

CHEMJA

**Związków Tłuszczowych**



WYKŁADY

prof. J. BIELECKIEGO

(1869-1926)

Wydanie II

~~Biblioteka Koła oficerów~~

~~b. wychowawców Politechniki~~

~~Warszawskiej.~~

56.

T.



~~Grupa~~

~~Nr~~

~~BIBLIOTEKA WYDZ. CHEMICZNEGO~~  
~~Politechniki Warszawskiej~~  
1577

547.91

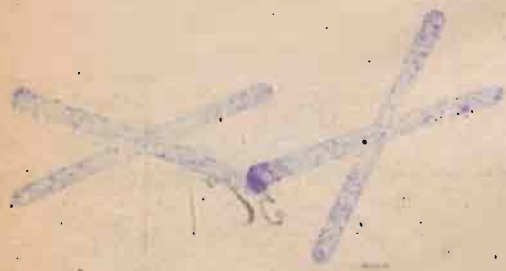


ROK 1921

NAKŁ. KOM. WYD. TOW. BR. POM. ST. POL. WARSZ.



33



T 56 | Grupa <sup>Ng</sup> CHEMIA ZWIĄZKÓW TŁUSZCZOWYCH

Rozwój chemii dzielimy na pięć epok

Epoka pierwsza - chemii starożytnej.

Epoka druga - alchemii, której głównym problemem było odnalezienie t.zw. "kamienia filozoficznego" przeistaczającego jakoby nieszlachetne metale na szlachetne.

Sławnymi polskimi alchemikami byli: Wincenty Kowalski, który napisał po łacinie "Traktat o produktach niezbędnych dla fabrykacji kamienia filozoficznego" /Gdańsk 1448 r./ i Michał Sędziwój.

Epoka trzecia - jatrochemii /chemii lekarskiej/

Epoka czwarta - teorii flogistonu; teoria ta głosiła, że w ciałach palnych zawarta jest substancja, zwana "flogistonem" wydzielająca się przy spalaniu. Nicolas Lewery napisał w r. 1673 obszerny podręcznik chemii, który został przetłumaczony na wszystkie języki. W dziele tem spotykamy podział na ciała mineralne, roślinne i zwierzęce, jednak bursztyn, np. jest zaliczony do minerałów. Ze związków organicznych najdawniej był znany kwas octowy. Stahl znał już kwasy:



winowy, cytrynowy, jabłkowy, moczowy i t.d.

Uczonymi tej epoki są Becher i Rouelle.

Epoka piąta - badań ilościowych, stworzona przez Lavoisiera. Do tego czasu sądzono, że związkami organicznymi rządzą prawa odrębne od praw chemii związków nieorganicznych; mniemanie to obalili Wöhler, który w r. 1828 otrzymał mocznik z substancji nieorganicznej. Przyjęto wtedy, że chemia organiczna jest chemią związków węgla. Przyczyną do podziału chemii na organiczną i nieorganiczną posłużyła 1-o ogromna ilość związków organicznych /około 126,000/ i 2-o to, że w chemii nieorganicznej każdemu wzorowi odpowiada pewna jedna określona substancja, podczas, gdy w chemii organicznej jednemu wzorowi odpowiada kilka, czasem kilkadziesiąt związków /np. wzorowi  $C_9H_{10}O_3$  odpowiadają 82 związki/. Zjawisko to nazywamy izomerją /izo - różna, mora - częśćeczka/. Aby więc określić jakiś związek organiczny, trzeba nie tylko znać ilość atomów w cząsteczce ale wiedzieć także, jak te atomy są połączone ze sobą.

