

Podane wyżej opisy metod analitycznych traktowane są szkicowo; wyczerpująco omawiają je podręczniki specjalne, przeznaczone do pomocy w wykonywaniu analiz. Tam też znajdują się wzory i przykłady obliczeń, dających w rezultacie liczby, wyrażające stosunki procentowe i atomowe, oznaczonych pierwiastków. Zestawiony z tych ostatnich wzór chemiczny, t. zw. empiryczny, w rzadkich wypadkach odpowiada cząsteczce związku; z danych analizy zatem nie możemy przeważnie dojść bezpośrednio do poznania liczby atomów pierwiastków w cząsteczce, lecz tylko do ich ustosunkowania wzajemnego; jaka jest istotna liczba atomów każdego pierwiastka w cząsteczce badanego związku, t. j. przez jaką liczbę pomnożyć należy wzór empiryczny, dowiadujemy się dopiero po oznaczeniu ciężaru cząsteczkowego. A więc np. z analizy cukru gronowego dochodzimy do wniosku, że przypada w nim na jeden atom węgla dwa atomy wodoru i jeden tlenu, czyli wzór empiryczny:  $\text{CH}_2\text{O}$ ; gdyby był on zarazem i cząsteczkowym, to ciężar cząsteczki cukru gronowego wyraziłby się liczbą 30, badając ten ciężar doświadczalnie, dochodzimy w wyniku do liczby bardzo bliskiej 180, skąd jasne, że, aby dojść do wzoru cząsteczkowego  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , należy wzór empiryczny pomnożyć przez sześć.

## OZNACZANIE CIĘŻARU CZĄSTECZKOWEGO.

Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego wykonywa się w chemii dwiema metodami:

1. opartą na prawie *Avogadry*, a sprowadzającą się do doświadczalnego oznaczenia gęstości pary badanego związku, przeważnie według sposobu *Wiktora Meyera* (1878);

2. opartą na ciśnieniu osmotycznym, ściślej, na związaniu z niem, prawie *Raulta*, zapomocą zbadania wielkości obniżenia temperatury topnienia rozpuszczalnika (krioskopia), lub podwyższenia temperatury wrzenia (ebulioskopia).

Wybór metody zależy od własności związku organicznego: dla ciał wrzących bez rozkładu dostępna jest droga pierwsza, dla ciał łatwo rozpuszczalnych w cieczach organicznych — druga. Pośród związków węgla napotykamy pewną liczbę przedstawicieli o znaczeniu pierwszorzędnem, a o takich własnościach, że obie wyżej po-

dane metody nie mogą być do nich zastosowane, gdyż są to ciała nie przechodzące bez rozkładu w stan gazowy, jak również, dające roztwory koloidalne, wskutek czego ich ciężar cząsteczkowy nie jest dotychczas znany.

## METODY BADAŃ ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH.

Dane, uzyskane z analizy jakościowej i ilościowej oraz z towarzyszącego im w wielu razach oznaczenia ciężaru cząsteczkowego, są to kamienie węgielne w badaniach związków chemicznych. Chcąc związki te poznać dokładnie, trzeba, zwłaszcza gdy należą one do gromady produktów organicznych, na kamieniach tych zbudować cały gmach, składający się z poszczególnych prób i doświadczeń charakteru tak chemicznego, jak i fizycznego.

Z metodami badań chemicznych zapoznamy się, studjując chemię organiczną, gdyż stanowią one podstawową część jej treści.

Główniejsze natomiast drogi fizyczne, jak je nazywają fizykochemiczne, podamy tu pokrótce. Do nich tedy należą oznaczenia temperatury topnienia i wrzenia, zdolność sublimacji, rozpuszczalności, a także badania ciężaru właściwego, budowy kryształów. Z działu optyki do charakterystyki związków organicznych pomocne bywają badania barwy, zdolności załamania, skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego. Z metod termicznych posiada znaczenie ciepło spalania, elektryczne zaś, a więc przede wszystkim badanie przewodnictwa, odgrywa w chemii organicznej rolę znacznie mniejszą, niż w chemii mineralnej, a wpływa to stąd, że większość związków węgla, z wyjątkiem produktów o charakterze kwasów, zasad i soli, są to nieelektrolity.

W ostatnich czasach zostały zapoczątkowane i rozwijają się pomyślnie badania zapomocą promieni Röntgena; rezultaty tą drogą otrzymane mogą się stać epokowymi dla dalszego rozwoju chemii organicznej.

## TEORJA BUDOWY.

Dążeniem zasadniczym, jakie wysuwa się odrazu po nabyciu wiadomości o składzie i liczbie związków organicznych, jest chęć poznania, czem się to dzieje, że mimo uboższego składu jakościowego istnieje tak wielka liczba połączeń węgla. Pytanie to, dotyczące,

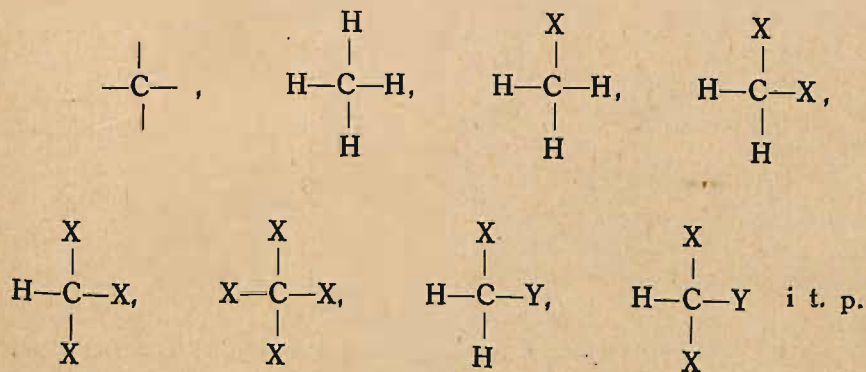


rzecz jasna, budowy cząsteczek, to jest układu w nich atomów, było już postawione dawno, lecz i dziś nie przestało być aktualnem. W miarę rozwoju chemji odpowiedzi na nie stawały się coraz głębsze i coraz dokładniejsze, aż osiągnęły swą treść i postać taką, w jakiej znamy je obecnie: jest to niezmiernie prosta w swej architekturze hipoteza robocza, pozwalająca małym stosunkowo wysiłkiem, na niezbyt wielkiej liczbie przykładów, nietylko zrozumieć konstrukcję olbrzymiego gmachu chemji organicznej, lecz poznać i zapamiętać jego części składowe. Mimo to należy wziąć pod uwagę, że każda hipoteza jest tylko mniej lub więcej zbliżona do prawdy, lecz nie jest samą prawdą; ta zmianom nie ulega, podczas gdy hipotezy powstają, zmieniają się lub padają, zależnie od rozwoju danej gałęzi wiedzy.

Hipoteza, dotycząca struktury związków organicznych, zapoczątkowana w 6-em dziesięcioleciu wieku ubiegłego (K e k u l é, C o u p e r, B u t l e r o w), nosi nazwę teorii budowy. Opiera się ona na dwóch podstawach zasadniczych:

- 1) na czterowartościowości węgla, i
- 2) na przypuszczeniu, że atomy węgla posiadają zdolność nieograniczonego co do liczby wiązania się ze sobą, tracąc na te wiązania całe jednostki wartościowości.

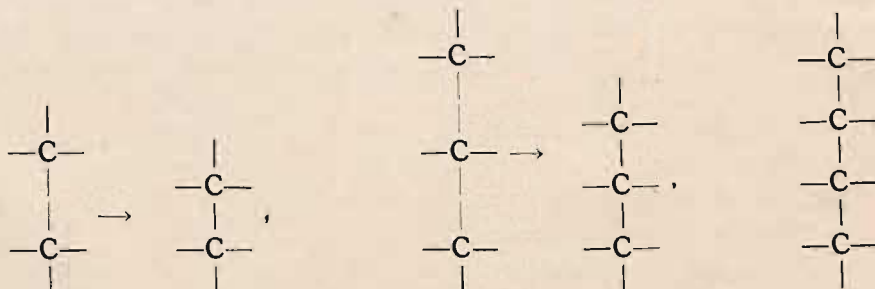
Na zasadzie tezy pierwszej można przeprowadzić rozumowanie następujące: wysycając cztery wartościowości, któremi rozporządza jeden atom węgla, jednakowymi lub różnemi pierwiastkami w sposób najrozmaitszy, np.:



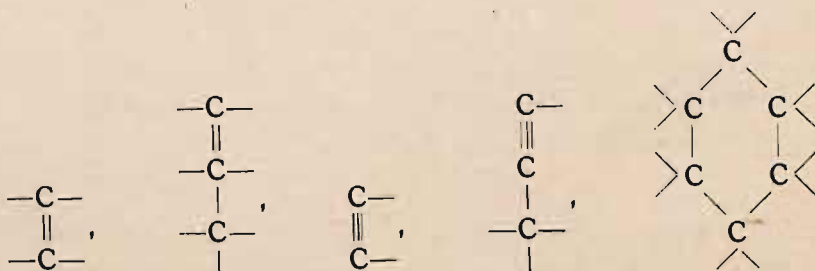
(X i Y = atom jednowartościowy, lub grupa).

wyprowadzimy wzory, mogące odpowiadać pewnej dosyć nawet znacznej liczbie związków organicznych, jednakże liczba ta będzie stanowiła zaledwie mały ułamek całości znanych połączeń węgla.

Na podstawie założenia drugiego możemy wyobrazić sobie w wypadku najprostszym grupy, złożone z 2-ch, 3-ch, 4-ch i t. d. atomów węgla, powiązane ze sobą tak, że atomy te następują po sobie kolejno, tworząc łańcuch, a każde dwa sąsiednie atomy łączy wiązanie pojedyncze, powstałe przez wzajemne wysycenie dwóch wartościowości tych atomów:



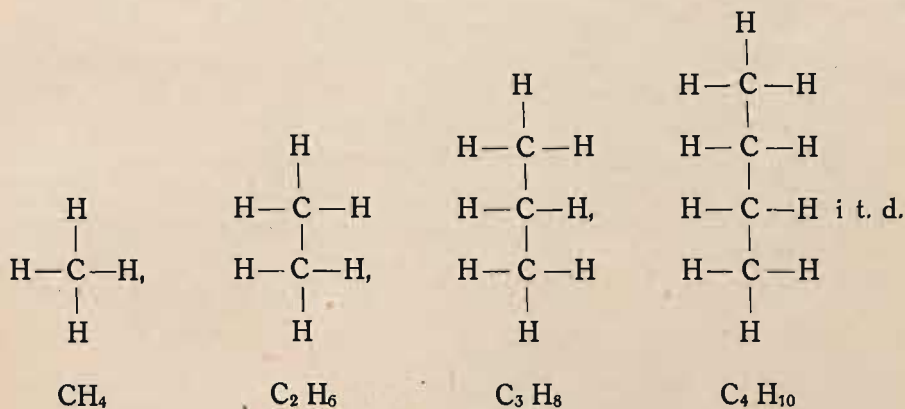
Nie jest też wykluczona możliwość, aby w podobnych łańcuchach znajdowała się jedna lub więcej par atomów węgla, które straciły na połączenie wzajemne po dwie lub po trzy wartościowości, jak również, aby dwa atomy węgla, będące w łańcuchu, a przegrodzone kilkoma innymi węglami, związały się ze sobą, powodując w ten sposób zamknięcie się łańcucha, czyli powstanie pierścienia:



Jako przykład dalszego rozumowania weźmy łańcuchy, wypisane tu na pierwszym miejscu. Łańcuch, złożony z dwóch atomów węgla, posiada 6 wartościowości wolnych, łańcuch, złożony z 3-ch

atomów — 8 wartościowości, z 4-ch — 10 i t. d.; ile tedy będzie miał wartościowości wolnych łańcuch o długości dowolnej, to jest inaczej, składający się z  $n$  atomów węgla? Obliczenie jest bardzo łatwe: ponieważ jeden atom węgla jest czterowartościowy, to  $n$  atomów posiadać będą w sumie  $4n$  wartościowości; wytworzenie się łańcucha powoduje wzajemne wysycanie się wartościowości tak, że atomy węgla tracą, po dwie wartościowości, czyli  $2n$ , z wyjątkiem dwóch atomów, znajdujących się na krańcach łańcucha, które tracą tylko po jednej wartościowości, toteż od ogólnej straty  $2n$  należy odjąć 2, a zatem:  $4n - (2n - 2) = 2n + 2$ .

Jeżeli wartościowości wolne w tych łańcuchach poczniemy wysycać różnemi pierwiastkami lub grupami tak, jak przerobiliśmy to z jednym atomem węgla, to stanie się jasną możliwość nieograniczonych kombinacji, a więc i nieograniczonej liczby związków organicznych. Jednakże wynik ten wtedy tylko będzie miał dla nas znaczenie, gdy okaże się zgodnym z praktyką. Wysycimy więc wolne wartościowości atomami wodoru:



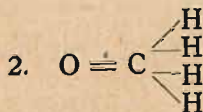
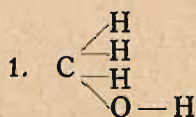
Otrzymaliśmy wzory związków, składających się z węgla i z wodoru, czyli węglowodorów. Nie przesądzając, czy związki o takiej budowie mogą istnieć, czy też nie, musimy zanotować spostrzeżenie podstawowe, że wszystkie wartościowości są w nich wysyczone, a zatem związki takie nie będą miały własności łączenia się z innemi pierwiastkami lub grupami, to jest, jak przywykliśmy mówić, nie będą zdolne do reakcyj przyłączania. (Jako przykład reakcyi przyłączenia podać można:  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ ).



Praktyka poucza, że można znaleźć częściowo w przyrodzie, częściowo wytworzyć sposobami laboratoryjnymi węglowodory, posiadające w cząsteczce od 1 do 60 atomów węgla, o takim samym składzie  $C_nH_{2n+2}$  jak i wyprowadzone poprzednio teoretycznie. Próby przyłączenia do nich jakichkolwiek atomów dają wyniki ujemne, dlatego nazywamy je n a s y c o n e m i. Fakt powyższy, podobnie jak i inne dane, z którymi zapoznamy się później, pozwala wnioskować, że budowa ich odpowiada wzorom przez nas wyprowadzonym.

W ten sposób teoria budowy uzyskała poparcie, wzory zaś na jej podstawie wyprowadzone, wyjaśniają budowę cząsteczek, wykazują rozmieszczenie wartościowości, rozkład atomów względem siebie. Wzory takie nazywamy s t r u k t u r a l n e m i, albo w z o r a m i b u d o w y. W chemii nieorganicznej używane bywają rzadko, gdyż tam w większości wypadków mamy do czynienia z cząsteczkami o małej liczbie atomów, których układ jest od razu wiadomy; w chemii organicznej natomiast posługujemy się nimi stale, często-kroć jednak w formie skróconej, pisząc bez wskazywania wartościowości takie grupy atomów, których budowa jest ogólnie znana.

