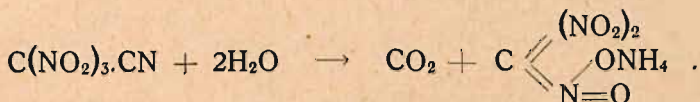


Trójnitrometan, nitroform:



Przez ogrzewanie do wrzenia trójnitroacetonitrylu z wodą powstaje sól amonowa nitroformu:



W stanie wolnym jest on stały krystaliczny, topnieje w temp. 15°; szybko ogrzany wybuch, wodne jego roztwory posiadają odczyn silnie kwaśny, co świadczy o obecności odmiany izonitrowej.

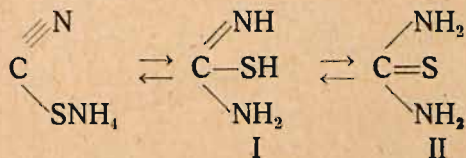
## ZWIĄZKI Z AZOTEM I SIARKĄ.

Ze związków, zawierających azot i siarkę, zasługują głównie na uwagę: tiomocznik i kwas siarkocyjanowy wraz z pewnemi pochodnemi.

W zachowaniu się tych połączeń znajdujemy wiele podobieństwa do analogicznych, a rozpatrzonych już wyżej, związków z azotem i tlenem.

Tiomocznik, tiokarbamina, t i o k a r b a m i d.

Podobnie jak z cyjanianu amonu, wskutek jego izomeryzacji, powstaje mocznik, tak też, nieco jednak trudniej, przez ogrzewanie siarkocyjanianu amonowego otrzymuje się tiomocznik. Reakcja ta nie dobiega do końca, gdyż wytworzony produkt przekształca się z powrotem w siarkocyjanian amonu:

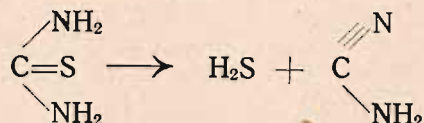


Większość reakcyj przemawia za ostatnim (II) wzorem tiomocznika, są jednakże fakty, np. zdolność do przyłączania jodków

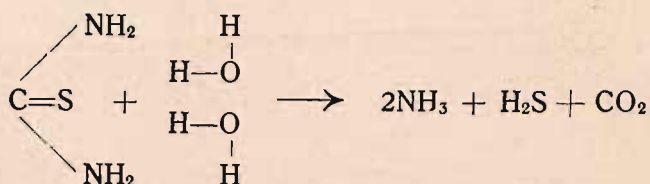
alkylów — powstałe związki rozkładają się na merkaptany, a jako produkty utlenienia dają kwasy sulfonowe (a więc alkyl stoi przy siarce), świadczące, że tiomocznik może reagować według wzoru tautomerycznego (I).

Tiomocznik jest to ciało stałe krystaliczne o temp. topn. 172°, w wodzie łatwo rozpuszczalne, trudno zaś w alkoholu.

Ogrzewany z tlenkami metali ciężkich ( $\text{HgO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) traci siarkowodór, tworząc cyjanoaminę:



Ogrzewanie w środowisku kwaśnym lub alkalicznym powoduje jego rozpad na amonjak, siarkowodór i dwutlenek węgla:

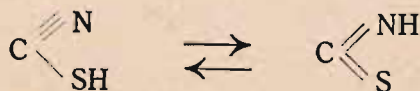


Kwas siarkocyjanowy czyli rodanowy.

Przez stapianie cyjanku potasu lub cyjanku baru z siarką powstają odpowiednie siarkocyjaniany:  $\text{KCNS}$ ,  $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ , znane są też i sole innych metali.

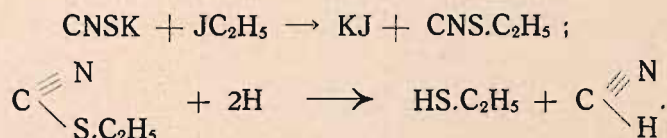
Jako wynik działania chloru na siarkocyjaniany metali ciężkich został otrzymany siarkocyjan czyli rodan,  $(\text{CNS})_2$ , w postaci ciała stałego, łatwo ulegającego rozkładowi, a w swych reakcjach podobnego do bromu.

Z siarkocyjanianu barowego otrzymują kwas siarkocyjanowy; ten, podobnie jak kwas cyjanowy, jest nietrwały, łatwo polimeryzuje na ciało stałe o żółtym zabarwieniu i, jak świadczą pochodne, jest tautomeryczny:

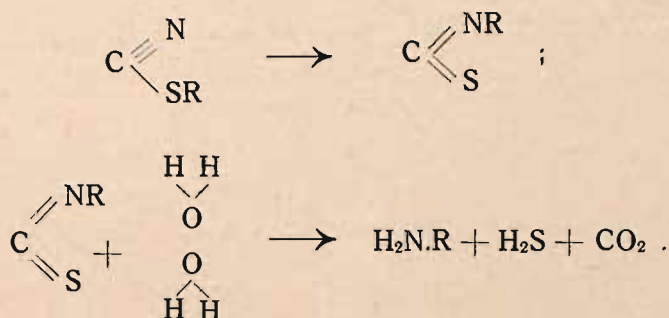


kw. siarkocyjanowy      kw. izosiarkocyjanowy

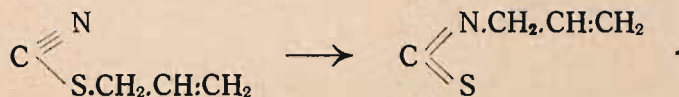
Działając jodkami alkylów na siarkocyjanian potasowy, otrzymujemy ciała ciekłe o przykrym zapachu, w wodzie nierozpuszczalne. Przez ich redukcję powstają merkaptany i cyjanowodór. Taki rezultat reakcji dowodzi, że produkty wyjściowe były to estry kwasu siarkocyjanowego, to jest że alkyl w nich był związany z siarką:



Jeżeli estry te najprzód oprzewać, a następnie shydrolizować, to powstaje amina pierwszorzędna, dwutlenek węgla i siarkowodór. Ten znowu rezultat każe wnioskować, że w produkcie, poddanym hydrolizie, alkyl stał przy azocie, a więc ogrzewanie przeprowadza estry siarkocyjanowe w estry izosiarkocyjanowe, — nazywane także olejkami gorczycznymi.



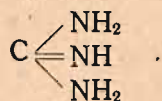
Estry siarkocyjanowe spotykają się w państwie roślinnem, tak np. podczas rozcierania gorczycy (czarnej) w ciepłej wodzie, znajdujący się w niej siarkocyjanian allylu, izomeryzuje się w allyłowy olejek gorczyczny, — stąd jest on w musztardzie:



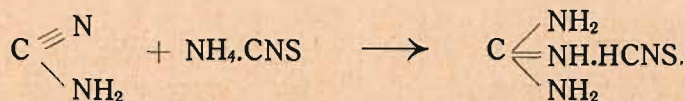
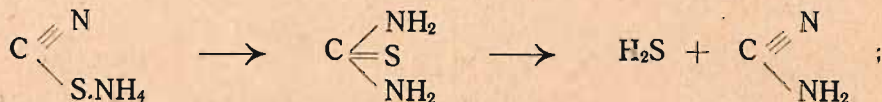
Przez dłuższe ogrzewanie rodanku amonu otrzymuje się ciało



stałe krystaliczne, łatwo przyciągające wodę, silnie zasadowe, t. zw. guanidynę czyli amidynę kwasu węglowego:



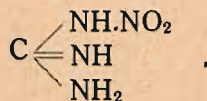
spotykaną w roślinach; przebieg reakcji przedstawia się w sposób nast.:



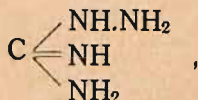
Łatwo zrozumieć, że ten sam produkt może również powstawać z tiomocznika przez ogrzewanie, z cyjanoaminy lub jodku cyjanu i amonjaku.

Z guanidyny wyprowadzamy różne jej pochodne, jak np. nitroguanidynę, kreatynę, przez wymianę, podobnie jak w moczniku, wodorów w grupach  $\text{NH}_2$  na rozmaite reszty.

Nitroguanidyna,

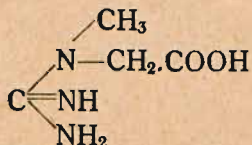


poddana redukcji, daje aminoguanidynę:

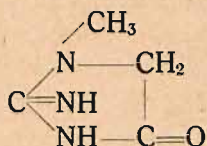


z której przez hydrolizę otrzymują hydrazynę.

Kreatyna,



produkt, znajdujący się w soku mięśniowym, z którego przez dehydratację powstaje kreatynina:



spotykana w moczu.

## ZWIĄZKI Z FOSFOREM, ARSENEM, ANTYMONEM I BIZMUTEM.

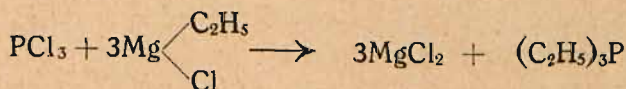
Związki organiczne, zawierające P, As, Sb i Bi, posiadają wiele analogij do rozpatrzonych już odpowiednich klas połączeń z azotem. Różnice odpowiadają zmianie charakteru, jaką spostrzegamy, studjując pierwiastki 5-ej grupy układu okresowego w kolejności zwiększania się ich ciężaru atomowego; głównie należy zwrócić uwagę na zmniejszanie się zasadowości związków wodorowych i ich coraz większą zdolność do przyłączania tlenu i chlorowców.

### Fosfiny.

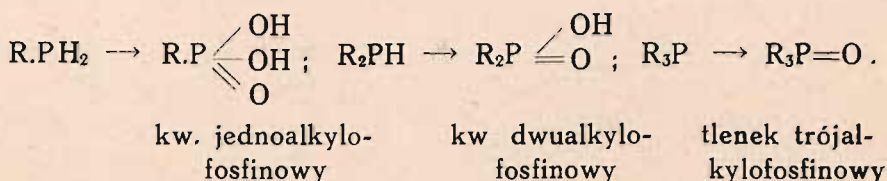
Fosfiny są to analogi amin. Otrzymuje się je przez ogrzewanie w zalutowanych rurach alkoholów lub eterów z jodkiem fosfonu i tlenkiem cynku — powstają fosfiny pierwszo i drugorzędne, lub bez tlenku cynku, a wtedy tworzą się tylko fosfiny trzeciorzędne i czwartorzędne zasady fosfonowe. Reakcja przebiega w dwóch etapach:



Trzeciorzędne fosfiny otrzymują się najlepiej z trójdychloru fosforu i związków magnezoorganicznych, lub cynkoalkylów:



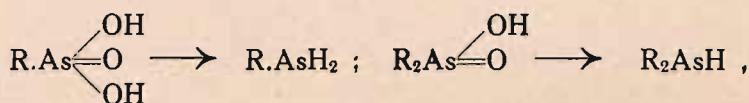
Jedynie metylofosfina,  $\text{CH}_3\text{PH}_2$ , jest w zwykłych warunkach gazem (wrze w temp. —  $14^\circ$ ), inne fosfiny są to ciecze o silnym trującym zapachu, w wodzie nierozpuszczalne. Sole fosfin pierwszorzędnych ulegają pod wpływem wody rozkładowi; na sole fosfin drugo i trzeciorzędnych woda nie działa. Zasadowość czwartorzędnych zasad fosfonowych jest zbliżona do zasad amonowych, a więc zasadowość fosfin nabiera siły w miarę zwiększania się liczby rodników przy fosforze. Wszystkie fosfiny ulegają łatwo utlenieniu już pod wpływem tlenu powietrza, kwas azotowy przeprowadza je, zależnie od rzędu, bądź z kwasu jedno lub dwualkylfosfinowe, bądź w tlenek fosfinowy:



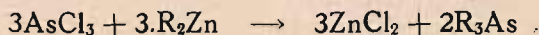
### Arsyny.

Arsyny odpowiadają formalnie aminom i fosfinom. Poznano je dotychczas w niewielkiej liczbie przedstawicieli.

Pierwszo i drugorzędne arsyny otrzymują się przez redukcję odpowiednich kwasów arsynowych:



trzeciorzędne zaś, podobnie do analogicznych fosfin, z chlorku arsenawego i związków magnezoorganicznych, albo cynkoalkylów:



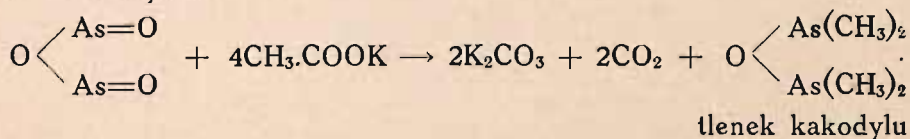
Przyłączając do trzeciorzędnych arsyn jodki alkylów i traktując następnie tlenkiem srebra i wodą, otrzymujemy czwartorzędne zasady arsynowe.



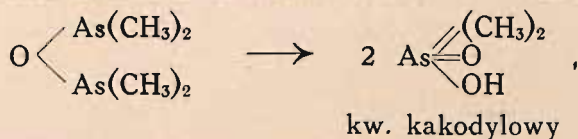
Arsyny są to gazy lub ciecze, silne trucizny o wstrętnym zapachu; nie wykazują własności zasadowych, dopiero czwartorzędne zasady arsynowe posiadają ten charakter. Arsyny są to wogóle związki nietrwałe, utleniają się, podobnie jak fosfiny, na kwasy alkylowe, a sam proces utlenienia zachodzi tu znacznie łatwiej; pod wpływem chloru przechodzą arsyny pierwszorzędne w chlorki:  $R.AsCl_2$ .

Związki kakodylowe, dokładnie zbadane przez R. Bunsen'a (1840), stoją w bliskim pokrewieństwie z arsynamami, a w szczególności z dwumetyloarsyną,  $(CH_3)_2AsH$ .

Przez destylację tlenku arsenawego z octanem potasowym (Cadet, 1760) otrzymuje się t. zw. płyn Cadeta — tlenek kakodylu:

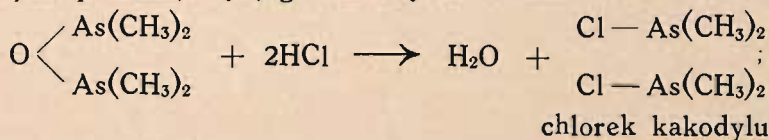


Produkt ten w atmosferze czystego tlenu sam się zapala, na powietrzu zaś utlenia się łatwo na kwas kakodylowy:

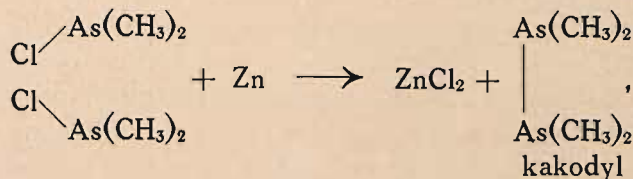


którego pewne sole (sodowa, żelazowa) mają zastosowanie w lecznictwie.

Działając stężonym kwasem solnym i sublimatem na tlenek kakodylu, powodujemy jego zmianę na chlorek kakodylu:



ogrzewając chlorek kakodylu z cynkiem, otrzymujemy kakodyl:



ciecz bezbarwną o woni niezmiernie wstrętnej — skąd i jego nazwa *κακώδης* — śmierdzący). Produkt ten można też uważać za pochodną hydrarsyny:  $H_2As - AsH_2$ , analogu hydrazyny. Zachowuje się on w wielu przypadkach jak ciało proste; na powietrzu jest samopalny.

Zaznaczyć tu jeszcze wypada, że arsen posiada charakter dwowarty: zasadowy i kwasowy. Fakt ten sprawia, że pewne związki arsenu, np.  $(CH_3)_3As$ , można zaliczać do połączeń metaloorganicznych, pod wieloma względami zbliżonych do cynkoorganicznych.

### **Związki z antymonem.**

Z połączeń antymonu z alkylami znamy tylko stibiny trzeciorzędne, otrzymywane, jak i odpowiednie fosfiny i arsyny, z chloru antymonowego i chlorków alkylomagnezowych lub cynkoalkylów.

Nie posiadają one własności zasadowych, energicznie łączą się z chlorem, siarką, tworząc związki, mające charakter soli kwasu solnego lub siarkowodorowego. Czwartorzędne zasady stibonowe, tak co do sposobu otrzymywania, jak i własności, stoją bardzo blisko zasad arsonowych.

### **Związki z bizmutem.**

Zgodnie z charakterem chemicznym bizmutu, połączenia organiczne tego pierwiastka, znane w małej liczbie przedstawicieli, podobnie jak analogiczne do nich związki boru, zbliżają się już bardzo do związków metaloorganicznych. Ich reakcją typową jest zdolność do wytwarzania węglowodorów pod wpływem stężonego kwasu solnego:



### **ZWIĄZKI Z KRZEMEM.**

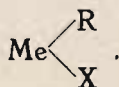
Ze względu na znaczenie krzemu w przyrodzie martwej chemii tego pierwiastka poświęcono dużo pracy: wyłączając badania nad kwasem krzemowym i krzemianami, zgórą 200 publikacyj, opisujących około 500 połączeń krzemu.



Na tem miejscu zatrzymamy się tylko nad związkami krzemu z alkylami. Związków typów:  $H_3SiR$  i  $H_2SiR_2$  dotąd nie znamy, z typu  $HSiR_3$  otrzymano przedstawicieli w małej liczbie, typu natomiast  $SiR_4$ , t. zw. s i l i k a n ó w, spreparowano kilkadziesiąt. Odpowiadają one węglowodorom nasyconym; są to gazy i ciecze o zapachu podobnym do ligroiny lub nafty. Chlor podstawia w nich wodory, są one odporne na działanie wody, alkaliów, stężonego kwasu siarkowego i azotowego. W przypadku budowy niesymetrycznej wykazują czynność optyczną.

## ZWIĄZKI METALOORGANICZNE.

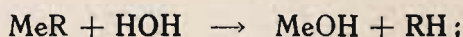
Związkami metaloorganicznymi nazywamy połączenia pierwiastków metalicznych z alkylami, lub z alkylami i chlorowcami, np.:



Pod względem swego charakteru chemicznego nie stanowią one klasy jednolitej, występuje bowiem dosyć znaczna pomiędzy nimi różnica zależnie od jakości metalu, wchodzącego w skład związku.

Można połączenia metaloorganiczne podzielić na dwie grupy: przedstawicielami grupy pierwszej będą związki: Li, Na, Mg, Al, Zn, drugiej — Sn, Pb, Hg.

Cechą charakterystyczną związków grupy pierwszej jest ich łatwy rozkład pod wpływem wody z wytworzeniem węglowodorów:

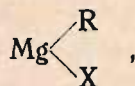


Działając na związki organiczne rtęci albo cynku litem lub sodem, otrzymujemy odpowiednie połączenia tych pierwiastków. Na powietrzu zapalają się one samorzutnie; litoalkyle są to ciała krystaliczne, sodoalkyle — bezkształtne.

Związków magnezoorganicznych typu:

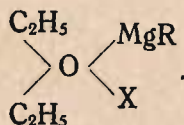


w stanie czystym dotychczas nie znamy, natomiast związki o budowie:

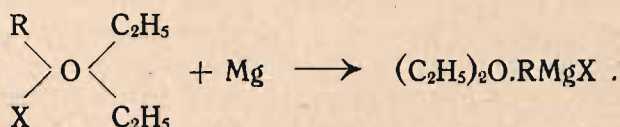
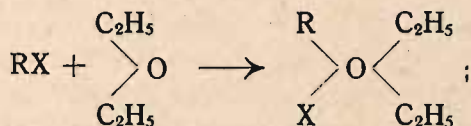


zwłaszcza gdzie  $\text{X} = \text{J}$  lub  $\text{Br}$ , mają wybitne znaczenie w preparatywnej chemii organicznej. Wykrył je *Barbier* (1898), pierwszym zaś chemikiem, który połączenia te zastosował z powodzeniem do syntez był *Grignard* (1900), dlatego to procesy syntetyczne, przebiegające z udziałem związków magnezowych noszą nazwę reakcji Grignarda. Obecnie zapomocą tych reakcji można otrzymywać węglowodory tak nasycone, jak i nienasycone, przeprowadzać jednobromo i jednochloropochodne węglowodorów w jodopochodne, preparować alkohole wszystkich trzech rzędów, a także dwutrzeciorzędne glikole i ketonoalkohole, syntezować etery, ketony, kwasy, tiokwasy, fenole, tiofenole, różnorodne związki azotowe i inne.

Bromki i jodki alkylomagnezowe można otrzymywać przez ogrzewanie do odpowiedniej temperatury sproszkowanego magnezu wprost z chlorowcopochodnemi, lub, używając jako rozczynników węglowodorów aromatycznych (toluolu, ksylolu). Zauważono, że na szybkość reakcji tworzenia się związków magnezowych wpływa dodatnio eter etylowy, aminy trzeciorzędne, a także estry. Współdziałanie magnezu i jodków lub bromków alkylów w środowisku absolutnie czystego eteru przebiega w wielu przypadkach bez specjalnego ogrzewania (do rozpoczęcia reakcji czasami przydatna jest obecność odrobiny wolnego jodu), a ciepło procesu doprowadza eter do wrzenia; w nim rozpuszcza się powstający związek magnezoorganiczny, i takimi roztworami, nie wolnemi związkami, posilkują się do prac syntetycznych. Gdy odparować eter, to pozostaje połączenie chlorowcoalkylomagnezowe, związane z pewną ilością eteru tak trwale, że częściowe jego odłączenie następuje dopiero podczas ogrzewania pod ciśnieniem zmniejszonym do temp.  $100 - 125^{\circ}$ , wskutek tego połączeniu temu nadają wzór nast.:



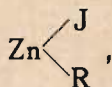
Fakt przyspieszania reakcji przez eter, aminy trzeciorzędne, estry, prowadzi do wniosku, że ciała te biorą udział czynny w powstawaniu związków magnezowych, tworząc produkty przejściowe, jak np.:



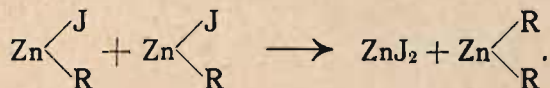
Wolne związki chlorowcoalkylomagnezowe, przygotowywane w benzolu z dodatkiem aminy trzeciorzędnej, są to ciała stałe, krystaliczne, bezbarwne; w suchem powietrzu trwałe, rozkładające się w wyższej temperaturze.

Związki cynkoorganiczne, otrzymane po raz pierwszy przez F r a n k l a n d a (1849), powstają, gdy ogrzewać cynk z jodkami alkylów bez dostępu powietrza; reakcja przebiega lepiej za dodaniem pyłu cynkowego, pyłu miedzi, ortęci sodowej, octanu lub szczawianu etylowego.

Początkowo tworzą się połączenia typu:



te zaś, wskutek dalszego ogrzewania, przechodzą w cynkoalkyle, które można oddestylować:



Cynkoalkyle są to bezbarwne ciecze o przykrym zapachu, dosyć łatwo wrzące, na powietrzu samozapalne. Wykrycie ich przyczyniło się w swoim czasie do pogłębienia pojęć o budowie związków organicznych. Przed rozpowszechnieniem się reakcyj Grignarda służyły do



wykonywania szeregu reakcyj, jak np. otrzymywanie alkoholów, ketonów, do których obecnie stosują przeważnie roztwory haloidków alkylomagnezowych, jako łatwiejsze do otrzymania i dogodniejsze w użyciu.

Związki metaloorganiczne, należące do drugiej grupy, a więc połączenia Sn, Pb, Hg, nie rozkładają się pod wpływem wody. Otrzymują je przez ogrzewanie odpowiednich metali i jodków alkylów z dodatkiem sodu. Chlorowce zastępują w nich alkyle, a wprowadzony w ten sposób atom chlorowca można zamienić na grupę wodorotlenową, uzyskując związki o charakterze zasadowym:

