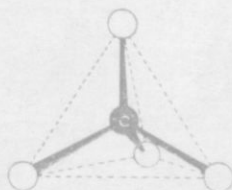


Ν. ΚΑΤΣΑΝΟΥ

Μαθήματα 'Οργανικής Χημείας



002
ΚΛΣ
ΣΤ3
57

ιστάται διά της υπ' αριθ. 89/2-12-69 πράξεως του 'Ανωτ. Γνωμ. Συμβουλίου 'Εκ-
ρεύσεως και της υπ' αριθ. 143347/11-11-70 απόφασεως 'Υπουργ. 'Εθν. Παιδείας

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής

Ε Η ΧΗΜ

Κατάνοι (Κιόζοι. Α)

ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ἐκ πάντων ἐν καὶ ἐξ ἑνὸς πάντα
ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ



ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΟ ΓΡΑΜΜΑΤΙΚΗΣ

Κατάλογος (Πρώτος. Α)

ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

12 12

ΥΠΟ

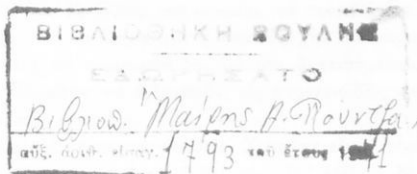
(ΝΙΚΟΛΑΟΥ Α) ΚΑΤΣΑΝΟΥ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΥΠΟ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Α. ΒΑΡΒΟΓΛΗ
ΤΑΚΤΙΚΟΥ ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ



Διά τούς τελειοφοίτους τών Σχολείων Μέσης Έκπαιδευ-
σεως, τούς υποψηφίους τών Άνωτάτων Σχολών και τούς
σπουδαστάς τών Μέσων Τεχνικών Σχολών

Περιέχει 336 έρωτήσεις και προβλήματα, εκ τών οποίων 190 έχουν
δοθη ώς θέματα εισαγωγικών εξετάσεων τών Άνωτάτων Σχολών του
Κράτους από του 1949 μέχρι και του 1967

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟΝ ΜΑΙΡΗΣ Α. ΠΟΥΝΤΖΑ ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ
ΟΔΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ 44

002
ΚΛΕ
ΣΤ3
57

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ ΚΑΙ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΔΙΔΑΚΤΙΚΩΝ ΒΙΒΛΙΩΝ

Πρώτη έκδοση	1968
1 Ανατύπωση	1969
2α	1971

Πρόλογος

Ἡ Χημεία γενικώτερον, ἢ Ὀργανικὴ Χημεία περισσότερον καὶ ἐιδικώτερον, ἀποτελοῦν ἕως τὸν μέγαν παραγνωρισμένον τῆς Μέσης Παιδείας. Παρὰ τὴν ἀναντίρρητον καὶ πανθομολογουμένην σημασίαν τῶν ἐπιστημονικῶν αὐτῶν κλάδων, παρὰ τὸν συνεχῶς μεγαλύτερον καὶ σπουδαιότερον ρόλον, τὸν ὅποιον παίζουν ὄχι μόνον εἰς τὴν διεύρυνσιν τῶν γνώσεων ἡμῶν καὶ τὴν πρόδον ἄλλων ἐπιστημῶν, ἀλλὰ καὶ εἰς αὐτὴν ταύτην τὴν καθημερινὴν ζωὴν καὶ τὰς ποικίλας αὐτῆς ἐκδηλώσεις, ἡ διδασκαλία αὐτῶν εἶναι, κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ὑποτυπώδης.

Καὶ τοῦτο ὄχι μόνον διότι δὲν διδάσκονται ἀπὸ τοὺς φυσικοὺς αὐτῶν διδασκάλους, τοὺς Χημικοὺς, ἀλλ' ἀπὸ Φυσικοὺς ἢ Φυσιολογιστάς, οἱ ὅποιοι ἀπασχολήθησαν, περισσότερον οἱ πρῶτοι, ὀλιγώτερον οἱ δεῦτεροι, καὶ μὲ τὴν Χημείαν κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν σπουδῶν των, πάντως ὅμως εἰς πολὺ μικροτέραν κλίμακα καὶ κατ' ἑκτασιν καὶ εἰς βάθος τῶν Χημικῶν, ἀλλὰ καὶ διότι τὰ περισσώτερα Σχολεῖα τῆς Μέσης Ἐκπαιδεύσεως στεροῦνται καὶ σήμερον ἀκόμη ἐνός στοιχειώδους ἔστω Ἐργαστηρίου καὶ τῶν ὀλίγων, ἀλλὰ τόσον ἀπαραιτήτων, ἐποπτικῶν μέσων διδασκαλίας. Θὰ ἦτο ἐξ ἄλλου κοινοτοπία νὰ τοισθῆ ὅτι ἡ Χημεία εἶναι τὸ κατ' ἐξοχὴν πειραματικὸν μάθημα καὶ ἡ κατ' ἐξοχὴν πειραματικὴ ἐπιστήμη. Θὰ ἦτο ἐπίσης κοινοτοπία νὰ σημειωθῆ ὅτι μὲ τὸν διατιθέμενον, κατὰ τὸ πρόγραμμα, χρόνον εἶναι ἀδύνατον νὰ διδασθοῦν, εἰς στοιχειωδῶς ἀνεκτὴν βαθμίδα, ἔστω καὶ τὰ βασικὰ αὐτῆς στοιχεῖα.

Ἐξ ἄλλου ἀφ' ἐνός μὲν βασικαὶ γνώσεις Χημείας εἶναι σήμερον ἀπαραίτητοι διὰ πάντα στοιχειωδῶς μορφωμένον ἄνθρωπον, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἡ Χημεία ἐξετάζεται, ὡς ἐν ἐκ τῶν ὀλίγων μαθημάτων, κατὰ τὴν δοκιμασίαν τῶν ὑποψηφίων φοιτητῶν εἰς ὅλας, ἂν δὲν ἀπατώμαι, τὰς ομάδας ὑποψηφίων, πλην τῆς πρώτης.

Οὕτως οἱ ὑποψήφιοι φοιτῆται καὶ μέλλοντες ἐπιστήμονες προσπαθοῦν νὰ καταρτισθοῦν, ὁμοῦ μετὰ τῶν ἄλλων μαθημάτων, καὶ εἰς τὴν Χημείαν, χωρὶς ὅμως νὰ ἔχουν καὶ τὰ ἀπαραίτητα μέσα. Διότι καὶ ἂν παραβλέψωμεν τὴν ἀναγκαιότητα τοῦ πειραματικοῦ μαθήματος, παραμένον τὰ βοηθήματα ἐκ τῶν ὁπίων θὰ ἀποκομίσουν τὰς ἀπαραιτήτους γνώσεις. Καὶ αὐτὰ εἶναι εἴτε τὸ ἐγκεκριμένον βιβλίον τοῦ Γυμνασίου, εἴτε τὰ βοηθητικὰ βιβλία τῶν διαφόρων φροντιστηρίων, τὰ ὅποια προπαρασκευάζουν τοὺς ὑποψηφίους φοιτητάς.

Καὶ ὡς πρὸς μὲν τὸ ἐγκεκριμένον βιβλίον (τοῦ ὑπογραφομένου) τοῦτο δὲν ἀνταποκρίνεται πρὸς τὰς σημερινὰς ἀπαιτήσεις καὶ διότι ἀφ' ἧς τὸ πρῶτον πρὸ δεκαπενταετίας συντάχθη δὲν ἔχει συγχρονισθῆ, ἀλλὰ καὶ διότι καὶ τότε αἱ

δεσμεύσεις τῶν ὄρων συγγραφῆς ὡς πρὸς τὴν ἔκτασιν καὶ τὸ περιεχόμενον τοῦ βιβλίου ἀπέδωσαν βοήθημα, τὸ ὅποιον καὶ τότε δὲν ἀνταπεκρίνετο πρὸς τὰς καλῶς ἐνοουμένους ἀπαιτήσεις, πολὺ δὲ περισσώτερον σήμερον.

Ἀπομένουν τὰ ἄλλα, φροντιστηριακὰ ἢ μὴ βοηθήματα. Τὰ μέχρι σήμερον ὑπάρχοντα ὁμῶς εἰς τὸ σύνολον αὐτῶν σχεδὸν περιέχουν πολὺ περισσώτερα πράγματα ἀπὸ ὅ,τι τὸ ἐγκεκριμένον βιβλίον μὲ ἀποτέλεσμα τὴν αὐξήσιν τῆς ὕλης χωρὶς ἀνάλογον ὠφέλειαν τοῦ χρησιμοποιουμένου αὐτά. Εἰς ἄλλα, εὐτυχῶς πολὺ ὀλιγώτερα, πρόκειται μᾶλλον περὶ συρραφῆς ἀποσπασμάτων ἐκ Πανεπιστημιακῶν συγγραμμάτων, πρᾶγμα τὸ ὅποιον ἐπηρεάζει δυσμενῶς τὴν συνοχὴν καὶ ὁμοιογένειαν τοῦ βιβλίου.

Ἰπὸ τὰς ἀνωτέρω προϋποθέσεις κάθε βοήθημα τῶν μαθητῶν καὶ τῶν ὑποψηφίων φοιτητῶν, τὸ ὅποιον δὲν θὰ παρουσιάζη τὰ ἀναφερθέντα μειονεκτήματα, θὰ εἶναι φυσικὰ εὐπρόσδεκτον.

Τὸ βιβλίον τοῦ κ. Νικολάου Κατσάνου ἀποτελεῖ ἓνα ἐξαιρετικῶς ἐπιτυχῆ συγκεκρισμένον τῆς ὕλης τοῦ ἐγκεκριμένου βιβλίου μὲ μίαν σύγχρονον παρουσίαν κατὰ παιδαγωγικῶς ἄψογον τρόπον. Πράγματι ἐνῶ ἐν τῇ οὐσίᾳ τὸ μόνον ἐπὶ πλεόν τῆς ὕλης τοῦ γυμνασιακοῦ βιβλίου εἶναι αἱ βασικαὶ γνώσεις τῆς Στερεοχημείας, ὁ συγγραφεὺς μὴ δεσμευόμενος ἀπὸ ὅριον ἐκτάσεως τοῦ βιβλίου, ἐπιτυχῶς νὰ ἐκθέσῃ κατὰ τρόπον ἐξαιρετικῶς ἐπιτυχῆ μὲ συνοχὴν καὶ συνέπειαν τὴν ὕλην αὐτοῦ, ὥστε ὅχι μόνον ἡ ἀφομοίωσις τῶν γνώσεων νὰ εἶναι τόσο εὐχερῆς, ὅσον τὸ περιεχόμενον τῆς Ὀργανικῆς Χημείας τὸ ἐπιτρέπει, ἀλλὰ καὶ ἡ ἐμπέδωσις τῶν ἀπαξ κτηθειῶν γνώσεων νὰ ἐξασφαλίζεται διὰ συχῶν παραπομπῶν καὶ ἡθελημένως ἐπαναλήψεων. Αἱ τοιαῦτα παραπομπαὶ καὶ ἐπαναλήψεις ὁμῶς ἔχουν καὶ ἀπὸ ἄλλης ἀπόψεως σημασίαν διότι συνειδητοποιοῦν εἰς τὸν ἀσχολούμενον τὸ πρῶτον μὲ αὐτὴν τὴν ἐνότητα τῆς Ὀργανικῆς Χημείας, τοῦ ἐπιστημονικοῦ κλάδου τῶν ἐνώσεων τοῦ ἐνὸς καὶ μόνου στοιχείου.

Αἱ ἐπιτυχῶς ἐπιλεγεῖσαι ἀσκήσεις, προβλήματα καὶ ἐρωτήσεις, πολλαὶ ἐκ τῶν ὁποίων εἶναι αὐτοῦσιαι, ὅπως ἐδόθησαν παλαιότερον εἰς τοὺς εἰσιτηρίους διαγωνισμούς ἢ τὰς ἐξετάσεις διὰ τὴν ἀπόκτησιν τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ Ἀπολυτηρίου καὶ σήμερον διὰ τὴν εἰσδοχὴν εἰς τὰ Ἀνώτατα Ἰδρύματα, ἡ ποιότης τῶν παρατιθεμένων σχημάτων, ὁ τρόπος γραφῆς τῶν τύπων, ὥστε οὔτοι καὶ κατανοητοὶ νὰ εἶναι εἰς τοὺς τὸ πρῶτον μὲ αὐτοὺς ἀσχολουμένους, ἀλλὰ καὶ νὰ ἐντυποῦνται εἰς τὸν ἀπαξ ἐκμαθόντα αὐτοῦς, ἀποτελοῦν ἰσάριθμα στοιχεῖα, τὰ ὅποια διαμορφώνουν τὸ βιβλίον εἰς ἐξαιρετον βοήθημα διὰ μαθητὰς, ὑποψηφίους φοιτητὰς καὶ σπουδαστὰς Μέσων Τεχνικῶν Σχολῶν. Ἄφησα τελευταῖον τὸ ζήτημα τῆς γλώσσης. Ἄν ἴσως εἶναι κοινοτοπία τὸ ὅτι ἡ γλῶσσα εἶναι τὸ ἐνδύμα τῶν διανοημάτων, τότε τὸ ἀνά χεῖρας βιβλίον εἶναι ἄψογα ἐνδεδυμένον, φαινόμενον ἴσως ὀλιγώτερον σύνηθες ἀπὸ ὅ,τι γενικῶς νομίζεται.

Τὸν συγγραφέα γνωρίζω ἀπὸ τὰ Πανεπιστημιακὰ θρανία. Ἐξετίμησα καὶ τότε καὶ ἀργότερον τὴν ἐπιστημονικὴν του κατάρτισιν, τὴν ἱκανότητα τῆς

σαφούς έκφράσεως τῶν νοημάτων του, τὴν ἐργατικότητά του, τὴν παράλληλον ἀγάπην, ἀλλὰ καὶ ἐπίδοσιν, εἰς τὴν ἔρευναν καὶ τὴν διδασκαλίαν. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ὁμολογῶ ὅτι ἤμουν ὄχι ἀπλῶς εὐμενῶς διατεθειμένος, ἀλλὰ μᾶλλον εὐμενῶς προκατειλημμένος ὅταν ὁ κ. Κατσάνος μὲ παρεκάλεσε νὰ διαβάσω καί, ἐὰν θέλω, νὰ προλογίσω τὸ βιβλίον του.

Ἡ γενική, ἀλλὰ καὶ αἱ λεπτομερειακαὶ ἐντυπώσεις μου ἀπὸ τὴν ἀνάγνωσιν τοῦ βιβλίου ἀπέτέλεσαν ἐν τούτοις μίαν ἰδιαιτέρως εὐχάριστον ἐκπληξίν, ὑπερβαίνουσαν κάθε πρόβλεψιν ὡς πρὸς τὴν ποιότητα αὐτοῦ. Γράφω λοιπὸν αὐτὸν τὸν πρόλογον μὲ πολλὴν χαρὰν καὶ μὲ κάποιαν ὑπερηφάνειαν γιὰ τὸν παλῆό μου μαθητὴ καὶ συνεργάτη.

Συνιστῶ τὸ βοήθημα αὐτὸ μὲ τὴν βεβαιότητα ὅτι θὰ ἐξυπηρετήσῃ σημαντικὰ τοὺς ἀναγνώστας του καὶ δὲν ἔχω παρὰ νὰ εὐχηθῶ τοῦτο νὰ συμβῆ εἰς εὐρεῖαν κλίμακα.

Γ. Α. ΒΑΡΒΟΓΛΗΣ

*Θεσσαλονίκη
Μάϊος 1968*

Πρόλογος συγγραφέως

Λέγεται ὅτι τὸ βιβλίον δὲν ἀντικαθιστᾷ τὸν διδάσκαλον, οὔτε ὁ διδάσκαλος τὸ βιβλίον. Καὶ τοῦτο διότι γενικῶς πιστεύεται ὅτι τὸ μὲν βιβλίον προσφέρει εἰς τὸν μαθητὴν ἢ τὸν σπουδαστὴν γνώσεις, ὁ δὲ διδάσκαλος ἐπεξηγεῖ καὶ προσφέρει τὰς γνώσεις κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ γίνουσι κατανοητὰ. Μὲ ἄλλας λέξεις ὁ σπουδάζων ἀπὸ μὲν τὸν διδάσκαλον περισσότερον κατανοεῖ καὶ ὀλιγώτερον ἀπομνημονεύει, ἀπὸ δὲ τὸ βιβλίον περισσότερον ἀπομνημονεύει καὶ ὀλιγώτερον κατανοεῖ.

Ἐὰν αὐτοὶ ὄντως εἶναι οἱ ρόλοι τοῦ διδασκάλου καὶ τοῦ βιβλίου, τότε τὸ παρὸν βιβλίον δὲν ἔπρεπε νὰ εἶχε γραφῆ. Διότι δὲν θὰ εἶχεν ἄλλον σκοπὸν, παρὰ νὰ αὐξήσῃ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἤδη πολλῶν διδακτικῶν βιβλίων, τῶν προοριζομένων διὰ μαθητὰς, ὑποψηφίους Ἀνωτάτων Σχολῶν καὶ σπουδαστὰς Μέσων Τεχνικῶν Σχολῶν.

Ἡ ἐπὶ σειρὰν ἐτῶν ἀπασχόλησίς μου μὲ τὴν διδασκαλίαν τῆς Χημείας εἰς μαθητὰς καὶ ὑποψηφίους Ἀνωτάτων Σχολῶν καὶ ὁ συνεχὴς προβληματισμὸς ἐπὶ τοῦ τρόπου προσφορᾶς τῆς ἐπιστημονικῆς γνώσεως ὠδήγησαν καὶ ἐμὲ εἰς τὴν πεποιθήσιν ὅτι πράγματι τὸ βιβλίον καὶ ἡ διδασκαλία δὲν ἀντικαθιστοῦν τὸ ἓν τὸ ἄλλο, ἀλλὰ ἀλληλοσυμπληροῦνται, ἔχι ὅμως μὲ τὴν ἀνωτέρω ἀναφερθεῖσαν ἔννοιαν. Τὸ βιβλίον, καὶ εἰδικῶς τὸ προοριζόμενον δι' ὑποψηφίους ἐπιστήμονας, δὲν πρέπει νὰ περιορίζεται εἰς τὴν ξηρὰν ἀπαριθμησιν γνώσεων, ἀλλὰ καὶ νὰ τονίζῃ ἀφ' ἑνὸς μὲν τὰς ἰδέας καὶ τὰς ἀρχάς, αἱ ὁποῖαι κρύπτονται ὑπὸ τὰ φαινόμενα, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὴν ἀλληλεξάρτησιν τῶν ἐκ πρώτης ὄψεως ἀσυνδέτων μεταξύ των φαινομένων. Τοῦτο ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα, ἔχι μόνον νὰ ὑποβοηθῆται ἡ μνήμη διὰ τῆς κρίσεως, ἀλλὰ καὶ νὰ συνειδητοποιῆ ὁ μαθητὴς ὅτι ὁ κύριος σκοπὸς τῆς Ἐπιστήμης δὲν εἶναι ἀπλῶς ἡ ἀπόκτησις γνώσεων περὶ τοῦ φυσικοῦ κόσμου, ἀλλ' ἡ γενίκευσις καὶ ἐνοποιήσις τῶν γνώσεων τούτων: «ἐκ πάντων ἓν...» ἔλεγον οἱ πρόγονοί μας. Τὸ βιβλίον δὲν πρέπει νὰ ἀπαλλάσῃ τὸν σπουδάζοντα ἀπὸ σκέψεως. Ἀντιθέτως, πρέπει νὰ τὸν ἀναγκάζῃ νὰ σκέπτεται καὶ μάλιστα εἰς τὴν γλῶσσαν τῆς Ἐπιστήμης, διότι οὕτω μόνον ἐπιτυγχάνεται στοιχειώδης καλλιέργεια τοῦ μαθητικοῦ νοῦ, γεγονὸς ἴσως πολὺ σπουδαιότερον ἀπὸ τὴν ἄπλῃν ἀπομνημόνευσιν γνώσεων. Ἡ σκέψις ὀδηγεῖ μοιραίως εἰς ἐπιστημονικὸν προβληματισμὸν καὶ δημιουργικὰ ἐρωτηματικά, εἰς τὰ ὁποῖα μόνον ἡ περαιτέρω ἐμβάθυνσις καὶ ἀνάπτυξις τῶν ἤδη κηθεισῶν γνώσεων δύναται νὰ δώσῃ ἀπάντησιν. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο τελειώνει ὁ ρόλος τοῦ βιβλίου καὶ ἀρχίζει ὁ ρόλος τοῦ διδασκάλου. Οὕτω τὸ βιβλίον, ἔχι μόνον δὲν κα-

ταργεῖ τὸν διδάσκαλον, ἀλλὰ λύει τὰς χεῖρας αὐτοῦ καὶ καθιστᾷ τὴν παρουσίαν τοῦ περισσότερον ἐπιτακτικὴν παρά ποτέ.

Τὸ παρὸν βιβλίον ἐγράφη μὲ τὰς ἰδέας αὐτὰς κατὰ νοῦν. Ἡ παρουσίασις γίνεται κατὰ τὸ πλεῖστον ἐπαγωγικῶς, μὲ αὐστηρῶς λογικὴν συνέχειαν καί, κατὰ τὸ δυνατόν, χωρὶς πρωθύτερα. Αἱ μόναι γνώσεις, αἱ ὁποῖαι ὑπετέθησαν γνωσταὶ διὰ τὸν ἀναγνώστην, εἶναι αἱ βασικαὶ ἔννοιαι τῆς Ἐνοχίου Χημείας, τὰς ὁποίας ἐδιδάχθη εἰς τὴν προτελευταίαν τάξιν τῶν Σχολείων Μέσης Ἐκπαιδεύσεως.

Ἡ ἰδέα τῆς ἐπαγωγικῆς ἐκθέσεως καὶ τῆς λογικῆς συνεχείας ὑπεγράφη καὶ τὴν παρουσίαν τοῦ Γενικοῦ Μέρους σταδιακῶς εἰς τὰ διάφορα Κεφάλαια, ὡς ἄν τις ἢ ἀνάγκη τοιούτων γνώσεων καθίσταται ἐπιτακτικὴ καὶ ἡ ἐφαρμογὴ τῶν ἀμεσοῦ. Ἡ κατὰ Γενεὴν ὀνοματολογία π.χ. εἰσάγεται διὰ πρώτην φοράν εἰς τὰ ἰσομερῆ ἐξάνια (σελ. 26), ἐνθα ἡ ἐμπειρικὴ ὀνοματολογία ἀποδεικνύεται ἀνεπαρκῆς καὶ ἡ εἰσαγωγὴ τῆς συστηματικῆς κατὰ Γενεὴν ὀνοματολογίας ἀπολύτως ἀναγκαῖα. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο ὁμοῦ δὲν ἐπεκτείνεται αὐτὴ εἰς τὰ ἀλκένια, τὰς ἀλκοόλας κλπ., παρὰ μόνον ὅταν φθάσωμεν εἰς τὰ ἀντίστοιχα Κεφάλαια, ἐνθα εὐρίσκει ἄμεσον ἐφαρμογὴν. Ὅμοίως τὸ φαινόμενον τῆς ἰσομερείας παρουσιάζεται κατ' ἀρχὰς ὡς πειραματικὸν γεγονός (σελ. 11), ἡ προσπάθεια ἐξηγήσεως τοῦ ὁποίου δίδει γένεσιν εἰς τὴν συντακτικὴν θεωρίαν καὶ τοὺς συντακτικούς τύπους. Τὰ διάφορα εἶδη τῆς συντακτικῆς ἰσομερείας ὁμοῦ ἐκτίθενται εἰς τὰ Κεφάλαια, ἐνθα διὰ πρώτην φοράν ἐμφανίζονται, π.χ. ἡ ἰσομέρεια ἀλύσεως εἰς τὰ ἀλκένια, ἡ ἰσομέρεια θέσεως εἰς τὰ ἀλκένια κ.ο.κ. Ἡ στερεοῖσομέρεια παρουσιάζεται καὶ πάλιν ὡς περιέργον πειραματικὸν γεγονός εἰς τὸ γαλακτικὸν ὄξυ (σελ. 106), ἡ ἀνάγκη ἐξηγήσεως τοῦ ὁποίου δημιουργεῖ τὴν στερεοχημικὴν θεωρίαν. Βεβαίως μετὰ τὴν ἐκθεσιν ὅλων τῶν σχετικῶν περὶ ἰσομερείας, γίνεται ἀνακεφαλαίωσις αὐτῆς (σελ. 143), ἡ ὁποία χρησιμεύει ἀφ' ἐνός μὲν ὡς ἐπανάληψιν τοῦ φαινομένου τῆς ἰσομερείας, ἀφ' ἑτέρου δὲ προσφέρει ἔτοιμον εἰς τὸν ἀναγνώστην τι πρέπει νὰ γράψῃ εἰς τὰς ἐξετάσεις, ἐὰν τεθῇ τὸ θέμα «ἰσομέρεια». Ἀνάλογα ἰσχύουσιν καὶ διὰ τὰ ὑπόλοιπα πράγματα τοῦ Γενικοῦ Μέρους καὶ οὕτως ἡ εἰς βάρος τῆς συστηματικῆς τῆς Ὄργανικῆς Χημείας σταδιακὴ ἐκθεσις ἀντισταθμίζεται πλήρως διὰ τῶν συνεχῶν ἀνακεφαλαιώσεων. Ἄλλως ἡ ἐκθεσις ὅλου τοῦ Γενικοῦ Μέρους εἰς τὴν ἀρχὴν τοῦ βιβλίου θὰ ἰσοδυναμῆ, διὰ τὸ μαθητικὸν ἐπίπεδον, πρὸς ἀνακεφαλαίωσις καὶ ἐπανάληψιν, ἄνευ ἐπανάληψις ὕλης, γεγονός τὸ ὁποῖον θὰ ἀπετέλει τὸ μεγαλύτερον πρωθύτερον μὲ παρεπόμενον τὴν αὐξήσιν τῶν σελίδων, χωρὶς ἀντίστοιχον αὐξήσιν τοῦ περιεχομένου τοῦ βιβλίου.

Ἡ σταδιακὴ παρουσίασις τοῦ Γενικοῦ Μέρους ἐξυπηρετεῖ καὶ ἄλλον, ἴσως ὀλιγώτερον σπουδαῖον, σκοπὸν: νὰ γίνεται σαφῆς διάκρισις μεταξὺ πειραματικῶν γεγονότων, τὰ ὁποῖα ἀντιπροσωπεύουν τρόπον τινὰ τὴν συμπεριφορὰν τῆς φύσεως, καὶ θεωρίας ἀφ' ἑτέρου, ἡ ὁποία δὲν εἶναι παρὰ ἐπινοήσις τῆς ἀνθρωπίνης λογικῆς, διὰ νὰ ἐρμηνεύσῃ καὶ νὰ προβλέψῃ τὴν συμπεριφορὰν τῆς

φύσεως. Συνήθως γίνεται φοβερά σύγχυσις μεταξύ δύο τόσον διαφορετικῶν πραγμάτων.

Εἰς τὴν περιγραφὴν μεμονωμένων μελῶν ὁμολόγων σειρῶν, δεικνύεται πρὸ παντὸς ὁ τρόπος, κατὰ τὸν ὁποῖον αἱ μέθοδοι παρασκευῆς καὶ αἱ ιδιότητες τῶν μελῶν αὐτῶν δύνανται νὰ συναχθοῦν ἀπὸ τὰς γενικὰς μεθόδους παρασκευῆς καὶ τὰς ιδιότητες τῶν ὁμολόγων σειρῶν. Τοῦτο ἐπίσης ὑποβοηθεῖ μεγάλως τὴν μνήμην.

Κατὰ πόσον, διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἐκθέσεως τῶν βασικῶν γνώσεων τῆς Ὄργανικῆς Χημείας, ἐπετεύχθησαν ὄντως οἱ ἀρχικῶς τεθέντες σκοποὶ τοῦ βιβλίου ἀπόκειται εἰς τοὺς διδάσκοντας καὶ τοὺς διδασκομένους νὰ τὸ κρίνουν.

Θερμαὶ εὐχαρισταὶ ἐκφράζονται πρὸς τὸν σεβαστὸν μου διδάσκαλον, Καθηγητὴν κ. Γ. Α. Βάρβογλην, τόσον διὰ τὴν ὑπομονὴν καὶ τὸν πολῦτιμον χρόνον, τὸν ὁποῖον διέθεσε διὰ νὰ ἀναγνώσῃ ὅλον τὸ δακτυλογραφημένον κείμενον καὶ νὰ διατυπώσῃ παρατηρήσεις καὶ ὑποδείξεις, ὅσον καὶ διότι προθύμως ἐδέχθη νὰ προλογίσῃ τὸ βιβλίον.

Εὐχαρισταὶ ὀφείλονται ἐπίσης εἰς τὸν κ. Σ. Ι. Καργάκον διὰ τὴν συμβολὴν του εἰς τὴν διόρθωσιν γλωσσικῶν ἀτελειῶν τοῦ κειμένου, τὸν κ. Δ. Ἀράπογλου διὰ τὴν μετὰ τήσεως προσοχῆς φιλοτέχνησιν τῶν σχημάτων, τὴν Δίδα Ἄνναν Βασιλάκη καὶ τὸν κ. Β. Παπαδόπουλον διὰ τὴν πολλαπλὴν βοήθειάν των, τέλος δὲ εἰς τὸ Τυπογραφεῖον τοῦ κ. Γ. Ἀποστολοπούλου, τὸ ὁποῖον δὲν ἐφείσθη κόπων διὰ τὴν ὅσον τὸ δυνατὸν ἀρτιωτέραν ἐμφάνισιν τοῦ βιβλίου.

Θὰ ἤμην εὐγνώμων πρὸς τοὺς ἀναγνώστας τοῦ βιβλίου διὰ τὴν ὑπόδειξιν λαθῶν καὶ ἀβλεψιῶν.

N. K.

Ἀθῆναι
Μάϊος 1968

Περιοχόμενα

	Σελίς
Εισαγωγή	1
Κεφάλαιον I. Εἴρεσις τοῦ χημικοῦ τύπου Ὀργανικῆς ἐνώσεως	3
1. Ὁ ἐμπειρικός τύπος	3
α) Ποιοτική ὀργανική ἀνάλυσις	4
β) Ποσοτική ὀργανική ἀνάλυσις	7
γ) Εἴρεσις τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου	9
2. Πολυμέρεια—Μοριακός τύπος	10
3. Ἴσομέρεια—Συντακτικός τύπος	11
α) Γενικά	11
β) Σύνταξις τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ τοῦ διμεθυλικοῦ αἰθέρου	13
γ) Παρατηρήσεις ἐπὶ τῶν συντακτικῶν τύπων	15
4. Ἀνακεφαλαίωσις	15
5. Ταξινομήσις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων	16
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	17
ΑΚΥΚΛΟΙ ΕΝΩΣΕΙΣ	
Κεφάλαιον II. Κεκορεσμένοι ὕδρογονάνθρακες (ἀλκάνια)	19
1. Μεθάνιον	19
2. Γενικά περὶ τῶν κεκορεσμένων ὕδρογονανθράκων	21
α) Ὁμόλογοι σειραὶ	22
β) Παράγωγα τῶν ὕδρογονανθράκων	22
γ) Ἀλκύλια	23
δ) Σύνταξις καὶ ἰσομέρεια τῶν κεκορεσμένων ὕδρογονανθράκων	23
ε) Ὀνοματολογία τῶν κεκορεσμένων ὕδρογονανθράκων	25
στ) Προέλευσις καὶ παρασκευὴ τῶν κεκορεσμένων ὕδρογονανθράκων	27
ζ) Φυσικαὶ ἰδιότητες	29
η) Χημικαὶ ἰδιότητες	29
3. Αἰθάνιον	31
4. Φωταέριον	31
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	33
Κεφάλαιον III. Ἀκόρεστοι ὕδρογονάνθρακες	35
1. Ἀλκένια (ἀλκυλένια, ὀλεφίνια)	35
α) Σύνταξις τῶν ἀλκενίων	36
β) Ἴσομέρεια καὶ ὀνοματολογία τῶν ἀλκενίων	37
γ) Αἰθυλένιον	38
2. Ἀκετυλένιον	41
α) Προέλευσις καὶ παρασκευὴ	41
β) Φυσικαὶ ἰδιότητες	42
γ) Ἀντιδράσεις καὶ χρήσεις τοῦ ἀκετυλενίου	42
3. Βουταδιένιον καὶ ἰσοπρένιον	45
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	46
Κεφάλαιον IV. Ὑδρογονάνθρακες ἀπαντώμενοι εἰς τὴν φύσιν	49
1. Πετρέλαιον	49

	Σελίς
α) Προέλευσις	49
β) Ίδιότητες και σύστασις του άργου πετρελαίου	49
γ) Χρήσεις του πετρελαίου	50
2. Συνθετική βενζίνη	52
α) Πυρόλυσις των πετρελαίων	52
β) Μέθοδος BERGIUS (ύδροποίησης του άνθρακος)	52
γ) Μέθοδος FISCHER—TROPSCHE	53
3. Καουτσούκ	53
4. Γουταπέγκα	55
5. Άνακεφαλαίωσις ύδρογονανθράκων	55
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ	56
Κεφάλαιον V. Άλκοολαι και αιθέρες	57
1. Κεκορεσμένοι μονοσθενείς άλκοολαι	58
α) Ίσομέρεια και όνοματολογία	58
β) Προέλευσις και παρασκευή	59
γ) Φυσικαι ιδιότητες	59
δ) Χημικαι ιδιότητες	60
2. Μεθυλική άλκοόλη (μεθανόλη, ξυλόπνευμα)	63
3. Αιθυλική άλκοόλη (αιθανόλη, οινόπνευμα)	64
α) Βιομηχανική παρασκευή	64
β) Φυσικαι ιδιότητες	66
γ) Χημικαι ιδιότητες	66
δ) Φυσιολογική ενέργεια	67
ε) Χρήσεις	67
στ) Φωτιστικόν οινόπνευμα	67
4. Ζυμώσεις και ένζυμα (φυράματα)	67
α) Γενικά	67
β) Είδη ένζύμων και όνομασία αυτών	68
γ) Όμοιότητες και διαφοραι μεταξύ άνοργάνων καταλυτών και ένζύμων	68
δ) Τό πείραμα του BUCHNER	69
5. Άλκοολοχα ποτά	69
α) Άλκοολοχα ποτά μη άποσταζόμενα	69
β) Άλκοολοχα ποτά άποσταζόμενα	70
γ) Ήδύποτα	70
δ) Άλκοολικοι ή οίνοπνευματικοι βαθμοί	70
6. Πολυσθενεις άλκοολαι—Γλυκερίνη	70
7. Νιτρογλυκερίνη και δυναμίτις	72
8. Αιθέρες	73
α) Ίσομέρεια άλκοολων και αιθέρων	73
β) Μέθοδοι παρασκευής	74
γ) Φυσικαι ιδιότητες	74
δ) Χημικαι ιδιότητες	75
9. Διαιθυλικός αιθήρ ή θειικός αιθήρ ή άπλως αιθήρ	75
10. Άνακεφαλαίωσις—Διαφοραι άλκοολων και αιθέρων	76
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	77
Κεφάλαιον VI. Καρβονυλικαι ένώσεις	80
1. Γενικά περί άλδεύδων και κετονών	80

	Σελίς
α) Όνοματολογία	80
β) Ίσομέρεια άλδεύδών—κετονών	81
γ) Μέθοδος παρασκευής	81
δ) Φυσικαί ιδιότητες	82
ε) Χημικαί ιδιότητες	82
Κοιναί αντίδρασεις άλδεύδών και κετονών	82
Διαφοραί αντίδρασεων άλδεύδών και κετονών	84
2. Φορμαλδεύδη	85
3. Άκεταλδεύδη	86
4. Χλωράλη και χλωροφόρμιον	89
5. Άκετόνη	89
6. Άναισθητικά	90
α) Γενικά άναισθητικά	90
β) Τοπικά άναισθητικά	91
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	91
Κεφάλαιον VII. Όργανικά όξέα	93
1. Κεκορεσμένα μονοκαρβονικά όξέα (λιπαρά-όξέα)	94
α) Όνοματολογία	94
β) Μέθοδοι παρασκευής	94
γ) Φυσικαί ιδιότητες	95
δ) Χημικαί ιδιότητες	95
2. Μυρμηκικόν όξύ	96
3. Όξικόν όξύ	98
4. Άνώτερα λιπαρά όξέα—Παλμιτικόν και στεατικόν όξύ	100
5. Άκόρεστα όξέα	101
α) Άκρυλικόν και μεθακρυλικόν όξύ	101
β) Έλαικόν όξύ	102
6. Δικαρβονικά όξέα	102
Όξαλικόν όξύ	103
7. Υδροξυόξέα	104
α) Γαλακτικόν όξύ	105
β) Εύθυγράμμως πεπολωμένον φώς και οπτικώς ενεργά σώματα	106
γ) Στερεοχημική θεωρία των VAN'T HOFF και LE BEL	108
δ) Τρυγικόν όξύ	112
ε) Κιτρικόν όξύ	113
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	113
Κεφάλαιον VIII. Έστέρες των όργανικών όξέων	116
1. Γενικά περί των έστέρων	116
2. Λίπη και έλαια	120
α) Διαίσεις και παραλαβή	120
β) Ίδιότητες	120
γ) Χρήσεις των λιπών και ελαίων	122
δ) Βιομηχανικαί κατεργασίαι των λιπών και ελαίων	122
3. Σάπωνες	123
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	124
Κεφάλαιον IX. Υδατάνθρακες	126
1. Διαίσεις των υδατανθράκων	126

	Σελίς
2. Μονοσάκχαρα	127
α) Σύνταξις και στερεοχημεία των μονοσακχάρων	127
β) Προέλευσις και παρασκευή των μονοσακχάρων	129
γ) Ίδιότητες των μονοσακχάρων	130
δ) Γλυκόζη ή σταφυλοσάκχαρον	132
ε) Φρουκτόζη ή όπωροσάκχαρον	132
3. Τεχνηταί γλυκαντικά ύλαι	133
4. Δισακχαρίται	133
α) Προέλευσις και παρασκευή	133
β) Φυσικά και χημικά ιδιότητες	133
γ) Καλαμοσάκχαρον (κ. ζάχαρις)	135
δ) Μαλτόζη	136
ε) Γαλακτοσάκχαρον	136
5. Μη σακχαροειδεις πολυσακχαρίται	137
α) Άμυλον	137
β) Γλυκογόνον	139
γ) Ίνουλίνη	139
δ) Κυτταρίνη	139
ε) Βιομηχανικά προϊόντα, λαμβανόμενα εκ της κυτταρίνης	140
6. Άνακεφαλαίωσις περί ίσομερείας	143
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	144
Κεφάλαιον Χ. Άζωτουχοι άλειφατικά ένώσεις	146
1. Άμίναι	146
2. Άμινοξέα	148
3. Πρωτεΐναι ή λευκώματα	150
4. Ούρία	152
5. Ύδροκυάνιον	153
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	154
Πίναξ άνακεφαλαίωσης των κυριότερων μονοπαραγώγων των κεκορεσμένων ύδρογονανθράκων	156
Κ Υ Κ Λ Ι Κ Α Ι Ε Ν Ω Σ Ε Ι Σ	
Κεφάλαιον ΧΙ. Γενικά τινα περί άρωματικών ένώσεων. Ή λιθανθρακόπισσα	158
Ή λιθανθρακόπισσα	158
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ	159
Κεφάλαιον ΧΙΙ. Άρωματικοί ύδρογονάνθρακες	160
1. Βενζόλιον	160
α) Παρασκευή	160
β) Φυσικά και χημικά ιδιότητες του βενζολίου	160
γ) Συντακτικός τύπος του βενζολίου	162
δ) Παράγωγα του βενζολίου	164
2. Όμόλογα του βενζολίου	165
3. Άλλοι άρωματικοί ύδρογονάνθρακες	166
4. Νιτροβενζόλιον—Τρινιτροτολουόλιον	167
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	168
Κεφάλαιον ΧΙΙΙ. Φαινόλαι, άρωματικά άλδεύδαι και άρωματικά όξέα	170
1. Γενικά περί φαινολών	170

	Σελίς
α) Παρασκευή τών φαινολών	170
β) Ίδιότητες τών φαινολών	171
2. Φαινόλη ή φαινικόν όξύ ή καρβολικόν όξύ	171
3. Ύδροκινόνη και πυρογαλλόλη	172
4. Έκρηκτικά ύλαι	173
5. Βενζαλδεδη	174
α) Βιομηχανική παρασκευή	174
β) Φυσικά και χημικά ιδιότητες	174
6. Αρωματικά όξέα	175
α) Βενζοϊκόν όξύ	175
β) Φθαλικόν όξύ	175
γ) Σαλικυλικόν όξύ (κ. ίτευλικόν όξύ ή σπειραικόν όξύ)	176
δ) Γαλλικόν όξύ	177
7. Δεσικά ύλαι	177
8. Βυρσοδεψία	178
9. Μελάνη	178
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	179
Κεφάλαιον XIV. Άνιλίνη—Χρώματα	180
1. Άνιλίνη	180
α) Παρασκευή	180
β) Ίδιότητες	180
γ) Άντιδράσεις τών διαζωνιακών αλάτων	181
2. Χρώματα	181
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	184
Κεφάλαιον XV. Διάφορα σπουδαία φυσικά προϊόντα	185
1. Ύδραρωματικά ένώσεις	185
α) Τερπένια	185
β) Αϊθέρια έλαια	186
γ) Ρητίναι	187
δ) Βάλσαμα, κόμμεα και κομμορητίναι	187
2. Άλκαλοειδή	187
3. Βιταμίναι—Όρμόναι—Ένζυμα	188
α) Βιταμίναι	188
β) Όρμόναι	191
γ) Φυτοορμόναι	192
δ) Βιοκαταλύται	192
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ	193
Κεφάλαιον XVI. Διάφοροι σπουδαία συνθετικώς παρασκευαζόμενα όργανικά ένώσεις	194
1. Χημειοθεραπευτικά	194
2. Έντομοκτόνα	196
3. Συνθετικά όφάνσιμοι ύλαι	196
4. Πλαστικά—Τεχνηταί ύλαι—Ρητίναι	197
α) Γενικά	197
β) Διαίσεις τών πλαστικών αναλόγως του τρόπου της κατεργασίας	198
γ) Τά σπουδαιότερα πλαστικά	198
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ	199
Γενικά έρωτήσεις και προβλήματα	200
Άπαντήσεις προβλημάτων	205
Εύρετήρια	208

Βιβλιογραφία

- ΒΑΡΒΟΓΛΗ, Γ. Α.: 'Οργανική Χημεία I, 'Αθήναι, 1947. II, Θεσσαλονίκη, 1948. III, Θεσσαλονίκη, 1950.
- ΒΑΡΒΟΓΛΗ, Γ. Α.: 'Οργανική Χημεία, 'Επίτομος, Θεσσαλονίκη, 1960.
- ΒΑΡΒΟΓΛΗ, Γ. Α.: 'Οργανική Χημεία, Ο.Ε.Δ.Β., 'Αθήναι, 1961.
- BREWSTER, R. Q. and McEWEN, W. E.: *Organic Chemistry—A Brief Course*, 2nd Edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1959.
- CONANT, J. B. and BLATT, A. B.: *The Chemistry of Organic Compounds*, 5th Edition, Macmillan, New York, 1959.
- FIESER, L. F. and FIESER, M.: *Organic Chemistry*, 3rd Edition, Reinhold, New York, 1956.
- FIESER, L. F. and FIESER, M.: *Basic Organic Chemistry*, Heath, Boston, 1959.
- HOLLEMAN, A. F. und RICHTER, F.: *Lehrbuch der organischen Chemie*, 33.–34. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1957.
- KARRER, P.: *Lehrbuch der organischen Chemie*, 14. Auflage, Thieme, Stuttgart, 1964.
- LÜTHJE, H., GALL und REUBER, O.: *Lehrbuch der Chemie*, E-Band, 13. Auflage, Otto Salle, Frankfurt-Hamburg, 1963.
- NOLLER, C.: *Chemistry of Organic Compounds*, Saunders, Philadelphia, 1958.
- NYLÉN, P. und WIGREN, N.: *Einführung in die Stöchiometrie*, 7. Auflage, Steinkopff, Darmstadt, 1958.
- PACKER, J. and VAUGHAN, J.: *A Modern Approach to Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1958.
- WERTHEIM, E.: *Textbook of Organic Chemistry*, 2nd Edition, Blakiston, Philadelphia-Toronto, 1945.

Σύμβολα και συντμήσεις

<p>Å = Angström (=10⁻⁸ cm)</p> <p>Atm = πίεσις εις ατμοσφαιρας</p> <p>cm = εκατοστόμετρον</p> <p>cm³ ή ml = κυβικόν εκατοστόν (=10⁻³ l)</p> <p>g = γραμμάριον</p> <p>kcal = χιλιοθερμιάς</p> <p>kg = χιλιόγραμμαν</p> <p>K.Σ. = κανονικαί συνθήκαι πίεσεως και θερμοκρασίας, δηλ. 760 mm Hg (=1 Atm) και 0°</p> <p>l = λίτρον</p> <p>μ- = μετα-διπαράγωγον</p>	<p>M = μοριακόν βάρος</p> <p>m = μέτρον</p> <p>m³ = κυβικόν μέτρον</p> <p>mm Hg = ύψος στήλης υδραργύρου εις χιλιοστόμετρα</p> <p>Mol = γραμμομόριον</p> <p>ο- = όρθο-διπαράγωγον</p> <p>π- = παρα-διπαράγωγον</p> <p>σ.ζ. = σημειον ζέσεως</p> <p>σ.τ. = σημειον τήξεως</p> <p>Σχ. = σχήμα</p> <p>tn = τόννος (=10³ kg)</p>
---	--

Εἰσαγωγή

Ἀρχικῶς ἡ Ὄργανική Χημεία ἠσχολεῖτο μὲ τὰς χημικὰς οὐσίας, αἱ ὁποῖαι ἐλαμβάνοντο ἀπὸ ζῶα καὶ φυτὰ. Τὰς οὐσίας ταύτας ὠνόμαζον ὀργανικὰς ἐνώσεις. Ἐπὶ μακρὸν ἐπιστεύετο ὅτι αἱ οὐσίαι τῶν φυτῶν καὶ τῶν ζῶων εἶναι κατὰ κάποιον μυστηριώδη τρόπον διάφοροι τῶν χημικῶν οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι λαμβάνονται ἀπὸ ὄρυκτὰ καὶ πετρώματα καὶ τὰς ὁποίας ἐξήταζεν ἡ Ἀνόργανος Χημεία. Ἐπίστευον δηλ. ὅτι αἱ χημικαὶ αὗται ἐνώσεις σχηματίζονται διὰ τῆς ἐπενεργείας εἰδικῆς δυνάμεως, τῆς **ζωικῆς δυνάμεως** (*vis vitalis*), τὴν ὁποίαν δὲν διέθετεν ὁ ἄνθρωπος εἰς τὸ σύνηθες χημικὸν ἐργαστήριον. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον ὑπετέθη ὅτι αἱ οὐσίαι τῶν φυτῶν καὶ τῶν ζῶων εἶναι ἀδύνατον νὰ συντεθοῦν εἰς τὸ ἐργαστήριον ἐξ ἀνοργάνων ἐνώσεων, μὲ τὰς συνήθεις μεθόδους τῆς Ἀνοργάνου Χημείας. Τοιαῦται συνθέσεις ἐπίστευον ὅτι γίνονται μόνον ἐντὸς τῶν ζωικῶν καὶ φυτικῶν ὀργανισμῶν.

Ἐν τοῦτοις τὸ 1828 ὁ WÖHLER ἀπὸ κυανικῶν ἁμμωνίων (NH_4OCN), τὸ ὁποῖον δὲν ἔχει σχέσιν μὲ ζῶντας ὀργανισμούς, ἄνευ τῆς βοήθειας οὐδεμιᾶς μυστηριώδους δυνάμεως, ἀλλὰ δι' ἀπλῆς θερμάνσεως, κατάρθρωσε νὰ παρασκευάσῃ οὐρίαν (NH_2CONH_2), δηλ. οὐσίαν ἢ ὁποία παράγεται ἀπὸ τὸν ὀργανισμὸν τῶν ζῶων. Τὴν παρασκευὴν ταύτην ἠκολούθησαν καὶ ἄλλαι πολλαί, συντόμως δὲ ἐγένιν ἀντιληπτὸν ὅτι δὲν ὑπάρχει θεμελιώδης διαφορὰ μεταξὺ τῶν ἐνώσεων τῶν ζῶων ὀργανισμῶν καὶ τῶν ἐνώσεων τῶν ὄρυκτῶν. Αἱ αὗται ἄρχαι καὶ οἱ αὐτοὶ θεμελιώδεις νόμοι διέπουν ἄμφοτέρας τὰς τάξεις.

Οὕτως ἡ βάσις τῆς διακρίσεως μεταξὺ Ὄργανικῆς καὶ Ἀνοργάνου Χημείας ἀπέδειχθη ἐσφαλμένη, συντόμως ὁμοῦ ἐξευρέθη ἕτερα βάσις διὰ τὴν διατήρησιν τοῦ χωρισμοῦ τῆς Χημείας εἰς τοὺς δύο τούτους κλάδους. Παρητηρήθη δηλ. ὅτι ὅλαι σχεδὸν αἱ ἐνώσεις τῶν ζῶων καὶ τῶν φυτῶν περιέχουν **ἄνθρακα** καὶ οὕτως ὁ ὄρος **ὀργανικαὶ ἐνώσεις** μετεφέρθη εἰς τὰς ἐνώσεις τοῦ ἄνθρακος. Σήμερον λοιπὸν *Ὄργανική Χημεία εἶναι ἡ χημεία τῶν ἐνώσεων τοῦ ἄνθρακος*. Ἐν τοῦτοις τὸ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος (CO), τὸ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος (CO_2), τὸ ἄνθρακικὸν ὄξυ (H_2CO_3) καὶ τὰ ἄλατά του εἶναι τόσον στενωῶς συνυφασμένα μὲ τὴν Ἀνόργανον Χημείαν, ὥστε ἐξετάζονται ὑπ' αὐτῆς.

Ἀνακύπτει τώρα τὸ ἐρώτημα: διατί νὰ χωρίζωμεν τὰς ἐνώσεις ἐνός καὶ μόνου στοιχείου ἀπὸ τὰς ἄλλας; Τὸν διαχωρισμὸν τοῦτον ἐπιβάλλουν καὶ διαιολογοῦν ὁ μέγας ἀριθμὸς τῶν ἐνώσεων τοῦ ἄνθρακος καὶ ἡ σπουδαίότης τῶν ἐνώσεων αὐτῶν. Ἡ ὠφέλεια, ἢ ὁποία προκύπτει, εἶναι κυρίως διδακτικῆ.

Αί γνωσταί ενώσεις του άνθρακος υπερβαίνουν σήμεραν τὸ 1.000.000 καὶ αἱ περισσότεραι ἐξ αὐτῶν σχηματίζονται δι' ενώσεως τοῦ άνθρακος με ὀλίγα ἄλλα στοιχεῖα (κυρίως ὑδρογόνον, ὀξυγόνον καὶ ἄζωτον). Αἱ ενώσεις ὄλων τῶν ἄλλων στοιχείων ὁμοῦ δὲν υπερβαίνουν τὰς 50.000 καὶ ἐξετάζονται ἀπὸ τὴν Ἄνόργανον Χημεῖαν.

Ὁ τόσον μεγάλος ἀριθμὸς τῶν ενώσεων τοῦ άνθρακος ὀφείλεται κυρίως εἰς τὴν ἰκανότητα τῶν ἀτόμων τοῦ άνθρακος, ὄχι μόνον νὰ ἐνοῦνται μεταξύ των δι' ἰσχυρῶν ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν, ἀλλὰ καὶ νὰ σχηματίζουσι ἀλύσεις ἐξ ἀτόμων άνθρακος (βλ. σελ. 16), αἱ ὁποῖαι εἶναι πολὺ σταθεραὶ καὶ ἀνθεκτικαὶ εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν περισσοτέρων χημικῶν ἀντιδραστηρίων, ἐκτὸς ἐὰν ἡ θερμοκρασία εἶναι ὑψηλὴ. Ἡ ιδιότης αὕτη, τὴν ὁποῖαν δὲν ἔχουσι τὰ ἄτομα οὐδενὸς ἄλλου στοιχείου, εἶναι συνέπεια τῆς εἰδικῆς ἠλεκτρονικῆς δομῆς τοῦ ἀτόμου τοῦ άνθρακος.

Τὰ κυριώτερα συστατικά τῶν ὀργανικῶν ενώσεων, ὅπως ἀνεφέρθη, εἶναι ὁ ἄνθραξ, τὸ ὑδρογόνον, τὸ ὀξυγόνον καὶ τὸ ἄζωτον. Εἰς πολλὰς ἐν τούτοις ὀργανικὰς ενώσεις ἀνευρέθησαν καὶ ἄλλα στοιχεῖα, ὅπως θεῖον εἰς πολλὰ λευκώματα, φωσφόρος εἰς συστατικά τοῦ πυρῆνος τῶν κυττάρων, σίδηρος εἰς τὴν αἰμοσφαιρίνην, μαγνήσιον εἰς τὴν χλωροφύλλην. Πολλαὶ ενώσεις ἐπίσης, τὰς ὁποίας παρασκευάζομεν εἰς τὸ ἐργαστήριον, περιέχουσι ἄλογονα. Σήμεραν εἶναι δυνατόν νὰ παρασκευάσωμεν ὀργανικὰς ενώσεις μετὰ τὰ πλεῖστα τῶν στοιχείων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ι

Εύρεσις τοῦ χημικοῦ τύπου ὀργανικῆς ἐνώσεως

Οἱ φορεῖς τῶν χαρακτηριστικῶν ιδιοτήτων μιᾶς χημικῆς ἐνώσεως εἶναι τὰ μόρια αὐτῆς. Μελετῶντες τὰς ιδιότητες μιᾶς ἐνώσεως, μελετῶμεν εἰς τὴν πραγματικότητά τὰς ιδιότητάς τῶν μορίων τῆς.

Διὰ συγκρίσεως τῶν ιδιοτήτων (ἰδιαίτερος τῶν χημικῶν) διαφόρων οὐσιῶν μὲ τὴν κατασκευὴν τῶν μορίων τῶν οὐσιῶν τούτων, ἐξάγεται τὸ ἐνδιαφέρον συμπέρασμα ὅτι ὑπάρχουν στεναὶ σχέσεις μεταξὺ ιδιοτήτων καὶ κατασκευῆς τοῦ μορίου. Οὕτως, εἰς τὰς περισσοτέρας περιπτώσεις, γνωρίζοντες πῶς εἶναι κατασκευασμένον τὸ μόριον, δυνάμεθα νὰ προβλέψωμεν τὰς ιδιότητάς τῆς ἐνώσεως, ἰδίως τὰς χημικάς.

Τὴν δομὴν τοῦ μορίου παριστῶμεν διὰ τοῦ χημικοῦ τύπου. Ἡ πρώτη λοιπὸν ἐργασία τοῦ χημικοῦ, ὅταν μελετᾷ ὀργανικὴν ἔνωσιν, εἶναι νὰ εὕρῃ τὸν χημικὸν τύπον αὐτῆς.

Ἐπὶ τῆς ἐργασίας ταύτης ὑπάρχουν πολλὰ εἶδη χημικῶν τύπων, ἐκ τῶν ὁποίων ἄλλοι ἀποδίδουν ὀλίγας καὶ ἄλλοι περισσοτέρας λεπτομερείας τῆς κατασκευῆς τοῦ μορίου :

1. Ὁ ἐμπειρικὸς τύπος

Ὁ ἐμπειρικὸς εἶναι ὁ ἀπλούστερος χημικὸς τύπος, ὁ ὁποῖος δεικνύει : 1. Ἀπὸ τί εἴδους ἄτομα ἀποτελεῖται τὸ μόριον καὶ 2. ποῖα εἶναι ἡ ἀριθμητικὴ σχέσις τῶν διαφόρων ἀτόμων εἰς τὸ μόριον. Π.χ. ὁ ἐμπειρικὸς τύπος $C_3H_2NO_2$ δεικνύει ὅτι τὸ μόριον τῆς ἐνώσεως ἀποτελεῖται ἐξ ἀτόμων ἀνθρακος, ὑδρογόνου, ἀζώτου καὶ ὀξυγόνου καὶ ὅτι ἡ ἀριθμητικὴ σχέσις τῶν ἀτόμων τῶν στοιχείων τούτων εἶναι 3:2:1:2, ἀντιστοίχως. Ἐπειδὴ ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριον δυνατὸν νὰ μὴ εἶναι $3+2+1+2=8$, ἀλλὰ 16, 24, 32 καὶ γενικῶς ἀκέραιον πολλαπλάσιον τοῦ 8, διὰ τοῦτο γράφομεν τὸν ἐμπειρικὸν τύπον ὡς $(C_3H_2NO_2)_x$, ὅπου x = ἀκέραιος ἀριθμὸς.

Ὁ ἐμπειρικὸς τύπος εὐρίσκεται διὰ τῆς στοιχειακῆς ὀργανικῆς ἀναλύσεως, ἢ ὁποῖα ὑποδιαιρεῖται εἰς ποιοτικὴν ὀργανικὴν ἀνάλυσιν καὶ ποσοτικὴν ὀργανικὴν ἀνάλυσιν. Ἡ ποιοτικὴ ἀνάλυσις ἀσχολεῖται μὲ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν

διαφόρων στοιχείων, δηλ. τὴν διαπίστωσιν τῆς παρουσίας των ἢ μὴ εἰς ὀργανικὴν ἔνωσιν. Μὲ ἄλλας λέξεις, ἡ ποιοτικὴ ἀνάλυσις διαπιστώνει τὸ εἶδος τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα περιέχονται εἰς τὸ μόριον τῆς ἐνώσεως. Ἡ ποσοτικὴ ἀνάλυσις ἀσχολεῖται μὲ τὸν **προσδιορισμὸν** τῶν διαφορῶν στοιχείων, δηλ. τὴν εὔρεσιν τῆς κατὰ βάρος ἀναλογίας (συνήθως ἐκφραζομένης ἐπὶ τοῖς %), ὑπὸ τὴν ὁποίαν περιέχονται τὰ διάφορα στοιχεῖα εἰς τὴν ἔνωσιν. Ἡ κατὰ βάρος ἀναλογία εἶναι εὐκολον κατόπιν νὰ μετατραπῇ εἰς ἀναλογίαν (σχέσιν) ἀτόμων καὶ νὰ εὔρεθῇ οὕτως ὁ ἐμπειρικός τύπος.

Ἐννοεῖται βεβαίως ὅτι ἡ οὐσία πρὶν ὑποβληθῇ εἰς ἀνάλυσιν πρέπει νὰ καθαρισθῇ ἐπιμελῶς ἀπὸ τὰς ξένας προσμίξεις. Τὰ στερεὰ συνήθως καθαρίζονται διὰ **κρυσταλλώσεως**, τὰ δὲ ὑγρά συνήθως δι' ἀπλῆς ἢ κλασματικῆς ἀποστάξεως.

α) Ποιοτικὴ ὀργανικὴ ἀνάλυσις

Ἐπειδὴ δι' ἀπλῆς παρατηρήσεως χημικῆς οὐσίας δὲν δυνάμεθα νὰ διακρίνωμεν ἀπὸ τί στοιχεῖα ἀποτελεῖται αὕτη, ἐπιτυγχάνομεν τοῦτο ἐμμέσως. Μὲ διαφορῶς δηλαδὴ χημικὰς ἀντιδράσεις μετατρέπομεν τὰ στοιχεῖα τῆς ἐνώσεως εἰς ἄλλας χημικὰς ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἀναγνωρίζονται εὐκόλως, π.χ. ἐκ τοῦ χρώματός των, τῆς ὀσμῆς των κλπ.

Ἀνίχνευσις τοῦ ἄνθρακος. Διὰ νὰ διαπιστώσωμεν ἂν ἡ οὐσία περιέχῃ ἄνθρακα, ἀρκεῖ νὰ τὴν καύσωμεν. Συνήθως διὰ τὰ στοιχεῖα τῆς ὀργανικῆς ἐνώσεως καίονται εὐκόλως, δίδοντα ἄχροα ἀέρια, πλὴν τοῦ ἄνθρακος, ὁ ὁποῖος, ἐπειδὴ καίεται δυσκόλως, παραμένει συνήθως ὡς μαῦρον ὑπόλειμμα. Τὸ ὑπόλειμμα τοῦτο λοιπὸν εἶναι ἔνδειξις ὅτι ἡ οὐσία περιείχεν ἄνθρακα. Πολλάκις ὁ ἄνθραξ δὲν παραμένει ὡς ὑπόλειμμα, ἀλλὰ αἰωρούμενος ὑπὸ μορφὴν τεμαχιδίων (αἰθάλη) ἐντὸς τῆς φλογὸς καθιστᾷ ταύτην αἰθαλίζουσαν.

Εἶναι φανερόν ὅτι, ἂν ἡ ποσότης τοῦ παραμένοντος ἄνθρακος εἶναι μικρά, δυνατόν νὰ διαφύγῃ τῆς προσοχῆς μας, διὰ τοῦτο ἡ ἀνωτέρω μέθοδος δὲν εἶναι ἀσφαλῆς. Καλύτερα μέθοδος εἶναι νὰ μὴ ἀφήσωμεν τὸν ἄνθρακα νὰ παραμείνῃ ὡς ὑπόλειμμα, ἀλλὰ νὰ τὸν καύσωμεν ὅλον πρὸς διοξειδίον τοῦ ἄνθρακος (CO₂). Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται, ἂν θερμάνωμεν τὴν οὐσίαν ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος μὲ πολλαπλασίαν ποσότητα ὀξειδατικοῦ μέσου, ἰσχυροτέρου τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ὀξυγόνου, π.χ. ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ:



Τὸ παραγόμενον διοξειδίον τοῦ ἄνθρακος εἶναι μὲν ἄχρουν καὶ ἄοσμον ἀέριον, διαβιβαζόμενον ὁμοῦ διὰ κεκαμμένου σωλῆνος (Σχ. 1), εἰς ποτήριον, περιέχον ἀσβέστιον ὕδωρ (διαυγὲς ὕδατικὸν διάλυμα Ca(OH)₂), ἀντιδρᾷ μὲ

τουτο και σχηματίζει άνθρακικόν ασβέστιον (CaCO_3), σῶμα λευκόν, αδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ (ἴζημα), τὸ ὁποῖον ἀναγνώριζεται ἀμέσως:



Ἐάν λοιπὸν τὸ ασβέστιον ὕδωρ θολώσῃ, ἢ ἔνωσις περιέχει ἄνθρακα, ἐνῶ ἐάν παραμείνῃ διαυγές, σημαίνει ὅτι κατὰ τὴν καύσιν δὲν παρήχθη CO_2 και συνεπῶς ἡ ἐξεταζομένη οὐσία δὲν περιέχει ἄνθρακα.

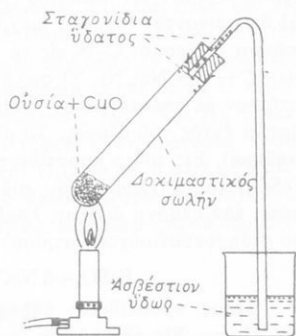
Ἀνίχνευσις τοῦ ὑδρογόνου. Αὕτη δύναται νὰ γίνῃ συγχρόνως και εἰς τὴν ἴδιαν συσκευὴν μὲ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ἄνθρακος, διότι τὸ CuO δὲν καίει μόνον τὸν ἄνθρακα, ἀλλὰ και τὸ ὑδρογόνον τῆς οὐσίας πρὸς ὕδωρ ($\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$), τὸ ὁποῖον ἐκφεύγει ὡς ὑδατῆς καί, ὅταν συναντήσῃ ψυχρὰ μέρη τῆς συσκευῆς, συμπυκνοῦται πρὸς σταγονίδια ὕδατος. Ἡ ἐμφάνισις τῶν σταγονιδίων τούτων δεικνύει ὅτι ἡ οὐσία περιεῖχεν ὑδρογόνον. Διὰ νὰ εἴμεθα ὁμως βέβαιοι ὅτι τὰ σταγονίδια αὐτὰ προέρχονται ἀπὸ τὴν καύσιν τοῦ ὑδρογόνου και ὄχι ἀπὸ τὴν ὑγρασίαν, τὴν ὁποίαν τυχὸν περιεῖχεν ἡ οὐσία ἢ τὸ CuO ἢ ἡ συσκευή, πρέπει ὅλα αὐτὰ νὰ ἔχουν προηγουμένως ξηρανθῇ, πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ὑγρασίας.

Ἀνίχνευσις τοῦ ἀζώτου. 1. Κατὰ τὴν καύσιν πολλῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν ἀναδίδεται ὁσμὴ καιομένης τριχός. Τοῦτο εἶναι ἔνδειξις ὅτι ἡ οὐσία περιέχει ἄζωτον.

2. Ὄταν ἀζωτοῦχος ὀργανικὴ οὐσία θερμανθῇ μὲ ὑδροξείδιον τοῦ νατρίου (NaOH) ἢ ασβεστον (CaO), τὸ ἀζωτον τῆς οὐσίας μετατρέπεται εἰς ἀμμωνίαν (NH_3). Ἐάν λοιπὸν ἐμφανισθῇ ἀμμωνία, τοῦτο εἶναι ἔνδειξις ὅτι ἡ οὐσία περιέχει ἀζωτον. Ἡ ἀμμωνία ἀναγνωρίζεται διὰ τριῶν κυρίως τρόπων: Ἐκ τῆς ὁσμῆς τῆς, ἐκ τοῦ ὅτι μετατρέπεται τὸν ἐρυθρὸν χάρτην τοῦ ἡλιοτροπίου εἰς κυανὸν και ἐκ τῶν λευκῶν ἀτμῶν χλωριούχου ἀμμωνίου (NH_4Cl), τοὺς ὁποίους παράγει, ἐάν πλησιάσωμεν φιάλην μὲ πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ ($\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$).

Και αἱ δύο ὁμως ἀνωτέρω μέθοδοι ἀνιχνεύσεως τοῦ ἀζώτου δὲν εἶναι ἀσφαλῆς και λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν μόνον ἐάν δώσουν θετικὸν ἀποτέλεσμα.

3. Ἡ μόνη ἀσφαλῆς εἶναι ἡ μέθοδος LASSAIGNE. Κατ' αὐτὴν διὰ σειράς χημικῶν ἀντιδράσεων μετατρέπομεν τὸ ἀζωτον τῆς ὀργανικῆς ἐνώσεως εἰς **κυανὸν τοῦ Βερολίνου**, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, τὸ ὁποῖον εἶναι κυανὸν ἴζημα και ἀναγνωρίζεται εὐκόλως. Ἡ ἐκτέλεσις τῆς μεθόδου και αἱ λαμβάνουσαι χώραν



Σχ. 1. Ἀνίχνευσις ἄνθρακος και ὑδρογόνου

ἀντιδράσεις ἔχουν ὡς ἐξῆς: Μικρά ποσότης τῆς οὐσίας καὶ τεμάχιον μεταλλικοῦ νατρίου (Na) ἢ καλίου (K) τοποθετοῦνται εἰς μικρὸν ὑάλινον σωλῆνα καὶ θερμαίνονται ἰσχυρῶς μέχρι τήξεως (σύντηξις). Κατὰ τὴν σύντηξιν διασπῶνται οἱ δεσμοὶ C-N εἰς τὸ μόριον καὶ σχηματίζεται κυανιοῦχον νάτριον ($\text{Na} + \text{C} + \text{N} \rightarrow \text{NaCN}$). Ὁ σωλῆν, ὅπως εἶναι ἐρυθροπυρωμένος, βυθίζεται εἰς ποτήριον μὲ ἀπεσταγμένον ὕδωρ, ὁπότε θραύεται καὶ τὸ περιεχόμενον μεταφέρεται ἐντὸς τοῦ ὕδατος. Τὸ μίγμα διηθεῖται καὶ λαμβάνεται διανγῆς ὑγρὸν (διήθημα). Εἰς τοῦτο προστίθενται σταγόνες διαλύματος θεικοῦ ὑποσιδήρου (FeSO_4) καὶ τριχλωριούχου σιδήρου (FeCl_3) καὶ τὸ μίγμα ζέεται ἐπ' ὀλίγον, ὁπότε, ἐὰν ὑπάρχῃ ἄζωτον, λαμβάνει χῶραν ἢ ἐξῆς ἀντίδρασις, σχηματιζομένη σιδηροκυανιοῦχου νατρίου:



Τέλος προστίθεται ὑδροχλωρικὸν ὀξύ (HCl), μέχρις ὅτου τὸ διάλυμα γίνῃ ὀξινον. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο, ἐὰν ἡ οὐσία περιεῖχεν ἄζωτον, σχηματίζεται κυανοῦν ἴζημα (κυανοῦν τοῦ Βερολίνου):



Ἀνίχνευσις θείου καὶ ἀλογόνων. Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν στοιχείων αὐτῶν ἡ ἐξεταζομένη οὐσία θερμαίνεται μὲ μεταλλικὸν νάτριον, ὅπως καὶ εἰς τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ἄζωτου. Τότε τὸ μὲν θεῖον μετατρέπεται εἰς θειοῦχον νάτριον (Na_2S), τὰ δὲ ἀλόγωνα εἰς χλωριούχον νάτριον (NaCl), βρωμιούχον νάτριον (NaBr) καὶ ἰωδιούχον νάτριον (NaI). Ὅταν ὁ ἐρυθροπυρωμένος σωλῆν βυθισθῇ εἰς τὸ ὕδωρ καὶ θραυσθῇ, ὅλα τὰ ἀνωτέρω ἄλατα διαλύονται εἰς τὸ ὕδωρ καὶ μεταφέρονται εἰς τὸ διήθημα. Τοῦτο ἀκολουθῶς χωρίζεται εἰς δύο μέρη. Εἰς τὸ πρῶτον ἡμισυ τοῦ διηθήματος ἀναγνωρίζεται τὸ Na_2S διὰ προσθήκης διαλύματος ὀξικοῦ μολύβδου, ὁπότε σχηματίζεται μέλαν ἴζημα (θειοῦχος μολύβδος):



Τὸ δεῦτερον ἡμισυ τοῦ διηθήματος καθίσταται ὀξινον μὲ ἀραιὸν νιτρικὸν ὀξύ (HNO_3), ἀκολουθῶς δὲ ἀναγνωρίζονται ἐντὸς αὐτοῦ τὰ NaCl , NaBr , NaI διὰ προσθήκης διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου (AgNO_3), ὁπότε σχηματίζεται λευκὸν ἢ κιτρινωπὸν ἴζημα (ἀλογονοῦχος ἄργυρος, AgCl , AgBr , AgI), π.χ.:

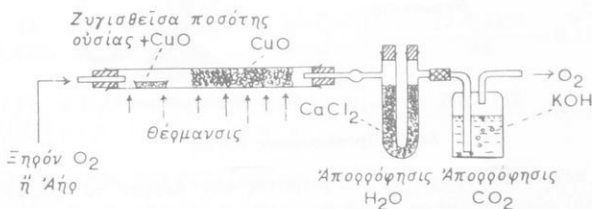


Ἀνίχνευσις φωσφόρου καὶ ἀρσενικοῦ. Ἡ οὐσία θερμαίνεται μὲ πυκνὸν νιτρικὸν ὀξύ (HNO_3), ὁπότε ὁ φωσφόρος μετατρέπεται εἰς φωσφορικὸν ὀξύ (H_3PO_4), τὸ δὲ ἀρσενικὸν εἰς ἀρσενικικὸν ὀξύ (H_3AsO_4). Τὰ δύο ταῦτα ὀξέα ἀναγνωρίζονται διὰ τῶν γνωστῶν μεθόδων τῆς Ἀνοργάνου Χημείας.

Τέλος τὰ ὑπόλοιπα στοιχεῖα ἀνιχνεύονται εἰς τὴν τέφραν τῆς ὀργανικῆς οὐσίας, ἐπίσης διὰ τῶν μεθόδων τῆς Ἀνοργάνου Χημείας.

β) Ποσοτική οργανική ανάλυσις

Προσδιορισμός του άνθρακος και του υδρογόνου. Γίνεται, όπως και εις την άνιχνευσιν, διά καύσεως τῆς ουσίας με ὀξειδιον τοῦ χαλκοῦ. Ἐπειδὴ ὁμως τώρα θέλομεν, ὄχι ἀπλῶς νὰ διαπιστώσωμεν τὴν ὑπαρξιν τοῦ άνθρακος καὶ τοῦ υδρογόνου, ἀλλὰ νὰ εὑρωμεν πόσα γραμμάρια C καὶ πόσα H περιέχονται εἰς 100 γραμμάρια οὐσίας (ἐπὶ τοῖς % σύστασις εἰς C καὶ H), πρέπει ἀφ' ἐνὸς μὲν νὰ ἔχωμεν ζυγίσει τὴν οὐσίαν (ἀφοῦ τὴν ξηράνομεν προηγουμένως), ἀφ' ἑτέρου δὲ τὰ παραγόμενα CO_2 καὶ H_2O νὰ τὰ συλλέξωμεν χωριστὰ καὶ νὰ τὰ ζυγίσωμεν. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται, ἐὰν θερμάνωμεν τὴν οὐσίαν με CuO ἐντὸς δυστήκτου σωλήνος, εἰς ρεῦμα ξηροῦ ὀξυγόνου

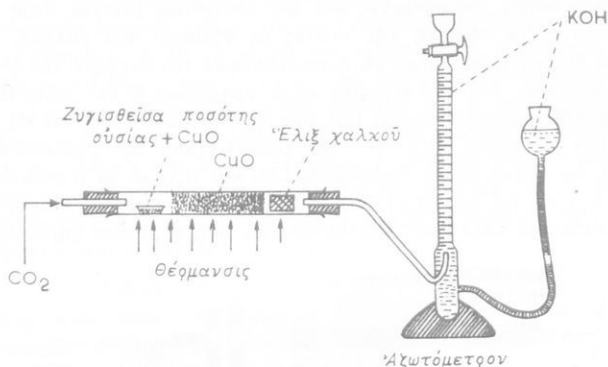


Σχ. 2. Προσδιορισμός άνθρακος καὶ υδρογόνου

ἢ ἀέρος (Σχ. 2). Τὰ προϊόντα τῆς καύσεως τὰ ἀναγκάζομεν νὰ διέλθουν διὰ μέσου δύο προζυγισθέντων δοχείων, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ πρῶτον περιέχει ὑγροσκοπικὴν οὐσίαν (π.χ. CaCl_2), ἢ ὁποία συγκρατεῖ τὸ H_2O , τὸ δὲ δεύτερον περιέχει πυκνὸν διάλυμα KOH , τὸ ὁποῖον συγκρατεῖ τὸ CO_2 ($2\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Τὰ δύο ταῦτα δοχεῖα ζυγίζονται ἐκ νέου καὶ ἡ αὔξησις τοῦ βάρους τῶν δεικνύει τὰ βάρη τοῦ H_2O καὶ τοῦ CO_2 , ἀντιστοίχως. Ἐξ αὐτῶν δι' ὑπολογισμοῦ εὐρίσκονται τὰ βάρη τοῦ H καὶ C, τὰ ὁποία ἀνάγονται κατόπιν ἐπὶ 100 γραμμάρων οὐσίας.

Προσδιορισμός τοῦ ἄζωτου. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἄζωτου γίνεται καὶ πάλιν διὰ καύσεως ὀρισμένης ποσότητος τῆς οὐσίας με CuO , εἰς συσκευὴν ἀνάλογον με τὴν συσκευὴν προσδιορισμοῦ άνθρακος καὶ υδρογόνου, ἀλλὰ μὲ τὰς ἐξῆς δύο διαφορὰς: Ἡ ἐργασία γίνεται εἰς ρεῦμα διοξειδίου τοῦ άνθρακος, εἰς δὲ τὴν δίοδον τῶν ἀερίων τῆς καύσεως παρεμβάλλεται ἑλιξ μεταλλικοῦ χαλκοῦ (Σχ. 3). Κατὰ τὴν καθῆσιν τὸ ἄζωτον τῆς οὐσίας μετατρέπεται εἰς ἀέριον N_2 , τὰ δὲ τυχόν σχηματιζόμενα ὀξειδία τοῦ ἄζωτου (NO , NO_2 κλπ.), ὅταν διέλθουν διὰ μέσου τῆς θερμῆς ἑλικῆς τοῦ χαλκοῦ, ἀνάγονται πρὸς N_2 . Τὰ ἀέρια, μετὰ τὴν ἐξοδὸν τῶν ἐκ τῆς συσκευῆς τῆς καύσεως, συλλέγονται εἰς ἄζωτόμετρον, τὸ ὁποῖον εἶναι

σωλήν βαθμολογημένος εις cm^3 (συμβολιζόμενα και ως ml, δηλ. millilitre = χιλιοστά του λίτρου) και πλήρης πυκνού διαλύματος καυστικού καλίου. Το



Σχ. 3. Προσδιορισμός άζώτου

καυστικόν κάλιον άπορροφεί εκ του μίγματος των άερίων τὸ διοξειδιον του άνθρακος και ούτως άπομένει τὸ άζωτον, τὸ ὁποῖον συλλέγεται καθαρόν εντός του σωλήνος. Έκ του όγκου του συλλεγέντος άζώτου εύρίσκομεν τὸ βάρος του ($22.400 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ υπό Κ.Σ.* ζυγίζουν 28 g), τὸ ὁποῖον ανάγομεν επί τοις %.

Προσδιορισμός θείου και άλογόνων. Τα στοιχεῖα ταυτα προσδιορίζονται συνήθως κατά την μέθοδον του CARIUS, ή ὁποία έχει ως εξής: Ώρρισμένη ποσότης της ούσιαις θερμαίνεσαι εντός παχυτοίχου και δυστήκτου κλειστού σωλήνος με άτμίζον HNO_3 και μικράν ποσότητα AgNO_3 . Τότε τα μὲν άλογόνα μετατρέπονται εις στερεά και άδιάλυτα ίζήματα (AgCl , AgBr , AgI κλπ.), δια διηθήσεως και ζυγίσεως των ὁποίων εύρίσκεται τὸ βάρος των άλογόνων, τὸ δε θειον μετατρέπεται εις θεικόν ὄξυ (H_2SO_4) διαλυτόν. Δια προσθήκης εις τὸ διήθημα χλωριούχου βαρίου (BaCl_2) καθιζάνει άδιάλυτον θεικόν βαριον ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2 \text{HCl}$), τὸ ὁποῖον διηθεῖται και ζυγίζεται. Έκ του βάρους του τελευταίου υπολογίζεται τὸ βάρος του περιεχομένου θείου.

Προσδιορισμός φωσφόρου και άρσενικοῦ. Και τα στοιχεῖα ταυτα προσδιορίζονται κατά την μέθοδον CARIUS, δια θερμάνσεως ὄρρισμένης ποσότητος της ούσιαις με άτμίζον HNO_3 , ὁπότε μετατρέπονται εις H_3PO_4 και H_3AsO_4 , άντιστοιχως. Η άπομόνωσις και ζύγισις των δύο τούτων ὁξέων γίνεται κατά τὰ γνωστά εκ της Άνοργάνου Χημείας, ὁπότε δι' υπολογισμοῦ εύρίσκεται τὸ βάρος του περιεχομένου φωσφόρου και άρσενικοῦ.

* Κανονικαί συνθήκαι πιέσεως και θερμοκρασίας, δηλ. 760 mm Hg (=1 Atm) και 0°.

Ανίχνευσις και προσδιορισμός του δξυγόνου. Ἡ ἀνίχνευσις τοῦ δξυγόνου συνήθως παραλείπεται, ἡ δὲ παρουσία του διαπιστοῦται ἀφοῦ γίνη ἡ ποσοτικὴ ἀνάλυσις. Ἐὰν τὸ ἄθροισμα τῆς ἐπὶ τοῖς % περιεκτικότητος δλων τῶν ἄλλων στοιχείων παρουσιάσῃ διαφορὰν ἀπὸ τοῦ 100, τότε λέγομεν ὅτι ἡ ἔνωσις περιέχει δξυγόνον. Δι' ἀφαιρέσεως δὲ τοῦ ἄθροίσματος τούτου ἀπὸ τοῦ 100 εὐρίσκειται καὶ ἡ περιεκτικότης τῆς οὐσίας εἰς δξυγόνον.

Παράδειγμα ποσοτικῆς ἀναλύσεως. 0,2 g οὐσίας ἔδωσαν κατὰ τὴν στοιχειακὴν ἀνάλυσιν 0,4258 g CO₂ (αὐξησης τοῦ βάρους τοῦ KOH), 0,0732 g H₂O (αὐξησης τοῦ βάρους τοῦ CaCl₂) καὶ 18,2 cm³ N₂ ὑπὸ Κ.Σ. (μετρηθέντα εἰς τὸ ἀζωτόμετρον).

Ἡ ἐπὶ τοῖς % περιεκτικότης τῶν στοιχείων ὑπολογίζεται ὡς ἑξῆς :

$$\begin{array}{l} \text{Tὰ } 44 \text{ g CO}_2 \text{ περιέχουν } 12 \text{ g C} \\ \text{» } 0,4258 \text{ » » » } x \text{ » »} \end{array} \quad \left| \quad x = \frac{12 \cdot 0,4258}{44} = 0,1161 \text{ g C} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Tὰ } 18 \text{ g H}_2\text{O περιέχουν } 2 \text{ g H} \\ \text{» } 0,0732 \text{ » » » } x \text{ » »} \end{array} \quad \left| \quad x = \frac{2 \cdot 0,0732}{18} = 0,0081 \text{ g H} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Tὰ } 22.400 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ ὑπὸ Κ.Σ. ζυγίζουν } 28 \text{ g} \\ \text{» } 18,2 \text{ » » » » } x \text{ » } \end{array} \quad \left| \quad x = \frac{28 \cdot 18,2}{22.400} = 0,0228 \text{ g N} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Ἔστω: Tὰ } 0,2 \text{ g οὐσίας περιέχουν } 0,1161 \text{ g C} \quad 0,0081 \text{ g H} \text{ καὶ } 0,0228 \text{ g N} \\ \text{» } 100 \text{ » » » } x_1 \text{ » » } x_2 \text{ » » » } x_3 \text{ » »} \end{array}$$

$$x_1 = \frac{0,1161 \cdot 100}{0,2} = 58,05 \% \text{ C}$$

$$x_2 = \frac{0,0081 \cdot 100}{0,2} = 4,05 \% \text{ H}$$

$$x_3 = \frac{0,0228 \cdot 100}{0,2} = 11,40 \% \text{ N}$$

$$\hline \text{ἄθροισμα} = 73,50 \%$$

Διαφορὰ ἄθροίσματος ἀπὸ τοῦ 100 = 26,50 % O.

γ) Εὗρεσις τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου

Ὅπως εἶδομεν, ὁ ἐμπειρικός τύπος δεικνύει τὸ εἶδος τῶν ἀτόμων καὶ τὴν ἀριθμητικὴν τῶν σχέσιν εἰς τὸ μόριον. Τὸ μὲν εἶδος τῶν ἀτόμων εὐρίσκειται διὰ τῆς ποιοτικῆς ἀναλύσεως, ἡ δὲ ἀριθμητικὴ σχέσις αὐτῶν ὑπολογίζεται ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ποσοτικῆς ἀναλύσεως, ὡς ἑξῆς: Ἡ εὐρεθεῖσα ποσοτικὴ σύστασις ἐκφράζει τὰς σχέσεις τῶν βαρῶν τῶν διαφόρων στοιχείων. Αἱ σχέσεις τῶν βαρῶν μετατρέπονται εἰς σχέσεις



γραμμοατόμων, συνεπώς και εις σχέσεις ατόμων, διά οιαρέσεως τής περιεκτικότητος εκάστου στοιχείου διά τοῦ ατομικοῦ του βάρους. Τέλος αἱ σχέσεις αὐταὶ μετατρέπονται εἰς ἀκεραίας διά διαιρέσεως ὄλων τῶν εὑρεθέντων πηλίκων διά τοῦ μικροτέρου ἐξ αὐτῶν.

Παράδειγμα. Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ προηγουμένου παραδείγματος εὑρίσκεται ὁ ἐμπειρικός τύπος τῆς οὐσίας ὡς ἑξῆς:

$$\begin{array}{r} \text{C} \frac{58,05}{12} = 4,84 \\ \text{H} \frac{4,05}{1} = 4,05 \\ \text{N} \frac{11,40}{14} = 0,81 \\ \text{O} \frac{26,50}{16} = 1,66 \end{array} \qquad \begin{array}{r} \frac{4,84}{0,81} = 5,97 \approx 6 \\ \frac{4,05}{0,81} = 5 \\ \frac{0,81}{0,81} = 1 \\ \frac{1,66}{0,81} = 2,05 \approx 2 \end{array}$$

Συνεπῶς αἱ ἀριθμητικαὶ σχέσεις τῶν ατόμων τοῦ ἄνθρακος, ὕδρογόνου, ἀζώτου καὶ ὀξυγόνου εἰς τὸ μόριον εἶναι 6 : 5 : 1 : 2. Ὁ ἐμπειρικός τύπος λοιπὸν εἶναι $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_x$.

2. Πολυμέρετα — Μοριακὸς τύπος

Πόσον ὀλίγας πληροφορίας περὶ τῆς κατασκευῆς τοῦ μορίου δίδει ὁ ἐμπειρικός τύπος δεικνύει τὸ φαινόμενον τῆς πολυμερείας. Π.χ. τὸ ὀξικὸν ὀξὺ καὶ ἡ γλυκόζη ἔχουν τὴν αὐτὴν ποιοτικὴν καὶ ποσοτικὴν σύστασιν ($\text{C}=40,00\%$, $\text{H}=6,67\%$, $\text{O}=53,33\%$) καὶ συνεπῶς καὶ τὸν αὐτὸν ἐμπειρικὸν τύπον, ὁ ὁποῖος ἐκ τῆς ἀνωτέρω συστάσεως εὑρίσκεται $(\text{CH}_2\text{O})_x$. Ἐν τούτοις τὰ δύο ταῦτα σώματα ἔχουν τελείως διαφορετικὰς ἰδιότητες. Π.χ. τὸ ὀξικὸν ὀξὺ εἶναι ὑγρὸν, δριμείας ὀσμῆς καὶ ὀξίνου γεύσεως, ἐνῶ ἡ γλυκόζη εἶναι στερεόν, ἄοσμον καὶ γλυκεῖας γεύσεως. Αἱ διαφορετικαὶ ἰδιότητες δεικνύουν ὅτι τὰ μόρια τῶν σωμάτων τούτων εἶναι διαφορετικά. Τὴν διαφορὰν ὅμως αὐτὴν τῶν μορίων δὲν δεικνύει ὁ ἐμπειρικός τύπος.

Τὸ ἐπόμενο βῆμα διὰ νὰ σχηματίσωμεν καλυτέραν εἰκόνα τῆς κατασκευῆς τοῦ μορίου εἶναι ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους (M). Διὰ τὸ ὀξικὸν ὀξὺ τὸ μοριακὸν βᾶρος εὑρίσκεται 60, ἐνῶ διὰ τὴν γλυκόζην 180, δηλ. τριπλάσιον τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος. Οὕτω βλέπομεν ὅτι αἱ διαφοραὶ τῶν δύο σωμάτων ὀφείλονται εἰς τὸ διαφορετικὸν μέγεθος τοῦ μορίου τῶν. Ὅπως δεικνύει τὸ μοριακὸν βᾶρος, τὸ μόριον τῆς γλυκόζης εἶναι εἰς μέγεθος τριπλάσιον τοῦ μορίου τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος.

Ἐνώσεις, ὅπως τὸ ὀξικὸν ὀξὺ καὶ ἡ γλυκόζη, αἱ ὁποῖαι ἔχουν μὲν τὴν αὐτὴν ποιοτικὴν καὶ ποσοτικὴν σύστασιν, διάφορον ὅμως μοριακὸν βᾶρος, καὶ μάλι-

στα ή μία άκέραιον πολλαπλάσιον τής άλλης, ονομάζονται πολυμερείς ένώσεις και τό φαινόμενον πολυμέρεια.

Διά συνδυασμού του έμπειρικού τύπου με τό μοριακόν βάρος εύρίσκεται ό μοριακός τύπος, ό όποιος, έκτός του είδους των άτόμων και τής αριθμητικής των σχέσεως, δεικνύει και τόν άκριβή ή άριθμόν των άτόμων εις τό μόριον τής χημικής ένωσης.

Π.χ. εάν ό μοριακός τύπος του όξικου όξέος είναι $(\text{CH}_2\text{O})_x$, τής δε γλυκόζης $(\text{CH}_2\text{O})_{x'}$, τότε έχομεν διά μέν τό όξικόν όξύ :

$$(\text{CH}_2\text{O})_x = M_{\text{όξ. όξέος}} \text{ ή } (12+2+16)x = 60, 30x = 60 \text{ και } x = 2,$$

διά δε τήν γλυκόζην :

$$(\text{CH}_2\text{O})_{x'} = M_{\text{γλυκόζης}} \text{ ή } (12+2+16)x' = 180, 30x' = 180 \text{ και } x' = 6.$$

Συνεπώς ό μοριακός τύπος του όξικου όξέος είναι $(\text{CH}_2\text{O})_2$ ή $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, τής δε γλυκόζης $(\text{CH}_2\text{O})_6$ ή $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ούτως ό μοριακός τύπος άποδίδει τήν διαφοράν των μορίων των πολυμερών ένώσεων.

3. Ίσομέρεια — Συντακτικός τύπος

α) Γενικά

Οί μοριακοί τύποι είναι οί τύποι, οί όποιοι χρησιμοποιούνται συνήθως εις τήν Άνόργανον Χημείαν, διότι διά τās άνοργάνους ένώσεις ό καθορισμός του είδους και του αριθμού των άτόμων εις τό μόριον είναι συνήθως άρκετός διά νά καθορίση έκάστην χημικήν ένωσην. Δέν συμβαίνει όμως τό αυτό και εις τήν Όργανικήν Χημείαν, όπου και οί μοριακοί τύποι άποδεικνύονται συνήθως άνεπαρκείς νά έξηγήσουν διαφοράς ιδιοτήτων διαφόρων ένώσεων. Π.χ. τό οίνόπνευμα (αιθυλική άλκοόλη) και ό διμεθυλικός αιθήρ (ουσία ή όποία όμοιάζει με τόν κοινόν αιθήρα) έχου τήν αυτήν ποιοτικήν και ποσοτικήν σύστασιν ($\text{C} = 52,17\%$, $\text{H} = 13,04\%$, $\text{O} = 34,79\%$) και τό αυτό μοριακόν βάρος (46), συνεπώς έχου και τόν αυτόν μοριακόν τύπον, ό όποιος έκ των άνωτέρω δεδομένων εύρίσκεται $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Έν τούτοις τά δύο σώματα είναι τελείως διαφορετικά, διότι έχου διαφορετικάς ιδιότητες. Τό οίνόπνευμα π.χ. είναι υγρόν, διαλυτόν εις τό ύδωρ υπό πᾶσαν άναλογίαν, ενώ ό διμεθυλικός αιθήρ είναι άέριον, ελάχιστα διαλυτόν εις τό ύδωρ. Τό φαινόμενον τούτο καλεῖται **ισομέρεια** και αί ένώσεις αυταί **ισομερείς ένώσεις**. Ὡστε :

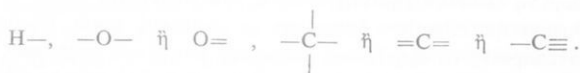
Ίσομέρεια καλεῖται τό φαινόμενον, κατά τό όποϊον δύο ή περισσότεραι ένώσεις έχου τήν αυτήν ποιοτικήν και ποσοτικήν σύστασιν και τό αυτό μοριακόν βάρος (δηλ. τόν αυτόν μοριακόν τέπον), αλλά διαφόρους φυσικάς και χημικάς ιδιότητας.

Ἡ ισομέρεια είναι σύνθηες φαινόμενον εις τήν Όργανικήν Χημείαν. Είναι δυνατά π.χ. 32 ισομερείς ένώσεις με μοριακόν τύπον $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$. Και πά-

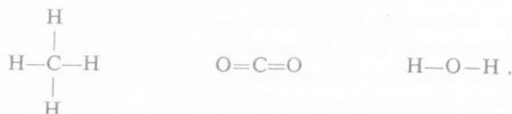
λιν εἶναι προφανές ὅτι αἱ διαφορετικαὶ ιδιότητες ὀφείλονται εἰς τὸ ὅτι ὑπάρχουν εἰς τὰ μόρια τῶν ἰσομερῶν διαφοραί, τὰς ὁποίας προφανῶς δὲν ἀποδίδει ὁ μοριακὸς τύπος.

Ανεγνωρίσθη ἔνωρις ὅτι ἡ ἰσομερεία ὀφείλεται εἰς τὸν διαφορετικὸν τρόπον, κατὰ τὸν ὁποῖον συνδέονται ἐντὸς τῶν μορίων τῶν ἰσομερῶν ἑνώσεων τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος καὶ τῶν ἄλλων στοιχείων, τὰ ὁποῖα συνιστοῦν τὰ μόρια τῶν ἑνώσεων αὐτῶν. Λόγω λοιπὸν τοῦ διαφορετικοῦ τρόπου συνδέσεως τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριον τὰ ἰσομερῆ ἐμφανίζουσι διαφορετικὰς ιδιότητας. Ἐν τούτοις χημικοὶ τύποι, οἱ ὁποῖοι νὰ δεικνύουν τὸν τρόπον, κατὰ τὸν ὁποῖον ἐνοῦνται τὰ ἄτομα ἐντὸς τοῦ μορίου, δὲν ἦσαν γνωστοὶ πρὸ τοῦ 1856, ἔτους κατὰ τὸ ὁποῖον ὁ ΚΕΚΥΛÉ ἀνέπτυξε τὴν καλουμένην *συντακτικὴν θεωρίαν*, μετὰ τὴν βοήθειαν τῆς ὁποίας κατέστη δυνατὴ ἡ εὑρεσις, διὰ τὰ περισσότερα σώματα, τοιούτων τύπων. Ἄς ἴδωμεν τώρα τὰ κυριώτερα σημεῖα τῆς θεωρίας ταύτης.

Ἐκ τῆς μελέτης πολλῶν ἀπλῶν δυαδικῶν (δηλ. ἀποτελουμένων ἀπὸ δύο μόνον στοιχείων) ἑνώσεων τοῦ ὑδρογόνου, ὀξυγόνου καὶ ἄνθρακος, τὰ σθένη τῶν στοιχείων τούτων εὐρέθησαν 1, 2 καὶ 4, ἀντιστοίχως. Π.χ. H_2O , CO_2 , CH_4 κ.ἄ. Ὁ ΚΕΚΥΛÉ ὑπέθεσεν ὅτι καὶ εἰς τὰς πολυπλόκους ὀργανικὰς ἑνώσεις τὸ ὑδρογόνον ἔχει πάντοτε σθένος 1, τὸ ὀξυγόνον 2 καὶ ὁ ἄνθραξ 4. Ἀκολουθῶς εἰσήγαγε τὴν γραφικὴν παράστασιν τοῦ σθένους διὰ τοποθετήσεως μικρῶν γραμμῶν εἰς τὸ σύμβολον τῶν στοιχείων, ἐκάστη τῶν ὁποίων παριστὰ μίαν μονάδα σθένους (*μονάδα συγγενείας*):



Ὅταν δύο ἄτομα στοιχείων ἐνοῦνται ἐντὸς τοῦ μορίου, γράφομεν μίαν γραμμὴν μεταξὺ αὐτῶν, ἡ ὁποία δεικνύει ὅτι μία μονάδα συγγενείας ἔχει διατεθῆ ἐξ ἐκάστου ἀτόμου διὰ νὰ δημιουργηθῆ εἰς χημικὸς δεσμός :



Οἱ δεσμοί, οἱ ὁποῖοι ἐκκινοῦν ἐξ ἐκάστου ἀτόμου, πρέπει νὰ εἶναι τόσους ὅσον καὶ τὸ σθένος τοῦ στοιχείου, δὲν ἐπιτρέπεται δὲ νὰ παραμείνῃ ἐλευθέρᾳ

* FRIEDRICH AUGUST KEKULÉ (VON STRADONITZ) (1829 - 1896). Γερμανὸς χημικὸς, Καθηγητὴς εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τῆς Βόννης. Ἡ περίφημος συντακτικὴ θεωρία του, ἡ ὁποία ἰσχύει μέχρι σήμερον, συνέβαλε περισσότερον παντὸς ἄλλου εἰς τὴν ἀλματώδη ἀνάπτυξιν τῆς Ὄργανικῆς Χημείας κατὰ τὰ τελευταῖα ἑκατὸν περίπου ἔτη.

καμία μονάς συγγενείας έξ ουδενός ατόμου. Όλοι πρέπει να ένωθούν ανά δύο προς σχηματισμόν χημικών δεσμών, οί όποιοί θα είναι συνεπώς τόσοι, όσον είναι τό ήμισυ τοῦ αριθμοῦ όλων τῶν μονάδων συγγενείας τῶν ατόμων τοῦ μορίου. Οί τύποι, οί όποιοί προκύπτουν κατ' αὐτόν τόν τρόπον, καλοῦνται **συντακτικοί**. Οὔτοι, έκτός τοῦ εἶδους καί τοῦ αριθμοῦ τῶν ατόμων εἰς τό μόριον, δεικνύουν ἀκόμη καί τόν τρόπον, κατὰ τόν όποῖον ένωῦνται έντός τοῦ μορίου τά συνιστῶντα αὐτό ἄτομα ἢ ὅπως λέγομεν τήν **σύνταξιν τῆς ένώσεως**.

Κατά τās νεωτέρας θεωρίας ὁ δεσμός τοῦ ΚΕΚΥΛΕ είναι ζεύγος ἤλεκτρονίων, κοινόν καί εἰς τά δύο ἄτομα καί τό όποῖον δημιουργεῖται διά τῆς κοινῆς συνεισφοράς ένός ἤλεκτρονίου έξ ἐκάστου ατόμου (**ὁμοιοπολικός δεσμός**). Ἐάν λοιπόν εἰς τοὺς προηγουμένους συντακτικούς τύπους ἀντικαταστήσωμεν ἐκάστην γραμμὴν μέ έν ζεύγος ἤλεκτρονίων, τοποθετήσωμεν δέ καί τά ἤλεκτρόνια τῆς στοιβάδος σθένους ἐκάστου ατόμου, τά όποῖα δέν συμμετέχουν εἰς δεσμούς, λαμβάνομεν :



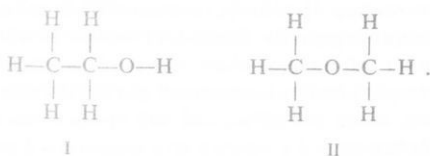
Οί τύποι οὔτοι καλοῦνται **ἤλεκτρονικοί**.

β) Σύνταξις τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καί τοῦ διμεθυλικοῦ αἰθέρος

Όπως εἶδομεν, τά σώματα αὐτά είναι ἰσομερῆ τοῦ μοριακοῦ τύπου $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Ἡ συντακτική θεωρία προβλέπει ὄντως τήν ὑπαρξιν δύο ένώσεων μέ τόν ἀνωτέρω τύπον, διότι εὑρίσκει ὅτι εἰς τόν τύπον τοῦτον ἀντιστοιχοῦν δύο καί μόνον δύο συντακτικοί τύποι, δηλ. δύο μόνον τρόποι, κατὰ τοὺς όποίους δύνανται να ένωθοῦν μεταξύ των 2 C, 6 H καί 1 O. Τά 2C δύνανται να ένωθοῦν εἴτε ἀπ' εὐθείας μεταξύ των, ὅπως εἰς τό I, εἴτε διά μεσολαβήσεως τοῦ O, ὅπως εἰς τό II :



Καί εἰς τās δύο περιπτώσεις ἀπομένουν ἐλεύθεραι 6 μονάδες συγγενείας, μέ τās όποίας ένωῦνται τά 6 H, σχηματιζομένων οὕτω δύο διαφορετικῶν μορίων :



Ἡ συντακτικὴ θεωρία ὁμῶς δὲν περιορίζεται ἀπλῶς εἰς τὴν εὕρεσιν τῶν δυνατῶν συντακτικῶν τύπων καὶ συνεπῶς τὴν πρόβλεψιν τῶν δυνατῶν ἰσομερῶν. Διὰ τῆς μελέτης εἰς τὸ ἐργαστήριον τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, πολλάκις δὲ καὶ τῶν μεθόδων παρασκευῆς ἐκάστου ἰσομεροῦς, ἐπιλέγομεν δι' ἕκαστον ἰσομερῆς ἐκεῖνον τὸν συντακτικὸν τύπον, ὁ ὁποῖος εἶναι σύμφωνος μὲ τὴν χημικὴν συμπεριφορὰν τοῦ σώματος. Ἄς ἴδωμεν λοιπὸν τώρα ποῖος ἐκ τῶν ἀνωτέρω δύο τύπων (I καὶ II) συμφωνεῖ μὲ τὰς ιδιότητες τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ ποῖος μὲ τὰς ιδιότητες τοῦ διμεθυλικοῦ αἰθέρου.

Ἡ πλέον χαρακτηριστικὴ ἀντίδρασις διὰ τὴν διάγνωσιν ταύτην εἶναι ἡ ἐπίδρασις τοῦ νατρίου. Ἐάν ρίψωμεν τεμάχιον μεταλλικοῦ νατρίου εἰς αἰθυλικὴν ἀλκοόλην, λαμβάνει χώραν ζοηρὰ ἀντίδρασις, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ νάτριον διαλύεται καὶ ἐκλύεται ὑδρογόνον. Κατὰ τὴν διάλυσιν μάλιστα 23 g νατρίου (1 γραμμοτόμου) εἰς 46 g αἰθυλικῆς ἀλκοόλης (1 γραμμομόριον) ἐκλύονται 1,008 g (ἢ 11,2 I ὑπὸ Κ. Σ.) ὑδρογόνου (1 γραμμοάτομον). Ἐκ τῆς τελευταίας ταύτης σχέσεως συνάγεται ὅτι 1 γραμμοάτομον νατρίου, ἐπιδρῶν ἐπὶ 1 γραμμομόριον αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, ἀντικαθιστᾷ 1 γραμμοάτομον ὑδρογόνου ἢ, ἐπειδὴ ἡ ἀριθμητικὴ σχέσις μεταξύ γραμμοατόμων καὶ γραμμομορίων εἶναι ἡ αὐτὴ μὲ τὴν ἀριθμητικὴν σχέσιν μεταξύ ἀτόμων καὶ μορίων, 1 ἄτομον νατρίου, ἐπιδρῶν ἐπὶ 1 μορίου αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, ἀντικαθιστᾷ 1 ἄτομον ὑδρογόνου. Μόλις ὁμοῦ τοῦτο συμβῆ, ἡ ἀντίδρασις περιέργως σταματᾷ καὶ τὰ ἄλλα πέντε ἄτομα ὑδρογόνου τοῦ μορίου δὲν προσβάλλονται, ὅσον-δήποτε νάτριον καὶ ἐάν ρίψωμεν:



Τοῦτο προφανῶς σημαίνει ὅτι τὸ ἐν ἄτομον H εἶναι κατὰ διάφορον τρόπον ἠνωμένον ἐντὸς τοῦ μορίου ἀπὸ τὰ ἄλλα πέντε. Ἐάν ἐξετάσωμεν τοὺς τύπους I καὶ II, παρατηροῦμεν ὅτι τοῦτο συμβαίνει μόνον εἰς τὸν τύπον I, ὅπου ἐν ἄτομον H εἶναι ἠνωμένον μὲ O, ἐνῶ τὰ ἄλλα πέντε μὲ C. Ἀπὸ τὸ γεγονός ὅτι τὸ ὕδρω (HOH), εἰς τὸ ὁποῖον H εἶναι πάλιν ἠνωμένον μὲ O, ἀντιδρᾷ μὲ Na καὶ ἀντικαθιστᾷ τὸ H, ἐνῶ τὸ μεθάνιον (CH₄), εἰς τὸ ὁποῖον τὰ ὑδρογόνα εἶναι ἠνωμένα μὲ C, δὲν ἀντιδρᾷ μὲ Na, συμπεραίνομεν τελικῶς ὅτι ἡ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη πρέπει νὰ ἔχη τὸν τύπον I καὶ ὅτι τὸ H, τὸ ὁποῖον ἀντικαθίσταται ἀπὸ Na, εἶναι τὸ ἠνωμένον μὲ τὸ O.

Δυνάμεθα τώρα νὰ προειπώμεν ὅτι μία οὐσία, ἡ ὁποία ἔχει τὸν τύπον

II δὲν ἀντιδρᾷ μὲ Na, ἀφοῦ καὶ τὰ 6H τοῦ μορίου εἶναι ἠνωμένα μὲ C. Πράγματι τὸ πείραμα δεῖκνυε ὅτι ὁ διμεθυλικὸς αἰθῆρ δὲν ἀντιδρᾷ μὲ Na.

Αἱ ἰδιότητες λοιπὸν τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης συμφωνοῦν μὲ τὸν τύπον I, ἐνῶ τοῦ διμεθυλικοῦ αἰθέρος μὲ τὸν τύπον II.

γ) Παρατηρήσεις ἐπὶ τῶν συντακτικῶν τύπων

Ὁ συντακτικὸς τύπος δεῖκνυε μόνον ποῖα ἄτομα συνδέονται μεταξὺ τῶν ἐντὸς τοῦ μορίου καὶ ποῖα ὄχι. Δὲν μᾶς λέγει τίποτε διὰ τὰς δυνάμεις, εἰς τὰς ὁποίας ὀφείλονται οἱ δεσμοί. Δὲν δεῖκνυε τὰς ἀποστάσεις μεταξὺ τῶν ἀτόμων οὔτε τὰς πραγματικὰς θέσεις τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριον. Τὸ πραγματικὸν μόριον εἶναι τριδιάστατον καὶ ὄχι ἐπίπεδον, ὅπως παρίσταται ὑπὸ τοῦ συντακτικοῦ τύπου. Π.χ. οἱ τύποι



παριστοῦν ἓν καὶ τὸ αὐτὸ σῶμα, τοῦ ὁποίου τὸ μόριον ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο ἄτομα ἄνθρακος ἠνωμένα μεταξὺ τῶν καὶ μὲ ἕκαστον τῶν ὁποίων ἐνοῦνται ἓν ἄτομον χλωρίου καὶ δύο ἄτομα ὑδρογόνου. Τίποτε ἄλλο. Ὁ πρῶτος δὲν δεῖκνυε π.χ. ὅτι τὰ ἄτομα Cl—C—C—Cl κείνται ἐπὶ εὐθείας. Διὰ τοῦτο ὁ συνεπτυγμένος συντακτικὸς τύπος Cl—CH₂—CH₂—Cl εἶναι ἐξ ἴσου καλὸς καὶ ἀπληλαγμένος ἀπὸ ἀπατηλὰς ἐνδείξεις, σχετικῶς μὲ τὰς θέσεις τῶν ἀτόμων. Εἰς τοὺς συνεπτυγμένους συντακτικοὺς τύπους δὲν γράφομεν ἀπλῶς τοὺς δεσμούς, οἱ ὅποιοι συνδέουν τὰ ἄτομα τοῦ ὑδρογόνου μὲ τὰ ἄλλα ἄτομα τοῦ μορίου.

Οἱ συνεπτυγμένοι τύποι διὰ τὴν αἰθυλικὴν ἀλκοόλην καὶ τὸν διμεθυλικὸν αἰθέρα εἶναι CH₃—CH₂—OH καὶ CH₃—O—CH₃, ἀντιστοίχως.

4. Ἀνακεφαλαίωσις

Ἀνακεφαλαιοῦντες τὰ περὶ χημικῶν τύπων ἔχομεν: Ἐκ τῆς ποιοτικῆς καὶ ποσοτικῆς ἀναλύσεως τῆς οὐσίας εὐρίσκομεν τὸν ἐμπειρικὸν αὐτῆς τύπον. Διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους καὶ συνδυασμοῦ τούτου μὲ τὸν ἐμπειρικὸν τύπον εὐρίσκομεν τὸν κάπως τελειότερον μοριακὸν τύπον τῆς οὐσίας. Μὲ τὴν βοήθειαν τῶν μοριακῶν τύπων ἐξηγεῖται ἡ πολυμέρεια. Δι' ἐφαρμογῆς τῶν ἀρχῶν τῆς συντακτικῆς θεωρίας εὐρίσκομεν, διὰ τὸν δοθέντα μοριακὸν τύπον, τοὺς δυνατοὺς συντακτικοὺς τύπους καὶ ἐξ αὐτῶν ἐπιλέγομεν ἐκεῖνον, ὁ ὁποῖος συμφωνεῖ μὲ τὰς χημικὰς ἰδιότητας τῆς οὐσίας. Μὲ τὴν βοήθειαν τῶν συντακτικῶν τύπων ἐξηγεῖται ἡ ἰσομέρεια.

Υπάρχουν εν τούτοις μερικοί περιπτώσεις Ισομερείας, αί όποιοι δέν έξηγούνται μέ τούς συντακτικούς τύπους. Περύ αυτών βλ. Κεφ. VII, 7 α, β, γ. Τά διάφορα είδη Ισομερείας άνακεφαλαιοϋνται εις τό Κεφ. IX, 6.

5. Ταξινόμησις τών όργανικών ένώσεων

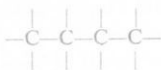
Όπως άνεφέρθη εις τήν είσαγωγήν, τά άτομα τοϋ άνθρακος έχουν τήν τάσιν νά ένοϋνται μεταξύ των και νά σχηματίζουν άνθρακικάς άλύσει. Είναι γνωσταί σήμερον όργανικά ένώσεις, περιέχουσαι μέχρις 100 άτομα άνθρακος ήνωμένα άπ' εϋθείας μεταξύ των, χωρίς τήν μεσολάβησιν ατόμου άλλου στοιχείου. Η τάσις αύτη δέν παρατηρεΐται εις οϋδέν άλλο στοιχείο εις τοιοϋτον βαθμόν.

Αναλόγως τοϋ είδους τής άνθρακικής άλύσεως αί όργανικά ένώσεις διαιροϋνται εις δύο μεγάλας κατηγορίας :

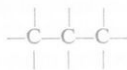
1. Άκυκλοι ένώσεις ή λιπαρά ή άλειφατικά.

2. Κυκλικά ένώσεις.

Αί άκυκλοι ένώσεις περιέχουν εις τό μόριόν των άνθρακικήν άλυσιν άνοικτήν, δηλ. άλυσιν εις τήν όποιαν τά άκραία άτομα δέν ένοϋνται μεταξύ των και ή όποία δύνανται νά είναι είτε εϋθεία (κανονική), όπως ή I, είτε διακλαδουμένη, όπως ή II :



I



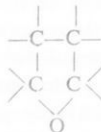
II

Αί άκυκλοι ένώσεις ονομάζονται και λιπαρά ή άλειφατικά (άλειφαρ=λίπος), επειδή τά λίπη ήσαν άπό τά πρώτα άκυκλα σώματα, τά όποια έμελετήθησαν.

Αί κυκλικά ένώσεις αντιθέτως περιέχουν κλειστήν άνθρακικήν άλυσιν ή, όπως συνήθως καλεΐται, δακτύλιον. Π.χ.



III



IV

Αί κυκλικά ένώσεις ήποδιαιροϋνται περαιτέρω εις :

α) **Ίσοκυκλικός** και β) **Έτεροκυκλικός**.

Είς τὰς ἰσοκυκλικὰς ὁ δακτύλιος ἀποτελεῖται μόνον ἀπὸ ἄτομα ἄνθρακος, ὅπως ὁ δακτύλιος III. Εἰς τὰς ἑτεροκυκλικὰς ὁ δακτύλιος περιέχει καὶ ἄτομα ἄλλων στοιχείων (ἑτεροάτομα), ὅπως ὁ IV. Τὰ ἑτεροάτομα εἶναι συνήθως O, S καὶ N.

Αἱ ἰσοκυκλικαὶ ἐνώσεις τέλος ὑποδιαιροῦνται εἰς :

(i) **Ἀρωματικὰς** καὶ (ii) **Ἀλεικυκλικὰς**.

Αἱ ἀρωματικαὶ ἐνώσεις περιέχουν εἰς τὸ μόριόν των τουλάχιστον ἓνα δακτύλιον ἀπὸ ἕξ ἄτομα ἄνθρακος, τὰ ὅποια ἐνοῦνται μεταξύ των ὅπως εἰς τὸ βενζόλιον (C_6H_6). Ὅλοι λοιπὸν αἱ ἀρωματικαὶ ἐνώσεις δύνανται νὰ θεωρηθοῦν παράγωγα τῆς μητρικῆς ταύτης ἐνώσεως, τῆς ὁποίας τὰ ἕξ ἄτομα ἄνθρακος τοῦ δακτυλίου ἐνοῦνται μὲ ἐντελῶς ἰδιάζοντα τρόπον (βλ. Κεφ. XII, I γ). Αἱ ἰδιότητες καὶ ἡ συμπεριφορὰ τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων δὲν συναντῶνται εἰς καμμίαν ἄλλην κατηγορίαν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Ὅλοι αἱ ἄλλαι ἰσοκυκλικαὶ ἐνώσεις, αἱ ὅποια δὲν περιέχουν τοιῶτον δακτύλιον, καλοῦνται ἀλεικυκλικαί.

Εἰς τὰ ἐπόμενα θὰ περιγράψωμεν πρῶτον τὰς ἀκύκλους ἐνώσεις καὶ κατόπιν τὰς κυκλικὰς. Εἰς ἐκάστην τάξιν θὰ ἀρχίσωμεν μὲ ἐνώσεις, τῶν ὁποίων τὸ μόριον ἀποτελεῖται μόνον ἀπὸ ἄνθρακα καὶ ὕδρογόνου, ἀκολούθως θὰ περιγράψωμεν ἐνώσεις μὲ ἄνθρακα, ὕδρογόνου καὶ ὀξυγόνου, τέλος δὲ ἐνώσεις μὲ ἄνθρακα, ὕδρογόνου, ὀξυγόνου καὶ ἄζωτου.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ*

(Ἀπαντήσεις τῶν προβλημάτων εἰς τὸ τέλος τοῦ βιβλίου)

1. Διατί ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἄζωτου γίνεται εἰς ἀτμόσφαιραν CO_2 καὶ διατί τὸ παραγόμενον αέριον ἄζωτον μετρεῖται ὑπεράνω πυκνοῦ διαλύματος KOH ;
2. Διατί εἰς τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ἄνθρακος χρησιμοποιούμεν διάλυμα $Ca(OH)_2$, ἐνῶ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἄνθρακος διάλυμα, καὶ μάλιστα πυκνόν, KOH ;
3. 0,2 g ὀργανικῆς ἐνώσεως ἔδωσαν κατὰ τὴν στοιχειακὴν ἀνάλυσιν 0,1973 g CO_2 , 0,0807 g H_2O καὶ 37,2 cm^3 N_2 , μετρηθέντα εἰς 27° καὶ 750 mm Hg πίεσιν. Νὰ εὑρεθῇ : α) Ἡ ἑκατοστιαία σύστασις τῆς ἐνώσεως καὶ β) ὁ ἐμπειρικός τύπος αὐτῆς.
4. Τί γνωρίζετε περὶ ἰσομερείας, περὶ ἐμπειρικῶν καὶ συντακτικῶν τύπων ;

(Ὁδοντιατρ. Παν. Θεσ., 1960. Φαρμ. Παν. Ἀθ., 1962).

* Εἰς τὸ τέλος ἐκάστου Κεφαλαίου παραθέτομεν ὀρισμένας ἐρωτήσεις πρὸς ἐμπέδωσιν τῆς ἀντιστοίχου ὕλης, καθὼς καὶ ἀντιπροσωπευτικὰ προβλήματα. Εἰς ταῦτα περιλαμβάνεται τὸ πλεῖστον τῶν ἐρωτήσεων καὶ προβλημάτων, τὰ ὅποια ἔχουν δοθῆ εἰς τὰς εἰσαγωγικὰς ἐξετάσεις τῶν Ἀνωτάτων Σχολῶν ἀπὸ τοῦ 1949 μέχρι καὶ τοῦ 1967. Ἐκ τούτων δὲν ἀναφέρονται ἐν τούτοις λίαν ἀπλὰ στοιχειομετρικὰ προβλήματα ἢ δοθεῖσαι ἐρωτήσεις, αἱ ὅποια ἀφοροῦν εἰς τὴν ἀπλὴν περιγραφὴν ἀποτελεῶν Κεφαλαίων ἢ παραγράφων, ὅπως π.χ. «περὶ γλυκερίνης καὶ νιτρογλυκερίνης».

5. Ποία ή διαφορά μεταξύ ισομερείας και πολυμερείας μετά παραδειγμάτων ;
(Φυσ. Παν. 'Αθ., 1963).
6. 'Οργανική ένωση περιέχει 53,34 % οξυγόνον. Ποιον τὸ ελάχιστον δυνατόν μοριακὸν βάρος αὐτῆς ;
7. Κατὰ πόσον τοις % θά αὐξηθῆ τὸ βάρος τῆς ἐνώσεως $\text{CH}_3\text{-OH}$, ἐάν ἐπιδράσωμεν ἐπ' αὐτῆς μὲ περίσσειαν μεταλλικοῦ νατρίου ;
8. Νὰ εὑρεθῆ ὁ μοριακὸς τύπος ἐνώσεως, τῆς ὁποίας ἡ σύστασις εἶναι 2,1 % H, 12,8 % C, 85,1 % Br καὶ τῆς ὁποίας 1 g ἀτμῶν ὑπὸ 765 mm Hg καὶ εἰς 140° ἔχει ὄγκον 179 cm^3 ;
(Φαρμ. Παν. Θεσ., 1962).
9. 'Η ἑκατοστιαία σύστασις εὐκόλως ἐξαερούμενης ὀργανικῆς ἐνώσεως εἶναι C=48,65 %, H=8,11 % καὶ O=43,24 %. Τὰ 0,5 g τῆς ἐνώσεως ταύτης ἐξαερούμενα δίδουν 240,44 cm^3 ἀτμοῦ εἰς θερμοκρασίαν 155° καὶ πίεσιν 750 mm Hg. Ζητεῖται ὁ μοριακὸς τύπος τῆς ἐνώσεως. ('Αν. Γεωπ. Σχ., 1961. Εἰς 'Αλλοῦ. Ε.Μ.Π., 1961 ἐδόθη ἀνάλογον πρόβλημα, εἰς τὸ ὁποῖον διὰ τὴν εὑρεσιν τοῦ μοριακοῦ βάρους ἐδίδετο ἡ σχετικὴ πυκνότης τῶν ἀτμῶν τῆς ἐνώσεως ὡς πρὸς τὸν ἀέρα)

ΑΚΥΚΛΟΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΙΙ

Κεκορεσμένοι υδρογονάνθρακες (Άλκάνια)

Ἀρχίζομεν τὴν συστηματικὴν περιγραφὴν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων μὲ τούτους κεκορεσμένους υδρογονάνθρακας, οἱ ὅποιοι ἀποτελοῦν τὴν βάσιν τῆς κατατάξεως καὶ τῆς ὀνοματολογίας ὄλων τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Ὁ ὄρος υδρογονάνθρακες σημαίνει ὅτι αἱ ἐνώσεις αὗται ἀποτελοῦνται μόνον ἀπὸ ἀνθράκα καὶ ὑδρογόνου. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὸ μόριον εἶναι πάντοτε ἄρτιος. Κεκορεσμένοι καλοῦνται, διότι ὄλαι αἱ προσπάθειαι, ὅπως ἐπιτύχωμεν ἔνωσιν μορίων τῶν σωμάτων τούτων μὲ περισσότερα ἄτομα ὑδρογόνου, ἀπέτυχον. Τὸ ἀπλούστερον σῶμα τῆς τάξεως αὐτῆς εἶναι τὸ μεθάνιον.

1. Μεθάνιον, CH₄

Προέλευσις. Τὸ μεθάνιον εἶναι τὸ κύριον συστατικὸν τοῦ αἰρίου, τὸ ὁποῖον ἐκλύεται ἀπὸ πετρελαιοπηγὰς ἢ ρωγμὰς τοῦ ἐδάφους πλησίον αὐτῶν καὶ τὸ ὁποῖον καλεῖται **γαιαερίον** ἢ **φυσικὸν αἶριον**. Εὐρίσκεται ἀκόμη εἰς τὸ **φωταερίον**, τὰ αἶρια τῶν ἀνθρακωρυχείων καὶ εἰς μικρὰ ποσὰ εἰς τὰ ἔλη, σχηματιζόμενον κατὰ τὴν σῆψιν τῆς κντταρίνης τῶν ξύλων.

Μέθοδοι παρασκευῆς. Εἰς τὴν βιομηχανίαν τὸ μεθάνιον λαμβάνεται κυρίως ἐκ τοῦ γαιαερίου ἢ τοῦ φωταερίου, δύναται ὁμως νὰ παρασκευασθῇ καὶ συνθετικῶς ἐκ τοῦ **ὕδραερίου**, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται, ἐὰν διαβιβάσωμεν ὕδρατρούς ὑπεράνω διαπύρων ἀνθράκων ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$). Τὸ ὕδραερίον ἐμπλουτίζεται εἰς ὑδρογόνον, ὥστε νὰ ἔχη σύστασιν 1:3 καὶ ἀκολούθως θερμαίνεται εἰς 300° μὲ καταλύτην νικέλιον (Ni), ὁπότε μετατρέπεται εἰς μίγμα μεθανίου καὶ ὕδρατρον, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



Εἰς τὸ ἐργαστήριον δὲν χρησιμοποιοῦμεν τόσον πολυπλόκουσ ἀντι-

δράσεις. Τά μικρά ποσά μεθανίου, τά όποια άπαιτούνται, λαμβάνομεν κυρίως από άνθρακα ργίλιον (Al_4C_3) ή όξικόν νάτριον (CH_3COONa). Αί ούσαι αύται είναι βεβαίως πολύ άκριβότεραι του ύδραερίου, ή παρασκευή όμως του μεθανίου από αύτάς γίνεται εύκολώτατα.

1. *Από τό άνθρακαργίλιον.* Δι' επιστάξεως επί του στερεού άνθρακαργιλίου θερμού ύδατος ή άραιού όξέος (π.χ. HCl), τουτο διασπάται και όλος ό περιεχόμενος C μετατρέπεται εις μεθάνιον :



2. *Από τό όξικόν νάτριον.* Τουτο διά θερμάνσεως με ύδροξείδιον του νατρίου διασπάται πρós μεθάνιον :



Τό μεθάνιον τέλος δύναται νά παρασκευασθή και από τά συστατικά του C και H εις θερμοκρασίαν $1000 - 1200^{\circ}$ ($C + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$)*, ή άπόδοσις όμως είναι μικρά και ή μέθοδος δέν έχει πρακτικήν σημασίαν.

Φυσικαί και χημικαί ιδιότητες. Τό μεθάνιον είναι άέριον, άχρουν και άοσμον, έλαφρότερον του άέρος και έλάχιστα διαλυτόν εις τό ύδωρ.

Αί κυριώτεροι χημικαί αντίδρασεις (χημικαί ιδιότητες) του μεθανίου περιλαμβάνουν 1. τήν καθύσιν αυτού, 2. τήν θερμικήν διάσπασίν του και 3. αντίδρασεις άντικαταστάσεως.

1. *Καύσις.* Τό μεθάνιον, όταν αναφλεγή εις τόν άέρα, καίεται με φλόγα έλάχιστα φωτεινήν, αλλά πολύ θερμαντικήν. Κατά τήν αντίδρασιν ταύτην ό μόν άνθραξ καίεται πρós CO_2 , τά δε ύδρογόνα πρós H_2O :

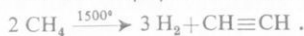


Μίγμα μεθανίου και άέρος ή καθαρού όξυγόνου είναι έκρηκτικόν.

2. *Θερμική διάσπασις.* Έάν τό μεθάνιον θερμανθί άπουσία άέρος, άνω των 1000° , έλλείψει όξυγόνου δέν καίεται, αλλά άπλώς διασπάται εις τά συστατικά του ύδρογόνου και άνθρακα (παρασκευή αιθάλης) :



Όταν ή θερμάνσις είναι βραχείας διαρκείας εις 1500° , άποσπώνται από τό μόριον μόνον τά τρία άτομα ύδρογόνου, αί δε άπομένουσαι ρίζαι $CH \equiv$ ένοϋνται ανά δύο μεταξύ των και παράγουν άκετυλένιον (παρασκευή άκετυλένιου) :



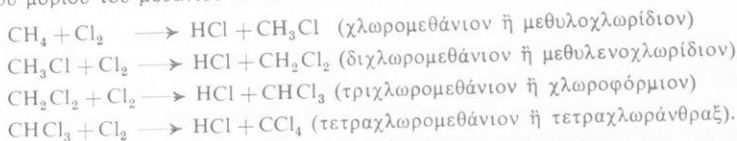
* Τοιαύται μέθοδοι παρασκευής, κατά τάς όποιás όργανικαί ένώσεις σχηματίζονται δι' άπ' ευθείας ένώσεως των συστατικών των ή από ένώσεις, αί όποιαί δύναται νά παρασκευασθούν από τά συνιστώντα αύτάς στοιχεία, καλούνται **όλικαί συνθέσεις**.

Τέλος εάν η θέρμανσις γίνη παρουσία ύδρατμῶν και Ni (καταλύτης), λαμβάνεται μονοξειδίον του άνθρακος και ύδρογόνον (παρασκευη ύδρογόνου):



Ἡ αντίδρασις αὕτη ἀποτελεῖ τὸ ἀντίστροφον τῆς παρασκευῆς μεθανίου ἐκ τοῦ ύδραερίου.

3. **Ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως.** Ἐάν ἀναμίξωμεν μεθάνιον με χλώριον και κρατήσωμεν τὸ μίγμα εἰς τὸ σκότος, οὐδεμία ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν. Ἐάν ὁμως τὸ μίγμα ἐκτεθῆ εἰς τὸ διάχυτον φῶς, λαμβάνουν χώραν χημικαὶ ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας τὸ ἕν κατόπιν τοῦ ἄλλου τὰ τέσσαρα ύδρογόνα τοῦ μορίου τοῦ μεθανίου ἀντικαθίστανται ἀπὸ ἄτομα χλωρίου (**χλωρίωσις**):



Τὰ σώματα ταῦτα καλοῦνται **χλωροπαραγωγα** τοῦ μεθανίου.

Εἰς τὸ ἄμεσον ἡλιακὸν φῶς τὸ μεθάνιον ἀντιδρᾷ με χλώριον ὑπὸ μορφῆν ἐκρήξεως, χωρὶς νὰ συμβῆ ἀντικατάστασις:



Χρήσεις. Αἱ χρήσεις μιᾶς χημικῆς οὐσίας ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὰς ιδιότητες αὐτῆς, κυρίως τὰς χημικὰς. Διὰ τῆς μελέτης λοιπὸν τῶν ιδιοτήτων τῆς οὐσίας συμπεραίνομεν εὐκόλως τὰς χρήσεις τῆς.

Οὕτω τὸ μεθάνιον, ἐπειδὴ εἶναι ἄρκετὰ ἐλαφρότερον τοῦ ἀέρος, ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὴν πλήρωσιν ἀεροστάτων, ταχέως ὁμως ἐγκατελείφθη, διότι μετὰ τοῦ ἀέρος σχηματίζει ἐκρηκτικὸν μίγμα.

Σήμερον χρησιμοποιεῖται: Λόγῳ τῆς χημικῆς ιδιότητος (1) ὡς καύσιμον. Λόγῳ τῆς ιδιότητος (2) διὰ τὴν παρασκευὴν αἰθάλης, ἀκετυλενίου και ύδρογόνου.

Ἡ ιδιότης (3) δὲν ἐπιτρέπει παρασκευὴν χλωροπαραγῶγων, διότι λαμβάνομεν μίγμα προϊόντων, τὰ ὁποῖα δυσκόλως διαχωρίζονται.

2. Γενικὰ περὶ τῶν κεκορεσμένων ύδρογονανθράκων

Ἐκτὸς τοῦ μεθανίου ὑπάρχουν και πολλοὶ ἄλλοι ύδρογονάνθρακες, οἱ ὁποῖοι ὁμοιάζουν με αὐτὸ κατὰ τὰς χημικὰς ιδιότητας. Μερικοὶ ἐξ αὐτῶν εἶναι:

Μεθάνιον	CH_4	Βουτάνιον	C_4H_{10}
Αἰθάνιον	C_2H_6	Πεντάνιον	C_5H_{12}
Προπάνιον	C_3H_8	Ἐξάνιον	C_6H_{14} κ.ἄ.

Ἐὰν ἐξετάσωμεν τοὺς μοριακοὺς τύπους τῶν σωμάτων τούτων παρατηροῦμεν δύο σπουδαῖα χαρακτηριστικά: 1. Ἐκαστος τύπος διαφέρει τοῦ ἐπομένου κατὰ ἓν ἄτομον C καὶ δύο ἄτομα H, δηλ. κατὰ CH_2 (μεθυλενική ὁμάς). 2. Ὅλοι οἱ ἀνωτέρω τύποι λαμβάνονται ἐκ τοῦ γενικοῦ τύπου $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, ἐὰν θέσωμεν $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$

Ἡ ὀνομασία γίνεται πάντοτε μὲ τὴν κατάληξιν -άνιον. Διὰ τὰ τέσσαρα πρῶτα μέλη τὸ πρόθεμα (μεθ-, αἰθ-, προπ-, βοιτ-) εἶναι ἐμπειρικόν. Διὰ τὰ ἐπόμενα ὅμως τὸ πρόθεμα λαμβάνεται ἐκ τοῦ ἑλληνικοῦ ἀριθμητικοῦ, τὸ ὁποῖον δεικνύει τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος (πεντ-, ἕξ- κ.ο.κ.).

α) Ὁμόλογοι σειραὶ

Ὁμάς ὀργανικῶν ἐνώσεων ἀναλόγου συντάξεως, ἐκάστη τῶν ὁποίων διαφέρει τῆς προηγουμένης καὶ ἐπομένης κατὰ τὸ ποσὸν CH_2 , καλεῖται ὁμόλογος σειρά καὶ αἱ ἐνώσεις αὗται ὁμόλογοι ἐνώσεις ἢ ὁμόλογα.

Οὕτως οἱ ἀνωτέρω ὑδρογονάνθρακες σχηματίζουν ὁμόλογον σειράν, τὴν σειράν τῶν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων. Αὕτη καλεῖται ἐπίσης σειρά τοῦ μεθανίου ἐκ τοῦ πρώτου μέλους αὐτῆς.

Τὸ φαινόμενον τῆς ὁμολόγου σειρᾶς δὲν παρατηρεῖται μόνον εἰς τοὺς ὑδρογονάνθρακας τούτους. Εἶναι γενικόν καὶ ἔχει μεγάλην σημασίαν, διότι ἀπλουστεύει τὴν μελέτην τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Καὶ τοῦτο διότι ὅλα τὰ μέλη μιᾶς ὁμολόγου σειρᾶς παρασκευάζονται μὲ τὰς αὐτὰς μεθόδους καὶ ἔχουν τὰς αὐτὰς ἢ ἀναλόγους χημικὰς ιδιότητες. Αἱ φυσικαὶ ιδιότητες ἀφ' ἑτέρου, ὅπως τὸ σημεῖον τήξεως, τὸ σημεῖον ζέσεως, ἢ πυκνότης κ.ἄ., μεταβάλλονται κανονικῶς ἀπὸ μέλους εἰς μέλος, καθὼς αὐξάνει τὸ μοριακὸν βάρος. Ἡ διαφορὰ εἰς τὰς φυσικὰς ιδιότητας, ἢ ὁποία προκαλεῖται ἀπὸ τὴν προσθήκην μιᾶς ὁμάδος CH_2 , γίνεται ὅλον καὶ μικροτέρα, καθὼς τὸ μέγεθος τοῦ μορίου αὐξάνει. Διακλάδωσις τῆς ἄνθρακικῆς ἀλύσεως ἐπηρεάζει ἐπίσης τὰς φυσικὰς ιδιότητας.

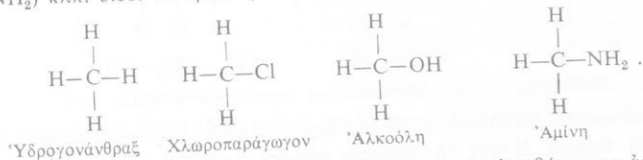
Αἱ 1.000.000 καὶ πλέον ὀργανικαὶ ἐνώσεις κατατάσσονται οὕτως εἰς 5.000 περίπου ὁμολόγους σειράς. Ἀνακεφαλαίωσις τῶν κυριωτέρων ὁμολόγων σειρῶν γίνεται εἰς τὸ Κεφ. IV, 5 καὶ εἰς τὸ τέλος τοῦ Κεφ. X.

β) Παράγωγα τῶν ὑδρογονανθράκων

Διὰ τοῦ δρου παράγωγα τῶν ὑδρογονανθράκων ἢ γενικῶς παράγωγα τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐννοοῦμεν σάματα, τὰ ὁποῖα προέρχονται ἢ δύνανται νὰ θεωρηθῶν ὅτι προέρχονται ἀπὸ αὐτὰς δι' ἀντικατάστασιν ἀτόμων ὑδρογόνου ἀπὸ ἄλλα ἄτομα ἢ ὁμάδας ἀτόμων.

Ἡ σειρά τῶν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων ἔχει μεγάλην θεωρητικὴν σημασίαν, διότι ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἀνήκουν εἰς ἄλλας ὁμολόγους σει-

ράς, δύνανται νά θεωρηθοῦν παράγωγα αὐτῶν. Ἀντικατάστασις ἐνὸς ἀτόμου ὑδρογόνου εἰς τὸ μεθάνιον ἀπὸ ἀλογόνου, ὑδροξυλίου, ἀμινικῆν ὁμάδα ($-\text{NH}_2$) κλπ. δίδει τὰ πρῶτα μέλη ἄλλων ὁμολόγων σειρῶν :

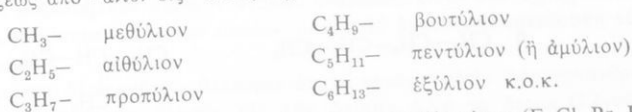


Τὰ δευτέρα μέλη τῶν ὁμολόγων αὐτῶν σειρῶν λαμβάνονται ἀπὸ τὸ αἰθάνιον δι' ἀντικαταστάσεως καὶ ἄλλιν ἐνὸς ἀτόμου ὑδρογόνου ἀπὸ ἀλογόνου, ὑδροξυλίου, ἀμινικῆν ὁμάδα κλπ., τὰ τρίτα μέλη λαμβάνονται ἀναλόγως ἀπὸ τὸ προπάνιον κ.ο.κ.

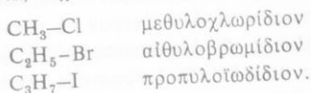
Ἡ προέλευσις αὐτῆ εἶναι συνήθως καθαρῶς σχηματικῆ καὶ διευκολύνει τὴν κατάταξιν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Δὲν σημαίνει ὅτι τὰ παράγωγα αὐτὰ παρασκευάζονται καὶ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον.

γ) Ἄλκυλια

Ἐὰν θεωρήσωμεν ὅτι ἀπὸ κάθε κεκορεσμένον ὑδρογονάνθρακα ἀποσπᾶται ἐν ὑδρογόνον, προκύπτουν ρίζαι τοῦ γενικοῦ τύπου $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$, αἱ ὁποῖαι καλοῦνται ἄλκυλια καὶ συμβολίζονται γενικῶς διὰ τοῦ R-. Τὰ ἄλκυλια ὀνομάζονται ἀπὸ τὸν ὑδρογονάνθρακα, ἐκ τοῦ ὁποίου προκύπτουν, δι' ἀλλαγῆς τῆς καταλήξεως ἀπὸ -άνιον εἰς -ύλιον, π.χ. :

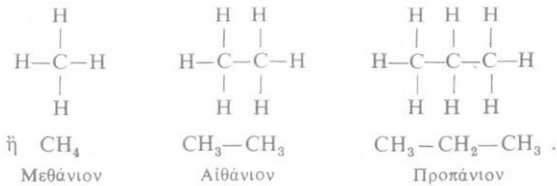


Ἐνώσεις περιέχουσαι ἄλκυλιον ἠνωμένον με ἀλογόνον (F, Cl, Br, I) καλοῦνται ἄλκυλαλογονίδια, π.χ. :



δ) Σύνταξις καὶ ἰσομέρεια τῶν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων

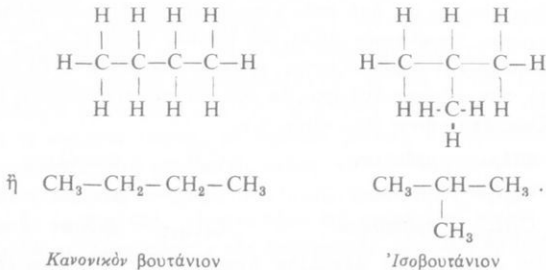
Διὰ τὰ τρία πρῶτα μέλη τῆς ὁμολόγου σειρᾶς, μεθάνιον, αἰθάνιον καὶ προπάνιον, μόνον εἰς συντακτικὸς τύπος εἶναι δυνατὸς καὶ συνεπῶς εἰς τὰ σῶματα ταῦτα δὲν ἐμφανίζεται ἰσομέρεια :



Βουτάνια. Τὸ βουτάνιον (C_4H_{10}) ὑπάρχει εἰς δύο ἰσομερεῖς μορφάς. Ἡ συντακτικὴ θεωρία ἐξηγεῖ τὴν ὑπαρξιν τῶν δύο ἰσομερῶν βουτανίων μὲ τὸ ὅτι τὰ τέσσαρα ἄτομα C εἶναι δυνατὸν, ὅταν ἔνωθοῦν, νὰ σχηματίσουν εἴτε εὐθεῖαν, εἴτε διακλαδουμένην ἄλυσιν :

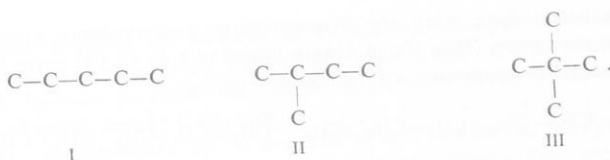


Ἐὰν αἱ μονάδες συγγενείας, αἱ ὁποῖαι δὲν διατίθενται διὰ τὴν ἔνωσιν τῶν ἀτόμων τοῦ ἄνθρακος μεταξύ των, κορεσθοῦν μὲ H, λαμβάνονται δύο συντακτικοὶ τύποι, οἱ ὅποιοι ἀναποκρίνονται εἰς τὸν μοριακὸν τύπον C_4H_{10} καὶ παριστοῦν τὰ δύο ἰσομερῆ βουτάνια :

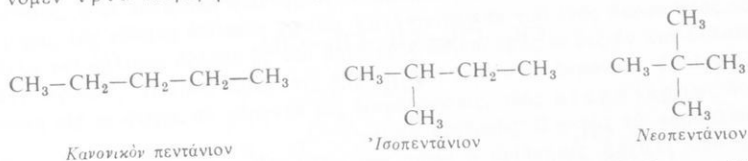


Πρὸς διάκρισιν μεταξύ των ὀνομάζονται τὸ μὲν πρῶτον μὲ τὴν εὐθεῖαν ἄλυσιν *κανονικὸν* βουτάνιον, τὸ δὲ δεῦτερον μὲ τὴν διακλαδουμένην ἄλυσιν *ἰσοβουτάνιον*. Ἡ περίπτωσις τῆς ἰσομερείας ταύτης, κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ ἰσομερῆ διαφέρουν εἰς τὴν μορφήν τῆς ἀνθρακικῆς ἀλύσεως, καλεῖται **ἰσομέρεια ἀλύσεως**.

Πεντάνια. Διὰ νὰ εὐρωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν ἰσομερῶν πεντανίων (C_5H_{12}), ἀρκεῖ νὰ εὐρωμεν τὰς δυνατὰς ἀνθρακικὰς ἀλύσεις, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ σχηματισθοῦν μὲ πέντε ἄτομα C. Ἡ πρώτη δυνατότης εἶναι καὶ τὰ πέντε ἄτομα νὰ εὐρίσκονται ἐπὶ εὐθείας, ἡ δευτέρα δυνατότης εἶναι τέσσαρα ἐπὶ εὐθείας καὶ ἓν ἐν διακλαδώσει καὶ ἡ τρίτη εἶναι τρία ἐπὶ εὐθείας καὶ δύο ἐν διακλαδώσει :



Ἐὰν τέλος αἱ ἐλεύθεραι μονάδες συγγενείας κορεσθοῦν μὲ Η, λαμβάνομεν τρία ἰσομερῆ πεντάνια, τὰ ὁποῖα πρὸς διάκρισιν καλοῦνται :



Σημ. Ἄλλαι ἀνθρακικαὶ ἀλύσεις μὲ πέντε ἄτομα C δὲν ὑπάρχουν. Ἐὰν εἰς τὴν II π.χ. ἡ διακλάδωσις τεθῆ εἰς τὸ τρίτον ἄτομον ἄνθρακος, λαμβάνεται ἡ αὐτὴ ἀλυσίς, διακλαδώσεις δὲ εἰς τὰ ἀκραῖα ἄτομα δὲν ἔχουν ἔννοιαν, διότι αἱ προκύπτουσαι ἀλύσεις ταυτίζονται μὲ τὴν εὐθεῖαν I. Ἄς ἐνθυμηθῶμεν ὅτι ὁ συντακτικὸς τύπος δὲν παριστᾷ τὰς πραγματικὰς θέσεις τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριον, ἀλλὰ μόνον ποῖα ἄτομα συνδέονται μεταξύ των καὶ ποῖα ὄχι (σελ. 15).

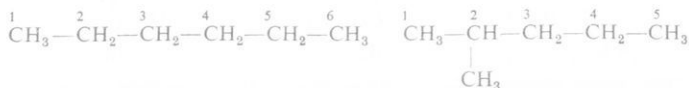
Ἐργαζόμενοι κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον δυνάμεθα νὰ εὐρωμεν τὰ ἰσομερῆ ἐξάνια (C₆H₁₄), ἐπτάνια (C₇H₁₆) κ.ο.κ. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰσομερῶν αὐξάνει ταχύτατα μὲ ἀξανάμενον ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος. Οὕτω διὰ C₂₀H₄₂ εἶναι δυνατὰ 366.319 ἰσομερῆ, ἐκ τῶν ὁποίων μόνον 19 ἔχουν παρασκευασθῆ εἰς τὸ ἐργαστήριον.

Κατόπιν ὄλων αὐτῶν βλέπομεν ὅτι οἱ κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες περιέχουν ἀνθρακικὴν ἀλυσιν, εἰς τὴν ὁποίαν ὄλα τὰ ἄτομα C ἐνοῦνται μεταξύ των δι' ἐνὸς δεσμοῦ (ἀπλοῦς δεσμός), αἱ δὲ ὑπόλοιποι μονάδες συγγενείας κορέννυνται μὲ Η.

ε) Ὀνοματολογία τῶν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων

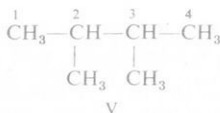
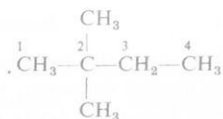
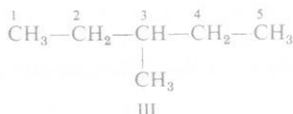
Εἰς τὰ προηγούμενα εἶδομεν ὅτι οἱ ὑδρογονάνθρακες μὲ εὐθεῖαν ἀλυσιν καλοῦνται *κανονικοὶ* (*κανονικὸν* βουτάνιον, *κανονικὸν* πεντάνιον). Οἱ ὑδρογονάνθρακες, οἱ ὁποῖοι διαφέρουν τῶν κανονικῶν μόνον κατὰ τὸ ὅτι ἔχουν διακλάδωσιν ἐνὸς μεθυλίου εἰς τὸ δεύτερον ἄτομον ἄνθρακος, ὀνομάζονται διὰ τοῦ προθέματος *ἰσο-* (*ἰσοβουτάνιον*, *ἰσοπεντάνιον*). Τέλος εἶδομεν ὅτι ἐὰν ὑπάρχουν δύο διακλαδώσεις ἐκ μεθυλίων εἰς τὸ αὐτὸ ἄτομον ἄνθρακος, τὸ σῶμα ὀνομάζεται διὰ τοῦ προθέματος *νεο-* (*νεοπεντάνιον*).

Ἡ μέθοδος ὅμως αὐτῆ τῆς ὀνοματολογίας ἀποδεικνύεται ἀνεπαρκῆς πέραν τῶν πεντανίων. Ἦδη εἰς τὰ ἐξάνια μόνον τὰ τρία ἐκ τῶν πέντε ἰσομερῶν δυνάμεθα νὰ ὀνομάσωμεν κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον:



I
Κανονικὸν ἐξάνιον

II
'Ισοεξάνιον



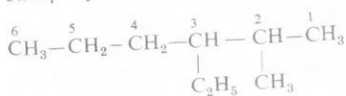
IV
Νεοεξάνιον

Ἡκανοποιητικὴ μέθοδος ὀνοματολογίας ἐξευρέθη κατόπιν διεθνῶν συνεδρίων Χημείας, τὸ κυριώτερον τῶν ὁποίων συνήλθεν εἰς Γενεύην τὸ 1892. Διὰ τοῦτο ἡ μέθοδος αὕτη καλεῖται **ὀνοματολογία κατὰ Γενεύην***. Ἡ βασικὴ ἐπιδίωξις τῆς ὀνοματολογίας ταύτης εἶναι διὰ τοῦ ὀνόματος τῆς ἐνώσεως νὰ γίνεται ἀμέσως καταφανῆς καὶ ὁ συντακτικὸς αὐτῆς τύπος. Ἡ ὅλη ὀνοματολογία στηρίζεται εἰς σειρὰν πολλῶν κανόνων. Ἡ κατὰ Γενεύην ὀνοματολογία τῶν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων, οἱ ὅποιοι ἐδῶ καλοῦνται **ἀλκάνια**, θὰ γίνῃ ἀντιληπτῆ, ἐὰν δεῖξωμεν πῶς ὀνομάζονται τὰ ἀνωτέρω πέντε ἰσομερῆ ἐξάνια. Τὸ I καλεῖται ἀπλῶς **ἐξάνιον**, διότι περιέχει καὶ τὰ ἕξ ἄτομα C ἐπὶ εὐθείας, δηλ. ἠνωμένα συνεχῶς τὸ ἓν κατόπιν τοῦ ἄλλου. Τὰ II καὶ III ὅμως περιέχουν μόνον τὰ πέντε ἄτομα C ἐπὶ εὐθείας, τὸ δὲ ἕκτον ἐνοῦται πρὸς αὐτὰ ὄχι συνεχῶς, ἀλλὰ ὑπὸ μορφὴν διακλαδώσεως CH₃, δηλ. μεθυλίου. Διὰ τοῦτο τὰ II καὶ III καλοῦνται **μεθυλο-πεντάνια** καὶ μάλιστα τὸ II εἶναι **2-μεθυλο-πεντάνιον**, διότι ἡ διακλάδωσις τοῦ μεθυλίου εἶναι εἰς τὸ δεῦτερον ἄτομον C τῆς εὐθείας ἐνῶ τὸ III εἶναι **3-μεθυλο-πεντάνιον**, διότι ἡ διακλάδωσις εἶναι εἰς τὸ τρίτον ἄτομον C. Ἄς ἔλθωμεν τώρα εἰς τὰ ἰσομερῆ IV καὶ V. Ταῦτα περιέχουν μόνον τέσσαρα ἄτομα C ἐπὶ εὐθείας, τὰ δὲ ὑπόλοιπα δύο ὡς δ' ἀκλαδώσεις CH₃, ἠνωμένας μὲ ἄτομα C τῆς εὐθείας. Διὰ τοῦτο καλοῦν-

* Ἡ ὀνοματολογία αὕτη συνεπληρώθη καὶ ἐπεξετάθη ὑπὸ διεθνoῦς συνεδρίου, συνελθόντος εἰς Ἄμστερνταμ τὸ 1949, οὗτο δὲ συμπληρωθεῖσα ἐκλήθη **ὀνοματολογία IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry).

ται *διμεθυλο-βουτάνια* και μάλιστα το IV 2,2-*διμεθυλο-βουτάνιον*, διότι και τα δύο μεθύλια είναι ήνωμένα προς το δεύτερον άτομον C της ευθείας, ενώ το V 2,3-*διμεθυλο-βουτάνιον*, διότι το εν CH₃ ένωται με το δεύτερον, το δε άλλο με το τρίτον άτομον C της ευθείας.

Ούτω παρατηρούμεν ότι τα όνόματα κατά Γενεύην των κεκορεσμένων υδρογονανθράκων έχουν ως βάσιν τα άτομα C της ευθείας, δηλ. της μακροτέρας συνεχούς αλύσειως. Τα άλλα άτομα C θεωρούνται ως διακλαδώσεις της ευθείας, ή δε θέσις των δεικνύεται δι' αριθμών, ως είδομεν άνωτέρω. Η άριθμησις της ευθείας αλύσειως γίνεται κατά σειράν εκ του ένός άκρου προς το άλλο και μάλιστα άλλοτε εκ του άριστερου άκρου προς το δεξιόν και άλλοτε άντιστρόφως. Η όρθη άριθμησις άρχίζει από εκείνο το άκρον, το όποιον θά δώση εις τα άτομα, τα φέροντα τας διακλαδώσεις, τους μικροτέρους δυνατούς άριθμούς. Π.χ. εις το παραπλευ-



ρωσ σωμα ή άριθμησις άρχίζει από το δεξιόν άκρον προς το άριστερόν, διότι ούτω τα άτομα τα φέροντα τας διακλαδώσεις CH₃ και C₂H₅ λαμβάνουν τους άριθμούς 2 και 3, ενώ εάν ή άριθμησις έγινετο άντιστρόφως, ταυτα θά ειχον άριθμούς 4 και 5, το δε άθροισμα των άριθμών 4 και 5 είναι μεγαλύτερον του άθροισματος των 2 και 3. Η άνωτέρω ένωσις καλείται λοιπόν *β-αιθυλο-2-μεθυλο-εξάνιον**. Διεθνώς τα άλκυλια αναφέρονται εις το όνομα κατ' άλφαβητικήν σειράν και όχι κατά σειράν θέσεως. Τέλος διά τα τρία ίσομερή πεντάνια (σελ. 25) τα κατά Γενεύην όνόματα είναι: *πεντάνιον*, *2-μεθυλο-βουτάνιον* και *2,2-διμεθυλο-προπάνιον*.

στ) Προέλευσις και παρασκευή των κεκορεσμένων υδρογονανθράκων

Οί υδρογονάνθρακες ούτοι είναι πολύ διαδεδομένοι εις την φύσιν. Τα κατώτερα μέλη της όμολόγου σειράς άπαντούν κυρίως εις τα γαιαέρια και το φωταέριον, όπως και το μεθάνιον. Τα μέσα και άνωτερα μέλη άποτελοδν το κύριον συστατικόν των *Αμερικανικών πετρελαίων* και του όρυκτου *όξοκηρίτης*.

Είδομεν (σελ. 20) ότι το CH₄ παρασκευάζεται από το CH₃COONa. Κατ' άνάλογον τρόπον εκ του C₂H₅COONa παρασκευάζεται το C₂H₆, εκ του C₃H₇COONa το C₃H₈ και γενικώς εκ του RCOONa λαμβάνεται RH. Η μέθοδος όμως δέν έχει πρακτικήν σημασίαν, ειμή μόνον διά την παρασκευήν CH₄.

* Προσέξατε ότι μόνον ή πρώτη λέξις έχει πνευμα και ή τελευταία τόνον, τα δε άλλα σημεία στίξεως παραλείπονται.

Ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ τῶν ἄλλων μελῶν τῆς ὁμολόγου σειρᾶς γίνεται συνήθως ἀπὸ ἀλκυλαλογονίδια, $R-X$ ($X=Cl, Br, I$). Ὁ δεσμὸς μεταξὺ $R-$ καὶ $-X$ εἶναι πολὺ ἀσθενῆς (κατὰ σειρὰν $I > Br > Cl$) καὶ οὕτω διάφορα ἀντιδραστήρια, τὰ ὅποια ἔχουν μεγάλην χημικὴν συγγένειαν μὲ τὸ ἀλογόνον, $-X$, ἀποσποῦν τοῦτο ἐκ τοῦ μορίου τοῦ ἀλκυλαλογονιδίου. Τὰ μετὰ τὴν ἀπόσπασιν τοῦ ἀλογόνου ἀπομένοντα ἀλκύλια $R-$ ἐνοῦνται μὲ διάφορα ἄλλα ἄτομα ἢ ρίζας ἐκ τοῦ περιβάλλοντος, ἐντὸς τοῦ ὁποίου ἐπιτελεῖται ἡ ἀντίδρασις. Οὕτω: 1. Δι' ἐπιδράσεως ὑδρογόνου ἐν τῷ γεννᾶσθαι (ὑδρογόνου κατὰ τὴν στιγμὴν τοῦ σχηματισμοῦ του) ἐπὶ τοῦ $R-I$ τὸ $-I$ ἀποσπᾶται, σχηματίζον HI , τὸ δὲ $R-$ ἐνοῦται μὲ ἕτερον H , σχηματίζον ὑδρογονάνθρακα RH :



Ἡ ὅλη ἀντίδρασις ἐπιτυγχάνεται π.χ. ἐὰν εἰς τὸ ἀλκυλαλογονίδιον ρίψωμεν αἰθυλικὴν ἀλκοόλην καὶ νάτριον, ὅποτε παράγεται ὑδρογόνον ἐν τῷ γεννᾶσθαι (βλ. σελ. 14). Οὕτως ἀπὸ CH_3-I λαμβάνεται τὸ CH_4 , ἀπὸ C_2H_5-I τὸ C_2H_6 , ἀπὸ C_3H_7-I τὸ C_3H_8 κ.ο.κ. Ἡ μέθοδος καλεῖται ἀναγωγὴ τῶν ἀλκυλαλογονιδίων.

2. Ἐὰν ἐπιδράσωμεν ἐπὶ τοῦ ἀλκυλαλογονιδίου, ὄχι μὲ νάτριον καὶ ἀλκοόλην, ἀλλὰ μὲ νάτριον καὶ ἄδρανές διαλυτικόν ὑγρὸν, ὅπως ὁ αἰθῆρ, τότε δὲν παράγεται ὑδρογόνον, ἀλλὰ τὸ νάτριον ἐπιδρᾷ κατ' εὐθείαν ἐπὶ τοῦ $R-I$, ἀποσπᾷ τὸ $-I$ ὡς NaI , τὸ δὲ $R-$ ἐνοῦται μὲ ἕτερον $R-$, σχηματιζομένου ὑδρογονάνθρακος $R-R$, ὁ ὁποῖος περιέχει τώρα διπλάσια ἄτομα ἄνθρακος ἀπὸ τὸ ἀλκυλαλογονίδιον (Μέθοδος WURTZ):

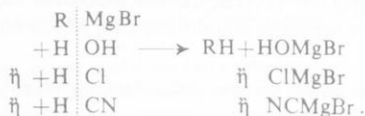


Οὕτως ἀπὸ CH_3-I λαμβάνομεν ἐδῶ αἰθάνιον (CH_3-CH_3), ἀπὸ C_2H_5-I βουτάνιον ($C_2H_5-C_2H_5$ ἢ C_4H_{10}) κ.ο.κ.

3. Τέλος ἐὰν τὸ ἀλκυλαλογονίδιον, ἐντὸς τοῦ αὐτοῦ ἄδρανους διαλυτικοῦ ὑγροῦ (αἰθέρος), ἀντιδράσῃ μὲ μέταλλον ὄχι μονοσθενές, ὅπως τὸ Na , ἀλλὰ δισθενές, ὅπως τὸ Mg , ἀποσπᾶται καὶ πάλιν τὸ ἀλογόνον, τὸ $R-$ ὅμως τώρα ἐνοῦται μὲ τὴν δευτέραν μονάδα συγγενείας τοῦ δισθενοῦς μετάλλου, σχηματιζομένης ὀργανομαγνησιακῆς ἐνώσεως ἢ ἀντιδραστηρίου GRIGNARD (Μέθοδος GRIGNARD):



Ἡ τελευταία ἔνωσις δι' ἐπιδράσεως ὕδατος ἢ ἄλλων «ὀξίνων» ἀντιδραστηρίων, π.χ. HCl, HCN κλπ., διασπᾶται (ὑδρολύεται) πρὸς ὑδρογονάνθρακα:



Λόγφ τῆς εὐαισθησίας αὐτῆς τῶν ἐνώσεων RMgBr ὡς πρὸς τὸ ὕδωρ, ὁ ἀρχικῶς χρησιμοποιοῦμενος αἰθῆρ πρέπει νὰ εἶναι τελείως ἄνυδρος. Κατὰ τὴν μέθοδον GRIGNARD, ὅπως καὶ κατὰ τὴν ἀναγωγὴν, λαμβάνεται ὑδρογονάνθραξ μὲ τόσα ἄτομα ἄνθρακος, ὅσα εἶχεν καὶ τὸ ἀλκυλαλογονίδιον.

ζ) Φυσικαὶ ιδιότητες

Αἱ φυσικαὶ ιδιότητες τῶν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων ἀποτελοῦν τυπικὸν παράδειγμα, δεικνύον τὴν ἐξάρτησιν αὐτῶν ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων C , δηλ. ἐκ τοῦ μοριακοῦ βάρους.

1. **Σημεῖα τήξεως καὶ ζέσεως.** Τὰ κατώτερα μέλη τῆς ὁμολόγου σειρᾶς (CH_4 — C_4H_{10}) ἔχουν σημεῖον τήξεως (σ.τ.) καὶ σημεῖον ζέσεως (σ.ζ.) χαμηλότερα τῆς συνήθους θερμοκρασίας (ἢ ὅποια λαμβάνεται περίπου 20°) καὶ συνεπῶς εἶναι ἀέρια. Καθὼς αὐξάνει ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων C , τὰ σ.τ. καὶ σ.ζ. ἀνέρχονται καὶ μάλιστα κανονικῶς. *Ὅταν τὸ σ.ζ. γίνῃ ὑψηλότερον τῆς συνήθους θερμοκρασίας, ἀλλὰ τὸ σ.τ. ἐξακολουθεῖ νὰ εἶναι χαμηλότερον, τὰ σώματα εἶναι ὑγρὰ (C_5H_{12} — $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$). Τέλος δταν ἀμφότερα, σ.τ. καὶ σ.ζ., γίνουν ὑψηλότερα τῆς συνήθους θερμοκρασίας, τὰ σώματα καθίστανται στερεὰ (ἄνω τοῦ $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$). *Ἡ διαδοχὴ αὕτη (ἀέρια—ὑγρὰ—στερεὰ) εἶναι χαρακτηριστικὴ διὰ τὰς ὁμολόγους σειρᾶς, ἂν καὶ θὰ ἴδωμεν ἀργότερον σειρᾶς, τῶν ὁποίων τὰ πρῶτα μέλη εἶναι ὑγρὰ ἢ καὶ στερεὰ.

Τὰ σ.ζ. τῶν ἰσομερῶν ὑδρογονανθράκων δὲν εἶναι τὰ αὐτά, ἀλλὰ ἐλαττοῦνται, καθὼς ἡ ἀνθρακικὴ ἄλυσις διακλαδίζεται ὁλονὲν καὶ περισσότερον.

2. **Εἰδικὸν βᾶρος.** Τοῦτο αὐξάνει ἐπίσης κανονικῶς, οὐδέποτε ὁμως ὑπερβαίνει τὴν τιμὴν 1 καὶ συνεπῶς ὅλα τὰ σώματα αὐτὰ εἶναι ἐλαφρότερα τοῦ ὕδατος.

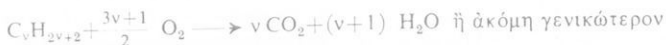
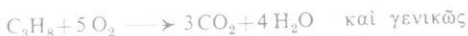
3. **Διαλυτότης.** Οἱ κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες εἶναι πρακτικῶς ἀδιάλυτοι εἰς τὸ ὕδωρ (ἐκτὸς τῶν κατωτέρων μελῶν, τὰ ὅποια διαλύονται ἐλάχιστα). *Ἀντιθέτως οἱ ἴδιοι ἐμφανίζουν σπουδαίαν διαλυτικὴν ἰκανότητα διὰ πολλὰ ὀργανικὰ σώματα.

η) Χημικαὶ ιδιότητες

*Ἀπὸ ἀπόψεως χημικῶν ἀντιδράσεων εἶναι γενικῶς ἀδρανῆ σώματα, ἰδίως οἱ κανονικοὶ ὑδρογονάνθρακες, οἱ ὅποιοι δὲν προσβάλλονται ἀπὸ ὀξέα, βάσεις καὶ ἰσχυρὰ ὀξειδωτικά μέσα. Τὰ ἀντιδραστήρια ταῦτα προσβάλλουσι καὶ συχνὰ καταστρέφουσι ὀργανικὰς ἐνώσεις πολλῶν ἄλλων τάξεων. Διὰ τοῦτο οἱ κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες ἐκλήθησαν καὶ παραφῖνοι (parum affinis = μικρὰ συγγένεια).

Αί κυριώτεροι αντιδράσεις περιλαμβάνουν, όπως και εις τὸ μεθάνιον, 1. καύσιν, 2. θερμικὴν διάσπασιν καὶ 3. αντιδράσεις ἀντικαταστάσεως.

1. Καύσις. Ὅλοι οἱ ὑδρογονάνθρακες καίονται μὲ ὀξυγόνον ἢ ἀέρα πρὸς CO_2 καὶ H_2O , π.χ.:

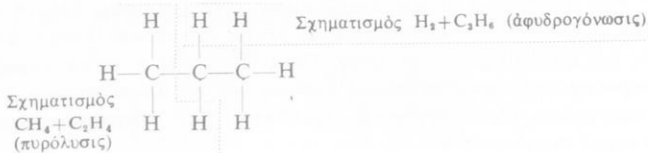


Καλὸν εἶναι νὰ ἐνθυμούμεθα ὅτι εις ὅλας τὰς καύσεις ὁ συντελεστὴς τοῦ CO_2 εἰς τὴν ἐξίσωσιν εἶναι ἴσος μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων τοῦ C, ὁ δὲ συντελεστὴς τοῦ H_2O ἴσος μὲ τὸ ἡμισυ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων τοῦ H.

Ἐάν δὲν πλησιάζωμεν εἰς τὸν ὑδρογονάνθρακα φλόγα, σπινθῆρα κλπ., ὥστε ἡ θερμοκρασία του νὰ ἀνέλθῃ ἀρκετὰ ὑψηλὰ καὶ νὰ προκληθῇ καύσις, ἀλλὰ τὸν θερμάνωμεν μόνον εἰς $100 - 160^\circ$ παρουσίᾳ ἀέρος, λαμβάνει χώραν βραδεῖα ἀντίδρασις (ὀξειδωσις) μὲ τὸ ὀξυγόνον τοῦ ἀέρος, ὁπότε λαμβάνονται ἀπὸ τοὺς ἀνωτέρους ὑδρογονάνθρακας ὀξέα τοῦ τύπου RCOOH , παρόμοια μὲ τὰ συστατικὰ τῶν λιπῶν (ἀνώτερα λιπαρὰ ὀξέα, Κεφ. VII, 4). Τὰ ὀξέα ταῦτα δύνανται νὰ μετατραποῦν εἰς σάπωνας καὶ λίπη.

Τέλος εἰς συνήθη θερμοκρασίαν οἱ κανονικοὶ κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες δὲν προσβάλλονται καὶ δὲν ὀξειδοῦνται οὔτε ἀπὸ ὀξυγόνου, ἀλλὰ οὔτε καὶ ἀπὸ τὰ ἰσχυρότερα ὀξειδωτικὰ μέσα ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 κ.ἄ.).

2. Θερμικὴ διάσπασις. Ἐάν οἱ ἄτμοι κεκορεσμένου ὑδρογονάνθρακος θερμανθοῦν εἰς $500 - 700^\circ$ ἀπουσίᾳ ἀέρος, δύο εἰδῶν ἀντιδράσεις λαμβάνουν κυρίως χώραν: α) Ὅπως καὶ εἰς τὸ μεθάνιον, ἀποσπῶνται ἀπὸ τὸ μόριον ὑδρογόνα (ἀφυδρογόνωσις) καὶ λαμβάνονται ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες, δηλ. ὑδρογονάνθρακες περιέχοντες εἰς τὸ μόριον ὀλιγώτερα ὑδρογόνα ἀπὸ τοὺς κεκορεσμένους. β) Λαμβάνουν χώραν σχάσεις δεσμῶν μεταξὺ ἀτόμων ἀνθρακος, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν κατάτμησιν τοῦ μορίου εἰς δύο ἢ περισσότερα μικρότερα τμήματα (πυρόλυσις). Π.χ. εἰς τὸ προπάνιον αἱ δύο αὐταὶ ἀντιδράσεις εἶναι:



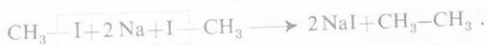
Οὔτω λαμβάνομεν H_2 , κεκορεσμένους (CH_4) καὶ ἀκορέστους (C_2H_4 , C_2H_6) ὑδρογονάνθρακας.

Ἡ πυρόλυσις εὐρίσκει μεγάλην ἐφαρμογὴν εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν πετρελαίων (βλ. Κεφ. IV, 2 α).

3. Ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως. Ὅπως καὶ εἰς τὸ μεθάνιον, τὸ Cl_2 παρουσιάζει φωτὸς ἀντιδρᾶ μετὰ τοὺς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας καὶ ἀντικαθιστᾷ ἄτομα H μετὰ ἄτομα Cl (χλωρίωσις). Κατ' ἀνάλογον τρόπον καὶ τὸ Br_2 παρουσιάζει φωτὸς ἀντικαθιστᾷ ἄτομα H μετὰ ἄτομα Br (βρωμίωσις).

3. Αἰθάνιον, C_2H_6

Εὐρίσκεται εἰς τὸ γαιαέριον καὶ διαλελυμένον εἰς τὸ πετρέλαιον. Παρασκευάζεται κατὰ τὴν μέθοδον WURTZ ἀπὸ τὸ μεθυλοϊωδιδίου:



Εἶναι ἀέριον ἄχρουν καὶ δεικνύει τὰς ἀντιδράσεις τῶν παραφινῶν, ἧτοι καίεται, ὑφίσταται θερμικὴν διάσπασιν (μόνον ἀφυδρογόνωσιν, $C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_4$) καὶ δίδει ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως.

Χρησιμοποιεῖται ὡς καύσιμον καὶ διὰ τὴν παραγωγὴν ψύχους.

4. Φωταέριον

Ἐάν θερμάνωμεν λιθάνθρακας εἰς 1200° εἰς χυτοσιδηρὰ δοχεῖα ἀπουσίᾳ ἀέρος (ξηρὰ ἀπόσταξις), λαμβάνομεν μίγμα ἀερίων, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται κυρίως ἀπὸ ὑδρογόνου, μεθάνιον καὶ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ τὸ ὁποῖον καλεῖται φωταέριον. Εἰς τὸ δοχεῖον (ἀποστακτιῆρ) ἀπομένει τὸ κώκ.

Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω συστατικῶν τὸ φωταέριον περιέχει καὶ ἄλλους ὑδρογονάνθρακας, ὀλίγον ἄζωτον καὶ CO_2 , καθὼς καὶ διαφόρους ἄλλας προσμίξεις, αἱ ὁποῖαι πρέπει νὰ ἀπομακρυνθοῦν πρὸ τῆς χρήσεως. Αὗται εἶναι κυρίως: 1. Λιθανθρακόπισσα, 2. ἄμμωνία, 3. ἐνώσεις τοῦ κυανίου, ὅπως τὸ HCN καὶ 4. ὑδρόθειον. Τὰ τρία πρῶτα εἶναι σώματα πολῦτιμα, ἐνῶ τὸ ὑδρόθειον εἶναι δηλητηριώδες. Διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν προσμίξεων τούτων τὸ ἀκάθαρτον φωταέριον ὑποβάλλεται εἰς φυσικὸν καθαρισμόν, κατὰ τὸν ὁποῖον ἀπομακρύνονται ἢ λιθανθρακόπισσα καὶ ἢ ἄμμωνία καὶ εἰς χημικὸν καθαρισμόν, κατὰ τὸν ὁποῖον ἀπομακρύνονται αἱ ἐνώσεις τοῦ κυανίου καὶ τὸ ὑδρόθειον.

Φυσικὸς καθαρισμός. Κατ' αὐτὸν τὸ θερμὸν φωταέριον διέρχεται διὰ καθέτων σωλῆνων, οἱ ὁποῖοι περιβάλλονται ἀπὸ ψυχρὸν ὕδωρ, ὅποτε διὰ τῆς ψύξεως ἢ λιθανθρακόπισσα ὑγροποιεῖται καὶ ἀπομακρύνεται.

Ἄκολούθως διέρχεται ἐκ τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω διὰ μέσου πύργου, ὁ ὁποῖος περιέχει κόκ καὶ ἀπὸ τοῦ ἄνω μέρος τοῦ ὁποῖου καταιωνίζεται ὕδωρ. Τὸ ὕδωρ διαλύει τὴν ὑπάρχουσαν ἄμμωνίαν, ἢ ὅποια οὕτως ἀπομακρύνεται.

Χημικὸς καθαρισμὸς. Μετὰ τὸν προηγούμενον καθαρισμὸν, τὸ φωταέριον διέρχεται διὰ μέσου δοχείων, τὰ ὅποια περιέχουν ἔνυδρα ὀξειδία τοῦ σιδήρου. Τὸ H_2S σχηματίζει μετὰ αὐτὰ θειοῦχον σίδηρον, ἐνῶ αἱ ἐνώσεις τοῦ κυανίου σχηματίζουν κυανοῦν τοῦ Βερολίνου (σελ. 5).

Μετὰ τὸν καθαρισμὸν τὸ φωταέριον συλλέγεται εἰς μεγάλα ἀεριοφυλάκια καὶ ἐκεῖθεν ὑπὸ ἐλαφρῶν πίεσιν διοχετεύεται εἰς τὴν κατανάλωσιν.

Σύστασις καὶ ἰδιότητες. Ἄν καὶ ἡ σύστασίς του ποικίλλει, κατὰ μέσον ὄρον περιέχει :

Ἵδρογόνον	49 %
Μεθάνιον	34 %
Μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος	8 %
Ἄλλους ὕδρογονάνθρακας	4 %
(αἰθυλένιον, ἀκετυλένιον, βενζόλιον κ.ἄ.)	
Ἄζωτον	4 %
Διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος	1 %

Εἶναι ἀέριον ἄχρουν, ἐλαφρότερον τοῦ ἀέρος, δυσαρέστου ὁσμῆς, δηλητηριῶδες, λόγῳ τοῦ CO .

Μίγματα φωταερίου καὶ ἀέρος ἢ ὀξυγόνου εἶναι ἐκρηκτικά.

Ἐκ τῶν συστατικῶν του τὰ τρία πρῶτα καίονται μετὰ φλόγα ἀλαμπῆ, ἀλλὰ πολὺ θερμαντικῆν, οἱ ἄλλοι ὕδρογονάνθρακες καίονται μετὰ φλόγα φωτεινῆν, ἐνῶ τὰ δύο τελευταῖα συστατικά εἶναι ἄκαυστα.

Χρησιμοποιεῖται κυρίως ὡς θερμαντικὴ ὕλη. Ἡ θερμαντικὴ του ἀξία ἀνέρχεται περίπου εἰς 5000 kcal/m^3 . Σπουδαίας χρήσεως ἔχουν καὶ τὰ παραποτόνα τοῦ φωταερίου, ἧτοι :

1. **Τὸ κόκ.** Εἶναι συμπαγῆ καὶ δύστηκτος ἄνθραξ, ὁ ὁποῖος παραμένει εἰς τὸν ἀποστακτικῆρα καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς θερμαντικὴ ὕλη, ὡς ἀναγωγικὸν εἰς τὴν μεταλλουργίαν καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ἄνθρακασβεστίου.

2. **Ἡ λιθανθρακόπισσα.** Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν ἀρωματικῶν ἐνώσεων, ὅπως βενζολίου, ναφθαλινίου, φαινόλης κ.ἄ. (βλ. Κεφ. XI).

3. **Ἡ ἄμμωνία.** Λαμβάνεται ἀπὸ τὰ ἄμμωνιακὰ ὕδατα τοῦ φυσικοῦ καθαρισμοῦ διὰ προσθήκης $Ca(OH)_2$ καὶ ἀποστάξεως.

4. **Τὸ κυανοῦν τοῦ Βερολίνου.** Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν ἀλάτων τοῦ HCN , ὅπως $NaCN$ καὶ KCN . Τὰ ἄλατα ταῦτα χρησιμοποιοῦνται εἰς ἐπιμεταλλώσεις καὶ εἰς τὴν μεταλλουργίαν τοῦ χρυσοῦ.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Ποία ποσότης όξεικου νατρίου άπαιτείται διά την πλήρωσιν κυλίνδρου άκτίνοσ 2 m καί ύψουσ 10 m υπό μεθανίου εις 20° καί υπό πίεσιν 740 mm Hg;

(Κτηνιατρ. Παν. Θεσ.).

2. Διαθέτεμεν καθαρόν άνθρακα, όβεια ύδρογόνου καί άπεσταγμένον ύδωρ. Πώς θά παρασκευάσωμεν μεθάνιον;

(Είσαγ. έξετ. Γ' τύπου, 1964).

3. 120 g άκαθάрту άνθρακαργιλίου διασπώνται δι' ύδατοσ καί παρέχουσιν 50 l CH₄. Ποιον άλλο σώμα λαμβάνεται καί εις ποίαν ποσότητα; Νά εύρεθής ή καθαρότησ του άνθρακαργιλίου εις Al₄C₃. 'Εάν τό άνθρακαργίλιον είναι περιεκτικότητοσ 100 % νά εύρεθής ό όγκοσ του CH₄ καί τό βάροσ του άλλου προϊόντοσ.

(Φυσ. Παν. Θεσ., 1961).

4. 'Επί Al₄C₃ επιδέρη θερμόν ύδωρ. Τό εκ των προϊόντων της αντίδράσεωσ άέριον καίεται πλήρωσ καί δίδει 9 g H₂O. Ποίοσ ό όγκοσ υπό Κ.Σ. του άπαιτηθέντοσ διά την καθσιν O₂ καί ποτον τό ποσόν του χρησιμοποιοηθέντοσ Al₄C₃;

('Αγρονόμ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1962).

5. 'Επί 1 g άνθρακαργιλίου επιδρῶμεν με άραιόν όξύ καί παράγεται άέριον, τό όποτον καίόμενον παρέχει διοξειδιον του άνθρακοσ. Τοϋτο διαβιβάζεται εις βάριον ύδωρ, όποτε δίδει ίζημα άνθρακικοϋ βαρίου 4 g. Νά εύρεθής ή επί τοίσ % καθαρότησ του άνθρακαργιλίου καί τό ποσόν του παραχθέντοσ άερίου.

('Οδοντιατρ. Παν. Θεσ., 1963).

6. Πόσα g χλωρικοϋ καλίου άπαιτούνται διά την τελειαν καθσιν 800 cm³ μεθανίου θερμοκρασίασ 30° καί πίεσεωσ 740 mm Hg;

('Αν. Γεωπ. Σχ., 1959).

7. Ποία ή σημασία των όμολόγων σειρών διά την 'Οργανικήν Χημείαν;

(Σχ. Μηχ. 'Αερ., 1962).

9. Νά γραφοϋν αί ίσομερείσ ενώσεισ του βουτανίου καί του διχλωροπαραγώγου του

(Στρ. 'Ιατρ. Σχ., 1961).

10. 'Υδρογονάνθραξ περιέχει 83,35 % C, 1 l δέ των άτμών αυτου υπό Κ.Σ. ζυγίζει 3,212 g. Νά εύρεθής ό μοριακόσ τύποσ της ενώσεωσ καί νά αναγραφοϋν οι δυνατόι συντακτικοί τύποι των ίσομερών μετά των όνομάτων αυτών.

(Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1955).

11. Πώς όνομάζονται κατά Γενεϋήν τά δύο ίσομερη βουτάνια; Ποίοσ ό συντακτικόσ τύποσ εκάστησ των ενώσεων: α) 2,2,4-τριμεθυλο - πεντάνιον καί β) 5 - αίθυλο - 2,3 - διμεθυλο - 4 - προπυλο - επτάνιον;

12. 'Από προπυλοϊωδιδιον πώς θά παρασκευάσωμεν: α) προπάνιον καί β) έξάνιον;

13. Ποία σώματα καί εις ποίασ ποσότητασ πρέπει νά λάβωμεν, οϋτωσ όστε νά πληρώσωμεν κυλινδρικον άεριοφυλάκιον, ύψουσ 1 m καί άκτίνοσ βάσεωσ 15 cm, με αίθάνιον, τό όποτον λαμβάνομεν κατά την μέθοδον του WURTZ, εάν ή πρακτική απόδοσισ της άνωτέρωσ μεθόδου είναι 80 %; 'Η άκτίσ καί τό ύψοσ του κυλίνδρου έμετρήθησαν

(Πολ. Μηχ. Παν. Θεσ., 1961).

έσωτερικώσ. 14. 'Αλκυλαλογονίδιον περιέχει 81,4% Ιώδιον, δι' επιδράσεωσ δέ νατρίου δίδει άέριον περιέχον 82,8% άνθρακα. Εύρετε τοϋσ χημικοϋσ τύποσ των δύο σωμάτων καί γράψατε την χημικήν έξίσωσιν της αντίδράσεωσ.

15. Ποίοσ ό μοριακόσ τύποσ παραφίνησ, της όποιασ τό μοριακόν βάροσ είναι 142; Κατά την εξαέρωσιν 5 g εκ της ύγρῆσ ταϋτησ παραφίνησ πόσα 1 άτμόν θά ληφθοϋν εις 174° καί πίεσιν 100 mm Hg, εάν υπό τάσ συνθήκασ αυτάσ οι άτμοί της παραφίνησ συμπεριφέρονται ώσ ιδανικόν άέριον; Γράψατε την αντίδρασιν καύσεωσ του άνωτέρω περιφερόνται ώσ ιδανικόν άέριον; Γράψατε την αντίδρασιν καύσεωσ του άνωτέρω ύδρογονάνθρακοσ. Ποία σχέσισ υπάρχει μεταξύ του όγκου του ύδρογονάνθρακοσ εις άέριον κατάστασιν καί του όγκου του παραγομένου διοξειδιου του άνθρακοσ, υπό τάσ αυτάσ συνθήκασ;

16. 1 l μίγματος πεντανίου και βουτανίου υπό αναλογίαν 30 % και 70 %, αντίστοιχως, καίεται. Ποίον τὸ βάρος και ὁ ὄγκος τοῦ ἀπαιτουμένου δευγόνου και ποία τὰ βάρη τῶν προϊόντων τῆς καύσεως; (Ιατρ. Παν. Θεσ.).
17. Πόσος ὄγκος ἀέρος ὑπὸ Κ.Σ. ἀπαιτεῖται διὰ τὴν πλήρη καύσιν 1 g βενζίνης, συνισταμένης ἐξ ἰσομεριακῶν ποσοτήτων ἐξανίου και ἑπτανίου; Ὁ ἀήρ περιέχει 21 % κατ' ὄγκον O_2 .
18. Ἐάν 10 g προπανίου καοῦν μετὰ 10 l δευγόνου ὑπὸ Κ.Σ., πόσον προπάνιον ἢ δευγόνον θὰ περισσεύσῃ και ποίον τὸ βάρος τοῦ ὕδατος, τὸ ὁποῖον θὰ παραχθῇ;
19. Ποία τὰ πιθανὰ προϊόντα τῆς ἀπουσίᾳ ἀέρος θερμικῆς διασπάσεως τοῦ βουτανίου;
20. 10 l μίγματος ἐκ CH_4 , H_2 και CO καίονται πλήρως ἐντὸς 100 l ἀέρος (συστάσεως 79 % N_2 και 21 % O_2 κατ' ὄγκον). Τὸ προκύπτον ἀέριον μίγμα περιέχει 6 l CO_2 και 10 l O_2 . Ζητεῖται ἡ κατ' ὄγκον σύστασις τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος. Οἱ ὄγκοι μετροῦνται ὑπὸ Κ.Σ. (Χημ. Παν. Ἀθ., 1960).
21. 100 cm³ μίγματος CH_4 και ἀτμῶν διθειάνθρακος (CS_2) ἀναμειγνύονται μετὰ 300 cm³ O_2 και ἀναφλέγονται. Μετὰ τὴν καύσιν και ψύξιν ἀπομένουσιν 275 cm³ ἀερίων. Νά εὐρεθῇ ἡ σύστασις τοῦ μίγματος. Οἱ ὄγκοι μετροῦνται ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας.
22. 50 cm³ ἀερίου μίγματος μετρηθέντος ὑπὸ Κ.Σ. και ἀποτελουμένου ἐκ CH_4 , H_2 και CO_2 μίγνυνται μετ' ἴσου ὄγκου δευγόνου, μετρηθέντος ὡσαύτως ὑπὸ Κ.Σ. Μετὰ ταῦτα προκαλεῖται ἔκρηξις δι' ἠλεκτρικοῦ σπινθήρος. Ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου προϊόντος τῆς ἔκρηξις, μετρηθείς ὑπὸ Κ.Σ., εὐρέθῃ ἴσος πρὸς 34 cm³, μετὰ δὲ καταργασίαν διὰ περισσεύσεως διαλύματος καυστικοῦ καλίου περιορίζεται τελικῶς εἰς 12 cm³. Ζητεῖται ἡ σύστασις τοῦ ἀρχικοῦ ἀερίου μίγματος. (Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1954).
23. 100 cm³ μίγματος CH_4 και C_2H_6 ὑπὸ Κ.Σ. διὰ διαβιβάσεως ὑπεράνω θερμαινόμενου CuO οἰδίου 0,221 g H_2O και 175 cm³ CO_2 ὑπὸ Κ.Σ. Ποία ἡ σύστασις τοῦ μίγματος;
24. 10 cm³ μίγματος CO , CH_4 και C_2H_6 ἀναμειγνύονται μετὰ περισσεύσαν δευγόνου και καίονται, ὁπότε ὁ ὄγκος τῶν ἀερίων (ἀφοῦ ψυχθῇ εἰς τὴν ἀρχικὴν θερμοκρασίαν) παρουσιάζει ἐλάττωσιν κατὰ 12 cm³. Διὰ καταργασίας μετὰ καυστικὸν κάλιον παρατηρεῖται περαιτέρω ἐλάττωσις κατὰ 12 cm³. Ποία ἡ ἐπι τοῖς % σύστασις τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος;
25. Ὑπὸ ποίαν ἀναλογίαν γραμμορῶν δέον νά ἀναμιχθοῦν ὑδρογονοῦχος ἀσβέστιον και ἀνθρακαργίλιον, ἵνα τὸ ἐκ τοῦ μίγματος, διὰ τῆς ἐπ' αὐτοῦ ἐπιδράσεως περισεύσεως ὕδατος, παραγόμενον μίγμα ἀερίων ἀπαιτεῖ διὰ τὴν πλήρη καύσιν αὐτοῦ ἴσον ὄγκον δευγόνου; (Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π.).
26. Τελεῖται τελεία καύσις κεκορησμένου ἀλειφατικοῦ ὑδρογονάνθρακος δαπάναις ἀέρος, συστάσεως κατ' ὄγκον 20 % O_2 και 80 % N_2 . Ὁ ὄγκος τοῦ καέντος ὑδρογονάνθρακος εἰς ἀέριον κατάστασιν, ἀναγόμενος ὑπὸ Κ.Σ. και συγκρινόμενος πρὸς τὸν ὄγκον τῶν προϊόντων τῆς καύσεως, μετὰ τὴν ξήρανσίν των, ὑπὸ Κ.Σ., ἔχει λόγον 1 : 5,1. Νά εὐρεθῇ ὁ τύπος τοῦ ὑδρογονάνθρακος. (Ἀλλοδ. Ε.Μ.Π., 1960).
27. Ποία τὰ γνωστά, βιομηχανικῶς χρήσιμα στερεά, ὑγρά και ἀέρια προϊόντα τῆς ἀπουσίᾳ ἀέρος ξηρᾶς ἀποστάξεως τῶν λιθανθράκων; (Μηχανολ. Ε.Μ.Π., 1962).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΙΙΙ

Ἄκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες

Ἐπάρχουν πολλαὶ ὁμόλογοι σειραὶ ὑδρογονανθράκων, οἱ ὁποῖοι περιέχουν ὀλιγώτερον ὑδρογόνον ἀπὸ τοὺς κεκορεσμένους. Ἀπὸ αὐτὰς θὰ ἐξετάσωμεν τὰ ἀλκένια τοῦ γενικοῦ τύπου C_nH_{2n} , τὸ ἀκετυλένιον, C_2H_2 , τὸ ὁποῖον ἀνήκει εἰς τὸν γενικὸν τύπον C_nH_{2n-2} καὶ δύο ἀλκαδιένια ἐπίσης τοῦ γενικοῦ τύπου C_nH_{2n-2} . Ὅλα τὰ σώματα αὐτὰ καλοῦνται ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες, ἐπειδὴ αἱ πλέον χαρακτηριστικαὶ ἀντιδράσεις τῶν εἶναι ἀντιδράσεις προσθήκης, δηλ. ἀντιδράσεις κατὰ τὰς ὁποίας ἐν ἀντιδραστήριον ἀπλῶς προστίθεται εἰς τὸ μόριον τοῦ ὑδρογονάνθρακος.

1. Ἀλκένια (ἀλκυλένια, ὀλεφῖναι)

Τὰ ἀλκένια εἶναι ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες τοῦ γενικοῦ τύπου C_nH_{2n} , π.χ. C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} κ.ο.κ. Τὸ πρῶτον μέλος τῆς ὁμολόγου σειρᾶς εἶναι τὸ αἰθυλένιον (C_2H_4) καὶ δὲν ὑπάρχει ἀντίστοιχος ὑδρογονάνθραξ πρὸς τὸ μεθάνιον, δηλ. μὲ ἐν ἄτομον ἄνθρακος.

Εἰς τὰς φυσικὰς ιδιότητας τὰ ἀλκένια ὁμοιάζουν πολὺ μὲ τοὺς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας (ἀλκάνια). Τὰ σ.τ., σ.ζ. καὶ αἱ πυκνότητές τῶν διαφέρουν ὀλίγον τῶν παραφινῶν. Τὰ τρία πρῶτα μέλη εἶναι ἀέρια, τὰ ἐπόμενα (μέχρι $C_{26}H_{52}$) ὑγρὰ καὶ τὰ ἀνώτατα στερεά. Εἰς τὸ ὕδωρ διαλύονται ὀλίγον μόνον τὰ κατώτερα μέλη.

Εἰς τὰς χημικὰς ιδιότητας ὅμως διαφέρουν τελείως ἀπὸ τοὺς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας. Εἶναι, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τοὺς τελευταίους, σώματα χημικῶς δραστηκώτατα. Ἀντιδρῶν ἐν βρώμιον ἤδη εἰς χαμηλῆν θερμοκρασίαν καὶ εἰς τὸ σκότος. Ἐπίσης ὀξειδοῦνται εὐκολώτατα. Αἱ ἀντιδράσεις αὐταὶ εἶναι τελείως διαφορετικοῦ τύπου ἀπὸ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις τῶν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων. Δὲν εἶναι ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως, ὅπως ἐκεῖ, ἀλλὰ ἀντιδράσεις προσθήκης. Οὕτω π.χ. τὸ C_2H_4 ἀντιδρᾷ μὲ Br_2 καὶ δὲν λαμβάνει χώραν ἀντικατάστασις, ἀλλὰ ἀπλή προσθήκη τῶν δύο ἀντιδρώντων μορίων πρὸς σχηματισμὸν νέου μεγαλυτέρου μορίου:

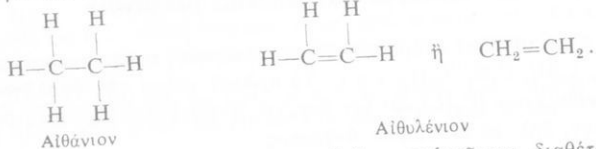


Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἀντιδρῶν ὄλα τὰ μέλη τῆς ὁμολόγου σειρᾶς, ὄχι μόνον μὲ Br_2 , ἀλλὰ καὶ μὲ πολλὰ ἄλλα ἀντιδραστήρια, ὅπως H_2 , HI , H_2SO_4 κ.ἄ.

α) Σύνταξις τῶν ἀλκενίων

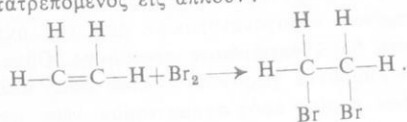
Εἶναι καὶ πάλιν προφανὲς ὅτι ἀπὸ τοὺς μοριακοὺς τύπους C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 κλπ. δὲν ἀντιλαμβανόμεθα καὶ δὲν δυνάμεθα νὰ ἐξηγήσωμεν τὰ ἀνωτέρω πειραματικὰ δεδομένα. Ἡτοι διατὶ δὲν δυνάμεθα νὰ παρασκευάσωμεν εἰς τὸ ἐργαστήριον καὶ τὸν ὑδρογονάνθρακα CH_2 ; Διατὶ τὰ σώματα αὐτὰ εἶναι τόσον δραστικά καὶ παρέχουν κυρίως ἀντιδράσεις προσθήκης;

Ἐποὶ ὅλοι οἱ ὑδρογονάνθρακες αὐτοὶ περιέχουν δύο ἄτομα H ὀλιγώτερα ἀπὸ τοὺς κεκορεσμένους, πρέπει νὰ ἐξετάσωμεν πρῶτον ἀπὸ ποῖον ἄτομον ἄνθρακος λείπουν τὰ δύο αὐτὰ ὑδρογόνα καὶ τί γίνονται αἱ δύο μονάδες συγγενείας, αἱ ὁποῖαι τώρα δὲν κορέννυνται μὲ H . Ἡ συντακτικὴ θεωρία τοῦ ΚΕΚΟΥΛῆ ἐξηγεῖ ὅλα τὰ δεδομένα διὰ τῆς ἀπλῆς παραδοχῆς ὅτι τὰ δύο H λείπουν ἀνὰ ἓν ἀπὸ δύο γειτονικά ἄτομα ἄνθρακος καὶ ὅτι αἱ δύο μονάδες συγγενείας, αἱ ὁποῖαι δὲν κορέννυνται μὲ H , κορέννυνται μετὰ ξύ των. Π.χ. ὁ συντακτικὸς τύπος τοῦ αἰθυλενίου (C_2H_4), τὸ ὁποῖον ἔχει δύο ἄτομα H ὀλιγώτερα ἀπὸ τὸ αἰθάνιον (C_2H_6), εἶναι:



Οὕτως εἰς τὸ αἰθυλένιον δύο ἄτομα ἄνθρακος ἐνοῦνται, διαθέτοντα ἀνὰ δύο μονάδας συγγενείας ἕκαστον. Ἡ τοιαύτη σύνδεσις καλεῖται **διπλοῦς δεσμός**. Ἡ συντακτικὴ θεωρία λοιπὸν παραδέχεται ὅτι ὅλα τὰ ἀλκένια περιέχουν εἰς τὸ μόριον ἓνα διπλοῦν δεσμόν, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τοὺς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας, εἰς τοὺς ὁποῖους ὅλα τὰ ἄτομα C ἐνοῦνται δι' ἀπλῶν δεσμῶν.

Ἡ παρουσία τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ ἐξηγεῖ διατὶ δὲν ὑπάρχει τὸ CH_2 καὶ εἰς τί ὀφείλονται αἱ ἀντιδράσεις προσθήκης. Π.χ. ἡ ἀναφερθεῖσα προσθήκη τοῦ Br_2 ἐξηγεῖται, ἐὰν παραδεχθῶμεν ὅτι κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ὁ διπλοῦς δεσμὸς διασπᾶται, μετατρέπόμενος εἰς ἀπλοῦν:



Γενικῶς λοιπὸν ἡ χημικὴ δραστικότης ὄλων τῶν ἀλκενίων ἀποδίδεται εἰς τὴν **χαρακτηριστικὴν ὁμάδα*** $C=C$. Οὕτως αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις προ-

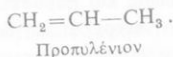
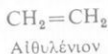
* Διὰ τοῦ ὅρου χαρακτηριστικὴ ὁμάς ἐννοοῦμεν τὸ τμήμα ἐκεῖνο τοῦ μορίου, ἐκ τοῦ ὁποῖου ἐξαρτῶνται κυρίως αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις.

σθήκης δέν είναι χαρακτηριστικά αυτών τούτων των άλκενίων, διότι δίδονται από όλα τα σώματα, τα οποία περιέχουν εις τὸ μόριόν των τὴν ομάδα ταύτην. Διὰ τοῦτο καλοῦνται καὶ ἀντιδράσεις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ. Λεπτομερῶς θὰ ἐξετασθοῦν αὐταί εἰς τὸ αἰθυλένιον.

β) Ἴσομέρεια καὶ ὀνοματολογία τῶν άλκενίων

Τὰ κοινὰ ὀνόματα τῶν σωμάτων τούτων ἔχουν τὰ αὐτὰ προθέματα μετὰ τοὺς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας (αἰθ- διὰ δύο C, προπ- διὰ τρία C, βουτ- διὰ τέσσαρα C, πεντ- διὰ πέντε C κ.ο.κ.), ἢ κατάληξις ὁμοῦ μετατρέπεται ἀπὸ -άνιον εἰς -υλένιον. Π.χ. αἰθυλένιον, C_2H_4 , προπυλένιον, C_3H_6 , βουτυλένιον, C_4H_8 , πεντυλένιον, C_5H_{10} κ.ο.κ.

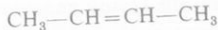
Διὰ τὰ δύο πρῶτα μέλη εἰς μόνον συντακτικὸς τύπος εἶναι δυνατός καὶ συνεπῶς δέν ἐμφανίζονται ἰσομερῆ:



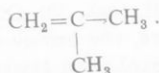
Τὸ βουτυλένιον ὑπάρχει εἰς τρεῖς ἰσομερεῖς μορφάς, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ βουτάνιον, τὸ ὁποῖον ὑπάρχει μόνον εἰς δύο. Ἡ ὑπαρξίς καὶ τρίτου ἰσομεροῦς βουτυλενίου ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ ὅτι, ὅταν τὰ τέσσαρα ἄτομα C εὐρίσκονται ἐπὶ εὐθείας ἀλύσει, ὁ διπλοῦς δεσμὸς δύναται νὰ ἔχη δύο δυνατός θέσεις εἰς τὸ μόριον. Τὰ τρία ἰσομερῆ καὶ τὰ ὀνόματά των δίδονται κατωτέρω:



α-Βουτυλένιον



β-Βουτυλένιον



Ἰσοβουτυλένιον

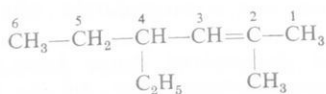
Ἡ ἰσομέρεια τῶν δύο πρώτων, ἢ ὁποία ὀφείλεται, ὄχι εἰς τὴν διάφορον ἀνθρακικὴν ἄλυσιν, ἀλλὰ εἰς τὴν διάφορον θέσιν τῆς χαρακτηριστικῆς ὁμάδος εἰς τὸ μόριον, καλεῖται **ἰσομέρεια θέσεως**.

Τὰ συστηματικά κατὰ Γενεὺν ὀνόματα τῶν σωμάτων τῆς σειρᾶς ταύτης λαμβάνονται δι' ἀλλαγῆς τῆς καταλήξεως -άνιον εἰς -ένιον. Π.χ. αἰθένιον, C_2H_4 , προπένιον, C_3H_6 , βουτένιον, C_4H_8 , πεντένιον, C_5H_{10} κ.ο.κ.

Ἡ συλλαβὴ -εν- λοιπὸν εἰς τὴν συστηματικὴν ὀνοματολογίαν δεικνύει πάντοτε τὴν παρουσίαν ἐνὸς διπλοῦ δεσμοῦ μεταξὺ ἀτόμων ἄνθρακος, ἐνῶ ἡ συλλαβὴ -αν- δεικνύει κεκορεσμένην ἔνωσιν, δηλ. ὅτι ὅλοι οἱ δεσμοὶ μεταξὺ ἀτόμων ἄνθρακος εἶναι ἅπλοϊ.

Διὰ τὴν ὀνομασίαν τῶν ἰσομερῶν ἀριθμεῖται, ὅπως καὶ εἰς τὰ ἀλκάνια, ἡ ἀνθρακικὴ ἄλυσις ἢ ἀριθμησις ὁμοῦ ἀρχίζει ἀπὸ τὸ ἄκρον τὸ πλησιέστερον πρὸς τὴν χαρακτηριστικὴν ὁμάδα. Ἡ θέσις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ

δεικνύεται με τὸν μικρότερον ἐκ τῶν δύο ἀριθμῶν, τοὺς ὁποίους ἔχουν τὰ διπλῶς ἠνωμένα ἄτομα ἄνθρακος. Π.χ. τὰ τρία ἀναφερθέντα ἰσομερῆ βουτυλένια ἔχουν κατὰ σειρὰν τὰ ἐξῆς συστηματικὰ ὀνόματα: βουτένιον-1, βουτένιον-2, 2-μεθυλο-προπένιον-1. Περισσότερον πολὺπλοκον μόριον εἶναι π.χ. τὸ 4-αιθυλο-2-μεθυλο-εξένιον-2:



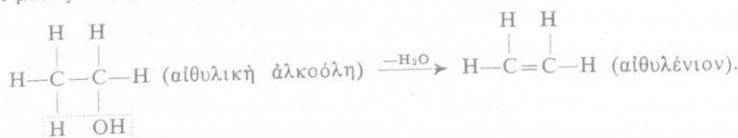
γ) Αἰθυλένιον, C_2H_4

Ὁ τύπος του ἐξητάσθη ἤδη. Ἡ ρίζα $\text{CH}_2=\text{CH}-$, ἡ ὁποία ἀπομένει, ἐὰν ἀπὸ τὸ μόριον τοῦ αἰθυλενίου ἀφαιρεθῇ ἓν ἄτομον H , καλεῖται βινύλιον.

Προέλευσις καὶ παρασκευὴ. Τὸ αἰθυλένιον ἀπαντᾷ εἰς τὸ φωταέριον καὶ τὰ ἀέρια τῶν πετρελαιοπηγῶν. Σχηματίζεται, ὅπως εἶδομεν (σελ. 30), κατὰ τὴν θερμικὴν διάσπασιν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων. Ἡ ἰδιότης αὐτῶν παραφινῶν χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν τοῦ αἰθυλενίου. Παρασκευάζεται ἀκόμη δι' ἀφυδατώσεως τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης.

1. **Θερμικὴ διάσπασις παραφινῶν.** Ὅπως εἶδομεν, κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην σχηματίζονται ὑδρογόνον, κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες μὲ ὀλιγώτερα ἄτομα ἄνθρακος καὶ ἀλκυλένια, μεταξὺ τῶν ὁποίων καὶ αἰθυλένιον. Π.χ. ἀπὸ τὸ C_3H_8 λαμβάνονται H_2 , CH_4 , C_2H_4 καὶ C_3H_6 (σελ. 30). Οὕτω τὸ αἰθυλένιον παράγεται ἀναμιγμένον μὲ ἄλλα προϊόντα, τῶν ὁποίων ὁ διαχωρισμός, ἐνῶ συμφέρει εἰς τὴν βιομηχανίαν, εἶναι δύσκολον νὰ ἐπιτευχθῇ εἰς τὸ ἐργαστήριον.

2. **Ἀφυδάτωσις τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης.** Αὕτη περιέχει εἰς τὸ μόριόν της τὴν ὁμάδα $-\text{OH}$, δύναται δὲ νὰ μετατραπῇ εἰς αἰθυλένιον, ἐὰν τὸ $-\text{OH}$ καὶ ἓν H τοῦ γειτονικοῦ ἀτόμου ἄνθρακος ἀποσπασθοῦν ἀπὸ τὸ μόριον ὡς H_2O . Αἱ δύο ἐλεύθερα πλέον μονάδες συγγενείας τῶν δύο ἀτόμων C ἐνοῦνται μεταξὺ τῶν, ὅποτε σχηματίζεται ὁ διπλοῦς δεσμός τοῦ αἰθυλενίου:



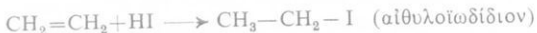
Ἡ ἀπόσπασις αὕτη τοῦ H_2O καλεῖται ἀφυδάτωσις, δύναται δὲ νὰ ἐπιτευχθῇ εἴτε καταλυτικῶς μὲ Al_2O_3 , εἴτε μὲ χημικὰ ἀφυδραντικὰ μέσα, ὅπως τὸ πυκνὸν H_2SO_4 . Ἡ πρώτη μέθοδος χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν βιομηχανίαν, ἐνῶ ἡ δευτέρα κυρίως εἰς τὸ ἐργαστήριον. Οὕτως ἐὰν ἀναμιξῶμεν αἰθυ-



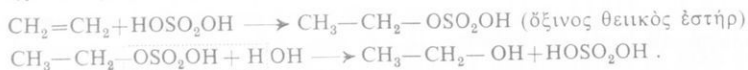
Ἐπειδὴ τὸ καστανέρυθρον βρώμιον κατὰ τὴν προσθήκην ἀποχρωματίζεται, ἡ ἀντίδρασις αὕτη χρησιμεύει διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ. Ὄταν π.χ. θέλωμεν νὰ διαπιστώσωμεν, ἂν σῶμα περιέχῃ διπλοῦν δεσμόν, προσθέτομεν εἰς αὐτὸ ὀλίγον βρώμιον διαλελυμένον εἰς χλωροφόρμιον. Ἐὰν τὸ χρῶμα τοῦ βρωμίου ἐξαφανισθῇ, σημαίνει ὅτι τὸ σῶμα ἔχει διπλοῦν δεσμόν. Ἐὰν παραμείνῃ, τότε τὸ σῶμα εἶναι κεκορεσμένον.

Ἐπειδὴ εἰς τὸ σκότος αἱ παραφίναι δὲν ἀντιδρῶν με Br_2 , ἡ ἀντίδρασις χρησιμεύει ἀκόμη διὰ τὸν διαχωρισμὸν κεκορεσμένων ἀπὸ ἀκορέστους ἐνώσειες, π.χ. C_2H_6 ἀπὸ C_2H_4 . Συνήθως ὁμοίως χρησιμοποιεῖται διὰ τοιοῦτον διαχωρισμὸν ἡ ἀντίδρασις με πυκνὸν θεικὸν ὀξὺ (ἀντίδρασις 4).

3. *Προσθήκη ὑδραλογόνων* (HCl , HBr , HI). Κατ' αὐτὴν λαμβάνονται καὶ πάλιν κεκορεσμένα ἀλογονοπαράγωγα:

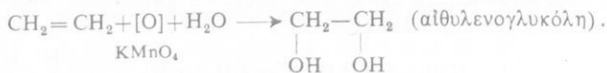


4. *Προσθήκη ὕδατος*. Ἄν καὶ τὸ αἰθυλένιον διαλύεται ὀλίγον εἰς τὸ ὕδωρ, ἐν τούτοις δὲν ἀντιδρᾷ με αὐτὸ καὶ δὲν λαμβάνει χῶραν ἀντίδρασις προσθήκης. Ἐὰν ὁμοίως διαλύσωμεν τὸ αἰθυλένιον εἰς πυκνὸν H_2SO_4 καὶ κατόπιν ἀραιώσωμεν τὸ διάλυμα με H_2O , τότε διαπιστοῦμεν ὅτι προσετέθη εἰς τὸν διπλοῦν δεσμόν ἓν μόριον ὕδατος. Ὁ ἔμμεσος οὗτος τρόπος προσθήκης ὕδατος ἐξηγεῖται ὡς ἑξῆς:

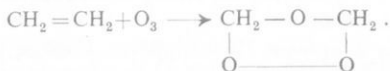


Αἱ ἀντιδράσεις αὗται ἀποτελοῦν ἀκριβῶς τὸ ἀντίστροφον τῆς παρασκευῆς τοῦ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ἀπὸ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

5. *Ὄξειδωσις*. Τὸ αἰθυλένιον ὀξειδοῦται εὐκόλως εἴτε με ὑπερμαγγανικὸν κάλιον (KMnO_4), εἴτε με ὄζον (O_3). Μετὰ τὸ πρῶτον προστίθενται εἰς τὸν διπλοῦν δεσμόν δύο $-\text{OH}$, τὰ ὅποια σχηματίζονται ἀπὸ ἓν μόριον H_2O καὶ ἐν Ὁ τὸ ὀξειδωτικὸν*:



* Ἡ ὀξειδωσις με O_3 δίδει ὄζονίδιον:



* Ὄταν μία ὀξειδωσις γίνεται με μοριακὸν ὀξυγόνον ἢ ἄερα, τὸ λαμβάνον μέρος ὀξυγόνον γράφεται O_2 , ἐνῶ ὅταν γίνεται με ἄλλο ὀξειδωτικὸν σῶμα γράφεται συνήθως $[\text{O}]$.

Τὰ ἀρχικὰ ταῦτα προϊόντα ὀξειδώσεως διασπῶνται περαιτέρω (εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν διὰ παρατεταμένης ἐπιδράσεως τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὄζονιδίου δι' ἐπιδράσεως ὕδατος) πρὸς σώματα μὲ ὀλιγώτερα ἄτομα ἄνθρακος. Μάλιστα εἰς τὴν περίπτωσιν πολυπλοκωτέρων ἄλκενιων δυνάμεθα, ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων τοῦ ἄνθρακος τῶν προϊόντων διασπάσεως, νὰ συμπεράνωμεν τὴν θέσιν τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ εἰς τὸ μόριον τοῦ ἄλκενιου.

Χρήσεις. Τὸ αἰθυλένιον χρησιμοποιεῖται διὰ συνθέσεις ἄλλων σωμάτων (ἀλκοόλης, αἰθυλενογλυκόλης, ἀλογονοπαραγῶγων κ.ἄ.), διὰ τεχνητὴν ὄριμανσιν καρπῶν καὶ ὀλίγον ὡς ἀναισθητικόν.

2. Ἄκετυλένιον, C_2H_2

Τρεῖς ὑδρογονάνθρακες ὑπάρχουν μὲ δύο ἄτομα ἄνθρακος εἰς τὸ μόριον των: Τὸ αἰθάνιον, C_2H_6 , τὸ αἰθυλένιον, C_2H_4 , μὲ δύο ἄτομα H ὀλιγώτερα καὶ τὸ ἄκετυλένιον (κ. ἄσετυλίνη), C_2H_2 , μὲ ἀκόμη δύο ἄτομα H ὀλιγώτερα. Τὸ ἄκετυλένιον λοιπὸν εἶναι περισσότερον ἀκόρεστον ἀπὸ τὸ αἰθυλένιον. Ὁ συντακτικὸς του τύπος εἶναι $H-C\equiv C-H$ καὶ εἶναι τὸ πρῶτον μέλος μιᾶς ὁμολόγου σειρᾶς ὑδρογονανθράκων τοῦ γενικοῦ τύπου C_nH_{2n-2} . Ὅλοι οἱ ὑδρογονάνθρακες οὗτοι περιέχουν εἰς τὸ μόριόν των ἓνα **τριπλοῦν δεσμὸν** καὶ καλοῦνται κατὰ Γενεὺν **ἀλκίνια** (ἢ συλλαβὴ -iv- δεικνύει τὴν παρουσίαν τριπλοῦ δεσμοῦ εἰς τὸ μόριον). Τὸ ἄκετυλένιον (κατὰ Γενεὺν **αιθίνιον**, κ. ἄσετυλίνη) εἶναι τὸ μόνον μέλος τῆς σειρᾶς αὐτῆς, τὸ ὁποῖον παρουσιάζει πρακτικὸν ἐνδιαφέρον.

α) Προέλευσις καὶ παρασκευὴ

Ἰχνη ἄκετυλενίου εὐρίσκονται εἰς τὸ φωταέριον, σχηματίζεται δὲ καὶ κατὰ τὴν θερμικὴν διάσπασιν πολλῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν. Παρασκευάζεται ἀπὸ τὸ ἄνθρακασβέστιον (CaC_2) καὶ ἀπὸ τὸ μεθάνιον. Ἡ πρώτη μέθοδος χρησιμοποιεῖται κυρίως εἰς χώρας, αἱ ὁποῖαι διαθέτουν εὐθηνὴν ἢλεκτρικὴν ἐνέργειαν, ἐνῶ ἡ δευτέρα ἔχει βιομηχανικὴν σημασίαν διὰ χώρας, αἱ ὁποῖαι διαθέτουν καὶ εὐθηνὸν μεθάνιον (γαιαέριον).

1. Ἀπὸ τὸ ἄνθρακασβέστιον. Τοῦτο παρασκευάζεται διὰ θερμάνσεως ἀσβέστου (CaO) καὶ κῶκ (C) εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ($2500-3000^\circ$), εἰς ἢλεκτρικὴν κάμινον ($CaO+3C \rightarrow CaC_2+CO$). Καλεῖται καὶ τοῦτο κ. ἄσετυλίνη καὶ εἶναι σῶμα τεφρόν, σκληρόν καὶ δύσσομον.

Τὸ ἄνθρακασβέστιον δι' ἐπιδράσεως ὕδατος διασπᾶται καὶ δίδει ἄκετυλένιον:



2. Από το μεθάνιον είτε δι' ατελοῦς καύσεως ($2\text{CH}_4 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$), είτε διὰ βραχυτάτης θερμάνσεως εἰς τοὺς 1500° (βλ. σελ. 20).

β) Φυσικαὶ ιδιότητες

Εἶναι ἀέριον ἄχρουν καὶ ἄοσμον, ὅταν εἶναι καθαρόν, δύσσομον ὅταν παράγεται ἐκ τοῦ CaC_2 , λόγῳ θειούχων καὶ φωσφορούχων προσμίξεων. Εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, διαλύεται ὁμως κατὰ μεγάλα ποσὰ εἰς τὴν ἀκετόνην (Κεφ. VI, 5). Τοῦτο ἔχει καὶ βιομηχανικὴν σημασίαν, διότι τὸ ἀκετυλένιον δὲν εἶναι δυνατόν νὰ διατηρηθῆ συμπεπιεσμένον ἐντὸς συνήθων χαλυβδίνων φιαλῶν, ὅπως τὰ ἄλλα ἀέρια, ἐπειδὴ ἀποσυντίθεται ὑπὸ ἔκρηξιν. Αἱ φιάλαι τοῦ ἀκετυλενίου περιέχουν τοῦτο διαλελυμένον ἐντὸς ἀκετόνης, ὑπὸ μετρίαν πίεσιν (12 Atm). Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς τὸ ἀκετυλένιον εἶναι ἀκίνδυνον.

γ) Ἀντιδράσεις καὶ χρήσεις τοῦ ἀκετυλενίου

Τὸ ἀκετυλένιον εἶναι σπουδαιότατη πρώτη ὕλη τῆς Ὀργανικῆς χημικῆς βιομηχανίας, λόγῳ τῆς μικρᾶς τιμῆς του καὶ τῶν πολλῶν ἀντιδράσεων, τὰς ὁποίας δίδει. Αἱ κυριώτεραι ἀπὸ αὐτὰς εἶναι: 1. Ἡ καύσις, 2. ἀντιδράσεις προσθήκης, 3. ἀντιδράσεις πολυμερισμοῦ καὶ 4. ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως τῶν ὑδρογόνων του ἀπὸ μέταλλα.

1. **Καύσις.** Καίεται μὲ φλόγα λευκὴν καὶ πολὺ φωτεινὴν, διὰ τοῦτο χρησιμοποιεῖται ὡς φωτιστικόν:



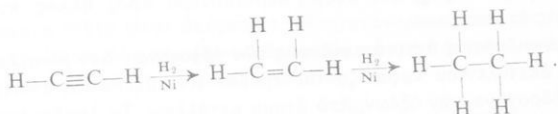
Μίγματα ἀκετυλενίου καὶ ἀέρος ἢ ὀξυγόνου εἶναι ἐκρηκτικὰ.

Ὅταν καίεται μὲ ἀνεπαρκῆ ποσότητα ἀέρος, ἢ φλόξ τοῦ ἀκετυλενίου αἰθαλίζει ἰσχυρῶς καὶ ἡ καύσις ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν αἰθάλης ($\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{C} + \text{H}_2\text{O}$).

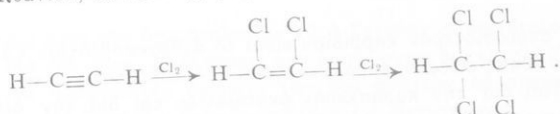
Καιόμενον εἰς καθαρόν ὀξυγόνον καὶ εἰς συσκευὴν ἀνάλογον τῆς ὀξυδρικῆς-φλογός, ἀναπτύσσει πολὺ ὑψηλὴν θερμοκρασίαν (μέχρι 3000°). Οὕτω χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν αὐτογενῆ συγκόλλησιν καὶ κοπὴν τῶν μετάλλων.

2. **Ἀντιδράσεις προσθήκης.** Λόγῳ τῆς ὑπάρξεως τοῦ τριπλοῦ δεσμοῦ, τὸ ἀκετυλένιον δεικνύει χημικὴν συμπεριφορὰν ἀνάλογον τοῦ αἰθυλενίου, παρέχον ἔτι εὐκολώτερον αὐτοῦ ἀντιδράσεις προσθήκης. Αἱ ἀντιδράσεις αὗται λαμβάνουν χώραν εἰς δύο στάδια. Μὲ ἓν Mol προσθήματος ἀνά Mol ἀκετυλενίου, ὁ τριπλοῦς δεσμὸς μετατρέπεται εἰς διπλοῦν καὶ λαμβάνονται συνήθως παράγωγα τοῦ αἰθυλενίου. Μὲ τὴν προσθήκην καὶ δευτέρου Mol προσθήματος ὁ διπλοῦς δεσμὸς μετατρέπεται εἰς ἄπλοῦν καὶ λαμβάνονται παράγωγα τοῦ αἰθανίου. Αἱ σπουδαιότεραι ἀντιδράσεις προσθήκης, ὅπως καὶ εἰς τὸ αἰθυλένιον, εἶναι:

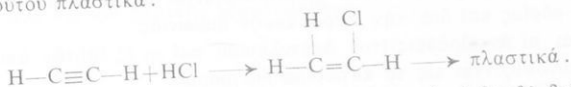
α) Ἡ προσθήκη ὑδρογόνου, ὅποτε λαμβάνεται αἰθυλένιον καὶ αἰθάνιον :



β) Ἡ προσθήκη χλωρίου, ὅποτε λαμβάνονται διχλωραιθυλένιον καὶ τετραχλωραιθάνιον, τὰ ὅποια χρησιμοποιοῦνται ὡς διαλυτικά μέσα :



γ) Ἡ προσθήκη ὑδροχλωρίου, ὅποτε λαμβάνεται βινυλοχλωρίδιον καὶ ἕκ τούτου πλαστικά :

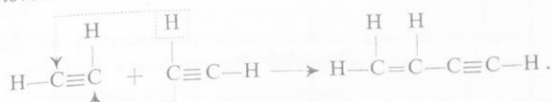


δ) Ἡ προσθήκη ὕδατος. Ἐάν ἀκετυλένιον διαβιβασθῆ διὰ μέσου μίγματος πυκνοῦ H_2SO_4 καὶ HgSO_4 , ἀκολουθῶς δὲ τὸ μίγμα ἀραιωθῆ δι' ὕδατος, λαμβάνεται ἀκεταλδεϋδῆ :



Ἐκ τῆς ἀκεταλδεϋδης παρασκευάζονται περαιτέρω αἰθυλικὴ ἀλκοόλη, ὀξικόν ὄξύ, ὀξικός αἰθυλεστήρ, ἀκετόνη κ.ἄ.

3. Ἀντιδράσεις πολυμερισμοῦ. Ὑπὸ ὠρισμένας συνθήκας ἀκόρεστα μόρια προστίθενται εἰς ἄλλα ὁμοία μόρια. Τοιαύτη συνένωσις ὁμοίων μορίων μεταξὺ τῶν καλεῖται πολυμερισμός, ἐπειδὴ λαμβάνονται σώματα τῆς αὐτῆς ποιοτικῆς καὶ ποσοτικῆς συστάσεως, ἀλλὰ πολλαπλασίου μοριακοῦ βάρους, δηλ. πολυμερῆ πρὸς τὰ ἀρχικά (βλ. σελ. 11). Τυπικὸι καταλύται τῆς ἀντιδράσεως ταύτης εἶναι τὰ ἀνόργανα ὀξέα. Οὕτως ὑπὸ καταλλήλους συνθήκας ἐν μόριον ἀκετυλενίου προστίθεται εἰς ἕτερον ὁμοιον μόριον καὶ λαμβάνεται τὸ βινυλακετυλένιον :



Ἐκ τοῦ βινυλακετυλενίου λαμβάνεται βουταδιένιον (σελ. 45) καὶ ἕκ τούτου τεχνητὸν καουτσούκ.

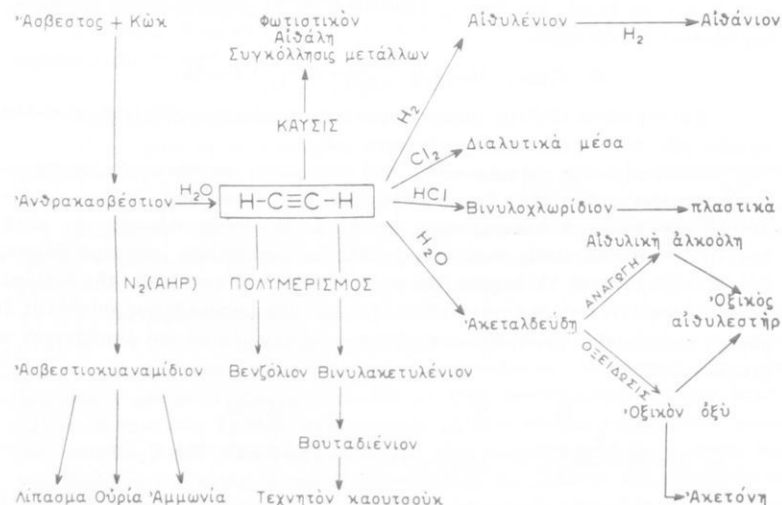
Υπό άλλας συνθήκας τρία μόρια άκετυλενίου πολυμερίζονται προς βενζόλιο ($3 C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$) και ακόμη περισσότερα προς άλλας κυκλικές και άρωματικές ενώσεις.

4. Αντιδράσεις αντικατάστασης των υδρογόνων από μέταλλα. Τα υδρογόνα του άκετυλενίου εμφανίζονται τρόπον τινά όξινά και αντικαθίστανται, όπως τα υδρογόνα των όξέων, από άτομα μετάλλων. Τα λαμβανόμενα σώματα καλούνται **καρβίδια**. Π.χ. :



Το σπουδαιότερον καρβίδιον είναι το άνθρακασβέστιον CaC_2 ή $\begin{matrix} C\equiv C \\ \diagdown \\ Ca \end{matrix}$, το όποιον, όπως είδομεν, παρασκευάζεται από άσβεστον και κόκ. Χρησιμοποιείται διά την παρασκευήν άκετυλενίου και διά την δέσμευσιν του άτμοσφαιρικού άζώτου. Η τελευταία επιτυγχάνεται διά θερμάνσεως του CaC_2 εις 700° εις ρεθίμα άζώτου, όποτε λαμβάνεται το άσβεστιοκυαναμίδιον ($CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$). Τουτό χρησιμοποιείται ως λίπασμα, διά την παρασκευήν ούρίας και διά την παρασκευήν άμμωνίας.

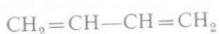
Όλαι αί αντιδράσεις του άκετυλενίου και αί έξ αυτών άπορρέουσαι χρήσεις συνοψίζονται εις το κατωτέρω διάγραμμα.



Διάγραμμα των κυριωτέρων χρήσεων του άκετυλενίου

3. Βουταδιένιον και ισοπρένιον

Τὰ σώματα ταῦτα εἶναι ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες τοῦ τύπου C_nH_{2n-2} , ὅπως τὸ ἀκετυλένιον, δὲν περιέχουν ὅμως εἰς τὸ μόριόν των τριπλοῦν δεσμὸν, ἀλλὰ δύο διπλοῦς (ἀλκαδιένια) :



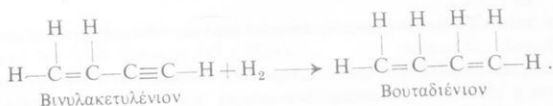
Βουταδιένιον



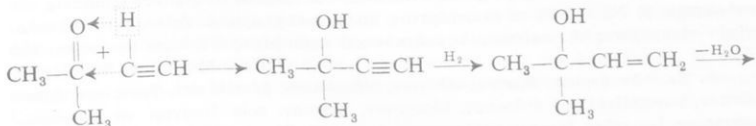
Ἴσοπρένιον

Συμφώνως πρὸς τὴν ὀνοματολογίαν κατὰ Γενεύην οἱ δύο διπλοὶ δεσμοὶ ἀποδίδονται διὰ τοῦ **-διεν-**, αἱ δὲ θέσεις των δεικνύονται διὰ καταλλήλων ἀριθμῶν. Οὕτω τὰ συστηματικὰ ὀνόματα τῶν δύο ἀνωτέρω ὑδρογονανθράκων εἶναι *βουταδιένιον-1,3* καὶ *2-μεθυλο-βουταδιένιον-1,3*, ἀντιστοιχῶς.

Προέλευσις καὶ παρασκευή. Ἰχνη βουταδιενίου εὐρίσκονται εἰς τὸ φωταέριον. Παρασκευάζεται ἀπὸ ἀκετυλένιον διὰ πολυμερισμοῦ πρὸς βινυλακετυλένιον (σελ. 43) καὶ μερικῆς ὑδρογονώσεως :



Τὸ ἰσοπρένιον σχηματίζεται κατὰ τὴν θερμικὴν διάσπασιν τοῦ καουτσούκ καὶ παρασκευάζεται εἴτε ἀπὸ τὰ πεντάνια τῶν πετρελαίων, εἴτε ἀπὸ ἀκετυλένιον καὶ ἀκετόνην :



Ἄκετόνη

Ἄκετυλένιον

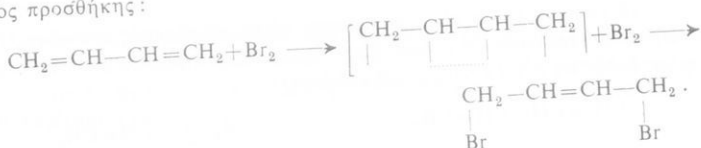


Ἴσοπρένιον

Ἰδιότητες. Τὸ βουταδιένιον εἶναι ἀέριον, ἐνῶ τὸ ἰσοπρένιον πητικὸν ὑγρὸν. Δύο εἶναι αἱ σπουδαιότεραι ἀντιδράσεις τῶν σωμάτων τούτων: 1. Ἀντιδράσεις προσθήκης καὶ 2. πολυμερισμός.

Ἐκτὸς ἀπὸ τὰς κανονικὰς ἀντιδράσεις προσθήκης με δύο Μοί προσθήματος ἀνὰ Μοί ὑδρογονάνθρακος, αἱ ὁποῖαι παρέχουν κεκορεσμένας ἐνώσεις,

οί υδρογονάνθρακες ούτοι με έν Μοί προσθήματος δίδουν και άλλο ιδιαίτερον είδος προσθήκης:



Ἡ ἀντίδρασις αὕτη δίδεται ἀπὸ ὄλα τὰ σώματα με συζυγιακοὺς διπλοὺς δεσμούς, δηλ. $\overset{1}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}=\overset{4}{\text{C}}$ και καλεῖται **1,4-προσθήκη**.

Με τὴν ἐπίδρασιν θερμότητος, φωτός, ὀξέων κ.ἄ. και τὰ δύο σώματα πολυμερίζονται πρὸς μάζας, αἱ ὁποῖαι ὁμοιάζουν με τὸ φυσικὸν καουτσούκ και αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιούνται διὰ τὴν ἀναπλήρωσιν αὐτοῦ ὑπὸ τὸ ὄνομα τεχνητὸν (ἐκ τοῦ βουταδιενίου) και **συνθετικὸν** (ἐκ τοῦ ἰσοπρενίου) **καουτσούκ**.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Εἰς ποῖαν ὁμόλογον σειράν ἀνήκει ἕκαστος τῶν υδρογονανθράκων: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$;

2. Εὑρετε τὰ ἰσομερῆ τοῦ τύπου C_5H_{10} . Πῶς ὀνομάζονται κατὰ Γενεὴν;

3. Πόσα g αἰθυλικῆς ἀλκοόλης ἀπαιτοῦνται πρὸς παρασκευὴν 14 g αἰθυλενίου; Πόσα g ἀτμοσφαιρικῷ ὀξυγόνου ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν καύσιν τοῦ αἰθυλενίου και ποῖος ὁ ὄγκος τῶν προϊόντων τῆς καύσεως αὐτοῦ ὑπὸ Κ.Σ. Ποῖον τὸ βάρος τοῦ παραγομένου σώματος κατὰ τὴν ἀπορρόφησιν τοῦ αἰθυλενίου ὑπὸ βρωμίου; (Φυσ. Παν. Ἀθ., 1960).

4. Θέλουμεν νὰ καύσωμεν 134,4 l αἰθυλενίου διὰ χρησιμοποίησιν τοῦ παραγομένου ὀξυγόνου ἐκ τῆς δισπάσεως χλωρικοῦ καλίου. α) Νὰ γραφοῦν αἱ χημικαὶ ἐξισώσεις τῶν ἀντιδράσεων. β) Νὰ εὑρεθῆ τὸ ἀπαιτούμενον ποσὸν τοῦ χλωρικοῦ καλίου. γ) Νὰ ὑπολογισθοῦν τὰ προϊόντα τῆς καύσεως κατ' ὄγκον και κατὰ βάρος. Τὰ ἀέρια μετροῦνται ὑπὸ Κ.Σ. (Πολ. Μηχ. Παν. Θεσ., 1959).

5. Ἐκ τῶν ἀερίων ἄζωτον, αἰθάνιον, αἰθυλένιον, ἀκετυλένιον, βουτάνιον, ἥλιον, μεθάνιον, μονοξειδεῖον τοῦ ἀνθρακός, υδρογόνον, χλώριον, ποῖα δύνανται νὰ πληρώσουν ἀερόστατον, ἵνα τοῦτο δύναται νὰ ἀνυψώσῃ ὀφέλιμον βάρος, ἀνεξαρτήτως τοῦ κόστους τῆς παρασκευῆς, τοῦ δηλητηριώδους αὐτῶν ἢ τῆς ἐκρηκτικότητός των εἰς μίγματα με ἀέρα; Νὰ γραφοῦν κατὰ σειράν ὀφέλιμου ἀνυψώσεως αὐτῶν. (Τοπογρ. Παν. Θεσ., 1963).

6. Νὰ εὑρεθῆ ἡ ποσότης τοῦ ἀνθρακασβεστίου, ἥτις ἀπαιτεῖται πρὸς σχηματισμὸν ἀκετυλενίου πρὸς πλήρωσιν 336 κυλίνδρων, χωρητικότητος 10 l ἕκαστος, ὑπὸ πίεσιν 100 Atm. ('Αρχιτεκτ. Παν. Θεσ., 1961).

7. Πόσα g διοξειδίου τοῦ μαγγανίου και πόσα g ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, περιεκτικότητος 36,5 % εἰς καθαρὸν ὕδροχλώριον, ἀπαιτοῦνται ἵνα, διὰ τοῦ παραγομένου ἀερίου, ἀνορθωθῆ ὁ διπλοὺς δεσμὸς 5 l αἰθυλενίου; (Φυσιογν. Παν. Θεσ., 1961).

8. Νὰ εὑρεθῆ τὸ βάρος και ὁ ὄγκος τοῦ CO_2 , τὸ ὅποιον λαμβάνεται διὰ τῆς καύσεως τοῦ ἀκετυλενίου, τὸ ὅποιον προέρχεται ἀπὸ τὴν δισπάσιν δι' ὕδατος 320 g ἀνθρακασβεστίου καθαρότητος 80 %.

9. Ποῖαι αἱ ἀντιδράσεις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ εἰς τὸν υδρογονάνθρακα $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$;

10. Πώς από το αιθυλένιο παρασκευάζονται κεκορεσμένα άλογονοπαράγωγα;

11. Νά εύρεθῆ τὸ ποσὸν τοῦ ἀνθρακασβεστίου, τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖται πρὸς παραγωγὴν 28 l ἀκετυλενίου ὑπὸ Κ.Σ., ἐφ' ὅσον τοῦτο περιέχει 20% ἀκαθαρσίας. Ποῖος ὁ ὄγκος τοῦ ἀπαιτουμένου ἀέρος διὰ τὴν καύσιν τοῦ ὡς ἄνω ἀκετυλενίου; Σύστασις ἀέρος: 21% O_2 καὶ 79% N_2 κατ' ὄγκον. (Φαρμ. Παν. Ἀθ., 1959).

12. 1 Mol C_2H_4 ἀντιδρᾷ μὲ Br_2 καὶ δίδει 100 g προϊόντος. Ποῖα ἡ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως;

13. Ἀναφέρατε μίαν ἀντίδρασιν τοῦ ἀκετυλενίου, ἡ ὁποία δὲν δίδεται ἀπὸ τὸ μεθάνιον καὶ τὸ αἰθυλένιο.

14. Ἐάν αἰθάνιον, αἰθυλένιο, ἀκετυλένιο καὶ ἄηρ περιέχονται εἰς τέσσαρα χωριστὰ δοχεῖα, πῶς θὰ διαπιστώσετε εἰς ποῖον δοχεῖον περιέχεται ἕκαστον;

15. Πῶς δυνάμεθα νὰ διαχωρίσωμεν εἰς τὰ συστατικά του μίγμα αἰθανίου, αἰθυλενίου καὶ ὕδρογόνου; (Χημ. Παν. Θεσ.).

16. Πόσα γραμμομόρια βάσεως διδυνάμου μετάλλου ἀπαιτοῦνται πρὸς δέσμευσιν τοῦ παραγομένου ἀερίου ἐκ τῆς τελείας καύσεως 56 cm^3 ὑπὸ Κ.Σ. μίγματος αἰθανίου καὶ αἰθυλενίου; (Χημ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1954).

17. Δίδεται μίγμα ἀερίων μὲ τὴν ἀκόλουθον σύστασιν: $C_2H_4=30\%$, $C_2H_2=24\%$, $CO_2=12\%$ καὶ $N_2=34\%$. Ζητοῦνται: α) τὰ l τοῦ ἀπαιτουμένου O_2 διὰ τὴν τελείαν καύσιν 200 l τοῦ ἀνωτέρω μίγματος καὶ β) τὰ g τοῦ σχηματιζομένου ἀλατος μετὰ τὴν διαβίβασιν τῶν ἀερίων τῆς καύσεως εἰς περίσσειαν διαλύματος $NaOH$. (Ἀν. Γεωπ. Σχ., 1962).

18. Πόσα g CaC_2 ἀπαιτοῦνται ἵνα, διὰ διαβιβάσεως ρεύματος ἀζώτου, παραχθῆ ποσότης ἀνθρακος ἱκανὴ νὰ ἀναγάγῃ 147 g H_2SO_4 ; (Κτηνιατρ. Παν. Θεσ., 1962).

19. Πῶς θὰ παρασκευάσωμεν αἰθυλένιο, αἰθάνιον, βρυτανίον, ἀκεταλδεϋδην καὶ βουταδιένιο, ἐκκινουντες μόνον ἀπὸ ἀνόργανα σώματα;

20. Ποῖαι αἱ χρήσεις τοῦ ἀκετυλενίου καὶ ἡ σημασία αὐτοῦ διὰ τὴν Ὀργανικὴν Χημίαν;

21. 1 g ἀγοραίου CaC_2 ἀντιδρᾷ μεθ' ὕδατος καὶ παράγει 300 cm^3 C_2H_2 εἰς 750 mm Hg καὶ 5°. Νά εύρεθῆ ἡ ἐπὶ τοῖς % καθαρότης τοῦ ἀγοραίου CaC_2 .

(Φυσ. Παν. Ἀθ., 1955. Ἀνάλογον πρόβλημα εἰς Μαθμ. Παν. Θεσ., 1959).

22. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ὕδατος ἐπὶ 20 g ἀγοραίου ἀνθρακασβεστίου παράγεται ἀκετυλένιο, τὸ ὁποῖον ὀξειδοῦται πρὸς CO_2 καὶ τοῦτο διαβιβάζεται εἰς περίσσειαν ἀσβεστίου ὕδατος, ὁπότε σχηματίζεται ἴζημα 15 g. Ζητοῦνται τὰ g τοῦ ἀκετυλενίου, τὰ ὁποῖα παρήχθησαν καὶ ἡ ἐπὶ τοῖς % περιεκτικότης τοῦ ἀγοραίου ἀνθρακασβεστίου εἰς καθαρὸν CaC_2 . (Ἀν. Γεωπ. Σχ., 1960).

23. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν χλωρίου εἰς τὸ σκότος ἐπὶ μίγματος ἀερίων ὕδρογονανθράκων λαμβάνονται ὡς κύρια προϊόντα διχλωραιθάνιον, τετραχλωραιθάνιον καὶ διχλωραιθυλένιο. Ποῖα τὰ συστατικά τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος καὶ ποῖαι αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις; Ποῦ χρησιμοποιοῦνται τὰ ἀλογονοπαράγωγα αὐτὰ;

24. Μίγμα 2,084 g, ἀποτελούμενον ἐξ Al_2C_3 καὶ CaC_2 , ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν H_2O ἐκλύει μίγμα δύο ἀερίων, τὰ ὁποῖα ὀξειδοῦνται πρὸς CO_2 . Ἐν συνεχείᾳ τὸ CO_2 διαβιβάζεται ἐντὸς βαρίου ὕδατος, ὁπότε κατακίπτει ἴζημα 9,868 g. Ποῖα ἡ σύστασις τοῦ μίγματος; (Σχ. Μηχ. Ἀερ., 1959).

25. Νά προσδιορισθῆ ἡ κατ' ὄγκον ἑκατοστίαία σύστασις μίγματος μεθανίου καὶ αἰθυλενίου, τοῦ ὁποῖου ὁ ὄγκος εἶναι 1,55 l καὶ γνωστοῦ ὄντος ὅτι διὰ τῆς καύσεως παρήχθησαν 5 g CO_2 . (Γεωπ. Παν. Θεσ., 1963).

26. 10 cm^3 μίγματος H_2 , CH_4 καὶ C_2H_4 καίονται ἐντὸς εὐδόμετρου μὲ 20 cm^3 O_2 . Μετὰ τὴν ψύξιν ἀπομένουν 12 cm^3 ἀερίου, τοῦ ὁποῖου 9 cm^3 ἀπορροφῶνται ὑπὸ KOH .

Τό άπομόνον άέριον είναι O_2 . Ποία ή επί τοίς % κατ' όγκον σύστασις του άρχικού μίγματος ;
(Χημ. Μεταλ. Ε.Μ.Π., 1962).

27. Έντός δοχείου περιεκτικότητος 10 l ύπάρχει άτμοσφαιρικός άήρ υπό Κ.Σ., περιεκτικότητος 79 % N_2 και 21 % O_2 , εισάγονται δέ 0,26 g C_2H_2 και άναφλέγονται. Νά εύρεθ ή κατ' όγκον σύστασις των προϊόντων τής καύσεως, μετά τήν ψύξιν των άτμών πρós υγρόν ύδωρ.
(Φυσ. Παν. 'Αθ., 1960).

28. Τί καλείται πολυμερισμός ; Ποία τά προϊόντα πολυμερισμού του άκετυλενίου, του βουταδιενίου και του ίσοπρενίου ;

29. 'Επιδιάκεται ή παρασκευή 15 tn άσβεστιοκυαναμιδίου. 'Υπολογίσατε τās ποσότητες των πρώτων ύλών, αί όποιαί άπαιτούνται διά τήν παρασκευήν αυτών.
(Κτηνιατρ. Παν. Θεσ., 1959).

30. 10 cm^3 άέριου ύδρογονάνθρακος άναμιγνύονται με 60 cm^3 O_2 και τό μίγμα εκρήγνυται δι' ήλεκτρικού σπινθήρος. Μετά τήν εκρήξιν και ψύξιν ό όγκος των άερίων είναι 50 cm^3 , τά όποια όταν διαβιβασθούν διά διαλύματος ΚΟΗ έλαττούνται εις 30 cm^3 , άποτελούμενα από καθαρόν O_2 . Ποίος ό μοριακός τύπος του ύδρογονάνθρακος ;

31. 10 cm^3 άέριου ύδρογονάνθρακος άναφλέγονται με περίσσειαν O_2 έντός ευδιόμετρου, όποτε παρατηρείται έλάττωσις του όγκου των άερίων (μετά τήν ψύξιν) κατά 15 cm^3 . Διά κατεργασίαν με διάλυμα NaOH έπέρχεται νέα έλάττωσις κατά 20 cm^3 . Ποίος ό μοριακός τύπος του ύδρογονάνθρακος ;

32. 'Ωρισμένος όγκος άέριου ύδρογονάνθρακος άπαιτεί πρós καυσιν τριπλάσιον όγκον O_2 και παράγει διπλάσιον όγκον διοξειδίου του άνθρακος υπό τās αυτάς συνθήκας. Ποίος ό μοριακός τύπος του ύδρογονάνθρακος ; Ποιον θεμελιώδη νόμον τής Χημείας ύπενθυμίζει τό πρόβλημα τουτο ; ('Ανάλογον πρόβλημα έδόθη εις Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1955).

33. 1 g άκορέστου ύδρογονάνθρακος κατά τήν καυσιν δίδει 1 g ύδατος. Νά εύρεθ ή ό έμπειρικός και ό μοριακός τύπος αυτου.
(Μαθημ. Παν. 'Αθ., 1957).

34. 'Επί 168 g άκορέστου άλειφατικού ύδρογονάνθρακος μεθ' ένός διπλου δεσμού επιδρά βρώμιον έν περισειεία, όποτε λαμβάνεται ένωσις με μοριακόν βάρος 244. Ποίος ό τύπος του ύδρογονάνθρακος και πόσα γραμμομόρια αυτου έχρησιμοποιήθησαν κατά τήν άντιδρασιν ;
('Αρχιτεκτ. Ε.Μ.Π., 1963).

35. Διά νά παραχθούν 100 kg ξηροϋ πάγου έγένετο πλήρης καυσιν ύδρογονάνθρακος και κατηναλώθησαν θεωρητικώς 363,6 m^3 άέρος. Ποιον τό βάρος, ή σύστασις και ό πιθανός χημικός τύπος του ύδρογονάνθρακος ;
(Χημ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1963).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΙV

Υδρογονάνθρακες ἀπαντώμενοι εἰς τὴν φύσιν

Πολλαὶ τάξεις ὑδρογονανθράκων ἀπαντοῦν εἰς τὴν φύσιν. Ἐξ αὐτῶν αἰ σπουδαιότεραι εἶναι τὸ πετρέλαιον καὶ τὸ καουτσούκ.

1. Πετρέλαιον

α) Προέλευσις

Τὸ πετρέλαιον ἀπαντᾷ εἰς πολλὰ σημεῖα τῆς γῆς. Αἱ κυριώτεραι πετρελαιοπηγαὶ εὐρίσκονται εἰς τὴν Ἑνωμένην Πολιτείαν, Μεξικόν, Βενεζουέλα, Ἀργεντινὴν καὶ τὴν Ἀσίαν (Ἰράκ, Περσία, Ἀραβία, Ἰνδουνησία). Αἱ πετρελαιοπηγαὶ τῆς Εὐρώπης (Ρωσία, Ρουμανία) εἶναι μικροτέρας σημασίας. Αἱ πετρελαιοφόροι ζῶναι εἶναι συνήθως παράλληλοι πρὸς μεγάλας ὁρσειράς.

Τὰ ἀποθέματα τῶν πετρελαίων εὐρίσκονται συνήθως εἰς βάθος πολλῶν μέτρων, ὑπεράνω στεγανῶν πετρωμάτων, μὲ ὀλίγον ἀλατούχον ὕδωρ καὶ διάφορα ἀέρια. Ἰδέαν περὶ τῆς δομῆς τῶν πετρελαιοπηγῶν δίδει τὸ Σχ. 4.

Τὸ πετρέλαιον λαμβάνεται διὰ γεωτρήσεων, ὅποτε εἴτε ἀναβλύζει, λόγῳ τῆς πίεσεως τῶν ἀερίων, εἴτε ἐξάγεται δι' ἀντλιῶν. Τὸ ἐκ τῶν πετρελαιοπηγῶν λαμβανόμενον πετρέλαιον καλεῖται ἀκάθαρτον ἢ ἄργον πετρέλαιον.



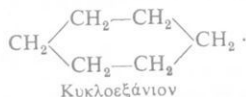
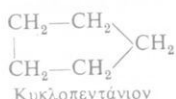
Σχ. 4. Σχηματικὴ παράστασις πετρελαιοπηγῆς

β) Ἰδιότητες καὶ σύστασις τοῦ ἄργου πετρελαίου

Ἀπὸ ἀπόψεως φυσικῶν ἰδιοτήτων, τὸ ἄργον πετρέλαιον εἶναι ὑγρὸν συνήθως πυκνότερον, καστανοκίτρινον ἢ καστανομέλαν, πρασινωποῦ φθο-

ρισμού, χαρακτηριστικής όσμης, ελαφρότερον του ύδατος και αδιάλυτον εις αυτό.

Αί χημικαί ιδιότητες αυτού εξαρτώνται βεβαίως εκ τής χημικής του συστάσεως. Ἡ σύστασις του πετρελαίου ποικίλλει ἀναλόγως τής ἡλικίας, του τρόπου και τής θερμοκρασίας του σχηματισμοῦ, κυρίως ὁμως ἀποτελεῖται ἀπὸ μίγμα ὑγρῶν ὑδρογονανθράκων, ἐντὸς τῶν ὁποίων ὑπάρχουν διαλελυμένοι ἀέριοι και στερεοὶ ὑδρογονάνθρακες. Τὰ Ἀμερικανικὰ πετρελαία συνίστανται κυρίως ἀπὸ παραφίνας, δηλ. ἀκύκλους κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας, ἐνῶ τὰ Ρωσικὰ κυρίως ἀπὸ κυκλοπαραφίνας, δηλ. κυκλικούς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας του τύπου C_nH_{2n} (ισομερεῖς πρὸς τὰ ἀλκένια), οἱ ὅποιοι καλοῦνται και **ναφθένια**. Τοιαῦτα σώματα εἶναι π.χ. τὰ



Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω ὄλα τὰ πετρελαία περιέχουν ἀκορέστους ὑδρογονάνθρακας και ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακας. Ἰδιαιτέρως πλούσια εἰς τοὺς τελευταίους (μέχρι 40%) εἶναι τὰ πετρελαία τής Ἰνδουησίας. Τέλος εἰς τὰ πετρελαία περιέχονται ὀξυγονοῦχοι, θειοῦχοι και ἄζωτοῦχοι ἐνώσεις.

Ἰδιαιτέραν σημασίαν ἔχει ἡ ἀνεύρεσις ἐντὸς του πετρελαίου ἰσθίου, σεξουαλικῶν ὁρμονῶν και ἄλλων τινῶν σωμάτων. Τοῦτο συνηγορεῖ ὑπὲρ τής θεωρίας, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ πετρελαίον ἐσχηματίσθη ἀπὸ ζωικὰς και φυτικὰς πρώτας ὕλας. Τὸ **πλαγκτὸν** του θαλασσίου ὕδατος θεωρεῖται ὡς ἡ σπουδαιότερα τοιαύτη ὕλη. Τοῦτο συνίσταται ἐκ ζωικῶν και φυτικῶν μικροοργανισμῶν, εὐρισκομένων ἐντὸς τῶν θαλασσῶν μέχρι βάθους πολλῶν ἑκατοντάδων μέτρων. Κατὰ διαφόρους γεωλογικὰς μεταβολὰς του στερεοῦ φλοιοῦ τής γῆς πλαγκτὸν ἐνεκλείσθη ἐντὸς αὐτοῦ και ἐκεῖ, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ὑψηλῶν πιέσεων και μετρίως ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν (~250°), τὰ συστατικά του (κυρίως αἱ πρωτεΐναι, οἱ ὕδατάνθρακες και τὰ λίπη) ἀποσυνετέθησαν και ἐσχημάτισαν τὸ πετρελαίον.

γ) Χρήσεις του πετρελαίου

Τὸ ἐκ τῶν πετρελαιοπηγῶν εξαγόμενον πετρελαίον χρησιμοποιεῖται πολλάκις ὡς καύσιμος ὕλη (δι' αὐτοκίνητα, πλοῖα, μηχανὰς Diesel κ.ἄ.), ὡς ἔχει ἡ ἀφοῦ ὑποστῆ πρόχειρον καθαρισμὸν με ἀραιὸν θεικὸν ὀξύ, ἀραιὰ διαλύματα ἀλκαλιῶν (π.χ. διάλυμα NaOH) και ὕδρω.

Διὰ τὴν καλύτεραν ὁμως ἀξιοποίησιν του τὸ ἀκάθαρτον πετρελαίον διαχωρίζεται εἰς διάφορα ἐπὶ μέρους προϊόντα, προτοῦ χρησιμοποιηθῆ. Ἡ κα-

ταλληλότης εκάστου προϊόντος δι' ώρισμένον σκοπόν εξαρτάται κυρίως από τας φυσικάς του ιδιότητας (σ.ζ., διαλυτική ικανότης, θερμοκρασία αναφλέξεως, ρευστότης, λιπαντική ικανότης κ.ά.). Αί φυσικαί ιδιότητες, όπως είδομεν (σελ. 29), μεταβάλλονται κανονικώς μετά του αριθμού των ατόμων του άνθρακος εις τὰ μόρια εκάστου προϊόντος. Διά τουτο εάν ό διαχωρισμός του πετρελαίου εις προϊόντα γίνη βάσει του αριθμού των ατόμων άνθρακος ή βάσει του σ.ζ., τό όποιον εξαρτάται εκ του αριθμού των ατόμων άνθρακος, θά έχη έπιτευχθή αυτόματως ό διαχωρισμός του πετρελαίου εις προϊόντα διαφόρων φυσικών ιδιοτήτων και συνεπώς καταλλήλων διά διαφόρους χρήσεις.

Ό διαχωρισμός ούτος δέν φθάνει βεβαίως μέχρι καθαρών υδρογονάνθρακων. Τουτό θά ήτο λιαν δύσκολον. Συνήθως άρκούμεθα εις μίγματα μικρού αριθμού σωμάτων, με παραπλησίας φυσικάς ιδιότητας. Ταύτα λαμβάνονται διά της καλουμένης κλασματικής ή αποστάξεως, ή όποία δίδει άποστάγματα (κλάσματα) με σ.ζ., κείμενον έντός ώρισμένων όρίων.

Τά πρώτα κλάσματα εύρισκουν εφαρμογήν κυρίως ως διαλύται και ως καύσιμοι ύλαι μηχανών. Εις τὰ κλάσματα ταύτα περιλαμβάνονται: 1. Ό πετρελαϊκός αιθήρ ή γοζολίνη, μίγμα υδρογονάνθρακων με 5 και 6 άτομα C. Έχει σ.ζ. 40 - 70° και χρησιμοποιείται ως διαλύτης. 2. Αί βενζίναι, μίγματα σωμάτων με 6 - 8 άτομα C και σ.ζ. 70 - 150°. Έξ αυτών ή καλουμένη ελαφρά βενζίνη χρησιμοποιείται ως καύσιμος ύλη διά μηχανάς άεροπλάνων, ή λιγροίνη και ή βαρεία βενζίνη χρησιμοποιούνται ως διαλύται και ως καύσιμοι ύλαι μηχανών αυτοκινήτων. 3. Τό φωτιστικόν πετρέλαιον, περιέχον υδρογονάνθρακας με 9 - 16 άτομα C. Έχει σ.ζ. 150 - 300° και εύρίσκει εφαρμογήν ως διαλύτης, ως καύσιμον μηχανών Diesel και ως φωτιστικόν.

Τά μέσα κλάσματα με σ.ζ. 300 - 360° αποτελούν τὰ όρυκτέλαια ή παραφινέλαια, τά όποία χρησιμοποιούνται ως λιπαντικά έλαια.

Τέλος τὰ άνώτερα κλάσματα με σ.ζ. άνω των 360° αποτελούν τό μαύρον, πισσώδες υπόλειμμα, τό όποιον παραμένει εις τόν άποστακτήρα.

Όλα τὰ άνωτέρω κλάσματα ύφίστανται περαιτέρω χημικόν καθάρισμόν (άν δέν έχη γίνη προηγούμενος εις τό άκάθαρτον πετρέλαιον). Ό καθαρισμός ούτος συνίσταται εις τήν πλύσιν με άραιόν θεικόν δξύ ή ύγρον διοξειδίου του θείου (SO₂) προς άφαίρεσιν βασικών συστατικών, έν συνεχεία με ύδωρ και τέλος με άραιόν διάλυμα καυστικού νατρίου και ύδωρ προς άφαίρεσιν όξίνων συστατικών.

Κατά τήν κατεργασίαν ταύτην τό προηγούμενος αναφερθέν υπόλειμμα της κλασματικής αποστάξεως δίδει τήν βαζελίνην, ή όποία χρησιμοποιείται ως λιπαντικόν και εις τήν φαρμακευτικήν και τήν παραφίνην, ή όποία χρησιμοποιείται ως μονωτικόν και διά τήν παρασκευήν κηρίων. Τέλος μετά τήν άφαίρεσιν της βαζελίνης και της παραφίνης από τό υπόλειμμα της αποστά-

ξεως παραμένει ή ασφαλτος, ή όποία χρησιμοποιείται διά την επίστρωσιν των οδών.

Η κλασματική απόσταξις του άκαθάρτου πετρελαίου και ό χημικός καθαρισμός των κλασμάτων αναφέρονται ως διύλις του πετρελαίου.

2. Συνθετική βενζίνη

Επειδή τα πολυτιμότερα κλάσματα του πετρελαίου είναι αί βενζίναι, αί όποϊαι αποτελοϋν μικρόν ποσοστόν του άκαθάρτου πετρελαίου (5 - 10%), ανεπτύχθησαν κατά τα τελευταία έτη μέθοδοι, διά των όποιων άφ' ενός δύναται νά αύξηθῆ τό ποσοστόν τουτο, άφ' έτέρου δύναται νά παρασκευασθῆ καθαρως συνθετική βενζίνη από άνθρακα και υδρογόνον.

α) Πυρόλυσις των πετρελαίων

Η πυρόλυσις (βλ. σελ. 30) έχει σκοπόν νά αύξηση τό ποσοστόν της βενζίνης, τό όποϊον λαμβάνομεν από τα πετρέλαια. Ούτω κατωρθώθη νά διπλασιασθῆ και πλέον τό ποσοστόν της βενζίνης έναντι των άλλων κλασμάτων.

Ός πρώται υλαι χρησιμοποιοϋνται τα ύψηλου σ.ζ. κλάσματα του πετρελαίου, δηλ. τα ύπολείμματα της κλασματικής άποστάξεως και κυρίως άκαθαρτον πετρέλαιον, από τό όποϊον άπεμακρύνθησαν μόνον τα χαμηλου σ.ζ. κλάσματα. Ταυτα θερμαίνονται εις ειδικάς συσκευάς εις 400 - 500° και ύψηλην πίεσιν, εις την ύγράν ή εις την άέριον κατάστασιν, όποτε διασπώνται εις μίγματα με μικρότερα μόρια και συνεπώς με χαμηλότερον σ.ζ.

Καταλυτική πυρόλυσις. Κατ' αυτην χρησιμοποιείται ειδικός καταλύτης, όποτε ή πρώτη ύλη θερμαίνεται páλιν εις 500°, αλλά ύπό πίεσιν μόνον 2 Atm.

Ός παράδειγμα πυρολύσεως δύναται νά αναφερθῆ και páλιν ή διάσπαισις του προπανίου (σελ. 30)

Η βενζίνη, ή όποία λαμβάνεται κατά την πυρόλυσιν, είναι μίγμα κεκορεσμένων και άκορέστων υδρογονανθράκων. Λόγω των άκορέστων αυτών υδρογονανθράκων δέν χρησιμοποιείται μόνον διά την κίνησιν των μηχανών, αλλά και διά την παρασκευην πολλών σπουδαιών σωμάτων, όπως αλκοολών, άκετόνης, βουταδιενίου, άπορρυπαντικών, άρωματικών ένώσεων.

β) Μέθοδος BERGIUS (ύγροποίησης του άνθρακος)

Κατά την μέθοδον αυτην άνθραξ μετατρέπεται εις κόνιν και άναμιγνύεται με όρυκτέλαιον. Η παχύρρευστος μάζα, ή όποία λαμβάνεται, θερμαίνεται με υδρογόνον εις 450° και εις ύψηλην πίεσιν 200 Atm. Τό προτόν με κλασματικήν απόσταξιν διαχωρίζεται εις βενζίνην, πετρέλαιον και όρυ-

κτέλειον. Το τελευταίον χρησιμοποιείται εκ νέου διά την ανάμιξιν με άνθρακα. Το όρυκτέλειον δέν λαμβάνει μέρος εις την αντίδρασιν, είναι όμως απαραίτητον διά να αιώρεται εντός αυτού ο άνθραξ.

Ἡ χρησιμοποίησις καταλύτου είναι δύσκολος, διότι δηλητηριάζεται ταχέως ἀπὸ τὸ θείον, τὸ ὁποῖον περιέχεται εἰς τὸν ἄνθρακα.

γ) Μέθοδος FISCHER - TROPSCHE

Ἡ μέθοδος ἀναχωρεῖ καὶ πάλιν ἀπὸ ἄνθρακα, τὸν ὁποῖον ὁμοῦ μετατρέπει εἰς ὕδραέριον, διὰ διαβίβασεως ὑδρατμῶν ὑπεράνω διαπύρου ἄνθρακος ($C+H_2O \rightarrow CO+H_2$).

Τὸ ὕδραέριον ὑπὸ πίεσιν καὶ μετὰ καταλύτας μεταλλοξειδία μετατρέπεται εἰς ὀξυγονούχους ἐνώσεις (ἀνωτέρας ἀλκοόλας), αἱ ὁποῖαι δι' ἀποβολῆς ὕδατος παρέχουν βενζίνην.

Κατὰ τὰς νεωτέρας μεθόδους ἡ ἐργασία γίνεται ἄνευ πίεσεως καὶ μετὰ καταλύτην νικέλιον ἢ κοβάλτιον, εἰς 200^ο περίπου, ὅποτε λαμβάνονται ἀπ' εὐθείας κεκορεσμένοι καὶ ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες:



Ἀπὸ τὸ μίγμα δι' ἀποστάξεως λαμβάνεται βενζίνη.

Αἱ δύο τελευταῖαι μέθοδοι παρασκευάζουν καθαρῶς συνθετικὴν βενζίνην μετὰ πρώτην ὕλην τὸν ἄνθρακα καὶ λύουν ὀριστικῶς τὸ πρόβλημα τῆς ἐξάντλησεως τῶν πετρελαίων. Ἐξ ἄλλου ἔχομεν καὶ καλυτέραν ἐκμετάλλευσιν τῆς θερμαντικῆς ἰσχύος τοῦ ἄνθρακος. Ἡ πυρόλυσις ἀντιθέτως χρησιμοποιεῖ ὡς πρώτην ὕλην τὸ πετρέλαιον, ἡ ἐξάντλησις τοῦ ὁποῖου προβλέπεται ταχεῖα. Τέλος διὰ τὴν ἀναπλήρωσιν τῆς βενζίνης ἔχουν προταθῆ τὸ ἄνυδρον οἶνόπνευμα καὶ δύο ὑδρογονομένα παράγωγα τοῦ ναφθαλίνιου, ἡ τετραλίνη καὶ ἡ δεκαλίνη (βλ. Κεφ. XII, 3).

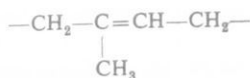
3. Καουτσούκ

Προέλευσις καὶ παρασκευὴ. Καουτσούκ ἢ ἐλαστικὸν κόμμι εἶναι τὸ κόμμι, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται ἀπὸ διάφορα τροπικὰ δένδρα καὶ κυρίως ἀπὸ εἶδος δένδρων τῆς Βραζιλίας (καουτσουκόδεन्द्रα). Δι' ἔντομῶν ἐπὶ τοῦ φλοιοῦ τῶν δένδρων αὐτῶν λαμβάνεται ὁπός, ὁ ὁποῖος καλεῖται **latex**. Εἶναι παχύρρευστον λευκωπὸν ὑγρὸν, περιέχον ὕδωρ καὶ 30-40% περίπου καουτσούκ ὑπὸ μορφήν κολλοειδοῦς διασποράς. Περιέχει ἀκόμη εἰς μικρὰ ποσὰ σάκχαρα, πρωτεΐνας, ἀνόργανα ἄλατα κ.ἄ.

Διὰ θερμάνσεως τοῦ **latex** ἢ διὰ προσθήκης ὀξέος ὀξέως λαμβάνει χῶραν **θρόμβωσις** τοῦ καουτσούκ, τὸ ὁποῖον οὕτως ἀποχωρίζεται ἀπὸ τὸ ὕδωρ

καί τὰ ἄλλα συστατικά τοῦ **latex** ὡς τυρώδης, ἐλαστική μᾶζα, καλουμένη **ἀκατέργαστον καουτσούκ**.

Χημική σύστασις καὶ σύνταξις τοῦ καουτσούκ. Τὸ ἀκατέργαστον καουτσούκ εἶναι ἀκόρεστος ὑδρογονάνθραξ μὲ τύπον $(C_5H_8)_x$. Τὸ μοριακὸν τοῦ βάρους δὲν εἶναι ἀκριβῶς γνωστὸν, πάντως εἶναι πολὺ μέγαλον. Διάφορα πειραματικά δεδομένα ὀδηγοῦν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι οἱ οἰκοδομικοὶ λίθοι C_5H_8 , οἱ ὅποιοι ἀποτελοῦν τὸ μόριον τοῦ καουτσούκ, εἶναι εἰς τὴν πραγματικότητα **ρίζαι ἰσοπρενίου**:



Μερικὰ ἀπὸ τὰ δεδομένα αὐτὰ εἶναι: α) Ὁ ἐμπειρικὸς τύπος τοῦ καουτσούκ εἶναι ὁ αὐτὸς μὲ τοῦ ἰσοπρενίου, β) κατὰ τὴν θερμικὴν διάσπασιν τοῦ καουτσούκ λαμβάνεται ἰσοπρένιον, γ) τὸ ἰσοπρένιον πολυμεριζόμενον δίδει μᾶζαν, ὁμοιάζουσαν μὲ τὸ καουτσούκ κ.ἄ.

Οὕτω σήμερον παραδεχόμεθα ὅτι τὸ μόριον τοῦ καουτσούκ ἀποτελεῖται ἀπὸ μέγαλον ἀριθμὸν (200 - 4.000) ριζῶν ἰσοπρενίου, αἱ ὅποιαί ἐνοῦνται, σχηματίζουσαι εὐθεῖαν καὶ ἀνοικτὴν ἄλυσιν.

Χρήσεις τοῦ καουτσούκ. Τὸ ἀκατέργαστον καουτσούκ ἄνευ προηγουμένης κατεργασίας εἶναι ἐλάχιστα χρήσιμον καὶ τοῦτο διότι ἔχει μικρὰν ἐλαστικότητα, εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν καθίσταται εὐθραυστον, εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν γίνεται κολλῶδες, προσβάλλεται ἀπὸ τὰ χημικὰ ἀντιδραστήρια καὶ τοὺς ἀτμοὺς τῶν διαλυτικῶν μέσων.

Διὰ τὴν βελτίωσιν τῶν φυσικῶν καὶ μηχανικῶν τοῦ ἰδιοτήτων τοῦ καουτσούκ ὑποβάλλεται εἰς κατεργασίαν, ἡ ὁποία καλεῖται **βουλκανισμός**. Συνίσταται εἰς τὴν θέρμανσιν τοῦ καουτσούκ μὲ θεῖον εἰς 140° ἐπὶ 2 - 3 ὥρας (**θερμὸς βουλκανισμός**). Ὁ βουλκανισμὸς γίνεται καὶ διὰ τῆς ἐμβαπτίσεως τοῦ καουτσούκ εἰς χλωροθεῖαν, SCl_2 , διαλελυμένον εἰς διθειάνθρακα, CS_2 (**ψυχρὸς βουλκανισμός**). Κατὰ τὸν βουλκανισμὸν προστίθενται εἰς τὸ καουτσούκ καὶ διάφορα ἀνόργανα συστατικά, ὅπως ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 , αἰθάλη καὶ χρώματα.

Τὸ βουλκανισμένον καουτσούκ εἶναι ἐλαστικὸν καὶ εἰς ὑψηλὰς καὶ εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, εἶναι ἀρκετὰ ἀνθεκτικὸν πρὸς τὰ χημικὰ ἀντιδραστήρια καὶ τὰ διαλυτικὰ μέσα καὶ ἔχει μεγαλύτερον μοριακὸν βάρους ἀπὸ τὸ ἀκατέργαστον.

Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν κατασκευὴν ἐπισώτρων καὶ ἀεροθαλάμων διὰ τροχοῦς αὐτοκινήτων, ἀεροπλάνων καὶ ἐλκυστήρων. Διὰ τὴν κατασκευὴν ἐλαστικῶν σωλῆνων, ὑποδημάτων, ἀθλητικῶν εἰδῶν, ἀδιαβρόχων κλπ.

Διὰ προσθήκης μεγάλης ποσότητος θεῖου, μέχρι 30% περίπου, εἰς τὸ

ἀκατέργαστον καουτσούκ λαμβάνεται σκληρά, κερατοειδῆς μᾶζα, ἢ ὁποία καλεῖται **ἐβονίτης**. Ὁ ἐβονίτης κατεργάζεται εἰς τὸν τόννον καὶ χρησιμοποιεῖται κυρίως ὡς μονωτικὸν καὶ διὰ τὴν κατασκευὴν διαφόρων ἀντικειμένων.

Συνθετικὸν καὶ τεχνητὸν καουτσούκ. Εἶδομεν (σελ. 46) ὅτι τοιαῦτα καουτσούκ παρασκευάζονται διὰ πολυμερισμοῦ τοῦ βουταδιενίου καὶ ἰσοπρενίου, τῆ ἐπιδράσει θερμότητος, φωτὸς ἢ ὀξέων.

Τὸ λαμβανόμενον ἐκ τοῦ ἰσοπρενίου καλεῖται **συνθετικὸν καουτσούκ**, διότι ἔχει, ὄχι μόνον ἰδιότητα προσομοίους πρὸς τὸ φυσικόν, ἀλλὰ καὶ τὴν αὐτὴν σύστασιν. Τὸ λαμβανόμενον ἐκ τοῦ βουταδιενίου εἶναι **τεχνητὸν καουτσούκ**, διότι ἔχει μόνον ἰδιότητα ἀναλόγους πρὸς τὸ φυσικόν, ὄχι ὅμως καὶ τὴν αὐτὴν σύστασιν.

Τὸ ἐκ τοῦ βουταδιενίου τεχνητὸν καουτσούκ καλεῖται γενικῶς **buna**, ὑποβάλλεται εἰς βουλκανισμόν καὶ παρέχει προϊόντα μὲ ἐξαιρετικὰς φυσικὰς καὶ μηχανικὰς ἰδιότητας. Ὡς πρὸς τὴν ἀντοχὴν δὲ καὶ τὴν ἀνθεκτικότητα πρὸς τὰ ἀντιδραστήρια ὑπερέχει τοῦ φυσικοῦ. Διὰ πολυμερισμοῦ μίγματος βουταδιενίου καὶ στυρολίου (Κεφ. XII, 3) λαμβάνεται τὸ buna S, τὸ ὁποῖον εἶναι τὸ πλέον προσόμοιον πρὸς τὸ φυσικὸν καουτσούκ.

4. Γουταπέрка

Εἶναι προϊόν πολὺ συγγενὲς πρὸς τὸ καουτσούκ. Λαμβάνεται ἀπὸ ὀριμένα τροπικὰ δένδρα. Ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν αὐτὸν τύπον $(C_5H_8)_x$ μὲ τὸ καουτσούκ, διαφέρει ὅμως ἀπὸ αὐτὸ κατὰ τὸ ὅτι εἶναι σκληρὸν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν, περὶ τοὺς 100° ὅμως καθίσταται μαλακὸν καὶ εὐπλαστον. Δὲν διαπερᾶται ἀπὸ τὸ ὕδωρ καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς μονωτικὸν διὰ τὴν περικάλυψιν καλωδίων, τὴν κατασκευὴν μονωτικῶν ταινιῶν κλπ.

5. Ἀνακεφαλαίωσις ὕδρογονανθράκων

Αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἐξητάσθησαν μέχρι τοῦδε περιεῖχον μόνον ἄνθρακα καὶ ὕδρογόνον (**ὕδρογονάνθρακες**).

Αἱ χημικαὶ ἰδιότητες τῶν ἐνώσεων αὐτῶν ἐξαρτῶνται κυρίως ἐκ τοῦ τρόπου τῆς συνδέσεως τῶν ἀτόμων τοῦ ἄνθρακος εἰς τὸ μόριον. Ἐὰν ὅλα τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος ἐνοῦνται δι' ἀπλῶν δεσμῶν, τὰ σῶματα εἶναι χημικῶς ἀδρανῆ καὶ σταθερά. Αἱ μόναι ἀντιδράσεις, τὰς ὁποίας δίδουν σχετικῶς εὐκόλως, εἶναι ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως (**κεκορμεσμένοι ὕδρογονάνθρακες** ἢ **ὕδρογονάνθρακες τῆς σειρᾶς τοῦ μεθανίου** ἢ **παραφίνοι** ἢ κατὰ Γενεὺν **ἀλκάνια**). Ὁ γενικὸς τῶν τύπος εἶναι C_nH_{2n+2} , τὸ δὲ ὄνομά τῶν λήγει εἰς **-άνιον**.

Ἐὰν ὅμως δύο τουλάχιστον ἄτομα ἄνθρακος εἰς τὸ μόριον ἐνοῦνται διὰ

διπλοῦ ἢ τριπλοῦ δεσμοῦ, τότε τὰ σώματα εἶναι χημικῶς δραστηκώτατα καὶ παρέχουν κυρίως ἀντιδράσεις προσθήκης (ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες). Κατὰ τὰς ἀντιδράσεις αὐτὰς λαμβάνονται ὡς τελικὰ προϊόντα εἴτε κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες, εἴτε παράγωγα αὐτῶν. Τρεῖς εἶναι αἱ κυριώτεραι ὁμόλογοι σειραὶ τῶν ἀκορεστων ὑδρογονανθράκων :

1. Ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες μὲ ἓνα διπλοῦν δεσμόν ἢ ὀλεφίνας ἢ ἀλκυλένια ἢ κατὰ Γενεῦν ἄλκένια. Γενικὸς τύπος: C_nH_{2n-2} . Τὸ ὄνομά των λήγει ἐμπειρικῶς μὲν εἰς -*υλένιον*, κατὰ Γενεῦν δὲ εἰς -*ένιον*.

2. Ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες μὲ δύο διπλοῦς δεσμοὺς ἢ κατὰ Γενεῦν ἀλκαδιένια. Γενικὸς τύπος: C_nH_{2n-4} . Τὸ ὄνομά των λήγει εἰς -*διένιον*.

3. Ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες μὲ ἓνα τριπλοῦν δεσμόν ἢ κατὰ Γενεῦν ἀλκίνια. Γενικὸς τύπος: C_nH_{2n-6} . Τὸ ὄνομά των λήγει εἰς -*ίνιον*.

Αἱ δύο τελευταῖαι ὁμόλογοι σειραὶ εἶναι μεταξύ των ἰσομερεῖς.

Εἰς τὰ ἐπόμενα πέντε Κεφάλαια θὰ ἐξετάσωμεν ὀργανικὰς ἐνώσεις, ἀποτελουμένας ἀπὸ ἄνθρακα, ὑδρογόνου καὶ ὀξυγόνου. Αἱ ιδιότητες τῶν ἐνώσεων αὐτῶν, ἰδίως αἱ χημικαί, ἐξαρτῶνται τώρα, ὄχι μόνον ἀπὸ τὸν τρόπον συνδέσεως τῶν ἀτόμων τοῦ ἄνθρακος, ἀλλὰ κυρίως ἀπὸ τὸν τρόπον συνδέσεως τῶν ἀτόμων τοῦ ὀξυγόνου εἰς τὸ μόριον. Τὰ ἄτομα τοῦ ὀξυγόνου, ὅπως καὶ τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος, εἶναι δυνατόν νὰ ἐνοῦνται πρὸς τὰ ὑπόλοιπα ἄτομα τοῦ μορίου εἴτε δι' ἁπλῶν, εἴτε διὰ διπλῶν δεσμῶν. Ὅταν ἐνοῦνται δι' ἁπλῶν δεσμῶν, αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις καλοῦνται ἀλκοόλαι καὶ αἰθέρες. Τὸ ἀντικείμενον τοῦ ἐπομένου Κεφαλαίου εἶναι ἀκριβῶς τὰ σώματα αὐτά.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Πῶς ἐσχηματίσθη τὸ πετρέλαιον καὶ ἀπὸ ποίας πρώτας ὕλας; Ποία ἡ χημικὴ σύστασις τοῦ πετρελαίου; Κατὰ τί διαφέρουν τὰ Ἀμερικανικὰ πετρέλαια ἀπὸ τὰ Ρωσικὰ; Τί εἶναι ναφθίνη;

2. Ποίας ἀριότητος καὶ ὑγρὰς βιομηχανικὰς καυσίμους ὕλας γνωρίζετε; Ποία ἡ πρόβλεψις ἐκάστης τούτων; Ποία ἡ εὐρύτερον χρησιμοποιουμένη ὑγρὰ καύσιμος ὕλη, πῶς παρασκευάζεται συνθετικῶς καὶ ποῖαι αἱ ἐν ἀνάγκη ἀναπληρωματικαὶ ταῦτης;

(Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1963).

3. Ποῖαι ἐργασίαι περιλαμβάνονται ὑπὸ τὸ ὄνομα διύλισις τῶν πετρελαίων;

4. Ποῖα τὰ ἀποστάγματα τοῦ πετρελαίου; Ποία ἡ εἰς ἄνθρακα περιεκτικότης τῶν ὑδρογονανθράκων αὐτῶν καὶ ποῦ χρησιμοποιεῖται ἕκαστον;

(Πολ. Μηχ. Παν. Θεσ., 1963).

5. Πῶς δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν καλυτέρα ἐκμετάλλευσιν τῆς θερμαντικῆς ἰσχύος τοῦ ἄνθρακος;

6. Ποῖαι αἱ μέθοδοι παρασκευῆς συνθετικῆς βενζίνης;

(Πολ. Μηχ. Παν. Θεσ., 1959. Γεωπ. Παν. Θεσ., 1961. Μαθημ. Παν. Θεσ.).

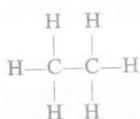
7. Ποία ἡ χημικὴ σύστασις καὶ ἡ σύνταξις τοῦ φυσικοῦ καυστοῦ;

8. Τί εἶναι ἐβονίτης καὶ τί γουταπέρκα; Ποῦ χρησιμοποιοῦνται τὰ σώματα αὐτά;

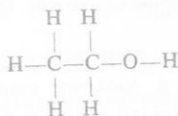
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ V

Ἄλκοόλαι καὶ αἰθέρες

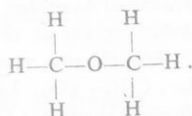
Ἐντὸς μορίου ἀποτελουμένου ἀπὸ ἄτομα ἄνθρακος καὶ ὑδρογόνου δύνανται νὰ συγκρατηθοῦν δι' ἀπλῶν δεσμῶν ἄτομα ὀξυγόνου, ἔαν φαντασθῶμεν ὅτι τὰ τελευταῖα παρεμβάλλονται εἴτε μεταξὺ ἑνὸς ἀτόμου ἄνθρακος καὶ ἑνὸς ὑδρογόνου, ὁπότε προκύπτουν αἱ ἄλκοόλαι, εἴτε μεταξὺ δύο ἀτόμων ἄνθρακος, ὁπότε προκύπτουν οἱ αἰθέρες. Π.χ.:



Ἵδρογονάνθραξ



Ἄλκοόλη



Αἰθήρ

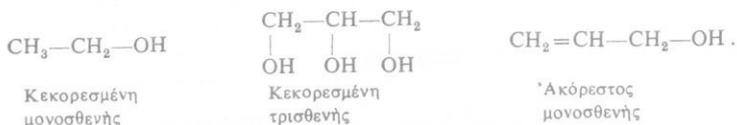
Εἰς τὰς ἄλκοόλας λοιπὸν τὸ ἄτομον τοῦ ὀξυγόνου ἐνοῦται διὰ τῆς μᾶς μονάδος συγγενείας μὲ ἄτομον C καὶ διὰ τῆς ἕλλης μὲ ἄτομον H, ἐνῶ εἰς τοὺς αἰθέρας καὶ διὰ τῶν δύο μονάδων συγγενείας μὲ ἄτομα C.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω γίνεται ἀντιληπτὸν ὅτι ἡ χαρακτηριστικὴ ὁμάς τῶν ἄλκοολῶν εἶναι —O—H, καλεῖται δὲ ἡ ὁμάς αὕτη ὑδροξύλιον.

Ἄντι νὰ θεωρήσωμεν τὰς ἄλκοόλας ὅτι προέρχονται ὡς ἀνωτέρω διὰ παρεμβολῆς ἀτόμων O μεταξὺ C καὶ H τοῦ ὑδρογονάνθρακος, δυνάμεθα νὰ τὰς θεωρήσωμεν ὅτι προκύπτουν δι' ἀντικαταστάσεως ἀτόμου H τοῦ ὑδρογονάνθρακος ἀπὸ —O—H. Δὲν ἔχει βεβαίως σημασίαν ποῖον ἀπὸ τοὺς ἀνωτέρω δύο τρόπους θὰ χρησιμοποιήσωμεν διὰ νὰ λάβωμεν τὸν τύπον τῆς ἄλκοόλης ἐκ τοῦ τύπου τοῦ ὑδρογονάνθρακος. Ὅπως καὶ ἄλλοτε παρατηρήσαμεν (σελ. 23), οἱ τρόποι αὗτοι εἶναι καθαρῶς σχηματικοί, διευκολύνοντες τὴν κατάταξιν καὶ συστηματοποίησιν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Δὲν εἶναι τρόποι παρασκευῆς ἄλκοολῶν ἀπὸ ὑδρογονάνθρακας εἰς τὸ ἐργαστήριον.

Ἡ ἀντικατάστασις δύναται νὰ ἐπεκταθῆ εἰς δύο, τρία ἢ καὶ περισσότερα H ἀπὸ ἰσάριθμα —OH, ὁπότε προκύπτουν αἱ καλούμεναι **δισθενεῖς, τρισθενεῖς** καὶ γενικῶς **πολυθενεῖς** ἄλκοόλαι. Περαιτέρω ἡ ἀντικατάστασις αὕτη δὲν περιορίζεται εἰς τοὺς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας, ἀπὸ τοὺς ὁποίους

προέρχονται **κεκορεσμένοι** αλκοόλοι, αλλά δύναται νά γίνη και εις άκορέστους ύδρογονάνθρακας, όποτε αί προκύπτουσαι αλκοόλοι καλοϋνται **άκορεστοι**. Παραδείγματα αλκοολών διαφόρων κατηγοριών είναι τά εξής :



1. Κεκορεσμένοι μονοσθενείς αλκοόλοι

Άφου ό γενικός τύπος τών κεκορεσμένων ύδρογονανθράκων είναι $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, ό γενικός τύπος τών κεκορεσμένων μονοσθενών αλκοολών θά είναι $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ή ROH . Έκ του τύπου τούτου συνάγεται ότι αί αλκοόλοι αύται δύναται νά θεωρηθούν και ώς μονοαλκυλιωμένα παράγωγα του ύδατος HOH . Πράγματι αί αλκοόλοι έχουν ώρισμένας κοινάς ιδιότητες και με τούς ύδρογονάνθρακας και με τώ ύδωρ.

Έάν εις τόν γενικόν τύπον ROH θέσωμεν όπου $\text{R}-:$ CH_3- , C_2H_5- , C_3H_7- , C_4H_9- κλπ., λαμβάνεται ή όμόλογος σειρά τών κεκορεσμένων μονοσθενών αλκοολών: CH_3OH μεθυλική αλκοόλη, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ αιθυλική αλκοόλη, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ προπυλική αλκοόλη, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ βουτυλική αλκοόλη κ.ο.κ.

α) Ίσομέρεια και όνοματολογία

Τά κοινά όνόματα τών αλκοολών αυτών, τά όποια δίδονται άνωτέρω, προκύπτουν άπό τώ όνομα του άλκυλιου και την λέξιν *άλκοόλη*.

Αί ίσομέρεια, αί όποια εμφανίζονται έδω είναι και ίσομέρεια αλύσεως (βλ. σελ. 24) και ίσομέρεια θέσεως της χαρακτηριστικής όμάδος (βλ. σελ. 37). Εις τά δύο πρώτα μέλη δέν εμφανίζονται ίσομέρεια. Ή $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ εμφανίζεται εις δύο ίσομερεις μορφάς, αναλόγως της θέσεως του $-\text{OH}$:

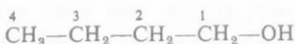


Κανονική προπυλική αλκοόλη

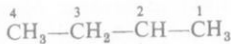


Ίσοπροπυλική αλκοόλη

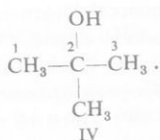
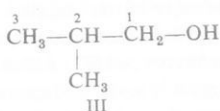
Διά την $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ είναι δυνατά τέσσαρα ίσομερη, τά όποια περιέχουν είτε εύθειαν άνθρακικην άλυσιν (I, II), είτε διακλαδουμένην (III, IV):



I



II



Τὰ I καὶ II εἶναι ἰσομερῆ θέσεως, ἐνῶ τὰ I καὶ III ἰσομερῆ ἀλύσεως.

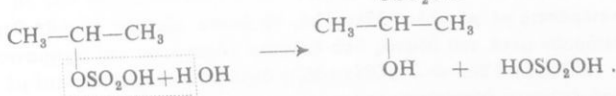
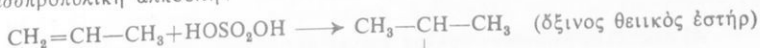
Τὰ συστηματικὰ ὀνόματα τῶν ἀλκοολῶν λαμβάνονται ἀπὸ τὰ ὀνόματα τῶν ἀντιστοίχων ὑδρογονανθράκων δι' ἀλλαγῆς τῆς καταλήξεως ἀπὸ -ιον εἰς -όλη. Ἡ κατάληξις -όλη λοιπὸν δεικνύει τὴν παρουσίαν -OH εἰς τὸ μόριον. Ἡ θέσις τοῦ -OH δεικνύεται καὶ πάλιν μὲ ἀριθμούς. Ἡ ἀριθμησις τῆς ἀνθρακικῆς ἀλύσεως ἀρχίζει πάντοτε ἀπὸ τὸ ἄκρον τὸ πλησιέστερον πρὸς τὴν χαρακτηριστικὴν ὁμάδα, ὅπως καὶ εἰς τὰ ἄλκένια. Οὕτω τὰ συστηματικὰ ὀνόματα τῶν τεσσάρων ἰσομερῶν C₄H₉OH εἶναι :

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| I βουτανόλη-1 | II βουτανόλη-2 |
| III 2-μεθυλο-προπανόλη-1 | IV 2-μεθυλο-προπανόλη-2. |

β) Προέλευσις καὶ παρασκευὴ

Ἡ μεθυλικὴ καὶ ἡ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη ἀπαντοῦν ἐλευθέραι εἰς διάφορα φυτὰ. Μέσαι καὶ ἀνώτεραι ἀλκοόλαι εὐρέθησαν ὡς συστατικὰ αἰθεριῶν ἐλαίων καὶ κηρῶν. Ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ τῶν ἀλκοολῶν γίνεται κυρίως ἀπὸ ἄλκένια καὶ ἀπὸ ἀλκυλαλογονίδια.

1. Ἀπὸ ἄλκένια. Εἶδομεν (σελ. 40) ὅτι διὰ τῆς προσθήκης θεικοῦ ὀξέος εἰς τὸ αἰθυλένιον καὶ ἐν συνεχείᾳ ὑδρολύσεως τοῦ σχηματιζομένου ἐστέρος λαμβάνεται αἰθυλικὴ ἀλκοόλη. Μὲ τὴν μέθοδον αὐτὴν δυνάμεθα ἀπὸ ἄλλα ἄλκένια νὰ λάβωμεν ἄλλας ἀλκοόλας. Π.χ. ἀπὸ προπένιον λαμβάνεται ἰσοπροπυλικὴ ἀλκοόλη :



2. Ἀπὸ ἀλκυλαλογονίδια δι' ἐπιδράσεως ὕδροξειδίου τοῦ ἀργύρου :



γ) Φυσικαὶ ἰδιότητες

Ἡ ὁμόλογος σειρά τῶν ἀλκοολῶν εἶναι τυπικὴ περίπτωσης, δεικνύου-

σα ότι αί φυσικαί ιδιότητες των οργανικῶν ἐνώσεων δὲν ἐξαρτῶνται μόνον ἀπὸ τὸ μοριακὸν βῆρος, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὴν σύνταξιν αὐτῶν (πρβλ. σελ. 29).

1. Σημεῖον ζέσεως. Αἱ ἀλκοόλαι ἔχουν σ.ζ. πολὺ ὑψηλότερον τῶν ἀντιστοίχων ὑδρογονανθράκων (Μεθανόλη 65°, μεθάνιον -161°. Αἰθανόλη 78°, αἰθάνιον -89°). Οὕτω τὰ πρῶτα μέλη εἶναι ἀχρῶα ὑγρὰ, εὐκίνητα, εὐχαρίστου ὀσμῆς. Τὰ μέσα μέλη (ἀπὸ C₅ καὶ ἄνω) εἶναι ἐλαιώδη ὑγρά, δυσσαρέστου ὀσμῆς καὶ τὰ ἀνώτερα στερεὰ καὶ ἄοσμα.

2. Διαλυτότης. Ἡ διαλυτότης τῶν ἀλκοολῶν εἰς τὸ ὕδωρ ἐλαττοῦται μετὰ ἀξινόμενον ἀριθμὸν ἀτόμων C καὶ ὑπακοῦει εἰς τὸν γενικὸν κανόνα ὅμοια διαλύονται εἰς ὅμοια. Αἱ ἀλκοόλαι περιέχουν εἰς τὸ μόριόν των ρίζαν ὑδρογονάνθρακος, R— καὶ τὴν ρίζαν τοῦ ὕδατος —OH. Εἰς τὰ κατώτερα μέλη, CH₃OH, C₂H₅OH καὶ C₃H₇OH, ὅπου τὸ R— εἶναι μικρὸν, τὸ —OH συνιστᾷ σημαντικὸν μέρος τοῦ μορίου καὶ τὰ σώματα ὁμοιάζουν μετὰ τὸ ὕδωρ, μετὰ τοῦ ὁποῦ καὶ ἀναμιγνύονται ὑπὸ πᾶσαν ἀναλογίαν. Ὅσον τὸ R— γίνεται μεγαλύτερον, τόσον ἀρχίζει νὰ ἐπικρατῇ ὁ χαρακτήρ τοῦ ὑδρογονάνθρακος καὶ ἡ διαλυτότης εἰς τὸ ὕδωρ ἐλαττοῦται. Οὕτως ἡ C₄H₉OH ἀναμιγνύεται μερικῶς μετὰ τοῦ ὕδατος, ἡ δὲ C₁₀H₂₁OH εἶναι πρακτικῶς ἀδιάλυτος εἰς αὐτό, ὅπως οἱ κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες.

Γενικῶς λοιπὸν τὸ ὑδροξύλιον εἶναι **ὑδρόφιλος** ὁμάς, ἐνῶ τὰ ἀλκύλια **ὑδρόφοβοι** ὁμάδες, δηλ. ἐμποδίζουν τὴν διάλυσιν τοῦ μορίου εἰς τὸ ὕδωρ. Ἐάν π.χ. σταγῶν μὴ διαλυομένης ἀλκοόλης τεθῇ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ὕδατος, ἐξαπλοῦται ἐπ' αὐτῆς, σχηματίζουσα στρῶμα πάχους ἐνὸς μορίου (**μονομοριακὸν στρῶμα**) μετὰ τὰ ὑδροξύλια τῶν μορίων ἐστραμμένα πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ὕδατος καὶ τὰ ἄκρα τῶν ἀλκυλίων πρὸς τὰ ἐπάνω, μακρὰν τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὕδατος.

δ) Χημικαὶ ιδιότητες

Αἱ ἀλκοόλαι δεικνύουν πολλὰς κοινὰς ἀντιδράσεις, ὀφειλομένας εἰς τὸ ὑδροξύλιον. Αἱ κυριώτεραι ἐξ αὐτῶν εἶναι:

1. Ἀντιδράσεις μετὰ μέταλλα. Μέταλλα, τὰ ὁποῖα εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἀντιδρῶν μετὰ τοῦ ὕδατος ὑπὸ ἐκκυσιν ὑδρογόνου καὶ σχηματισμὸν **ὑδροξειδίου** ($2\text{HOH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{HONa} + \text{H}_2$), ἀντιδρῶν ἀναλόγως καὶ μετὰ τὰς ἀλκοόλας ὑπὸ ἐκκυσιν ὑδρογόνου καὶ σχηματισμὸν **ἀλκοξειδίου** (**ἀλκοολικοῦ ἄλατος**):



Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν μόνον τὸ ὑδρογόνον τοῦ —OH ἀντικαθίσταται ἀπὸ μέταλλον (πρβλ. σελ. 14) καὶ οὕτως αἱ ἀλκοόλαι ὁμοιάζουν μετὰ τὸ ὕδωρ, παράγωγα τοῦ ὁποῦ καὶ θεωροῦνται.

Τὰ ἀλκοξειδία, RONa, ὁμοιάζουν μὲ τὰ ὑδροξειδία, HONa, ὄχι μόνον εἰς τὴν σύνταξιν καὶ τὸ ὄνομα (H ὑδρο-, R ἀλκ-), ἀλλὰ καὶ εἰς μίαν σπουδαίαν ἰδιότητα: Ὅπως τὰ ὑδροξειδία εἶναι ἰσχυραὶ ἀνόργανοι βάσεις, οὕτω καὶ τὰ ἀλκοξειδία εἶναι ἰσχυραὶ ὀργανικαὶ βάσεις (δέκται πρωτονίων). Πρέπει ὅμως νὰ χρησιμοποιοῦνται διαλελυμένα εἰς ἀλκοόλην, διότι εἰς τὸ ὕδωρ διασπῶνται. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο δέον νὰ τονισθῇ ὅτι αἱ ἀλκοόλαι δὲν εἶναι βάσεις, ἂν καὶ περιέχουν ὑδροξύλιον, διότι δὲν εἶναι ἤλεκτρολύται καὶ συνεπῶς τὸ ὑδροξύλιόν των δὲν ἀποδίδεται ὡς ἀνιὸν OH⁻.

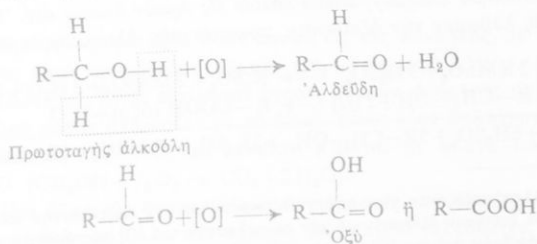
2. Ἀντιδράσεις μὲ ὀξέα. Αἱ ἀλκοόλαι ἀντιδρῶν μὲ ὀργανικὰ καὶ ὀξυγονοῦχα ἀνόργανα ὀξέα ὑπὸ ἀποβολὴν ὕδατος καὶ σχηματισμὸν ἐστέρων:



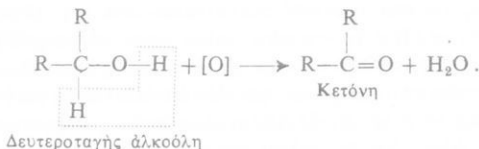
3. Ἀντιδράσεις μὲ ὑδραλογόνα (HCl, HBr, HI) καὶ ἀλογονοῦχον φωσφόν. Κατ' αὐτὰς τὸ -OH ὀλόκληρον ἀντικαθίσταται ἀπὸ ἀλογόνον, ὅποτε παράγονται ἀλκυλαλογονίδια:



4. Ὄξειδωσις. Κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῶν ἀλκοολῶν ἀπομακρύνονται ἐκ τοῦ μορίου δύο ὕδρογόνα, τὸ H τοῦ -OH καὶ ἓν H ἐκ τοῦ ἀτόμου τοῦ ἀνθρακος, πρὸς τὸ ὁποῖον ἐνοῦται τὸ -OH. Διὰ τοῦτο, ἐνῶ ὄλαι αἱ προηγούμεναι ἀντιδράσεις ἐξαρτῶνται μόνον ἀπὸ τὴν παρουσίαν τοῦ -OH, ἡ ὀξειδωσις τῶν ἀλκοολῶν ἐξαρτᾶται καὶ ἀπὸ τὸ ἄτομον τοῦ ἀνθρακος, πρὸς τὸ ὁποῖον ἐνοῦται τὸ ὑδροξύλιον. Ἐὰν τὸ ἄτομον τοῦτο τοῦ ἀνθρακος ἐνοῦται μὲ ἓν ἀκύλιον καὶ δύο ὕδρογόνα, ἡ ἀλκοόλη καλεῖται πρωτοταγῆς καὶ παρέχει δι' ἡπίας ὀξειδώσεως ἀλδεῦδην, ἡ ὁποία ὀξειδοῦται περαιτέρω πρὸς ὀξύ, μὲ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθρακος:

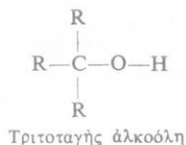


Εάν το άτομον του άνθρακος, πρὸς τὸ ὅποιον ἐνοῦται τὸ ὕδροξύλιον, εἶναι συνδεδεμένον μὲ δύο ἀγκύλια καὶ ἓν ὕδρογόνον, ἢ ἀλκοόλη καλεῖται **δευτεροταγῆς** καὶ δι' ἡπίας ὀξειδώσεως δίδει **κετόνην**, ἢ ὅποια δὲν ὀξειδοῦται περαιτέρω:

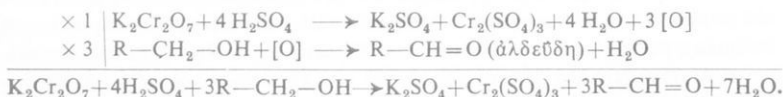


Τέλος ἐάν τὸ ἀναφερθὲν άτομον ἀνθρακος ἐνοῦται μὲ τρία ἀγκύλια καὶ οὐδὲν ὕδρογόνον, ἢ ἀλκοόλη καλεῖται **τριτοταγῆς** καὶ δὲν ὀξειδοῦται μὲ ἡπια ὀξειδωτικά μέσα. Διὰ τῆς ἡπίας ὀξειδώσεως λοιπὸν δυνάμεθα νὰ διακρίνωμεν ἐὰν ἀλκοόλη εἶναι **πρωτοταγῆς**, **δευτεροταγῆς** ἢ **τριτοταγῆς**.

Δύο σπουδαῖα ὀξειδωτικά μέσα, τὰ ὅποια χρησιμοποιοῦμεν εἰς τὸ Ὀργανικὸν ἐργαστήριον διὰ τὴν ὀξειδῶσιν τῶν ἀλκοολῶν, εἶναι:

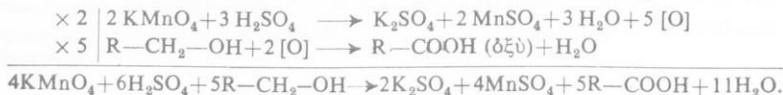


α) *Διάλυμα διχρωμικοῦ καλίου εἰς ἀραιὸν θεικὸν ὀξύ.* Τοῦτο ὀξειδώνει πρωτοταγῆ ἀλκοόλην πρὸς ἀλδεῦδην κατὰ τὸ σχῆμα*:



Παρατηροῦμεν ὅτι 1 Μοί $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ δύναται νὰ ὀξειδώσῃ 3 Μοί ἀλκοόλης. Ὅτι ἡ ἀλκοόλη ὀξειδοῦται γίνεται ἀντιληπτὸν ἀπὸ τὴν ἀλλαγὴν τοῦ χρώματος τοῦ διαλύματος ἀπὸ πορτοκαλλόχρουν ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) εἰς πράσινον ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$).

β) *Διάλυμα ὑπερμαγγανικοῦ καλίου εἰς ἀραιὸν θεικὸν ὀξύ.* Ἐδῶ, ὡς παράδειγμα, ἄς λάβωμεν τὴν ὀξειδῶσιν πρωτοταγοῦς ἀλκοόλης πρὸς ὀξύ:



* Πολλαπλασιάζομεν τὴν πρώτην ἐξίσωσιν μὲ τὸν συντελεστὴν τοῦ [O] τῆς δευτέρας καὶ τὴν δευτέραν ἐξίσωσιν μὲ τὸν συντελεστὴν τοῦ [O] τῆς πρώτης, ὥστε νὰ ἔχωμεν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων [O] εἰς τὰς δύο ἐξισώσεις, ὁπότε κατὰ τὴν ἀθροισμὸν αὐτῶν τὰ ὀξυγόνα ἀπαλειφονται.

Δηλ. 4 Mol $KMnO_4$ δύνανται να οξειδώσουν 5 Mol αλκοόλης. Ότι λαμβάνει χώραν οξείδωσις τῆς αλκοόλης γίνεται καὶ πάλιν ἐμφανὲς ἀπὸ τὴν ἀλλαγὴν τοῦ χρώματος τοῦ διαλύματος ἀπὸ ἐρυθροῦ ὀξυῶδες ($KMnO_4$) εἰς ἄχρουν ($MnSO_4$).

Με πολὺ ἰσχυρὰ οξειδωτικὰ μέσα, π.χ. χρωμικὸν ἀνυδρίτην (CrO_3), τὸσον τὰ παραγόμενα ὀξέα καὶ κετόναι, ὅσον καὶ αἱ τριτοταγεῖς αλκοόλαι οξειδοῦνται περαιτέρω, ἀλλὰ εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἡ οξείδωσις συνοδεύεται ἀπὸ διάσπασιν τῆς ἀνθρακικῆς ἀλύσεως.

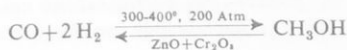
2. Μεθυλικὴ αλκοόλη (μεθανόλη, ξυλόπνευμα), CH_3OH

Ἀνευρίσκεται εἰς ἴχνην ἐλευθέρᾳ εἰς τὴν φύσιν, περισσότερον ὅμως ὑπὸ μορφὴν ἐστέρων. Σχηματίζεται κατὰ τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν τῶν ξύλων.

Παρασκευὴ. Ἄν καὶ ἡ μεθυλικὴ αλκοόλη δύναται νὰ παρασκευασθῆ κατὰ τὴν δευτέραν γενικὴν μέθοδον παρασκευῆς αλκοολῶν ἀπὸ CH_3I καὶ $AgOH$, ἡ μέθοδος αὕτη δὲν ἔχει πρακτικὴν σημασίαν. Σήμερον παρασκευάζεται εἰς τὴν βιομηχανίαν πολὺ εὐθηνότερον ἀπὸ τὸ CO καὶ κυρίως ἀπὸ τὸ ὕδραέριον.

1. Κατὰ τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν τῶν ξύλων λαμβάνονται ξυλάνθρακες καὶ ὕδαρες ἀπόσταγμα, τὸ ξύλοξος. Τοῦτο περιέχει 10% περίπου οξικὸν ὀξύ καὶ μικρότερα ποσὰ μεθυλικῆς αλκοόλης καὶ ἀκετόνης. Με γαλάκτωμα ἀσβέστου, $Ca(OH)_2$, δεσμεύεται τὸ οξικὸν ὀξύ, ἡ δὲ μεθυλικὴ αλκοόλη διαχωρίζεται ἀπὸ τὴν ἀκετόνην καὶ τὰ διάφορα ἄλλα πηκτικὰ προϊόντα με κλασματικὴν ἀπόσταξιν. Λόγω τῆς παρασκευῆς αὐτῆς καλεῖται καὶ ξυλόπνευμα.

2. Ἀπὸ τὸ ὕδραέριον (σελ. 19,53) παρασκευάζεται δι' ἐμπλουτισμοῦ εἰς ὕδρογόνον καὶ θερμάνσεως εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν καὶ λιάν ὑψηλὴν πίεσιν, παρουσίᾳ καταλύτου ($ZnO + Cr_2O_3$), ὁπότε λαμβάνεται μεθανόλη λιάν καθαρά καὶ με ἀρίστην ἀπόδοσιν:



Ἡ μέθοδος ὁμοιάζει, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὰς συνθήκας, μετὴν παρασκευὴν ἀμμωνίας κατὰ τὴν μέθοδον HABER ($N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$).

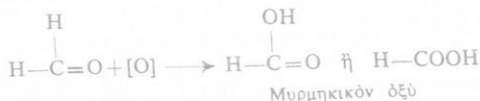
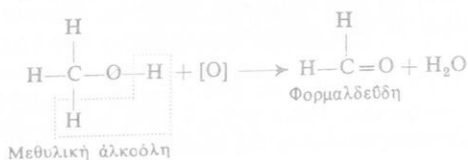
Ἰδιότητες. Εἶναι εὐκίνητον ὑγρὸν, ἄχρουν, ἀσθενοῦς ὀσμῆς, ἀναμιγνύομενον ὑπὸ πᾶσαν ἀναλογίαν μετὸ ὕδωρ. Εἶναι λιάν δηλητηριώδης, δυναμένη νὰ προκαλέσῃ τύφλωσιν καὶ θάνατον. Καίεται με φλόγα κυανῆν πρὸς CO_2 καὶ H_2O ($CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$).

Δίδει ὄλας τὰς ἀναφερθεῖσας ἀντιδράσεις τῶν αλκοολῶν, ἤτοι ἀντιδρᾶ μετὰ Na καὶ ἄλλα μέταλλα καὶ παρέχει ἀλκοξειδία (ἀλκοολικὰ ἄλατα), ἀντιδρᾶ μετὰ ὀξέα παρέχουσα ἐστέρας, με ὕδραλογόνα καὶ PCl_3 δίδουσα ἀλκυλαλογονί-

δια. Διά νά γράψωμεν τὰς χημικὰς ἐξισώσεις τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν δὲν ἔχομεν παρά εἰς τὴν θέσιν τοῦ R— νὰ θέσωμεν CH_3 — :



*Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ὀξειδῶσιν, εἶναι πρωτοταγῆς ἀλκοόλη καὶ ὀξειδουμένη παρέχει ἀλδεϋδην, ἢ ὅποια καλεῖται ἐιδικώτερον **φορμαλδεϋδη**, καὶ ὀξύ, καλούμενον **μυρμηκικόν**. Διά νά γράψωμεν τὴν ἐξίσωσιν ἄρκει εἰς τὴν γενικὴν ἐξίσωσιν τῆς ὀξειδῶσεως τῶν πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν (σελ. 61) νὰ ἀντικαταστήσωμεν τὸ R— διὰ τοῦ H— :



Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται ὡς διαλυτικὸν μέσον, διὰ τὴν μετουσίωσιν τοῦ οἴνουπνεύματος, διὰ τὴν παρασκευὴν φορμαλδεϋδῆς καὶ μυρμηκικοῦ ὀξέος. Ἡ χρησιμοποίησις τῆς διὰ τὴν παρασκευὴν ποτῶν ἢ καλλυντικῶν ἀπαγορεύεται ἀπολύτως.

3. Αἰθυλικὴ ἀλκοόλη (αἰθανόλη, οἴνουπνευμα), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Εὐρίσκεται εἰς ὅλα τὰ ἀλκοολοῦχα ποτά, ἐκ τῶν ὁποίων δύναται νά ληφθῆ δι' ἀποστάξεως.

α) Βιομηχανικὴ παρασκευὴ

Τὸ οἴνουπνευμα παρασκευάζεται βιομηχανικῶς ἀπὸ τὸ αἰθυλένιον, ἀπὸ τὸ ἀκετυλένιον καὶ ἀπὸ σάκχαρα.

1. 'Από τὸ αἰθυλένιον παρασκευάζεται διὰ προσλήψεως ὕδατος (σελ. 40, ιδιότης 4).

2. 'Απὸ τὸ ἀκετυλένιον παρασκευάζεται διὰ προσλήψεως ὕδατος (σελ. 43) καὶ ἀναγωγῆς τῆς παραγομένης ἀκεταλδεϋδης:



3. 'Απὸ σάκχαρα. Τὰ σάκχαρα εἶναι σώματα, τὰ ὁποῖα θὰ γνωρίσωμεν βραδύτερον (Κεφ. ΙΧ), τὰ σπουδαιότερα δὲ ἐξ αὐτῶν εἶναι ἡ γλυκόζη καὶ ἡ φρουκτόζη τοῦ τύπου $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Τὰ σώματα αὐτὰ ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ὀρισμένων πολυπλόκων ὀργανικῶν οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι καλοῦνται ἐνζυμα ἢ φυράματα, διασπῶνται πρὸς $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ καὶ CO_2 :



Τοιαῦται διασπάσεις καλοῦνται γενικῶς ζυμώσεις. Ἡ ἀνωτέρω διάσπασις καλεῖται ἀλκοολικὴ ζύμωσις καὶ τὰ ἐνζυμα διὰ τῶν ὁποίων προκαλεῖται φέρονται μὲ τὸ γενικὸν ὄνομα ζυμάση. Ἡ ζυμάση ἐκκρίνεται ἀπὸ εἰδικῶν μικροοργανισμῶν, τὸν ζυμομύκητα, ὁ ὁποῖος ὑπάρχει εἰς τὴν ζύμην.

Τὸ φαινόμενον τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως εἶναι πολὺ περισσότερον πολύπλοκον ἀπὸ ὅ,τι παριστᾷ ἡ ἀνωτέρω χημικὴ ἐξίσωσις. 'Απόδειξις διὸ δὲν σχηματίζονται μόνον $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ καὶ CO_2 , ἀλλὰ καὶ γλυκερίνη (3%), ἀκεταλδεϋδη, ἀνώτεραι ἀλκοόλαι κ.ἄ. Τὰ 95% ὁμως τῶν προϊόντων εἶναι ἀλκοόλη καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

Τὰ σάκχαρα τοῦ τύπου $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ λαμβάνονται εἴτε ἀπὸ τὴν σταφίδα, εἴτε ἀπὸ τὸ ἄμυλον.

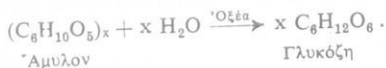
Ἡ σταφὴ ἐκχυλίζεται* μὲ θερμὸν ὕδωρ, τὸ ὁποῖον διαλύει καὶ παραλαμβάνει τὰ σάκχαρα. Σχηματίζεται οὕτω γλεϋκος, τὸ ὁποῖον διὰ προσθήκης ζύμης ὑφίσταται ἀλκοολικὴν ζύμωσιν. Τὸ ποσὸν τῆς ἀλκοόλης, τὸ ὁποῖον παράγεται, εἶναι περίπου τὸ ἡμισυ τοῦ βάρους τοῦ περιεχομένου σακχάρου. Τὸ ζυμαθὲν ὑγρὸν περιέχει 12% περίπου ἀλκοόλης, ἡ ὁποία ἀποχωρίζεται ἐκ τῶν ὑπολοίπων συστατικῶν, κυρίως τοῦ ὕδατος, διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως εἰς εἰδικὰς συσκευάς, τὰς στήλας. 'Απὸ τὰς στήλας δὲν λαμβάνομεν καθαρὰν ἀλκοόλην, ἀλλὰ μίγμα 95% ἀλκοόλης καὶ 5% ὕδατος (ἀλκοόλη 95%). Καθαρωτέρα ἀλκοόλη δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθῇ δι' ἀποστάξεως, διότι τὸ ἀνωτέρω μίγμα ζεεὶ εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν ἀπὸ τὴν καθαρὰν ἀλκοόλην.

* Ἐκχύλις εἶναι ὁ διαχωρισμὸς καὶ ἡ παραλαβὴ χημικῶν οὐσιῶν ἐκ μίγματος οὐσιῶν μὲ κατάλληλον διαλυτικὸν μέσον.

Ἀπόλυτος ἀλκοόλη, δηλ. ἄνυδρον οἰνόπνευμα, λαμβάνεται δι' ἀφαιρέσεως τοῦ ὑπολοίπου 5% τοῦ ὕδατος μὲ ὑγροσκοπικὰ σώματα, ὅπως ἡ ἄσβεστος (CaO) καὶ ὁ ἄνυδρος θεικὸς χαλκὸς (CuSO₄) ἢ μὲ μικρὰ ποσὰ νατρίου, τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ κατὰ προτίμησιν μὲ τὸ ὕδωρ.

Τὸ ὑπόλειμμα τῆς ζυμώσεως, μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τῆς ἀλκοόλης, καλεῖται βινάσσα καὶ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν τρυγικοῦ ὀξέος (Κεφ. VII, 7 δ).

Τὸ ἄμυλον, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται συνήθως ἀπὸ τὰ γεώμηλα, δὲν περιέχει ἔτοιμα ζυμώσιμα σάκχαρα C₆H₁₂O₆, δι' ἐπιδράσεως ὁμοῦ ὀξέων ἢ ἐνζύμων (διαφόρων τῆς ζυμάσης) διασπᾶται πρὸς γλυκόζην:



Δι' ἀλκοολικῆς ζυμώσεως τῆς οὕτω παραγομένης γλυκόζης λαμβάνεται αἰθυλικὴ ἀλκοόλη, ὅπως καὶ προηγουμένως.

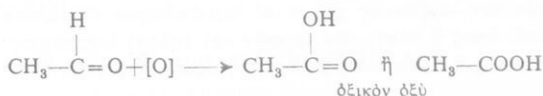
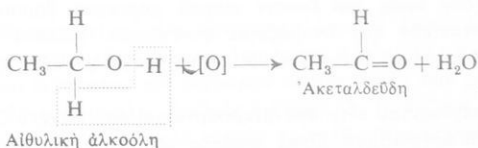
β) Φυσικαὶ ιδιότητες

Ἡ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη, ὅπως καὶ ἡ μεθυλική, εἶναι εὐκίνητον ὑγρὸν, ἄχρουν, εὐχαρίστου ὀσμῆς, ἀναμιγνυόμενον μὲ τὸ ὕδωρ εἰς κάθε ἀναλογίαν ὑπὸ σμίκρυνσιν τοῦ ὄγκου καὶ αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας. Εἶναι ἐξαίρετον διαλυτικὸν μέσον διὰ πολλὰ ὀργανικὰ καὶ ἀνόργανα σώματα, τὰ ὁποῖα δὲν διαλύονται εἰς τὸ ὕδωρ, π.χ. ρητίναι, ἰώδιον, χρώματα κ.ἄ. Διὰ τοῦτο χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τὰ ἐργαστήρια καὶ τὰ ἐργοστάσια.

γ) Χημικαὶ ιδιότητες

Ὅπως καὶ ἡ μεθυλικὴ ἀλκοόλη, ἀντιδρᾷ μὲ Na καὶ ἄλλα μέταλλα καὶ δίδει ἀλκοξειδία, ἀντιδρᾷ μὲ ὀξέα παρέχουσα ἔστερας, μὲ ὕδραλογόνα καὶ PCl₃, δίδουσα ἀλκυλαλογονίδια. Αἱ χημικαὶ ἐξισώσεις γράφονται εὐκόλως, ἐὰν ἐνθυμούμεθα τὰς τρεῖς πρώτας γενικὰς ιδιότητας τῶν ἀλκοολῶν καὶ θέσωμεν εἰς τὴν θέσιν τοῦ R— τὸ C₂H₅—.

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ὀξειδωσιν (4η ιδιότης), ἡ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη εἶναι πρωτοταγῆς ἀλκοόλη (CH₃—CH₂—OH), ὁπότε ὀξειδουμένη παρέχει κατ' ἀρχὰς ἀλδεϋδην, τὴν ἀκεταλδεϋδην, καὶ περαιτέρω ὀξύ, καλούμενον ὀξικόν. Διὰ τὰ γράψωμεν τὴν χημικὴν ἐξίσωσιν, πρέπει νὰ ἀντικαταστήσωμεν εἰς τὴν γενικὴν ἐξίσωσιν τὸ R— διὰ τοῦ CH₃—:



δ) Φυσιολογική ενέργεια

Λαμβανομένη έσωτερικώς ένεργεί διεγερτικώς, μεθυστικώς και εις μεγάλη ποσά δηλητηριωδώς, δυναμένη νά προκαλέση και τόν θάνατον άκόμη. Παρατεταμένη χρήςις, υπό μορφήν άλκοολούχων ποτών, προκαλεί τόν άλκοολισμόν.

ε) Χρήσεις

Χρησιμοποιείται κατ' έξοχήν διά τήν παρασκευήν άλκοολούχων ποτών, ώς διαλυτικόν μέσον, ώς καύσιμος ύλη, διά τήν πλήρωσιν θερμομέτρων, διά τήν παρασκευήν κολώνιας κ.ά.

στ) Φωτιστικόν οινόπνευμα

Πρός διάκρισιν τοϋ οίνοπνεύματος, τό όποιον χρησιμοποιείται ώς καύσιμος ύλη και εις τήν βιομηχανίαν, άπό τό χρησιμοποιούμενον διά τήν παρασκευήν άλκοολούχων ποτών, εις τό όποιον επιβάλλεται βαρεΐα φορολογία, ύφίσταται τοϋτο **μετουσίωσιν**, δηλ. καθίσταται άκατάλληλον προς πόσιν, άνευ μεταβολής των άλλων ιδιοτήτων του. 'Η μετουσίωσις γίνεται διά προσθήκης ξυλοπνεύματος, πετρελαίου και κυανού χρώματος προς διάκρισιν. Τό οϋτω μετουσιωμένον οινόπνευμα καλεΐται **φωτιστικόν οινόπνευμα**.

4. Ζυμώσεις και ένζυμα (φυράματα)

α) Γενικά

Ζυμώσεις καλοϋνται διασπάσεις πολυσυνθέτων όργανικών οϋσιών εις άλλα άπλουστέρας, αι όποιαι επιτελοϋνται με τήν βοήθειαν των ένζύμων ή **φυραμάτων**.

Τά ένζυμα άνήκουν εις τας πρωτεΐνας και έχουν οϋτω μεγάλον μορια-

κόν βάρος. Περιέχουν όμως και ένωση μικρού μοριακού βάρους, ή όποια είναι τό δρών συστατικών και ονομάζεται **συνένζυμον**. Τοιαύτα συνένζυμα έδειχθη ότι είναι ώρισμένοι βιταμίναι και τοϋτο εξηγεί μερικώς τήν δράσιν τών βιταμινών.

Τά ένζυμα εκκρίνονται είτε από μικροοργανισμούς, όπως ό ζυμομύκης, είτε από άδένας τοϋ οργανισμού. Είναι σώματα σπουδαιότατα, διότι μέ τήν βοήθειάν των λαμβάνουν χώραν αί περισσότεραι αντιδράσεις εντός τοϋ οργανισμού, όπως ή πέψις τών τροφών και πολλαί διασπάσεις εκτός τοϋ οργανισμού, όπως ή αλκοολική ζύμωσις, ή όξική ζύμωσις κ.ά.

β) Είδη ένζύμων και όνομασία αυτών

Τά ένζυμα συνήθως διαιρούνται αναλόγως τής χημικής των δράσεως εις ένζυμα προκαλοϋντα υδρολύσεις και ένζυμα προκαλοϋντα όξειδώσεις και αναγωγάς. Η όνομασία των γίνεται είτε αναλόγως τής δράσεώς των αυτής (υδρολάσαι, όξειδάσαι κλπ.), είτε διά προσθήκης τής καταλήξεως -άση εις τήν ρίζαν τοϋ όνόματος τοϋ σώματος, επί τοϋ όποιου επιδρούν. Ούτως αί λιπάσαι υδρολύουν τά λίπη, ή μαλτάση υδρολύει τήν μαλτόζην, αί κυτάσαι διασποϋν τήν κυτταρίνην, ή ούρεάση διασπᾶ τήν ούριαν, αί πρωτεάσαι υδρολύουν τάς πρωτεΐνας κλπ. Μερικά ένζυμα ονομάζονται μέ τήν κατάληξιν -ίνη, π.χ. έμουλσίνη, πτυαλίη κ.ά.

γ) Όμοιότητες και διαφοραί μεταξύ άνοργάνων καταλυτών και ένζύμων

Η χημική δράσις τών ένζύμων παρουσιάζει αναλογίαν πρός τήν δράσιν τών καταλυτών τής Άνοργάνου Χημείας και ούτω τά ένζυμα είναι τρόπον τινά **οργανικοί καταλύται**. Τοϋτο εξάγεται από ώρισμένα κοινά χαρακτηριστικά, τά όποια έμφανίζουν αί δύο τάξεις: 1. Τόσον οί άνόργανοι καταλύται, όσον και τά ένζυμα καταλύουν διαφόρους αντιδράσεις και μάλιστα άπαιτείται πρός τοϋτο έλάχιστον ποσόν καταλύτου ή ένζύμου. 2. Και αί δύο τάξεις δηλητηριάζονται, δηλ. καθίστανται άνεργοί από ώρισμένα σώματα (δηλητήρια καταλυτών), πολλάκις τά αυτά και διά τάς δύο τάξεις (υδροκυάνιον, θειούχοι ένώσεις κ.ά.).

Υπάρχουν έν τούτοις και δύο σπουδαΐαι διαφοραί μεταξύ άνοργάνων καταλυτών και ένζύμων: 1. Εΐς και ό αυτός άνόργανος καταλύτης καταλύει πολλάς αντιδράσεις, δρών επί πολλών σωμάτων, πολλάκις διαφόρων μεταξύ των. Εΐδομεν π.χ. ότι τό νικέλιον δρᾶ ως καταλύτης υδρογονώσεως πολλών ένώσεων (σελ. 19, 39, 43, 53, 82). Τά ένζυμα αντίθετως έχουν δρᾶσιν πολύ ειδικευμένην. Δι' ενός ώρισμένου ένζύμου έπιτελείται μόνον τελείως ώρι-

σμένη αντίδρασις ἐπὶ τελείως ὀρισμένον μορίων. Οὕτω διὰ κάθε ἀντίδρασιν καὶ διὰ κάθε εἶδος μορίων ἀπαιτεῖται ἰδιαιτέρον ἐνζύμον. Διὰ τὴν σύνθεσιν καὶ διάσπασιν τῶν διαφόρων οὐσιῶν ἐντὸς τῶν ζώντων ὀργανισμῶν ἀπαιτεῖται λοιπὸν μεγάλος ἀριθμὸς ἐνζύμων. 2. Τὰ ἐνζύμα, λόγῳ τῆς πρατηνικῆς τῶν φύσεως, εἶναι πολὺ εὐπαθῆ πρὸς τὴν θερμοκρασίαν, τὸ ὄξινον καὶ τὸ ἀλκαλικὸν περιβάλλον.

δ) Τὸ πείραμα τοῦ BUCHNER *

Τὸ φαινόμενον τῆς ζυμώσεως, ὅπως ἀπέδειξεν ὁ BUCHNER, δὲν εἶναι ἀναποσπαστῶς συνδεδεμένον μὲ τὴν ζωὴν τοῦ μύκητος, ὁ ὅποιος προκαλεῖ τὴν ζύμωσιν. Ὁ BUCHNER ἔλαβεν ζυμομύκητας καὶ τοὺς κατειργάσθη μὲ ἄμμον, διὰ νὰ καταστρέψῃ τὰς κυτταρικὰς μεμβράνας. Τὸν πολτὸν ἐπίεσεν εἰς ὑδραυλικὸν πιεστήριον καὶ ἔλαβεν διαυγῆς ὑγρὸν, τὸ ὅποιον ἠδύνατο νὰ προκαλέσῃ ἀλκοολικὴν ζύμωσιν, ἂν καὶ δὲν περιεῖχε ζῶν κύτταρον. Οὕτως ἀπέδειξεν ὅτι τὰ ἐνζύμα, τὰ ὅποια παράγει ὁ μύκης, δύνανται νὰ προκαλέσουν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν, ἀνεξαρτήτως τῆς ζωῆς αὐτοῦ.

5. Ἀλκοολοῦχα ποτὰ

Ταῦτα κατατάσσονται εἰς πολλὰ εἶδη ἀναλόγως τῆς σακχαροῦχου πρώτης ὕλης, τῆς περιεκτικότητος εἰς ἀλκοόλην, τοῦ τρόπου παρασκευῆς καὶ τῶν ἄλλων σωμάτων, τὰ ὅποια προσθέτομεν. Διαιροῦνται εἰς τρεῖς μεγάλας κατηγορίας: Τὰ μὴ ἀποσταζόμενα, τὰ ἀποσταζόμενα καὶ τὰ ἠδύποτα.

α) Ἀλκοολοῦχα ποτὰ μὴ ἀποσταζόμενα

Ἐδῶ ὑπάγονται τὰ διάφορα εἶδη τοῦ οἴνου καὶ ὁ ζύθος. Παρασκευάζονται δι' ἀλκοολικῆς ζυμώσεως σακχαροῦχων ὀπῶν, οἱ ὅποιοι μετὰ τὴν ζύμωσιν ἀφήνονται νὰ διαυγάσουν καὶ νὰ ὀριμᾶσουν. Πολλάκις προστίθενται διάφορα σώματα, διὰ νὰ προσδώσουν τὸ χαρακτηριστικὸν ἄρωμα καὶ τὴν γεύσιν εἰς τὸ ποτὸν, ὅπως ὁ λυκίσκος εἰς τὸν ζύθον, ἡ ρητίνη εἰς τὸν ρητινίτην οἴνον κ.ἄ.

Οἱ οἴνοι λαμβάνονται ἀπὸ τὸν χυμὸν τῶν σταφυλῶν διὰ ζυμώσεως. Ἀναλόγως τῆς εἰς σάκχαρον περιεκτικότητος διαιροῦνται εἰς γλυκεῖς καὶ ξηροὺς (ἄνευ σακχάρου), ἀναλόγως δὲ τοῦ χρώματος εἰς λευκοὺς, ἐρυθροὺς καὶ μέλανας. Οἱ οἴνοι περιέχουν οἰνόπνευμα 8 - 16%.

* EDUARD BUCHNER (1860-1917). Καθηγητὴς Χημείας εἰς τὸ Βερολίνον, τὸ Μπρεσλάου καὶ ἄλλα. Τὸ 1907 ἔλαβεν τὸ βραβεῖον NOBEL.

Οι αφρώδεις οίνοι λαμβάνονται από λευκούς συνήθως οίνους δι' ειδικής κατεργασίας.

Ο ζυθος παρασκευάζεται από την κριθήν διά μετατροπής του άμυλου εις σάκχαρον και ζυμώσεως. Το χαρακτηριστικόν άρωμα και ή γεύσις όφείλεται εις την προσθήκην έκχυλίσματος λυκίσκου. Περιέχει 3 - 4,5% οινόπνευμα και διακρίνεται εις ξανθόν και σκοτεινόν.

β) Άλκοολούχα ποτά άποσταζόμενα

Παρασκευάζονται δι' άποστάξεως άλκοολούχων ποτών με την προσθήκην και άρωματικών ύλδων. Περιέχουν οινόπνευμα 30 - 70%.

Τά γνωστότερα εξ αυτών είναι το ούζον, το κονιάκ, το ούϊσκου, ή βότκα, το ρούμι.

γ) Ήδύποτα

Παρασκευάζονται βασικώς κατά δύο τρόπους: 1. Φρούτα ή άρωματικά υλαι κατεργάζονται με άλκοόλην και κατόπιν προστίθεται ύδωρ και σάκχαρον. 2. Αναμγνύονται άλκοόλη, ύδωρ, αιθήρια έλαια (Κεφ. XV, 1 β) και σάκχαρον.

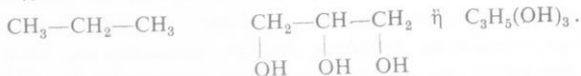
Μεγάλην διάδοσιν εξ αυτών έχουν το cherry, ή μαστίχα, το cointreau, το ripperment κ.ά.

δ) Άλκοολικοί ή οίνοπνευματικοί βαθμοί

Οι άλκοολικοί βαθμοί έκφράζουν πόσα cm³ καθαρής άλκοόλης περιέχονται εις 100 cm³ διαλύματος. Π.χ. οίνος 15 άλκοολικών βαθμών (15^ο) περιέχει 15 cm³ καθαρής άλκοόλης εις 100 cm³ αυτού. Διά μετατροπής και υπολογισμούς με άλκοολικούς βαθμούς είναι πολλάκις απαραίτητον νά γνωρίζωμεν ότι ή πυκνότης τής καθαρής άλκοόλης είναι 0,79 g/cm³.

6. Πολυσθενείς άλκοόλαι - Γλυκερίνη, C₃H₅(OH)₃

Όπως ή CH₃-OH είναι παράγωγον του CH₄ και ή CH₃-CH₂-OH παράγωγον του CH₃-CH₃, ή γλυκερίνη είναι τριπαράγωγον του προπανίου, δηλ. τρισθενής άλκοόλη:

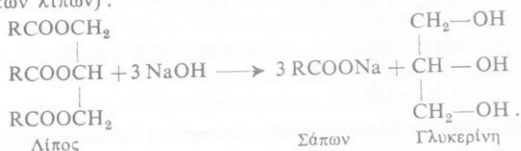


Προπάνιον

Γλυκερίνη

Έλευθέρα εύρίσκεται εις το αίμα και τα άλκοολούχα ποτά. Έστέρες αυτής με διάφορα όξέα είναι τα λίπη και έλαια. Παρασκευάζεται:

1. **Από τὰ λίπη.** Διὰ θερμάνσεως τῶν λιπῶν μὲ ἀλκάλια, κυρίως NaOH, διασπῶνται ταῦτα καὶ λαμβάνονται σάπωνες καὶ γλυκερίνη (ἀλκαλικὴ ὑδρόλυσις τῶν λιπῶν):



Ἡ ἀντίδρασις ἐπιτελεῖται συνήθως διὰ τὴν παρασκευὴν σαπῶνων, ἀλλὰ τὰ ἀπόνερα τῆς σαπωνοποιήσεως περιέχουν τὴν γλυκερίνην, ἡ ὁποία μὲ ἐπαυλιμημένας ἀποστάξεις καὶ κατεργασίαν μὲ ζωικὸν ἀνθρακὰ (Κεφ. X, 5) λαμβάνεται καθαρὰ.

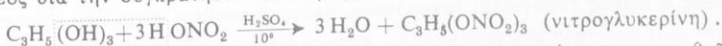
2. **Από τὰ σάκχαρα.** Ὅπως εἶδομεν, κατὰ τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν τῶν σακχάρων σχηματίζεται γλυκερίνη 3%. Ἐὰν εἰς τὸ ζυμούμενον ὑγρὸν προστεθῇ καὶ θειώδες νάτριον (Na₂SO₃), τὸ ποσοστὸν τῆς γλυκερίνης αὐξάνει μέχρι 15% καὶ οὕτω δύναται νὰ παρασκευασθῇ βιομηχανικῶς.

Φυσικαὶ ἰδιότητες. Ἡ γλυκερίνη εἶναι παχύρρευστον ὑγρὸν, ἄχρουν, ἄοσμον, γλυκείας γεύσεως, εἰς τὴν ὁποίαν ὀφείλει καὶ τὸ ὄνομά της. Ἐφ' ὅσον ἔχει τρεῖς ὑδροφίλους ομάδας (—OH), ἀναμιγνύεται ὑπὸ πᾶσαν ἀναλογίαν μὲ τὸ ὕδωρ, ἔχει δὲ μεγάλην διαλυτικὴν ἰκανότητα διὰ πολλὰ ἀνόργανα καὶ ὀργανικὰ σώματα. Ἐκτιθεμένη εἰς τὸν ἀέρα δὲν ξηραίνεται καὶ δὲν ἀλλοιοῦται.

Χημικαὶ ἰδιότητες. Ἐφ' ὅσον εἶναι τρισθενὴς ἀλκοόλη παρέχει τὰς γνωστάς ἀντιδράσεις τῶν ἀλκοολῶν εἰς τριπλοῦν. Κατ' αὐτὰς ἄλλοτε ἀντιδρᾷ τὸ ἔν, ἄλλοτε τὰ δύο καὶ ἄλλοτε καὶ τὰ τρία ὑδροξύλια, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν.

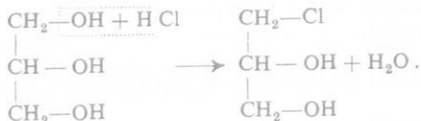
1. Μὲ νάτριον παρέχει ἀλκοξειδία.

2. Μὲ ὀξέα παρέχει ἐστέρας. Ἐξ αὐτῶν σπουδαιότεροι εἶναι ὁ ἐσθὴρ μὲ νιτρικὸν ὀξὺ (νιτρογλυκερίνη) καὶ οἱ ἐστέρες μὲ ἀνώτερα ὀργανικὰ ὀξέα. Καὶ ἡ μὲν νιτρογλυκερίνη παρασκευάζεται δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἐπὶ γλυκερίνης εἰς 10° (παρουσίᾳ καὶ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος διὰ τὴν συγκράτησιν τοῦ παραγομένου ὕδατος):

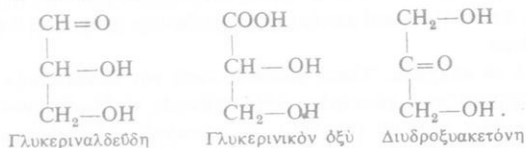


Οἱ ἐστέρες ὅμως μὲ ὀργανικὰ ὀξέα δὲν δύναται νὰ παρασκευασθοῦν μὲ τὸν συνήθη τρόπον, δηλ. δι' ἐπιδράσεως ὀργανικῶν ὀξέων ἐπὶ γλυκερίνης. Παρασκευάζονται κατ' ἄλλους τρόπους, ἡ ἑκθεσις ὁμοῦ αὐτῶν ἐκφεύγει τῶν ὀρίων τοῦ παρόντος. Εἰς τὴν φύσιν ὑπάρχουν εἰς μεγάλα ποσὰ ἑτοιμοὶ τοιοῦτοι ἐστέρες, ὅπως ἀνεφέρθη. Εἶναι τὰ λίπη καὶ τὰ ελαία, ἀπὸ τὰ ὁποῖα, ὅπως εἶδομεν, παρασκευάζεται ἡ γλυκερίνη.

3. Με HCl σχηματίζονται σώματα ανάλογα πρὸς τὰ ἀλκυλαλογονίδια, καλούμενα **άλουδρίαι**:



4. Τὰ δύο ἀκραῖα ὑδροξύλια τῆς γλυκερίνης εἶναι πρωτοταγῆ, ἐνῶ τὸ μεσαῖον δευτεροταγές. Δι' ὀξειδώσεως λοιπὸν παρέχει ἀλδεύδην καὶ ὀξύ ἀπὸ τὸ πρωτοταγές ὑδροξύλιον καὶ κετόνην ἀπὸ τὸ δευτεροταγές:



Χρήσεις. Ἡ γλυκερίνη χρησιμοποιεῖται ὡς προσθήκη εἰς ἀλκοολοῦχα ποτά, διὰ τὴν παρασκευὴν καλλυντικῶν, ὡς προσθήκη εἰς τυπογραφικὰς μελάνας καὶ μελάνας σφραγίδων διὰ νὰ μὴ ξηραίνωνται, ὡς διαλυτικὸν μέσον, κυρίως ὁμως διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς νιτρογλυκερίνης, ἣ ὁποία εἶναι σπουδαία ἐκρηκτικὴ ὕλη.

7. Νιτρογλυκερίνη καὶ δυναμίτις

Ὅπως ἀνεφέρθη ἀνωτέρω, ἡ νιτρογλυκερίνη (ἔσθῃ τῆς γλυκερίνης με HNO_3) παρασκευάζεται δι' ἐπιδράσεως μίγματος πυκνοῦ νιτρικοῦ καὶ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος ἐπὶ γλυκερίνης εἰς 10° . Τὸ μίγμα τῆς ἀντιδράσεως χύνεται εἰς ὕδωρ, ὅποτε ἡ νιτρογλυκερίνη καθιζάνει ὡς βαρὺ κιτρινωπὸν ἔλαιον. Μετὰ τὸν διαχωρισμὸν πλύνεται ἐπανειλημμένως με ὕδωρ, ὡστε νὰ μὴ δεικνύη πλέον ὀξινὸν ἀντίδρασιν.

Ἐχει γλυκίζουσαν γεῦσιν. Οἱ ἀτμοὶ τῆς προκαλοῦν πονοκέφαλον καὶ εἶναι δηλητηριώδεις.

Ἐνῶ ἡ νιτρογλυκερίνη δι' ἀναφλέξεως καίεται χωρὶς ἐκρηξιν, διὰ κρούσεως ἢ ὤσεως ἐκρήγνυται ἰσχυρότατα, ὅποτε διασπᾶται κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



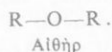
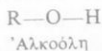
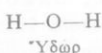
Ἡ ἀπότομος ἐλευθέρως τὸσον μεγάλου ὄγκου ἀερίων εἰς χῶρον, ὃ ὁποῖος κατεῖχτο προηγουμένως ἀπὸ τὴν ὑγρὰν οὐσίαν, δοθείσης καὶ τῆς θερμοκρασίας τῆς ἐκρήξεως, ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀνάπτυξιν τεραστίων πιέσεων. Διὰ τοῦτο ἡ νιτρογλυκερίνη εἶναι ἰσχυρὰ ἐκρηκτικὴ ὕλη. Ἐπειδὴ εἶναι πολὺ εὐαίσθητος εἰς τὰς κρούσεις καὶ ἐπικίνδυνος κατὰ τὴν μεταφορὰν,

δέν χρησιμοποιείται ως έχει, αλλά υπό μορφήν **δυναμίτιδος** ή υπό μορφήν **άκαπνου πυρίτιδος**.

Ἡ δυναμίτις ἀνεκαλύφθη ἀπὸ τὸν NOBEL* καὶ ἀποτελεῖται ἀπὸ 3 μέρη νιτρογλυκερίνης (75%), ἡ ὁποία ἔχει προσροφηθῆ ἀπὸ 1 μέρος (25%) γῆς διατόμων. Εἶναι στερεὰ πλαστικὴ μᾶζα, ἀναφλέγεται καὶ καίεται ἡρέμως καὶ δέν εἶναι εὐαίσθητος εἰς τὰς κρούσεις καὶ τὰς ὤσεις. Ἐκρήγνυται μόνον μὲ καψύλιον, ἔχει ὁμως δύο μειονεκτήματα: Περιέχει μεγάλον ποσὸν ἀδρανὸς ὕλης καὶ ἐὰν διαβραχῆ καθίσταται ἐπικίνδυνος. Διὰ τοῦτο σήμερον ἡ νιτρογλυκερίνη στερεοποιεῖται καὶ σταθεροποιεῖται δι' ἑνὸς ἄλλου ἐκρηκτικοῦ σώματος τῆς νιτροκυτταρίνης (Κεφ. IX, 5 ε), ὁπότε λαμβάνονται αἱ **ἄκαπνοι πυρίτιδες**.

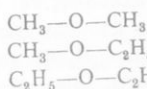
8. Αἰθέρες

Οἱ αἰθέρες δύνανται νὰ θεωρηθοῦν εἴτε ὡς παράγωγα τῶν ἀλκοολῶν (ἀντικατάστασις τοῦ ὑδρογόνου τοῦ —OH ἀπὸ ἀλκύλιον), εἴτε ὡς διαλκυλιωμένα παράγωγα τοῦ ὕδατος (ἀντικατάστασις καὶ τῶν δύο ὑδρογόνων τοῦ ὕδατος ἀπὸ ἀλκύλια):



Οὕτως ἡ χαρακτηριστικὴ αἰθερικὴ ὁμὰς εἶναι C—O—C.

Ἐὰν τὰ δύο ἀλκύλια εἶναι ὁμοια, οἱ αἰθέρες καλοῦνται **ἀπλοῖ** (R—O—R), ἐνῶ ἐὰν εἶναι διαφορετικά, καλοῦνται **μικτοὶ** (R—O—R'). Ὀνομάζονται μὲ τὰ ὀνόματα τῶν ἀλκυλίων καὶ τὴν λέξιν *αιθήρ*. Π.χ.



Διμεθυλικὸς αἰθήρ
Μεθυλ-αιθυλικὸς αἰθήρ
Διαιθυλικὸς αἰθήρ.

α) Ἴσομέρεια ἀλκοολῶν καὶ αἰθέρων

*Αναδρομὴ εἰς τοὺς τύπους τῆς σελ. 57 δεικνύει ὅτι τόσον οἱ αἰθέρες, ὅσον καὶ αἱ κεκορεσμένοι μονοσθενεῖς ἀλκοόλαι ἔχουν τὸν γενικὸν μοριακὸν τύπον $C_nH_{2n+2}O$.

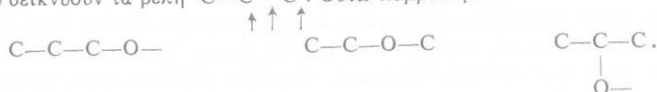
Συνεπῶς οἱ αἰθέρες εἶναι σώματα ἰσομερῆ πρὸς τὰς ἀλκοόλας. Π.χ. εἰς τὸν τύπον C_2H_6O ἀντιστοιχοῦν ἡ $CH_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ καὶ ὁ $CH_3\text{—O—CH}_3$.

Ἡ τεχνικὴ τῆς εὐρέσεως τῶν τύπων τῶν ἰσομερῶν ἀλκοολῶν καὶ αἰθέρων θὰ γίνῃ κατανοητὴ μὲ τὸ ἐξῆς παράδειγμα: Ἔστω ὅτι θέλομεν νὰ εὕρωμεν τὰ ἰσομερῆ τοῦ τύπου C_3H_8O (γενικὸς τύπος $C_nH_{2n+2}O$ μὲ $n=3$).

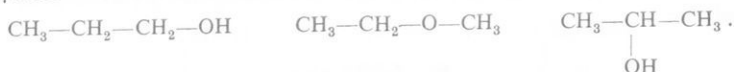
* ALFRED NOBEL (1833—1896, Σουηδός). Καθιέρωσε τὰ ὀνόματα βραβεῖα τὸ 1895.

1. Γράφομεν τὰς δυνατὰς ἀνθρακικὰς ἀλύσεις. Ἐδῶ μία μόνον ἄλυσις εἶναι δυνατὴ, C—C—C.

2. Τοποθετοῦμεν τὸ O εἰς ὄλας τὰς δυνατὰς θέσεις τῆς ἀλύσεως, δηλ. ὅπου δεικνύουν τὰ βέλη C—C—C. Οὕτω λαμβάνομεν:



3. Συμπληροῦμεν τὰς ἐλευθέρως μονάδας συγγενείας τοῦ C καὶ τοῦ O μὲ H:



Οὕτω λαμβάνομεν τοὺς τύπους δύο ἰσομερῶν ἀλκοολῶν καὶ ἑνὸς ἰσομεροῦς πρὸς αὐτὰς αἰθέρος.

β) Μέθοδοι παρασκευῆς

Οἱ αἰθέρες παρασκευάζονται συνθετικῶς ἀπὸ τὰς ἀλκοόλας. Οἱ ἀπλοὶ λαμβάνονται δι' ἀφυδατώσεως τῶν ἀλκοολῶν, ἡ ὅποια ἐπιτυγχάνεται, ἔαν οἱ ἀτμοὶ τῆς ἀλκοόλης διαβιβασθοῦν διὰ μέσου θερμαινομένου σωλῆνος, περιέχοντος Al_2O_3 ἢ ἔαν ἡ ἀλκοόλη θερμανθῇ μὲ πυκνὸν H_2SO_4 :



Εἶδομεν ὅμως ὅτι τὰ αὐτὰ μέσα ἀφυδατῶνουν τὰς ἀλκοόλας πρὸς ἀκέραια (σελ. 38). Ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ εἶδος τῆς ἀλκοόλης καὶ τὰς συνθήκας τῆς ἀντιδράσεως, κυρίως τὴν θερμοκρασίαν, ποία ἀπὸ τὰς δύο ἀντιδράσεις θὰ εὐνοηθῇ εἰς βάρος τῆς ἄλλης. Π.χ. ὅταν μίγμα $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ καὶ H_2SO_4 θερμανθῇ εἰς 170° , τὸ κύριον προϊόν εἶναι $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, ἀναμεμιγμένον μὲ ὀλίγον $\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$ (παραπροτόν), ἐνῶ ἔαν ἡ θέρμανσις γίνῃ εἰς 140° , τὸ κύριον προϊόν εἶναι ὁ αἰθὴρ καὶ τὸ αἰθυλένιον παραπροτόν.

Διὰ τὴν παρασκευὴν μικτῶν αἰθέρων ἀπαιτοῦνται δύο ἀλκοόλαι μὲ διαφορετικὰ ἀκτύλια, π.χ. $\text{CH}_3\text{—OH}$ καὶ $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$, ὅποτε μετατρέπομεν τὴν μίαν εἰς ἀλκοξείδιον ($\text{CH}_3\text{—ONa}$), τὴν δὲ ἄλλην εἰς ἀλκυλαλογονίδιον ($\text{C}_2\text{H}_5\text{—I}$) καὶ δι' ἀλληλεπιδράσεως τῶν δύο τούτων παράγεται ὁ μικτὸς αἰθὴρ (μέθοδος **WILLIAMSON**):



γ) Φυσικαὶ ιδιότητες

Οἱ αἰθέρες ζέουν εἰς πολὺ χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν ἀπὸ τὰς ἀλκοό-

λας, εκ των οποίων προέκυψαν η από τας ισομερείς αλκοόλας με το αυτό μοριακόν βάρος. Π.χ. ό $C_2H_5-O-C_2H_5$ έχει σ.ζ. 35°, ενώ ή C_2H_5-OH , εκ τής όποιας προέκυψεν 78°, ή δέ ισομερής προς αυτόν κανονική C_4H_9-OH 118°. Ό άνωτέρω αιθήρ είναι και τό πρώτον ύγρον μέλος τής όμολόγου σειράς. Τά δύο πρώτα μέλη, ό διμεθυλικός και ό μεθυλ-αιθυλικός αιθήρ, είναι άέρια. Τά άνωτάτα μέλη είναι στερεά. Τό χαμηλόν σ.ζ. όφείλεται εις τήν άπουσίαν $-OH$, εις τήν όποιαν επίσης όφείλεται και τό ότι οι αιθέρες είναι όλίγον διαλυτοί ή τελείως άδιάλυτοι εις τό ύδωρ.

δ) Χημικαί ιδιότητες

Έν συγκρίσει προς τας αλκοόλας οι αιθέρες είναι σώματα σταθερά και άδρανή, όμοιάζοντα κατά τήν χημικήν άδράνειαν με τούς κεκορεσμένους ύδρογονάνθρακας. Ούτως επειδή δέν έχουν $-OH$, όπως αί αλκοόλαι, δέν άντιδρουν με νάτριον, με τριχλωριούχον φωσφόρον, με τά περισσότερα όξέα και δέν όξειδούνται (πρβλ. ιδιότητας αλκοολών, σελ. 60-63).

Διαφέρουν όμως από τούς κεκορεσμένους ύδρογονάνθρακας κατά τό ότι άντιδρουν με ισχυρά όξέα, συμπεριφερόμενοι τρόπον τινά ός «βάσεις». Ένώ π.χ. άέριον HCl δέν διαλύεται εις κεκορεσμένους ύδρογονάνθρακας, εις αιθέρα διαλύεται κατά μεγάλα ποσά και μάλιστα τό διάλυμα είναι ήλεκτρολύτης. Τουτό εξηγείται με τόν σχηματισμόν είδους «άλατος» (άλας όξωνίου):

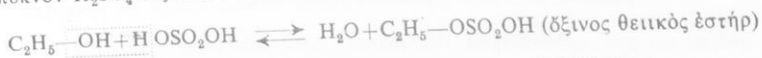


Τοιαύται άντιδράσεις λαμβάνουν χώραν εις συνθήη ή μετρίως ύψηλήν θερμοκρασίαν. Είς άρκούντως ύψηλήν θερμοκρασίαν ισχυρά όξέα, ιδιαίτέρως τό ύδροϊωδικόν όξύ, προκαλοϋν ύδρόλυσιν τών αιθέρων:



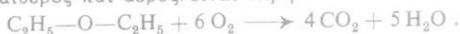
9. Διαιθυλικός αιθήρ ήθειικός αιθήρ ή άπλώς αιθήρ, $C_2H_5OC_2H_5$

Παρασκευάζεται εύκόλως από αιθυλικήν αλκοόλην διά θερμάνσεως με πυκνόν H_2SO_4 εις 140°. Ό άντίδρασις λαμβάνει χώραν εις δύο στάδια:



Ἐκ πρώτης ὄψεως φαίνεται ὅτι ὀρισμένη ποσότης θειικοῦ ὀξέος θά ἠδύνατο νά μετατρέψῃ ἀπεριόριστον ποσότητα ἀλκοόλης εἰς αἰθέρα. Εἰς τήν πραγματικότητα τὸ παραγόμενον ὕδωρ ἀραιώνει τὸ θειικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον οὕτως ἐξασθενίζει μετὰ ὀρισμένης παρασκευάς.

Ἰδιότητες. Ὁ αἰθήρ εἶναι ἀχρουν ὑγρὸν, ζέον εἰς 35°, ἔχει χαρακτηρι-
στικὴν ὁσμὴν καὶ διαλύεται πολὺ ὀλίγον εἰς τὸ ὕδωρ. Εἶναι ὑγρὸν εὐφλεκτον,
μίγμα δὲ ἀτμῶν αἰθέρος καὶ ἀέρος. εἶναι ἐκρηκτικόν:



Αἱ χημικαὶ τοῦ ἀντιδράσεις εἶναι αὐταὶ αἱ γενικαὶ ἀντιδράσεις τῶν αἰ-
θέρων.

Χρήσεις. Ὁ αἰθήρ χρησιμοποιεῖται: 1. ὡς ἀναισθητικόν, 2. ὡς διαλυ-
τικὸν μέσον, 3. διὰ τὴν ἐπίτευξιν χαμηλῶν θερμοκρασιῶν.

Ἡ αἰθήρ ὡς ἀναισθητικὸν διὰ ἐγχειρήσεις πρέπει νά εἶναι πρόσφατος
καὶ νά φυλάσσεται εἰς κλειστάς σκοτεινὰς φιάλας, διότι κατὰ τὴν μακρὰν
παραμονὴν μὲ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ φωτὸς καὶ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος σχημα-
τίζει ἀσταθὴ ὑπεροξειδία, τὰ ὁποῖα ἐπιφέρουν βαρεια βλάβας εἰς τὸ ἀνα-
πνευστικὸν σύστημα ἢ καὶ τὸν θάνατον.

Ἡ αἰθήρ εἶναι ἀριστὸν διαλυτικὸν μέσον. Διαλύει πολλὰ ἀνόργανα καὶ
ὄργανικὰ σώματα, ὅπως ἀλόγωνα, θεῖον, φωσφόρον, ἔλαια, λίπη, αἰθέρια ἔ-
λαια, ρητίνας κ.ἄ.

Ἐπειδὴ ὁ αἰθήρ πρακτικῶς δὲν ἀναμιγνύεται μὲ τὸ ὕδωρ, χρησιμοποι-
εῖται διὰ τὴν ἐκχύλισιν οὐσιῶν ἀπὸ ὕδατικά διαλύματα. Ἐάν π.χ. οὐσία εὐ-
ρίσκειται διαλελυμένη εἰς ὕδωρ, ἔχει ὁμοῦ μεγαλυτέραν διαλυτότητα εἰς τὸν
αἰθέρα παρὰ εἰς τὸ ὕδωρ, δύναται νά ἀποχωρισθῇ (ἐκχυλισθῇ) ἐκ τοῦ
ὑδατος, ἐάν τὸ διάλυμα τῆς οὐσίας ἀναταραχθῇ μετὰ αἰθέρα καὶ ἀφελθῇ κατόπιν
ἐν ἡμερίᾳ. Σχηματίζονται τότε δύο στοιβάδες: Ἡ ἀνωτέρα στοιβάς εἶναι ὁ
αἰθήρ, ὁ ὁποῖος ἔχει διαλύσει καὶ ἀφαιρέσει ἐκ τοῦ ὑδατος τὴν οὐσίαν, ἐνῶ
ἡ κατωτέρα στοιβάς εἶναι τὸ ὕδωρ. Ἐάν τὸ ὕδωρ περιέχει ἀκόμη διαλελυμένα
ἄλλα, ἀνόργανα ὀξέα καὶ βάσεις, ταῦτα παραμένουν εἰς τὸ ὕδωρ, ἐνῶ τὰ ὄρ-
γανικὰ σώματα μεταφέρονται σχεδὸν ὅλα εἰς τὴν στοιβάδα τοῦ αἰθέρος. Αἱ
δύο στοιβάδες χωρίζονται κατόπιν εὐκόλως.

**Ἡ αἰθήρ χρησιμοποιεῖται καὶ διὰ τὴν ἐπίτευξιν χαμηλῶν θερμο-
κρασιῶν** λόγῳ τοῦ ψύχους, τὸ ὁποῖον παράγεται κατὰ τὴν ταχεῖαν ἐξάτμισιν
αὐτοῦ.

10. Ἀνακεφαλαίωσις

Διαφοραὶ ἀλκοολῶν καὶ αἰθέρων

Διαφορὰ συντάξεως. Αἱ ἀλκοόλαι εἶναι μονοαλκυλιωμένα παράγωγα
τοῦ ὑδατος, ἐνῶ οἱ αἰθέρες διαλκυλιωμένα παράγωγα αὐτοῦ. Δηλ. εἰς τὰς ἀλ-

κοόλας τὸ δξυγόνον ἐνοῦται διὰ τῆς μιᾶς μονάδος συγγενείας μὲ ἀλκύλιον (ἄνθρακα) καὶ διὰ τῆς ἄλλης μὲ ὑδρογόνον, σχηματιζομένου ὑδροξυλίου, —O—H, ἐνῶ εἰς τοὺς αἰθέρας τὸ δξυγόνον ἐνοῦται καὶ διὰ τῶν δύο μονάδων συγγενείας μὲ ἄνθρακα, C—O—C καὶ συνεπῶς οὗτοι δὲν περιέχουν ὑδροξυλίον. Λόγῳ τῆς διαφορᾶς ταύτης εἰς τὴν σύνταξιν καὶ κυρίως λόγῳ τῆς ἀπουσίας τοῦ ὑδροξυλίου, οἱ αἰθέρες ἐμφανίζουσι σημαντικὰς διαφορὰς εἰς τὰς φυσικὰς καὶ τὰς χημικὰς ἰδιότητας ἀπὸ τὰς ἀλκοόλας.

Διαφοραὶ φυσικῶν ἰδιοτήτων. 1. Οἱ αἰθέρες ἔχουσι πολὺ χαμηλότερον σ.ζ. ἀπὸ τὰς ἰσομερεῖς ἀλκοόλας μὲ τὸ αὐτὸ μοριακὸν βᾶρος. Διὰ τοῦτο ἡ ὁμόλογος σειρὰ τῶν ἀλκοολῶν ἀρχίζει μὲ ὑγρά, ἐνῶ ἡ ὁμόλογος σειρὰ τῶν αἰθέρων μὲ ἀέρια.

2. Ἐνῶ αἱ κατώτεραι ἀλκοόλαι ἀναμιγνύονται ὑπὸ πᾶσαν ἀναλογίαν μὲ τὸ ὕδωρ, οἱ αἰθέρες, ἀκόμη καὶ οἱ κατώτεροι, διαλύονται ἐλάχιστα ἢ εἶναι τελειῶς ἀδιάλυτοι εἰς τὸ ὕδωρ.

Διαφοραὶ χημικῶν ἰδιοτήτων. 1. Αἱ ἀλκοόλαι ἀντιδρῶσι μὲ νάτριον, παρέχουσαι ἀλκοξειδία, ἐνῶ οἱ αἰθέρες δὲν ἀντιδρῶσι μὲ νάτριον. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἀποτελεῖ εὐκόλον τρόπον διακρίσεως ἀλκοόλης ἀπὸ αἰθέρα, δεδομένου ὅτι γίνεται εὐκόλως ἀντιληπτὴ ἐκ τοῦ ἐκλυομένου ἀερίου ὑδρογόνου.

2. Αἱ ἀλκοόλαι ἀντιδρῶσι μὲ ὀξέα ἀνόργανα καὶ ὀργανικὰ, παρέχουσαι ἐστέρας. Οἱ αἰθέρες μὲ τὰ περισσότερα ὀξέα δὲν ἀντιδρῶσι, παρὰ μόνον μὲ τὰ ἰσχυρὰ, παρέχοντες ἄλατα ὀξωνίου.

3. Αἱ ἀλκοόλαι ἀντιδρῶσι μὲ ὑδραλογόνα καὶ PCl_3 , παρέχουσαι ἀλκυλαλογονίδια. Οἱ αἰθέρες μὲ PCl_3 δὲν ἀντιδρῶσι, μὲ ὑδραλογόνα ὁμοίως, ἰδίως HI, διὰ θερμάνσεως διασπῶνται πρὸς ἀλκυλαλογονίδια.

4. Αἱ ἀλκοόλαι ὀξειδοῦνται, οἱ αἰθέρες δὲν ὀξειδοῦνται.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Πῶς, ἐκ τῶν προϊόντων τῆς ὀξειδώσεώς των, διακρίνονται αἱ πρωτοταγεῖς ἀλκοόλαι τῶν δευτεροταγῶν; Ἐναφέρατε παραδείγματα διὰ χημικῶν ἐξισώσεων.

(Ἄλλοδ. Ε.Μ.Π., 1959).

2. Ἐκ ποίου σώματος πρέπει νὰ ἀναχωρήσωμεν ὥστε, δι' ἐπίδρασεως ἐπ' αὐτὸ $AgOH$, νὰ παρασκευάσωμεν προπυλικὴν ἀλκοόλην;

3. Ἐναφέρατε μίαν ἀντίδρασιν, κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ ἀλκοόλαι ὁμοιάζουσι μὲ τὸ ὕδωρ, παράγωγα τοῦ ὁποίου καὶ θεωροῦνται.

4. Πῶς παρασκευάζεται CH_3OH ἀπὸ ἀνόργανα σώματα; Ἐναφέρατε ἀνάλογον ἀντίδρασιν τῆς Ἄνοργάνου Χημείας.

(Φαρμ. Παν. Θεσ.).

5. Πόσος ὄγκος μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὑπὸ πίεσιν 1,2 Atm καὶ θερμοκρασίαν 15° ἀπαιτεῖται ἵνα παρασκευασθοῦν 50 kg μεθανόλης; Ἐναφέρατε καταλύτην;

(Εἰσαγ. ἔξ. Γ' τύπου, 1964).

6. 20 l ὑδραερίου ὑπὸ κατελλήλους συνθήκας μετατρέπονται εἰς CH_4 καὶ CH_3OH , τὰ ὁποῖα παράγονται ὑπὸ ἀναλογίαν γραμμορίων 3 : 1. α) Ποῖα τὰ βάρη ἐκάστου τῶν προϊόντων; β) Ποῖον σῶμα θὰ περισσεύσῃ καὶ ποῖος ὁ ὄγκος αὐτοῦ; γ) Μὲ πόσον ὄγ-

κον H_2 πρέπει να εμπλουτισθή το ύδραέριον, ώστε να μετατραπή ποσοτικώς εις τα δύο ανωτέρω προϊόντα; δ) Ποιον θά είναι τότε το βάρος εκάστου προϊόντος;

7. Πώς παρασκευάζεται C_2H_5OH από ανόργανα σώματα;

8. Ποιον βάρος CaC_2 , περιεκτικότητας 80%, απαιτείται διά την παρασκευήν 6 l C_2H_5OH ; Ποιον το βάρος του σχηματιζομένου άλατος, εάν, μετά την καθισιν των 6 l τής αλκοόλης, διαβιβάσωμεν τα άερια καύσεως εις περίσσειαν διαλύματος $Ca(OH)_2$; Πυκνότης αλκοόλης, 0,8 g/cm³. ('Αν. Γεωπ. Σχ., 1962).

9. 1,80 g κεκορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης διά κατεργασίας με περίσσειαν μεταλλικού νατρίου εκλύει 336 cm³ H_2 υπό Κ Σ., δι' επιδράσεως δέ οξειδωτικών μέσων οξειδοῦνται πρὸς κετόνην άνευ διασπάσεως. Ποιον το μοριακόν βάρος και ὁ συντακτικός τύπος τής αλκοόλης; Ποία ἡ αντίδρασις οξειδώσεως αὐτῆς;

10. Ποία τα ὀνόματα τῶν ἰσομερῶν C_2H_6O τῆς σελ. 74; Διά τὰς δύο αλκοόλας ποία τα κοινά και ποία τα συστηματικά κατά Γενεὴν ὀνόματα; Μὲ ποίας χημικὰς ἀντιδράσεις δυνάμεθα νὰ διακρίνωμεν τὰ τρία ἰσομερῆ μεταξύ τῶν;

11. Εὑρετε τὰ δυνατὰ ἰσομερῆ τοῦ τύπου $C_4H_{10}O$. Ἐξ αὐτῶν ὀνομάσατε τὰς αλκοόλας κατά Γενεήν.

12. Ζυθοπώλης θέλει νὰ παρασκευάσῃ 1 tn ζύθου 5 αλκοολικῶν βαθμῶν. Ἡ αλκοόλη λαμβάνεται ἢ ἐκ σταφίδος, περιεχοῦσης 24% γλυκόζης ἢ ἐκ κριθῆς, περιεκτικότητος 67% εἰς άμυλον. Ποία ποσότης σταφίδος ἢ κριθῆς ἀπαιτεῖται; (Φαρμ. Παν. Θεσ., 1959).

13. Τι εἶναι ἀπόλυτος αλκοόλη και τί φωτιστικόν οἶνόπνευμα; Πῶς παρασκευάζονται;

14. Ποσόν τι γλυκόζης ζυμοῦνται και λαμβάνεται άέριον ἱκανόν νὰ πληρώσῃ κυλινδρικόν άεροφυλάκιον ὕψους 80 cm και άκτίνας βάσεως 12 cm. Νὰ εὑρεθῇ τὸ βάρος τῆς ζυμωθείσης γλυκόζης και τῆς παραχθείσης αλκοόλης. ('Αρχιτεκ. Παν. Θεσ., 1962).

15. Δίδονται 200 l οἴνου περιεκτικότητος 11% κατ' ὄγκον εἰς ἀπόλυτον αἰθυλικήν αλκοόλην. Ζητοῦνται: α) Τὰ kg τῆς ἀπόλυτου αἰθυλικῆς αλκοόλης, τὰ ὅποια περιέχονται εἰς τὰ δοθέντα l τοῦ οἴνου, β) τὰ kg τοῦ ζυμωθέντος σταφυλοσασκαχάρου (γλυκόζης), τὰ περιεχόμενα εἰς τὸ γλεῦκος, ἐκ τοῦ ὁποίου παρήχθησαν τὰ 200 l τοῦ οἴνου και γ) τὰ kg τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, τὰ ὅποια λαμβάνονται δι' οξειδώσεως τῆς περιεχομένης αἰθυλικῆς αλκοόλης εἰς τὰ δοθέντα l τοῦ οἴνου. Εἰδ. βάρος αλκοόλης 0,8 g/cm³. ('Αν. Γεωπ. Σχ., 1959).

16. Ὑπό ποίαν ἀναλογίαν ὄγκων πρέπει νὰ ἀναμιξωμέν οἶνον 15° και καθαρὸν ὕδωρ, ὥστε νὰ προκύψῃ αλκοολοῦχον διάλυμα 5°;

17. Νὰ γραφοῦν αἱ ἀντιδράσεις, όταν ἐπὶ αἰθυλικῆς αλκοόλης ἐπιδράσουν ὕδροχλωρικόν ὀξύ, θεικόν ὀξύ και ὀξειδωτικά σώματα. (Φυσ. Παν. Ἄθ., 1951).

18. Διά τῆς μεθόδου τῆς σελ. 62 γράψατε τὰς πλήρεις ἑξισώσεις τῆς οξειδώσεως τῆς αἰθυλικῆς αλκοόλης α) πρὸς άκεταλδεϋδην ὑπὸ $KMnO_4 + H_2SO_4$ και β) πρὸς ὀξικόν ὀξύ ὑπὸ $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$.

19. Τι εἶναι αλκοολική ζύμωσις και πῶς καλεῖται ἡ ὁμάς τῶν ἐνζύμων, διά τῆς ὁποίας ἐπιτελεῖται; Ποιον τὸ βάρος εκάστου προϊόντος τῆς ζυμώσεως ταῦτης ἐν σχέσει πρὸς τὸ βάρος τῆς ζυμουμένης ὕλης;

20. Τι γνωρίζετε περὶ τῶν ἐνζύμων ἢ φαρμάτων (χημικὴ φύσις αὐτῶν, προέλευσις, ὀνομασία, ἐνζυματικὴ δράσις, εὐπάθεια); Πῶς ὀνομάζονται ανόργανα σώματα ἀναλόγου δράσεως; Ποία αἱ ὁμοιότητες και αἱ διαφοραὶ τῶν τελευταίων ἀπὸ τὰ ἐνζυμα;

(Μηχανολ. Ε.Μ.Π., 1959).

21. Τοποθετήσατε τὰ σώματα $C_2H_5OC_2H_5$, C_2H_5OH , CH_3OCH_3 και C_4H_9OH : α) Κατὰ σειρὰν ἀξαναμένου σ.ζ. και β) κατὰ σειρὰν ἐλαττουμένης διαλυτότητος εἰς τὸ ὕδωρ.

22. Πῶς διαχωρίζεται εἰς τὰ συστατικά του μίγμα αἰθυλικῆς αλκοόλης, γλυκερίνης και ὕδατος; Ποῦ συναντῶμεν τοιοῦτον μίγμα;

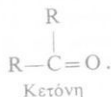
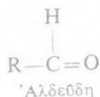
23. Έκ ποίων φυσικών προϊόντων και πώς δύναται να ληφθῆ ἡ γλυκερίνη; Ποίος ὁ συντακτικός τῆς τύπος και τίνος ὕδρογονάνθρακος δύναται να θεωρηθῆ παράγωγον; (Μηχανολ. Ε.Μ.Π., 1962).
24. Τί εἶναι δυναμίτις; Πῶς ἐκρήγνυται ἡ νιτρογλυκερίνη και ποῖα τὰ προϊόντα τῆς ἐκρήξεως; (Φαρμ. Παν. Θεσ.).
25. Νά εὐρεθῆ ὁ ὄγκος τῶν ἀερίων ὑπὸ Κ.Σ., τῶν προερχομένων ἐκ τῆς ἐκρήξεως 1 l νιτρογλυκερίνης πυκνότητος 1,596 g/cm³. (Μαθημ. Παν. Ἀθ., 1962. Ἀνάλογα προβλήματα ἐδόθησαν εἰς Φυσ. Παν. Θεσ., 1963, εἰς Χημ. Παν. Θεσ., 1959, εἰς Δασολ. Παν. Θεσ., 1954 και εἰς Πολ. Μηχ. Παν. Θεσ., 1959).
26. Ποία ποσότης σταφίδος ἀπαιτεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν 150 kg οἰνοπνεύματος 96%, ἂν ἡ περιεκτικότης τῆς σταφίδος εἰς σταφυλοσάκχαρον εἶναι 61,7%; Πυκνότης οἰνοπνεύματος 0,79 g/cm³. (Γεωπ. Παν. Θεσ., 1959).
27. Μίγμα μεθυλικῆς και αιθυλικῆς ἀλκοόλης διαβιβάζεται μέσφ θερμαινόμενου σωλήνος, περιέχοντος ὀξειδιον τοῦ χαλκοῦ ἐν περισσειᾷ. Σχηματίζεται ἀέριον, τὸ ὅποιον διαβιβάζεται μέσφ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος και ἐν συνεχείᾳ μέσφ καυστικοῦ καλίου. Μετὰ τὸ τέλος τοῦ πειράματος τὸ βάρος τοῦ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ ἐλαττοῦται κατὰ 80 g και τὸ βάρος τοῦ θειικοῦ ὀξέος ἀξάνει κατὰ 54 g. Ζητεῖται: α) Τὸ βάρος τοῦ μίγματος τῆς μεθυλικῆς και τῆς αιθυλικῆς ἀλκοόλης, β) ἡ ἀξίσις τοῦ βάρους τοῦ καυστικοῦ καλίου. (Χημ. Παν. Ἀθ., 1959).
28. Ἡ αιθυλικὴ ἀλκοόλη δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος δίδει ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν τῆς ἀντιδράσεως αιθυλένιον και αιθέρα. Ὅταν ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος τὰ 20% μετατρέπονται εἰς αιθέρα και τὰ 80% εἰς αιθυλένιον, πόση ἀλκοόλη 95% κατὰ βάρος ἀπαιτεῖται διὰ νὰ ληφθῆ 1 m³ αιθυλενίου και πόσος αιθὴρ παράγεται συγχρόνως; (Φυσ. Παν. Θεσ., 1959. Ἀνάλογον πρόβλημα εἰς Σχ. Μηχ. Ἀερ., 1962).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ VI

Καρβονυλικά Ένώσεις

1. Γενικά περί άλδεύδων και κετονών

Είδομεν ὅτι κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τῶν ἀλκοολῶν (σελ. 61-63) ἀπομακρύνονται ἀπὸ τὸ μόριόν των 2H, τὸ H τοῦ ὕδροξυλίου καὶ ἓν H ἐκ τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακος, πρὸς τὸ ὅποιον ἐνοῦται τὸ ὕδροξύλιον, ὅποτε σχηματίζεται διπλοῦς δεσμὸς μεταξύ ἄνθρακος καὶ ὀξυγόνου. Τὰ προϊόντα ὀξειδῶσεως τῶν πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν εἶναι αἱ *άλδεύδαι*, τῶν δὲ δευτεροταγῶν αἱ *κετόναι*. Ὁ γενικὸς τῶν τύπος εἶναι :



Ἀμφότεραι περιέχουν τὴν δισθενῆ ὁμάδα $-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$, ἣ ὁποία καλεῖται *καρβονύλιον*, διὰ τοῦτο αἱ ἄλδεύδαι καὶ αἱ κετόναι καλοῦνται καὶ *καρβονυλικά ἔνώσεις*. Διαφέρουν εἰς τὴν σύνταξιν κατὰ τὸ ὅτι εἰς τὰς ἄλδεύδας αἱ δύο μονάδες συγγενείας τοῦ καρβονυλίου κορέννυνται μὲ ἓν ἀκτύλιον καὶ ἓν ὕδρογόνον (εἰς τὸ πρῶτον μέλος μὲ δύο ὕδρογόνα), ἐνῶ εἰς τὰς κετόνας καὶ αἱ δύο μονάδες συγγενείας κορέννυνται μὲ ἀκτύλια. Τοῦτο συνεπάγεται ὀρισμένας διαφορὰς εἰς τὰς ἰδιότητες, ὅπως θὰ ἴδωμεν.

Ἐχει ἐπικρατήσει ὁ τύπος τῶν ἄλδεύδων νὰ γράφεται $\text{R}-\text{CH}=\text{O}$ ἢ RCHO , τῶν δὲ κετονῶν $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$ ἢ RCOR .

α) Ὀνοματολογία

Κατὰ τὴν συνήθη ὀνομασίαν αἱ ἄλδεύδαι ὀνομάζονται ἀπὸ τὸ ὄνομα τοῦ ὀξέος, πρὸς τὸ ὅποιον ὀξειδοῦνται καὶ τὴν λέξιν *άλδεύδη*, αἱ δὲ κετόναι ἀπὸ τὰ ὀνόματα τῶν ἀκτυλίων καὶ τὴν λέξιν *κετόνη*.

Κατὰ Γενεῦν ἄμφότεραι ὀνομάζονται ἀπὸ τὸ ὄνομα τοῦ ὕδρογονάνθρακος μὲ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος καὶ τὴν κατάληξιν *-άλη* διὰ τὰς ἄλδεύδας καὶ *-όνη* διὰ τὰς κετόνας. Π.χ.

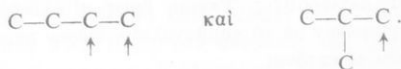
H—CH=O	μυρμηκική άλδευδη, <i>μεθανάλη</i> (φορμαλδευδη)
CH ₃ —CH=O	όξινη άλδευδη, <i>αιθανάλη</i> (άκεταλδευδη)
C ₂ H ₅ —CH=O	προπιονική άλδευδη, <i>προπανάλη</i>
CH ₃ —CO—CH ₃	διμεθυλο-κετόνη, <i>προπανόνη</i> (άκετόνη)
CH ₃ —CO—C ₂ H ₅	αιθυλο-μεθυλο-κετόνη, <i>βουτανόνη</i> .

Αί σπουδαιότεραι καρβονυλικαί ενώσεις είναι ή φορμαλδευδη, ή άκεταλδευδη και ή άκετόνη.

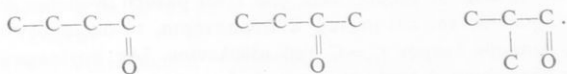
β) Ίσομέρεια άλδευδών-κετονών

Άλδευδαί και κετόναι είναι ίσομερηί του γενικοῦ τύπου C_nH_{2n}O. Οὕτως ἔχουν τήν αὐτήν σχέσιν πρὸς τὰς ἀλκοόλας (C_nH_{2n+2}O), τήν ὁποίαν ἔχουν τὰ ἀλκάνια (C_nH_{2n+2}) πρὸς τὰ ἀλκάνια (C_nH_{2n+2}). Πρὸς εὐρεσιν τῶν ίσομερῶν άλδευδῶν καί κετονῶν, αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν αὐτὸν μοριακὸν τύπον, π.χ. C₄H₈O, δυνάμεθα νὰ ἐφαρμόσωμεν τήν ἐξῆς τεχνικὴν:

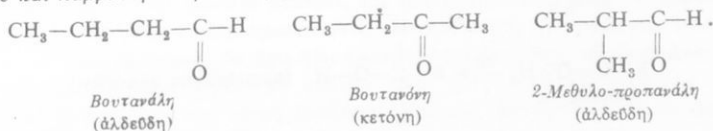
1. Γράφομεν ὄλας τὰς δυνατὰς ἀνθρακικὰς ἀλύσεις, αἱ ὁποῖαι ἐδῶ εἶναι δύο:



2. Εἰς ἐκάστην ἐξ αὐτῶν τοποθετοῦμεν τὸ O, διπλῶς ἢ νωμῆνον εἰς ὄλας τὰς δυνατὰς θέσεις, ὅπως δεικνύεται ἀπὸ τα βέλη ἀνωτέρω, ὅποτε λαμβάνομεν:



3. Συμπληροῦμεν τὰς ἐλευθέραις μονάδαίς συγγενείας μὲ ἄτομα ὑδρογόνου καὶ λαμβάνομεν τρία ίσομερηί, δύο άλδευδας καὶ μίαν κετόνην:



γ) Μέθοδος παρασκευῆς

Ἡ χημικὴ ἀντίδρασις, ἣ ὁποία κατ' ἐξοχὴν χρησιμοποιεῖται διὰ τήν παρασκευὴν καρβονυλικῶν ἐνώσεων εἶναι ἡ ὀξειδῶσις τῶν ἀλκοολῶν (ἐξισώσεις σελ. 61—62). Καὶ αἱ μὲν άλδευδαί παρασκευάζονται δι' ὀξειδῶσεως τῶν πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν, αἱ δὲ κετόναι τῶν δευτεροταγῶν. Ὡς ὀξει-

δωτικόν μέσον χρησιμοποιείται εις μὲν τὸ ἐργαστήριον συνήθως διχρωμικόν κάλιον καὶ θεικόν ὄξύ, εἰς δὲ τὴν βιομηχανίαν ἀτμοσφαιρικός ἀήρ παρουσίᾳ καταλύτου χαλκοῦ.

δ) Φυσικαὶ ιδιότητες

Αἱ ἀλδεῦδαι καὶ αἱ κετόναι ζέουσι εἰς πολὺ χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν τῶν ἀλκοολῶν, ἐκ τῶν ὁποίων προέκυψαν δι' ὀξειδώσεως. Ἡ φορμαλδεϋδη εἶναι ἀέριον εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν, αἱ ἄλλαι καρβονυλικαὶ ἐνώσεις εἶναι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὑγρά καὶ μόνον τὰ ἀνώτατα μέλη εἶναι στερεά.

Αἱ κατώτεραι ἀλδεῦδαι ἔχουσι δριμεῖαν ὄσμήν, ἐνῶ αἱ ἀνώτεραι εὐχάριστον ὄσμήν.

Εἰς τὸ ὕδωρ διαλύονται μόνον τὰ κατώτερα μέλη, ὅλα ὁμως διαλύονται εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες.

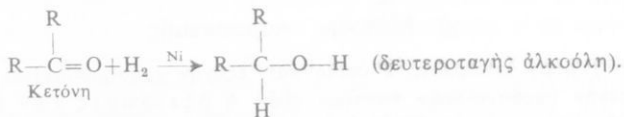
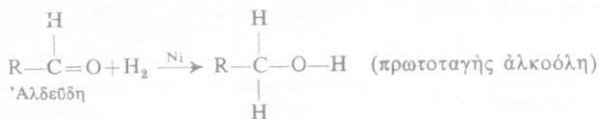
ε) Χημικαὶ ιδιότητες

Λόγω τῆς κοινῆς ὁμάδος τοῦ καρβονυλίου αἱ ἀλδεῦδαι καὶ αἱ κετόναι δίδουσι πολλὰς κοινὰς ἀντιδράσεις. Ἐπειδὴ ὁμως αἱ ἀλδεῦδαι περιέχουσι καὶ ἄτομον ὑδρογόνου ἠνωμένον μὲ τὸ καρβονύλιον, δίδουσι μερικὰς ἀντιδράσεις, τὰς ὁποίας δὲν δίδουσι αἱ κετόναι.

Κοιναὶ ἀντιδράσεις ἀλδεϋδῶν καὶ κετονῶν

Αὗται εἶναι κυρίως ἀντιδράσεις προσθήκης, λόγῳ τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ $C=O$. Ὁ διπλοῦς δεσμὸς ὁμως ἐδῶ εἶναι μεταξὺ ἀνομοίων ἀτόμων καὶ εἰς τοῦτον προστίθενται καὶ μερικὰ ἀντιδραστήρια, τὰ ὁποῖα δὲν προστίθενται εἰς τὸν διπλοῦν δεσμὸν $C=C$ τοῦ αἰθυλενίου. Ἄς ἀρχίσωμεν ἀπὸ τῆς προσθήκης ὑδρογόνου, ἣ ὁποία γίνεται καὶ εἰς τὰ δύο εἶδη τῶν διπλῶν δεσμῶν.

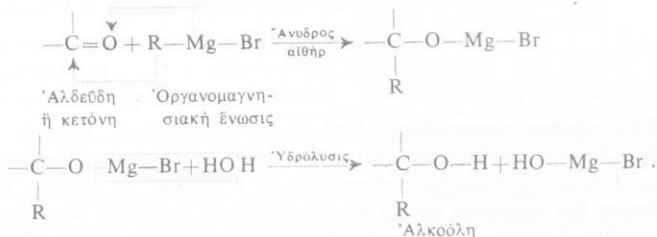
1. Προσθήκη ὑδρογόνου. Ἐπιτυγχάνεται καὶ ἐδῶ μὲ μοριακὸν ὑδρογόνον παρουσίᾳ καταλύτου:



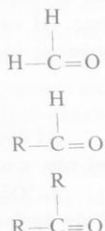
Ἡ ἀντίδρασις αὕτη (ἀναγωγή) εἶναι τὸ ἀντίστροφον τῆς παρασκευῆς

τῶν ἀλδευδῶν καὶ κετονῶν ἀπὸ τὰς ἀλκοόλας (ὀξειδώσεις). Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων C εἰς τὰς καρβονυλικὰς ἐνώσεις καὶ εἰς τὰς ἐξ αὐτῶν λαμβανομένας ἀλκοόλας εἶναι ὁ αὐτός. Ἐὰν θέλωμεν ἀλκοόλας, αἱ ὁποῖαι νὰ περιέχουν περισσότερα ἄτομα C ἀπὸ τὰς καρβονυλικὰς ἐνώσεις, καταφεύγομεν εἰς τὴν ἐξῆς ἀντίδρασιν:

2. Προσθήκη ὀργανομαγνησιακῆς ἐνώσεως. Δύναται νὰ παρασταθῇ διὰ τοῦ γενικοῦ σχήματος:



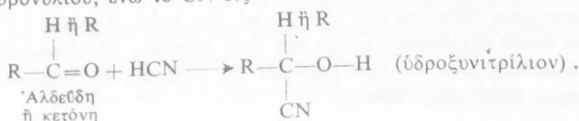
Ἐὰν εἰς τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν χρησιμοποιήσωμεν φορμαλδευδῆν, ἡ ὁποία περιέχει δύο H, θὰ καταλήξωμεν εἰς ἀλκοόλην, περιέχουσαν ἐπίσης δύο H εἰς τὸν ἄνθρακα, τὸν φέροντα τὸ —OH, δηλ. εἰς πρωτοταγεῖ ἀλκοόλην. Ἐὰν χρησιμοποιήσωμεν ἄλλην ἀλδευδῆν, ἡ ὁποία γενικῶς φέρει ἓν H, θὰ φθάσωμεν εἰς ἀλκοόλην, φέρουσαν ἓν H εἰς τὸν ἄνθρακα, δηλ. εἰς δευτεροταγεῖ ἀλκοόλην. Ἐὰν τέλος χρησιμοποιήσωμεν κετόνην, ἡ ὁποία οὐδὲν H φέρει, θὰ λάβωμεν τριτοταγεῖ ἀλκοόλην.



Αἱ δύο ἐξετασθεῖσαι προσθήκαι (ἀντιδράσεις 1 καὶ 2) εἶναι σπουδαῖαι μέθοδοι παρασκευῆς ἀλκοολῶν καὶ δύναται νὰ ἀναφερθοῦν ὡς τοιαῦται, συμπληρώνουσαι τὰς ἤδη ἀναφερθεῖσας παρασκευὰς ἀλκοολῶν (σελ. 59). Εἶναι μάλιστα μέθοδοι, διὰ τῶν ὁποίων δυνάμεθα νὰ παρασκευάσωμεν ἐκλεκτικῶς πρωτοταγεῖς, δευτεροταγεῖς ἢ τριτοταγεῖς ἀλκοόλας.

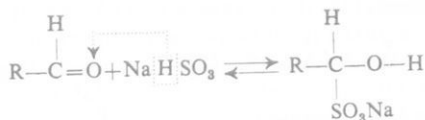
Ἐὰν ἀναγνώστῃς θὰ ἔχῃ ἤδη παρατηρήσει ὅτι ὄλαι αἱ συνθετικαὶ μέθοδοι παρασκευῆς ὀργανικῶν οὐσιῶν εἶναι χημικαὶ ἰδιότητες ἄλλων οὐσιῶν καὶ οὕτω τὰς αὐτὰς ἀπολύτως χημικὰς ἀντιδράσεις συναντῶμεν ὡς ἰδιότητος εἰς τὸ ἓν Κεφάλαιον καὶ ὡς παρασκευὰς εἰς τὸ ἄλλο.

3. Προσθήκη ὑδροκυανίου. Τὸ H τοῦ ἀντιδραστηρίου προστίθεται εἰς τὸ O τοῦ καρβονυλίου, ἐνῶ τὸ CN εἰς τὸν C:



Παρατηρούμεν ότι καί κατά την αντίδρασιν αὐτήν ἀλκοόλας λαμβάνομεν οὐσιαστικῶς. Αἱ ἀλκοόλαι ὁμοίως ἐδῶ περιέχουν, ἐκτός τοῦ —O—H καί ἑτέραν χαρακτηριστικὴν ὁμάδα, τὸ κυάνιον (—CN) καί οὕτω τὰ σώματα αὐτὰ εἶναι σπουδαῖα ἐνδιάμεσα προϊόντα διὰ τὴν παρασκευὴν ἄλλων ὀργανικῶν οὐσιῶν μὲ δύο χαρακτηριστικὰς ὁμάδας εἰς τὸ μόριόν των.

4. Προσθήκη ὀξίνου θειώδους νατρίου κατὰ τὸ σχῆμα :

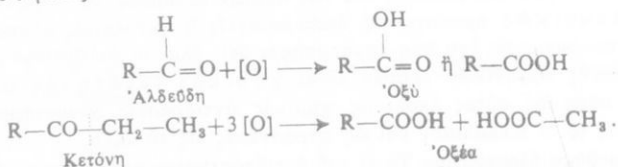


δίδει σώματα κρυσταλλικά, δυσδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ. Κετόναι τοῦ τύπου $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (μεθυλο-κετόναι) δίδουν ἐπίσης δυσδιάλυτα κρυσταλλικά σώματα, ἢ ἀπόδοσις ὁμοίως ἐλαττοῦται ὅσον τὸ R αὐξάνει εἰς μέγεθος. Κετόναι, αἱ ὅποια δὲν περιέχουν τουλάχιστον ἓν μεθύλιον ἠνωμένον μὲ τὸ καρβονύλιον, καθόλου ἢ μόνον ἐλάχιστα ἀντιδρῶν. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν καί καθαρισμὸν καρβονυλικῶν ἐνώσεων ἀπὸ ἄλλας ἐνώσεις. Ἡ καρβονυλικὴ ἐνωσις ἀνακτᾶται ἀπὸ τὸ προϊόν προσθήκης δι' ἐπιδράσεως ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

Διαφοραὶ ἀντιδράσεων ἀλδευδῶν καὶ κετονῶν

Αἱ δύο τάξεις διαφέρουν εἰς δύο κυρίως ἀντιδράσεις, τὴν ὀξειδωσιν καὶ τὸν πολυμερισμὸν.

1. Ὄξειδωσις. Αἱ ἀλδεῦδαι ὀξειδοῦνται λίαν εὐκόλως πρὸς ὀξέα μὲ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθρακός καὶ εἶναι οὕτω σώματα ἰσχυρῶς ἀναγωγικά, ἐνῶ αἱ κετόναι ὀξειδοῦνται μόνον δυσκόλως καὶ ὑπὸ διάσπασιν τοῦ ἀνθρακικοῦ σκελετοῦ. Οὕτως αἱ κετόναι δὲν δεικνύουν ἀναγωγικὰς ἰδιότητας:



Ἡ διαφορὰ αὕτη εἰς τὴν εὐκολίαν τῆς ὀξειδώσεως ἐπιτρέπει τὴν διάκρισιν εἰς τὸ ἐργαστήριον ἀλδεῦδης ἀπὸ κετόνης, μὲ δύο πολὺ ἤπια ὀξειδωτικὰ μέσα, τὰ ὅποια ὀξειδώνουν μόνον τὰς πολὺ εὐκόλως ὀξειδουμένας ἐνώσεις, ὅπως αἱ ἀλδεῦδαι, ἐνῶ δὲν προσβάλλουν τὰς κετόνας, τὰς ἀλκοόλας καὶ τὰς περισσotέρας ὀργανικὰς ἐνώσεις.

Τὰ ἥπια αὐτὰ ὀξειδωτικά μέσα εἶναι σύμπλοκοι ἐνώσεις τοῦ ἀργύρου καὶ τοῦ χαλκοῦ. Ἡ σύμπλοκος ἔνωση τοῦ ἀργύρου εἶναι $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ καὶ λαμβάνεται κατὰ τὴν διάλυσιν νιτρικοῦ ἀργύρου (AgNO_3) εἰς περίσσειαν ὕδροξειδίου τοῦ ἀμμωνίου (NH_4OH), διὰ τοῦτο καλεῖται **ἀμμωνιακὸν διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου**. Τὸ διάλυμα εἶναι ἄχρουν. Ἐὰν ἀλδεῦδη θερμανθῇ μὲ τὸ ἀντιδραστήριον τοῦτο, ὀξειδοῦται πρὸς δέξυ, ἐνῶ ἡ σύμπλοκος ἔνωση τοῦ ἀργύρου ἀνάγεται πρὸς μεταλλικὸν ἄργυρον, ὁ ὁποῖος ἐπικάθεται ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου, σχηματίζον κάτοπτρον:



Ἄθροισμα: $\text{R}-\text{CH}=\text{O} + 2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} \longrightarrow \text{R}-\text{COONH}_4 + 2\text{Ag} + 3 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Ἡ σύμπλοκος ἔνωση τοῦ χαλκοῦ καλεῖται **φελίγγειον ὑγρὸν** καὶ παρασκευάζεται, ἐὰν ἀναμιχθοῦν (κατ' ἴσους ὄγκους) ὀρισμένης περιεκτικότητος διάλυμα θειικοῦ χαλκοῦ (CuSO_4) καὶ ὀρισμένης περιεκτικότητος ἀλκαλικὸν διάλυμα (δηλ. περιέχον καὶ NaOH) ἄλατος τοῦ SEIGNETTE (σελ. 112). Τὸ φελίγγειον ὑγρὸν εἶναι βαθυκύανον. Διὰ θερμάνσεως τούτου μὲ ἀλδεῦδην αὕτη ὀξειδοῦται, ἐνῶ ἡ ἔνωση τοῦ χαλκοῦ ἀνάγεται πρὸς κεραμερῦθρον ἰζημα ὕποξειδίου τοῦ χαλκοῦ (Cu_2O). Οὕτως ἡ ἀναγωγή τῶν δύο τούτων ἀντιδραστηρίων, ἡ ὁποία γίνεται ἐμφανῆς ἐκ τοῦ σχηματιζομένου κατόπτρου ἢ ἐκ τοῦ κεραμερῦθρου ἰζήματος, δεικνύει ἐὰν τὸ σῶμα εἶναι ἀλδεῦδη ἢ δχι (ἀνίχνευσις ἀλδεῦδῶν).

2. Πολυμερισμός. Δι' ἐπιδράσεως ἀραιοῦ ἀνοργάνου δέξεος, π.χ. θειικοῦ δέξεος, αἱ μὲν κετόναι δὲν ἀλλοιοῦνται, αἱ ἀλδεῦδαι ὁμως μετατρέπονται εἰς κυκλικὰς ἐνώσεις τριπλασίου μοριακοῦ βάρους:

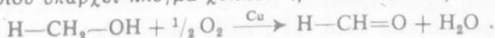


Τὰ σῶματα αὐτὰ δὲν ἔχουν πλέον τὰς ἰδιότητες τῶν ἀλδεῦδῶν. Οὕτω δὲν εἶναι ἀναγωγικά.

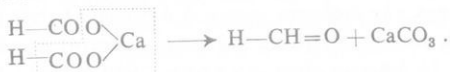
2. Φορμαλδεΐδη, HCHO

Πρόελευσις καὶ παρασκευή. Σχηματίζεται κατὰ τὴν ἀτελεῖ καθισιν ὀργανικῶν ὀσίων, π.χ. τοῦ ξύλου καὶ ἀπαντᾷ πάντοτε σχεδὸν εἰς τὸν καπνόν. Παρασκευάζεται:

1. Συμφώνως πρὸς τὴν γενικὴν μέθοδον παρασκευῆς ἀλδεῦδῶν δι' ὀξειδώσεως τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης, ἡ ὁποία ἐπιτυγχάνεται διὰ διαβίσεως ἀτμῶν αὐτῆς καὶ ἀέρος διὰ μέσου θερμαινομένου ὑαλίνου σωλῆνος, ἐντὸς τοῦ ὁποίου ὑπάρχει πλέγμα χαλκοῦ (βλ. καὶ σελ. 64):



2. Παρασκευάζεται ακόμη διά θερμάνσεως (ξηράς αποστάξεως) του μυρμηκικού ασβεστίου :



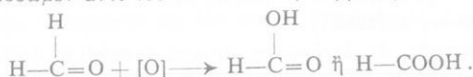
Ίδιότητες. Είναι αέριον άχρουν, δριμείας όσμης, εϋδιάλυτον εις τὸ ὕδωρ. Παρουσιάζει τὰς χαρακτηριστικὰς ἀντιδράσεις τῶν ἀλδεϋδῶν, ἤτοι :

1. Προσλαμβάνει ὕδρογόνον καὶ δίδει CH_3-OH .
2. Προσλαμβάνει ὀργανομαγνησιακὰς ἐνώσεις, δι' ὕδρολύσεως δὲ τῶν προτότων προσθήκης λαμβάνονται πρωτοταγεῖς ἀλκοόλαι, ὅπως εἶδομεν.
3. Προσλαμβάνει ὕδροκυάνιον.
4. Δίδει ἀδιάλυτον κρυσταλλικὸν προϊόν προσθήκης μὲ ὄξιον θειῶδες νάτριον.

5. Ὄξειδούται πρὸς μυρμηκικὸν ὄξύ ($\text{H}-\text{COOH}$) καὶ εἶναι ἰσχυρὸν ἀναγωγικόν, ἀνάγον τὸ ἀμμωνιακὸν διάλυμα τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου πρὸς κάτωτρον ἀργύρου καὶ τὸ φελίγγειον ὑγρὸν πρὸς κεραμέρυθρον ἴζημα Cu_2O .

6. Δι' ἐπιδράσεως ἀνοργάνων ὀξέων πολυμερίζεται πρὸς στερεὸν σῶμα, τὸ **τριοξάνιον**, $(\text{HCHO})_3$.

Αἱ ἐξισώσεις ὄλων αὐτῶν τῶν ἀντιδράσεων γράφονται ἀπλούστατα, ἐὰν εἰς τὰς γενικὰς χημικὰς ἐξισώσεις τῶν ἀλδεϋδῶν θέσωμεν ἀντὶ τοῦ $\text{R}-$ ἀπλῶς ἐν $\text{H}-$. Οὕτως ἐὰν εἰς τὴν γενικὴν ἀντίδρασιν τῆς ὀξειδώσεως τῶν ἀλδεϋδῶν (σελ. 84) θέσωμεν ἀντὶ τοῦ $\text{R}-$ ἐν $\text{H}-$, λαμβάνομεν :



7. Ἰδιαιτέρα ἰδιότης τῆς φορμαλδεϋδης εἶναι ἡ **συμπύκνωσις** αὐτῆς πρὸς σάκχαρα (Κεφ. IX) δι' ἐπιδράσεως ἀσθενῶν ἀλκαλικῶν ἀντιδραστηρίων, π.χ. $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

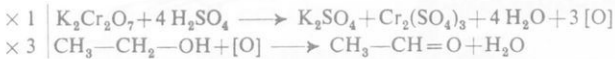


Χρήσεις. Ἡ φορμαλδεϋδη φέρεται συνήθως εἰς τὸ ἐμπόριον ὑπὸ μορφήν ὕδατικοῦ διαλύματος 40% (**φορμόλη**). Ἡ φορμόλη χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντισηπτικόν, ἀπολυμαντικόν, εἰς τὴν βυρσοδεσίαν καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν καθρεπτῶν. Μὲ πολλὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις σχηματίζει διαφόρους **ρητίνας**, αἱ σπουδαιότεραι τῶν ὁποίων εἶναι μὲ φαινόλην (**βακελίτης**) καὶ μὲ καζεΐνην (**γαλάλιθος**). Χρησιμοποιεῖται ἀκόμη διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ τεχνητοῦ ἐρίου **λανιτάλη**.

3. Ἀκεταλδεϋδη, CH_3CHO

Παρασκευὴ. Σχηματίζεται ὡς ἐνδιάμεσον προϊόν κατὰ τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν. Παρασκευάζεται κατὰ τρεῖς κυρίως μεθόδους :

1. Κατά την γενικήν μέθοδον δι' ὀξειδώσεως τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης με διχρωμικόν κάλιον καὶ θεικόν ὄξύ. Ὅπως εἶδομεν εἰς τὴν σελ. 62, διὰ τὰ γράψωμεν τὴν πλήρη χημικὴν ἐξίσωσιν τοῦ φαινομένου, γράφομεν χωριστὰ τὴν διάσπασιν τοῦ διχρωμικοῦ καλίου καὶ τὴν ὀξείδωσιν τῆς ἀλκοόλης, πολλαπλασιάζομεν ἐκάστην ἐξίσωσιν ἐπὶ κατάλληλον συντελεστήν, ὥστε νὰ ἔχωμεν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ὀξυγόνου καὶ εἰς τὰς δύο, ἀκολουθῶς δὲ τὰς προσθέτομεν ἀλγεβρικῶς :



Ἡ τεχνικὴ αὕτη τῆς γραφῆς τῶν ἐξισώσεων, ὥστε νὰ περιέχουν καὶ τὸ ὀξειδωτικὸν μέσον, δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ εἰς οἷανδήποτε ἀντίδρασιν ὀξειδώσεως.

Ὅπως εἶδομεν (σελ. 61), ἡ ὀξείδωσις πρωτοταγοῦς ἀλκοόλης δὲν σταματᾷ εἰς τὴν ἀλδεύδην, ἀλλὰ προχωρεῖ μέχρι τοῦ σχηματισμοῦ ὀργανικοῦ ὀξέος. Πῶς θὰ ἐμποδίσωμεν τὴν περαιτέρω ὀξείδωσιν τῆς ἀλδεύδης; Ἡ ἀλδεύδη ζέει εἰς πολὺ χαμηλότεραν θερμοκρασίαν ἀπὸ τὴν ἀλκοόλην, ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει δι' ὀξειδώσεως. Ἐὰν λοιπὸν ρυθμίσωμεν τὴν θερμοκρασίαν, ὥστε νὰ εἶναι ὑψηλότερα τοῦ σ.ζ. τῆς ἀλδεύδης, ἀλλὰ χαμηλότερα τοῦ σ.ζ. τῆς ἀλκοόλης, τότε ἡ ἀλδεύδη μόλις σχηματίζεται θὰ ἀποστάξῃ καὶ οὕτω θὰ ἀπομακρύνεται ἐκ τοῦ ὀξειδωτικοῦ μίγματος, ἐνῶ ἡ ἀλκοόλη θὰ παραμένῃ μέχρις ὅτου ὀξειδωθῆ ὅλη. Π.χ. διὰ τὴν παρασκευὴν ἀκεταλδεύδης διάλυμα διχρωμικοῦ καλίου εἰς ἀραιὸν θεικόν ὄξύ προστίθεται βραδέως εἰς αἰθυλικὴν ἀλκοόλην, διατηρουμένην εἰς θερμοκρασίαν 50°, δηλ. ὑψηλότεραν τοῦ σ.ζ. τῆς ἀκεταλδεύδης (21°), ἀλλὰ χαμηλότεραν τοῦ σ.ζ. τῆς ἀλκοόλης (78°) (Σχ. 5).

2. Παρασκευάζεται ἀκόμη ὅπως εἶδομεν (σελ. 43) διὰ προσλήψεως ὕδατος εἰς τὸ ἀκετυλένιον :



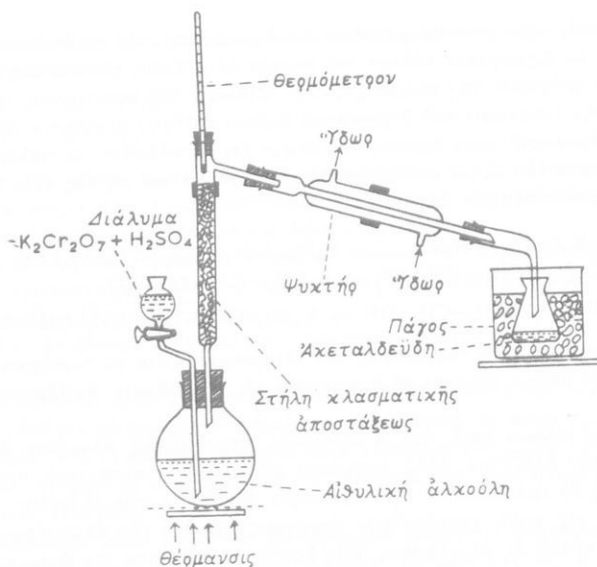
3. Τέλος κατὰ τὴν θέρμανσιν ἰσομοριακῶν ποσοτήτων μυρμηκικοῦ καὶ ὀξικοῦ ἀσβεστίου :



Ἰδιότητες. Εἶναι εὐκίνητον ὑγρὸν, ἄχρουν, δριμείας ὀσμῆς, λίαν πτητικόν καὶ εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ.

Παρουσιάζει ὄλας τὰς ἀντιδράσεις τῶν ἀλδευδῶν, ἦτοι :

1. Με ὕδρογόνον δίδει $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$.



Σχ. 5. Παρασκευή άκεταλδεύδης

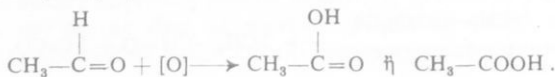
2. Με οργανομαγνησιακάς ενώσεις δίδει προϊόντα προσθήκης, δι' υδρολύσεως των οποίων λαμβάνονται δευτεροταγείς αλκοόλαι.

3. Προσλαμβάνει υδροκυάνιον.

4. Δίδει αδιάλυτον κρυσταλλικόν προϊόν προσθήκης με δξινον θειώδες νάτριον.

5. Όξειδούται προς δξικόν δξύ ($\text{CH}_3\text{—COOH}$) και είναι αναγωγικόν. Ούτως ανάγει τὸ άμμωνιακόν διάλυμα τοῦ νιτρικοῦ άργύρου καί τὸ φελίγειον ύγρόν.

Αί εξισώσεις τῶν αντιδράσεων τούτων γράφονται εύκόλως, εάν εἰς τὰς εξισώσεις τῶν γενικῶν ιδιοτήτων τῶν άλδευδῶν θέσωμεν $\text{CH}_3\text{—}$ αντί τοῦ R— . Π.χ. ἡ δξείδωσις θά γίνη :



6. Με τήν επίδρασιν H_2SO_4 πολυμερίζεται ταχύτατα προς τριμοριακόν προϊόν (CH_3CHO)₃, καλούμενον *παραλδεύδη*. Ἡ παραλδεύδη εἶναι ύγρὸν χημικῶς άδρανές. Δέν παρέχει αντιδράσεις προσθήκης καί δέν εἶναι αναγωγικόν. Χρησιμοποιεῖται ὡς ύπνωτικόν.

Ἐὰν ἡ ἐπίδρασις τοῦ ὀξέος γίνῃ εἰς 0° ἢ κατωτέραν θερμοκρασίαν, λαμβάνεται τετραμοριακὸν προϊόν (CH_3CHO)₄, ἡ μεταλδεϋδῆ. Ἡ μεταλδεϋδῆ εἶναι στερεόν, χρησιμοποιουμένον ὡς καύσιμον ὑπὸ τὸ ὄνομα **μέτα ἢ στερεόν οἰνόπνευμα**.

Χρήσεις. Ἡ ἀκεταλδεϋδῆ ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω χρησιμοποιεῖται ἀκόμη διὰ τὴν παρασκευὴν κατόπτρων καὶ εἶναι ἐνδιάμεσον προϊόν παρασκευῆς ὀξικοῦ ὀξέος.

4. Χλωράλη, CCl_3CHO , καὶ χλωροφόρμιον, CHCl_3

Δι' ἐπίδρασεως χλωρίου ἐπὶ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης :



αὕτη ταυτοχρόνως ὀξειδοῦται καὶ χλωριοῦται, ὁπότε παρασκευάζεται τριχλωριωμένον παράγωγον τῆς ἀκεταλδεϋδῆς, ἡ **χλωράλη**. Εἶναι ἐλαιώδες ὑγρὸν, εὐρίσκον περιωρισμένην χρῆσιν ὡς ὑπνωτικὸν εἰς τὴν Ἱατρικὴν. Κυρίως χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν **χλωροφορμίου**, πρὸς τὸ ὁποῖον διασπᾶται δι' ἐπίδρασεως ἀλκαλίων :



Εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, χρησιμοποιούμενον ὡς διαλυτικὸν μέσον καὶ ὡς ἀναισθητικόν. Διὰ τὴν τελευταίαν χρῆσιν πρέπει νὰ φυλάσσεται, ὅπως καὶ ὁ αἰθήρ, εἰς κλειστάς καὶ σκοτεινάς φιάλας καὶ νὰ εἶναι πρόσφατον, διότι κατὰ τὴν παραμονὴν ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ὀξυγόνου, παρουσίᾳ φωτός, πρὸς **φωσγένιον**, ἰσχυρότατον δηλητήριον :

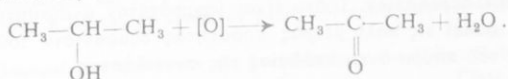


Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν καὶ διότι ἔχει παραλυτικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς καρδίας, ἡ χρῆσις του εἶναι περιορισμένη.

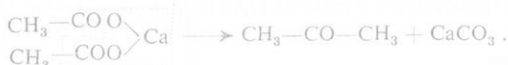
5. Ἀκετόνη, CH_3COCH_3

Προέλευσις καὶ παρασκευὴ. Σχηματίζεται κατὰ τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν τῶν ξύλων καὶ συνεπῶς ἀπαντᾷ εἰς τὸ ξύλοξος (σελ. 63). Ἀνευρίσκεται ἀκόμη εἰς τὰ οὖρα καὶ τὸ αἷμα διαβητικῶν. Παρασκευάζεται :

1. Κατὰ τὴν γενικὴν μέθοδον παρασκευῆς κετονῶν δι' ὀξειδώσεως τῆς δευτεροταγοῦς ἰσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης, ἡ ὁποία λαμβάνεται ἐκ τοῦ προπυλενίου (σελ. 59) :



2. Διὰ θερμάνσεως (ξηρᾶς ἀποστάξεως) τοῦ δξικοῦ ἄσβεστιοῦ :



3. Δι' εἰδικῆς ζυμώσεως τῶν σακχάρων.

Ἰδιότητες. Εἶναι ἄχρουν εὐκίνητον ὑγρὸν (σ.ζ. 56°), εὐχαρίστου ὀσμῆς.

Ἀναμιγνύεται μὲ τὸ ὕδωρ, τὴν ἀλκοόλην καὶ τὸν αἰθέρα ὑπὸ πᾶσαν ἀναλογίαν.

Παρουσιάζει τὰς γνωστὰς ἀντιδράσεις τῶν κετονῶν, ἦτοι :

1. Προσλαμβάνει H_2 , παρέχουσα ἰσοπροπυλικὴν ἀλκοόλην.

2. Προσλαμβάνει ὀργανομαγνησιακὰς ἐνώσεις, τὸ δὲ προϊόν τῆς προσθήκης δι' ὑδρολύσεως παρέχει τριτοταγεῖς ἀλκοόλας.

3. Προσλαμβάνει HCN , δίδουσα ὑδροξυνιτρίλιον.

4. Ἀντιδρᾷ μὲ δξινον θειῶδες νάτριον πρὸς κρυσταλλικόν, ἀδιάλυτον στερεόν.

6. Ἀναισθητικά

Τὰ ἀναισθητικά εἶναι σώματα, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν ἐξαφάνισιν τοῦ αἰσθήματος τοῦ πόνου κατὰ τὰς διαφόρους χειρουργικὰς ἐπεμβάσεις, εἶναι δὲ δύο εἰδῶν : γενικὰ ἀναισθητικά καὶ τοπικὰ ἀναισθητικά.

α) Γενικὰ ἀναισθητικά

Ταῦτα ἐπιφέρουν ἐξαφάνισιν τοῦ αἰσθήματος τοῦ πόνου εἰς ὅλον τὸ σῶμα συνήθως μὲ ἀπώλειαν τῆς συνειδήσεως. Τὰ σπουδαιότερα εἶναι :

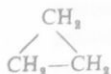
1. **Ὁ αἰθήρ.** Παρασκευάζεται ἀπὸ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ καὶ H_2SO_4 (σελ. 75) καὶ εἶναι τὸ σπουδαιότερον καὶ τὸ περισσότερον ἐν χρήσει ἀναισθητικόν, διότι δὲν ἔχει παραλυτικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς καρδίας καὶ σπανίως προκαλεῖ φλογώσεις.

2. **Τὸ χλωροφόρμιον.** Παρασκευάζεται ὡς εἶδομεν (σελ. 89) καὶ χρησιμοποιεῖται περισσότερον εἰς τὰς τροπικὰς χώρας, ὅπου τὸ χαμηλὸν σ.ζ. τοῦ αἰθέρος καθιστᾷ δύσκολον τὴν ἐργασίαν.

Καὶ τὰ δύο ταῦτα ἀναισθητικά πρέπει νὰ εἶναι πρόσφατα καὶ νὰ φυλάσσονται εἰς κλειστάς σκοτεινὰς φιάλας, διότι ὀξειδοῦνται ὁ μὲν αἰθήρ πρὸς ὑπεροξειδία, τὸ δὲ χλωροφόρμιον πρὸς φωσγένιον, ἀμφοτέρα ἰσχυρὰ δηλητήρια.

3. **Τὸ ὑποξείδιον τοῦ ἄζωτου, N_2O .** Χρησιμοποιεῖται ὀλίγον εἰς τὴν Ὀδοντιατρικὴν.

4. **Τὸ κυκλοπροπάνιον.** Τοῦτο εἶναι ἰσχυρότατον ἀναισθητικόν καὶ προκαλεῖ εἰς πολὺ μικρὰς ποσότητας ἐξαφάνισιν τοῦ αἰσθήματος τοῦ πόνου ἄνευ ἀπωλείας τῆς συνειδήσεως.



5. Πεντοθάλη (Pentothal). Πολύπλοκος έτεροκυκλική ένωση, χρησιμοποιούμενη υπό μορφήν ένδοφλεβίων ενέσεων, εν αντίθεσει πρὸς δλα τὰ προηγούμενα, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται δι' εἰσπνοῆς.

β) Τοπικὰ ἀναισθητικά

Ταῦτα ἐφαρμόζονται τοπικῶς ἐπὶ τοῦ μέρους, ὅπου πρόκειται ν' ἀ γίνῃ ἡ ἐπέμβασις καὶ δροῦν κατὰ δύο τρόπους: 1. Διὰ τῆς ψύξεως, ἡ ὁποία προκαλεῖται κατὰ τὴν ἐξάτμισιν αὐτῶν, ὅπως τὸ αἰθυλοχλωρίδιον, C_2H_5Cl , καὶ 2. δι' ἐπιδράσεως ἐπὶ τῶν νευρικῶν ἀπολήξεων, ὅπως ἡ κοκαΐνη καὶ ἡ νοβοκαΐνη, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται ὑπὸ μορφήν ενέσεων.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Ποῖαι σί διαφοραὶ μεταξὺ ἀλδευδῶν καὶ κετονῶν: (Ἀπαντήσατε ὅπως ἐπράξαμεν διὰ τὰς διαφορὰς ἀλκοολῶν καὶ αἰθέρων, εἰς σελ. 76-77, δηλ. περιγράψατε τὴν διαφορὰν συντάξεως καὶ τὰς διαφορὰς ἰδιοτήτων, ἐπὶ τῶν ὁποίων στηρίζεται καὶ ἡ διάκρισις ἀλδευδῶν ἀπὸ κετόνας).

2. Ἡ στοιχειακὴ ἀνάλυσις ὀργανικῆς ἐνώσεως ἔδωκεν ἀποτελέσματα $C=60,05\%$, $H=13,33\%$, τὸ δὲ μοριακὸν βάρους τῆς ἐνώσεως προσδιορισθὲν εὐρέθῃ 60. Τὸ σῶμα εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, ἀναμιγνύμενον μὲ τὸ ὕδωρ, ἀντιδρᾷ μὲ νάτριον ὑπὸ ἔκλυσιν ὑδρογόνου, ὀξειδούμενον δὲ παρέχει σῶμα τῆς συστάσεως $C=62,05\%$, $H=10,35\%$ καὶ μοριακοῦ βάρους 58. Τὸ τελευταῖον τοῦτο σῶμα δὲν ἀνάγει τὸ φελλίγειον ὑγρὸν. Ἐκ τῶν πειραματικῶν τούτων δεδομένων εὐρετε τοὺς συντακτικοὺς τύπους τῶν δύο σωμάτων. Ποῖα τὰ ὀνόματά τῶν;

3. Οἱ λόγοι τῶν ὀγκῶν, ὑπὸ τῆς αὐτᾶς συνθήκας, ἀερίου, ἀκύκλου, κεκορεσμένης ἀλδευδῆς καὶ ἴσου βάρους τριοξειδίου τοῦ θείου εἶναι 8:3. Ποῖος ὁ χημικὸς τύπος τῆς ἀλδευδῆς;

4. Πῶς παρασκευάζεται τριτοταγῆς ἀλκοόλη μὲ ἀντιδραστήριον GRIGNARD, δηλ. μὲ ὀργανομαγνησιακὴν ἔνωσιν;

5. Χημικὴ ἔνωσις εἶναι ἀλκοόλη ἢ ἀλδευδῆ ἢ κετόνη. Πῶς θὰ διακρίνωμεν περὶ τίνος πρόκειται;

6. Ποῖα ποσότητες μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ ὕδατος (εἰς kg) καὶ ἀέρος (εἰς Mol) καταναλίσκονται διὰ τὴν παραγωγὴν 100 kg φορμόλης, περιεκτικότητος 40% κατὰ βάρους;

7. Ποῖα σῶματα λαμβάνονται καὶ εἰς ποίας ποσότητες ἀπὸ 50 g τοῦ μετ' ἀσβεστίου ἄλατος τοῦ μωρμικικοῦ ὀξεοῦ;

8. Πόσα g $K_2Cr_2O_7$ ἀπαιτοῦνται πρὸς ὀξειδῶσιν 100 g αἰθυλικῆς ἀλκοόλης παρουσίᾳ H_2SO_4 καὶ ποῖον τὸ ποσὸν τῆς παραγομένης ἀλδευδῆς;

9. Πόσα g CuO ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν καθῆσιν 0,44 g μεταλδευδῆς;

10. 0,4 g παραλδευδῆς καὶ 1,6 g μεταλδευδῆς καίονται. Νὰ ὀπολογισθῇ ὁ ὀγκος τοῦ ἀπαιτούμενου O_2 (ὑπὸ Κ.Σ.) καὶ τὸ συνολικὸν βάρους τῶν προϊόντων τῆς καύσεως.

11. Ποῖον χλωριωμένον παράγωγον τῆς ἀκεταλδευδῆς γνωρίζετε; Ποῖον τὸ προϊόν ὀξειδώσεως τοῦ χλωροφορμίου;

12. Πόσα g αιθυλικής αλκοόλης πρέπει να χρησιμοποιηθούν, ίνα ή εξ αυτής παραγομένη χλωράλη δώσει 239 g χλωροφορμίου;

(Φυσ. Παν. Θεσ., 1962. 'Ανάλογον πρόβλημα εις Στρ. 'Ιατρ. Σχ., 1960).

13. Πώς δυνάμεθα να παρασκευάσωμεν μόνον από άνόργανα σώματα $\text{CH}_3\text{—CH=O}$, $\text{CCl}_3\text{—CH=O}$ και CHCl_3 ;

14. Πρός ποίον σώμα είναι ίσομερής ή άκετόνη;

15. Πόσα g άκετόνης παράγονται κατά την ξηράν απόσταξιν 150 g όξεικου άσβεστίου;

('Ιατρ. Παν. 'Αθ., 1957).

16. Ποία άναίσηθητικά γνωρίζετε και πώς παρασκευάζονται ταύτα;

('Ιατρ. Παν. Θεσ., 1954).

17. Μίγμα ύγρων όξειδούμενον παρέχει μίγμα φορμαλδεύδης, άκετόνης και φωσγενίου. Ποία τά συστατικά του άρχικου μίγματος; Γράψατε τās χημικάς έξισώσεις τών αντίδράσεων, αι όποια λαμβάνουν χώραν.

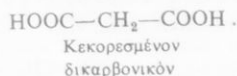
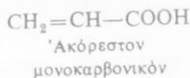
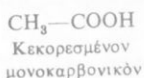
18. Ποσόν τι καθαράς άκεταλδεύδης καίεται πλήρως διά του άκριβδws άναγκαιούτος ποσού όξυγόνου. Τό ληφθέν άέριον μετά πλήρη ξήρανσιν διαβιβάζεται διά παχείος στρώματος διαπύρου άνθρακος και έν συνεχεία διοχετεύεται διά στοιβάδος 100 g διαπύρου όξειδίου του χαλκού. Τό εκ του όξειδίου του χαλκού ληφθέν προϊόν άναλυθέν εύρέθη περιέχον 20 g άμεταβλήτου όξειδίου. Ζητείται: α) Τό ποσόν τής χρησιμοποιηθείσης άκεταλδεύδης. β) 'Η ποιοτική και ποσοτική σύστασις του εκ του όξειδίου του χαλκού ληφθέντος μίγματος αντίδράσεως. γ) 'Ο ύπό Κ.Σ. όγκος του άνύδρου προϊόντος τής καύσεως τής άκεταλδεύδης, καθώς και ό ύπό ώσαύτως Κ.Σ. όγκος του άερίου μετά την διαβίβασιν διά τής διαπύρου στοιβάδος του άνθρακος. δ) Ποίος ό όγκος ύπό Κ.Σ. του χρησιμοποιηθέντος όξυγόνου προς καΐσιν τής άκεταλδεύδης; (Χημ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1959).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ VII

Ὅργανικὰ ὀξεῖα

Εἶδομεν ὅτι, ἂν τὸ μόριον ὀργανικῆς ἐνώσεως περιέχῃ ὕδροξύλιον ($-\text{OH}$), τότε ἡ ἔνωσις δεικνύει τὰς χαρακτηριστικὰς ιδιότητας τῶν ἀλκοολῶν, ἐνῶ ἂν εἰς τὸ μόριον ὑπάρχῃ καρβονύλιον, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=$, ἡ ἔνωσις ἐμφανίζει τὰς ιδιότητας τῶν ἀλδευδῶν καὶ κετονῶν. Προκύπτει τώρα τὸ ἐρώτημα τί θὰ συμβῆ, ἂν εἰς τὸ αὐτὸ μόριον ὑπάρχουν καὶ ὕδροξύλιον καὶ καρβονύλιον; Τοῦτο ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ἂν τὸ ὕδροξύλιον εἶναι ἠνωμένον μὲ τὸν ἄνθρακα τοῦ καρβονυλίου ἢ μὲ ἄλλο ἄτομον ἄνθρακος τοῦ μορίου. Ἐὰν ἐνοῦται μὲ ἄλλο ἄτομον ἄνθρακος, ἡ ἔνωσις ἐμφανίζει, κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἤττον, τόσον τὰς ιδιότητας τῶν ἀλκοολῶν, ὅσον καὶ τὰς ιδιότητας τῶν καρβονυλικῶν ἐνώσεων συγχρόνως. Ἐὰν ὅμως τὸ ὕδροξύλιον εἶναι ἠνωμένον μὲ τὸν ἄνθρακα τοῦ καρβονυλίου, τότε ἡ ὀργανικὴ ἔνωσις, ἐμφανίζει χημικὰς ιδιότητας, αἱ ὁποῖαι δὲν δεικνύονται οὔτε ἀπὸ τὰς ἀλκοόλας οὔτε ἀπὸ τὰς καρβονυλικὰς ἐνώσεις. Αἱ ιδιότητες αὗται ὁμοιάζουν πολὺ μὲ τὰς ιδιότητας τῶν ἀνοργάνων ὀξέων (ἄξινος γεῦσις, μετατροπὴ τοῦ κυανοῦ βάμματος τοῦ ἡλιοτροπίου εἰς ἐρυθρὸν κ.ἄ.). Διὰ τοῦτο ὁ συνδυασμὸς αὐτὸς καρβονυλίου καὶ ὕδροξυλίου φέρει ἰδιαιτέρον ὄνομα (**καρβοξύλιον**) OH
καὶ αἱ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι φέρουν εἰς τὸ μόριόν των τὴν $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=$ ἢ $-\text{COOH}$
ὁμάδα τοῦ καρβοξυλίου, καλοῦνται **ὀργανικὰ ὀξεῖα**.

Τὰ ὀργανικὰ ὀξεῖα δύνανται νὰ θεωρηθοῦν καὶ ὡς παράγωγα τῶν ὕδρογονανθράκων, δηλ. ὅτι προέρχονται ἐκ τῶν κεκορεσμένων ὕδρογονανθράκων (**κεκορεσμένα ὀξεῖα**) ἢ ἐκ τῶν ἀκόρεστων ὕδρογονανθράκων (**ἀκόρεστα ὀξεῖα**) δι' ἀντικαταστάσεως ἐνός (**μονοκαρβονικὰ ὀξεῖα**), δύο (**δικαρβονικὰ ὀξεῖα**) ἢ καὶ περισσοτέρων (**πολυκαρβονικὰ ὀξεῖα**) ἀτόμων ὕδρογόνου ὑπὸ ἰσαριθμῶν καρβοξυλίων. Π.χ.



Τέλος ὑπάρχουν πολλὰ ὀξεῖα, τὰ ὁποῖα ἐκτὸς τοῦ $-\text{COOH}$ περιέχουν καὶ ἑτέραν ὁμάδα, ὅπως $-\text{OH}$ (**ὀξυοξεῖα** ἢ ὀρθότερον **ὕδροξυοξεῖα**), ἀμινικήν ὁμάδα, $-\text{NH}_2$ (**ἀμινοξεῖα**), ἀλογόνον κ.ἄ.

1. Κεκορεσμένα μονοκαρβονικά όξέα (Λιπαρά όξέα)

Ταυτα δύνανται να θεωρηθοῦν ὅτι προέρχονται ἐκ τῶν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων δι' ἀντικαταστάσεως ἑνὸς ἀτόμου Η ὑπὸ ἑνὸς —COOH. Ὁ γενικός των τύπος θὰ εἶναι λοιπὸν $C_nH_{2n+1}COOH$ ἢ $R-COOH$. Ἐὰν ἀφαιρεθῇ τὸ —OH, ἀπομένει ἡ ρίζα $R-CO-$, ἡ ὁποία καλεῖται ἀκύλιον. Τὸ πρῶτον μέλος τῆς ὁμολόγου σειρᾶς ἀντὶ $R-$ περιέχει Η—. Τὰ σπουδαιότερα μέλη εἶναι :

HCOOH	μυρμηκικὸν ὄξυ
CH ₃ COOH	ὄξικὸν ὄξυ
C ₃ H ₇ COOH	βουτυρικὸν ὄξυ
C ₁₅ H ₃₁ COOH	παλμιτικὸν ὄξυ
C ₁₇ H ₃₅ COOH	στεατικὸν ὄξυ.

Τὸ μυρμηκικὸν ὄξυ ἀπαντᾷ ἐλεύθερον εἰς τὴν φύσιν (μύρμηκες, αἶμα, ἰδρῶς κ.ἄ.). Τὸ ὄξικὸν εὐρίσκεται καὶ ἐλεύθερον (ὄξος, ἰδρῶς, τυρὸς κ.ἄ.) καὶ ὑπὸ μορφῆν ἄλλων ἐνώσεων. Τὸ βουτυρικὸν εὐρίσκεται εἰς τὸ βούτυρον, τὰ δὲ παλμιτικὸν καὶ στεατικὸν εἰς τὰ λίπη καὶ ἔλαια ὑπὸ μορφῆν ἐστέρων. Ἐκ τοῦ γεγονότος αὐτοῦ προέρχεται καὶ ἡ ὀνομασία **λιπαρά όξέα**.

α) Ὀνοματολογία

Ἐκτὸς τῶν ἐμπειρικῶν ὀνομάτων τὰ όξέα αὐτὰ ὀνομάζονται καὶ κατὰ Γενεὺν ἀπὸ τὸ ὄνομα τοῦ ὑδρογονάνθρακος μὲ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος καὶ τὴν κατάληξιν *-ικόν όξύ*. Π.χ. τὸ βουτυρικὸν ὄξυ καλεῖται καὶ *βουτανικόν όξύ*, ἐπειδὴ περιέχει τέσσαρα ἄτομα ἄνθρακος, ὅπως τὸ βουτάνιον.

β) Μέθοδοι παρασκευῆς

Ὅπως εἶδομεν, όξέα λαμβάνονται δι' ὄξειδώσεως πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν (σελ. 61) καὶ ἀλδεϋδῶν (σελ. 84). Τὰ όξέα αὐτὰ ἔχουν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος μὲ τὰς ἀλκοόλας καὶ τὰς ἀλδεϋδας, ἐκ τῶν ὁποίων προήλθον. Ἐὰν ὁμως θέλωμεν νὰ λάβωμεν ὄξυ μὲ ἓν ἄτομον ἄνθρακος περισσότερον, τότε μετατρέπομεν τὴν ἀλκοόλην εἰς ἀλκυλαλογονίδιον (σελ. 61):



τοῦτο δι' ἐπιδράσεως κυανιοῦχου καλίου εἰς **νιτρίλιον** :



τὸ δὲ νιτρίλιον διὰ βρασμοῦ μὲ διάλυμα θειικοῦ ὀξέος ὑδρολύομεν πρὸς ὀργανικὸν ὄξυ καὶ ἀμμωνίαν (νιτρίλική σύνθεσις):



Ἡ ἀνωτέρω πρωτοταγῆς ἀλκοόλη, $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$, δι' ὀξειδώσεως θὰ ἐδίδεν ἀπλῶς $\text{R}-\text{COOH}$. Πολλὰ ὀξέα λαμβάνονται δι' ὑδρολύσεως ἐστέρων, ἀπαντώντων εἰς τὴν φύσιν. Οὕτω λαμβάνονται π.χ. τὸ παλμιτικὸν καὶ τὸ στεατικὸν ὄξυ δι' ὑδρολύσεως λιπῶν (βλ. σελ. 100).

γ) Φυσικαὶ ἰδιότητες

Τμήμα τοῦ καρβοξυλίου εἶναι τὸ $-\text{OH}$, τὸ ὅποιον, ὅπως εἶδομεν εἰς τὰς ἀλκοόλας, προσδίδει εἰς τὰ μόρια ὀρισμένης χαρακτηριστικῆς φυσικῆς ἰδιότητος.

1. **Σημεῖον ζέσεως.** Τὰ σ.ζ. τῶν ὀργανικῶν ὀξέων εἶναι πολὺ ὑψηλότερα τῶν ἀντιστοιχῶν ὑδρογονανθράκων μὲ παρόμοιον μοριακὸν βᾶρος καὶ ὄχι πολὺ διάφορα τῶν ἀλκοολῶν. Οὕτω καὶ ἐδῶ τὰ πρῶτα μέλη τῆς ὁμολόγου σειρᾶς εἶναι ὑγρὰ, εὐκίνητα, ὀρμιεῖας ὁσμῆς. Τὰ μέσα μέλη (ἀπὸ C_4 καὶ ἄνω) εἶναι ἐλαιώδη δύσοσμα σώματα. Τὰ ἀνώτερα μέλη τέλος (ἀπὸ C_{10} καὶ ἄνω) εἶναι στερεὰ καὶ ἄοσμα.

2. **Διαλυτότης.** Ὅπως καὶ εἰς τὰς ἀλκοόλας, τὰ πρῶτα μέλη εἶναι εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ. Μὲ αὐξανόμενον ὅμως μέγεθος ἀλκυλίου ἢ διαλυτότης ἐλαττοῦται ταχέως, οὕτως ὥστε τὰ μέσα μέλη εἶναι ἐλάχιστα διαλυτά, τὰ δὲ ἀνώτερα τελείως ἀδιάλυτα. Λόγω τοῦ ὑδροφίλου χαρακτήρος τοῦ $-\text{COOH}$, τὰ ἀδιάλυτα ὀξέα σχηματίζουν μονομοριακὰ στρώματα ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὕδατος (πρβλ. σελ. 60). Τέλος ὅλα τὰ ὀξέα διαλύονται εὐκόλως εἰς ἀλκοόλην καὶ αἰθέρα.

δ) Χημικαὶ ἰδιότητες

1. **Τὰ ὀργανικὰ ὀξέα εἶναι ἠλεκτρολύται.** Εἰς ὕδατικὸν διάλυμα διαστανται κατὰ τὸ σχῆμα:



Τὸ H^+ προσδίδει εἰς τὰ σώματα αὐτὰ ὀξίνους ἰδιότητας. Ἐπειδὴ ὅμως ὁ βαθμὸς διαστάσεως, ἀκόμη καὶ εἰς ἀραιὰ διαλύματα, εἶναι μικρὸς, τὰ ὀργανικὰ εἶναι ἀσθενῆ ὀξέα, πολὺ ἀσθενέστερα τῶν ἀνοργάνων HCl , H_2SO_4 κλπ. Ἀραιὰ διαλύματα ὀργανικῶν ὀξέων εἰς τὸ ὕδωρ ἔχουν ὀξινὸν γεῦσιν καὶ μεταβάλλουν τὸ χρῶμα τῶν δεικτῶν (π.χ. τὸ κυανοῦν βάμμα τοῦ ἡλιοτροπίου εἰς ἐρυθρὸν). Ἀντικαθιστοῦν τὸ H τοῦ καρβοξυλίου καὶ μόνον αὐτὸ ἀπὸ μέταλλον:



Ἐξουδετερώνονται ἀπὸ τὰς βάσεις, δίδοντα ἅλατα :



Τὰ ὀργανικὰ ὀξέα, ἐπειδὴ εἶναι ἰσχυρότερα τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος, διασποῦν τὰ ἀνθρακικὰ ἅλατα ὑπὸ ἔκλυσιν CO_2 :



Τὰ ἅλατά των ὁμῶς διασπῶνται ὑπὸ τοῦ ἰσχυροτέρου θειικοῦ ὀξέος, ὁπότε λαμβάνονται καὶ πάλιν τὰ ὀργανικὰ ὀξέα :



Τὰ μετὰ Na, K καὶ NH_4 ἅλατά των εἶναι εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ.

2. Ἀποκαρβοξυλίωσις. Ἐάν τὸ ἅλας ὀργανικοῦ ὀξέος μὲ Na θερμανθῇ μὲ στερεὸν NaOH, ἀποσπᾶται ἐκ τοῦ μορίου τὸ καρβοξύλιον καὶ ἀπομένει κεκορεσμένος ὑδρογονάνθραξ (πρβλ. σελ. 20) :



Ἀναλόγως συμπεριφέρονται καὶ τὰ ἅλατα μὲ ἄλλα ἀλκαλιμέταλλα, ὅπως K κλπ.

3. Ἀντίδρασις μὲ ἀλκοόλας. Κατ' αὐτὴν σχηματίζονται ἑστέρες (πρβλ. σελ. 61) :



4. Ἀντίδρασις μὲ ἀλογονοῦχον φωσφόρον. Ὅπως καὶ εἰς τὰς ἀλκοόλας, τὸ $-\text{OH}$ τοῦ καρβοξυλίου, δι' ἐπιδράσεως PCl_3 , ἀντικαθίσταται ἀπὸ Cl καὶ λαμβάνονται, ὄχι ἀκυλαλογονίδια ὅπως ἐκεῖ (σελ. 61), ἀλλὰ ἀκυλαλογονίδια, RCOCl :



5. Ἀφυδάτωσις. Ὅπως αἱ ἀλκοόλαι (σελ. 74), οὕτω καὶ τὰ ὀργανικὰ ὀξέα ἀφυδατοῦνται μὲ ἰσχυρὰ ὁμῶς ἀφυδραντικὰ μέσα (P_2O_5), ὁπότε λαμβάνονται οἱ ἀνυδρίται τῶν ὀξέων :



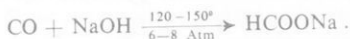
6. Τὰ κεκορεσμένα μονοκαρβονικὰ ὀξέα δὲν ὀξειδώνονται καὶ δὲν ἀνάγονται ἀπὸ τὰ συνήθη ὀξειδωτικά καὶ ἀναγωγικά μέσα.

2. Μυρμηκικὸν ὀξύ, HCOOH

Προέλευσις καὶ παρασκευὴ. Ἀνευρίσκεται εἰς εἶδος ἐρυθρῶν μυρμηκῶν, εἰς τὸν ἰδρῶτα, τὸ αἷμα, τὰς κάμπας.

Συμφώνως πρὸς τὰς γενικὰς μεθόδους παρασκευάζεται δι' ὀξει-
δώσεως τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης (βλ. σελ. 64) καὶ τῆς φορμαλδεϋδης (βλ.
σελ. 86). Ἡ νιτριλικὴ σύνθεσις δίδει μυρμηκικὸν ὀξύ δι' ἀπλῆς ὑδρολύσεως
τοῦ HCN ($\text{HCN} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{NH}_3$).

Ἰδιαιτέρα μέθοδος παρασκευῆς μυρμηκικοῦ ὀξέος, βιομηχανικῆς
σημασίας, εἶναι ἡ θέρμανσις ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου μὲ μονοξειδίου τοῦ
ἄνθρακος, ὑπὸ πίεσιν :



Ἐκ τοῦ μυρμηκικοῦ νατρίου λαμβάνεται μυρμηκικὸν ὀξύ δι' ἐπιδράσεως
θεικοῦ ὀξέος :



Φυσικαὶ καὶ χημικαὶ ιδιότητες. Εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, εὐκίνητον, δριμείας
ὄσμης, ἀναμιγνύμενον μὲ τὸ ὕδωρ. Εἶναι καυστικὸν καὶ προκαλεῖ φλυκταί-
νας ἐπὶ τοῦ δέρματος.

Αἱ γενικαὶ χημικαὶ ιδιότητες τῶν κεκορεσμένων μονοκαρβονικῶν ὀξέων
ἐμφανίζονται εἰς τὸ μυρμηκικὸν ὀξύ, ἂν καὶ μὲ ὠρισμένας παραλλα-
γὰς. Αἱ χημικαὶ ἐξισώσεις θὰ ἔχουν H— εἰς τὴν θέσιν τοῦ R—. Οὕτως :

1. Εἰς ὕδατικὸν διάλυμα ὑφίσταται ἠλεκτρολυτικὴν διάστασιν
($\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}^+$) καὶ ἐμφανίζει τὰς ἀναφερθεῖσας ὀξίνους ιδιότητες
(ὀξίνους γεύσις, μετατροπὴ τοῦ χρώματος τοῦ βάμματος τοῦ ἡλιοτροπίου, ἀντι-
κατάστασις τοῦ ὑδρογόνου ἀπὸ μέταλλα καὶ ἐξουδετέρωσις ἀπὸ τὰς βάσεις
σχηματιζομένων μυρμηκικῶν ἀλάτων, διάσπασις τῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων).
Ἐπὶ τὰς αὐτὰς συνθήκας τὸ μυρμηκικὸν ὀξύ ἐμφανίζει πολὺ μεγαλύτερον
βαθμὸν διαστάσεως εἰς τὸ ὕδωρ ἀπὸ τὰ ὑπόλοιπα λιπαρὰ ὀξέα καὶ εἶναι οὕτω
τὸ ἰσχυρότερον ὀξύ τῆς ὁμολόγου σειρᾶς.

2. Ἡ ἀποκαρβοξυλίωσις του δίδει ἀπλῶς H_2 .

3. Σχηματίζει μυρμηκικοὺς ἐστέρας.

4. Δι' ἐπιδράσεως PCl_3 ἀναμένεται ὁ σχηματισμὸς τοῦ HCOCl . Ἐν
τούτοις τὸ ἀκυλαλογονίδιον τοῦτο δὲν ἔχει μέχρι στιγμῆς ἀπομονωθῆ, ἂν καὶ
πιστεύεται ὅτι δύναται νὰ ὑπάρξῃ εἰς πολὺ χαμηλὴν θερμοκρασίαν. Ἐν
τῶν -80° φαίνεται ὅτι διασπᾶται ταχέως ($\text{HCOCl} \rightarrow \text{CO} + \text{HCl}$).

5. Ὁ ἀνυδρίτης τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος δὲν ἔχει ἐπίσης παρασκευασθῆ
μέχρι σήμερον. Δι' ἐπιδράσεως ἀφυδραντικῶν μέσων, π.χ. πυκνοῦ θεικοῦ
ὀξέος, ἀποσπᾶται ἔν μὲριον ὕδατος ἀπὸ ἔν μὲριον μυρμηκικοῦ ὀξέος
καὶ λαμβάνεται μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος :



6. Ἐάν καί τὰ λιπαρά ὄξεα δὲν ὀξειδοῦνται, τὸ μυρμηκικὸν ὄξύ, ἐν ἀντιθέσει πρὸς αὐτά, ὀξειδοῦται:



Εἶναι οὕτως ἀναγωγικόν, ἀνάγον π.χ. τὸ ἀμμωνιακὸν διάλυμα τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου (σελ. 85).

Ἄλλαι ἰδιαιτέρας ἰδιότητες τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος. 1. Κατὰ τὴν καταλυτικὴν ἐπίδρασιν διαφόρων μετάλλων διασπᾶται κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



2. Διὰ θερμάνσεως μυρμηκικῶν ἀλάτων λαμβάνονται ὀξελικά ἄλατα:



Σημείωσις. Αἱ ἰδιότητες τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος, τῆς φορμαλδεϋδης καὶ τοῦ μεθανίου δεικνύουν ὅτι τὰ πρῶτα μέλη τῶν ὁμολόγων σειρῶν συνήθως ἐμφανίζουσι παραλλαγὰς εἰς τὰς γενικὰς ἰδιότητας ἐκάστης ὁμολόγου σειρᾶς καὶ πολλάκις μερικὰς ἰδιαιτέρας ἰδιότητας, τὰς ὁποίας δὲν ἔχουσι τὰ ἄλλα μέλη τῆς σειρᾶς.

Χρήσεις. Τὸ μυρμηκικὸν ὄξύ χρησιμοποιοῦται διὰ τὴν παρασκευὴν μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, ὡς ἀναγωγικόν, διὰ τὴν παρασκευὴν ὀξελικοῦ ὀξέος, εἰς τὴν βαφικὴν καὶ τὴν βυρσοδεψίαν, ὡς ἀπολυμαντικόν καὶ ὡς μέσον συντηρήσεως χυμῶν φρούτων.

3. Ὀξικὸν ὄξύ, CH_3COOH

Προέλευσις. Ὡς ἀραιὸν ὕδατικὸν διάλυμα (ὄξος, κ. ξύδι) εἶναι γνωστὸν ἀπὸ τὴν ἀρχαιότητα. Ἐλεύθερον ὀξικὸν ὄξύ καὶ ἄλατα αὐτοῦ, κυρίως ὁμοῦ ἐστέρες τοῦ ἀνευρίσκονται εἰς τοὺς χυμοὺς καὶ τὰ πράσινα μέρη τῶν φυτῶν. Ἀπαντᾷ ἀκόμη εἰς τὰ οὖρα, τὸν ἰδρῶτα, τὴν χολήν, τὸ ὀξινὸν γάλα καὶ τὸν τυρόν.

Παρασκευὴ. Συμφώνως πρὸς τὰς γενικὰς μεθόδους τὸ ὀξικὸν ὄξύ παρασκευάζεται:

1. Δι' ὀξειδώσεως τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης (σελ. 67). Ἰδιαιτέρον ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ ἐνζυματικὴ ὀξείδωσις, διὰ καταλλήλου καλλιέργειας μυκήτων (*μυκόδεσμα*, *μυκροκόκκος* κ.ἄ.) καὶ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος, ἀραιῶν διαλυμάτων ἀλκοόλης, εἰς τὰ ὁποῖα προσετέθησαν καὶ κατάλληλα θρεπτικὰ ὑλικά διὰ τοὺς μύκητας:

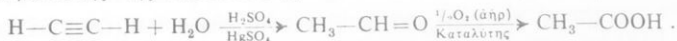


Ἡ ὀξείδωσις αὕτη καλεῖται ὀξοποίησις ἢ ὀξική ζύμωσις. Ἐάν ἀντὶ δια-

λύματος αλκοόλης χρησιμοποιηθῆ οἶνος ἢ ἄλλα ἀλκοολοῦχα ποτά, λαμβάνεται διὰ τῆς ὀξικῆς ζυμώσεως τὸ ὄξος, περιέχον 5-10 % ὀξικὸν ὄξύ. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν δὲν ἀπαιτεῖται ἡ προσθήκη ἑθρεπτικῶν ὑλικῶν, διότι τὰ ἀλκοολοῦχα ποτά περιέχουν τοιαῦτα ὑλικά.

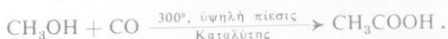
Ἡ ὀξοποίησις ἐπιτελεῖται εἴτε κατὰ τὴν μέθοδον τῆς Ὀρλεάνης, εἴτε κατὰ τὴν μέθοδον τῆς ταχείας ὀξοποιήσεως. Κατὰ τὴν πρώτην μέθοδον εἰς τὸν οἶνον (ἢ τὸ διάλυμα τῆς αλκοόλης) προστίθεται καλλιέργεια μυκήτων ἢ ὑποστάθμη παλαιοῦ ὄξους καὶ τὸ μίγμα ἀφίεται εἰς θερμὸν χώρον ἐπὶ μερικὰς ἑβδομάδας πρὸς ὀξειδῶσιν. Κατὰ τὴν μέθοδον τῆς ταχείας ὀξοποιήσεως ὁ οἶνος ρίπτεται εἰς περιστρεφόμενα βαρέλια, τὰ ὁποῖα ἔχουν πληρωθῆ μὲ ροκανίδια καὶ ἀπὸ τὸ κάτω μέρος τῶν ὁποίων προσφυσάται ἀήρ. Διὰ τὴν ζύμωσιν, ἢ προστίθεται καθαρὰ καλλιέργεια μυκήτων ἢ ἀρκούμεθα εἰς τοὺς μύκητας, οἱ ὅποιοι ὑπάρχουν εἰς τὸν ἀέρα καὶ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν ροκανιδίων.

2. Συμφώνως πάντοτε πρὸς τὰς γενικὰς μεθόδους, τὸ ὀξικὸν ὄξύ παρασκευάζεται ἀκόμη δι' ὀξειδώσεως τῆς ἀκεταλδεϋδης (σελ. 88). Ἡ μέθοδος ἀποκτὰ ἰδιαιτέραν βιομηχανικὴν σημασίαν, δοθείσης τῆς εὐκόλου καὶ εὐθηνῆς παρασκευῆς τῆς ἀκεταλδεϋδης ἀπὸ τὸ ἀκετυλένιον (σελ. 43). Οὕτω :



Ἡ μέθοδος δίδει καθαρὸν ὀξικὸν ὄξύ, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ὀξοποίησιν, κατὰ τὴν ὁποίαν λαμβάνονται ἀραιὰ διαλύματα αὐτοῦ (ὄξος).

3. Ἡ νιτριλικὴ σύνθεσις θὰ ἐσήμαινε ἐδῶ τὴν μετατροπὴν τῆς CH_3OH εἰς CH_3COOH . Καὶ ναὶ μὲν ἡ CH_3OH παρασκευάζεται εὐκόλως ἐκ τοῦ ὕδραριου (σελ. 63), ἡ νιτριλικὴ δὲ μὴ σύνθεσις εἶναι ἐπίπονος μέθοδος, μὲ πολλὰ στάδια καὶ δὲν συμφέρει βιομηχανικῶς. Τὰ τελευταῖα ἔτη ἐπετεύχθη ἡ παρασκευὴ ὀξικοῦ ὄξεος ἐκ τῆς CH_3OH κατὰ πολὺ ἀπλούστερον τρόπον :



4. Ἰδιαιτέρως, ἂν καὶ παλαιὰ, μέθοδος εἶναι ἡ παρασκευὴ ἀπὸ τὸ ξύλοξος (σελ. 63). Ὅπως εἶδομεν, τοῦτο περιέχει περίπου 10 % ὀξικὸν ὄξύ, τὸ ὁποῖον ἀπομονοῦται διὰ προσθήκης γαλακτώματος ἀσβέστου :



καὶ ἐκ τοῦ σχηματιζομένου ὀξικοῦ ἀσβεστίου ἀνακτᾶται τὸ ὀξικὸν ὄξύ δι' ἐπιδράσεως θεικοῦ ὄξεος :



Ἰδιότητες. Εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, δριμείας ὀσμῆς, μιγνυόμενον μὲ τὸ ὕδωρ. Διὰ ψύξεως στερεοποιεῖται εἰς 16,5° πρὸς κρυσταλλικὸν ἢ παγόμορφον ὀξικὸν ὄξύ.

Χημικῶς ἐμφανίζει ὅλας τὰς ἀναφερθεῖσας ἀντιδράσεις τῶν κεκορεσμένων μονοκαρβονικῶν ὀξέων. Αἱ χημικαὶ ἐξισώσεις γράφονται εὐκόλως, ἐὰν ἀντὶ τοῦ R— γράψωμεν CH₃—. Οὕτως εἶναι ἀσθενὲς ὀξύ, δίδει ἅλατα μὲ μέταλλα καὶ βάσεις, διασπᾷ τὰ ἀνθρακικὰ ἅλατα, ἐνῶ τὰ ἅλατά του (ὀξικὰ ἅλατα) διασπῶνται ὑπὸ τοῦ θεικοῦ ὀξέος. Ἡ ἀποκαρβοξυλίωσις αὐτοῦ δίδει CH₄, σχηματίζει μὲ ἀλκοόλας ἐστέρας, μὲ PCl₃ δίδει CH₃COCl, ἀφυδατούμενον παρέχει ὀξικὸν ἀνυδρίτην, δὲν ὀξειδοῦται καὶ δὲν ἀνάγεται.

Χρήσεις. Ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ὀξέους χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἄρτυσιν τῶν φαγητῶν καὶ τὴν συντήρησιν διαφόρων τροφίμων.

Τὸ καθαρὸν ὀξικὸν ὀξύ χρησιμοποιεῖται βιομηχανικῶς διὰ τὴν παρασκευὴν 1. χρωμάτων, 2. ἀρωμάτων, 3. φαρμάκων, ὅπως ἡ ἀσπιρίνη καὶ 4. διαλυτικῶν μέσων, ὅπως ἡ ἀκετόνη καὶ ὁ ὀξικός αἰθυλεστήρ.

Τέλος ἅλατα τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, κυρίως μὲ μόλυβδον, ἀργίλιον καὶ σίδηρον, χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν βαφικὴν καὶ φαρμακευτικὴν.

4. Ἀνώτερα λιπαρὰ ὀξέα

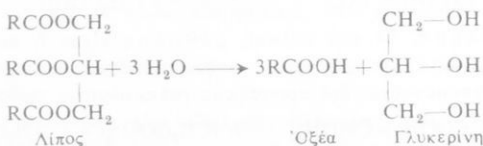
Παλμιτικὸν καὶ στεατικὸν ὀξύ

Παλμιτικὸν ὀξύ C₁₅H₃₁COOH ἢ ἀναλυτικώτερον CH₃(CH₂)₁₄COOH

Στεατικὸν ὀξύ C₁₇H₃₅COOH ἢ ἀναλυτικώτερον CH₃(CH₂)₁₆COOH.

Τὰ δύο αὐτὰ ὀξέα καὶ τὸ ἀκόρεστον ἐλαϊκὸν ὀξύ (C₁₇H₃₃COOH) εἶναι τὰ κύρια συστατικὰ τῶν λιπῶν καὶ τῶν ἐλαίων. Τὰ λίπη καὶ τὰ ἐλαία (σελ. 120) εἶναι ἐστέρες τῶν ὀξέων τούτων μὲ γλυκερίνην. Τὸ παλμιτικὸν εἶναι καὶ συστατικὸν τῶν κηρῶν.

Παρασκευὴ καὶ διαχωρισμός. Μίγμα τῶν τριῶν ἀνωτέρω ὀξέων παρασκευάζεται ἀπὸ τὰ λίπη καὶ ἐλαία δι' ὑδρολύσεως, ἡ ὁποία ἐπιτυγχάνεται διὰ θερμάνσεως μὲ ὕδωρ, παρουσίᾳ καταλύτου:



Ἡ γλυκερίνη διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ, ἐνῶ τὰ ὀξέα εἶναι ἀδιάλυτα καὶ ἀποχωρίζονται ἀπὸ αὐτό. Τὰ τρία ὀξέα διαχωρίζονται μεταξὺ τῶν μὲ δύο τρόπους: 1. Διὰ ψύξεως τοῦ μίγματος καὶ πίεσεως ἀποχωρίζεται τὸ ἐλαϊκόν, τὸ ὁποῖον εἶναι ὑγρὸν ἀπὸ τὰ ἄλλα δύο, τὰ ὁποῖα εἶναι στερεὰ. 2. Διὰ ζέσεως τοῦ μίγματος μὲ PbO σχηματίζονται τὰ ἅλατα μὲ Pb καὶ τῶν τριῶν ὀξέων. Ἐξ αὐτῶν μόνον ὁ ἐλαϊκὸς μόλυβδος διαλύεται εἰς αἰθέρα ἢ ἀλκοόλην. Οὕτω

δι' αναδεύσεως του μίγματος με αιθέρα ή αλκοόλην διαλύεται και αποχωρίζεται εξ αυτού μόνον ο ελαϊκός μόλυβδος. Το παραμένον μίγμα του παλμιτικού και στεατικού μολύβδου διασπᾶται με ύδρoθειον, όποτε άνακτώνται τὰ δύο όργανικά όξέα.

Και εις τὰς δύο περιπτώσεις διαχωρισμοῦ λαμβάνεται μίγμα παλμιτικού και στεατικού όξέος, τó όποιον καλεῖται **στεαρίνη**.

Ίδιότητες και χρήσεις. Τó παλμιτικόν και στεατικόν όξυ είναι σώματα στερεά, ελαφρότερα του ύδατος και άδιάλυτα εις αυτό. Διαλύονται εις όργανικούς διαλύτες. Έμφανίζουν τὰς γνωστάς αντιδράσεις των κεκορεσμένων μονοκαρβονικών όξέων. Πάντως είναι λίαν άσθενή όξέα.

Η στεαρίνη χρησιμοποιείται διά τήν παρασκευήν κηρίων. Τὰ άλατα και των τριων όξέων με Pb άποτελοῦν τὰ **εμπλαστρα**. Ταῦτα παρασκευάζονται, ώς ειδομεν άνωτέρω, διά θερμάνσεως των όξέων με PbO ή διά θερμάνσεως των λιπών με PbO. Τὰ άλατα και των τριων όξέων με άλκαλιμέταλλα, κυρίως με Na, είναι οί **σάπωνες**.

5. Άκόρεστα όξέα

Τὰ σπουδαιότερα εξ αυτών περιέχουν ένα διπλοῦν δεσμόν εις τó μόριόν των και δύνανται νά θεωρηθοῦν ότι προέρχονται από τους άκορεστους αιθυλενικούς ύδρογονάνθρακας δι' αντικαταστάσεως ενός —H από —COOH.

Έμφανίζουν τὰς αντιδράσεις του διπλου δεσμοῦ άφ' ενός και των όξέων άφ' έτέρου.

α) Άκρυλικόν και μεθακρυλικόν όξυ



Παρασκευή. Τó ακρυλικόν όξυ παρασκευάζεται από άκετυλένιον, μονοξείδιον του άνθρακος και ύδωρ:



Τó μεθακρυλικόν όξυ παρασκευάζεται από τήν άκετόνην.

Ίδιότητες και χρήσεις. Και τὰ δύο όξέα είναι άχρα υγρά, δριμείας όσμης, μιγνόμενα με τó ύδωρ.

Λόγω του διπλου δεσμοῦ δίδουν αντιδράσεις προσθήκης, όπως ακριβώς και τó αιθυλένιον (σελ. 39-41). Οὔτω π.χ. προσλαμβάνουν H₂, Br₂, HI, H₂O και όξειδοῦνται.

Λόγω του καρβοξυλίου δίδουν τὰς γνωστάς αντιδράσεις των όξέων,

π.χ. αντίδρουν με βάσεις και σχηματίζουν άλατα, με αλκοόλας δίδουν εστέρας κλπ.

Ἡ σπουδαιότερα ὁμως ἰδιότης τῶν δύο τούτων ὀξέων εἶναι ὅτι τόσον αὐτά, ὅσον καὶ οἱ ἐστέρες τῶν πολυμερίζονται καὶ δίδουν σώματα μεγάλου μοριακοῦ βάρους, διαφανῆ ὅπως ἡ ὑάλος με ἐξαιρετικὰς ὀπτικὰς ἰδιότητας (**διαφανῆ πλαστικά**). Εἰς τὸ ἐμπόριον φέρονται με διάφορα ὀνόματα (plexiglas, plexigum, diacon, perspex κ.ἄ.) καὶ χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν κατασκευὴν ὑαλοπινάκων ἀσφαλείας, φακῶν δι' ὀπτικά ὄργανα, τεχνητῶν ὀδόντων, χειρουργικῶν ἐργαλείων, κοσμημάτων κ.ἄ.

β) Ἐλαϊκὸν ὀξύ, $C_{17}H_{33}COOH$

Εἶναι τὸ σπουδαιότερον ἀκόρεστον ὀξύ καὶ ἀπαντᾷ εἰς τὰ λίπη καὶ τὰ ἔλαια ὑπὸ τὴν μορφήν ἐστέρος με τὴν γλυκερίνην. Παρασκευάζεται ἀπὸ τὰ λίπη καὶ ἔλαια δι' ὑδρολύσεως, χωρίζεται δὲ ἀπὸ τὸ παλμιτικὸν καὶ στεατικὸν ὀξύ ὅπως ἔχομεν ἤδη περιγράφει (σελ. 100).

Ἰδιότητες καὶ τύπος τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος. Εἶναι ἔλαιῶδες ὑγρὸν, ἄχρουν, ἄοσμον καὶ ἄγευστον, μὴ μιγνυόμενον με τὸ ὕδωρ.

Εἶναι τόσον ἀσθενὲς ὀξύ, ὥστε δὲν ἐρυθραίνει τὸ κυανοῦν βάμμα τοῦ ἡλιοτροπίου. Κατὰ τὴν παραμονὴν εἰς τὸν ἀέρα ὑφίσταται τὰς ἐξῆς ἀλλοιώσεις: χρωματίζεται ὑποκίτρινον, ἀποκτᾷ δυσάρεστον ὀσμὴν καὶ γεῦσιν καὶ ἐντονώτερον ὀξινον χαρακτήρα.

Ὁ ἀναλυτικὸς τοῦ τύπος εἶναι: $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$.

Εἶναι λοιπὸν ἀκόρεστον ὀξύ με ἓνα διπλοῦν δεσμὸν εἰς τὸ μέσον ἀκριβῶς τοῦ μορίου. Ὅτι περιέχει καὶ τὰ 18 ἄτομα ἄνθρακος εἰς εὐθειαν ἄλυσιν ἀποδεικνύεται ἀπὸ τὸ γεγονός ὅτι διὰ προσλήψεως ὑδρογόνου δίδει στεατικὸν ὀξύ:



Τὰ ἄλατα με Pb ἀνήκουν εἰς τὰ ἐμπλαστρα, τὰ ὁποῖα παρασκευάζονται ὅπως εἶδομεν εἰς τὸ παλμιτικὸν καὶ στεατικὸν ὀξύ. Τὰ ἄλατα με ἀλκαλιμέταλλα, κυρίως με Na, εἶναι συστατικά τῶν σαπῶνων.

6. Δικαρβονικὰ ὀξέα

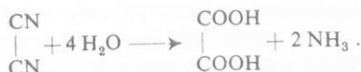
Τὰ σώματα τὰ ὁποῖα περιέχουν εἰς τὸ μόριόν των δύο $-COOH$ καλοῦνται **δικαρβονικὰ ὀξέα**. Μία ὁμόλογος σειρὰ δικαρβονικῶν ὀξέων ἀρχίζει με τὸ ὀξαλικὸν ὀξύ, $HOOC-COOH$, καὶ ἀνταποκρίνεται εἰς τὸν γενικὸν τύπον $HOOC(CH_2)_nCOOH$. Ἐν ἀντιθέσει με τὰ περισσότερα ἄλλα σώματα, τὰ ὁποῖα ἐμελετήσαμεν μέχρι τοῦδε, ὅλα τὰ δικαρβονικὰ ὀξέα εἶναι στερεά.

Ὁξάλικόν ὀξύ, HOOC-COOH

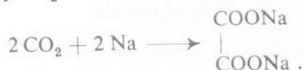
Προέλευσις καὶ παρασκευή. Εἶναι πολὺ διαδεδομένον εἰς τὴν φύσιν. Ἀπαντᾷ, ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ἄλατος με κάλιον ἢ ἀσβέστιον, εἰς τὴν ὀξαλίδα, εἰς φύκη καὶ λειχίνας, εἰς τὰ σπανάκια, εἰς τὰ τοιχώματα τῶν φυτικῶν κυττάρων καὶ εἰς τὰ οὖρα.

Παρασκευάζεται :

1. Δι' ὑδρολύσεως τοῦ δικυανίου, C_2N_2 :



2. Δι' ἐπιδράσεως CO_2 ἐπὶ μεταλλικοῦ Na :



Ἐκ τοῦ σχηματιζομένου ὀξαλικοῦ νατρίου, δι' ἐπιδράσεως θειικοῦ ὀξεός, λαμβάνεται ὀξαλικόν ὀξύ.

3. Ὅπως εἶδομεν (σελ. 98) διὰ θερμάνσεως μυρμηκικοῦ νατρίου λαμβάνεται ὀξαλικόν νάτριον.

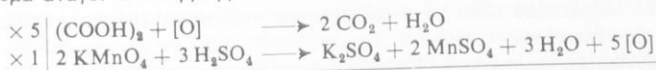
Ἰδιότητες. Εἶναι σῶμα στερεόν κρυσταλλικόν, κρυσταλλούμενον με $2 \text{H}_2\text{O}$, ὀλίγον διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ. Ἀπὸ τὰς χημικὰς του ἰδιότητος ἐνδιαφέρουσαι παρουσιάζουσι αἱ ἑξῆς :

1. **Ἄλατα.** Εἶναι μετρίως ἰσχυρὸν ὀξύ καὶ σχηματίζει τόσον οὐδέτερα, ὅσον καὶ ὄξινα ἄλατα, π.χ.



Τὸ ὀξαλικόν ἀσβέστιον, $(\text{COO})_2\text{Ca}$, εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ.

2. **Ὁξειδώσις.** Ὁξειδούται εὐκόλως (μόνον αὐτὸ ἐξ ὄλων τῶν δικαρθονικῶν ὀξέων) πρὸς CO_2 καὶ H_2O καὶ εἶναι ἀναγωγικόν. Οὕτως εἰς ὄξινον διάλυμα ἀνάγει τὸ ὑπερμαγγανικόν κάλιον :

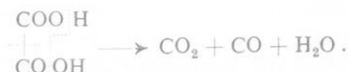


Ἡ ἀντίδρασις αὕτη χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ποσοτικὴν χημικὴν ἀνάλυσιν.

3. **Θέρμανσις με γλυκερίνην.** Κατ' αὐτὴν δίδει HCOOH , τὸ ὄποιον, ἐκτὸς τῶν ἀναφερθεισῶν μεθόδων (σελ. 97), παράσκευάζεται καὶ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον :



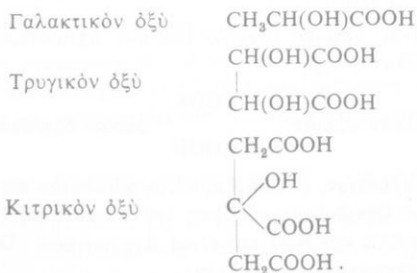
4. **Αφυδάτωσης.** Διά θερμάνσεως με θεικόν όξύ αφυδατοῦται κατά τὸ σχῆμα :



Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν, ὡς λευκαντικόν τοῦ ἀχύρου καὶ τῆς ψάθης, εἰς τὰ καθαριστήρια διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν κηλίδων μελάνης καὶ σκωρίας καὶ εἰς τὴν βαφικὴν.

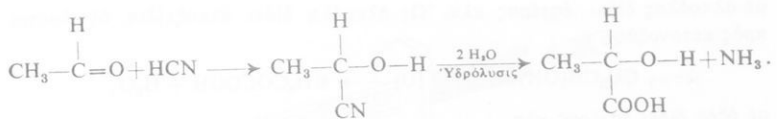
7. Ὑδροξυοξέα

Ὑδροξυοξέα ἢ, ὀλιγώτερον ὀρθῶς, **ὀξυοξέα** καλοῦνται αἱ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι προκύπτουν, ὅταν ἔν ἢ περισσότερα ἄτομα ὑδρογόνου τῶν ὀξέων ἀντικατασταθοῦν ἀπὸ ὑδροξύλιον. Περιέχουν λοιπὸν εἰς τὸ μόριόν των —COOH καὶ ἄλκοολικόν —OH. Διακρίνομεν πολλὰς τάξεις ὑδροξυοξέων, ἀναλόγως τοῦ ἂν προέρχωνται ἀπὸ τὰ μονοκαρβονικά ἢ τὰ πολυκαρβονικά ὀξέα, ἀπὸ τὰ κεκορεσμένα ἢ τὰ ἀκόρεστα ὀξέα κλπ. Τὰ σπουδαιότερα ὑδροξυοξέα περιέχουν τὸ —OH καὶ τὸ —COOH ἠνωμένα εἰς τὸ αὐτὸ ἄτομον ἄνθρακος (**α-ὑδροξυοξέα**). Τρία σπουδαῖα α-ὑδροξυοξέα εἶναι τὰ ἑξῆς :



Τὰ ὑδροξυοξέα εἶναι κατά τὸ πλεῖστον γνωστά μὲ ἐμπειρικά ὀνόματα, ὡς τὰ τρία ἀνωτέρω.

Συνθετικὴ παρασκευὴ. Εἶδομεν (σελ. 95) ὅτι τὰ νιτρίλια, τὰ ὁποῖα περιέχουν τὴν ὁμάδα —CN, δι' ὑδρολύσεως δίδουν ὀξέα. Τὰ ὑδροξυνιτρίλια, τὰ ὁποῖα περιέχουν —OH καὶ —CN, δι' ὑδρολύσεως θὰ δώσουν ὑδροξυοξέα. Ὑδροξυνιτρίλια σχηματίζονται κατά τὴν προσθήκην HCN εἰς ἄλδευδας καὶ κετόνας (σελ. 83). Οὕτω π.χ. ἀπὸ ἀκεταλδευδην λαμβάνεται τελικῶς γαλακτικόν ὀξύ :



Ίδιότητες. 'Εφ' ὅσον τὰ ὑδροξυοξέα εἶναι συγχρόνως δξέα καὶ ἀλκοόλαι θὰ ἐμφανίζουσι ἀντιδράσεις καὶ τῶν δύο τάξεων. Οὕτως ὡς δξέα δίδουσι ἄλατα, ἐστέρας, ἀκυλαλογονίδια κλπ. Ὡς ἀλκοόλαι δίδουσι ἀλκοξειδία, ἐστέρας, δξειδοῦνται κλπ. Παρέχουσι ἐν τούτοις καὶ μερικάς ἰδιαιτέρας ἀντιδράσεις, ὀφειλομένας εἰς τὴν ἀλληλεπίδρασιν τοῦ $-\text{OH}$ καὶ τοῦ $-\text{COOH}$.

Κατωτέρω θὰ περιγράψωμεν κεχωρισμένως τὰ τρία ἀναφερθέντα σπουδαιότερα ὑδροξυοξέα.

α) Γαλακτικὸν δξύ, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$

Προέλευσις. Τὸ γαλακτικὸν δξύ ἀπαντᾷ κυρίως:

1. Εἰς τὸ δξινὸν γάλα. Ἡ δξύνισις τοῦ γάλακτος προκαλεῖται ἀπὸ τὴν μετατροπὴν τοῦ περιεχομένου εἰς αὐτὸ γαλακτοσακχάρου εἰς γαλακτικὸν δξύ. Ἡ μετατροπὴ αὕτη γίνεται διὰ διαφόρων μυκῆτων καὶ καλεῖται **γαλακτικὴ ζύμωσις**. Ἐπὶ τῆς ζύμωσης ταύτης στηρίζεται καὶ ἡ παρασκευὴ τῆς γιαούρτης. Ἡ γλυκόζη καὶ τὸ καλαμοσάκχαρον (κοινὴ ζάχαρις) δύναται ἐπίσης νὰ ὑποστοῦν γαλακτικὴν ζύμωσιν με ὀρισμένους μύκητας, π.χ. με τὸν μύκητα *Bacillus acidi laevolactici*.

2. Εἰς τοὺς μυϊκοὺς ἴστους καὶ συνεπῶς καὶ εἰς τὸ ἐκχύλισμα τοῦ κρέατος. Εἰς τοὺς μῦς σχηματίζεται ἀπὸ τὸ γλυκογόνον (οὐσίαν ἀνάλογον πρὸς τὸ ἄμυλον, Κεφ. IX, 5 β) δι' εἰδικῆς ζύμωσης, ἢ ὁποία καλεῖται **γλυκόλυσις** καὶ ἡ ὁποία παρέχει τὴν ἀπαιτουμένην ἐνέργειαν κατὰ τὴν ἐργασίαν τῶν μυῶν. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀναπαύσεως τὰ 2/3 περίπου τοῦ γαλακτικοῦ δξέος μετατρέπονται πάλιν εἰς γλυκογόνον, ἐνῶ τὸ ὑπόλοιπον 1/3 ἀποβάλλεται ἀπὸ τὸν ὄργανισμὸν ἢ καίεται πρὸς CO_2 καὶ H_2O .

Παρασκευὴ. Συνθετικῶς δύναται νὰ παρασκευασθῇ ἀπὸ τὴν ἀκεταλδεΐδην, ὡς ἀνεφέρθη εἰς τὰ γενικά περὶ ὑδροξυοξέων. Βιομηχανικῶς δμως τὸ γαλακτικὸν δξύ παρασκευάζεται διὰ τῆς γαλακτικῆς ζύμωσης διαφόρων σακχάρων, π.χ. γλυκόζης, με εἰδικούς μύκητας. Εἰς τὸ ζυμούμενον ὑγρὸν προστίθενται κατάλληλα θρεπτικά ὑλικά καὶ κόνις ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου (CaCO_3) πρὸς ἐξουδετέρωσιν τοῦ παραγομένου δξέος, διότι οἱ μύκητες εἶναι ἐυπαθεῖς πρὸς τὸ γαλακτικὸν δξύ καὶ οὕτως ἡ ζύμωσις θὰ διεκόπτετο.

Χημικαὶ ἰδιότητες. Ὡς ἀνεφέρθη, ἐμφανίζει ἀντιδράσεις τόσον δξέος, ὅσον καὶ ἀλκοόλης. Οὕτω π.χ. ὡς δξύ παρέχει ἄλατα με βάσεις:



με αλκοόλας δίδει εστέρας κλπ. Ὡς αλκοόλη δίδει αλκοξειδία, οξειδοῦται πρὸς κετονοξύ:



με οξέα δίδει εστέρας κλπ.

Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν βαφικὴν, εἰς τὴν βυρσοδεψίαν καὶ εἰς τὴν Ἱατρικὴν ὡς ἀντισηπτικόν.

Φυσικαὶ ἰδιότητες. Εἶναι διαυγὲς σιροπιῶδες ὑγρὸν, διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ.

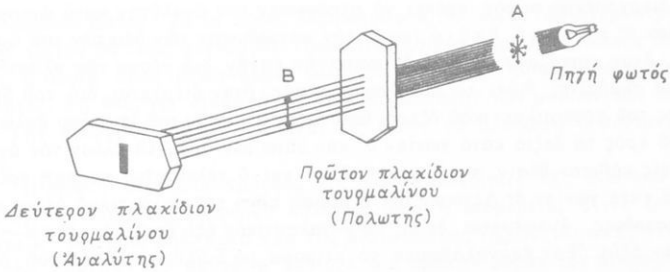
Εἰς τὰς φυσικὰς ἰδιότητας τοῦ γαλακτικοῦ οξέος παρατηρεῖται κάτι περίεργον καὶ ἀνεξήγητον διὰ τῶν ὄσων ἐμάθομεν μέχρι τοῦδε. Ὅπως εἶδομεν, γαλακτικὸν οξύ δύναται νὰ ληφθῆ εἴτε ἐκ τοῦ ἐκχυλίσματος τοῦ κρέατος, εἴτε διὰ τῆς γαλακτικῆς ζυμώσεως σακχάρων διὰ τοῦ *Bacillus acidilaevo-lactici*, εἴτε τέλος συνθετικῶς ἐκ τῆς ἀκεταλδεϋδης. Τὰ οξέα, τὰ ὅποια λαμβάνονται διὰ τῶν τριῶν τούτων μεθόδων ἔχουν τὰς αὐτὰς ἀπολύτως χημικὰς ἰδιότητας, ὄχι ὁμῶς καὶ τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς φυσικὰς ἰδιότητες. Ἐχομεν δηλαδὴ τρία ἰσομερῆ γαλακτικά οξέα. Ἡ ἰσομέρεια ὁμῶς αὕτη δὲν ὁμοιάζει με καμμίαν ἀπὸ τὰς μέχρι τοῦδε γνωστὰς περιπτώσεις (ἰσομέρεια ἀλύσεως, σελ. 24, 58, ἰσομέρεια θέσεως, σελ. 37, 58, ἰσομέρεια αλκοολῶν καὶ αἰθέρων, σελ. 73, ἰσομέρεια ἀλδεϋδῶν—κετονῶν, σελ. 81). Δὲν ὀφείλεται δηλαδὴ εἰς διαφορετικὸν συντακτικὸν τύπον τῶν ἰσομερῶν (**συντακτικὴ ἰσομέρεια**), διότι καὶ τὰ τρία γαλακτικά οξέα ἔχουν τὸν αὐτὸν ἀκριβῶς συντακτικὸν τύπον, ὅπως ἄλλωστε ἀναμένεται, δοθέντος ὅτι ἔχουν τὰς αὐτὰς χημικὰς ἰδιότητας. Ἡ ἰσομέρεια τῶν γαλακτικῶν οξέων καλεῖται **ὀπτικὴ ἰσομέρεια**, ἐπειδὴ τὰ ἰσομερῆ διαφέρουν μόνον εἰς μίαν ὀπτικὴν ἰδιότητα.

Διὰ τὴν κατανόησιν ὁμῶς τῆς ὀπτικῆς ταύτης ἰδιότητος εἶναι ἀπαραίτητον νὰ γνωρίσωμεν πρῶτον ὄρισμένα χαρακτηριστικὰ τοῦ πεπολωμένου φωτός.

β) Εὐθυγράμμως πεπολωμένον φῶς καὶ ὀπτικῶς ἑνεργὰ σώματα

Τὸ σῆνθες ὄρατον φῶς εἶναι ἀκτινοβόλος ἑνέργεια ὄρισμένης περιοχῆς συχνότητων ἢ μηκῶν κύματος, ἢ ὅποια διαδίδεται ὡς ἀποτέλεσμα κρᾶδασμῶν ἢ κυμάνσεων ἠλεκτρομαγνητικῆς φύσεως. Ἡ φυσικὴ θεωρία παραδέχεται ὅτι οἱ κρᾶδασμοὶ οὗτοι γίνονται πρὸς ὄλας τὰς κατευθύνσεις, ἀλλὰ πάντοτε καθέτως πρὸς τὴν διεύθυνσιν διαδόσεως τοῦ φωτός (ἐγκάρσιοι κυμάνσεις), ὅπως δεικνύει τὸ σημεῖον Α τοῦ Σχ. 6.

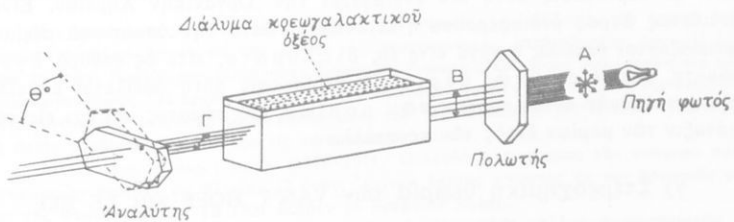
Ὅταν φωτεινὴ δέσμη διέλθῃ διὰ μέσου ὄρισμένων σωμάτων, ὅπως π.χ. διὰ μέσου πλακιδίου ὄρυκτοῦ, τὸ ὅποιον καλεῖται **τουρμαλίνης**, ἀπορροφονται ὄλαι αἱ κυμάνσεις τοῦ φωτός ἐκτὸς ἐκείνων, αἱ ὅποια γίνονται μόνον ἐπὶ



Σχ. 6. Πλακίδια τουρμαλίνου δισταυρωμένα δεν επιτρέπουν την διέλευσιν του φωτός

ένος ώρισμένου επιπέδου (σημείον B, Σχ. 6). Τοιοῦτον φῶς, τὸ ὁποῖον συνίσταται ἐκ κραδασμῶν ἐπὶ ἐνὸς μόνου ὄρισμένου ἐπιπέδου, καλεῖται **εὐθυγράμμως πεπολωμένον φῶς** καὶ τὸ ἐπίπεδον, ἐπὶ τοῦ ὁποῖου γίνονται οἱ κραδασμοί, **ἐπίπεδον πολώσεως** τοῦ φωτός. Ὄταν τὸ πεπολωμένον φῶς προσπέσῃ ἐπὶ δευτέρου πλακιδίου τουρμαλίνου, τοποθετημένου παραλλήλως πρὸς τὸ πρῶτον (δηλ. ἔχοντος τὸν αὐτὸν προσανατολισμὸν ὡς πρὸς τὸ πρῶτον), διέρχεται δι' αὐτοῦ. Ἐὰν ὁμως κρατήσωμεν τὸ πρῶτον πλακίδιον (πολωτήν) ἀκίνητον καὶ περιστρέψωμεν τὸ δεύτερον πλακίδιον (ἀναλύτην) περὶ τὴν ἀκτίνα τοῦ φωτός ὡς ἄξονα, ἢ ἔντασις τοῦ πεπολωμένου φωτός, τὸ ὁποῖον διέρχεται διὰ τοῦ δευτέρου πλακιδίου, ἐλαττοῦται συνεχῶς καὶ τελικῶς μηδενίζεται, ὅταν τὸ δεύτερον πλακίδιον σχηματίσῃ γωνίαν 90° ὡς πρὸς τὸ πρῶτον (Σχ. 6). Τοῦτο συμβαίνει διότι οἱ κραδασμοί, οἱ ὁποῖοι διέρχονται διὰ τοῦ πρώτου πλακιδίου, ἀπορροφῶνται ἀπὸ τὸ δεύτερον.

Ἐὰν τώρα, ἔχοντες τὰ δύο πλακίδια δισταυρωμένα, τοποθετήσωμεν μεταξὺ αὐτῶν ὑδατικὸν διάλυμα γαλακτικοῦ ὀξεύς, τὸ ὁποῖον ἔχει ληφθῆ ἐκ τοῦ ἐκχυλίσματος τοῦ κρέατος (**κρεωγαλακτικὸν ὀξύ**), παρατηροῦμεν διέλευσιν φωτός διὰ τοῦ ἀναλύτου (Σχ. 7). Διὰ τὴν μηδενίσωμεν καὶ πάλιν τὴν ἔντασιν



Σχ. 7. Διάταξις (διαγραμματικῶς) διὰ τὴν παρατήρησιν τῆς στροφῆς τοῦ ἐπιπέδου πολώσεως τοῦ φωτός

τοῦ διερχομένου φωτός, πρέπει νὰ στρέψωμεν τὸν ἀναλύτην κατὰ ὠρισμένην γωνίαν θ° πρὸς τὰ δεξιὰ (κατὰ τὴν κατεύθυνσιν τῶν δεικτῶν τοῦ ὥρολογίου, ὅταν κυττάζωμεν πρὸς τὴν φωτεινὴν πηγὴν διὰ μέσου τῶν πλακιδίων). Τοῦτο συμβαίνει, διότι τὸ πεπολωμένον φῶς, ὅταν διέρχεται διὰ τοῦ διαλύματος τοῦ κρεωγαλακτικοῦ ὀξεός, ὑφίσταται στροφὴν τοῦ ἐπιπέδου πολώσεως αὐτοῦ πρὸς τὰ δεξιὰ κατὰ γωνίαν θ° καὶ οὕτω δὲν συναντᾷ πλέον τὸν ἀναλύτην εἰς κάθετον θέσιν, παρὰ μόνον ὅταν καὶ ὁ τελευταῖος στραφῆ πρὸς τὰ δεξιὰ κατὰ γωνίαν θ° . Λέγομεν ὅτι ἡ μορφή αὕτη τοῦ γαλακτικοῦ ὀξεός εἶναι **δεξιοστρόφος**, ἀναφέρεται δὲ ὡς (+)—**γαλακτικὸν ὀξύ** (παλαιότερον *d*-γαλακτικὸν ὀξύ). Ἐὰν ἐπαναλάβωμεν τὸ πείραμα μὲ διάλυμα γαλακτικοῦ ὀξεός τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως, τὸ ὅποιον ὅμως ἔχει ληφθῆ ἐκ ζυμώσεως σακχάρων διὰ τοῦ *Bacillus acidi laevolactici*, παρατηροῦμεν ὅτι καὶ πάλιν, διὰ τὴν μηδενίσωμεν τὴν ἔντασιν τοῦ διερχομένου φωτός, πρέπει νὰ στρέψωμεν τὸν ἀναλύτην κατὰ τὴν αὐτὴν γωνίαν θ° , ἀλλὰ πρὸς τὰ ἀριστερά. Ἡ μορφή αὕτη τοῦ γαλακτικοῦ ὀξεός εἶναι λοιπὸν **ἀριστεροστρόφος** καὶ ἀναφέρεται ὡς (—)—**γαλακτικὸν ὀξύ** (παλαιότερον *l*-γαλακτικὸν ὀξύ). *Σώματα, ὅπως τὰ ἀνωτέρω δύο γαλακτικὰ ὀξέα, τὰ ὅποια προκαλοῦν στροφὴν τοῦ ἐπιπέδου πολώσεως τοῦ φωτός, καλοῦνται ὀπτικῶς ἐνεργά.* Ἡ τρίτη μορφή τοῦ γαλακτικοῦ ὀξεός, ἡ ὁποία λαμβάνεται συνθετικῶς ἐκ τῆς ἀκεταλδεϋδης, εἶναι ὀπτικῶς ἀνενεργός, δηλ. δὲν στρέφει τὸ ἐπίπεδον πολώσεως τοῦ φωτός οὔτε πρὸς τὰ δεξιὰ οὔτε πρὸς τὰ ἀριστερά. Ἡ μορφή αὕτη ἀναφέρεται ὡς **r-γαλακτικὸν ὀξύ** (**r** σημαίνει **ρακεμικὴ μορφή**).

Διὰ τὴν παρατήρησιν τῶν ἀνωτέρω φαινομένων καὶ τὴν ἀκριβῆ μέτρησιν τῆς γωνίας στροφῆς τοῦ ἐπιπέδου πολώσεως τοῦ φωτός χρησιμοποιοῦνται συνήθως ὄργανα, καλούμενα **πολωσίμετρα**. Ταῦτα στηρίζονται ἐπὶ τῆς περιγραφείσης ἀνωτέρω ἀρχῆς, ὡς πολωτὴν δὲ καὶ ἀναλύτην ἔχουν συνήθως τὰ καλούμενα πρίσματα **NICOL**.

Πολλοὶ οὐσίαι εἶναι ὀπτικῶς ἐνεργοὶ μόνον εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν καὶ τοῦτο εἶναι συνέπεια τῆς διατάξεως τῶν μορίων ἐντὸς τῶν κρυστάλλων. Ἡ περίπτωσις αὕτη δὲν ἐνδιαφέρει τὴν Ὀργανικὴν Χημείαν. Εἶναι **ἀντιθέτως** ἄκρως ἐνδιαφέρουσα ἡ περίπτωσις, κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ σώματα **ἐμφανίζονται ὀπτικῶς ἐνεργά** εἴτε εἰς διαλύματα, εἴτε ὡς καθαρὰ ὑγρά σώματα, εἴτε τέλως καὶ ὡς ἀέρια. Ἡ περίπτωσις αὕτη ὀφείλεται εἰς **εἰδικὴν κατασκευὴν αὐτῶν τούτων τῶν μορίων** τοῦ σώματος καὶ ὄχι εἰς τὴν διάταξιν τῶν μορίων ἐντὸς τῶν κρυστάλλων.

γ) Στερεοχημικὴ θεωρία τῶν VAN'T HOFF καὶ LE BEL

Εἶδομεν ἀνωτέρω ὅτι ἡ διαφορὰ τῶν τριῶν γαλακτικῶν ὀξεῶν ἔγκειται εἰς μίαν μόνον φυσικὴν ἰδιότητα, δηλ. εἰς τὴν συμπεριφορὰν τῶν ἑναντιοῦ

πεπολωμένου φωτός: Τὸ ἓν εἶναι δεξιοστρόφον, τὸ ἄλλο ἀριστεροστρόφον καὶ τὸ τρίτον ὀπτικῶς ἀνεργόν. Πρόκειται λοιπὸν περὶ λῖαν λεπτῆς ἰσομερείας, ἢ ὁποία ὅμως ὀπωσδήποτε δεικνύει, ὅπως καὶ κάθε διαφορὰ εἰς τὰς ιδιότητας, ὅτι ὑπάρχει διαφορὰ εἰς τὴν κατασκευὴν τῶν μορίων τῶν ἰσομερῶν. Τὴν διαφορὰν αὐτὴν δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ ἀποδώσῃ ὁ συντακτικὸς τύπος.

Ἡ πρώτη σπουδαία πρόοδος διὰ τὴν κατανόησιν τῆς ἀνωτέρω ἰσομερείας, ἢ ὁποία ὡς ἀνεφέρθη καλεῖται ὀπτικὴ ἰσομέρεια, ἔγινε ἀπὸ τὸν PASTEUR* τὸ 1848, δηλ. πολὺ πρὸ τῆς διατυπώσεως τῆς συντακτικῆς θεωρίας ἀπὸ τὸν KEKULÉ. Ὁ PASTEUR ἐπέτυχε διὰ πρώτην φοράν τὸν διαχωρισμὸν τῆς ὀπτικῶς ἀνεργοῦ ρακεμικῆς μορφῆς ἑνὸς ἁλατος τοῦ τρυγικοῦ ὀξέος (τὸ ὁποῖον ἐπίσης ἐμφανίζει ὀπτικὴν ἰσομέρειαν) εἰς ἴσα ποσὰ δύο ὀπτικῶς ἐνεργῶν μορφῶν καὶ μάλιστα μιᾶς δεξιοστρόφου καὶ μιᾶς ἀριστεροστρόφου. Μὲ ἀναλόγους μεθόδους τὸ γ-γαλακτικὸν ὀξύ διαχωρίζεται εἰς ἴσα ποσὰ (+) — καὶ (—) —γαλακτικοῦ ὀξέος, ἀποδεικνυόμενον οὕτως ὅτι ἡ ρακεμικὴ μορφή συνίσταται ἐξ ἴσων ἀριθμῶν μορίων δεξιοστρόφου καὶ ἀριστεροστρόφου γαλακτικοῦ ὀξέος. Ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἡμίσεος ἀριθμοῦ τῶν μορίων ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου πλώσεως τοῦ φωτός ἐξουδετεροῦται ἀπὸ τὴν ἀντίθετον ἐπίδρασιν τοῦ ἄλλου ἡμίσεος οὕτως ἢ ρακεμικὴ μορφή ἐμφανίζεται ἀνεργός, μὴ στρέφουσα τὸ ἐπίπεδον πλώσεως.

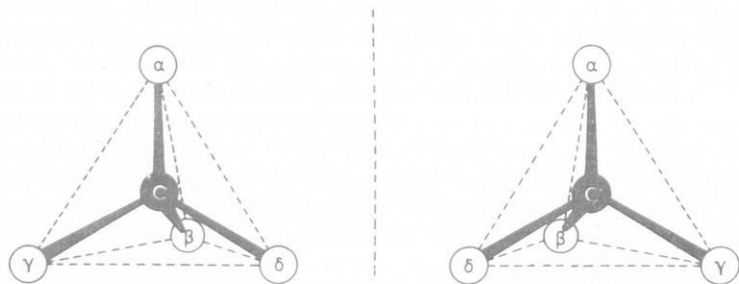
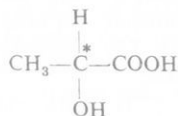
Τὸ πρόβλημα τῆς ὀπτικῆς ἰσομερείας ἐντοπίζεται λοιπὸν εἰς τὴν διαφορὰν τῶν δύο μορφῶν, (+) καὶ (—). Ἐλύθη 26 ἔτη ἀργότερον ἀπὸ δύο νεαροὺς χημικοὺς, τὸν VAN'T HOFF** καὶ LE BEL***, κατὰ τὸν αὐτὸν χρόνον καὶ ἀνεξαρτήτως ἀλλήλων. Οὗτοι παρετήρησαν ὅτι ὄλαι αἱ τότε γνωσταὶ ὀπτικῶς ἐνεργοὶ ἐνώσεις (ἐννοοῦμεν εἰς διαλύματα, εἰς ὑγρὰν ἢ εἰς ἀέριον κατάστασιν) περιέχουν εἰς τὸ μόριόν των τουλάχιστον ἓν ἄτομον ἄνθρακος, ἡνωμένον μὲ τέσσαρα διάφορα μεταξὺ τῶν ἄτομα ἢ ρίζας (ὑποκαταστάτας). Τοιοῦτον ἄτομον καλεῖται *ἀσύμμετρον ἄτομον ἄνθρακος* καὶ ὑποδει-

* LOUIS PASTEUR (1822—1895, Γάλλος). Ἡ σπουδαία ἀνακάλυψις, τὴν ὁποίαν ἀναφέρομεν ἀνωτέρω, ἔγινεν εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς ἐπιστημονικῆς σταδιοδρομίας του, εἰς ἡλικίαν 26 ἐτῶν. Βραδύτερον ἐμελέτησεν διαφόρους ζυμώσεις καὶ οὕτως ἐνδιεφέρθη διὰ τοὺς μικροοργανισμούς. Ἡ ἐργασία του αὐτὴ τὸν ὠδήγησεν μακρὰν τῆς Χημείας καὶ πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς Ἰατρικῆς, τὰ δὲ ἐπιτεύγματά του εἰς τὸ πεδῖον τοῦτο εἶναι ἐκεῖνα, μὲ τὰ ὁποῖα συνδέεται ἡ φήμη του εἰς τὸ εὐρύτερον κοινόν.

** JACOBUS H. VAN'T HOFF (1852—1911, Ὁλλανδός). Διευτύπησε τὴν ἀνωτέρω περιγραφομένην θεωρίαν εἰς ἡλικίαν 22 ἐτῶν. Ἐγίνεν ἐπίσης γνωστός ἐκ τῶν ἐργασιῶν του ἐπὶ τῆς Φυσικοχημείας. Τὸ 1901 ἔλαβεν τὸ Βραβεῖον NOBEL.

*** JOSEPH A. LE BEL (1847—1930, Γάλλος). Ἦσχοιλήθη μᾶλλον ἐρασιτεχνικῶς μὲ τὴν Χημείαν. Εἰς ἡλικίαν 27 ἐτῶν διευτύπησε συγχρόνως μὲ τὸν VAN'T HOFF τὴν θεωρίαν, τὴν ὁποίαν ἀνωτέρω ἀναπτύσσομεν.

κνύεται εις τὸν χημικὸν τύπον μὲ ἀστερίσκον ἄνωθεν αὐτοῦ. Πράγματι τὸ μόριον τοῦ γαλακτικοῦ ὀξεῖος περιέχει ἓν ἀσύμμετρον ἄτομον ἄνθρακος, ἠνωμένον μὲ CH_3 , COOH , H καὶ OH , ὅλα διάφορα μεταξὺ των. Ἡ θεωρία τῶν VAN'T HOFF καὶ LE BEL ἐκκινεῖ ἐκ τῆς ὑποθέσεως ὅτι τὰ μόρια τῶν ὀπτικῶς ἰσομερῶν ἐνώσεων, καὶ συνεπῶς καὶ τὰ μόρια τοῦ (+)– καὶ (–)–γαλακτικοῦ ὀξεῖος, διαφέρουν μόνον κατὰ τὴν διάταξιν εἰς τὸν χῶρον τῶν τεσσάρων ὑποκαταστατῶν, τῶν ἠνωμένων μὲ τὸ ἀσύμμετρον ἄτομον ἄνθρακος, εἶναι δηλ. ὅπως λέγομεν **στερεοϊσομερῆ**. Εἶναι ἐπομένως ἀπαραίτητος ἡ λεπτομερὴς ἐξέτασις τῶν θέσεων, τὰς ὁποίας δύναται νὰ ἔχουν τὰ ἄτομα τοῦ μορίου εἰς τὸν χῶρον, πρᾶγμα μὲ τὸ ὁποῖον δὲν ἀσχολεῖται ἡ συντακτικὴ θεωρία (πρβλ. σελ. 15). Ἡ νέα θεωρία (**στερεοχημικὴ θεωρία** ἢ ἀπλῶς **στερεοχημεία**) παραδέχεται ὅτι αἱ τέσσαρες μονάδες συγγενείας τοῦ ἄνθρακος κατευθύνονται πρὸς τὰς τέσσαρας κορυφὰς κανονικοῦ τετραέδρου, τὸ κέντρον τοῦ ὁποίου κατέχει τὸ ἄτομον τοῦ ἄνθρακος (Σχ. 8). Τὸ τετράεδρον, ὡς γεωμετρικὸν σχῆμα, ἔχει τὴν ἐξῆς περί-

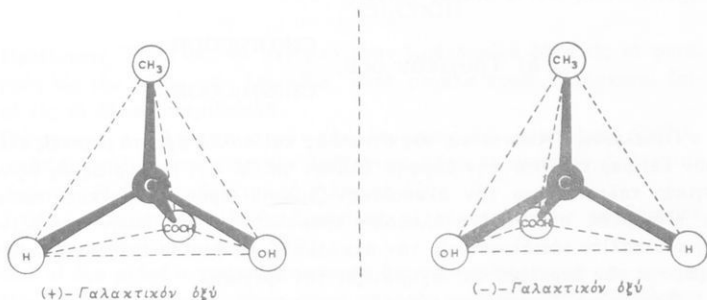


Σχ. 8. Αἱ δύο δυναταὶ μορφαὶ τετραέδρου μὲ τέσσαρα διαφορετικὰ ἀντικείμενα εἰς τὰς κορυφὰς των

εργον ἰδιότητα: Ἐὰν τοποθετηθοῦν εἰς τὰς τέσσαρας κορυφὰς τοῦ τεσσαρα διαφορετικὰ ἀντικείμενα, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, ἡ τοποθέτησις αὐτὴ δύναται νὰ γίνη κατὰ δύο τρόπους, οἱ ὅποιοι εἶναι ἀδύνατον νὰ συμπέσουν, ὅπωςδῆποτε καὶ ἂν στρέψωμεν τὰ τετράεδρα (Σχ. 8). Αἱ δύο αὐταὶ διατάξεις διαφέρουν μεταξὺ των ὅπως ἡ δεξιὰ χεὶρ διαφέρει τῆς ἀριστερᾶς, δηλ. ἔχουν μεταξὺ των τὴν αὐτὴν σχέσιν, τὴν ὁποίαν ἔχει ἀντικείμενον πρὸς τὸ κατοπτρικόν του εἰδῶλον.*

* Ὁ μαθητὴς δύναται νὰ ἐπιβεβαιώσῃ τοῦτο μὲ δύο τετράεδρα ἐκ χαρτονίου, τοποθετῶν εἰς τὰς κορυφὰς των π.χ. τέσσαρας καρφίδας διαφορετικοῦ χρώματος.

Όπως λοιπόν τετράεδρον με τέσσερα διαφορετικά αντικείμενα εις τὰς κορυφάς του δύναται νά υπάρξη εις δύο διαφόρους μορφάς, ούτω καί τετραεδρικόν άτομον άνθρακος, φέρον τέσσερα διαφορετικά άτομα ή ρίζας, δύναται νά υπάρξη εις δύο μορφάς, αί όποιαί έχουν σχέσιν ειδώλου πρὸς αντικείμενον. Ἐάν π.χ. εις τὰ δύο τετράεδρα τοῦ Σχ. 8 υποθέσωμεν ὅτι $\alpha = \text{CH}_3$, $\beta = \text{COOH}$, $\gamma = \text{H}$ καί $\delta = \text{OH}$, λαμβάνομεν δύο χημικούς τύπους, ὁ εἰς τῶν ὁποίων παριστᾷ τὸ μόριον τοῦ (+)-γαλακτικού ὀξέος, ὁ δὲ ἄλλος τὸ μόριον τοῦ (-)-γαλακτικού ὀξέος (Σχ. 9).



Σχ. 9. Τὰ δύο στερεοϊσομερή τοῦ γαλακτικού ὀξέος

Αἱ δύο αὐταί στερεοϊσομερεῖς μορφαί καλοῦνται **ὄπτικοι ἀντίποδες** ή **ἐναντιοστερεομερεῖς**. Ἡ ὄπτική ἰσομέρεια λοιπόν εἶναι μία περίπτωση στερεοϊσομερείας, ή ὁποία κολεῖται ειδικώτερον **ἐναντιοστερεομέρεια**. Ἐκτός τῆς ἐναντιοστερεομερείας υπάρχουν καί ἄλλα εἶδη στερεοϊσομερείας, ἰσομερείας δηλ. κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ σώματα διαφέρουν, ὄχι εἰς τὸν συντακτικόν τύπον, ἀλλὰ εἰς τὴν διάταξιν τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου εἰς τὸν χῶρον. Μὲ τὰς περιπτώσεις ὁμοῦ αὐτὰς δὲν θά ἀσχοληθῶμεν.

Οἱ τύποι τοῦ Σχ. 9 εἶναι **στεροχημικοί τύποι**. Πλεονεκτοῦν τῶν συντακτικῶν τύπων κατὰ τὸ ὅτι ἀποδίδουν καί τὴν διάταξιν τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου εἰς τὸν χῶρον. Ἐπειδὴ διὰ πλεόν πολὺπλοκα μόρια εἶναι δύσκολος ή σχεδίασις τοιούτων τύπων, χρησιμοποιοῦμεν συνήθως ἀντὶ αὐτῶν τύπους προβολῆς ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου τοῦ χάρτου. Ἐάν εἰς τὸ Σχ. 9 φαντασθῶμεν τὸ άτομον τοῦ άνθρακος ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου τοῦ χάρτου, τὰ H καί OH θά εὑρίσκωνται ἔμπροσθεν, τὰ δὲ CH_3 καί COOH ὀπισθεν τοῦ χάρτου. Ἐάν λοιπόν σχεδιάσωμεν τὰ μὲν ἔμπροσθεν τοῦ χάρτου άτομα ή ρίζας ἀριστερά καί δεξιά, τὰ δὲ ὀπισθεν τοῦ χάρτου ἄνω καί κάτω τοῦ ἀσυμμέτρου ἀτόμου άνθρακος, λαμβάνομεν τοὺς ἀπλουστεροὺς στεροχημικούς τύπους:



Οἱ τύποι οὗτοι ἔχουν πάλιν σχέσιν εἰδώλου πρὸς ἀντικείμενον, δὲν ἐπιτρέπεται δὲ οἰαδήποτε ἀλλαγὴ εἰς τὴν θέσιν τῶν ἀτόμων, ὅπως πολλᾶκις κάνωμεν μὲ τοὺς συντακτικούς τύπους.



Προέλευσις. Ἀπαντᾷ εἰς τὰς σταφυλάς καὶ πολλὰ φρούτα μερικῶς ἐλεύθερον καὶ μερικῶς ὑπὸ τὴν μορφήν ἀλάτων μὲ Ca καὶ K, κυρίως ὡς ὄξινον τρυγικόν κάλιον. Κατὰ τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν πρὸς παρασκευὴν τοῦ οἴνου ἢ διαρκῶς αὐξανομένη ἀλκοόλη προκαλεῖ τὴν ἀποβολὴν τοῦ ὄξινου τρυγικοῦ καλίου (ἀδιάλυτον εἰς τὴν ἀλκοόλην), τὸ ὅποιον ἐπικάθεται εἰς τὰ τοιχώματα τῶν βαρελίων καὶ σχηματίζει τὴν **τρυγίαν**.

Παρασκευὴ. Παρασκευάζεται ἀπὸ τὴν τρυγίαν ἢ ἀπὸ τὴν βινάσσαν (τὰ ἀπόνερα τῆς παρασκευῆς οἴνοπνεύματος ἀπὸ τὴν σταφίδα, σελ. 66). Ἡ τρυγία διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ καὶ προστίθεται γαλάκτωμα ἀσβέστου, Ca(OH)_2 . Εἰς τὴν βινάσσαν, ὡς ἔχει, προστίθεται γαλάκτωμα ἀσβέστου. Καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις καθιζάνει τρυγικόν ἀσβέστιον, ἀπὸ τὸ ὅποιον μὲ H_2SO_4 λαμβάνεται τὸ τρυγικόν ὄξύ.

Ἰδιότητες καὶ χρήσεις. Εἶναι σῶμα στερεὸν κρυσταλλικόν, διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ. Παρουσιάζει τὰς χημικὰς ἰδιότητας τῶν ὑδροξυοξέων, εἶναι δὲ καὶ ἀναγωγικόν, ἀνάγον π.χ. τὸ ἀμμωνιακόν διάλυμα τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου πρὸς κάτοπτρον.

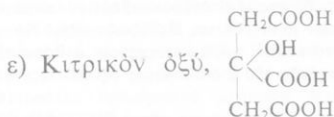
Εἶναι ἀρκετὰ ἰσχυρὸν δικαρβονικόν (διβασικόν) ὄξύ καὶ δίδει οὐδέτερα καὶ ὄξινα ἄλατα. Τὰ σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι :



Τὸ ὄξινον τρυγικόν κάλιον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν βαφικὴν καὶ ὡς κόνις διογκώσεως εἰς τὴν ζαχαροπλαστικὴν εἰς μίγμα μὲ NaHCO_3 (baking

powder). Το άλας του SEIGNETTE χρησιμοποιείται διά την παρασκευήν του φελλιγγείου υγρού (σελ. 85), ή δέ έμετική τρυξ ώς έμετικών και εις την βαφικήν.

Αυτό τουτο τό τρυγικόν όξύ χρησιμοποιείται διά την παρασκευήν λεμονάδων, την διόρθωσιν της όξύτητος του οίνου και εις την βαφικήν.



Προέλευσις. Είναι από τα περισσότερον διαδεδομένα όξέα εις τα φυτά. Άνευρέθη εις τον χυμόν των λεμονίων κατά μεγάλα ποσά. Εύρίσκεται επίσης και εις τα άλλα έσπεριδοειδή.

Παρασκευή. 1. Άπό τον χυμόν των λεμονίων διά προσθήκης CaCO_3 , όποτε καθιζάνει αδιάλυτον κιτρικόν άσβέστιον. Άπό τό κιτρικόν άσβέστιον δι' επιδράσεως H_2SO_4 λαμβάνεται τό κιτρικόν όξύ.

2. Άπό σάκχαρα δι' ειδικής ζυμάσεως με *εύρωτομόκκητας* λαμβάνομεν κιτρικόν όξύ με άπόδοσιν μέχρι 50 %.

Και αι δύο μέθοδοι χρησιμοποιούνται βιομηχανικώς.

Ίδιότητες και χρήσεις. Είναι σωμα στερεόν κρυσταλλικόν, εύδιάλυτον εις τό ύδωρ. Κρυσταλλούται με έν μόριον ύδατος, τό όποιον χάνει κατά την θέρμανσιν. Παρουσιάζει τάς χημικάς ιδιότητας των ύδροξυοξέων και μερικάς ιδιαιτέρας ιδιότητας.

Χρησιμοποιείται διά την αναπλήρωσιν των λεμονίων (κ. ξυνό), διά την παρασκευήν λεμονάδων και γενικώς άναψυκτικων και διά την διόρθωσιν της όξύτητος του οίνου.

Σχηματίζει πολλά άλατα, τά όποια χρησιμοποιούνται εις την φαρμακευτικήν.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Ποια τά κατά Γενεύην όνόματα των όξέων της σελ. 94;

2. Πώς από μεθανόλην διά της νιτριλικής συνθέσεως θα παρασκευάσωμεν όξικόν όξύ;

3. Κατά την έξουδετέρωσιν του ήμίσεος του γραμμομορίου μονοκαρβονικού όξέος με καυστικόν νάτριον λαμβάνομεν άλας, τό όποιον μετά την ξήρανσιν ζυγίζει 41 g. Ποιον τό μοριακόν βάρος του όξέος; (Κτηνιατρ. Παν. Θεσ., 1961).

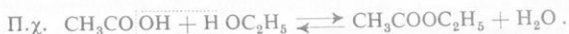
4. Πώς λαμβάνονται τά όργανικά όξέα από τά άλατά των; Άναφέρατε τρία παραδείγματα βιομηχανικής εφαρμογής της μεθόδου, γράψατε δε και τάς χημικάς εξισώσεις, αι όποια άποδίδουν τά φαινόμενα.

5. Πώς θα παρασκευάσωμεν HCOOH , CH_2COOH και $(\text{COOH})_2$, μόνον από άνόργανα σώματα;

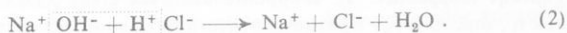
6. 0,2 g του άλατος με Ag μονοκαρβονικού οξέος διά πυρώσεως δίδει 0,1293 g καθαρού Ag. Ποιον τὸ μοριακὸν βάρος τοῦ οξέος;
7. Πῶς θὰ διακρίνωμεν χημικῶς τὸ μυρμηκικὸν ἀπὸ τὸ ὀξικὸν καὶ τὸ ἀκρυλικὸν ὀξύ;
8. Πόσα g ἀμμονίας ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν 135,15 g CH_3COOH 85% καὶ πόσα Mol ὕδατος παράγονται; (Φυσιογν. Παν. Θεσ.).
9. Διὰ τῆς ἐπιδράσεως ὕδατος ἐπὶ ἀνθρακασβεστίου παράγεται ὕδρογονάνθραξ, ὁ ὁποῖος διὰ σειρᾶς ἀντιδράσεων μετατρέπεται εἰς ὀξικὸν ὀξύ. Νὰ γραφοῦν ὅλαι αἱ ἀντιδράσεις καὶ νὰ ὑπολογισθῇ τὸ ποσὸν τοῦ ἀπαιτουμένου ἀνθρακασβεστίου, περιεκτικότητος εἰς CaC_2 80%, ἵνα παραχθοῦν 100 g διαλύματος ὀξικοῦ οξέος, περιεκτικότητος 6% κατὰ βάρος. (Φυσ. Παν. Ἀθ., 1961).
10. Πῶς διαχωρίζεται εἰς τὰ συστατικά τοῦ μίγματος CH_3COOH , CH_3OH καὶ CH_3COCH_3 ; Ποῦ συναντᾶται τὸ μίγμα τοῦτο;
11. Ἐπὶ 12 g ὀξικοῦ οξέος ἐπιδρᾷ NaOH καὶ τὸ παραγόμενον σῶμα θερμαίνεται μετὰ NaOH. Ζητεῖται ὁ ὄγκος τοῦ παραγομένου ἀερίου. Ἐπὶ 12 g ὀξικοῦ οξέος ἐπιδρᾷ Ca(OH)_2 . Ζητοῦνται τὰ βάρη τῶν παραγομένων σωμάτων. (Φαρμ. Παν. Ἀθ., 1961).
12. Τέσσερα δοχεῖα Α, Β, Γ, Δ περιέχουν ἀνὰ ἓν HCOOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ καὶ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Τὰ δοχεῖα Α, Β καὶ Γ δι' ἐπιδράσεως μεταλλικοῦ Na ἐκλύουν H_2 . Τὰ δοχεῖα Α καὶ Γ μετατρέπουν κυανοῦν χάρτην ἠλιοτροπίου εἰς ἐρυθρὸν. Τὰ δοχεῖα Γ καὶ Δ τέλος ἀνάγουν ἀμμονιακὸν διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου. Ποῖον σῶμα ἐκ τῶν ἀνωτέρω περιέχει ἕκαστον δοχεῖον;
13. Ποῖα τὰ σπουδαιότερα ἄλατα τοῦ ὀξικοῦ οξέος καὶ ποῦ χρησιμοποιοῦνται; Ἀπὸ ποῖα ἄλατα παρασκευάζεται μεθάνιον καὶ ἀκετόνη καὶ πῶς; Πῶς παρασκευάζεται βιομηχανικῶς καθαρὸν ὀξικὸν ὀξύ;
14. Ἐχομεν 50 l οἴνου 12° καὶ πυκνότητος 0,98 g/cm³. Πόσον τοῖς % κατὰ βάρος ὀξικὸν ὀξύ θὰ περιέχῃ τὸ ὄξος, τὸ ὁποῖον θὰ παραχθῇ κατὰ τὴν ὀξικὴν ζύμωσιν τοῦ ἀνωτέρω οἴνου, ἐὰν δὲν ὑπάρχουν ἀπώλειαι κατὰ τὴν ἀντίδρασιν; Πυκνότης ἀλκοόλης 0,79 g/cm³.
15. 0,4 g μονοκαρβονικοῦ οξέος ἀπαιτοῦν πρὸς ἐξουδετέρωσιν 45,4 cm³ διαλύματος, περιέχοντος 5,6 g KOH εἰς 1000 cm³ αὐτοῦ. Ποῖον τὸ μοριακὸν βάρος τοῦ οξέος;
16. Τί εἶναι στεαρίνη καὶ ποῦ χρησιμοποιεῖται; Πῶς χωρίζεται μίγμα στεαρίνης καὶ ἐλαικοῦ οξέος;
17. Τί εἶναι ἐμπλαστρα καὶ πῶς παρασκευάζονται; Ποῖα ἄλλα ἄλατα τῶν ἀνωτέρων λιπαρῶν οξέων καὶ τοῦ ἐλαϊκοῦ οξέος ἔχουν βιομηχανικὴν ἐφαρμογὴν;
18. Καίωμεν 50 g καθαροῦ στεατικοῦ οξέος. Νὰ εὑρεθοῦν τὰ βάρη τῶν προϊόντων τῆς τελείας καύσεως καὶ ὁ ὄγκος τοῦ ἀέρος, ὅστις ἀπαιτεῖται διὰ τὴν τελείαν καυσίν. (Ἱατρ. Παν. Ἀθ., 1958).
19. Ποῖα τὰ κυριώτερα ἄκυκλα ἀκόρεστα μονοκαρβονικά οξέα; Ποῖαι αἱ ἰδιότητες καὶ αἱ χρήσεις αὐτῶν;
20. Ποῖοι οἱ τύποι τοῦ ἀκρυλικοῦ καὶ μεθακρυλικοῦ οξέος καὶ ποῖα ἡ σπουδαιότης τῶν οξέων τούτων; (Γεωπ. Παν. Θεσ., 1962).
21. Γράψατε ὀκτὼ τουλάχιστον ἀντιδράσεις τοῦ ἀκρυλικοῦ οξέος.
22. Πῶς ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ἄλυσις τοῦ ἐλαϊκοῦ οξέος εἶναι εὐθεῖα; Ποίαις ἀλλοιωσεῖς ὑφίσταται τὸ ἐλαϊκὸν ὀξύ, ἐκτιθέμενον εἰς τὸν ἀέρα;
23. Ποῖα τὰ περισσότερον διαδεδομένα ἄλατα τοῦ ὀξαλικοῦ οξέος καὶ ποῦ ἀπαντοῦν;
24. Ἀπὸ πόσα g δικυανίου θὰ παραχθοῦν 50 g ὀξαλικοῦ ἀσβεστίου; (Φυσιογν. Παν. Θεσ., 1962. Ἀνάλογα προβλήματα ἐδόθησαν εἰς Στρ. Ἱατρ. Σχ., 1963 καὶ εἰς Κτηνιατρ. Παν. Θεσ., 1963).

25. Ποια οργανικά οξέα είναι αναγωγικά ;
26. Ύδατικό διάλυμα περιέχει 0,06 g CH_3COOH , 0,09 g $(\text{COOH})_2$ και 0,15 g $(\text{CHOHCOOH})_2$. Πόσα cm^3 διαλύματος περιέχοντος 0,37 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /l απαιτούνται πρός εξουδετέρωσιν αυτού ;
27. Είς τί ομοιάζει και είς τί διαφέρει ή γαλακτική ζύμωσις από την γλυκόλυσιν ; Αναφέρατε παράδειγμα γαλακτικής ζυμώσεως από την καθημερινήν ζωήν.
28. Πόσον κρυσταλλικόν οξαλικόν οξύ πρέπει να θερμάνωμεν με πυκνόν H_2SO_4 , ώστε να παραχθούν 1344 cm^3 αερίων υπό Κ.Σ. ;
29. Πώς παρασκευάζεται τὸ τρυγικόν οξύ ; Ποία τὰ σπουδαιότερα ἄλατα αὐτοῦ καὶ ποῦ χρησιμοποιοῦνται ; Ποῖον ἐξ αὐτῶν ἀπαντᾷ εἰς τὴν φύσιν ;
30. Ὁρισμένη ποσότης ἰσομοριακοῦ μίγματος οξείκου ὀξέος καὶ οξαλικοῦ ὀξέος ἀπαιτεῖ πρός εξουδετέρωσιν 60 g διαλύματος NaOH . Ἡ αὐτὴ ποσότης τρυγικοῦ ὀξέος ποίαν ποσότητα τοῦ αὐτοῦ διαλύματος ἀπαιτεῖ ;
31. Τὸ οξείνον τρυγικόν κύλιον χρησιμοποιεῖται ὡς γνωστὸν εἰς μίγμα με NaHCO_3 διὰ τὴν διόγκωσιν παρασκευασμάτων ζαχαροπλαστικῆς. Ἀποδώσατε τὸ φαινόμενον διὰ χημικῆς ἐξισώσεως.
32. 1 g ἐνύδρου κιτρικοῦ ὀξέος ἀποβάλλει κατὰ τὴν θέρμανσιν 0,914 g ἀνύδρου ὀξέος. Με πόσα μόρια ὕδατος κρυσταλλοῦται τὸ κιτρικόν οξύ ; (Στ.ρ. Ἱατρ. Σχ.).
33. Μίγμα μυρμηκικοῦ καὶ οξαλικοῦ ὀξέος θερμαίνεται με πυκνόν θεικόν οξύ. Τὰ παραγόμενα ἀέρια καταγράφονται με διάλυμα καυστικοῦ καλίου, ὅποτε ὁ ὄγκος των ἐλαττοῦται κατὰ τὸ 1/6. Ὑπολογίσατε τὴν γραμμομοριακὴν ἀναλογίαν τῶν δύο ὀξέων εἰς τὸ μίγμα.
34. Πολυβασικοῦ (πολυκαρβονικοῦ) ὀργανικοῦ ὀξέος σχηματίζεται τὸ δι' ἄσβεστιου ἄλας, ὅτε ὀρισμένον βάρος τοῦ ὀξέος αὐξάνει κατὰ 0,95 g. Σχηματίζομεν ἤδη τὸν ἑστέρα τοῦ αὐτοῦ ὀξέος μετὰ κεκορεσμένου ἀκύκλου πνεύματος (ἀλκοόλης), ἐνέχοντος ἐν ὑδροξύλιον, ὅτε ἴσον πρός τὸ ἀνωτέρω βάρος τοῦ ὀξέος αὐξάνει κατὰ 2,1 g. Ποῖος ὁ χημικὸς τύπος τοῦ χρησιμοποιηθέντος πνεύματος ; (Χημ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1955).
35. Δοθέν βάρος ἐνύδρου οξαλικοῦ ὀξέος (μετὰ δύο μορίων κρυσταλλικοῦ ὕδατος) θερμαίνεται μετὰ πυκνοῦ H_2SO_4 , τὰ δὲ ἐκείθεν ἐκλυόμενα ἀέρια διαβιβάζονται ἐντὸς κλειστής συσκευῆς (π.χ. ὑαλίνου κώδωνος), περιεχούσης διάλυμα 1 % KOH ἐν περισσειᾷ, ἐπὶ πλεόν δὲ καὶ 112 cm^3 O_2 μετρηθέντος ὑπὸ Κ.Σ. Ἐντὸς τῆς αὐτῆς συσκευῆς διαβιβάζεται καὶ τὸ ἀέριον προϊόν, τὸ προκλύπτον ἐκ τῆς συνθερμάνσεως 0,098 g CH_3COOK μετὰ περισσεῖας KOH . Ἀκολούθως δημιουργεῖται ἠλεκτρικὸς σπινθὴρ ἐντὸς τῆς συσκευῆς, μεθ' ὃ παρατηρεῖται ὅτι οὐδὲν ἀέριον ἀπομένει ἐν αὐτῇ. Ζητεῖται : α) Τὸ βάρος τοῦ οξαλικοῦ ὀξέος καὶ β) ποῖα σώματα καὶ εἰς ποῖα ποσὰ ἕκαστον θὰ περιέχωνται τελικῶς ἐντὸς τοῦ διαλύματος τῆς κλειστής συσκευῆς, ἐὰν αὕτη περιεῖχεν ἀρχικῶς 112 g διαλύματος KOH 1 % ; (Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1961).
36. Ὁρισμένη ποσότης ἀνύδρου κιτρικοῦ ὀξέος ἐξουδετεροῦται με 13,40 cm^3 ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου, περιεκτικότητος 4 % . Ἡ αὐτὴ ποσότης ἐνύδρου κιτρικοῦ ὀξέος ἀπαιτεῖ 12,25 cm^3 τοῦ διαλύματος τοῦ NaOH . Νὰ εὑρεθῇ με πόσα μόρια ὕδατος κρυσταλλοῦται τὸ κιτρικόν οξύ. (Ἀνάλογον πρόβλημα εἰς Τοπογρ. Παν. Θεσ., 1963).
37. 1 g κεκορεσμένου μονοκαρβονικοῦ ὀξέος ἀπαιτεῖ 0,933 g KOH διὰ νὰ ἐξουδετερωθῇ. Νὰ εὑρεθῇ ὁ χημικὸς τύπος τοῦ ὀξέος. 1 g τοῦ ἰδίου ὀξέος ἀντιδρᾷ με περίσσειαν ἀλκοόλης καὶ εἰς τὸ προκλύπτον σῶμα προστίθεται 1 g KOH . Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως τὸ διάλυμα εἶναι ἀλκαλικόν καὶ ἐξουδετεροῦται πλήρως με 0,385 g H_2SO_4 . Πόσα g ὀξέος ἀντέδρασαν εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν (μετὰ τῆς ἀλκοόλης) ; (Χημ. Παν. Ἀθ., 1963).

Παρασκευή των εστέρων — Έστεροποίησης και σαπωνοποίησης. Ἡ σπουδαιότερα μέθοδος παρασκευῆς εστέρων εἶναι ἡ **έστεροποίησης**, δηλ. ἡ **ἀντίδρασις ὀξέος καὶ ἀλκοόλης πρὸς σχηματισμὸν εστέρος καὶ ὕδατος** :



Ἐκ πρώτης ὄψεως ἡ ἀντίδρασις ὁμοιάζει μὲ τὴν **έξουδετέρωσιν ὀξέος ὑπὸ βάσεως πρὸς σχηματισμὸν ἁλατος καὶ ὕδατος**, π.χ.



Ἐπάρχουν ὁμοῦ δύο σπουδαῖαι διαφοραὶ μεταξὺ έστεροποιήσεως καὶ έξουδετερώσεως. Κατὰ πρῶτον ἡ έξουδετέρωσις εἶναι **ιονικὴ ἀντίδρασις** μεταξὺ ἀνιόντος OH^- καὶ κατιόντος H^+ , τὰ δὲ Na^+ καὶ Cl^- οὐσιαστικῶς δὲν λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν. Ἡ ταχύτης τῆς έξουδετερώσεως, ὅπως καὶ ὅλων τῶν **ιονικῶν ἀντιδράσεων**, εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν ὅτι αὕτη λαμβάνει χώραν ἀκαριαίως. Ἡ έστεροποίησης ἀντιθέτως εἶναι **μοριακὴ ἀντίδρασις**, δηλ. ὀλόκληρον τὸ μόριον τοῦ ὀξέος καὶ ὀλόκληρον τὸ μόριον τῆς ἀλκοόλης λαμβάνουν μέρος εἰς αὐτήν, ὅπως δὲ αἱ περισσότεραι **μοριακαὶ ἀντιδράσεις**, οὕτω καὶ ἡ έστεροποίησης εἰς συνήθη θερμοκρασίαν γίνεται σχετικῶς βραδέως, μὲ ταχύτητα ἡ ὁποία δύναται νὰ μετρηθῆ.

Ἐς ἔλθωμεν τώρα εἰς τὴν δευτέραν διαφοράν: Τὰ προϊόντα τῆς έξουδετερώσεως (**ἄλας + ὕδωρ**) ἰσχυροῦ ὀξέος καὶ ἰσχυρᾶς βάσεως δὲν δεικνύουν τάσιν νὰ ἀντιδράσουν μεταξὺ των καὶ νὰ ἀνασχηματίσουν τὸ ὀξὺ καὶ τὴν βάση. Ἡ τοιαύτη έξουδετέρωσις λοιπὸν βαίνει κατὰ μίαν μόνον κατεύθυνσιν, ὅπως δεικνύει τὸ ἄπλοῦν βέλος τῆς ἀντιδράσεως (2) καὶ προχωρεῖ μέχρις ὅτου ὅλον τὸ ὀξὺ ἢ ὅλη ἡ βάση μετατραπῆ εἰς ἄλας. Δὲν συμβαίνει ὅμως τὸ αὐτὸ καὶ μὲ τὴν έστεροποίησησιν, τῆς ὁποίας τὰ προϊόντα (**έσῆρ + ὕδωρ**) ἀντιδρῶν μεταξὺ των, ἀνασχηματίζοντα τὸ ὀξὺ καὶ τὴν ἀλκοόλην (**ὑδρόλυσις ἢ σαπωνοποίησης** τοῦ έστέρος). Οὕτως ἐδῶ ἔχομεν **ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν**, ὅπως δεικνύει τὸ διπλοῦν βέλος τῶν ἀντιδράσεων (1).

Ἡ πειραματικῶς παρατηρουμένη ταχύτης v τῆς ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως, δηλ. ἡ ἀνὰ μονάδα χρόνου ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεως (= Mol/λίτρον) τοῦ ὀξέος καὶ τῆς ἀλκοόλης ἢ ἡ ἀνὰ μονάδα χρόνου ἀύξισις τῆς συγκεντρώσεως (= Mol/λίτρον) τοῦ έστέρος καὶ τοῦ ὕδατος, ἰσοῦται μὲ τὴν ταχύτητα τῆς έστεροποιήσεως, v_{\rightarrow} , ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ μείον τὴν ταχύτητα τῆς σαπωνοποιήσεως, v_{\leftarrow} , ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά, ἤτοι $v = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow}$. Εἰς δοθεῖσαν θερμοκρασίαν ἡ v_{\rightarrow} εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ὀξέος καὶ τῆς ἀλκοόλης, ἐνῶ ἀντιθέτως ἡ v_{\leftarrow} εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγ-

κέντρωσιν τοῦ ἐστέρος καὶ τοῦ ὕδατος. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως λοιπὸν ἢ v_{\rightarrow} ἐλαττοῦται συνεχῶς, διότι ἐλαττοῦνται αἱ συγκεντρώσεις τοῦ ὀξέος καὶ τῆς ἀλκοόλης λόγω τῆς μετατροπῆς των εἰς ἐστέρα καὶ ὕδωρ, ἐνῶ ἢ v_{\leftarrow} συνεχῶς αὐξάνει λόγω τῆς συνεχοῦς αὐξήσεως τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἐστέρος καὶ τοῦ ὕδατος. Θὰ ἔλθῃ τέλος στιγμή, κατὰ τὴν ὁποίαν $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$, ὁπότε $v = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow} = 0$. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ παρατηρουμένη ταχύτης τῆς ὅλης ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως μηδενίζεται, δηλ. ἀπὸ τοῦ σημείου τούτου αἱ συγκεντρώσεις τοῦ ὀξέος, τῆς ἀλκοόλης, τοῦ ἐστέρος καὶ τοῦ ὕδατος παραμένουν πλέον σταθεραί: Λέγομεν ὅτι ἡ ἀντίδρασις κατέληξεν εἰς **χημικὴν ἰσορροπίαν**. Ἡ ἰσορροπία αὕτη δὲν εἶναι στατική, ἀλλὰ δυναμική, δηλ. εἰς τὴν πραγματικότητα ἡ ἀντίδρασις δὲν ἐσταμάτησεν, ἀλλὰ γίνεται συνεχῶς καὶ πρὸς τὰς δύο κατευθύνσεις, μετὰ τὴν αὐτὴν ὁμως ταχύτητα. Μὲ ἄλλας λέξεις εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου ὅσα μόρια ὀξέος καὶ ἀλκοόλης ἀντιδρῶν καὶ καταναλίσκονται διὰ νὰ σχηματίσουν ἐστέρα καὶ ὕδωρ, τόσα μόρια ἐστέρος καὶ ὕδατος διασπῶνται διὰ νὰ ἐπανασχηματίσουν ὀξὺ καὶ ἀλκοόλην.

Ἐάν ἐκκινήσωμεν ἀπὸ ἰσομοριακὰς ποσότητες ὀξέος καὶ ἀλκοόλης, π.χ. 1 Mol CH_3COOH (60 g) καὶ 1 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (46 g), ἡ χημικὴ ἰσορροπία ἐπιτυγχάνεται ὅταν τὰ 2/3 τοῦ ὀξέος καὶ τὰ 2/3 τῆς ἀλκοόλης μετατραποῦν εἰς ἐστέρα. Τὸ μίγμα τῆς ἰσορροπίας θὰ περιέχῃ λοιπὸν:



Εἰς τὸ αὐτὸ μίγμα θὰ καταλήξωμεν, ἐάν ἐκκινήσωμεν ἀπὸ 1 Mol $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (88 g) καὶ 1 Mol H_2O (18 g), ὁπότε τὸ 1/3 τοῦ ἐστέρος καὶ τὸ 1/3 τοῦ ὕδατος θὰ ἔχουν μετατραπῆ εἰς ὀξὺ καὶ ἀλκοόλην.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἐστεροποιήσεως ἢ σύστασις τοῦ μίγματος ἰσορροπίας, συνεπῶς καὶ ἡ ἀπόδοσις εἰς ἐστέρα, ἐλάχιστα ἐπηρεάζεται ἐκ τῆς μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας. Διὰ νὰ ἐπιτύχωμεν μεγαλύτεραν ἀπόδοσιν εἰς ἐστέρα ἀπὸ τὰ 2/3 (66,7%) πρέπει νὰ χρησιμοποιοῦσωμεν περίσσειαν ἀλκοόλης ἢ ὀξέος καὶ ὄχι ἰσομοριακὰς ποσότητας. Ὅταν ἡ ἀλκοόλη εἶναι εἰς περίσσειαν, ἡ ἀπόδοσις τοῦ ἐστέρος ἀνά Mol ὀξέος αὐξάνει καὶ οὕτω δυνάμεθα π.χ. νὰ παρασκευάσωμεν μετὰ μεγάλην ἀπόδοσιν τὸν αἰθυλεστέρα ἀκριβοῦ καὶ σπανίου ὀξέος, διὰ χρησιμοποίησεως μεγάλης περισσείας τῆς εὐθηνῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης. Ἡ ἀπόδοσις εἰς ἐστέρα αὐξάνει ἐπίσης δι' ἀπομακρύνσεως τοῦ παραγομένου ὕδατος μετὰ ἀφυδραντικὰ μέσα, π.χ. πυκνὸν H_2SO_4 .

Ἡ ταχύτης, μετὰ τὴν ὁποίαν ἡ ἀντίδρασις φθάνει εἰς τὴν ἰσορροπίαν, εἶναι, ὅπως ἀνεφέρθη, μικρά, αὐξάνει δὲ διὰ θερμάνσεως τοῦ μίγματος καὶ διὰ τῆς προσθήκης μικροῦ ποσοῦ ἰσχυροῦ ὀξέος, π.χ. H_2SO_4 , HCl , τὸ ὁποῖον δρᾷ καταλυτικῶς.

Ἰδιότητες τῶν ἐστέρων. Τὰ κατώτερα καὶ μέσα μέλη εἶναι ὑγρά ἄχρωα,

εὐχαρίστου ὁσμῆς, τὰ δὲ ἀνώτερα στερεά. Τὰ κατώτερα μέλη διαλύονται ὀλίγον εἰς τὸ ὕδωρ, τὰ μέσα καὶ τὰ ἀνώτερα εἶναι ἀδιάλυτα.

Ἡ ὑδρόλυσις ἢ σαπωνοποίησης τῶν ἐστέρων γίνεται, ὅπως εἶδομεν, μετὰ ὕδωρ μὲν βραδέως, ταχύτερον ὅμως μετὰ ὀξέα ἢ ἀλκάλια. Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν λαμβάνεται, ὄχι τὸ δέξυ, ἀλλὰ τὸ ἄλας αὐτοῦ, ἢ δὲ ἀντίδρασις βαίνει ποσοτικῶς, δηλ. συμπληροῦται μέχρι τέλους:



Ἡ ὑδρόλυσις δύναται ἐπίσης νὰ γίνῃ μετὰ ἔνζυμα, τὰ ὅποια ἀπαντοῦν εἰς διαφόρους ζωικούς καὶ φυτικούς ὄργανισμούς.

Μετὰ ὑδρογόνον ἐν τῷ γεννᾷσθαι οἱ ἐστέρες ἀνάγονται πρὸς πρωτοταγεῖς ἀλκοόλας:



Ταξινόμησις καὶ χρήσεις τῶν ἐστέρων. Διακρίνομεν τέσσαρας μεγάλας τάξεις ἐστέρων:

1. **Ἐστέρες κατωτέρων ὀξέων μετὰ κατωτέρας ἀλκοόλας**, οἱ ὅποιοι χρησιμοποιοῦνται εἰς συνθέσεις καὶ ὡς διαλύται. Ἐδῶ ἀνήκει π.χ. ὁ ὀξικός αἰθυλεστέρας, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, ὁ ὅποιος παρασκευάζεται, ὡς εἶδομεν, κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ὀξικοῦ ὀξέος ἐπὶ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, παρουσίᾳ H_2SO_4 διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὕδατος. Χρησιμοποιεῖται εἰς συνθέσεις, ὡς διαλυτικὸν διὰ τὴν παρασκευὴν ἀκάπνου πυρίτιδος καὶ διὰ τὴν ἀρωμάτισιν τοῦ ὀξους.

2. **Τεχνητὰ αἰθέρια ἔλαια** (essences). Ταῦτα εἶναι ἐστέρες μέσων καὶ κατωτέρων ὀξέων μετὰ μέσας ἀλκοόλας, σώματα ἐλαιώδη, λίαν εὐχαρίστου ὁσμῆς. Χρησιμοποιοῦνται μόνον ἢ εἰς μίγματα διὰ τὴν ἀρωμάτισιν ποτῶν, γλυκισμάτων κλπ., εἰς ἀντικατάστασιν τῶν φυσικῶν αἰθερίων ἐλαίων (ἀρωματικῶν συστατικῶν φρούτων, ἀνθέων κλπ.). Οὕτω π.χ. ὁ ὀξικός ἀμυλεστέρας, $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, ἔχει ὁσμὴν ἀχλαδίων, ὁ βουτυρικός ἀμυλεστέρας, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, ὁσμὴν βερίκοκων.

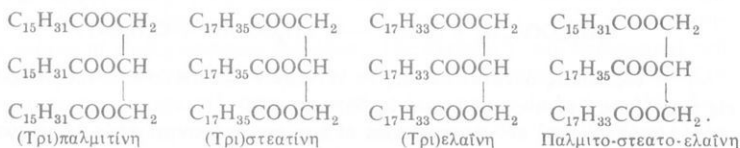
3. **Κηροί**, δηλ. ἐστέρες ἀνωτέρων ὀξέων (παλμιτικοῦ, στεατικοῦ καὶ ἄλλων μετὰ περισσότερα ἄτομα ἄνθρακος) μετὰ ἀνωτέρας ἀλκοόλας. Ὑποδιαιροῦνται εἰς ζωικούς, ὅπως ὁ κηρὸς τῶν μελισσῶν, καλούμενος καὶ ἀπλῶς κηρὸς, καὶ φυτικούς, ὅπως ὁ καρναουβικός κηρὸς (κ. καρναουμπα). Ὁ ρόλος τῶν κηρῶν εἰς τὴν φύσιν εἶναι προφυλακτικὸς ἔναντι τοῦ ὕδατος. Οἱ κηροὶ χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν κηρίων, φανογραφικῶν δίσκων, ἀλοιφῶν ὑποδημάτων καὶ παρκέτων, ὡς μονωτικά, εἰς τὴν λιθογραφίαν, τὴν γαλαβανοπλαστικὴν κλπ.

Ἡ τετάρτη τέλος κατηγορία τῶν ἐστέρων εἶναι τὰ λίπη καὶ ἔλαια, μετὰ τὰ ὅποια θὰ ἀσχοληθῶμεν ἰδιαιτέρως.

2. Λίπη και Έλαια

Τὰ λίπη και έλαια είναι έστερες τής τρισθενούς αλκοόλης γλυκερίνης (γλυκερίδια) με κεκορεσμένα και άκόρεστα μονοκαρβονικά όξέα.

Τά φυσικής προελεύσεως λίπη και έλαια συνίστανται από μίγματα έστέρων τής γλυκερίνης κυρίως με παλμιτικόν, στεατικόν και έλαϊκόν όξύ:



Τά τρία πρώτα είναι άπλᾶ γλυκερίδια, δηλ. έστερες τής γλυκερίνης με τρία μόρια του άυτου όξέος, ενώ τό τελευταίον είναι μικτόν γλυκερίδιον, δηλ. έν μόριον γλυκερίνης έχει έστεροποιηθῆ με διαφορετικά όξέα.

α) Διαίρεσις και παραλαβή

Αναλόγως τής φυσικής των καταστάσεως εις τήν συνήθη θερμοκρασίαν, διαιροῦνται εις κυρίως λίπη ή στεάτα, τά όποια είναι στερεά και έλαια, τά όποια είναι υγρά. Τά λίπη περιέχουν μεγάλην αναλογίαν παλμιτίνης, στεατίνης ή άλλων κεκορεσμένων γλυκεριδίων, ενώ τά έλαια συνίστανται κυρίως από έλαϊνην ή γλυκερίδια με άλλα άκόρεστα όξέα. Περαιτέρω, αναλόγως τής προελεύσεώς των, διαιροῦνται εις ζωικά και φυτικά. Ούτως έχομεν τέσσαρας τύπους: Ζωικά λίπη, ζωικά έλαια, φυτικά λίπη και φυτικά έλαια, εκ των όποιων τά σπουδαιότερα είναι τά ζωικά λίπη και τά φυτικά έλαια.

Από τās ζωικάς και φυτικάς πρώτας ύλας τά λίπη και έλαια παραλαμβάνονται: 1. Διά θερμάνσεως, 2. διά πίεσεως έν ψυχρῷ ή έν θερμῷ και 3. δι' εκχυλίσεως με διαλυτικά μέσα, όπως ή βενζίνη και ό διθειάνθραξ (CS_2).

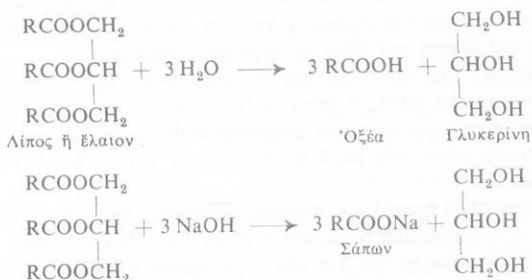
β) Ιδιότητες

Είναι σώματα υγρά ή στερεά, έλαφρότερα του ύδατος (ειδ. β. = 0,90—0,97) και άδιάλυτα εις αυτό, διαλυτά εις όργανικά διαλυτικά μέσα, όπως ό αιθήρ, ή βενζίνη και ό διθειάνθραξ. Είναι άχροα ή χρωματισμένα κίτρινα έως έρυθρά ή και πράσινα. Είναι συνήθως άοσμα ή έχουν άσθενή όσμήν. Τά λίπη και τά έλαια είναι σώματα οόδέτερα.

Τάγγισμα. Μετά μακράν παραμονήν υπό τήν επίδρασιν φωτός, υγρασίας και άέρος ύφίστανται άλλοίωσιν (τάγγισμα), τής όποιας τά κύρια χαρακτηριστικά είναι ή εμφάνισις δυσαρέστου όσμής και γεύσεως. Τό τάγγισμα λαμβάνει χώραν πολύ ταχύτερον, εάν τό λίπος δέν έχει καθαρισθῆ καλώς, ή δέ

δυσάρεστος όσμη και γεύσις όφείλεται εις άλδευδας, κετόνας και όξεα, τα όποια σχηματίζονται.

Ύδρόλυσις των λιπών. Γίνεται όπως και ή υδρόλυσις των έστερων: 1. Με ύδωρ, 2. με όξεα, 3. με ένζυμα (λιπάσαι) και 4. με άλκάλια. Εις τάς τρεις πρώτας περιπτώσεις λαμβάνονται όξεα και γλυκερίνη (πρβλ. σελ. 100), εις τήν τελευταίαν δέ τα άλατα των όξεων με άλκάλια (σάπωνες) και γλυκερίνη (πρβλ. σελ. 71). Διά τουτο ή υδρόλυσις των έστερων καλείται και **σαπωνοποίησης**:



Όέτοντες αντί του R— το $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ —, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ —, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$ —, λαμβάνομεν τάς έξιόσωσεις τής υδρόλύσεως τής παλμιτίνης, στεατίνης, έλαινης, αντίστοίχως.

Όρεπτική άξία των λιπών και έλαίων. Τα λίπη, μαζί με τούς ύδατάνθρακας και τα λευκώματα, άποτελοϋν τάς τρεις βασικάς τάξεις των θρεπτικών οϋσιών. Η ένεργειακή άπόδοσις των λιπών εις τόν όργανισμόν είναι ύπερδιπλασία των άλλων δύο τάξεων: 1 g λίπους καιόμενον εις τόν όργανισμόν άποδίδει 9,3 kcal, ένώ 1 g ύδατάνθρακος ή λευκώματος μόνον 4,1 kcal.

Τά λίπη διέρχονται άναλλοίωτα διά του στομάχου και του στομάχου. Η υδρόλυσις των γίνεται εις τó έντερον. Κατ' άρχάς με τήν βοήθειαν των **χολικών όξεων**, τα όποια προέρχονται άπό τήν χολήν, μεταβάλλονται εις γαλάκτωμα, άκολούθως δέ με τήν επίδρασιν ένζύμων, προερχομένων άπό τó πάγκρεας, διασπώνται εις όξεα και γλυκερίνην και τέλος άπορροφούνται.

Ξηραίνόμενα έλαια. Το λινέλαιον και μερικά άλλα φυτικά έλαια κατά τήν παραμονήν άπορροφούν βραδέως όξυγόνον άπό τήν άτμόσφαιραν, γίνονται όλονέν και περισσότερον παχύρρευτα και τέλος στερεοποιούνται πρòς βερνικοειδή μάζαν. Το φαινόμενον παρατηρείται π.χ. εάν λεπτόν στρώμα του έλαιου άπλωθ ή επί τής επιφανείας ξύλου και άφεθ ή εις τόν άέρα.

Τά ξηραίνόμενα έλαια περιέχουν ήνωμένα με τήν γλυκερίνην ισχυρώς άκόρεστα όξεα. Χρησιμοποιούνται διά τήν παρασκευήν έλαιοχρωμάτων και βερνικίων.

γ) Χρήσεις τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων

Ζωικά λίπη. Τὰ σπουδαιότερα εἶναι τὸ βόειον καὶ τὸ χοίρειον λίπος. Λαμβάνονται διὰ θερμάνσεως τῶν ἰστῶν τοῦ βοῦς καὶ τοῦ χοίρου καὶ χρησιμοποιοῦνται ὡς τροφή.

Τὸ λίπος τοῦ γάλακτος (βούτυρον) περιέχει γλυκερίδια ὀξέων μὲ 4—10 ἄτομα ἄνθρακος, κυρίως τοῦ βουτυρικοῦ ὀξέος, C_3H_7COOH . Εἰς τοὺς ἐστέρας τούτους ὀφείλονται αἱ ἐξαιρετικαὶ ὀργανοληπτικαὶ ἰδιότητες τοῦ βουτύρου. Λαμβάνεται ἀπὸ τὸ γάλα εἴτε δι' ἀποδάρσεως, εἴτε διὰ φυγοκεντρήσεως καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς ζωπὸν βούτυρον ἢ τήκεται μὲ μαγειρικὸν ἄλας διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὕδατος καὶ δίδει τὸ **μαγειρικὸν βούτυρον**.

Ζωικά ἔλαια. Εἰς αὐτὰ ἀνήκουν τὰ **ἰχθυέλαια** καὶ τὰ **ἥπατέλαια**. Τὰ πρῶτα λαμβάνονται ἀπὸ ἰχθεῖς ἢ κήτη, τὰ δεύτερα ἀπὸ τὸ ἥπαρ αὐτῶν.

Τοιοῦτον ἥπατέλαιον εἶναι τὸ **μυρουνέλαιον**, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται φαρμακευτικῶς λόγῳ τῆς μεγάλης ποσότητος βιταμινῶν Α καὶ D, τὰς ὁποίας περιέχει.

Τὰ ἰχθυέλαια καὶ ἥπατέλαια περιέχουν ἰσχυρῶς ἀκόρεστα ὀξέα, εἰς τὰ ὁποῖα ὀφείλεται ἡ ἐξαιρετικὰ δυσάρεστος ὁσμὴ τῶν. Ἡ ὁσμὴ αὕτη τὰ καθιστᾷ ἀκατάλληλα ὡς τροφήν καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν σαπῶνων. Χρησιμοποιοῦνται μόνον διὰ τὴν παρασκευὴν ὑδρογονωμένων ἐλαίων.

Φυτικά λίπη. Τοιοῦτον εἶναι τὸ **λίπος τοῦ κοκῶ**, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται ἀπὸ τὸν κοκοφοίνικα καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς τροφή καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν σαπῶνων.

Φυτικά ἔλαια. Τὸ σπουδαιότερον ἐξ αὐτῶν διὰ τὴν Ἑλλάδα εἶναι τὸ **ἐλαιόλαδον** ἢ ἁπλῶς **ἔλαιον**, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται ἀπὸ τὰς ἐλαίας διὰ πίεσεως συνήθως ἐν ψυχρῷ. Εἶναι πράσινον, εὐχαρίστου ὁσμῆς. Τὸ **πυρηνέλαιον** λαμβάνεται ἀπὸ τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἐκθλίψεως ἐλαίων (πυρῆνα) καὶ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν σαπῶνων. Τὸ **βαμβακέλαιον** λαμβάνεται ἀπὸ τὸν βαμβακόσπορον καὶ εἶναι τὸ περισσότερον χρησιμοποιούμενον ὡς τροφή ἔλαιον εἰς ὅλον τὸν κόσμον. Τέλος ἔχομεν τὸ **σησαμέλαιον** ἀπὸ τὸ σησάμτον καὶ τὸ **ἡλιέλαιον** ἀπὸ τοὺς σπόρους τοῦ ἡλιάνθου, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης ὡς τροφή. Τὸ **ἀμυγδαλέλαιον** χρησιμοποιεῖται ὡς καλλυντικόν, τὸ **κικινέλαιον** (κ. ρετινόλαδον) ὡς καθαρτικόν καὶ λιπαντικόν καὶ τὸ **λινέλαιον**, ἀπὸ τὰ σπέρματα τοῦ λίνου, διὰ τὴν παρασκευὴν ἐλαιοχρωμάτων καὶ βερνικίων.

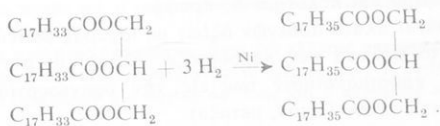
δ) Βιομηχανικαὶ κατεργασίαι τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων

1. Ραφινάρισμα. Διὰ τοῦ ὄρου τούτου ἐννοοῦμεν τέσσαρας κυρίως κατεργασίας, εἰς τὰς ὁποίας ὑποβάλλονται τὰ ἔλαια μετὰ τὴν παραλαβὴν τῶν ἀπὸ

τάς πρώτας ύλας: Διαύγασις, απόσμησις, αποχρωματισμός και εξουδετέρωσις τῶν ἐλευθέρων ὀξέων. Ἡ διαύγασις γίνεται δι' ἀφέσεως τοῦ ἐλαίου ἐν ἡρεμίᾳ, ἢ απόσμησις γίνεται με' ὑπερθέρμους ὑδρατμούς, ὁ ἀποχρωματισμός συνήθως με' ἀποχρωστικὰς γαίας, ἢ δὲ εξουδετέρωσις με' καυστικὸν νάτριον.

2. Ὑδρογόνωσις ἢ σκλήρυνσις. Τὰ φυτικά ἔλαια, ὅπως τὸ πυρηνέλαιον, τὸ βαμβακέλαιον καὶ τὰ δυσαρέστου ὀσμῆς ἰχθυέλαια μετατρέπονται εἰς στερεὰ λίπη διὰ κατεργασίας με' ὑδρογόνον καὶ καταρῶτην νικέλιον, εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν καὶ ἠύξιμὴν πίεσιν.

Τὰ ἔλαια αὐτὰ περιέχουν, ὡς γνωστόν, ἀκόρεστα ὀξέα, ὅπως τὸ ἐλαϊκόν καὶ ἄλλα περισσότερον ἀκόρεστα. Διὰ προσλήψεως ὑδρογόνου γίνεται ἀνόρθωσις τῶν διπλῶν δεσμῶν, με' ἀποτέλεσμα ἀφ' ἐνὸς τὴν ἀνύψωσιν τοῦ σ.τ. καὶ τὴν μετατροπὴν τῶν εἰς στερεὰ λίπη καὶ ἀφ' ἑτέρου τὴν ἐξαφάνισιν τῆς δυσαρέστου ὀσμῆς. Οὕτως ἢ (τρι)ελαϊνὴ μετατρέπεται εἰς (τρι)στεατίνην:



Τὰ λίπη αὐτὰ καλοῦνται ὑδρογονωμένα ἢ ἐσκλήρυνμένα ἔλαια καὶ χρησιμοποιοῦνται ὡς τροφή με' τὸ ὄνομα **μαγειρικά λίπη**.

3. **Μαργαρίνη**. Βόειον λίπος τήκεται καὶ ἀφήνεται νὰ ψυχθῆ βραδέως, ὁπότε πήγνυται κατ' ἀρχὰς ἢ στεατίνη καὶ ἀποχωρίζεται ἀπὸ τὸ ὑπόλοιπον, τὸ ὅποιον καλεῖται **ἐλαιομαργαρίνη**. Ἐλαιομαργαρίνη ἢ ὑδρογονωμένα ἔλαια τήκονται καὶ ἀναδεύονται με' ἀποβουτυρωμένον γάλα. Ἀκολουθῶς μαλάσσονται καὶ προστίθενται ἀβλαβὲς χρῶμα, ἄρωμα καὶ βιταμῖναι Α καὶ D.

Ἡ οὕτω λαμβανομένη μαργαρίνη, κατὰ τὴν γεῦσιν καὶ τὰς ἄλλας ὀργανοληπτικὰς ιδιότητας, ὁμοιάζει με' τὸ νωπὸν βούτυρον καὶ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀναπλήρωσιν αὐτοῦ.

3. Σάπωνες

Σάπωνες καλοῦνται τὰ ἄλατα με' ἀλκαλιμέταλλα (Na, K) τῶν ἀνωτέρων ὀργανικῶν ὀξέων, κυρίως δὲ τῶν κεκορεσμένων παλμιτικού καὶ στεατικού καὶ τοῦ ἀκορέστου ἐλαϊκοῦ.

Παρασκευάζονται ἀπὸ τὰ λίπη καὶ ἔλαια διὰ θερμάνσεως με' καυστικὸν νάτριον ἢ καυστικὸν κάλιον (βλ. ἐξισώσεις σαπωνοποιήσεως εἰς σελ. 71 καὶ 121). Ὄταν ἡ σαπωνοποίησις συμπληρωθῆ προστίθεται NaCl, τὸ ὅποιον προκαλεῖ τὸν ἀποχωρισμὸν τοῦ σάπωνος. Οὗτος, ὡς ἐλαφρότερος, ἐπιπλέει εἰς τὴν ἐπιφάνειαν καὶ ἀπομακρύνεται. Ἡ ἐργασία αὕτη καλεῖται

έξαλάτωσις. 'Ακολουθώς ό σάπων πλύνεται με ύδωρ, τοποθετείται εις καλούπια, ξηραίνεται και στιβώνεται με υπερθέρμους ύδρατμούς. Τά άπόνερα περιέχουν την γλυκερίνην, ή όποία λαμβάνεται δι' άποστάξεως.

Τά άλατα των όξεων με νάτριον είναι οί **κοινοί ή σκληροί σάπωνες**, ενώ τά άλατα με κάλιον οί **μαλακοί ή φαρμακευτικοί σάπωνες**. Οί μαλακοί σάπωνες λαμβάνονται ύπό μορφήν πολτού, διότι δέν είναι δυνατή ή πλήρης απομάκρυνσις τής γλυκερίνης.

Οί άρωματικοί σάπωνες παρασκευάζονται από τούς κοινούς σάπωνας διά τήξεως και προσθήκης χρώματος και άρώματος.

Οί σάπωνες διαλύονται κολλοειδώς εις τό ύδωρ και χρησιμοποιούνται ως άπορρυπαντικά μέσα. 'Η άπορρυπαντική των ένέργεια όφείλεται εις τό ότι σχηματίζουν με τās λιπαράς συστάσεως άκαθαρσίας γαλάκτωμα, τό όποϊον απομακρύνεται με τό ύδωρ.

Μειονεκτήματα των σαπώνων. 1. Παρασκευάζονται από λίπη και έλαια, τά όποία είναι άκριβά και πολύτιμα ως τροφή.

2. 'Επειδή είναι άλατα άσθενών όξεων με ίσχυράς βάσεις, ύδρολύονται από τό ύδωρ και τό διάλυμά των παρουσιάζει άλκαλικήν αντίδρασιν. Τουτο δέν επιτρέπει την χρησιμοποίησιν των εις την ύφαντουργίαν, ιδίως όταν πρόκειται περί ζωϊκών ίνων (έριον, μετάξα).

3. Δέν δροϋν καλώς με σκληρόν ύδωρ, διότι σχηματίζονται τά άλατα των όργανικών όξεων με άσβέστιον και μαγνήσιον, τά όποία είναι αδιάλυτα εις τό ύδωρ.

4. Δέν δροϋν εις όξινον διάλυμα, διότι διασπώνται πρὸς όργανικά όξέα, τά όποία είναι αδιάλυτα εις τό ύδωρ και δέν έχουν άπορρυπαντικάς ιδιότητας.

Συνθετικά άπορρυπαντικά. Τά τελευταία έτη έχουν παρασκευασθῆ πολλά σώματα, τά όποία έχουν τās άπορρυπαντικάς ιδιότητας του σάπωνος, αλλά είναι τελείως διάφορα σώματα από άπόψεως συντάξεως. Μία άντιπροσωπευτική τάξις έχει τό τύπον RCH_2OSO_3Na .

Τά σώματα αυτά δροϋν καλώς και με σκληρόν ύδωρ και εις όξινον διάλυμα. Πολλά έξ αυτών παρασκευάζονται από πετρέλαιον και θεικόν όξύ.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Ποία σώματα είναι ίσομερη πρὸς τούς έστερας; Βάσει ποίων αντιδράσεων τά διακρίνομεν;

2. Ποία τά ίσομερη του τύπου $C_4H_8O_2$;

(Τοπογρ. Παν. Θεσ., 1963).

3. 0,464 g έστερος καιόμενα παρέχουν 1,056 g CO_2 και 0,432 g H_2O . Νά εύρεθῆ ό έμπειρικός τύπος τουτου. 'Εάν έν' αυτό έπίδραση KOH , τότε τό άλας του όξέος περιέχει 39,79 % κάλιον. Νά εύρεθῆ τό μοριακόν βάρος του όξέος. (Στρ. Ιατρ. Σχ., 1961).

4. Τί καλεΐται έστεροποίησης και τί σαπωνοποίησης; Γράψατε τās έξισώσεις σαπωνοποίησης τής στεατίνης, παλμτίνης και έλαϊνης.

(Κτηνιατρ. Παν. Θεσ.).

5. Ποία θά είναι ή απόδοσις τής αντίδράσεως, εάν θερμάνωμεν: α) 120 g CH_3COOH και 92 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; β) 88 g $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ και 18 g H_2O ;
6. Πώς αδξάνεται ή απόδοσις τής έστεροποιήσεως; Πώς θά έχωμεν απόδοσιν 100 % κατά τήν σαπωνοποίησιν έστερος;
7. Πόσα l άκετυλενίου άπαιτούνται διά τήν παρασκευήν 25 g όξικου αιθυλεστερος; (Πολ. Μηχ. Παν. Θεσ., 1963).
8. Πόσα g γλυκόζης άπαιτούνται, ώστε διά καταλλήλων έπεξεργασιών νά λάβωμεν 100 g όξικου αιθυλεστερος; (Είσαγ. Έξετ. Β' Τύπου, 1964).
9. Τί γνωρίζετε περί λιπών, περί ελαίων, περί κηρών και σαπώνων (τύποι, όρισμοί, παραδείγματα). (Ίατρ. Παν. 'Αθ., 1961).
10. 'Αναφέρατε δύο τάξεις ελαίων, τά όποία περιέχουν ήνωμένα με τήν γλυκερίνην ίσχυρώς άκόρεστα όξέα. Που χρησιμοποιούνται τά ελαια αυτά;
11. Νά γραφούν αί αντίδράσεις, αί λαμβάνουσαι χώραν κατά τήν προϊόδσαν καταλυτικήν ύδρογόνωσιν του μετ' ελαϊκου όξέος ελαίου, παρουσίαν νικελίου ύπό ύψηλήν πίεσιν και θερμοκρασίαν. (Γεωπ. Παν. Θεσ., 1963).
12. Ποία ή διαφορά μεταξύ σκληρών και μαλακών σαπώνων; Πώς λαμβάνονται οί πρώτοι και πώς οί δεύτεροι;
13. Τί είναι νωπόν και τί μαγειρικόν βούτυρον; Διατί οί σάπωνες δέν δρουν καθώς εις σκληρόν ύδωρ; (Φαρμ. Παν. Θεσ., 1962).
14. Πόσα g στεατικής άπαιτούνται, ώστε διά πλήρους σαπωνοποιήσεως ατής νά λάβωμεν 460 g μαλακου σάπωνος, περιέχοντος 30 % ύγρασίαν; Τί αντίδρασιν (όξινον, βασικήν ή ουδέτεραν) έμφανίζουν ή στεατική άφ' ένός και ό παραχθείς σάπων άφ' έτέρου και διατί;
15. Πρός πλήρη σαπωνοποίησιν 100 g ελαίου καθαρου και άνευ έλευθέρων όξέων καταναλίσκονται 14 g χημικώς καθαρου καυστικου νατρίου. Νά ύπολογισθ ή τό βάρος εκάστου τών προϊόντων τής σαπωνοποιήσεως. (Μαθημ. Παν. 'Αθ., 1963).
16. Έλαιον περιέχον 50 % τριελαινην, 30 % τριπαλμιτινην και 20 % τριστεατινην ύποβάλλεται εις σαπωνοποίησιν. Πόσα g σκληρου σάπωνος, περιεκτικότητος 10 % εις ύγρασίαν, θά ληφθουν από 1 kg του άνωτέρω ελαίου; (Χημ. Παν. Θεσ.).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΙΧ

Υδατάνθρακες

Ο όρος υδατάνθρακες ανάγεται εις εποχήν, καθ' ἣν ἡ χημικὴ φύσις τῶν ἐνώσεων τῆς τάξεως αὐτῆς δὲν ἦτο γνωστὴ, εἶχεν ὁμοῦς δειχθῆ δι' ἀναλύσεως ὅτι αἱ τότε γνωσταὶ ἐνώσεις ἀποτελοῦντο ἀπὸ ἀνθρακα, ὕδρογονον καὶ ὀξυγόνον καὶ μάλιστα ὅτι τὰ δύο τελευταῖα στοιχεῖα περιείχοντο ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἀναλογίαν ὅπως εἰς τὸ ὕδωρ (2:1). Οὕτως ἐθεωρήθησαν ὡς ἐνώσεις ἀνθρακος καὶ ὕδατος τοῦ γενικοῦ τύπου $C_x(H_2O)_y$, διὰ τοῦτο δὲ καὶ ἐκλήθησαν υδατάνθρακες. Π.χ. ἡ γλυκόζη, $C_6H_{12}O_6$, ἐθεωρήθη ὡς ἐνωσις τοῦ τύπου $C_6(H_2O)_6$, τὸ καλαμοσάκχαρον, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ὡς $C_{12}(H_2O)_{11}$ κ.ο.κ.

Ἡ ἄποψις αὕτη ἀπεδείχθη ἐσφαλμένη, καθ' ὅσον τὰ σώματα αὐτὰ δὲν περιέχουν ὕδωρ. Σήμερον δὲ εἶναι γνωσταὶ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἐκ τῆς χημικῆς των συμπεριφορᾶς πρέπει νὰ θεωρηθοῦν υδατάνθρακες, ἀλλὰ δὲν ἀναποκρίνονται εἰς τὸν τύπον $C_x(H_2O)_y$, π.χ. τὸ σῶμα $C_6H_{12}O_5$. Ἐξ ἄλλου ὑπάρχουν ἐνώσεις ὅπως τὸ ὀξικὸν ὀξύ, $C_2H_4O_2$, αἱ ὁποῖαι ἀναποκρίνονται εἰς τὸν ἀνωτέρω τύπον, ἀλλὰ δὲν ἀνήκουν εἰς τοὺς υδατάνθρακας. Παρὰ ταῦτα ὁ ὀρος υδατάνθρακες διατηρεῖται καὶ σήμερον διὰ τὴν σπουδαίαν ταύτην ὁμάδα συγγενῶν σωμάτων, χωρὶς ὁμοῦς ἄλλην ἰδιαιτέραν σημασίαν. Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως οἱ υδατάνθρακες εἶναι εἴτε μονοσάκχαρα, ὅπως ἡ γλυκόζη, εἴτε σώματα, τὰ ὁποῖα δι' ὕδρολύσεως δίδουν μονοσάκχαρα ἢ παράγωγα αὐτῶν, ὅπως ἡ κοινὴ ζάχαρις, τὸ ἄμυλον, ὁ βάμβαξ. Ἀκριβῶς δὲ ἐπὶ τῆς συμπεριφορᾶς των ἔναντι τῆς ὕδρολύσεως στηρίζεται καὶ ἡ διαίρεσις αὐτῶν.

1. Διαίρεσις τῶν υδατανθράκων

Οἱ υδατάνθρακες διαιροῦνται εἰς δύο τάξεις :

1. Μονοσάκχαρα ἢ ἀπλᾶ σάκχαρα. Ἀπὸ ἀπόψεως φυσικῶν ἰδιοτήτων εἶναι σώματα μικροῦ μοριακοῦ βάρους, κρυσταλλικά, εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ, γλυκεῖας γεύσεως καί, ὅλα τὰ φυσικὰ σάκχαρα, ὀπτικῶς ἐνεργὰ (βλ. σελ. 108). Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως ὅλα ἔχουν ἀναγωγικὰς ἰδιότητας καὶ δὲν διασπῶνται εἰς ἁπλοῦστερα σώματα, ἀνήκοντα εἰς τὰ σάκχαρα. Παραδείγματα μονοσακχάρων εἶναι ἡ γλυκόζη καὶ ἡ φρουκτόζη, ἀμφότερα τοῦ τύπου $C_6H_{12}O_6$.

2. Πολυσακχαρίται ἢ διασπώμενα σάκχαρα. Εἶναι ἀνυδριτικὰ παράγωγα τῶν μονοσακχάρων. Δι' ἐπιδράσεως ὀξέων ἢ ἐνζύμων προσλαμβάνουν

ύδωρ και διασπώνται τελικῶς πρὸς μονοσάκχαρα. Ὑποδιαιροῦνται εἰς:

α) *Σακχαροειδεῖς πολυσακχαρίτας ἢ ὀλιγοσακχαρίτας*, οἱ ὅποιοι θεωροῦνται ὅτι προέρχονται ἀπὸ n μόρια μονοσακχάρων δι' ἀφαιρέσεως $n-1$ μορίων ὕδατος, ὅπου n μικρὸς ἀριθμὸς (2, 3, 4). Ἐὰν π.χ. ἀπὸ $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ἀφαιρεθῆ ἓν μόριον H_2O , προκύπτουν *δισακχαρίται*, τοῦ τύπου $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, ὅπως τὸ καλαμοσάκχαρον, τὸ γαλακτοσάκχαρον, ἢ μαλτόζη καὶ ἡ κελλοβιόζη. Ἀπὸ $3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ δι' ἀφαιρέσεως $2\text{H}_2\text{O}$ προκύπτουν *τρισακχαρίται*, τοῦ τύπου $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ κ.ο.κ.

Ἀπὸ ἀπόψεως φυσικῶν ἰδιοτήτων οἱ ὀλιγοσακχαρίται ὁμοιάζουν μὲ τὰ μονοσάκχαρα, δηλ. εἶναι σώματα μικροῦ μοριακοῦ βάρους, κρυσταλλικά, εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ, γλυκείας γεύσεως καὶ ὀπτικῶς ἐνεργά. Εἰς τὰς χημικὰς ἰδιότητας ὁμῶς διαφέρουν ἀπὸ τὰ μονοσάκχαρα κατὰ τὸ ὅτι δὲν ἔχουν ὄλοι ἀναγωγικὰς ἰδιότητας (τὸ καλαμοσάκχαρον δὲν εἶναι ἀναγωγικόν, ἐνῶ τὸ γαλακτοσάκχαρον, ἢ μαλτόζη καὶ ἡ κελλοβιόζη εἶναι ἀναγωγικά), κυρίως δὲ κατὰ τὸ ὅτι, δι' ὑδρολύσεως μὲ ὀξέα ἢ ἐνζυμα, ἕκαστον μόριον σακχαροειδοῦς πολυσακχαρίτου δίδει δύο, τρία ἢ καὶ τέσσαρα μόρια μονοσακχάρων.

β) *Μὴ σακχαροειδεῖς πολυσακχαρίτας*. Οὗτοι δὲν ὁμοιάζουν μὲ τὰ μονοσάκχαρα οὔτε εἰς τὰς φυσικὰς οὔτε εἰς τὰς χημικὰς ἰδιότητας. Φυσικῶς εἶναι σώματα μὴ ἐπακριβῶς γνωστοῦ, πάντως μεγάλου, μοριακοῦ βάρους, ἄμορφα, ἀδιάλυτα ἢ κολλοειδῶς διαλυτὰ εἰς τὸ ὕδωρ, στεροῦνται δὲ γλυκείας γεύσεως. Χημικῶς δὲν εἶναι ἀναγωγικά, δι' ὑδρολύσεως δὲ ἕκαστον μόριον πολυσακχαρίτου δίδει μεγάλον ἀριθμὸν μορίων μονοσακχάρων, κυρίως γλυκόζης. Καὶ ἐὰν μὲν ἡ ὑδρόλυσις γίνῃ μὲ ὀξέα, λαμβάνονται ἀπ' εὐθείας μονοσάκχαρα. Ἐὰν ὁμῶς γίνῃ μὲ ἐνζυμα, λαμβάνονται πρῶτον ὀλιγοσακχαρίται καὶ κατόπιν μονοσάκχαρα. Μὴ σακχαροειδεῖς πολυσακχαρίται εἶναι τὸ ἄμυλον, τὸ γλυκογόνον, ἡ ἰνουλίνη, ἡ κυτταρίνη, ὄλα τοῦ τύπου $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$.

Εἰς τὰ ἐπόμενα θὰ ἐξετάσωμεν τὰς διαφόρους αὐτὰς τάξεις τῶν ὕδατανθράκων κεχωρισμένως καὶ κάπως ἀναλυτικώτερον.

2. Μονοσάκχαρα

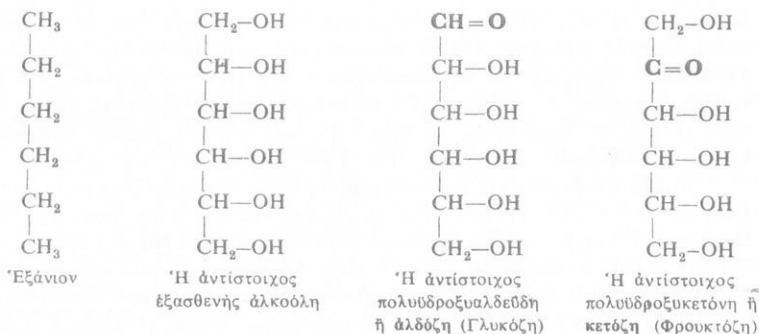
α) Σύνταξις καὶ στερεοχημεῖα τῶν μονοσακχάρων

Ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων τοῦ ὀξυγόνου*, τὰ ὅποια περιέχει τὸ μόριόν των, διαιροῦνται εἰς *τριόζας* ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), *τετρώζας* ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$), *πεντόζας* ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$), *ἐξόζας* ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) κ.ο.κ.

Ἐξ ἐξετάσωμεν τώρα τὸν τρόπον τῆς ἐνώσεως τῶν ἀτόμων (σύνταξιν) εἰς τὰ σπουδαιότερα μονοσάκχαρα, τὰς ἐξόζας. Μὲ τὴν λέξιν σάκχαρον συν-

* Κατ' ἄλλους ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων τοῦ ἀνθρακος.

δέομεν συνήθως τὸ χαρακτηριστικὸν τῆς γλυκείας γεύσεως. Γλυκεΐαν γευσιν ἔχουν αἱ πολυσθενεῖς ἀλκοόλαι, ὅπως ἡ γλυκερίνη, *μονοσάκχαρον ὁμῶς μὲ τὴν χημικὴν ἔννοιαν εἶναι πολυσθενῆς ἀλκοόλη, τῆς ὁποίας (τυπικῶς) ἐν ὑδροξυλίῳ ἔχει ὀξειδωθῆ πρὸς καρβονύλιον.* Καὶ μάλιστα ἐὰν ἀκραιὸν (πρωτοταγῆς) ὑδροξυλίον, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, ἔχη ὀξειδωθῆ, τὸ μονοσάκχαρον θὰ περιέχη ἀλδεϋδικὸν καρβονύλιον καὶ θὰ εἶναι χημικῶς πολυὑδροξυαλδεϋδῆ ἢ ἀλδόζη, ἐνῶ ἐὰν ἔχη ὀξειδωθῆ μεσαίον (δευτεροταγῆς) ὑδροξυλίον, $>\text{CH}-\text{OH}$, τὸ καρβονύλιον θὰ εἶναι κετονικὸν καὶ τὸ μονοσάκχαρον πολυὑδροξυκετόνη ἢ κετόζη. Παράδειγμα:



Ἀλδόζαι καὶ κετόζαι εἶναι ἰσομερῆ, ὅπως ἄλλωστε αἱ ἀλδεϋδαὶ μὲ τὰς κετόνας (σελ. 81). Οὕτως οἱ δύο τελευταῖοι τύποι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν αὐτὸν μοριακὸν τύπον $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ καὶ συνεπῶς ἡ γλυκόζη καὶ ἡ φρουκτόζη εἶναι ἰσομερῆ.

Οἱ ἀνωτέρω δύο τύποι τῶν μονοσακχάρων εἶναι συντακτικοί. Λεπτομερεῖς ἔρευναὶ κυρίως ἀπὸ τὸν Ε. FISCHER* καὶ Η. KILLIANI (1855—1945) ἔδειξαν ὅτι ὑπάρχουν 15 ἀκόμη σάματα, τὰ ὁποῖα ἔχουν τὸν αὐτὸν συντακτικὸν τύπον μὲ τὴν γλυκόζη.

Ἡ ὑπαρξίς 16 ἰσομερῶν μὲ τὸν αὐτὸν συντακτικὸν τύπον, ἐν τῶν ὁποίων εἶναι ἡ γλυκόζη, ἐξηγεῖται θαυμάσια διὰ τῆς θεωρίας τῶν VAN'T HOFF καὶ LE BEL (σελ. 108). Εἶδομεν ὅτι συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν αὐτήν, ὅταν τὸ μόριον τῆς ἐνώσεως περιέχη ἐν ἀσύμμετρον ἄτομον ἄνθρακος, εἶναι δυνατὰ δύο στερεοϊσομερῆ, ἔχοντα σχέσιν ἀντικειμένου πρὸς εἶδωλον καὶ στρέφοντα

* EMIL FISCHER (1852—1919). Γερμανὸς χημικός, Καθηγητὴς εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τοῦ Βερολίνου. Αἱ ἔρευναὶ του ἐπὶ τῶν σακχάρων καὶ τῶν λευκωμάτων ὑπῆρξαν κλασσικαί. Ἐπίσης εἰργάσθη μὲ ἐξαιρετικὴν ἐπιτυχίαν ἐπὶ τῶν ἐνζύμων καὶ ζυμώσεων, θεωρεῖται δὲ ὁ θεμελιωτὴς τῆς Βιοχημείας. Τὸ 1902 ἔλαβεν τὸ βραβεῖον NOBEL.

τὸ ἐπίπεδον πολώσεως τοῦ φωτός, τὸ ἐν πρὸς τὰ δεξιὰ (+) καὶ τὸ ἄλλο πρὸς τὰ ἀριστερὰ (-). Ὅπως δεικνύει ὁ τύπος τῆς ἀλδόζης εἰς σελ. 128, τὸ μόριόν τῆς περιέχει τέσσαρα ἀσύμμετρα ἄτομα ἄνθρακος (2ον, 3ον, 4ον καὶ 5ον), κάθε δὲ τοιοῦτον ἄτομον ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὸν διπλασιασμόν τῶν ἴσομερῶν. Οὕτω θὰ ἔχωμεν $2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 = 2^4 = 16$ στερεοϊσομερῆ, ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὰ πειραματικῶς διαπιστωθέντα.

Ἡ κετόζη τῆς σελ. 128 περιέχει τρία ἀσύμμετρα ἄτομα ἄνθρακος (3ον, 4ον καὶ 5ον ἐκ τῶν ἄνω) καὶ οὕτως ἐδῶ ἔχομεν $2^3 = 8$ στερεοϊσομερῆ, ἐν τῶν ὁποίων εἶναι ἡ φρουκτόζη. Πρὸς διάκρισιν τῶν στερεοϊσομερῶν τούτων εἶναι ἀπαραίτητοι στερεοχημικοὶ τύποι (σελ. 111-112). Οἱ στερεοχημικοὶ τύποι προβολῆς τῆς φυσικῆς γλυκόζης καὶ τῆς φυσικῆς φρουκτόζης δίδονται κατωτέρω. Παρατηροῦμεν ὅτι τόσον ἡ γλυκόζη, ὅσον καὶ ἡ φρουκτόζη, εἰς τὸ 3ον ἐκ τῶν ἄνω ἄτομον ἄνθρακος, ἔχουν ἀριστερὰ τὸ HO- καὶ δεξιὰ τὸ -H, ἐνῶ εἰς τὰ ὑπόλοιπα ἀσύμμετρα ἄτομα ἀντιστρέφως :



Ὅλα ὁμῶς τὰ πειραματικὰ δεδομένα δὲν ἐξηγοῦνται μὲ τοὺς ἀκύκλους τύπους τῆς γλυκόζης καὶ τῆς φρουκτόζης. Κατὰ τὴν θεωρίαν, εἰς ὕδατικὸν διάλυμα ὑπάρχουν μόρια μὲ ἄκυκλον μορφήν, κατὰ τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν ὁμῶς μόρια μὲ κυκλικὴν μορφήν. Τὰ δύο ταῦτα εἶδη μορίων τῶν μονοσακχάρων εὐρίσκονται μεταξύ των εἰς χημικὴν ἰσορροπίαν, ὅπως δεικνύεται ἀνωτέρω. Ἐκ τῆς μετατροπῆς τῆς ἀκύκλου εἰς τὴν κυκλικὴν μορφήν δημιουργεῖται νέον ὕδροξύλιον (τὸ σημειούμενον μὲ μαύρην γραφήν). Τοῦτο καλεῖται ἀκεταλικὸν ὕδροξύλιον.

β) Προέλευσις καὶ παρασκευὴ τῶν μονοσακχάρων

Μονοσάκχαρα ὑπάρχουν ἔτοιμα εἰς τὴν φύσιν, ὅπως ἡ γλυκόζη καὶ ἡ φρουκτόζη, εὐρύτατα διαδεδομένα ὡς συστατικὰ καρπῶν. Ἀποτελοῦν ἐπίσης

τά συστατικά τῶν μορίων τῶν πολυσακχαριτῶν, δι' ὑδρολύσεως τῶν ὁποίων δύνανται καὶ νὰ παρασκευασθοῦν.

Ἐντὸς τῶν φυτῶν σχηματίζονται, κατὰ τὰς παλαιότερας ἀντιλήψεις ὡς πρωτογενῆ, κατὰ τὰς νεωτέρας ὡς δευτερογενῆ προϊόντα τῆς ἀφομοιώσεως, δηλ. τῆς προσλήψεως CO_2 ἐκ τῆς ἀτμοσφαιράς, τὸ ὅποιον, τῇ ἐπενεργείᾳ τοῦ ἡλιακοῦ φωτὸς καὶ τῆς χλωροφύλλης, δίδει σάκχαρα τοῦ τύπου $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ἐνομίσθη ὅτι ἐνδιάμεσον προϊόν τῆς τοιαύτης φωτοσυνθέσεως ἦτο ἡ φορμαλδεϋδη, ἡ ἄποψις ὁμῶς αὐτῆ ἀπεδείχθη ἐσφαλμένη.

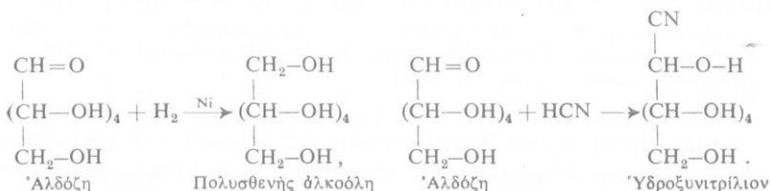
Εἰς τὸ ἐργαστήριον παρασκευάζονται σάκχαρα ἀπὸ φορμαλδεϋδην, ὅπως εἶδομεν (σελ. 86), δι' ἐπιδράσεως ἀλκαλικῶν ἀντιδραστηρίων.

γ) Ἰδιότητες τῶν μονοσακχάρων

Αἱ φυσικαὶ ἰδιότητες τῶν μονοσακχαρῶν περιεγράφησαν εἰς τὴν διαίρεσιν τῶν ὑδατανθράκων (σελ. 126).

Ἐως καρβονυλικαὶ ἐνώσεις καὶ συγχρόνως ἀλκοόλαι, δίδουν χημικὰς ἀντιδράσεις καὶ τῶν δύο τάξεων, καθὼς ἐπίσης καὶ μερικὰς ἰδιαιτέρας ἀντιδράσεις. Σπουδαιότεραι ἐξ ὧνων αὐτῶν εἶναι :

1. Ἡ προσθήκη H_2 καὶ HCN , ὅπως εἰς τὰς ἀλδεϋδας (σελ. 82, 83) :



Ἡ προσθήκη HCN εἶναι σπουδαιοτάτη ἀντίδρασις, διὰ τῆς ὁποίας ἀπὸ τριόζας δυνάμεθα νὰ παρασκευάσωμεν τετρόζας, ἀπὸ τετρόζας πεντόζας κ.ο.κ. (ἀνοικοδόμησις σακχάρων). Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐπίσης μεγάλης σημασίας διὰ τὴν εὑρεσιν τοῦ στερεοχημικοῦ τύπου τῶν μονοσακχάρων.

2. Ἡ ὀξειδῶσις. Ὅλα τὰ μονοσάκχαρα ὀξειδοῦνται εὐκόλως, ἀκόμη καὶ ἀπὸ ἥπια ὀξειδωτικὰ μέσα, καὶ εἶναι σώματα ἰσχυρῶς ἀναγωγικά. Οὕτως ἀνάγουν ἀμμωνιακὸν διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου (σελ. 85) πρὸς μεταλλικὸν ἄργυρον, ὁ ὅποιος ἀποτίθεται ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου ὑπὸ μορφῇ κατόπτρου. Ἀνάγουν ἐπίσης τὸ φελλίγγειον ὑγρὸν (σελ. 85), ὁπότε σχηματίζεται κεραμέρυθρον ἴζημα Cu_2O . Ἡ ἀντίδρασις γίνεται ταχέως διὰ θερμάνσεως.

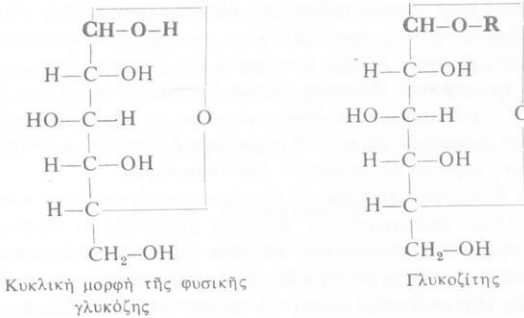
Ἀξιοσημείωτον εἶναι ὅτι ὄχι μόνον αἱ ἀλδῶζαι, ἀλλὰ καὶ αἱ κετόζαι εἶναι ἀναγωγικά σώματα, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς κετόνας (πρβλ. σελ. 84). Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὰ ὑδροξύλια τῶν κετοζῶν.

Με τὸ φελλίγγειον ὑγρὸν ἀνιχνεύονται καὶ προσδιορίζονται (ποσοτικῶς) τὰ μονοσάκχαρα.

3. Ἡ ἐπίδρασις ἀλκαλίων. Με πικρὰ ἀλκάλια τὰ μονοσάκχαρα χρωματίζονται καστανοκίτρινα, διασπώμενα πρὸς διάφορα προϊόντα, ἔν ἀπὸ τὰ ὁποῖα εἶναι τὸ γαλακτικὸν ὀξύ.

4. Ἡ ζύμωσις. Αἱ τριόζαι, ἐξόζαι καὶ ἐννεόζαι ζυμοῦνται. Τὴν μεγαλυτέραν σημασίαν ἔχει ἡ ζύμωσις τῶν ἐξοζῶν. Ἀναλόγως τῶν μυκῆτων καὶ τῶν ἐνζύμων, τὰ ὁποῖα παράγουν καὶ ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν, λαμβάνομεν ἀλκοόλην, διοξειδίον τοῦ ἄνθρακος, γλυκερίνην, γαλακτικὸν ὀξύ, ἀκετόνην, κιτρικὸν ὀξύ κ.ἄ.

Γλυκοζίται. Εἶναι αἰθερικά παράγωγα τῶν μονοσακχάρων, εἰς τὰ ὁποῖα τὸ -H τοῦ ἀκεταλικοῦ ὑδροξυλίου ἔχει ἀντικατασταθῆ ἀπὸ ὀργανικὴν ρίζαν -R :



Εἰς τοὺς ἀλκυλογλυκοζίτας τὸ -R εἶναι ἀκύλιον, π.χ. -CH₃. Ἀλκυλογλυκοζίται λαμβάνονται ἀπὸ μονοσάκχαρα διὰ κατεργασίας με ἀλκοόλην καὶ ὑδροχλωρίον. Εἰς τοὺς φυσικοὺς γλυκοζίτας τὸ -R εἶναι πολύπλοκος ὀργανικὴ ρίζα. Τοιοῦτοι γλυκοζίται ἀπαντοῦν εἰς τὴν φύσιν, ὅπως ἡ ἀμυγδαλίνη εἰς τὰ πικραμύδαλα καὶ τοὺς πικροὺς πυρῆνας διαφόρων φρούτων.

Οἱ γλυκοζίται, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ μονοσάκχαρα, δὲν προσλαμβάνουν H₂, δὲν εἶναι ἀναγωγικά, δὲν χρωματίζονται καστανοκίτρινοι με ἀλκάλια καὶ δὲν ζυμοῦνται. Με ὀξεᾶ ἢ ἐνζυμα (γλυκοζιτάσας) ὑδρολύονται πρὸς τὸ σάκχαρον, δηλ. τὸ γλυκὺ συστατικὸν τῶν, καὶ ἕτερον συστατικὸν, περιέχον τὴν ρίζαν -R, τὸ ὁποῖον καλεῖται ἄγλυκον. Οὕτω π.χ. με ὀξεᾶ ἢ με τὸ ἐνζυμον ἐμουλσίνη ἢ ἀμυγδαλίνη ὑδρολύεται πρὸς γλυκόζην καὶ ἄγλυκον (βενζαλδεϋδην καὶ ὑδροκυάνιον) :



Λόγω του μεγάλου ενδιαφέροντος των ή γλυκόζη και ή φρουκτόζη θα εξετασθούν κάπως λεπτομερέστερον.

δ) Γλυκόζη ή σταφυλοσάκχαρον, $C_6H_{12}O_6$

Ο τύπος της εξητάσθη λεπτομερώς.

Προέλευσις. Είναι το περισσότερο διαδεδομένον μονοσάκχαρον. Εύρίσκεται εις τας σταφυλάς, εις πολλά φρούτα, το μέλι και $1\frac{0}{100}$ περίπου εις το αίμα. 'Επί σακχαροδιαβήτου το ποσόν τουτο αυξάνει, αναφαίνεται δέ και εις τὰ ούρα. Είναι συστατικόν του καλαμοσακχάρου, του γαλακτοσακχάρου, του άμύλου, της κυτταρίνης, από τὰ όποια λαμβάνεται δι' ύδρολύσεως.

Παρασκευή. 1. 'Από τὸ άμυλον, τὸ όποιον διά βρασμοῦ με άραιά όξεα υπό πίεσιν δίδει γλυκόζην (σελ. 66, 138).

2. 'Από τήν σταφίδα. Η σταφίς εκχυλίζεται με θερμόν ύδωρ, τὸ παραγόμενον γλεῦκος συμπυκνύται υπό ήλαττωμένην πίεσιν και άφήνεται έν ημερία, όποτε ή γλυκόζη κρυσταλλούται ευκολώτερον και ταχύτερον από τήν φρουκτόζην, ή όποια επίσης περιέχεται εις τήν σταφίδα.

Φυσικαί και χημικαί ιδιότητες. Όπως όλα τὰ μονοσάκχαρα, είναι σώμα κρυσταλλικόν, ευδιάλυτον εις τὸ ύδωρ, γλυκείας γεύσεως, όπτικώς ενεργόν και μάλιστα δεξιοστρόφον (ή φυτική γλυκόζη), διὰ τουτο καλείται και δεξτρόζη. Πολλάκις φέρεται ως σιρόπιον (άμυλοσιρόπιον).

Δεικνύει όλας τὰς αντίδράσεις τών μονοσακχάρων, ήτοι προσλαμβάνει H_2 και HCN , είναι αναγωγικόν, με άλκάλια χρωματίζεται καστανοκιτρίνη, ζυμοῦται και σχηματίζει γλυκοζίτας. Εις τόν όργανισμόν έν μέρει καίεται πρός CO_2 και H_2O και έν μέρει ύφίσταται γλυκόλυσιν (σελ. 139), δηλ. ζύμωσιν, της όποιας κύριον προϊόν είναι τὸ γαλακτικόν όξύ. Τόσον ή καύσις, όσον και ή γλυκόλυσις άποδίδουν εις τόν όργανισμόν μέγα ποσόν ενεργείας.

Χρήσεις. Χρησιμοποιείται εις τήν ζαχαροπλαστικήν, εις τήν παρασκευήν ήδυπότων, οίνοπνεύματος, γλυκερίνης και άκετόνης.

ε) Φρουκτόζη ή όπωροσάκχαρον, $C_6H_{12}O_6$

Ο τύπος της εξητάσθη λεπτομερώς.

Προέλευσις και παρασκευή. 'Απαντὰ εις τὰς σταφυλάς, εις διάφορα φρούτα, τὸ μέλι, είναι δέ και συστατικόν του καλαμοσακχάρου, έξ ου λαμβάνεται δι' ύδρολύσεως. Παρασκευάζεται :

1. 'Από τήν σταφίδα, δι' εκχυλίσεως και κρυσταλλώσεως, μετά τήν άπομάκρυνσιν της γλυκόζης. Η παρουσία ξένων προσμίξεων δυσχεραίνει τήν κρυστάλλωσιν της φρουκτόζης:

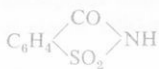
2. 'Από τήν Ινουλίνην, ($C_6H_{10}O_5$)_x, δι' ύδρολύσεως. Η εξίσωσις είναι ή αὐτή με τήν ύδρολύσιν του άμύλου.

Ίδιότητες και χρήσεις. Είναι σῶμα κρυσταλλικόν, εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, ὑγροσκοπικόν, ἐντόνου γλυκείας γεύσεως, ὀπτικῶς ἐνεργόν καὶ μάλιστα ἀριστεροστροφόν (ἢ φυσικὴ φρουκτόζη). Διὰ τοῦτο καλεῖται καὶ **λαιβουλόζη** (*laevus*, λατ. = ἀριστερός).

Ἐμφανίζει τὰς ἀντιδράσεις τῶν μονοσακχάρων. Αἱ ζυμώσεις, τὰς ὁποίας ὑφίσταται, εἶναι ἀνάλογοι ἐκείνων τῆς γλυκόζης. Χρησιμοποιεῖται ὡς γλυκαντικὴ ὕλη.

3. Τεχνηταὶ γλυκαντικαὶ ὕλαι

Αὗται ὡς μόνον κοινὸν χαρακτηριστικὸν μὲ τὰς φυσικὰς γλυκαντικὰς ὕλας (γλυκόζη, φρουκτόζη, καλαμοσάκχαρον κ.ἄ.) ἔχουν τὴν ἐντονον γλυκείαν γεῦσιν (μέχρι 500 φορὰς ἐντονωτέραν διαλυμάτων καλαμοσακχάρου ἀναλόγου συγκεντρώσεως). Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως εἶναι τελείως διάφορα σῶματα, δὲν ἔχουν οὐδεμίαν θρεπτικὴν ἀξίαν καὶ δὲν ἀφομοιοῦνται ὑπὸ τοῦ ὄργανισμοῦ. Ἡ γνωστοτέρα τεχνητὴ γλυκαντικὴ ὕλη εἶναι ἡ **σακχαρίνη**. Ἡ ἀντικατάστασις τῶν σακχάρων ἀπὸ σακχαρίνης εἰς τροφίμα ἢ ποτὰ θεωρεῖται ὡς νοθεία καὶ ἀπαγορεύεται. Ἡ σακχαρίνη χρησιμοποιεῖται μόνον ὡς γλυκαντικὴ ὕλη διὰ διαβητικούς, εἰς τοὺς ὁποίους ἀπαγορεύεται γενικῶς ἡ χρῆσις σακχάρων.



4. Δισακχαρίται

Οἱ δισακχαρίται εἶναι οἱ σπουδαιότεροι σακχαροειδεῖς πολυσακχαρίται καὶ θεωροῦνται ὅτι προέρχονται ἀπὸ δύο μόρια μονοσακχάρων, κυρίως ἐξοζῶν, δι' ἀφαιρέσεως ἐν ὅς μορίου ὕδατος ($2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Οἱ σπουδαιότεροι δισακχαρίται εἶναι τὸ καλαμοσάκχαρον, τὸ γαλακτοσάκχαρον, ἡ μαλτόζη καὶ ἡ κελλοβιόζη.

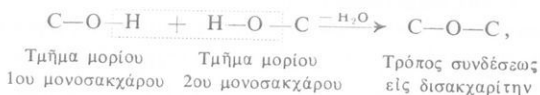
α) Προέλευσις καὶ παρασκευὴ

Ὁρισμένοι δισακχαρίται, ὅπως τὸ καλαμοσάκχαρον καὶ τὸ γαλακτοσάκχαρον, εἶναι πολὺ διαδεδομένοι εἰς τὴν φύσιν καὶ οὕτω λαμβάνονται ἔτοιμοι ἀπὸ φυσικὰ προϊόντα. Ἄλλοι λαμβάνονται ὡς ἐνδιάμεσα προϊόντα τῆς ἐνζυματικῆς ὑδρολύσεως μὴ σακχαροειδῶν πολυσακχαριτῶν, ὅπως ἡ μαλτόζη ἐκ τοῦ ἀμύλου καὶ ἡ κελλοβιόζη ἐκ τῆς κυτταρίνης.

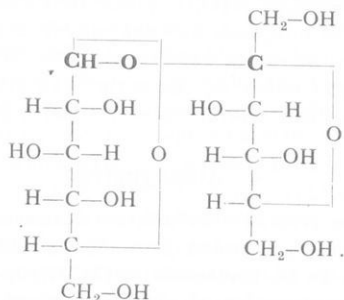
β) Φυσικαὶ καὶ χημικαὶ ἰδιότητες

Ὅπως ἀνεφέρθη (σελ. 127), ἔχουν τὰς φυσικὰς ἰδιότητας τῶν μονοσακχάρων. Αἱ χημικαὶ τῶν ἰδιοτήτες συνοψίζονται εἰς τὰ ἑξῆς:

1. **Ανάγοντες και μη ανάγοντες δισακχαρίται.** Ἡ σύνδεσις τῶν δύο μορίων τῶν μονοσακχάρων εἰς τοὺς δισακχαρίτας γίνεται ὡς ἐὰν ἀφηρέθῃ H_2O ἀπὸ δύο ὑδροξύλια :



δηλ. ὅπως ἀπὸ ἀλκοόλας παράγεται αἰθέρ. Ὑπάρχουν δύο βασικοὶ τύποι δισακχαριτῶν. Εἰς τὸν πρῶτον τύπον τὰ δύο ὑδροξύλια, ἀπὸ τὰ ὁποῖα ἀφηρέθῃ τὸ H_2O , εἶναι τὰ ἀκεταλικά ὑδροξύλια τῆς κυκλικῆς μορφῆς τῶν μονοσακχάρων. Εἰς τὸν τύπον αὐτὸν ἀνήκει τὸ καλαμοσάκχαρον. Ἐὰν ἀφαιρέσωμεν π.χ. H_2O ὡς ἀνωτέρω ἀπὸ τὰ ἀκεταλικά ὑδροξύλια τῆς κυκλικῆς μορφῆς τῆς γλυκόζης καὶ τῆς φρουκτόζης (τύποι σελ. 129, μαῦρα $-O-H$), θὰ ἔχωμεν τὸν στερεοχημικὸν τύπον τοῦ καλαμοσακχάρου, ἧτοι :

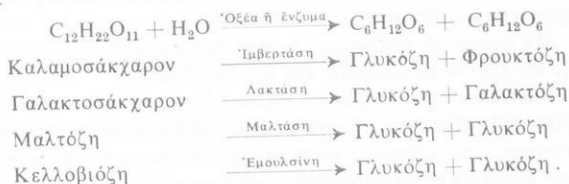


Ὁ τρόπος αὐτὸς τῆς συνδέσεως καταστρέφει τὴν χημικὴν ἰσορροπίαν μεταξὺ κυκλικῆς καὶ ἀκύκλου μορφῆς τῶν μονοσακχάρων (σελ. 129), καρβονύλια δὲν ὑπάρχουν πλέον καὶ οὕτως οἱ δισακχαρίται αὐτοὶ δὲν παρουσιάζουν ἀναγωγικὰς ἰδιότητας καὶ δὲν χρωματίζονται καστανοκίτρινοι με ἀλκάλια, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ μονοσάκχαρα.

Εἰς τὸν δεῦτερον τύπον τῶν δισακχαριτῶν τὸ H_2O ἔχει ἀποσπασθῆ ἀπὸ τὸ ἀκεταλικὸν $-O-H$ τοῦ πρώτου μονοσακχάρου καὶ ἀπὸ ἓν ἄλλο $-O-H$ (ὄχι τὸ ἀκεταλικόν) τοῦ δευτέρου σακχάρου. Οὕτως ἡ ἰσορροπία τῆς ἀκύκλου καὶ κυκλικῆς μορφῆς τοῦ δευτέρου σακχάρου διατηρεῖται, συνεπῶς καὶ τὸ καρβονύλιόν του, καὶ οἱ δισακχαρίται αὐτοὶ ἐμφανίζονται ἀναγωγικὰς ἰδιότητας καὶ χρωματίζονται καστανοκίτρινοι με ἀλκάλια. Εἰς τὸν τύπον αὐτὸν ἀνήκουν τὸ γαλακτοσάκχαρον, ἡ μαλτόζη καὶ ἡ κελλοβιόζη.

2. **Ὑδρόλυσις τῶν δισακχαριτῶν.** Γίνεται εἴτε διὰ θερμάνσεως με δξέα.

είτε με ένζυμα. Τὰ προϊόντα τῆς ὑδρολύσεως εἶναι μονοσάκχαρα καὶ κυρίως ἐξοδεῖται :



Ἡ ὑδρόλυσις τῶν δισακχαριτῶν καλεῖται καὶ **ἰμβροποίησης**.

3. **Ζύμωσις**. Οἱ δισακχαρίται δὲν ζυμοῦνται ἀπ' εὐθείας, ἀλλὰ ἀφοῦ προηγουμένως μετατραποῦν δι' ὑδρολύσεως εἰς μονοσάκχαρα.

γ) Καλαμοσάκχαρον (κ. ζάχαρις), $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Ὁ τύπος τῆς σελ. 134 εἶναι ὁ στερεοχημικός του τύπος.

Εἶναι ὁ σπουδαιότερος δισακχαρίτης καὶ εἶναι πολὺ διαδεδομένον σῶμα εἰς τὸ φυτικὸν βασίλειον, κυρίως εἰς τὰ σακχαροκάλαμα καὶ εἰς τὰ τεύτλα.

Παρασκευὴ. Παρασκευάζεται βιομηχανικῶς :

1. **Ἀπὸ τὰ σακχαροκάλαμα**. Ταῦτα πιέζονται εἰς ὑδραυλικά πιεστήρια καὶ λαμβάνεται σακχαροῦχος ὀπός. Εἰς τοῦτον προστίθεται ὑδροξείδιον τοῦ ἄσβεστιου, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ὅποτε καθιζάνουν τὰ ὑπάρχοντα ὀξεᾶ (φωσφορικόν, ὀξαλικόν, κιτρικόν κ.ἄ.), καθὼς καὶ τὰ λευκώματα, ἐνῶ ταυτοχρόνως σχηματίζεται ἄλκοολικὸν ἄλας τοῦ καλαμοσακχάρου μεῖ ἄσβεστιον, ἢ **σακχαράσβεστος**, διαλυτὴ εἰς τὸ ὕδωρ. Τὸ μίγμα διηθεῖται, εἰς δὲ τὸ διήθημα διαβιβάζεται CO_2 , τὸ ὁποῖον διασπᾷ τὴν σακχαράσβεστον εἰς CaCO_3 ἀδιάλυτον καὶ καλαμοσάκχαρον. Τὸ μίγμα διηθεῖται ἐκ νέου πρὸς διαχωρισμὸν τοῦ CaCO_3 καὶ τὸ διάλυμα συμπυκνοῦται, ὅποτε τὸ καλαμοσάκχαρον κρυσταλλοῦται καὶ ἀποχωρίζεται μεῖ φυγοκέντησιν. Ἀκολουθῶς καθαρίζεται διὰ διαλύσεως ἐκ νέου εἰς τὸ ὕδωρ, ἀποχρωματισμοῦ μεῖ ζωικὸν ἄνθρακα καὶ ἀνακρυσταλλώσεως.

2. **Ἀπὸ τὰ τεύτλα**. Ταῦτα ἐκχυλίζονται μεῖ θερμὸν ὕδωρ καὶ λαμβάνεται σακχαροῦχον διάλυμα, τὸ ὁποῖον ὑποβάλλεται εἰς τὰς αὐτὰς ὡς ἄνω κατεργασίας, μεῖ τὴν διαφορὰν ὅτι ἡ προσθήκη $\text{Ca}(\text{OH})_2$ καὶ ἡ διαβίβασις CO_2 ἐπαναλαμβάνονται δύο καὶ τρεῖς φορές.

Τὸ μετὰ τὴν παραλαβὴν τοῦ σακχάρου παραμένον ὑπόλειμμα καλεῖται **μελάσσα**. Εἶναι παχύρρευστον, καστανομέλαν ὑγρὸν, περιέχον ἀκόμη μεγάλην ποσότητα καλαμοσακχάρου, τὸ ὁποῖον δὲν κρυσταλλοῦται. Ἡ μελάσσα χρησιμοποιεῖται ὡς τροφή τῶν ζώων, διὰ τὴν παρασκευὴν οἶνοπνεύματος καὶ ὡς λίπασμα, διότι περιέχει πολλὰ ἄλατα τοῦ καλίου.

Φυσικαί καί χημικαί ιδιότητες τοῦ καλαμοσακχάρου. Εἶναι σῶμα κρυσταλλικόν, εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, ἐντόνου γλυκείας γεύσεως, ὀπτικῶς ἐνεργόν (δεξιόστροφον). Χημικῶς:

1. Δὲν ἀνάγει τὸ φελίγγειον ὑγρὸν, δὲν χρωματίζεται καστανοκίτρινον κατὰ τὴν θέρμανσιν μὲ ἀλκάλια καὶ δὲν ζυμοῦται.

2. Ὑδρολύεται μὲ δξέα ἢ ἐνζυμα (ἱμβερτάσην) πρὸς γλυκόζην καὶ φρουκτόζην (βλ. ἐξίσωσιν εἰς σελ. 135). Ἡ ὑδρόλυσις αὕτη καλεῖται καὶ ἱμβερτοποιήσις, ὡς εἶδομεν, τὸ δὲ μίγμα τῶν ἰσομοριακῶν ποσοτήτων γλυκόζης καὶ φρουκτόζης καλεῖται **ἱμβερτοσάκχαρον**. Τοιοῦτον φυσικὸν ἱμβερτοσάκχαρον εἶναι τὸ μέλι.

3. Διὰ θερμάνσεως ἄνω τοῦ σ. τ. (160⁰) μετατρέπεται εἰς τὴν **καραμέλλαν** καὶ εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν εἰς τὴν **χρωστικὴν καραμέλλαν** ἢ **σακχαρόχρωμα**.

Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται ὡς κατ' ἐξοχὴν γλυκαντικὴ ὕλη. Ἡ **καραμέλλα** χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ζαχαροπλαστικὴν, τὸ δὲ **σακχαρόχρωμα** ὡς ἀβλαβὲς χρῶμα εἰς τὴν ζαχαροπλαστικὴν καὶ εἰς τὴν χρῶσιν τῶν ποτῶν.

δ) Μαλτόζη, C₁₂H₂₂O₁₁

Λαμβάνεται ἀπὸ τὸ ἄμυλον δι' ὑδρόλύσεως αὐτοῦ μὲ τὸ ἐνζυμον **διαστάση** ἢ **ἀμυλάση**:



Εἶναι κρυσταλλικόν σῶμα, εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, ἀσθενῶς γλυκείας γεύσεως.

Ἐνάγει τὸ φελίγγειον ὑγρὸν καὶ χρωματίζεται καστανοκίτρινον κατὰ τὴν θέρμανσιν μὲ ἀλκάλια. Ὑδρολύεται πρὸς δύο μόρια γλυκόζης (σελ. 135).

ε) Γαλακτοσάκχαρον, C₁₂H₂₂O₁₁

Εἶναι τὸ μόνον σάκχαρον, τὸ ὁποῖον ἀπαντᾷ εἰς τὸ γάλα τοῦ ἀνθρώπου καὶ τῶν ζῴων εἰς ποσότητα 4,5–7⁰/₁₀₀.

Παρασκευάζεται ἀπὸ τὸ γάλα, ἀπὸ τὸ ὁποῖον ἀφαιρεῖται τὸ λίπος δι' ἀποδάρσεως καὶ ἡ καζεΐνη (τὸ λεύκωμα) διὰ προσθήκης δξέος ἢ πυτιάς. Τὸ ὑπόλειμμα, δηλ. ὁ ὀρός τοῦ γάλακτος, συμπυκνῶνται ὅποτε τὸ γαλακτοσάκχαρον κρυσταλλοῦται.

Εἶναι σῶμα κρυσταλλικόν, εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, ἀσθενῶς γλυκείας γεύσεως.

Ἐνάγει τὸ φελίγγειον ὑγρὸν καὶ μὲ ἀλκάλια χρωματίζεται καστανοκίτρινον (σελ. 134). Ὑδρολύεται πρὸς γλυκόζην καὶ γαλακτόζην (σελ. 135). Ἡ γαλακτόζη εἶναι ἀλδόζη ἰσομερῆς πρὸς τὴν γλυκόζην.

Τὸ γαλακτοσάκχαρον ζυμοῦται πρὸς γαλακτικὸν ὀξύ ἢ ἄλκοόλην, ἀναλόγως τῶν μυκήτων. Εἰς τὴν γαλακτικὴν ζύμωσιν ὀφείλεται ἡ πῆξις (κόψιμο) τοῦ παλαιοῦ γάλακτος καὶ ἡ παρασκευὴ τῆς γισούρης.

5. Μὴ σακχαροειδεῖς πολυσακχαρίται

Γενικῶς περὶ αὐτῶν ὠμιλήσαμεν εἰς τὴν διαίρεσιν τῶν ὕδατανθράκων. Οἱ σπουδαιότεροι μὴ σακχαροειδεῖς πολυσακχαρίται εἶναι τὸ ἄμυλον, ἡ κυτταρίνη, τὸ γλυκογόνον καὶ ἡ ἰνουλίνη.

α) Ἄμυλον, $(C_6H_{10}O_5)_x$

Προέλευσις καὶ παρασκευὴ. Κατὰ τὴν ἄφομοίωσιν σχηματίζεται ἄμυλον εἰς τὰ πράσινα μέρη τῶν φυτῶν, δηλ. τὰ περιέχοντα χλωροφύλλην, ἀπὸ τὸ CO_2 τῆς ἀτμοσφαιράς καὶ τὸ H_2O τοῦ ἐδάφους, διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ ἠλιακοῦ φωτός. Ἐντὸς τοῦ φυτικοῦ ὄργανισμοῦ τὸ ἄμυλον κυκλοφορεῖ, ἀφοῦ προηγουμένως μετατραπῆ εἰς διαλυτὰ σάκχαρα, τὰ ὁποῖα εἴτε χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν διατροφήν τοῦ φυτοῦ, εἴτε ἀνασυντίθενται πρὸς ἄμυλον καὶ ἀποθηκεύονται εἰς διάφορα μέρη τοῦ φυτοῦ (ρίζαι, σπέρματα κλπ.), ὑπὸ μορφήν ἄμυλοκόκκων. Τὸ μέγεθος καὶ τὸ σχῆμα τῶν ἄμυλοκόκκων ποικίλλει ἀπὸ φυτοῦ εἰς φυτὸν καὶ οὕτω, διὰ τοῦ μικροσκοπίου, εἶναι δυνατὴ ἡ διαπίστωσις τῆς προελεύσεως τοῦ ἄμυλου.

Τὸ ἄμυλον λαμβάνεται συνήθως ἀπὸ τὰ γεώμηλα καὶ τὸν ἀραβόσιτον. Τὰ κύτταρα τῆς ἀμυλοῦχου πρώτης ὕλης διαρρηγνύονται: 1. Δι' ἀλέσεως καὶ τριβῆς μὲ ὕδωρ καὶ 2. διὰ θερμάνσεως μὲ ὕδωρ ὑπὸ πίεσιν. Καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις λαμβάνεται πολτός, ὁ ὁποῖος μὲ κόσκινα ἀπαλλάσσεται ἀπὸ τὰ πίτυρα καὶ τὰς κυτταρικὰς μεμβράνας καὶ οὕτως ἀπομένει αἰώρημα ἄμυλου. Τοῦτο ἀφήνεται ἐν ἡρεμίᾳ, ὁπότε τὸ ἄμυλον καθίζανει ὡς εἰδικῶς βαρύτερον τοῦ ὕδατος. Ἀκολουθῶς συλλέγεται καὶ ξηραίνεται.

Ἰδιότητες καὶ σύστασις τοῦ ἄμυλου. Εἶναι σῶμα λευκόν, ἄμορφον, ἀδιάλυτον εἰς ψυχρὸν ὕδωρ, στεροῦμενον γλυκεῖας γεύσεως.

Ἡ στοιχειακὴ ἀνάλυσις ὁδηγεῖ εἰς τὸν ἐμπειρικὸν τύπον $(C_6H_{10}O_5)_x$. Δὲν γνωρίζομεν ἀκριβῶς τὸ μέγεθος τῶν μορίων του, γνωρίζομεν ὅμως ὅτι πρόκειται περὶ λίαν μεγάλων μορίων (μακρομορίων), συνισταμένων ἐκ χιλιάδων ἀτόμων. Ὅλα τὰ μόρια τοῦ ἄμυλου δὲν ἔχουν τὸ αὐτὸ μέγεθος, ὅπως ἀποδεικνύεται διὰ τῆς κατεργασίας μὲ θερμὸν ὕδωρ, ὁπότε διαχωρίζεται εἰς δύο συστατικά: Τὸ ἓν εἶναι διαλυτὸν (κολλοειδῶς) εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ὀνομάζεται ἄμυλόξη. Ἡ ἄμυλόξη ἔχει μοριακὸν βᾶρος ἀπὸ 10.000 μέχρι 50.000, ἀποτελεῖ τὰ 10–20% τοῦ ἄμυλου καὶ εὑρίσκεται εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῶν ἄμυλοκόκκων. Τὸ δεῦτερον συστατικόν, ἡ ἄμυλοπηκτίνη, εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὸ θερμὸν ὕδωρ, σχηματίζουσα μετ' αὐτοῦ τὴν ἄμυλοκόλλαν. Ἡ ἄμυλοπηκτίνη ἔχει μεγαλύτερον μοριακὸν βᾶρος ἀπὸ τὴν ἄμυλόξην (50.000–1.000.000), ἀποτελεῖ



τά 80—90% του άμυλου, εύρίσκεται δὲ εἰς τὸ περίβλημα τῶν ἀμυλοκόκκων. Διὰ παρατεταμένης ὁμως ἐπιδράσεως ἀραιῶν καὶ ψυχρῶν ὀξέων ἐπὶ τοῦ ἀμύλου λαμβάνεται τὸ **διαλυτὸν ἄμυλον**, τὸ ὁποῖον διαλύεται πλήρως εἰς τὸ ὕδωρ (κολλοειδῶς), σχηματίζον διαυγὲς διάλυμα.

Σχετικῶς μὲ τὸν τρόπον τῆς ἐνώσεως τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριον τοῦ ἀμύλου, ἀρκετὰ ἔχουν γίνει γνωστὰ μέχρι σήμερον, ἂν καὶ ὑπάρχουν ἀκόμη πολλὰ, τὰ ὁποῖα παραμένουν ἄγνωστα. Τὰς περισσοτέρας πληροφορίας, ὅπως πάντοτε, λαμβάνομεν ἐκ τῶν χημικῶν ἰδιοτήτων, κυρίως δὲ ἐκ τῆς ὑδρολύσεως τοῦ ἀμύλου:

1. Τὸ ἄμυλον δὲν ἀνάγει τὸ φερίγγειον ὑγρόν.

2. Μὲ διάλυμα ἰωδίου χρωματίζεται ἐντόνως κυανοῦν. Ἡ κυανῆ χρῶσις ἐξοφανίζεται κατὰ τὴν θέρμασιν καὶ ἐπανέρχεται κατὰ τὴν ψύξιν. Ἡ ἀντίδρασις εἶναι λίαν εὐαίσθητος καὶ χρησιμεύει τόσον διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ἀμύλου, ὅσον καὶ διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ἰωδίου.

3. Κατὰ τὴν προοδευτικὴν ὑδρόλυσιν τοῦ ἀμύλου, ἢ λαμβανομένη χρῶσις μὲ τὸ ἰώδιον μεταβάλλεται ἀπὸ τοῦ κυανοῦ διὰ τοῦ ἐρυθροῦ πρὸς τὸ ἄχρουν, ὀλίγον δὲ κατ' ὀλίγον ἐμφανίζονται ἀναγωγικαὶ ἰδιότητες. Τοῦτο ἐξηγεῖται, διότι κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τοῦ ἀμύλου σχηματίζονται ἐνδιάμεσα προϊόντα, ὅπως **ἀμυλοδεξτρίναι**, αἱ ὁποῖαι μὲ ἰώδιον δίδουν κυανῆν χρῶσιν, **ἐρυθροδεξτρίναι**, αἱ ὁποῖαι μὲ ἰώδιον δίδουν ἐρυθρὰν χρῶσιν καὶ **ἄχροοδεξτρίναι**, μὴ δίδουσαι οὐδεμίαν χρῶσιν. Περαιτέρω λαμβάνεται ὁ δισακχαρίτης **μαλτόζη** καὶ τελικῶς **γλυκόζη**.

Αἱ ἀνωτέρω **δεξτρίναι** δύνανται νὰ ληφθοῦν ἀπὸ τὸ ἄμυλον δι' ἐπιδράσεως καταλλήλων ἐνζύμων ἢ καὶ δι' ἐπιδράσεως ὑπερθέρμων ὑδατῶν. Δεξτρίναι σχηματίζονται ἐπίσης κατὰ τὸ κολλάρισμα ἀσπορροῦχων καὶ τὴν ἐπίχρισιν μὲ ὕδωρ τοῦ ἐκκλιβανιζομένου ἄρτου. Εἶναι διαλυταὶ εἰς τὸ ὕδωρ, ἀδιάλυτοι εἰς τὴν ἀλκοόλην, δεξιοστρόφοι (ἐξ οὗ καὶ τὸ ὄνομα), μερικαὶ δὲ εἶναι ἀναγωγικαί.

Μαλτόζη σχηματίζεται ποσοτικῶς κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τοῦ ἀμύλου μὲ τὸ ἐνζυμον **διαστάση** ἢ **ἀμυλάση**, τὸ ὁποῖον ὑπάρχει εἰς τὴν **βύνην** (βύνη εἶναι βλαστήσασα κριθή, τῆς ὁποίας ἢ βλάστησις διεκόπη διὰ φρύξεως). Ἡ μαλτόζη μὲ τὴν **μαλτάσην** μετατρέπεται τελικῶς εἰς γλυκόζην (σελ. 136, 135). Τοιαῦτα ἐνζυμα, διασπῶντα τὸ ἄμυλον, διαθέτει καὶ ὁ ἀνθρώπινος ὄργανισμός, τὴν διαστάσην καὶ τὴν μαλτάσην εἰς τὸ ἐντερον, τὴν **πιυαλίνην** εἰς τὸν σίελον.

Τέλος διὰ θερμάνσεως μὲ ὀξεᾶ τὸ ἄμυλον διασπᾶται ἀπ' εὐθείας καὶ ποσοτικῶς εἰς γλυκόζην:



Οὕτως ἡ **ὑδρόλυσις τοῦ ἀμύλου**, κυρίως ἢ ἐνζυματικῆ, ἀποδεικνύει ὅτι τοῦτο εἶναι **ἀνομοτικὸν παύωγον τῆς μαλτόζης καὶ συνεπῶς καὶ τῆς γλυκόζης**.

Χρήσεις. Τὸ ἄμυλον ἀποτελεῖ μίαν ἀπὸ τὰς σπουδαιότερας θρεπτικὰς ὕλας διὰ τὸν ἄνθρωπον καὶ τὰ ζῶα, περιεχόμενον εἰς παντὸς εἶδους τροφίμα (ἄρτος, ζυμαρικά, ὄσπρια, γεώμηλα, δημητριακά). Πολλοὶ βιομηχανίαι χρησιμοποιοῦν τὸ ἄμυλον ὡς πρώτην ὕλην διὰ τὴν παρασκευὴν γλυκόζης (χρησιμοποιομένης ὡς γλυκαντικῆς ὕλης) καὶ ἐξ αὐτῆς οἴνοπνεύματος, διὰ τὴν παρασκευὴν ζύθου καὶ ἄλλων ἀλκοολούχων ποτῶν, διὰ τὴν παρασκευὴν συγκολλητικῶν ὑλῶν (ἀμυλόκολλα, δεξτρίναι) κ.ἄ.

β) Γλυκογόνον, (C₆H₁₀O₅)_x

Εἶναι ὁ μόνος πολυσακχαρίτης τοῦ ζωικοῦ ὄργανισμοῦ, ἐπειδὴ δὲ παρουσιάζει μεγάλην ἀναλογίαν πρὸς τὸ ἄμυλον ὀνομάζεται καὶ **ζωικὸν ἄμυλον**. Εὐρίσκεται κατ' ἐξοχὴν εἰς τὸ ἥπαρ καὶ τοὺς μῦς.

Εἶναι λευκὴ κόνις, ἄμορφος, κολλοειδῶς διαλυτὴ εἰς τὸ ὕδωρ. Δι' ὑδρολύσεως μὲ ὀξέα δίδει γλυκόζη, μὲ ἔνζυμα ἀρχικῶς μαλτόζη καὶ τελικῶς γλυκόζη. Ἐντὸς τοῦ ὄργανισμοῦ ὑφίσταται ζύμωσιν, τὴν **γλυκόλυσιν** ἢ **γλυκογονόλυσιν**. Αὕτη λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν ἐργασίαν τῶν μυῶν καὶ παρέχει τὴν ἀπαιτουμένην ἐνέργειαν. Κατὰ τὴν γλυκόλυσιν τὸ γλυκογόνον μετατρέπεται ἀρχικῶς εἰς γλυκόζη καὶ περαιτέρω εἰς γαλακτικὸν ὀξύ. Κατὰ τὴν ἀνάπαυσιν τὰ 2/3 περίπου τοῦ γαλακτικοῦ ὀξέος ἀνασυντίθενται πρὸς γλυκογόνον, ἐνῶ τὸ 1/3 περίπου ἀποβάλλεται ἀπὸ τὸν ὄργανισμόν ἢ καίεται πρὸς CO₂ καὶ H₂O (πρβλ. σελ. 105).

γ) Ἴνουλίνη, (C₆H₁₀O₅)_x

Ἀπαντᾷ εἰς τὰ φυτὰ ὡς ἀπόθετος ὑδατάνθραξ εἰς διαφόρους κονδύλους, ὄπως τῆς δάλιας καὶ τῆς ἀγκινάρας. Εἶναι λευκὸν ἄμορφον σῶμα, κολλοειδῶς διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ. Δι' ὑδρολύσεως μὲ ὀξέα ἢ ἔνζυμα δίδει ποσοτικῶς φρουκτόζη.

δ) Κυτταρίνη, (C₆H₁₀O₅)_x

Προέλευσις. Εἶναι ἡ περισσότερον διαδεδομένη ὀργανικὴ οὐσία εἰς τὴν φύσιν, ἀποτελοῦσα τὴν κυρίαν σκελετικὴν οὐσίαν τῶν φυτῶν. Ἀποτελεῖ τὸ μοναδικὸν συστατικὸν τῶν τοιχωμάτων τῶν νεαρῶν κυττάρων, τῶν δὲ παλαιότερων τὸ κύριον τοιοῦτον. Τὰ παλαιότερα κύτταρα περιέχουν ἐκτὸς τῆς κυτταρίνης καὶ **λιγνίνην**. Ἡ σύνταξις τῆς λιγνίνης δὲν εἶναι γνωστὴ, πάντως δὲν ἀνήκει εἰς τοὺς ὑδατάνθρακας.

Παρασκευὴ. Ἡ κυτταρίνη παρασκευάζεται ἀπὸ τὸ ξύλον ἢ τὸν βάμβακα, ὁ ὅποτος εἶναι σχεδὸν καθαρὰ κυτταρίνη. Ἡ πρώτη ὕλη κατεργάζεται μὲ διαλυτικὰ μέσα, μὲ ἀραιὰ ὀξέα, μὲ ἀλκάλια ὑπὸ πίεσιν καὶ μὲ ὑποχλωριώδη

άλατα, π.χ. NaClO , όποτε απομένει καθαρά κυτταρίνη. Αί κατεργασίαι αύται έχουσι σκοπόν νά απομακρύνουσι τάς ξένας ύλας, αί όποίαι συνοδεύουσι τήν κυτταρίνην καί κυρίως τήν λιγνίνην, στηρίζονται δέ εις τό γεγονός ότι ή κυτταρίνη είναι αδιάλυτος εις όλα τά διαλυτικά μέσα.

Ίδιότητες. 1. Είναι σώμα λευκόν, άμορφον, χαρακτηριστικώς ινώδους ύφης (βάμβαξ) καί αδιάλυτον εις όλα τά διαλυτικά μέσα. Τό μοριακόν βάρος είναι άγνωστον, πάντως είναι μέγalon.

2. **Διάλυσις τής κυτταρίνης.** Ή κυτταρίνη διαλύεται μόνον εις τό άντιδραστήριον του SCHWEITZER. Τοϋτο είναι άμμονιακόν διάλυμα CuSO_4 . Με τήν προσθήκην όξέων εις τό διάλυμα καθιζάνει καί πάλιν ή κυτταρίνη.

3. **Χρῶσις με ιώδιον.** Με διάλυμα ιωδίου ή κυτταρίνη χρωματίζεται καστανή (διαφορά από τό άμυλον). Με διάλυμα ιωδίου εις ZnCl_2 καί KI χρωματίζεται κυανή.

4. **Ήπίδρασις άλκαλιών.** Με τήν επίδρασιν άλκαλιών σχηματίζεται ή **μερσερισμένη κυτταρίνη**, ή όποία έχει χαρακτηριστικήν λάμψιν καί μέγλην ήκανότητα προσλήψεως χρωμάτων.

5. **Υδρολύσις τής κυτταρίνης.** Με όξέα ή ένζυμα (κυτάσας) ή κυτταρίνη παρέχει τελικώς γλυκόζην. Ός ένδιάμεσον προϊόν τής ύδρολύσεως λαμβάνεται ό δισακχαρίτης κελλοβοόζη (σελ. 135).

Ούτως αποδεικνύεται ότι καί ή κυτταρίνη είναι άνδροιτικόν παράγωγον τής γλυκόζης, όπως καί τό άμυλον.

Ένζυμα διασπώντα τήν κυτταρίνην δέν διαθέτει ό ανθρώπινος οργανισμός, διά τοϋτο ή κυτταρίνη δέν έχει θρεπτικήν άξίαν διά τόν άνθρωπον καί τά σαρκοφάγα ζώα, αποβάλλεται δέ κατά τό πλείστον άναλλοίωτος με τά περιτώματα, ένω μικρόν μέρος αύτης διασπάται πρός CH_4 καί CO_2 . Τροφήν άποτελεί μόνον διά τά μυρηκαστικά, τά όποία διαθέτουσι ένζυμα κατάλληλα διά τήν ύδρολύσιν τής κυτταρίνης πρός διαλυτά σάκχαρα.

Χρήσεις. Βιομηχανικώς χρησιμοποιείται : 1. Ός καύσιμος ύλη, π.χ. ξύλον, 2. ως ύφαντική ύλη, π.χ. βόμβαξ, λίνον, 3. διά τήν παρασκευήν τής νιτροκυτταρίνης, του χάρτου, τής τεχνητής μετάξης, τής κελλοφάνης καί του τσελβόλλε. Ταϋτα είναι σπουδαία βιομηχανικά προϊόντα καί θα έξετασθούσι ιδιαίτέρως.

ε) Βιομηχανικά προϊόντα, λαμβανόμενα έκ τής κυτταρίνης

Νιτροκυτταρίνη. Ή κυτταρίνη ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_x είναι, όπως είδομεν, άνδροιτικόν παράγωγον τής γλυκόζης. Εις κάθε ρίζαν γλυκόζης, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, υπάρχουν άκόμη τρία έλεύθερα ύδροξύλια, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_x$, από τά όποία δύνανται νά δώση έστέρες. Έξ αυτών οι έστέρες με HNO_3 καί CH_3COOH είναι οι σπουδαιότεροι.

Οι εστέρες του νιτρικού οξέος φέρονται με τὸ γενικὸν ὄνομα **νιτροκυτταρίνη** καὶ λαμβάνονται δι' ἐπιδράσεως μίγματος HNO_3 καὶ H_2SO_4 ἐπὶ ἀπολιπανθέντος βάμβακος. Ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν τῆς ἀντιδράσεως, λαμβάνονται σώματα, περιέχοντα διάφορον ἀριθμὸν ριζῶν νιτρικού οξέος, — ONO_2 , ἀνὰ ρίζαν γλυκόζης.

1. Ἡ περισσότερον νιτρωμένη κυτταρίνη περιέχει τρεῖς τοιαύτας ρίζας καὶ σχηματίζεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Καλεῖται **νιτροκυτταρίνη** ἢ **βαμβακοπυρίτις**. Εἶναι ἐκρηκτικὴ καὶ χρησιμοποιεῖται εἴτε μόνη, εἴτε με νιτρογλυκερίνη διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ἀκάπνων πυριτίδων.

Αἱ **ἄκαπνοι πυρίτιδες** εἶναι μίγματα νιτροκυτταρίνης, νιτρογλυκερίνης, μικροῦ ποσοῦ νιτρικῶν ἀλάτων καὶ ξυλαλεύρου, ὡς συνδετικῆς ὕλης. Ὀνομάζονται ἄκαπνοι, διότι κατὰ τὴν ἔκρηξιν δὲν ἀφήνουν καπνὸν καὶ ὑπόλειμμα, ὅπως ἡ μελανὴ πυρίτις.

2. Ἡ μετρίως νιτρωμένη κυτταρίνη καλεῖται **κολλωδιοβάμβαξ**. Ἀπὸ τὸν κολλωδιοβάμβακα παρασκευάζονται δύο σπουδαῖαι ὕλαι :

α) Τὸ **κολλῶδιον**. Τοῦτο παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως κολλωδιοβάμβακος εἰς μίγμα αἰθέρος καὶ ἀλκοόλης καὶ χρησιμοποιεῖται εἰς τὰ ἐργαστήρια διὰ τὴν ἐπίτευξιν στεγανότητος εἰς χημικὰς συσκευάς, εἰς τὴν Ἱατρικὴν διὰ τὴν κάλυψιν μικρῶν πληγῶν καὶ παλαιότερον διὰ τὴν παρασκευὴν τεχνητῆς μετάξης.

β) Ὁ **κελλουοῖτης**. Παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως κολλωδιοβάμβακος εἰς ἀλκοολικὸν διάλυμα καμφοῦρας. Εἶναι τὸ πρότυπον τῶν **θερμοπλαστικῶν ὑλῶν**, δηλ. σωμάτων τὰ ὁποῖα δύνανται ἐν θερμῷ καὶ ὑπὸ πίεσιν νὰ λάβουν τὸ ἐπιθυμητὸν σχῆμα, δηλ. νὰ ὑποστοῦν **μόρφωσιν** εἰς τύπους (καλούπια). Ὁ κελλουοῖτης χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν διαφόρων ἀντικειμένων κοινῆς χρήσεως, ὅπως παιγνιδίων, σφαιρῶν μπιλιάρδου, κινηματογραφικῶν καὶ φωτογραφικῶν ταινιῶν. Εἶναι ὁμως εὐανάφλεκτος, διὰ τοῦτο σήμερον παρασκευάζεται προῖον ἀνάλογον πρὸς τὸν κελλουοῖτην, τὸ ὁποῖον, ἀντὶ κολλωδιοβάμβακος, περιέχει ἐστέρας τῆς κυτταρίνης με CH_3COOH . Τοῦτο εἶναι δύσφλεκτον καὶ ἀκίνδυνον.

Χάρτης. Ὁ χάρτης παλαιότερον παρεσκευάζετο ἀπὸ ράκη λίνου ἢ βάμβακος. Σήμερον παρασκευάζεται ἀπὸ τὸ ξύλον, κυρίως τῶν κωνοφόρων δένδρων, καὶ ἀπὸ τὸ ἄχυρον. Διὰ νὰ ἀπαλλαγῶν αἱ πρῶται ὕλαι ἀπὸ τὴν λιγνίνη καὶ τὰς ἄλλας ξένας προσμίξεις, κόπτονται εἰς μικρὰ τεμάχια καὶ κατεργάζονται, τὸ μὲν ξύλον με θειώδες ἀσβέστιον (CaSO_3) ἐν θερμῷ, τὸ δὲ ἄχυρον με NaOH ἐν θερμῷ καὶ ὑπὸ πίεσιν. Ἡ λαμβανομένη κυτταρίνη λευκαίνεται

και υπό μορφήν πολτού αφήνεται να διέλθῃ διὰ μέσου δύο ἀντιθέτως στρεφόμενων καὶ θερμῶν τυμπάνων, ὁπότε λαμβάνεται ὁ χάρτης. Ὁ χάρτης αὐτὸς εἶναι πορώδης, ὅπως ὁ διηθητικὸς χάρτης καὶ τὸ στυπόχαρτον. Διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ συνήθους χάρτου γραφῆς προστίθενται εἰς τὸν πολτὸν καολίνης, θεικὸν βάριον, κολοφώνιον κ.ἄ. (ἐπιβαρύνσεις).

Ὁ περιγαμνὸς χάρτης λαμβάνεται δι' ἐμβαπτίσεως ἀκολορίστου χάρτου στιγμιαίως εἰς πυκνὸν H_2SO_4 καὶ ἐκπλύσεως μετὰ ὕδωρ. Εἶναι ἀδιάβροχος καὶ ὁμοιάζει μετὰ περιγαμνὴν*.

Τεχνητὴ μέταξα ἢ ραιγιόν. Ἡ τεχνητὴ μέταξα εἶναι ἡ πρώτη τεχνητὴ ὑφαντικὴ ὕλη καὶ παρασκευάζεται ἀπὸ κυτταρίνην διὰ βελτιώσεως τῶν ιδιοτήτων τῆς καὶ τῆς ἐμφανισέως τῆς.

Ἡ παρασκευὴ τῆς τεχνητῆς μετάξης στηρίζεται εἰς τὴν ἐξῆς ἀρχήν: Παρασκευάζεται διάλυμα τῆς κυτταρίνης εἰς κατάλληλον διαλυτικὸν μέσον. Τὸ διάλυμα τοῦτο πιέζεται, ὥστε νὰ διέλθῃ διὰ διατρήτου δίσκου μετὰ πολλὰς λεπτὰς ὀπὰς. Ἀπὸ τὸ ἄλλο μέρος τοῦ δίσκου ἐξέρχονται ὑγραὶ ἴνες κυτταρίνης, αἱ ὁποῖαι συλλέγονται ἐντὸς καταλλήλου λουτροῦ. Τὸ λουτρὸν τοῦτο ἔχει σκοπὸν νὰ καταστρέψῃ τὸ διαλυτικὸν μέσον ἢ νὰ τὸ ἐξατμίσῃ, ὥστε αἱ ἴνες νὰ στερεοποιηθοῦν.

Σήμερον χρησιμοποιοῦνται δύο μέθοδοι:

1. **Μέθοδος τῆς βισκόξης.** Κατ' αὐτὴν ἡ κυτταρίνη κατεργάζεται μετὰ ἄλκαλι, π.χ. $NaOH$, καὶ διθειάνθρακα, CS_2 , ὁπότε λαμβάνονται διαλύματα κολλοειδῆ (βισκόξη). Κατὰ τὴν παραμονὴν τὰ διαλύματα αὐτὰ γίνονται ὀλογὰ καὶ περισσότερον ἰζώδη (ὠρίμανσις). Τελικῶς πιέζονται διὰ μέσου τοῦ διατρήτου δίσκου, ὡς εἶδομεν ἀνωτέρω, ἐντὸς λουτροῦ, τὸ ὁποῖον περιέχει H_2SO_4 . Οὕτως ἀποβάλλεται ἡ κυτταρίνη καὶ στερεοποιεῖται.

2. **Μέθοδος τῆς ὀξικῆς κυτταρίνης.** Ἡ κυτταρίνη μετατρέπεται εἰς τὸν ὀξικὸν τῆς ἐστέρας, ὁ ὁποῖος διαλύεται ἀκολούθως εἰς μίγμα ἀκετόνης—ἀλκοόλης (4:1). Τὸ διάλυμα πιέζεται διὰ τοῦ διατρήτου δίσκου, ἐντὸς προθερμανθέντος ἀέρος, ὁπότε ἐξατμίζεται τὸ διαλυτικὸν ὑγρὸν καὶ λαμβάνεται ἡ μέταξα.

Ἡ τεχνητὴ μέταξα ἔχει ἐξαιρετικὴν λάμπσιν καὶ στιλπνότητα, καθὼς καὶ ἰκανότητα βαφῆς, ιδιότητες αἱ ὁποῖαι τὴν καθιστοῦν ἀνάλογον πρὸς τὴν φυσικὴν. Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως εἶναι τελείως διάφορα σώματα. Ἡ φυσικὴ μέταξα εἶναι πρωτεΐνη, ἐνῶ ἡ τεχνητὴ ὕδατάνθραξ. Ἡ διάκρισις τῶν γίνεται εὐκόλως διὰ κατεργασίας μετὰ ἄλκαλια, π.χ. $NaOH$, εἰς τὰ ὁποῖα διαλύεται μόνον ἡ φυσικὴ μέταξα, ἐνῶ ἡ τεχνητὴ εἶναι ἀδιάλυτος.

* Διφθέρα ἢ μεμβράνα ἢ περιγαμνὴ, ἀπὸ τῆς πόλεως τῆς Μυσίας Περιγᾶμου, ἐνθα ἐτέθη εἰς χρῆσιν ὑπὸ Κράτητος τοῦ Μαλλώτου, ὅτε ἀπηγορεύθη ὑπὸ τοῦ Πτολεμαίου ἡ ἐξαγωγή παπύρου ἐκ τῆς Αἰγύπτου.

Τὰ μειονεκτήματά της ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν φυσικὴν μέταξαν εἶναι : Μικροτέρα ἀντοχή, εὐκολωτέρα παλαιώσεις καὶ μεγαλυτέρα εὐαισθησία εἰς τὸν ὑγρὸν ἀέρα καὶ τὸ ὕδωρ. Τὸ κυριώτερον πλεονέκτημα εἶναι ἡ μικρὰ τιμὴ της. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν κατασκευὴν ὑφασμάτων μόνη ἢ ἐν ἀναμίξει μὲ φυσικὴν μέταξαν ἢ βάμβακα.

Κελλοφάνη (Σελλοφάν). Παρασκευάζεται ὅπως καὶ ἡ τεχνητὴ μέταξα. Πρὸς τοῦτο τὰ διαλύματα, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν τεχνητῆς μετάξης πιέζονται διὰ μέσου λεπτῆς σχισμῆς, εἰς κατάλληλον λουτρόν καὶ λαμβάνεται διαφανὲς φύλλον, τὸ ὁποῖον δύναται καὶ νὰ χρωματισθῇ. Τὸ σελλοφάν χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν συσκευασίαν καλλυντικῶν, τροφίμων καὶ ἄλλων εἰδῶν.

Τεχνητὸν ἔριον (Τσελβόλλε). Λαμβάνεται ἀπὸ τεχνητὴν μέταξαν, ἢ ὁποῖα κόπτεται εἰς μικρὰ τεμάχια καὶ νηματοποιεῖται ὅπως τὸ ἔριον. Χημικῶς εἶναι τελείως διάφορον σῶμα τοῦ φυσικοῦ ἐρίου, τὸ ὁποῖον εἶναι πρωτεΐνη, ἐνῶ τὸ τεχνητὸν ἔριον εἶναι ὑδατάνθραξ. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀντικατάστασιν τοῦ ἐρίου, ἔναντι τοῦ ὁποῖου ὁμως ὑστερεῖ ὡς πρὸς τὴν ἀντοχήν. Εἰς τὴν Ἑλλάδα τὸ εἶδος τοῦτο τοῦ τεχνητοῦ ἐρίου καλεῖται πολλακὶς καὶ τολύπη.

6. Ἀνακεφαλαίωσις περὶ ἰσομερείας

Ἰσομέρεια, ὅπως εἶδομεν (σελ. 11), εἶναι τὸ φαινόμενον, κατὰ τὸ ὁποῖον δύο ἢ περισσότεραι ἐνώσεις ἔχουν τὴν αὐτὴν ποιοτικὴν σύστασιν, τὴν αὐτὴν ποσοτικὴν σύστασιν καὶ τὸ αὐτὸ μοριακὸν βᾶρος, δηλ. τὸν αὐτὸν μοριακὸν τύπον, ἀλλὰ διαφόρους φυσικὰς καὶ χημικὰς ἰδιότητας.

Ἡ ἰσομέρεια ὀφείλεται εἴτε εἰς τὴν διάφορον σύνταξιν τῶν ἰσομερῶν, δηλ. εἰς τὸν διάφορον τρόπον ἐνώσεως τῶν ἀτόμων τῶν ἐντὸς τοῦ μορίου (**συντακτικὴ ἰσομέρεια**), εἴτε ἢ σύνταξις εἶναι ἡ αὐτὴ καὶ τὰ ἰσομερῆ διαφέρουν μόνον εἰς τὴν κατάταξιν τῶν ἀτόμων τῶν εἰς τὸν χῶρον (**στερεοϊσομέρεια**).

Τὰ **συντακτικῶς ἰσομερῆ** δυνατὸν νὰ ἔχουν διαφόρους χαρακτηριστικὰς ομάδας, δηλ. νὰ ἀνήκουν εἰς δύο διαφόρους ὁμολόγους σειράς. Τοιαύτην ἰσομέρειαν συνητήσαμεν μεταξὺ: 1. Ἀλκοολῶν καὶ αἰθέρων (σελ. 73), 2. ἀλδεϋδῶν καὶ κετονῶν (σελ. 81), 3. ὀξέων καὶ ἐστέρων (σελ. 116) καὶ 4. ἀλδοζῶν καὶ κετοζῶν (σελ. 128). Παραδείγματα θὰ εὕρῃ ὁ ἀναγνώστης εἰς τὰς ἀναφερομένας σελίδας. Εἶναι δυνατὸν ὁμως νὰ ἔχωμεν συντακτικὴν ἰσομέρειαν καὶ ἐντὸς τῆς αὐτῆς ὁμολόγου σειρᾶς, ὁπότε τὰ ἰσομερῆ ἔχουν τὴν αὐτὴν χαρακτηριστικὴν ομάδα, διαφέρουν ὁμως εἴτε εἰς τὴν ἀνθρακικὴν ἄλυσιν (**ἰσομέρεια ἀλύσεως**, σελ. 24, 58), εἴτε εἰς τὴν θέσιν τῆς χαρακτηριστικῆς ὁμάδος (**ἰσομέρεια θέσεως**, σελ. 37, 58).

Στερεοϊσομερείας επίσης υπάρχουν πολλά είδη. Μία περίπτωση είναι η **οπτική ισομέρεια** ή **έναντιοστερεομέρεια** (σελ. 111), κατά την οποίαν τὰ ισομερή έχουν σχέσιν άντικειμένου πρὸς εἶδωλον. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν αἱ χημικαὶ ιδιότητες τῶν ισομερῶν εἶναι αἱ αὐταί, διαφέρουσι δὲ μόνον εἰς μίαν οπτικὴν ιδιότητα καὶ συγκεκριμένως εἰς τὴν συμπεριφορὴν των ἔναντι τοῦ πεπολωμένου φωτός: τὸ ἓν στρέφει τὸ ἐπίπεδον πολώσεως τοῦ φωτός πρὸς τὰ δεξιὰ καὶ τὸ ἄλλο πρὸς τὰ ἀριστερά. Τοιαυτὴ ισομέρεια ἐμφανίζεται ἐπὶ ὑπάρξεως ἑνὸς ἢ περισσοτέρων ἀσυμμέτρων ἀτόμων ἄνθρακος (σελ. 109), ἀλλὰ καὶ εἰς μερικὰς ἄλλας περιπτώσεις.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Ποιοὶ οἱ συντακτικοὶ τύποι, ποῦ ἀπαντοῦν καὶ ἀπὸ ποίους δισακχαρίτας προέρχονται ἡ γλυκόζη καὶ ἡ φρουκτόζη; (Κτηνιατρ. Παν. Θεσ., 1961).
2. Ποῖος ὄγκος CO_2 ὑπὸ Κ.Σ. καὶ πόσα g αἰθλικῆς ἀλκοόλης λαμβάνονται κατὰ τὴν πλήρη ζύμωσιν 150 g διαλύματος σταφυλοσακχάρου περιεκτικότητος 75% ; ('Οδοντιατρ. Παν. Ἀθ., 1959. Ἀνάλογον πρόβλημα εἰς Φυσ. Παν. Θεσ., 1954).
3. Μὲ πρῶτην ὕλην σάκχαρα, πῶς παρασκευάζονται $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, γλυκερίνη, ἀκετόνη, κινικὸν ἐξὺ, γαλακτικὸν δξύ; (Φαρμ. Παν. Ἀθ., 1958).
4. Διάλυμα γλυκόζης, περιεκτικότητος 9% εἰς γλυκόζη, ζυμοῦται καὶ ὑφίσταται ἀπώλειαν βάρους 2,8%, λόγω ἐκλύσεως ἀερίου CO_2 . Νὰ εὑρεθῇ τὸ ποσὸν ἐπὶ τοῖς % τοῦ ζυμοθέντος σακχάρου. (Φαρμ. Παν. Ἀθ., 1958).
5. 150 g ἀκαθάρτου σταφυλοσακχάρου, περιεκτικότητος x% εἰς σταφυλοσάκχαρον, διὰ ζυμώσεως παρέχουν $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ καὶ CO_2 , ἐν συνεχείᾳ δὲ ἡ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ζυμοῦται καὶ παραίχει 60 g CH_3COOH . Νὰ γραθοῦν αἱ ἀντιδράσεις, νὰ εὑρεθῇ ἡ περιεκτικότης x, καὶ νὰ ὑπολογισθοῦν εἰς g τὰ ποσὰ τῆς $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ καὶ τοῦ CO_2 . (Φυσ. Παν. Ἀθ., 1962).
6. Ἀπαντὰ ἡ γλυκόζη εἰς τὰ ζῶα; Ἄν ναί, ὑπὸ ποίαν μορφήν; Ποίας μεταβολῆς ὑφίσταται εἰς αὐτὰ καὶ τί ἐξυπηρετοῦν αἱ μεταβολαὶ αὗται;
7. Ποία ἡ ἐξίσωσις, ἐφ' ἧς στηρίζεται ἡ δι' ἐμουλίνης διάσπασις τῆς ὀμυδαλίνης καὶ πῶς ποσότης διαλύματος ὑδροκυανίου 10% δύναται νὰ ληφθῇ ἐκ 200 g αὐτῆς; ('Οδοντιατρ. Παν. Ἀθ., 1958. Ἀνάλογον πρόβλημα εἰς Γεωπ. Παν. Θεσ., 1959).
8. Ποσὸν τι καθαρῶς γλυκόζης καίεται πλήρως, τὸ δὲ ληφθὲν ἀέριον μετὰ πλήρη ξήρανσιν διαβιβάζεται διὰ παχέος στρώματος διαπύρου ἄνθρακος. Τὸ οὗτω ληφθὲν ἀέριον ἀφίεται νὰ ἐπιδράσῃ ἐπὶ 100 g ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ. Τὸ ληφθὲν προϊόν ἀναλυθὲν εὑρεθῇ περιέχον 25 g ἀμεταβλήτου ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ. Ζητεῖται: α) Τὸ ποσὸν τῆς χρησιμοποιηθείσης γλυκόζης, β) τὸ βῆρος τοῦ ἐκ τοῦ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ ληφθέντος μίγματός ἀντιδράσεως. (Μηχανολ. Ε.Μ.Π., 1955).
9. Ἀναφέρατε πέντε ὑδατάνθρακας, οἱ ὅποιοι κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν δίδουν γλυκόζη καὶ ὄξω, οἱ ὅποιοι δίδουν φρουκτόζη.
10. Περιγράψατε τὴν συμπεριφορὰν τοῦ ἀμύλου, τοῦ γαλακτοσακχάρου, τῆς μαλτόζης, τοῦ καλαμοσακχάρου, τῆς γλυκόζης, τῆς φρουκτόζης καὶ τῆς κυτταρίνης ὅσον ἀφορᾷ εἰς: α) τὴν γεισίν, β) τὴν διαλυτότητα εἰς ὕδωρ, γ) τὴν ἀναγωγικὰς ιδιότητας, δ) τὴν ἐπίδρασιν πυκνῶν ἄλκαλιῶν, ε) τὰ προϊόντα ὑδρολύσεως, στ) τὴν ζύμωσιν.
11. Τί εἶναι καὶ πῶς παρασκευάζονται αἱ ἀκαπνοὶ πυριτίδες, ἡ ἀμυλόκολλα, αἱ δεξτρίνη, τὸ διαλυτὸν ἀμύλον, τὸ ἱμβερτοσάκχαρον, ἡ κελλοβιόζη, ὁ κελλουλοῖτης, ἡ μελάσσα, ἡ νιτροκυτταρίνη, ἡ σακχαράσβεστος καὶ τὸ σακχαρόχρωμα;

12. Ποία ποσότης CuO απαιτείται διὰ τὴν καυσίν: α) 1 g γλυκόζης καὶ β) 1 g καλαμοσακχάρου; Ποῖος ὁ ὄγκος τοῦ ἐκλυομένου CO_2 ; (Στρ. Ἱατρ. Σχ., 1959).
13. Πῶς παρασκευάζεται αἰθυλικὴ ἀλκοόλη ἐκ τοῦ καλαμοσακχάρου; Νὰ γραφοῦν αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις. Πόσα cm^3 ἀλκοόλης θὰ προκύψουν ἐξ 1 kg καλαμοσακχάρου; Πυκνότης ἀλκοόλης 0,8 g/ cm^3 . (Φυσ. Παν. Ἀθ., 1953. Ἀνάλογον πρόβλημα ἐδόθη εἰς Πολ. Μηχ. Παν. Θεσ., 1960 καὶ εἰς Μαθημ. Παν. Θεσ., 1962. Εἰς τὴν τελευταίαν Σχολὴν ἀντὶ καλαμοσακχάρου ἐδόθησαν 1000 kg μελάσσης 68,4% εἰς καλαμοσάκχαρον καὶ ἐζητοῦντο τὰ βάρη τῶν προϊόντων).
14. Τί γνωρίζετε περὶ ἀμύλου; Προέλευσις, ιδιότητες, εἰς ποίαν κατηγορίαν ἐνώσεων ἀνήκει καὶ ποῖαι ἄλλαι ἐνώσεις ἀνήκουν εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτήν; Ποῖαι βιομηχαναί ἔχουν ὡς πρώτην ὕλην τὸ ἄμυλον καὶ εἰς ποίαν κατεργασίαν ὑποβάλλεται τοῦτο διὰ κάθε προϊόν; (Εἰσαγ. Ἐξ. 2ας ὁμάδος, 1967).
15. Ἀπὸ ποίας πρώτας ὕλας παρασκευάζεται τὸ ἄμυλον; Ποῖα ἡ σύστασις τῶν ἀμυλοκόκκων; Ποῖα προϊόντα λαμβάνονται κατὰ τὴν ἐνζυματικὴν ὑδρόλυσιν τοῦ ἀμύλου, κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀραιῶν ὀξέων καὶ κατὰ τὴν πάρατεταμένην ἐπίδρασιν ὑπερθέρμων ὕδατων; Πῶς ἀνιχνεύεται τὸ ἄμυλον; (Κτηνιατρ. Παν. Θεσ., 1960).
16. Ποῖα ἡ σύνταξις τοῦ ἀμύλου καὶ τῆς κυτταρίνης καὶ πῶς ἀποδεικνύεται αὐτή; Ποῖα ἐνζυμα ὑδρολύουν τὸ ἄμυλον, ποῖα τὴν κυτταρίνην καὶ ποῦ εὑρίσκονται ταῦτα; (Κτηνιατρ. Παν. Θεσ., 1960).
17. Ποῖα ἡ διαφορὰ μωταξῶ ἀμυλόζης καὶ ἀμυλοπηκτίνης;
18. Πῶς διακρίνονται μὲ χημικὰ μέσα: α) Ἡ γλυκόζη ἀπὸ τὸ καλαμοσάκχαρον, β) τὸ καλαμοσάκχαρον ἀπὸ τὸ γαλακτοσάκχαρον, γ) τὸ ἄμυλον ἀπὸ τὴν κυτταρίνην, δ) αἱ ἀμυλοδεξτρίναι ἀπὸ τὰς ἀχροοδεξτρίνας, ε) οἱ νιτρικοὶ ἐστέρες τῆς κυτταρίνης ἀπὸ τοὺς ὀξεικοὺς ἐστέρας αὐτῆς, στ) ὕφασμα ἐκ φυσικῆς μετάξης ἢ φυσικοῦ ἐρίου ἀπὸ ὕφασμα ἐκ ραιγίων ἢ σελβόλλε;
19. 0,63 g καλαμοσακχάρου καὶ 5 g CuO ἀναμιγνύονται καὶ θερμαίνονται μέχρι τελείας καύσεως τῆς ὀργανικῆς οὐσίας. Ζητοῦνται τὰ ποσὰ τοῦ CO_2 καὶ τοῦ H_2O , τὰ ὁποῖα παράγονται. Ἀπὸ τί ἀποτελεῖται τὸ ὑπόλειμμα καὶ ποῖον τὸ βῆρος αὐτοῦ; Τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως δὲν ἀντιδρῶν μεταξύ τῶν. (Ἀρχιτεκτ. Παν. Θεσ., 1959).
20. Τί εἶναι ἱμβερτοσάκχαρον; Ποῦ ἀπαντᾷ εἰς τὴν φύσιν; Πῶς παρασκευάζεται καὶ πῶς διακρίνεται ἀπὸ τὸ καλαμοσάκχαρον; Ἀπὸ τὸ ἱμβερτοσάκχαρον πῶς παρασκευάζεται γλυκερίνη;
21. Κλειστὸν δοχεῖον μὲ ἰσχυρὰ σταθερὰ τοιχώματα ὄγκου 5 l περιέχει καθαρὸν ὀξυγόνον ὑπὸ πίεσιν 1 Atm καὶ θερμοκρασίαν 0°. Διὰ καταλλήλου διατάξεως εἰσάγονται καὶ καίονται ἐντὸς τοῦ δοχείου 1,8 g καθαρὰς γλυκόζης. Ἡ τελικὴ θερμοκρασία τοῦ δοχείου εἶναι 127°. Ποῖα θὰ εἶναι ἡ τελικὴ πίεσις τῶν ἀερίων ἐντὸς τοῦ δοχείου; (Ὁ ὄγκος τῆς γλυκόζης καὶ ἡ διαστολὴ τοῦ δοχείου κατὰ τὴν καυσίν θεωροῦνται ἀμελητέα).
22. Τί εἶναι μερσερισμένη κυτταρίνη; Ποῖα ἡ ἐπίδρασις ἐνζύμων καὶ ἀραιῶν ὀξέων ἐπὶ τῆς κυτταρίνης; (Φυσ. Παν. Θεσ., 1960).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ X

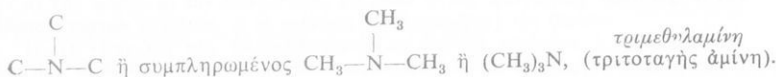
Ἄζωτοῦχοι ἀλειφατικοὶ ἐνώσεις

Αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἐξητάσθησαν μέχρι τοῦδε, περιεῖχον ἄνθρακα καὶ ὑδρογόνον ἢ ἄνθρακα, ὑδρογόνον καὶ ὀξυγόνον. Μεγάλος ὁμοῦ ἀριθμὸς ὀργανικῶν ἐνώσεων περιέχει ἐκτὸς αὐτῶν καὶ ἄζωτον. Αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι μεγάλης σπουδαιότητος, ὄχι μόνον βιομηχανικῶς, ἀλλὰ καὶ διότι ὠρισμέναι ἐξ αὐτῶν ἀποτελοῦν τὰ συστατικά τῶν λευκωμάτων, τῶν ὀφίων ἢ σημασία διὰ τοὺς ζῶντας ὀργανισμοὺς εἶναι μεγάλη.

1. Ἀμίνοι

Αἱ ἀμίνοι εἶναι παράγωγα τῆς ἀμμωνίας, NH_3 , θεωροῦνται δὲ ὅτι προέρχονται ἐξ αὐτῆς δι' ἀντικαταστάσεως ὑδρογόνων ἀπὸ ἀλκύλια. Ἐὰν ἓν H τῆς NH_3 ἀντικατασταθῇ ἀπὸ ἀλκύλιον, R , ἢ λαμβανομένη ἀμίνη καλεῖται *πρωτοταγῆς* (RNH_2), ἐὰν δύο H ἀντικατασταθοῦν ἀπὸ R , λαμβάνεται ἀμίνη *δευτεροταγῆς* (R_2NH) καὶ ἐὰν τρία, *τριτοταγῆς* (R_3N). Ἐὰν τέλος θεωρήσωμεν ὅτι καὶ τὰ τέσσαρα ὑδρογόνα τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ ἀμμωνίου, NH_4OH , ἀντικαθίστανται ἀπὸ ἀλκύλια, λαμβάνεται *τεταρτοταγῆς ἐνώσις τοῦ ἀμμωνίου* (R_4NOH).

Ἴσομέρεια ἀμινῶν καὶ ὀνοματολογία. *Πρωτοταγεῖς, δευτεροταγεῖς καὶ τριτοταγεῖς ἀμίνοι εἶναι μεταξὺ τῶν ἰσομερῆ τοῦ γενικοῦ τύπου $\text{C}_v\text{H}_{2v+3}\text{N}$. Διὰ τὸν τύπον π.χ. $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ ($v=3$) εὐρίσκομεν ὅτι: ἐὰν μόνον ἢ μία ἐκ τῶν τριῶν μονάδων συγγενείας τοῦ N ἐνωθῇ μὲ C , λαμβάνεται ὁ σκελετὸς $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$, ὁ ὁποῖος, συμπληρούμενος μὲ H , γίνεται $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, *προπυλαμίνη* (πρωτοταγῆς ἀμίνη). Ἐὰν δύο ἐκ τῶν μονάδων συγγενείας τοῦ N ἐνωθοῦν μὲ C , ἔχομεν $\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}$ καὶ διὰ συμπληρώσεως τῶν H , $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$, *αιθυλομεθυλαμίνη* (δευτεροταγῆς ἀμίνη). Ἐὰν τέλος καὶ αἱ τρεῖς μονάδες συγγενείας τοῦ N ἐνωθοῦν μὲ C , λαμβάνεται:*



Πρόελευσις. Αἱ ἀμίνοι σχηματίζονται κατὰ τὴν σῆσιν πολλῶν ὀργανι-

κων ούσιδν. Ἡ μεθυλαμίνη, CH_3NH_2 , σχηματίζεται κατὰ τὴν διάσπασιν τῶν λευκωμάτων. Ἡ διμεθυλαμίνη, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, καὶ ἡ τριμεθυλαμίνη εὐρίσκονται εἰς τὴν ἄλμην τῶν ρεγγῶν. Ἡ τριμεθυλαμίνη λαμβάνεται καὶ κατὰ τὴν ἀπόσταξιν τῆς μελάσσης (σελ. 135).

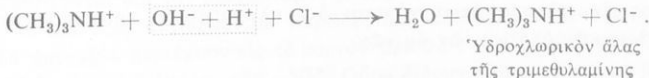
Φυσικαὶ ιδιότητες. Ἡ μεθυλαμίνη, ἡ διμεθυλαμίνη καὶ ἡ τριμεθυλαμίνη εἶναι ἀέρια, εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ. Ἡ πρώτη ἔχει ἰσχυρῶς τὴν ὁσμὴν τῆς ἀμμωνίας, ἐνῶ τῶν δύο τελευταίων ἡ ὁσμὴ ὀμοιάζει περισσότερον μετὰ τὴν ὁσμὴν τῶν παστῶν ἰχθύων. Αἱ ἀνώτεροι ἀμίνοι εἶναι ὑγρά ἢ στερεά.

Χημικαὶ ιδιότητες. 1. Βασικαὶ ιδιότητες τῶν ἀμινῶν. Καὶ αἱ τρεῖς τάξεις τῶν ἀμινῶν εἶναι βάσεις, ὅπως καὶ ἡ ἀμμωνία. Τὰ ὕδατικά διαλύματα αὐτῶν παρουσιάζουν βασικὴν ἀντίδρασιν. Οὕτω χρωματίζουν κυανοδὺν τὸ ἐρυθρὸν βάμμα τοῦ ἠλιοτροπίου καὶ ἐξουδετεροῦνται ἀπὸ τὰ ὀξέα, ὅποτε προκύπτουν ἅλατα. Αἱ ιδιότητες αὗται ἐξηγοῦνται ὡς ἐξῆς μετὰ παράδειγμα τῆν τριμεθυλαμίνην.

Διὰ διαλύσεως εἰς τὸ ὕδωρ σχηματίζεται ὕδροξειδίου, ὅπως διὰ διαλύσεως τῆς ἀμμωνίας εἰς τὸ ὕδωρ σχηματίζεται ὕδροξειδίου τοῦ ἀμμωνίου :



Μετὰ τὴν προσθήκην ὀξέος, π.χ. HCl , ἡ βᾶσις ἐξουδετεροῦται καὶ λαμβάνεται ἄλας :



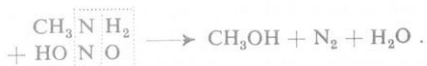
Τὸ ἄλας λομβάνεται καὶ ἀπ' εὐθείας ἀπὸ ἀμίνην καὶ ὕδροχλωρίου, ὅπως τὸ $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$ λαμβάνεται ἀπὸ ἀμμωνίαν καὶ ὕδροχλωρίου :



Ἀνάλογα ὕδροξειδια καὶ ἅλατα λαμβάνονται καὶ ἀπὸ τὰς πρωτοταγεῖς καὶ δευτεροταγεῖς ἀμίνιας. Τὰ ἅλατα παρίστανται ἀπλούστερον ὡς ἐξῆς :

$\text{CH}_3\text{NH}_2, \text{HCl}$ ὕδροχλωρικὸν ἄλας τῆς μεθυλαμίνης. Ἀκριβῶς $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$.
 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}, \text{HCl}$ ὕδροχλωρ. ἄλας τῆς διμεθυλαμίνης. Ἀκριβῶς $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ \text{Cl}^-$.

2. Ἐπίδρασις νιτρώδους ὀξέος. Διάκρισις τῶν ἀμινῶν. Αἱ πρωτοταγεῖς, δευτεροταγεῖς καὶ τριτοταγεῖς ἀμίνοι διακρίνονται μεταξὺ τῶν δι' ἐπίδρασεως νιτρώδους ὀξέος, HONO . Αἱ πρωτοταγεῖς ἀμίνοι ἐλευθερώνουν ἄζωτον καὶ δίδουν ἀλκοόλας :



Αί δευτεροταγείς δίδουν **νιτρωδαμίνας**, κίτρινα υγρά :



Αί τριτοταγείς άμιναι δέν άντιδρουν με νιτρώδες όξύ.

Παρασκευή τών άμινών εκ τής άμμωνίας. Διά θερμάνσεως άμμωνίας με άλκυλαλογονίδιον παρασκευάζεται μίγμα πρωτοταγοϋς, δευτεροταγοϋς, τριτοταγοϋς άμίνης και τεταρτοταγοϋς ένώσεως τού άμμωνίου.

Κατ' άρχάς σχηματίζεται τό άλας τής πρωτοταγοϋς άμίνης :



Ή άντίδρασις όμως δέν σταματά έδω, διότι ή περίσσεια τής άμμωνίας δεσμεύει τό όξύ :



και ή έλευθερά πλέον πρωτοταγής άμίνη άντιδρά με τό άλκυλαλογονίδιον, όποτε σχηματίζεται τό άλας τής δευτεροταγοϋς άμίνης :



Ή αύτή διαδικασία συνεχίζεται, λαμβανομένης τής τριτοταγοϋς άμίνης και τής τεταρτοταγοϋς ένώσεως τού άμμωνίου.

Ό χωρισμός τού μίγματος τών τεσσάρων ένώσεων είναι δύσκολος. Με μέτριον άποτέλεσμα έπιτυγχάνεται διά κλασματικής κρυσταλλώσεως τών ύδροχλωρικών άλάτων τών άμινών.

2. Άμινοξέα

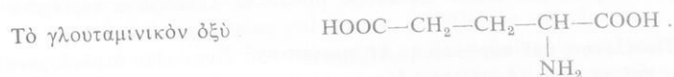
Άμινοξέα καλοϋνται ένώσεις, αί όποια περιέχουν εις τό μόριόν των άμινικήν όμάδα, $-\text{NH}_2$, και καρβοξύλιον, $-\text{COOH}$, είναι δηλ. συγχρόνως άμιναι και όξέα. Άναλόγως τής σχετικής θέσεως τής άμινικής όμάδος και τού καρβοξυλίου έχομεν α -άμινοξέα, β -άμινοξέα κ.ο.κ. :



Προέλευσις και παρασκευή. Τά άμινοξέα είναι πολύ σπουδαία σώματα, διότι άποτελοϋν τούς οικοδομικούς λίθους τού μορίου τών πρωτεϊνών (λευκωμάτων).

Παρασκευάζονται δι' ύδρολύσεως τών πρωτεϊνών. Ή ύδρολύσις γίνεται

είτε με πυκνόν υδροχλωρικόν όξύ, είτε με ένζυμα, δίδει δέ μίγμα από 30 περίπου α-αμινοξέα εις διαφόρους ποσότητας. Τά σπουδαιότερα αμινοξέα και τά περισσότερον διαδεδομένα ως συστατικά των λευκωμάτων είναι :

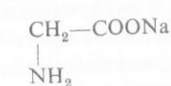


Ό χωρισμός του μίγματος των αμινοξέων, τά όποια λαμβάνονται κατά την υδρόλυσιν των πρωτεϊνών, είναι πολύ δύσκολος, γίνεται δέ συνήθως διά σχηματισμού των εστέρων των αμινοξέων, οι όποιοι χωρίζονται μεταξύ των με κλασματικήν απόσταξιν (E. FISCHER).

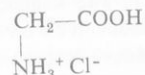
Ίδιότητες. Τά α-αμινοξέα είναι στερεά κρυσταλλικά σώματα, τά περισσότερα ευδιάλυτα εις τό ύδωρ, μερικά δέ έξ αυτών έχουν γλυκείαν γευσιν. Έκτός από την γλυκόκολλαν, σχεδόν όλα τά φυσικά αμινοξέα περιέχουν έν ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα άνθρακος και είναι όπτικώς ενεργά.

Δεικνύουν τās χαρακτηριστικές αντιδράσεις τόσον των όργανικων όξέων, όσον και των πρωτοταγων αμινών. Π.χ. δίδουν εστέρας, οι όποιοι χρησιμοποιούνται διά τόν διαχωρισμόν μεταξύ των και, όπως αι πρωτοταγεις αμίναι, τά αμινοξέα αντιδρούν με νιτρώδες όξύ, έλευθερώνοντα άζωτον.

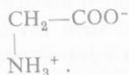
Τά αμινοξέα περιέχουν εις τό μόριόν των όξινον ομάδα, τό —COOH, αλλά και βασικήν ομάδα, την —NH₂. Ούτω δίδουν άλατα τόσον με βάσεις, όσον και με ανόργανα όξέα, είναι δηλ. επαμφοτερίζοντα. Ή γλυκόκολλα π.χ. δίδει άλας τόσον με NaOH, όσον και με HCl :



Άλας από την αντίδρασιν με NaOH



Άλας με HCl



Έσωτερικόν άλας (διπολικόν ιόν)

Τά περισσότερα αμινοξέα περιέχουν έν καρβοξύλιον και μίαν αμινικήν ομάδα. Έντός του αυτού μορίου τό —COOH δύναται να έξουδετερώσει την γειτονικήν —NH₂, σχηματιζόμενου έσωτερικου άλατος. Από τό —COOH άποσπᾶται ιόν H⁺, τό όποιον προσλαμβάνει ή —NH₂, μετατροπόμενη εις —NH₃⁺ (βλ. τύπον ανωτέρω). Αποτέλεσμα τούτου είναι να υπάρχουν

εις δύο διαφορετικὰς θέσεις τοῦ μορίου ἀντίθετα ἠλεκτρικὰ φορτία. Τοιαῦτα ἑσωτερικὰ ἄλατα ἢ **διπολικὰ ἰόντα** εἶναι ἐν τῷ συνόλῳ των ἠλεκτρικῶς οὐδέτερα καί, ἐάν ἐπιχειρηθῇ ἠλεκτρόλυσις αὐτῶν, παρατηρεῖται ὅτι δὲν ὀδεύουν οὔτε πρὸς τὴν κάθοδον οὔτε πρὸς τὴν ἀνοδον.

3. Πρωτεΐναι ἢ λευκώματα

Τὰ λίπη, οἱ ὑδατάνθρακες καὶ τὰ λευκώματα εἶναι αἱ τρεῖς βασικαὶ τάξεις τῶν θρεπτικῶν ὕλων. Ἐξ αὐτῶν μόνον τὰ λευκώματα περιέχουν ἄζωτον.

Προέλευσις καὶ παρασκευὴ. Αἱ πρωτεΐναι εἶναι λίαν διαδεδομένα εἰς τὰ ζῶα καὶ τὰ φυτά, ἀποτελοῦν δὲ τὸ κύριον συστατικόν τοῦ πρωτοπλάσματος τῶν κυττάρων. Ἡ παρασκευὴ καὶ ὁ καθαρισμὸς τῶν πρωτεϊνῶν γίνεται διὰ συστηματικῆς ἀπομακρύνσεως τῶν ξένων καὶ μικροῦ μοριακοῦ βάρους ὕλων, αἱ ὁποῖαι τὰς συνοδεύουν.

Υδρόλυσις καὶ σύνταξις τῶν πρωτεϊνῶν. Ὅπως δεικνύει ἡ ἀνάλυσις, ὅλαι αἱ πρωτεΐναι περιέχουν C, H, O καὶ N. Πολλαὶ περιέχουν ἐπίσης S, ἀλλαι δὲ P, Fe κ.ἄ.

Αἱ πρωτεΐναι ἀποτελοῦνται ἀπὸ γιγαντιαῖα μόρια (μακρομόρια) μὲ μοριακὸν βᾶρος ἀπὸ 20.000 μέχρις 20.000.000. Πάντως τὸ μοριακὸν βᾶρος των δὲν εἶναι ἀκριβῶς γνωστόν.

Ὅπως καὶ εἰς τοὺς πολυσακχαρίτας, τὰς σπουδαιότερας πληροφορίας περὶ τῆς συντάξεως τῶν πρωτεϊνῶν δίδει ἡ ὑδρόλυσις των, ἡ ὁποία γίνεται εἴτε μὲ ὀξέα (κυρίως πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ), εἴτε μὲ ἔνζυμα (**πρωτεολυτικὰ ἔνζυμα ἢ πρωτεάσαι**), τὰ ὁποῖα εἶναι πολὺ διαδεδομένα εἰς τὴν φύσιν. Τοιαῦτα ἔνζυμα διαθέτει καὶ ὁ ἀνθρώπινος ὄργανισμὸς, τὴν **πεψίνην** εἰς τὸν στόμαχον, τὴν **θρυψίνην** καὶ τὴν **ερεψίνην** εἰς τὸ ἔντερον.

Ἡ ὑδρόλυσις τῶν πρωτεϊνῶν δίδει ἀμέσως τὴν βάσιν, ἐπὶ τῆς ὁποίας στηρίζεται ἡ **διαίρεσις** των εἰς: 1. Τὰς **κυρίως πρωτεΐνας ἢ ἀπλᾶς πρωτεΐνας**, αἱ ὁποῖαι κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν δίδουν μόνον ἀμινοξέα καὶ 2. Τὰ **πρωτεΐδια**, τὰ ὁποῖα κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν δίδουν, ἐκτὸς ἀπὸ ἀμινοξέα, καὶ ἄλλα σώματα, ὅπως νουκλεϊνικὰ ὀξέα (**νουκλεοπρωτεΐδια**), φωσφορικὸν ὀξύ (**φωσφοροπρωτεΐδια**), σάκχαρα (**γλυκοπρωτεΐδια**) ἢ χρωστικὰς (**χρωμοπρωτεΐδια**).

Περίπου 30 α-ἀμινοξέα ἀπεμονώθησαν κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τῶν διαφόρων πρωτεϊνῶν. Ὁ ἀριθμὸς καὶ ἡ ἀναλογία των εἰς κάθε πρωτεΐνην ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ εἶδος καὶ τὴν προέλευσιν αὐτῆς. Οὕτως ἡ **ὕδρόλυσις ἀποδεικνύει ὅτι οἱ βασικοὶ οἰκοδομικοὶ λίθοι τοῦ μορίου τῶν πρωτεϊνῶν εἶναι τὰ ἀμινοξέα**. Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὰ πρωτεΐδια, τὰ ὁποῖα δίδουν καὶ ἄλλα προϊόντα κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν, ἡ θεωρία παραδέχεται ὅτι ταῦτα ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἀπλῆν πρωτεΐνην,

ἠνωμένην με ἕτερον μὴ λευκωματοῦχον σῶμα (προσθετικὴν ὁμάδα), ὅπως νου-
κλεινικά ὀξεῖα, φωσφορικὸν ὀξύ, σάκχαρα, χρωστικάς.

Τὸ ἐρώτημα εἶναι πῶς ἐνοῦνται τὰ ἀμινοξέα εἰς τὸ μόριον τῶν πρωτεϊ-
νῶν; Σήμερον γίνεται παραδεκτὴ θεωρία, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ $-COOH$ τοῦ
μορίου ἐνὸς ἀμινοξέος ἀντιδρᾷ μετὰ τὴν ὁμάδα $-NH_2$ ἑτέρου μορίου, ὁμοίου
ἢ διαφόρου ἀμινοξέος, ὑπὸ ἀπόσπασιν ὕδατος:



ὁπότε σχηματίζεται ἔνωση, καλουμένη **πεπτίδιον**. Τοῦτο περιέχει ἀκόμη ἐτέ-
ραν $-NH_2$ ἐκ τοῦ πρώτου μορίου καὶ ἕτερον $-COOH$ ἐκ τοῦ δευτέρου, διὰ
τῶν ὁποίων δύναται νὰ ἀντιδράσῃ περαιτέρω μετὰ ἄλλα ἀμινοξέα καὶ τοῦτο ἐ-
παναλαμβανόμενον νὰ ὀδηγήσῃ τελικῶς εἰς πολυπεπτίδια. Τὰ πολυπεπτίδια ἀρ-
χίζουν ἤδη νὰ ἐμφανίζουσι μερικὰς ιδιότητες τῶν πρωτεϊνῶν. Πολλὰ καὶ μα-
κρὰ πολυπεπτίδια, ἠνωμένα μεταξὺ τῶν κατὰ διαφόρους τρόπους, ἀποτελοῦν,
ὡς πιστεύεται, τὸ μόριον τῶν πρωτεϊνῶν. Πολυπεπτίδια παρεσκευάσθησαν
διὰ πρώτην φοράν συνθετικῶς ἀπὸ τὸν Ε. FISCHER, εἰς τὸν ὅποιον καὶ κυρίως
ὀφείλεται ἡ ἀνωτέρω θεωρία. Ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ εἰς τὸ ἐργαστήριον
φυσικῶν πρωτεϊνῶν δὲν ἔχει ἀκόμη ἐπιτευχθῆ.

Ἐκτὸς τῆς ὑδρολύσεως ὑπάρχουσι καὶ μερικαὶ ἄλλαι ιδιότητες τῶν πρω-
τεϊνῶν, ὅπως:

1. Ἡ διαλυτότης. Διακρίνομεν συνήθως δύο μεγάλας τάξεις πρωτεϊνῶν
ἀπὸ ἀπόψεως διαλυτότητος: Εἰς τὴν πρώτην ἀνήκουσι αἱ «ινώδεις» **ἀδιάλυτοι**
πρωτεΐναι, αἱ ὁποῖαι συνιστοῦν τὸ ἕριον, τὴν μέταξαν, τὸ δέρμα, τὰ μαλλιά,
τοὺς δινχας, τὸν συνδετικὸν ἴστον τῶν ζώων κ.ἄ. Ἡ δευτέρα ὁμάς περιλαμ-
βάνει ὅλας τὰς ἄλλας πρωτεΐνας τῶν φυτῶν καὶ τῶν ζώων, τῶν ὁποίων τὸ
μόριον εἶναι «σφαιρικόν» καὶ αἱ ὁποῖαι διαλύονται ἄνευ ἀποσυνθέσεως εἰς
ὕδωρ, ἀραιὰ διαλύματα ἀλάτων, ἀλκαλίων καὶ ὀξεῶν, π.χ. τὸ λεύκωμα τοῦ
ὄου, ἡ καζεΐνη τοῦ γάλακτος κ.ἄ. Τὰ διαλύματά των αὐτὰ εἶναι κολλοειδῆ,
καθιζάνονται δὲ πάλιν αἱ πρωτεΐναι μετὰ ὀξεῖα, π.χ. πυκνὸν HNO_3 , καὶ ἅλατα
βαρέων μετάλλων (ὑδραργύρου, μολύβδου, χαλκοῦ κ.ἄ.).

2. Ἡ θέρμανσις, κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ πρωτεΐναι διασπῶνται ἢ ἀλλοι-
οῦνται, χωρὶς νὰ τακοῦν. Κατὰ τὴν θέρμανσιν τῶν διαλυμάτων τῶν ἄλλαι
πήγνυνται, ὅπως τὸ λεύκωμα τοῦ ὄου καὶ ἄλλαι ὄχι, ὅπως ἡ καζεΐνη τοῦ
γάλακτος.

3. Ἡ ἀντίδρασις διουρίας. Αὕτη εἶναι χρωστικὴ ἀντίδρασις, ἣ ὁποία
χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν πρωτεϊνῶν: Μετὰ διάλυμα $CuSO_4$ καὶ
 $NaOH$ αἱ πρωτεΐναι χρωματίζονται ἰώδεις.

Βιολογικὴ σημασία τῶν πρωτεϊνῶν. Αἱ πρωτεΐναι χρησιμοποιοῦνται
ἀπὸ τὸν ζῶντα ὄργανισμὸν διὰ τὴν ἀναπλήρωσιν τῶν φθειρομένων συστατι-

κων του. Μεγαλύτεραν βιολογικήν αξίαν έχουν τὰ ζωικά λευκώματα, ὅπως τὸ λευκωμα τοῦ κρέατος, τοῦ γάλακτος καὶ ὄλων τῶν προϊόντων του (τυρὸς κλπ.), μικροτέραν δὲ τὰ φυτικά λευκώματα, ὅπως τῶν δημητριακῶν καὶ τῶν ὄσπριων.

Τὰ φυτὰ συνθέτουν τὰ λευκώματα ἀπὸ ἀνοργάνους πρώτας ὕλας. Τὰ ζῶα δὲν ἔχουν τὴν ἰκανότητα αὐτήν, ἀλλὰ συνθέτουν τὰ ἀπαραίτητα λευκώματα κατὰ δύο τρόπους: 1. Ἀπὸ ὀργανικὰς πρώτας ὕλας συνθέτουν ὠρισμένα ἀμινοξέα καὶ ἐξ αὐτῶν λευκώματα, 2. τὰ λαμβανόμενα διὰ τῆς τροφῆς λευκώματα ὑδρολύουν ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ μέχρις ἀμινοξέων καὶ ἐξ αὐτῶν ἀνασυνθέτουν ἄλλα λευκώματα, κατάλληλα διὰ τὸν ὀργανισμόν.

Καζεΐνη. Εἶναι ἡ κυρία πρωτεΐνη τοῦ γάλακτος. Ἀνήκει εἰς τὰ φωσφοροπρωτεΐδια, διότι κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν δίδει ἀμινοξέα καὶ φωσφορικὸν ὀξύ. Λαμβάνεται ἀπὸ τὸ ἀποβουτυρωμένον γάλα καὶ ἔχει μεγάλον βιομηχανικὸν ἐνδιαφέρον. Χρησιμοποιεῖται:

1. Ὡς συγκολλητικὴ ὕλη εἰς τὴν ξυλουργικὴν μὲ τὸ ὄνομα **ψυχρὰ κόλλα**.

2. Διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ **γαλαλίου**. Ὁ γαλαλίου εἶναι πλαστικὴ ὕλη, ἡ ὁποία παρασκευάζεται ἀπὸ καζεΐνην καὶ φορμαλδεϋδην, χρωματίζεται εὐκόλως καὶ χρησιμεύει διὰ τὴν κατασκευὴν κομβίων καὶ ἄλλων ἀντικειμένων.

3. Διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς **λανιτάλης**. Ἡ λανιτάλη εἶναι εἶδος τεχνητοῦ ἐρίου, τὸ ὁποῖον παρασκευάζεται ἀπὸ καζεΐνην καὶ φορμαλδεϋδην: Ἀλκαλικὸν διάλυμα καζεΐνης πιέζεται εἰς ὄξινον λουτρόν, ὅποτε ἡ καζεΐνη στερεοποιεῖται καὶ σκληρύνεται μὲ φορμαλδεϋδην. Ὁμοιάζει μὲ τὸ φυσικὸν ἔριον κατὰ τὴν χημικὴν σύστασιν, ἀφοῦ εἶναι πρωτεΐνη, ὕστερεϊ δμως κατὰ τὰς μηχανικὰς ἰδιότητας, κυρίως κατὰ τὴν ἀντοχήν.

4. Οὐρία, NH_2CONH_2

Ἀπαντᾷ εἰς μεγάλην ποσότητα εἰς τὰ οὖρα. Εἶναι τὸ τελικὸν προϊόν τοῦ μεταβολισμοῦ τοῦ ἀζώτου εἰς τὸν ὀργανισμόν, σχηματιζομένη κατὰ τὴν ἀποσύνθεσιν τῶν λευκωμάτων καὶ ἀποβαλλομένη διὰ τῶν οὕρων. Ἐν ἄτομον ἀποβάλλει 23 g περίπου οὐρίας ἡμερησίως. Εὐρίσκεται ἀκόμη εἰς μικρὰ ποσὰ εἰς τὸ αἷμα (0,4‰), ἀξανομένη εἰς παθολογικὰς περιπτώσεις.

Παρεσκευάσθη συνθετικῶς ἀπὸ τὸν WÖHLER τὸ 1828 δι' ἐξατμίσεως ὕδατικοῦ διαλύματος κυανικοῦ ἀμμωνίου (πρβλ. σελ. 1):

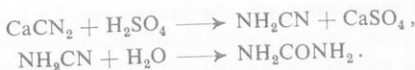


Αὕτη ἦτο ἡ πρώτη συνθετικὴ παρασκευὴ οὐσίας, ἡ ὁποία παράγεται ἀπὸ ζῶντας ὀργανισμούς.

Δύναται ἀκόμη νὰ ληφθῇ ἀπὸ τὰ οὖρα διὰ συμπυκνώσεως καὶ προσθή-

κης νιτρικού οξέος. Κατά την ψύξιν τὸ ἅλας τῆς οὐρίας με HNO_3 (νιτρική οὐρία) κρυσταλλοῦται καὶ ἀποχωρίζεται ἀπὸ τὸ μίγμα.

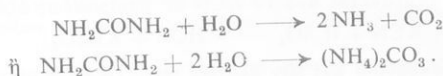
Βιομηχανικὴ παρασκευὴ τῆς οὐρίας. Ἀπὸ τὸ ἀσβεστιοκυαναμίδιον, CaCN_2 (σελ. 44), με τὴν ἐπίδρασιν οξέων λαμβάνεται τὸ κυαναμίδιον, NH_2CN , ἀπὸ τὸ κυαναμίδιον δὲ διὰ προσλήψεως ὕδατος παρασκευάζεται ἡ οὐρία :



Ἰδιότητες. Εἶναι ἄχρουν κρυσταλλικὸν σῶμα, εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ.

1. **Βασικαὶ ἰδιότητες.** Εἶναι πολὺ ἀσθενὴς βάσις καὶ σχηματίζει ἅλατα με ὀξεῖα. Οὕτω με HNO_3 σχηματίζει τὴν νιτρικὴν οὐρίαν ($\text{NH}_2\text{CONH}_2, \text{HNO}_3$), ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τῆς ἀπὸ τὰ οὐρα.

2. **Ἵδρόλυσις.** Ἡ οὐρία διασπᾶται με ἀλκάλια ἢ με τὸ ἐνζυμον οὐ-
ρεάση :



Ἡ ὁσμὴ ἀμμωνίας τῶν ἀποχωρητηρίων ὀφείλεται ἀκριβῶς εἰς τὴν διά-
σπασιν αὐτῆν.

3. **Ἀντίδρασις με NaBrO .** Προσδιορισμὸς τῆς οὐρίας εἰς τὰ οὐρα καὶ τὸ αἷμα. Με ὑποβρωμιῶδες νάτριον ἡ οὐρία διασπᾶται κατὰ τὴν ἐξίσωσιν :



Τὸ CO_2 ἀπορροφεῖται ὑπὸ KOH καὶ διὰ μετρήσεως τοῦ ὄγκου τοῦ N_2 εὐρίσκεται τὸ ποσὸν τῆς οὐρίας.

Χρήσεις. Ἡ οὐρία χρησιμοποιεῖται : 1. ώς λίπασμα, 2. διὰ τὴν παρα-
σκευὴν πλαστικῶν ὕλων με φορμαλδεϋδην καὶ 3. διὰ τὴν παρασκευὴν ὑπνω-
τικῶν (βερονάλη, λουμινάλη κ.ἄ.).

5. ώδροκυάνιον, HCN

Τὸ ώδροκυάνιον ὑπάρχει εἰς τὴν φύσιν ἥπο τὴν μορφήν τοῦ γλυκοζίτου **ἀμυγδαλίνη**, εἰς τὰ πικραμύγδαλα καὶ ἄλλως πικροὺς πυρῆνας. Ἡ ἀμυγδαλίνη ὕδρολύεται με ὀξεῖα ἢ με τὸ ἐνζυμον **ἐμουλσίνη** (βλ. ἀντίδρασιν εἰς σελ. 131). Τὸ ώδροκυάνιον σχηματίζεται ἐπίσης ἀπὸ τὰ συστατικά του εἰς τὴν θερμο-
κρασίαν τοῦ βολταϊκοῦ τόξου ($\text{H} + \text{C} + \text{N} \rightarrow \text{HCN}$).

Ἰδιότητες. Τὸ ἀνυδρον HCN εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, τὸ ὁποῖον ζεεὶ εἰς 26°. Ἐχει ὁσμὴν πικραμυγδάλων καὶ διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ.

Εἶναι πολὺ ἀσθενὴς ὀξὺ καὶ σχηματίζει ἀπλᾶ καὶ σύμπλοκα ἅλατα. Ἀπὸ τὰ ἀπλᾶ ἅλατά του τὰ σπουδαιότερα εἶναι τὸ κυανιοϋχον νάτριον, NaCN ,

καί τὸ κυανιοῦχον κάλιον, KCN, ἀπὸ τὰ σύμπλοκα δὲ τὸ σιδηροκυανιοῦχον κάλιον, $K_4[Fe(CN)_6]$.

Τὸ ὕδροκυάνιον εἶναι φοβερὸν δηλητήριο. Καί εἰς ἐλάχιστα ἀκόμη ποσὰ ἐπιφέρει τὸν θάνατον, διότι παρεμποδίζει τὰ ὀξειδωτικά φαινόμενα εἰς τὰ κύτταρα.

Παρασκευὴ τοῦ ὕδροκυανίου καὶ τῶν ἀλάτων του. Τὸ $K_4[Fe(CN)_6]$ παρασκευάζεται διὰ συντήξεως ζωικῶν ἀπορριμάτων (αἷμα, δέρματα, κέρατα κλπ.) μὲ Fe καὶ K_2CO_3 . Ὡς παραπροϊὸν λαμβάνεται ὁ ζωικὸς ἄνθραξ, ὁ ὁποῖος χρησιμεύει ὡς ἀποχρωστικόν. Ἐπίσης παρασκευάζεται ἀπὸ τὴν μάζαν τῆς χημικῆς καθάρσεως τοῦ φωταερίου.

Τὸ KCN παρασκευάζεται ἀπὸ τὸ $K_4[Fe(CN)_6]$ δι' ἐπιδράσεως νατρίου ἢ καλίου:



Τέλος τὸ HCN λαμβάνεται ἀπὸ τὸ KCN δι' ἐπιδράσεως ὀξέων:



Χρήσεις τοῦ ὕδροκυανίου καὶ τῶν ἀλάτων του. Τὸ HCN χρησιμεύει διὰ συνθέσεις (σελ. 83, 105, 130).

Τὰ NaCN καὶ KCN χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν μεταλλουργίαν τοῦ χρυσοῦ καὶ τὰς ἐπιμεταλλώσεις.

Τὸ $K_4[Fe(CN)_6]$ χρησιμεύει διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου, σχηματίζον μετ' αὐτοῦ κυανοῦν τοῦ Βερολίνου:



Κυανοῦν τοῦ Βερολίνου σχηματίζεται καὶ κατὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ἀζώτου εἰς ὀργανικὴν οὐσίαν (σελ. 6).

Κυάνιον—Δικυάνιον. Ἡ ρίζα $-CN$, **κυάνιον**, παρουσιάζει ἀναλογίαν μὲ τὰ ἀλογόνα (Cl, Br, I κλπ.). Εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν ὑπάρχει ἡ διμερῆς μορφή τὸ **δικυάνιον**, C_2N_2 .

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Πῶς παρασκευάζονται πρωτοταγεῖς, δευτεροταγεῖς καὶ τριτοταγεῖς ἀμίνοι καὶ πῶς διαχωρίζονται μεταξύ των;

2. Γράψατε τὴν ἀντίδρασιν καύσεως τῆς μεθυλαμίνης μετὰ τοῦ ὀξυγόνου. Πόσα I ὀξυγόνου (ἂπὸ Κ. Σ.) ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν τελείαν καυσίν 5 g μεθυλομίνης καὶ πόσα I ἀζώτου παράγονται*;

(Κτηνιατρ. Παν. Θεσ., 1957).

* Κατὰ τὴν καυσίν ἀζωτεῦχων ὀργανικῶν οὐσιῶν ὁ C μετατρέπεται εἰς CO_2 , τὸ H εἰς H_2O , τὸ δὲ N εἰς ἐλευθέρων μοριακὸν ἀζωτον, N_2 . Οὕτως ἡ καυσίν τῆς μεθυλαμίνης γίνεται κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



3. Αναφέρατε ἓν ἄμινοξύ μὲ ἀντίδρασιν οὐδετέραν καὶ ἓν μὲ ἀντίδρασιν ὄξινον.
4. Ποία ἡ ἐπίδρασις ἐπὶ τῆς λευκίνης : α) NaOH, β) HCl, γ) C_2H_5OH καὶ δ) HONO ;
5. Ποία ἡ προέλευσις τῶν πρωτεϊνῶν, ἡ διαλυτότης αὐτῶν καὶ τὸ μοριακὸν τῶν βάρος ; Πῶς διαιροῦνται αἱ πρωτεΐναι καὶ ποία τὰ προϊόντα ὑδρολύσεως αὐτῶν ;
(Χημ. Παν. Θεσ., 1960. Ἀνάλογος ἐρώτησις εἰς Ὀδοντιατρ. Παν. Θεσ., 1961).
6. Τί γνωρίζετε περὶ πρωτεϊνῶν (προέλευσις, συστατικὰ τοῦ μορίου τῶν, προϊόντα ὑδρολύσεώς τῶν, σύνθεσις αὐτῶν εἰς τὸν ζωικὸν καὶ φυτικὸν ὄργανισμόν) ; Ποία ἡ πρωτεΐνη τοῦ γάλακτος καὶ ποία αἱ ἐφαρμογαὶ τῆς ;
(Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1963).
7. Τί εἶναι τὰ πρωτεολυτικὰ φυράματα καὶ τοῦ ἀπαντοῦν ; Τί εἶναι καζεΐνη, τοῦ ἀπαντᾶ, πῶς λαμβάνεται καὶ ποία ἡ χρήσις αὐτῆς ;
(Φυσιολογ. Παν. Θεσ., 1961).
8. Ποία ἡ ἐπίδρασις ἐπὶ τῆς καζεΐνης : α) HCl, β) $HgCl_2$ ἐπὶ διαλύματος αὐτῆς, γ) φορμαλδεϋδης ;
9. Πῶς ἀνιχνεύονται αἱ πρωτεΐναι ;
10. Ποία ἡ σημασία τῶν πρωτεϊνῶν διὰ τὸν ἄνθρωπον ; Ποία ἡ χημικὴ σύστασις αὐτῶν καὶ πῶς διαιροῦνται ;
(Φυσιολογ. Παν. Θεσ.).
11. Αναφέρατε δύο εἶδη τεχνητοῦ ἐρίου, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἓν εἶναι ὑδατάνθραξ καὶ τὸ ἄλλο πρωτεΐνη. Πῶς διακρίνονται χημικῶς ;
12. Τί γνωρίζετε περὶ οὐρίας (προέλευσις, βιολογικὸς ρόλος, παρασκευὴ καὶ χρήσις) ;
(Φαρμ. Παν. Ἀθ., 1962).
13. Πῶς παρασκευάζεται οὐρία : α) Κατὰ WÖHLER καὶ β) ἀπὸ ἄνθρακα καὶ ὀξειδίου τοῦ ἄσβεστίου ;
- (Ὀδοντιατρ. Παν. Θεσ., 1963. Ἀνάλογος ἐρώτησις εἰς Κτηνιατρ. Παν. Θεσ., 1963).
14. Ποία ἡ ἀντίδρασις τῆς οὐρίας μὲ NaOH, HNO₃ καὶ ἐρυθρὸν βάμμα τοῦ ἡλιότροπιου ;
15. Νὰ εὑρεθῇ ὁ ὄγκος τῶν ἀερίων, τὰ ὁποῖα παράγονται δι' ἐνζυματικῆς διασπᾶσεως 30 g οὐρίας.
(Ὀδοντιατρ. Παν. Θεσ. 1960).
16. Τί γνωρίζετε περὶ τοῦ HCN ; Πῶς παρασκευάζεται τὸ κυανοῦν τοῦ Βερολίνου καὶ πῶς τὰ ἄλατα τοῦ ὑδροκυανίου ;
(Ἱατρ. Παν. Θεσ.).
17. Ποία ἡ ἐπίδρασις ἐπὶ τοῦ ὑδροκυανίου : α) NaOH καὶ β) HCl ;
18. Ποία ὄργανικὰ ὀξέα παρασκευάζονται ἐκ τοῦ C_2N_2 καὶ τοῦ HCN καὶ πῶς ;

Πίναξ άνακεφαλαίωσης των κυριωτέρων μονοπρωτόγων των κεκορεσμένων ύδρογονανθράκων *

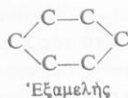
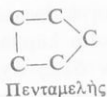
Ομολογος σειρά	Γενικός μοριακός τύπος	Αναλυτικός τύπος	Χαρακτηριστική ομάδα	Κατάηξις ονόματος κατά Γενύην	
Ισομερείς	1. Άλκοόλαι	$C_nH_{2n+2}O$	$R-O-H$	$-O-H$, ύδροξύλιον	—όλη
	2. Αιθέρες	$C_nH_{2n+2}O$	$R-O-R'$	$C-O-C$, αιθερική ομάδα	—
Ισομερείς	3. Άλδευδαι	$C_nH_{2n}O$	$R-C=O$ H	$-C=O$ ή $-CH=O$ *Άλδευδικόν καρβονύλιον	—άλη
	4. Κετόναι	$C_nH_{2n}O$	$R-C=O$ R'	$C-C=O$ ή $C-C(=O)-C$ O Κετονικόν καρβονύλιον	—όλη
Ισομερή	5. Όξεία	$C_nH_{2n}O_2$	$R-COOH$	$-COOH$, καρβοξύλιον	—ικών όξύ
	6. Εστέρες	$C_nH_{2n}O_2$	$R-COOR'$	$-COOC$	—
	7. Πρωτοταγείς άμίναι	$C_nH_{2n+3}N$	RNH_2	$-NH_2$, άμινική ομάδα	—
Ισομερείς	8. Δευτεροταγείς άμίναι	$C_nH_{2n+3}N$	R_2NH	$>NH$, άμινική ομάδα	—
	9. Τριτοταγείς άμίναι	$C_nH_{2n+3}N$	R_3N	—	—
	10. Άλκυλαλογονίδια	—	$R-X$	$-X$ (Cl, Br, I), άλογόνον	—
11. Νιτρίδια	—	$R-C\equiv N$	$-C\equiv N$, κυανιοξύς ομάδα	—	

* Όπου εις τόν Πίνακα τίθεται κατά δεξιά σημαίνει ότι ό αντίστοιχος τύπος ή ή κατάληξις τού όνόματος δέν άκούσονται, άλλ' ότι ταυτα δέν άδιστάφρουν τόν μαθητήν, τόν ύποψήφιον ή τόν σπουδαστήν.

ΚΥΚΛΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

Αί ενώσεις, τὰς ὁποίας ἐξετάσαμεν εἰς τὰ προηγούμενα Κεφάλαια, ἦσαν **ἄκυκλοι** ενώσεις. Εἰς μερικά σημεῖα μόνον ἀνεφέρθησαν ὄρισμένοι **κυκλικαὶ** ενώσεις, ὅπως τὰ ναφθένια (σελ. 50) καὶ αἱ κυκλικαὶ μορφαὶ τῶν **μονοσακχαρῶν** (σελ. 129). Ἐκ τὸ ἐπόμενον Κεφάλαιον θὰ ἐξετασθοῦν συστηματικῶς μερικαὶ σπουδαῖαι κυκλικαὶ ενώσεις.

Τὰ ἄτομα, τὰ ὁποῖα συμμετέχουν εἰς τὴν κλειστὴν ἄλυσιν (**δακτύλιον**) τῶν κυκλικῶν ἐνώσεων, καλοῦνται **κρίκοι** τοῦ δακτύλιου. Ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν κρίκων ὁ δακτύλιος καλεῖται **τριμελής**, μὲ τρεῖς κρίκους, **τετραμελής**, μὲ τέσσαρας, **πενταμελής**, μὲ πέντε κ.ο.κ.:



Οἱ γωστοὶ μέχρι σήμερον δακτύλιοι περιέχουν ἀπὸ 3 μέχρι 30 κρίκους. Ἐξ αὐτῶν σπουδαιότεροι εἶναι οἱ πενταμελεῖς καὶ ἑξαμελεῖς.

Ὡς εἶδομεν (σελ. 17), αἱ κυκλικαὶ ἐνώσεις ὑποδιαιροῦνται εἰς **ισοκυκλικὰς** καὶ **ἑτεροκυκλικὰς**. Εἰς τὰς πρώτας ὁ δακτύλιος ἀποτελεῖται μόνον ἀπὸ ἄτομα ἄνθρακος, ἐνῶ εἰς τὰς ἑτεροκυκλικὰς ὁ δακτύλιος περιέχει καὶ ἄτομα ἄλλων στοιχείων (**ἑτεροάτομα**), κυρίως O, S καὶ N.

Ἀπὸ τὰς ἰσοκυκλικὰς ἐνώσεις θὰ ἐξετάσωμεν πρῶτον τὰς **ἀρωματικὰς** ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι περιέχουν ἐντελῶς **ιδιάζοντα** ἀκόρεστον δακτύλιον καὶ τῶν ὁποίων ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ δὲν συναντᾶται εἰς καμμίαν ἄλλην τάξιν ἐνώσεων. Ἀκολούθως θὰ ἀσχοληθῶμεν μὲ ὄρισμένας **ἀλεικυκλικὰς ἐνώσεις**, αἱ ὁποῖαι κατὰ τὰς μεθόδους παρασκευῆς, ιδιότητας κλπ. παρουσιάζουν μεγάλην ὁμοιότητα πρὸς τὰς ἀλειφατικὰς, δηλ. τὰς ἀκύκλους ἐνώσεις.

Βεβαίως τὸ μεγαλύτερον τμήμα τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων εἶναι αἱ ἑτεροκυκλικαὶ, μὲ αὐτὰς ὅμως δὲν θὰ ἀσχοληθῶμεν συστηματικῶς. Θὰ ἐξετάσωμεν μόνον ἐντελῶς περιγραφικῶς ὄρισμένα φυσικὰ προϊόντα, ἀνήκοντα εἰς τὰς ἑτεροκυκλικὰς ἐνώσεις, ὅπως ἀλκαλοειδῆ, βιταμίνες, ὁρμόνας κ.ἄ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΧΙ

Γενικά τινὰ περὶ ἀρωματικῶν ἐνώσεων. Ἡ λιθανθρακόπισσα

Ὁ ὄσρος ἀρωματικαὶ ἐνώσεις ἐχρησιμοποιήθη ἀρχικῶς χωρὶς καμμίαν ἰδιαιτέραν διάκρισιν διὰ τὰς διαφόρους ἀρωματικῆς ὁσμῆς ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἐλαμβάνοντο ἀπὸ φυσικὰ προϊόντα. Βραδύτερον διεπιστώθη ὅτι πολλαὶ ἀπὸ τὰς ἐνώσεις αὐτὰς ἦσαν παράγωγα τοῦ βενζολίου καὶ οὕτως ὁ ὄσρος ἔχασε τὴν ἀρχικὴν του σημασίαν, καθ' ὅσον πολλαὶ ἀπὸ τὰς ἐνώσεις τῆς τάξεως αὐτῆς εἶναι ἄοσμοι ἢ πάντως ἡ ὁσμὴ των δὲν εἶναι ἀρωματικὴ, ἐνῶ ἀντιθέτως ὑπάρχουν ἐνώσεις ἀρωματικῆς ὁσμῆς, αἱ ὁποῖαι ὅμως εἶναι ἄκυκλοι (ἐστέρες, ἀλδεΐδα κ.ἄ.) καὶ οὐδεμίαν σχέσιν ἔχουν μὲ τὸ βενζόλιον. Σήμερον διὰ τοῦ ὄρου **ἀρωματικαὶ ἐνώσεις** ἐννοοῦμεν τὸ *βενζόλιον καὶ τὰ ὁμόλογά του, τὰ παράγωγα τοῦ βενζολίου καὶ τῶν ὁμολόγων του.*

Ἡ σπουδαιότερα πηγὴ ἀρωματικῶν ἐνώσεων εἶναι ἡ **λιθανθρακόπισσα**. Ἀπὸ τὰς ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι λαμβάνονται ἀπὸ τὴν λιθανθρακόπισσαν, δυνάμεθα νὰ παρασκευάσωμεν ὄλας σχεδὸν τὰς ἀρωματικὰς ἐνώσεις. Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη παρασκευάζονται ἀρωματικαὶ ἐνώσεις εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα καὶ ἀπὸ προϊόντα τοῦ πετρελαίου, δηλ. ἀπὸ ἀκύκλους ὑδρογονάνθρακας, κεκορεσμένους καὶ κυρίως ἀκορέστους, διὰ θερμάνσεως εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν παρουσίᾳ καταλυτῶν.

Ἡ βιομηχανικὴ σημασία τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων εἶναι μεγάλη, ἀφ' ἐνός μὲν λόγῳ τῆς χρησιμοποίησέως των διὰ τὴν παρασκευὴν χρωμάτων, φαρμάκων, ἐκρηκτικῶν ὑλῶν καὶ πλήθους ἄλλων προϊόντων, ἀφ' ἑτέρου δὲ λόγῳ τῆς εὐκόλου καὶ ἐθνηνῆς παρασκευῆς των ἀπὸ τὴν λιθανθρακόπισσαν καὶ τὸ πετρέλαιον.

Ἡ λιθανθρακόπισσα

Ἡ λιθανθρακόπισσα ἢ ἀπλῶς πίσσα εἶναι παραπροϊὸν τῆς ξηρᾶς ἀποστάξεως τοῦ λιθάνθρακος, λαμβανομένη κατὰ τὸν φυσικὸν καθαρισμόν τοῦ φωταερίου διὰ ψύξεως (βλ. σελ. 31). Μικρὸν μόνον μέρος τοῦ λιθάνθρακος λαμβάνεται ὡς πίσσα (3% διὰ τὰ ἐργοστάσια μεταλλουργικοῦ κῶκ καὶ 4-4,5% διὰ τὰ ἐργοστάσια φωταερίου).

Σύστασις. Είναι παχύρρευστον, καστανομέλαν υγρόν, ή δέ σύστασις της εξαρτάται από τὸ εἶδος τοῦ λιθάνθρακος καὶ ἀπὸ τὰς συνθήκας τῆς ἀποστάξεως. Τὸ τελευταῖον δεικνύει ὅτι τὰ συστατικά τῆς πίσσης δὲν ὑπάρχουν ἀρχικῶς εἰς τὸν λιθάνθρακα, ἀλλὰ σχηματίζονται δευτερογενῶς μετὰ τὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμότητος ἐπὶ τῶν προϊόντων διασπάσεως αὐτοῦ. Ἡ πίσσα εἶναι μίγμα πολλῶν σωμάτων. Μετὰ βεβαιότητα ἔχει διαπιστωθῆ ἡ παρουσία πλεόντων 250 σωμάτων, τὰ περισσότερα ἀπὸ τὰ ὅποια εἶναι ἀρωματικά ἐνώσεις. Ἐξ αὐτῶν μόνον 40 περιέχονται εἰς ἀρκετὴν ποσότητα, ὥστε νὰ συμφέρη ἡ ἐκ τῆς πίσσης βιομηχανικὴ τῶν ἐκμετάλλευσις.

Κατεργασία τῆς λιθανθρακοπίσσης. Αὕτη περιλαμβάνει κλασματοκλήν ἀπόσταξιν καὶ χημικὴν κατεργασίαν. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν συλλέγονται συνήθως τέσσαρα κλάσματα: 1. τὸ ἐλαφρὸν ἔλαιον, 2. τὸ μέσον ἔλαιον, 3. τὸ βαρὺ ἔλαιον καὶ 4. τὸ πρᾶσινον ἔλαιον. Ἐκαστὸν κλάσμα κατεργάζεται μετὰ ἀλκάλι, π.χ. NaOH, διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν ὀξίνων συστατικῶν (φαινόλαι), ἀκολούθως δὲ μετὰ ἀνόργανον ὀξύ, π.χ. H₂SO₄, διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν ἀζωτούχων βασικῶν συστατικῶν. Τὰ μετὰ τὴν κατεργασίαν αὐτὴν παραμένοντα σώματα εἶναι οὐδέτερα (ὕδρογονάνθρακες), τὰ ὅποια συνήθως χωρίζονται μετὰ νέαν ἀπόσταξιν. Τὸ ὑπόλειμμα, τὸ ὁποῖον παραμένει μετὰ τὴν κλασματοκλήν ἀπόσταξιν, χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν διαπύσιν τῶν τηλεφωνικῶν στύλων κ.ἄ. διὰ νὰ μὴ σαπίζουν καὶ διὰ τὴν ἐπίστρωσιν τῶν ὁδῶν.

Ὄξινα συστατικά τῆς πίσσης. Ταῦτα εἶναι κυρίως ὀξυγονοῦχοι ἐνώσεις, ὅπως ἡ φαινόλη καὶ τὰ ὁμόλογά της.

Βασικά συστατικά τῆς πίσσης. Ταῦτα εἶναι ἀζωτούχοι ἐνώσεις, ὅπως ἡ ἀνιλίνη, ἡ πυριδίνη, ἡ κινολίνη κ.ἄ.

Οὐδέτερα συστατικά τῆς πίσσης. Ταῦτα εἶναι κυρίως ὕδρογονάνθρακες, ὅπως τὸ βενζόλιον, τὸ τολουόλιον, τὰ ξυλόλια, τὸ ναφθαλίλιον, τὸ ἀνθρακένιον κ.ἄ.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Πῶς παρασκευάζεται, ποῖα ἡ σύστασις, αἱ χρήσεις καὶ ἡ σημασία τῆς λιθανθρακοπίσσης;

2. Ἀπὸ τί συμπεραίνομεν ὅτι τὰ συστατικά τῆς λιθανθρακοπίσσης δὲν ὑπάρχουν ἀρχικῶς εἰς τὸν λιθάνθρακα, ἀλλὰ σχηματίζονται δευτερογενῶς;

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XII

'Αρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες

Ἡ σπουδαιότερα ὁμόλογος σειρά ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων περιλαμβάνει τὸ βενζόλιον καὶ τὰ ὁμόλογά του: Βενζόλιον, C_6H_6 , τολουόλιον, C_7H_8 , ξυλόλιον, C_8H_{10} κ.ο.κ. Γενικῶς C_nH_{2n-6} . Θὰ ἐξετάσωμεν πρῶτον τὸ βενζόλιον καὶ κατόπιν τὰ ὁμόλογά του. Τέλος θὰ ἐξετάσωμεν ἰδιαιτέρως μερικοὺς ἄλλους ἀρωματικοὺς ὑδρογονάνθρακας (στυρόλιον, ναφθαλίλιον, ἀνθρακένιον κ.ἄ.).

1. Βενζόλιον, C_6H_6

Εἶναι ἡ μητρικὴ ἔνωση δλων τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων. Ἀνεκαλύφθη τὸ 1825 ἀπὸ τὸν FARADAY* εἰς τὸ φωταέριον.

α) Παρασκευὴ

Βιομηχανικῶς τὸ βενζόλιον παρασκευάζεται ἐκ τοῦ ἐλαφοῦ ἐλαιίου τῆς λιθανθρακοπίσεως διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως ἢ ἀκόμη ἀπὸ ὑδρογονάνθρακας τοῦ πετρελαίου, π.χ.



Συνθετικῶς παρασκευάζεται διὰ πολυμερισμοῦ τοῦ ἀκετυλενίου (σελ. 44). Τὸ ἀκετυλένιον διαβιβάζεται μέσῳ διαπύρων σωλῆνων ($3 C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$).

β) Φυσικαὶ καὶ χημικαὶ ἰδιότητες τοῦ βενζολίου

Εἶναι ἄχρουν ὑγρὸν, χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς, πτητικόν. Οἱ ἀτμοὶ του εἶναι δηλητηριώδεις. Εἰς τὸ ὕδωρ εἶναι ἀδιάλυτον, ἐνῶ εἰς βενζίνην, ἀλκοόλην καὶ αἰθέρα διαλύεται εὐκόλως. Εἶναι ἄριστον διαλυτικὸν μέσον διὰ πολλὰ ἀνόργανα καὶ κυρίως ὀργανικὰ σώματα (λίπη, ρητίνας, κηρούς, καουτσούκ

* MICHAEL FARADAY (1791-1867). Καθηγητὴς εἰς τὸ Βασιλικὸν Ἰνστιτοῦτον τοῦ Λονδίνου. Αἱ σπουδαιότεραι ἀνακαλύψεις του ἀφοροῦν τὴν Φυσικὴν. Ἰδιαιτέρως αἱ ἔρευναι του ἐπὶ τοῦ ἠλεκτρισμοῦ καὶ μαγνητισμοῦ συνέβαλον μεγάλως εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς Φυσικῆς.

κ.ά.). Αναφλέγεται εύκολως και καίεται με φωτεινήν, ισχυρώς αιθαλίζουσαν φλόγα ($C_6H_6 + 15/2 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 3 H_2O$).

Ἡ στοιχειακὴ ἀνάλυσις καὶ ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ βενζολίου ὀδηγοῦν εἰς τὸν τύπον C_6H_6 , εἶναι δέ, ὅπως εἶδομεν, τὸ πρῶτον μέλος ὁμολόγου σειρᾶς ὑδρογονανθράκων με γενικὸν τύπον C_nH_{2n-6} . Εἰς τὸν τύπον C_nH_{2n+2} ἀντιστοιχοῦν οἱ κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες, δίδοντες κυρίως ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως. Εἰς τὸν τύπον C_nH_{2n} ἀνήκουν ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες (ἀλκένια), χημικῶς δραστικὰ σώματα, παρέχοντα ἀντιδράσεις προσθήκης. Τὰ σώματα τέλος τοῦ τύπου C_nH_{2n-2} (ἀλκίνια, ἀλκαδιένια) εἶναι λίαν ἀκόρεστα καὶ δραστικὰ. Συμπεραίνομεν λοιπὸν ὅτι ἐνώσεις ἀκόμη πτωχότεραι εἰς ὑδρογόνον, C_nH_{2n-4} , καὶ πολὺ περισσότερον τοῦ τύπου C_nH_{2n-6} , ὅπως τὸ βενζόλιον, θὰ εἶναι ἐξαιρετικῶς ἀκόρεστοι καὶ δραστικά. Παρὰ τὰς προσδοκίας αὐτάς, τὸ βενζόλιον εἶναι τελείως διάφορον ἀπὸ τοῦ ἀκύκλους ἀκορέστου ὑδρογονάνθρακα, ὅπως τὸ αἰθυλένιον. Ἐνῶ, ὅπως εἶδομεν (σελ. 39-40), οἱ ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες ἤδη ἐν ψυχρῷ ὀξειδοῦνται ἀπὸ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον καὶ προσλαμβάνουν βρώμιον (ὑπὸ ἀποχρωματισμὸν αὐτοῦ), τὸ βενζόλιον δὲν ὀξειδοῦται ἀκόμη καὶ διὰ βρασμοῦ με ὑπερμαγγανικὸν κάλιον οὐτε ἀποχρωματίζει διάλυμα βρωμίου εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν. Παρουσίᾳ καταλύτου καὶ διὰ θερμάνσεως ἀντιδρᾷ με βρώμιον, ἀλλὰ κατὰ τελείως διάφορον τρόπον (βλ. σελ. 162). Ἡ ἀδράνεια ἐνὸς τόσο φαινομενικῶς ἀκορέστου σώματος πρὸς ἀντιδράσεις προσθήκης εἶναι ὄντως περίεργος. Ἐκτὸς αὐτοῦ, τὸ βενζόλιον ἔχει καὶ μερικὰς ἄλλας περιέργους ιδιότητας. Ὅλαι περιλαμβάνονται ὑπὸ τὸ ὄνομα:

Ἄρωματικὸς χαρακτήρ. Οὕτω καλοῦνται λοιπὸν αἱ χημικαὶ ιδιότητες, αἱ ὁποῖαι εἶναι χαρακτηριστικαὶ διὰ τὸ βενζόλιον καὶ ὄλας γενικῶς τὰς ἀρωματικὰς ἐνώσεις. Αἱ ιδιότητες αὗται συνοψίζονται εἰς τὰ ἑξῆς:

1. Ἐνῶ ἀπὸ τὸν γενικὸν τύπον, C_nH_{2n-6} , τῆς ὁμολόγου σειρᾶς, εἰς τὴν ὁποίαν ἀνήκει τὸ βενζόλιον, προκύπει ὅτι εἶναι ισχυρῶς ἀκόρεστος ἐνώσις, ἐν τούτοις συμπεριφέρεται ὡς κεκορεσμένο καὶ σταθερόν, ἐνῶ αἱ ἀκόρεστοι ἐνώσεις εἶναι συνήθως ἀσταθεῖς. Οὕτω δὲν ὀξειδοῦται ἀκόμη καὶ διὰ βρασμοῦ με ὑπερμαγγανικὸν κάλιον, ἐνῶ τὸ αἰθυλένιον καὶ αἱ ἄλλαι ἀκόρεστοι ἐνώσεις ὀξειδοῦνται ἤδη ἐν ψυχρῷ.

2. Τὰ ὑδροξυλιωμένα παράγωγα τοῦ βενζολίου καὶ τῶν ὁμολόγων του (φαινόλαι), π.χ. C_6H_5OH , ἐμφανίζονται ὀξείνα, κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰς ἀλκοόλας, αἱ ὁποῖαι εἶναι οὐδέτεραι.

3. Αἱ ἀρωματικαὶ ἀμίαι, ὅπως ἡ ἀνιλίνη, $C_6H_5NH_2$, εἶναι ὀλιγώτερον βασικαὶ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀκύκλων ἀμινῶν.

4. Τὸ βενζόλιον καὶ τὰ ὁμολόγά του παρέχουν δυσκόλως καὶ μόνον ὀρισμένας ἀπὸ τὰς χαρακτηριστικὰς ἀντιδράσεις προσθήκης τῶν ἀκορέστων ἐνώσεων. Οὕτω π.χ. τὸ βενζόλιον προσλαμβάνει δυσκόλως H_2 καὶ O_3 . Ἄν-

τιθέτως παρέχουν ευκόλως αντιδράσεις αντικαταστάσεως, αι σπουδαιότεραι τών όποιων είναι αι εξής :

α) **Η άλογόνωσις**, δηλ. ή αντικατάστασις Η από άτομα Cl ή Br, κατά την επίδρασιν άλογόνων :



β) **Η νιτροωσις**, δηλ. ή αντικατάστασις Η από την νιτρομάδα, $-NO_2$, κατά την επίδρασιν πυκνού νιτρικού όξεος :



γ) **Η σουλφούρωσις**, δηλ. ή αντικατάστασις Η από την σουλφονικήν ομάδα, $-SO_3H$, κατά την επίδρασιν θειικού όξεος :

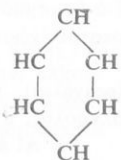


δ) **Η άλκυλιωσις ή αντίδρασις FRIEDEL - CRAFTS**. Αύτη είναι αντικατάστασις Η από άλκύλιον, κατά την επίδρασιν άλκυλαλογονιδίου παρουσία άνύδρου $AlCl_3$ (καταλύτης) :

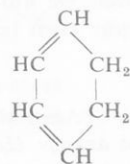
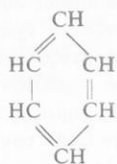


γ) Συντακτικός τύπος του βενζολίου

Έάν εν Η του κανονικού εξανίου ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$) αντικατασταθ ή από άλλο άτομον, π.χ. Br, προκύπτει μονοπαράγωγον, $C_6H_{13}Br$, τó όποιον ύπάρχει εις τρεις ίσομερείς μορφάς, αναλόγως εάν αντικατεστάθη Η του πρώτου, δευτέρου ή τρίτου ατόμου άνθρακος. Έάν όμως εν Η του βενζολίου αντικατασταθ ή από άλλο άτομον, π.χ. Br, προκύπτει μόνον μία ένωσις, C_6H_5Br . Ουδέποτε μέχρι σήμερα παρεσκευάσθησαν ίσομερη τής ένώσεως αύτης ή άλλου μονοπαραγώγου του βενζολίου. Τοúτο σημαίνει ότι τóσον τά εξ άτομα άνθρακος, όσον και τά εξ άτομα ύδρογόνου εις τó βενζόλιον είναι ίσό τιμα μεταξύ των. Έξ αυτού και άλλων πειραματικών δεδομένων συνάγεται ότι τó βενζόλιον είναι κυκλική ένωσις με εξαμελή δακτύλιον. Εις τόν τύπον αυτόν πράγματι οίονδήποτε Η αντικατασταθ ή από άλλο άτομον, θά ληφθ ή τó αυτό σώμα. Ό τύπος αυτός εμφανίζει τρεις μονάδας συγγενείας εις κάθε άτομον άνθρακος. Απομένει νά εξηγηθ ή τι γίνονται αι ύπόλοιποι εξ μονάδες συγγενείας (μία εξ έκάστου ατόμου άνθρακος) και διατί τó βενζόλιον εμφανίζει τας περιέργους αυτάς ιδιότητας (άρωματικών χαρακτήρα). Πολλοί συντακτικοί τύποι έπροτάθησαν διά τó βενζόλιον, ούδεις όμως ίκανοποιεί άπολύτως. Ό τύπος



τοῦ ΚΕΚΥΛΕ παραπλεύρως ἔχει τὰ ὀλιγώτερα μειονεκτήματα. Εἰς αὐτὸν αἱ ἕξ διαθέσιμοι μονάδες συγγενείας κορέννυνται ἀμοιβαίως ἀνὰ δύο, σχηματιζομένων τριῶν ἐναλλάξ διπλῶν καὶ ἀπλῶν δεσμῶν. Τὸ κυριώτερον μειονέκτημα τοῦ τύπου αὐτοῦ εἶναι ὅτι δὲν ἐξηγεῖ τὸν ἀρωματικὸν χαρακτήρα, καθ' ὅσον εἶναι δύσκολον νὰ συμβιβασθῇ ἡ παρουσία τριῶν διπλῶν δεσμῶν μὲ τὴν ἀδράνειαν τοῦ βενζολίου πρὸς ἀντιδράσεις προσθήκης. Ἡ ἀντίστοιχος ἔνωση μὲ δύο διπλοὺς δεσμοὺς θὰ ἔπρεπε νὰ εἶναι ὀλιγώτερον ἀκόρεστος καὶ συνεπῶς περισσότερον σταθερά. Ἐν τοῦτοις ἡ ἔνωση αὕτη εἶναι ἰσχυρῶς ἀκόρεστος. Ἀντιδρᾷ μὲ βρώμιον καὶ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον, δὲν δεικνύει δὲ οὐδεμίαν ἀπὸ τὰς ἰδιότητας τοῦ ἀρωματικοῦ χαρακτήρος.



Τὸ μυστήριον τοῦ βενζολίου ἀπετέλεσεν ἕν ἀπὸ τὰ μεγαλύτερα προβλήματα εἰς τὴν ἱστορίαν τῆς Ὄργανικῆς Χημείας. Διάφοροι μετρήσεις μὲ ἀκτίνας RÖNTGEN ἔδειξαν ὅτι τὸ μήκος τοῦ ἀπλοῦ δεσμοῦ C—C μεταξὺ δύο ἀτόμων ἄνθρακος εἰς τοὺς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακος εἶναι 1,54 Å, ἐνῶ εἰς τὰ ἀλκένια τὸ μήκος τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ C=C εἶναι 1,34 Å. Μετρήσεις εἰς τὸ βενζόλιον ἔδειξαν ὅτι δὲν ὑπάρχουν τρεῖς δεσμοὶ μὲ μήκος 1,54 καὶ τρεῖς μὲ μήκος 1,34 Å ἐναλλάξ, ὅπως ἀναμένεται ἀπὸ τὸν τύπον τοῦ ΚΕΚΥΛΕ, ἀλλ' ὅτι ὅλοι οἱ δεσμοὶ ἔχουν τὸ αὐτὸ μήκος καὶ μάλιστα 1,39 Å, δηλ. ἐνδιάμεσον μεταξὺ τοῦ ἀπλοῦ καὶ τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ. Τοῦτο σημαίνει ὅτι οἱ δεσμοὶ μεταξὺ τῶν ἕξ ἀτόμων C εἰς τὸ βενζόλιον εἶναι ὅλοι ὅμοιοι, ἀλλὰ δὲν εἶναι οὔτε ἀπλοὶ οὔτε διπλοὶ· εἶναι κἀτι ἐνδιάμεσον. Ἡ συντακτικὴ θεωρία δὲν προβλέπει τὴν ὑπαρξιν τοιούτων ἐνδιαμέσων δεσμῶν. Διὰ τοῦτο εἶναι ἀδύνατον νὰ ἀποδόσωμεν τὸν τρόπον τῆς ἐνώσεως τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριον τοῦ βενζολίου δι' ἑνὸς μόνον συντακτικοῦ τύπου. Χρειαζόμεθα δύο τύπους τοῦ ΚΕΚΥΛΕ, οἱ ὅποιοι διαφέρουν μόνον κατὰ τὸ ὅτι, ὅπου ὁ εἰς τύπος ἔχει διπλοὺς δεσμοὺς, ὁ ἄλλος ἔχει ἀπλοὺς καὶ τανάπαλιν:

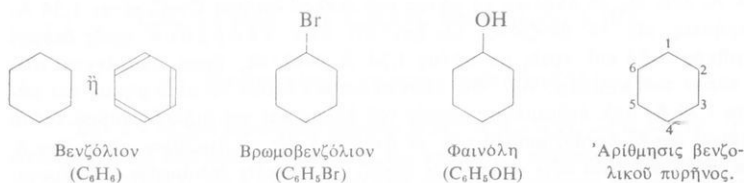


Μάλιστα ἔχομεν παραλείψει ἀπὸ τοὺς τύπους αὐτοὺς τὰ ἄτομα C καὶ H, διότι τὸ πρόβλημά μας εἶναι καθαρῶς πρόβλημα δεσμῶν, δηλ. κατανομῆς ἡλεκτρονίων καὶ ὄχι θέσεως ἀτόμων. Ἐὰν τώρα φαντασθῶμεν ὅτι ὁ εἰς τύπος τίθεται ἐπὶ τοῦ ἄλλου, δὲν δυνάμεθα πλέον νὰ διακρίνωμεν ἀπλοὺς καὶ διπλοὺς δεσμοὺς. Ὅλοι οἱ δεσμοὶ καθίστανται ὅμοιοι καὶ μάλιστα ἐνδιάμεσοι μεταξὺ ἀπλῶν καὶ διπλῶν. Λέγομεν λοιπὸν ὅτι ἡ ἀληθὴς σύνταξις τοῦ βενζολίου εἶναι

ενδιάμεσος κατάστασις μεταξύ τῶν δύο τούτων «ὀριακῶν» τύπων καὶ ὅτι εἰς τὸ βενζόλιον ἔχομεν **μεσομερείαν ἢ συντονισμόν**. Τοῦτο δὲν σημαίνει ὅτι τὸ μόριον τοῦ βενζολίου ἀλλάσσει συνεχῶς σύνταξιν ἀπὸ τὸν ἓνα τύπον εἰς τὸν ἄλλον (τὸ σύμβολον τῆς μεσομερείας \leftrightarrow δὲν πρέπει νὰ συγγέεται μὲ τὸ σύμβολον τῆς χημικῆς ἰσορροπίας \rightleftharpoons). *Ἄνθρωποι, οἱ ὅποιοι δὲν ἔχουν ἴδει ποτὲ εἰς τὴν ζωὴν των ἡμίονον, δύνανται νὰ σχηματίσουν ἰδέαν τινὰ περὶ αὐτοῦ, ἐὰν τοὺς εἴπωμεν ὅτι τὸ ζῶον τοῦτο εἶναι ἐνδιάμεσον εἶδος μεταξὺ ἵππου καὶ ὄνου. Θὰ ἦτο βεβαίως μέγα λάθος νὰ νομίσουν ὅτι ὁ ἡμίονος τὴν μίαν στιγμὴν εἶναι ἵππος καὶ τὴν ἄλλην ὄνος!

δ) Παράγωγα τοῦ βενζολίου

Λόγῳ τῆς μεσομερείας καὶ χάριν συντομίας τὸ βενζόλιον παρίσταται μὲ ἄπλοῦν ἐξάγωνον, χωρὶς νὰ γράφονται τὰ ἄτομα C, τὰ ἄτομα H καὶ οἱ διπλοὶ δεσμοί. *Υποτίθεται ὅτι εἰς κάθε γωνίαν τοῦ ἐξαγώνου ὑπάρχει ἡ ὁμάς CH. Μόνον ὅταν ὑπάρχη κίνδυνος συγχύσεως μὲ ἀλεικυκλικὴν ἔνωσιν, γράφονται οἱ τρεῖς διπλοὶ δεσμοὶ ἐναλλάξ, χωρὶς βεβαίως τοῦτο νὰ σημαίη, ὅπως εἶδομεν, ὅτι ὄντως τὸ βενζόλιον περιεχει γνησίους διπλοὺς δεσμούς.

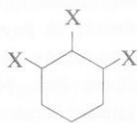


*Ὁ ἐξαμελής βενζολικός δακτύλιος καλεῖται καὶ **βενζολικός πυρήν**, τὰ δὲ ἐξ ὑδρογόνα του **πυρηνικά ὑδρογόνα**. *Ἄλλα ἄτομα, π.χ. Br, ἢ ὁμάδες, π.χ. —OH, τὰ ὅποια ἔχουν ἀντικαταστήσει πυρηνικά ὑδρογόνα, γράφονται εἰς τοὺς τύπους ὡς ἀνωτέρω. Εἶναι βεβαίως ἀδιάφορον, ἐὰν τὸ Br καὶ τὸ —OH τοποθετηθῶν εἰς τὴν κορυφὴν τοῦ ἐξαγώνου ἢ εἰς τὰς δεξιὰς γωνίας ἢ εἰς τὴν βάσιν, καθ' ὅσον, ὡς εἶδομεν, καὶ αἱ ἐξ ἑσέως εἶναι ἰσοδύναμοι. *Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ **μονοπάραγωγα**, τὰ ὅποια ὑπάρχουν εἰς μίαν μόνον μορφήν, τὰ **διπάραγωγα**, C₆H₄X₂, ὑπάρχουν εἰς τρεῖς ἰσομερεῖς μορφάς:

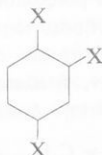


Τὸ *ορθο*- (συντεταγμένως *ο*-) διπαράγωγον περιέχει τοὺς δύο ὑποκαταστάτας X εἰς γειτονικά ἄτομα C, τὸ *μετα*- (*μ*-) εἰς ἄτομα χωριζόμενα ἀπὸ ἓν ἄτομον C καὶ τὸ *παρα*- (*π*-) εἰς ἄτομα χωριζόμενα ἀπὸ δύο ἄλλα ἄτομα C.

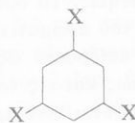
Τὰ *τριπαράγωγα*, $C_6H_3X_3$, ὑπάρχουν ἐπίσης εἰς τρεῖς μορφάς :



Γειτονική μορφή



Ἀσύμμετρος μορφή



Συμμετρική μορφή.

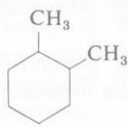
Αἱ ρίζαι τῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων καλοῦνται *ἀρύλια*. Τὸ ἀπλούστερον ἀρύλιον εἶναι τὸ *φαινύλιον*, C_6H_5- .

2. Ὁμόλογα τοῦ βενζολίου

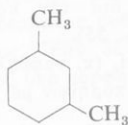
Ἐὰν πυρηνικά ὑδρογόνα τοῦ βενζολίου ἀντικατασταθοῦν ἀπὸ ἀλκύλια (CH_3- , C_2H_5- κλπ.), προκύπτουν τὰ ὁμόλογα τοῦ βενζολίου, δηλ. ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες, ἀνήκοντες εἰς τὴν αὐτὴν ὁμόλογον σειρὰν μὲ τὸ βενζόλιον, C_6H_6 , περιέχοντες ὅμως περισσότερα ἄτομα C. Οὕτω τὸ *τολουόλιον* (C_7H_8) εἶναι μεθυλο-βενζόλιον, $C_6H_5CH_3$, ἐνῶ τὸ *ξυλόλιον* (C_8H_{10}) διμεθυλο-βενζόλιον, $C_6H_4(CH_3)_2$. Τὸ τολουόλιον ὡς μονοπαράγωγον ὑπάρχει εἰς μίαν μόνον μορφήν, ἐνῶ τὸ ξυλόλιον, ὡς διπαράγωγον, εἰς τρεῖς ἰσομερεῖς μορφάς, ἧτοι ἀναλυτικῶς :



Τολουόλιον



ο-Ξυλόλιον



μ-Ξυλόλιον



π-Ξυλόλιον.

Παρασκευή. Βιομηχανικῶς παρασκευάζονται, ὅπως ἄλλωστε καὶ τὸ βενζόλιον: 1. Ἀπὸ τὴν λιθανθρακόπισσαν. Τόσον τὸ τολουόλιον, ὅσον καὶ τὸ ξυλόλιον λαμβάνονται ἀπὸ τὸ ἐλαφρὸν ἔλαιον τῆς πίσης. 2. Ἀπὸ ὑδρογονάνθρακα τοῦ πετρελαίου. Ἀπὸ *κανονικὸν* ἐπτάνιον π.χ. δι' ἀφυδρογόνωσης λαμβάνεται τολουόλιον ($C_7H_{16} \rightarrow C_7H_8 + 4H_2$).

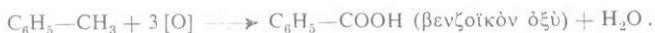
Συνθετικῶς τὰ ὁμόλογα τοῦ βενζολίου παρασκευάζονται κατὰ δύο μεθόδους: 1. Κατὰ τὴν μέθοδον FITTIG, δηλ. κατὰ τὴν ἐπίδρασιν μεταλλικοῦ νατρίου ἐπὶ ἀλογονωμένου παραγώγου τοῦ βενζολίου καὶ ἀλκυλαλογονιδίου:



Αυτή είναι ανάλογος προς την μέθοδο WURTZ (σελ. 28).

2. Κατά την μέθοδο FRIEDEL-CRAFTS, την όποιαν εξητάσαμεν (σ. 162).

Ίδιότητες. Τα όμόλογα του βενζολίου δεικνύουν τὰς χαρακτηριστικάς ιδιότητας του άρωματικού χαρακτήρος, τὰς όποιας είδομεν εις τό βενζόλιον. Κατά την επίδρασιν όξειδωτικών μέσων ό μὲν βενζολικός πυρήν δὲν όξειδοῦται, όπως καί εις τό βενζόλιον, ή πλευρική ἄλυσις όμως, δηλ. τό άλκύλιον, όξειδοῦται είτε προς άλδεϋδικήν ομάδα, είτε προς καρβοξύλιον :



Χρήσεις του τολουόλιου και του ξυλολιου. Τό τολουόλιον χρησιμοποιεΐται διά την παρασκευήν βενζαλδεϋδης, βενζοϊκού όξέος, σακχαρίνης και τής έκρηκτικῆς ύλης τρωτύλης, τό δε ξυλόλιον εις την βιομηχανίαν τών χρωμάτων.

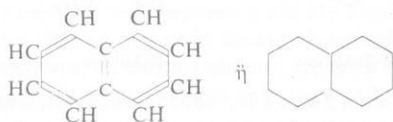
3. Άλλοι άρωματικοί υδρογονάνθρακες

Στυρόλιον, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$. Περιέχει άκόρεστον πλευρικήν ἄλυσιν, $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Παρασκευάζεται από αιθυλοβενζόλιον, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$, διά καταλυτικής άφυδρογονώσεως :



Χρησιμοποιεΐται διά την κατασκευήν πλαστικών και του τεχνητού καουτσούκ Buna S (σελ. 55).

Ναφθαλίνοιον, C_{10}H_8 (κ. ναφθαλίνη). Ό συντακτικός του τύπος είναι ένωσης δύο βενζολικών πυρήνων με δύο άτομα άνθρακος κοινά εις ο-θέσιν :

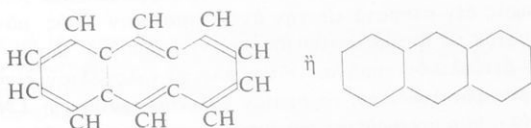


Παρασκευάζεται από την λιθανθρακόπισσαν, τής όποιας αποτελεί τό κυριώτερον συστατικόν (11 %). Υπάρχει κυρίως εις τό μέσον έλαιον τής πίσεως. Τό μέσον έλαιον αφήνεται έν ήρεμία, όποτε κρυσταλλοῦται τό ναφθαλίνοιον ή κατεργάζεται με NaOH και H_2SO_4 διά την άπομάκρυνσιν τών όξίνων και τών βασικών συστατικών, άκολούθως δε άποστάζεται έκ νέου κλασματικώς.

Είναι σῶμα κρυσταλλικόν, λευκόν, χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς. Εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, διαλυτὸν εἰς ὀργανικοὺς διαλύτας. Ἐξαχνούται εὐκόλως.

Διὰ ὑδρογονώσεως δίδει κυρίως δύο σῶματα: Τὴν **τετραλίνην**, $C_{10}H_{12}$, καὶ τὴν **δεκαλίνην**, $C_{10}H_{18}$. Ἡ τετραλίνη καὶ ἡ δεκαλίνη χρησιμοποιοῦνται ὡς καύσιμα εἰς μηχανάς ἐσωτερικῆς καύσεως. Τὸ ναφθαλίنيον χρησιμοποιεῖται ἀκόμη διὰ τὴν καταπολέμησιν τοῦ σκώρου καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν παραγῶγων του, χρησιμοποιουμένων εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν χρωμάτων.

Ἄνθρακένιον, $C_{14}H_{10}$. Ὁ συντακτικὸς τοῦ τύπου ἀποτελεῖται ἀπὸ τρεῖς βενζολικὸς πυρήνας, οἱ ὅποιοι ἔχουν κοινὰ ἀνά δύο ἄτομα ἄνθρακος εἰς *ο*-θέσιν:



Παρασκευάζεται ἀπὸ τὸ πράσινον ἔλαιον τῆς πίσεως, τοῦ ὁποίου ἀποτελεῖ τὸ κύριον συστατικόν.

Εἶναι σῶμα στερεόν, κρυσταλλικόν (φυλλίδια), ἄχρουν καὶ δυσδιάλυτον. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν χρωμάτων, ὅπως ἡ **ἄλιζαρίνη**.

Καρκινογόνοι οὐσίαι. Εἶναι γνωστὸν ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν ὅτι οἱ ἐργάται τῶν ἐργοστασίων λιθανθρακοπίσεως εἶναι ἐπιρρεπεῖς πρὸς τὸν καρκίνον τοῦ δέρματος. Σειρὰ ἀπὸ συστηματικῆς ἐρεύνας ἀπεκάλυψεν ὅτι τὸ αἷτιον τοῦ καρκίνου αὐτοῦ εἶναι ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες μὲ μεγάλον ἀριθμὸν βενζολικῶν πυρήνων. Οἱ ὑδρογονάνθρακες αὐτοὶ λαμβάνονται εἰς ἐλάχιστα ποσὰ ἀπὸ τὰ πολὺ ὑψηλοῦ σ.ζ. κλάσματα τῆς πίσεως. Ἐὰν μὲ διάλυμα αὐτῶν εἰς βενζόλιον κάνωμεν ἐπάλειψιν ἐπὶ τοῦ δέρματος μῶν ἢ ἄλλων πειραματοζῶων, ἐμφανίζεται καρκίνος τοῦ δέρματος. Ἐὰν δὲ διαλυθοῦν εἰς καθαρὸν λίπος καὶ εἰσαχθοῦν ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ ὑπὸ μορφῆν ἐνέσεως, πάλιν ἐμφανίζεται καρκίνος ἐσωτερικῶς.

4. Νιτροβενζόλιον, $C_6H_5NO_2$ — Τρινιτροτολουόλιον, $CH_3C_6H_2(NO_2)_3$

Ὅπως εἶδομεν εἰς τὸν ἀρωματικὸν χαρακτήρα, τὰ πυρηνικά ὑδρογόνα τοῦ βενζολίου καὶ τῶν ἄλλων ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων ἀντικαθίστανται εὐκόλως ἀπὸ τὴν νιτροομάδα, $-NO_2$ (νίτρωσις).

Ἡ νίτρωσις γίνεται δι' ἐπιδράσεως μίγματος πυκνοῦ νιτρικοῦ καὶ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξεῖος (ὄξυ νιτρώσεως) ἐπὶ τῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων, εἰς μετρίως ὑψηλὴν ἢ καὶ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Τὸ θεικὸν ὄξυ δὲν ἀντιδρᾷ, ἀλλὰ χρησιμεύει διὰ νὰ συγκρατῆ τὸ παραγόμενον ὕδωρ. Οὕτω διὰ νιτρώσεως τοῦ βενζολίου λαμβάνομεν **νιτροβενζόλιον**:



Το νιτροβενζόλιο (κ. Έλαιον μινβάνας) είναι ελαφρῶς κίτρινον ὑγρόν, με χαρακτηριστικὴν ὄσμην πικραμυγδάλων και εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ. Δι' ἀναγωγῆς διδὲι ἀνιλίνην:



Χρησιμοποιεῖται: 1. Ὡς ἀρωματικὸν συστατικὸν τῶν σαπῶνων, 2. ὡς διαλυτικὸν μέσον, 3. διὰ τὴν κατασκευὴν βερνικίων ὑποδημάτων και παρκέτων και 4. διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς ἀνιλίνης. Ἡ τελευταία χρησιμοποιεῖται, ὡς θὰ ἴδωμεν, διὰ τὴν παρασκευὴν χρωμάτων, φαρμάκων κ.ἄ.

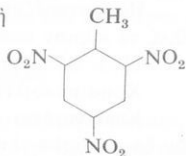
Ἡ νιτρώσις δὲν σταματᾷ εἰς τὴν ἀντικατάστασιν ἑνὸς μόνον ὑδρογόνου. Εἶναι δυνατόν νὰ ἀντικατασταθοῦν ἀπὸ νιτροομάδας μέχρι τρία ὑδρογόνα εἰς κάθε βενζολικὸν πυρῆνα. Οὕτως ἀπὸ τὸ τολουόλιο εἶναι δυνατόν νὰ λάβωμεν τρινιτροτολουόλιο, τὸ ὁποῖον καλεῖται τροτύλη ἢ **TNT**.

Ἡ τροτύλη παρασκευάζεται διὰ νιτρώσεως τοῦ τολουολίου:



Τολουόλιο

Τροτύλη



Εἶναι ἰσχυρὰ ἐκρηκτικὴ ὕλη και χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν γόμωσιν ὀβιδῶν, τορπιλλῶν, ναρκῶν κ.ἄ.

Ἐκτὸς τῆς τροτύλης και ὄλα τὰ ἄλλα σώματα με πολλές νιτροομάδας (πολυνιτροπαράγωγα) εἶναι ἐκρηκτικά και χρησιμοποιοῦνται ὡς ἐκρηκτικά ὕλα. Δὲν εἶναι εὐαίσθητα εἰς τὰς κρούσεις, ὤσεις, θέρμανσιν κλπ., ἐκρήγνυνται δὲ μόνον με πυροκροτητὴν ἢ καψύλιο. Ὡς ἐκ τούτου παρουσιάζουν μεγάλην ἀσφάλειαν ἐν συγκρίσει πρὸς τὰς ἄλλας ἐκρηκτικὰς ὕλας (νιτρογλυκερίνην κλπ.). Ἐξ ὄλων τῶν ἀρωματικῶν νιτροπαραγῶγων ἡ τροτύλη ἔχει τὴν μεγαλύτεραν χρησιμοποίησιν.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Τί γνωρίζετε περὶ τοῦ ἀρωματικοῦ χαρακτήρος;
(Στρ. Ἱατρ. Σχ., 1959. Φυσ. Παν. Θεσ.).
2. Τί εἶναι ὁμόλογα τοῦ βενζολίου και πῶς παρασκευάζονται συνθετικῶς; Ἀναφέρατε δύο τοιαῦτα ὁμόλογα.
3. Πρὸς πλήρη καθὲν ὑδρογονάνθρακός τινος τῆς ἀρωματικῆς σειρᾶς εἰς ἀέριον κατάστασιν ἀπαιτεῖται ἐννεαπλάσιος ὄγκος ὀξυγόνου, ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας. Ποῖος ὁ μοριακός και ὁ συντακτικός τύπος τοῦ ὑδρογονάνθρακος, καθώς και ἡ ὀνομασία του;
(Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1956).
4. Ποῖοι οἱ συντακτικοὶ τύποι τῶν ἰσομερῶν $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$;
5. Πῶς παρασκευάζεται τολουόλιο βιομηχανικῶς και συνθετικῶς; Πῶς θὰ πραγματοποιήσετε σύνθεσιν τολουολίου μόνον ἀπὸ ἀνοργάνους πρώτας ὕλας; Ποῖα τὰ προϊόντα ὀξειδώσεως τοῦ τολουολίου;

6. Έχομεν διάλυμα ναφθαλινίου εις βενζόλιον, περιέχον 25% Mol ναφθαλινίου. Νά εύρεθῆ ἡ κατά βάρος περιεκτικότης τοῦ διαλύματος. (Στρ. 'Ιατρ. Σχ., 1959).
7. Ποιον προϊόν λαμβάνεται κατά τήν αντίδρασιν βενζολίου, αιθυλοχλωριδίου καί ανύδρου χλωριούχου άργιλίου; Πῶς ἐκ τοῦ προϊόντος τούτου παρασκευάζεται στυρόλιον;
8. Ποῦ χρησιμοποιεῖται τὸ στυρόλιον καί κατά τί διαφέρει ἀπό τοὺς ἄλλους ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακας εις τήν σύνταξιν καί τὰς χημικὰς ιδιότητας;
9. Πῶς γίνεται πειραματικῶς ἡ πρόκλησις καρκινωμάτων;
10. Διά καταλυτικῆς μεθόδου τὸ κανονικόν ἐπτάνιον μετατρέπεται εις τολουόλιον. Νά ὑπολογισθῆ ὁ ὄγκος τοῦ ὑδρογόνου ὑπὸ Κ. Σ., ὁ ὁποῖος παράγεται κατά τὸν σχηματισμὸν 75 g τολουολίου. (Ίατρ. Παν. Θεσ., 1959).
11. Πόσα g βενζολίου καί πόσα cm³ νιτρικοῦ ὀξέος πυκνότητος 1,40 g/cm³ καί περιεκτικότητος 63% εις νιτρικόν ὀξύ ἀπαιτοῦνται διὰ τήν παρασκευὴν 1 kg νιτροβενζολίου;
12. Κατά τήν νίτρωσιν τοῦ τολουολίου παράγεται τροτύλη. Νά γραφῆ ἡ αντίδρασις καί νά ὑπολογισθοῦν τὰ ἀπαιτούμενα ποσά νιτρικοῦ ὀξέος 65% καί τολουολίου διὰ τήν παραγωγὴν 1000 kg τροτύλης. (Ίατρ. Παν. 'Αθ., 1961).
13. Πρὸς πλήρη καθυσιν 1 Mol ἀρωματικοῦ τινος ὑδρογονάνθρακος ἀπαιτεῖται ποσότης ὀξυγόνου, ἴση πρὸς τήν προκύπτουσαν κατά τήν διάσπασιν 714 g ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου. Νά εύρεθῆ ὁ μοριακὸς τύπος τοῦ ὑδρογονάνθρακος καί νά δοθοῦν αἱ ἰσομερεῖς αὐτοῦ μορφαί μετὰ τῶν ὀνομάτων τῶν. (Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1960).
14. Μίγμα 90% ἀπολύτου ἀλκοόλης καί 10% βενζολίου ἀναφλεγόμενον κινεῖ κινήτηρα. Πόσος ὄγκος O₂ ἀπαιτεῖται διὰ τήν καθυσιν 10 g τοῦ ὡς ἄνω μίγματος; (Μαθημ. Παν. Θεσ., 1954).

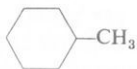
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XIII

Φαινόλαι, άρωματικά άλδεϋδαι καὶ άρωματικά όξέα

1. Γενικά περι φαινολῶν

Αί φαινόλαι είναι παράγωγα τῶν άρωματικῶν υδρογονανθράκων, εις τὰ όποια εν η περισσότερα πυρηνικά υδρογόνα έχουν αντικατασταθῆ από -OH. Ἡ φαινόλη ἢ φαινικόν όξύ, C₆H₅OH, είναι τὸ σπουδαιότερον σῶμα τῆς τάξεως αὐτῆς.

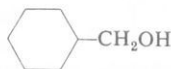
Ἐπό υδρογονάνθρακας με πλευρικήν άλειφατικήν άλυσιν, ὅπως τὸ τολουόλιον, προέρχονται δύο ειδῶν υδροξυλιωμένα παράγωγα: Δι' αντικαταστάσεως πυρηνικοῦ υδρογόνου από -OH ἢ δι' αντικαταστάσεως υδρογόνου τῆς πλευρικής άλύσεως από -OH. Μόνον τὰ πρώτα είναι φαινόλαι, ενῶ τὰ δεύτερα καλοῦνται άρωματικά άλκοόλαι:



Τολουόλιον



Φαινόλη



Ἄρωματική άλκοόλη.

Εἰς τὰς φαινόλας λοιπόν τὸ -OH είναι άπ' εϋθείας ἠνωμένον εις τὸν πυρῆνα. Αἱ άρωματικά άλκοόλαι, αἱ όποιαί έχουν τὸ -OH εις τὴν πλευρικήν άλυσιν, είναι γνήσιαί άλκοόλαι καὶ όμοιάζουν με τὰς άκύκλους άλκοόλας.

Ἐναλόγως τοῦ αριθμοῦ τῶν υδροξυλίων έχομεν μονοσθενεῖς φαινόλας, δισθενεῖς, τρισθενεῖς κ.ο.κ.

Ἐρισμέναί φαινόλαι εϋρίσκονται εις τὴν λιθανθρακόπισσαν.

α) Παρασκευῆ τῶν φαινολῶν

1. Ἐπό τὰ άλατα τῶν σουλφονικῶν όξέων διά συντήξεως με NaOH:



2. Ἐπό τὰ άλογονωμένα παράγωγα τῶν άρωματικῶν υδρογονανθράκων, π.χ. χλωροβενζόλιον (C₆H₅Cl), διά θερμάνσεως με διάλυμα NaOH:



β) Ἰδιότητες τῶν φαινολῶν

1. Ὁξίνοι ἰδιότητες. Φαινολικά ἄλατα. Αἱ φαινόλαι ἔχουν ἀσθενῶς ὀξινοὺς ἰδιότητας. Οὕτω διαλύματα αὐτῶν ἐρυθραίνουσι τὸ κυανοῦν βάμμα τοῦ ἠλιотροπίου καί, ὅπως τὰ ὀργανικά ὀξέα, ἀντιδρῶν με βάσεις, ὁπότε σχηματίζονται ἄλατα (φαινολικά ἄλατα ἢ ἀροξειδία):



Ἐν ἀντιθέσει ὁμως πρὸς τὰ ὀργανικά ὀξέα, αἱ φαινόλαι δὲν διασποῦν τὰ ἀνθρακικά ἄλατα, διότι εἶναι ἀσθενέστερα ὀξέα ἀπὸ τὸ ἀνθρακικόν (πρβλ. σελ. 96). Τὰ φαινολικά ἄλατα εἶναι ἀνάλογα πρὸς τὰ ἀλκοολικά ἄλατα, εἶναι ὁμως σταθερώτερα καὶ διαλύονται εἰς τὸ ὕδωρ χωρὶς νὰ ὑποστοῦν διάσπασιν, ὅπως ἐκεῖνα.

2 Φαινολαιθέρες. Παρασκευάζονται ἀπὸ φαινολικὸν ἄλας καὶ ἀλκυλαλογονίδιον:



Πολλοὶ ἀπὸ τοὺς φαινολαιθέρας ἔχουν εὐχάριστον ὁσμὴν καὶ χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ἀρωματοποιεῖαν ἢ διὰ τὴν ἀρωμάτισιν ποτῶν.

3. Φαινολεστέρες. Αἱ φαινόλαι δὲν σχηματίζουσι ἐστέρας ἀπ' εὐθείας με ὀργανικά ὀξέα ὅπως αἱ ἀλκοόλαι. Διὰ νὰ παρασκευάσωμεν τοὺς ἐστέρας τῶν φαινολῶν χρησιμοποιοῦμεν ἀκυλαλογονίδια (σελ. 96):



4. Ἀναγωγή. Αἱ φαινόλαι ἀνάγονται με Zn πρὸς ἀρωματικὸς ὑδρογονάνθρακας:



5. Χρώσεις με $FeCl_3$. Ὅταν διάλυμα φαινόλης κατεργασθῇ με $FeCl_3$, δίδει χαρακτηριστικὴν χρῶσιν (ἐρυθράν, πρασίνην, ἰώδη, ἀναλόγως τῆς φαινόλης). Ἡ ἀντίδρασις αὕτη χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν φαινολῶν.

6. Ἀντισηπτικαὶ ἰδιότητες. Ὅλαι αἱ φαινόλαι ἔχουν ἀντισηπτικὰς ἰδιότητας, ἰδίως ὅταν περιέχουσι καὶ πλευρικὴν ἄλυσιν.

2. Φαινόλη ἢ φαινικὸν ὀξὺ ἢ καρβολικὸν ὀξὺ, C_6H_5OH

Λαμβάνεται εἴτε ἀπὸ τὴν λιθναθρακόπισσαν, εἴτε συνθετικῶς, ὅπως εἶδομεν ἀνωτέρω, κυρίως ἀπὸ τὸ χλωροβενζόλιον (C_6H_5Cl) με $NaOH$.

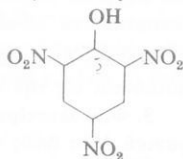
Εἶναι σῶμα κρυσταλλικόν, ἄχρουν, χαρακτηριστικῆς ὁσμῆς. Διαλύεται ὀλίγον εἰς τὸ ὕδωρ, εἶναι ὁμως εὐδιάλυτον εἰς τὰ ἀλκάλια, π.χ. τὸ $NaOH$,

καί εις τούς ὀργανικοὺς διαλύτας. Ἡ φαινόλη εἶναι δηλητηριώδης καὶ καυστική. Ἐπὶ τῆς ἐπιδερμίδος προκαλεῖ λευκάς κηλίδας καὶ ἐγκαύματα. Ὄταν παραμείνῃ εἰς τὸν ἀέρα, ἐρυθραίνεται καὶ ὑγροποιεῖται. Ἡ ὑγροποίησις προκαλεῖται ἀπὸ τὴν ἀπορρόφησιν ὑγρασίας ἐκ τοῦ περιβάλλοντος, ἡ ὁποία καταβιβάζει τὸ σ.τ. τῆς φαινόλης.

Αἱ χημικαὶ ιδιότητες τῆς φαινόλης εἶναι αὐταὶ αἱ γενικαὶ ιδιότητες τῶν φαινολῶν. Οὕτω δίδει φαινολικά ἅλατα, φαινολαιθέρας, φαινολεστέρας, ἀνάγεται, δίδει ἰώδη χρώσιν μὲ FeCl_3 καὶ εἶναι ἰσχυρὸν ἀντισηπτικόν.

Χρήσεις τῆς φαινόλης. 1. Διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ βακελίτου καὶ ἄλλων πλαστικῶν ὑλῶν. Ὁ βακελίτης εἶναι πλαστικὴ ὕλη, ἡ ὁποία παρασκευάζεται δι' ἐπιδράσεως φορμαλδεύδης ἐπὶ φαινόλης καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς μονωτικόν καὶ διὰ τὴν κατασκευὴν διαφόρων ἀντικειμένων. 2. Διὰ τὴν παρασκευὴν χρωμάτων. 3. Διὰ τὴν παρασκευὴν σαλικυλικοῦ ὀξέος καὶ φαρμάκων. 4. Ὡς ἰσχυρὸν ἀντισηπτικόν. 5. Διὰ τὴν παρασκευὴν πικρικοῦ ὀξέος.

Πικρικόν ὀξύ. Εἶναι 2,4,6-τρινιτροφαινόλη καὶ παρασκευάζεται διὰ νιτρώσεως τῆς φαινόλης:



Ἡ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως εἶναι μικρά, λόγῳ ὀξειδώσεως τῆς φαινόλης. Τὸ πικρικόν ὀξύ εἶναι κρυσταλλικόν κίτρινον σῶμα, εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, πικρῆς γεύσεως. Εἶναι ἰσχυρὸν ὀξύ καὶ σχηματίζει ἅλατα. Ὅπως δὲ τὰ πολυνιτροπαραγάγα εἶναι ἐκρηκτικόν.

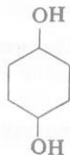
Χρησιμοποιεῖται: 1. Ὡς ἐκρηκτικὴ ὕλη, 2. διὰ τὴν θεραπείαν τῶν ἐγκαυμάτων καὶ 3. ὡς κίτρινον χρῶμα διὰ μέταξαν καὶ ἔριον.

3. Ὑδροκινόνη, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, καὶ πυρογαλλόλη, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$

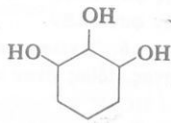
Ἡ ὑδροκινόνη εἶναι δισθενὴς φαινόλη, ἡ δὲ πυρογαλλόλη τρισθενής.

Ἡ πυρογαλλόλη λαμβάνεται ἀπὸ τὸ γαλλικόν ὀξύ διὰ θερμάνσεως (βλ. σελ. 177).

Τόσον ἡ ὑδροκινόνη ὅσον καὶ ἡ πυρογαλλόλη εἶναι ἰσχυρὰ ἀναγωγικὰ σῶματα καὶ χρησιμοποιοῦνται ὡς φωτογραφικοὶ ἐμφανισταί. Ἡ πυρογαλλόλη χρησιμοποιεῖται ἀκόμη διὰ τὴν βαφὴν τριχῶν. Ἄλ-



Ὑδροκινόνη



Πυρογαλλόλη

Ἄλ-καλικὸν διάλυμα τῆς πυρογαλλόλης ἀπορροφεῖ ταχέως τὸ ὀξυγόνον ἀπὸ μίγματος ἀερίων. Τοῦτο χρησιμοποιεῖται εἰς ἀναλύσεις ἀερίων, διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ποσότητος τοῦ ὀξυγόνου.

5. Βενζαλδεϋδη, C_6H_5CHO

Ἀπὸ τὰς ἀρωματικὰς καρβονυλικὰς ἐνώσεις (ἀλδεϋδας καὶ κετόνας) μεγάλον ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν αἱ ἀρωματικαὶ ἀλδεϋδαί. Διὰ τοῦ δρου ἀρωματικαὶ ἀλδεϋδαὶ ἐννοοῦμεν συνήθως τὰς ἐνώσεις, αἱ ὅποται περιέχουν τὴν ἀλδεϋδικὴν ὁμάδα, $-CH=O$, ἠνωμένην μὲ τὸν πυρῆνα. Ἡ σπουδαιότερα ἀρωματικὴ ἀλδεϋδη εἶναι ἡ βενζαλδεϋδη.

Εὐρίσκεται κυρίως ἠνωμένη εἰς τὸν γλυκοζίτην ἀμυγδαλίην, ὁ ὅποιος ἀπαντᾷ εἰς τὰ πικραμύγδαλα καὶ γενικῶς τοὺς πικροὺς πυρῆνας. Δι' ὕδρολύσεως τῆς ἀμυγδαλίνης μὲ τὸ ἐνζυμιον ἐμουλσίην, ἀλλὰ καὶ μὲ ὀξέα (βλ. σελ. 131), λαμβάνεται γλυκόζη, βενζαλδεϋδη καὶ ὕδροκυάνιον.

α) Βιομηχανικὴ παρασκευὴ

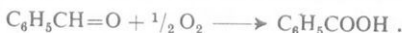
1. Ἀπὸ τὸ τολουόλιον δι' ὀξειδώσεως (σελ. 166).
2. Ἀπὸ διχλωροπαραγωγὸν τοῦ τολουολίου, $C_6H_5CHCl_2$, δι' ἐπιδράσεως ἀλκαλικῶν ἀντιδραστηρίων:



β) Φυσικαὶ καὶ χημικαὶ ιδιότητες

Εἶναι ἐλαιώδες ὑγρὸν, ἄχρουν, ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, διαλυτὸν εἰς ὀργανικοὺς διαλύτας. Ἔχει ὀσμὴν πικραμυγδάλων.

1. **Αὐτοξειδωσις.** Ἡ βενζαλδεϋδη, ὅταν ἐκτεθῆ εἰς τὸν ἀέρα, ἀπορροφεῖ ταχύτατα ὀξυγόνον καὶ ὀξειδοῦται πρὸς βενζοϊκὸν ὀξύ. Ἡ ἀντίδρασις καλεῖται αὐτοξειδωσις:



2. Ἡ βενζαλδεϋδη εἰς πολλὰς ἀντιδράσεις ὁμοιάζει μὲ τὰς ἀκύκλους ἀλδεϋδας. Οὕτως ἀνάγει ἀμμωνιακὸν διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου, δίδει ἀντίδρασιν προσθήκης μὲ $NaHSO_3$ κ. ἄ.

3. **Ἀντίδρασις CANNIZZARO.** Ἡ βενζαλδεϋδη, δι' ἐπιδράσεως ἀλκαλίων, ὑφίσταται ταυτοχρόνως ὀξειδωσιν καὶ ἀναγωγῆν. Ἀπὸ δύο μόρια τῶν ὀξειδοῦται εἰς βάρους τοῦ ἄλλου, τὸ ὅποιον ἀνάγεται:



Οὕτω τὸ ἥμισυ τῆς ποσότητος τῆς βενζαλδεϋδης ὀξειδοῦται πρὸς βενζοϊκὸν ὀξύ καὶ τὸ ἥμισυ ἀνάγεται πρὸς τὴν ἀρωματικὴν ἀλκοόλην βενζυλαλκοόλην, $C_6H_5CH_2OH$.

4. Δὲν πολυμερίζεται, ἐν ἀντιθέσει μὲ τὰς ἀκύκλους ἀλδεϋδας.

Ἡ βενζαλδεϋδη χρησιμοποιεῖται διὰ συνθέσεις ἄλλων σωμάτων, τὴν παρασκευὴν χρωμάτων καὶ εἰς τὴν ἀρωματοποιίαν.

6. Ἀρωματικά ὀξέα

Θὰ ἐξετάσωμεν ἐδῶ ὀξέα, τὰ ὅποια περιέχουν ἐν ἡ δύο —COOH ἀπ' εὐθείας ἠνωμένα εἰς τὸν πυρῆνα. Γενικῶς τὰ ὀξέα αὐτὰ διαφέρουν ὀλιγώτερον ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα ἄκυκλα ὀξέα παρ' ὅτι διέφερον ἄλλαι τάξεις ἀρωματικῶν ἐνώσεων ἀπὸ τὰς ἀντιστοιχοῦς ἀκύκλους. Οὕτως αἱ περισσότεραι ἰδιότητες εἶναι αἱ αὐταί.

Τρία ἀρωματικά ὀξέα (βενζοϊκόν, φθαλικόν καὶ σαλικυλικόν) ἔχουν μεγάλην βιομηχανικὴν σημασίαν, διότι χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν χρωμάτων καὶ φαρμάκων. Τὸ τέταρτον σπουδαῖον ἀρωματικόν ὀξύ, τὸ γαλλικόν ὀξύ, εἶναι πολὺ διαδεδομένον εἰς τὴν φύσιν, κυρίως εἰς τὴν ταννίνην.

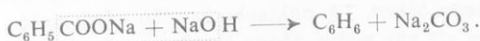
α) Βενζοϊκόν ὀξύ, C_6H_5COOH

Τὸ βενζοϊκόν ὀξύ εὐρίσκεται εἰς πολλὰ βάλαμα καὶ αἰθέρια ἔλαια. Εἰς ἐστῆρ του εἶναι συστατικόν τῆς ρητίνης βενζόης (ἐξ οὗ καὶ τὸ ὄνομα), ἐνῶ ἐτέρα ἐνωσίς του εὐρίσκεται εἰς τὰ οὖρα, ἰδιαιτέρως τῶν ἵππων καὶ τῶν ἀγελάδων.

Παρασκευή. 1. Ἀπὸ τὴν βενζαλδεϋδην δι' ὀξειδώσεως, ὡς εἶδομεν ($C_6H_5CH=O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_6H_5COOH$). 2. Ἀπὸ τὸ τολουόλιον δι' ὀξειδώσεως (σελ. 166). 3. Περισσότερον οἰκονομικὴ εἶναι ἡ μετατροπὴ τοῦ τολουόλιου εἰς τριχλωριωμένον παράγωγον, $C_6H_5CCl_3$, καὶ ἡ ὑδρόλυσις αὐτοῦ με ἀλκάλια :



Ἰδιότητες. Εἶναι λευκόν, κρυσταλλικόν σῶμα, ὀλίγον διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ. Σχηματίζει ἄλατα, ἐστέρας κλπ, ὅπως τὰ ἄκυκλα ὀξέα. Τὸ βενζοϊκόν νάτριον διὰ θερμάνσεως με NaOH δίδει βενζόλιον :

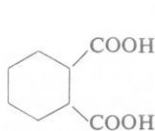


Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν παρασκευὴν CH_4 ἀπὸ CH_3COONa (σελ. 20).

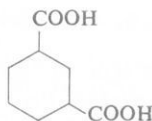
Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν χρωμάτων. Λόγω τῶν ἀντισηπτικῶν ἰδιοτήτων του χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν συντήρησιν τροφίμων, κυρίως δὲ χυμῶν φρούτων καὶ τομάτων.

β) Φθαλικόν ὀξύ

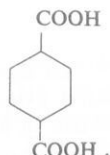
Τὰ ἀρωματικά δικαρβονικά ὀξέα, $C_6H_4(COOH)_2$, ὑπάρχουν εἰς τρεῖς ἰσομερεῖς μορφάς :



ὄρθο-
Φθαλικόν ὀξύ

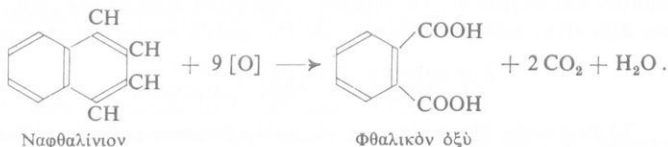


μετα-



παρα-

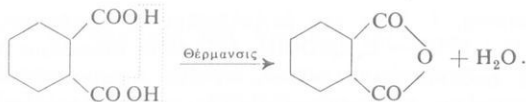
Τὸ φθαλικόν εἶναι τὸ *ο*-ἰσομερές καὶ τὸ μόνον, τὸ ὁποῖον παρουσιάζει ἐνδιαφέρον. Παρασκευάζεται ἀπὸ τὸ ναφθαλίνιον δι' ὀξειδώσεως:



Ναφθαλίνιον

Φθαλικόν ὀξύ

Εἶναι ἄχρουν, κρυσταλλικόν σῶμα, σχεδὸν ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ. Διὰ θερμάνσεως χάνει ἓν μόριον ὕδατος καὶ σχηματίζει τὸν **φθαλικὸν ἀνυδρίτην**:



Τὸ φθαλικόν ὀξύ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν πλαστικῶν ὑλών. Ὁ φθαλικὸς ἀνυδρίτης διὰ τὴν παρασκευὴν χρωμάτων.

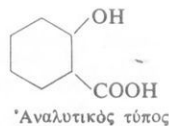
γ) Σαλικυλικόν ὀξύ, $\text{HO C}_6\text{H}_4\text{COOH}$
(κ. ἰτεύλικόν ὀξύ ἢ σπειραϊκόν ὀξύ)

Τὸ σαλικυλικόν καὶ τὸ γαλλικόν ὀξύ εἶναι ὑδροξυλιωμένα παράγωγα τῶν ἀρωματικῶν ὀξέων. Τὸ σαλικυλικόν ὀξύ εἶναι πολὺ διαδεδομένον εἰς τὴν φύσιν, τόσον ἐλεύθερον, ὅσον καὶ ὑπὸ μορφὴν παραγῶγων.

Παρασκευὴ. Τὸ ἅλας μὲ νάτριον (σαλικυλικόν νάτριον) παρασκευάζεται διὰ θερμάνσεως φαινολικοῦ νατρίου καὶ CO_2 εἰς 140° καὶ ὑπὸ πίεσιν:



Ἰδιότητες. Εἶναι ἄχρουν, κρυσταλλικόν σῶμα, ὀλίγον διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ. Ἔχει γεῦσιν γλυκόξινον καὶ δίδει ἰώδη χρῶσιν μὲ FeCl_3 (ἰδιότης φαινολῶν).



Χρήσεις. Χρησιμοποιείται ὡς ἀντισηπτικόν, ὡς συντηρητικόν τροφίμων καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν χρωμάτων. Κυρίως ὁμοῦ τὸ σαλικυλικὸν ὀξύ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν φαρμάκων. Τὰ φάρμακα αὐτὰ χρησιμοποιοῦνται ὡς **ἀντιρρευματικά, ἀντινευραλγικά** καὶ **ἀντιπυρετικά**. Ἐξ αὐτῶν τὰ σπουδαιότερα εἶναι τρία:

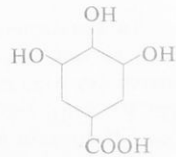
1. Τὸ **σαλικυλικὸν νάτριον**, $\text{HO C}_6\text{H}_4\text{COONa}$. Τοῦτο παρασκευάζεται ὡς εἶδομεν προηγουμένως καὶ χρησιμοποιεῖται κυρίως κατὰ τῶν ρευματισμῶν.

2. Ὁ **σαλικυλικὸς μεθυλεστήρ**, $\text{HO C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$. Εἶναι ὑγρὸν χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς ἐξωτερικὸν φάρμακον διὰ ρευματικὰς παθήσεις. Εἶναι τὸ κύριον συστατικὸν τοῦ sloans κ.ἄ.

3. Ἡ **ἀσπιρίνη**, $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$. Χρησιμοποιεῖται ὡς φάρμακον ἀντινευραλγικόν, ἀντιπυρετικόν καὶ παυσίπονον.

δ) Γαλλικὸν ὀξύ, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$

Τὸ γαλλικὸν ὀξύ εἶναι πολὺ διαδεδομένον εἰς τὴν φύσιν, κυρίως εἰς τὴν **ταννίνην** καὶ τὰς ἄλλας **δεψικὰς ὕλας**. Παρασκευάζεται δι' ὑδρολύσεως τῆς ταννίνης. Εἶναι στερεὸν κρυσταλλικόν, διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ. Εἶναι ἰσχυρὸν ἀναγωγικόν. Μὲ FeCl_3 δίδει κυανομέλαν ἴζημα καὶ ἐπὶ τῆς ιδιότητος αὐτῆς στηρίζεται ἡ παρασκευὴ τῆς μελάνης. Διὰ θερμάνσεως διασπᾶται πρὸς CO_2 καὶ πυρογαλλόλην:



*Αναλυτικὸς τύπος



Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν πυρογαλλόλης, μελάνης, χρωμάτων καὶ ἀντισηπτικῶν, ὅπως ἡ **δερματολόη** (ἄλας μὲ βισμούθιον). Παράγωγα τοῦ γαλλικοῦ ὀξέος εἶναι αἱ δεψικαὶ ὕλαι.

7. Δεψικαὶ ὕλαι

Αἱ δεψικαὶ ὕλαι ἀπαντοῦν εἰς τὰ φυτὰ καὶ ἔχουν τὰς ἐξῆς ιδιότητας:

1. Εἶναι ἄμορφοι κόνεις, εὐδιάλυτοι εἰς τὸ ὕδωρ, **στυφούσης** γεύσεως.

2. Μὲ FeCl_3 δίδουν **σκοτεινὰς χρώσεις** (κυανόμαυραι ἢ πράσιναι). Διὰ τοῦτο αἱ δεψικαὶ ὕλαι χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν μελάνης. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐπίσης ἐξηγεῖται ἡ μελάνωσις τῶν μαχαιρίων, ὅταν κόπτωμεν φρούτα, περιέχοντα δεψικὰς ὕλας (κυδώνια, μήλα κ.ἄ.).

3. **Καθιζάνουν μὲ λευκώματα καὶ ἀλκαλοειδῆ**. Αἱ δεψικαὶ ὕλαι ἀντιδρῶν μὲ λευκώματα καί, ἐὰν τὸ λευκῶμα εἶναι διαλυτὸν, ὅπως ἡ ζελατίνη καὶ τὸ λευκῶμα τοῦ ὄου, σχηματίζεται ὀγκῶδες ἴζημα διὰ προσθήκης διαλύματος δεψικῆς ὕλης. Διάφοροι ἀδιάλυτοι πρωτεΐναι, ὅπως τὸ ἀκατέργαστον δέρμα

(βύρσα) τῶν ζῶων, ὑφίστανται ἀλλοιώσεις, ὅταν βυθισθοῦν ἐντὸς διαλύματος δεσικῆς ὕλης καὶ μετατρέπονται εἰς δέρμα.

4. Ὑδρόλυσις τῶν δεσικῶν ὑλῶν. Ἐπιτυγχάνεται διὰ βρασμοῦ μὲ ἀλκάλια, τὰ δὲ προϊόντα τῆς ὑδρολύσεως εἶναι κυρίως γαλλικὸν ὀξύ καὶ σάκχαρα. Ἐν τούτοις μερικά δεσικά ὑλαὶ διασπῶνται μόνον διὰ συντήξεως μὲ ἀλκάλια καὶ τὰ προϊόντα ὑδρολύσεως εἶναι ἄλλα.

Ταννίνη. Ἡ ταννίνη εἶναι μία ἀπὸ τὰς σπουδαιότερας δεσικὰς ὕλας καὶ εὑρίσκεται εἰς τὰ διάφορα φρούτα καὶ τοὺς οἴνους, κυρίως τοὺς μελανοὺς.

Λαμβάνεται δι' ἐκχυλίσεως μὲ θερμὸν ὕδωρ ἀπὸ τὰς κηκίδας τῆς δρυός, δηλ. τὰ ἐξογκώματα, τὰ ὁποῖα σχηματίζονται ἐπὶ τῶν κλάδων τῆς δρυός ἀπὸ δῆγματα ἐντόμων, κυρίως τοῦ ἐντόμου ψηνός. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν βυρσοδεψίαν, διὰ τὴν παρασκευὴν μελάνης, ὡς στυπτικὸν φάρμακον εἰς τὴν Ἰατρικὴν καὶ εἰς τὴν βαφικὴν ὡς πρόστυμμα. Εἶναι σῶμα μεγάλου μοριακοῦ βάρους καὶ δι' ὑδρολύσεως δίδει γαλλικὸν ὀξύ καὶ γλυκόζην.

8. Βυρσοδεψία

Τὰ ἀκατέργαστα δέρματα (βύρσα), ἀφοῦ ἀπαλλαγοῦν τῶν τριχῶν καὶ τοῦ συνεκτικοῦ ἴστου, κατεργάζονται μὲ δεσικὰς ὕλας ἢ δεσικά ἐκχυλίσματα (ὑδατικά ἐκχυλίσματα δεσικῶν ὑλῶν), ἐπὶ πολὺν χρόνον (μερικὰς ἐβδομάδας μέχρι δύο ἔτη), ὅποτε ὀλίγον κατ' ὀλίγον μετατρέπονται εἰς κατεργασμένον δέρμα. Ἡ ἐργασία αὕτη καλεῖται **δέψις**.

Τὸ ἀκατέργαστον δέρμα εἶναι σκληρὸν καὶ εὐθραστον, εὐκόλως ἀλλοιοῦται καὶ προσβάλλεται ἀπὸ μικροοργανισμοὺς καὶ κυρίως εὐρωτομύκτης, ἐνῶ τὸ κατεργασμένον δέρμα, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται διὰ τῆς δέψεως, εἶναι μαλακόν, εὐκαμπτον, μὲ μεγάλην ἀντοχὴν καὶ δὲν ἀλλοιοῦται κατὰ τὴν παραμονήν. Αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν κατὰ τὴν δέψιν, δὲν εἶναι ἀκριβῶς γνωσταί. Ἡ δέψις ταχέως ἐπιτυγχάνεται καὶ μὲ ἄλλα τοῦ χρωμίου, κυρίως δι' ἐπανωδέρματα.

9. Μελάνη

Ἀπὸ τὰ διάφορα εἶδη μελάνης ἡ μελάνη διὰ ταννίνης (κυανόμαυρος) εἶναι ἡ γνωστοτέρα. Εἶναι μίγμα ἀπὸ τὰ ἐξῆς σώματα: 1. Διάλυμα ταννίνης ἢ γαλλικοῦ ὀξεός, 2. ἄλας δισθενοῦς σιδήρου, π.χ. FeCl_2 , 3. ὀλίγον HCl ἢ H_2SO_4 καὶ 4. ἀραβικὸν κόμμα. Τὸ μίγμα τοῦτο εἶναι σχεδὸν ἄχρσον, ὅπως τὸ ὕδωρ, διότι τὸ ὀξύ ἐμποδίζει τὴν ὀξειδωσιν τοῦ FeCl_2 . Ὄταν γράφωμεν, αἱ βασικαὶ ἐπιβαρύνσεις τοῦ χάρτου ἐξουδετερῶνουν τὸ ὀξύ, ὁ FeCl_2 ὀξειδοῦται ἀπὸ τὸ ὀξυγόνον τῆς ἀτμοσφαιρας πρὸς FeCl_3 , ὁ ὁποῖος δίδει κυανόμαυρον χρῶμα μὲ τὴν ταννίνην ἢ τὸ γαλλικὸν ὀξύ καὶ οὕτως ἐμφανίζεται τὸ γνωστὸν χρῶμα τῆς μελάνης. Διὰ νὰ διακρίνωμεν τὰ γράμματα κατὰ τὴν στιγμήν

της γραφής, προσθέτουμεν εἰς τὸ ἀρχικὸν μίγμα κυανοῦν χρῶμα, τὸ ὁποῖον καταστρέφεται βραδύτερον. Αἱ ἄλλα μελάναι στυλογράφων, ἐρυθρὰ μελάνη κλπ. εἶναι ἀπλῶς διαλύματα ὀργανικῶν χρωμάτων.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Συγκρίνατε τὴν χημικὴν συμπεριφορὰν τῶν φαινολῶν μὲ ἐκείνην τῶν ἀλκοολῶν ἀφ' ἐνὸς καὶ τῶν ὀργανικῶν ὀξέων ἀφ' ἑτέρου. Ποῖαι διαφοραὶ προκύπτουν ἀπὸ τὴν σύγκρισιν αὐτῆν;
2. Συγκρίνατε τὴν ἐπίδρασιν πυκνοῦ H_2SO_4 ἐπὶ οἰθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ φαινόλης.
3. Ποία ἡ ἐπίδρασις CO_2 ἐπὶ φαινολικοῦ νατρίου ἐν θερμῷ καὶ ὑπὸ πίεσιν;
4. Περιγράψατε δύο βιομηχανικὰς μεθόδους παρασκευῆς τῆς φαινόλης. Διατί ἡ φαινόλη εἶναι τόσο σπουδαῖον σῶμα τῆς χημικῆς βιομηχανίας;
5. Πῶς ἀνιχνεύονται αἱ φαινόλαι καὶ ποῖα ἄλλα σώματα δίδουν παρομοίας χρωστικὰς ἀντιδράσεις; Ποῖα παράγωγα τῶν φαινολῶν χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ἀρωματοποιῖαν;
6. Τί εἶναι ἀρωματικά ἀλκοόλαι; Ποία ἡ σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν, πῶς παρασκευάζεται καὶ ποῖον ὕδρογονάνθρακος εἶναι παράγωγον; Γράψατε τοὺς τύπους τῶν ἰσομερῶν πρὸς αὐτὴν φαινολῶν.
7. Ποία ἰδιότης ἐπιτρέπει τὴν χρησιμοποίησιν τῆς ὑδροκινόνης καὶ τῆς πυρογαλλόλης ὡς φωτογραφικῶν ἐμφανιστῶν; Ποῦ ἄλλοῦ χρησιμοποιεῖται ἡ πυρογαλλόλη;
8. Πρὸς πλήρη καθῆσιν 60 cm^3 ἀτμῶν ὀργανικῆς ἐνώσεως, ἀποτελουμένης ἐξ C, H καὶ O ἀπαιτοῦνται ἀκριβῶς $420\text{ cm}^3 O_2$, ὅτε παράγονται $360\text{ cm}^3 CO_2$ καὶ 180 cm^3 ὕδατῶν (ἄπαντες οἱ ὄγκοι ἐμετρήθησαν ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας). 9,4 g τῆς ἀνωτέρω ἐνώσεως νιτροῦνται, ὅτε τὸ βάρος τοῦτο αὐξάνει κατὰ 13,5 g. Ζητεῖται τὸ μοριακὸν βάρος τῆς σχηματισθείσης νιτροἐνώσεως. (Μηχανολ. Ε.Μ.Π.).
9. Ποῖα χλωροπαράγωγα τοῦ τολουολίου γνωρίζετε καὶ ποῦ χρησιμοποιοῦνται;
10. Ποῖα ἡ ἀντίδρασις CANNIZZARO καὶ ποῖα σώματα λαμβάνονται κατ' αὐτὴν ἀπὸ τὴν βενζαλδεῦδην; (Γεωπ. Παν. Θεσ.).
11. Δι' ἐπίδρασεως ἐπὶ 23,5 g φαινόλης περισσεΐας πυκνοῦ διαλύματος νιτρικοῦ ὀξέος καὶ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος παράγεται κρυσταλλικὴ ἐνώσις. α) Ποῖον τὸ ὄνομα, ὁ τύπος καὶ ποῖον τὸ βάρος τῆς λαμβανομένης ἐνώσεως, ὅταν ἡ ἀπόδοσις τῆς ἀνωτέρω ἀντιδράσεως εἶναι 85% τῆς θεωρητικῆς; β) Ἐὰν ἐπὶ τῆς ἀνωτέρω ἐνώσεως ἐπιδρῶσιν ποσοτικῶς διάλυμα ὕδροξειδίου τοῦ καλίου, ποῖον τὸ βάρος τοῦ λαμβανομένου προϊόντος; γ) Ἐὰν 0,458 g τῆς ἀνωτέρω παραχθείσης κρυσταλλικῆς ἐνώσεως καοῦν κατὰ τὰς μεθόδους τῆς ὀργανικῆς ἀναλύσεως καὶ ἀπομονωθῇ καταλλήλως τὸ ἐν τῷ μίγματι τῶν ἀερίων προϊόντων περιεχόμενον ἄζωτον, ποῖος ὁ ὄγκος τούτου εἰς θερμοκρασίαν 0° καὶ πίεσιν 1 Atm; (Τοπογρ. Ε.Μ.Π., 1961).
12. Ποῖα φάρμακα παρασκευάζονται ἐκ τοῦ σαλικυλικοῦ ὀξέος;
13. Ποῖα παράγωγα τοῦ γαλλικοῦ ὀξέος ἀπαντοῦν εἰς τὴν φύσιν;
14. Πῶς ἐξηγεῖται ἡ μελάνωσις τῶν μαχαιρίων κατὰ τὴν κοπὴν ὀρισμένων φρούτων;
15. Πῶς ὑδρολύονται αἱ δεμψικαὶ ὕλαι καὶ ποῖα τὰ προϊόντα ὑδρολύσεως αὐτῶν;
16. Ποῦ χρησιμοποιεῖται ἡ ταννίνη; Μὲ ποῖα σώματα γίνεται δέψις;
17. Ποῖα ἡ σύστασις τῆς μελάνης καὶ ποῦ ὀφείλεται τὸ χρῶμα αὐτῆς;
18. Νὰ εὐρεθῇ τὸ βάρος τῶν σωμάτων, τὰ ὁποῖα λαμβάνονται διὰ θερμάνσεως 4,25 g γαλλικοῦ ὀξέος. (Ὀδοντιατρ. Παν. Θεσ., 1961).
19. Ἐπὶ 2 kg 2,4-δινιτροφαινόλης ἐπιδρῶμεν μὲ πυκνὸν νιτρικὸν ὀξύ. Ποῖον βάρος πικρικοῦ ὀξέος λαμβάνεται, ὅταν ἡ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως εἶναι 0,80 τῆς θεωρητικῆς τοιαύτης; (Κτηνιατρ. Παν. Θεσ., 1960.).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΧΙΥ

Ἄνιλίνη — Χρώματα

Αἱ ἀρωματικά ἄμῖναι, ὅπως καὶ αἱ ἄκυκλοι, διαιροῦνται εἰς τρεῖς τάξεις: Πρωτοταγεῖς ἄμῖναι, π.χ. $C_6H_5NH_2$, ἀνιλίνη.

Δευτεροταγεῖς ἄμῖναι, π.χ. $(C_6H_5)_2NH$, διφαινυλαμίνη.

Τριτοταγεῖς ἄμῖναι, π.χ. $(C_6H_5)_3N$, τριφαινυλαμίνη.

Ἄπὸ αὐτὰς ἡ ἀνιλίνη εἶναι ἡ σπουδαιότερα.

1. Ἄνιλίνη, $C_6H_5NH_2$

α) Παρασκευὴ

Ἡ ἀνιλίνη εὐρίσκεται εἰς τὴν λιθανθρακόπισσαν, ἐκ τῆς ὁποίας καὶ λαμβάνεται. Σήμερον παρασκευάζεται βιομηχανικῶς ἀπὸ τὸ νιτροβενζόλιον δι' ἀναγωγῆς μὲ σίδηρον καὶ ὑδροχλωρικὸν ὄξυ (πρβλ. σελ. 168):



β) Ἰδιότητες

Εἶναι ἄχρουν, ἐλαιῶδες ὑγρὸν, ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ. Κατὰ τὴν παραμονὴν εἰς τὸν ἀέρα ἐρυθραίνεται.

Βασικαὶ ἰδιότητες τῆς ἀνιλίνης. Ἡ ἀνιλίνη εἶναι ἀσθενῆς βάσις ἐν συγκρίσει μὲ τὴν μεθυλαμίνην, CH_3NH_2 (ἀρωματικὸς χαρακτήρ). Διαλύεται εὐκόλως εἰς ἀραιὰ ἀνόργανα ὀξέα, π.χ. HCl , ὑπὸ σχηματισμὸν ἄλατος, π.χ. $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ (ὑδροχλωρικὸν ἄλας τῆς ἀνιλίνης).

Ἐπίδρασις νιτρώδους ὀξέος — Διαζώτωσις. Ἡ ἀνιλίνη διαφέρει ἀπὸ τὰς ἄκυκλους ἄμῖνας καὶ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν μὲ νιτρώδες ὄξυ. Ἐνῶ πρωτοταγῆς ἄκυκλος ἄμῖνη, π.χ. ἡ CH_3NH_2 , μὲ νιτρώδες ὄξυ δίδει ἀλκοόλην καὶ ἄζωτον (σελ. 147—148), δι' ἐπιδράσεως νιτρώδους ὀξέος ἐπὶ τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἄλατος τῆς ἀνιλίνης εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν λαμβάνεται διαζωνιακὸν ἄλας:



Ἡ ἀντίδρασις καλεῖται **διαζώτωσις**. Εἶναι ἀπαραίτητον ἡ θερμοκρασία νὰ διατηρητῆ χαμηλή, διότι ἄλλως καὶ τὸ νιτρώδες ὄξυ καὶ τὸ διαζωνιακὸν ἄλας διασπῶνται.

Τὰ διαζωνιακὰ ἄλατα εἶναι τόσον εὐπαθῆ καὶ εὐδιάσπαστα, ὥστε εἶναι σχεδὸν ἀδύνατον νὰ τὰ λάβωμεν ὡς στερεὰ δι' ἐξατμίσεως τοῦ διαλύματος.

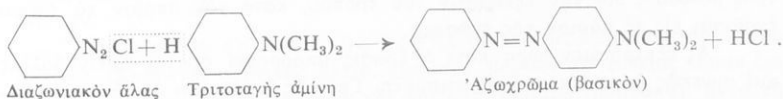
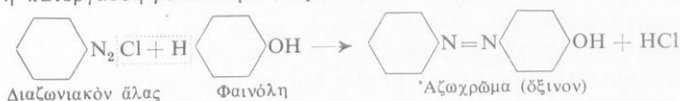
Διὰ τοῦτο εἰς τὰς διαφόρους ἀντιδράσεις χρησιμοποιοῦνται τὰ διαλύματα τῶν διαζωνιακῶν ἀλάτων, ὅπως παρασκευάζονται, χωρὶς νὰ ἀπομονωθοῦν.

γ) Ἀντιδράσεις τῶν διαζωνιακῶν ἀλάτων

1. Ἀντικατάστασις τῆς ὁμάδος $-N_2Cl$ ἀπὸ $-OH$. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ βρασμοῦ τοῦ διαλύματος τοῦ διαζωνιακοῦ ἁλατος, ὅποτε λαμβάνονται φαινόλαι (μέθοδος παρασκευῆς φαινολῶν):



2. Σύζευξις τῶν διαζωνιακῶν ἀλάτων. Ἀζωχρώματα. Ἡ σπουδαιότερα χρησιμοποίησις τῶν διαζωνιακῶν ἀλάτων εἶναι διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ἀζωχρωμάτων (χρωμάτων τῆς ἀνιλίνης). Τὰ ἀζωχρώματα παρασκευάζονται διὰ συζεύξεως τῶν διαζωνιακῶν ἀλάτων με φαινόλας ἢ ἀμίνιας καὶ παράγωγα αὐτῶν. Ἡ σύζευξις λαμβάνει χώραν, ὅταν φαινόλη ἢ ἀρωματικὴ ἀμίνη κατεργασθῇ με διάλυμα διαζωνιακοῦ ἁλατος:



Ἄλλαι χρήσεις τῆς ἀνιλίνης. Ἡ ἀνιλίνη ἐκτὸς τῆς χρησιμοποίησεώς της διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ἀζωχρωμάτων, χρησιμοποιεῖται ἐπίσης διὰ τὴν παρασκευὴν φαρμάκων, ὅπως ἡ ἀντιφεβρίνη. Αὕτη παρασκευάζεται ἀπὸ τὴν ἀνιλίνην διὰ θερμάνσεως με δξικὸν δξύ. Ἡ ἀντιφεβρίνη χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντιπυρετικὸν φάρμακον.

2. Χρώματα

Ἐπάρχουν, ὡς γνωστὸν, διαφόρου μήκους κύματος ἠλεκτρομαγνητικὰ ἀκτινοβολία (ὑπέρυθρος, ὄρατῆ, ὑπεριώδης κ.ἄ.). Τὸ ὄρατὸν φῶς περιλαμβάνει ἀκτινοβολίας με μήκη κύματος ἀπὸ 4.000 μέχρις 7.500 Å περίπου. Τὸ ὄρατὸν λευκὸν φῶς τοῦ ἡλίου π.χ. περιέχει ὄλα αὐτὰ τὰ μήκη κύματος. Ὅταν ὁμοσ τοιοῦτον λευκὸν φῶς διέλθῃ διὰ μέσου ὄρισμένων ὄργανικῶν οὐσιῶν, κυρίως εἰς ὕγρὰν κατάστασιν ἢ διαλύματα, τότε ἀπορροφοῦνται ὄρισμένα ἀπὸ τὰ ἀνωτέρω μήκη κύματος καὶ οὕτω τὸ διερχόμενον φῶς συνίσταται μόνον ἀπὸ ὄρισμένην, στενωτέραν περιοχὴν μηκῶν κύματος. Τοιοῦτον φῶς δὲν εἶναι πλέον λευκόν, ἀλλὰ χρωματισμένον, ἔνεκα δὲ τούτου καὶ ἡ οὐσία ἐμφανίζεται χρωματισμένη. Π.χ. φῶς με μήκη κύματος 4.000—4.250 Å εἶναι ἰώδες.

Εάν λοιπόν ουσία απορροφή όλα τα μήκη κύματος της όρατης περιοχής πλην των άνωτέρω, θα εμφανίζεται ιώδης. Εάν επιτρέπη την διέλευσιν περισσότερων χρωμάτων, θα εμφανίζεται με το χρώμα, το προκύπτουν διά της αναμίξεως των χρωμάτων τούτων. Γενικώς το χρώμα, το όποιον εμφανίζει ή ουσία, είναι το συμπληρωματικόν της περιοχής του φάσματος, την όποιαν αυτή απορροφεί.

Αί περισσότεραι δμως οργανικαί ενώσεις είναι άχροοι και σχηματίζουν άχρα διαλύματα, τὰ όποια φαίνεται ώσάν να μη απορροφούν το φώς. Τουτό όμως είναι μόνον φαινομενικόν, επειδή ή περιοχή του όρατου φωτός είναι στενή και περιωρισμένη. Είς την πραγματικότητα δλαι αί οργανικαί ενώσεις απορροφούν ακτινοβολίας, αί πλείσται δμως έξ αυτών απορροφούν ακτινοβολίας μικροτέρου μήκους κύματος των 4.000 Å (υπεριώδης περιοχή) και ούτως εμφανίζονται άχροοι.

Σχέσις μεταξύ χρώματος και συντάξεως. Όπως δλαι αί ιδιότητες, ούτω και ή απορρόφησης ακτινοβολιών εξαρτάται κυρίως από την σύνταξιν της οργανικής ενώσεως και μάλιστα ύπάρχει τόσον στενή εξάρτησις, ώστε ή λεπτομερής μελέτη της απορροφήσεως ακτινοβολιών, κυρίως δέ τὰ απορροφούμενα μήκη κύματος, αποτελούν μίαν από τὰς καλύτερας και πλέον συγχρόνους μεθόδους διά την εξεύρεσιν του τρόπου, κατά τον όποιον τὰ άτομα ένονται είς το μόριον της ενώσεως.

Άς εξετάσωμεν τώρα πότε ή ένωσις απορροφεί ορατάς ακτινοβολίας και συνεπώς εμφανίζεται χρωματισμένη. Γενικώς ισχύει ότι *δέν υπάρχει χρωματισμένη οργανική ένωσις, μη περιέχουσα είς το μόριόν της διπλούς δεσμούς και μάλιστα, όχι μόνον μεταξύ άνθράκων, >C=C<, αλλά και >C=O* (καρβονύλιον), >C=N-, -N=N- (άζωμάς), -N=O, -NO₂ (νιτρομάς) κ.ά. Οί διπλοί αυτοί δεσμοί καλούνται **χρωμοφόροι ομάδες** και άλλοτε μία, άλλοτε περισσότεραι τοιαύται ομάδες έντός του μορίου έχουν ως αποτέλεσμα να εμφανίζεται ή ένωσις **χρωματισμένη**. Τουτό δμως δέν άρκει διά να είναι ή ένωσις **χρώμα**, να δύναται δηλαδή να βάψη άλλας ουσίας, π.χ. ύφασματα. Πρέπει να περιέχη ακόμη έτεραν ομάδα, την **αυξόχρωμον ομάδα**, ικανήν να σχηματίξη άλατα και να επιτυχάνη ούτω την προσκόλλησιν του χρώματος επί της βαφομένης ίνός. Τοιαύται ομάδες είναι είτε *δ ξ ι ν ο ι*, π.χ. το ύδροξύλιον, -OH, ή σουλφονική ομάς, -SO₃H, είτε *β α σ ι κ α ί*, π.χ. ή άμινική ομάς, -NH₂, ή -N(CH₃)₂ κ.ά. Αναλόγως προκύπτουν χρώματα *δ ξ ι ν ο υ* ή *β α σ ι κ ο υ* χαρακτήρος.

Παραδείγματα: Το βενζόλιον, C₆H₆, είναι *ά χ ρ ο ο υ ν*. Το νιτροβενζόλιον, C₆H₅NO₂, είναι χρωματισμένον *κ ι τ ρ ι ν ο ν*, δέν δύναται δμως ακόμη να βάψη τὰς ίνας. Η *ο*-νιτροφαινόλη, C₆H₄(OH)NO₂, είναι επίσης *κ ι τ ρ ί ν η*, δύναται δμως και να βάψη, είναι δηλ. *χ ρ ώ μ α*. Άλλα παραδείγματα είναι τὰ δύο άζωχρώματα, τὰ όποια είδομεν. Περιέχουν ως χρωμοφόρον ομάδα την

—N=N— και ως αυξόχρωμον το —OH (δξινον) η την —N(CH₃)₂ (βασικην).

Μωβεϊνη και πικρικόν δξύ, τὰ πρῶτα συνθετικά χρώματα. Τὰ πρῶτα χρησιμοποιηθέντα χρώματα ἦσαν ἀνόργανα, εὐρισκόμενα ἔτοιμα εἰς τὴν φύσιν (ῶχρα, κιννάβαρι, σανδαράχη κ.ἄ.). Βραδύτερον ἐχρησιμοποιήθησαν και ὀργανικά χρώματα, ὅπως τὸ Ἰνδικόν (λουλάκι) φυτικῆς προελεύσεως και ἡ πορφύρα ζωικῆς. Τὰ πρῶτα συνθετικά χρώματα ἦσαν ἡ μωβεϊνη και τὸ πικρικόν δξύ. Ἡ μωβεϊνη παρεσκευάσθη τυχαίως τὸ 1856 ἀπὸ τὸν Ἄγγλον χημικόν W. H. PERKIN (1838—1907), ἔκτοτε δὲ παρεσκευάσθη μέγας ἀριθμὸς συνθετικῶν χρωμάτων, τὰ ὅποια, ἐναντι τῶν παλαιῶν φυσικῶν χρωμάτων, εἶναι καθαρώτερα και εὐθηνότερα, με μέγας ἀριθμὸν χρωμάτων και ἀποχρώσεων, ἀκόμη δὲ ὠραιότερα και σταθερώτερα τῶν φυσικῶν.

Μὲ τὸν ὄρον σταθερότης τοῦ χρωματος ἐννοοῦμεν νὰ μὴ ἀλλοιοῦται, νὰ μὴ «κόβη», ὅπως συνήθως λέγεται, με τὴν ἐπίδρασιν τοῦ φωτός, τοῦ ἀέρος, τοῦ ἰδρώτος και κατὰ τὸ πλύσιμον. Εἰς τὸ τελευταῖον τοῦτο δύο παράγοντες ἐπιδρῶν, τὸ ὕδωρ και ὁ σάπων.

Κατάταξις και διαίσεις τῶν χρωμάτων. Ἀναλόγως τῆς χημικῆς συστάσεως τὰ χρώματα διαιροῦνται εἰς πολλὰς τάξεις, ἀπὸ τὰς ὁποίας αἱ γνωστότεραι εἶναι : 1. Τὰ ἀζωχρώματα, 2. τὰ χρώματα θείου διὰ βαμβυκερά ὑφάσματα, 3. τὰ χρώματα ἀλιζαρίνης και 4. τὰ ἰνδικοειδῆ, ἀνάλογα πρὸς τὸ ἰνδικόν.

Ἀναλόγως τοῦ τρόπου τῆς βαφῆς ἔχομεν τὰς ἐξῆς κατηγορίας χρωμάτων : Ὁρισμένα, σχετικῶς ὀλίγα, χρώματα βάφουν ἀπ' εὐθείας τόσον ζωικὰς ἴνας (ἔριον, μέταξαν), ὅσον και φυτικὰς τοιαύτας (βάμβακα), ἀνευ τῆς χρησιμοποιήσεως βοηθητικοῦ μέσου (ἀπ' εὐθείας βάφοντα ἢ οὐσιαστικά χρώματα). Ἡ προσκόλλησις τῶν χρωμάτων τούτων ἐπὶ τῶν ἰνῶν γίνεται κυρίως διότι, λόγω τῶν κολλοειδῶν τῶν ἰδιοτήτων, προσροποῦνται ὑπὸ τῶν ἰνῶν, σχηματίζοντα μετ' αὐτῶν στερεὰ διαλύματα.

Τὰ περισσότερα χρώματα ὅμως δὲν βάφουν κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον. Ἡ προσκόλλησις τῶν ἐπὶ τῶν ἰνῶν γίνεται συνήθως διὰ σχηματισμοῦ ἁλατος μετὰ τοῦ χρωματος και τῆς ἰνός, τοῦτο δὲ ἐπιτυγχάνεται κατὰ διάφορον τρόπον διὰ τὰς ζωικὰς και φυτικὰς ἴνας. Αἱ ζωικαὶ ἴνες, ὅπως τὸ ἔριον και ἡ μέταξα, εἶναι πρωτεῖναι, τῶν ὁποίων, ὅπως εἶδομεν (σελ. 150), τὰ κύρια συστατικά εἶναι ἀμινοξέα, διαθέτοντα τόσον δξίνους, ὅσον και βασικάς ἰδιότητας. Αἱ ζωικαὶ ἴνες συνεπῶς δύνανται νὰ σχηματίσουν ἅλατα και συνεπῶς νὰ βαφοῦν τόσον με βασικά, ὅσον και με δξίνα χρώματα. Αἱ φυτικαὶ ἴνες ὅμως, ὅπως ὁ βάμβαξ, εἶναι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον κυτταρίνη, μὴ διαθέτουσα δξίνους ἢ βασικὰς ὁμάδας, μὴ δυναμένη συνεπῶς νὰ σχηματίσῃ ἅλατα με τὰ χρώματα αὐτά. Διὰ νὰ βαφῆ συνεπῶς ὁ βάμβαξ με βασικά χρώματα, εἶναι ἀπαραίτητον νὰ ἀποκτήσῃ προηγουμένως δξίνους ἰδιότητας. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται συνήθως διὰ κατεργασίας του με ταννίνην, ἡ ὁποία εἶναι

παράγωγον του γαλλικού οξέος (σελ. 178). Διά να βαφεί αφ' ετέρου ο βάμβαξ με οξίνα χρώματα, πρέπει να αποκτήσει βασικές ιδιότητες και τούτο επιτυγχάνεται δι' έμβραπίσεώς του, πρό της βαφής, εις διαλύματα αλάτων του Al, Cr, Fe ή Sn (προστούματα). Τα άλατα αυτά πρέπει να υδρολύονται ευκόλως, δίδοντα υδροξειδία (βάσεις) των άνωτέρω μετάλλων, έναποτιθέμενα επί των ινών. Ταύτα με τά οξίνα χρώματα σχηματίζουν άλατα αδιάλυτα, προσκεκολλημένα επί των ινών. Τα χρώματα, τά όποια βάφουν κατ' αυτόν τόν τρόπον, καλούνται χρώματα προστύψεως. Τοιούτον χρώμα είναι ή **άλιζαρίνη** (σελ. 167), ή όποία μάλιστα, αναλόγως του χρησιμοποιουμένου άλατος, δίδει και διαφόρους αποχρώσεις.

Τέλος έχομεν τά χρώματα αναγωγής, τά όποια είναι αδιάλυτα εις τό ύδωρ. Διά να βάψωμεν άνάγομεν τά χρώματα αυτά προς άχρόους, αλλά διαλυτάς ένώσεις (λευκοένώσεις), δι' αυτών διαποτιζομεν τάς ίνας, ακολουθως δέ δι' εκθέσεως εις τόν άερα επιτυγχάνομεν τήν οξειδωσιν της λευκοένωσης ύπό του οξυγόνου, όποτε επανασηματίζεται τό χρώμα επί της ίνός. Τοιούτον χρώμα είναι τό **ινδικόν**.

"Όλα τά χρώματα δέν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθοϋν διά κάθε ύφανσιμον ύλην. Χρώματα π.χ. τά όποια άπαιτοϋν ισχυρώς άλκαλικόν λουτρόν δέν χρησιμοποιούνται δι' έριον και μετάξαν, διότι αί ύλαι αύται, ως πρωτεΐναι, διαλύονται εις τά άλκάλια.

Τέλος τά χρώματα, εκτός της βαφής ινών και ύφασμάτων, χρησιμοποιούνται και διά τήν παρασκευήν μελανών, ως δείκται εις τήν 'Αναλυτικήν Χημείαν, διά τόν χρωματισμόν τροφίμων και άνατομικών παρασκευασμάτων κ.ά.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Πώς διαχωρίζεται εις τά συστατικά του μίγμα βενζολίου, φαινόλης και άνιλίνης ; Εις ποίον προΐόν περιέχεται τοιούτον μίγμα ;

2. Έάν έχετε ύδωρ, υδροχλωρικόν οξύ, νιτρικόν οξύ,θεικόν οξύ, σίδηρον, νιτρώδες νάτριον και βενζόλιον, ποίας άρωματικής συνθέσεις δύνασθε να πραγματοποιήσετε ;

3. Πόσα g νιτροβενζολίου άπαιτοϋνται διά τήν παρασκευήν 1 kg άνιλίνης ; Πόσα g σιδήρου και πόσα cm³ υδροχλωρικου οξέος, πυκνότητος 1,19 g/cm³ και περιεκτικότητος 36,5% εις HCl, άπαιτοϋνται διά τήν αναγωγήν του νιτροβενζολίου τούτου ; Πόσος όγκος αερίου υδρογόνου θά παρήγετο εκ του σιδήρου και του οξέος τούτου ;

4. Τι καλείται διαζώτωσις ; Να γραφή ή χαρακτηριστική αντίδρασις.

(Ίατρ. Παν. Θεσ., 1960. Γεωπ. Παν. Θεσ., 1960. Ίατρ. Παν. Θεσ., 1963).

5. Τι καλούνται χρώματα ; Ποία ή διαφορά χρωμάτων και χρωματισμένων ένώσεων ; Τι καλούνται λευκοένώσεις ; Ποία τά πρώτα συνθετικώς παρασκευασθέντα χρώματα ;

(Μαθημ. Παν. Θεσ.).

6. Τι είναι άζωχρώματα και πώς παρασκευάζονται ;

7. Ποσότης άνιλίνης καίεται τελείως εις περίσσειαν άερος. Τα άέρια προΐοντα της καύσεως, μετά ξήρανσιν, περιέχουν 82% κατ' όγκον άζωτον. Ζητείται ή επί τοις % περίσσεια του κατά τήν καθσιν χρησιμοποιηθέντος άερος. Σύστασις άερος O₂ : N₂ = 1 : 4 κατ' όγκον.

(Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1963).



ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XV

Διάφορα σπουδαία φυσικά προϊόντα

1. Ύδραρωματικά ένωσησις

Αί ύδραρωματικά ένωσησις εἶναι ύδρογονωμένα παράγωγα τῶν ἀρωματικῶν ένωσησων καὶ μάλιστα εἴτε πλήρως ύδρογονωμένα, ὅποτε μεταπίπτομεν εἰς παράγωγα τοῦ κυκλοεξανίου (σελ. 50), εἴτε μερικῶς ύδρογονωμένα, ὅποτε ἔχομεν ἀκορέστους κυκλικὰς ένωσησις με̄ ἑξαμελῆ δακτύλιον (βλ. π.χ. τύπον με̄ δύο διπλοῦς δεσμοῦς εἰς σελ. 163). Αἱ ύδραρωματικά ένωσησις ἀνήκουσιν εἰς τὰς ἀλεικυκλικὰς ένωσησις, δηλ. ὁμοιάζουσιν με̄ τὰς ἀκύκλους ένωσησις καὶ δὲν ἐμφανίζουσιν ἀρωματικὸν χαρακτήρα. Οὕτω τὸ κυκλοεξανίον ὁμοιάζει με̄ τοὺς ἀκύκλους κεκορεσμένους ύδρογονάνθρακας. Τὰ μερικῶς ύδρογονωμένα παράγωγα ὁμοιάζουσιν με̄ τὰς ἀκορέστους ἀκύκλους ένωσησις, π.χ. τὸ αἰθυλένιον. Εἰς τὰς ύδραρωματικὰς ένωσησις ἀνήκουσιν μερικαὶ σπουδαῖαι τάξεις σωμάτων, ὅπως τὰ τερπένια, αἱ ρητῖναι κ.ά.

α) Τερπένια

Τὰ τερπένια ἢ τερπενικά σώματα εἶναι ένωσησις με̄ δέκα ἄτομα ἄνθρακος, αἱ ὁποῖαι εὐρίσκονται κυρίως εἰς τὰ φυτά. Περιέχουσιν εἴτε ἀνοικτὴν ἄλυσιν, ὅποτε ἀνήκουσιν εἰς τὰς ἀκύκλους ένωσησις, εἴτε ἑξαμελῆ δακτύλιον, ὅποτε ἀνήκουσιν εἰς τὰς ύδραρωματικὰς ένωσησις. Πάντως ἢ μία τάξις μετατρέπεται εὐκόλως εἰς τὴν ἄλλην, φαίνεται δὲ ὅτι ὑπάρχουσιν καὶ γενετικαὶ σχέσεις μεταξὺ τῶν. Τὰ τερπενικά σώματα διαιροῦνται εἰς δύο τάξεις: Τὰ κυρίως τερπένια καὶ τὰς καμφουράς.

1. Τὰ κυρίως τερπένια εἶναι ύδρογονάνθρακες τοῦ γενικοῦ τύπου $C_{10}H_{16}$, οἱ ὁποῖοι εὐρίσκονται εἰς πολλὰ αἰθέρια ἔλαια, κυρίως τὰ λαμβανόμενα ἀπὸ τὰ ἔσπεριδοειδῆ. Εὐρίσκονται ἐπίσης εἰς τὸ τερβινθέλαιον καὶ εἰς ἄλλας ὕλας τῶν κωνοφόρων δένδρων. Εἶναι ὑγρά, πολλὰκις με̄ εὐχάριστον ὄσμην.

2. Καμφουραί. Εἶναι ὀξυγονοῦχοι ένωσησις, κυρίως ἄλκοόλαι καὶ κετόναι, τῶν τύπων $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$. Εἶναι συνήθως στερεά, χαρακτηριστικῆς ὄσμης καὶ πτητικὰ.

Τερβινθέλαιον, $C_{10}H_{16}$ (κ. νέφτι). Με̄ τομάς εἰς τὸν φλοιὸν τῶν κωνοφόρων καὶ κυρίως τῶν πεύκων λαμβάνεται κίτρινον, παχύρρευστον ὑγρὸν, τὸ

όποιον καλείται **ρητίνη** ή **τερεβινθίνη** και τὸ ὅποιον κατὰ τὴν παραμονὴν στερεοποιεῖται. Ἡ ρητίνη χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ρητινίου οἴνου (ρετσίνα) καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ τερεβινθελαιίου. Τὸ τερεβινθέλαιον λαμβάνεται ἀπὸ τὴν ρητίνην δι' ἀποστάξεως (ἀπλῆς ἢ παρουσίᾳ ὕδατος). Εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς διαλύτης εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν ἐλαιοχρωμάτων καὶ βερνικίων καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν καμφορᾶς. Τὸ παραμένον εἰς τὸν ἀποστακτῆρα ὑπόλειμμα ἀπὸ τὴν ρητίνην, μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ τερεβινθελαιίου, καλεῖται **κολοφώνιον**. Εἶναι στερεὸν ἄμορφον σῶμα, διαφανές, εὐθραυστον, ἀνοικτοκίτρινον ἕως καστανόν, ἀναλόγως τῆς διαρκείας τῆς ἀποστάξεως τῆς ρητίνης, καὶ ἄοσμον.

Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν ρητινοσαπῶνων καὶ βερνικίων, εἰς μικρὰ ποσὰ δὲ διὰ τὴν ἐπάλειψιν τοῦ τόξου τῶν ἐγχόρδων ὀργάνων.

Καμφορά, $C_{10}H_{16}O$. Εἶναι κετόνη, λαμβάνεται δὲ δι' ἀποστάξεως παρουσίᾳ ὕδατος τοῦ ξύλου τῆς *καμφορᾶς τῆς φαρμακευτικῆς*, φυτοῦ τὸ ὅποιον ἀπαντᾷ εἰς τὴν Φορμόζαν. Σήμερον παρασκευάζεται συνθετικῶς ἀπὸ τὸ τερεβινθέλαιον κατὰ μεγάλην ποσά. Εἶναι λευκόν, κρυσταλλικόν σῶμα, μὲ πολὺ χαρακτηριστικὴν ὀσμήν, πτητικόν καὶ εὐκόλως ἐξαχνούμενον. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν καταπολέμησιν τοῦ σκώρου, ὡς φάρμακον καρδιοτονωτικόν, ὑπὸ μορφήν ἐλαιώδους διαλύματος, καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν κελλουλοΐτου (σελ. 141).

β) Αἰθέρια ἔλαια

Τὰ αἰθέρια ἔλαια εἶναι ἐνώσεις ἐλαιώδεις, χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς (συνήθως εὐχάριστου), αἱ ὁποῖαι ἀπαντοῦν εἰς τὰ φυτὰ (φύλλα, ἄνθοι, καρποὶ κλπ.). Λαμβάνονται ἀπὸ τὰ διάφορα μέρη τοῦ φυτοῦ εἴτε δι' ἐκχυλίσεως μὲ κατάλληλα διαλυτικά, εἴτε δι' ἀποστάξεως παρουσίᾳ ὕδατος. Εἶναι σῶματα πτητικὰ καὶ ὡς ἐκ τούτου διακρίνονται ἀπὸ τὰ συνήθη ἔλαια κατὰ τὸ ὅτι κηλὶς αἰθερίου ἐλαίου ἐξαφανίζεται ἐντὸς ὀρισμένου χρόνου, λόγῳ τῆς πτητικότητός του, ἐνῶ κηλὶς συνήθους ἐλαίου εἶναι μόνιμος. Τὰ αἰθέρια ἔλαια εἶναι κυρίως μίγματα τερπενικῶν σωμάτων, πολλάκις ὅμως περιέχουν καὶ σῶματα ἄλλων τάξεων. Αἱ ἰδιότητες καὶ ἡ σύστασις τῶν σωμάτων αὐτῶν εἶναι παραπλήσιαι καὶ συνεπῶς ὁ διαχωρισμὸς τῶν εἶναι δύσκολος. Χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ἀρωματοποιίαν, τὴν φαρμακευτικὴν, τὴν ζαχαροπλαστικὴν κλπ.

Ὅπως εἶδομεν (σελ. 119), τὰ **τεχνητὰ αἰθέρια ἔλαια** χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν ἀναπλήρωσιν τῶν φυσικῶν, δὲν ἀνήκουν ὅμως εἰς τὰ τερπενικά σῶματα, ἀλλὰ εἶναι ἐστέρες μέσων καὶ κατωτέρων ὀξέων μὲ μέσας ἀλκοόλας.

γ) Ρητίναι

Αί ρητίναι είναι φυτικά εκκρίματα στερεά ή ημίρρευστα. Είναι σώματα άμορφα, κίτρινα έως καστανά, άδιάλυτα εις τὸ ὕδωρ, διαλυτά εις ὀργανικούς διαλύτες. Ἔχουν ὑαλώδη λάμψιν καὶ ὑαλώδη θραυσιν. Μερικαὶ σπυδαῖαι ρητίναι εἶναι τὸ **κολοφώνιον**, τὸ **ἤλεκτρον** (κεχριμπάρι), ἡ **βενζόη** τοῦ μοσχολιβάνου καὶ ἡ **μαστίχη**, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται διὰ μάσησιν, διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ὁμωνύμου ἡδυότου καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν βερνικίων.

δ) Βάλσαμα, κόμμεα καὶ κομμορητίναι

Τὰ βάλσαμα εἶναι διαλύματα ρητινῶν εις αἰθέρια ἔλαια. Π.χ. ἡ ρητίνη τῶν πεύκων εἶναι βάλσαμον καὶ ὄχι ἀπλή ρητίνη, ἀφοῦ εἶναι διάλυμα κολοφωνίου (καθαυτὸ ρητίνη) εις τερεβινθέλαιον (αἰθέριον ἔλαιον).

Τὰ κόμμεα εἶναι καὶ αὐτὰ φυτικά εκκρίματα ἄμορφα, ἀνήκουν ὁμως εις τοὺς ὕδατάνθρακας καὶ χρησιμοποιοῦνται ἀπὸ τὰ φυτὰ διὰ τὴν κάλυψιν πληγῶν.

Αἱ κομμορητίναι εἶναι μίγματα ρητινῶν καὶ κόμμεων, π.χ. τὸ **ὀλίβανον** (λιβάνι), τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται διὰ θυμιάσεις.

2. Ἄλκαλοειδῆ

Μὲ τὸν ὄρον ἄλκαλοειδῆ ἐννοοῦμεν σώματα ἀζωτοῦχα, βασικά, τὰ ὁποῖα ἀπαντοῦν εις τὰ φυτὰ. Τὸ ὄνομά των προέρχεται ἀπὸ τὰς βασικὰς τῶν ιδιότητας (ἀνάλογα τρόπον τινὰ πρὸς τὰ ἀλκάλια). Εὐρίσκονται εις τὰ φυτὰ, κυρίως τῆς τάξεως τῶν δικοτυληδόνων, ἠνωμένα μὲ ὀργανικὰ ὀξεῖα (γαλακτικόν, ὀξαλικόν κ.ἄ.) ἢ εις μερικὰς περιπτώσεις καὶ ὡς γλυκοζῖται. Τὰ περισσότερα εἶναι ἄχρσα στερεά, ἂν καὶ μερικά εἶναι ὑγρά, ὅπως ἡ νικοτίνη, μερικά δὲ ἔχουν ἑλαφρὸν κίτρινον χρῶμα. Εἶναι, ἐκτὸς ὀλίγων ἐξαιρέσεων, ἀδιάλυτα εις τὸ ὕδωρ, διαλυτά εις ὀργανικούς διαλύτες καὶ, καθὼς εἶναι σώματα βασικά, ἐνοῦνται μὲ τὰ ὀξεῖα καὶ σχηματίζουν ἅλατα διαλυτά εις τὸ ὕδωρ. Τὰ ἅλατα αὐτὰ, κυρίως μὲ HCl καὶ H₂SO₄, χρησιμοποιοῦνται γενικῶς εις τὴν φαρμακευτικὴν, διότι πολλὰ ἄλκαλοειδῆ ἔχουν θεραπευτικὴν δρᾶσιν, εις μεγάλα ποσὰ ὁμως ὅλα εἶναι δηλητηριώδη. Τὰ περισσότερα ἄλκαλοειδῆ εἶναι πολὺπλοκοὶ ἑτεροκυκλικαὶ ἐνώσεις. Αἱ βασικαὶ τῶν ιδιότητες ὀφείλονται κυρίως εις τὴν παρουσίαν τοῦ ἀζώτου, τὸ ὁποῖον λαμβάνει μέρος εις τὴν κατασκευὴν ἑτεροκυκλικοῦ δακτυλίου (ἑτεροάτομον). Τὰ σπουδαιότερα ἄλκαλοειδῆ εἶναι τὰ ἑξῆς :

Κινίνη. Λαμβάνεται ἀπὸ τὸν φλοιὸν τῆς *κίνας* καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς φάρμακον ἀντιπυρετικόν καὶ κυρίως ἀνθελονοσιακόν.

Κοκαΐνη, άτροπίνη, πιλοκαρπίνη. Ἡ κοκαΐνη λαμβάνεται ἀπὸ τὰ φύλλα τῆς *κόκκας* καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς τοπικὸν ἀναισθητικόν.

Ἡ άτροπίνη ἀπὸ τὰς ρίζας τῆς *άτρούπον* καὶ ἡ πιλοκαρπίνη ἀπὸ τὰ φύλλα τοῦ *πιλοκάροπον*. Τὰ δύο αὐτὰ ἀλκαλοειδῆ χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ὀφθαλμολογίαν, ἡ μὲν άτροπίνη διότι διευρύνει τὴν κόρην τοῦ ὀφθαλμοῦ (μυδρίασις), ἡ δὲ πιλοκαρπίνη διότι τὴν σμικρύνει (μύσις).

Μορφίνη, κωδεΐνη, ἥρωϊνη. Τὸ ὄπιον, δηλ. ὁ ἀπεξηραμμένος ὀπὸς τῆς *μήκονος* (κ. ἀφιόνι), περιέχει πολλὰ ἀλκαλοειδῆ, ἀπὸ τὰ ὁποῖα τὰ σπουδαιότερα εἶναι ἡ μορφίνη καὶ ἡ κωδεΐνη. Ἡ μορφίνη δίδεται ὡς κατευναστικόν, ἀναλγητικόν καὶ ναρκωτικόν φάρμακον εἰς πολὺ μικρὰς ποσότητας. Παρατεταμένη ὁμως χρῆσις δημιουργεῖ ἔθισμὸν (μορφινομανεῖς), ὁ ὁποῖος προκαλεῖ ἀπίσχανσιν, κατάρπτωσιν σωματικὴν καὶ ψυχικὴν καὶ τελικῶς θάνατον. Ἡ κωδεΐνη δίδεται ὡς καταπραυντικόν τοῦ σπασμωδικοῦ βηχός. Ἡ ἥρωϊνη τέλος δὲν εὑρίσκεται εἰς τὴν φύσιν, ἀλλὰ εἶναι συνθετικόν προϊόν, τὸ ὁποῖον παρασκευάζεται ἀπὸ τὴν μορφίνη καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς ναρκωτικόν.

Νικοτίνη, στρυχνίνη, καφεΐνη. Ἡ νικοτίνη λαμβάνεται ἀπὸ τὸν καπνὸν καὶ δὲν ἔχει φαρμακευτικὴν χρησιμοποίησιν. Εὑρίσκει ἐφαρμογὴν εἰς τὴν καταπολέμησιν ἐντόμων καὶ παρασίτων. Ἡ στρυχνίνη, ἀπὸ τὰ σπέρματα τοῦ *στρούχνου* χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν καταπολέμησιν ποντικῶν καὶ ἄλλων ἐπιβλαβῶν μικρῶν ζώων, ἀλλὰ καὶ ὡς διεγερτικόν τοῦ νευρικοῦ συστήματος. Τέλος ἡ καφεΐνη ἀπὸ τὸν καφέ καὶ τὸ τέϊον χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς διεγερτικόν τοῦ νευρικοῦ συστήματος καὶ τῆς καρδίας, εἶναι δὲ καὶ διουρητικόν.

3. Βιταμῖναι — Ὅρμόναι — Ἐνζύμα

α) Βιταμῖναι

Ὡς γνωστὸν αἱ τρεῖς τάξεις τῶν θρεπτικῶν ὑλῶν εἶναι τὰ λίπη, οἱ ὕδατάνθρακες καὶ τὰ λευκώματα, αἱ ὁποῖαι, περιεχόμεναι εἰς τὴν τροφήν, διατηροῦν τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σώματος εἰς τὸ κανονικὸν ἐπίπεδον, ἀναπληρῶνουν τὰ φθειρόμενα συστατικά τοῦ ὀργανισμοῦ καὶ χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν κανονικὴν ἀνάπτυξιν τῶν νεαρῶν ὀργανισμῶν. Διὰ τὴν ἀναπλήρωσιν τῶν συστατικῶν τοῦ ὀργανισμοῦ χρησιμοποιοῦνται κυρίως τὰ λευκώματα, ἐνῶ τὰ λίπη καὶ οἱ ὕδατάνθρακες καίονται ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ καὶ παρέχουν ἐνέργειαν. Τὸ ποσὸν τῶν θερμίδων, τὸ ὁποῖον εἶναι ἀπαραίτητον διὰ τὸν ὀργανισμόν, κυμαίνεται ἀπὸ 2500–3000 kcal τὴν ἡμέραν, ἀναλόγως τῆς ἡλικίας, τοῦ φύλου, τοῦ ὕψους, τοῦ βάρους, τῆς ἐργασίας, τοῦ κλίματος κλπ. Τὸ ποσὸν ὁμως αὐτὸ τῶν θερμίδων δὲν ἀρκεῖ νὰ παρέχεται ἀπὸ μίαν τάξιν θρεπτικῆς ὑλης, π.χ. μόνον ἀπὸ λίπος, ἀλλὰ πρέπει νὰ δίδονται καὶ αἱ τρεῖς τάξεις

τῶν θρεπτικῶν ὑλῶν εἰς κατάλληλον ἀναλογίαν, ἐπὶ πλέον δὲ εἶναι ἀπαραίτητος ἡ λήψις μετὰ τῆς τροφῆς ὕδατος καὶ ἀνοργάνων ἀλάτων, τὰ ὁποῖα, χωρὶς νὰ εἶναι θρεπτικά ὑλαί, συντελοῦν εἰς τὴν κανονικὴν θρέψιν, συντήρησιν καὶ ἀνάπτυξιν τοῦ ὀργανισμοῦ.

Πολλὰ ἐν τούτοις προσεκτικὰ πειράματα ἔδειξαν ὅτι ἡ τροφή ἐνὸς ζώου δύναται νὰ περιεχῇ ὅλα τὰ ἀπαραίτητα θρεπτικά ὑλικά εἰς καθαρὰν μορφήν (καθαρὸν λίπος, καθαροὶ ὕδατάνθρακες καὶ λευκώματα, ὕδωρ καὶ ἀνόργανα ἄλατα) καὶ ὁμως τὸ ζῶον νὰ μὴ ἀναπτύσσεται, ἀλλὰ νὰ ἀσθενῇ καὶ τέλος νὰ καταλήγῃ εἰς τὸν θάνατον. Ἐάν ὁμως προστεθοῦν εἰς τὴν τροφήν του ἐλάχιστα ποσὰ ὀρισμένων οὐσιῶν, ἡ θρέψις του γίνεται κανονικὴ καὶ τὸ ζῶον ἐπιζῆ. Ὁ Πολωνοαμερικανὸς βιοχημικὸς C. FUNK (1884–1967) ἐκάλεσε τὰς οὐσίας αὐτὰς **βιταμίνας** (1912). *Αἱ βιταμῖναι λοιπὸν εἶναι ὀργανικαὶ ἐνώσεις ἀπαραίτητοι διὰ τὴν κανονικὴν ἀνάπτυξιν καὶ τὴν διατήρησιν τῆς ζωῆς τοῦ ἀνθρώπου καὶ τῶν ζῴων, ὁ ὀργανισμὸς τῶν ὁποίων δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ τὰς συνθέσῃ. Αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι δραστικαὶ εἰς ἐλάχιστα ποσὰ καὶ δὲν ἀποδίδουν ἐνέργειαν εἰς τὸν ὀργανισμὸν οὔτε χρησιμοποιοῦνται ὡς οἰκοδομικοὶ λίθοι αὐτοῦ, ἀλλὰ εἶναι ἀπαραίτητοι διὰ τὴν μετατροπὴν τῆς ἐνεργείας καὶ τὴν ρυθμίσιν τοῦ μεταβολισμοῦ τῶν συστατικῶν τοῦ ὀργανισμοῦ.*

Σύνταξις. Περισσότεραι ἀπὸ 15 βιταμῖναι εἶναι σήμερον γνωσταί, ἐκ τῶν ὁποίων αἱ περισσότεραι εἶναι ἑτεροκυκλικαὶ ἐνώσεις. Παρὰ τὴν ὀνομασίαν τῶν (ἀμίναι), ὅληναι μόνον περιέχουν ἄζωτον. Ὅλων σχεδὸν τῶν βιταμινῶν εἶναι γνωστὸς ὁ συντακτικὸς τύπος, αἱ περισσότεραι δὲ ἔχουν παρασκευασθῆ συνθετικῶς καὶ ὑπάρχουν καθαραὶ εἰς τὸ ἐμπόριον, ὥστε νὰ δύναται νὰ ληφθοῦν ἀνεξαρτήτως τροφῆς.

Ἄβιταμινώσεις. Αἱ ποσότητες τῶν βιταμινῶν, αἱ ὁποῖαι εἶναι ἀπαραίτητοι ἡμερησίως, εἶναι πολὺ μικραί. Διὰ τὸν ἄνθρωπον κυμαίνονται ἀπὸ 0,002–100 mg, ἀναλόγως τῆς βιταμίνης. Τὰ ποσὰ αὐτὰ αὐξάνονται ἐπὶ ἀναρρώσεως, ἐγκυμοσύνης κλπ., εἶναι ὁμως τόσον μικρά, ὥστε εἶναι προφανές ὅτι αἱ βιταμῖναι δὲν ἔχουν θρεπτικὴν ἀξίαν. Ἡ ἔλλειψις μιᾶς βιταμίνης προκαλεῖ βλάβην τοῦ ὀργανισμοῦ (**ἄβιταμίνωσιν**), μὲ χαρακτηριστικὰ συμπτώματα δι' ἐκάστην βιταμίνην. Κοινὸν χαρακτηριστικὸν σύμπτωμα δι' ὅλας τὰς ἄβιταμινώσεις εἶναι ἡ ἀνακοπή τῆς αὐξήσεως τοῦ ὀργανισμοῦ. Ἡ ἄβιταμίνωσις ὀδηγεῖ τελικῶς εἰς τὸν θάνατον. Χαρακτηριστικὰ παραδείγματα εἶναι ἡ νόσος *beri-beri* (*πολυνευροΐτις*) ἡ ὁποία παρετηρήθη εἰς τὴν Ἰαπωνίαν, ὅταν ἐτρέφοντο μὲ ἀποφλοιωμένην ὄρυζαν, καὶ τὸ *σχορβοῦτον*, τὸ ὁποῖον παρετηρήθη εἰς πολιτορκίας, ἐξερευνηθεῖς καὶ γενικῶς ὅταν οἱ ἄνθρωποι ἐτρέφοντο μὲ ξηρὰν τροφήν. Κατὰ κανόνα αἱ ἄβιταμινώσεις θεραπεύονται διὰ χορηγήσεως τῆς καταλλήλου βιταμίνης ἢ τροφῆς, ἡ ὁποία νὰ περιέχῃ τὴν βιταμίνην, ὡς ὄρυζα μετὰ τοῦ φλοιοῦ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ *beri-beri* καὶ νωπὴ τροφή εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ *σχορβοῦτου*.

Όνομασία και διαίρεσις τῶν βιταμινῶν. Αἱ βιταμῖναι διακρίνονται μὲ γράμματα τοῦ λατινικοῦ ἀλφαβήτου, εἰς τὰ ὅποια πολλάκις προστίθεται καὶ ἀριθμητικὸς δείκτης, ὅταν ὑπάρχουν περισσότεραι συγγενεῖς βιταμῖναι, π.χ. βιταμίνη C, βιταμίνη B₁, βιταμίνη B₆ κλπ. Αἱ βιταμῖναι ἔχουν ἐπίσης ἐμπειρικὰ ὀνόματα, τὰ ὅποια σχετίζονται συνήθως μὲ τὰς ἀντιστοίχους ἀβιταμινώσεις. Οὕτως ἡ βιταμίνη C καλεῖται καὶ ἀσκορβικόν ὄξύ, διότι ἡ ἔλλειψις τῆς προκαλεῖ *σχορβοῦτον*, ἡ βιταμίνη D₃ λέγεται καὶ ἀντιραχίτικη βιταμίνη, διότι ἡ ἔλλειψις τῆς προκαλεῖ *ραχίτιδα*.

Αἱ βιταμῖναι διαιροῦνται εἰς δύο τάξεις: Τὰς *ὕδατοδιαλυτάς*, αἱ ὁποῖαι διαλύονται εἰς τὸ ὕδωρ καὶ τὰς *λιποδιαλυτάς*, αἱ ὁποῖαι διαλύονται εἰς τὰ λίπη καὶ εἰς τὰ διαλυτικὰ τῶν λιπῶν (βενζίνη, αἰθέρ, CS₂ κλπ.). *Με σπουδαιότεραι λιποδιαλυταὶ βιταμῖναι εἶναι αἱ A, D, E, K.*

Αἱ βιταμῖναι εἶναι πολὺ διαδεδομέναι εἰς τὴν φύσιν, ὥστε αἱ ἀνάγκαι τοῦ ὀργανισμοῦ καλύπτονται πλήρως. Αἱ σπουδαιότεραι πηγαὶ βιταμινῶν εἶναι τὸ μουρουνέλαιον, ἡ ζύμη, τὰ ἔσπεριδοειδῆ, ἡ πιπεριά κ.ἄ. Βιταμινῶν δὲν ἔχει ἀνάγκην μόνον ὁ ἄνθρωπος, ἀλλὰ καὶ τὰ ζῶα, καθὼς καὶ κατώτεροι ζωικοὶ ὀργανισμοὶ καὶ μικροὶ ὀργανισμοί. Αἱ σπουδαιότεραι βιταμῖναι εἶναι αἱ ἑξῆς:

1. Βιταμίνη A (ἄξηροφθόλη) καὶ βιταμίνη D₂ (καλσιφερόλη). Εὐρίσκονται καὶ αἱ δύο εἰς τὰ ἥπατέλαια (μουρουνέλαιον), τὸ βούτυρον, τὸ γάλα κ.ἄ. Ἡ ἔλλειψις τῆς A προκαλεῖ *βλάβας τῶν ὀφθαλμῶν καὶ τήλωσιν*, ἡ ἔλλειψις τῆς D *ραχίτιδα*.

2. Όμάς βιταμινῶν B. Ἡ βιταμίνη B₁ (θειαμίνη) εὐρίσκεται εἰς τὸν φλοιὸν τῆς ὀρύζης καὶ τὴν ζύμην καὶ ἡ ἔλλειψις τῆς προκαλεῖ *πολυνευρίτιδα*. Ἡ βιταμίνη B₂ (ριβοφλαβίνη) εὐρίσκεται εἰς τὴν ζύμην, τὸ γάλα καὶ τὰ οὖρα. Ἀβιταμίνωσις: *Δερματικαὶ παθήσεις*. Ἡ βιταμίνη B₆ (πυριδοξίνη) εὐρίσκεται εἰς τὴν ζύμην. Ἀβιταμίνωσις: *Δερματίτιδες*. Ἡ βιταμίνη B₁₂ εὐρίσκεται εἰς τὸ ἥπαρ. Ἀβιταμίνωσις: *Ἀναιμία*. Τὸ νικοτιναμίδιον εὐρίσκεται εἰς τὴν ζύμην. Ἀβιταμίνωσις: *Πελλάγρα*. Ὁ ινositης εὐρίσκεται εἰς τὴν ζύμην καὶ τὰ ἔσπεριδοειδῆ. Ἀβιταμίνωσις: *Δερματικαὶ παθήσεις*.

3. Βιταμίνη C (ἀσκορβικόν ὄξύ). Εὐρίσκεται εἰς τὰ ἔσπεριδοειδῆ, τὰ λαχανικά καὶ τὴν πιπεριά. Ἀβιταμίνωσις: *Σχορβοῦτον*.

4. Βιταμίνη E (τοκοφερόλη). Ἀπαντᾷ εἰς τὰ φύτρα καὶ τὸ ἥπαρ. Ἀβιταμίνωσις: *Βλάβαι τῶν γεννητικῶν ὀργάνων*.

5. Βιταμίνη H (βιοτίνη). Εὐρίσκεται εἰς τὴν ζύμην καὶ τὰ ὄα. Ἀβιταμίνωσις: *Δερματικαὶ παθήσεις*.

6. Βιταμίνη K (φυλλοκινόνη). Εὐρίσκεται εἰς τὰ φύλλα καὶ διαφόρους μικροὶ ὀργανισμούς. Ἀβιταμίνωσις: *Λίμορραγία*.

β) Όρμόναι

Διαφορά βιταμινών και όρμονών. Αί όρμόναι είναι και αὐταί ἀπαραίτητοι διὰ τὴν κανονικὴν λειτουργίαν τοῦ ζωικοῦ ὄργανισμοῦ, διακρίνονται ὁμως ἀπὸ τὰς βιταμῖνας κατὰ τὸ ὅτι αἱ όρμόναι σχηματίζονται ἐντὸς τοῦ ὄργανισμοῦ, ἐνῶ αἱ βιταμῖναι δὲν συντίθενται ἀπὸ τὸν ὄργανισμόν, ἀλλὰ εἰσάγονται ἐξωθεν διὰ τῆς τροφῆς. Ἐν τούτοις σαφῆς διάκρισις μεταξύ βιταμινῶν καὶ όρμονῶν δὲν ὑπάρχει, διότι πολλάκις τὸ αὐτὸ σῶμα δύναται νὰ εἶναι βιταμίνη δι' ἓν εἶδος ζώου (δηλ. εἰσαγόμενον ἐξωθεν διὰ τῆς τροφῆς) καὶ όρμόνη δι' ἄλλο (σχηματιζόμενον ἐντὸς τοῦ ὄργανισμοῦ). Οὕτω τὸ ἀσκορβικόν ὄξύ διὰ τὸν ἄνθρωπον, τοὺς ἄνθρωποειδεῖς πιθήκους καὶ τὰ ἰνδικὰ χοιρίδια εἶναι βιταμίνη, διὰ τὰ ἄλλα εἶδη τῶν ζῶων εἶναι όρμόνη.

Παραγωγή τῶν όρμονῶν. Ἀδένες ἔσω ἐκκρίσεως. Αἱ όρμόναι σχηματίζονται ἀπὸ ἀδένας τοῦ ὄργανισμοῦ, οἱ ὅποιοι καλοῦνται **ἐνδοκρινεῖς** ἢ **ἀδένες ἔσω ἐκκρίσεως**, διότι δὲν ἔχουν ἐξοδόν. Ἀπὸ τοὺς ἀδένας αὐτοὺς αἱ όρμόναι παραλαμβάνονται διὰ τοῦ αἵματος καὶ μεταφέρονται εἰς τὰ σημεῖα τοῦ ὄργανισμοῦ, εἰς τὰ ὅποια θὰ δράσουν. Οὕτως αἱ όρμόναι δρῶν μακρὰν τοῦ σημείου τῆς παραγωγῆς των. Οἱ σπουδαιότεροι ἐνδοκρινεῖς ἀδένες τοῦ ἀνθρώπου εἶναι: 1. Ἡ **ὑπόφυσις**, 2. ὁ **θυροειδῆς ἀδήν**, 3. οἱ **παραθυροειδεῖς ἀδένες**, 4. τὸ **πάγκρεας** (κυρίως αἱ νησίδες LANGERHANS), 5. τὰ **ἐπινεφρίδια** καὶ 6. οἱ **ἀδένες τοῦ γεννητικοῦ συστήματος**.

Χημικὴ ἔρευνα τῶν όρμονῶν. Βλάβαι. Αἱ όρμόναι εἶναι ἐξαιρετικῶς πολὺπλοκα σῶματα καὶ ἡ μελέτη πολλῶν ἐξ αὐτῶν καθυστερεῖ, ὡς τῶν όρμονῶν τῆς ὑποφύσεως, λόγῳ τῆς πρωτεϊνικῆς των φύσεως. Πολλῶν όρμονῶν ὁμως ἔχουν εὐρεθῆ οἱ συντακτικοὶ τύποι καὶ πολλοὶ ἐπίσης παρεσκευάσθησαν συνθετικῶς.

Ἡ μὴ καλὴ λειτουργία τῶν ἀδένων προκαλεῖ χαρακτηριστικὰς βλάβας τοῦ ὄργανισμοῦ ἀναλόγους πρὸς τὰς ἀβιταμινώσεις. Καὶ μάλιστα βλάβας προκαλεῖ ὄχι μόνον ἡ ἔλλειψις, ἀλλὰ καὶ ἡ ὑπερπαραγωγή τῶν όρμονῶν. Κατωτέρω δίδονται αἱ σπουδαιότεραι όρμόναι ἐξ ἐκάστου ἀδένος καὶ ἡ δράσις των.

1. **Υπόφυσις.** Εἶναι ὁ σπουδαιότερος ὄλων τῶν ἀδένων, διότι αἱ όρμόναι αὐτῆς ρυθμίζουν τὴν λειτουργίαν τῶν περισσοτέρων ἐκ τῶν ἄλλων ἀδένων. Ἐπίσης ρυθμίζουν τὸ ὕψος κλπ. Αἱ σπουδαιότεραι όρμόναι τῆς ὑποφύσεως εἶναι ἡ **όρμόνη αὐξήσεως**, ἡ **θυροτρόπος** καὶ ἡ **γοναδοτρόπος όρμόνη**. Ἡ ἀνώμαλος λειτουργία τῆς ὑποφύσεως προκαλεῖ *γίγαντισμόν, ἀκρομεγαλίαν καὶ βλάβας τῶν ἄλλων ἀδένων*.

2. **Θυροειδῆς ἀδήν.** Ἐκκρίνει τὴν **θυροξίνην**, ἡ ὅποια ρυθμίζει τὸν μεταβολισμόν. Ἡ ἔλλειψις τῆς προκαλεῖ *κρετινισμόν*, ἡ δὲ περίσσεια αὐτῆς τὴν *νόσον τοῦ BASEDOW*.

3. Παραθυρεοειδείς αδένες. Έκκρίνουν την παραθυρεοϊδίνη (παραθορμόνη), η οποία ρυθμίζει την ανταλλαγή του ασβεστίου. Νόσος προκαλούμενη από ανώμαλον λειτουργίαν είναι η *τετανία*.

4. Νησιδές του LANGERHANS (πάγκρεας). Έκκρίνουν την ινσουλίνη, η οποία ρυθμίζει την αφομοίωσιν του σακχάρου. Νόσος: *Διαβήτης*.

5. Έπινεφρίδια. Το μὲν ἔσωτερικὸν τῶν ἐπινεφριδίων ἐκκρίνει τὴν ἄδρεναλίνην, ὃ δὲ φλοιὸς τῶν ἐπινεφριδίων τὰς κορτικοστερόνας καὶ τὴν κορτιζόνην. Αἱ ὁρμόναι αὐταὶ ρυθμίζουν τὴν πίεσιν τοῦ αἵματος καὶ ἡ νόσος, ἣ ὁποία προκαλεῖται ἀπὸ τὴν μὴ καλὴν λειτουργίαν τῶν ἐπινεφριδίων εἶναι ἡ νόσος τοῦ ADDISON.

6. Ἀδένες τοῦ γεννητικοῦ συστήματος. Οἱ αδένες οὗτοι ἐκκρίνουν τὰς σεξουαλικὰς ὁρμόνας, αἱ ὁποῖαι διαιροῦνται εἰς δύο τάξεις: Τὰς ἀρρενορμόνας καὶ τὰς σεξουαλικὰς ὁρμόνας τῶν θηλέων. Ἐκ τῶν ἀρρενορμονῶν σπουδαιότερα εἶναι ἡ τεστοστερόνη, ἣ ὁποία ἐκκρίνεται ἀπὸ τοὺς ὄρχεις καὶ ρυθμίζει τὴν ἰκανότητα ἀναπαραγωγῆς. Αἱ σεξουαλικά ὁρμόναι τῶν θηλέων εἶναι κυρίως δύο: Ἡ οἰστραδιόλη τῶν ὠθηκῶν, προκαλοῦσα πᾶχυνσιν τοῦ βλεννογόνου τῆς μήτρας, ἣ ὁποία προηγείται τῆς ἐμμήνου ρύσεως ἢ τῆς ἐγκυμοσύνης καὶ ἡ προγεστερόνη τοῦ ὠχροῦ σωματίου, ἣ ὁποία προκαλεῖ τὴν προσκόλλησιν τοῦ γονιμοποιηθέντος ὠαρίου ἐπὶ τοῦ βλεννογόνου τῆς μήτρας. Ἡ μὴ κανονικὴ παραγωγή τῆς προγεστερόνης προκαλεῖ ἀποβολὴν τοῦ ὠαρίου. Πάντως τὸ κοινὸν χαρακτηριστικὸν ὅλων τῶν σεξουαλικῶν ὁρμονῶν εἶναι ὅτι καθορίζουν τὰ δευτερεύοντα γινώσματα τοῦ φύλου.

γ) Φυτοορμόναι

Αἱ φυτοορμόναι ἢ αὐξίνας εἶναι ἀπαραίτητοι διὰ τὴν κανονικὴν ἀνάπτυξιν τῶν φυτῶν. Τὰ σώματα αὐτὰ συντιθέμενα ἀπὸ τὰ φυτά, εἰσάγονται εἰς τοὺς ζωικοὺς ὀργανισμοὺς διὰ τῶν φυτικῶν τροφῶν καὶ ἀποβάλλονται διὰ τῶν οὐρῶν, ἀπὸ τὰ ὁποῖα δύνανται καὶ νὰ ἀπομονωθοῦν. Ἡ ἀνωτερότης τῆς κόπρου ὡς λιπάσματος, ἐναντι τῶν χημικῶν λιπασμάτων, ἀποδίδεται εἰς τὴν παρουσίαν ἐντὸς αὐτῆς τοιούτων φυτοορμονῶν.

Περὶ τῶν φαρμάκων ἢ ἐνζύμων βλ. σελ. 67—69.

δ) Βιοκαταλύται

Ἐπὶ τὸ ὄνομα αὐτὸ ὠρισμένοι ἐννοοῦν τὰς τρεῖς τάξεις τῶν βιταμινῶν, ὁρμονῶν καὶ ἐνζύμων. Πράγματι ὑπάρχει, ὡς εἶδομεν, στενὴ σχέσηις μεταξὺ ἐνζύμων καὶ βιταμινῶν, ἀφοῦ αἱ τελευταῖαι ἀποτελοῦν εἰς πολλὰς περιπτώσεις τὸ συνένζυμον (τὸ δρῶν συστατικὸν τοῦ ἐνζύμου). Ἐφ' ἑτέρω σα-

φής διάκρισις μεταξύ βιταμινών και ὁρμονῶν δὲν ὑπάρχει. Ἀπομένει νὰ εὐρεθῇ σχέσις μεταξύ ἐνζύμων καὶ ὁρμονῶν, ἡ ὁποία πιθανῶς ὑπάρχει, ἀλλὰ δὲν ἔχει ἀκόμη διαπιστωθῆ. Οὕτω δικαιολογεῖται ἡ ἐνιαία ὀνομασία **βιοκαταλύται**, ἡ ὁποία ἀκριβῶς θέλει νὰ ὑποδηλώσῃ τὴν σχέσιν τῶν τριῶν τάξεων καὶ τὴν ἀναλογίαν αὐτῶν πρὸς τοὺς ἀνοργάνους καταλύτας.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Μὲ ποίας ὀργανικὰς ἐνώσεις ὁμοιάζουν αἱ ὕδραρωματικά;
2. Ποία ἢ προέλευσις, ἢ παρασκευὴ καὶ αἱ ἐφαρμογαὶ τοῦ τερεβινθελαιίου; Ποῖον τὸ μετ' αὐτοῦ συμπαρασκευαζόμενον σῶμα καὶ ποῖα υἱ ἐφαρμογαὶ αὐτοῦ;
(Μηχανολ. Ε.Μ.Π., 1959).
3. Τί εἶναι ἀπὸ ἀπόψεως συντάξεως ἡ κρμφοιρά; Ἀπὸ ποῖον σῶμα παρασκευάζεται συνθετικῶς καὶ ποῦ χρησιμοποιεῖται;
4. Πῶς θὰ διακρίνεται ἐὰν ἐλαιώδης κηλὶς προῆλθεν ἀπὸ αἰθέριον ἔλαιον ἢ σύνηθες ἔλαιον; Τί εἶναι τὰ τεχνητὰ αἰθέρια ἔλαια;
5. Τί εἶναι ἀλκαλοειδῆ, ποῖα ἢ προέλευσις αὐτῶν καὶ ποῖα ἔχουν θεραπευτικὰς ιδιότητες;
(Μαθημ. Παν. Θεσ.).
6. Δίδεται ὁ μοριακὸς τύπος τῆς ὕδροχλωρικῆς κινίνης $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ καὶ τῆς διθεικῆς κινίνης $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$. Νὰ εὐρεθῇ ἡ περιεκτικότης εἰς ἀλκαλοειδὲς ἐκάστου ἁλατος.
(Ἱατρ. Παν. Θεσ., 1961).
7. Ποῖα τὰ ἀπαραίτητα συστατικά μιᾶς πλήρους τροφῆς;
8. Πῶς ἄλλως καλοῦνται ἡ θειαμίνη, ἡ ριβοφλαβίνη καὶ ἡ καλσιφερόλη;
(Γεωπ. Παν. Θεσ., 1963).
9. Τί εἶναι ὁρμόνοι καὶ ποῖα ἡ φυσιολογικὴ λειτουργία των; Ἀναφέρατε τὰς κυριωτέρας ὁρμόνας, ἀπὸ ποῦ παράγονται καὶ ποίας νόσους προκαλεῖ ἡ μὴ κανονικὴ παραγωγή των;
(Φαρμ. Παν. Θεσ.).
10. Εἰς ποίους ὀργανισμοὺς συντίθεται τὸ ἄσκορβικὸν ὀξύ καὶ πῶς ἐνεργεῖ εἰς τὰ διάφορα εἶδη τῶν ζώων;
(Ὁδοντιατρ. Παν. Θεσ., 1963).
11. Ποῖα ἐνζυμα διασποῦν τὰ λίπη, τοὺς ὕδατάνθρακας καὶ τὰς πρωτεΐνας;
(Κτηνιατρ. Παν. Θεσ., 1963).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XVI

Διάφοροι σπουδαῖαι συνθετικῶς παρασκευαζόμεναι ὀργανικαὶ ἐνώσεις

1. Χημειοθεραπευτικά

Ὁ σκοπὸς τῆς χημειοθεραπείας εἶναι νὰ εὔρη δι' ἐκάστην ἀσθένειαν φάρμακον (χημικὴν οὐσίαν), τὸ ὁποῖον νὰ εἶναι τοξικὸν διὰ τὸν παθογόνον μικροοργανισμὸν καὶ ἀβλαβὲς διὰ τὸν πάσχοντα καὶ τὸ ὁποῖον οὕτω θὰ ἀποτελῆ εἰδικὸν μέσον θεραπείας διὰ τὴν ἀσθένειαν αὐτήν. Ἡ χημειοθεραπεία λοιπὸν δύναται νὰ ὀρίσθῃ ὡς ἡ *ἐκλεκτικὴ καταστροφή τῶν παθογόνων μικροοργανισμῶν ἐντὸς τοῦ σώματος μὲ χημικὰ μέσα*. Ὁ ὀρισμὸς αὐτὸς ἀποκλείει ἀφ' ἑνὸς μὲν τὰ ἀντισηπτικά, τὰ ὁποῖα δροῦν ἐξωτερικῶς καὶ δὲν εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ, διότι εἶναι δηλητηριώδη, ἀφ' ἑτέρου δὲ πολλὰ φάρμακα, τὰ ὁποῖα ἔχουν φυσιολογικὴν ἐπίδρασιν εἰς τὰ διάφορα ὄργανα τοῦ σώματος.

Ἀπὸ τῆς παλαιότητις ἐποχῆς πολλαὶ φυσικαὶ οὐσῖαι ἐδοκιμάσθησαν διὰ τὴν θεραπείαν μολυσματικῶν ἀσθενειῶν. Ἐν τούτοις εἰς τὰς ἀρχὰς τοῦ παρόντος αἰῶνος μόνον τρία εἰδικὰ φάρμακα ἦσαν γνωστά: Τὰ ἄλατα τοῦ ὑδραργύρου διὰ τὴν συφιλίδα (εἰσαχθέντα περὶ τὸ 1500 μ.Χ.), ἡ κινίνη διὰ τὴν ἔλονοσίαν καὶ ἡ ἱπεκακουάνα διὰ τὴν δυσεντερίαν (ἀμφότερα εἰσαχθέντα εἰς τὴν Εὐρώπην τὸν 17ον αἰῶνα). Αἱ θεμελιώδεις ἔρευναι τοῦ 19ου αἰῶνος ἀπὸ τὸν PASTEUR (σελ. 109) καὶ τὸν Γερμανὸν βακτηριολόγον R. KOCH (1843—1910) ἐπὶ τῆς σημασίας τῶν διαφόρων μικροοργανισμῶν διὰ τὴν πρόκλησιν τῶν ἀσθενειῶν ὠδήγησαν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς **βιοθεραπείας**, δηλ. τῆς παρασκευῆς καὶ χρησιμοποίησεως ὀρῶν καὶ ἐμβολίων εἴτε θεραπευτικῶν, εἴτε προφυλακτικῶν. Ἡ βιοθεραπεία ἀπεδείχθη πολὺ ἀποτελεσματικὴ, ἀλλὰ εὖρε περιορισμένην χρῆσιν, διότι ὁ ἀριθμὸς τῶν νόσων, αἱ ὁποῖαι ἐθεραπεύοντο ἢ προελαμβάνοντο δι' αὐτῆς, ἦτο μόλις 15, ἐνῶ εἶναι γνωστοὶ περὶ τοὺς 250 μικροοργανισμούς, οἱ ὁποῖοι προκαλοῦν ἀσθενείας εἰς τὸν ἄνθρωπον.

Τὸ πρῶτον καθαρῶς χημειοθεραπευτικὸν σῶμα ἦτο ἡ **σαλβαρσάνη** ἢ **606**, ἡ ὁποία παρεσκευάσθη ἀπὸ τὸν EHRLICH* τὸ 1909 καὶ ἐχρησιμοποιήθη

* PAUL EHRLICH (1854—1915). Γερμανὸς βακτηριολόγος. Ἐσπούδασε κατ' ὄρχας Ἱατρικὴν, ἔδειξεν ὁμῶς μεγάλην ἀγάπην διὰ τὴν Χημίαν, εἰς τὴν ὁποίαν ὑπῆρξε κατὰ τὸ μεγαλύτερον μέρος αὐτοδιδάκτος. Εἶναι ὁ ἰδρυτὴς τῆς χημειοθεραπείας. Τὸ 1908 τοῦ ἀνευρέθη τὸ Βραβεῖον NOBEL.

διά τήν θεραπείαν τῆς συφιλίδος. Ἀκολουθοῦν ἡ **πλασμοκίνη** καί **ἀτεβρίνη** ἐναντίον τῆς ἐλονοσίας, ἡ **γερμανίνη** διά τήν ἀσθένειαν τοῦ ὕπνου, τὸ **βιοφόρμιον** ὡς ἀμοιβαδοκτόνον καί παρασιτοκτόνον κ.ἄ. Τά σπουδαιότερα ὁμως χημειοθεραπευτικά τῆς ἐποχῆς μας εἶναι τὰ **σουλφοναμίδια** καί τὰ **ἀντιβιοτικά**.

Σουλφοναμίδια (σουλφαμίδια). Ταῦτα εἶναι παράγωγα τοῦ **σουλφανιλαμίδιου**, τὸ ὁποῖον εἶναι ἀπὸ τὰ πρῶτα χρησιμοποιηθέντα σώματα αὐτῆς τῆς τάξεως. Ὅπως παρατηροῦμεν, τὸ σουλφανιλαμίδιον εἶναι παράγωγον τῆς ἀνιλίνης καί περιέχει τὴν ὁμάδα NH_2SO_2 — εἰς π -θέσιν πρὸς τὴν $-\text{NH}_2$.



Ἡ ἐπιτυχῆς χρησιμοποίησις τοῦ σώματος αὐτοῦ ὠδήγησεν εἰς τὴν παρασκευὴν καί μελέτην ἑκατοντάδων συγγενῶν σωμάτων. Τά σπουδαιότερα σουλφοναμίδια, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται σήμερον καί τὰ ὁποῖα ἔχουν εἰδικὴν δρᾶσιν, εἶναι τὸ **σουλφαθειοζόλιον**, ἡ **σουλφαμεζαθίνη**, ἡ **σουλφαδιαζίνη** κ.ἄ. Τὰ σουλφοναμίδια χρησιμοποιοῦνται γενικῶς διά τὴν καταπολέμησιν μολύνσεων ἀπὸ κόκκους (σταφυλόκοκκος, στρεπτόκοκκος, μηνιγγιτιδόκοκκος, γονόκοκκος κ.ἄ.). Ἀναλόγως τοῦ κόκκου χρησιμοποιεῖται τὸ ἐν ἢ τὸ ἄλλο σουλφοναμίδιον.

Ἀντιβιοτικά. Μικροοργανισμὸς εἶναι δυνατόν νὰ παράγῃ εἰδικὰς οὐσίας, αἱ ὁποῖαι παρεμποδίζουν τὴν ἀνάπτυξιν ἄλλων μικροοργανισμῶν καί προκαλοῦν τὴν καταστροφὴν των. Αἱ οὐσίαι αὗται καλοῦνται **ἀντιβιοτικά**. Οὕτω τὸ 1929 ὁ Βρετανὸς βακτηριολόγος **A. FLEMING** (1881—1955) ἀνεκοίνωσεν ὅτι καλλιέργεια εἰδούς μούχλας, τοῦ *penicillium notatum*, παράγει οὐσίαν, ἡ ὁποία ἔχει ἀντιβακτηριακὴν ἐνέργειαν καί τὴν ὁποίαν ὠνόμασε **πενικιλίνη**. Ὁ **FLEMING** παρατήρησεν ὅτι καλλιέργεια σταφυλοκόκκων παρουσιάζει διακοπὴν τῆς αὐξήσεως, ἐὰν μολυνθῇ μετὰ τὸ εἶδος αὐτὸ τῆς μούχλας (εὐρωτομύκητες) καί πράγματι κατάρθωσεν ἀπὸ τοὺς εὐρωτομύκητας αὐτοὺς νὰ ἀπομονώσῃ τὴν πενικιλίνην, ἡ ὁποία ὑπῆρξεν οὕτω τὸ πρῶτον ἀντιβιοτικόν. Μετὰ τὴν πενικιλίνην ἐπηκολούθησεν ἡ ἀνακάλυψις καί χρησιμοποίησις πολλῶν ἄλλων ἀντιβιοτικῶν, τὰ ὁποῖα ἀπεμονώθησαν ἀπὸ μύκητας, χῶμα κλπ., ὅπως ἡ **στρεπτομυκίνη**, ἡ **χρυσομυκίνη**, ἡ **χλωρομυκητίνη** κ.ἄ.

Τὰ κύρια χαρακτηριστικὰ τῶν ἀντιβιοτικῶν εἶναι ἡ μεγάλη ἀντιβακτηριακὴ δρᾶσις καί ἡ μικρὰ τοξικότης των διά τὸν ἄνθρωπον. Χρησιμοποιοῦνται διά μολύνσεις ἢ νόσους, αἱ ὁποῖαι προκαλοῦνται ἀπὸ κόκκους, τὸν **βάκιλλον** τοῦ **KOCH** κ.ἄ. Ἐκτὸς τοῦ ὄργανισμοῦ δὲν ἔχουν ἀξιοσημείωτον δρᾶσιν. Τέλος ἀπεδείχθη ἐξαιρετικῶς ἐπιτυχῆς ὁ συνδυασμὸς ἀντιβιοτικῶν—σουλφοναμιδίων. Οὕτω τὰ ἀντιβιοτικά δὲν καταργοῦν τὰ παλαιότερα σουλφοναμίδια, ἀλλὰ τὰ συμπληρῶνουν.

2. Έντομοκτόνα

Σκοποί τῆς χρησιμοποίησεως τῶν έντομοκτόνων εἶναι: 1. Ἡ καταπολέμησις ἀσθενειῶν, αἱ ὁποῖαι μεταδίδονται διὰ τῶν έντόμων, ὅπως ἡ ἔλονοσία, ἡ ἀσθένεια τοῦ ὕπνου, ἡ πανώλης κ.ἄ. καὶ 2. ἡ αὐξησις τῆς γεωργικῆς παραγωγῆς. Τοῦτο εἶναι ὁ κύριος σκοπὸς τῶν έντομοκτόνων, διότι αἱ ζῆμιαί, αἱ ὁποῖαι προκαλοῦνται κατ' ἔτος εἰς τὴν γεωργικὴν παραγωγὴν ἀπὸ έντομα καὶ παράσιτα, εἶναι τεράστια (μέχρις 20%).

Τὰ πρῶτα χρησιμοποιηθέντα έντομοκτόνα ἦσαν ένώσεις τοῦ ἀρσενικοῦ ἀναμεμιγμέναι μὲ μελάσσαν. Ἐπίσης ἡ νικοτίνη, ὁ θεικὸς χαλκός, τὸ ἀκάθαρτον πετρέλαιον καὶ κυρίως τὸ πύρεθρον, φυτὸν τὸ ὁποῖον εὐδοκίμει εἰς τὰς παραμεσογειοὺς χώρας. Τὸ ἐκχύλισμα τοῦ πυρέθρου χρησιμοποιεῖται ἀκόμη καὶ σήμερον εἰς μίγμα μὲ σύγχρονα έντομοκτόνα. Τὰ σύγχρονα αὐτὰ συνθετικὰ έντομοκτόνα διαιροῦνται εἰς δύο κατηγορίας:

1. Ἄλογονωμένους ὕδρογονάνθρακας. Τὰ σπουδαιότερα έντομοκτόνα αὐτῆς τῆς τάξεως εἶναι τὸ **DDT** καὶ τὸ **γαμμεξάνιον**:



Τὸ DDT παρασκευάζεται ἀπὸ χλωράλην, χλωροβενζόλιον καὶ θεικὸν ὀξὺ καὶ χρησιμοποιεῖται κυρίως διαλελυμένον εἰς πετρέλαιον. Τὸ γαμμεξάνιον παρασκευάζεται ἀπὸ βενζόλιον καὶ χλώριον.

2. Ὄργανικὰ παράγωγα τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος. Τὸ γνωστότερον ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ παραθεῖον.

Τὸ έντομοκτόνον πρέπει νὰ ἔχη τὰς ἐξῆς ιδιότητες: 1. Μεγάλην τοξικότητα διὰ τὰ έντομα καὶ τὰ παράσιτα, 2. σταθερότητα εἰς τὰ ὄξινα καὶ τὰ ἀλκαλικά διαλύματα, 3. νὰ ἀπομακρύνεται ταχέως καὶ 4. νὰ μὴ εἶναι οὔτε αὐτὸ, ἀλλ' οὔτε τὰ προϊόντα διασπάσεώς του ἐπιβλαβῆ καὶ ἐπικίνδυνα διὰ τὸν ἄνθρωπον καὶ τὰ ἄνωτερα ζῶα.

3. Συνθετικὰ ὑφάνσιμοι ὕλαι

Αἱ σπουδαιότεραι φυσικὰ ὑφάνσιμοι ὕλαι, ἀπὸ τὰς ὁποίας κατασκευάζονται ένδύματα κλπ., εἶναι αἱ ζωικαί, ὅπως τὸ ἔριον καὶ ἡ μέταξα καὶ αἱ φυτικαί, ὅπως ὁ βάμβαξ, τὸ λίνον καὶ ἡ κάνναβις. Αἱ ὕλαι αὐταὶ μετατρέπονται ἀρχικῶς εἰς νῆμα καὶ τελικῶς εἰς ὑφάσματα ἢ πλεκτά. Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ὁμως ἡ ἀνάπτυξις τῆς Ὄργανικῆς Χημείας ἐπέτρεψε τὴν δημιουργίαν νέων ὑφάνσιμων ὕλων, αἱ ὁποῖαι εἶναι γνωσταὶ ὡς **τεχνητὰ ὑφάνσιμοι ἴνες**. Αἱ βιομηχανίαι τῶν τεχνητῶν αὐτῶν ἰνῶν ἀνεπτύχθησαν ὡς

ανάγκη τῆς συνεχῶς αὐξανομένης ζητήσεως ὑφανσίμων ὑλῶν καὶ τῶν συνεχῶς αὐξανομένων ἀπαιτήσεων ἀντοχῆς, στιλπνότητος, δυνατότητος βαφῆς κλπ.

Αἱ τεχνηταὶ ὑφάνσιμοι ἴνες παρασκευάζονται κυρίως ἀπὸ **κυτταρίνην** ἢ ἀπὸ **συνθετικὰ πολυμερῆ** διὰ μετατροπῆς εἰς παράγωγα, τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ σχηματίσουν διαλύματα ἢ τήγματα. Τὰ διαλύματα ἢ τήγματα, κατὰ τὴν διέλευσιν διὰ μέσου δίσκου μὲ πολλὰς λεπτὰς ὀπὰς, μετατρέπονται εἰς ἴνας, αἱ ὁποῖαι στερεοποιοῦνται εἴτε διὰ ψύξεως (ἐὰν πρόκειται περὶ τήγματος), εἴτε δι' ἐξατμίσεως τοῦ διαλυτικοῦ μέσου (ἐὰν πρόκειται περὶ διαλύματος).

1. Τεχνηταὶ ἴνες ἀπὸ κυτταρίνην (πρβλ. σελ. 142—143). Ἡ ἐπεξεργασία τῆς κυτταρίνης ἔχει σκοπὸν νὰ βελτιώσῃ τὰς ιδιότητας καὶ τὴν ἐμφάνισιν αὐτῆς. Ὡς πρώτη ὕλη χρησιμοποιεῖται κυρίως ὁ βάμβαξ. Αἱ ἴνες, αἱ ὁποῖαι παρασκευάζονται ἐξ αὐτοῦ, εἶναι ἡ **τεχνητὴ μέταξα** (ἢ φυτικὴ μέταξα ἢ rayon) καὶ τὸ **τσελβόλλε** (Zellwolle ἢ τολύπη), δηλ. τεχνητὸν ἔριον (σελ. 143).

2. Λανιτάλη. Εἶναι τεχνητὸν ἔριον, τὸ ὁποῖον παρασκευάζεται ἀπὸ καζεΐνην καὶ φαρμαλδεϋδην (σελ. 152).

3. Τεχνηταὶ ἴνες ἀπὸ συνθετικὰ πολυμερῆ. Αἱ πρῶται ὕλαι εἰς τὴν περιπτώσιν αὐτὴν εἶναι ἀπλὰ καὶ εὐθηνὰ σώματα, ὅπως ἡ λιθανθρακόπισσα, τὸ ἀκετυλένιον κ.ἀ. Ἡ σπουδαιότερα καὶ γνωστοτέρα ἔνωσις τῆς τάξεως αὐτῆς εἶναι τὸ **νάυλον** (nylon), τὸ ὁποῖον παρεσκευάσθη ἀπὸ τὸν CAROTHERS τὸ 1935. Ἡ πρώτη ὕλη διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ νάυλον εἶναι ἡ φαινόλη (ἢ ὁποῖα λαμβάνεται ἀπὸ τὴν λιθανθρακόπισσαν) ἢ τὸ ἀκετυλένιον. Ἐχει ἐξαιρετικὸς ιδιότητας ἀντοχῆς, ἐμφάνισεως, βαφῆς καὶ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν ὑφασμάτων, καλτσῶν κλπ., ἀλλὰ καὶ ὡς πλαστικὴ ὕλη. Ἄλλα σώματα τῆς τάξεως αὐτῆς εἶναι τὰ rayon, terylene, nylon.

Τὸ εἶδος τῶν ὑφανσίμων ἰνῶν διακρίνεται κυρίως διὰ τοῦ μικροσκοπίου.

4. Πλαστικὰ — Τεχνηταὶ ὕλαι — Ρητῖναι

α) Γενικὰ

Ὁ πρόδρομος τῶν συγχρόνων πλαστικῶν εἶναι τὰ διάφορα **ὑποκατάστατα** (Ersatz), τὰ ὁποῖα παρεσκευάσεν ἡ Γερμανία κατὰ τὸν πρῶτον παγκόσμιον πόλεμον, στερουμένη διαφόρων πρῶτων ὑλῶν. Τὰ ὑποκατάστατα αὐτὰ ἦσαν ἀπομιμήσεις φυσικῶν προϊόντων. Μετὰ τὴν λήξιν τοῦ πολέμου ἡ προσπάθεια αὐτὴ ἐστομάτησε διὰ νὰ ἐπανεμφανισθῇ περὶ τὸ 1930. Δύο εἶναι οἱ λόγοι τῆς ἀναβιώσεώς της: Ἡ προσπάθεια νὰ ἀξιοποιηθοῦν ἀπορρίματα ἢ εὐτελεῖς πρῶται ὕλαι καὶ ἡ γενικωτέρα πολιτικὴ τῆς αὐταρκειᾶς. Ἡ νέα προσπάθεια ἀπεδείχθη πολὺ περισσότερον ἐπιτυχῆς, διότι αἱ πραγματικαὶ αὐταὶ τεχνηταὶ ὕλαι δὲν εἶναι πλέον κακαὶ ἀπομιμήσεις φυσικῶν προϊόντων, ἀλλὰ **νέα σώματα μὲ νέας ιδιότητας καὶ ἀνώτερα τεχνολογικῶς ἀπὸ τὰς παλαιὰς**

γνωστάς βιομηχανικῆς ἕλης, ὅπως τὸ ξύλον, οἱ λίθοι, τὰ κονιάματα, τὰ μέταλλα κλπ. Ἡ βιομηχανία αὐτῆ τῶν πλαστικῶν ἢ τεχνητῶν ὑλῶν ἢ ρητινῶν, ὅπως καλοῦνται, ἔχει σημειώσει τοιαύτην πρόοδον, ὥστε, ὄχι μόνον παρασκευάζει νέα σώματα μὲ νέας ιδιότητες, ἀλλὰ αἱ ιδιότητες αὐταὶ εἶναι δυνατόν νὰ καθορισθοῦν ἐκ τῶν προτέρων (διαλυτότης, ἀντοχῆ πρὸς τὰ ἀντιδραστήρια, μηχανικαὶ ιδιότητες κλπ.).

Αἱ πρῶται ὑλαὶ διὰ τὴν παρασκευὴν πλαστικῶν εἶναι σώματα μικροῦ μοριακοῦ βάρους, τὰ ὅποια καλοῦνται **μονομερῆ**. Τὰ πλαστικά εἶναι σώματα μεγάλου μοριακοῦ βάρους, τὰ ὅποια παρασκευάζονται ἀπὸ τὰ μονομερῆ διὰ πολυμερισμοῦ ἢ διὰ συμπυκνώσεως ὑπὸ ὄρισμένης συνθήκας, διὰ τοῦτο δὲ καλοῦνται **πολλάκις καὶ πολυμερῆ**. Οὕτως ἡ παρασκευὴ τῆς τεχνητῆς ὑλης περιλαμβάνει δύο στάδια: 1. Τὴν παρασκευὴν τοῦ μονομεροῦς καὶ 2. τὸν πολυμερισμὸν ἢ τὴν συμπύκνωσιν αὐτοῦ πρὸς σώματα μεγάλου μοριακοῦ βάρους, τὰ ὅποια εἶναι αἱ τεχνηταὶ ὑλαὶ. Τὰ μονομερῆ εἴτε περιέχουν διπλοῦς δεσμοὺς (βουταδιένιον, στυρόλιον κ.ἄ.), ὅποτε πολυμερίζονται πρὸς μεγάλα μόρια ὑπὸ ἐξαφάνισιν τῶν διπλῶν δεσμῶν, εἴτε περιέχουν περισσοτέρας τῆς μιᾶς χαρακτηριστικὰς ὁμάδας (π.χ. $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), ὅποτε συμπυκνοῦνται πρὸς μεγάλα μόρια δι' ἐπιδράσεως τῶν ὁμάδων αὐτῶν μεταξὺ τῶν.

β) Διαίρεσις τῶν πλαστικῶν ἀναλόγως τοῦ τρόπου τῆς κατεργασίας

1. **Θερμοπλαστικά**. Ταῦτα μαλακύνονται, ὅταν θερμανθοῦν καὶ σκληρύνονται κατὰ τὴν ψύξιν, τοῦτο δὲ δύναται νὰ ἐπαναληφθῇ ἀπεριορίστους φορές (πολυστυρόλια, πολυακρυλικά ρητῖνα κ.ἄ.).

2. **Θερμοστατικά ἢ θερμοσκληραινόμενα**. Ταῦτα ὅταν θερμανθοῦν μαλακύνονται, συνεχιζομένης ὁμως τῆς θερμάνσεως σκληρύνονται πάλιν ὀριστικῶς, ὥστε ἢ ἐκ νέου μαλάκυνσις αὐτῶν νὰ ἀποκλείεται (βακελίτης κ.ἄ.). Τὸ ἐπιθυμητὸν σχῆμα δίδεται εἰς τὰ πλαστικά εἴτε διὰ **μορφώσεως** εἰς τύπους (καλούπια), εἴτε δι' ἐλάσεως κλπ. τὴν στιγμὴν, κατὰ τὴν ὁποίαν μαλακύνονται (εἴτε εἶναι θερμοπλαστικά, εἴτε εἶναι θερμοστατικά).

γ) Τὰ σπουδαιότερα πλαστικά

1. **Συνθετικὸν καὶ τεχνητὸν καουτσούκ**. Παρασκευάζεται ἀπὸ ἰσοπρένιον ἢ βουταδιένιον (σελ. 46, 55).

2. **Βακελίτης**, ἀπὸ φαινόλην καὶ φορμαλδεϋδην (σελ. 86, 172). Χρησιμοποιεῖται κυρίως ὡς μονωτικόν.

3. **Γαλάθιος**, ἀπὸ καζεΐνην καὶ φορμαλδεϋδην (σελ. 86, 152).

4. **Νάυλον**, από φαινόλην ή άκετυλένιον. Χρησιμοποιείται διά τεχνητάς ύφανσίμους ίνας, αλλά και ώς πλαστική ύλη, από τήν όποίαν κατασκευάζονται παντός είδους άντικείμενα, όπως σχοινία, ίμάντες, άλεξιπτώτα κλπ.

5. **Πολυβινυλικαί ρητίναι**, από βινυλικά παράγωγα, όπως τό βινυλοχλωρίδιον, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ κ.ά., διά πολυμερισμού (σελ. 43).

6. **Πολυακρυλικαί ρητίναι**, από άκρυλικόν και μεθακρυλικόν δξύ και παράγωγα αυτών, π.χ. έστέρας, διά πολυμερισμού (σελ. 102).

7. **Πολυστυρόλια**, από τό στυρόλιον, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, διά πολυμερισμού (σελ. 166).

Αί πολυβινυλικαί και πολυακρυλικαί ρητίναι και τά πολυστυρόλια χρησιμοποιούνται διά τήν κατασκευήν ύλοπινάκων άσφαλείας δι' αυτοκίνητα και άεροπλάνα, φακών, διακοσμητικών ειδών, τεχνητών οδόντων, χειρουργικών εργαλείων, έξαρτημάτων ραδιοφώνων, μονωτικών, ύφανσίμων ίνών, βερνικίων κ.ά.

8. **Σιλικόναι**. Είvai τάξις πλαστικών, τά όποια περιέχουν πυρίτιον ή ρίζας SiO_2 . Ό γενικός τύπος μιås κατηγορίας σιλικονών είναι $(\text{R}_2\text{SiO})_x$. Αί σιλικόναι χαρακτηρίζονται από έξαιρετικάς ιδιότητας, λόγω των όποιων εύρίσκουν πολλές εφαρμογås. Ούτως: α) Έχουν μεγάλην άντοχήν εις τås ύψηλάς θερμοκρασίας, τά χημικά άντιδραστήρια και τήν παλαιώσιν. Λόγω των ιδιοτήτων αυτών χρησιμοποιούνται ως λιπαντικά έλαια, διατηρούντα τό ίξωδες των μεταξύ εύρέων όρίων θερμοκρασίας, έπίσης διά τήν παρασκευήν θερμοσταθερών βερνικίων, καουτσούκ μεγάλης άνθεκτικότητας κ.ά. β) Έχουν έξαιρετικήν μονωτικήν ικανότητα, μη συγκρινομένην πρός τήν μονωτικήν ικανότητα οίασδήποτε άλλης τάξεως σωμάτων. Ούτω χρησιμοποιούνται ως μονωτικά. γ) Είvai σώματα ύδρόφοβα. Άντικείμενον καλυπτόμενον διά λεπτοτάτου στρώματος σιλικόνης καθίσταται έπίσης ύδρόφοβον και τό ύδωρ άπομακρύνεται έξ αυτού όπως ο ύδράργυρος εκ τής ύάλου. Χρησιμοποιούνται λοιπόν δι' ύδροφόβους επικαλύψεις. Τό κυριώτερον μειονέκτημα των σιλικονών είναι ή ύψηλή τιμή των.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Ποιον τό πρώτον χημειοθεραπευτικόν σώμα; Ποία τά σπουδαιότερα σήμερα χημειοθεραπευτικά σώματα;
2. Τι είναι σουλφamidαι και ποία ή άπλουστάτη έξ αυτών; Τι είναι άντιβιοτικά και ποιον τό πρώτον άπομονωθέν έξ αυτών;
3. Ποιος ο σκοπός τής χρησιμοποίησεως των έντομοκτόνων; Ποίας ιδιότητας πρέπει νά έχη έν έντομοκτόνον;
4. Ποϋ χρησιμοποιείται τό παραθειον και τό γαμμεξάνιον; (Φαρμ. Παν. Θεσ.).
5. Έκ ποιων πρώτων ύλων λαμβάνεται τό ναϋλον; (Πολ. Μηχ. Παν. Θεσ., 1960).

Γενικαὶ ἐρωτήσεις καὶ προβλήματα

1. Ποία ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμότητος ἐπὶ πετρελαίου, καουτσούκ, καλαμοσακχάρου, πρωτεϊνῶν καὶ γαλλικοῦ ὀξέος ;
2. Ποία ἡ ἐπίδρασις θετικοῦ ὀξέος ἐπὶ C_2H_4 , C_2H_5OH , CH_3COONa , $HCOOH$, $(COOH)_2$, $CH_3COOC_2H_5$, λίπους, σάπωνος, C_6H_6 καὶ ἀμινῶν ;
3. Ποία ἡ ἐπίδρασις ὀλκαλικῶν ἀντιδραστηρίων ἐπὶ φορμαλδεϋδης, χλωράλης, βενζαλδεϋδης, μονοσακχάρων καὶ κυτταρίνης ; (Ίατρ. Παν. Θεσ.).
4. Ποία ἡ ἐπίδρασις χλωρίου ἐπὶ CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 καὶ C_2H_5OH ;
5. Ποία ἡ ἐπίδρασις μεταλλικοῦ νατρίου ἐπὶ CH_3I , C_2H_5OH καὶ CO_2 ;
6. Μίγμα αἰθυλοχλωριδίου καὶ αἰθυλοβρωμιδίου βάρους 0,495 g διὰ καταλλήλου κατεργασίας μετὰ νιτρικοῦ ἀργύρου παρέχει 0,961 g ἀλογονοῦχου ἀργύρου. Νὰ εὑρεθῇ ἡ ἑκατοστία σύστασις τοῦ μίγματος. (Ἀρχιτεκτ. Ε.Μ.Π., 1961).

Σημ : Προφανῶς ἡ κατεργασία γίνεται κατὰ CARIUS.

7. Πόσος ὄγκος ἀτμ. ἀέρος (79% N_2 καὶ 21% O_2 κατ' ὄγκον) ἀπαιτεῖται διὰ τὴν καύσιν 120 l μίγματος CO , CH_4 καὶ C_2H_4 τῆς αὐτῆς κατ' ὄγκον ἀναλογίας ; (Φυσ. Παν. Ἀθ., 1962. Ἀνάλογον πρόβλημα εἰς Γεωπ. Παν. Θεσ., 1954).
8. Μὲ ἐν ἀντιδραστήριον CH_3COOH καὶ οἰανδήποτε ἄλλην οὐσίαν πῶς θὰ περισκευάσωμεν CH_4 , CH_3COCH_3 , $CH_3CH=O$, $CH_3COOC_2H_5$ καὶ ἀντιφεβρίνην ;
9. Ἀπὸ ἄσβεστον καὶ κῶκ πῶς θὰ παρασκευάσωμεν βενζόλιον, πλαστικά καὶ καουτσούκ ;
10. Ἀπὸ ὕδροφρίον πῶς θὰ παρασκευάσωμεν CH_4 καὶ βενζίνην ; Ἀπὸ ποῖον ὑδρογονάνθρακα προκύπτουν ἡ τετραλίνη καὶ ἡ δεκαλίνη ; (Χημ. Παν. Θεσ.).
11. Ἀπὸ ἄλκυλαλογονίδιον, π.χ. CH_3I , πῶς θὰ παρασκευάσωμεν ὑδρογονάνθρακα, ἄλκοόλην, ὄξύ, ἀμίνας ;

12. Ἐν γραμμῶν CS_2 καίεται καὶ τὸ μίγμα τῶν ἀερίων διαβιβάζεται εἰς διάλυμα 2 l KOH 20%. Ζητοῦνται : α) Ὁ ὄγκος τοῦ ἀέρος, ὁ ὁποῖος ἀπαιτεῖται πρὸς καύσιν τοῦ CS_2 καὶ β) πόσον ἐλεύθερον KOH παραμένει μετὰ τὴν διαβίβασιν δι' αὐτοῦ τοῦ ἀνωτέρω μίγματος τῶν ἀερίων. (Ίατρ. Παν. Θεσ., 1961).

13. Καίωμεν 1000 l φωταερίου συστάσεως 48,5% H_2 , 34% CH_4 , 2% C_2H_4 , 0,5% O_2 , 1% CO_2 , 10% CO καὶ 4% N_2 . Ζητεῖται ὁ ὄγκος τοῦ ἀπαιτουμένου ἀέρος διὰ τὴν καύσιν. Σύστασις ἀέρος : 20% O_2 καὶ 80% N_2 κατ' ὄγκον. (Φυσ. Παν. Ἀθ., 1959).

14. Ποία ἡ διαφορὰ μεταξὺ ὑδρογονανθράκων καὶ ὕδατανθράκων ; Ποῖος ὁ πρῶτος ὑδρογονάνθραξ τῆς σειρᾶς τῶν κεκορεσμένων τοιούτων, ποῖος ὁ χημικός του τύπος, ποῦ ἀνεύρισκεται εἰς τὴν φύσιν, πῶς παρασκευάζεται ἐργαστηριακῶς (μὴ μόνον μέθοδος οἰαδήποτε) ; Ποῖος ὁ πρῶτος ἀπλοῦς ὕδατανθραξ, τύπος αὐτοῦ καὶ ποῦ ἀνεύρισκεται ; (Ἀρχιτεκτ. Παν. Θεσ., 1959).

15. Ποία αἱ διαφορὰ αἰθέρων καὶ ἐστέρων ; (Γεωπ. Παν. Θεσ.).

16. Εἰς τὰς ἐργασίας μεταλλείου ἀπασχολοῦνται ἐπὶ ὀκτώρων 100 μεταλλωρῶν, ἕκαστος τῶν ὁπῶν φέρει λυχνίαν, λειτουργοῦσαν διὰ τῆς καύσεως ἀερίου, προερχομένου ἐκ τῆς ἐπιδράσεως H_2O ἐπὶ CaC_2 . Ὁ ὄγκος τοῦ καιομένου ἀερίου, ὑπὸ Κ.Σ., ἀνέρχεται εἰς 7,5 l ἀνά λυχνίαν καὶ ὥραν. Ζητοῦνται : α) Τὸ βᾶρος καὶ ἡ ἀξία τοῦ χρησιμοποιηθέντος

CaC_2 (τιμή κατά kg 5,80 $\delta\rho\chi.$) και ό απαιτούμενος όγκος άέρος (21% O_2) διά την πλήρη καυσιν του άερίου. β) Τό βάρος του H_2SO_4 , τό όποϊόν απαιτείται διά την έξουδετέρωσιν του ύπολειμματός της διασπάσεως του CaC_2 με ύδωρ. (Μηχ. Μεταλ. Ε.Μ.Π., 1962).

17. Φωταερίου ή σύστασις είναι $\text{H}_2=52\%$, $\text{CH}_4=41\%$, $\text{C}_2\text{H}_2=4\%$, $\text{CO}=2\%$ και $\text{CO}_2=1\%$. Νά εύρεθούν: α) Τά βάρη του παραγομένου ύδρατμού και CO_2 κατά την καυσιν 1 m^3 του άερίου τούτου ύπό Κ.Σ. και β) τό βάρος της λαμβανομένης ένώσεως κατά την διαβίβασιν του παραγομένου CO_2 έντός άσβεστίου ύδατος.

(Πολ. Μηχ. Παν. Θεσ., 1962).

18. Ύπάρχει διαφορά μεταξύ βενζίνης και βενζόλης (βενζολίου); Πόθεν λαμβάνεται συνήθως ή πρώτη και πόθεν ή δεύτερα; (Χημ. Μηχ. Ε.Μ.Π.).

19. Μίγμα άερίων έξ 11 g CO_2 , 7 g CO , 7 g C_2H_4 , 4 g C_2H_2 , 1 g H_2 και 7 g N_2 καίεται διά τό θεωρητικώς απαιτούμενου όξυγόνου. Τό προϊόν της καύσεως ξηραίνεται και φέρεται ύπό Κ.Σ. Ζητούνται: α) Ό όγκος του άρχικου μίγματος και ό όγκος του διά την πλήρη καυσιν αυτού απαιτούμενου όξυγόνου ύπό Κ.Σ. β) Τό βάρος του προϊόντος καύσεως πρό της ξηράνεως και μετ' αυτήν, καθώς και ό όγκος του ξηρανθέντος προϊόντος ύπό Κ.Σ. γ) Η έκταστιαία κατά βάρος σύστασις του προϊόντος καύσεως πρό της ξηράνεως. (Μηχανολ. Ε.Μ.Π., 1961).

20. Έντός εύδιόμετρου είάγονται άφ' ένός μόν τό άέριον προϊόν της επιδράσεως μεταλλικου Na επί CH_3I , άφ' έτέρου δέ ό διά την καυσιν αυτού απαιτούμενος θεωρητικώς όγκος άέρος ($\text{O}_2:\text{N}_2=1:4$ κατ' όγκον). Διαβιβάζεται ήλεκτρικώς σπινθήρ, μεθ' ό τό προκύψαν άέριον μίγμα ξηραίνεται, ότε ό όγκος του εύρίσκεται μικρότερος του άρχικου (πρό του σπινθήρος) κατά 28 cm^3 . Τό άπομείναν άέριον διαβιβάζεται διά διαλύματος ύδροξειδίου του άσβεστίου 0,1%. Ζητούνται: α) Ό αριθμός των γραμμομορίων του CH_3I . β) Ό έλάχιστος όγκος του απαιτούμενου διαλύματος του $\text{Ca}(\text{OH})_2$. γ) Ό όγκος του τελικώς άπομένοντος άερίου. (Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1963).

21. Πώς διαχωρίζονται μεταξύ των: α) Μάρμαρον και καλαμοσάκχαρον; β) Ριβοφλαβίνη και άξηροφθόλη; (Χημ. Παν. Θεσ., 1962).

22. Πού όφείλεται ή άπορρυπαντική ικανότης του σάπωνος; Ποιον οργανικόν σάμμα παρεσκευάσθη τό πρώτον συνθετικώς και ύπό ποίου; Τί είναι ένζυμα και τί βιοκαταλύται; Ποία ή διαφορά μεταξύ όρμονών και βιταμινών; Ποία ή διαφορά έστεροποιήσεως και σαπωνοποιήσεως; Πώς άνιχνεύεται εις τās οργανικās ένώσεις τό άζωτον; (Μαθημ. Παν. Θεσ., 1962).

23. 30 cm^3 μίγματος έκ CO , CH_4 και H_2 μίγνυνται με 60 cm^3 O_2 έντός εύδιόμετρου. Δι' ήλεκτρικου σπινθήρος προκαλείται άνάφλεξις του μίγματος, όποτε ό όγκος του έλαττοϋται εις 38 cm^3 , κατόπιν δέ διαβιβάσεως του μίγματος διά διαλύματος NaOH ό όγκος περιορίζεται εις 10 cm^3 . Ποία ή ποσοτική σύστασις του άρχικου μίγματος; (Μηχανολ. Ε.Μ.Π., 1954).

24. 20 cm^3 μίγματος έκ μεθανίου, αίθανίου, αίθυλενίου και άζώτου καίονται με 70 cm^3 όξυγόνου. Έξ αυτών προκύπτει άέριον μίγμα, έκ του όποιου άφζιρονται οι ύδρατμοί δι' ύγροποίησεως, ότε μένουσιν 54 cm^3 άερίου. Κατόπιν διά καταλλήλου κατεργασίας άφαιρείται τό CO_2 και άπομένουν 25 cm^3 άερίου. Τέλος δι' άπομακρύνσεως του άπομένοντος όξυγόνου παραμένουν 3 cm^3 . Ζητείται ή σύστασις του άρχικου μίγματος. Οι όγκοι νοοϋνται ύπό Κ.Σ. (Χημ. Παν. Άθ., 1962).

25. Γράψατε τούς τύπους των έξής σωματών: Γαλλικόν όξύ, βενζοϊκόν όξύ, σαλικυλικόν όξύ, κιτρικόν όξύ, άσπρινήν, άλας του SEIGNETTE, έμετική τρύξ.

(Χημ. Παν. Θεσ.).

26. Γράψατε τούς τύπους και τὰ κοινὰ ὀνόματα τῶν ἐξῆς σωμάτων: Ὄξικὸν ὀξέος, κитρικὸν ὀξέος, νιτροβενζολίου, μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ ἀκετυλενίου.

(Ἀρχιτεκτ. Παν. Θεσ.).

27. Δικαρβονικὸν ὄξύ περιέχει 32% C καὶ 4% H. Νά εὐρεθῆ τὸ ἐλάχιστον δυνατὸν μοριακὸν βάρος τοῦ μετ' ἄσβεστίου ἁλατος τοῦ ὀξέος.

28. Κονιοποιημένον μίγμα ἐξ ἐνύδρου κитρικὸν ὀξέος καὶ ἀνύδρου Na_2CO_3 βάρους 5,81 g διαλύεται εἰς περίσσειαν ὕδατος, ὅτε ἐκλύονται 336 cm^3 ἀερίων. Ἀκολουθῶν καὶ ἀφοῦ ἠρημῆσῃ τὸ διάλυμα προστίθεται περίσσεια διαλύματος ἀραιοῦ ὀξέος, ὅτε ἐκλύονται 448 cm^3 ἀερίου. Νά εὐρεθῆ ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων τοῦ κρυσταλλικοῦ ὕδατος τοῦ κитρικὸν ὀξέος.

(Μηχανολ. Ε.Μ.Π., 1958).

29. Ποῖαι ὀργανικαὶ ἐνώσεις καλοῦνται ἀλκοόλαι, ἐστέρες, ἀλδεῦδαί, κετόναι, ὀξέα, ἀμινοξέα, ὀξυοξέα, αἰθέρες, φαινόλαι; (Μόνον τὰ χαρακτηριστικὰ τοῦ χημικοῦ τῶν τύπου).

(Ἀγρονόμ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1962).

30. Ποῖον τὸ ἀπλούστερον μονοκαρβονικὸν ὄξύ τῆς ἀλειφατικῆς σειρᾶς καὶ ποῖον τῆς ἀρωματικῆς; Ποῖαι αἱ πρὸς ταῦτα ἀντίστοιχοι ἀλδεῦδαί; (Μηχανολ. Ε.Μ.Π., 1963).

31. Τί εἶναι ἰσομέρεια καὶ πρὸς ποίας ὁμάδας σωμάτων εἶναι ἰσομερεῖς αἱ ἀλκοόλαι, αἱ ἀλδεῦδαί, οἱ ἐστέρες καὶ αἱ ἀλδόξαι. Ἀναφέρατε παραδείγματα. (Ἀρχιτεκτ. Παν. Θεσ.).

32. Νά γραφοῦν τὰ ἰσομερῆ τοῦ βουτανίου, τοῦ ξυλολίου, τοῦ τύπου $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ καὶ τοῦ τύπου $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

(Χημ. Παν. Θεσ.).

33. Κατὰ τὴν κατῶν ἀερίου κεκορεσμένου ὕδρογονάνθρακος ἐλήφθησαν προϊόντα καύσεως, τῶν ὁποίων ἡ ἑκατοστιαία σύστασις ἦτο ἡ ἀκόλουθος (κατ' ὄγκον): $\text{CO}_2=6,545\%$, ὕδατμός=13,090%, $\text{O}_2=6,545\%$, $\text{N}_2=73,820\%$. α) Νά ὑπολογισθῆ ἡ περίσσεια τοῦ χρησιμοποιηθέντος ἀέρος ἐπὶ τοῖς % τοῦ θεωρητικῆς ἀπαιτούμενου. β) Νά εὐρεθῆ ὁ ὕδρογονάνθραξ.

(Ἀρχιτεκτ. Ε.Μ.Π.).

34. Δίδονται 192 l ἰσομοριακοῦ μίγματος κεκορεσμένου καὶ ἀκορέστου (μὲ ἓνα διπλοῦν δεσμόν) ἀλειφατικοῦ ὕδρογονάνθρακος. Ἐκ τῆς τελείας καύσεως αὐτῶν ἐκλύονται 672 l CO_2 ὑπὸ Κ.Σ. α) Νά ἀποδειχθῆ ὅτι πάντοτε ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων τοῦ ἀνθρακος εἰς τὸν ἓνα ὕδρογονάνθρακα εἶναι ἄρτιος καὶ εἰς τὸν ἄλλον περιττός. β) Νά γραφοῦν οἱ τύποι τῶν ὕδρογονανθράκων, οἱ ὅποιοι ἐπαληθεύουν τὰ ἀνωτέρω δεδομένα, ὅταν οἱ ἀριθμοὶ τῶν ἀτόμων ἀνθρακος αὐτῶν διαφέρουν κατὰ 3. γ) Νά εὐρεθῆ ὁ λόγος τοῦ βάρους τοῦ κεκορεσμένου ὕδρογονάνθρακος πρὸς τὸν ἀκορέστου εἰς τὸ μίγμα, ὅταν ὁ πρῶτος εἶναι τὸ πεντάνιον.

(Ἀνάλογον πρόβλημα εἰς Ἀρχιτεκτ. Ε.Μ.Π., 1962).

35. Ποῖαι αἱ κύρια ὁμάδες, αἱ ὁποῖαι χαρακτηρίζουν τὰ σάκχαρα; Εἶναι ὅλα τὰ σάκχαρα ζυμώσιμα;

(Χημ. Μηχ. Ε.Μ.Π.).

36. Ποῖα ὀργανικὰ σώματα εἶναι βάσεις;

(Μαθημ. Παν. Θεσ.).

37. Τί εἶναι ἀσφαλτοὺς καὶ πίσσα καὶ ποῖαι αἱ ἐφαρμογαὶ τῶν;

(Πολ. Μηχ. Παν. Θεσ.).

38. Τί εἶναι βινάσσαι, τί μελάσσαι καὶ τί τρυγία; (Προέλευσις, καταργασία καὶ ἐφαρμογή).

(Μηχανολ. Ε.Μ.Π.).

39. Τί εἶναι τὸ γλυκογόνον, ἡ ἰνσουλίνη καὶ ἡ ἰνουλίνη;

(Ἱατρ. Παν. Θεσ., 1962).

40. Τί εἶναι ὁ κελλουλοῖτης, πῶς παρασκευάζεται καὶ ποῦ χρησιμοποιεῖται; Τί εἶναι θερμοπλαστικά καὶ τί θερμοσκληραίνόμενα πλαστικά; (Πολ. Μηχ. Παν. Θεσ., 1961).

41. Τί εἶναι γλυκοζῖται; Τί εἶναι φελίγγειον ὑγρὸν καὶ εἰς τί χρησιμοποιεῖται;

(Εἰσαγ. ἔξ. Β' τύπου, 1964).

42. Ποῖα ἐκ τῶν κάτωθι σωμάτων ἀνάγουν τὸ φελίγγειον ὑγρὸν καὶ ποῖα ὄχι: Αἰθυλικὴ ἀλκοόλη, ἀκεταλδεῦδη, μυρμηκικὸν ὄξύ, ὀξυλικὸν ὄξύ, ἀκετόνη, τρυγικὸν ὄξύ, ὀξυλικὸν ὄξύ, αἰθυλένιον, φρουκτόζη, καλαμοσάκχαρον, γαλακτοσάκχαρον.

43. Τι είναι ναυθένια, τερπένια, αλκένια, αλιζαρίνη, δερματόλη, ξυνό, δξος, μέτα, φορμόλη, σακχαράσβεστος, νέφτι, σπειραϊκόν δξύ;

44. Θερμαίνομεν αιθυλικήν αλκοόλην μετά H_2SO_4 , όποτε αύτη μετατρέπεται έν μέρει εις αιθυλένιον και έν μέρει εις αιθέρα. Συλλέγομεν χωριστά τά προϊόντα αυτά και τά καιόμεν. Τό αιθυλένιον δίδει 9,6 g H_2O και ό αιθήρ 12,4 g H_2O . Ζητείται: α) Ό όγκος του άέρος, ό όποιος άπαιτείται διά τήν καυσιν αυτών (21% O_2), β) τά βάρη του CO_2 , τά όποια λαμβάνομεν κατά τās άνωτέρω καύσεις και γ) τά αντίστοιχα βάρη τής αλκοόλης, τά όποια μετετρέπησαν εις C_2H_4 και $C_2H_5OC_2H_5$. (Σχ. Μηχ. Άερ., 1959).

45. 50 g CaC_2 , περιεκτικότητος 80%, μετατρέπονται διά σειράς γνωστών αντιδράσεων εις αιθυλικήν αλκοόλην. Έπί ταύτης επιδρώμεν μέ δξικόν δξύ παρουσίᾳ H_2SO_4 ως καταλύτου. α) Νά γραφοῦν αί λαμβάνουσαι χώραν χημικαί αντιδράσεις. β) Πόσα g άπολύτου αλκοόλης λαμβάνονται, άν θεωρήσωμεν ότι αί διάφοροι αντιδράσεις χωροῦν ποσοτικώς; γ) Πόσα g προϊόντος λαμβάνονται κατά τήν αντίδρασιν τής αλκοόλης μετά του δξικου δξέος, έφ' όσον ή αντίδρασις χωρεί ποσοτικώς; (Φαρμ. Παν. Άθ., 1963).

46. Νά γραφοῦν αί αντιδράσεις παρασκευής τής νιτρογλυκερίνης και τής διασπάσεως αυτῆς. Τι λαμβάνομεν κατά τήν ξηράν άπόσταξιν του μυρμηκικου και του δξικου άσβεστιου; Ποία τά προϊόντα τής διασπάσεως μέ θερμόν ύδωρ του άνθρακαργιλίου και του άνθρακασβεστιου; (Δασ. Παν. Θεσ., 1963).

47. Ποία ή σχέσις μεταξύ γλυκόζης, καλαμοσακχάρου και κυταρίνης; Ποιοί οι έμπειρικοί αυτών τύποι; Τι είναι καρβίδια; Ποιον τούτων είναι τό σπουδαιότερον και εις μέγιστα ποσά παραγόμενον και διατί; Ποιος ό συντοκτικός αυτου τύπος; (Μηχανολ. Ε.Μ.Π., 1961).

48. Ζητοῦνται τά I του άκετυλενίου θερμοκρασίας 30° και ύπό πίεσιν 700 mm Hg, ως και τά I τής αιθυλικῆς αλκοόλης, τά όποια λαμβάνονται έξ ενός kg άνθρακασβεστιου, περιέχοντος 30% ξένας ύλας. Πυκνότης αλκοόλης 0,8 g/cm³. (Άν. Γεωπ. Σχ., 1958).

49. Δι' έστεροποιήσεως 15 g CH_3COOH μέ C_2H_5OH ελήφθησαν 17,6 g έστερος. Ποία είναι ή άπόδοσις τής αντιδράσεως;

50. Πόσα cm³ διαλύματος NaOH, περιεκτικότητος 4%, άπαιτοῦνται διά τήν έξουδετέρωσιν 3 g μίγματος ένύδρου κρυσταλλικου όξαλικου δξέος και βενζοϊκου δξέος, γνωστοῦ όντος ότι κατά τήν επίδρασιν επί του αυτου μίγματος διαλύματος άλατος άσβεστιου ελήφθησαν 2,032 g όξαλικου άσβεστιου; (Τό βενζοϊκόν άσβέστιον θεωρεται ευδιάλυτον). (Χημ. Παν. Θεσ., 1961).

51. 60 g βενζοϊκου δξέος άποδίδουν ποσοτικώς βενζόλιον, τό όποιον μετατρέπεται εις νιτροβενζόλιον και τελικώς εις ανιλίνην. α) Γράψατε τās αντιδράσεις. β) Νά υπολογισθοῦν τά βάρη τών άνωτέρω τριών σωμάτων, καθώς και τών άλλων σωμάτων, τά όποια έχρησιμοποiehθησαν διά τās αντιδράσεις. (Χημ. Παν. Θεσ., 1954).

52. Έκ ποιων φυσικων πρώτων ύλων παρασκευάζεται ή χάρτης; Ποία ή διαφορά τερπενίων και καμφορωδων; Ποία ή σημασία τής κυταρίνης διά τά φυτά; (Δασ. Παν. Θεσ., 1962).

53. Άναφέρατε τρόπους παρασκευής μιās άλδευδης, μιās κετόνης, ένός αιθέρος, ένός μονοκαρβονικου δξέος, ένός δικαρβονικου δξέος, τολουολίου, βενζοϊκου δξέος και πυρογαλλόλης. (Πολ. Μηχ. Παν. Θεσ.).

54. Πώς παρασκευάζονται όξαλικόν δξύ, έλαιον μινβάνας και στεατικόν δξύ; (Πολ. Μηχ. Παν. Θεσ., 1962).

55. Έπί 100 g CaC_2 διαβιβάζεται N_2 εις 700°, όποτε μέρος τούτου μετατρέπεται εις $CaCN_2$. Έπί του προκύψαντος μίγματος επιδρά θερμόν ύδωρ, όποτε παράγονται 46,2 I άερίων ύπό Κ.Σ. Ζητείται τό ποσοστόν του CaC_2 , τό όποιον μετετρέπη εις $CaCN_2$.

56. Τά άέρια προϊόντα έκ τής επιδράσεως ύδατος κεχωρισμένως επί ποσού τινος άνθρακασβεστίου και ποσού τινος άνθρακαργιλίου όγκου 56 cm³, συλλέγονται έντός δοχείου περιέχοντος 200 cm³ O₂. Είς τό μίγμα προκαλείται ήλεκτρικός σπινθήρ και είτα είσάγεται είς τό δοχείον περίσσεια NaOH, ότε άπομένουν 76,8 cm³ O₂. Τά άέρια θεωρούνται υπό Κ.Σ. Ζητούνται : α) Τά άρχικά βάρη του CaC₂ και Al₄C₃ και β) αί ιδιότητες ένός έκάστου των κατά τό πείραμα σχηματισθέντων άερίων. (Άρχιτεκτ. Ε.Μ.Π., 1960).

57. 0,2 μοριόγραμμα (Mol) πνεύματος (άλκοόλης) μοριακού βάρους 62 άπαιτούν 50,4 g διαλύματος HNO₃ 50 % διά νά σχηματίσουν τόν νιτρικόν έστέρα αυτού. Έτερα 0,2 μοριόγραμμα του αυτού πνεύματος τή επιδράσει όργανικού μονοβασικού (μονοκαρβονικού) όξεος σχηματίζουν 34,8 g άντιστοιχου έστέρος. Ζητείται ό άριθμός των ύδροξυλιών του πνεύματος και τό μοριακόν βάρος του όργανικού όξεος. (Χημ. Μηχ. Ε.Μ.Π., 1954).

58. Ποία ή έξίσωσις τής επιδράσεως έμουλσίνης επί άμυγδαλίνης ; Τί είναι τερπένια και πού εύρίσκονται ; Ποίαν μέθοδον άντικαταστάσεως πυρηνικών ύδρογόνων υπό άλκυλιών γνωρίζετε ; (Ίατρ. Παν. Θεσ., 1963).

59. Πόθεν λαμβάνεται τό ναφθαλίτιον και πού χρησιμοποιείται ; Τί γνωρίζετε περί των άκορέστων όξεων και ποίον είναι τό σημαντικώτερον ; (Μαθημ. Παν. Θεσ., 1961).

60. Ποσότης τις διαλύματος ύδροχλωρικού όξεος, μυρμηκικού όξεος και όξικου όξεος έξουδετεροϋται πλήρως υπό 36 cm³ διαλύματος KOH 0,25 Mol/l. Είς τό έξουδετερωθέν διάλυμα προστίθεται περίσσεια KOH και έξατμίζεται τοϋτο μέχρι ξηροϋ. Τό μίγμα πυροϋται, όπότε εκλύονται 156,8 cm³ μίγματος έκ μεθανίου και ύδρογόνου. Είς τό άέριον μίγμα προστίθενται 200 cm³ O₂ και προκαλείται έκρηξις σπινθήρος, όπότε άπομένει όγκος 88 cm³, ό όποιος, διά κατεργασίας μετά KOH, έλαττοϋται είς 20,8 cm³. Ζητείται ή σύστασις του άρχικού μίγματος. Οί όγκοι των άερίων έμετρήθησαν υπό Κ.Σ., τό δε O₂ προσετέθη έν περισεεία. (Σχ. Μηχ. Άερ., 1959).

Ἀπαντήσεις προβλημάτων

Διὰ τὴν λύσιν τῶν προβλημάτων τὰ ἀτομικὰ βάρη τῶν στοιχείων (ἐκτὸς τοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ χλωρίου) ἐχρησιμοποιήθησαν στρογγυλευμένα εἰς τὸ ἀκέραιον, ἤτοι :

Ἄζωτον	14	Βρώμιον	80	Ὁξυγόνον	16
Ἀνθραξ	12	Θεῖον	32	Σίδηρος	56
Ἀργίλιον	27	Ἰώδιον	127	Υδρογόνον	1
Ἀργυρος	108	Κάλιον	39	Χαλκός	63,5
Ἀσβέστιον	40	Μαγγάνιον	55	Χλώριον	35,5
Βάριον	137	Νάτριον	23	Χρῶμιον	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ I. Εὑρεσις τοῦ χημικοῦ τύπου ὀργανικῆς ἐνώσεως

(Προβλήματα : σελ. 17)

3. α) 26,90 % C, 4,48 % H, 20,88 % N, 47,74 % O.
β) $(C_2H_2N_2O_4)_x$.
6. 30.
7. 68,75 %.
8. $C_2H_4Br_2$.
9. $C_3H_6O_2$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ II. Κεκορεσμένοι ὑδρογόνανθρακες

(Προβλήματα : σελ. 33)

1. 417,13 kg CH_3COONa .
3. α) 232,14 g $Al(OH)_3$, 89,28 % Al_4C_3 .
β) 56 l CH_4 , 260 g $Al(OH)_3$.
4. 11,2 l O_2 , 12 g Al_4C_3 .
5. 97,46 % Al_4C_3 , 454,8 cm³ CH_4 .
6. 5,12 g $KClO_3$.
8. 1 μονοπαράγωγον, 1 διπαράγωγον.
10. C_2H_{12} , τρία ἰσομερῆ (βλ. σελ. 25).
13. 1,120 kg CH_3I , 181,4 g Na.
14. $2 C_2H_5I + 2 Na \rightarrow 2 NaI + C_4H_{10}$.
15. $C_{10}H_{22}$, 9,81 l, 1 : 10.
16. 9,93 g ἢ 6,95 l O_2 , 8,45 g CO_2 , 4,26 g H_2O .
17. 11,76 l ἀέρος.
18. 6,07 g C_2H_6 , 6,43 g H_2O .
19. H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_4H_6 , C_4H_8 .
20. 4 l CH_4 (40 %), 4 l H_2 (40 %), 2 l CO (20 %).
21. 25 cm³ CH_4 , 75 cm³ CS_2 .
22. 12 cm³ CH_4 (24 %), 28 cm³ H_2 (56 %), 10 cm³ CO_2 (20 %).
23. 25 cm³ CH_4 , 75 cm³ C_2H_6 .
24. 6 cm³ CO (60 %), 2 cm³ CH_4 (20 %), 2 cm³ C_2H_6 (20 %).
25. 3 Mol CaH_2 : 1 Mol Al_4C_3 .
26. C_7H_{16} .

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ III. Ἀκόρεστοι ὑδρογόνανθρακες

(Προβλήματα : σελ. 46)

2. 5 ἰσομερῆ.
3. 23 g C_2H_2OH , 48 g O_2 , 22,4 l CO_2 , 94 g $C_2H_4Br_2$.
4. β) 1,47 kg $KClO_3$. γ) 528 g ἢ 268,8 l CO_2 , 216 g ἢ 268,8 l ὑδρατμοῦ.
6. 960 kg CaC_2 .
7. 19,42 g MnO_2 , 89,29 g HCl 36,5 %.
8. 352 g ἢ 179,2 l CO_2 .
11. 100 g CaC_2 , 333,3 l ἀέρος.
12. 53,19 %.
16. $5 \cdot 10^{-3}$ Mol.
17. α) 300 l O_2 . β) 1135,7 g Na_2CO_3 .
18. 48 g CaC_2 .
21. 83,06 %.
22. 1,95 g C_2H_2 , 24 % εἰς CaC_2 .
23. C_2H_4 καὶ C_2H_2 .
24. 1,443 g Al_4C_3 (69,24 %), 0,641 g CaC_2 (30,76 %).
25. 35,78 % CH_4 , 64,22 % C_2H_4 .
26. 40 % H_2 , 30 % CH_4 , 30 % C_2H_4 .
27. 15,57 % O_2 , 79,89 % N_2 , 4,53 % CO_2 .
29. 10,5 tn CaO , 6,75 tn C, 4200 m³ N_2 .
30. C_2H_4 .
31. C_2H_2 .
32. C_2H_4 , τὸν Νόμον τοῦ GAY-LUSSAC.
33. $(C_2H_2)_x$, C_4H_6 .
34. C_6H_{12} , 2 Mol.
35. 31,169 kg, C_7H_{12} .

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ V. Ἀλκοόλαι καὶ αιθέρες

(Προβλήματα : σελ. 77)

5. 30,77 m³ CO , $ZnO + Cr_2O_3$.
6. α) 1,95 g CH_4 , 1,30 g CH_3OH .
β) 6,36 l CO . γ) 17,5 l H_2 .
δ) 5,36 g CH_4 , 3,57 g CH_3OH .

8. 8,35 kg CaC₂, 20,87 kg CaCO₃.
9. 60. CH₃CH(OH)CH₃, βλ. σελ. 89.
11. 7 ισομερή (4 αλκοόλαι, 3 αιθέρες).
12. 32,20 kg σταφίδος ή 10,38 kg κριθής.
14. 145,33 g C₆H₁₂O₆, 74,28 g C₂H₅OH.
15. 17,60 kg άπολύτου C₂H₅OH, 34,43 kg C₆H₁₂O₆, 22,96 kg CH₃COOH.
16. Οίνος : ύδωρ = 1 : 2 δγκοι.
25. 1141,8 l αερίων.
26. 456,63 kg σταφίδος.
27. 47,33 g μίγματος, 73,33 g CO₂.
28. 2,702 kg C₂H₅OH, 412,95 g (C₂H₅)₂O.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ VI. Καρβονυλικά ένωσησις
(Προβλήματα : σελ. 91)

2. CH₃CH(OH)CH₃ ισοπροπυλική αλκοόλη, CH₃COCH₃ άκετόνη.
3. HCHO.
4. Βλ. σελ. 83.
6. 42,66 kg CH₃OH, 36 kg H₂O, 3174,6 Mol άερος.
7. 11,54 g HCHO, 38,46 g CaCO₃.
8. 213,04 g K₂Cr₂O₇, 95,65 g CH₃CHO.
9. 3,98 g CuO.
10. 2,55 l O₂, 5,64 g CO₂ + H₂O.
12. 92 g C₂H₅OH.
14. Προς την CH₃-CH₂-CH=O (προπαύλη).
15. 55,06 g CH₃COCH₃.
17. CH₃OH, CH₃CH(OH)CH₃, CHCl₃.
18. α) 11,07 g CH₃CHO. β) 20 g CuO + 63,90 g Cu. γ) 11,27 l CO₂, 22,54 l CO. δ) 14,09 l O₂.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ VII. Όργανικά όξεα
(Προβλήματα : σελ. 113)

3. 60.
6. 60.
8. 67,01 g NH₄OH, 1,915 Mol H₂O.
9. 8 g CaC₂ (80 %).
11. 4,48 l CH₄, 15,8 g (CH₃COO)₂Ca, 3,6 g H₂O.
12. A = CH₃COOH, B = C₂H₅OH, Γ = HCOOH, Δ = CH₃CHO.
14. 12,62 % CH₃COOH.
15. 88,1.
18. 139,44 g CO₂, 57,04 g H₂O, 488,3 l άερος

24. 20,31 g C₂N₂.
26. 500 cm³ διαλύματος Ca(OH)₂.
28. 3,78 g (COOH)₂ · 2H₂O.
30. 40 g διαλύματος NaOH.
32. 1 H₂O.
33. 4 Mol HCOOH : 1 Mol (COOH)₂.
34. C₃H₇OH.
35. 0,756 g (COOH)₂ · 2H₂O, 0,966 g K₂CO₃ + 0,6 g KHCO₃.
36. 1 H₂O.
37. CH₃COOH, 0,4 g όξεος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ VIII. Έστερες των όργανικών όξεων
(Προβλήματα : σελ. 124)

2. 6 ισομερή.
3. (C₅H₈O)_x, 60.
5. α) 66,7 % β) 33,3 %.
7. 12,73 l C₂H₂.
8. 204,55 g C₆H₁₂O₆.
14. 296,7 g στεατίνης.
15. 10,73 g γλυκερίνης, 103,27 g σάπωνος.
16. 1145,7 g σάπωνος (90 %).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ IX. Όξεία άνθρακες
(Προβλήματα : σελ. 144)

2. 28 l CO₂, 57,5 g C₂H₅OH.
4. 63,64 %.
5. x = 60 % εις C₆H₁₂O₆, 46 g C₂H₅OH, 44 g CO₂.
7. 1181,6 g διαλύματος HCN 10 %.
8. 14,2 g C₆H₁₂O₆, 84,9 g Cu + CuO.
12. α) 5,30 g CuO, 746,7 cm³ CO₂. β) 5,58 g CuO, 786 cm³ CO₂.
13. 672,5 cm³ C₂H₆OH.
19. 0,973 g CO₂, 0,365 g H₂O, 4,29 g Cu + CuO.
21. 1,86 Atm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ X. Αζωτούχοι άλειφατικά ένωσησις
(Προβλήματα : σελ. 154)

2. 8,13 l O₂, 1,81 l N₂.
15. 22,4 l NH₃, 11,2 l CO₂.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XII. Αρωματικοί όδρογόνα άνθρακες
(Προβλήματα : σελ. 168)

3. C₇H₈, -CH₃, Τολουόλιον.

4. Τρία ίσομερη διχλωροβενζόλια: σ -, μ -, π -.
6. 35,36% $C_{10}H_8$, 64,64% C_6H_6 .
7. Αιθυλοβενζόλιον, $C_6H_5C_2H_5$.
10. 73,04 l H_2 .
11. 634,1 g C_6H_6 , 580,7 cm³ HNO_3 63%.
12. 405,29 kg C_7H_8 , 1280,92 kg HNO_3 65%.
13. C_6H_{10} , αιθυλοβενζόλιον, σ -ξυλόλιον, μ -ξυλόλιον, π -ξυλόλιον.
14. 15,3 l O_2 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XIII. Φαινόλαι, άρωματικά άλδειψαι και άρωματικά όξεια

(Προβλήματα: σελ. 179)

8. 229.
11. α) Πικρικόν όξύ, $HO_3C_6H_2(NO_2)_3$, 48,66 g. β) 56,74 g. γ) 67,2 cm³ N_2 .
18. 1,10 g CO_2 , 3,15 g $C_6H_3(OH)_3$.
19. 1,991 kg πικρικού όξειος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XIV. Άνιλίνη - Χρώματα

(Προβλήματα: σελ. 184)

3. 1322,6 g $C_6H_5NO_2$, 1806,5 g Fe, 5421,5 cm³ HCl 36,5%, 722,6 l H_2 .
7. 96,77%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XV. Διάφορα σπουδαία φυσικά προϊόντα

(Προβλήματα: σελ. 193)

6. 81,72% και 59,12%, άντιστοιχώς.

ΓΕΝΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ (σελ. 200)

6. 43,33% C_2H_5Cl , 56,67% C_2H_5Br .
7. 1047,6 l άέρος.
12. α) 320 l άέρος. β) 64 g KOH .
13. 5137,5 l άέρος.

16. α) 17,143 kg CaC_2 , 99,4 δρχ., 71,43 m³ άέρος. β) 26,25 kg H_2SO_4 .
17. α) 1,109 kg H_2O , 1,021 kg CO_2 . β) 2,321 kg $CaCO_3$.
19. α) 39,2 l μίγματος, 36,4 l O_2 . β) 89 g πρό και 62 g μετά ξήρανσιν, 33,6 l. γ) 61,80% CO_2 , 30,34% H_2O , 7,86% N_2 .
20. α) 0,001 Mol CH_3I . β) 37 cm³ $Ca(OH)_2$ 0,1% . γ) 156,8 cm³ N_2 .
23. 4,67 cm³ CO , 23,33 cm³ CH_4 , 2 cm³ H_2 .
24. 5 cm³ CH_4 , 4 cm³ C_2H_6 , 8 cm³ C_2H_4 , 3 cm³ N_2 .
27. 188.
28. 1 H_2O .
32. 2, 3, 2 και 2 ίσομερη, άντιστοιχώς.
33. α) 50% περίσσεια άέρος. β) CH_4 .
34. α) Έάν είναι $C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m}$, άποδεικνύεται ότι $n + m = 7$. β) $C_3H_{12} + C_2H_4$ ή $C_2H_6 + C_3H_{10}$. γ) 72 : 28.
44. α) 85,33 και 88,19 l άέρος, άντιστοιχώς. β) 23,47 και 24,25 g CO_2 . άντιστοιχώς. γ) 12,27 και 12,68 g C_2H_5OH , »
45. β) 28,75 g C_2H_5OH . γ) 55 g $CH_3COOC_2H_5$.
48. 295,2 l C_2H_2 , 0,629 l C_2H_5OH .
49. 80%.
50. 40 cm³ $NaOH$ 4%.
51. 38,36 g C_6H_6 , 60,49 g $C_6H_5NO_2$, 45,74 g $C_6H_5NH_2$. 39,34 g $NaOH$, 30,98 g HNO_3 , 2,95 g H_2 .
55. 32%.
56. 0,064 g CaC_2 , 0,072 g Al_4C_3
57. 2 ύδροξύλια, 74.
60. 0,073 g HCl , 0,184 g $HCOOH$, 0,180 g CH_3COOH .

Εύρετήριο συγγραφέων

Βιογραφία δεικνύονται διά μαύρων αριθμών.

- | | |
|--|-------------------------------------|
| Addison 192 | Kekulé 12 , 13, 36, 109, 163 |
| Baschdow 191 | Kilian 128 |
| Bergius 52 | Koch 194, 195 |
| Buchner 69 | Langerhans 191, 192 |
| Cannizzaro 174 | Lassaigne 5 |
| Carius 8 | Le Bel 108, 109 , 110, 128 |
| Carothers 197 | Nicol 108 |
| Ehrlich 194 | Nobel 73 |
| Faraday 160 | Pasteur 109 , 194 |
| Fischer, E. 128 , 149, 151 | Perkin 183 |
| Fischer – Tropsch 53 | Röntgen 163 |
| Fittig 165 | Schweitzer 140 |
| Fleming 195 | Seignette 85, 112, 113 |
| Friedel – Crafts 162, 166 | Williamson 74 |
| Funk 189 | Wöhler 1, 152 |
| Grignard 28, 29 | Wurtz 28, 31, 166 |
| Hoff, van't 108, 109 , 110, 128 | |

Εύρετήριο ξενογλώσσων όρων

- | | |
|---|---------------|
| Bacillus acidi laevolactici 105, 106, 108 | Pentothal 91 |
| Baking powder 112 | Perlton 197 |
| Beri-beri 189 | Perspex 102 |
| Buna 55 | Plexiglas 102 |
| Buna S 55, 166 | Plexigum 102 |
| DDT 196 | Rayon 197 |
| Diacon 102 | Sloans 177 |
| Ersatz 197 | Terylene 197 |
| Essences 119 | TNT 168, 173 |
| Latex 53, 54 | Vinyon 197 |
| Nylon 197 | Vis vitalis 1 |
| Penicillium notatum 195 | Zellwolle 197 |

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ

Οί ὄροι εἰς τὸ εὐρετήριον πρέπει νὰ ἀναζητηθοῦν μὲ βάσιν τὸ οὐσιαστικὸν καὶ ὄχι τὸ ἐπίθετον. Π.χ. τὸ ὄξικόν ὀξυ θὰ ἀναζητηθῆ εἰς τὴν λέξιν ὀξυ καὶ ὄχι εἰς τὴν λέξιν ὄξικόν. Αἱ παῦλαι δεικνύουσι ὅτι ἐπαναλαμβάνονται ἰσάριθμοι λέξεις ἐκ τοῦ προηγουμένου ὄρου. Ἐπὶ περισσοτέρων τῆς μιᾶς παραπομπῶν, ἡ κυρία τοιαυτὴ δεικνύεται διὰ μαῦρων ἀριθμῶν.

- Ἄβιταμινώσεις 189-190
Ἄγλυκον 131
Ἀδρεναλίνη 192
Ἀέριον φυσικόν 19
Ἄζωμάς 182
Ἀζωτόμετρον 7-8
Ἀζωχρώματα 181, 182-183
Αἰθάλη 4, 20, 21, 42, 44, 54
Αἰθανάλη, βλ. Ἀκεταλδεῦδη
Αἰθάνιον 21, 24, 27, 28, 31, 39, 43, 60
Αἰθανόλη, βλ. Ἀλκοόλη αἰθυλική
Αἰθέριον, βλ. Αἰθυλένιον
Αἰθέρες 57, 73-75, 156
—, διαφοραὶ ἀπὸ ἄλκοολας 76
Αἰθήρ διαιθυλικός 73, 75-76
— διμεθυλικός 11, 13-15, 73, 75
— μεθυλ-αιθυλικός 73, 75
— πετρελαϊκός 51
Αἰθίνιον, βλ. Ἀκετυλένιον
Αἰθυλένιον 32, 35, 36, 37, 38-41, 43, 44
Αἰθυλενογλυκόλη 40, 41
Αἰθυλεστήρ μυρμηκικός 116
— ὄξικός 43, 44, 117, 118, 119
Αἰθύλιον 23
Αἰθυλοβενζόλιον 166
Αἰθυλοβρωμίδιον 23
Αἰθυλοιωδίδιον 28, 40
Αἰθυλομεθυλαμίνη 146
3-Αἰθυλο-2-μεθυλο-εξάνιον 27
4-Αἰθυλο-2-μεθυλο-εξάνιον 38
Αἰθυλο-μεθυλο-κετόνη 81
Αἰθυλοχλωρίδιον 91
Ἀκεταλδεῦδη 43, 44, 65, 66, 67, 81, 86-89, 99, 104
Ἀκετόνη 44, 45, 52, 63, 81, 89-90, 131
Ἀκετυλένιον 20, 32, 35, 41-44, 45, 65, 87, 99, 101, 160, 197
Ἀκυλαλογονίδια 96, 171
Ἀκύλιον 94
Ἄλας ἄλκοολικόν, βλ. Ἀλκοξειδία
— ἑσωτερικόν 149
— ὄξωσιον 75
— Seignette 85, 112-113
Ἄλατα ὄξικὰ 100
— διαζωνιακὰ 180-181
— σουλφονικῶν ὄξέων 170
— φαινολικά 171, 172
Ἄλδεδα 61, 62, 80-85, 156
— ἀρωματικά 174
Ἄλδευδη μυρμηκική, βλ. Φορμαλδεῦδη
— ὄξικη, βλ. Ἀκεταλδεῦδη
— προπιονική 81
Ἄλδότη 128
Ἄλιζαρίνη 167, 184
Ἄλκαδιένια 35, 45-46, 56, 161
Ἄλκαλοειδῆ 157, 187-188
Ἄλκάνια, βλ. Ὑδρογονάνθρακες κεκορεσμένοι
Ἄλκένια 35-41, 56, 59, 161
Ἄλκινια 41, 56, 161
Ἄλκοξειδία 60-61, 63, 66, 71, 74, 171
Ἄλκοόλαι 23, 57-77, 156
— ἀκόρεστοι 58
— ἀνάτεροι 53, 59, 65
— ἀρωματικά 170
—, διαφοραὶ ἀπὸ αἰθέρας 76
— ἰσθθενεῖς 57
— κεκορεσμένοι μονοσθενεῖς 58-63
— — —, ἀφυδάτωσις 74
— — —, παρασκευὴ 59, 83, 147
— πολυσθενεῖς 57, 70-72
— τρισθενεῖς 57, 70-72
Ἄλκοόλη αἰθυλική 11, 13-15, 28, 38, 39, 40, 44, 58, 59, 60, 64-67, 87, 98
— — — ἀπόλυτος 66
— — —, ἀφυδάτωσις 38, 39, 75
— — —, μετουσίωσις 67
— βουτυλική 58, 75
— δευτεροταγῆς 62, 81, 82, 83, 88
— ἔξασθενῆς 128
— ἰσοπροπυλική 58, 59, 89, 90
— μεθυλική 58, 59, 63-64, 85, 99
— πολυσθενῆς 130
— προπυλική 58
— πρωτοταγῆς 61, 62, 81, 82, 83, 119
— τριτοταγῆς 62, 63, 83, 90
Ἄλκυλαλογονίδια 23, 28, 59, 61, 94, 156
Ἄλκυλιένια, βλ. Ἄλκένια
Ἄλκυλία 23, 60
Ἄλκυλιώσις 162
Ἀλογονοπαράγωγα κεκορεσμένα 39, 40
Ἀλογόνωσις 162
Ἄλυθῆρναι 72
Ἄλυσις ἀνθρακικά 16, 24, 25, 157
— —, ἀριθμοί 27, 37, 59, 164
Ἄλυσις πλευρική 166

- *Αμίαι 23, **146-148**
— άρωματικά 161, **180-181**
*Αμίνη δευτεροταγής **146, 148, 156, 180**
— πρωτοταγής **146, 148, 156, 180**
— τριτοταγής **146, 148, 156, 180**
*Αμινοξέα 93, **148-150, 151, 183**
*Αμμώνιον κวานικόν 1, 152
*Αμυδαλέλαιον 122
*Αμυδαλίνη 131, 153, 174
*Αμυδάση, βλ. Διαστάση
*Αμυλεστήρ βουτυρικός 119
— οξικός 116, 119
*Αμύλιον, βλ. Πεντύλιον
*Αμυλοδεξτρίναι 138
*Αμυλόζη 137
*Αμυλόκολλα 137, 139
*Αμυλον 66, 127, 132, 133, 136, **137-139**
— διαλυτόν 138
— ζωικόν 139
*Αμυλοπηκτίνη 137
*Αμυλοσιρόπιον 132
*Αναισθητικά 76, 89, **90-91**
*Ανάλυσις οργανική 3-9
— — ποιοτική 3, **4-6**
— — ποσοτική 3, **7-9**
*Ανθρακαργίλιον 20
*Ανθρακασβέστιον 41, **44**
*Ανθρακένιον 159, 160, **167**
*Ανθραξ ζωικός 135, **154**
—, ύγροποίησις 52
*Ανιλίνη 159, 161, 168, **180-181**
*Ανίχνευσις άζώτου 5
— άλογόνων 6
— άνθρακος 4
— άρσενικού 6
— θείου 6
— οξυγόνου 9
— ύδρογόνου 5
— φωσφόρου 6
*Αντιβιοτικά 195
*Αντιδράσεις άντικαταστάσεως 21, 31, 44, 55
— διπλού δεσμού 37, **39-41**
— πολυμερισμού 43, 44-46, 85, 102, 198
— προσθήκης 35, 36, **39-40, 42-43, 46, 82-84**
*Αντιδρασις άμφιδρομος 117
— Cannizzaro 174
— διουρίας 151
— Friedel-Crafts **162, 166**
— ιονική 117
— μοριακή 117
*Αντιδραστήριον Grignard 28, 29
— Schweitzer 140
*Αντίποδες όπτικοί 111
*Αντιφεβρίνη 181
*Ανυδρίται οξέων 96
*Ανυδρίτης οξικός 100
— φθαλικός 176
*Άξηροφθόλη 190
*Αποκαρβοξυλίωσις **96, 97, 100**
*Απορρυπαντικά συνθετικά 52, 124
*Απόσταξις Ξηρά 31, 86, 90
*Αροξειδία 171
*Άρρενορμόναι 192
*Άρύλια 165
*Άσβεστιοκυαναμίδιον **44, 153**
*Άσβέστιον κιτρικόν 113
— μυρμηκικόν 86, 87
— οξάλικόν 103
— οξικόν 87, 90, 99
— τρυγικόν 112
*Άσετυλίνη, βλ. Άκετυλένιον
*Άσπρίνη 100, 177
*Άσφαλτος 52
*Άτεβρίνη 195
*Άτομον άνθρακος άσύμμετρον 109
*Άτροπίνη 188
Αύξιναι 192
Αυτοξειδώσις 174
*Αφομοίωσις 130
*Αφυδάτωσις 38, 74, 96, 104
*Αφυδρογόνωσις 30, 31, 166
*Άχροοδεξτρίναι 138

Βαζελίνη 51
Βαθμοί άλκοολικοί (οίνοπνευματικοί) 70
Βακελίτης 86, 172, 198
Βάλασμα 187
Βαμβακέλαιον 122
Βαμβακοπυρίτις 141
Βάμβαξ 126, 139, 141, 183, 196, 197
Βάσεις οργανική 61, 147, 153
Βενζαλδεΐδη 131, 166, **174, 175**
Βενζίνη 51
— συνθετική 52-53
Βενζόη 175, 187
Βενζόλιον 17, 32, 44, 158, 159, **160-165**
—, διαπράγωγα ίσομερή 164
—, μονοπράγωγα 162, 164
—, όμολογα 158, **165-166**
—, συντακτικός τύπος 162-164
—, τριπράγωγα ίσομερή 165
Βενζυλακόλη 174
Βερονάλη 153
Βινάσσα 66, 112
Βινυλακετυλένιον **43, 44, 45**
Βινύλιον 38
Βινυλοχλωρίδιον **43, 44, 199**
Βιοθεραπεία 194
Βιοκαταλύται 192-193
Βιοτινή 190
Βιοφόρμιον 195
Βισκόζη 142
Βιταμίαι 68, 157, **188-190, 192, 193**
— Α, Β, C, D, E, H, K 190
—, διαφορά από όρμόνας 191
— λιποδιαλυταί 190
— ύδατοδιαλυταί 190
Βουλκανισμός 54
Βουταδιένιον 43, 44, **45-46, 52, 55**

- Βουτανύλη 81
 Βουτάνιον 21, 24, 25, 28
 Βουτανόλη-1 59
 Βουτανόλη-2 59
 Βουτανόνη 81
 Βουτένιον 37, 38
 Βουτυλένιον, βλ. Βουτένιον
 Βουτύλιον 23
 Βούτυρον 122
 — μαγειρικόν 122
 Βρωμίωσις 31
 Βρωμοβενζόλιον 162, 164
 Βύνη 138
 Βύρσα 178
 Βυρσοδεψία 178
- Γαζολίνη 51
 Γαιαέριον 19, 27, 31, 41
 Γαλακτόζη 135, 136
 Γαλακτοσάκχαρον 105, 127, 134, 135, 136
 Γαλάλιθος 86, 152, 198
 Γαμμεξάνιον 196
 Γερμανίνη 195
 Γιαούρτη 105
 Γλυκερίδια 120
 Γλυκεριναλδεύδη 72
 Γλυκερίνη 65, 70-72, 100, 131
 Γλυκίνη, βλ. Γλυκόκολλα
 Γλυκογονόλυσις, βλ. Γλυκόλυσις
 Γλυκογόνον 105, 127, 137, 139
 Γλυκόζη 10, 65, 66, 126, 128, 129, 132, 135, 138, 139, 140, 178
 Γλυκοζίται 131, 187
 Γλυκοζιτάσαι 131
 Γλυκόκολλα 149
 Γλυκόλυσις 105, 132, 139
 Γλυκοπρωτεΐδια 150
 Γουταπέρκα 55
- Δακτύλιος 16, 157
 Δεκαλίνη 53, 167
 Δεξτρίνα 138, 139
 Δεξτρόζη, βλ. Γλυκόζη
 Δερματόλη 177
 Δεσμοί διπλοί συζυγιακοί 46
 Δεσμός άπλους 25, 163
 — διπλούς 36, 82, 163
 — —, άνίχνυσις 40
 — —, άνόρθωσις 39
 — όμοιοπολικός 2, 13
 — τριπλούς 41
 Δέψις 178
 Διαζώτωσις 180
 Διάσπασις θερμική 20-21, 30-31, 38
 Διαστάση 136, 138
 Διβρωμοαιθάνιον 36, 40
 Διθειάνθραξ 54, 120
 Δικυάνιον 103, 154
 Διμεθυλαμίνη 147
 Διμεθυλο-βουτάνια 27
- Διμεθυλο-κετόνη, βλ. Άκετόνη
 2,2-Διμεθυλο-προπάνιον 27
 Δισακχαρίται 127, 133-137
 Διυδροξυακετόνη 72
 Διφαινυλαμίνη 180
 Διχλωραιθυλένιον 43
 Διχλωρομεθάνιον 21
 Δύναμις ζωική 1
 Δυναμίτις 73, 173
- Έβονίτης 55
 Έκχύλις 65
 Έλαια 100, 120-123
 — αιθέρια 119, 185, 186
 — — τεχνητά 119, 186
 — έσκληρυνμένα (υδρογονωμένα) 123
 — ζηραινώμενα 121
 —, σκληρυνσις ή υδρογόνωσις 123
 Έλαϊνή 120, 123
 Έλαιόλαδον 122
 Έλαιομαργαρίνη 123
 Έλαιον βαρύ 159
 — έλαφρόν 159
 — μέσον 159
 — μρβάνας, βλ. Νιτροβενζόλιον
 — πράσινον 159
 Έμουλσίνη 68, 131, 135, 153, 174
 Έμπλαστρα 101, 102
 Έμφανισταί φωτογραφικοί 172
 Έναντιοστερομερία 111, 144
 Ένζυμα 65, 67-69, 192, 193
 — πρωτεολυτικά 150
 Έντομοκτόνα 196
 Ένώσεις άκυκλοι (λιπαραί, άλειφατικοί) 16, 19
 — άλεικυκλικοί 17, 157, 185
 — άρωματικοί 17, 52, 157, 158
 — έτεροκυκλικοί 17, 157, 187, 189
 — ίσοκυκλικοί 17, 157
 — ίσομερείς 11
 — καρβονυλικοί 80-90
 — — άρωματικοί 174
 — κυκλικοί 16, 157
 — όμόλογοι 22
 — όπτικώς ένεργοί 106, 108
 — όργανικοί, παράγωγα 22
 — —, ταξινόμησις 16
 — πολυμερείς 11
 — υδραρωματικοί 185-187
 Ένωσις οργανομαγνησιακή 28, 83
 — τεταρτοταγής άμμονίου 146, 148
 Έξάλιατωσις 124
 Έξάνιον 21, 25, 26, 128, 160, 162
 Έξόζαι 127
 Έξύλιον 23
 Έπιπεδον πολώσεως του φωτός 107
 Έπτάνιον 25, 165
 Έρεψίνη 150
 Έριον 143, 151, 183, 184, 196
 — τεχνητόν 86, 143, 197

- Έρυθροδεξτρίνη 138
 Έστερες ὀργανικῶν ὀξέων 61, 71, 96, **116-123, 156**
 Έστεροποιήσις 117
 Έστηρ ὄξινης θεικῆς 39, 40, 59, 75
 Έτεροάτομα 17, 157, 187

 Ζάχαρις, βλ. Καλαμοσάκχαρον
 Ζελατινὴ 177
 Ζύθος 70
 Ζυμάση 65
 Ζύμη 65, 190
 Ζυμώσεις 65, **67-69, 131**
 Ζύμωσις ἀλκοολικὴ 65, 69, 71, 86, 112
 — γαλακτικὴ 105, 137
 — ὀξική, βλ. Όξοποιήσις

 *Ήδύποτα 70
 *Ήλεκτρον 187
 *Ήλιέλαιον 122
 *Ήπατέλαια 122, 190
 *Ήρωϊνὴ 188

 Θειαμίνη 190
 Θερμοπλαστικά 141, 198
 Θεωρία στερεοχημικὴ 108-112
 — συντακτικὴ **12-14, 15, 24, 36, 163**
 Θρυψίνη 150
 Θυροξίνη 191

 Ίμβερτάση 135, 136
 Ίμβερτοποιήσις 135, 136
 Ίμβερτοσάκχαρον 136
 Ίνδικόν 183, 184
 Ίνες ὑφάνσιμοι τεχνηταὶ 196-197
 Ίνositης 190
 Ίνουλίνη 127, 132, 137, **139**
 Ίνσουλίνη 192
 Ίόν διπολικόν 149, 150
 Ίπεκακουάνα 194
 Ίσοβουτάνιον 24, 25
 Ίσοβουτυλένιον 37
 Ίσοεξάνιον 26
 Ίσομέρεια **11, 15**
 — ἀλδεϋδῶν-κετονῶν **81, 156**
 — ἀλδοζῶν-κετοζῶν 128
 — ἀλκενίων 37
 — ἀλκοολῶν-αιθέρων **73-74, 156**
 — ἀλύσεως **24, 58**
 — ἄμινῶν **146, 156**
 —, ἀνακεφαλαίωσις 143
 — θέσεως 37, 58
 — κεκορσμένων ὕδρογονανθράκων **23-25**
 — ὀξέων-ἐστέρων **116, 156**
 — ὀπτικὴ **106, 144**
 — συντακτικὴ 106, 143
 Ίσοπρένιον **45-46, 54, 55**
 —, ρίζαι 54
 Ίσορροπία χημικὴ 118
 Ίχθυέλαια 122, 123

 Καζεΐνη 86, 136, 151, **152**
 Καλαμοσάκχαρον 126, 127, 132, 133, 134, **135**
 Κάλιον κυανιοῦχον 32, 154
 — ὀξάλικόν 103
 — — ὄξινον 103
 — σιδηροκυανιοῦχον 154
 — τρυγικόν ὄξινον 112
 Καλιονάτριον τρυγικόν 112
 Καλσιφερόλη 190
 Καμφορά 141, **186**
 Καμφοραὶ 185
 Κάνναβις 196
 Καουτσούκ 45, **53-55**
 — συνθετικόν **46, 55, 198**
 — τεχνητὸν 43, 44, **46, 55, 166, 198, 199**
 Καραμέλλα 136
 — χρωστικὴ 136
 Καρβίδια 44
 Καρβονύλιον **80, 93, 156, 182**
 Καρβοξύλιον 93, 95, 156
 Καρναούμπα 119
 Καφεΐνη 188
 Κελλοβιόζη 127, 133, 134, 135, 140
 Κελλουλιτῆς 141, 186
 Κελλοφάνη 140, **143**
 Κετόζη 128
 Κετόνια 62, 63, **80-85, 156**
 Κετονοξύ 106
 Κηροί 100, **119**
 Κηρὸς καρναουβικὸς 119
 — μελισσῶν 119
 Κικκινέλαιον 122
 Κινίνη 187, 194
 Κινολίνη 159
 Κοκαΐνη 91, 188
 Κόλλα ψυχρὰ 152
 Κολλωδιοβαμβάξ 141
 Κολλώδιον 141
 Κολοφώνιον 142, **186, 187**
 Κόμμεα 187
 Κομμοερτίνα 187
 Κορτιζόνη 192
 Κορτικοστερόνια 192
 Κυαναμίδιον 153
 Κυάνιον 154
 Κυανούν Βερολίνου 5, 6, 32, 154
 Κυκλοεξάνιον 50, 185
 Κυκλοπαραφίνα 50
 Κυκλοπεντάνιον 50
 Κυκλοπροπάνιον 90
 Κυτταρίνη 127, 137, **139-143, 183, 197**
 — μερσερισμένη 140
 Κυττάσαι 68, 140
 Κωδεΐνη 188
 Κώκ 31, 32, 41

 Λαιβουλόζη, βλ. Φρουκτόζη
 Λακτάση 135
 Λανιτάλη 86, 152, 197

- Λευκίνη 149
 Λευκοενώσεις 184
 Λευκόμα ώου 151, 177
 Λευκόματα, βλ. Πρωτεΐνα
 Λιγνίνη 139
 Λιγροίνη 51
 Λιθανθρακόπισσα 31, 32, **158-159**, 166
 Λινέλαιον 121, 122
 Λίνον 196
 Λιπάσαι 68, 121
 Λίπη 30, 70, 71, 100, **120-123**, 188
 — μαγειρικά 123
 Λίπος βόειον 122, 123
 — κοκκό 122
 — χοίρειον 122
 Λουμινάλη 153
- Μακρομόρια 137, 150
 Μαλάση 68, 135, 138
 Μαλάτση 127, 133, 134, 135, **136**, 138, 139
 Μαργαρίνη 123
 Μαστίχη 187
 Μεθανάλη, βλ. Φορμαλδεΐδη
 Μεθάνιον 14, **19-21**, 24, 28, 32, 41, 42, 60
 Μεθανόλη, βλ. Άλκοόλη μεθυλική
 Μέθοδος Bergius 52
 — βισκόζης 142
 — Carius 8
 — Fischer-Tropsch 53
 — Fittig 165-166
 — Friedel-Crafts **162**, 166
 — Grignard 28-29
 — Lassaigne 5
 — όξικης κυτταρίνης 142
 — Όρλεάνης 99
 — ταχείας όξοποίησεως 99
 — Williamson 74
 — Wurtz **28**, 166
 Μεθυλαμίνη 147, 180
 Μεθυλενοχλωρίδιον 21
 Μεθυλεστήρ μυρμηκικός 116
 — όξικός 116
 — σαλικυλικός 177
 Μεθύλιον 23
 Μεθυλο-βενζόλιον, βλ. Τολουόλιον
 2-Μεθυλο-βουταδιένιον-1,3, βλ. Ίσοπρένιον
 2-Μεθυλο-βουτάνιον 27
 Μεθυλοϊωδιδιον 28, 31
 Μεθυλο-κετόνη 84
 Μεθυλο-πεντάνια 26
 2-Μεθυλο-προπανάλη 81
 2-Μεθυλο-προπανόλη-1 59
 2-Μεθυλο-προπανόλη-2 59
 2-Μεθυλο-προπένιον-1 38
 Μεθυλοχλωρίδιον 21, 23
 Μελάνη 177, **178-179**
 Μελάσσα **135**, 147, 196
 Μέσα άφυδραντικά 38
 Μεσομέρεια 164
 Μέτα 89
- Μεταλδεΐδη 89
 Μέταξα 142, 151, 183, 184, 196
 — τεχνητή 140, **142**, 197
 Μόλυβδος έλαϊκός 100, 101
 — όξικός 6
 — παλμιτικός 101
 — σταειτικός 101
 Μονάς συγγενείας 12
 Μονομερή 198
 Μονοσακχαρα 126, **127-133**
 Μορφίνη 188
 Μόρφωση 141, 198
 Μουρουέλαιον 122, 190
 Μωβείνη 183
- Νάτριον βενζοϊκόδν 175
 — κυανιοϋχον 6, 32, 153, 154
 — μυρμηκικόν 97, 98
 — όξαικόν 98, 103
 — όξικόν 20, 27
 — σαλικυλικόν 176, 177
 — σιδηροκυανιοϋχον 6
 — φαινολικόν 176
 Νάυλον 197, 199
 Ναφθαλινιον 159, 160, **166-167**, 176
 Ναφθένια 50
 Νεοεξάνιον 26
 Νεοπεντάνιον 25
 Νικοτιναμίδιον 190
 Νικοτινη 187, **188**, 196
 Νιτρίλιον 94, 156
 Νιτροβενζόλιον 162, **167-168**, 180, 182
 Νιτρογλυκερίνη 71, **72-73**, 141, 173
 Νιτροκυτταρίνη 73, **140-141**, 173
 Νιτροομάς 162, 167, 182
 Νιτροπαράγωγα άρωματικά 172, 173, **167-168**
 ο-Νιτροφαινόλη 182
 Νιτρωση 162, 167-168
 Νοβοκαϊνη 91
 Νουκλεοπρωτεΐδια 150
- Ξυλόλιον 159, 160, **165-166**
 Ξυλόξος **63**, 89, 99
 Ξυλόπνευμα, βλ. Άλκοόλη μεθυλική
 Ξυνό 113
- Όξοκρητίτης 27
 Όξονίδιον 40
 Οινόπνευμα, βλ. Άλκοόλη αιθυλική
 — στερεόν 89
 — φωτιστικόν 67
 Οίνος **69**, 99
 Οϊστραδιόλη 192
 Όλεφιναι, βλ. Άλκένια
 Όλίβανον 187
 Όλιγοσακαχαρίται 127
 Όμάς αιθερική 73, 156
 — άμνική 23, 148, 156, 182
 — αΐξόχρωμος **182**, 183
 — ίμνική 156

- κυανιούχος 156
- μεθυλενική 22
- προσθετική 151
- σουλφονική 162, 182
- υδρόφιλος 60
- υδρόφοβος 60
- χαρακτηριστική 36, 156
- χρωμοφόρος 182
- Όνοματολογία κατά Γενεύην 26-27, 37-38, 45, 59, 80-81, 94, 156
- IUPAC 26
- Όξέα οργανικά 61, 84, 93-113, 156
 - — άκόρεστα 93, 101
 - — άρωματικά 175-177
 - — δικαρβονικά 93, 102
 - — άρωματικά 175-176
 - — κεκορεσμένα 93
 - — μονοκαρβονικά (λιπαρά) 94-96
 - — — — άνώτερα 30, 100
 - — — — νουκλεινικά 150, 151
 - — — — χολικά 121
- Όξειδάσαι 68
- Όξοποίησης 98-99
- Όξος 98, 99, 100
- Όξύ άκρυλικόν 101-102
 - άσκορβικόν 190, 191
 - βενζοϊκόν 166, 174, 175
 - βενζολοσουλφονικόν 162
 - βουτανικόν 94
 - βουτυρικόν 94, 122
 - γαλακτικόν 104, 105-106, 107-112, 139
 - — — — στερεοχημικοί τύποι 111-112
 - γαλλικόν 172, 175, 177, 178, 184
 - γλουταμινικόν 149
 - γλυκερινικόν 72
 - ελαϊκόν 100, 102, 120
 - ιτευλικόν, βλ. Όξύ σαλικυλικόν
 - καρβολικόν, βλ. Φαινόλη
 - κιτρικόν 104, 113, 131
 - κρεαγαλακτικόν 107
 - μεθακρυλικόν 101-102
 - μυρμηκικόν 64, 67, 86, 94, 96-98
 - νιτρώσεως 167
 - οξζαλικόν 103-104, 187
 - οξικόν 10, 44, 67, 88, 94, 98-100
 - παλμιτικόν 94, 95, 100-101, 120
 - πικρικόν 172, 173, 183
 - προπανικόν 116
 - σαλικυλικόν 172, 175, 176-177
 - σπειραϊκόν, βλ. Όξύ σαλικυλικόν
 - στεατικόν 94, 95, 100-101, 102, 120
 - τρυγικόν 66, 104, 112-113
 - φαινικόν, βλ. Φαινόλη
 - φθαλικόν 175-176
- Όξυοξεία, βλ. Όδροξυοξεία
- Όπιον 188
- Όπωροσάκχαρον, βλ. Φρουκτόζη
- Όρμόνια 157, 191-192, 193
- Όρμόνη αδέησεως 191
- γοναδοτρόπος 191
- θυρεοτρόπος 191
- Όρυκτέλαια 51, 52
- Ουδέαση 68, 153
- Ούρια 1, 44, 152-153
- Ούσιαι καρκινογόνοι 167
- Παλμιτίνη 120
- Παλμιτο-στεατο-ελαίνη 120
- Παράγωγα οργανικών ενώσεων 22-23
- Παραθειον 196
- Παραθυροειδίνη (παραθορμόνη) 192
- Παραλδεβδη 88
- Παραφίνα, βλ. Όδρογονάνθρακες κεκορεσμένοι
- Παραφινέλαια 51
- Παραφίνη 51
- Πενικιλίνη 195
- Πεντάνιον 21, 24-25, 45
- Πεντένιον 37
- Πεντόζαι 127
- Πεντοθάλη 91
- Πεντυλένιον 37
- Πεντύλιον 23
- Πεπτιδίου 151
- Περγαμηνή 142
- Πετρέλαιον 31, 49-52
 - άργόν 49
 - φωτιστικόν 51
- Πεψίνη 150
- Πιλοκαρπίνη 188
- Πλαγκτόν 50
- Πλασμοκίνη 195
- Πλαστικά 43, 44, 102, 197-199
 - θερμοστατικά (θερμοσκληραινόμενα) 198
- Πολυμέρεια 10-11, 15
- Πολυμερή συνθετικά 197, 198
- Πολυπεπτιδία 151
- Πολυσακχαρίται 126
 - μη σακχαροειδείς 127, 137-143
 - σακχαροειδείς 127, 133-137
- Πολυυδροξυαλδεβδη, βλ. Άλδόζη
- Πολυυδροξυκετόνη, βλ. Κετόζη
- Ποτά άλκοολούχα 64, 67, 69-70, 99
- Προγεστερόνη 192
- Προπανάλη 81
- Προπάνιον 21, 23, 24, 27, 28, 30, 70
- Προπανόνη, βλ. Άκετόνη
- Προπένιον 37, 59
- Προπυλαμίνη 146
- Προπυλένιον 37
- Προπυλεστήρ έξικός 116
- Προπύλιον 23
- Προπυλοϊαδίδιον 23, 28
- Προσδιορισμός άζώτου 7
 - άλογόνων 8
 - άνθρακος 7
 - άρσενικού 8
 - θείου 8
 - οξυγόνου 9, 172
 - υδρογόνου 7

- φωσφόρου 8
 1,4-Προσθήκη 46
 Πρόσθημα 39
 Προστώματα 178, 184
 Πρωτεάσαι 68, 150
 Πρωτεΐδια 150
 Πρωτεΐναι 148, 150-152, 177
 Πτυαλίνη 68, 138
 Πυρήν βενζολικός 164
 Πυρηνέλαιον 122, 123
 Πυριδίνη 159
 Πυριδοξίνη 190
 Πυρτίτις άκιννος 73, 141, 173
 — μελανή 173
 Πυρογαλλόλη 172, 177
 Πυρόλυσις 30-31, 52
 Ραιγιόν, βλ. Μετάξα τεχνητή
 Ραφινάρισμα 122
 Ρετινολάδον 122
 Ρητίναι τεχνηταί 86, 197-199
 — φυσικαί 187
 Ρητίνη 186
 Ρητινοσάπωνες 186
 Ριβοφλαβίνη 190
 Σάκχαρα, βλ. Ύδατάνθρακες
 — άπλά, βλ. Μονοσάκχαρα
 — διασπώμενα, βλ. Πολυσακχαρίται
 Σακχαράσβεστος 135
 Σακχαρίνη 133, 166
 Σακχαρόχρωμα 136
 Σαλβαρσάνη 194
 Σάπωνες 30, 71, 101, 102, 121, 123-124
 Σαπωνοποιήσις 117, 119, 121
 Σειρά μεθανίου 22, 55
 — όμολογος 22, 156
 Σελλοφάν, βλ. Κελλοφάνη
 Σησαμέλαιον 122
 Σιλίκοναι 199
 Σουλφamidai 195
 Σουλφανιλαμίδιον 195
 Σουλφοναμίδια 195
 Σουλφούρωσις 162
 Σταφυλοσάκχαρον, βλ. Γλυκόζη
 Στεαρίνη 101
 Στέατα 120
 Στεατίνη 120, 123
 Στερεοϊσομέρεια 111, 143, 144
 Στερεοϊσομερής 110
 Στερεοχημεία, βλ. Θεωρία στερεοχημική
 Στρεπτομυκίνη 195
 Στρυχνίνη 188
 Στρώμα μονομοριακόν 60, 95
 Στυρόλιον 55, 160, 166, 199
 Συμπύκνωσις 86, 198
 Συνένζυμον 68
 Σύνθεσις νιτριλική 95, 97, 99
 — όλική 20
 Σύνταξις ένωσης 13
 Συντονισμός 164
 Τάγγισμα 120
 Ταννίνη 175, 177, 178, 183
 Τερεβινθέλαιον 185-186, 187
 Τερεβινθίνη 186
 Τερπένια 185-186
 Τεστοστερόνη 192
 Τετραλίνη 53, 167
 Τετραχλωραιθάνιον 43
 Τετραχλωράνθραξ 21
 Τετραχλωρομεθάνιον 21
 Τετρόζαι 127
 Τοκοφερόλη 190
 Τολουόλιον 160, 162, 165-166, 168, 170
 —, διχλωροπαράγωγον 174
 —, τριχλωροπαράγωγον 175
 Τολύπη, βλ. Έριον τεχνητόν
 Τριμεθυλαμίνη 146, 147
 Τρινιτρολουόλιον (τροτύλη) 167-168, 173
 2,4,6-Τρινιτροφαινόλη, βλ. Όξύ πικρικόν
 Τριόζαι 127
 Τριοξάνιον 86
 Τρισακχαρίται 127
 Τριφαινυλαμίνη 180
 Τριχλωρομεθάνιον, βλ. Χλωροφόρμιον
 Τροτύλη, βλ. Τρινιτροτολουόλιον
 Τρυγία 112
 Τρύξ έμετική 112
 Τσελλόλλε 140, 143, 197
 Τύπος χημικός 3
 — —, άνακεφαλαίωσις 15
 — — έμπειρικός 3, 9-10, 15
 — — ήλεκτρονικός 13
 — — μοριακός 10-11, 15
 — — στερεοχημικός 111-112
 — — συντακτικός 11-15
 Ύδατάνθρακες 121, 126-143, 188
 Ύδραέριον 19, 53, 63
 Ύδράργυρος κροτικός 173
 Ύδρογόνα πυρηνικά 164, 165, 167, 170
 Ύδρογονάνθρακες 19-56
 — άκόρεστοι 31, 35-46, 53, 56, 161
 —, άνακεφαλαίωσις 55-56
 — άρωματικοί 50, 160-168
 — κεκορεσμένοι 19-31, 35, 53, 55, 161
 Ύδρογόνωσις 39
 Ύδροκινόνη 172
 Ύδροκυάνιον 83, 97, 130, 131, 153-154
 Ύδροόασα 68
 Ύδροξύλιον 57, 93, 156, 182
 — άκεταλικόν 129
 Ύδροξυνιτριλίον 83, 104, 130
 Ύδροξυοξέα 93, 104-113
 Ύλαι δεψικαί 177-178
 — έκρηκτικαί 168, 172, 173
 — τεχνηταί 197-199
 — — γλυκαντικαί 133
 — ύφάνσιμοι συνθετικαί 196-197
 Ύπεροξείδια 76
 Ύποκατάστατα 197

- Φαινόλαι 161, 170-172
 — δισθενείς 170, 172
 — μονοσθενείς 170
 — τρισθενείς 170, 172
 Φαινολαιθères 171, 172
 Φαινολεστερές 171, 172
 Φαινόλη 159, 164, 170, 171-172, 181, 197
 Φαινύλιον 165
 Φερίγγειον ύγρον 85, 86, 88, 130
 Φορμαλδεύδη 64, 81, 83, 85-86, 130, 152
 Φορμόλη 86
 Φρουκτόζη 65, 126, 128, 129, 132, 135, 139
 Φυλλοκινόνη 190
 Φυράματα, βλ. Ένζυμα
 Φυτοορμόναι 192
 Φώς εύθυγράμμως πεπολωμένον 106
 Φωσγένιον 89, 90
 Φωσφοροπρωτεΐδια 150, 152
 Φωταέριον 19, 27, 31-32, 158
- Χαρακτήρ άρωματικός 161-162, 166, 180
- Χάρτης 140, 141-142
 — περιγαμητός 142
 Χημειοθεραπευτικά 194-195
 Χλωράλη 89, 196
 Χλωρίωσις 21, 31
 Χλωροβενζόλιον 170, 171, 196
 Χλωρομεθάνιον 21
 Χλωρομυκητίνη 195
 Χλωροπαράγωγα 21, 23
 Χλωροφόρμιον 21, 89, 90
 Χρυσομυκίνη 195
 Χρώματα 181-184
 — άλιζαρίνης 183
 — άναγωγής 184
 — άνιλίνης, βλ. Άζωχρώματα
 — άπ' εύθείας βάφοντα (ούσιαστικά) 183
 — βασικά 183
 — θείου 183
 — ινδοκιοειδή 183
 — δξίνα 183
 Χρωμοπρωτεΐδια 150



0020637635
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΒΟΥΛΗΣ