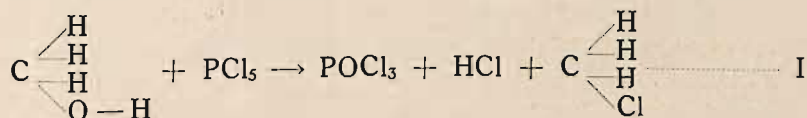
Opierając się na teorii budowy możemy wnioskować, że związki o wzorach  $CH_4Cl$ ,  $C_2H_5Br_2$  i t. p. nie będą zdolne do istnienia. I rzeczywiście nie udaje się ich wytworzyć; jednakże znanych jest dużo połączeń o wzorach sumarycznych, będących na pierwszy rzut oka w niezgodzie z postulatami teorii budowy, jak np.  $CH_4O$ ,  $CH_3N$  i t. p. Nie chcąc nagiąć faktów do hipotez, postaramy się wytłumaczyć tę sprawę bez posilkowania się teorią budowy. Związek  $CH_4O$  można przedstawić za pomocą 2-ch wzorów strukturalnych:



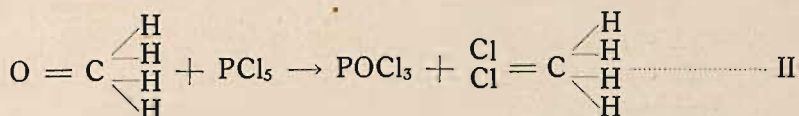
Zadanie nasze polega na udowodnieniu, który z tych 2-ch wzorów jest słuszny. W tym celu przeprowadźmy rozumowanie następujące: wiemy, że pięciochlorok fosforu odbiera od tlenków tlen, oddając na to miejsce dwa atomy chloru, np.:



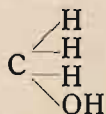
Jeżeli nasz związek posiada wzór 1, to reakcja z  $\text{PCl}_5$  powinna przebiegać według równania:



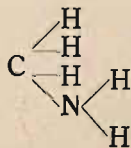
w razie zaś wzoru 2:



Biorąc teraz istotnie związek  $\text{CH}_4\text{O}$  — alkohol metylowy — i działając na niego  $\text{PCl}_5$ , przekonamy się doświadczalnie, że reakcja przebiega według równania I, co prowadzi do wniosku, że wzór alkoholu metylowego jest:



Szereg innych reakcji doprowadza do tegoż ostatecznego rezultatu. Roztrząsania analogiczne dadzą nam w wyniku dla związku  $\text{CH}_5\text{N}$  wzór strukturalny następujący:

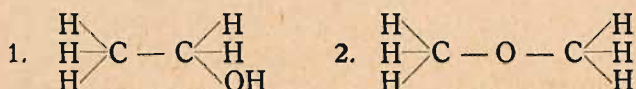


Ze wzorów powyższych wyciągamy przedewszystkiem ten wniosek, że są one w najzupełniejszej zgodzie z postulatami teorii budowy, a także, że istota rzeczy polega nie na przyłączaniu się atomu tlenu, czy azotu do związku  $\text{CH}_4$ , a na wymianie jego wodoru na te pierwiastki, one zaś ze swej strony wiążą jeszcze inne atomy wodoru. Tę pozorną sprzeczność z wymaganiami teorii budowy spostrześć będziemy zawsze, ilekroć atomy jednowartościowe będą w związkach nasyconych wymienione na wielowartościowe.

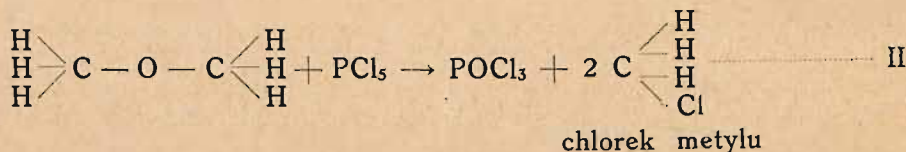
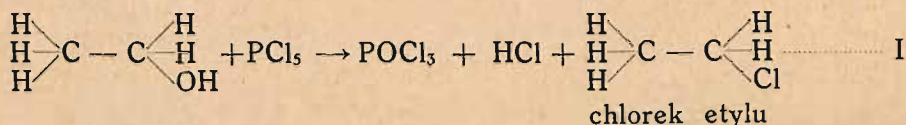


## Pojęcie izomerji.

Pośród związków organicznych często spotykamy dwa lub więcej ciał, mających, pomimo jednakowego składu i ciężaru cząsteczkowego, różne własności fizyczne i chemiczne. Tak np. znamy dwa produkty o wzorze sumarycznym  $C_2H_6O$ : jeden — to alkohol etylowy, ciecz bezbarwna, wrząca w t  $78,3^{\circ}$ , o zapachu swoistym; drugi — eter dwumetylowy, gaz wrzący w temp. —  $23^{\circ}$ , zestalający się w temp. —  $129^{\circ}$ . Wytlumaczenie tego zjawiska jest następujące: teoria budowy przewiduje dla wzoru  $C_2H_6O$  dwa układy strukturalne:



należy rozstrzygnąć, któremu układowi odpowiada alkohol etylowy, któremu zaś eter dwumetylowy. Przedyskutujemy tę sprawę w sposób analogiczny do dyskusji poprzedniej nad budową alkoholu metylowego, a więc czysto teoretycznie:



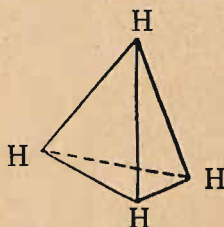
Sprawdzenie na drodze doświadczalnej pozwala stwierdzić, że współdziałanie  $PCl_5$  z alkoholem etylowym przebiega według równania I, z eterem dwumetylowym — według równania II, zatem wzór 1 odpowiada wymienionemu alkoholowi, wzór 2 — eterowi; do tego samego rezultatu dojść można za pomocą szeregu innych jeszcze reakcyj.

Zjawisko istnienia związków, posiadających jednakowy skład i ciężar cząsteczkowy, a różnych pod względem fizycznym i chemicznym nosi nazwę izomerji, jest ono dosyć rzadkie w chemii nieorganicznej, tam jednakże, mówiąc nawiasem, zauważono je po raz



pierwszy, w chemji organicznej natomiast spotykane jest bardzo często. Izomerja — to fakt, zaś jej wytłumaczenie, oparte na teorii budowy i pociągające za sobą znamieny wniosek, że własności związków zależą nietylko od jakości pierwiastków, w ich skład wchodzących, lecz i od ich ugrupowania w cząsteczce, jest zaledwie przypuszczeniem.

Do pewnego czasu, naszkicowane tu ramy tej hipotezy, wystarczały w zupełności do objaśniania, spostrzeganych zjawisk izomerji; poczęły się jednak zjawiać następnie nowe fakty izomerji, których teoria budowy w swym zakresie ówczesnym ani nie przewidywała, ani wyjaśnić nie mogła. Wtedy pokazało się słusznem jej rozszerzenie w myśl logicznego poglądu, że cząsteczki posiadają trzy wymiary, a więc należy brać pod uwagę układ atomów w przestrzeni. Odsuwając do dalszych rozdziałów gruntowniejsze zapoznanie się z tą częścią teorii, zaznaczyć trzeba, że dla najbardziej typowego związku organicznego — metanu —  $\text{CH}_4$  — został wyprowadzony wzór przestrzenny następujący:



jest to czworościan foremny, w którego środku znajduje się atom węgla, zaś w wierzchołkach kątów stoją atomy wodoru.

Wprowadzenie do chemji pojęcia o przestrzennej budowie cząsteczek znacznie posunęło naprzód i pogłębiło chemję organiczną w sensie filozoficznym, stało się punktem wyjścia nowego działu, tak zwanej stereochemji, w którym znalazły wyjaśnienie, nie dające się poprzednio wytłumaczyć, odmiany izomeryczne.



