

Jodoform — CHJ_3 — (Serullas, 1822) powstaje z alkoholu etylowego (także z aldehydu octowego, acetonu), jodu i ługu potasowego:



wobec powyższego tworzenie się jodoformu może służyć jako próba na obecność alkoholu. Fabrycznie otrzymują jodoform, poddając elektrolizie roztwór jodku potasowego i węglanu potasu w rozcieńczonym alkoholu albo acetonie.

Jest to ciało stałe krystaliczne koloru jasno żółtego o zapachu przenikliwym, topi się w temp. 119° , łatwo sublimuje, nie destyluje się bez rozkładu; w wodzie źle rozpuszczalne, dobrze w alkoholu. Z roztworem azotanu srebra reaguje w myśl równania:

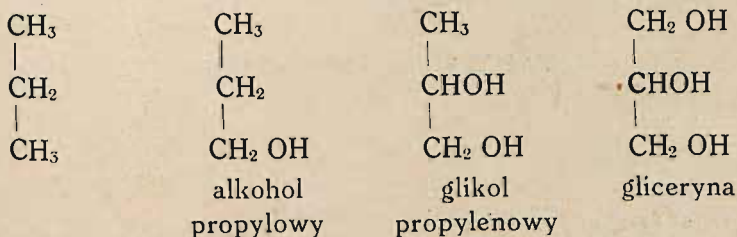
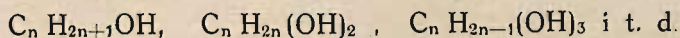


Stosują go jako silny środek antyseptyczny.

ALKOHOLE.

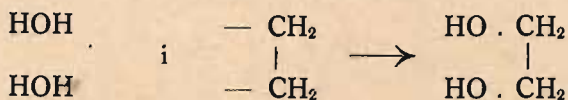
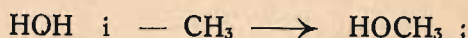
Tę klasę związków organicznych wyprowadzać możemy:

1. z węglowodorów $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, wymieniając nie więcej niż po jednym atomie wodoru, stojącym przy danym węglu, na grupę OH; w ten sposób dochodzimy do połączeń, mających w cząsteczce jedną lub wiele grup wodorotlenowych, czyli do alkoholów jedno- albo wielowodorotlenowych:



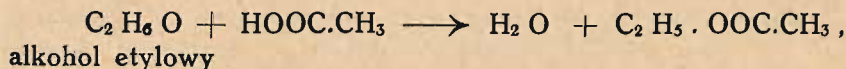
2. z wody, zamieniając bądź w jednej jej cząsteczce atom wodoru na alkyl — alkohole jednowodorotlenowe, bądź w kilku czą-

steczkach po jednym atomie wodoru na odpowiednie rodniki, złożone z węgla i wodoru:

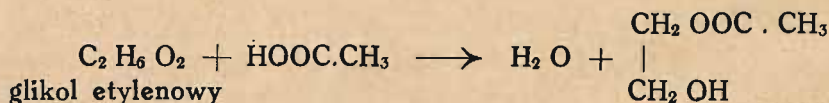


Na podstawie wymienionych wywodów, opartych na teorii budowy, określamy alkohole jako związki, składające się z węgla, wodoru i grupy lub grup wodorotlenowych. Można jednak dla tych związków znaleźć określenie chemiczne, które nie jest obecnie i nie będzie nigdy zależne od jakiejkolwiek hipotezy, gdyż wypływa z faktu. A faktem jest, że każdy bez wyjątku ze znanych nam alkoholi w połączeniu z kwasem wytwarza nowy związek — ester, powstający z obydwu tych ciał z jednoczesnem wydzieleniem wody, np. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ i $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_3$ daje $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CH}_3$ i H_2O . Podobnie jak zasadą możemy nazwać każdy związek, który z kwasem tworzy sól i wodę, tak i każde połączenie organiczne zdolne do wytworzenia z kwasem estru i wody będzie nosiło miano alkoholu.

Z doświadczenia wiemy, że są takie alkohole, które z kwasem jednozasadowym dają tylko jeden ester, np.:

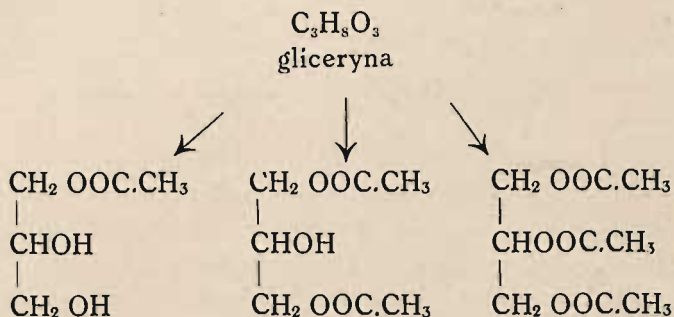


są jednak i takie, z których pod wpływem takiegoż kwasu tworzą się zależnie od warunków dwa różne estry:



są również i inne, z których powstać może estrów trzy, cztery i wię-

cej, np.: z gliceryny otrzymać można, mając na uwadze liczbę wprowadzonych reszt kwasowych, trzy estry:



Ponieważ podczas tworzenia się estrów wydzielenie wody następuje z grup wodorotlenowych alkoholu i kwasu, przeto wodorotlenowość alkoholów mierzymy największą liczbą cząsteczek kwasu jednozasadowego, jaka weszła w reakcję z alkoholem.

Alkohole jednowodorotlenowe.

Izomerja. Słowniktwo. W zjawisku izomerji alkoholów jednowodorotlenowych panuje całkowita analogja z izomerją pochodnych jednochlorowcowych węglowodorów; łatwo też można sobie tę sprawę przedstawić, wyprowadzając wzory alkoholów z odpowiednich węglowodorów:

$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \text{ OH}$ — alkohol metylowy.

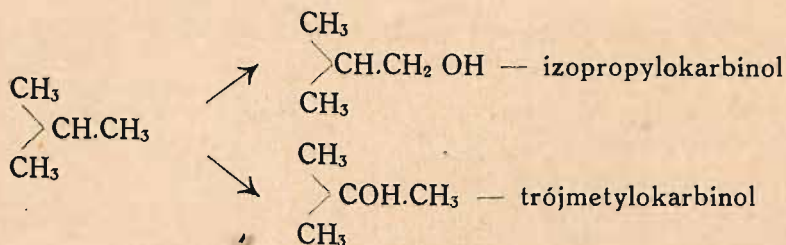
$\text{CH}_3 . \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 . \text{CH}_2 \text{ OH}$ — alkohol etylowy.

$\rightarrow \text{CH}_3 . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 \text{ OH}$ — alkohol propylowy

$\text{CH}_3 . \text{CH}_2 . \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 . \text{CHOH} . \text{CH}_3$ — alk. izopropylowy

$\rightarrow \text{CH}_3 . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 \text{ OH}$ — alk. butylowy

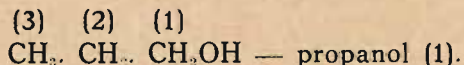
$\text{CH}_3 . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 . \text{CH}_2 . \text{CHOH} . \text{CH}_3$ — metyloetylokarbinol



Jak widać, izomerja rozpoczyna się już od alkoholu o trzech atomach węgla w cząsteczce, gdy w węglowodorach od C_4 ; liczba form izomerycznych wzrasta szybko. Podobnie jak w chlorowcopochodnych, tak i tu odróżniamy alkohole pierwszorzędne z ugrupowa-

niem: $\text{CH}_2 \text{ OH}$, drugorzędne: CHOH i trzeciorzędne: COH .

