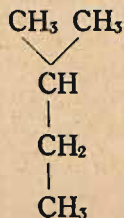


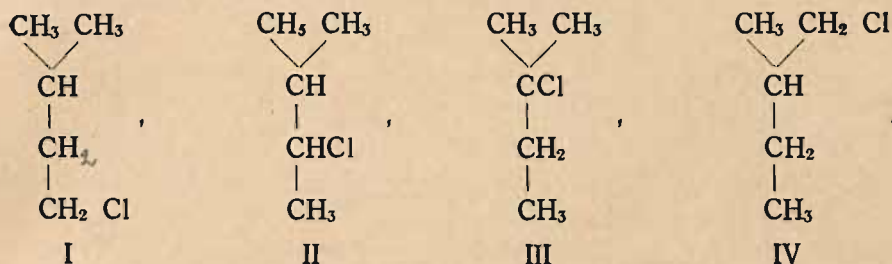
Podobnie i z węgla kopalnych uzyskujemy, prażąc je, gazy, ciecze i produkt stały. Najwięcej rozpowszechniona jest sucha destylacja pewnego gatunku węgla kamiennych, noszących nazwę węgla tłustych lub długopłomiennych. Otrzymane z nich gazy, po odpowiednim mechanicznym i chemicznym odczyszczeniu, składają się w połowie mniej więcej z wodoru, ze znacznej ilości metanu, mniej — innych węglowodorów, tlenku węgla, azotu — jest to gaz ś w i e t l n y. Na produkty ciekłe składa się w o d a p o g a z o w a, z której, dzięki zawartości w niej soli amonowych, otrzymują amonjak; oraz s m o ł a lub m a ż p o g a z o w a — skarbnica przeróżnych praktycznie ważnych związków pierścieniowych. Jako ciało stałe pozostaje k o k s. Od warunków prowadzenia suchej destylacji zależy w znacznej mierze jakość produktów otrzymywanych. W czasach ostatnich udało się przez prażenie węgla nie tylko brunatnych, lecz i kamiennych, osiągnąć frakcje analogiczne do pewnych porcji destylatu ropy naftowej.

POCHODNE CHLOROWCOWE WĘGLOWODORÓW.

Związki nasycone, zawierające w swym składzie węgiel, wodór i chlorowce, nazywamy pochodniami chlorowcowymi węglowodorów szeregu metanu. Wymianie na chlorowiec ulec może jeden, dwa lub wiele atomów wodoru, a więc węglowodorom nasysonym o wzorze $C_n H_{2n+2}$ odpowiadać będzie teoretycznie nieskończenie wielka liczba szeregów chlorowcopochodnych, a mianowicie: $C_n H_{2n+1}X$, $C_n H_{2n}X_2$, $C_n H_{2n-1}X_3$, i t. d.

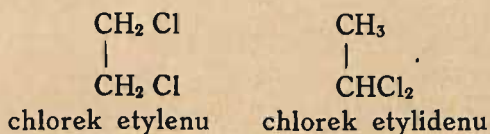
I z o m e r j a. W szeregu związków jednochlorowcowych zjawisko izomerji jest zależne od dwóch przyczyn: 1) od budowy łańcucha, a więc tak samo, jak w węglowodorach, 2) od położenia chlorowca względem atomów wodoru, stąd np. dla chlorku izoamylu mamy 4 formy izomeryczne:





Chlorowcopochodna, w której chlorowiec stoi przy węglu, związanym z dwoma atomami wodoru, nosi nazwę pierwszorzędnej lub pierwszorzędowej (w naszym przykładzie I, IV), gdy chlorowiecłączony jest z węglem, przy którym znajduje się jeden atom wodoru, — drugorzędnej, albo — rzędowej (II), przy węglu zaś niewodornionym trzeciorzędnej lub — rzędowej (III).

W szeregu dwuchlorowcopochodnych do wymienionych już dwóch przyczyn izomerji dołącza się jeszcze trzecia: położenie atomów chlorowca względem siebie, np. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ jest wzorem sumarycznym dwóch związków izomerycznych: w jednym każdy atom chloru stoi przy oddzielnym węglu, w drugim obydwa — przy jednym:



Słowniktwo. Nazwy chlorowcopochodnych tworzą się bądź z przystawki, oznaczającej liczbę atomów i jakość chlorowca i nazwy węglowodoru, od którego związek pochodzi: dwuchlorometan — CH_2Cl_2 , trójbromopropan — $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{Br}$, bądź na podobieństwo soli kwasów chlorowcowodorowych, wymieniając rodnik; chlerek metylu — CH_3Cl , bromek metylenu — CH_2Br_2 .

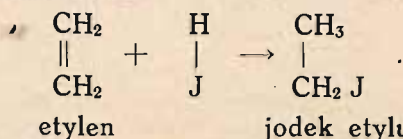
Otrzymywanie:

1. Przez współdziałanie węglowodoru nasyconego i chlorowca. Chlorowanie węglowodorów gazowych przebiega w temperaturze zwykłej, bromowanie wszystkich i chlorowanie ciekłych i stałych węglowodorów zachodzi już tylko w temperaturach wyższych. Jodowanie nie osiąga celu, gdyż wytworzony jodowódor redukuje powstały jodek z powrotem na węglowódor. Ten sposób chlorowania

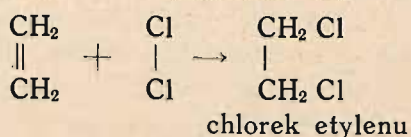
i bromowania nie jest praktyczny, otrzymujemy bowiem zazwyczaj w rezultacie mieszaninę chlorowcopochodnych przeważnie trudną do rozdzielania. Metoda następna prowadzi łatwo do dobrych wyników.

2. Z węglowodorów nienasyconych:

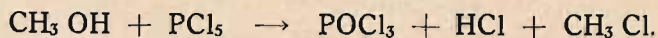
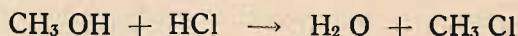
a) przyłączanie chlorowcowodorów; łatwość łączenia się zmniejsza się w kierunku: $HJ \rightarrow HBr \rightarrow HCl$.



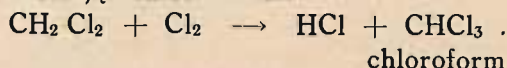
b) przyłączanie chlorowców; najłatwiej $Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow J_2$:



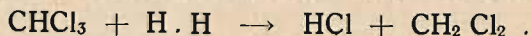
3. Z alkoholów działaniem chlorowodoru lub chlorowcowych związków fosforu:



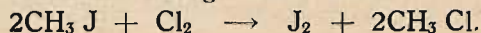
4. Od pochodnych uboższych w chlorowce do bogatszych przejść można, działając chlorowcem:



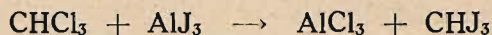
5. Od bogatszych do uboższych — zapomocą redukcji:

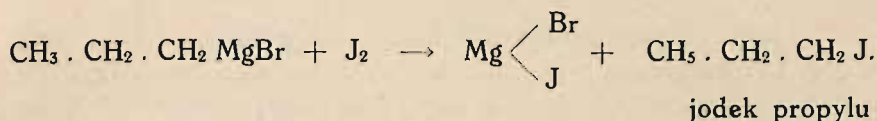


6. Zamiana jodu na brom lub chlor i bromu na chlor odbywa się wprost przez działanie danego chlorowca:



7. Zamianę chlorowców w kierunku odwrotnym skuteczniejszą zapomocą odpowiednich chlorowcowych związków glinu, albo też zapomocą wytworzenia z chlorowcopochodnej związku magnezorganicznego przez bezpośrednie działanie nań magnezem w roztworze eterowym i następną reakcją z właściwym chlorowcem:





Właściwości fizyczne. Ogromna większość świeżo otrzymanych pochodnych chlorowcowych są to ciała bezbarwne, z biegiem czasu jednak, osobiwie pod wpływem światła, zjawia się zabarwienie podobne do barwy, jaką posiada jod, brom lub chlor w roztworach; zmiana ta jest, rzecz jasna, rezultatem częściowego rozkładu, któremu ulegają najłatwiej jodki, także bromki, a najmniej chlorki. Zdarzają się też i chlorowcopochodne barwne, jak np. czterojodek węgla — CJ_4 — kryształy koloru rubinowego. Chlorek metylu CH_3Cl i bromek metylu CH_3Br oraz chlorek etylu — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ są w temp. pokojowej gazowe, inne pochodne — to ciecze albo ciała stałe. Posiadają one zapachy charakterystyczne, niektóre, np. chloroform — CHCl_3 — mają woń jakby słodkawą, inne, np. jodek metylu — CH_3J — pachną podobnie do chrzanu. W wodzie są nierozpuszczalne, większość natomiast rozpuszcza się dobrze w alkoholu i w eterze.

Tabela właściwości fizycznych ważniejszych pochodnych chlorowcowych.

N A Z W A	Wzór	Temp. topn.	Temp. wrzenia	Ciężar właściwy
Chlorek metylu . .	CH_3Cl	— 103,6	— 24,1	0,9523 (0°)
Bromek „ . .	CH_3Br		+ 4,5	1,732 (0°)
Jodek „ . .	CH_3J	— 64,4	+ 42,3	2,2852 (10°)
Chloroform	CHCl_3	— 63,2	61,2	1,5039 (11,8°)
Bromoform	CHBr_3	+ 9	150,5	2,9045 (15°)
Jodoform	CHJ_3	119		4,008 (17°)
Czterochlorek węgla	CCl_4	— 22,95	76,8	1,6326 (0°)
Czterobromek „	CBr_4	+ 92,5	189,5	
Czterojodek „	CJ_4			4,31
Chlorek etylu . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	— 141,6	14	0,9176 (8°)
Chlorek propylu .	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$		46,5	0,9156 (0°)

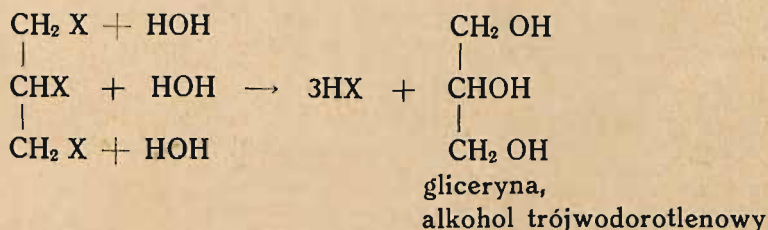
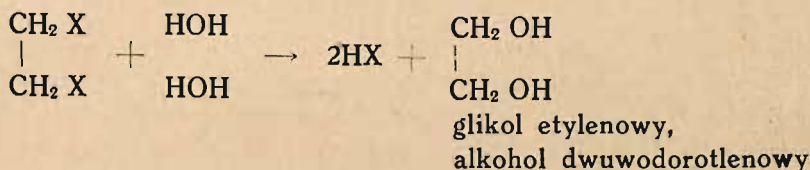
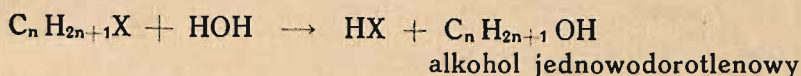
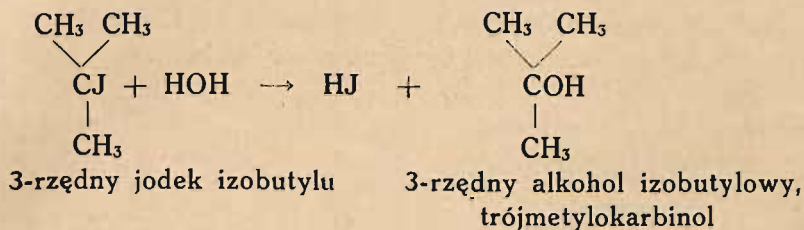
Z danych tabelki powyższej można wyprowadzić wnioski następujące: tak temperatury topnienia, jak i wrzenia wzrastają, gdy w chlorowcopochodnych rodnik jest jednakowy, a tylko chlorowiec zmienia się na cięższy; temperatury wrzenia wzrastają również, gdy liczba atomów chlorowca i jego jakość jest niezmienna, a zwiększa się ciężar cząsteczkowy rodnika. Badania temperatur wrzenia odmian izomerycznych doprowadziły do reguły, że pierwszorzędne pochodne chlorowcowe wrą wyżej od drugorzędnych, te zaś wyżej od trzeciorzędnych; haloidki o budowie normalnej wrą wyżej niż ich izomery. Prawidłowości te ilustruje zestawienie poniższe.

Pierwszorzędny n. chlorek butylu $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{ Cl}$	
wrze w temp.	96°
Drugorzędny n. chlorek butylu $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$	
wrze w temp.	66,5°
Trzeciorzędny chlorek izobutylu $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{CCl} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	wrze w t. . . 52°
Pierwszorzędny chlorek izobutylu $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{CHCH}_2 \text{ Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	wrze w t. . . 68,5°

Wła s n o ś c i c h e m i c z n e. Pochodne chlorowcowe dzięki dosyć łatwej, mówiąc ogólnie, możności zamiany chlorowca na wódór i pewne grupy, stanowią dogodny materiał wyjściowy do otrzymywania różnych klas związków organicznych.

1. Działanie wody w odpowiednich warunkach prowadzi zasadniczo do wymiany chlorowca na grupę wodorotlenową; reakcja ta w zastosowaniu do chlorowcopochodnych pewnych typów ma swe stadium dalsze, nie zawsze też, gdy szybkość jest zbyt mała, bywa ona praktycznie użyteczną, posiada natomiast, jak przekonamy się niżej, duże znaczenie dydaktyczne:

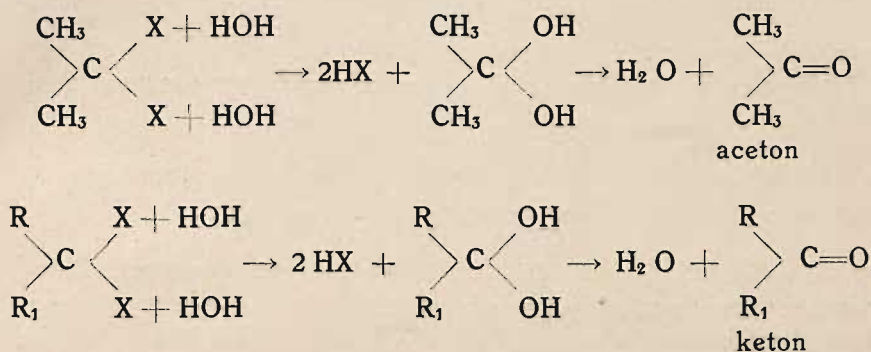
a) na chlorowcopochodne, w których przy jednym atomie węgla znajduje się jeden atom chlorowca:



W rezultacie otrzymujemy związki, w których oprócz węgla i wodoru znajduje się jedna lub kilka grup wodorotlenowych; połączenia o takim składzie i budowie nazywają się alkoholami, a haloidki, z których one powstają noszą miano alkoholowych. Gdy od tych związków chlorowcowych odejmiemy w myśli chlorowiec, to pozostaną reszty węglowodorowe takie, że w nich od jednego atomu węgla odchodzić będzie nie więcej niż jedna wartościowość wolna — są to rodniki alkoholowe.

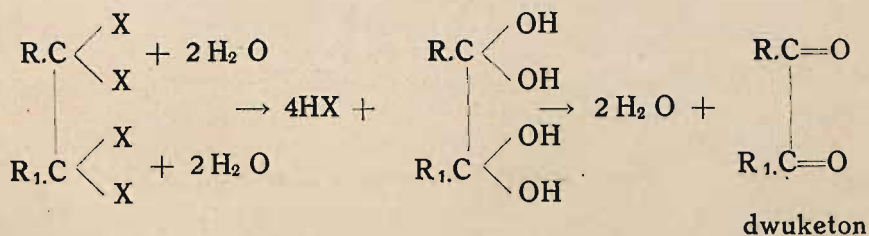
Najtrudniej otrzymywać alkohole w sposób wyżej podany z chlorowcopochodnych pierwszorzędnych, łatwiej z drugorzędnych, najłatwiej z trzeciorzędnych; trudność z jaką ulegają wymianie na OH poszczególne chlorowce zmniejsza się w kierunku: chlor → brom → jod.

c) na chlorowcopochodne, posiadające, tak jak i poprzednie, dwa atomy chlorowca przy jednym węglu, lecz nie stojącym na krańcu łańcucha:

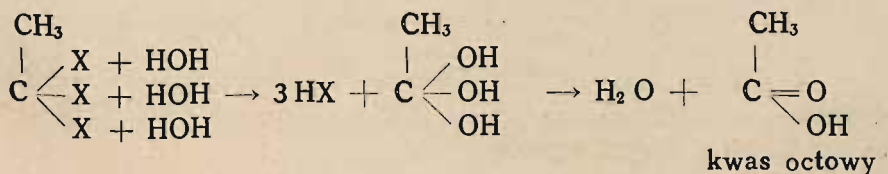


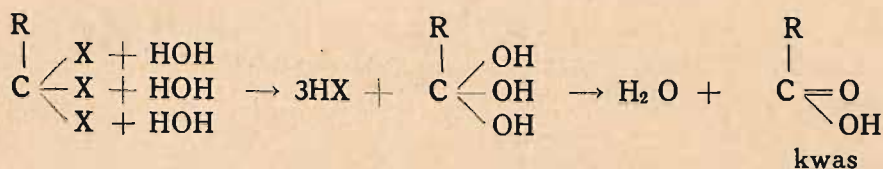
A więc z tego typu pochodnych chlorowcowych tworzą się związki, w których znajduje się dwuwartościowa grupa: $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \end{array}$ kar-

bonylowa czyli ketonowa, stąd klasa połączeń, nazywanych ketonami, chlorowcopochodne ketonowe i rodniki ketonowe, a także dwu, trójketony:



d) na chlorowcopochodne o trzech atomach chlorowca przy jednym węglu:

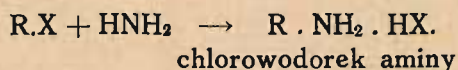
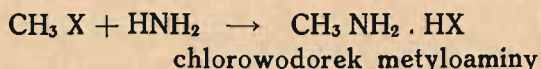




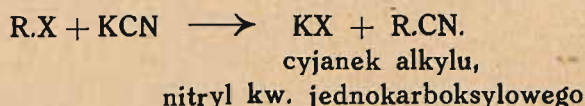
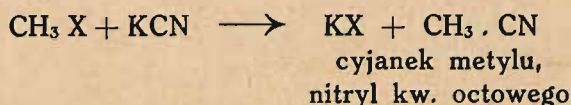
Wytworzone tą drogą związki posiadają jednowartościową grupę charakterystyczną: $\begin{array}{c} | \\ \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array}$ — grupę karboksylową inaczej

kwasową i zaliczają się do szeregu kwasów organicznych. Chlorkopochodne i pozostałe po odjęciu od nich chlorowca rodniki nazywamy kwasowymi. Nietrudno też wyobrazić sobie takie pochodne chlorowcowe, z których pod wpływem wody mogłyby powstać kwasy dwu, lub więcej karboksylowe.

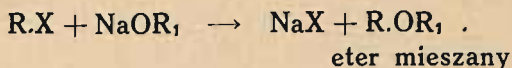
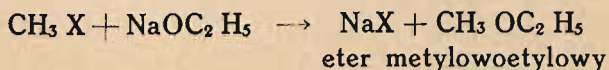
2. Działanie amoniaku daje w rezultacie t. zw. a m i n y, ściślej ich sole chlorowcowodorowe:



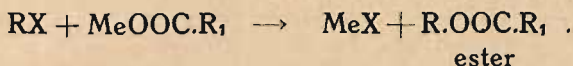
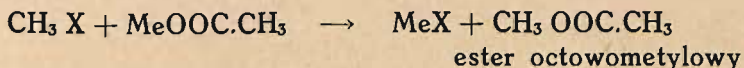
3. Działanie cyjanku potasu prowadzi do wytworzenia się c y j a n k ó w czyli n i t r y l ó w:



4. Współdziałanie z alkoholami — otrzymujemy etery. (Alkoholany są to produkty wymiany wodoru z grupy OH w alkoholach na sól i kilka innych metali):



5. Współdziałanie z solami kwasów: tworzą się estry:

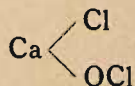


Z innemi jeszcze reakcjami chlorowcopochodnych spotkamy się dalej w pewnych klasach związków organicznych.

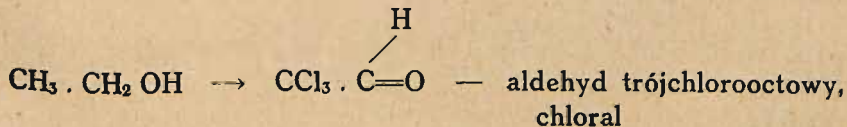
Ważniejsze pochodne chlorowcowe:

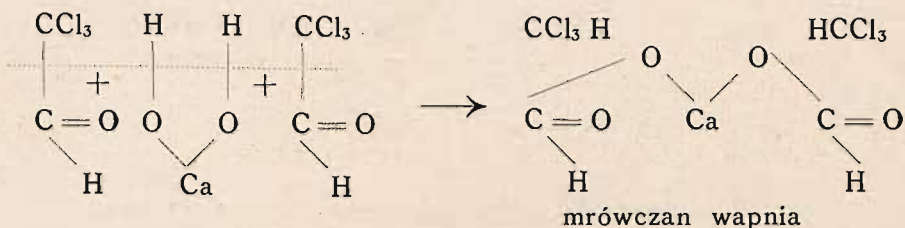
Jodek metylu — CH_3J — bywa używany do syntez organicznych. Chlorek etylu — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ i bromek etylu — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ — służą głównie jako zewnętrzne środki znieczulające przy drobnych operacjach chirurgicznych.

Chloroform — CHCl_3 — otrzymany po raz pierwszy przez Liebiga, wytwarza się z alkoholu etylowego albo z acetonu — $\text{CH}_3\text{CO.CH}_3$ — przez działanie chloru i alkali; technicznie produkują go z tychże materiałów i wapna bielącego. Dla zrozumienia zachodzących tu procesów należy pamiętać, że wapno bielące:

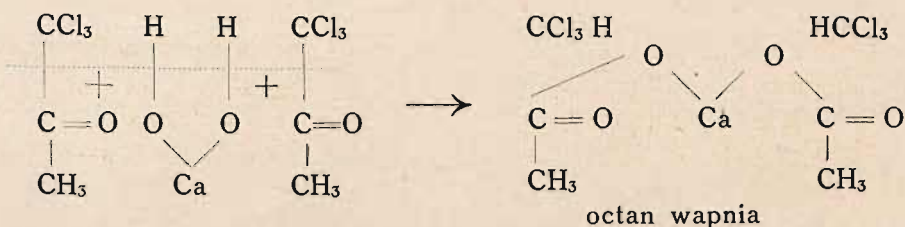
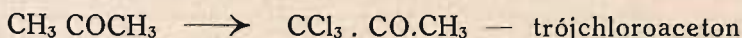


rozkłada się w dwóch kierunkach: z wydzieleniem tlenu i z wydzieleniem chloru; w tym ostatnim wypadku pozostaje CaO , z niego zaś pod wpływem wody, tworzy się wodorotlenek wapnia. Wskutek powyższego alkohol pod wpływem wapna bielącego ulega utlenianiu i chlorowaniu, dając aldehyd trójchlorooctowy, który następnie pod działaniem Ca(OH)_2 rozpada się na chloroform i mrówczan wapnia:





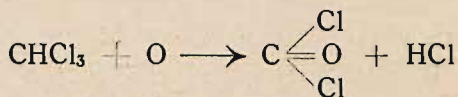
Aceton także ulega chlorowaniu, a potem rozpadowi na chloroform i octan wapnia:



Chloroform do celów leczniczych wyrabiają z chlorału lub z jego wodnika — $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}=\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — i ługu potasowego.

H

Chloroform jest to ciecz bezbarwna o zapachu charakterystycznym, jego ciężar wł. wynosi 1,487 (w 17°), zestalony topi się w temp. —63,2°, wrze w temp. 61,2°, w wodzie rozpuszcza się źle, dobrze w alkoholu i w eterze; oddychanie parą chloroformu powoduje anestezję, dlatego to środek ten jest dobrodziejstwem dla ludzkości przy wykonywaniu operacji chirurgicznych; zastosował go do narkozy Simpson (1847). Pod wpływem tlenu powietrza, zwłaszcza na światło, ulega rozkładowi w myśl równania:



należy przeto przechowywać go w ciemnych flaszках, a jeszcze lepiej z dodatkiem 1% alkoholu, który opóźnia wyżej przytoczoną reakcję.

Jodoform — CHJ_3 — (Serullas, 1822) powstaje z alkoholu etylowego (także z aldehydu octowego, acetonu), jodu i ługu potasowego:



wobec powyższego tworzenie się jodoformu może służyć jako próba na obecność alkoholu. Fabrycznie otrzymują jodoform, poddając elektrolizie roztwór jodku potasowego i węglanu potasu w rozcieńczonym alkoholu albo acetonie.

Jest to ciało stałe krystaliczne koloru jasno żółtego o zapachu przenikliwym, topi się w temp. 119° , łatwo sublimuje, nie destyluje się bez rozkładu; w wodzie źle rozpuszczalne, dobrze w alkoholu. Z roztworem azotanu srebra reaguje w myśl równania:

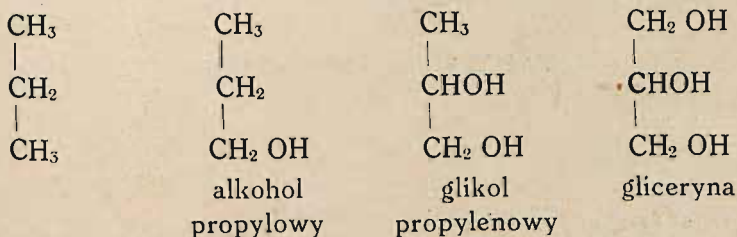
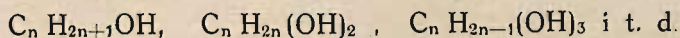


Stosują go jako silny środek antyseptyczny.

ALKOHOLE.

Tę klasę związków organicznych wyprowadzać możemy:

1. z węglowodorów $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, wymieniając nie więcej niż po jednym atomie wodoru, stojącym przy danym węglu, na grupę OH; w ten sposób dochodzimy do połączeń, mających w cząsteczce jedną lub wiele grup wodorotlenowych, czyli do alkoholów jedno- albo wielowodorotlenowych:



2. z wody, zamieniając bądź w jednej jej cząsteczce atom wodoru na alkyl — alkohole jednowodorotlenowe, bądź w kilku czą-