

ZWIĄZKI PROPYLU, BUTYLU, HEKSYLU, ENANTYLU, KAPRYLU,  
CETYLU, CERYLU I MIRYCYLU.

W niektórych miejscowościach Ameryki, szczególnie w Kanadzie dobywa się ze szczelin ziemi, lub dobywana bywa z otworów umyślnie na ten cel wierconych, ciecz lotna, przejrzysta, która teraz w bardzo wielkich ilościach pod nazwą nafty amerykańskiej przychodzi do handlu i używana bywa jako materiał do oświetlania.

Nafta ta składa się z wielkiej liczby węglowodorów jednobudowych z gazem błotnym, ogólnej formuły:  $C_nH_{2n+2}$ . *Pelouze* i *Cahours*, którzy się zbadaniem nafty amerykańskiej zajmowali, wykazali w niej następujące węglowodory:

Nazwa węglowodoru:	wzór:	ciężar właściwy:	punkt wrzenia: *)
butylowodór	$C_4H_{10} = \left. \begin{matrix} C_4H_9 \\ H \end{matrix} \right\}$	0,600	5—10°
amylowodór	$C_5H_{12} = \left. \begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix} \right\}$	0,628	30°
heksylowodór	$C_6H_{14} = \left. \begin{matrix} C_6H_{13} \\ H \end{matrix} \right\}$	0,669	68°
enantylowodór (heptylowodór)	$C_7H_{16} = \left. \begin{matrix} C_7H_{15} \\ H \end{matrix} \right\}$	0,699	94°
kaprylowodór (oktylowodór)	$C_8H_{18} = \left. \begin{matrix} C_8H_{17} \\ H \end{matrix} \right\}$	0,726	118°
pelargylowodór (nonylowodór)	$C_9H_{20} = \left. \begin{matrix} C_9H_{19} \\ H \end{matrix} \right\}$	0,741	138°
rutylowodór	$C_{10}H_{22} = \left. \begin{matrix} C_{10}H_{21} \\ H \end{matrix} \right\}$	0,757	162°
—	$C_{11}H_{24} = \left. \begin{matrix} C_{11}H_{23} \\ H \end{matrix} \right\}$	0,766	182°
laurylowodór	$C_{12}H_{26} = \left. \begin{matrix} C_{12}H_{25} \\ H \end{matrix} \right\}$	0,778	200°
kocynylowodór	$C_{13}H_{28} = \left. \begin{matrix} C_{13}H_{27} \\ H \end{matrix} \right\}$	0,796	220°

\*) Tylko punkta wrzenia amylowodoru i heksylowodoru, które w daleko większej ilości niż inne węglowodory w naftie amerykańskiej są zawarte, zostały ściśle oznaczone; resztujące są w przybliżeniu na kilka stopni więcej lub mniej podane.

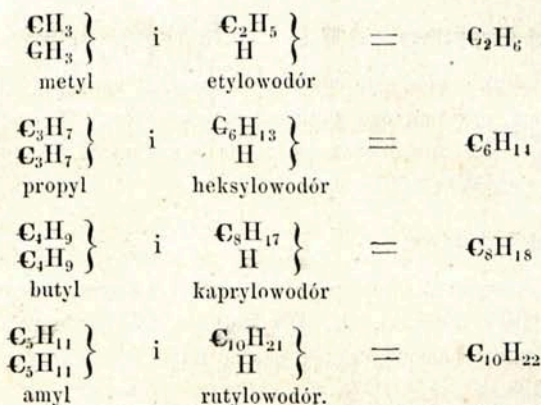
Nazwa węglowodoru:	wzór:	ciężar właściwy:	punkt wrzenia:
mirystylowódór	$C_{14}H_{30} = \left. \begin{matrix} C_{14}H_{29} \\ H \end{matrix} \right\}$	0,809	240°
benylowódór	$C_{15}H_{32} = \left. \begin{matrix} C_{15}H_{31} \\ H \end{matrix} \right\}$	0,825	262°
palmitylowódór	$C_{16}H_{34} = \left. \begin{matrix} C_{16}H_{33} \\ H \end{matrix} \right\}$	—	280°

Ponieważ przy wierceniu otworów dla otrzymania nafty ziemnej, uchodzą zawsze gazy zapalne, a trzy najniższe ogniwa tego szeregu, to jest metylowódór ( $CH_4$ ), etylowódór ( $C_2H_6$ ) i propylowódór ( $C_3H_8$ ) są gazami w zwyczajnej temperaturze; przeto nie podlega wątpliwości, że przy powstawaniu nafty ziemnej z materiałów opalowych kopalnych we wnętrzu ziemi znajdujących się, tworzą się wszystkie węglowodory szeregu  $C_nH_{2n+2}$ . Te które są gazami wraz z znaczną częścią butylowodoru uchodzą zaraz za zetknięciem się nafty z powietrzem, reszta zaś w nafcie pozostaje.

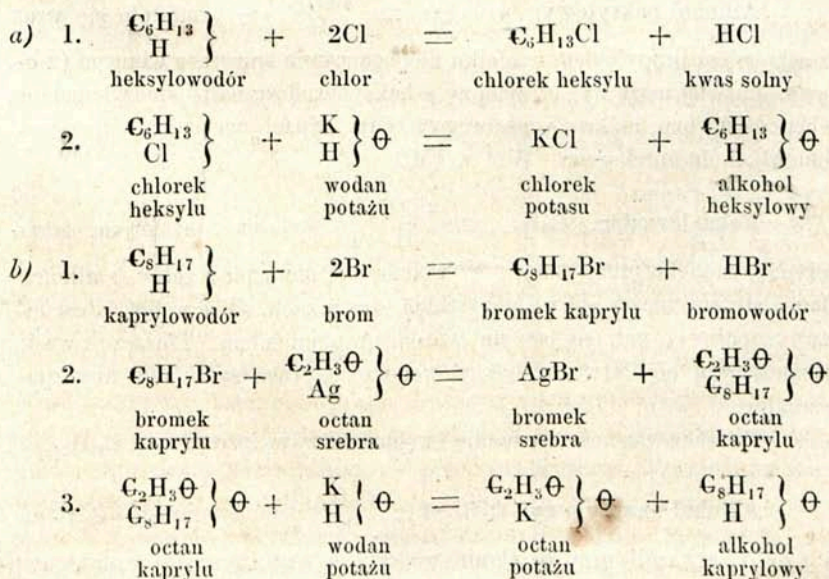
Przy suchej destylacji węgla kamiennych w retortach zamkniętych, praktykowanej dla otrzymywania gazu do oświetlania, tworzą się także węglowodory formuły:  $C_nH_{2n+2}$ . *Schorlemmer* wykazał w oleju lekkim węgla kamiennych, amylowódór, heksylowódór, enantylowódór i kaprylowódór. Warunki jednak tworzenia się nafty ziemnej, muszą być inne, niż warunki wśród których tworzą się węglowodory  $C_nH_{2n+2}$  przy destylacji suchej węgla kamiennego, gdyż w nafcie amerykańskiej nie natknano dotąd nigdy fenylowodoru:  $C_6H_6 = C_6H_5 \cdot H$ , który w oleju węgla kamiennych zawsze w znacznej znajduje się ilości.

*Williams* podaje, że w produktach destylacji suchej węgla kamiennego tłustego, który w Anglii znany jest powszechnie pod nazwą: *Boghead-Cannel-Coal*, znajdują się węglowodory mające skład rodniców alkoholowych, mianowicie propyl:  $\left. \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} \right\}$ , butyl:  $\left. \begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix} \right\}$ , amyl:  $\left. \begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix} \right\}$  i heksyl:  $\left. \begin{matrix} C_6H_{13} \\ C_6H_{13} \end{matrix} \right\}$ . *Eisenstuck* wydzielił także same węglowodory z niektórych rodzajów nafty galicyjskiej. Czy węglowodory te są rzeczywiście rodnikami alkoholowymi, trudno obecnie wyrzec. Pamiętać należy o tém, że tak jak metyl jest izomeryczny a może identyczny z etylowodorem (p. str. 180), tak propyl może być izomeryczny lub identyczny z heksylowodorem, butyl z kaprylowodorem, amyl z rutyłowodorem, a heksyl z lauryłowodorem:





Wodorki rodników alkoholowych stanowić mogą materiał pierwotny do otrzymania odpowiednich alkoholów. Dwie następujące metody mogą być najlepiej w tym celu użyte. Albo: *a)* działaniem chloru otrzymuje się odpowiedni chlorek i takowy rozkłada za pomocą wodoru potażu, albo: *b)* tam gdzie działanie chloru sprowadza głównie wytworzenie produktów podstawienia, używa się bromu, otrzymany bromek przeprowadza w eter złożony działaniem soli srebra, a eter złożony rozkłada za pomocą alkaliów. Następujące przykłady przedstawiające sposób, w jaki *Pelouze* i *Cahours* otrzymali z heksylowodoru alkohol heksylowy, a z kaprylowodoru alkohol kaprylowy, wyjaśniają powyższe metody:





**Alkohol propylowy:**  $\text{C}_3\text{H}_8\Theta = \left. \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$  odkryty został przez *Chancela* w olejku niedogonowym spirytusu z winogron otrzymanego. Ciecz bezbarwna, przyjemnego, odurzającego zapachu. W wodzie jest rozpuszczalny, ale już nie miesza się z nią we wszystkich stosunkach jak alkohol etylowy. Wre w  $96^\circ$ .

**Alkohol butylowy:**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\Theta = \left. \begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$  (*Wurtz*). Alkohol ten znajduje się w olejku niedogonowym spirytusu otrzymanego przez fermentacją melasów buraczanych. Wydzielony być może przez kilkakrotne przekroplenie częściowe, z tej części olejku, która przechodzi między  $105^\circ$ — $115^\circ$ .

Alkohol butylowy jest cieczą bezbarwną, ciężaru właściwego 0,8032. Zapach ma podobny do zapachu alkoholu amylowego, ale przyjemniejszy i mniej duszący. Rozpuszcza się w  $10\frac{1}{2}$  częściach wody na  $18^\circ$ . Wre w  $109^\circ$ . Pali się jasnym płomieniem. Działaniem mieszaniny dwuchromianu potażu i kwasu siarczanego, przechodzi w aldehyd masłowy, kwas masłowy, aldehyd propionowy, kwas propionowy i kwas węglany (*Michaelson*).

Własności innych związków butylu nie przedstawiają nic charakterystycznego, zachowanie ich odpowiada zupełnie zachowaniu związków etylu.

**Alkohol heksylowy:**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\Theta = \left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$  znajduje się wraz z alkoholem propylowym w olejku niedogonowym spirytusu winnego (*Faget*). Łatwiej może być otrzymany z heksylowodoru nafty amerykańskiej. Ciecz bezbarwna, ciężaru właściwego 0,850. Zapach ma podobny do zapachu alkoholu amylowego. Wre w  $150^\circ$ .

**Heksylowodór:**  $\text{C}_6\text{H}_{14} = \left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\}$  jest cieczą bezbarwną, łatwo płynną, zapachu eterycznego. W wodzie jest nierozpuszczalny, z alkoholem i eterem miesza się we wszystkich stosunkach. Wre w  $68^\circ$ . Jest łatwo zapalny i pali się jasnym świecącym płomieniem. Tłuszcze i wosk, rozpuszczają się łatwo w heksylowodorze; żywice są w nim nierozpuszczalne.

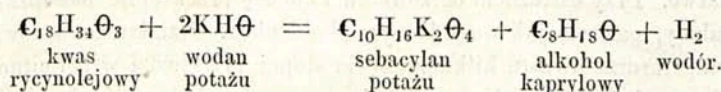
Podobne własności posiadają i węglowodory wyższe szeregu  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

**Alkohol enantylowy:**  $\text{C}_7\text{H}_{16}\Theta = \left. \begin{smallmatrix} \text{C}_7\text{H}_{15} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$  tworzy się jak *Bouis* i *Carlet* wykazali przy działaniu wodoru *in statu nascendi* na aldehyd

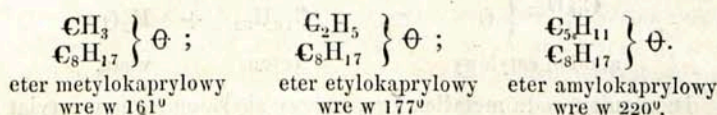


enantowy (p. tenże):  $C_7H_{14}\Theta + 2H = C_7H_{16}\Theta$ . Ciecz bezbarbna, nierozpuszczalna w wodzie. Zapach ma przyjemny. Wre w  $165^{\circ}$ .

**Alkohol kaprylowy:**  $C_8H_{18}\Theta = \frac{C_8H_{17}}{H} \} \Theta$  (*Bouis*), tworzy się przy działaniu stałego wodoru potażu na kwas rycynolejowy, w olejku rycynowym zawarty:



Ciecz bezbarbna, aromatycznego zapachu, w wodzie nierozpuszczalna. Wre w  $178^{\circ}$ . Przy gotowaniu z kwasem azotnym wydaje liczne produkty utlenienia, między którymi znajduje się kwas masłowy, bursztynowy i t. p. Działaniem sodu metalicznego przechodzi z wywiązaniem wodoru w kaprylat sodu. Z kaprylatu sodu otrzymano działaniem jodków rodników alkoholowych etery mieszane: metylo-kaprylowy, etylo i amylo-kaprylowy:



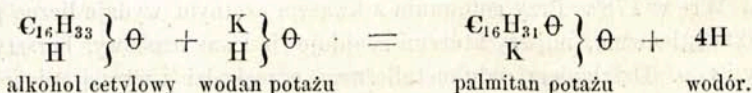
**Alkohol cetylowy:**  $C_{16}H_{34}\Theta = \frac{C_{16}H_{33}}{H} \} \Theta$  (*Chevreul, Dumas* i *Péligot, Fridau*). W czaszce wieloryba znajduje się znaczna ilość ciekłego tłuszczu, z którego po zabiciu zwierzęcia wykryszalizowuje tłuszcz stały, znany pod nazwą *olbrotu* i stanowiący dość ważny artykuł handlowy. Olbrot chemicznie czysty jest palmitanem cetylu:  $\frac{C_{16}H_{31}\Theta}{C_{16}H_{33}} \} \Theta$ . Olbrot surowy zawiera pewną ilość tłuszczów, od których może być oczyszczony przez wyprasowanie, ogrzanie z rozcieńczonym ługiem potażu, wymycie wodą wrzącą i przekryszalizowanie z wrzącego alkoholu. Z roztworu tego osiada w postaci białych, blask perłowej macicy posiadających łuszek, które się topią w temperaturze  $49^{\circ}$ .

Dla otrzymania alkoholu cetylowego z olbrotu, najłatwiej jest podług *Heintza*, gotować olbrot przez czas dłuższy z roztworem alkoholowym potażu. Po nastąpionym rozkładzie na palmitan potażu i alkohol cetylowy, oddala się z cieczy kwas palmitowy przez strącenie go chlorkiem barytu, odsącza ciecz od nierozpuszczalnego palmitanu baryty, oddala wyskok przez odparowanie i wytrawia pozostałość eterem, który rozpuszcza alkohol cetylowy. Przez kilkakrotne przekryszalizowanie z eteru alkohol

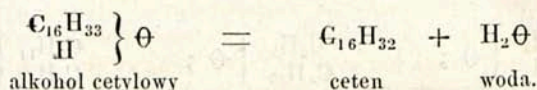


cetylowy tak otrzymany może być w zupełności od obcych domieszkań oczyszczony.

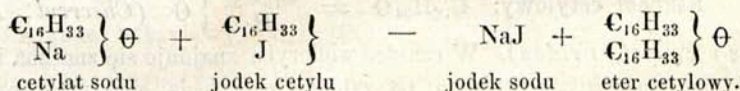
Alkohol cetylowy jest masą białą, zupełnie stałą i krystaliczną. Niema ani smaku, ani zapachu. Topi się w temperaturze około 50° na ciecz, która za oziębieniem krzepnie w błyszczące listki. W wodzie jest nierozpuszczalny, w alkoholu i w eterze rozpuszcza się łatwo. Przy ostrożnem ogrzewaniu daje się przekroić bez rozkładu. Zapalony, pali się jak воск jasnym płomieniem. Działaniem sodowapna w temperaturze dwustu kilkudziesięciu stopni przechodzi w palmitan potażu z wywiązaniem wodoru; przemiana ta odpowiada zupełnie téj, jaką doznaje w tych samych warunkach alkohol zwyczajny:



Działaniem bezwodnika fosfornego alkohol cetylowy rozkłada się na ceten i wodę, tak jak alkohol zwyczajny na etylen i wodę:



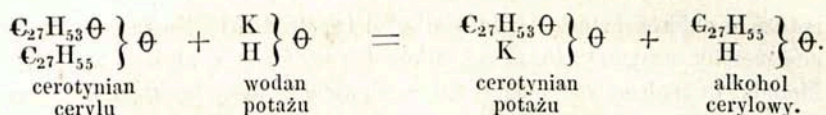
Działaniem sodu metalicznego, tworzy się za ogrzaniem cetylat sodu. Cetylat sodu ogrzewany z jodkiem cetylu wydaje *eter cetylowy*:



Eter cetylowy krystalizuje w białe łuszczyki, które się topią w 54°, a w temperaturze około 300° mogą być przekroplone bez rozkładu. *Chlorek cetylu* otrzymany być może działaniem pięciochlororku fosforu na alkohol cetylowy. Stanowi on ciecz oleistą, nierozpuszczalną w wodzie. *Bromek cetylu* jest masą białą, która topi się w 15°. *Siarek cetylu* i *siarkowodan cetylu* krystalizują w łuszczyki białe; pierwszy topi się w 57°, drugi w 50,5°.

**Alkohol cerylowy:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\Theta = \text{C}_{27}\text{H}_{55} \} \Theta$  (*Brodie*). Z Chin przychodzi do Europy rodzaj żółtawego, krystalicznego wosku, który w handlu znany jest pod nazwą wosku chińskiego. Wosk ten, który tak jak воск zwyczajny zdaje się być wyrobem właściwego insektu, ma skład:  $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\Theta_2$ . Jest on cerotynianem cerylu:  $\text{C}_{27}\text{H}_{53} \} \Theta$  i działaniem potażu przechodzi w cerotynian potażu i alkohol cerylowy:





Alkohol cerylowy stanowi masę białą krystaliczną, do wosku podobną. Topi się w 79°. Zachowanie jego jest takie same jak alkoholu cetylowego.

**Alkohol mirycylowy:**  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\Theta = \left. \begin{matrix} \text{C}_{30}\text{H}_{61} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \Theta$ . Zwyczajny wosk naszych pszczół składa się głównie z wolnego kwasu cerotynowego i z pewnej ilości palmitanu mirycylu.

Dla otrzymania z wosku alkoholu mirycylowego postępuje się w sposób następujący. Wygotowuje się kilkakrotnie wosk alkoholem. Alkohol rozpuszcza kwas cerotynowy, pozostawia nierozpuszczonym palmitan mirycylu. Pozostałość po wygotowaniu alkoholem wytrawia się eterem, który rozpuści palmitan mirycylu, pozostawiając obce domieszania. Po odparowaniu eteru zmydla się otrzymany palmitan mirycylu przez gotowanie z ługiem potażu i rozkłada następnie utworzony palmitan potażu wrzącym kwasem solnym. Alkohol mirycylowy wydzielony przy zmydleniu, i kwas palmitowy wydzielony przez gotowanie z kwasem solnym pływają na powierzchni gorącej cieczy. Zebrane rozpuszcza się w wielkiej ilości wrzącego wysoku, za oziębieniem którego alkohol mirycylowy wykryształizuje, podczas kiedy kwas palmitowy pozostanie w roztworze. Alkohol mirycylowy otrzymany, może być oczyszczony przez kilkakrotne przekryształizowanie z eteru.

