

Alk. norm.	Cieź. wż.	punkt wrzen.
$C_8 H_{17} OH$ . . . . .	0,839 . . . . .	197,5 °
$C_9 H_{19} OH$ . . . . .	0,842 . . . . .	213 °

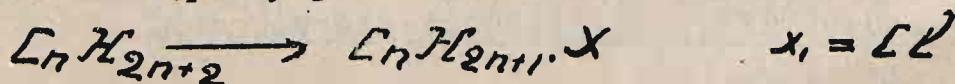
Z tablicy tej widzimy, że ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego wzrasta ciężar właściwy i punkt wrzenia.

Pierwszorzędowe alkohole wrą w temperaturze wyższej niż drugorzędowe, a te znowu mają punkt wrzenia wyższy od alkoholi trzeciorzędowych.

### III. CHLOROWCOWE POCHODNE WĘGLOWODORÓW.

#### /Haloidki alkyłowe/.

Rozważamy je jako węglowodory, w których jeden wodor jest zastąpiony przez jakikolwiek chlorowiec



$$X_1 = Cl$$

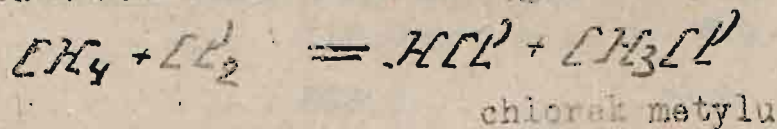
$$X_2 = Br$$

$$X_3 = I$$

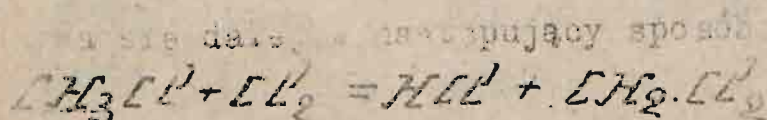
$$X_4 = F$$

#### Metody otrzymywania

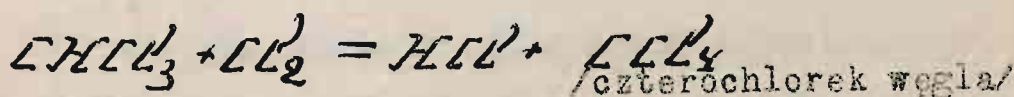
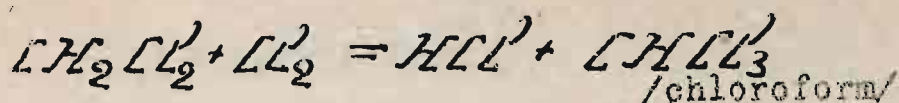
Działaniem chlorowców na węglowodory nasycone:



Reakcja ta nie zatrzymuje się jednak na tej fazie

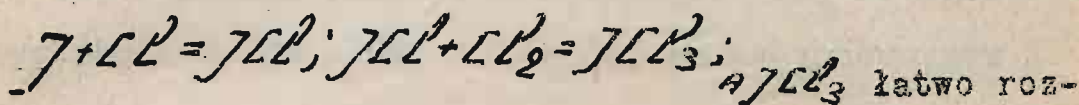


chlorak metylenu



Metoda ta nie jest wygodną z tego względu, że nie możemy uchwycić każdej fazy osobno.

Jako katalizatora używamy często jodu, gdyż

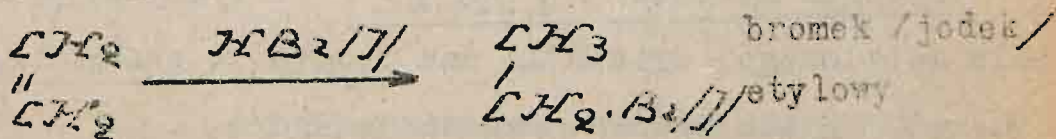


kłada się na  $ICl + \underline{2Cl}$ , a ten działa o wiele energiczniej niż  $Cl_2$  wprowadzany bezpośrednio.

Często używamy także pięciochlorku antymonu, rozkładając go na:  $SbCl_5 = SbCl_3 + \underline{2Cl}$ , ten również działa energiczniej niż  $Cl_2$  wprowadzany bezpośrednio.

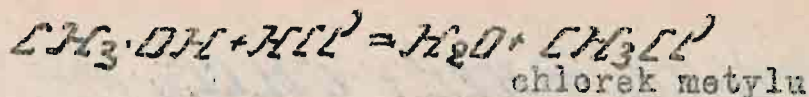
Jeżeli chodzi o otrzymanie bromku, postępujemy analogicznie, używając jako katalizatora  $AsBr_3$

2. Z węglowodorów nienasyconych:

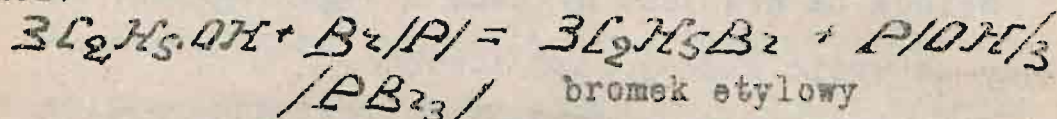


Reakcja ta najlepiej zachodzi z  $H_2$ , trudno z  $HCl$ .

3. Z alkoholu:

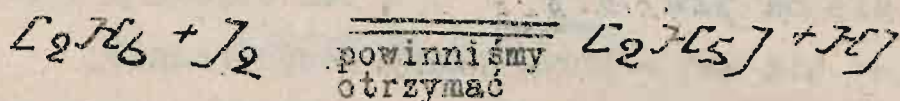


Jeżeli chodzi o otrzymanie bromków, działamy na alkohol bromowodorem w obecności fosforu, gdyż brom z fosforem daje  $PBr_3$ , działający bardzo energicznie na alkohol:

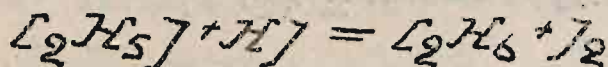


Metoda ta jest najpraktyczniejsza.

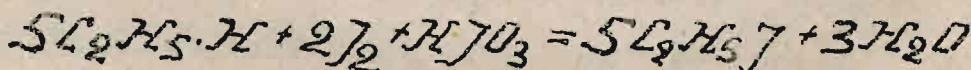
Z węglowodorów nie możemy otrzymać wprost jodków, gdyż:



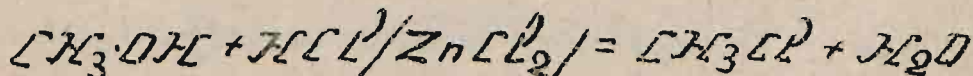
jednak jodowódór rozkłada  $C_2H_5J$ :



Aby zapobiec rozkładowi, używamy kwasu jodowego:



CHLOREK METYLOWY / $C_2H_5.Cl$ / otrzymujemy z alkoholu metylowego, działając nań  $HCl$  w obecności  $ZnCl_2$  /jako środka odwadniającego/:



Jeżeli chcemy otrzymać bromek metylowy / $C_2H_5.Br$ /

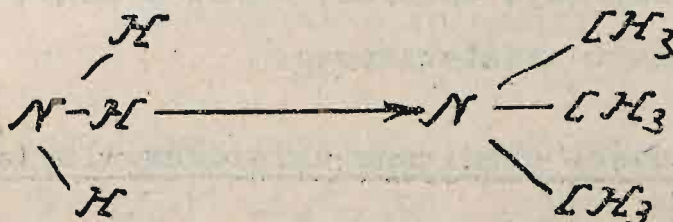


działamy na  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  bromem w obecności fosforu:



Metoda Dumas'a i Peligot'a /1836/

Przy fabrykacji cukru pozostaje jako produkt odpadkowy melasa, zawierająca wiele związków azotowych, między innymi  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  t.zw. trójmetyloaminę jest to amonjak, w którym wszystkie atomy wodoru zostały zamienione przez rodnik  $\text{C}_2\text{H}_5$ .



Z trójmetyloaminy możemy otrzymać związek o wzorze:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N.HCl}$ , który rozkłada się na



$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  bywa używany w medycynie do miejscowego znieczulenia.

Tabl. IV

Własności fizyczne haloidków alkylowych.

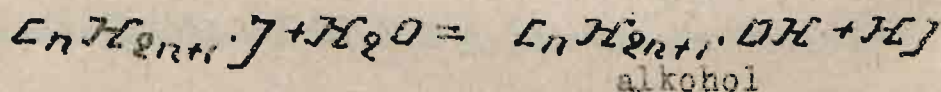
Rodnik	Chlorek	Bromek	Jodek
	P.w. C.wł.	P.w. C.wł.	P.w. C.wł.
$\text{C}_2\text{H}_5$	-23° 0,952	4,5° 1,732	4,5° 2,93

Rodnik	Chlorek		Bromek		Jodek	
	P.w.	C.wł.	P.w.	C.wł.	P.w.	C.wł.
$C_2H_5$ . . . .	12°	0,918	38,4°	1,468	72,8°	1,944
$C_3H_7$ . . . .	46°	0,912	71,0°	1,383	102,5°	1,786
$C_4H_9$ . . . .	18°	0,907	101,0°	1,305	130,0°	1,643
$C_5H_{11}$ . . . .	107°	0,901	129,0°	1,246	158,0°	1,543

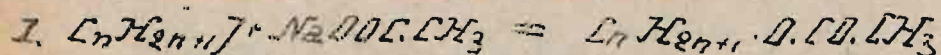
Z tabelki tej widzimy, że ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego ciężar właściwy zmniejsza się. Najmniejszy ciężar właściwy mają chlorki. Punkt wrzenia wzrasta ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego.

### Własności chemiczne haloidek alkylowych.

Haloideki alkylowe /zwłaszcza jodki/ są chemicznie nadzwyczaj czynne. Pod działaniem wody powstaje z haloidek alkohol:



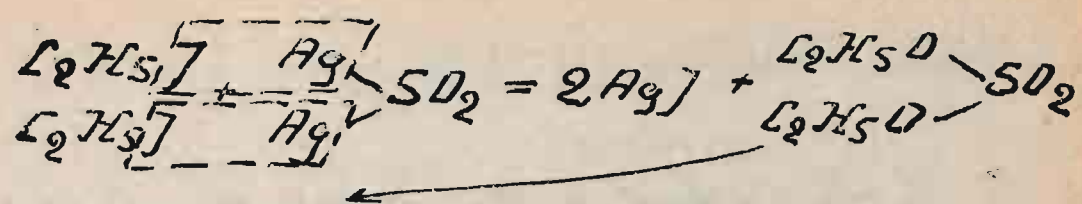
Pod działaniem soli sodowych, potasowych lub srebrowych kwasów organicznych lub nieorganicznych przechodzą haloideki w estry tych kwasów:



octan sodu

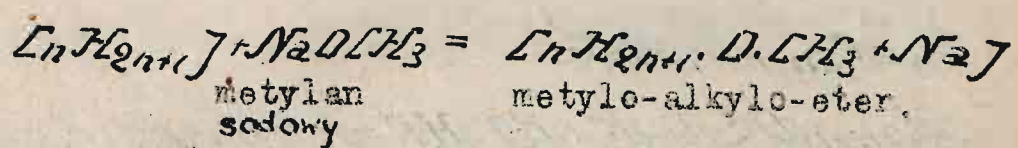
ester alkylowy kw. octowego

2.

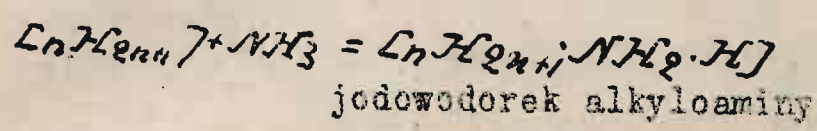


siarczian alkylowy czyli ester alkylowy kw-siark

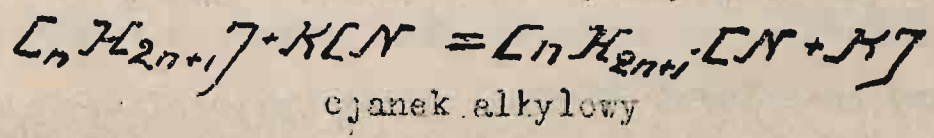
Pod działaniem alkoholów powstają estery:



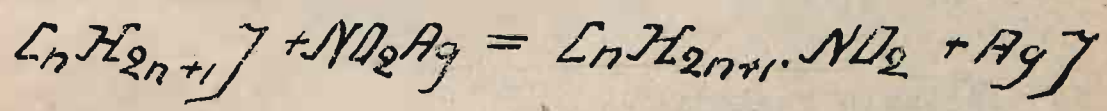
Pod działaniem amonjaku powstają aminy



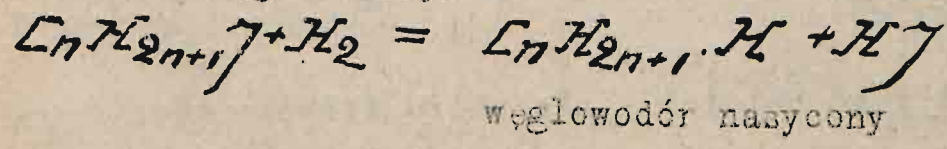
Pod działaniem KCN powstają cjaniki:



Działając na haloidek alkylowy azotynem srebra, otrzymamy związek:



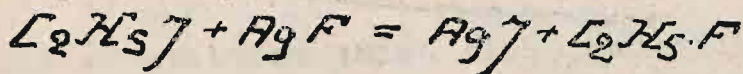
Pod działaniem wodoru in statu nascendi- haloideki przechodzą w węglowodory:





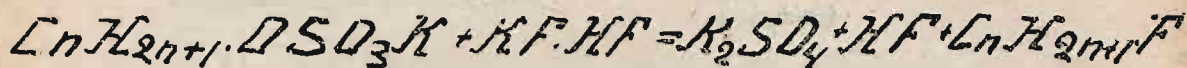
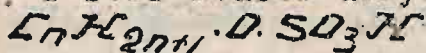
FLUORKI ALKYLÓWE otrzymujemy:

1. Z jodku etylowego:

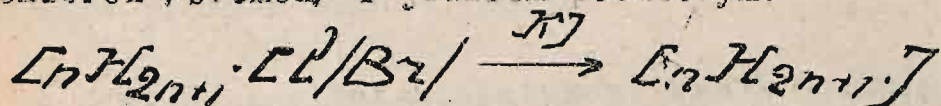


fluorek etylowy

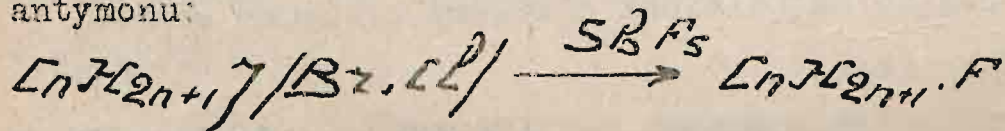
2. Z soli kwasów alkylo-siarkowych o ogólnym wzorze:



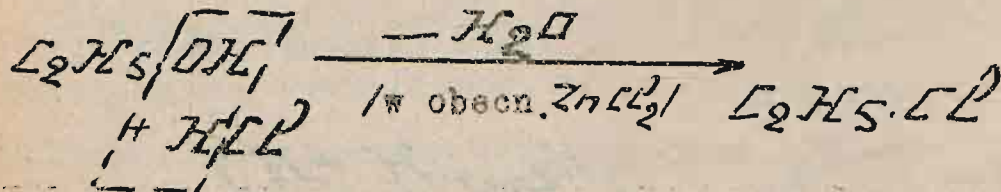
Aby przejść do chlorku /bromku/ do jodku, gotujemy chlorek /bromek/ z jodkiem potasowym:



Aby przejść od chlorku /bromku, jodku/ do fluoru, działamy na chlorek /bromek, jodek/ pięciofluorkiem antymonu:



Na podstawie reakcji:

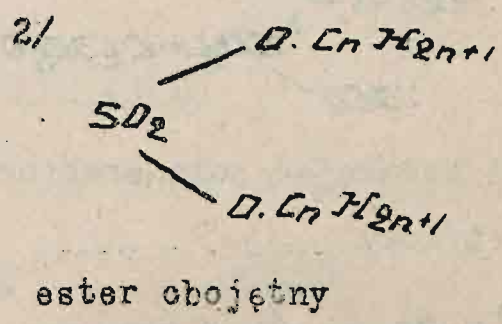
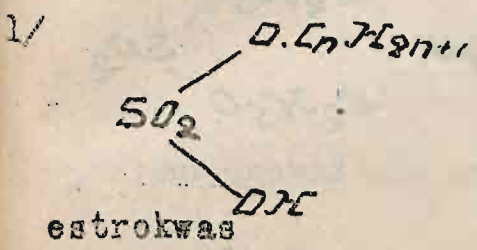


możemy rozpatrywać haloidki jako estry kwasów chlorowco - wodorowych.

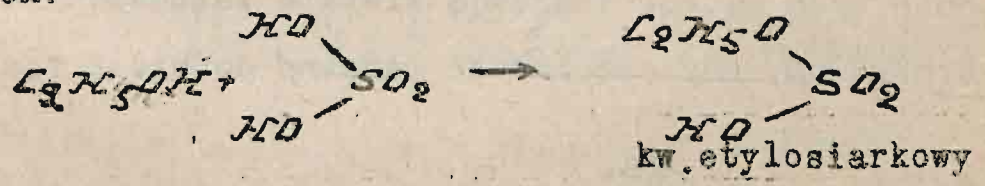
ESTRY KWASU SIARKOWEGO.

Kwas siarkowy ma budowę  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{SO}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ ; zamieniając jeden wodór metalem, otrzymamy sól kwaśną  $\begin{array}{c} \text{ONa} \\ | \\ \text{SO}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  zamieniając oba wodory metalami otrzymamy sól obojętną  $\begin{array}{c} \text{ONa} \\ | \\ \text{SO}_2 \\ | \\ \text{ONa} \end{array}$

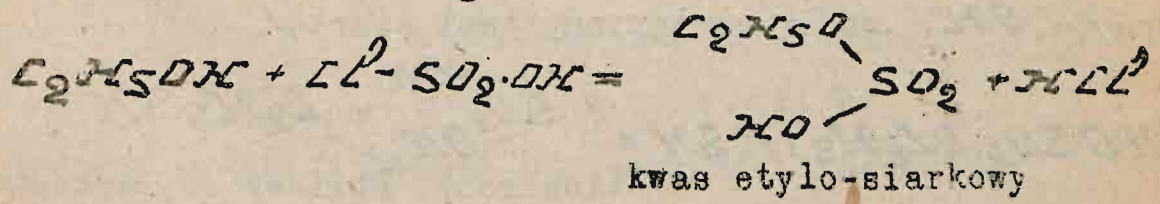
Analogicznie estry kwasu siarkowego; rozróżniamy:



Estrokwasy otrzymujemy łatwo z alkoholi pierwszorzędowych:

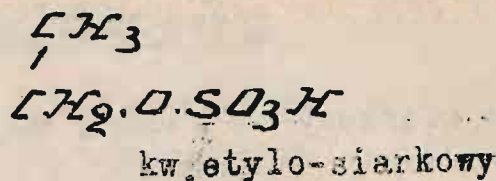
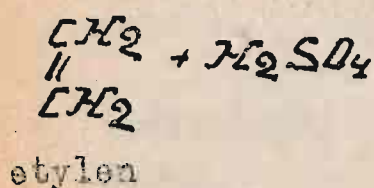


Można je też otrzymać, dodając kroplami alkoholu do kwasu chlorosulfonowego:



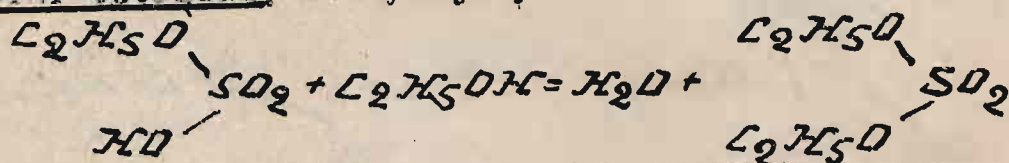


Otrzymujemy je też z węglowodorów nienasyconych:

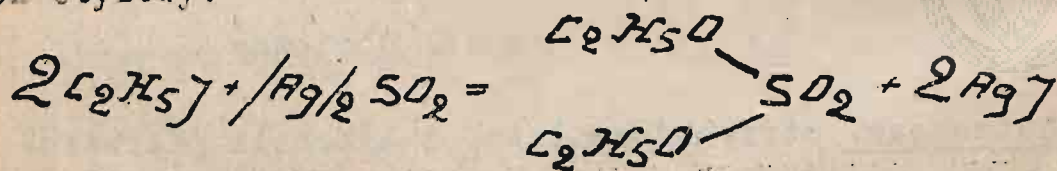


Nadmiar wolnego kwasu siarkowego usuwamy węglanem baru, tworzy się siarczan baru /nierozpuszczalny w wodzie/ i siarczan etylo-barowy/ rozpuszczalny w wodzie/.

ESTRY OBOJETNE otrzymujemy z estrokwasów:

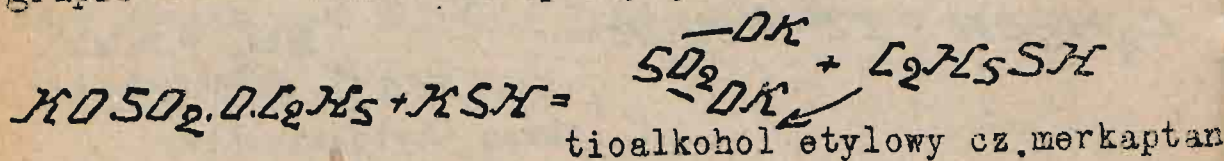


lub też działając solą srebrową kwasu siarkowego na jodek etylowy:

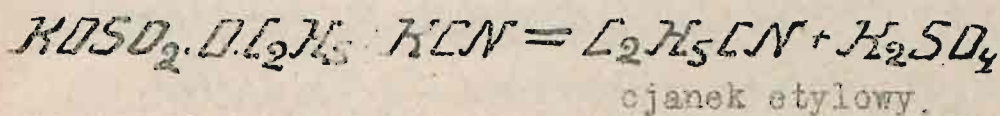


Sole tych estrów znajdują wielkie zastosowanie przy syntezach, gdyż są bardzo podatne do wielu reakcji.

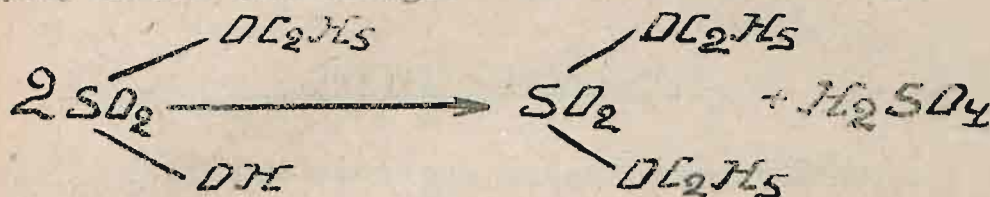
Działając wod<sup>Ro</sup>siarczkiem potasu na etylosiarczan potasu, otrzymamy związek analogiczny do alkoholu /w grupie  $\text{OH}$  wodór zastąpiony jest siarką/.



Działając cjankiem potasu na etylosiarczan potasu, otrzymamy cjanek:

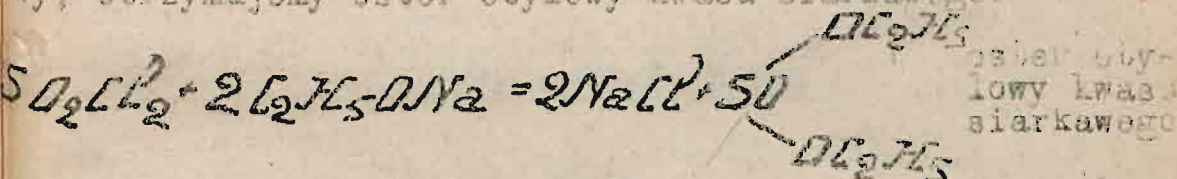


Destylując kwas etylo-siarkowy, otrzymamy ester wolny kwasu siarkowego:



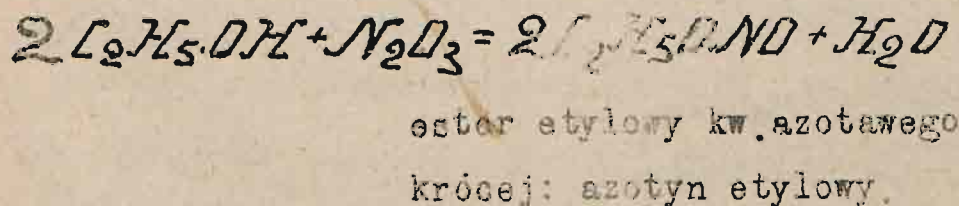
### ESTRY KWASU SIARKAWEGO

Działając chlorkiem kwasu siarkowego na etylen sodowy, otrzymujemy ester etylowy kwasu siarkowego:



### ESTRY KWASU AZOTAWEGO otrzymujemy:

1/ Działając na alkohole bezwodnikiem azotawym:



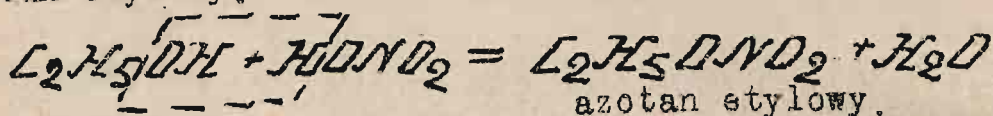
Azotyn amylowy znajduje zastosowanie w medycynie

/dla złagodzenia skurczu mięśni/. Otrzymujemy go z alkoholu amylnego:

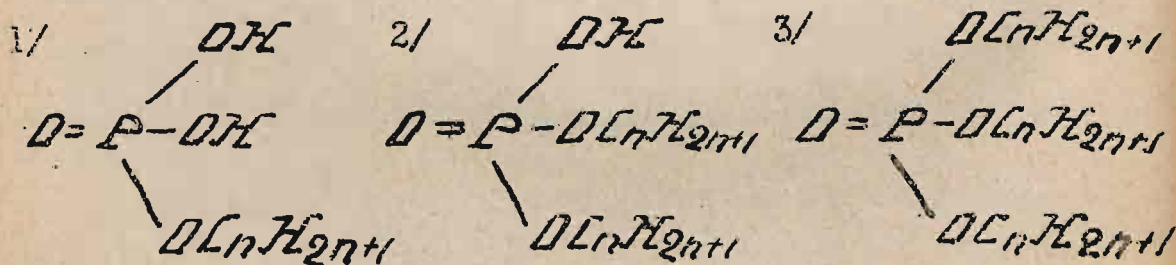


### ESTRY KWASU AZOTOWEGO.

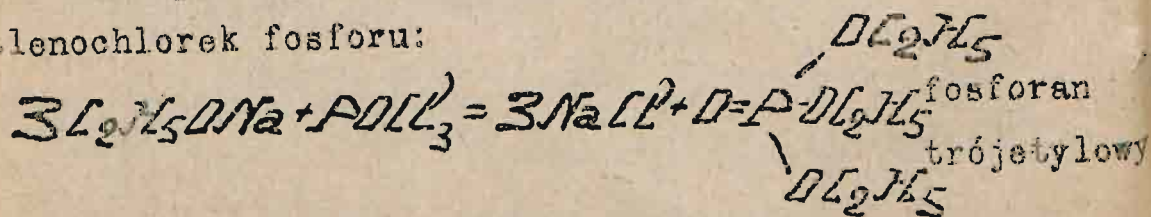
Działając stężonym kwasem azotowym na alkohol etylowy, otrzymujemy ester etylowy kwasu azotowego, inaczej azotan etylowy.



### ESTRY KWASU FOSFOROWEGO.

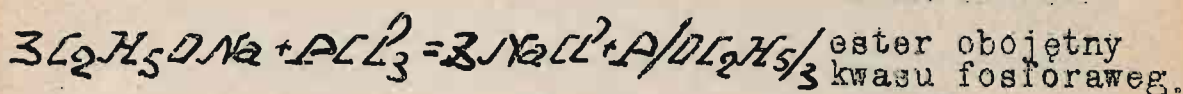


Otrzymujemy je, działając alkoholem sodowym na tlenochlorek fosforu:



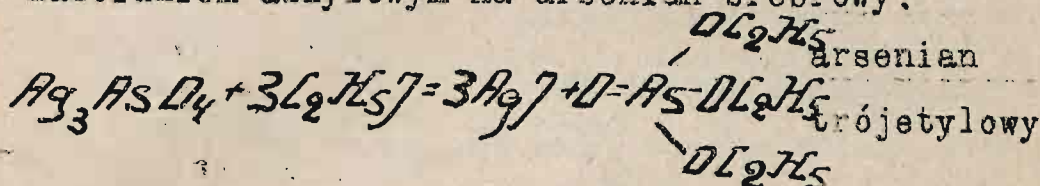


ESTRY KWASU FOSFORAWEGO wytwarzamy:



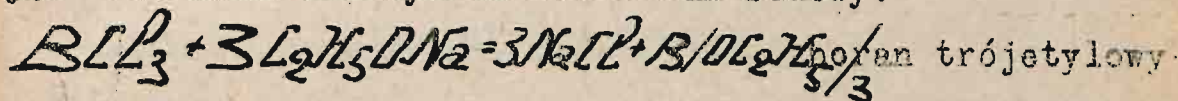
ESTRY KWASU ARSENAWEGO wytwarzamy, działając

haloidkiem alkylowym na arsenian srebrowy:

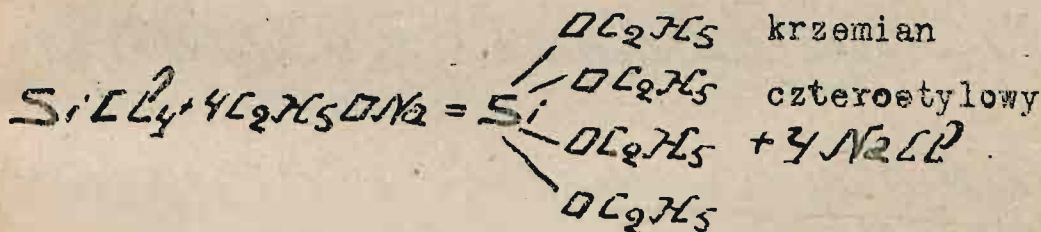


ESTRY KWASU BOROWEGO otrzymujemy działając

chlorkiem borowym na alkohol sodowy:



ESTRY KWASU KRZEMOWEGO

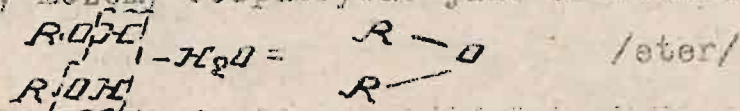


#### IV ETERY.

Zastępując w alkoholu wodór w grupie  $OH$  rodnikiem alkylowym otrzymujemy "eter".



Etery możemy rozpatrywać jako bezwodniki alkoholi

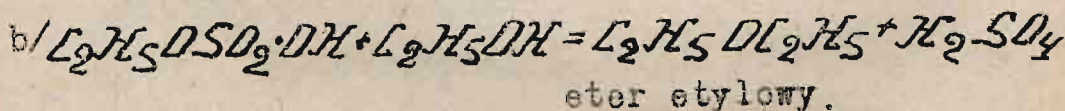
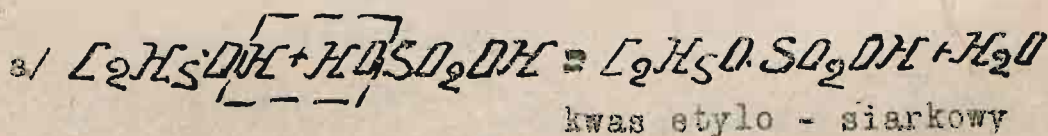


Jeżeli rodniki, występujące w eterach są jednako-  
we, wówczas mamy do czynienia z eterami prostymi, gdy  
różne - z eterami mieszanymi.

Wzór ogólny eterów  $[\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{O} / \text{C}_n\text{H}_{2n+1}]$  taki sam, jak  
alkoholów wskazuje, że człony tych dwóch szeregów są i-  
zomeryczne. Taką izomerję nazywamy "Metomerja".

### METODY OTRZYMYWANIA.

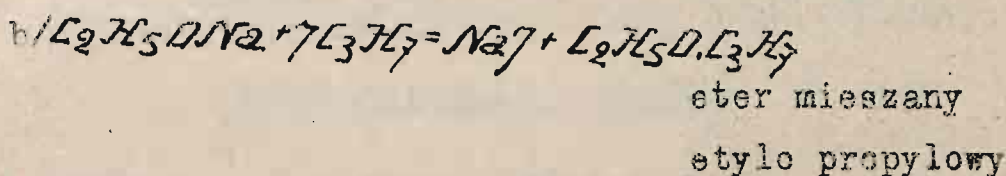
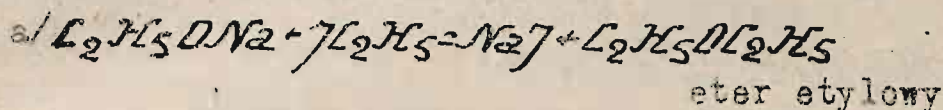
1/ Działaniem stężonego kwasu siarkowego na alko-  
hole:



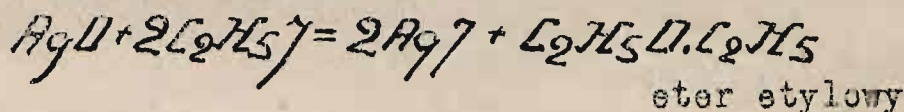
Eter etylowy został podobno poraz pierwszy otrzy-  
many w 1544 roku przez Valerjus'a Curdus'a. Działał on  
stężonym kwasem siarkowym na alkohol, otrzymany przez  
destylację wina. Soussure /1807/ i Gay-Lussac /1815/  
zbadali skład eteru etylowego  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  / a w

1851 r. Williamson wykazał, że pod działaniem stężonego kwasu siarkowego na alkohol etylowy tworzy się na-  
przód kwas etylosiarkowy, a ten pod działaniem drugiej  
cząsteczki alkoholu wydziela z powrotem jedną cząstecz-  
kę kwasu siarkowego i pozostaje eter etylowy.

2/ Jednocześnie Williamson podał syntetyczną me-  
todę otrzymywania eteru, polegającą na działaniu haloid-  
ków alkylowych na alkoholany sodowe.



3/ Działaniem haloidków alkylowych na tlenek srebrowy:



W praktyce otrzymują eter etylowy, biorąc na 5 czę-  
ści 90 %-ego alkoholu etylowego około 9 części stężonego  
kwasu siarkowego i ogrzewając do 140 stopni /w tej tem-  
peraturze wytwarza się kwas etylo - siarkowy/, następ-  
nie dodają jeszcze 4 - 5 części alkoholu etylowego. O-  
trzymany produkt jest mieszaniną eteru z wodą. Chcąc  
otrzymać eter zupełnie bezwodny, należy otrzymaną mie-  
szaninę wyklócić z wapnem niegaszonym, które pochłania



wodę.

Etery w przeciwieństwie do alkoholi nie rozpuszczają się w wodzie. Jeżeli skłócimy w rozdzielaczu równe objętości wody i eteru, otrzymamy dwie warstwy, wskazujące, że te 2 ciecze nie mieszają się ze sobą.

Niemniej jednak pewna część eteru wejdzie do wody a pewna część wody do eteru. Obecność wody w eterze wykazać można zapomocą bezwodnego siarczanu miedziowego: tworzy się błękitny pięciowodny siarczan miedziowy.

Aby wykazać obecność eteru w wodzie, ogrzewamy ją i zapalamy wydzielające się pary eterowe:

Tabl. V. Własności fizyczne eterów.

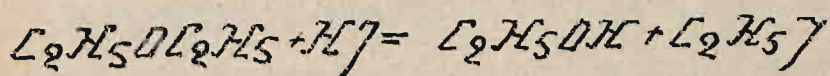
Eter	P-t wrzenia	Cięż. właściwa
$C_2H_6O$ . . . . .	2,6° . . . . .	0,731 /4°/
$C_4H_{10}O$ . . . . .	34,6° . . . . .	0,763 /0°/
$C_6H_{14}O$ /n/. . . . .	90,7° . . . . .	0,784 /0°/
$C_6H_{14}O$ /izo/. . . . .	69,° . . . . .	0,756 /21°/
$C_8H_{18}O$ /n/. . . . .	141° . . . . .	0,762 /15°/
$C_8H_{18}O$ /drugorzęd/. . . . .	121° . . . . .	0,794 /0°/
$C_8H_{18}O$ /izo/. . . . .	122° . . . . .	0,803 /17°/
$C_{10}H_{22}O$ /izo/. . . . .	170° . . . . .	
$C_{16}H_{34}O$ /n/. . . . .	280° . . . . .	
$C_{32}H_{66}O$ /n/. . . . .	55° . . . . .	

Podobnie, jak i w innych szeregach homologicznych, zauważamy, że ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego punkt wrzenia wzrasta. Eter normalny ma punkt wrzenia wyższy od izo. Ciężar właściwy wzrasta ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego.

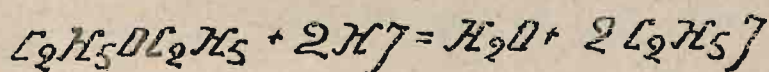
### Własności chemiczne.

W przeciwieństwie do alkoholi sól metaliczny nie wydziela z eterów wodoru. Z kwasami, alkaljami i pięciochlorkiem fosforu na zimno etery nie dają reakcji.

Pod działaniem kwasu jodowodorowego etery już na zimno rozkładają się na alkohol i haloidek alkylowy:



Pod działaniem dwóch cząsteczek kwasu jodowodorowego etery rozkładają się na haloidek alkylowy i wodę:



### V. TIO - ALKOHOLE I TIO - ETERY.

Tio-alkohole	mają	ogólny wzór	$C_nH_{2n+1}S-H$	} analogja z siarko wodem: $H-S-H$
Tio-etry	"	"	$C_nH_{2n+1}S-C_nH_{2n+1}$	

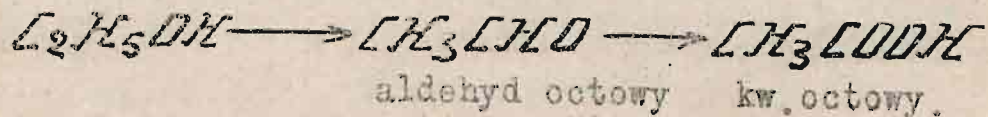
Tio-alkohole ze względu na energiczne łączenie się z rtęcią nazywamy "Merkaptanami" /corpus mercuriooptum/

Zgodnie z nomenklaturą genewską będziemy je zwali



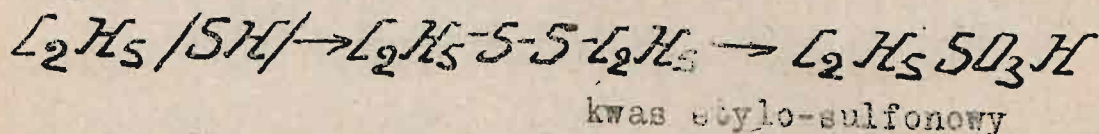
metan - tiol, etan - tiol. i t.d.

Utleniając zwykły alkohol, otrzymamy aldehyd, a następnie kwas:



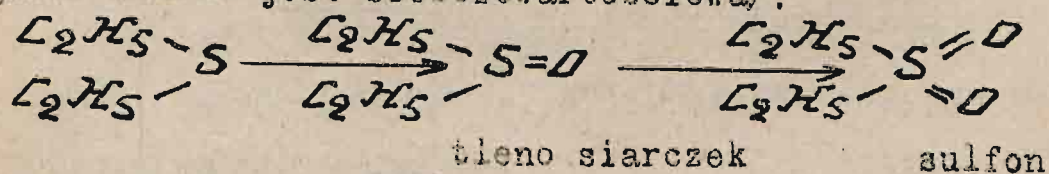
Tutaj rodnik uległ modyfikacji.

Utleniając tio-alkohol, otrzymamy dwusiarczek, a ten przez dalsze utlenienie przechodzi w kwas etylo-sulfonowy:



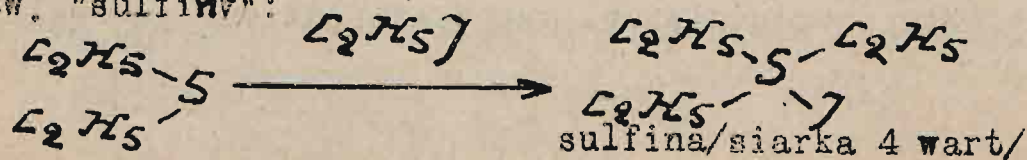
Tu zaszła zmiana w grupie charakterystycznej **SH**.

I tio-etry zachowują się inaczej przy utlenianiu niż zwyczajne etery; utleniając tio-eter, otrzymamy tleno-siarczek, / **S** czterowartościowa/, ten przez dalsze utlenienie daje nowy typ związków, zwanych "sulfonami" /gdzie siarka jest sześciowartościowa/:



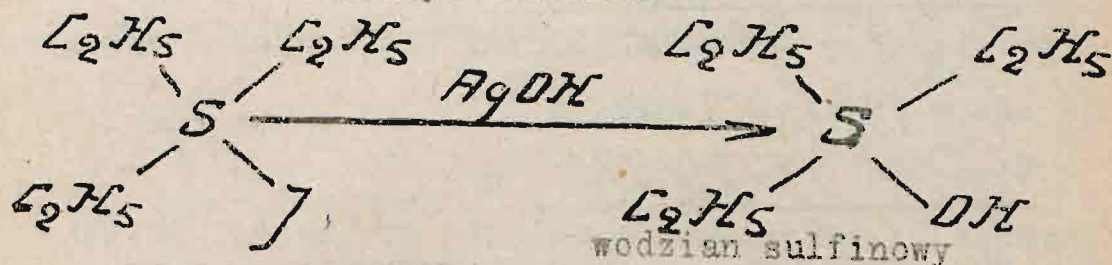
/siarka jest 4 wart/ /siarka jest 6 wart/

Tio-etry przyłączają haloidki alkyłowe, tworząc t.zw. "sulfiny":



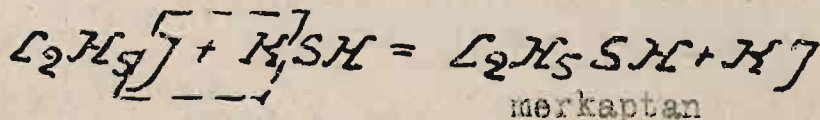


Sulfiny pod wpływem wilgotnego tlenku srebrowego przechodzą w wodziany sulfinowe:

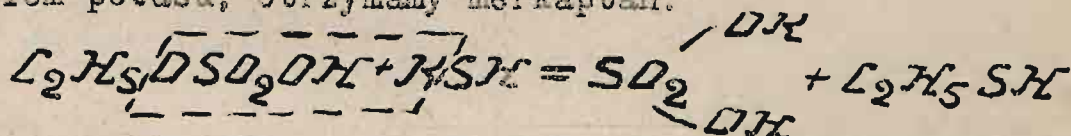


Tio-alkohole otrzymujemy w analogiczny sposób jak alkohole, używając jako produktu wyjściowego związków siarkowych.

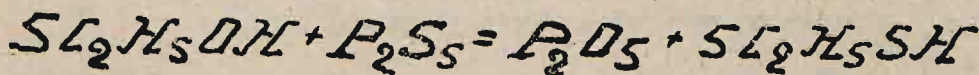
1/ Działając na haloidki alkilowe wodosiarczkiem potasu, otrzymamy wodosiarczek etylowy czyli merkaptan:



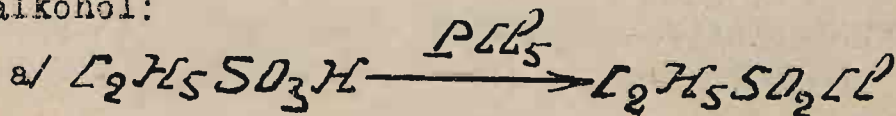
2/ Działając na siarczan jednoetylowy wodosiarczkiem potasu, otrzymamy merkaptan:

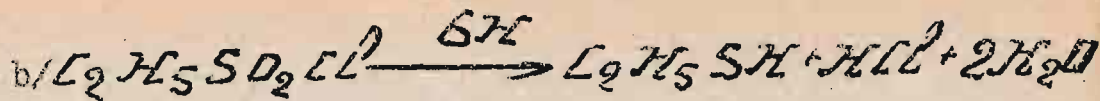


3/ Działając pięciosiarczkiem fosforu na alkohol zastępujemy w nim tlen siarką i otrzymujemy merkaptan:



4/ Zastępując w kwasie sulfonowym jedną grupę chlorem, otrzymamy związek, redukując który otrzymamy tio-alkohol:



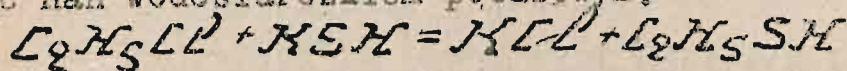


Metan-tiol /  $\text{CH}_3\text{SH}$  /.

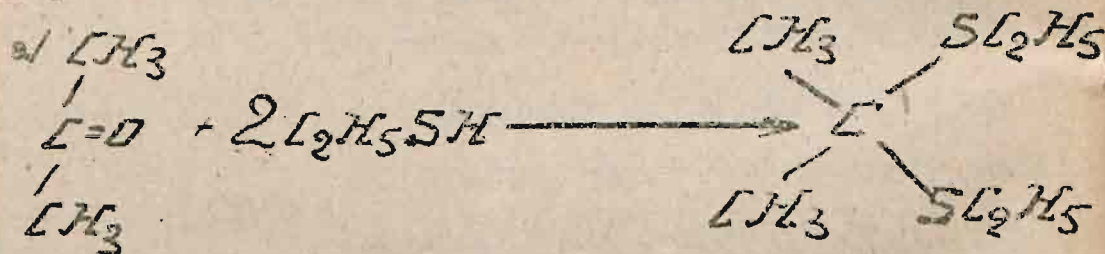
tworzy się przy fermentacji ciał białkowych i wywiązuje się w kieszkach ludzkich

Etan-tiol /  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  /.

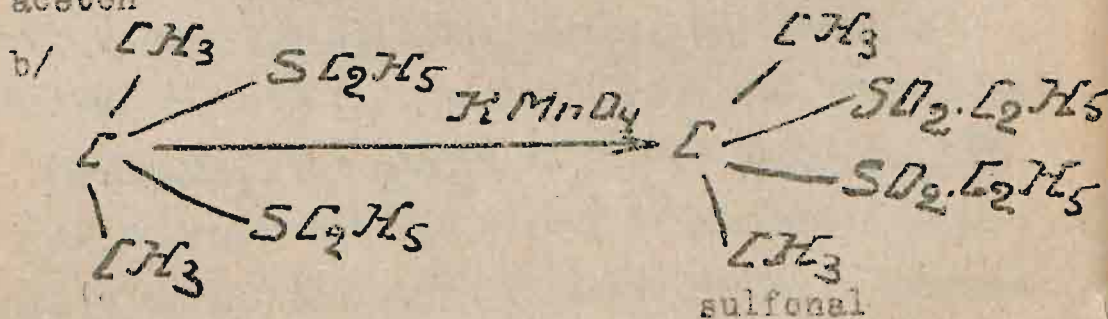
otrzymują go fabrycznie z chlorku etylowego, działając nań wodosiarczkiem potasowym.



Z etan-tiolu otrzymują bardzo cenny środek nasenny "sulfonal"; działając na etan-tiol acetonem otrzymujemy produkt kondensacji, który utleniany nadmanganianem potasu przechodzi w sulfonal:

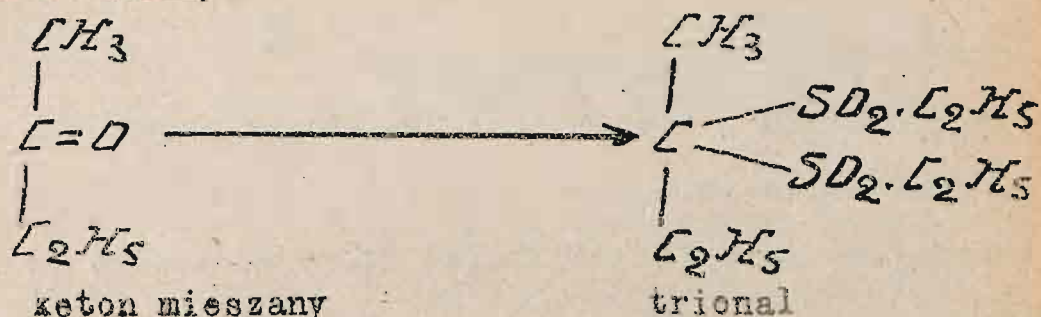


aceton

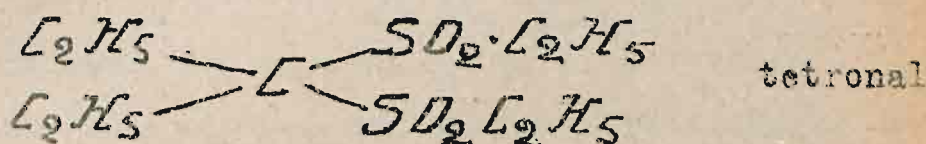


Używając ketonu mieszanego otrzymamy "trional" -

środek nasenny:

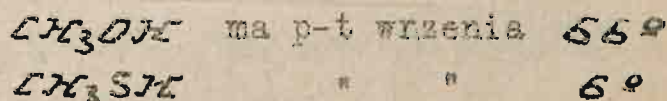


Używając dwuetyloketonu otrzymamy tetronal, posiadający również własności nasenne:

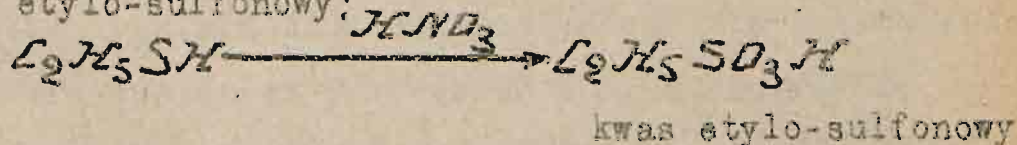


Wszystkie tio-alkohole posiadają bardzo przykry zapach, przytem działają one tak energicznie na nasze powonienie, że merkaptan możemy wykryć po zapachu w rozcieńczeniu 1/460000000 cz. Jest to ilość 250 razy mniejsza niż potrzebną do wykrycia sodu analizą widmową.

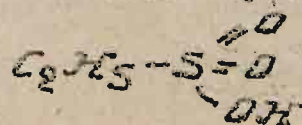
Tio-alkohole mają punkt wrzenia niższy od zwyczajnych np.



Utleniając etan-tiol kwasem azotowym, otrzymamy kwas etylo-sulfonowy:

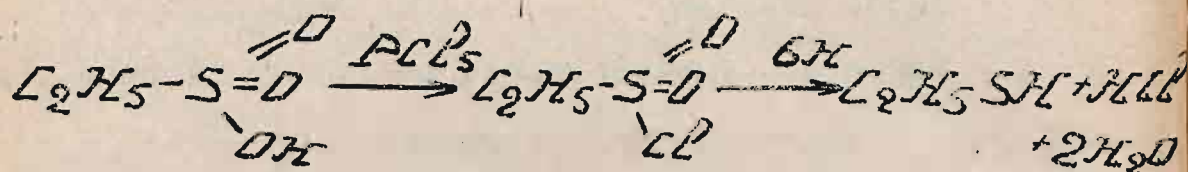


temu przypisujemy budowę:



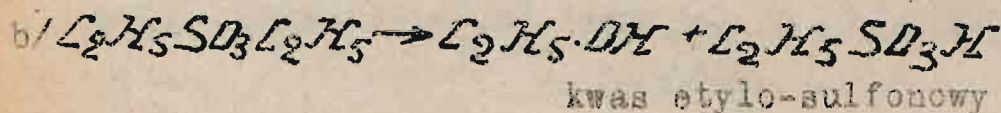
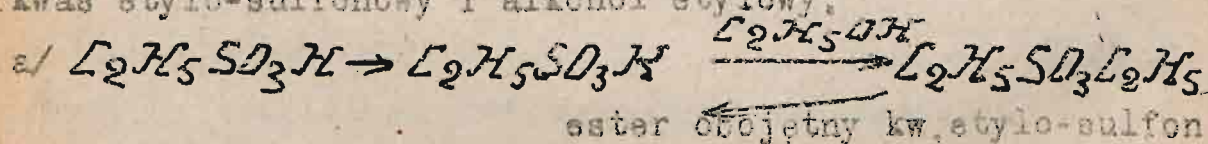


przypuszczamy mianowicie, że rodnik jest połączony z siarką, a nie z tlenem, co stwierdzić możemy działając na kwas etylo-sulfonowy pięciochlorkiem fosforu; otrzymujemy związek, redukując który otrzymamy tio-alkohol:



Gdyby rodnik był połączony z tlenem otrzymalibyśmy alkohol zwyczajny. Wobec tego uważamy kwas etylosulfonowy za pochodny kwasu siarkowego.

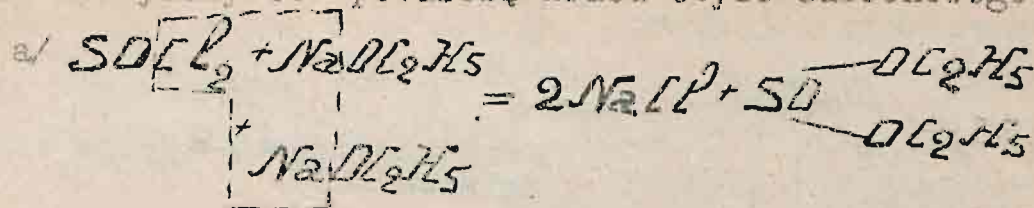
Działając na sól kwasu etylo-sulfonowego /np. na potasową/ alkoholem etylowym otrzymujemy ester obojętny, a zmydlając ten ostatni otrzymujemy z powrotem kwas etylo-sulfonowy i alkohol etylowy:



Co dowodzi, że w estrze obojętnym jeden rodnik jest połączony z siarką, a drugi jest na miejscu wodoru.

Działając na chlorobezwodnik kwasu siarkowego etylenem sodowym, otrzymamy izomer estru obojętnego o budowie symetrycznej, a poddając otrzymamy związek zmy-

dleniu otrzymamy sól potasową kwasu etylo-sulfonowego:



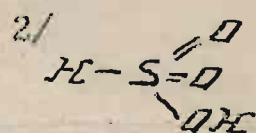
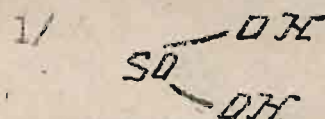
ester obojętny kw. etylo-sulfonowego /budowa symetryczna/



sól potasowa kwasu etylo-sulfonowego

Podczas reakcji zachodzi przejście od budowy symetrycznej do budowy asymetrycznej.

Stąd wniosek, że kwas siarkawy może reagować według dwóch wzorów



Tio-estery wytwarzają sole podwójne z solami ciężkich metali /np. z chlorkiem rtęciowym/.

## VI. POCHODNE AMONJAKU / AMINY /.

Budowę amonjaku możemy przedstawić następująco: zamieniając atomy wodoru rodnikami otrzymamy

