

ZWIĄZKI TŁUSZCZOWE

I. WĘGLOWODORY

Są to związki o ogólnym wzorze C_nH_{2n+2} niezdolne przyłączać wodoru, nazywamy je przeto nasyconymi, lub parafinami.

Pierwszym wyrazem tego szeregu jest metan

1. CH_4 --- metan
2. C_2H_6 --- etan $\begin{array}{c} /CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$
3. C_3H_8 --- propan $CH_3-CH_2-CH_3$
4. C_4H_{10} butan

Odróżniamy 1/ butan normalny o łańcuchu nierozgałęzionym i 2/ izobutan

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ butan normalny

$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ izobutan czyli metylopropan

5. C_5H_{12} --- pentan

Dalszym wyrazom nadajemy nazwy od greckich nazw liczb.

Od butanu normalnego wyprowadzić możemy dwie pochodne izomeryczne:

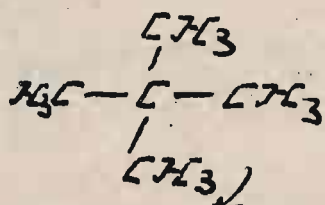
1/ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

normalny pentan CH_3

2/ $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

dwumetyloetylometan

Od izobutanu wyprowadzić możemy tylko jedną pochodną o wzorze:



dwumetylopropan inaczej czterometylometan

Od pozostałych węglowodorów otrzymać można:

Od C_6H_{14} - - - - 5 izomerów

" C_7H_{16} - - - - 9 "

" C_8H_{18} - - - - 18 "

" C_9H_{20} - - - - 35 "

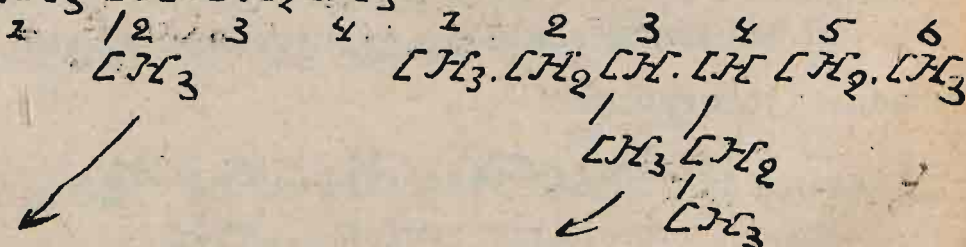
" $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ - - - - 75 "

" $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ - - - - 355 "

" $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ - - - - 802 "

Co do nazw Komisja zwołana w 1892 roku do Genewy uchwalila za podstawę nazwy przyjąć nazwę łańcucha najdłuższego.

Np. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$



metyl - dwa - butan

metyl - trzy - etyl - cztery

heksan

Cyfry podane obok nazwy rodniików bocznych oznacza-

ja kolejną liczbę tego atomu węgla w łańcuchu najdłuższym do którego przyłączony jest łańcuch boczny.

Węglowodory parafinowe wchodzi w skład oleju skalnego, ropy naftowej, wosku ziemnego; wydzielają się, jako gazy w kopalniach węgla, w wulkanach błotnych; powstają przy gniciu roślin.

METODY OTRZYMYWANIA dzielimy na

1/ metody praktyczne

2/ metody teoretyczne

Aby zapoznać się dokładnie z chemią organiczną,

konieczne poznać metody teoretyczne.

Odróżniamy trzy rodzaje metod

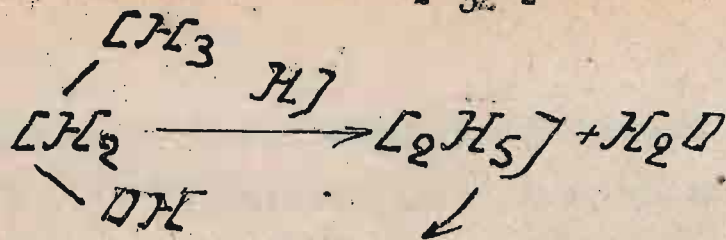
1/ Kiedy otrzymujemy związek o tej samej ilości atomów węgla, jak produkt wyjściowy.

2/ Kiedy otrzymujemy związek, zawierający większą ilość atomów węgla.

3/ Kiedy otrzymujemy związek, zawierający mniejszą ilość atomów węgla.

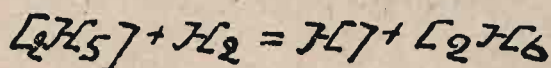
1. Metody otrzymywania związków o tej samej ilości atomów węgla.

1-sza metoda polega na wymianie chlorowca na wodór w chlorowcowęglowodorach. Działając na alkohol etylowy jodowodorem, otrzymamy jodek etylu.

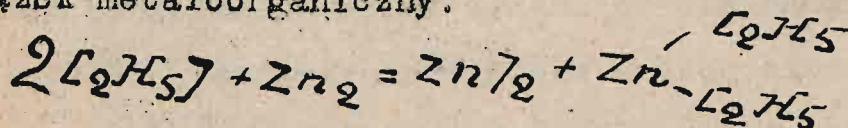


jodek etylu

Działając na ten związek wodorem in "statu nascendi" otrzymamy etan /wodór "in statu nascendi" otrzymujemy zwykle z Zn i HCl , lub amalgamatu sodowego/:

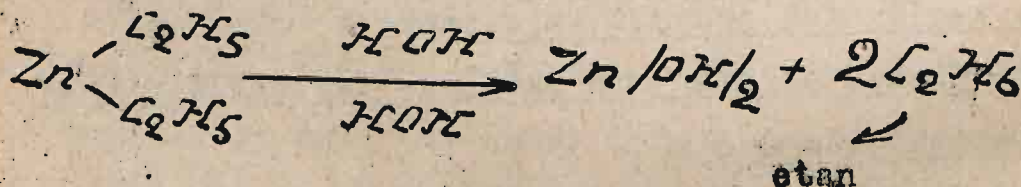


2. Praktyczniej jest przeprowadzić jodek etylu w związek metaloorganiczny:

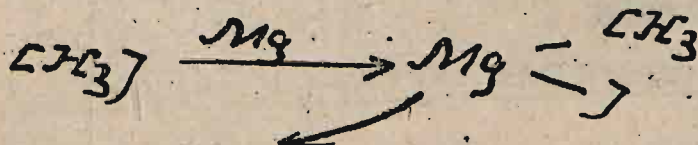


cynkoetyl, nadzwyczaj

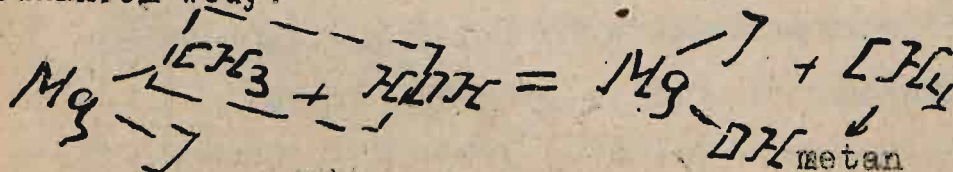
łatwo rozkładający się pod wpływem wody.



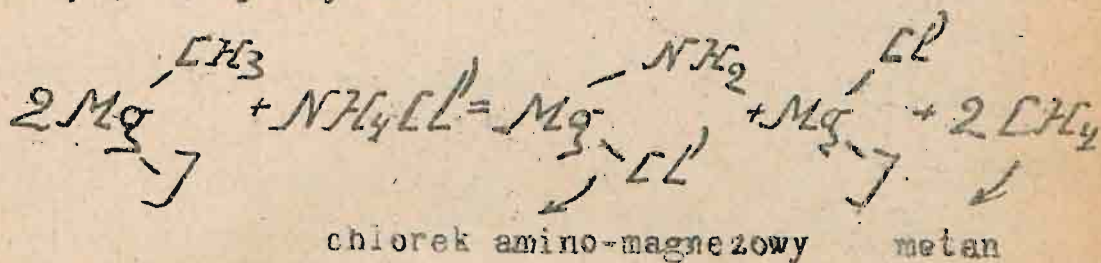
3. Zamiast cynku użyć można metalicznego magnezu:



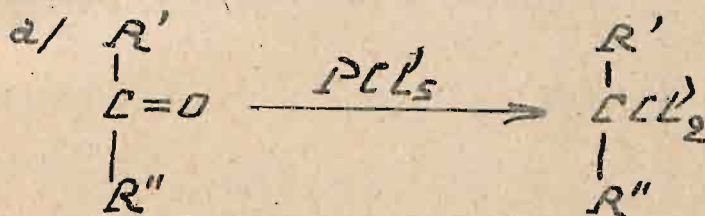
Jodek metylo - magnezowy, rozkładający się pod działaniem wody.



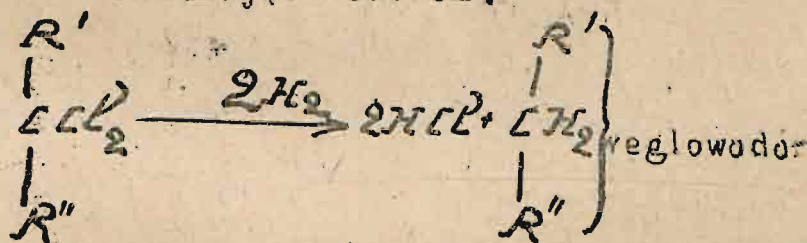
4. Działając na jodek metylomagnezowy chlorkiem amonowym, otrzymamy metan



5. Z ketonów o ogólnym wzorze: $\text{R}'-\text{CO}-\text{R}''$
 /R. — rdzownik/ możemy przejść do węglowodorów o tej samej ilości atomów węgla działając PCl_5 :

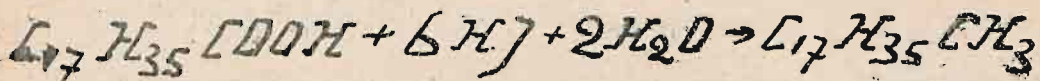


b/ redukując wodorem:



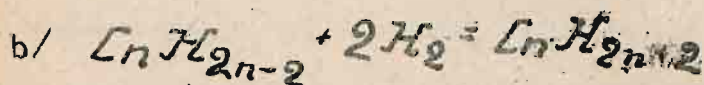
Metodę tę stosuje się często dla otrzymywania wyższych węglowodorów, poczynając od C_9H_{18} .

6. Działając na kwas stearynowy jodowodorem, redukujemy grupę karboksylową i otrzymujemy węglowodor tej samej ilości atomów węgla co kwas stearynowy



kwasy stearynowy

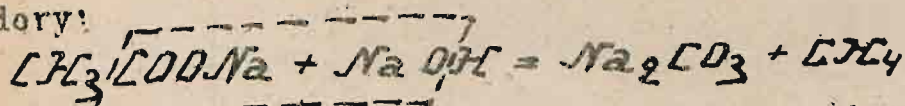
7. Węglowodory nienasycone możemy przeprowadzić w nasycone:



Najlepiej uskutecznić tę przemianę w obecności sproszkowanego niklu, otrzymanego przez redukcję tlenku niklowego.

II. Metody otrzymywania węglowodorów zawierających mniejszą ilość atomów węgla.

1. Sole kwasów organicznych, destylowane z alkalijskimi, tracą grupę karboksylową i przechodzą w węglowodory:

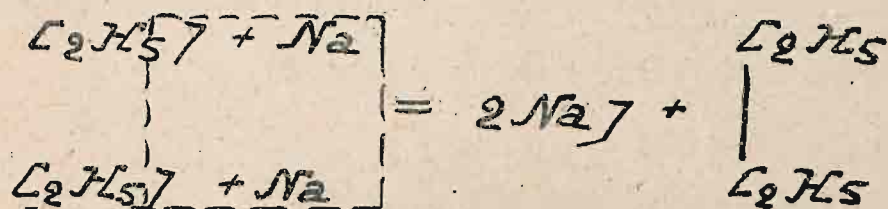


C_3H_8 jest o jeden atom węgla uboższy od octanu sodu

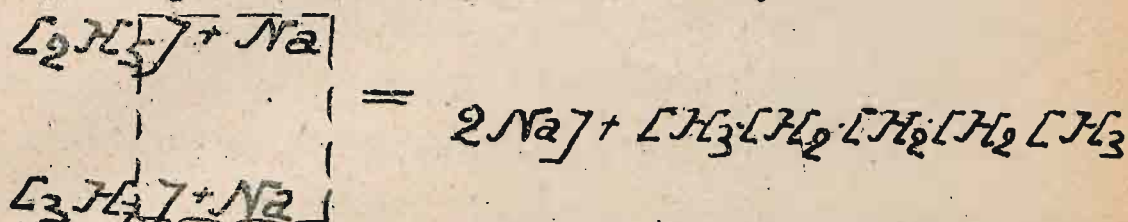
III. Metody otrzymywania węglowodorów nasyconych o większej ilości atomów węgla.

1. Metoda Würtz /1855/ polega na działaniu sodu

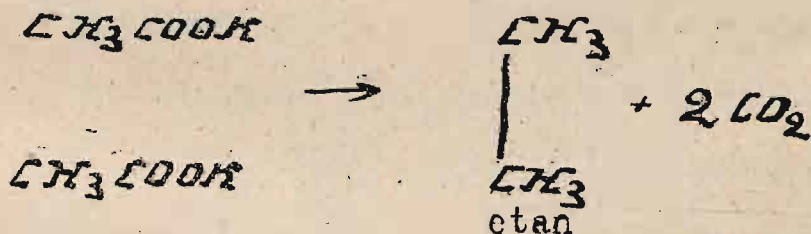
metalicznego na jodowęlowodory:



Jeżeli użyjemy mieszaniny jodku etylowego i jodku propylowego, otrzymamy pentan normalny:



Kolbe w 1848 roku zauważył, że przy przepuszczaniu prądu elektrycznego przez sól jakiegokolwiek kwasu na jednej elektrodzie zbiera się metal, a na drugiej reszta cząsteczki rozkładająca się na CO_2 i węglowod.

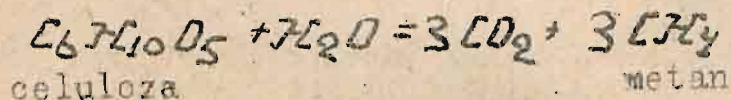


Oprócz metod ogólnych istnieją metody specjalne, które będziemy omawiali przy poszczególnych związkach.

METAN / CH_4 /

Gaz ten występuje w otworach wiertniczych ropy naftowej, w kopalniach węgla, wskutek czego zwa go cze

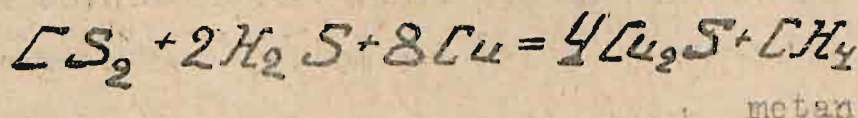
sto "gazem kopalnianym", wywiązuje się również przy gnicu ciał organicznych w wodzie stojącej:



dlatego nazywamy go nieraz "gazem błotnym".

Metody otrzymywania.

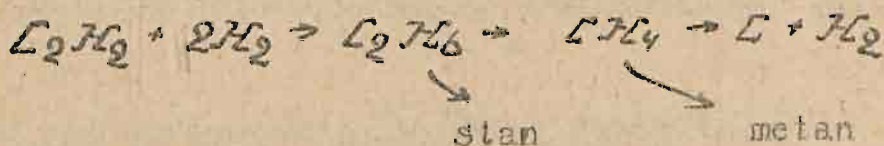
1. Metoda Berthelota /1886/ jest historycznie pierwszą syntezą metanu. Berthelot przepuszczał mieszaninę siarkowodoru i dwusiarczku węgla nad rozgrzaną miedzią:



2. Poddając mieszaninę tlenku węgla i wodoru działaniu wyładowań elektrycznych otrzymamy metan:

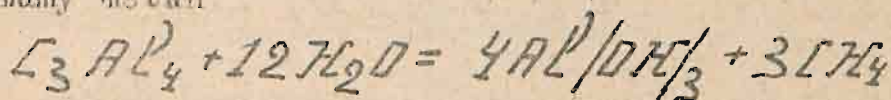


3. Za syntezę metanu uważać można przejście od wyższych nienasyconych węglowodorów do CH_4 :

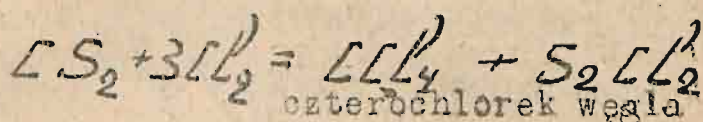


4. Do praktycznych metod należy metoda otrzymywania metanu z węglików metalu, a zwłaszcza z węgliku glinu /otrzymanego działaniem glinu na węgiel w bardzo wy-

sokiej temperaturze/. Działając na węglík glinu wodą, otrzymamy metan:



5. Inna metoda polega na działaniu chloru na dwusiarczok węgla:



redukując CCl_4 wodorem, otrzymamy metan:

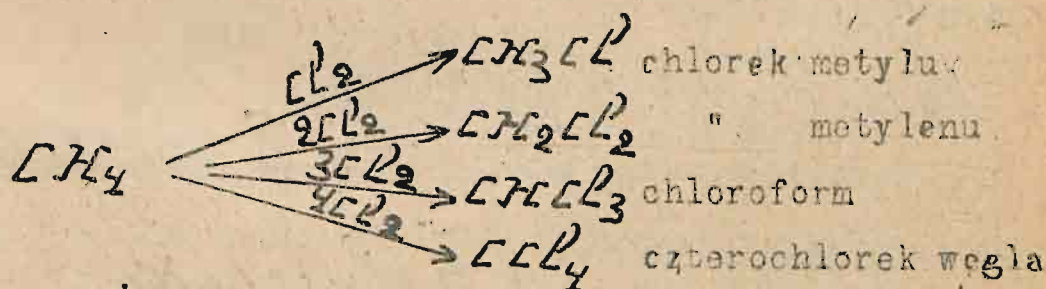


Właściwości fizyczne.

Metan jest gazem bezbarwnym i bezwonnym. Ciężkość skroplił go pod ciśnieniem 55 atm. Temp. wrzenia -166° .

Właściwości chemiczne.

Pod działaniem chloru na metan powstają:



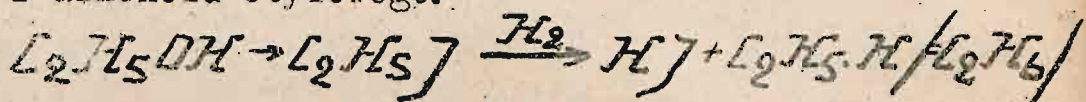
Mieszanina metanu z tlenem daje gwałtowny wybuch przypominający wybuchy kopalniane. Produktem spalania metanu jest dwutlenek węgla /zmetnienie wody wapiennej/.

ETAN / C_2H_6 /

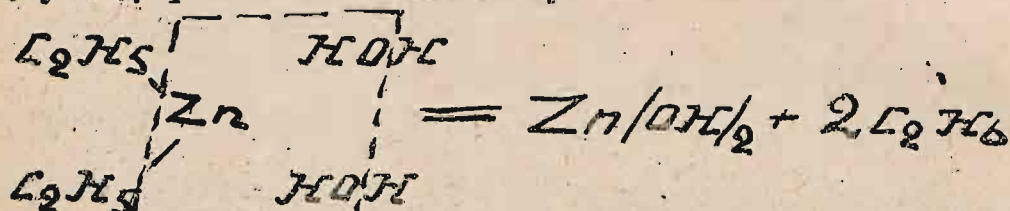
Znajduje się obok metanu w gazach naftowych.

Metody otrzymywania.

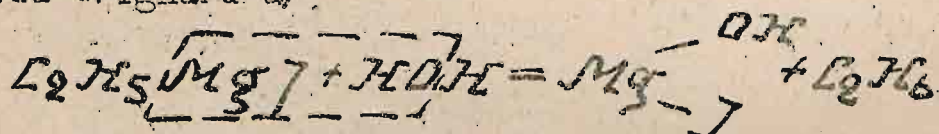
1. z alkoholu etylowego:



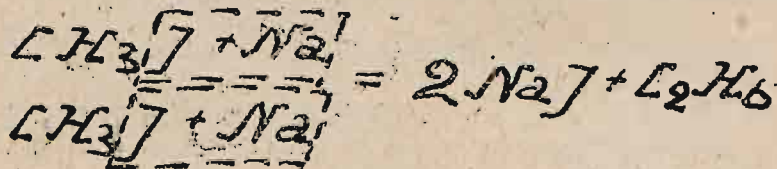
2. Przeprowadzając jodek etylu w cynkoetyl, rozkładający się pod działaniem wody:



3. Często przeprowadzamy jodek etylu w jodek etylomagnazowy, ulegający rozkładowi pod działaniem wody /metoda Grignard'a/:



4. Działaniem sodu metalicznego na jodek metylu:



Francland i Kolbe w 1848 r. otrzymali etan drogą elektrolizy.

Własności fizyczne. Etan jest gazem bezbarwnym.

Temperatura krytyczna $+34^{\circ}$; ciśn. kryt. $5,2 \text{ atm.}$

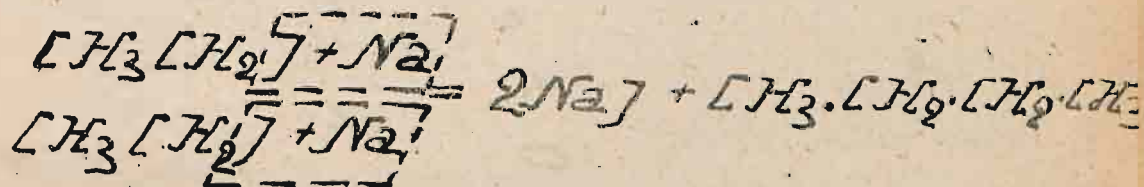
Temp. wrzenia -84° ; temp. topnienia -172° .

PROPAN / C_3H_8 /.

Propan podobnie jak metan i etan występuje w ropie naftowej.

BUTAN / C_4H_{10} /.

Odróżniamy butan normalny i izobutan. Butan normalny otrzymujemy z jodku etylowego, działając nań sodem metalicznym



PENTAN / C_5H_{12} /.

Znamy trzy izomery:

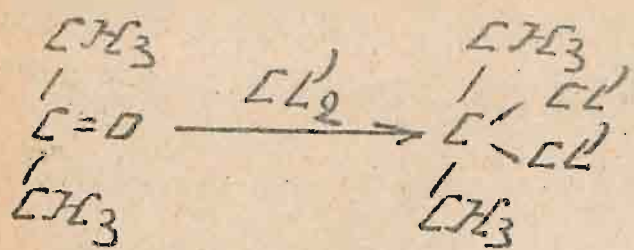
1. pentan normalny $\text{[CH}_3\text{[CH}_2\text{. [CH}_2\text{. [CH}_2\text{. [CH}_3\text{]}$

2. dwumetyloetylometaan $\text{[CH}_3\text{. [CH}_2\text{. [CH/ [CH}_3\text{/2}$

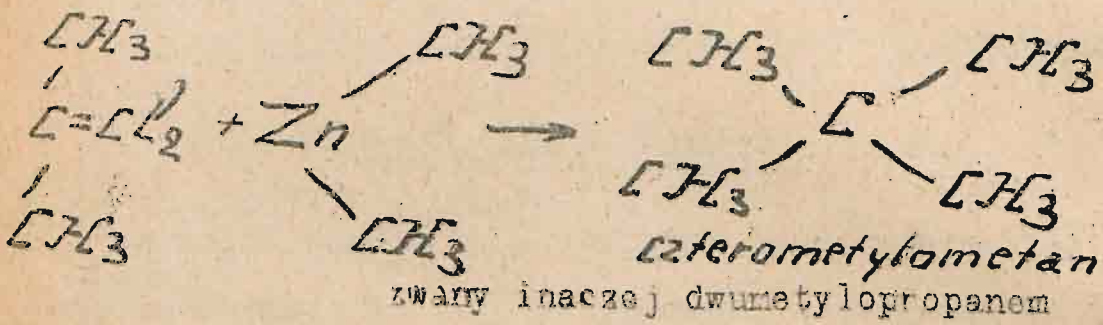
3. czterometylometaan

$$\begin{array}{c} \text{[CH}_3\text{]} \\ \text{[CH}_3\text{]} \diagup \text{C} \diagdown \text{[CH}_3\text{]} \\ \text{[CH}_3\text{]} \end{array}$$

Ten ostatni otrzymujemy, zastępując w acetonie jeden atom tlenu dwoma atomami chloru:



działając na otrzymany związek cynkoetylem:



HEKSAN / C₆H₁₄ /

Znany pięć izomerów

- 1 Heksan normalny $\text{CH}_3/\text{CH}_2/4 \text{CH}_3$
- 2 Dwumetylopropylometan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$
- 3 Dwumetyloizdopropylometan $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} \cdot \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
- 4 Metylodwumetylometaan $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
- 5 Trójmetyloetylometaan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} / \text{CH}_3 / 3$

Heksan normalny znajduje się w ropie amerykańskiej

ROPA NAFTOWA

Ropa naftowa jest mieszaniną węglowodorów stałych, ciekłych i gazowych. Najobfitsze pokłady ropy naftowej znajdują się w Pensylwanji, Kanadzie, na Kaukazie; na ziemiach polskich w Borysławiu, Drohobyczu i okolicach. Ropa jest cieczą gęstą, oleistą, koloru brązowego z zielonawym odcieniem. Skład jej jest różny: ropy pensylwańskie /c. własc. od 0,8 do 0,99/ zawierają węglowodory nasycone / $C_n H_{2n+2}$ /; węglowodory aromatyczne / $C_n H_{2n-6}$ / i naftony / $C_n H_{2n}$ /.

Ropa galicyjska ma skład zbliżony do pensylwańskich. Techniczna przeróbka ropy polega na rozdzieleniu jej na frakcje, co uskuteczniamy drogą cząsteczkowej destylacji, przy której uchodzą najpierw gazy, potem ciecze, a na końcu ciała stałe. Ciecze zbieramy w oddzielnych odbiornikach, dzieląc je na:

1. benzyny /destylujące się w 40° - 150° /
2. oleje lekkie " " 150° - 300°
3. oleje ciężkie " " powyż. 300°

benzyny poddajemy ponownej destylacji i rozdzielamy na:

- a/ gazolinę / 40 - 60° /
- b/ benzynę właściwą / 70 - 90° /
- c/ ligroinę / 90 - 120° /

Jeżeli chodzi o otrzymanie zupełnie czystych produktów, po destylacji przeprowadzamy t. zw. "czyszczenie chemiczne" uskuteczniane zapomocą

NaOH , H_2SO_4 i wody.

Drugą frakcją /oleje lekkie/ destylujemy ponownie traktujemy CuO i FeO , destylujemy i otrzymujemy naftę. Nafta, niedostatecznie oczyszczona, zawiera łatwo lotne węglowodory, które przy zapaleniu mogą spowodować wybuch. Dla oceny dobroci nafty oznacza się punkt jej zapalności.

Trzecią frakcję /oleje ciężkie/ rozdzielamy na:

a/ wazelinę

b/ oleje smarne /cyndrowe, wrzecionowe i t. d./

Niektóre gatunki ropy zawierają węglowodory stałe, dające się wydzielić z olejów ciężkich przez wymrażanie; oczyszczone tworzą one t. zw. "parafinę" znajdującą zastosowanie przy fabrykacji świec, zapalek /parafinowanie/ i tkanin nieprzemakalnych.

WOSK ZIEMNY

Wosk ziemny /ozokeryt/ jest masą brunatną, niekiedy czarną, przedstawiającą mieszaninę węglowodorów przeważnie nasyconych. Oczyszczenie przeprowadza się

przy pomocy H_2SO_4 , $NaOH$ i wody; odbarwia się węglem i bieli chlorem. Otrzymany w ten sposób produkt nosi nazwę "cerezyny" i bywa używany do fabrykacji świec i materiałów nieprzemakalnych.

Asfalt /smoła ziemna/ tworzy pokłady w Indjach, na wyspie Trinidad i w Alzacji Górnej. Służy do litografji, wyrobu papy i asfaltowania ulic.

POCHODZENIE ROPY NAFTOWEJ.

Pochodzenie ropy naftowej jest tłumaczone w różny sposób.

Engler /1888/ wyraził przekonanie, że ropa jest pochodzenia ustrojowego; przypuszczenie to poparł doświadczeniem, poddając setki litrów tranu rybiego ogrzewaniu w zamkniętych naczyniach do 400 ° poddając destylacji wytwarzające się gazy, otrzymał on mieszaninę, podobną składem do nafty pensylwańskiej.

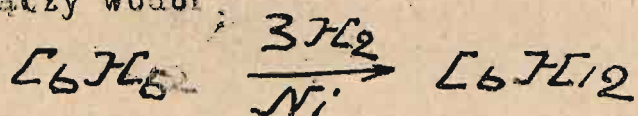
Wskutek tego mniemano, że pokłady mięczaków i ryb, gniąc na dnie morskiem, dostarczały materiału do wytworzenia się ropy naftowej.

Mendelejew /1877/ był zdania, że węglowodory, stanowiące istotę ropy, wytworzyły się wskutek działania wody morskiej na znajdujące się w głębi ziemi węgliki

metali.

Moissan wytworzył węgliki w piecu elektrycznym, rozkładając się, dały one węglowodory. Węglik uranu np. daje metan, pentan i heksan.

Poglądy te nie tłumaczą nam jednak znajdowania się związków cyklicznych / C_6H_{12} / w ropie naftowej. Sabatier i Sandorens / w 1897 - 1902 / pracowali metodę uwodorniania związków za pomocą wodoru w obecności sproszkowanego kobaltu, lub niklu; zwłaszcza nikiel jest cenny katalizatorem. Jeżeli nad sproszkowanym niklem będziemy przepuszczali pary związku organicznego, związek ten przyłączy wodór:

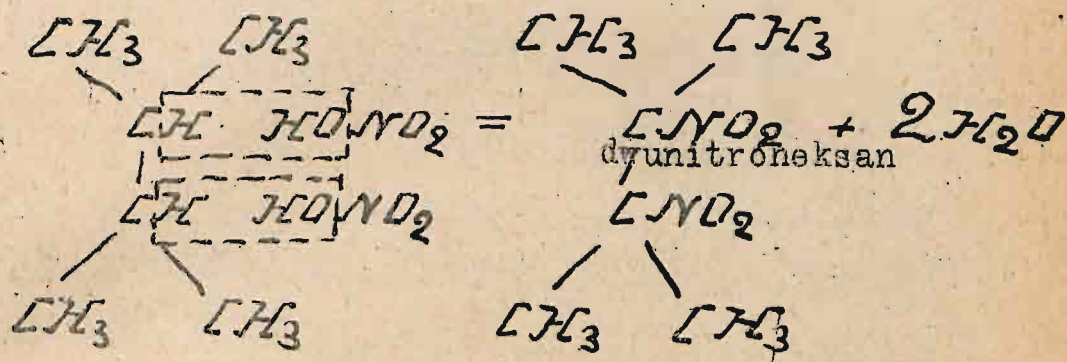


metoda ta tłumaczy poniekąd pochodzenie wspomnianych związków, jednak nie jest ogólnie przyjętem.

Ogólne własności węglowodorów

Pierwsze cztery związki tego szeregu homologicznego są gazami, następne, do 15 włącznie - cieciami, wyższe - ciałami stałymi. Metan, stan i propan z łatwością przeprowadzić możemy w odpowiednie pochodne chlorowcowe; im dalej posuwamy się w szeregu homologicznym, tem trudniej zastąpić wodór chlorem.

Kwas azotowy, siarkowy i chromowy na zimno nie działają na parafiny. Powyżej 100^o rozcieńczony kwas azotowy daje następującą reakcję:



heksan

Tablica I.

Punkt wrzenia.

1. C_3H_8	propan	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	-45 ^o
2. C_4H_{10}	butan normalny	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	+1 ^o
3. C_4H_{10}	izobutan	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-17 ^o
4. C_5H_{12}	pentan normalny	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	+38 ^o
5. C_5H_{12}	dwumetyloetyloheptan	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	+30 ^o
6. C_5H_{12}	trimerometyloheptan	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	+9 ^o
7. C_6H_{14}	heksan normalny	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	+71 ^o
8. C_6H_{14}	metyloowuetyloheptan	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	+64 ^o

9. C_6H_{14} ... $\begin{array}{c} [CH_3] \\ [CH_3][CH_2][CH_2][CH_2][CH_3] \\ [CH_3] \end{array}$ $\pm 62^\circ$
10. C_6H_{14} ... $\begin{array}{c} [CH_3]/2 \\ [CH_3][CH_2][CH_2][CH_2][CH_3]/2 \end{array}$ $\pm 58^\circ$
11. C_6H_{14} ... $\begin{array}{c} [CH_3][CH_2][CH_2][CH_2][CH_3] \\ [CH_3]/3 \end{array}$ $\pm 50^\circ$

Tablica II.

Własności fizyczne parafin /węglowodorów nasyco-
nych C_nH_{2n+2} /

P-t topnienia P-t wrzenia Gęść w l.

Pod ciśnieniem 760 mm rtęci.

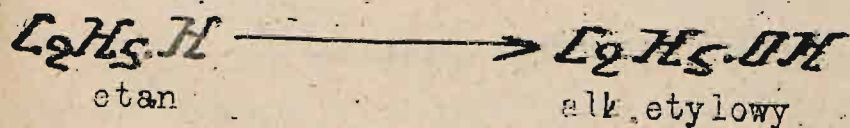
C_7H_{16}	98,4	0,7006	
C_8	125,5	0,7138	
C_9	51,8	149	0,7330
C_{10}	32	173	0,7456
C_{11}	26,5	194	0,7725
C_{12}	12	214	0,7730
C_{13}	6,2	234	0,775
C_{14}	5,5	252,5	0,775
C_{15}	10	270,5	0,775
C_{16}	18	287,5	0,775
C_{17}	22,5	303	0,775

P-t topnienia P-t wrzenia Ciepł.wł.

C18	28	317	0,776
C19	32	330	0,777
C20	36,7	205	0,777
C21	40,4	215	0,778
C22	44,4	224,5	0,778
C23	47,7	234	0,778
C24	51,1	243	0,778
C27	59,1	270	0,778
C31	68,1	302	0,780
C32	70,0	310	0,781
C35	79,4	331	0,781
C60	102,0	-	-

II. ALKOHOLE

Zamieniając w węglowodorze nasyconym wodor grupę
odorotlenową, otrzymamy alkohol.



Jeżeli do jednej drobiny węglowodoru wprowadzimy
 więcej grup wodorotlenowych, otrzymamy alkohol dwu lub
 dwuwartościowy