Alkohol mirycylowy jest ciałem stałym, krystalicznym, jedwabistego połysku. Topi się w 85°. Poddany działaniu wysokiej temperatury rozkłada się na melen:  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}$  i wodę:  $\text{H}_2\Theta$ .

Działaniem sodowapna przechodzi w wyższej temperaturze z wywiązaniem wodoru w sól odpowiedniego kwasu, to jest w melisynian potażu.

## ALKOHOLE JEDNOSKŁADOWE Z ALKOHOLAMI FERMENTACYI

(pseudoalkohole).

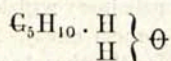
Przy opisie alkoholów jednoatomowych wskazaliśmy dwie metody sztucznego ich otrzymywania. W jednej z nich za punkt wyjścia służyły węglowodory składu:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , w drugiej węglowodory składu:  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Na zasadzie pierwszej metody *Bérthelot* otrzymał alkohol metylowy z metylowodoru, a *Pelouze* i *Cahours* alkohol heksylowy z heksylowodoru. Metoda ta polega na przeprowadzeniu wodorków rodników alkoholowych działaniem chloru w odpowiednie chlorki, a te działaniem wodoru



potażu w chlorek potasu i żądany alkohol (p. str. 184). Na zasadzie drugiej metody otrzymał *Berthélot* alkohol zwyczajny z etylenu ( $C_2H_4$ ). Metoda ta polega na połączeniu węglowodoru formuły  $C_nH_{2n}$  z jodowodorem i na rozkładzie tak utworzonego jodku działaniem wodoru potażu (p. str. 152).

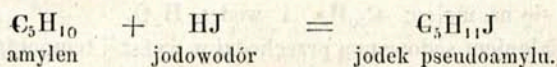
Najnowsze badania okazały, że alkohole otrzymane za pomocą pierwszej metody z węglowodorów  $C_nH_{2n+2}$  są identyczne z alkoholami tworzącymi się przy fermentacji i znajdującymi się w olejkach niedogonowych rozmaitych rodzajów spirytusu. Przeciwnie alkohole otrzymane z węglowodorów  $C_nH_{2n}$  są tylko jednoskładowe z alkoholami fermentacji, a mają zachowanie odmienne. Wyjątek w tym względzie stanowi jedynie alkohol etylowy, który bez względu na źródło z jakiego został otrzymany, zawsze jednakowe posiada własności i zachowanie (*Berthélot*).

**Alkohol pseudoamylowy:**  $C_5H_{12}\Theta$ . Zachowanie tego alkoholu odkrytego przez *Wurtza* jest bardzo interesujące. Wytłumaczyć się ono daje najlepiej racjonalną formułą:

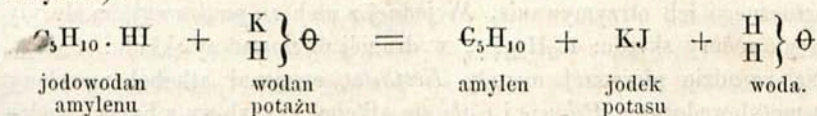


wyrażającą przypuszczenie, że w amylu alkoholu pseudoamylowego związek między jedenastu atomami wodoru nie jest jednakowy, że jeden atom wodoru jest mniej ściśle połączony z atomami węgla niż dziesięć resztujących atomów, czyli że *pseudoamyl* jest amylenowodorem.

Amylen łączy się łatwo z jodowodorem na związek  $C_5H_{11}J$ :

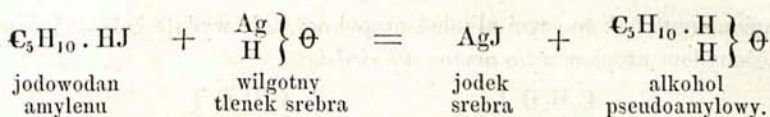


Związek ten jest tylko jednoskładowy z jodkiem amylu, wre bowiem w temperaturze  $130^\circ$ , kiedy jodek amylu z alkoholu amylowego otrzymany wre w  $146^\circ$ . Zachowuje się on jak jodowodań amylenu, gdyż już w zwyczajnej temperaturze rozkłada się działaniem alkoholowego roztworu potażu na amylen, jodek potasu i wodę (jodek amylu w tych samych warunkach wydaje głównie alkohol amylowy, obok małych ilości amylenu):



Jodowodań amylenu działa już w temperaturze  $0^\circ$  na wilgotny tlenek srebra i wydając jodek srebra przechodzi w alkohol pseudoamylowy.

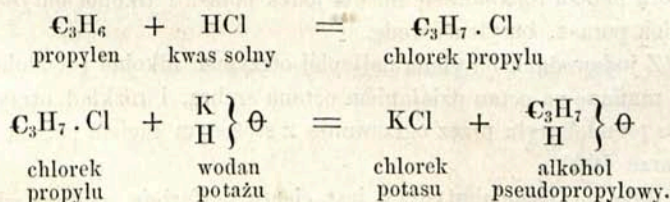




Alkohol pseudoamyłowy, czyli jak go *Wurtz* nazywa *wodan amyleny*, różni się już w fizycznych własnościach od alkoholu amyłowego tćm, że ma zapach eteryczny, nie duszący i wre w temperaturze 105° do 108°, kiedy alkohol amyłowy wre w 132°. Działaniem kwasu siarczanego stężonego w zwyczajnej temperaturze nie przechodzi jak alkohol amyłowy w kwas amylosiarczany, ale od razu w dwuamylen, trzyamylen i inne węglowodory. Działaniem chlorowodoru przechodzi w chlorek pseudoamyłu, a działaniem jodowodoru w jodek pseudoamyłu już w zwyczajnej temperaturze. Chlorek pseudoamyłu czyli chlorowodan amyleny ma punkt wrzenia o 10° niższy niż zwykły chlorek amyłu.

Działaniem czynników utleniających (mianowicie mieszaniny dwuchromianu potażu i kwasu siarczanego) wydaje alkohol pseudoamyłowy głównie kwas octowy, aceton zwyczajny i wyższe acetony (*Wurtz, Kolbe*). Zachowanie więc jego jest i pod tym względem odmienne od zachowania alkoholu amyłowego, który w tych warunkach przechodzi w aldehyd walerowy i kwas waleryanowy.