Nazwy tworzą się przez dodanie do wyrazu alkohol odpowiedniego alkylu w formie przymiotnikowej: alkohol metylowy, etylowy, propylowy, butylowy, izobutylowy, i, jeżeli potrzeba z oznaczeniem rzędu, np. alkohol butylowy drugorzędny. Dla alkoholów, mających znaczniejszą liczbę odmian izomerycznych, słownictwo to nie wystarcza. Gdy za podstawę nomenklatury, weźmiemy tu, podobnie jak w węglowodorach metan, alkohol metylowy, nazywany inaczej karbinolem, to, uważając w każdym alkoholu atom węgla, przy którym znajduje się grupa wodorotlenowa, za resztę karbinolu i stawiając najprzód nazwy rodników, z tym węglem związanych, utworzymy łatwe do zapamiętania nazwy, a więc dla przykładu: alkohol etylowy — metylokarbinol, trzeciorzędny alkohol izobutylowy — trójmetrylokarbinol, alkohol o wzorze: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ — metylopropylokarbinol. Według słownictwa Genewskiego alkohole jednowodorotlenowe nazywają się ogólnie alkanolami, każdy zaś poszczególny alkohol nosi nazwę węglowodoru, od którego pochodzi, z końcówką — ol: metanol, etanol. Pozycję grupy OH oznacza się liczbą:



O t r z y m y w a n i e. Alkohole jednowodorotlenowe spotykają się w przyrodzie w stanie wolnym rzadko i w bardzo małych ilościach.

ciach, częściej występują w postaci estrów, np. woski. Ważniejsze sposoby ich otrzymywania są następujące:

1. Z chlorowcopochodnych:

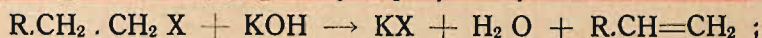
a) działanie wody (patrz str. 40): w praktyce stosowane tylko do jodków, zwłaszcza trzeciorzędnych:



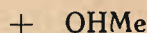
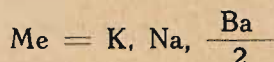
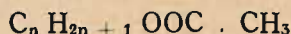
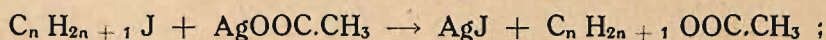
b) działanie tlenków metali ciężkich, głównie Ag_2O , w obecności wody; tlenki te reagują jak wodorotlenki:



Wodorotlenki metali lekkich w roztworach wodnych powodują przejście chlorowcopochodnych częściowo w węglowodory nienasycone wskutek odsczepienia się nie tylko chlorowca, lecz i atomu wodoru od węgla sąsiadującego z tym, przy którym stoi chlorowiec:

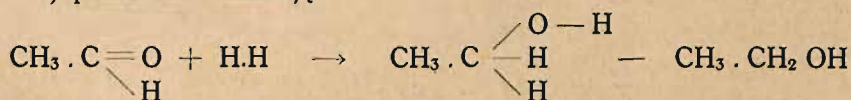


c) przez wytworzenie estrów i ich hydrolizę, prowadzoną bądź zapomocą wody, bądź roztworów KOH , $NaOH$, $Ba(OH)_2$:



2. Z aldehydów:

a) przez ich redukcję:

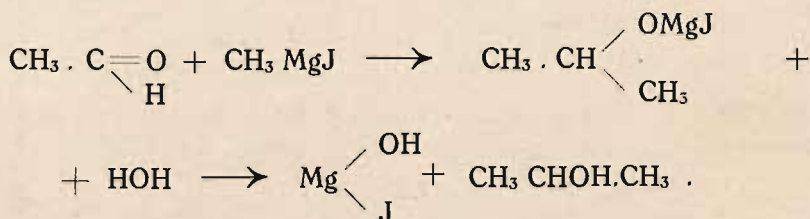
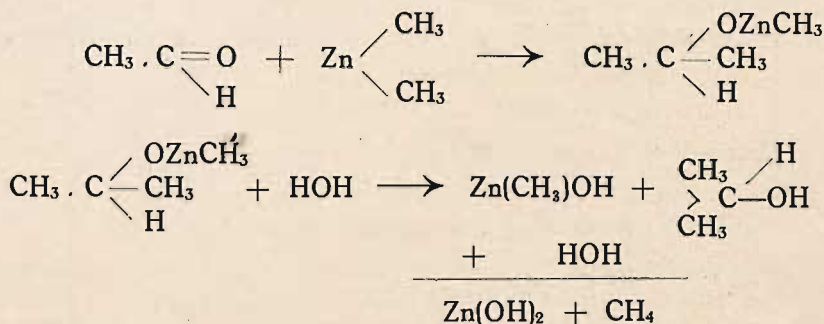


Jak widać, redukcji ulega grupa aldehydowa, przechodząc w CH_2OH , rodnik zaś pozostaje bez zmiany, przeto reakcja ta rozciąga się na wszystkie aldehydy:

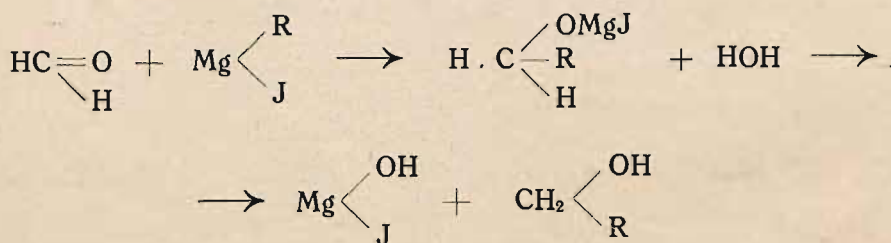


W ten sposób otrzymujemy alkohole tylko pierwszorzędne.

b) przez działanie związków cynkoorganicznych, lub łatwiejszych do otrzymania i dogodniejszych w pracy magnezooorganicznych:

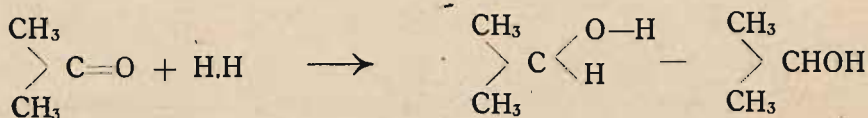


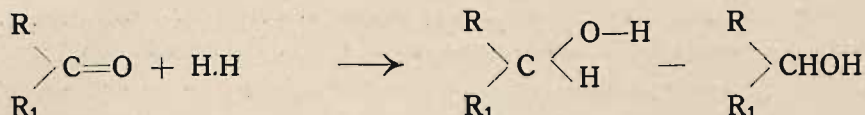
W tej reakcji ze wszystkich aldehydów wytwarzają się alkohole drugorzędne z wyjątkiem aldehydu mrówkowego, dającego alkohole pierwszorzędne:



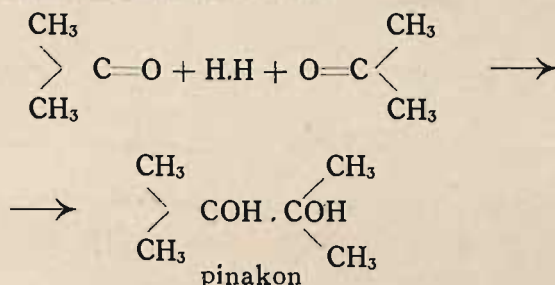
3. Z ketonów — podobnie jak z aldehydów:

a) przez redukcję:

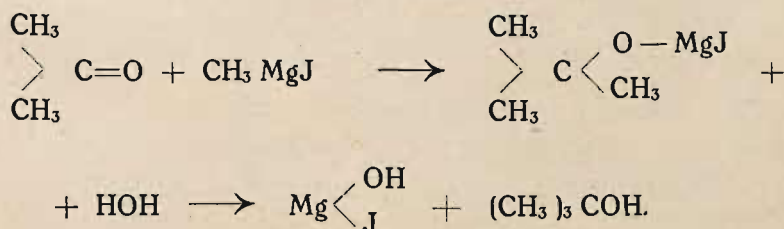




Reakcja ta prowadzi do otrzymywania alkoholów tylko drugorzędnych; ubocznie powstają tu także alkohole dwuwodorotlenowe pewnego typu, nazywane pinakonami:

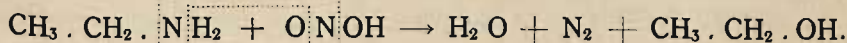
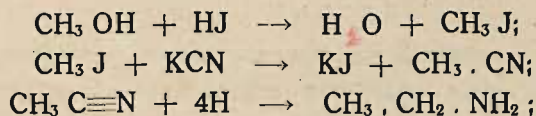


b) przez działanie związków magnezoorganicznych:

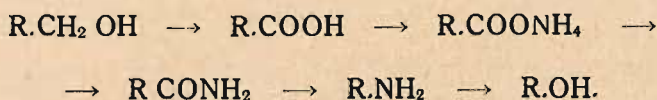


W ten sposób z ketonów powstają alkohole tylko trzeciorzędne.

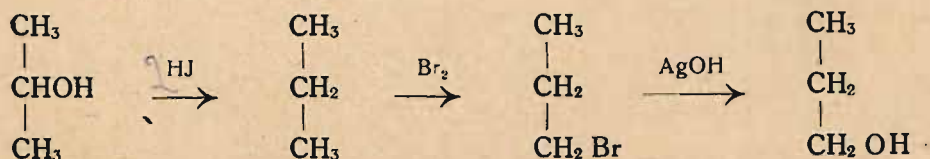
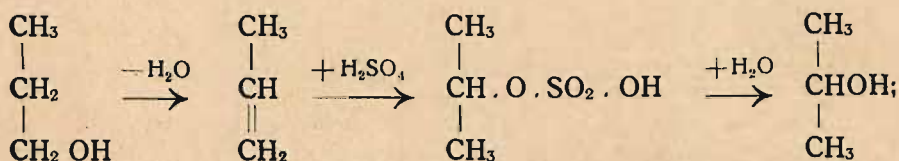
4. Przejście od alkoholu uboższego w węgiel do bogatszego o jeden atom węgla: z alkoholu i jodowodoru powstaje odpowiedni jodek, ten z cyjankiem potasu tworzy nitryl, mający już o jeden atom węgla więcej, niż wyjściowy alkohol; nitryl, poddany redukcji, zamienia się na aminę, ta zaś pod wpływem kwasu azotawego daje alkohol:



5. Przejście od alkoholu bogatszego w węgiel do alkoholu o jeden atom węgla uboższego: dany alkohol pierwszorzędny utleniamy na kwas, z niego wytwarzamy sól amonową, która przez ogrzewanie traci wodę i przechodzi w aminę (amid) kwasu; ta pod działaniem ługu sodowego i bromu, jak to później będzie szczegółowo rozpatrzone, przechodzi w aminę; z niej, analogicznie do wypadku poprzedniego, otrzymujemy alkohol uboższy o jeden atom węgla od alkoholu wyjściowego:



6. Za przykłady przejść od alkoholów pewnych rzędów do alkoholów rzędów innych mogą służyć reakcje nast.:



Oprócz powyższych sposobów otrzymywania alkoholów istnieją jeszcze metody specjalne produkcji pewnych alkoholów, jak np. metylowego, etylowego i innych.

Własności fizyczne:

Alkohole jednowodorotlenowe w swych przedstawicielach niższych są to ruchliwe bezbarwne ciecze o swoistych zapachach i piekącym smaku, trzeciorzędne mają zapach podobny do woni kamfory, lub pleśni, alkohole wyższe są to ciała stałe, krystaliczne, bez zapachu i smaku.

Tabela własności fizycznych alkoholów normalnych pierwszorzędnych.

N A Z W A	W z ó r	T e m p e r a t u r a		Ciężar właściwy
		topnienia	wrzenia	
Alk. metylowy . . .	$\text{CH}_3 \text{ OH}$	— 97,1	64,7	0,810
„ etylowy . . .	$\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ OH}$	— 114,15	78,4	0,806
„ propylowy . . .	$\text{C}_3 \text{ H}_7 \text{ OH}$	— 127	97,4	0,819
„ butylowy . . .	$\text{C}_4 \text{ H}_9 \text{ OH}$	— 79,9	117	0,823
„ amylowy . . .	$\text{C}_5 \text{ H}_{11} \text{ OH}$		137	0,830
„ heksylowy . . .	$\text{C}_6 \text{ H}_{13} \text{ OH}$		157,2	0,833
„ decylowy . . .	$\text{C}_{10} \text{ H}_{21} \text{ OH}$	7	231	0,839
„ undecylowy . .	$\text{C}_{11} \text{ H}_{23} \text{ OH}$	19		
„ heksadecylowy				
„ (cetylowy) . .	$\text{C}_{16} \text{ H}_{33} \text{ OH}$	50		
„ cerylowy . . .	$\text{C}_{27} \text{ H}_{55} \text{ OH}$	79		
„ mirycylowy . .	$\text{C}_{30} \text{ H}_{61} \text{ OH}$	88		

Alkohole od C_9 topią się powyżej 0° ; z porównania temperatur wrzenia węglowodorów i odpowiadających im alkoholów wypływa, że zamiana atomu wodoru na grupę wodorotlenową znacznie podwyższa t° wrzenia.

Alkohole pierwszorzędne wrzą wyżej od drugorzędnych, drugorzędne — wyżej od trzeciorzędnych; normalne wrzą wyżej od izoalkoholów:

alkohol	n-butyłowy	pierwszorzędny	wrze w temp.	117°
„	„	drugorzędny	„	100°
„	izo-butyłowy	pierwszorzędny	„	107°
„	„	trzeciorzędny	„	83°

Alkohole trzeciorzędne mają najwyższe temp. topnienia.

Właściwości chemiczne.

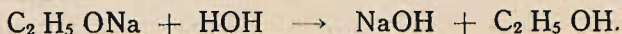
1. Stosunek do wody: pierwsze trzy alkohole rozpuszczają się w wodzie w każdym stosunku, od C_4 rozpuszczalność jest już ograniczona i stopniowo zmniejsza się tak, że, poczynwszy od C_{11} , alkohole są praktycznie nierozpuszczalne. Rozpuszczaniu się niższych alkoholi w wodzie towarzyszy wydzielanie się ciepła i kontrakcja objętości.

2. Stosunek do soli: w alkoholach nie rozpuszczają się węglany i siarczany, z wyjątkiem siarczanu żelazowego — $Fe_2(SO_4)_3$, chlorki natomiast rozpuszczają się dosyć dobrze; chlorek wapniowy tworzy związki, w których alkohol gra rolę wody krystalizacyjnej, np. $CaCl_2 \cdot 4C_2H_5OH$; dlatego to chlorku wapniowego nie używamy do suszenia alkoholi.

3. Alkoholany: alkohole, tak jak i woda, reagują bezpośrednio z pewnemi metalami, zwłaszcza z alkalicznymi, wymieniając wodór grupy OH na metal:



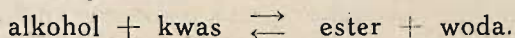
produkty te nazywają się ogólnie alkoholanami, w szczególności zaś nazwy ich formujemy od rodnika, wchodzącego w skład alkoholu z dodatkiem końcówki — an i oznaczeniem pierwiastka metalicznego, a więc podobnie do słownictwa soli, np. etylan sodowy, propylan potasu i t. p. Z alkoholami niższemi sód i potas, a także z alkoholem metylowym magnez, reagują w temp. zwykłej dosyć szybko; czysty glin wchodzi w reakcję względnie trudno, amalgamowany — znacznie łatwiej; chcąc wytworzyć alkoholany metali ziem alkalicznych, należy alkohole ogrzewać z tlenkami tych metali. Alkoholany są to ciała białe bezkształtne, pewne mają zdolność wiązania się z alkoholem, np. $(C_2H_5O)_2Ca \cdot 2C_2H_5OH$, i te połączenia występują w postaci krystalicznej. Pod wpływem wody ulegają alkoholany zupełnej hydrolizie:



Tworzenie się alkoholanów i ich charakter zbliżony do soli wskazują, że alkohole, aczkolwiek nie działają na wskaźniki, zachowują się w tym wypadku jak nadzwyczaj słabe kwasy.

4. Estryfikacja. Mianem powyższem oznaczamy reakcję, jaka zachodzi pomiędzy alkoholem i kwasem. Jej rezultatem jest otrzymana-

nie estru i wody (patrz str. 48). Proces ten ma wiele podobieństwa do współdziałania kwasów z zasadami, a więc spokrewnia z niemi chemicznie alkohole; różnice polegają na tem, że zobojętnianie przebiega niezmiernie szybko, estryfikacja zaś wolno, działanie silnego kwasu na silne zasady jest reakcją praktycznie nieodwracalną, gdy tymczasem tworzenie się estrów jest typowo odwracalne, powstająca bowiem woda, działając na ester, powoduje jego rozpad na kwas i alkohol. Szybkość tworzenia się estru i wody, początkowo największa, stopniowo maleje w miarę zmniejszania się stężenia alkoholu i kwasu, szybkość zaś działania wody na ester, to jest szybkość reakcji wytwarzania się kwasu i alkoholu, wzrasta w miarę zwiększania się koncentracji wody i estru:



Od chwili, gdy szybkości tych dwóch sobie przeciwnych reakcji zrównają się, zostanie osiągnięta równowaga, a więc w jednostkę czasu tyle tworzyć się będzie wody i estru, ile się go będzie rozkładać na kwas i alkohol, nastąpi tedy praktyczny kres reakcji. Wskutek tego, jak mówimy, reakcja nie dochodzi do końca, to znaczy, że obok estru i wody mamy jeszcze pewne ilości kwasu i alkoholu. Biorąc ilości równocząsteczkowe alkoholu etylowego i kwasu octowego osiągamy 66,6% wydajności estru. Podwyższenie temperatury reagującej mieszaniny przyspiesza osiągnięcie równowagi, nie powiększając wydajności. Zwiększenie natomiast ilości jednego składnika w stosunku do drugiego, przesuwając, zgodnie z prawem działania mas, równowagę, t. j. zwiększa wydajność. Chcąc zatem przeprowadzić w ester pewną, praktycznie całą, ilość jednego składnika, należy użyć wielokrotnie w stosunku do niego większą ilość drugiego. Jeżeli reakcję estryfikacji uczynimy nieodwracalną, to, rzecz jasna, proces przebiegnie do końca; osiągnąć to można, usuwając ze środowiska tworzący się ester przez jego oddestylowanie, lub wiązanie, powstającej wody zapomocą takich środków, jak kwas siarkowy, chlorowodór, chlorek cynku i t. p.

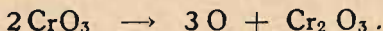
Z licznych badań doświadczalnych wypływa, że alkohole pierwszorzędne posiadają największą tak szybkość początkową estryfikacji, jak i wydajność estru, najmniejszą — alkohole trzeciorzędne, pośrednie miejsce pod tym względem zajmują alkohole drugorzędne.

Sprawie innych sposobów otrzymywania estrów oraz ich właściwościom poświęcimy w odpowiednim miejscu rozdział oddzielny.

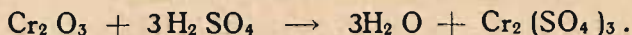
5. Utlenianie. W chemji organicznej mają zastosowanie rozmaite środki utleniające. Jednym z pospolitych, a używanym właśnie bardzo często do utleniania alkoholów, jest t. zw. mieszanina chromowa, otrzymywana przez roztworzenie dwuchromianu potasu lub sodu w kwasie siarkowym:



a więc mamy tu do czynienia z roztworem bezwodnika chromowego w kwasie siarkowym. Bezwodnik ten łatwo oddaje połowę swego tlenu, przekształcając się na tlenek chromu:



Tlenek chromu zaś, jako tlenek zasadowy, reaguje z kwasem siarkowym, dając wodę i siarczan chromu:



Reakcje powyższe mają w praktyce jeszcze i to znaczenie, że na ich podstawie można wnioskować o przebiegu utleniania, gdyż czerwony lub czerwono-pomarańczowy początkowo roztwór mieszaniny chromowej w miarę postępowania procesu zmienia swą barwę, dochodząc stopniowo do koloru zielonkawo-fioletowego, charakterystycznego dla rozczyńców siarczanu chromowego. Bywa też czasem używany roztwór bezwodnika chromowego w kwasie octowym. Stały bowiem bezwodnik chromowy działa w większości wypadków zbyt energicznie, powodując nawet spalanie związków organicznych.

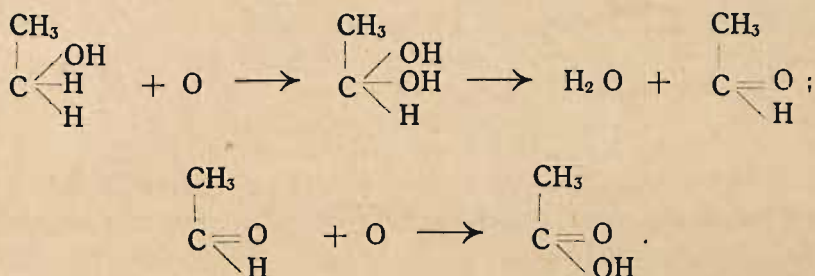
Nadmanganian potasowy, rzadziej magnezowy lub cynkowy, jest także w powszechnem użyciu, zwłaszcza do utleniania związków o wiązaniach wielokrotnych. W słabych (1 — 5%) wodnych roztworach działa on tak, jakby w grę wchodziła cząsteczka wody i atom tlenu, a zatem dwie grupy wodorotlenowe. Utlenianiu towarzyszy zmiana barwy roztworu na brunatny wskutek wydzielania się osadu uwodnionych tlenków manganu; z biegiem czasu osiadają one na dno naczynia i roztwór staje się bezbarwnym.

Kwas azotowy odgrywa również znaczną rolę jako środek utleniający.

Z innych utleniaczy zanotujemy jeszcze kwas siarkowy, arsenowy, kwasy tlenowe chlorowców, nadtlenek wodoru i pewne jego pochodne nieorganiczne i organiczne, ozon, nitrobenzol i inne. Znaczną też rolę odgrywa tlen w obecności katalizatorów.

Rezultaty utleniania alkoholów dowodzą, że z alkoholów każdego rzędu otrzymują się produkty o innym charakterze chemicznym.

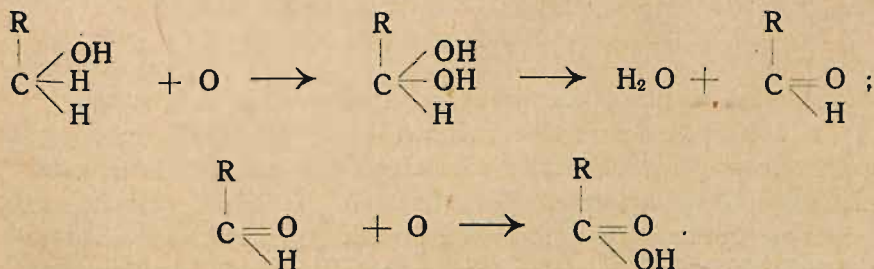
Utleniając alkohol etylowy, jako przedstawiciela alkoholów pierwszorzędnych, otrzymujemy, przechodząc przez niezdolny do istnienia w zwykłych warunkach związek o dwóch grupach wodorotlenowych przy jednym atomie węgla, w pierwszym etapie reakcji aldehyd octowy, w drugim — kwas octowy:



Zauważamy, że tlen atakuje tylko ten węgiel, przy którym znajduje się wodorotlen i wskutek tego z grupy CH_2OH powstaje grupa

aldehydowa $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, a następnie kwasowa $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, metyl zaś pozostaje

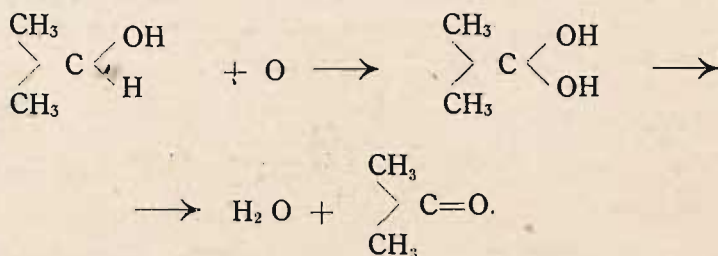
bez zmiany. Jasne, że w każdym innym alkoholu pierwszorzędnym ~~duje się wodorotlen i wskutek tego z grupy CH_2OH powstaje grupa~~ *grupa CH_2OH chloruje* zawsze zmian tych samych, a alkyl z nią związany zostanie nienaruszony, a więc reakcje te można uogólnić i wyrazić równaniami następującymi:



Przez utlenianie alkoholów pierwszorzędnych otrzymują się aldehydy, a następnie kwasy jednokarboksylowe o tej samej liczbie

atomów węgla w cząsteczce i tej samej budowie łańcucha węglowego, jaką posiada wyjściowy alkohol.

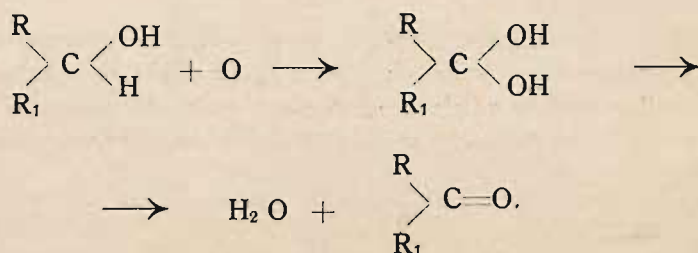
Utlenianie alkoholu izopropylowego, a więc pierwszego z szeregu alkoholu drugorzędnego, przebiega w sposób nast.:



Z powyższego faktu widać, że następuje tylko zmiana grupy

CHOH na grupę karbonylową $\text{C}=\text{O}$, gdy metyle nie biorą udziału

w procesie; tworzy się zatem keton — aceton, który dalej nie utlenia się już tak łatwo. Ogólnie reakcję utleniania alkoholów tego rzędu przedstawiamy:



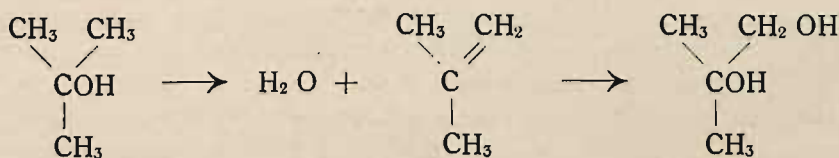
A więc alkohole drugorzędne, utleniając się, dają ketony.

Alkohole trzeciorzędne zachowują się dosyć odpornie względem środków utleniających, a rezultaty samej reakcji nie zawsze są jednakowe i bywają zależne od użytego materiału utleniającego. Przyczynę tych różnic w stosunku do alkoholów pierwszych dwóch rzędów należy upatrywać w tem, że w alkoholach trzeciorzędnych atom węgla, przy którym znajduje się grupa wodorotlenowa, wodoru, nie posiada, a jego utlenienie może nastąpić tylko wtedy, gdy ulegnie

przerwaniu wiązanie pomiędzy nim i węglem sąsiednim; tak też się często zdarza, np.:



Bywa i inaczej; gdy używamy utleniacza, jak np. mieszaniny chromowej, mającej zdolność odciągania wody, to wtedy może nastąpić wytworzenie się cząsteczki wody, kosztem grupy OH i atomu wodoru, stojącego przy węglu sąsiednim — powstaje węglowodór nienasycony, który w pierwszej fazie swego utlenienia wytworzy alkohol dwuwodorotlenowy:



6. Zachowanie się w temperaturach wyższych. Przez ogrzewanie, zwłaszcza w obecności katalizatorów, jak węgiel, tlenek glinowy i inne, alkohole ulegają odwodnieniu, dając węglowodory nienasycone. Badania tej reakcji z alkoholami różnych rzędów wykazują, że do jej przebiegu potrzebna jest dla alkoholów pierwszorzędnych temperatura najwyższa, dla drugorzędnych — mniej wysoka, dla trzeciorzędnych — jeszcze mniej wysoka.

Ważniejsze alkohole:

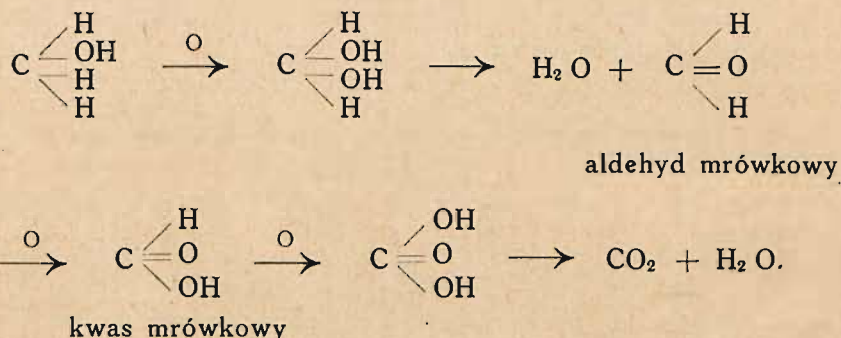
Alkohol metylowy, metanol, karbinol, spirytus drzewny — CH_3OH . Nieznaczne ilości tego alkoholu znajdują się w pewnych roślinach; w ilościach nieco większych występuje także w świecie roślinnym jako ester metylowy.

Do otrzymywania metanolu są stosowane obecnie dwie metody. Podstawą pierwszej jest sucha destylacja drzewa (patrz str. 35); otrzymaną z tej operacji ciecz wodnistą zadają wapnem, wytwarzając w ten sposób, z zawartego w niej kwasu octowego, octan wapniowy; przez następną destylację uzyskują w odbieralniku produkt surowy, zawierający oprócz alkoholu metylowego i acetonu, jako głównych części składowych, jeszcze szereg innych domieszek; materiał ten ma za-

stosowanie do pewnych celów technicznych. Dalsze oczyszczanie polega znowu na destylacji oraz na wytworzeniu zapomocą kwasu szczawiowego szczawianu metylowego, jego przekrystalizowaniu i rozłożeniu z wydzieleniem czystego alkoholu. Metoda druga, nowa, nie będąca jeszcze w użyciu powszechnem, lecz zapomocą której w latach ostatnich produkowano już około 25,000 tonn alkoholu metylowego rocznie, polega na redukcji tlenku węgla wodorem w obecności katalizatorów pod ciśnieniem 150 — 250 atm. w temp. 230 — 300°. Reakcja przebiega według równania:



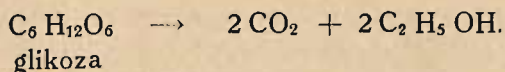
Alkohol metylowy jest to ciecz bezbarwna o przyjemnym zapachu, topnieje w temp. — 97,1°, wrze w 64,7°; w wodzie rozpuszcza się w każdym stosunku; w nim rozpuszcza się wiele ciał organicznych, zwłaszcza żywice; na organizm działa trująco; pali się płomieniem nieświecącym, dającym dużo ciepła. Proces jego utleniania przebiega analogicznie do tejże reakcji alkoholów pierwszorzędnych: z alkoholu metylowego tworzy się aldehyd mrówkowy, następnie kwas mrówkowy, który łatwo ulega dalszemu utlenieniu na dwutlenek węgla i wodę:



Alkohol metylowy posiada znaczne zastosowania tak w technice, jak i w praktyce laboratoryjnej. Surowy jest używany jako część składowa środków, skażających alkohol etylowy; służy do wyrobu politur i lakierów; z niego wyrabiają aldehyd mrówkowy, który w roztworze wodnym nosi nazwę formaliny; ma także zastosowanie przy wytwarzaniu pewnych barwników.

Alkohol etylowy, etanol, spirytus winny — C_2H_5OH . Minimalne jego ilości wykryć można w pewnych roślinach, w śniegu, w wodzie, a także w glebie.

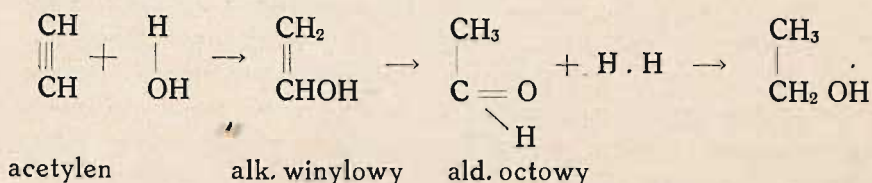
Najważniejszą drogą otrzymywania spirytusu winnego jest metoda fermentacji alkoholowej. Tem mianem oznaczamy szereg procesów chemicznych doniedawna bardzo mało zbadanych, obecnie zaś mających już swe możliwe wytłumaczenie, którym w odpowiednich warunkach ulegają pewne proste węglowodany czyli cukry, z cukrem gronowym — glikozą — na czele, dając w roztworach wodnych z udziałem drożdży, jako produkty główne: dwutlenek węgla i alkohol etylowy, co oddawna jest wyrażane schematem:



Omówienie szczegółowe tych spraw przenosimy do działu węglowodanów. Na tem miejscu zaznaczymy, że związkami wyjściowymi do fabrykacji alkoholu zapomocą tej metody mogą służyć, oczywiście, wspomniane już węglowodany proste oraz takie ciała, z których te węglowodany łatwo się otrzymują, to jest krochmal czyli skrobia i błonnik. Na pierwszym miejscu w praktyce gorzelniczej stosują materiały, zawierające krochmal: kartofle, ziarna zbożowe; dalej produkty o znaczniejszej zawartości cukru: wiele owoców, buraki, a zwłaszcza ług pokrystaliczny, pozostający po krystalizacji cukru, t. zw. melas, a także mogą wchodzić w rachubę pewne odpadki przy fabrykacji z błonnika sztucznego jedwabiu. Oprócz alkoholu etylowego i dwutlenku węgla występuje tu szereg produktów ubocznych, jak np. gliceryna, kwas bursztynowy i inne, a wszystkie w znacznem rozcieńczeniu. W celu wyodrębnienia alkoholu poddają otrzymany roztwór destylacji (rektyfikacji) w odpowiednich aparatach (kolumnowych); uzyskują obok frakcji alkoholowej także frakcję wrzącą wyżej, składającą się przeważnie z alkoholów o większej od alkoholu etylowego zawartości węgla, t. zw. fuzle, czyli olejki fuzlowe lub niedogony. W ten sposób można otrzymać alkohol około 96%, pozostałą wodę odciągają działaniem tlenku wapniowego, bezwodnego węglanu potasowego, lub siarczanu miedzi.

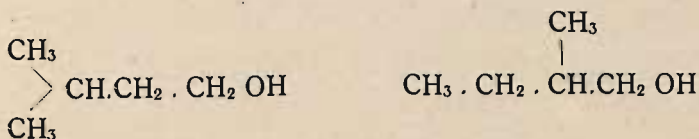
Druga, wchodząca w użycie, metoda fabrykacji alkoholu etylowego polega na redukcji aldehydu octowego. Ten otrzymują z acetyleny i wody w obecności kwasu oraz pewnych soli rtęci: acetylen,

przyłączając wodę tworzy alkohol winylowy, przekształcający się natychmiast na aldehyd octowy, który przez działanie wodoru, przyspieszone katalizatorami, daje alkohol etylowy:



Alkohol etylowy jest to ciecz bezbarwna o swoistym zapachu, zestala się w temp. $-114,5^\circ$ (zestalenia tego dokonał po raz pierwszy Z. Wróblewski, używając jako środka oziębiającego wrzący etylen), wrze w temp. 78° . Podczas mieszania alkoholu z wodą następuje wydzielanie się ciepła, jak również kontrakcja objętości; jego ilość, zawartą w roztworach wodnych, mierzą zazwyczaj w % wagowych, zapomocą odpowiednio przystosowanych areometrów, nazywanych alkoholometrami. Spirytus winny jest, podobnie jak alkohol metylowy, dobrym rozczynnikiem dla wielu ciał organicznych. Płomień alkoholu nie świeci; daje dużo ciepła. Istotna wartość sprzedażna alkoholu jest bardzo niewielka, cena zaś jego — dosyć wygórowana, ciąży bowiem na niej znaczny podatek państwowy, nałożony w tym celu, aby utrudnić ludności nabywanie alkoholu do picia, ze względu na jego szkodliwość dla organizmu, a głównie dla układu nerwowego. Ponieważ jednak alkohol etylowy posiada również wielorakie i ważne zastosowanie w technice i przemyśle chemicznym, tak np. jako materiał opałowy, do wyrobu lakierów, politory, chloroformu, jodoformu, eteru, kwasu octowego i wielu innych, a wysoka jego cena utrudniałaby lub nawet uniemożliwiała używanie go do celów powyższych, to do alkoholu dodają mieszaniny takich środków (fuzli, surowego alkoholu metylowego, zasad pirydynowych), aby stał się niemożliwym do użytku wewnętrznego, nie tracąc jednak własności potrzebnych dla techniki. Tak spreparowany alkohol nazywa się spirytusem skażonym lub denaturowanym i jest sprzedawany po cenach, odpowiadających jego wartości. Nie należy mniemać, że alkoholu skażonego nie można oczyścić, t. j. przerobić na materiał możliwy do picia, rzecz przedstawia się tylko w ten sposób, że taka przeróbka kosztowałaby więcej, niż kupno wprost takiej samej ilości alkoholu niedenaturowanego.

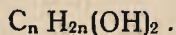
Alkohole propylowe — C_3H_7OH i butylowe — C_4H_9OH , nie odgrywają większej roli. Pewne znaczenie posiadają dwa, z ośmiu istniejących, alkohół amyłowych — $C_5H_{11}OH$, a mianowicie:



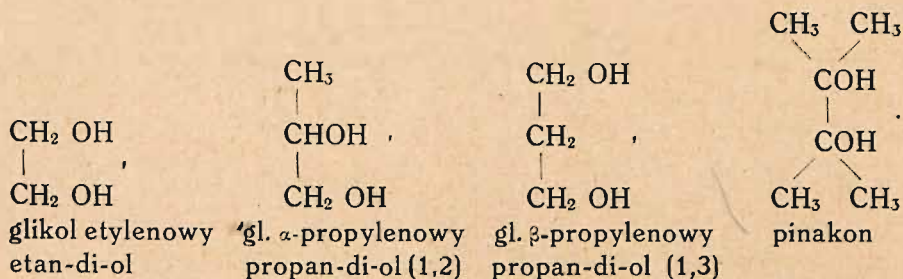
Są to ciecze o zapachu, pobudzającym do kaszlu; obydwie znajdują się w fuzlach; drugi, wyodrębniony z niedogonu, ma własność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego na lewo.

Z wyższych alkoholów jednowodorotlenowych wymienimy: $n-C_{16}H_{33}OH$ — alkohol cetylowy, ciało stałe, krystaliczne, spotykane w postaci estru kwasu palmitowego: $C_{15}H_{31}COO \cdot C_{16}H_{33}$, w wosku z czaszki olbrotowca oraz w tłuszczu z wełny; $n-C_{17}H_{35}OH$, cerylowy i $n-C_{30}H_{61}OH$ — mirycylowy, jako estry w woskach.

Alkohole dwuwodorotlenowe — Glikole.



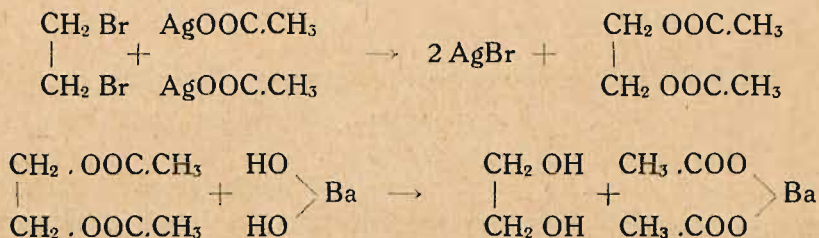
Izomerja i słownictwo. Zjawiska izomerji kształtują się w szeregu alkoholów dwuwodorotlenowych, zupełnie tak samo, jak w dwuchlorowcowych pochodnych węglowodorów, mających chlorowce przy różnych atomach węgla; zależnie od uwodornienia węgla, przy których znajdują się grupy wodorotlenowe, mogą być glikole dwupierwszo, dwudruugo i dwutrzeciorzędne, lub też mieszane. W razie obecności w cząsteczce związku jakichkolwiek dwóch grup charakterystycznych rozróżniamy ich pozycję względem siebie, oznaczając ją kolejnymi literami alfabetu greckiego: jeśli stoją możliwie najbliżej siebie, wtedy związek należy do szeregu α , jeśli o jedno miejsce dalej — β , o dwa miejsca — γ , i t. d.; podziałowi temu, rzecz jasna, podlegają i glikole. Jako przykłady wzorów alkoholów dwuwodorotlenowych przytoczymy:



Nazwy glikolów tworzymy w ten sposób, że do wyrazu glikol dodajemy w formie przymiotnikowej miano odpowiedniego, pozostającego po odjęciu dwóch OH od glikolu, węglowodoru nienasyconego, z oznaczeniem szeregu. W słownictwie Genewskim jest utrzymana dla glikolów ta sama zasada, co i dla alkoholów jednowodorotlenowych, z tą tylko różnicą, że przed końcówką — ol znajduje się wstawka — di-, np. etan-di-ol, propan-di-ol (1,2) lub (1,3).