Aby rozstrzygnąć kwestię budowy, musimy wiedzieć:

- 1/ z jakich pierwiastków składa się związek organiczny czego dopiąć możemy zapomocą analizy jakościowej
- 2/ w jakim stosunku znajduje się one - do czego służy analiza ilościowa

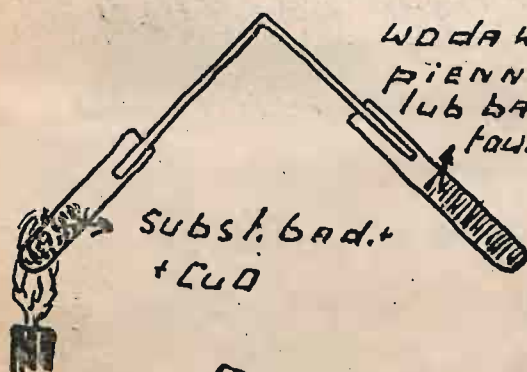
3/ ile atomów zawiera cząsteczka każdego pierwiastka wchodzącego w związek organiczny.

## ROZBIÓR ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

### 1 ANALIZA JAKOŚCIOWA.

1. Pierwszą kwestją napotykaną przy analizie jakościowej związków organicznych jest pytanie, czy związek badany zawiera węgiel. Aby się o tem przekonać, sypiemy nieco substancji badanej do probówki i dodajemy  $\text{CuO}$ , jeżeli węgiel jest obecny, utworzy się  $\text{CO}_2$ , który wykryć można wodą barytową, lub wapienną /mętnienie/ rys 1

#### 2 Wykrywanie azotu metodą Lassaigue'a



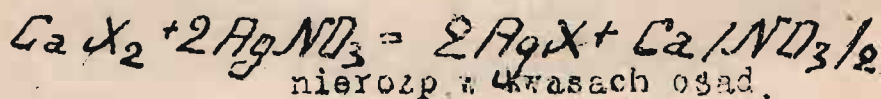
Rys. 1.

Przez ogrzewanie z metalicznym sodem, ciała organiczne, zawierające azot, rozkładają się, przy czem tworzy się  $\text{Na-C}\equiv\text{N}$ , który wykazać można, działając  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  i  $\text{HCl}$ . Niebieski osad błękitu pruskiego dowodzi obecności azotu.

3. Wykrywanie chlorowców. Próba Beilsteina /1872/ polega na tem, że chlorowcowe sole miedzi są łatwo lo-

ne zabarwiają płomień gazowy na zielono. Na koniec druczka platynowego bierzemy  $\text{CuO}$  i wyżarzamy w płomieniu tak długo, aż płomień przestanie się barwić. Na ostudzoną bryłkę  $\text{CuO}$  nabieramy szczyptę badanej substancji i ponownie wprowadzamy do płomienia. W razie obecności chlorowców, płomień zabarwi się na zielono od utworzonych soli chlorowcowych miedzi.

Drugi, pewniejszy sposób wykrywania chlorowców polega na rozkładzie substancji organicznej przez utlenienie i związaniu chlorowca z wapniem. Badano ciało prażymy z wapniem; w razie obecności chlorowca  $\text{X}$  utworzy się  $\text{CaX}_2$ ; stop wylugowujemy i obecność chlorowca stwierdzamy zapomocą  $\text{AgNO}_3$  - strąci się  $\text{AgX}$ :



4. Wykrywanie siarki. Jeżeli substancja zawiera siarkę, to przez prażenie z sodem metalicznym utworzy się  $\text{NaS}$ , który wykazać można zapomocą nitroprusydku sodowego  $[\text{Fe/CN/S-NO}]/\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , zabarwiającego się na czerwono - fioletowo od jonów  $\text{S}$ .

Do wykrycia siarki stosuje się też często reakcję hepárovą /tworzenie się  $\text{Ag}_2\text{S}$  na srebrze metal /monola/.