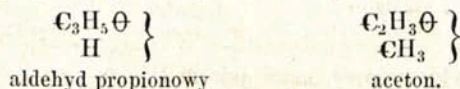
**Alkohol pseudopropyłowy:**  $\text{C}_3\text{H}_5\Theta$ , otrzymuje się łatwo przez ogrzewanie propylenu z kwasem solnym i rozkład utworzonego chlorku wodanem potażu:



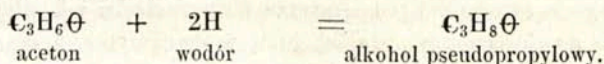
W własnościach fizycznych alkohol pseudopropyłowy okazuje wielkie podobieństwo do alkoholu propylowego. Punkt wrzenia jego przypada w 87°, a zatem w temperaturze o 9° niższej niż punkt wrzenia alkoholu propylowego odkrytego przez *Chancela* w olejku niedogonowym spirytusu winnego. Zachowanie chemiczne alkoholu pseudopropyłowego jest mniej dotąd zbadane niż zachowanie innych związków tego szeregu. Z tego co dotąd wiadomo wnosić można, że alkohol pseudopropyłowy w zachowaniu swćm więcej zbliża się do normalnych alkoholów niż alkohol pseudoamyłowy, pseudoheksyłowy i t. p. Działaniem jednak czynników utleniających, alkohol pseudopropyłowy nie wydaje aldehydu propionowego i kwasu



propionowego, jak to czyni alkohol propylowy, ale wydaje jednoskładowy z aldehydem propionowym aceton (*Friedel*):

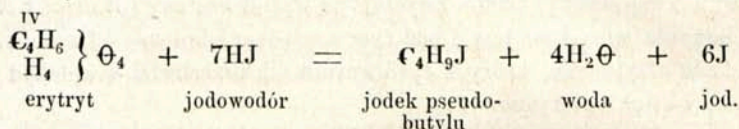


Aceton otrzymany z kwasu octowego przechodzi działaniem wodoru *in statu nascendi* (za pomocą amalgamatu sodu otrzymanego) w alkohol pseudopropylowy (*Friedel*):



**Alkohol pseudobutyłowy:**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\Theta = \left. \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$  (*de Luynes*).

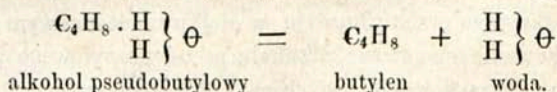
Związek zwany *erytrytem*, który jak później zobaczymy otrzymuje się z niektórych rodzajów porostów i ze względu na skład racjonalny jest alkoholem czteroatomowym, przechodzi działaniem jodowodoru w jodek pseudobutyłu:



Otrzymany jodek pseudobutyłu czyli jodowodan butylenu ma punkt wrzenia taki sam jak jodek butylu (118°), ale działaniem alkoholowego roztworu potażu rozkłada się nie na jodek potasu i alkohol butylowy, ale na jodek potasu, butylen i wodę.

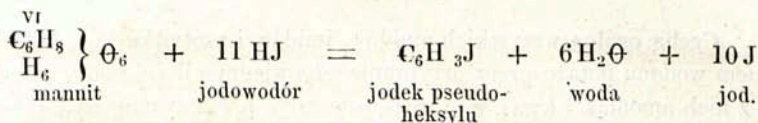
Z jodowodanu butylenu najlepiej otrzymać alkohol pseudobutyłowy przez zamianę na octan działaniem octanu srebra, i rozkład otrzymanego octanu pseudobutyłu przez ogrzewanie z stężonym ługiem potażu w temperaturze 100°.

Alkohol pseudobutyłowy jest cieczą bezbarwną, ciężaru właściwego 0,85 w temperaturze 0°. Wre w 96°—98°. Działaniem jodowodoru wydaje jodek pseudobutyłu. Ogrzewany przez 4—5 godzin, w rurce zatopionej do temperatury 250°, rozpada się na butylen i wodę:



**Alkohol pseudoheksylowy:**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\Theta = \left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{12} \cdot \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$  (*Erlenmeyer i Wanklyn*). Tak samo jak erytryt daje działaniem jodowodoru jodek pseudobutyłu, tak mannit daje jodek pseudoheksylu:

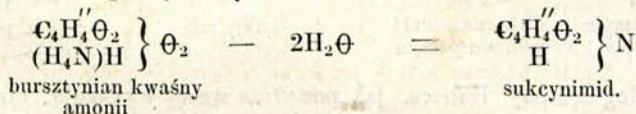




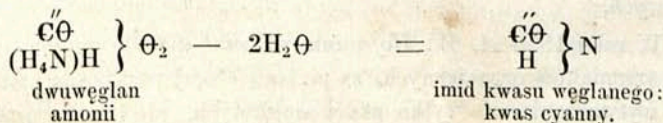
Jodek pseudoheksylu jest cieczą bezbarwną, nierozpuszczalną w wodzie, ciężaru właściwego 1,444 w temperaturze 0°. Zapach ma taki jak jodek amylu. Wre w 167°. Zachowanie jego jest zupełnie odpowiednie temu, jakie okazuje jodek pseudoamylu. Działaniem tlenku srebra przechodzi w alkohol pseudoheksylowy, który jest cieczą oleistą, zapachu aromatycznego, ciężaru właściwego 0,832 w temperaturze 0°. Wre w 137° (alkohol heksylowy wre w 150°).

### AMONIAKI RODNIKÓW ALKOHÓLOWYCH.

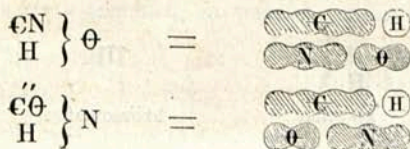
Pierwsze amoniaki, w których wodór zastąpiony jest przez rodniki alkoholowe, zostały otrzymane w r. 1849 przez *Wurtza*, działaniem wodoru potażu na etery kwasu cyannego. Tworzenie się amoniaków przy tej przemianie łatwo pojąć, jeżeli się zwróci uwagę na to, że kwas cyanny zachowuje się jak imid kwasu węglanego. Imidami nazwaliśmy związki, które wyprowadzają się od soli kwaśnych amonii kwasów dwuzasadowych przez wystąpienie dwóch cząsteczek wody. Jako przykład imidów podaliśmy w części ogólnej sukcynimid:



Zupełnie tak samo kwas cyanny wyprowadzić się daje od dwuwęglanu amonii:

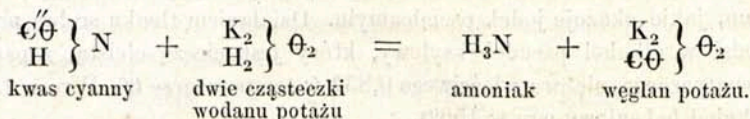


Wielu chemików daje kwasowi cyannemu formułę racjonalną:  $\left. \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$ , lecz powyżej podana lepiej streszcza zachowanie tego kwasu. Różnica między temi dwiema formułami, jest w rzeczy samej niewielka, jak to wykazują wzory szematyczne:

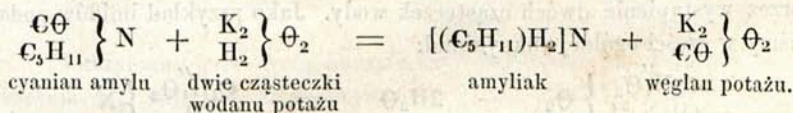
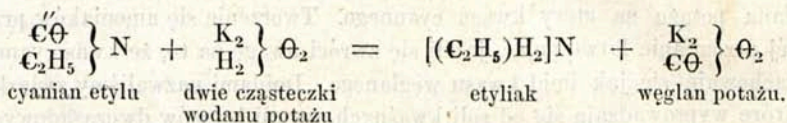




Cechą ogólną wszystkich amidów, imidów i azotydów jest, że działaniem wodoru potażu przez przybranie odpowiedniej ilości wody, odradza się z nich amoniak i kwas, z którego powstały. Kwas cyanny wydaje więc działaniem wodoru potażu amoniak i węglan potażu; jest to wymiana dwóch atomów wodoru z dwóch cząsteczek wodoru potażu za jeden atom karboilu kwasu cyannego:



Etery kwasu cyannego rozkładają się działaniem wodoru potażu zupełnie tak samo jak kwas cyanny, tylko ponieważ różnią się one od kwasu cyannego tén, że wodór typowy jest zastąpiony przez rodnik alkoholowy, więc tworzący się amoniak zawiera jeden atom rodnika alkoholowego, zamiast jednego atomu wodoru, np.:

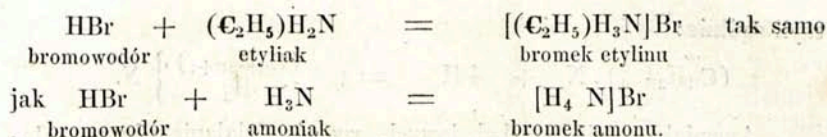


Podług metody *Wurtza*, jak powyższe wzory wykazują, otrzymać można takie tylko amoniaki, w których jeden atom wodoru zastąpiony jest przez rodnik alkoholowy. Amoniaki takie noszą nazwę *amoniaków amidowych*.

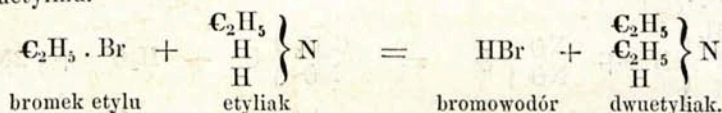
W roku 1850 *A. W. Hofmann* wskazał metodę ogólną otrzymywania amoniaków organicznych, za pomocą której pozyskaną została możliwość wytwarzania nie tylko zasad amidowych, ale i *zasad amoniaków imidowych, azotydowych i zasad amonowych*. Podstawą téj metody jest działanie bromków lub jodków rodników alkoholowych na amoniak. I tak: działaniem bromku etylu na amoniak, tworzy się etyliak i bromowódór, które łączą się z sobą na bromek etylinu odpowiadający bromkowi amonu:



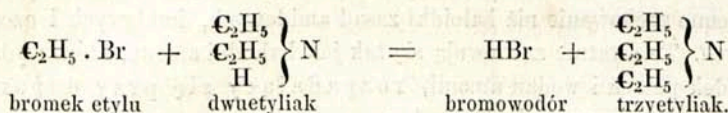




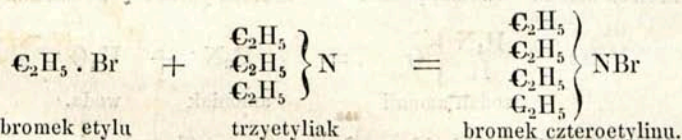
Działaniem bromku etylu na etyliak (wydzielony ze związku z kwasem bromowodornym za pomocą potażu sody, wapna i t. p. zasad) tworzy się bromowodór i dwuetyliak, które łączą się ze sobą na bromek dwuetylinu:



Działaniem bromku etylu na dwuetyliak tworzy się bromowodór i trzyetyliak, które łączą się na bromek trzyetylinu:

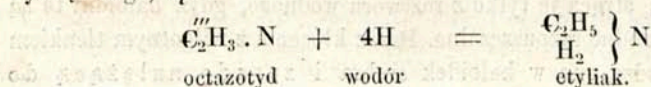


Trzyetyliak nareszcie łączy się bezpośrednio z bromkiem etylu i wydaje bromek czteroetylinu, który uważać można za powstały z bromku amonu przez zastąpienie wszystkich atomów wodoru przez etyl:



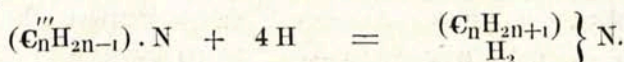
Reakcyą między bromkiem i jodkiem etylu a odpowiedniami amoniakami zachodzi tém łatwiej, im więcej już atomów wodoru jest zastąpionych przez rodniki alkoholowe. Wytworzenie amoniaków amidowych wymaga prawie zawsze kilkogodzinnego ogrzewania w temperaturze około 100°, przeciwnie na amoniaki imidowe lub azotydowe haloidki rodników alkoholowych działają często za samém zetknięciem lub lekkiem ogrzaniem.

Trzecią metodę dosyć ogólną otrzymywania zasad amidowych, podał niedawno *Otto Mendius*. Polega ona na tém, że azotydy kwasów organicznych, przechodzą w amoniaki o równej ilości atomów węgla, działaniem wodoru *in statu nascendi*, za pomocą cynku i kwasu siarczanego wywiązanego, np.:

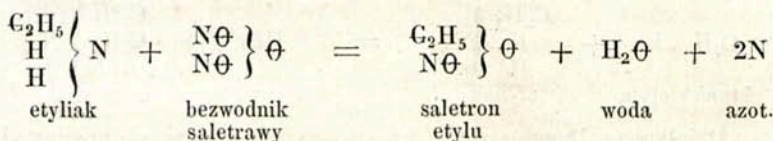




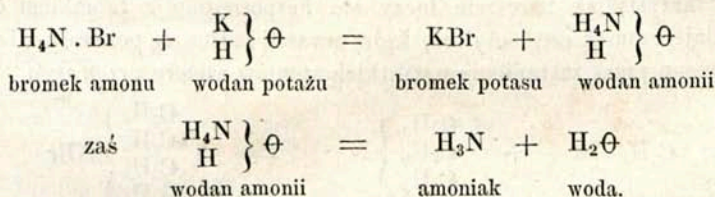
czyli ogólnie:



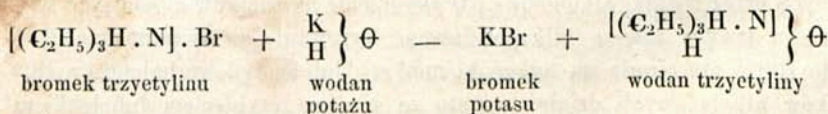
Amoniaci rodniców alkoholowych, wydają działaniem kwasu saletrawego, saletron rodnicą w nich zawartego, wodę i azot. Zachowanie to, które następujące równanie wyjaśnia, służyć może do poznania, jaki rodnic alkoholowy w danym amoniaku nieznanego składu jest zawarty:



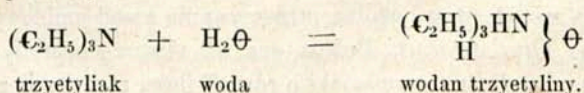
Haloidki zasad amonowych okazują względem wodoru potażu odmienne zachowanie niż haloidki zasad amidowych, imidowych i azotydowych. Te ostatnie zachowują się tak jak haloidki amonu, które wydają haloidek potasu i wodor amonii, rozpadający się przy odparowaniu na amoniak i wodę:



Zasady amidowe, imidowe i azotydy odpowiadające wodorowi amonii, rozpadają się także po wydzieleniu ich ze związków haloidowych na odpowiednie amoniaki lotne i wodę, np.:



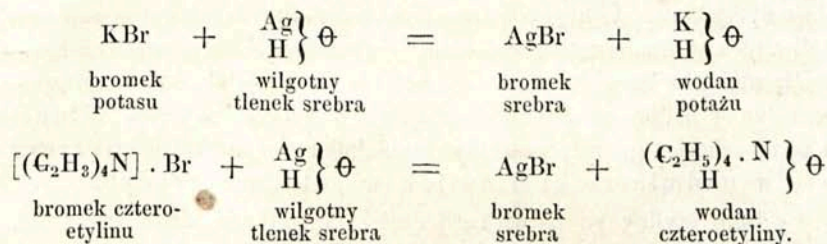
który rozpada się na:



Na haloidki zaś zasad amonowych wodor potażu żadnego nie wywiera działania, strąca je tylko z roztworu wodnego, gdyż haloidki te są w ługu potażu trudno rozpuszczalne. Przez klócenie z wilgotnym tlenkiem srebra, przechodzą one w haloidek srebra i zasadę należącą do



typu wodoru amoniaku, zasadę nietłącą, nierozkładającą się przy odparowywaniu roztworu i okazującą w właściwościach swych wielkie podobieństwo do wodoru potażu. Halogenki więc zasad amoniowych zachowują się tak jak halogenki potasu, sodu i t. p. metali.



**Etyliak:**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} = \left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ . Otrzymuje się najlepiej przez

kilkogodzinne ogrzewanie bromku lub jodku etylu z roztworem alkoholowym amoniaku w nadmiarze, w naczyniach zamkniętych, w temperaturze 100°. Roztwór otrzymany zawierający bromek lub jodek etylu odparowuje się do suchości, rozkłada przez lekkie ogrzewanie z stężonym ługiem potażu. Wywiewające się pary etyliaku prowadzi się dla osuszenia przez rurkę zawierającą wodę potażu w kawałkach i wprowadza do naczynia, w którym za pomocą potłuczonego lodu lub mieszaniny oziębiającej, mogą być skroplone.

Można także do jodku etylu rozcieńczonego równą objętością bezwodnego alkoholu i ogrzanego do wrzenia w przyrządzie, w którym uchodzące pary zostają skroplone i napowrót spływają, wprowadzić suchy amoniak, dać ostygnąć przy ciągłym przepuszczaniu amoniaku, pozostawić następnie przez dni kilka, oddestylować nierozłożony jodek etylu i alkohol i postąpić z pozostałością jak wyżej (Wöhler).

Z cyanianu etylu otrzymany być może etyliak przez dłuższe gotowanie z nadmiarem potażu, nasycenie cieczy przekroplonej kwasem solnym, odparowanie do suchości, przekształcenie otrzymanego chlorku etylu z alkoholu bezwodnego, pomieszczenie go w stanie suchym z dwiema częściami wapna palonego i przeprowadzenie wywiewających się za ogrzaniem i osuszonych za pomocą potażu gryzącego par etyliaku do oziębionego naczynia.

Związki etyliaku tworzą się jeszcze w innych okolicznościach niż wyżej podane. I tak: chlorek etylu i amoniak wystawione w roztworze eterycznym przez czas dłuższy na działanie światła, wydają chlorek etylu (Stas). Roztwór alkoholowy saletanu etylu nasycony amoniakiem i ogrzany do 100°, daje dość znaczne ilości etyliaku. Siarczan etylu nasycony amoniakiem i ogrzewany następnie z potażem gryzącym daje etyliak (Strecker) i t. p.



Etyliak jest cieczą bezbarwną, ciężaru właściwego 0,6964 w 8°. Zapach jego jest zupełnie podobny do zapachu amoniaku, tylko cokolwiek łagodniejszy. Z wodą i z alkoholem miesza się we wszystkich stosunkach; roztwór ma smak i odczyn silnie alkaliczny. Etyliak jest bardzo lotny, wre w 18°. Pali się żółtawym płomieniem. Z kwasem solnym daje dymy białe. Wypędza amoniak ze związków. Z roztworów soli metalicznych etylina strąca wodany zasad jak amonia, a z pomiędzy strąconych wodorów te są rozpuszczalne w nadmiarze etyliny, które są rozpuszczalne w nadmiarze amonii; wyjątek stanowi woda glinki, który chociaż nierozpuszczalny w nadmiarze amonii, rozpuszcza się w nadmiarze etyliny jak w potażu gryzącym.

Sole etyliny po największej części krystalizują łatwo i wyraźnie. **Chlorek etylinu:**  $[(C_2H_5)_3N]Cl$ , krystalizuje w bezbarwne łuszczyki, rozplywające się na powietrzu i rozpuszczalne w mieszaninie alkoholu i eteru, co je od salmiaku odróżnić pozwala. Topi się w 76°. Roztwór jego wydaje z chlornikiem platyny osad żółty chloroplatynianu etylinu, trudno rozpuszczalny w wodzie zimnej, dość łatwo w gorącej, osiadający za oziębieniem tego ostatniego roztworu w tablicach romboedrycznych złoto-żółtego koloru. Chloroplatynian etylinu nie jest więc równokształtnym z chloroplatynianem amonu, który jak wiadomo krystalizuje w oktaedry. Przeciwnie siarczan etyliny wydaje z siarczanem glinki alun równokształtny z alunem potażowym i amoniakalnym.

Działaniem chloru etyliak przechodzi w **dwuchloroetyliak:**  $(C_2H_3Cl_2)_2$ . N. Jest to ciecz żółtawa, przenikliwego zapachu, nie wydająca związków z kwasami. Wre w 91°.

**Dwuetyliak:**  $C_4H_{11}N = \left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix} \right\} N$ , otrzymuje się działaniem

bromku etylu na etyliak i rozkład utworzonego bromku dwuetylinu za pomocą ługu potażu.

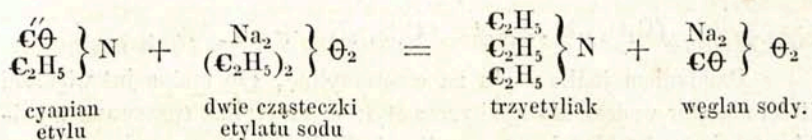
Ciecz bezbarwna, rozpuszczalna w wodzie. Odczyn ma alkaliczny, zapach amoniakalny. Wre w 59°. Pali się białym płomieniem. Z kwasami wydaje sole dobrze krystalizujące, trudniej rozpuszczalne w wodzie a łatwiej w alkoholu, niż odpowiednie sole etyliny. **Chloroplatynian dwuetylinu** jest łatwiej rozpuszczalny w wodzie niż chloroplatynian etylinu, krystalizuje w żółte tablice systemu skośnoosiowego.

**Trzyetyliak:**  $C_6H_{15}N = \left. \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} N$ . Może być otrzymany działaniem

bromku etylu na dwuetyliak i następny rozkład utworzonego bromku



trzyetylinu potażem gryzącym, lub przez ogrzewanie cyanianu etylu z ety-  
latem sodu (*Hofmann*):

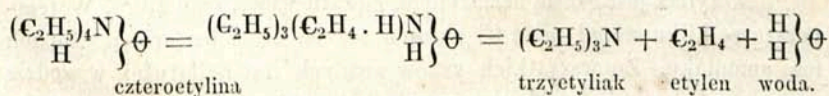


Trzyetyliak jest cieczą bezbarwną, oleistą, trudno rozpuszczalną w wodzie. Zapach ma właściwy amoniakalny. Z kwasami daje sole do-  
brze krystalizujące. Chloroplatynian krystalizuje w słupy rombów po-  
marańczowego koloru, łatwo rozpuszczalne w wodzie.

**Czteroetylina:**  $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}\theta = \left( \begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \\ \text{H} \end{array} \right\} \theta$ . Trzyetyliak łączy się  
z jodkiem etylu już za samém zetknięciem w zwyczajnej temperaturze;  
cała masa krzepnie na jodek czteroetylinu, z którego przez klócenie  
z wilgotnym tlenkiem srebra otrzymuje się wodan czteroetyliny.

Wodan czteroetyliny jest nielotny. Odparowywany w próżni kry-  
stalizuje w igielki, które tak jak wodan potażu przyciągają chciwie kwas  
węglany i wilgoć z powietrza i rozplywają się. Roztwór czteroetyliny ma  
odczyn silnie alkaliczny, smak gorzki i gryzący zarazem. Roztwór stężo-  
ny nadgryza naskórek i czyni go gładkim jak ług potażu; zmydla tłuszcze  
a za ogrzaniem na powietrzu wydaje zapach taki jak ług potażowy, zapach  
wytwarzający się w skutek działania alkaliów stałych na materje organi-  
czne w powietrzu zawieszone. Względem soli metalicznych wodan czte-  
roetyliny zachowuje się zupełnie tak jak wodan potażu.

W temperaturze 100° wodan czteroetyliny rozkłada się na trzy-  
etyliak, etylen i wodę:

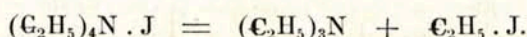


Podobnego rozkładu doznają w wyższej temperaturze wszystkie za-  
sady amonowe.

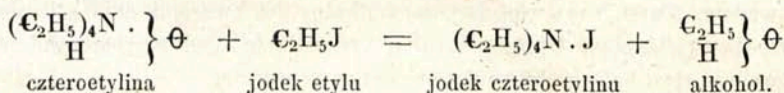
Z kwasami wydaje czteroetylina sole dobrze krystalizujące i odpo-  
wiadające pod względem rozpuszczalności solom potażu. **Chloroplatynian**  
**czteroetylinu** przedstawia kryształki czerwone dość trudno rozpuszczalne  
w wodzie, bardzo trudno w alkoholu, nierozpuszczalne w eterze. **Jodek**  
**czteroetylinu** jest jak już wyżej powiedzieliśmy, trudno rozpuszczalny  
w roztworze potażu i wydziela się w skutek tego za dodaniem ługu potażu



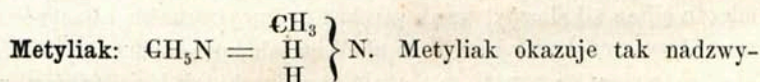
do roztworu wodnego w bezbarwnych kryształkach. W wyższej temperaturze jodek czteroetylinu rozpada się na trzyetyliak i jodek etylu:



Działaniem jodku etylu na czteroetylinę, nie można już większej ilości atomów wodoru zastąpić przez etyl; czteroetylina ogrzewana z jodkiem etylu wydaje jodek czteroetylinu i alkohol; jest to wymiana czteroetylinu za etyl:



Zachowanie to jodku etylu względem zasad amonowych, podaje środek ocenienia, czy zasada jaka nieznanego składu, zaliczoną być winna do amidowych, imidowych, azotydowych lub amonowych. Dość bowiem jest traktować ją jodkiem etylu, aby przekonać się ile jeszcze atomów wodoru typowego pozostało niezastąpionych przez rodniki złożone. Ostatnia zasada będzie zawsze nietotną, jodek jej będzie trudno rozpuszczalny w ługu potażu, w wyższej temperaturze rozłoży się na zasadę azotydową i jodek rodnika alkoholowego i t. d.



podobieństwo do amoniaku, że z trudnością może być od niego odróżniony. Nie podlega wątpliwości, że przy wielu rozkładach ciał organicznych azotowych, obok amoniaku tworzy się i metyliak, który za amoniak był brany. Znalezione go już obok amoniaku w oleju tworzącym się przy suchej destylacji kości i w smole węgla kamiennych.

Metyliak jest gazem bezbarwnym, ciężaru właściwego 1,08°. W temperaturze kilku stopni niżej 0° skrapla się na ciecz bezbarwną. Zapach ma amoniaku. Ze wszystkich gazów znanych jest najłatwiej w wodzie rozpuszczalny; woda pochłania przeszło 1000 objętości metyliaku w temperaturze zwyczajnej. Roztwór wodny ma odczyn alkaliczny i posiada w ogóle własności roztworu amonii gryzącej. Metyliak pali się żółtym płomieniem; własność ta i obecność kwasu węglanego między produktami spalania, może służyć do odróżnienia metyliaku od amoniaku. Przeprowadzany przez rury rozgrzane do czerwoności metyliak rozkłada się na kwas cyanowodorny, amoniak, metylowodór i wodór. **Chlorek metylinu** różni się tem od salmiaku, że się rozpyla na powietrzu i jest łatwiej niż salmiak rozpuszczalny w alkoholu bezwodnym.