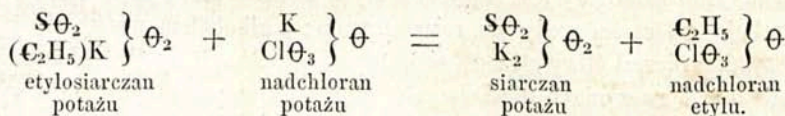


Eter saletrzany jest cieczą bezbarwną, ciężaru właściwego 1,112. Zapach ma przyjemny eteryczny, smak słodki. Wre w 86°. Pali się białym płomieniem. W temperaturze wyższej od punktu wrzenia para jego rozkłada się z eksplozją.

Nadchloran etylu: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}\Theta_4 = \frac{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{Cl}\Theta_3} \} \Theta$ (*Roscoe*). Otrzymuje się działaniem suchego nadchloranu potażu na etylosiarczan potażu w temperaturze 140°—160°:



Ciecz bezbarwna, przyjemnego zapachu, nierozpuszczalna w wodzie. Wre w temperaturze siedemdziesięciu kilku stopni. W stanie wilgotnym (w zetknięciu z wodą) może być ogrzewana do wrzenia, ale w stanie suchym już przy przelewaniu z naczynia do naczynia, wybucha z nadzwyczajną gwałtownością.

Roscoe opowiada, że 0,2 grama eteru nadchlornego, przy przelaniu z jednej próbki do drugiej taką spowodowało eksplozją, że w drzewie twardém utworzyło się wgłębienie na 5 milimetrów głębokie i na 15 szerokie, a wszystkie naczynia szklane w bliskości będące zostały potłuczone.

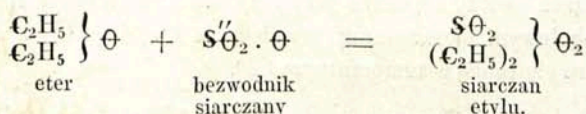
Kwas etylosiarczany: $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4 = \frac{\text{S}\Theta_2''}{(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}} \} \Theta_2$ (*Sertürner*).

Kwas ten tworzy się przy zetknięciu kwasu siarczanego stężonego z alkoholem. Otrzymuje się najlepiej w ten sposób, że na kwas siarczany znajdujący się w parownicy porcelanowej nalewa się mocnego spirytusu i następnie obie ciecze szybko miesza. Przez zmieszanie temperatura podnosi się od 80°—90°, co utworzeniu się związku bardzo jest pomocnem. Po 24 godzinach zetknięcia nasycą się ciecz węglanem baryty. Kwas siarczany wolny przechodzi w ten sposób w nierozpuszczalny siarczan baryty, a kwas etylosiarczany w rozpuszczalny etylosiarczan baryty, który od osadu odsączony, odparowuje się do krystalizacyi. Z etylosiarczanu baryty można otrzymać wolny kwas etylosiarczany, przez strącenie baryty kwasem siarczanym póki osad się tworzy. Ciecz trzeba odparować w próżni, bo kwas etylosiarczany wolny łatwo się rozkłada.

Kwas etylosiarczany jest cieczą bezbarwną, gęstą, syropowatą, ciężaru właściwego 1,315. Z wodą i alkoholem miesza się łatwo; smak ma mocno kwaśny, zapachu żadnego, gdyż jest nielotny. Po dłuższym przeciągu czasu rozkłada się na kwas siarczany i alkohol; przez gotowanie z wodą

rozkład ten następuje zaraz. Sole kwasu etylosiarczanego są wszystkie rozpuszczalne w wodzie, i łatwo krystalizują; działaniem wody wrzącej rozkładają się na sole kwasu siarczanego i alkohol. Tak sam kwas etylosiarczany jak i jego sole wymieniają łatwo etyl w nich zawarty za metale i dla tego mogą z korzyścią być użyte do otrzymywania eterów złożonych etylu.

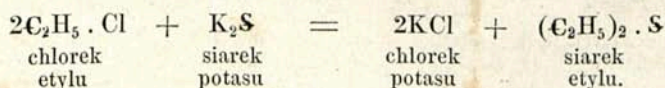
Siarczan etylu: $\text{C}_4\text{H}_{10} \Theta_4 = \left(\begin{smallmatrix} \text{S}''\Theta_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix} \right) \Theta_2$ (Wetherill), może być otrzymany działaniem bezwodnika siarczanego na eter:



Wprowadza się pary bezwodnika siarczanego, tworzące się przy lekkim ogrzewaniu kwasu siarczanego nordhauzeńskiego, do naczynia zawierającego eter i otoczonego mieszaniną oziębiającą. Następnie dodaje się do cieczy eteru i wody. Tworzą się dwie warstwy: górna jest roztworem eterycznym siarczanu etylu, dolna jest roztworem wodnym kwasu etylosiarczanego i etionowego (p. tenże). Z cieczy górnej oddala się eter przez przekroplenie, wymywa pozostały siarczan etylu wodą i suszy w próżni.

Ciecz bezbarwna, oleista, ciężaru właściwego 1,120. Smak ma ostry, palący, zapach mięty. Jest lotna, ale nie daje się przekroplić bez rozkładu. Z wodą się nie miesza.

Siarek etylu: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S} = \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \left. \vphantom{\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}} \right\} \text{S}$ (Regnault). Otrzymuje się przez wprowadzenie par chlorku etylu do alkoholowego roztworu siarku potasu i destylacją:

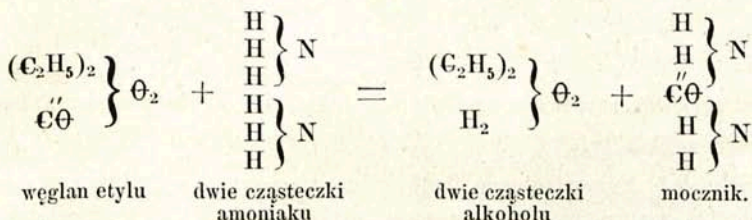


Ciecz bezbarwna, łatwo płynna, ciężaru właściwego 0,836 w 20°. Zapach ma nieprzyjemny czosnkowy. Wre w 91°. Jest łatwo zapalna i pali się niebieskim płomieniem. Z wodą się nie miesza.

Działaniem kwasu azotnego dymiącego siarek etylu przechodzi przez przybranie dwóch atomów tlenu, w związek nazwany przez *Oefelego dwuetylosulfanem*:

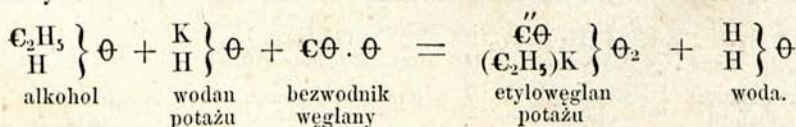
$\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \left. \vphantom{\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}} \right\} \text{S}''\Theta_2$. Dwuetylosulfan krystalizuje w bezbarwne tablice systemu rombowego, rozpuszczalne w wodzie i w alkoholu. Topi się w 76°, wre w 248°, ale w niższej już temperaturze łatwo sublimuje. Kwas azotny nie działa nań nawet w temperaturze wyższej od 100°. Działaniem wodoru *in statu nascendi*, zostaje zredukowany na siarek etylu.

Węglan etylu stanowi ciecz bezbarwną, bardzo przyjemnego, eterycznego zapachu, ciężaru właściwego 0,975. Wre w 125°. W wodzie jest nierozpuszczalny. Zapala się z trudnością. Ogrzewany z amoniakiem w rurkach zatopionych do temperatury 180°, przechodzi w amid kwasu węglanowego, który jest identyczny z mocznikiem w moczu znajdującym się (*Natanson*):

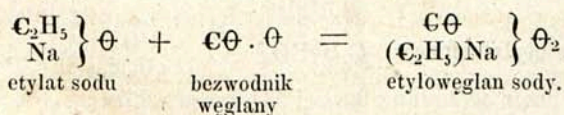


Działaniem chloru eter węglany przechodzi najprzód w *węglan dwuchloroetylu*: $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2)_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{C}\Theta \\ \text{C}\Theta \end{array} \right\} \Theta_2$, ciecz oleista, nie dającą się przekroić bez rozkładu. Przy dalszym przepuszczaniu chloru pod wpływem bezpośrednich promieni słońca tworzy się *węglan pięciochloroetylu*: $(\text{C}_2\text{Cl}_5)_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{C}\Theta \\ \text{C}\Theta \end{array} \right\} \Theta_2$; igiełki białe, topiące się w temperaturze 86°.

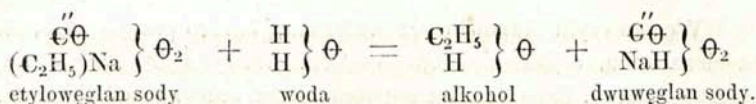
Kwas etylowęgłany odpowiadający kwasowi etylosiarczanemu, nie jest znany w stanie odosobnionym, ale sól jego potażowa lub sodowa daje się łatwo otrzymać przez nasycenie kwasem węglanym roztworu wodoru potażu lub sody w alkoholu bezwodnym (*Dumas i Pélilot*). Po niejakiem czasie opadają łuszczyki błyszczące, które są etylowęglanem alkalicznym:



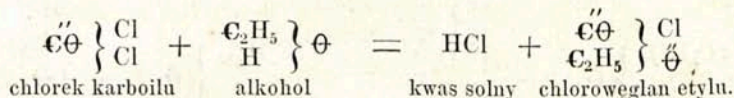
Zupełnie czysty etylowęglan sody wydziela się przy przepuszczaniu kwasu węglanego przez roztwór etylatu sodu (*Beilstein*):



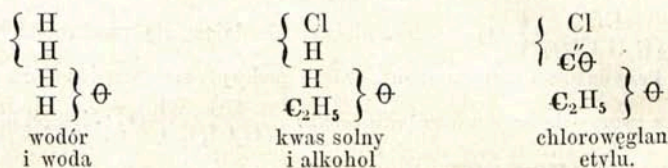
Etylowęgłany alkaliów są rozpuszczalne w alkoholu, nierozpuszczalne w eterze. Działaniem wody rozkładają się na alkohol i dwuwęglan alkaliczny:



Chlorowęglan etylu: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}\Theta_2 = \begin{array}{c} \text{C}\ddot{\text{O}} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \Theta \end{array}$ tworzy się przy działaniu chlorku tlenku węgla czyli chlorku karboilu na alkohol:

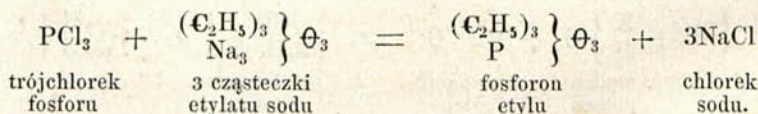


Chlorowęglan etylu wyprowadza się od typu mieszanego wodoru i wody lub kwasu solnego i alkoholu, złączonych w jedną cząsteczkę w skutek zastąpienia dwóch atomów wodoru do dwóch różnych cząsteczek należących przez rodnik kwasu węglanego:



Chlorowęglan etylu stanowi ciecz bezbarwną, zapachu duszącego, pobudzającego do łez, ciężaru właściwego 1,139. W wodzie jest nierozpuszczalny. Wre w 94°.

Fosforon etylu: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{P}\Theta_3 = \begin{array}{c} \text{P} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array} \} \Theta_3$, tworzy się przy działaniu trójlorku fosforu na alkohol bezwodny lub lepiej na etylat sodu:



Ciecz bezbarwna, nierozpuszczalna w wodzie. Zapach ma nieprzyjemny. Wre w 191°.

Kwas etylofosforny: $\text{C}_2\text{H}_7\text{P}\Theta_4 = \begin{array}{c} \text{P}\ddot{\text{O}} \\ (\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2 \end{array} \} \Theta_3$, może być otrzymany przez ogrzewanie kwasu fosforowego szklistego lub syropowatego z mocnym spirytusem:



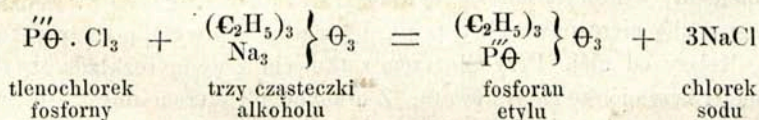
Ciecz bezbarbna, nielotna, nie mająca żadnego zapachu, smak mocno kwaśny. Rozpuszcza się w wodzie, w alkoholu i eterze. Kwas etylofosfory rozpuszcza cynk i żelazo z wywiązaniem wodoru. Sole jego krystalizują po największej części dość łatwo.

Kwas dwuetylofosfory: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{P}\overset{'''}{\Theta}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{'''}{\Theta} \} \Theta_3$, tworzy się przy działaniu bezwodnika fosfornego na alkohol bezwodny:



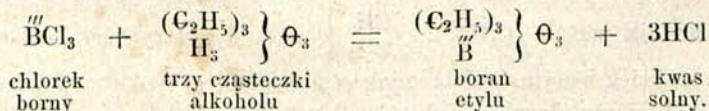
Kwas dwuetylofosfory posiada własności bardzo podobne do tych, jakimi się cechuje kwas etylofosfory. Rozróżnić i rozdzielić je można od siebie na tej zasadzie, że dwuetylofosforany wapna i ołowiu są łatwo rozpuszczalne, zaś etylofosforany tych zasad trudno rozpuszczalne w wodzie.

Fosforan etylu: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{P}\overset{'''}{\Theta}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \overset{'''}{\Theta} \} \Theta_3$, może być otrzymany albo działaniem fosforanu srebra na jodek etylu, albo działaniem tlenochlorku fosfornego na etylat sodu (*Limpricht*); tlenochlorek fosfory zachowuje się w tym razie jako chlorek fosforylu rodnika kwasu fosfornego:



Fosforan etylu jest cieczą bezbarwną, zapachu eterycznego przyjemnego, ciężaru właściwego 1,072. Rozpuszcza się w wodzie, w alkoholu i w eterze. W roztworze wodnym doznaje powolnego rozkładu. Smak ma mdły, do wymiotów pobudzający. Wre w 215° (*Limpricht*). Reakcyą ma zupełnie obojętną.

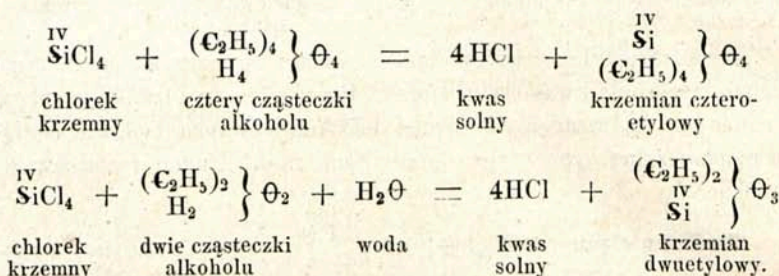
Boran etylu: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{B}\overset{'''}{\Theta}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \overset{'''}{\text{B}} \} \Theta_3$ (*Ebelmen*), tworzy się przy działaniu chloru borowego na alkohol:



Ciecz bezbarbna, ciężaru wł. 0,885. Wre w 119°, pali się zielonym płomieniem, wydając białe dymy kwasu bornego. Eter borny jest

rozpuszczalny w wodzie, ale po krótkim przeciągu czasu doznaje działaniem wody rozkładu na alkohol i kwas borny, który z roztworów niezbyt rozcieńczonych wydziela się w łuszczykach krystalicznych.

Etery kwasu krzemnego mogą być otrzymane działaniem chlorku krzemnego na alkohol. Przy użyciu alkoholu bezwodnego tworzy się głównie krzemian etylu wzoru: $\begin{matrix} \text{IV} \\ \text{Si} \end{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_4 \} \Theta_4$, przy użyciu spirytusu krzemian składu $\begin{matrix} \text{IV} \\ \text{Si} \end{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \} \Theta_3$:

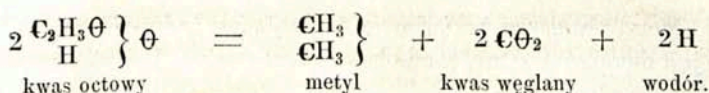


Krzemian czteroetylowy jest cieczą bezbarwną, ciężaru właś. 0,933 w 20°. Zapach ma przyjemny, smak ostry, wre w 165°, pali się jasnym płomieniem, w którym unoszą się kłaczki krzemionki. Pływa po wodzie, bo jest w niej nierozpuszczalny, i, jak ciężar właściwy wyżej podany wskazuje, lżejszy od niej. Przy dłuższem zetknięciu z wodą rozkłada się na alkohol i krzemionkę galaretowatą. Z alkoholem i eterem miesza się we wszystkich stosunkach. Przy zmieszaniu z kwasem siarczanym rozkłada się na krzemionkę, która się wydziela i na kwas etylosiarczany.

Krzemian dwuetylowy jest cieczą bardzo trudno lotną, która wre dopiero w 360°. Zapalić się nie daje, jeżeli nie jest mocno ogrzany. W innych własnościach zbliża się do poprzedzającego.

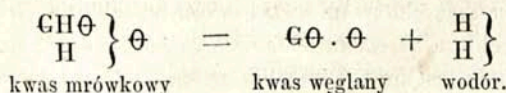
ZWIĄZKI METYLU.

Rodnik metyl: $\text{C}_2\text{H}_6 = \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \}$ może być otrzymany działaniem cynku na jodek metylu, podobnie jak etyl działaniem cynku na jodek etylu. Metyl tworzy się także, jak to wykazał *Kolbe* działaniem prądu elektrycznego na roztwór octanu potażu. Rozkład kwasu octowego przy działaniu tém zachodzący wyrazić się daje równaniem:

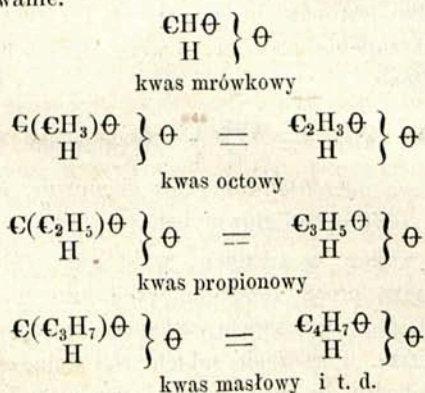


Wodór zbiera się u bieguna ujemnego, a kwas węglany i metyl u bieguna dodatniego.

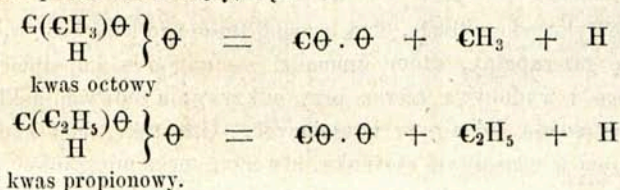
Tak jak kwas octowy wydaje działaniem prądu obok kwasu węglanego i wodoru, rodnik metyl, tak kwas propionowy wydaje rodnik etyl, kwas masłowy wydaje propyl, kwas waleryanowy butyl i t. d.; czyli ogólnie mówiąc, dany kwas tłuszczowy wydaje rodnik alkoholowy o jeden atom węgla mniej zawierający, rodnik więc alkoholu o jedno ogniwo niższego. Kwas mrówkowy wydaje tylko sam kwas węglany i wodór:



Rozkład ten kwasów tłuszczowych działaniem prądu i inne jeszcze w tym samym kierunku zachodzące przemiany, powodują *Kolbego* do uważania kwasów tłuszczowych za kwas mrówkowy, którego wodór zastąpiony jest przez odpowiedni rodnik alkoholowy, wydzielający się przy rozkładzie pod wpływem prądu elektrycznego. Następujące formuły wyjaśniają to zapatrywanie:

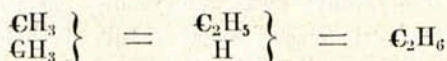


Przy przyjęciu tych formuł racjonalnych, łatwo zrozumieć rozkład działaniem prądu zachodzący, np.:



Metyl jest gazem bezbarwnym, nie mającym żadnego zapachu; w wodzie jest nierozpuszczalny, w alkoholu bardzo trudno. Pali się słabym, niebieskawym płomieniem.

Według świeżo ogłoszonych poszukiwań *Schorlemmera* rodniki alkoholowe są identyczne z wodorkami rodników o jeden atom węgla więcej zawierających, czyli o jedno ogniwo wyżej stojących; rodnik więc metyl ma być identyczny z etylowodorem:



Wniosek ten wyprowadza *Schorlemmer* z zauważonych przez siebie faktów, że działaniem chloru na metyl tworzy się chlorek etylu, tak samo jak działaniem chloru na etylowódor, i że rozpuszczalność metylu i etylowodoru w alkoholu jest prawie zupełnie ta sama. Fakta te wszakże nie są jeszcze zupełnie dostatecznymi do ostatecznego wyrzeczenia w tym względzie, gdyż przypuścićby można, że metyl działaniem chloru doznaje rozkładu na chlorek wodoru i chlorek etylu, nie będąc identycznym z etylowodorem. Tylko dokładne zbadanie własności fizycznych rodników alkoholowych i odpowiednich wodorków rodników o jedno ogniwo wyżej stojących, doprowadzić może do stanowczych w tej kwestyi wypadków. Dotychczas to tylko jest pewnym, że zachowanie tych dwóch rodzajów węglowodorów jest zupełnie podobne, a własności ich fizyczne są co najmniej bardzo zbliżone.

Metylowódor: $\left. \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\}$. Węglowódor ten oddawna już znany jest pod nazwą *gazu błotnego* (*Gaz de marais; Sumpfgas*), gdyż jeszcze *Volta* w r. 1778 opisał główne jego własności.

Gaz wydobywający się z bagien, w których rośliny nagromadzone pod wodą przechodzą proces rozkładu bez dostatecznego przystępu powietrza, składa się głównie z kwasu węglanego i metylowodoru, obok pewnej ilości powietrza. Poruszenie takich wód stojących sprowadza wywięzywanie się pęcherzyków gazu, który łatwo może być zebrany w naczynia poprzednio wodą napełnione. W zebranym gazie kwas węglany oddzielić można od metylowodoru za pomocą wapna lub potażu.

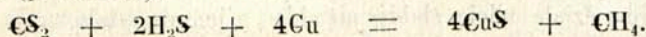
Z metylowodoru także, obok pewnej ilości azotu i kwasu węglanego, składa się gaz zapalny, który gromadzi się często w kopalniach węgla kamiennego i wydobywa nieraz przy odkrywaniu nowych pokładów ze szczelin w węglu kopalnym istniejących. Gaz taki, gdy zmiesza się z powietrzem w właściwym stosunku, utworzyć może mieszaninę, która za

zbliżeniem płomienia świecy lub lampy gwałtownie wybucha. Metylowódór więc jest przyczyną częstych eksplozji, jakie się w kopalniach węgla wydarzają, jeżeli przewietrzanie jest niedostateczne, lub jeżeli robotnicy nie są zaopatrzeni w lampki właściwej konstrukcyi, znane pod nazwą lampek *Davy'ego*. Lampki te, tém głównie różnią się od zwyczajnych, że otoczone są wokół siatką drucianą o bardzo delikatnych oczkach. Jeżeli taką lampkę wprowadzi się w atmosferę zawierającą znaczne ilości metylowodoru, gaz będzie się palił wewnątrz lampy, ale siatka druciana jako doskonały przewodnik ciepła sprowadza takie obniżenie temperatury płomienia palącego się metylowodoru, że gaz zewnątrz lampy będący zapalić się nie może. Ponieważ jednak drut siatki mocno się przytém rozpala i może być szybko zniszczony, przeto lampka *Davy'ego*, nie powinna być uważana jako zabezpieczenie od wypadku, ale służyć ma tylko za przestrożę, aby w miejscu gazem zapalnym napelnioném długo nie pozostawać i stosowne środki wentylacyjne przedsięwziąć.

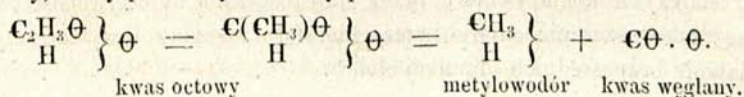
Gazy palne dobywające się w niektórych miejscowościach ze szczelin ziemi, (jak np. tak zwany ogień święty gazu palącego się niedaleko *Baku* na Kaukazie), zawierają wiele metylowodoru obok par nafty.

Metylowódór tworzy się niemal zawsze i to w znacznej ilości przy tak zwanéj *suchéj destylacji* ciał organicznych, to jest przy ogrzewaniu ich bez przystępu powietrza. Tworzenie się metylowodoru w tych warunkach łatwo się tłumaczy przez wielką stałość tego gazu w bardzo wysokich nawet temperaturach. Wszystkie téż rodzaje gazu używanego do oświetlania, czy to gazu z węgla kamiennych, czy z drzewa, czy z torfu wyrabianego, zawierają znaczne ilości metylowodoru. Jemu zawdzięczają głównie swą palność, a etylenowi (C_2H_4) swą świetność, metylowódór bowiem pali się słabym płomieniem.

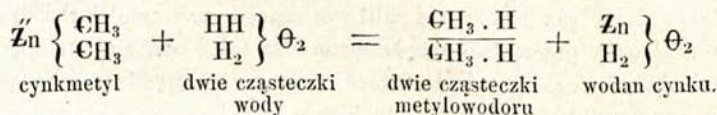
Metylowódór tworzy się z materyałów mineralnych jak to *Berthelot* wykazał, przy przepuszczaniu siarczku węgla i siarkowodoru przez rurę zawierającą opilki miedziane rozżarzone do czerwoności. Ilość metylowodoru tworzącego się przy tym procesie jest znaczniejsza niż ilość etylenu (p. str. 151):



Najłatwiejszy sposób otrzymywania metylowodoru polega na ogrzewaniu krystalizowanego octanu sody z mieszaniną sody i wapna (*Dumas* i *Persoz*). Kwas octowy rozkłada się przytém na metylowódór i kwas węglany, który przez użyte zasady pochłoniętym zostaje:



Przy ostrożném ogrzewaniu za pomocą lampy, mieszanina bardzo mało się czerni i tworzą się głównie dwa powyższe produkty rozkładu; towarzyszy im jedynie mała ilość wodoru i gazu składu: C_nH_{2n} . Ten ostatni może być zabrany przez kwas siarczany dymiący, ale nie ma środka oczyszczenia metylowodoru tak otrzymanego od śladów wodoru. Dla tego też jeżeli idzie o otrzymanie zupełnie chemicznie czystego metylowodoru, trzeba się uciec do innego, bardzo kosztownego sposobu, to jest do rozkładu cynkometylu działaniem wody. Rodnik ten wydaje z wodą metylowodór i wodan cynku:

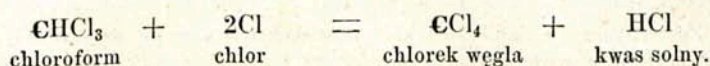
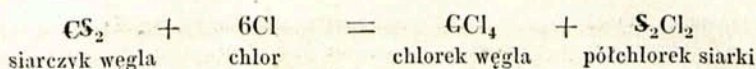


Metylowodór jest gazem bezbarwnym, nie mającym żadnego zapachu. Rozpuszcza się cokolwiek w wodzie (1 obj. metylowodoru, w 27 obj. wody) i w alkoholu. Pali się słabym, żółtawym płomieniem. Pomieszany z taką ilością powietrza, której tlen wystarcza do jego spalenia, wydaje mieszaninę za zapaleniem gwałtownie wybuchającą. Metylowodór wytrzymuje temperaturę czerwoności bez zmiany. Przepuszczany przez rury rozgrzane do białości rozpada się na węgiel i wodór, a w małej części na acetylen i wodór: $2CH_4 = C_2H_2 + H_6$. Takiego samego rozkładu doznaje metylowodór działaniem iskier elektrycznych silnego przyrządu indukcyjnego, tylko w tym razie tworzy się znacznie więcej acetyleny (*Bérthelot*).

Kwas azotny dymiący i kwas siarczany stężony nie działają na metylowodór. Chlor rozkłada go z wielką gwałtownością. W bezpośrednim świetle słonecznym, a czasem i w zwyczajnym świetle dziennym, następuje przy tym rozkładzie eksplozja z wydzieleniem węgla. Przy użyciu odbitego światła słonecznego i wielkim nadmiarze metylowodoru, tworzy się chlorek metylu (*Bérthelot*). Przy działaniu nadmiaru chloru na metylowodór rozcieńczony kwasem węglanym, tworzy się pod wpływem bezpośrednich promieni słońca chloroform $CHCl_3$ i chlorek węgla CCl_4 (*Dumas*). W obecności wody wreszcie, rozkłada chlor metylowodór na kwas solny i kwas węglany: $CH_4 + 2H_2O + 8Cl = 8HCl + CO_2$.

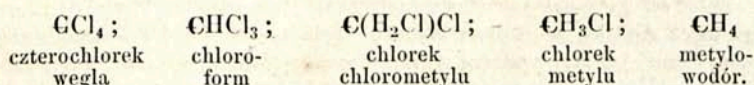
Brom działa daleko słabiej niż chlor, a jod nie działa wcale na metylowodór.

Czterochlorek węgla: CCl_4 . Związek ten zwany dawniej dwuchlorkiem węgla (CCl_2) może być otrzymany albo przez przeprowadzanie par siarczku węgla i chloru przez rurę rozgrzaną do czerwoności, albo przez przepuszczanie chloru przez chloroform ogrzany i wystawiony na działanie bezpośrednich promieni słońca:

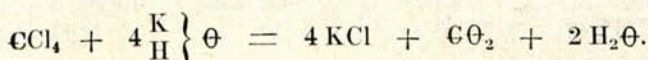


Ostatnia metoda jest dogodniejszą.

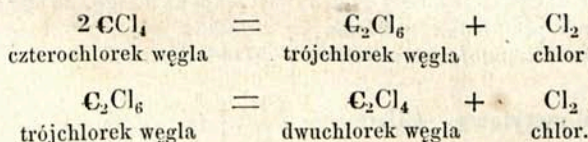
Czterochlorek węgla jest cieczą bezbarwną, przyjemnego zapachu. Wre w 77°. W wodzie jest nierozpuszczalny. Podług *Regnaulta* przechodzi w roztworze spirytusowym działaniem wodoru *in statu nascendi*, wywiązanego za pomocą amalgamatu sodu, przez zamianę chloru za wodór, w chloroform, chlorek chlorometylu, chlorek metylu, nareszcie w metylowódór:



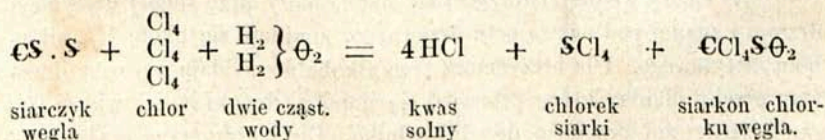
Działaniem wodoru wywiązanego z cynku i kwasu siarczanego przechodzi w chloroform. Działaniem wodoru potażu w roztworze alkoholowym rozkłada się na chlorek potasu, kwas węglany i wodę:



Przeprowadzony w stanie pary przez rurę rozżarzoną do czerwoności rozpada się na trójdchlorek węgla (półtorochlorek węgla), na dwuchlorek węgla i chlor:



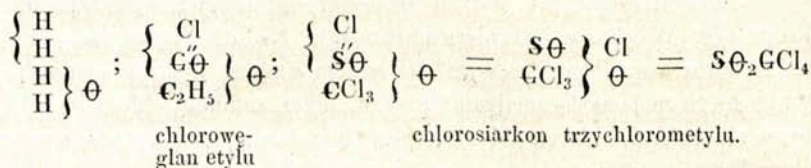
Do związków metylu zaliczony być winien tak zwany siarkon chlorku węgla: $\text{CCl}_4\text{S}\Theta_2$ otrzymany jeszcze w r. 1813 przez *Berzeliusza* i *Marceta*. Związek ten otrzymuje się najlepiej przez pozostawienie siarczyny węgla z mieszaniną kwasu solnego i braunsztajnu przez przeciąg kilku dni i następne przekroplenie. Tworzy się on działaniem chloru i wody na siarczyny węgla:



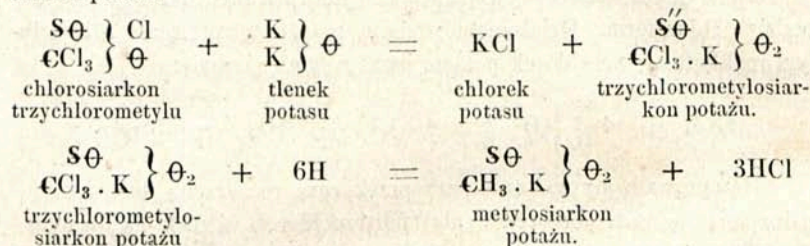
Siarkon chlorku węgla krystalizuje w białe łuszczyki, które sublimują jak kamfora i w ogóle w zewnętrznych własnościach okazują wielkie do kamfory po-

dobieństwo. Zapach jego jest właściwy, bardzo charakterystyczny, pobudzający do łez i drażniący podniebienie. W wodzie jest nierozpuszczalny, w alkoholu i w eterze rozpuszcza się dość łatwo. Topi się w temperaturze 135°, wrze w 170°.

Ze względu na skład racjonalny, związek ten nazwany przez *Berzeliusza* siarkonem chlorku węgla, uważany być powinien za chlorosiarkon trychlorometylu, odpowiadający opisanemu poprzednio chlorowęglanowi etylu i wyprowadzający się od typu mieszanego wodoru i wody:



Skład ten racjonalny wynika z zachowania jego, mianowicie z faktu zauważonego przez *Kolbego*, że siarkon chlorku węgla przechodzi działaniem potażu w umiarkowanej już temperaturze w trychlorometyliosiarkon potażu, który znów działaniem wodoru *in statu nascendi* przeprowadzony być może w zwykły metyliosiarkon potażu:



Fakta te z tego szczególnież względu zasługują na uwagę, że stanowiły jeden z pierwszych przykładów tworzenia się związków organicznych (jak w tym wypadku związków metylu) z pierwiastków w skład ich wchodzących.

Alkohol metylowy: $\text{CH}_3\Theta = \left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$. Związek ten zwany także *wyskokiem drzewnym* (*Esprit de bois; Holzgeist*), odkryty już został w r. 1812 przez *Taylora* między produktami suchej destylacji drzewa, ale dopiero w r. 1835 *Dumas* i *Péligot* oznaczyli skład jego i bliżej zbadali jego własności.

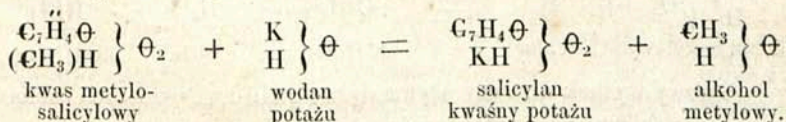
W cieczy wodnej tworzącej się obok smoły przy suchej destylacji drzewa i znaniej pod nazwą octu drzewnego, znajduje się około 1% alkoholu metylowego. Dla otrzymania tego alkoholu, poddaje się ocet drzewny przekropleniu, które prowadzi się dopóty, dopóki mniej więcej $\frac{1}{10}$ część cieczy nie przejdzie do odbieralnika. Ciecz otrzymaną przez przekroplenie, a zawierającą kwas octowy, octan metylu, alkohol metylowy, octan amonii i inne związki lotne rektyfikuje się kilkakrotnie nad wapnem.

Wapno zatrzymuje kwas octowy, rozkłada octan metylu na octan wapna i alkohol metylowy i sprowadza wywiązanie znacznych ilości amoniaku. Otrzymany przez rektyfikacją destylat nasycy się kwasem siarczanym rozcieńczonym dla zatrzymania amoniaku, przekrapla jeszcze raz dla oddzielenia od wydzielających się przytém części oleistych i rektyfikuje znowu dwukrotnie nad wapnem.

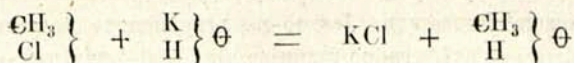
Tak przygotowany wyskok drzewny sprzedają w Niemczech rozmaite fabryki chemiczne i fabryki gazu drzewnego, pod nazwą surowego wysoku drzewnego (*roher Holzgeist*). Ma on jeszcze zapach przypalony, żółknie mocno po pewnym przeciągu czasu, a oprócz alkoholu metylowego zawiera głównie aceton $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\Theta \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right)$, octan metylu $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\Theta \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right) \Theta$ i acetal metylowy $\left[\begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_2\text{H}_4 \end{smallmatrix} \right] \Theta_2$ (*Dancer*). Dla oczyszczenia go od tych domieszań, należy go nasycić chlorkiem wapnia, który z alkoholem metylowym wydaje związek nie rozkładający się jeszcze w temperaturze 100°. W skutek tego przy następném przekropleniu w kąpieli wodnej, największa część domieszań się ulotni. Pozostały związek alkoholu metylowego z chlorkiem wapnia rozkłada się przez rozlanie znaczną ilością wody; chlorek wapnia połączy się z wodą a za ogrzaniem alkohol metylowy przejdzie z parami wodnemi. Ciecz otrzymaną rektyfikuje się nad wapnem paloném.

Alkohol metylowy w ten sposób otrzymany nie jest jeszcze chemicznie czysty. Od wszelkich śladów domieszań obcych można go oswobodzić tylko przez przeprowadzenie w jaki eter krystalizujący, jak np. w szczawian metylu, przekrystalizowanie i następny rozkład za pomocą alkaliów.

Olejek rośliny *Gaultheria procumbens*, znany pod nazwą *Winter-green oil*, składa się przeważnie z kwasu metylosalicylowego. Działaniem potażu olejek ten daje znaczne ilości alkoholu metylowego:



Chlorek metylu, tworzący się przy działaniu chloru na metylowódór, przechodzi przy ogrzewaniu go w kolbach zatopionych, w temperaturze 100° działaniem wodoru potażu, w alkohol metylowy (*Berthélot*):



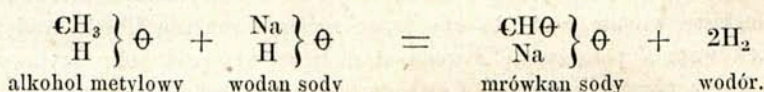
Czysty alkohol metylowy jest cieczą bezbarwną, łatwo płynną, ciężaru właściwego 0,814 w temperaturze 0°. Zapach i smak ma zupełnie taki jak alkohol zwyczajny. Wre w 60°, ale niedostateczna gładkość ścian naczynia, w którym wrzenie się odbywa sprowadzić może jak to zauważył *Kopp*, podwyższenie punktu wrzenia o kilka stopni. Pali się słabym niebieskawym płomieniem.

Alkohol metylowy nie doznaje żadnej zmiany działaniem tlenu powietrza. Pod wpływem gąbki platynowej lub czynników utleniających, jak mieszanina kwasu siarczanego i braunsztajnu przechodzi w kwas mrówkowy. Jest to zastąpienie dwóch atomów wodoru w rodniku przez jeden atom tlenu:



Aldehyd alkoholu metylowego jest dotąd nieznan.

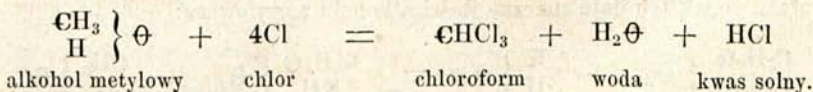
Pomieszany z sodowapnem, alkohol metylowy przechodzi przy lekkiem już ogrzaniu w mrówkan sody z wywiązaniem wodoru:



W wyższej temperaturze i przy użyciu wodoru potażu, tworzy się kwas szczawiowy, jako dalszy produkt rozkładu kwasu mrówkowego:



Działaniem chloru i bromu tworzą się produkta podstawienia. Przy destylacji z chlorkiem wapna tworzy się głównie chloroform:



Surowy wyskok drzewny używa się w Anglii i w Niemczech zamiast zwyczajnego spirytusu do palenia i do fabrykacji lakierów.

Eter metylowy: $\text{C}_2\text{H}_6\Theta = \left. \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \Theta$. Związek ten jednokładowy z alkoholem etylowym, tworzy się przy ogrzewaniu alkoholu metylowego z kwasem siarczanym. Jest to gaz przyjemnego eterycznego zapachu. W wodzie jest dość trudno rozpuszczalny, daleko łatwiej w alkoholu

i w eterze. W temperaturze kilkudziesięciu stopni niżej zera zamienia się na ciecz, która wre w -21° .

Związki metylu posiadają w ogóle własności podobne do tych, które odznaczają się odpowiednie związki etylu, tylko są daleko łatwiej lotne. *Chlorek metylu* jest gazem bezbarwnym, który jeszcze w 18° się nie skrapla. *Bromek metylu* wre w 13° . *Jodek metylu* w $43,8^{\circ}$. *Saletron metylu* jest gazem, który w skutek silnego oziębienia skrapla się na ciecz bezbarwną, zaczynającą wrzeć już w temperaturze -12° .

ZWIĄZKI AMYLU.

Alkohol amyłowy: $C_5H_{12}O = \left. \begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix} \right\} O$ (Scheele, Dumas, Cahours). Alkohol ten stanowi najgłówniejszą część składową wszystkich tak zwanych *fuzłów* (*Fuselöle*), to jest olejków niedogonowych pozostających po destylacji spirytusu otrzymanego przez fermentację. W największej ilości znajduje się alkohol amyłowy w spirytusie kartoflanym i zbożowym. Destylarnie rektyfikujące spirytusy otrzymują jako pozostałość wielkie ilości olejków niedogonowych, z których przez wymycie wodą i częściowe przekroplenie z łatwością otrzymać można ciecz o punkcie wrzenia 132° . Ciecz ta jest czystym alkoholem amyłowym.

Alkohol amyłowy jest cieczą bezbarwną, ciężaru właściwego 0,818 w 15° . Zapach ma aromatyczny, ale duszący i pobudzający do kaszlu. Smak ma palący. W wodzie jest trudno rozpuszczalny; z alkoholem i z eterem miesza się we wszystkich stosunkach. Wre w 132° . W -20° krzepnie na masę białą krystaliczną. Zapala się łatwo i pali białym płomieniem.

Alkohol amyłowy skręca płaszczyznę światła polaryzowanego na lewo (*Biot*). Własność tę posiadają również i inne związki amylu. Według *Pasteura* alkohole amyłowe różnego pochodzenia, nie jednakowo silnie działają na światło polaryzowane.

Przez zamianę alkoholu amyłowego na amylosiarczan baryty i krystalizacją częściową, otrzymać można dwie sole, z których jedna jest trudniej a druga stosunkowo łatwiej rozpuszczalna w wodzie. Otrzymane z tych soli napowrót alkohole, różnią się tćm, że jeden z nich nie działa wcale na światło polaryzowane, drugi zaś działa daleko silniej niż pierwotny alkohol amyłowy. Tak więc alkohol amyłowy istnieć może w dwóch odmianach, które pod względem chemicznym zachowują się zupełnie jednakowo, a okazują pewne różnice w własnościach fizycznych. Tego rodzaju odmiany nazywamy *izomeryami fizycznymi*.