Metale wykrywamy przy pomocy metod ogólnych w po-



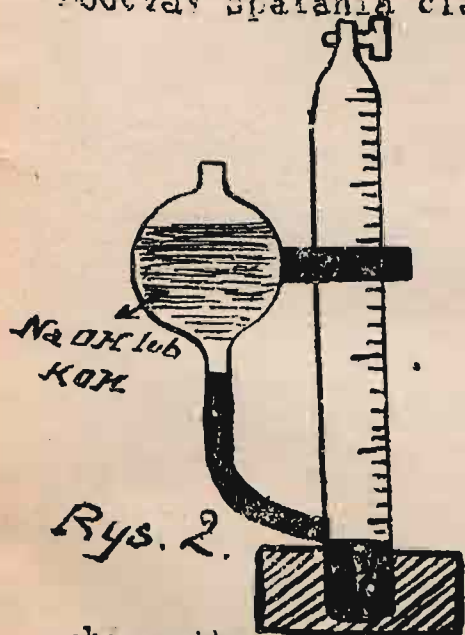
piele, otrzymanym przez dłuższe prażenie.

## II. ANALIZA ILOŚCIOWA

1. Aby określić ilość węgla w badanym związku, utleniamy związek ten za pomocą  $\text{CuO}$  - otrzymujemy  $\text{CO}_2$ , który zbieramy do naczynia napelnionego stęż.  $\text{NaOH}$ . Łażymy otrzymany roztwór, a znając wagę  $\text{NaOH}$ , okreś-  
lić możemy ilość  $\text{CO}_2$ , a stąd ilość węgla.

### 2. Oznaczenie azotu *a) Metoda Dumasa /1936/*

Podczas spalania ciała organicznego z  $\text{CuO}$ , uchodzi wol-  
ny azot ciała organicznego. Je-



Rys. 2.

żeli go zbierzemy i zmierzamy  
jego objętość w znanej tempera-  
turze i pod znanym ciśnieniem,  
będziemy mogli obliczyć ilość  
azotu w ciele organicznym. Przy-  
rząd, służący do tej próby, zwa-  
ny "azotomierzem", składa się  
z rury szklanej, połączonej ze

zbiornikiem cieczy absorkcyjnej  $\text{NaOH}$  lub  $\text{KOH}$ , u gó-  
ry rura zakończona jest kurkiem szklanym i wąską rur-  
ką do łączenia z eudjometrem /rys 2 /

6) Metoda Klejdahla /1882/ polega na rozłożeniu

substancji przez ogrzewanie jej ze stęż.  $H_2SO_4$ -azot przechodzi wtedy w  $NH_3$ .

Jaki jest przebieg odbywających się wtedy przemian chemicznych, dokładnie nie wiemy. Aby ułatwić rozkład, dodajemy nadmanganianu potasowego. Otrzymany roztwór rozcieńczamy wodą, zubożeniamy  $NaOH$ , amonjak oddestylowujemy i oznaczamy go miareczkowo.

Nasuwa się teraz pytanie: jak użyć dane analizy do wyznaczania wzorów związków organicznych?

Weźmy przykład

|                          |     |            |
|--------------------------|-----|------------|
| Ilość substancji badanej | -   | 0,2046 gr. |
| " " otrzymanego $CO$     | -   | 0,2025 gr. |
| " " wody                 | — — | 0,1255 gr. |

Z równań:

$$CO_2 : C = 44 : 12$$

$$H_2O : H_2 = 18 : 2$$

Obliczamy ilość węgla w subst. badanej - 0,0614 gr  
i ilość wodoru - 0,1399 gr

Stosunek procentowy:

$$\frac{0,0614 \cdot 100}{0,2046} = 39,76 \% C$$

Analogicznie dochodzimy do następujących ilości

wodoru i tlenu      H - 67 %  
                            O - 56 %



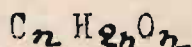
Dzielać otrzymane liczby przez odpowiednie ciężary atomowe, otrzymamy następujące ustosunkowanie ilości węgla, wodoru i tlenu:

$$3,31 : 6,70 : 3,37$$

co po skróceniu daje.

$$1 : 2 : 1$$

Stąd wniosek, że badana substancja posiada wzór



Przy wartości  $n=2$ , wzór powyższy odpowiada kwasowi octowemu.

### III. OZNACZENIE CIĘŻARU CZĄSTECZKOWEGO.

Dla oznaczenia ciężaru cząsteczkowego posługujemy się metodami chemicznymi i fizycznymi.

Metody chemiczne polegają na badaniu pochodnych nieznanego związku.

Weźmy badany poprzednio związek  $C_n H_{2n} O_n$  i aby oznaczyć ciężar cząsteczkowy, wytwarzamy jakąkolwiek sól jego, np. sól srebra, w której stosunek Ag do reszty kwasowej jest 64,7 : 35,3. Ponieważ:

Ciężar cząsteczkowy srebra — 107

" " reszty kwasowej — X

więc

$$X = \frac{107 \cdot 35,3}{64,7} = 59$$

Atom srebra w soli srebrowej zastępuje jeden atom wodoru w kwasie; dodajemy przeto do 59 jednostkę jako o atom wodoru i otrzymujemy ciężar cząsteczkowy substancji równy 60.

Skąd wzór kwasu octowego  $C_2H_2O_2$ , gdyż c cz. równy 60 odpowiada wartości  $n = 2$  we wzorze, poprzednio odnalezionym  $C_nH_nO_n$ .

W ten sam sposób określamy ciężar cząsteczkowy innych kwasów.

Możemy mieć jednak do czynienia ze związkami, którego sole są trudne do odnalezienia.

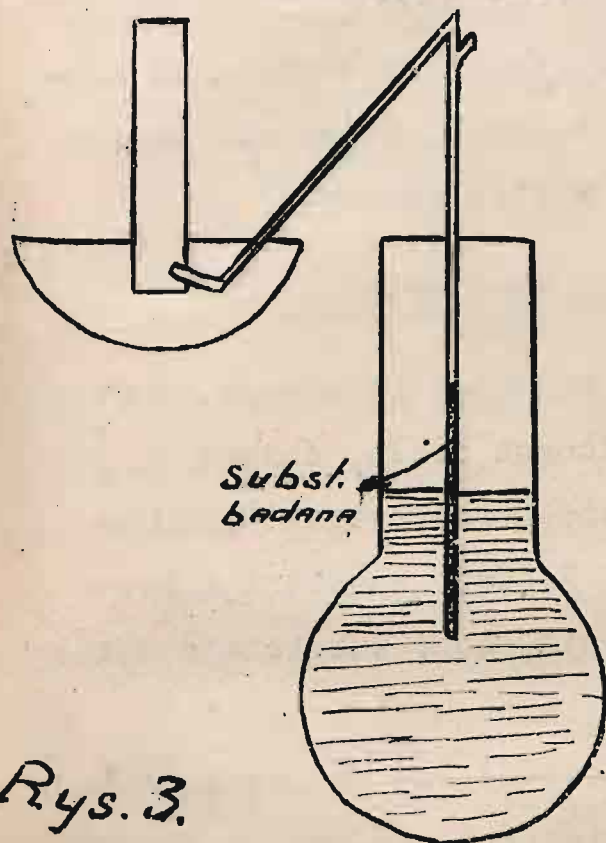
Uciekamy się wtedy do metody fizycznej, pozwalającej określić ciężar cząsteczkowy na zasadzie pewnych własności fizycznych.

Według prawa Avogadry /1811/ wszystkie gazy zawierają w równych objętościach w tej samej temperaturze i przy tem samym ciśnieniu tę samą ilość cząstek. A więc ciężary cząsteczkowe gazów tak się mają do siebie, jak ciężary równych objętości tych gazów. Biorąc to pod uwagę, łatwo jest określić ciężar cząsteczkowy gazu, należy tylko zmierzyć odpowiednią jego jednostkę objętościową i ciężar ten porównać z oznaczonym w tych samych warunkach ciężarem właściwym gazu o znanym ciężarze cząsteczkowym. Metodę tę po raz

pierwszy zastosował Dumas.

Daleko prostszą jest metoda Wiktora Mayera, który mierzył objętości gazów, otrzymywane z tej samej ilości wagowej substancji.

W środkowej rurce /rys. 3/ mieści się badana sub-



Rys. 3.

stancja; w grubszej rurce jakakolwiek ciecz, o temperaturze wrzenia o  $20^{\circ}$  -  $30^{\circ}$  wyższej od temperatury wrzenia badanej substancji.

Ogrzewamy rurkę zewnętrzną dopóty, póki substancja badana, umieszczona w rurce wewnętrznej, nie przejdzie całkowicie w pa-

wę; z ilości wydzielonego gazu sędzimy o ciężarze cząsteczkowym badanej substancji.

Związki używane do określania ciężaru cząsteczkowego metodą Mayera.

Woda o t. wrzenia 100 $^{\circ}$

Ksylol " 140 $^{\circ}$



|                       |                 |       |
|-----------------------|-----------------|-------|
| Benzol                | o temp. wrzenia | 213 ° |
| Tymol                 | " "             | 230 ° |
| Dwufenyloamina        | "               | 360 ° |
| Siarka                | "               | 443 ° |
| Pięciochlorek fosforu | "               | 530 ° |

Metoda Mayera nadaje się tylko do określania ciężaru cząsteczkowego tych substancji, które nie rozkładają się przy przechodzeniu w stan gazowy.

### Metody ciśnienia osmotycznego.

Ciśnieniem osmotycznym nazywany ciśnienie, wywierane przez cząstki rozpuszczonego ciała, dążące do jednistajnego rozmieszczenia się w rozpuszczalniku, na napotykanie w nim przeszkody. Roztwór substancji podlega tym samym prawom ciśnienia, co i substancja w stanie gazowym.

Van't Hoff w 1887 roku dowiódł, że wartości liczbowe ciśnienia osmotycznego i ciśnienia gazu w odpowiednich warunkach są sobie równe.

W jednakowych objętościach roztworów, o tej samej temperaturze i o tym samym ciśnieniu osmotycznym znajdują się jednakowe ilości cząsteczek. Znając więc objętość roztworu, jego temperaturę, stężenie i ciśnienie osmotyczne, dochodzimy do ciężaru cząsteczkowego

substancji rozpuszczonej. Jednakże pomiar ciśnienia osmotycznego jest bardzo kłopotliwy. Możemy natomiast obliczyć nie samo ciśnienie, a proporcjonalne do niego wielkości, posługując się mianowicie obniżeniem punktu zamarzania, lub podniesieniem punktu wrzenia. Wychodząc z założenia, że jednakowa ilość cząsteczek wywiera to samo ciśnienie osmotyczne i obniżenie punktu zamarzania możemy napisać:

$$\frac{t_0}{P} \cdot M = \text{const} = C$$

gdzie  $t_0$  oznacza obniżenie temperatury,  $P$  - ilość substancji w gramach,  $M$  - ciężar cząsteczkowy. Znając  $C$  - jednakowe dla wszystkich związków /rozpuszczonych w tym samym rozpuszczalniku/ możemy obliczyć  $M$ :

$$M = \frac{C \cdot P}{t_0}$$

Metodę tę zastosował po raz pierwszy Raoult w 1882 r. a praktycznie udoskonalił Beckmann.

Aparat Beckmann'a. Rozpuszczalnik umieszczony jest w środkowej rurce /rys 4/. Badaną substancję wprowadzamy przez boczny otwór tej rurki, do której wstawiony jest termometr z dokładnością do 0,01. Rurka wstawiona jest do wanienki, napełnionej oziębiającą cieczą: do wanienki wstawiony jest drugi, mniejszy termometr.

| Temp. racem. zamrażania | Obniż. temp. zamrażania |                 |
|-------------------------|-------------------------|-----------------|
|                         | Dane doświad.           | Dane obl. teor. |
| Woda 0°                 | 19                      | 18,9            |
| Kwas octowy 16,5        | 39                      | 38,8            |
| Benzol -6               | 49                      | 53              |
| Nitrobenzol 5           | 70                      | 69,5            |

Jak widać z powyższej tabelki, dane doświadczalne mało różnią się od obliczonych teoretycznie.

Metoda podwyższenia punktu wrzenia  
/ebuljoskopowa/

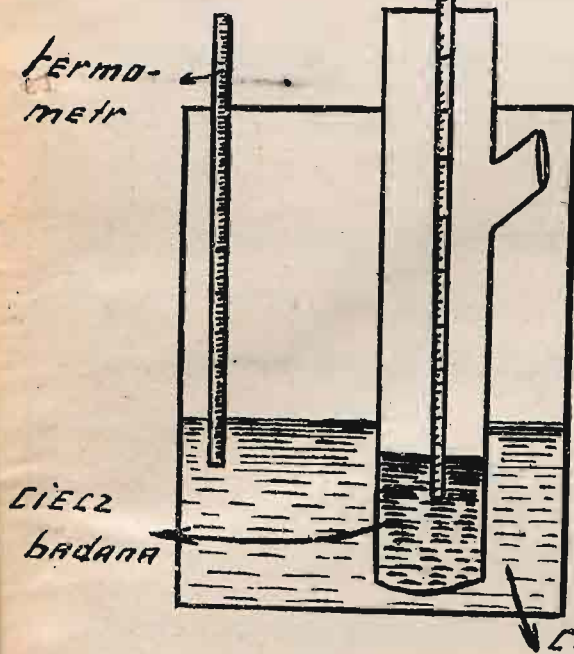
| Punkt wrzenia    | Dane doświad. | Dane teoret. |
|------------------|---------------|--------------|
| Woda 100°        | 5,1           | 5,2          |
| Eter 35,6        | 22,1          | 21,1         |
| Alkohol etyl. 78 | 11,3          | 11,5         |
| Benzol 80        | 26,0          | 26,7         |
| Aceton 56        | 17,5          | 16,7         |

Przyrząd Beckmanna do określania punktu wrzenia

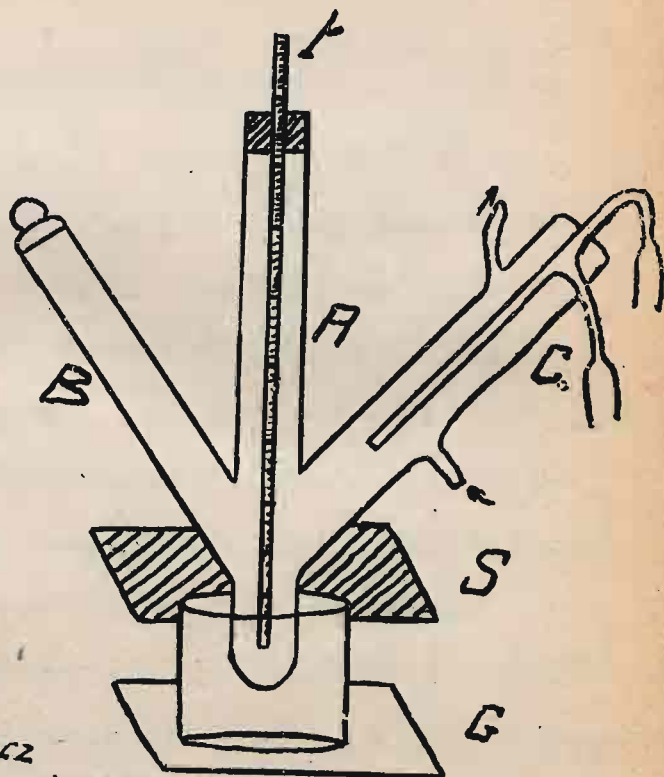
Przyrząd ten mały przedstawiony na rys. 5. *A* - naczynie, w którym mieści się ciecz badana. *B* - rurka, przez którą wprowadzamy badaną substancję; *F* - termometr; *G* - pancierz przeciwdziałający promieniom; *S* - płyta niklowa chroniąca od wpływu powietrza;



termometr



Rys. 4.



Rys. 5.

C - chłodnica.

Do A wrzucamy kawałki blaszki platynowej dopóty, aż dalszy ich dodatek nie przestanie zmieniać punktu wrzenia. Wzór, według którego zostało obliczone obniżenie temperatury zamarzania względnie podwyższenie temperatury wrzenia:

$$K = \frac{0,02 \cdot T}{v}$$

gdzie  $T$  oznacza absolutną temperaturę topnienia względnie parowania 1 kg. rozpuszczalnika;

$v$  - ciepło utajone;  $0,02 - \text{const.}$

### Budowa związków

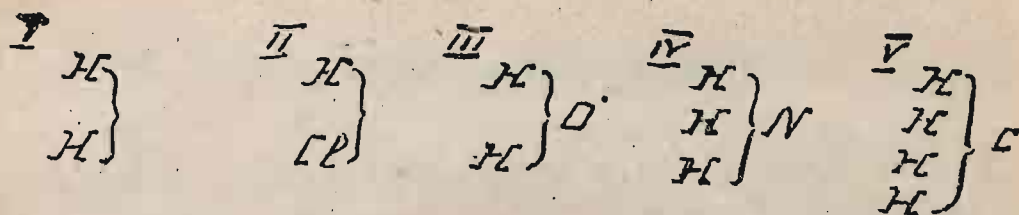
Wiadomo z chemji nieorganicznej, że pewne grupy atomów zachowują się jak pierwiastki np.  $\text{CN}$ , co zauważył już Gay Lussac w 1815 r.

Dwaj uczeni Wöhler i Liebig w 1832 r. badali olej jak gorzkich migdałów  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ ....  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} + \text{H}$ , z którego otrzymali 1/ kwas benzoowy...  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} + \text{OH}$  i 2/ chlorek benzoylu  $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ ....  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} + \text{Cl}$

Kompleks  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$  zachowuje się jak pierwiastek. Wöhler i Liebig nazwali go "benzoylem". Kiedy zakomunikowali oni swoje spostrzeżenie szwedzkiemu uczonemu Berzeliusowi, który był zwolennikiem teorii dualistycznej, ten ostatni wypowiedział zdanie, że od tej chwili chemja wchodzi w nową erę.

Chemję organiczną definiowano jako chemję złożonych rodników. Związki organiczne zaczęto traktować, jak nieorganiczne, traktując rodniki, jak pierwiastki.

Cornardt i Dumas w 1848 - 58 r. stworzyli nową reorję budowy związków organicznych t. zw. "teorję typów". Starano się mianowicie wyprowadzić wszystkie związki organiczne z czterech typów:



Ostatni typ /metan/ był wprowadzony przez Kekulégo w 1856 roku.

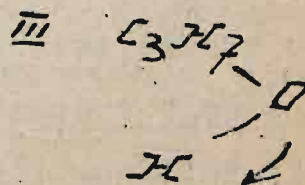
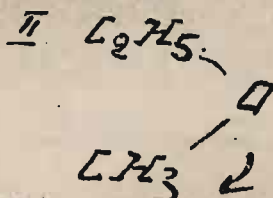
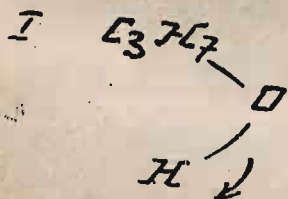
Jeżeli podzielimy chlorem na związki organiczne o wzorze  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  zawierające odór, otrzymamy związki:

$\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$  — — — — — jednochlorooctowy kwas

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$  — — — — — dwu " "

$\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$  — — — — — trój " "

Jednakże teoria typów nie dała wyczerpującego objaśnienia co do egzystencji wielu izomerów. Tak np. znamy 3 związki o wzorze:



alkohol propylowy      eter etylometylowy      alkohol izopropylowy

Teoria typów nie mogła mianowicie wykazać strukturalnej różnicy między alkoholem propylowym i izopropylowym.