

## WĘGLOWODORY NIENASYCONE.

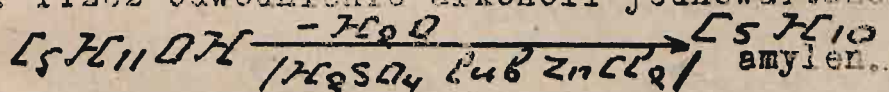
Obok węglowodorów nasyconych o ogólnym wzorze  $C_n H_{2n+2}$  istnieją związki o ogólnym wzorze  $C_n H_{2n}$ /olefiny inaczej alkyleny/,  $C_n H_{2n-2}$ /dwuolefiny inaczej acetyleny/ i  $C_n H_{2n-4}$ /alkyle/.

### XIV. WĘGLOWODORY SZEREGU ETYLENOWEGO CZYLI OLEFINY. $C_n H_{2n}$

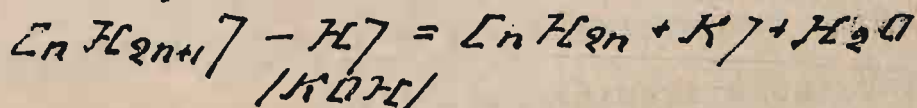
Tworzą się łatwo przy suchej destylacji węgla kamiennego, drzewa, wosku ziemnego. Dlatego znajdują się w gazie świetlnym.

Metody otrzymywania.

1. Przez odwodnienie alkoholi jednowartościowych:



2. Z haloidków alkylowych działaniem ługu potasowego w alkoholowym roztworze:



Własności chemiczne.

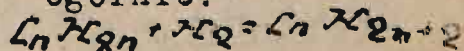
W przeciwieństwie do parafin, które są chemicznie prawie nieczynne olefiny wykazują zdolność do rozmaitych reakcji przyłączeń.

1. Przyłączając wodór przechodzą one w węglowodory nasycone:  $C_2 H_4 + H_2 = C_2 H_6$

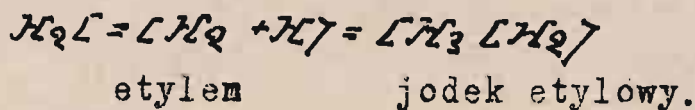
etylen

etan

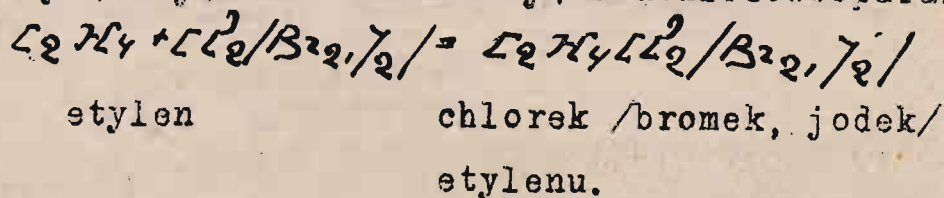
Ogólnie:



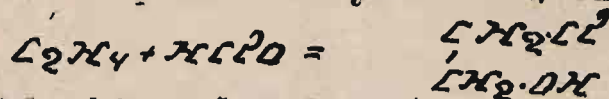
2. Przyłączając chlorowcowodory /zwłaszcza HJ/ dają chlorki, bromki lub jodki alkylowe:



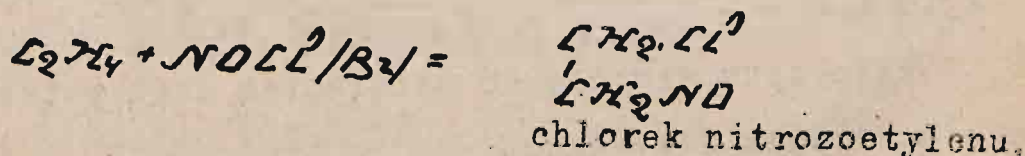
3. Przyłączając chlorowce dają dwuchlorowcoparafiny:



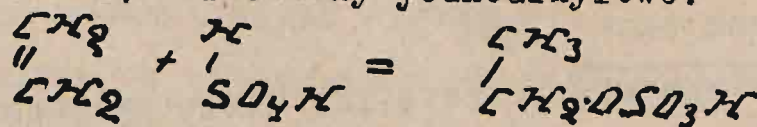
4. Z kwasem podchlorawym tworzą chlorhydryny:



5. Z chlorkiem /bromkiem/ nitrozyłu tworzą się chlorki /bromki/ nitrozoetyleny:

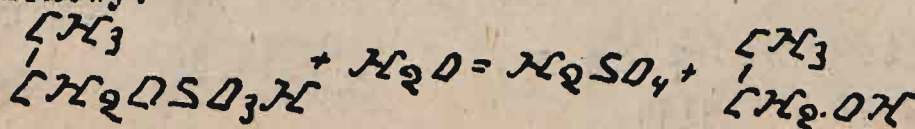


6. Olefiny rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym, tworząc siarczany jednoalkylowe:



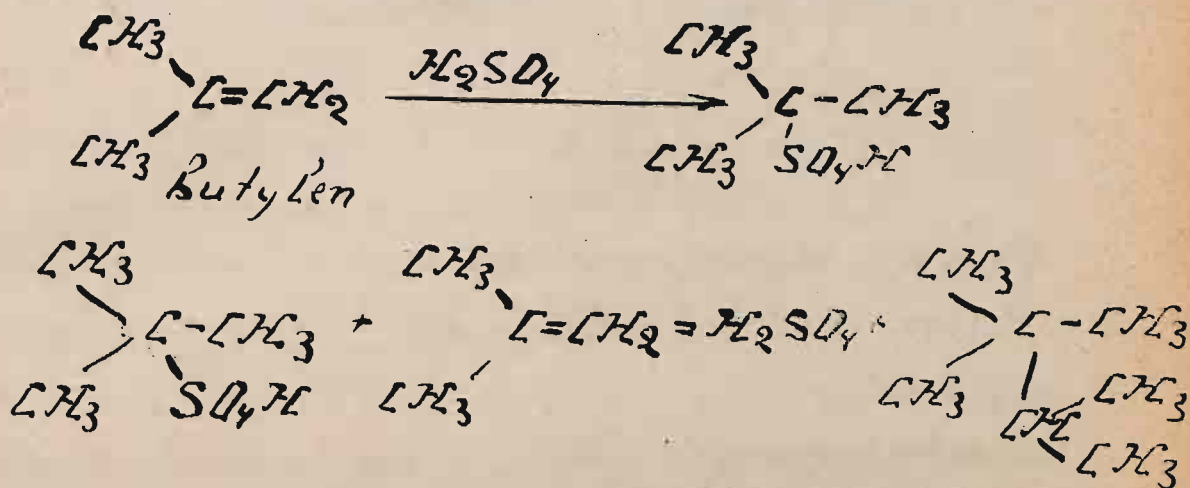
kwas etylosiarkowy.

ten pod wpływem wody rozkłada się na alkohol i kwas siarkowy:

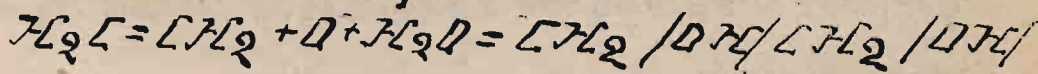


Węglowodory nienasycone łatwo polimeryzują się

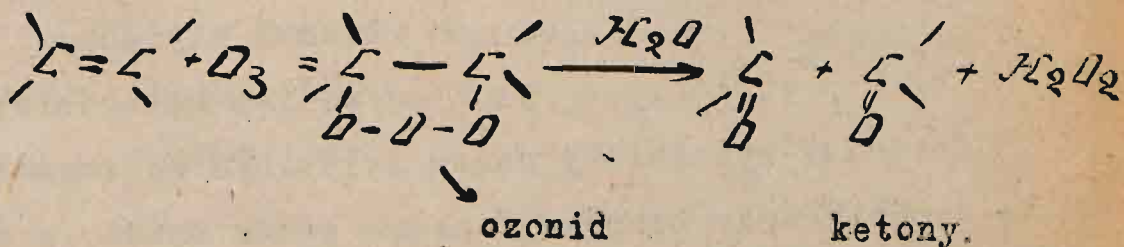
/zwłaszcza pod wpływem kwasu siarczanego/. Butylen np. pod wpływem  $H_2SO_4$  daje związek, który działaniem drugiej cząsteczki tegoż butylenu daje produkt polimeryzacji złożony z dwóch cząsteczek izobutylenu:



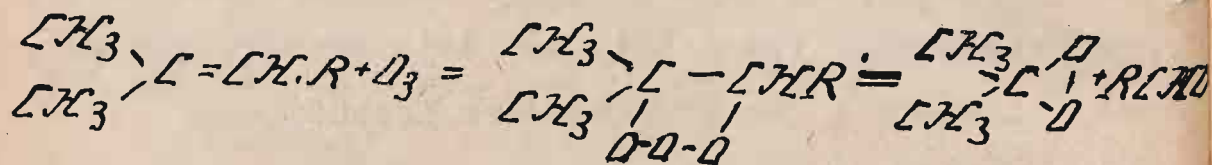
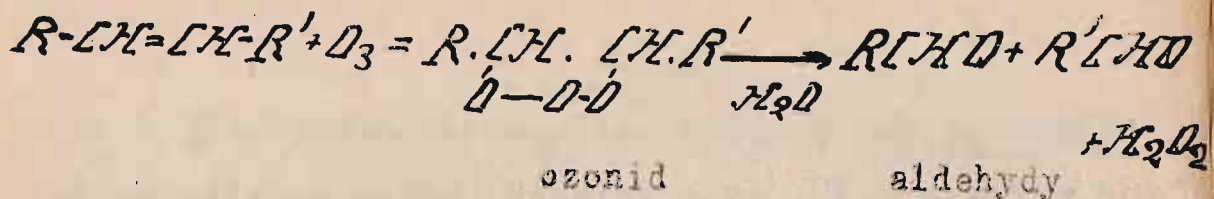
Olefiny łagodnie utleniane przechodzą w alkohole dwuwartościowe t. zw. "glikole":



Harries w 1904 roku wykazał, że olefiny w odpowiednich warunkach przyłączają na jedną swą cząsteczkę jedną cząsteczkę ozonu, tworząc "ozonidy", rozkładające się pod wpływem wody na aldehyd /keton/ i nadtlenek wodoru:





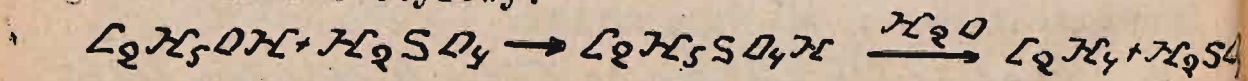


ETYLEN /C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/

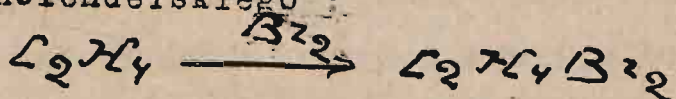
/Eten/

Występuje między produktami suchej destylacji węgla kamiennego, stąd też znajduje się w gazie świetlnym /4 - 5 %./

Został otrzymany w 1895 r. przez czterech holenderskich chemików. Otrzymują go działaniem kwasu siarkowego na alkohol etylowy:



Etylen posiada wielką siłę świetlną. Obecność jego /i innych olefin/ w gazie świetlnym wykazujemy za pomocą reakcji charakterystycznej, jaką jest wytwarzanie t.zw. "olejku holenderskiego":



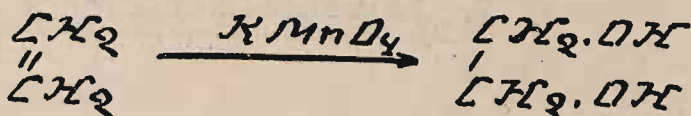
bromek etylenu

/olejek holenderski/.

Cylinder wypełniony gazem świetlnym wstrząsamy z małą ilością wody bromowej. barwa bromu znika, a na ściankach naczynia ukazują się białe kropki bromku

1 enn.

Etylen odbarwia roztwór nadmanganianu potasu, utleniając się przytem do alkoholu dwuwartościowego - glikolu.

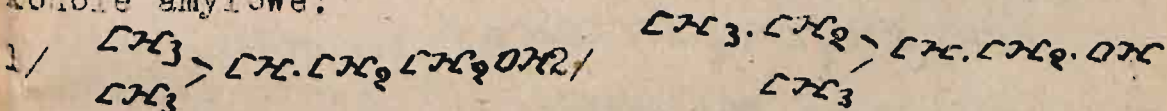


glikol.

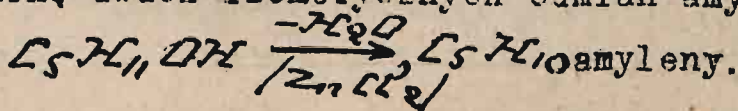
Zmieszany z tlenem /w stosunku 1:2/ etylen tworzy mieszaninę piorunującą.

AMYLENY. /C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>/

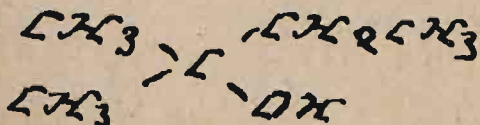
W niedogonie /pat... znajdują się 2 al-  
kohole amylowe:



Ogrzewając niedogon z chlorkiem cynkowym, otrzymujemy mieszaninę dwóch izomerycznych odmian amylenu:



Aby je rozdzielić korzystamy z różnicy w zachowaniu się ich względem kwasu siarkowego. Jeden z nich z kwasem siarkowym daje kwas amylosiarkowy; drugi nie reaguje wcale. Destylując kwas amylosiarkowy, otrzymujemy odpowiedni alkohol /dwumetyloetylokarbinol/:



ten pod wpływem środków odwadniających przechodzi

w trójmetyloetylen:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$

ten znany jest w medycynie pod nazwą "pentalu".

Tabl. XIV. Własności fizyczne olefin.

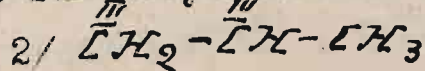
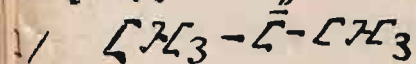
	P.W.
Etylen ..... $[\text{CH}_2 = \text{CH}_2]$ .....	- 103°
Propylen .... $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2]$ .....	- 48°
Butylen ..... $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2]$ ..	- 5°
Dwumetyloetylen $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3]$ ..	+ 1°
/symetr/	
Dwumetyloetylen $[\text{CH}_3/2 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CH}_3/2]$ .....	- 6°
/niesymetr./	
Propyloetylen norm. / $\alpha$ amylen/	
$[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2]$ .....	+ 39°
Izopropyloetylen / $\alpha$ izoamylen/	
$[\text{CH}_3/2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2]$ .....	+ 21°
Metyloetyloetylen symetr. / $\beta$ amylen/	
$[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3]$ .....	+ 36°
Metyloetyloetylen asymetr. / $\gamma$ amylen/	
$[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2]$ .....	+ 31°
Trójmetyloetylen / $\beta$ izoamylen/	
$[\text{CH}_3/2 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3/2]$ .....	36°
Czterometyloetylen $[\text{CH}_3/2 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CH}_3/2]$	73°



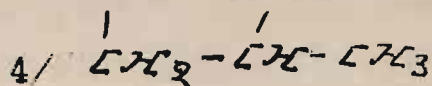
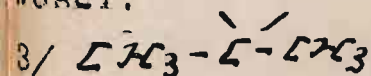
WŁASNOŚCI PODWÓJNEGO WIAZANIA POMIĘDZY ATOMAMI  
WĘGLA.

Propylen /C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/ możemy przedstawić następująco:

A/ przyjąć dwuwartościowość lub trójwartościowość węgla:



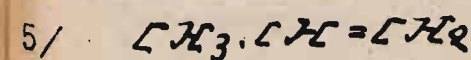
B/ przyjąć, że atomy węgla posiadają wolne wartościowości?



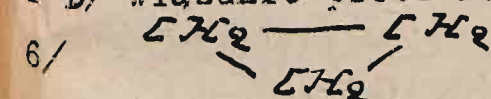
/wolne wartości  
przy jednym atomie  
węgla/.

/wolne wartościowości przy  
różnych atomach węgla,

C/ przypuścić, że dwa atomy węgla są połączone ze sobą podwójnem wiazaniem:



i D/ wiazanie pierścieniowe:



Z tych czterech możliwości ta będzie odpowiadała rzeczywistości, która się będzie zgadzała z rezultatami doświadczeń.

Wszystkie związki nienasycone posiadają zdolność przyłączania różnych grup lub atomów i przechodzenia w związki nasycone. Jeżeli zbadamy jakie produkty powstają przez przyłączenie chloru, bromu i t.d., to będziemy się mogli zdecydować na jedną z tych czterech

możliwości.

Zauważmy, że wzór pierwszy i trzeci możemy rozpa-  
trywać wspólnie, jeżeli bowiem przyznamy propylenowi  
budowę  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2$  lub  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2$  to przyłączając brom, w obu  
wypadkach otrzymamy ten sam związek  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$

Wytwarzając chlorek propylenu przyłączamy dwa ato-  
my chloru, a jeżeli propylen posiada węgiel o wolnych  
wartościowościach lub węgiel dwuwartościowy, to oczy-  
wiście dwa atomy chloru przyłącza się do tego a nie  
do innego atomu węgla i otrzymamy:  $\text{CH}_3 - \overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}} - \text{CH}_3$

Gdyby jednak przyłączenie od-  
bywało się do jednego atomu węgla, to np. produkt przy-  
łączenia chloru do etylenu /chlorek etylenu/  $\text{CH}_2\text{CHCl}_2$   
miałby budowę  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2$ , a etylen  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ; wów-  
czas chlorek etylenu miałby być identyczny z chlor-  
kiem otrzymanym działaniem pięciochloru fosforu na  
aldehyd octowy, ponieważ zastępując tlen grupy alde-  
hydowej dwoma atomami chloru, otrzymamy związek  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ .

Jednak związki, otrzymane przez przyłączenie chlo-  
ru do etylenu /chlorek etylenu/ i przez podstawienie  
tlenu grupy aldehydowej chlorem w aldehydzie octowym  
/chlorek etylidenu/ wcale nie są identyczne.

Tak samo  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2$  /chlorek propylenu/ jest zupełnie  
różny od chloru izopropylidenu  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Cl})_2 \cdot \text{CH}_3$ , pro-  
duktu, powstałego przez działanie pięciochloru fo-

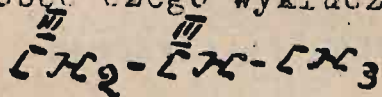


sferu na aceton.

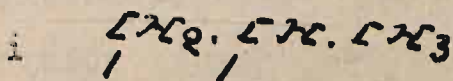
Stąd wniosek że propylenowi nie może odpowiadać ani wzór 3-ci  $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-CH}_3$  ani też 1-szy  $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-CH}_3$ .

Jeżeli przyjmiemy że atomy węgla mają wolne wartościowości lub są trójwartościowe /wzór 2-gi i 4-ty/, to dziwnem nam się wyda, dlaczego te atomy muszą być ze sobą związane nieinaczej jak bezpośrednio, dlaczego nie miałyby istnieć atomy o wolnych wartościowościach nie obok siebie?, a także dlaczego trójwartościowe atomy węgla zawsze muszą znajdować się obok siebie?

Następnie, jeżeli dwa węgle trójwartościowe znajdują się obok siebie, to należałoby się spodziewać istnienia węglowodorów o składzie  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$  i t.d. w których mogłyby być jedna lub trzy wolne wartościowości lub też jeden albo trzy atomy węgla trójwartościowego. Związki takie nie istnieją. Wobec czego wykluczamy wzory:



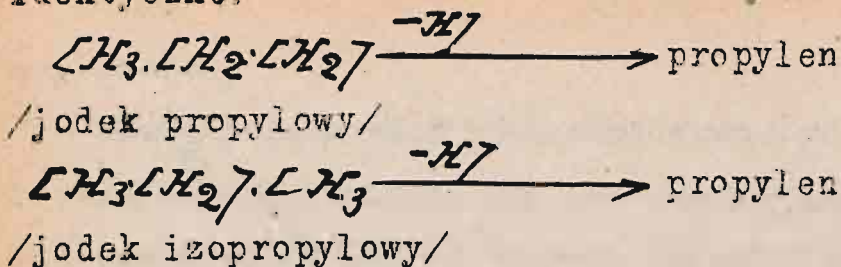
/2-gi/



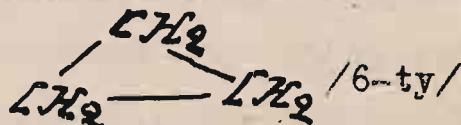
/4-ty/

Zwróćmy się teraz do reakcji wytwarzania węglowodorów nienasyconych ze związków nasyconych: Propylen otrzymujemy bądź z jodku propylowego, bądź z jodku izopropylowego, w obu wypadkach otrzymujemy produkty

identyczne.



Z tego wynika że propylenowi nie może odpowiadać wzór



Pozostaje wzór  $\text{CH}_3\text{. CH=CH}_2$  i ten przyjmujemy za odpowiadający rzeczywistości.

Przy utlenianiu związków o podwójnem wiązaniu przerwaniu łańcucha węglowego następuje w miejscu podwójnego wiązania.

Jednostkę wartościowości należy uważać za tę siłę, którą jeden atom przyciąga drugi. Jeżeli atom węgla posiada cztery wartościowości to należy przyjąć, że te cztery wartościowości znajdują się w czterechwierzchołkach foremnego czworościanu.

Gdy dwa atomy węgla łączą się ze sobą pojedynczem wiązaniem, to dwa bieguny różnych atomów węgla starają się zbliżyć do siebie jaknajbliżej. Wg. "teorii napięcia" Beyera linje przeciągania muszą się przesuwac na powierzchni atomu węgla, - wskutek czego powstaje napięcie, dążące do przesunięcia wartościowości na ich poprzednie miejsce. Gdy np. pojedyncze wiązanie prze-

chodzi w podwójne, to kierunki są przyciągania doznają pewnego odchylenia:



Wytworzone napięcie powoduje łatwość przerywania wiązań podwójnych, co występuje wyraźnie w reakcjach addycji.

#### XV. WĘGLOWODORY NIENASYCONE O WZÓRZE OGÓLNYM



Pierwszym wyrazem tego szeregu jest

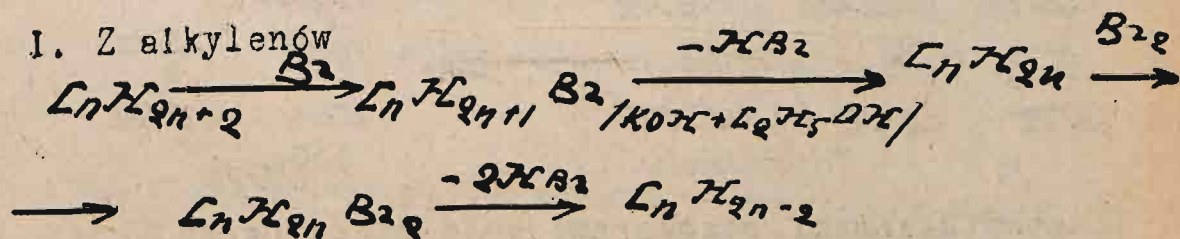
Acetylen  $C_2 H_2$ . W myśl tego co powiedzieliśmy o budowie olefin, przypisujemy mu następującą budowę:



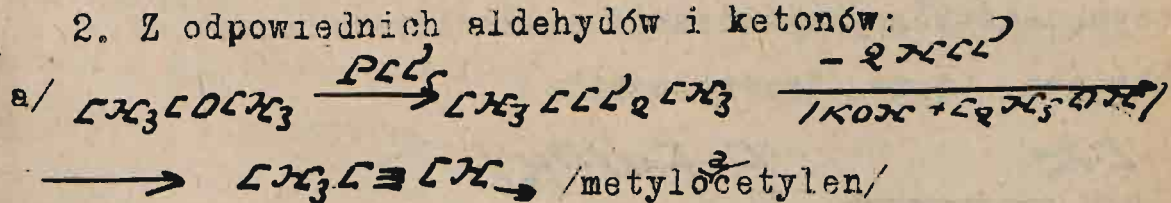
Acetyleny otrzymujemy, podobnie jak olefiny przy suchej destylacji drzewa i węgla kamiennego znajdują się więc one w gazie świetlnym.

Otrzymujemy je:

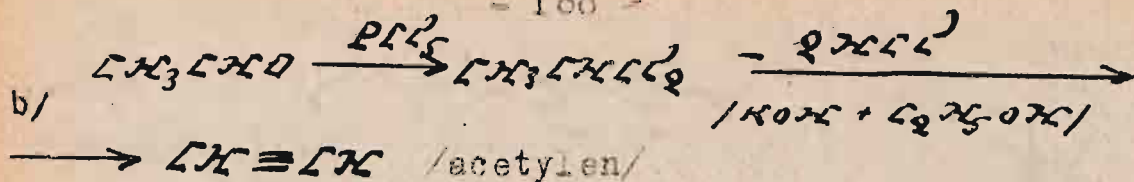
1. Z alkylenów



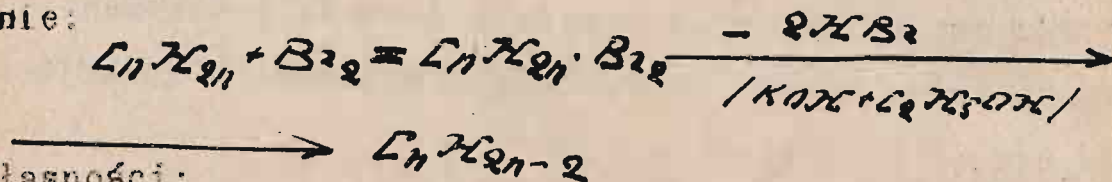
2. Z odpowiednich aldehydów i ketonów:







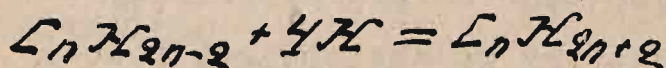
Ogólnie:



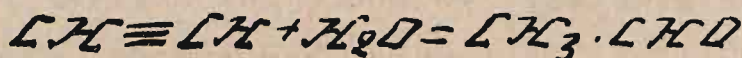
Własności:

Acetyleny są bardzo wzdolne od olefin do reakcji addycji:

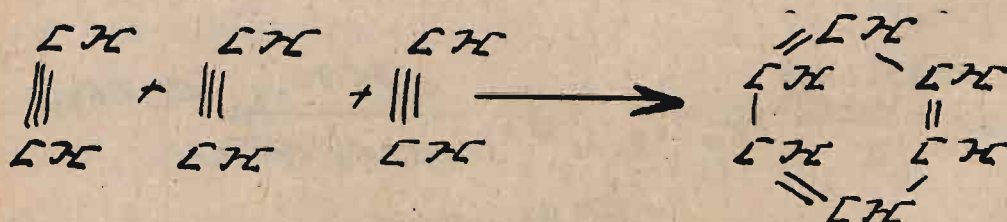
1. przyłączając cztery atomy wodoru, przechodzą w węglowodory nasycone:



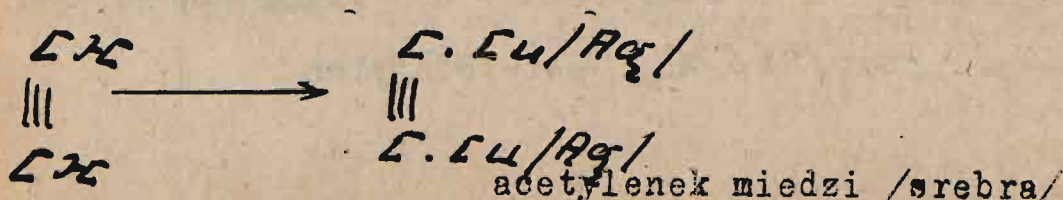
2. przyłączając wodę /w obec. soli rtęciowej i kwasu siarkowego/ przechodzą w odpowiednie aldehydy:



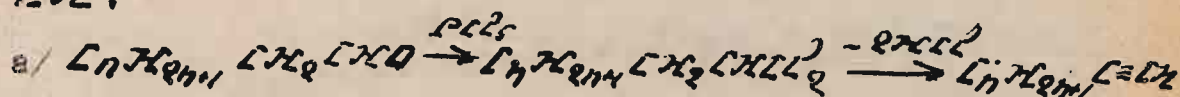
• Acetylen, przepuszczany przez rury ogrzane do czerwonego żaru, polimeryzuje się tworząc "benzol":



Z amonjakalnymi roztworami soli miedziowych i srebrnych acetyleny wytwarzają ciała krystaliczne, wybuchające - t.zw. "acetylenki":

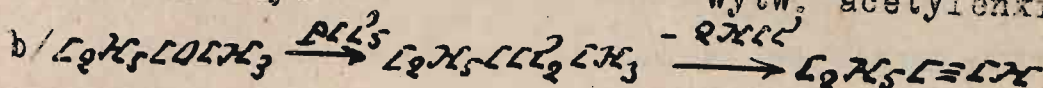


Własność ta uwarunkowana jest obecnością grupy  $\text{C}\equiv\text{C}$ .  
Homologi acetyleny, otrzymane z aldehydów wytwarzają  
acetylenki; homologi otrzymane z ketonów - nie dają  
soli, za wyjątkiem homologów, zawierających jedną gru-  
pę  $\text{C}\equiv\text{C}$ :



aldehyd

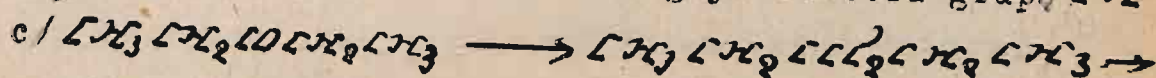
wytw. acetylenki.



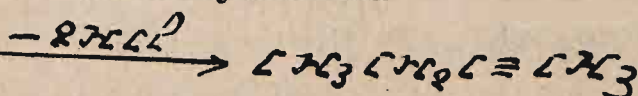
metyletyloketon

wytw. acetylenki

gdyż zawiera grupę  $\text{C}\equiv\text{C}$ .



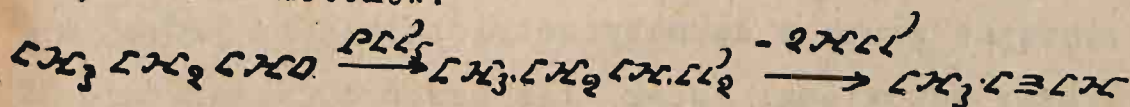
/dwuetyloketon



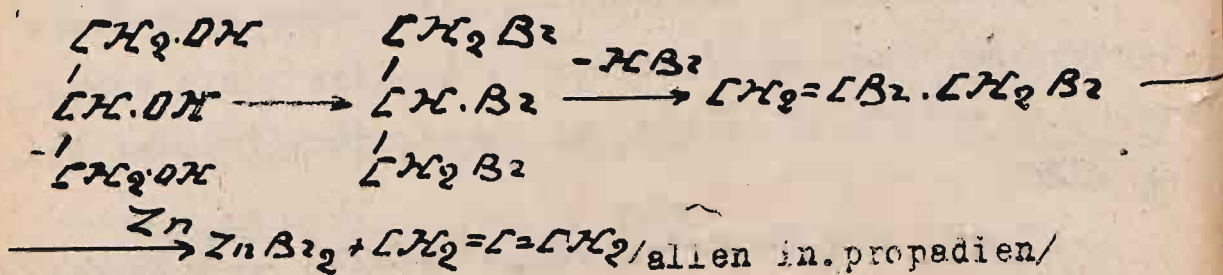
/metyletyloacetylen/

nie daje soli srebrnych /miedziwych/

Wśród homologów acetyleny odróżniać należy dwie  
grupy związków; do pierwszej zaliczamy związki posia-  
dające potrójne wiązanie, że otrzymujemy zwykle z al-  
dehydów lub ketonów:

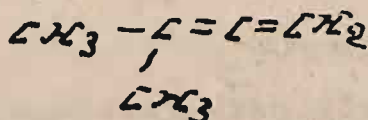


Do drugiej kategorii zaliczamy związki o podwójnem  
wiązaniu np.  $\text{C}_2\text{H}_2=\text{C}=\text{C}_2\text{H}_2$  /allen/, ten otrzymuje się  
najlepiej z gliceryny:

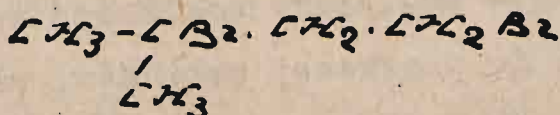


Do tejże grupy należy t.zw. "izopren" /  $\text{C}_5\text{H}_8$  / otrzymywany przez suchą destylację kauczuku. Jest to ciecz wrząca w  $37^\circ$ , którą zapomocą stęż. kwasu solnego można zamienić na ciało podobne do kauczuku.

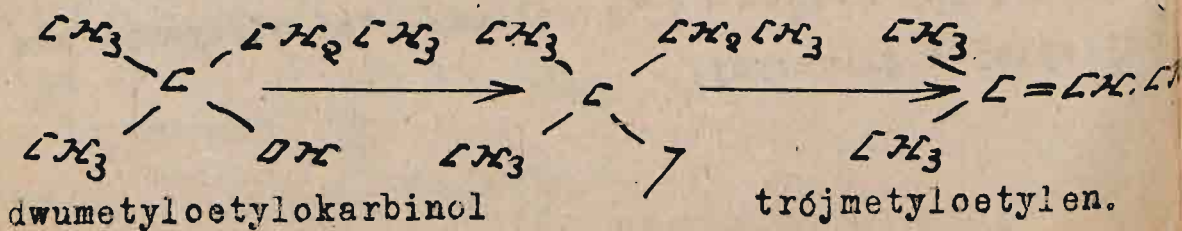
Izopren budzi zainteresowanie jako podstawa do syntezy kauczuku. Przypisują mu następującą budowę



z tego względu, że pod wpływem dwóch cząsteczek bromowodoru daje jako produkt addycji związek o składzie:

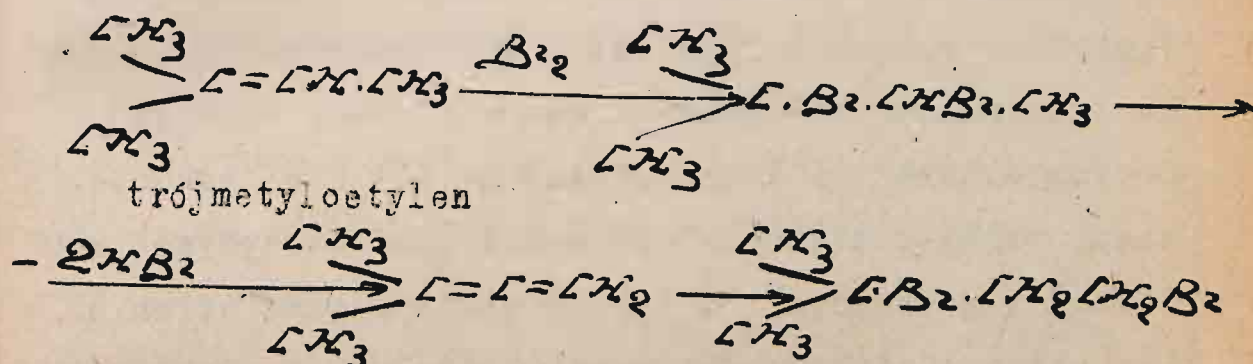


identyczny z otrzymanym w inny sposób, a mianowicie: zastępując grupę w dwumetyloetylokarbinolu jodem, otrzymamy odpowiedni jodek, ten przez odszczepienie jodowodoru przechodzi w trójmetyloetylen:

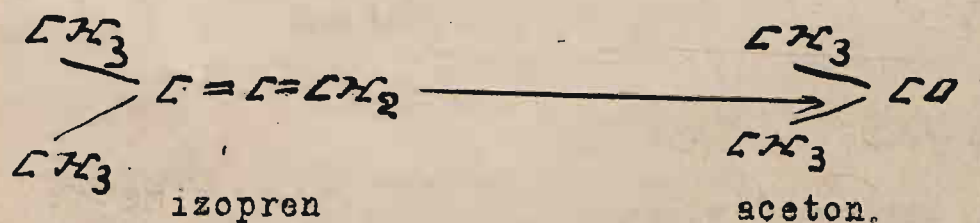




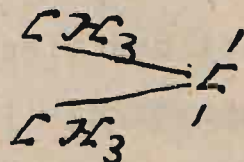
przyłączając do otrzymanego związku brom, otrzymamy związek, z którego /zapomocą alkoholowego  $KOH$ / możemy odszczepić dwie czasteczki bromowodoru i otrzymamy związek, przyłączając do którego z powrotem dwie czasteczki  $HBr$  otrzymamy produkt identyczny do związku otrzymanego działaniem bromowodoru na izopren:



Potwierdzeniem słuszności przypisywanego wzoru jest także ten fakt, że utleniając izopren, otrzymamy aceton:



co dowodzi, że izopren zawiera kompleks:



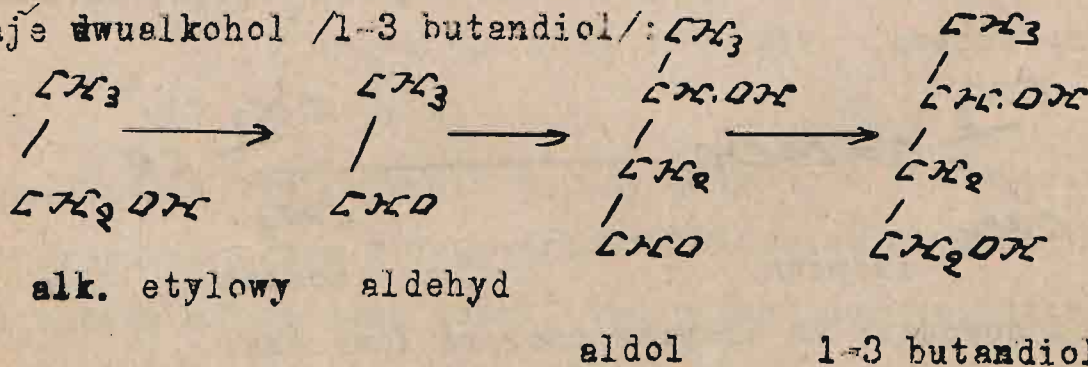
Izopren pod wpływem stęż.  $H_2SO_4$  przyłącza jedną czasteczkę wody tworząc izopropylometyloketon:

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$   
 co także dowodzi słuszności przypisywanego wzoru.

co także dowodzi słuszności przypisywanego wzoru.

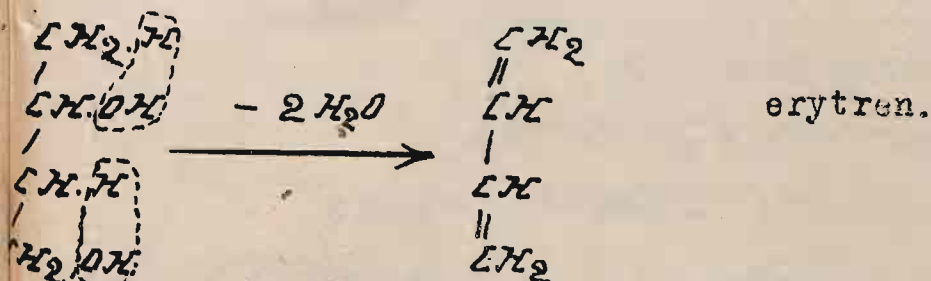
Ze względu na wielkie znaczenie tych związków dla syntezy kauczuku, użyto wielkich wysiłków w celu otrzymania ich w sposób najprostszy.

W Rosji w czasie wojny /1914 - 1918/ po zniesieniu monopolu zostawało dużo alkoholu, z którym nie wiadano co robić. Tymczasem zapotrzebowanie kauczuku z powodu wojny ogromnie wzrosło. Dwaj chemicy Ostromyślenski i Kiełbasiński zajęli się zagadnieniem, czyby z alkoholu nie można było otrzymywać kauczuku? i postępowali w sposób następujący: utleniając alkohol etylowy, otrzymali aldehyd, ten pod wpływem cyanku przechodzi w aldol, który przez redukcję daje dwualkohol /1-3 butandiol/:



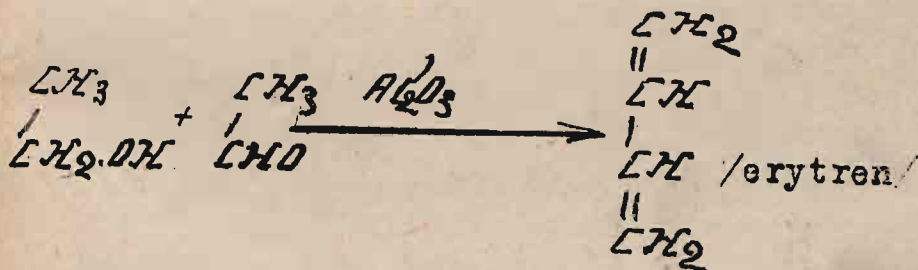
przeprowadzając zaś otrzymany dwualkohol nad tlenkiem glinowym w wysokiej temperaturze, Ostromyślenski i

Kiełbasiński odszczepili odeń dwie cząsteczki wody i otrzymali "butadien"/"erytren"/:



ten ostatni polimeryzując się przechodzi w kauczuk.

Inna metoda była ogłoszona w 1908 roku i polegała na przeprowadzaniu par alkoholu etylowego i aldehydu octowego w stosunku molowym nad tlenkiem glinu w temp. 400°- 450°. W tych warunkach powstaje również butadien /erytren/:



Wydajność ma wynosić do 15 % na wagę mieszaniny alkoholu i aldehydu.

Tabl. XV. Własności fizyczne acetylenów.

	P W.
acetylen /etien/ $\text{CH}\equiv\text{CH}$ . . . . .	gaz
metryloacetylen /propin lub alkylen/ $\text{CH}_3-\text{CH}\equiv\text{CH}$ . . . . .	11°
etyloacetylen /butin/ $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}\equiv\text{CH}$ . . . . .	18°
propyloacetylen /pentin lub weleryen/ $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CH}\equiv\text{CH}$ . . . . .	48° 50°