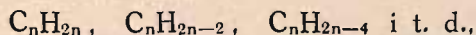


ZWIĄZKI NIENASYCONE

HIPOTEZA O WIĄZANIACH WIELOKROTNYCH.

Nienasyconemi nazywamy związki, posiadające zdolność do reakcyj przyłączania. W ich gromadzie znajdujemy naogół wszystkie te same klasy, jakie spotkaliśmy w pochodnych metanu.

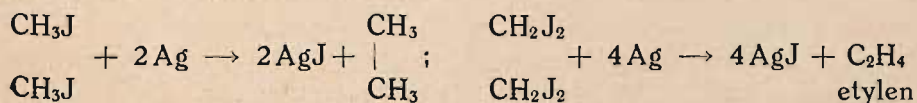
Jako najprostszy przykład tego rodzaju połączeń mogą służyć węglowodory o wzorach ogólnych:



a więc zawierające w porównaniu z węglowodorami nasyconemi o 2, 4, 6 i t. d., atomów wodoru mniej.

Chcąc dociec przyczyny, wskutek której ma miejsce fakt przyłączania, zatrzymamy się na rozważaniach następujących:

1. Sprawa stałaby się odrazu jasną, gdybyśmy udowodnili doświadczalnie, że pierwiastek węgiel może mieć wartościowość zmienną, podobnie jak np. azot lub fosfor. Wówczas węglowódor naczelny szeregu C_nH_{2n} — etylen — C_2H_4 , posiadałby albo obydwa atomy węgla trójwartościowe, albo jeden atom czterwartościowy, a drugi dwuwartościowy, przyłączanie zaś odbywałoby się kosztem przejścia węgla w czterwartościowy. Jednakże próby, czynione w celu otrzymania w stanie wolnym metylu, CH_3 , i metylenu, CH_2 , tych najprostszych przedstawicieli związków, w których węgiel byłby trój lub dwuwartościowy, doprowadziły do wyników ujemnych, wskazując, że grupy powyższe, przynajmniej w warunkach doświadczeń dotychczasowych, nie są zdolne do istnienia jako pojedyncze indywidua chemiczne, lecz w chwili swego powstania łączą się po dwie, dając etan lub etylen:



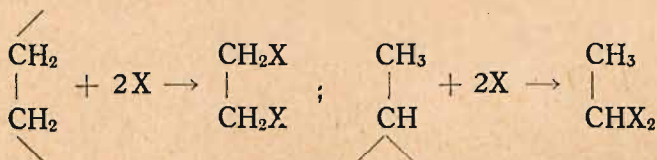
Istnienie zaledwie kilku związków o węglu trójwartościowym, jak np. trójfenylometyl $(C_6H_5)_3C$ (G o m b e r g, 1900), lub przypuszczenie, że w pewnych połączeniach węgiel może funkcjonować jako pierwiastek dwuwartościowy, np. w izonitrylach, należy uważać za wyjątki od reguły, sama zaś reguła o nieziennej czterowartościowości węgla pozostaje nadal w swej sile.

2. Przypuszczenie możliwości istnienia wartościowości wolnych, nie wysyconych, które to przypuszczenie, jak wydaje się na pierwszy rzut oka, mogłoby sprawę rozwiązać, nie wytrzymuje bliższej i dokładniejszej krytyki: a) nie byłoby słusznego powodu, dla którego nie mógłby istnieć metyl i metylen, rozumiane jako związki z wolnymi wartościowościami: CH_3 ; CH_2 , b) etylen znalazłbyśmy

w dwóch odmianach izomerycznych:



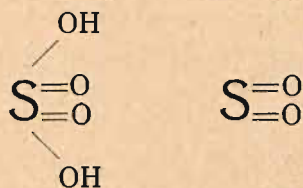
reakcja zaś przyłączania dawałaby konsekwentnie produkty:



Tymczasem węglowodór C_2H_4 izomerów nie posiada, znany jest tylko w jednej odmianie, przyłączające się zaś atomy lub grupy nie wiążą się nigdy tylko z jednym atomem węgla, stają w etylenie tak przy jednym, jak i przy drugim, w innych związkach nienasyconych — przy pewnych sąsiadujących ze sobą atomach węgla.

3. Skoro zatem dla zrozumienia nienasyconości związków organicznych nie można oprzeć się na zmiennej wartościowości węgla, ani przyjąć istnienia wartościowości wolnych, to wysuwa się przypuszczenie, że wartościowości, o których mowa, wzajemnie się wysycają, innymi słowy, że dwa atomy węgla na związanie się wzajemne mogą tracić nie tylko po jednej wartościowości każdy, lecz po

dwie lub nawet po trzy. Na takim przypuszczeniu opieramy wzory znacznej liczby związków nieorganicznych, np.:



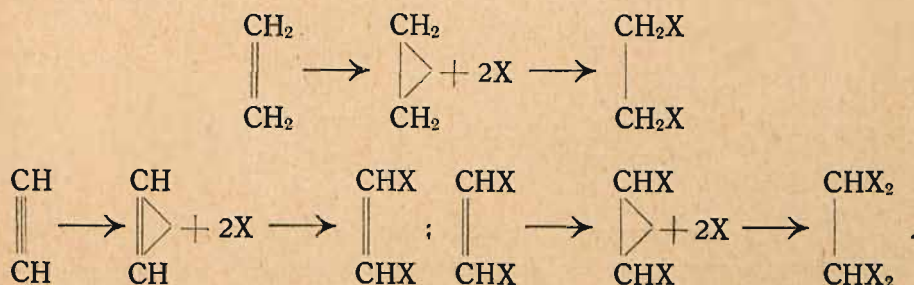
Zgodnie z tem założeniem wzór etylenu będzie nast.:



a acetylenu, węglowodoru naczelnego z szeregu $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$:



Wzory te wyjaśniają w mierze dostatecznej brak odmian izomerycznych, wykazują wyraźnie, że reakcje przyłączania dwóch względnie czterech atomów jednowartościowych lub innej liczby grup innej wartościowości następują wskutek przerwania jednego z wiązań wielokrotnych, powstania przy węglach wartości wolnych i ich wysycenia przez przyłączające się atomy, a więc wchodzi w grę zawsze węgle ze sobą sąsiadujące:



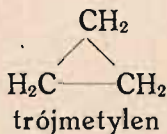
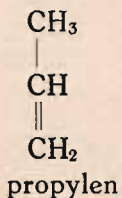
Hipoteza o wiązaniach wielokrotnych tłumaczy również, dlaczego nie jest możliwy przypadek, aby do jakiegokolwiek związku można było przyłączyć nieparzystą liczbę atomów jednowartościowych.

Takie rozwiązanie sprawy, aczkolwiek je w braku lepszego przyjmujemy, niecałkowicie odpowiada pewnym faktom, np.: należałoby oczekiwać, że siła wiązania podwójnego powinna być równa sile dwóch wiązań pojedynczych, natomiast z badań termodynamicznych wynika, że, wprawdzie siła wiązania etylenowego jest większa od pojedynczego, lecz nie dwukrotnie; podobnie rzecz się ma z wiązaniem potrójnym. To też może i lepiej, przyjąwszy w pisowni wzorów tych związków wiązania podwójne lub potrójne, nazywać je „etylenowem” i „acetylenowem”.

WĘGLOWODORY C_nH_{2n} .

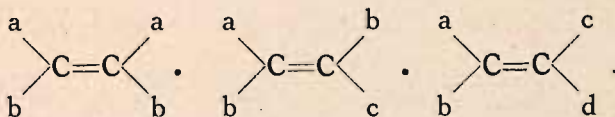
(Węglowodory szeregu etylenu)

Doświadczenie uczy, że możemy mieć do czynienia z dwoma gatunkami węglowodorów C_nH_{2n} . Jedne z nich posiadają charakter typowo nienasycony, drugie, mimo braku dwóch atomów wodoru w stosunku do swych analogów z szeregu metanu, powtarzają w wielu przypadkach własności węglowodorów nasyconych; te nazywamy węglowodorami wielometylenowymi i nadajemy im wzory o budowie zamkniętej, pierścieniowej. Jako przykład podajemy wzory dwóch izomerycznych węglowodorów o składzie C_3H_6 :

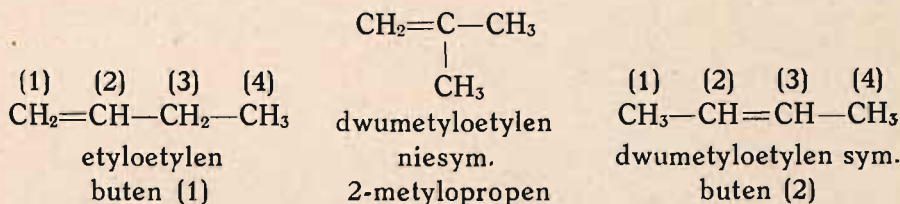


Na tem miejscu zajmiemy się opracowaniem tylko węglowodorów typu pierwszego, t. j. pochodnych etylenu.

Izomerja geometryczna. Oprócz izomerji strukturalnej, uwarunkowanej budową łańcucha i pozycją wiązania podwójnego, w gromadzie węglowodorów, jak również i w innych klasach związków etylenowych, wielokrotnie spotykamy się ze zjawiskiem istnienia w dwóch odmianach połączeń typów:

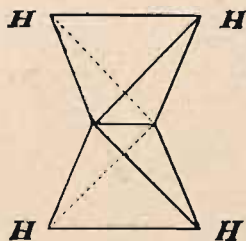


Tak np., aczkolwiek dla węglowodoru C_4H_8 teoria przewiduje tylko trzy różne wzory płaszczyzniane:



to jednak występuje on w czterech izomerach, gdyż symetryczny dwumetyloetylen istnieje w dwóch odmianach: jednej o temp. wrz. 1^0 , drugiej — $+2,5^0$. Fakty tego rodzaju wskazują, że ich przyczyną tkwi w różnicy układów w przestrzeni, czyli że mamy tu do czynienia ze stereoizomerją.

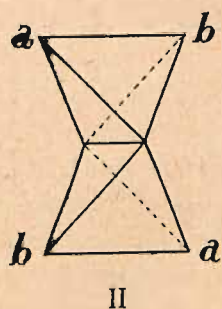
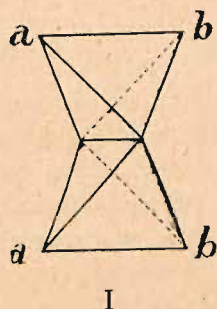
Skoro wzór przestrzenny etanu wyraża się, jak wiemy, dwoma czworościanami, stykającymi się wierzchołkami, to konsekwentnie wzór etylenu stanowią dwa czworościany, stykające się krawędziami:



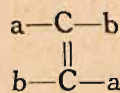
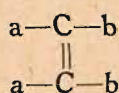
W pochodnych etanu stereoizomery występują dopiero wtedy, gdy są obecne węgle niesymetryczne; brak takich izomerów w innych przypadkach (np. w razie pochodnych typu $R.R_1HC-C.H.R.R_1$) tłumaczymy rezultatem ruchu obrotowego, do jakiego zdolny jest każdy z dwóch atomów węgla wraz ze związanymi z nim grupami. Ruch ten odbywa się około wspólnej osi, przechodzącej przez te atomy oraz wiązanie pojedyncze i doprowadza grupy do takich

względem siebie pozycji, dzięki którym cały układ posiada trwałość największą.

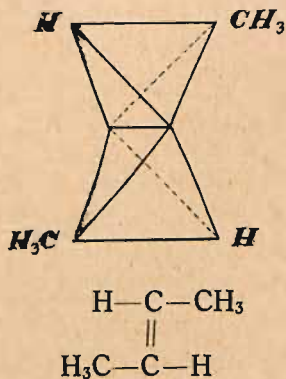
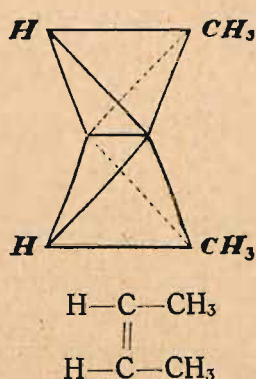
Opierając się na wzorze przestrzennym etylenu, wyprowadzono słuszny wniosek, że dwa węgle, związane podwójnie, nie mogą podlegać ruchowi obrotowemu (Wislicenus, 1887), a więc tak wodory w etylenie, jak i grupy je zastępujące w jego pochodnych, zajmują miejsca stałe. Stanowi to punkt wyjścia do objaśnienia zauważonej izomerji; przypadek najprostszy przedstawi się w postaci dwóch konfiguracyj nast.:



a we wzorach rzutowych:



Przypadek ten odpowiada odmianom symetrycznego dwumetyloetyleny:



Ten rodzaj stereoizomerji nosi nazwę izomerji geometrycznej, lub cis-trans izomerji. Związki o konfiguracji I, w której atomy lub grupy jednakowe znajdują się po jednej stronie obydwóch czworościanów nazywamy odmianami cis, związki, odpowiadające konfiguracji II, a więc mające atomy lub grupy jednakowe po różnych stronach czworościanów, są to odmiany trans.

Izomery geometryczne nie wykazują, oczywiście, czynności optycznej, różnią się natomiast od siebie, czasami nawet dosyć znacznie, stopniem trwałości oraz własnościami fizycznymi i chemicznymi, a to wskutek niejednakowej w każdym z izomerów odległości atomów lub grup, mogących na siebie oddziaływać. W przeciwieństwie do izomerji lustrowanej oznaczanie konfiguracji jest tu bezwzględne, to znaczy, że zapomocą odpowiednich przemian chemicznych można w wielu razach ustalić, czy dany związek posiada układ cis, czy też trans. Można również bądź pod wpływem promieni pozafioletkowych, bądź przez ogrzewanie, lub zapomocą ciał obcych, działających katalitycznie, jak np. woda bromowa, jod, jodowodor, przeprowadzać odmiany jedną w drugą; wtedy izomery nie tworzą nigdy mieszaniny równocząsteczkowej, lecz albo następuje przemiana całkowita w jedną odmianę, albo ilość jej przeważa w mieszaninie.

Z przykładami izomerji geometrycznej spotkamy się jeszcze w dalszym ciągu wykładu.

Słownictwo.

Do nazw członów tego szeregu można przejść od węglowodorów nasyconych, zamieniając w nich końcówkę — an na — ylen, np.: etylen, propylen, butylen i t. d. Uważając te węglowodory za pochodne etylenu, stosujemy słownictwo analogiczne do nomenklatury węglowodorów nasyconych, a więc np. metyloetylen czyli propylen, dwumetyloetylen symetryczny, dwumetyloetylen niesymetryczny i t. p. Według zasad słownictwa Genewskiego po odrzuceniu od nazwy węglowodoru nasyconego końcówki an dodaje się końcówkę — en; meten (grupa CH_2), eten, propen i t. d. Pozycję wiązania etylenowego oznacza się liczbą, postawioną w nawiasach po nazwie węglowodoru, liczba ta odpowiada węglowi, od którego odchodzi wiązanie podwójne.

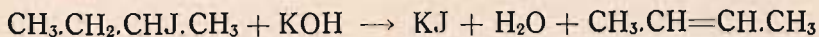
O t r z y m y w a n i e .

Węglowodory szeregu etylenu znajdują się w małych ilościach w ropie naftowej, w ilościach większych wytwarzają się podczas piogenacji olejów smarowych; spotykamy je także w gazie świetlnym.

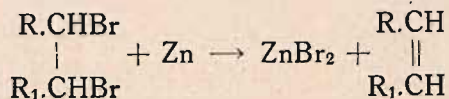
Główne metody ich otrzymywania są nast.:

1. Z chlorowcopochodnych węglowodorów nasyconych:

a) z pochodnych jednochlorowcowych przez ogrzewanie z roztworem wodorotlenku potasowego albo sodowego w alkoholu metylowym lub etylowym:

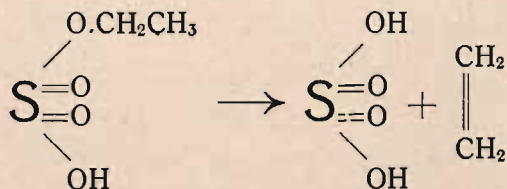
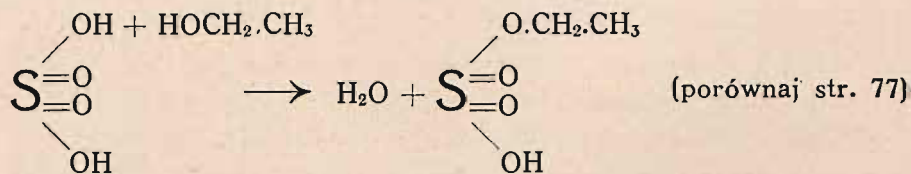


b) z pochodnych dwuchlorowcowych, mających atomy chlorowca przy węglach sąsiednich, zapomocą cynku:



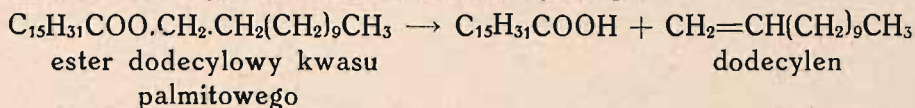
2. Z alkoholów jednowodorotlenowych :

a) przez ogrzewanie alkoholów z kwasem siarkowym; reakcja przebiega jak następuje:

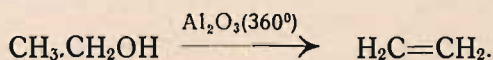


W praktyce sposób ten stosują do otrzymywania etylenu i niższych członów szeregu. Natomiast węglowodory wyższe powstają

przez destylację odpowiednich estrów kwasów jednokarboksylowych o znacznym ciężarze cząsteczkowym, np.:



b) pod katalitycznym wpływem różnych ciał, jak np. krzemianu glinowego, fosforanu glinowego, grafitu, piasku kwarcowego, a zwłaszcza tlenku glinowego, alkohole, tracąc składniki wody, przechodzą w węglowodory etylenowe:



3. Z soli kwasu bursztynowego i kwasów alkylobursztynowych zapomocą elektrolizy (patrz str. 132).

Własności fizyczne.

Węglowodory etylenowe, podobnie do węglowodorów nasyconych, są w swych początkowych przedstawicielach gazowe, w dalszych ciekłe i stałe, w wodzie nierozpuszczalne.

Tabela własności fizycznych węglowodorów normalnych C_nH_{2n} .

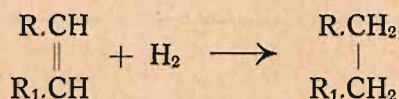
N A Z W A	W z ó r	Temperatura		Ciężar właściwy
		topnienia	wrzenia	
Etylen . . .	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	— 169	— 103	0,6095 (ciekły)
Propylen . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$		— 48	
Butylen . .	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$		— 5	
Amylen . .	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$		+ 39	
Dodecylen .	$\text{C}_{10}\text{H}_{21} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$	— 31,5	96 (15 mm.)	0,7620
Tetradecylen	$\text{C}_{12}\text{H}_{23} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$	— 12	127 (15 mm.)	0,7745
Oktadecylen	$\text{C}_{16}\text{H}_{31} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$	+ 18	179 (15 mm.)	0,7910

Z innych własności fizycznych węglowodorów etylenowych w szczególności, a związków nienasyconych wogóle, należy zwrócić uwagę na ich refrakcję cząsteczkową. Gdy w związkach nasyconych jest ona równa sumie refrakcyj atomowych, to w związkach nienasyconych wartość refrakcji cząsteczkowej uzyskana doświadczalnie jest większa od wyliczonej teoretycznie. Różnica ta dla pochodnych etylenu wynosi 1,73 — 1,9 (Brühl); dla związków o dwóch wiązaniach etylowych jest dwukrotnie większa. Dzięki powyższemu badanie refrakcji może być jednym ze środków, pozwalających na zorientowanie się co do budowy danego związku.

Własności chemiczne.

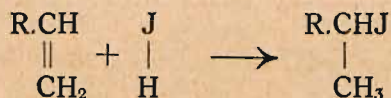
Cechą charakterystyczną węglowodorów C_nH_{2n} jest ich zdolność do przyłączania dwóch jednowartościowych atomów lub grup, wskutek czego przechodzą one w związki nasycone. Do najważniejszych reakcji tego rodzaju należą nast.:

1. Przyłączanie wodoru. W obecności katalizatorów, jak molekularny palad, nikiel, czerni platynowa, reakcja przebiega łatwo; bez katalizatorów wodór łączy się dopiero w wysokich temperaturach. Rezultatem reakcji jest, oczywiście, węglowódor nasycony:

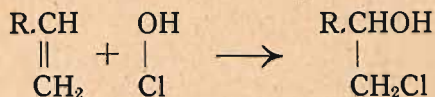


2. Przyłączanie chlorowców i chlorowcowodorów. Reakcję tę poznaliśmy już poprzednio (patrz str. 38), jako łatwy i dogodny sposób otrzymywania pochodnych chlorowcowych węglowodorów nasyconych. Obecnie dodamy, że woda bromowa, odbarwiając się dosyć szybko w zetknięciu ze związkami nienasyconymi, może służyć jako środek do wykrywania wiązań etylenowych.

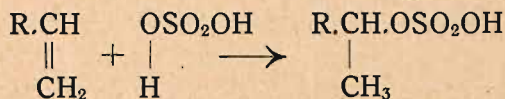
W przypadkach, gdy atomy węgla, połączone ze sobą wiązaniem etylenowym, są niejednakowo uwodornione, główny kierunek reakcji przyłączania chlorowcowodoru jest taki, że jego wodór łączy się z węglem więcej uwodornionym:



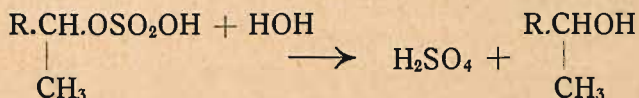
3. Przyłączanie kwasu podchlorawego daje w wyniku chlorohydryny glikolów; chlor wiąże się z węglem więcej uwodornionym:



4. Przyłączanie kwasu siarkowego. Węglowodory etylenowe łączą się z kwasem siarkowym, podobnie jak i z chlorowcowodorami, według tej reguły, że atom wodoru kwasowego staje przy węglu więcej uwodornionym, pozostała zaś reszta przy węglu sąsiednim:



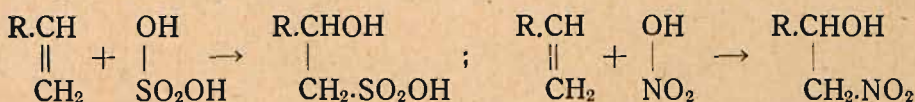
Powstałe w ten sposób kwasy alkylosiarkowe pod działaniem wody dają alkohole:



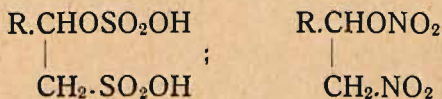
Tą zatem drogą pośrednią może być urzeczywistnione przyłączenie wody.

Analogicznie działają i inne kwasy, jak np. octowy lub szczawowy.

Natomiast dymiący kwas siarkowy i silnie stężony kwas azotowy reagują na podobieństwo kwasu podchlorawego, np.:

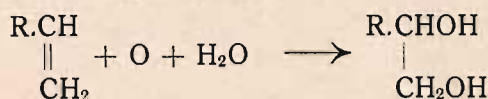


Wskutek nadmiaru użytych kwasów ma miejsce następnie estryfikacja tak, że otrzymujemy estry wyżej podanych związków:



5. Utlenianie. Środkiem utleniającym, mającym największe znaczenie tak w stosunku do węglowodorów C_nH_{2n} , jak i wogóle do związków nienasyconych, jest nadmanganian potasowy. Utleniając

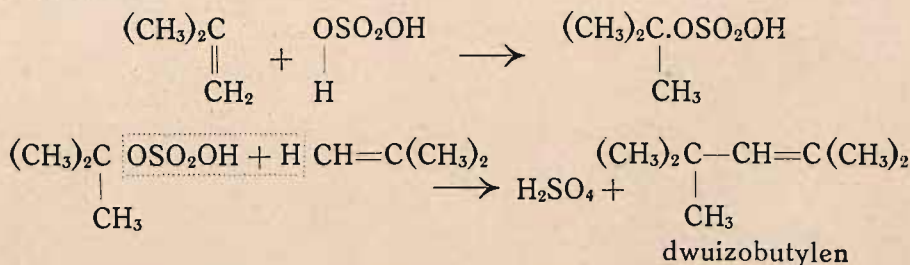
węglowodory etylenowe jego słabym wodnym roztworem w odpowiednich warunkach temperatury, można otrzymać glikole, jako produkty pierwszego stadium utlenienia:



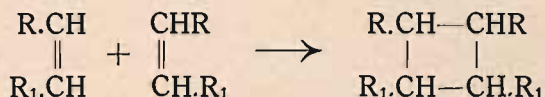
Łatwość, z jaką związki nienasycone, w przeciwieństwie do nasyconych utleniają się roztworami nadmanganianu potasowego, powodując jego redukcję, co uwidocznia się szybką zmianą początkowej barwy na brudno czerwoną i brunatną, a następnie odbarwieniem, pozwala na skorzystanie z tego zjawiska, podobnie jak z odbarwiania się wody bromowej, w celu wykrywania wiązań etylenowych.

Pod działaniem ozonu wytwarzają się ozonidy, które, jak nam już wiadomo (patrz str. 85), reagując z wodą, dają, zależnie od budowy węglowodoru, aldehydy, ketony, lub przedstawicieli obydwóch tych klas związków jednocześnie. Te rezultaty pozwalają na stosowanie metody wytwarzania ozonidów i ich rozkładu wodą również i w celu oznaczania w cząsteczce węglowodoru pozycji wiązania etylenowego.

6. Kondensacja. Najlepiej znanym przykładem kondensacji węglowodorów szeregu etylenu jest powstawanie dwuizobutyleny z izobutyleny pod wpływem kwasu siarkowego, który prawdopodobnie bierze udział w procesie, tworząc przejściowo kwas izobutylosiarkowy:



Znane są również przypadki, gdy w dwóch cząsteczkach wyższych węglowodorów następuje wzajemne wysycenie wiązań etylenowych, wskutek czego powstaje węglowódor o pierścieniu czteroatomowym:

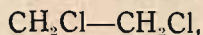


Z wieloma węglowodorami tego szeregu wiąże się bezpośrednio trójtlenek azotu, czterotlenek azotu, chlorek nitrozyłu; zauważono też zdolność łączenia się alkylenów z pewnemi solami, jak np. z FeCl_2 , FeBr_2 , PtCl_2 i innemi.

Etylen.

Pierwszym i zarazem najważniejszym przedstawicielem węglowodorów tego szeregu jest etylen, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Występuje jako jeden z produktów pirogenetycznego rozkładu wielu substancyj organicznych. W laboratorium otrzymują go z alkoholu etylowego i stężonego kwasu siarkowego, w technice — przez odwodnienie tegoż alkoholu pod wpływem tlenku glinowego. Jest to bezbarwny, bezwonny gaz; skroplony wrze w temp. — 103° , zestalony — topnieje w temp. — 169° . Płonie, jak i inne jego homologi, płomieniem świecącym. Z tlenem lub z powietrzem daje mieszaninę wybuchową.

Chemicy holenderscy, którzy otrzymali etylen po raz pierwszy (1795), wytworzyli z niego i z chloru chlorek etylenu,



ciecz oleistą, nazywaną „olejem chemików holenderskich”. Sam zaś etylen nosił miano „gazu, tworzącego olej”; stąd powstała i utrzymała się dotychczas nazwa dla węglowodorów etylenowych — olefiny.

WĘGLOWODORY $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Węglowodory nienasycone o składzie, odpowiadającym ogólnemu wzorowi $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, mogą być dwóch rodzajów: w cząsteczkach jednych przypuszczamy istnienie dwóch wiązań etylenowych, w drugich — jednego wiązania acetylenowego.

Dwuolefiny.

Nazwę powyższą nadajemy węglowodom, które posiadają po dwa wiązania etylenowe. Odróżniamy, zależnie od ich wzajemnego położenia w cząsteczce, wiązania skumulowane, sprzężone i izolowane: