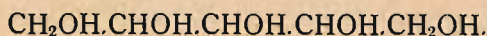


Alkohole cztero, pięcio, sześć i więcej wodorotlenowe.

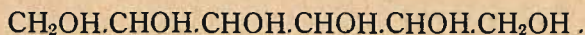
Alkohole czterowodorotlenowe noszą nazwę erytrytów, pięciowodorotlenowe — pentytów, sześciowodorotlenowe — heksytów i t. d. Większe znaczenie posiadają alkohole o normalnej budowie łańcucha. Ich przedstawiciele spotykają się w przyrodzie lub mogą być wytworzone przez redukcję odpowiadających im aldehydów 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.

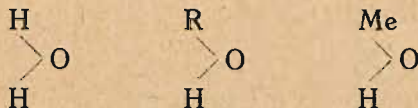
Do heksytów należą: mannit, sorbit, dulcyt, idyt, talit — izomery przestrzenne:



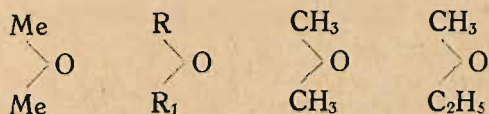
Znamy alkohole i więcej wodorotlenowe. Pod względem chemicznym wszystkie te związki zachowują się w głównych zarysach analogicznie do rozpatrzonych już alkoholów o mniejszej zawartości grup wodorotlenowych.

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:

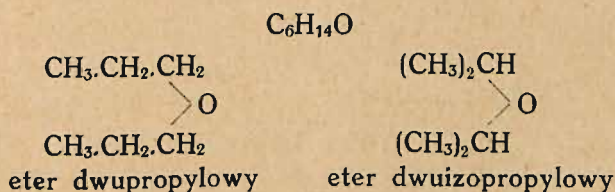


Rzeczywiście, te związki, przewidziane przez teorię, istnieją i nazywają się eterami, — prostymi, gdy z tlenem związane są rodniki jednakowe, mieszanymi, gdy rodniki są różne. Ponieważ tlenki metali uważać można za bezwodniki wodorotlenków, to konsekwentnie etery będą bezwodnikami alkoholów.

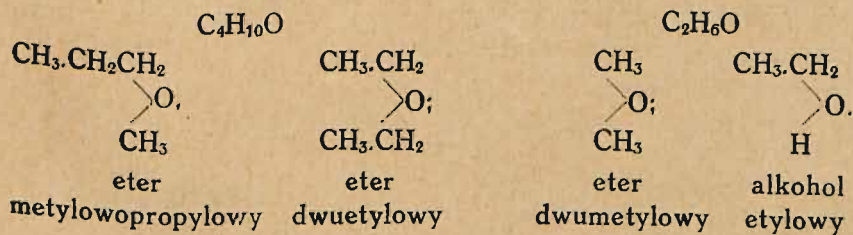
Etery alkoholów jednowodorotlenowych.

Słownictwo ich tworzy się w ten sposób, że do wyrazu eter dodajemy w formie przymiotnikowej nazwy rodników, przy tlenie stojących, np. eter metylowoetylowy; dla eterów prostych utarły się nazwy takie, jak eter metylowy, etylowy i t. d., zamiast dwumetylowy, dwuetylowy.

W klasie eterów, oprócz izomerji, wywołanej różnicą w budowie łańcuchów, np.:



spotykamy jeszcze inny rodzaj izomerji, nazywanej metamerją, uwarunkowanej różnicą w ciężarze cząsteczkowym reszt, związanych z tlenem. W tym sensie nie tylko pewne etery są między sobą metameryczne, lecz i pewne etery z pewnemi alkoholami:



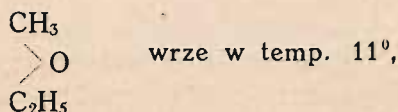
Otrzymywanie eterów polega na współdziałaniu chlorowcoalkylów z alkoholami:



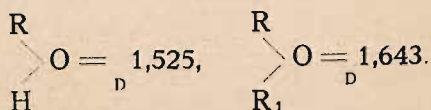
Niektóre etery udaje się otrzymywać wprost z alkoholów przez ich ogrzewanie w obecności nieznacznych ilości dosyć różnorodnych ciał nieorganicznych, działających katalitycznie.

Pierwsze dwa etery są to w zwykłych warunkach gazy:

$(\text{CH}_3)_2\text{O}$ wrze w temp. — 23° , zestala się w temp. — 129° (Olszewski, 1884).



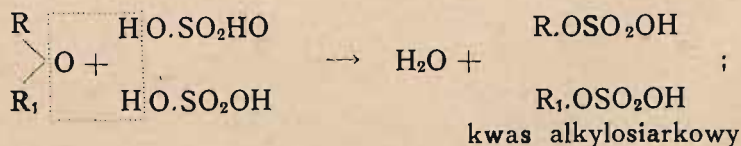
inne etery — to ciecze lub ciała stałe. Ich temperatury wrzenia są znacznie niższe od punktów wrzenia metamerycznych z nimi alkoholów; różnica w wiązaniu tlenu z jednym rodnikiem i wodorem (alkohole) i z dwoma rodnikami (etery) wywołuje różnicę w refrakcji atomowej tlenu:

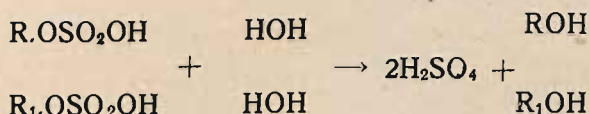


W wodzie etery początkowe rozpuszczają się źle, dalsze są nierozpuszczalne; w alkoholu, w eterze wszystkie rozpuszczają się dobrze.

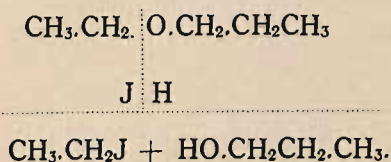
Przedstawiciele tej klasy są to związki trwałe, odporne na czynniki chemiczne. Ważniejsze reakcje są następujące:

1. Etery, ogrzewane z wodą i dodatkiem kwasu siarkowego, ulegają hydrolizie na alkohole, przechodząc przez kwaśne estry kwasu siarkowego — kwasy alkylosiarkowe:



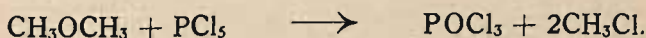


2. Pod działaniem jodowodoru rozpadają się na jodek alkylu i alkohol:



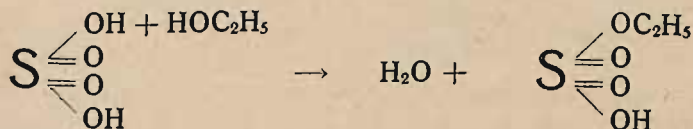
W przypadku eterów mieszanych reakcja główna idzie w kierunku wytworzenia jodku o mniejszym łańcuchu, a więc alkoholu o łańcuchu większym.

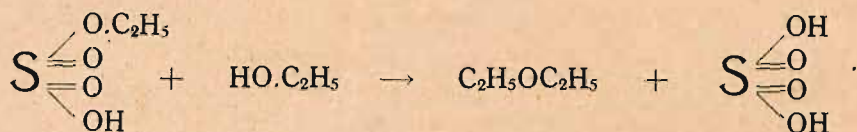
3. Z pięciochlorkiem fosforu tworzą się chlorki alkylów:



4. W stosunku do chlorowców etery zachowują się podobnie jak węglowodory, t. j. następuje wymiana wodorów w rodnikach na chlorowce.

Eter dwuetylowy. Najważniejszym przedstawicielem tej gromady związków jest eter dwuetylowy, zwany potocznie wprost eterem lub eterem siarczanym. Został on po raz pierwszy otrzymany z alkoholu i kwasu siarkowego w XVI wieku (Valerius Cordus, 1560), wyjaśnienia zaś przebiegu tej reakcji dokonał dopiero Williamson w roku 1851: przez ogrzewanie alkoholu ze stężonym kwasem siarkowym powstaje woda i niepełny ester etylowy kwasu siarkowego — kwas etylosiarkowy, z niego pod wpływem nowych ilości alkoholu nie powstaje ester pełny, lecz eter dwuetylowy i z powrotem kwas siarkowy.





Z równań powyższych wynika, że, wchodząc w reakcję, cząsteczka kwasu siarkowego zostaje następnie zregenerowana; należałoby tedy wnioskować, że zapomocą pewnej niewielkiej ilości kwasu siarkowego można przeprowadzić w eter nieskończenie wiele alkoholu. Praktyka jednak wskazuje, że pewna ilość kwasu siarkowego może przemienić w eter dosyć znaczne, lecz ograniczone ilości alkoholu, gdyż zawartość kwasu zmniejsza się stopniowo wskutek tego, że w warunkach reakcji utlenia on częściowo alkohol, a sam redukuje się na dwutlenek siarki i wodę.

Eter dwuetylowy jest to ciecz bezbarwna o charakterystycznym zapachu, jego ciężar właściwy w $17^\circ = 0,720$, wrze w temp. $36,5^\circ$, zestalony topnieje w temp. — 115° . W rozczynnikach organicznych rozpuszcza się dobrze, w wodzie — źle, w nim zaś rozpuszcza się wiele ciał organicznych, a także nieorganicznych, osobiście haloidki metali ciężkich: złota, ołowiu, żelaza, cyny, rtęci. Łączy się z chlorowcowodorami, dając nietrwałe produkty przyłączenia, np.: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{HJ}$ (temp. topn. — 18°).

Podobnie reaguje z jodkiem lub bromkiem magnezu, tworząc połączenie: $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{MgJ}_2$.

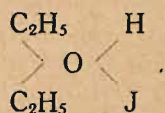
Mieszanina eteru z powietrzem zapalona wybucha. Pod wpływem ozonu lub też w czasie długiego przechowywania wytwarza się z eteru nieznaczna ilość produktu łatwo wybuchającego, prawdopodobnie o wzorze: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_3$. W przechowywanym dłużej eterze, zwłaszcza gdy nie był zabezpieczony od światła, znaleźć można dwutlenek wodoru, aldehyd i kwas octowy. Eter z chlorem na świetle reaguje energicznie: krople eteru, wpuszczane do naczynia z chlorem, zapalają się; jego mieszanina z chlorem, wystawiona na bezpośrednie działanie promieni świetlnych, wybucha. W świetle rozproszonym reaguje z chlorem podobnie do węglowodorów nasyconych; wodory rodników ulegają zamianie i to w ten sposób, że najprzód stopniowo zostają zastąpione wodory jednego rodnika, a następnie drugiego aż do wytworzenia się związku $\text{C}_4\text{Cl}_{10}\text{O}$ — ciała stałego krystalicznego.

Z eteru dwuetylowego korzystamy do celów rozmaitych: odgrywa on rolę dosyć znaczną jako rozpuszczalnik; jego ciepło parowania wyzyskują w medycynie do obniżania temperatury, a przez to znieczulania powierzchownego przy drobnych operacjach chirurgicznych; w mieszaninie z alkoholem (1 cz. eteru i 3 cz. alkoholu) pod nazwą anodyny, bywa stosowany w małych ilościach do wewnątrz, działa bowiem pobudzająco; oddychanie parą eteru, podobnie jak i parą chloroformu, wywołuje narkozę; nałóg przyjmowania eteru do wewnątrz działa podobnie, jak i nałóg pijaństwa, skutki jednak są niebezpieczniejsze — prędsza ruina organizmu.

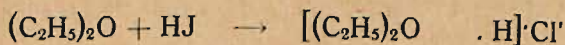
Związki oksonowe.

Zaznaczyliśmy wyżej, że eter dwuetylowy daje związki z chlorowcowodorami, a także z jodkiem lub bromkiem magnezu. Zdolność do wytwarzania takich związków addycyjnych z kwasami i solami kwasów chlorowcowodorowych została zauważona nietylko w klasie eterów (Friedel, Mc. Intosh), lecz również w gromadzie alkoholów, aldehydów, ketonów i kwasów (Baeyer i Villiger).

Po zapoznaniu się z cechami tych połączeń znaleziono tak w sposobie tworzenia się, jak i w wielu ich własnościach, dużo analogii z solami amonowemi. Na tej podstawie wyrażono pogląd, że zawierają one czterowartościowy atom tlenu i nazwano je „solami oksonowemi”, nadając odpowiednie wzory, jak np.:



Jednakże na podstawie tego poglądu nie można wytłumaczyć ogólnie znanych przypadków łączenia się różnorodnych związków organicznych z kwasami lub solami w stosunkach innych, niż cząsteczka na cząsteczkę. Lepiej oprzeć tłumaczenie budowy tego rodzaju produktów przyłączenia na teorii Wernera, uważając je za „połączenia koordynacyjne”, w których występują wartościowości uboczne, a więc np.:





Ten drugi punkt widzenia pozwala na włączenie do tejże kategorii także i wodników, tak często spotykanych w związkach organicznych.

Etery alkoholów wielowodorotlenowych.

Etery te mogą być niepełne i pełne, np.:



Pierwsze zachowują się jak alkohole i etery, drugie jak etery. Tlenki organiczne (patrz str. 69) mogą być również rozpatrywane jako etery wewnętrzne; w swych reakcjach więcej zgodne z eterami są tlenki szeregu γ , δ , natomiast α tlenki, jak widzieliśmy, ulegają takim przemianom, do których typowe etery nie są zdolne.

ALDEHYDY I KETONY.

W dziale pochodnych chlorowcowych węglowodorów mieliśmy sposobność wspomnieć o rodnikach aldehydowych i ketonowych (patrz str. 42, 43):



Z nich możemy wyprowadzić aldehydy i ketony przez wysycenie dwóch wolnych wartościowości grupami wodorotlenowymi i odjęcie cząsteczki wody:

