynamitów żelatynowych. Preparaty powyższe mają zastosowanie w górnictwie i do celów wojennych.

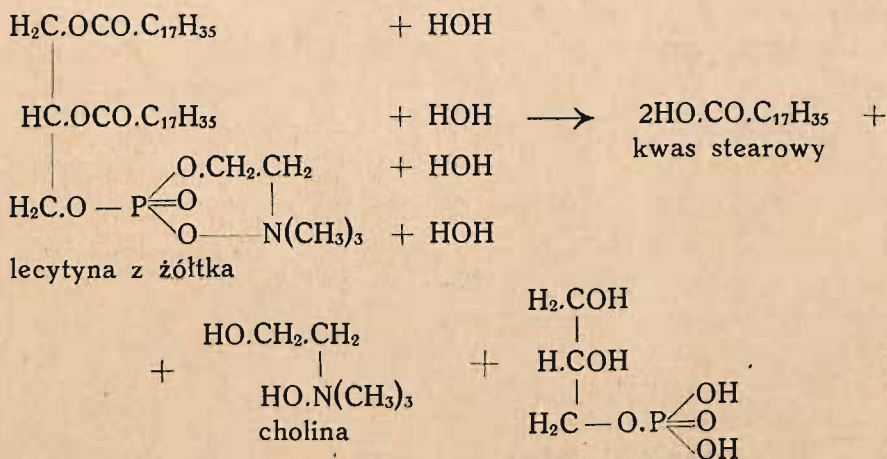


#### 4. Kwasów fosforu.

Największe znaczenie z estrów fosforowych, których teoria, dzięki trójjasadowości kwasu fosforowego, przewidyuje znaczną różnorodność, posiada t. zw. kwas glicerynofosforowy:



Stanowi on podstawowy składnik cząsteczki gromadki związków, znalezionych w przyrodzie żywej, nazywanych lecytynami; ich przykładem może być lecytyna, otrzymywana z żółtek jaj ptasich. Poddana hydrolizie, rozpada się ona na kwas stearowy, związek, zawierający azot — cholinę, i na kwas glicerynofosforowy:



#### Estry kwasów organicznych.

Estry kwasów jednokarboksylowych.

Jako przykład estrów kwasu mrówkowego przytoczymy mrówczan etylowy,  $\text{HC}=\text{O}$ , ciecz bezbarwna, wrząca

w temp. 55°. Posiada on zapach rumu i dzięki temu ma zastosowanie do sztucznej fabrykacji tego napoju.

Estry kwasu ortomrówkowego, metylowy:  $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$ , o temp. wrz.  $101^\circ$  i etylowy:  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , wrzący w temp.  $145^\circ$ , o których otrzymywaniu wspomnieliśmy już wyżej (patrz str. 123), bywają używane do prac syntetycznych.

Z estrów kwasu octowego największe znaczenie ma ester etylowy,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$   $\searrow$   $\text{OC}_2\text{H}_5$ , ciecz, wrząca w temp.  $77^\circ$ , o miłym za-

pachu, używany jako dobry rozpuszczalnik dla wielu ciał organicznych, w medycynie i w przemyśle perfumeryjnym. Octan amylu,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$   $\searrow$   $\text{O.C}_5\text{H}_{11}$ , (temp. wrz.  $139^\circ$ ) i maślan etylu:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}=\text{O}$   $\searrow$   $\text{OC}_2\text{H}_5$

(temp. wrz.  $99^\circ$ ) dzięki zapachom, które posiadają, są stosowane — pierwszy, jako esencja gruszkowa, drugi — ananasowa. Trójmaślan gliceryny:  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_3$  (temp. wrz.  $288^\circ$ ) znajduje się w maśle (3 — 4%); gdy nastąpi jego rozkład, masło nabiera nieprzyjemnego zapachu i gorzkawego smaku.

Ester etylowy kwasu walerjanowego:  $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{O}$   $\searrow$   $\text{OC}_2\text{H}_5$ , (temp. wrz.  $185^\circ$ ) pachnie jabłkami.

### W o s k i.

Do kategorii ciał, składających się głównie z estrów kwasów jednokarboksylowych i alkoholów jednowodorotlenowych, zawierających jednak obok nich jeszcze pewne ilości wolnych kwasów i alkoholów, należą rozmaite gatunki wosków. (Porównaj воск ziemny, str. 35). Powstają one tak w organizmach zwierzęcych, jak i roślinnych, jako wydzieliny powierzchni zewnętrznych: skóry, liści, owoców. Są to przeważnie ciała stałe, topniejące w temperaturach kilkudziesięciu stopni, na zimno kruche, ciepłe — plastyczne. Ulegają hydrolizie dosyć trudno, dzięki czemu w warunkach zwykłych bardzo długo utrzymują się bez zmiany.

Najgłówniejszym przedstawicielem produktów tego rodzaju jest воск, wyrabiany przez pszczoły, którego podstawowymi częściami składowymi jest palmitynian mirycylowy ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO.C}_{30}\text{H}_{61}$ ) i kwas cetylowy ( $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COOH}$ ). Воск surowy po przetopieniu i wybieleniu bądź na słońcu, bądź zapomocą rozтворów wody utlenionej, topnieje w temp.  $63 - 65^\circ$ . Służy on jako



cenny materiał do różnych celów, np. do wyrobu świec, past do nacierania podłóg.

Podobne do poprzedniego są woski roślinne: wydzielina liści palmy *Copernicia cerifera* — wosk *karnauba*, twardy, topniejący dosyć wysoko, gdyż w temp. 80 — 91°, oraz cały szereg substancyj woskowatych, stanowiących „barwę” na owocach, którą łatwo zauważyć u nas na śliwkach.

Woskiem również, w myśl podanego wyżej określenia, jest materiał, znajdujący się na wełnie owczej, a składający się głównie z estrów cholesteryny — alkoholu nienasyconego o budowie pierścieniowej —  $C_{27}H_{46}O$  — i kwasu palmitowego oraz cerylowego. Wosk ten, pozbawiony wolnych kwasów, ma wygląd żółtawej lepkiej masy; pod nazwą *lanoliny* służy do wyrobu maści leczniczych.

Przez ekstrahowanie benzolem węgla brunatnego uzyskujemy też substancję woskowatą, składającą się z estrów kwasu montanowego ( $C_{28}H_{37}COOH$ ), skąd nazwa — wosk *montanowy*.

### Tłuszcze i oleje.

Pokrewne woskom są materiały nazywane tłuszczami, gdy występują w warunkach zwykłych w postaci ciał stałych, olejami — gdy są w postaci cieczy. Od nich wszystkie połączenia łańcuchowe tak nasycone, jak i nienasycone otrzymały nazwę związków *alifatycznych* czyli *tłuszczowych*. Tłuszcze i oleje stanowią jedną z najważniejszych fizjologicznie gromad produktów organicznych.

Świat roślinny tworzy je z materiału nieorganicznego. Ustrój zwierzęcy pobrane w pokarmie tłuszcze rozkłada, a z produktów tego rozkładu, jak również z pobranych węglowodanów i białek, wytwarza inne właściwe danemu organizmowi tłuszcze, które odkładają się w różnych tkankach ciała zwierzęcego.

**Otrzymywanie.** Wyodrębnianie tłuszczów odbywa się kilku metodami. Tłuszcze zwierzęce, jak łój wołowy, szmalce, łój barani i inne, bywają wytapiane; oleje roślinne, jak np. lniany, rzepakowy, makowy, oliwę, otrzymują z ziarn lub z owoców zapomocą ich wyciskania w prasach. Powstała około r. 1850 metoda ekstrahowania tłuszczów i olejów (*Deiss*) początkowo siarczką węgla, obecnie benzyną, benzolem, trójchloroetylenem —  $CHCl=CCl_2$

(„tri”), czterochlorkiem węgla zyskała dosyć znaczne zastosowanie i rozpowszechnienie.

Właściwości i skład. W przyrodzie więcej rozpowszechnione są tłuszcze ciekłe, niż stałe. Tak jedne, jak i drugie w stanie zupełnie świeżym są to ciała bezbarwne, bez zapachu i bez smaku, — w wodzie i w zimnym alkoholu, z małemi wyjątkami, nierozpuszczalne; dobrze natomiast rozpuszczają się w wyżej wymienionych cieczach, służących do ich ekstrakcji, a także w eterze, chloroformie i innych rozczynnikach organicznych.

Podstawę, jakby trzon tłuszczów, stanowią pełne (obojętne) estry gliceryny i kwasów: palmitowego— $C_{16}$ , stearowego— $C_{18}$  i olejowego — również  $C_{18}$  — kwasu nienasyconego z szeregu etylenu. Estry te — glicerydy — nazywają: trójpalmityną, trójstearyną, trójoleiną. Badania dokładniejsze wykazały, że w skład tłuszczów wchodzi też glicerydy mieszane, t. j. takie estry, w których np. na miejscu jednej grupy wodorotlenowej gliceryny znajduje się reszta kwasu stearowego, gdy na miejscu dwóch pozostałych — reszty kwasu palmitowego lub podobne inne kombinacje. Jako składniki drugorzędne występują w różnej ilości i rozmaitej jakości, zależnie od gatunku tłuszczu, estry innych kwasów, mających zawsze parzystą liczbę atomów węgla w cząsteczce, nasyconych: głównie masłowego —  $C_4$ , laurowego —  $C_{12}$ , mirystynowego  $C_{14}$ ; nienasyconych o jednym wiązaniu podwójnem, np. kwasu erukowego —  $C_{22}$ , o kilku wiązaniach podwójnych: kwasu linolowego— $C_{17}H_{31}COOH$ , kwasu linolenowego— $C_{17}H_{29}COOH$  i t. p. W nieznacznych ilościach znajdują się w tłuszczach wolne alkohole i kwasy, a także estry alkoholów jednowodorotlenowych, a więc związki analogiczne do wosków; mamy tu na myśli estry cholesteryny — alkoholu o złożonej budowie pierścieniowej —  $C_{27}H_{45}OH$  i fitosteryny — alkoholu izomerycznego z cholesteryną. Obecność estrów cholesteryny jest cechą charakterystyczną tłuszczów zwierzęcych, fitosteryny — roślinnych.

Glicerydy kwasów nasyconych posiadają wyższe temperatury topnienia, niż glicerydy kwasów nienasyconych; zgodnie z powyższem im tłuszcz posiada w swym składzie więcej estrów kwasów nienasyconych, tem jego temperatura topnienia jest niższa. Wskutek tego jedne w temperaturze pokojowej występują w stanie stałym — tłuszcze, inne — jako cieczy — oleje. Ponieważ tłuszcze są to mieszaniny, więc topnienie ich odbywa się w szerokich interwa-



lach temperatury: łój wołowy topi się w granicach temp. 42 — 49°, barani: 44 — 51°, szmalec wieprzowy: 36 — 48°.

Do celów rozpoznawania i rozróżniania rozmaitych, często bardzo do siebie podobnych, gatunków tłuszczów posługują się w analizie technicznej szeregiem prób, z których przytoczymy ważniejsze. Oznaczanie ilości kwasów wolnych wykonywa się w ten sposób, że znaną ilość tłuszczu, rozpuszczoną w eterze i alkoholu, zobojętnia się ługiem sodowym — ilość miligramów zużytego KOH na 1 gr. tłuszczu nazywają liczbą kwasową; jest ona, rzecz prosta, miarą zawartości kwasów wolnych. Taka sama próba, dokonana z ługiem potasowym na gorąco, powoduje hydrolizę estrów i zobojętnienie całości kwasów; ilość potrzebnego do tego KOH jest to liczba zmydlenia, odpowiadająca sumie kwasów w postaci estrów i kwasów wolnych. Liczbę estrową otrzymamy, gdy od liczby zmydlenia odejmiemy liczbę kwasową. Związki nienasycone oznacza się, działając na tłuszcz w warunkach odpowiednich jodem, który łatwo przyłącza się do połączeń, posiadających wiązania wielokrotne; ilość zużytego jodu na 100 gr. tłuszczu — to liczba jodowa.

Tłuszcze, są to produkty nietrwałe; jako estry w cieple i pod wpływem wilgoci łatwo częściowo hydrolizują. Powstałe w ten sposób kwasy wolne ulegają dalszym zmianom, głównie utleniają się na związki o charakterze aldehydów i ketonów. Całość tych zjawisk, ujawniających się w zmianie wyglądu tłuszczu, w powstaniu nieprzyjemnego zapachu i gorzkawego smaku, nazywamy jełczeniem.

Drugim ważnym proces, który zauważamy tylko w pewnych olejach roślinnych, zawierających znaczniejsze ilości estrów kwasów nienasyconych, jest to ich zdolność do dawania z biegiem czasu stałych żywicowatych mas, tak zwane schnięcie. Zjawisko to jest uwarunkowane pobieraniem tlenu z powietrza i, jak się zdaje, polimeryzacją.

**Zastosowania.** Na czele rozległych i wielorakich zastosowań tłuszczów należy postawić użytkowywanie wielu z nich, jako produktów spożywczych. Głównym artykułem jest masło krowie, a także jego sztuczne naśladownictwa, w których podstawę stanowi łój wołowy i tłuszcze roślinne. Pierwsze takie masło sztuczne — margarynę — tańsze od naturalnego, sporządził na zamówienie rządu francuskiego *Mége-Mourier* (1869). Produkcja ta rozwinęła się bardzo znacznie. Jest ona w głównych zarysach następu-



jąca: z łożu wołowego wyciskają łatwo topne jego składniki — oleo-margarynę; dodają do niej odpowiednie ilości tłuszczu kokosowego, mleka niezbieranego lub zbieranego, estru masłowego gliceryny oraz nadają należne zabarwienie. Otrzymany w ten sposób produkt, z wyglądu i smaku łudząco do masła prawdziwego podobny, jest pierwszorzędnym środkiem odżywczym. W czasach obecnych produkują i inne surogaty masła, w których głównymi składnikami są tłuszcze roślinne. Z tłuszczów jadalnych wymienimy jeszcze szmalec wieprzowy, oliwę, otrzymywaną przez prasowanie na zimno owoców drzewa oliwnego, olej lniany, rzepakowy, makowy, sezamowy, a także tran, olej rybi, będący w klimacie zimnym podstawą pożywienia, pozatem stosowany dzięki obecności w nim nieznacznych ilości związków bromu, jodu i fosforu, jako środek leczniczy.

Pewne oleje, np. rzepakowy, tran stosują jako materiały do oświetlania, pewne inne służą jako smary. Ustępują one olejom smarowym mineralnym (patrz str. 34) z wielu względów, a przede wszystkim wskutek swej nietrwałości, wskutek łatwego rozpadu hydrolytycznego, którego wynikiem jest powstawanie kwasów wolnych, mogących zgryzać stykające się z nimi bezpośrednio części maszyn.

Cały szereg innych zastosowań tłuszczów i olejów wymaga ich przeróbki. Najprostszym takim procesem jest przeprowadzanie olejów, któremi, jak to już zaznaczyliśmy wyżej, przyroda darzy nas obficie, w znacznie pożyteczniejsze tłuszcze. Rzecz z punktu widzenia chemicznego polega na przemianie zawartych w olejach w znacznej ilości estrów kwasów nienasyconych, głównie olejowego, w estry kwasów nasyconych. Wykonanie tej reakcji, t. zw. hartowanie tłuszczów (Normann, 1902), dokonywa się prosto, przyłączając do olejów wodór pod katalitycznym wpływem molekularnego niklu.

Ważne znaczenie praktyczne posiadają oleje schnące, których głównym przedstawicielem jest olej lniany. Przez ogrzewanie do temperatury wrzenia wzrasta znacznie jego gęstość i lepkość prawdopodobnie głównie wskutek zachodzących zjawisk polimeryzacji; podobną zmianę wywołać można zapomocą przepuszczania powietrza przez olej ogrzany. Tak powstałe materiały nazywają olejami gęstymi i zaliczają je do pokostów. Te otrzymują się z olejów schnących przez ich ogrzewanie w obecności przenośników

tlenu, któremi są pewne sole ołowiu, manganu, kobaltu — nazywane *sykатыwami*.

Masa stała, wytworzona z wyschniętych olejów lub pokostów — *linoksyna* — aczkolwiek posiada ważne znaczenie techniczne, nie została dotychczas należycie zbadana; jej skład chemiczny nie jest stały. Linoksyna ma pewne cechy, zbliżające ją do kauczuku: w eterze się nie rozpuszcza.

Pokosty służą do wyrobu farb olejnych, lakierów tłustych; farby do drukowania i litografii produkują z olejów gęstych. Znany materiał, używany do wykładania podłóg, schodów i t. p., noszący nazwę *linoleum*, jest fabrykowany również z oleju lnianego, a ściślej z linoksyny, żywicy i mąki korkowej z dodatkiem odpowiednich ciał barwiących. Surogat kauczuku — *faktis* — powstaje, gdy ogrzewać olej lniany z siarką, lub z chlorkiem siarki.

Hydroliza tłuszczów jest prowadzona na wielką skalę. Wykonanie tego procesu może odbywać się różnemi sposobami: zapomocą ogrzewania z wodą pod ciśnieniem zwiększonym z dodatkiem wodorotlenku wapnia, magnezu, cynku, jako katalizatorów, a także z niewielką ilością kwasu siarkowego. Weszły też w użycie preparaty specjalne, mające zdolność emulgowania tłuszczów i ułatwiania im dzięki temu szybszej reakcji z wodą; do ich wyrobu stosują pewne frakcje ropy naftowej, a najwięcej znany jest odczynnik *Twiche'll'a*, otrzymywany przez działanie kwasu siarkowego na mieszaninę naftaliny i kwasu olejowego. Próbuja też z pewnem już powodzeniem naśladować przyrodę żywą i rozszczepiać tłuszcze tak, jak czynią to organizmy, zapomocą pewnych, wytwarzanych przez nie fermentów — *lipaz*; najlepsze usługi oddają tu nasłona rącznika (*Ricinus communis*). Ze wszystkich wymienionych dotychczas sposobów hydrolizy otrzymują się wolne kwasy, idące do wyrobu świec, i gliceryna. Hydroliza, prowadzona zapomocą ogrzewania tłuszczów z alkalkami, czyli zmydlanie właściwe, daje w rezultacie, jak już wiemy, glicerynę i sole kwasów — mydła.

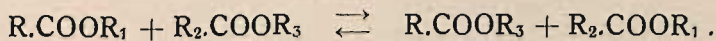
**Prace syntetyczne.** Naukowe badania analityczne tłuszczów zostały w głównych zarysach wykonane w pierwszej połowie XIX wieku (*Chevreul*). Prace syntetyczne w zakresie otrzymywania poszczególnych estrów gliceryny, z pierwszym, sztucznie otrzymanym estrem masłowym (*Pelouze*), należą do dawnych.



Nowy krok naprzód, ważny dla syntezy estrów niepełnych i mieszanych, stanowi metoda, pozwalająca na syntezowanie glicerydów o wiadomych pozycjach reszt kwasowych. Polega ona na współdziałaniu chloro lub bromohydrin gliceryny z solami sodowymi odpowiednich kwasów (Grün, 1905). Co zaś dotyczy otrzymywania mieszanin o składzie identycznym do tłuszczów naturalnych, to rzecz ta napotyka na wielkie, dotąd i w bliskiej przyszłości niepokonalne trudności. Składają się na nie przyczyny rozmaite, w pierwszym rzędzie różnorodność pod względem jakości i ilości składników, a także pewne zjawiska chemiczne, zachodzące z estrami w obecności alkoholów lub w mieszaninach samych estrów. Zjawisko pierwsze, analogiczne do hydrolizy, t. zw. a l k o h o l i z a, powoduje częściową zamianę, aż do ustalenia się równowagi, alkoholów wolnych w estry i odwrotnie, w myśl schematu:



reakcja druga polega na przejściu pewnych estrów w inne wskutek wymiany alkylów:



#### Estry kwasów wielokarboksylowych:

Estry kwasu szczawowego otrzymują się ze składników; kwaśne estry powstają wprost przez rozpuszczanie kwasu w danym alkoholu, obojętne — przez wysycanie takiego roztworu chlorowodorem. Obojętny ester metylowy:  $CH_3OOC.COOCH_3$ , stały, krystaliczny, o temp. topn.  $51^\circ$ , bywa wytwarzany w celu otrzymywania z niego czystego alkoholu metylowego. Ester etylowy:  $C_2H_5OOC.COOC_2H_5$ , jest to bezbarwna ciecz. To dziwne zjawisko, że ester metylowy jest ciałem stałym, ester etylowy natomiast cieczą, spotykamy również i w innych kwasach dwuzasadowych. Ester etylowy kwasu malonowego:  $C_2H_5OOC.CH_2.COOC_2H_5$ , ważny preparat do prac syntetycznych, otrzymuje się z kwasu jednochlorooctowego, cyjanku potasowego i alkoholu etylowego, występuje jako ciecz, dosyć przyjemnie pachnąca, o temp. wrz.  $195^\circ$ . Bursztynian metylowy:  $CH_3OOC.CH_2.CH_2.COOCCH_3$  jest ciałem stałym, etylowy:  $C_2H_5OOC.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$ , cieczą.