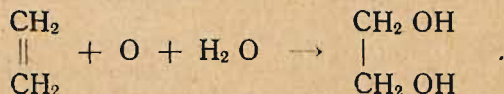
O t r z y m y w a n i e:

1. Podobnie do alkoholów jednowodorotlenowych, z odpowiednich dwuchlorowcopochodnych przez wytworzenie estrów i ich hydrolizę (W u r t z, 1859):



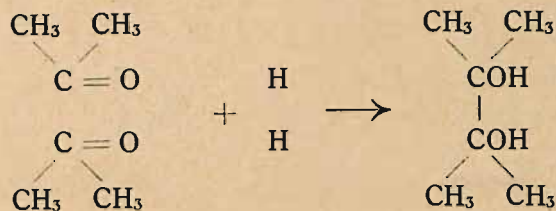
Można też w większości wypadków otrzymać wprost glikole, poddając te same bromki ogrzewaniu z rozcieńczonym roztworem wodorotlenków lub węglanów alkalicznych.

2. Przez ostrożne utlenianie węglowodorów szeregu etylenu roztworem nadmanganianów:



W ten sposób tworzą się tylko glikole szeregu α.

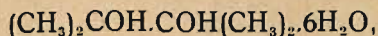
3. Przez ostrożną redukcję ketonów (patrz str. 53):



Zapomocą tej reakcji powstają tylko glikole α -dwutrzeciorzędne.

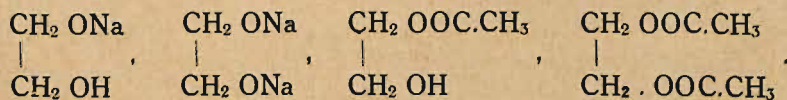
Własności:

Glikole są to ciecze bezbarwne, gęste, oleiste, o względnie wysokich temperaturach wrzenia; pewne mają smak słodki, one to właśnie były poznane najwcześniej i ich smak stał się przyczyną nadania nazwy glikolów (od γλυκός — słodki) całej tej klasie związków. W wodzie wszystkie rozpuszczają się dobrze, lepiej od alkoholów jednowodorotlenowych; mogą z nią tworzyć wodniki, których typowym przykładem jest:

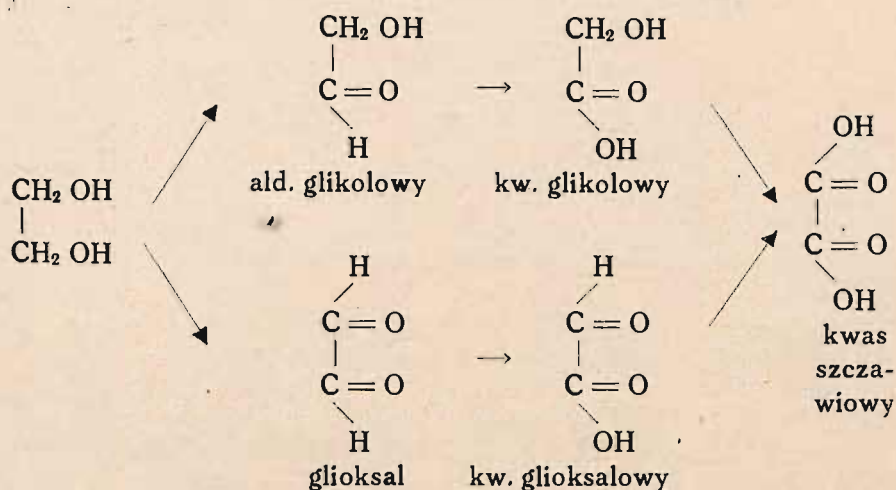


ciało stałe, krystalizujące w postaci dużych tablic. Dzięki temu związkowi glikole α -dwutrzeciorzędne uzyskały ogólną nazwę pinakonów od greckiego wyrazu πίναξ — tablica. W alkoholu i eterze rozpuszczają się glikole nieco gorzej od alkoholów jednowodorotlenowych.

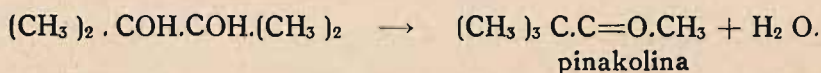
W swych własnościach chemicznych glikole wykazują przede wszystkim podobieństwo do alkoholów jednowodorotlenowych; dzięki obecności w ich cząsteczce dwóch OH reakcje te mogą przebiegać dwukrotnie, a więc można wytworzyć alkoholany, nazywane tu glikolanami, oraz estry niepełne i pełne:



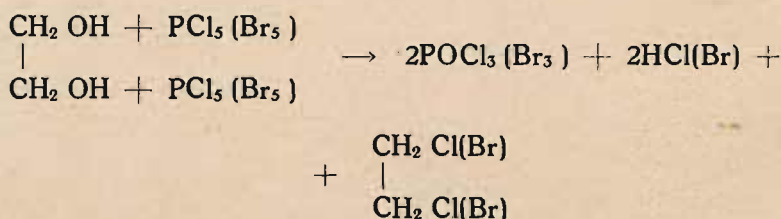
Zasada i przebieg utleniania są również takie same, otrzymujemy tylko większą liczbę i większą różnorodność produktów; rzecz tę ilustruje poniższy schemat produktów utlenienia glikolu etylenowego:



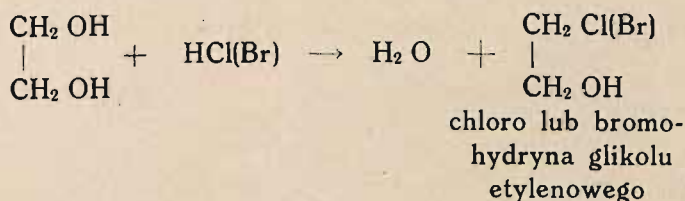
Glikole dwutrzeciorzędne czyli pinakony ulegają pod wpływem rozcieńczonych kwasów, a zwłaszcza kwasu siarkowego, niedostatecznie dotychczas wyjaśnionemu procesowi, nazywanemu przegrupowaniem pinakolinowym:



Przez działanie pięciochlorku lub pięciobromku fosforu obie dwie grupy OH w glikolach ulegają wymianie na chlorowiec; przechodzimy zatem w ten sposób do dwuchloro albo dwubromopochodnych węglowodorów:

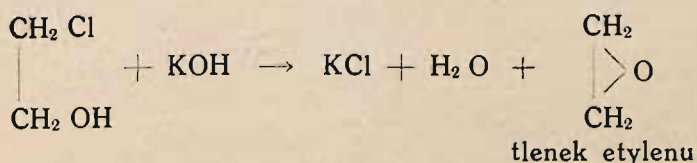


Działając chloro albo bromowodorem możemy podstawić chlorem jedną grupę wodorotlenową:

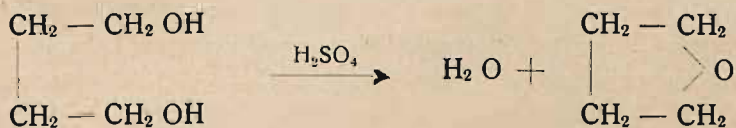


Otrzymane związki, mające charakter alkoholu i chlorowcopochodnej, noszą nazwę chloro, bromo, ogólnie chlorowcohhydrin.

Z nich pod wpływem KOH tworzą się t. zw. tlenki organiczne, których pierwszym przedstawicielem jest tlenek etylenu:

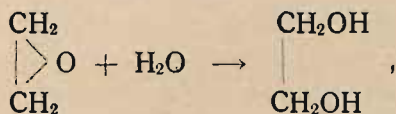


Tlenki te szeregujemy na α , β , γ i t. d., zależnie od tego, czy atom tlenu łączy węgle sąsiednie, czy też odpowiednio od siebie więcej oddalone. W stosunku do alkoholów dwuwodorotlenowych są tlenki organiczne ich bezwodnikami. Próby otrzymania wprost z glikolów za pomocą ich odwodnienia α i β tlenków dają wyniki ujemne, dopiero z γ i δ glikolów przez działanie kwasem siarkowym udaje się to urzeczywistnić:

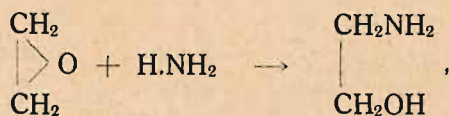


Tlenki organiczne są podatne do różnorodnych reakcyj; przytoczymy ważniejsze:

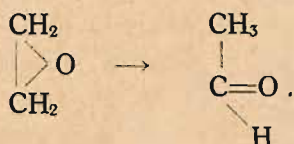
woda przeprowadza je w glikole:



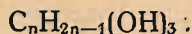
amonjak tworzy z niemi aminoalkohole:



w wyższych temperaturach bądź same, lepiej jednak w obecności katalizatorów, izomeryzują się na aldehydy:



Alkohole trójwodorotlenowe.



Przedstawicielem alkoholów trójwodorotlenowych oraz pierwszym członem szeregu jest gliceryna (propan-tri-ol):

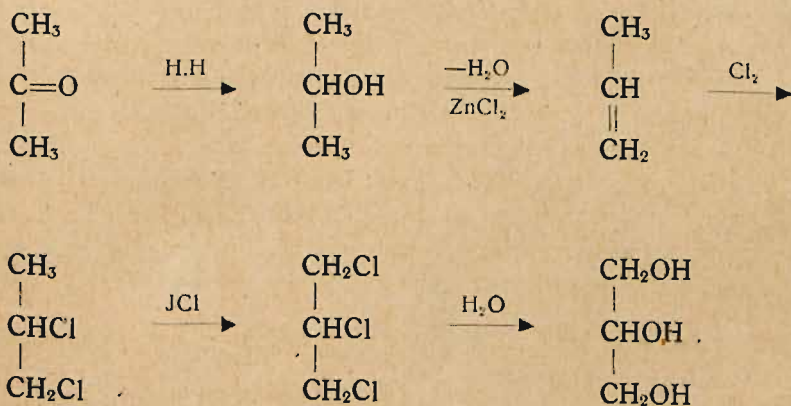


Otrzymał ją po raz pierwszy *Scheele* (1779), ogrzewając oliwę z tlenkiem ołowiu, i nazwał „słodczą z oliwy”, nazwę obecną nadał jej *Chevreul*.

Gliceryna znajduje się w przyrodzie tak w państwie zwierzęcem, jak i roślinnem: jest ona częścią składową tłuszczów i olejów, które są właśnie pełnemi estrami gliceryny i pewnych kwasów jednokarboksylowych, głównie palmítowego: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, stearowego: $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ i nienasyconego olejowego $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$. Jedyną do niedawna drogą otrzymywania gliceryny w technice była hydroliza tłuszczów, dokonywana kilkoma sposobami, jak to będzie opisane w rozdziale o estrach; otrzymany roztwór wodny, zawierający glicerynę w celu jej oczyszczenia poddają następującym ważniejszym operacjom: podparowaniu pod ciśn. zmniejszonem, destylacji z przegrzaną parą wodną oraz usunięciu resztek wody przez ogrzewanie w aparatach próżniowych. Powstanie nowej drogi otrzymywania gliceryny zawdzięczamy czasom wojny światowej (*Connstein i Lü-*

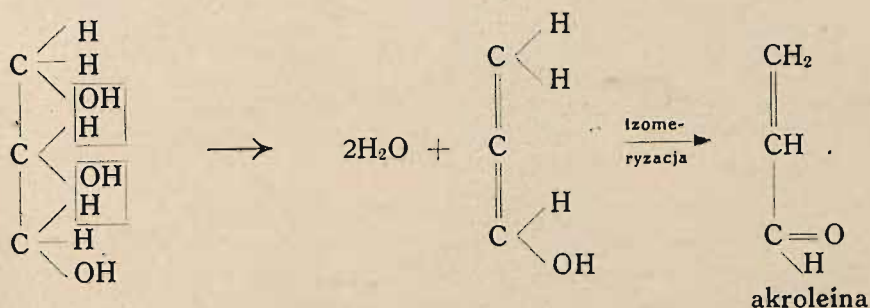
de c k e, 1915—1919). Wiadomo było dawno, że jednym z produktów ubocznych, tworzących się podczas fermentacji alkoholowej, jest gliceryna; bliższe badania tej sprawy pozwoliły zapomocą pewnych zmian w warunkach fermentacji (dodatek siarczynu sodowego) zwiększyć znacznie wydajność gliceryny i wprowadzić ten sposób jej fabrykacji do przemysłu.

Rzeczą ważną teoretycznie, przedewszystkiem w celu ustalenia wzoru budowy gliceryny, jest otrzymanie jej syntetycznie. Wzór podany po raz pierwszy przez Berthelot'a i Boullay'a (1859) został następnie poparty, trudną jak na owe czasy synteza, wykonaną przez Friedel'a i Silv'ę (1872): wychodząc z acetonu, otrzymano jako produkt jego redukcji drugorzędny alkohol propylowy, który pod wpływem chlorku cynkowego uległ odwodnieniu i przeszedł w węglowodór nienasycony — propylen; do niego najprzód pod działaniem chloru przyłączyły się dwa atomy tego chlorowca, a następnie z udziałem jodu, jako przenośnika, atom wodoru w grupie metylowej został zastąpiony przez chlor. W otrzymanym trójchloropropanie, ogrzewanym z wodą, grupy wodorotlenowe stanęły na miejscach atomów chloru:

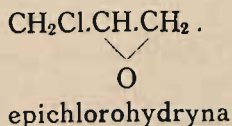
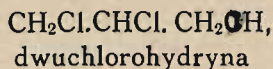
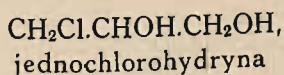


Prosta i bardzo przejrzysta jest synteza gliceryny z alkoholu allylowego zapomocą jego utlenienia nadmanganianem potasowym (Wagner, 1888):

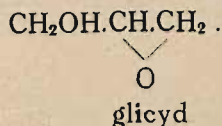
Szybkie ogrzanie samej gliceryny, lub ogrzewanie jej ze stężonym kwasem siarkowym albo z kwaśnym siarczanem potasowym, powoduje odwodnienie i powstanie nienasyconego aldehydu — akroleiny:



Działaniem pręciochlorku fosforu zostają zastąpione atomami chloru wszystkie trzy grupy wodorotlenowe gliceryny; przez działanie chlorowodoru otrzymujemy jedno i dwuchlorohydrynę gliceryny oraz epichlorohydrynę:



Z tej ostatniej, przez podstawienie chloru grupą OH, można otrzymać glicyd:

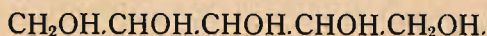


Ten sam produkt powstaje z jednochlorohydryny gliceryny pod wpływem KOH. Jest to ciecz; związek nietrwały o silnie rozwiniętych zdolnościach redukujących.

Alkohole cztero, pięcio, sześć i więcej wodorotlenowe.

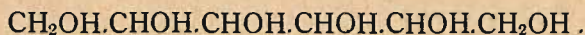
Alkohole czterowodorotlenowe noszą nazwę erytrytów, pięciowodorotlenowe — pentytów, sześciowodorotlenowe — hektytów i t. d. Większe znaczenie posiadają alkohole o normalnej budowie łańcucha. Ich przedstawiciele spotykają się w przyrodzie lub mogą być wytworzone przez redukcję odpowiadających im aldehydów i ketonoalkoholów, czyli węglowodanów prostych. Alkohole te występują w odmianach stereoizomerycznych, są to ciała stałe krystaliczne o smaku słodkim, w wodzie dobrze rozpuszczalne, w alkoholu źle, w eterze nierozpuszczalne.

Z pentytów wymienimy: adonit, arabit, ksylit i ramnit. Pierwsze trzy posiadają wzór płaszczyźniany jednakowy, różnią się tylko między sobą układem atomów w przestrzeni:



Ramnit jest metylo-pentytem.

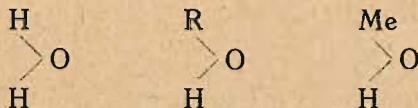
Do hektytów należą: mannit, sorbit, dulcyt, idyt, talit — izomery przestrzenne:



Znamy alkohole i więcej wodorotlenowe. Pod względem chemicznym wszystkie te związki zachowują się w głównych zarysach analogicznie do rozpatrzonych już alkoholów o mniejszej zawartości grup wodorotlenowych.

E T E R Y.

Jeżeli alkohole można wyprowadzać od wody, to można również wysnuć ich analogię formalną z wodorotlenkami metali:



Skoro tak, to podobnie jak wodorotlenkom metali odpowiadają tlenki, alkoholom odpowiadać powinny związki o budowie analogicznej do budowy tlenków: