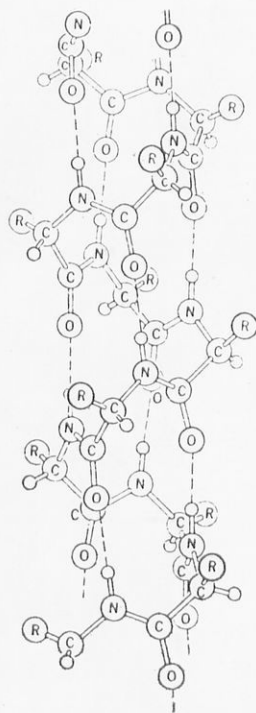


ΑΝΔΡΕΟΥ Ι. ΛΟΒΙΓΓΕΡ

τ. Ἐπιμελητοῦ Ὄργαν. Χημ. Τεχνολογίας
Παν/μίου Columbia Νέας Ὑόρκης



ΣΥΓΧΡΟΝΟΣ
ΟΡΓΑΝΙΚΗ
ΧΗΜΕΙΑ

Διά τήν ΣΤ΄ Τάξιν τῶν Γυμνασίων
καί τοὺς ὑποψηφίους Ἀνωτάτων Σχολῶν

002
ΚΛΣ
ΣΤ3
219

ΑΘΗΝΑΙ 1973

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής



Ε

4

ΧΗΜ

Loringez, Andrew J

ΑΝΔΡΕΟΥ Ι. ΛΟΒΙΓΓΕΡ

Χημικού Μηχανικού

τ. Επιμελητού Όργαν. Χημ. Τεχνολογίας
Πανεπιστημίου Columbia Νέας Υόρκης

ΣΥΓΧΡΟΝΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Διά την ΣΤ' τάξιν των Γυμνασίων
καί τοῦς ὑποψηφίους τῶν Ἀνωτάτων Σχολῶν

Ἄθῆναι 1973



052
Κ1Ε
ΕΤ3
219

Πάν γνήσιον αντίτυπον φέρει τὴν ὑπογραφήν
τοῦ συγγραφέως



BIBΛΙΟΘΗΚΗ ΒΟΥΛΗΣ
ΕΔΩΡΗΣΑΤΟ
Λόβινγκερ Ανδρ. (1)
αὔξ. ἀριθ. εἰσαγ. 1187 τοῦ ἔτους 1974

Ἀπαγορεύεται ἢ καθ' οἰονδήποτε τρόπον ἀνατύπωσις ἢ προσαρμογή ἐκ
τῆς ὕλης τοῦ παρόντος βιβλίου ἄνευ τῆς ἐγγράφου ἀδείας τοῦ συγγραφέως.

Copyright 1973 by Andrew J. Lovinger.

Ἀφιερῶται
εἰς τοὺς μαθητὰς μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΤΟΥ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΣ

Τὸ βιβλίον τοῦτο ἔχει γραφῆ διὰ τὰ προσφέρη ἔν σύγχρονον ἀπὸ πλευρᾶς περιεχομένου καὶ διαρθρώσεως ὕλης γυμνασιακὸν σύγγραμμα Ὑργανικῆς Χημείας. Πράγματι, ὑποτελεῖ κοινήν διαπίστωσιν μεταξὺ τῶν διδασκόντων τὸ μάθημα τοῦτο, ὅτι ἡ Ὑργανικὴ Χημεία ἐμφανίζεται διὰ τοὺς μαθητὰς ὡς ἔν ἐκ τῶν πλέον δυσκαταλήπτων καὶ δυσαρέστον μαθημάτων — καὶ τοῦτο διότι, διὰ τοῦ τρόπου διδασκαλίας τῆς, ἔχει καταλήξει νὰ ἀποτελῆ δι' αὐτοὺς μίαν σωρείαν χημικῶν τύπων καὶ ἐξισώσεων πρὸς ἀπομνημόνευσιν, χωρὶς νὰ προσφέρη οὐδὲν οὐσιαστικότερον.

Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ ὡς ἄνω ἐντυτέρον σκοποῦ τῆς συγγραφῆς, ἀναπτύσσονται οἱ ἐπὶ μέρος στόχοι ταύτης ὡς ἀκολούθως:

1) Τὸ ἐπιστημονικὸν μέρος τῆς Ὑργανικῆς Χημείας τῶν Γυμνασίων πρέπει νὰ εἶναι καθ' ὅλα σύγχρονον καὶ νὰ περιλαμβάνη τὰς τελευταίας ἐξελίξεις εἰς τὸν κλάδον αὐτὸν. Διὰ τοῦτο ἔχον εἰσαχθῆ κεφάλαια περὶ τῆς φασματοσκοπίας καὶ τῶν ἄλλων συγχρόνων μεθόδων ἀναλύσεως (χρωματογραφία, περιθλάσις ἀκτίνων X, κλπ), αἱ ὁποῖα ἀποτελοῦν σήμερον τὸ ὑπόβαθρον καὶ τὸν σκελετὸν τῆς ἐρεῦνης εἰς τὴν Ὑργανικὴν Χημείαν. Διὰ τοῦτο ἐπίσης, ἡ μελέτη τῶν χημικῶν δεσμῶν γίνεται ἐπὶ τῇ βάσει τῆς κβαντὸμηχανικῆς τοῦ Schroedinger καὶ ἡ ταξινόμησις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων μὲ ἔμφασιν εἰς τὴν χαρακτηριστικὴν μέθοδον, ἀντὶ τῆς δομικῆς. Ἡ ὀρᾶσις τῶν ἐνζύμων ἐξηγεῖται ἐπὶ τῇ βάσει τῆς θεωρίας τοῦ ἐνδιαμέσου συμπλόκου, πρὸς ἀποφυγὴν δὲ τῆς δογματικῆς ἀποστηθίσεως τῶν χημικῶν ἐξισώσεων, παρέχεται εἰς τὸ τελευταῖον κεφάλαιον μία εἰσαγωγή εἰς τὴν ἴρμυνεῖαν τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ὀργανικῶν ἀντιδράσεων.

2) Ἡ ἀνάγκη ὅμως ἐκσυγχρονισμοῦ τῆς ὕλης ἰσχύει ὄχι μόνον διὰ τὸ καθαρῶς ἐπιστημονικὸν μέρος, ἀλλὰ καὶ διὰ τὸ περιγραφικὸν τοιοῦτον. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν ἔχον περιληφθῆ κεφάλαια ἔχοντα ἄμεσον σχέσιν μὲ τὰ σύγχρονα προβλήματα τῆς ἀνθρωπότητος, ὡς ἡ ρύπανσις τοῦ περιβάλλοντος καὶ ἡ καταπολέμησις τῆς. Ὁμοίως δὲ, ἔχον ἐκσυγχρονισθῆ ἅπαντα τὰ ὑπόλοιπα κεφάλαια τοῦ βιβλίου. Ἐπὶ παραδείγματι, εἰς τὸ περὶ πλαστικῶν ὕλων κεφάλαιον δὲν ἐξετάζονται πλέον ἀπηργασίαι οὐσίαι ὡς ἡ νιτροκυτταρίνη καὶ ὁ γαλάλιθος, ἀλλὰ νεώτατα ὕλκα, ὡς αἱ ἐπιξυρητῖναι καὶ αἱ πολυφορμαλδεῦδαι.

3) Ὁ διαχωρισμὸς μεταξὺ τῆς καθαρῆς ὀργανικῆς χημείας ἀφ' ἐνὸς καὶ τῶν περιγραφικῶν ἐφαρμογῶν ἀφ' ἑτέρου, πρέπει νὰ εἶναι πλήρης καὶ σαφῆς, πρᾶγμα τὸ ὅποῖον δὲν συμβαίνει πολλάκις σήμερον, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ προσδίδεται ὑπερ-

βολική έμφασις υπό των μαθητών επί του περιγραφικού μέρους. Διά τόν λόγον αὐτὸν ἐφαρμόζεται εἰς τὸ ἀνά χεῖρας βιβλίον ὁ ἀπόλυτος διαχωρισμός μεταξὺ τῶν ἀνωτέρω, ὡς ἄλλωστε συμβαίνει καὶ εἰς τὰ ἀνάλογα σύγχρονα συγγράμματα τῶν δυτικῶν χωρῶν. Συγκεκριμένως, εἰς τὰ πρῶτα μέρη τοῦ βιβλίου ἐξετάζονται κωχωρισμένως καὶ ἀλληλοδιαδόχως ἡ δομὴ τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, ἡ ἀνάλυσις τῶν καὶ ἡ χημεία τῶν ὁμολόγων σειρῶν. Ἀφοῦ τοιοιτοτρόπως κτηθοῦν αἱ βάσεις καὶ αἱ μέθοδοι τῆς καθαυτῆ Ὀργανικῆς Χημείας, τότε μόνον ἐξετάζονται περιγραφικῶς οἱ κυριώτεροί τῆς ἀντιπρόσωποι, αἱ χρήσεις καὶ αἱ ἐφαρμογαὶ τῶν. Οὕτω, ὁ μαθητὴς δύναται νὰ διαχωρίσῃ πλήρως εἰς τὸν νοῦν του τὴν θεωρητικὴν Ὀργανικὴν Χημείαν ἀπὸ τὴν ἐγκυκλοπαιδικὴν ἐνημέρωσιν καὶ νὰ χρησιμοποίησῃ ἐν ἑκάστῳ ἐξ αὐτῶν ὅποτε τοῦ χρειασθῆ.

4) Εἰς πάντας τοὺς διδάξαντας τὸ μάθημα τοῦτο, ἔχει καταστῆ σαφὴς ἡ ἀδυναμία καλύψεως ὁλοκλήρου τῆς ὕλης ἐντὸς ἐνὸς σχολικοῦ ἔτους. Διὰ νὰ καταστῆ ἐφικτὴ ἡ πραγματοποιήσις τοῦ σκοποῦ αὐτοῦ, ἀλλὰ καὶ ἡ εὐκόλος, ἐποικοδομητικὴ καὶ ἀνόδυνος ἀφομοίωσις τῆς ὕλης ὑπὸ των μαθητῶν, τὸ παρὸν σύγγραμμα ἔχει μὲν δώσει μεγίστην ἔμφασιν καὶ βάθος εἰς τὴν θεωρητικὴν Ὀργανικὴν Χημείαν, συγχρόνως ὅμως ἔχει συμπτύξει δραστηκώτατα τὰ δευτερευούσης σημασίας τμήματα καὶ τὰς ἐποουσιόδεις ἐκεῖνας λεπτομερείας, αἱ ὁποῖαι τόσον ἔχον ταλαιπωρήσει εἰς τὸ παρελθὸν τοὺς μαθητὰς κατὰ τὴν ἀπομνημόνευσίν των.

Θὰ ἤθελα νὰ ἐκφράσω τὴν βαθυτάτην μου ἐγγνωμοσύνην εἰς τὸν Α' Ἀντιπρύτανιν τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν καὶ Καθηγητὴν τῆς Πειραματικῆς Φαρμακολογίας, κ. Διονύσιον Βαρῶνον, ἄνευ τῶν συμβουλῶν καὶ τῆς καθοδηγήσεως τοῦ ὁποίου δὲν θὰ καθίστατο δυνατὴ ἡ συγγραφὴ τοῦ ἔργου τούτου. Εἶμαι ἐπίσης ἐγνώμων εἰς τὸν κ. Κωνσταντῖνον Σάνδρην, Καθηγητὴν τῆς Ὀργανικῆς Χημείας εἰς τὸ Ἐθνικὸν Μετσόβιον Πολυτεχνεῖον, διὰ τὴν κριτικὴν ἀνάγνωσιν τοῦ κειμένου καὶ τὴν παροχὴν πολυτίμων στοιχείων πρὸς βελτίωσιν τοῦ περιεχομένου. Εἰς τὸν ἐκδότην κ. Γρηγόριον Παρισιᾶνον καὶ τὸ προσωπικὸν τοῦ τυπογραφείου του ἐκφράζω τὰς εὐχαριστίας μου διὰ τὴν καλλιτεχνικὴν ἐκτύπωσιν τοῦ βιβλίου, εἰς δὲ τοὺς κ.κ. Παναγιώτην Ζαφειρόπουλον καὶ Γεράσιμον Μολφέταν διὰ τὴν βοήθειάν των ἐπὶ τῆς τελικῆς συντάξεως τοῦ κειμένου.

Ἀνδρέας Ι. ΛΟΒΙΓΓΕΡ

Ἀθῆναι, Σεπτέμβριος 1973

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ι

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1) Ὄργανικὴ Χημεία.

Ὁ ὄρος «ὀργανικὸς» ἐνεφανίσθη διὰ πρώτην φοράν τὸ 1777, χρησιμοποιηθεὶς πρὸς χαρακτηρισμὸν τῶν οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι προέρχονται ἀπὸ ζῶντας ὀργανισμούς. Ὁ ὀρισμὸς τοῦτος ἐπεκράτησε μέχρι τὰ μέσα περίπου τοῦ 19ου αἰῶνος, στηριχθεὶς ἐπὶ τῆς παραδοχῆς ὅτι, πρὸς σχηματισμὸν μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως ἦτο ἀπαραίτητος μία ἰδιαιτέρα «ζωικὴ δύναμις» (*vis vitalis*). Τὸ ἐσφαλμένον τῆς ὑποθέσεως αὐτῆς ἀπεδείχθη τὸ ἔτος 1828, ὅποτε ὁ *Wochler* (προφ. *Baïler*) παρεσκεύασε εἰς τὸ ἐργαστήριον μιᾶν ὀργανικὴν ἔνωσιν ἀπαντωμένην εἰς τὰ οὖρα, τὴν οὐρίαν, ἐκ τοῦ κυανικοῦ ἀμμωνίου (NH_4OCN), ἔνωσιν δηλαδὴ ἀνόργανον, ἣ ὁποία συντίθεται ἐκ τῶν στοιχείων αὐτῆς.

Σήμερον, ὁ ὄρος «Ὄργανικὴ Χημεία» ὑποδηλοῖ τὸν κλάδον τῆς Χημείας ὃ ὁποῖος ἐξετάζει τὰς ἐνώσεις τοῦ ἀνθρακος, ἢ πλέον συγκεκριμένως, τὰς ἐνώσεις αἱ ὁποῖαι περιέχουν μεταξὺ τῶν στοιχείων των ἀνθρακα καὶ ὑδρογόνον. Τῶν ἐνώσεων αὐτῶν ἐξαιροῦνται τὰ ὀξείδια τοῦ ἀνθρακος (CO , CO_2), ὡς καὶ ἄλλαι ἐνώσεις αὐτοῦ (H_2CO_3 , NaHCO_3 , κλπ.) αἱ ὁποῖαι ἐξετάζονται ὑπὸ τῆς ἀνοργάνου χημείας.

1.2) Ὄργανικαὶ ἐνώσεις.

Τὸ κύριον γνώρισμα τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, τὸ ὁποῖον καὶ εἶναι ὑπεύθυνον διὰ τὴν κεχωρισμένην μελέτην των ἀπὸ τὰς ἀνοργάνους, εἶναι ὁ τεράστιος ἀριθμὸς των. Σήμερον ἔχουν ἀνακαλυφθῆ ἄνω τοῦ ἐνὸς ἑκατομμυρίου ὀργανικῶν ἐνώσεων, ἐνῶ τὸ σύνολο



λον τῶν ἀνοργάνων δὲν ὑπερβαίνει τὰς 50.000. Τὰ περισσότερα ἐκ τῶν προϊόντων τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦ ὁ ἄνθρωπος εἶναι ὀργανικά : τὸ πετρέλαιον καὶ τὰ παράγωγα αὐτοῦ (βενζίνη, λιπαντικά, ἀσφαλτος, πετροχημικά, κ. ἄ.) ἀποτελοῦν τὴν βᾶσιν τῆς συγχρόνου χημικῆς βιομηχανίας. Εἰς τὴν γεωργίαν ἔχουν καταστῆ ἀπαραίτητα τὰ λιπάσματα καὶ τὰ ἐντομοκτόνα. Τὸ καουτσούκ καὶ τὰ συνθετικὰ ἔλαστομερῆ, αἱ ἄπειροι ποικιλίαι τῶν πλαστικῶν καὶ τῶν συνθετικῶν ὑφανσίμων ἴνῶν, αἱ ἐκρηκτικαὶ καὶ προωστικαὶ ὕλαι, τὰ λίπη καὶ ἔλαια, οἱ σάπωνες, τὰ αἰθέρια ἔλαια, τὰ καλλυντικά καὶ τὰ ἀρωματικά προϊόντα, τὰ χρώματα, αἱ ψυκτικαὶ οὐσίαι, τὰ σάκχαρα, αἱ πρωτεΐναι, τὰ ἀντιβιοτικά, αἱ βιταμῖναι, αἱ ὀρμόναι, πάντα ταῦτα ἀποτελοῦν σημαντικὰ καὶ κατ' οὐδένα τρόπον ἀποκλειστικὰ παραδείγματα ὀργανικῶν οὐσιῶν.

1.3) Ἱστορικὴ ἀνασκόπησις.

Ἄν καὶ ἡ συστηματικὴ μελέτη τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων δὲν ἤρχισε πρὸ τοῦ 19ου αἰῶνος, ἀρκεταὶ ἐκ τῶν οὐσιῶν αὐτῶν ἤσαν γνωσταὶ εἰς τὸν ἄνθρωπον ἀπὸ τῶν ἀρχαιοτάτων χρόνων. Αἱ πλεόν χαρακτηριστικαὶ ἤσαν τὸ οἶνόπνευμα (ἀλκοολοῦχα ποτά), οἱ σάπωνες, τὸ ὄζος, τὰ ἔλαια, ὀρισμένα χρωστικαὶ οὐσίαι, κ. ἄ.. Ὁ πρῶτος συστηματικὸς ἐρευνητὴς τῆς ὀργανικῆς χημείας ἦτο ὁ *Berzelius* (προφ. Μπερτσέλιους), ὁ ὁποῖος κατὰ τὰς ἀρχὰς τοῦ 19ου αἰῶνος ἐταξινόμησεν τὰς μέχρι τῆς ἐποχῆς ἐκείνης γνώσεις περὶ τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων καὶ ἀνεκάλυψεν ἀρκετάς ἐξ αὐτῶν.

Ὁ *Kekulé* (προφ. Κεκουλέ) καθιέρωσεν τὴν συντακτικὴν μελέτην τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων καὶ προέτεινεν χημικοὺς τύπους ἐρμηνεύοντας ἐπαρκῶς τὸν τρόπον συνδέσεως τῶν ἀτόμων τοῦ βενζολίου. Ἀπὸ τῆς χρονολογίας καθιερώσεως τῶν βραβείων Νόμπελ (1901), αἱ μεγαλύτεραι φυσιογνωμίαι τῆς ὀργανικῆς χημείας, αἱ τιμηθεῖσαι διὰ τῆς διακρίσεως ταύτης, ἤσαν : ὁ *Fischer* (προφ. Φίσερ), μέγας ἐρευνητὴς τῶν σακχάρων, ἐνζύμων καὶ λευκομάτων, ὁ *Baeyer* (προφ. Μπέγιερ), ἐργασθεὶς κυρίως ἐπὶ τῶν φαρμάκων καὶ χρωμάτων, ὁ *Grignard* (προφ. Γκρινιάρ), εἰς τὸν ὁποῖον ὀφείλει ἡ συστηματικὴ συνθετικὴ χημεία τὰ πρῶτα τῆς με-

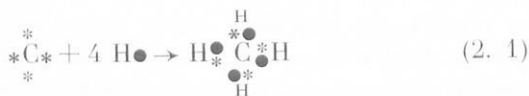
γάλα βήματα, ό *Willstaetter* (προφ. Βίλλσταϊτερ), ό όποϊός εϊργάσθη επί τών φυσικών προϊόντων — ένζύμων, άλκαλοειδών, φυτικών χρωμάτων, ό *Bergius* (προφ. Μπέργκιους), γνωστός διά τήν μέθοδόν του παρασκευής συνθετικῆς βενζίνης, οί *Diels* (προφ. Ντϊήλζ) καί *Alder* (προφ. Άλντερ), εις τούς όποϊους όφείλεται ό τρόπος σχηματισμοϋ κυκλικών δακτυλίων έξ άκύκλων ένώσεων, οί *Ziegler* (προφ. Ζήγκλερ) καί *Natta* (προφ. Νάττα), πρωτοπόροι εις τήν παραγωγήν τών συγχρόνων πλαστικών, ό *Staudinger* (προφ. Στάουντινγκερ) ό όποϊός έπραγματοποίησεν σπουδαϊας έρεΐνας επί τών μακρομορίων, καί τέλος ό *Pauling* (προφ. Πώλινγκ), διάσημος έρευνητής τοϋ χημικοϋ δεσμοϋ καί τῆς μοριακῆς δομῆς τών όργανικών ένώσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 2

ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΧΗΜΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ

2.1) Δομή τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

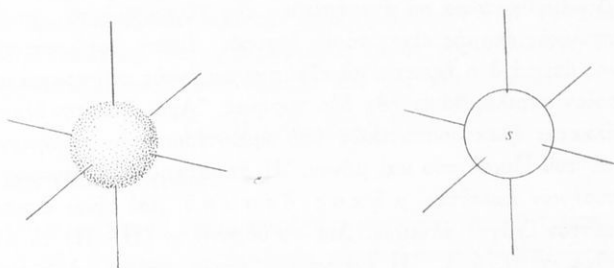
Ὁ μέγας ἀριθμὸς τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων (βλ. παρ. 1.2) ὑφείλεται κατὰ κύριον λόγον εἰς τὸ γεγονός ὅτι ὁ ἄνθραξ εἶναι στοιχεῖον τετρασθενές, διαθέτει δηλαδή τέσσαρας μονάδας συγγενείας διὰ τῶν ὑποίων δύναται νὰ συνδεθῇ μετ' ἄλλων ἀτόμων. Ἡ σύνδεσις αὕτη ἐπιτυγχάνεται δι' ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν. Οὗτοι ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἓν ζευγὸς ἠλεκτρονίων, ἕκαστον τῶν ὑποίων προέρχεται ἀπὸ τὰ δύο ἐνούμενα ἄτομα. Τὸ ζευγὸς τοῦτο ἀνήκει καὶ εἰς τὰ δύο ἄτομα, διότι ἔλκεται ἠλεκτροστατικῶς ὑπὸ τῶν πυρήνων τόσον τοῦ ἐνὸς ὅσον καὶ τοῦ ἐτέρου ἀτόμου, σχηματίζον οὕτω τὸν ὁμοιοπολικὸν δεσμόν, ὁ ὁποῖος καὶ τὰ συνδέει. Ἐπὶ παραδείγματι, ἐὰν δι' ἀστερίσκων συμβολίσωμεν τὰ ἠλεκτρόνια τῆς ἐξωτάτης στιβάδος τοῦ ἄνθρακος καὶ διὰ κύκλων τὸ μοναδικὸν ἠλεκτρόνιον τοῦ ὑδρογόνου, ἡ δημιουργία τοῦ μορίου τοῦ μεθανίου καὶ ἡ σύνδεσις τῶν στοιχείων του διὰ τεσσάρων ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν παρίσταται ὡς ἑξῆς :



Τὸ γεγονός ὅτι τοιοῦτοι ὁμοιοπολικοὶ δεσμοὶ δύνανται νὰ σχηματισθοῦν καὶ μεταξὺ δύο ἀτόμων ἄνθρακος, δεικνύει ὅτι ὁ ἄνθραξ εἶναι εἰς θέσιν νὰ συνδέῃ τὰ ἄτομά του ἀπεριορίστως, εἰς τρόπον ὥστε νὰ σχηματίζεται ἐν τεράστιον πλῆθος ὀργανικῶν ἐνώσεων.

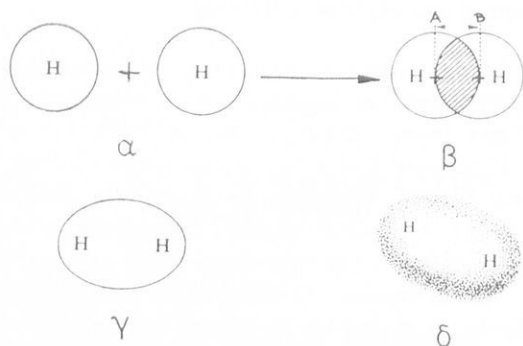
2.2) Ἀτομικὰ καὶ μοριακὰ τροχιακά.

Ἡ ὡς ἄνω κλασσικὴ περιγραφὴ τοῦ ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ συνεπληρώθη μετὰ τὴν ἐμφάνισιν τῆς κβαντομηχανικῆς ὑπὸ τοῦ *Schroedinger* (προφ. *Σραϊντινγκερ*) τὸ 1926. Διὰ τῶν κυματικῶν τοῦ ἐξισώσεων ἀπεδείχθη ὅτι δὲν εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ γνωρίζωμεν ποῦ ἀκριβῶς εὐρίσκεται ἐν ἠλεκτρονίον ἀνὰ πᾶσαν δεδομένην στιγμὴν, ἢ μὲ ποίαν ἀκριβῶς ταχύτητα κινεῖται. Δυνάμεθα μόνον νὰ γνωρίζωμεν τὴν πιθανότητα εὐρέσεως ἐνὸς ἠλεκτρονίου εἰς ἐν ὠρισμένον σημεῖον. Ὁ γεωμετρικὸς τόπος ἐντὸς τοῦ ὁποίου εἶναι πιθανὸν νὰ εὐρίσκεται ἐν ἠλεκτρονίον καλεῖται *τ ρ ο χ ι α κ ὸ ν*. Τὸ ἀπλούστερον ἀτομικὸν τροχιακὸν εἶναι μία σφαῖρα μὲ κέντρον τὸν πυρῆνα τοῦ ἀτόμου καὶ ὀνομάζεται *τ ρ ο χ ι α κ ὸ ν s*.



Σχῆμα 2.1 : Ἀτομικὸν τροχιακὸν *s*.

Ὅταν δύο ἄτομα ἐνοῦνται δι' ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ, τότε τὰ κοινὰ τῶν ἠλεκτρονία καταλαμβάνουν καὶ πάλιν τροχιακά, τὴν φορὰν αὐτὴν ὅμως ὅχι περὶ τοῦ ἐνὸς πυρῆνος μόνον, ἀλλὰ περὶ τοῦ ὁλοκλήρου τοῦ συγκροτήματος τῶν δύο αὐτῶν πυρῆνων. Τὰ τροχιακὰ ταῦτα καλοῦνται *μ ο ρ ι α κ ᾶ τ ρ ο χ ι α κ ᾶ*, τὸ δὲ ἀπλούστατον ἐξ αὐτῶν (*τ ρ ο χ ι α κ ὸ ν σ*) ἀποτελεῖ τὴν σύνδεσιν δύο ἀτομικῶν τροχιακῶν *s*, ὡς κάτωθι :



Σχήμα 2.2 : Μοριακόν τροχιακόν σ μορίου υδρογόνου. α) τροχιακά s. β) ἀλληλεπικαθήμενα τροχιακά s. γ) τροχιακόν σ. στερεοσκοπική μορφή τροχιακοῦ σ.

Δυνάμεθα τώρα νά ἐνοήσωμεν τόν λόγον διὰ τόν ὅποιον ὁ ὁμοιοπολικὸς δεσμὸς εἶναι τόσο ἰσχυρός. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὰ δύο ἠλεκτρόνια εὐρίσκονται ἐντὸς τοῦ τροχιακοῦ σ, τὸ ὅποιον περιλαμβάνει ἤδη δύο πυρήνας. Ἄρα, ἕκαστον ἠλεκτρόνιον ἔλκεται ἠλεκτροστατικῶς ὑπὸ ἀμφοτέρων τῶν πυρήνων καὶ ὄχι ὑπὸ τοῦ ἰδικοῦ του καὶ μόνον. Ἡ ἀπόστασις τοῦ κέντρου τῶν δύο πυρήνων καλεῖται μήκος δεσμοῦ καὶ εἶναι ὀρισμένη δι' ἕκαστον ζεύγος ἀτόμων. Διὰ τὸ ὑδρογόνον (H - H) τὸ μήκος δεσμοῦ εἶναι 0,74 Å. Ἡ ἐνέργεια ἢ ὅποια πρέπει νὰ προστεθῇ διὰ νά διασπασθῇ ὁ δεσμὸς αὐτὸς καλεῖται ἐνέργεια διασπάσεως δεσμοῦ καὶ εἶναι ἰσχυροτάτη. Διὰ τὸ ὑδρογόνον, ἐπὶ παραδείγματι, αὕτη εἶναι 104 kcal/mole.

2.3) Χημικοὶ τύποι.

Οἱ χημικοὶ τύποι παρέχουν τὰς ἀπαιτουμένας πληροφορίας διὰ τὴν σύστασιν τῶν χημικῶν ἐνώσεων, προσδιορίζουν δηλαδὴ τὸ εἶδος καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων ἐντὸς τοῦ μορίου μιᾶς χημικῆς ἐνώσεως, τὸν τρόπον συνδέσεως μεταξὺ αὐτῶν, κ.ἄ.. Ἀναλόγως τοῦ εἴδους τῶν, διακρίνονται εἰς ἐμπειρικοῦς, μοριακοῦς, συντακτικοῦς, στερεοχημικοῦς καὶ ἠλεκτρονικοῦς.

2.4) Έμπειρικοί τύποι.

Οί έμπειρικοί τύποι δεικνύουν τὸ εἶδος τῶν ἀτόμων τὰ ὁποῖα περιέχει τὸ μῦριον τῆς ἐνώσεως καὶ τὸν σχετικὸν ἀριθμὸν αὐτῶν. Ὁ πραγματικὸς ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων δύναται νὰ εἶναι ἐν οἰονδήποτε ἀκέραιον πολλαπλάσιον τοῦ σχετικοῦ ἀριθμοῦ. Οἱ έμπειρικοί τύποι χρησιμοποιοῦνται μόνον ὅταν ὁ ἀκριβῆς ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων ἐκάστου στοιχείου εἶναι τόσον μεγάλος ἢ καὶ εὐμετάβλητος, ὥστε δὲν δύναται νὰ προσδιορισθῇ ἐπακριβῶς. Τοιαῦται περιπτώσεις συναντῶνται λ.χ. εἰς τὰς πρωτεΐνας καὶ τὰ πλαστικά. Οὕτω, ὁ έμπειρικὸς τύπος τοῦ πολυαμιδίου—6 (Nylon - 6) εἶναι



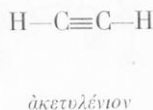
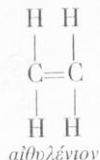
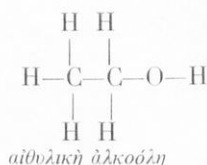
2.5) Μοριακοὶ τύποι.

Οἱ μοριακοὶ τύποι ἐκφράζουν ὅ,τι καὶ οἱ έμπειρικοί, ἐπιπροσθέτως ὅμως δεικνύουν καὶ τὸν ἀκριβῆ ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων τῆς χημικῆς ἐνώσεως. Οὕτω, ὁ μοριακὸς τύπος τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης (οἶνονπνεύματος) εἶναι $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ καὶ τῆς αἰμοσφαιρίνης



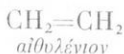
2.6) Συντακτικοὶ τύποι.

Οἱ συντακτικοὶ τύποι παρέχουν μίαν εἰκόνα τοῦ τρόπου συνδέσεως τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μῦριον τῆς ἐνώσεως. Ὁ ἀπλοῦς ὁμοιοπολικὸς δεσμὸς (κοινὸν ζεύγος ἤλεκτρονίων) παρίσταται διὰ μιᾶς εὐθείας γραμμῆς, οἱ δὲ διπλοὶ καὶ τριπλοὶ δεσμοὶ διὰ δύο ἢ τριῶν παραλλήλων εὐθειῶν ἀντιστοίχως :



Πρὸς ἐξοικονόμησιν χώρου καὶ ταχύτεραν ἀναγραφὴν τῶν, οἱ ὡς ἄνω συντακτικοὶ τύποι συμπύσσονται εἰς τὴν πρᾶξιν διὰ

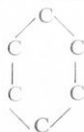
παραλείψεως τῶν ἀπλῶν δεσμῶν καὶ γραφὴν τοῦ συνόλου τῶν ἀτόμων ὑδρογόνου μετὰ τὸ ἄτομον ἀνθράκος εἰς τὸ ὁποῖον ἀνήκουν :



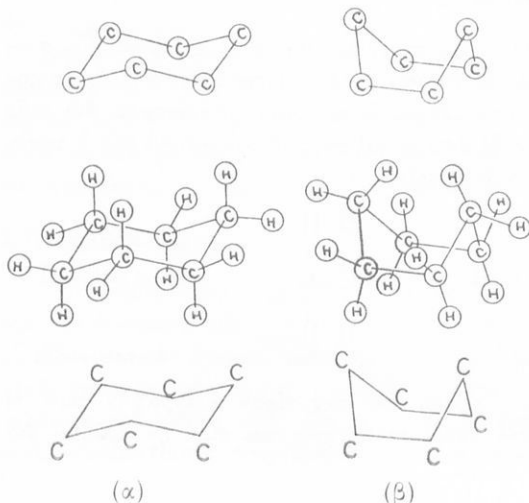
Λόγω τοῦ πλήθους τῶν πληροφοριῶν τὰς ὁποίας προσφέρουν οὗτοι, οἱ συνεπτυγμένοι συντακτικοὶ τύποι εἶναι οἱ σχεδὸν καθ' ὅλα κληρίαν χρησιμοποιούμενοι διὰ τὰς πλείστας τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

2.7) Στεροχημικοὶ τύποι.

Πολλάκις, ἢ ἐν τῷ ἐπιπέδῳ ἀπεικόνισης τοῦ τρόπου συνδέσεως τῶν ἀτόμων τῶν ἐνώσεων ἐν τῷ χώρῳ δὲν ἀνταποκρίνεται ἐντελῶς πρὸς τὴν πραγματικότητα. Οὕτω, ὁ συντακτικὸς τύπος τοῦ πυρῆνος τοῦ κυκλοεξανίου εἶναι



ἐνῶ εἰς τὸν χώρον τὰ ἕξ ἄτομα ἀνθράκος ἐνοῦνται εἰς τὴν πραγματικότητα ὡς εἰς ἐν ἐκ τῶν κάτωθι μοριακῶν προτύπων τὰ ὁποῖα καλοῦνται ἀντισταίχως μορφή πολυθρόνας καὶ μορφή λέμβου.



Σχῆμα 2.3: Μοριακὰ πρότυπα καὶ στεροχημικοὶ τύποι τῶν δύο μορφῶν τοῦ κυκλοεξανίου, α) πολυθρόνας, β) λέμβου.

Οι κάτωθι αὐτῶν στερεοχημικοὶ τύποι χρησιμεύουν ἐπομένως πρὸς παράστασιν τῶν μορίων τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐν τῷ χώρῳ. Εἰδικώτερον διὰ τὸ κυκλοεξάνιον, ὁ ἐπικρατέστερος στερεοχημικὸς τύπος (ἄνω τοῦ 99⁰/₀ τῶν περιπτώσεων ὑπὸ κανονικᾶς συνθήκας) εἶναι ὁ τῆς πολυθρόνας, διότι ἡ μορφή λέμβου ἀπαιτεῖ 6,9 χιλιοθερμίδας ἐπὶ πλέον πρὸς ἐλευθέραν ὑπαρξίν.

Ἄλλα παραδείγματα χρήσεως τῶν στερεοχημικῶν τύπων παρέχονται εἰς τὰς παραγράφους 4.3 - 4.5 (στερεοχημικὴ ἰσομέρεια).

2.8) Ἡλεκτρονικοὶ τύποι.

Οἱ ἠλεκτρονικοὶ τύποι ἐκφράζουν τὸ αὐτὸ ὡς καὶ οἱ συντακτικοί, οὐσιαστικῶς δὲ οἱ συντακτικοὶ ἀποτελοῦν μίαν συνεπτυγμένην καὶ ἀπλοποιημένην μορφήν τῶν ἠλεκτρονικῶν. Οἱ ἠλεκτρονικοὶ τύποι παρέχουν, ἐκτὸς τοῦ τρόπου συνδέσεως τῶν ἀτόμων, καὶ τὴν κατανομήν τῶν ἠλεκτρονίων τῆς ἐξωτάτης ἀτομικῆς στιβάδος τὰ ὅποια καὶ σχηματίζουν τὸν δεσμὸν (βλ. ἠλεκτρονικὸν τύπον μεθανίου, παρ. 2.1). Οὕτω, ἐὰν δι' ἀστερίσκων συμβολίσωμεν τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ ἄνθρακος, διὰ στιγμῶν τὰ τοῦ ὑδρογόνου καὶ διὰ κύκλων τὰ τοῦ ὀξυγόνου τὰ εὐρισκόμενα εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα τῶν ἀτόμων των, θὰ λάβωμεν τὸν ἀκόλουθον ἠλεκτρονικὸν τύπον τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$):



ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 3

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΟΜΟΛΟΓΟΙ ΣΕΙΡΑΙ

3.1) Γενικά.

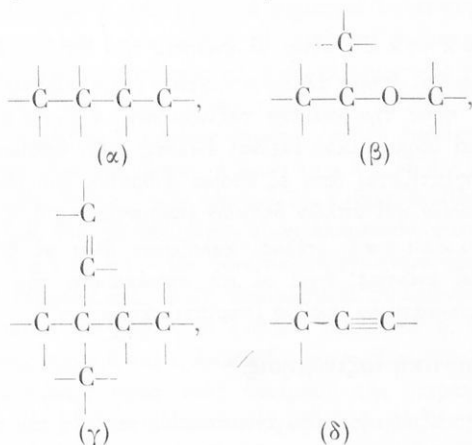
Ἐκ παραδόσεως, αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις ταξινομοῦνται ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ τρόπου κατὰ τὸν ὁποῖον εἶναι ἠγνωμένα τὰ ἄτομα τοῦ ἀνθρακος ἐντὸς τοῦ μορίου των. Ὁ τοιοῦτος τρόπος κατατάξεως δύναται νὰ ὀνομασθῇ *δομικὴ ταξινομήσις*. Διὰ τοῦ τρόπου ἡμῶς αὐτοῦ, ὀρισμένοι ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἔχουν ἐντελῶς διάφορον χημικὴν συμπεριφορὰν κατατάσσονται εἰς τὴν αὐτὴν οἰκογένειαν, ἐνῶ ἀντιθέτως ἄλλαι, αἱ ὁποῖαι ἔχουν βασικῶς ταυτὸσημον χημικὸν χαρακτῆρα ταξινομοῦνται κεχωρισμένως. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν χρησιμοποιεῖται τελευταίως μία νεωτάτη μέθοδος κατατάξεως τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, βασιζομένη ἐπὶ τοῦ ἰδιοτύπου χημικοῦ των χαρακτῆρος, ἢ ὁποῖα καλεῖται *χαρ-ακτῆριστικὴ ταξινομήσις*.

3.2) Δομικὴ ταξινομήσις.

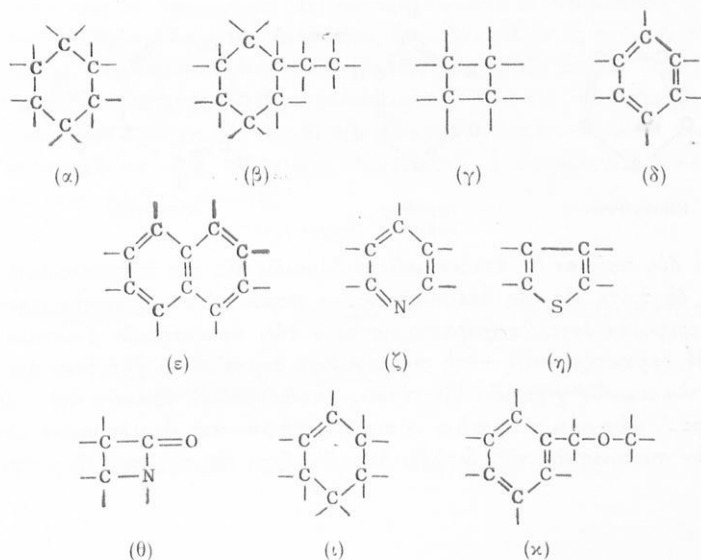
Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ τρόπου συνδέσεως τῶν ἀτόμων των, αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις ταξινομοῦνται ὡς ἐξῆς :



α) Ἀκυκλοὶ καλοῦνται αἱ ἐνώσεις τῶν ὁποίων τὰ ἄτομα ἄνθρακος συνδέονται δι' ἀνοικτῆς ἀλύσειως :



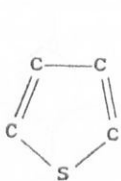
β) Κυκλικαὶ καλοῦνται αἱ ἐνώσεις αἱ περιέχουσαι εἰς τὸ μόνον τῶν τοῦλάχιστον ἓνα κλειστὸν δακτύλιον ἐξ ἀτόμων τῆς ἐνώσεως :



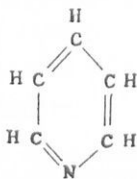
- γ) **Ίσοκυκλικαί** λέγονται αἱ ἐνώσεις τῶν ὁποίων ὁ δακτύλιος ἀποτελεῖται μόνον ἀπὸ ἄτομα ἄνθρακος (περιπτώσεις α - ε, ι, κ), ἐνῶ
- δ) **ἑτεροκυκλικαί** εἶναι αἱ ἐνώσεις τῶν ὁποίων ὁ δακτύλιος περιέχει καὶ ἄτομα ἄλλων στοιχείων (περιπτώσεις ζ, η, θ).
- ε) Συμφώνως πρὸς τὴν δομικὴν ταξινόμησιν, **ἀρωματικαί** καλοῦνται αἱ ἰσοκυκλικαὶ ἐκεῖναι ἐνώσεις τῶν ὁποίων ὁ δακτύλιος σχηματίζεται ἀπὸ ἐξ ἄτομα ἄνθρακος ἠνωμένα ἐναλλάξ διὰ διπλῶν καὶ ἀπλῶν δεσμῶν (περιπτώσεις δ, ε, κ).
- στ) **Ἀλεικυκλικαί**, τέλος, καλοῦνται ὅλαι αἱ ὑπόλοιποι ἰσοκυκλικαὶ ἐνώσεις, ἥτοι αἱ μὴ περιέχουσαι τὸν ὡς ἄνω ἐξαμελῆ ἀρωματικὸν πυρῆνα (περιπτώσεις α,β,γ,ι).

3.3) Χαρακτηριστικὴ ταξινόμησις.

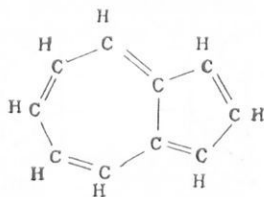
Ἡ δομικὴ ταξινόμησις δὲν ἀνταποκρίνεται πρὸς τὸν πραγματικὸν τρόπον χημικῆς συμπεριφορᾶς τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Ὁὖτω, αἱ ἐνώσεις θειοφαίνιον, πυριδίνη καὶ ἀζουλένιον — ἐξ ὧν



θειοφαίνιον



πυριδίνη



ἀζουλένιον

αἱ δύο πρῶται θὰ ἐταξινομοῦντο δομικῶς εἰς τὰς ἑτεροκυκλικὰς, ἡ δὲ τρίτη εἰς τὰς ἀλεικυκλικὰς — παρουσιάζουν χημικὴν συμπεριφορὰν ἐντελῶς χαρακτηριστικὴν τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων. Ἡ χαρακτηριστικὴ αὐτὴ συμπεριφορὰ ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓνα ἀριθμὸν κοινῶν χημικῶν ἰδιοτήτων, ἀποδιδόμενων γενικῶς διὰ τοῦ ὄρου «**ἀρωματικὸς χαρακτήρ**» καὶ ὀφειλομένων εἰς τὸν συντονισμὸν τῶν διπλῶν δεσμῶν, ἥτοι εἰς τὴν συνεχῆ μετα-

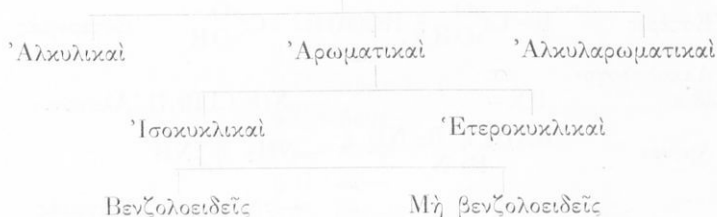
πήδησίν των από άτομου εις άτομον εντός του δακτυλίου (ή των δακτυλίων) τής ένώσεως.

Συμφώνως λοιπόν προς τά σημερινά έπιστημονικά δεδομένα, άρωματικά έκαλοϋνται αί κυκλικαί ένώσεις αί παρουσιάζουσαι κοινήν χημικήν συμπεριφοράν (άρωματικός χαρακτήρ) όφειλομένην εις τόν συντονισμόν των εντός αυτών διπλών δεσμών.

Αί κυκλικαί ή άκυκλοι ένώσεις, αί μη διαθέτουσαι άρωματικών χαρακτήρα έκαλοϋνται άλκυλικαί (ή άλειφατικάί). Αί ένώσεις, τέλος, των όποίων έν τμήμα διαθέτει άρωματικών χαρακτήρα, ένϋ τó υπόλοιπον είναι άλκυλικόν, έκαλοϋνται άλκυλωματικάί. Έκ των παραδειγμάτων τής προηγούμενης σελίδος (παράγραφος 3.2), άρωματικάί συμφώνως προς τόν ώς άνω όρισμόν τυγχάνουν αί ένώσεις δ,ε,ζ και η, άλκυλικαί είναι αί ένώσεις α,β,γ,θ και ι, ένϋ ή ένωσης κ είναι άλκυλωματική.

Συμφώνως προς τούς όρισμούς τής παραγράφου 3.2, αί άρωματικάί ένώσεις δύνανται να χωρισθοϋν εις ίσοκυκλικάς (παραδείγματα δ και ε) και έτεροκυκλικάς (παραδείγματα ζ και η). Τελικώς, αί ίσοκυκλικαί διαίροϋνται εις τάς βενζολοειδεΐς και τάς μη βενζολοειδεΐς: Βενζολοειδεΐς έκαλοϋνται αί ίσοκυκλικαί άρωματικάί ένώσεις αί όποιαί διαθέτουν ένα τούλάχιστον πυρρήνα βενζόλιου, ήτοι δακτύλιον έξ ατόμων άνθρακος συνδεομένων διά τριών διπλών και τριών άπλών δεσμών έναλλάξ τοποθετημένων (παραδείγματα δ και ε). Έάν τοιοϋτος πυρρήν δέν ύπάρχη, ώς εις τó άζουλένιον (τό όποϊον διαθέτει έναν έπταμελή και ένα πενταμελή δακτύλιον), ή άρωματική ένωση καλεΐται μη βενζολοειδής.

Όργανικαί ένώσεις



3.4) Όμόλογοι σειραί.

Αί οργανικάί ενώσεις εξετάζονται συνήθως ὄχι κεχωρισμένως, ἀλλά ὡς μέλη ὁμολόγων σειρῶν, συνόλων δηλαδή ἐνώσεων αἱ ὁποῖαι ἔχουν συναφεῖς χημικάς ιδιότητας καὶ ἀνάλογον σύνταξιν. Αἱ ιδιότητες αὐταὶ ὑφίστανται εἰς τὴν ὑπαρξίν ἰδιοτύπων συμπλεγμάτων ἐκ τῶν ἀτόμων διαφόρων στοιχείων, τὰ ὁποῖα καλοῦνται *χαρακτηριστικὰ ὁμάδες*. Τὰ μέλη τῶν ὁμολόγων σειρῶν δύνανται νὰ παρασταθοῦν γενικῶς δι' ἐνὸς κοινοῦ γενικοῦ τύπου ὡς κατωτέρω (Πίναξ 3.1), ὅπου ἡ ρίζα R — ὀνομάζεται ἀλκυλίον καὶ ἰσοῦται γενικῶς μὲ C_nH_{2n+1} . Ἀντικαθιστῶντες τὸν δείκτην n δι' ἀκεραίων ἀριθμῶν εὐρίσκομεν τὰ διαδοχικὰ μέλη ἐκάστης ὁμολόγου σειρᾶς.

Πίναξ 3.1 : Αἱ κυριώτεραι ὁμόλογοι σειραί

Όμόλογ. σειρά	Γενικὸς τύπος	Χαρακτηρ. ὁμάς	Όνομασία
Υδρογονάνθρακες	$RH \text{ ἢ } RR$	$R : C_nH_{2n+1}$	Άλκυλίον
Άλκοόλαι	ROH	$-OH$	Υδροξύλιον
Αἰθέρες	ROR	$\begin{array}{c} \\ -C-O-C- \\ \end{array}$	Αἰθερομάς
Άλδεϋδαι	$\begin{array}{c} R \\ \\ >C=O \end{array} \text{ ἢ } RCHO$	$>C=O$	Καρβονύλιον
Κετόναι	$\begin{array}{c} R \\ \\ >C=O \end{array} \text{ ἢ } RCOR$	$>C=O$	Καρβονύλιον
Καρβοξυλικὰ ὀξέα	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH \text{ ἢ } RCOOH$	$-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$	Καρβοξύλιον
Ἐστέρες	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR \text{ ἢ } RCOOR$	$-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR$	Ἐστερομάς
Άλκυλαλογονίδια	RX	$-X(F, Cl, Br, I)$	Άλογόνον
Ἀμῖναι	$RNH_2 \text{ ἢ } R_2NH \text{ ἢ } R_3N$	$-NH_2 \text{ ἢ } >NH$ $\text{ ἢ } >N-$	Ἀμινομάς

Ἡ ἀντίστοιχος τοῦ ἀλκυλίου ($-R$) ρίζα εἰς τὰς ἀρωματικάς ἐνώσεις εἶναι τὸ ἀρύλιον ($-Ar$), τὸ ὁποῖον ὑποδηλοῖ ἕναν ἢ περισσοτέρους ἀρωματικούς δακτυλίους μὲ μίαν ἐλευθέραν μονάδα συγγενείας. Αἱ ἀντίστοιχοι ὁμόλογοι σειραὶ τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων εἶναι οἱ ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες ἢ ἀρένια (ArH), αἱ ἀρυλαλκοόλαι ἢ φαινόλαι ($ArOH$), οἱ ἀρυλαιθέρες ($ArOAr$), τὰ ἀρυλαλογονίδια (ArX), κ.ο.κ..

3.5) Ὀνοματολογία τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Ἐάν καὶ αἱ περισσότερα ἐκ τῶν κοινῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἔχουν ἐμπειρικά ἢ εἰδικὰ ὀνόματα, ἐν τούτοις χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα ἡ ὀνοματολογία Γενεύης, κατὰ τὴν ὁποίαν δυνάμεθα νὰ συσχετίσωμεν τὴν χημικὴν σύνταξιν μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως μετὰ τῆς ὀνομασίας τῆς. Ἡ ὀνοματολογία Γενεύης καθιερώθη τὸ πρῶτον ἐν ἔτει 1892 κατὰ τὸ ἐν τῇ ὁμωνύμῳ πόλει τῆς Ἑλβετίας διεξαχθὲν συνέδριον τῆς Διεθνοῦς Ἐνώσεως Καθαρῶν καὶ Ἐφαρμοσμένης Χημείας, ἐκ τῶν ἀρχικῶν τῆς ἀγγλικῆς ὀνομασίας τῆς ὁποίας (International Union of Pure and Applied Chemistry), καλεῖται αὕτη διεθνῶς καὶ σὺστημα IUPAC. Πρὸς ὀνομασίαν μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως κατὰ τὸ σύστημα τῆς Γενεύης, χρησιμοποιοῦνται οἱ κάτωθι τρεῖς κανόνες :

1. Ἐὰν ἡ ὀργανικὴ ἔνωσις ἀποτελεῖται ἀπὸ εὐθεῖαν ἄλλωσιν ἀτόμων ἄνθρακος (ἄνευ πλευρικῶν διακλαδώσεων), τότε τὸ ὄνομά τῆς συντίθεται ἐκ τριῶν τμημάτων.
 - α) Τὸ πρῶτον τμημα δεικνύει τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων ἄνθρακος τῆς ἐνώσεως, ὡς ἐξῆς :

1 C : μεθ—

2 C : αἰθ—

3 C : προπ—

4 C : βουτ—

5 C : πεντ—

6 C : ἕξ—

7 C : ἑπτ.—, κ.ο.κ. ἀριθμητικῶς



β) Τὸ δεύτερον τμήμα δεικνύει ἐὰν ἡ ἔνωσις εἶναι κεκορησμένη ἢ ἀκόρηστος, ὡς καὶ τὸ εἶδος καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν πολλαπλῶν δεσμῶν τοὺς ὁποίους φέρει :

ἔνωσις κεκορησμένη	: —αν—
1 διπλοῦς δεσμός	: —εν— ἢ —υλεν—
2 διπλοῦ δεσμοὶ	: —διεν—
3 διπλοῦ δεσμοὶ	: —τριεν—
1 τριπλοῦς δεσμός	: —ιν—
2 τριπλοῦ δεσμοὶ	: —διν—
3 τριπλοῦ δεσμοὶ	: —τριν— <i>κ.ο.κ.</i>

γ) Τὸ τρίτον τμήμα δεικνύει τὴν ὁμόλογον σειρὰν εἰς τὴν ὁποίαν ἀνήκει ἡ ὀργανικὴ ἔνωσις, ὡς ἀκολουθῶς :

ὕδρογονάνθραξ	: —ιον.
ἀλκοόλη	: —ολη.
ἀλδεΰδη	: —αλη.
κετόνη	: —ονη
ὀργανικὸν ὄξύ	: —ικὸν ὄξύ.

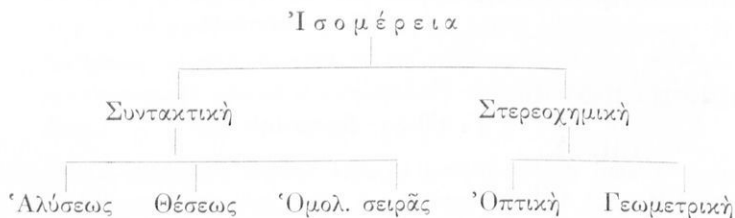
- Ἡ ἀκριβὴς θέσις τῶν διπλῶν ἢ τριπλῶν δεσμῶν καὶ τῶν χαρακτηριστικῶν ομάδων ἐπὶ τῆς ἀνθρακικῆς ἀλύσεως προσδιορίζεται δι' ἀριθμῶν τιθεμένων εἰς τὸ τέλος τοῦ ὀνόματος. Ἡ ἀρίθμησης ἄρχεται πάντοτε ἐκ τοῦ πλησιεστέρου πρὸς τὴν χαρακτηριστικὴν ομάδα ἢ πολλαπλοῦν δεσμὸν ἄκρου τῆς ἀλύσεως.
- Ἐὰν ἡ ὀργανικὴ ἔνωσις περιέχῃ καὶ πλευρικὴν διακλάδωσιν ἐξ ἀτόμων ἀνθρακος, τότε ὀνομάζεται διὰ τοῦ ὀνόματος τῆς μεγαλυτέρας ἀλύσεως, πρὸ τοῦ ὁποίου τίθεται ἀριθμὸς δεικνύων τὴν θέσιν αὐτῆς ἐπὶ τῆς μεγαλυτέρας ἀλύσεως, ὡς καὶ τὸ ὄνομα αὐτῆς. Καὶ πάλιν ἡ ἀρίθμησης ἄρχεται ἐκ τοῦ ἄκρου τοῦ πλησιεστέρου πρὸς τὴν χαρακτηριστικὴν ομάδα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 4

ΙΣΟΜΕΡΕΙΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

4.1) Ίσομέρεια.

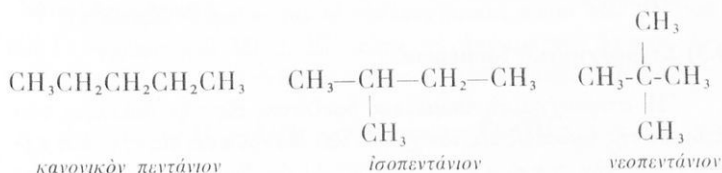
Πολλάκις, δύο ἢ περισσότεραι ὀργανικαὶ ἐνώσεις ἔχουν μὲν τὸν αὐτὸν μοριακὸν τύπον, δηλαδὴ τὴν αὐτὴν χημικὴν σύστασιν, ἀλλὰ παρουσιάζουν ἐντελῶς διαφορετικὰς ἰδιότητας. Τὸ φαινόμενον τοῦτο καλεῖται ἰσομέρεια καὶ ὑφίσταται εἰς τὸν διαφορετικὸν τρόπον συνδέσεως τῶν ἀτόμων εἰς τὰς ἰσομερεῖς αὐτὰς ἐνώσεις. Ἐὰν αἱ διαφοραὶ εἰς τὸν τρόπον συνδέσεως ἐμφανίζονται εἰς τὸν συντακτικὸν τύπον τῶν ἐνώσεων, τότε τὸ φαινόμενον καλεῖται *συντακτικὴ ἰσομέρεια*. Ὅταν δὲ αἱ διαφοραὶ ὑφίστανται εἰς τὴν διάταξιν τῶν ἀτόμων τῶν ἐνώσεων εἰς τὸν χῶρον, τότε ἔχομεν *στερεοχημικὴν ἰσομέρειαν*. Ἐκάστη ἐκ τῶν ὡς ἄνω περιπτώσεων διακρίνεται εἰς συγκεκριμένα εἶδη, ὡς ἀκολούθως :



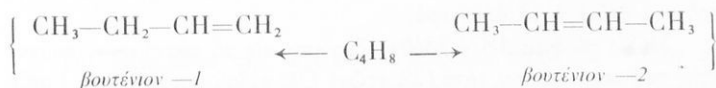
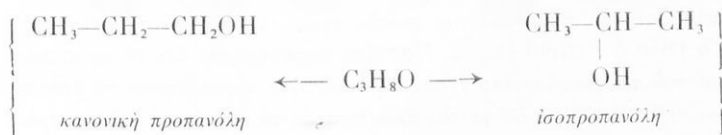
4.2) Συντακτικὴ Ίσομέρεια.

Ἡ συντακτικὴ ἰσομέρεια ἀποτελεῖ φαινόμενον κατὰ τὸ ὅποιον δύο ἢ περισσότεραι ἐνώσεις ἔχουσαι τὸν αὐτὸν μοριακὸν τύπον ἐμφανίζουν διαφορετικούς συντακτικούς. Αἱ κυριώτεραι περιπτώσεις συντακτικῆς ἰσομερείας εἶναι αἱ ἀκόλουθοι :

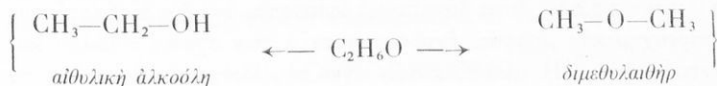
α) **Ίσομέρεια ἀλύσεως**: Αὕτη προέρχεται ἐκ τοῦ διαφόρου τρόπου συνδέσεως τῶν ἀτόμων τοῦ ἄνθρακος εἰς τὴν ἄλυσιν. Ἐπὶ παραδείγματι, ἡ ἔνωσις πεντάνιον (C_5H_{12}) ἐμφανίζεται ὑπὸ μορφὴν τριῶν ἰσομερῶν, τὰ ὅποια ὀνομάζονται συνήθως κανονικὸν πεντάνιον, ἰσοπεντάνιον καὶ νεοπεντάνιον :

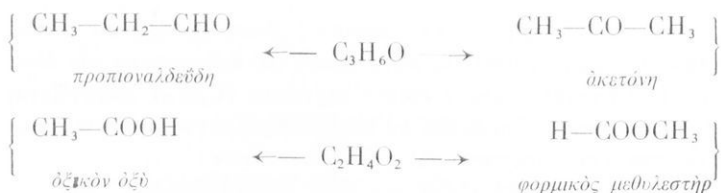


β) **Ίσομέρεια θέσεως**: Κατ' αὐτὴν αἱ ἰσομερεῖς ἐνώσεις ἔχουν τὴν χαρακτηριστικὴν των ὁμάδα ἢ ἀκορέστους δεσμούς εἰς διαφορετικὰς θέσεις :



γ) **Ίσομέρεια ὁμολόγου σειρᾶς**: Αὕτη ἐμφανίζεται ὅταν δύο ἐνώσεις μὲ τὸν αὐτὸν μοριακὸν τύπον ἀνήκουν εἰς διαφορετικὰς ὁμολόγους σειρᾶς. Οὕτω αἱ ἀλκοόλαι εἶναι ἰσομερεῖς πρὸς τοὺς αἰθέρας, αἱ ἀλδεύδα πρὸς τὰς κετόνας, τὰ ὀξέα πρὸς τοὺς ἐστέρας κ.λπ..





4.3) Στερεοχημική ισομέρεια.

Ἡ στερεοχημική ισομέρεια οφείλεται εἰς τὴν διάταξιν τῶν ἀτόμων τῆς ἐνώσεως εἰς τὸν χώρον καὶ διακρίνεται εἰς τὴν ὀπτική καὶ τὴν γεωμετρικήν. Αἰ ὡς ἄνω περιπτώσεις ἀναλύονται κάτωθι.

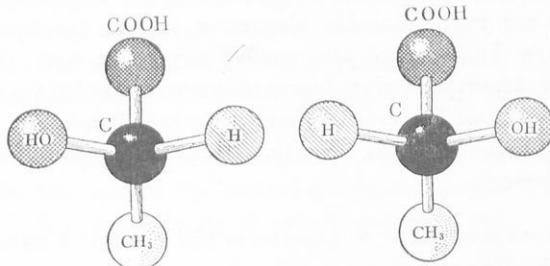
4.4) Ὀπτική ισομέρεια.

Τὸ ἔτος 1815 ὁ *Biot* (προφ. Μπιὸ) ἀνεκάλυψε τὴν ιδιότητα τὴν ὁποίαν ἔχουν τὰ μόρια ὀρισμένων ἐνώσεων νὰ στρέφουν τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτὸς πρὸς τὰ δεξιὰ ἢ τὰ ἀριστερά. Τὸ 1848 ὁ *Pasteur* (προφ. Παστιέρ) παρατήρησεν ὅτι οἱ κρύσταλλοι τοῦ τρυγικοῦ ὀξεύς ἔχουν τὴν ιδιότητα νὰ στρέφουν τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτὸς ἄλλοτε πρὸς τὰ δεξιὰ καὶ ἄλλοτε πρὸς τὰ ἀριστερά ἀναλόγως τοῦ ἐὰν οἱ κρύσταλλοι τοῦ ἦσαν ἡμίεδροι πρὸς τὰ δεξιὰ ἢ τὰ ἀριστερά.

Μόλις τὸ ἔτος 1874 ἐδόθη ἐξήγησις εἰς τὸ φαινόμενον τοῦτο, ὑπὸ τοῦ νεαρωτάτου τότε (22 ἐτῶν) Ὀλλανδοῦ ἐπιστήμονος *Van't Hoff* (προφ. Βάν'τ Χόφφ) καὶ τοῦ Γάλλου *Le Bel* (προφ. Λὲ Μπέλ). Συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν αὐτῶν, οἱ τέσσαρες δεσμοὶ συγγενείας τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακος διευθύνονται πρὸς τὰς κορυφὰς μιᾶς τριγωνικῆς πυραμίδος, τῆς ὁποίας τὸ κέντρον καταλαμβάνει ὁ ἄνθραξ. Ἐὰν οἱ τέσσαρες αὐτοὶ δεσμοὶ πληρωθοῦν ὑπὸ διαφορετικῶν ἀτόμων ἢ ομάδων, τότε τὸ σχηματιζόμενον μόριον καλεῖται ἄσύμμετρον, διότι δύναται νὰ ὑφίσταται ὑπὸ δύο ἀνεξαρτήτους στερεοχημικὰς μορφὰς, ἐχούσας μεταξὺ τῶν σχέσιν εἰδώλου καὶ ἀντικειμένου. Ἡ μία ἐξ αὐτῶν ἔχει τὴν ιδιότητα νὰ στρέφῃ τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτὸς πρὸς τὰ δεξιὰ, καὶ διὰ τοῦτο

ονομάζεται δεξιόστροφος, συμβολίζεται δὲ διὰ τοῦ γραμματος d — πρὸ τοῦ ὀνόματός της. Ἀντιθέτως ἡ δευτέρα καλεῖται ἀριστερόστροφος διότι στρέφει τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτὸς πρὸς τὰ ἀριστερὰ καὶ λαμβάνει ὡς χαρακτηριστικὸν πρόσημον τὸ γράμμα l —.

Κατωτέρω ἐμφαίνονται οἱ στερεοχημικοὶ τύποι τοῦ d — καὶ τοῦ l — γαλακτικοῦ ὀξέος. Εἰς αὐτὸ, τὸ ἀσύμμετρον ἄτομον ἄνθρακος συνδέεται μετὰ τεσσάρων διαφορετικῶν ὁμάδων, ἤτοι



d —γαλακτικὸν ὀξύ

l —γαλακτικὸν ὀξύ

Τὸ φαινόμενον τῆς ὀπτικῆς ἰσομερείας κατὰ τὸ ὁποῖον αἱ δύο ἐνώσεις ἔχουν μεταξύ των σχέσιν εἰδώλου πρὸς ἀντικείμενον καλεῖται καὶ ἐναντιομέρεια, αἱ δὲ ἐνώσεις ἐναντιομερεῖς ἢ ἐναντιόμορφοι. Μῖγμα ἴσων ποσοτήτων δύο ἐναντιομερῶν ἐνώσεων καλεῖται ρακεμικὸν μῖγμα καὶ δὲν ἐμφανίζει ὀπτικὴν δράσιν, δηλαδὴ δὲν στρέφει τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτὸς. Τὸ ἀσύμμετρον ἄτομον ἄνθρακος συμβολίζεται συνήθως διὰ τοῦ C^* , αἱ δὲ ἐνώσεις αὐτοῦ γράφονται πολυάκις συνεπτυγμένως, ὡς ἐπὶ παραδείγματι τὸ γαλακτικὸν ὀξύ :

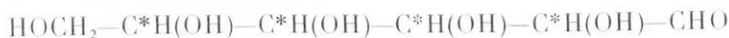


Ἐπὶ παραδείγματι, αἱ ὑπόλοιποι ἔχουν περισσότερα τοῦ ἐνὸς ἀσύμμετρα ἄτομα ἄνθρακος, ὡς

τὸ τρυγικὸν ὄξύ : $\text{HOOC}-\text{C}^*\text{H}(\text{OH})-\text{C}^*\text{H}(\text{OH})-\text{COOH}$
ἢ φρουκτόζη :



ἢ γλυκόζη :



4.5) Γεωμετρικὴ ἰσομέρεια.

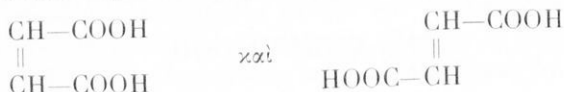
Ἡ γεωμετρικὴ ἰσομέρεια ἐμφανίζεται εἰς τὰς περιπτώσεις ἐκείνας κατὰ τὰς ὑποίας δὲν δύναται νὰ υπάρξῃ ἐλευθέρως περιστροφή τῶν ἀτόμων περὶ μίαν μονάδα συγγενείας των. Ἡ ἐλευθέρως αὕτη περιστροφή εἶναι δυνατὴ μόνον περὶ ἕναν ἀπλοῦν δεσμὸν ἀκύκλου ἐνώσεως. Ὄταν ὁ δεσμὸς εἶναι διπλοῦς ἢ τριπλοῦς, ἢ ὅταν ἀποτελεῖ τμήμα κυκλικοῦ δακτυλίου, τότε ἡ περιστροφή καθίσταται ἀδύνατος.

Ἐπὶ παραδείγματι, τὸ ἡλεκτρικὸν ὄξύ δύναται νὰ παρασταθῇ καὶ διὰ τῶν δύο κατωτέρω χημικῶν τύπων :



Ἐφ' ὅσον ὁ δεσμὸς μεταξὺ τῶν δύο ἐνδιαμέσων ἀτόμων ἄνθρακος εἶναι ἀπλοῦς, αἱ δύο ὡς ἂν ἐνώσεις εἶναι ἀπολύτως ἰσοδύναμοι, διότι ἢ μία δύναται νὰ προσέλθῃ ἐκ τῆς κατὰ 180° περιστροφῆς τοῦ τμήματος CH_2-COOH τῆς ἄλλης περὶ τὸν ὡς ἂν ἀπλοῦν δεσμὸν.

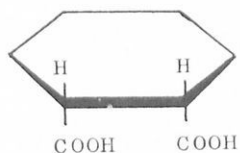
Ἀντιθέτως, αἱ ἐνώσεις



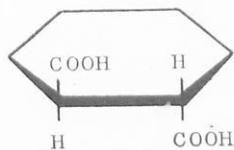
εἶναι τελείως διάφοροι. Ἡ πρώτη τήκεται εἰς τοὺς 130°C καὶ ὀνομάζεται *μηλεϊνικὸν ὄξύ*, ἐνῶ ἡ δευτέρα εἶναι τὸ *φουμαρικὸν ὄξύ*, τὸ ὁποῖον τήκεται μόλις εἰς τοὺς 287°C. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν δὲν δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν ὅτι αἱ δύο ἐνώσεις εἶναι στερεοχημικῶς ἰσοδύναμοι, διότι, ἐφ' ὅσον ἡ περιστροφή περὶ τὸν διπλοῦν δεσμὸν εἶναι ἀδύνατος, ἡ θέσις τῶν χαρακτηριστικῶν ὁμάδων εἶναι τελείως ὀρισμένη.

Τὸ φαινόμενον τοῦτο καλεῖται *γεωμετρικὴ ἰσομερεια*. Αἱ γεωμετρικῶς ἰσομερεῖς ἐνώσεις διακρίνονται διὰ τῶν χαρακτηριστικῶν προσήμων *cis* καὶ *trans*. Τὸ *cis* — ἰσομερές εἶναι αὐτὸ εἰς τὸ ὁποῖον αἱ χαρακτηριστικαὶ ὁμάδες εὐρίσκονται εἰς τὸ αὐτὸ μέρος τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ. Οὕτω, εἰς τὸ ἀνωτέρω παράδειγμα, τὸ *cis* — ἰσομερές εἶναι τὸ *μηλεϊνικὸν ὄξύ*. Τὸ *trans* — ἰσομερές εἶναι αὐτὸ εἰς τὸ ὁποῖον αἱ χαρακτηριστικαὶ ὁμάδες εὐρίσκονται ἐκατέρωθεν τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, ὡς εἰς τὸ *φουμαρικὸν ὄξύ*.

Τὸ φαινόμενον τῆς γεωμετρικῆς ἰσομερείας ἀπαντᾶται, ὡς ἀνεφέρθη ἤδη, καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ἀπλῶν δεσμῶν ἀποτελούντων μέλη δακτυλίου, ὡς εἰς τὰ κάτωθι παραδείγματα :



cis — ἐξαδροφθαλικὸν ὄξύ



trans — ἐξαδροφθαλικὸν ὄξύ

ΜΕΡΟΣ Β΄

ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Διὰ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὴν σύστασιν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, τὸν χημικόν των τύπον, τὰς χαρακτηριστικὰς των ὀμάδας, κ.ἄ.. Εἰς τὸ 5ον κεφάλαιον ἐξετάζονται αἱ κλασσικαὶ μέθοδοι, αἱ χρησιμοποιούμεναι εἰς τὴν ποιοτικὴν καὶ ποσοτικὴν ἀνάλυσιν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Αἱ νεώτεραι καὶ εὐρύτατα διαδεδομένα φασματοσκοπικαὶ μέθοδοι περιγράφονται εἰς τὸ κεφάλαιον 6, ἐνῶ τὸ 7ον κεφάλαιον ἀναφέρεται εἰς ἄλλας μεθόδους αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦνται πρὸς ἀπομόνωσιν, καθαρισμόν καὶ ἀνάλυσιν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ

5.1) Γενικά.

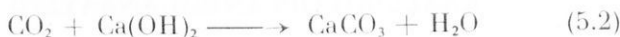
Τὸ πρῶτον βῆμα μετὰ τὴν ἀπομόνωσιν καὶ τὸν καθαρισμὸν ἐνὸς δείγματος ὀργανικῆς ἐνώσεως ἀποτελεῖ ἡ χημικὴ τοῦ ἀνάλυσις. Αὕτη ἀποσκοπεῖ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν στοιχείων τῶν συνιστάντων τὴν ἐνωσιν, τὴν εὔρεσιν τῆς ἐκατοστιαίας συστάσεως καὶ τελικῶς τὸν πλήρη χαρακτήρισμὸν τῆς ἐνώσεως διὰ τοῦ καθορισμοῦ τοῦ χημικοῦ τῆς τύπου. Ἡ κλασσικὴ μέθοδος ὀργανικῆς ἀναλύσεως περιλαμβάνει τὰ κάτωθι στάδια : α) τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν ἢ ἀνίχνευσιν τῶν στοιχείων τὰ ὅποια συνιστοῦν τὴν ὀργανικὴν ἐνωσιν, β) τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν, δηλαδὴ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ βάρους ἐκάστου στοιχείου εἰς ὠρισμένην ποσότητα αὐτῆς, γ) τὴν εὔρεσιν τῆς ἐκατοστιαίας συστάσεως, δ) τὴν εὔρεσιν τοῦ μοριακοῦ βάρους καὶ ε) τὸν καθορισμὸν τοῦ μοριακοῦ τύπου τῆς ἐνώσεως.

5.2) Ποιοτικὴ ἀνάλυσις.

Ἡ ποιοτικὴ ἀνάλυσις ἀποσκοπεῖ εἰς τὴν εὔρεσιν τῶν στοιχείων, τὰ ὅποια ἀποτελοῦν τὴν χημικὴν ἐνωσιν, καλεῖται δὲ καὶ ἀνίχνευσις. Εἰς τὴν ὀργανικὴν χημείαν ἀνιχνεύομεν κυρίως τὴν ὑπαρξίν ἄνθρακος, ὕδρογόνου, ἄζωτου καὶ ἄλογόνων, μερικὰς δὲ φορές καὶ τὴν παρουσίαν θείου, μετάλλων, κ.ἄ..

α) Ἀνίχνευσις ἄνθρακος : Διὰ τὸ εἶναι ἡ ἐνωσις ὀργανικὴ, πρέπει προφανῶς νὰ περιέχῃ ἄνθρακα. Τοῦτο δύναται νὰ ἐλεγχθῇ διὰ τῆς ὀξειδώσεως τῆς οὐσίας τῇ χρήσει ὀξειδίου

τοῦ χαλκοῦ, ὅποτε ὁ τυχὸν ὑπάρχων ἄνθραξ καίεται πρὸς διοξειδίων τοῦ ἄνθρακος, τὸ ὅποῖον διαβιβάζεται μενον ἐντὸς διαυγοῦς διαλύματος ἀσβεστίου ὕδατος, προκαλεῖ τὴν θάλωσιν αὐτοῦ διὰ τοῦ σχηματισμοῦ ἀδιάλυτου ἔλατος ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου :



β) Ἀνίχνευσις ὕδρογόνου : Ἐὰν κατὰ τὴν καυσίν τῆς ἐνώσεως μετὰ τοῦ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ παρατηρηθῇ ὁ σχηματισμὸς σταγονιδίων εἰς τὰ ψυχρότερα μέρη τῆς συσκευῆς, τοῦτο θὰ ὀφείλεται εἰς τὴν ὑγραποίησιν τῶν ὑδατιμῶν τῶν παραχθέντων διὰ τῆς ὀξειδώσεως τοῦ ὑδρογόνου τῆς ὀργανικῆς οὐσίας :



Ἄρα, ὁ σχηματισμὸς σταγονιδίων ὕδατος προδίδει τὴν ὑπαρξίν ὑδρογόνου.

γ) Ἀνίχνευσις ἀζώτου : Κατὰ τὴν σύντηξιν τῆς ὀργανικῆς οὐσίας μετὰ νατρίου, τὸ τυχὸν ἐνυπάρχον ἄζωτον μετατρέπεται εἰς NaCN. Διὰ προσθήκης θεικοῦ σιδήρου παράγεται σιδηροκυανοῦχον νάτριον, τὸ ὅποῖον, τῇ ἐπιδράσει τριχλωριούχου σιδήρου, σχηματίζει χαρακτηριστικὸν κυανοῦν ἴζημα, ὀνομαζόμενον «Κυανοῦν τοῦ Βερολίνου» ἢ «Πρωσσικὸν Κυανοῦν». Τοῦτο προδίδει τὴν ὑπαρξίν ἀζώτου εἰς τὴν ὀργανικὴν ἔνωσιν.



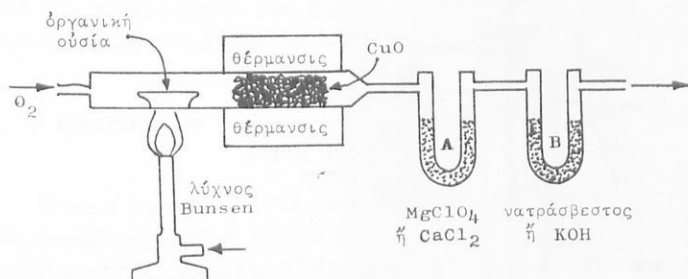
δ) Ἀνίχνευσις ἀλογόνων : Ἡ οὐσία συντήκεται ὁμοίως μετὰ νατρίου, ὅποτε σχηματίζεται ἀλογονοῦχον νάτριον, τὸ ὅποῖον μετὰ προσθήκην ἀραιοῦ HNO_3 καὶ νιτρικοῦ ἀργύρου σχηματίζει ἀδιάλυτον ἀλογονοῦχον ἄργυρον, χρώματος λευκοκίτρινου :



5.3) Ποσοτική ανάλυσις.

Διὰ τῆς ποσοτικῆς ἀναλύσεως προσδιορίζονται τὰ βάρη ἐκάστου τῶν εὐρέθენტων στοιχείων ἐντὸς ὀρισμένης ποσότητος τῆς ὀργανικῆς ἐνώσεως.

α) Π ρ ο σ δ ι ο ρ ι σ μ ὸ ς ἄ ν θ ρ α κ ο ς κ α ι ὑ δ ρ ο γ ὄ ν ο υ : Ἡ ὀργανικὴ οὐσία καίεται ὡς καὶ ἀνωτέρω μετὰ CuO ἐντὸς τῆς συσκευῆς τοῦ Σχ. 5.1, ὅποτε τὰ παραγόμενα H_2O καὶ CO_2 συλλέγονται ἀντιστοίχως εἰς τοὺς προζυγισθέντας σωλῆνας Α καὶ Β, προσδιοριζομένου οὕτω τοῦ βάρους των. Ἐφ' ὅσον αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις εἶναι αἱ τῶν ἐξισώσεων 5.1 καὶ 5.3, τὰ βάρη ὑδρογόνου καὶ ἄνθρακος δύνανται εὐκόλως νὰ προσδιορισθοῦν ἐκ τῶν ἀντιστοίχων βαρῶν τοῦ ὕδατος καὶ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος.

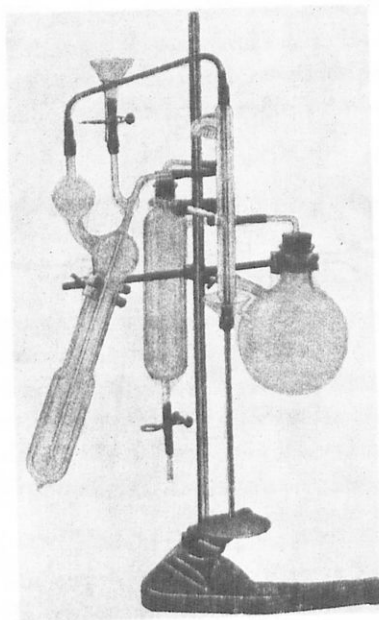


Σχῆμα 5.1. Σχηματικὸν διάγραμμα συσκευῆς προσδιορισμοῦ ἄνθρακος καὶ ὑδρογόνου.

β) Π ρ ο σ δ ι ο ρ ι σ μ ὸ ς ἄ ζ ῶ τ ο υ : Τὸ ἄζωτον προσδιορίζεται διὰ μιᾶς ἐκ τῶν κατωτέρω δύο μεθόδων. Ἡ πρώτη ἐξ αὐτῶν εἶναι ἡ μέθοδος Dumas. Αὕτη ἀποσκοπεῖ εἰς τὴν ἀπελευθέρωσιν τοῦ ἄζωτου διὰ καύσεως τῆς οὐσίας τῇ χρήσει CuO ἐντὸς ἀτμοσφαιρας CO_2 , ἀναγωγῆς τῶν σχηματιζομένων ὀξειδίων τοῦ ἄζωτου ὑπὸ διαπύρου πλέγματος χαλκοῦ καὶ συλλογῆς τοῦ ἀερίου ἐντὸς ἀζωτομέτρου περιέχοντος διάλυμα KOH . Οὕτω μετρεῖται ὁ ὄγκος τοῦ ἄζωτου, ὁ ὁποῖος, ἀφοῦ ἀναχθῆ εἰς κανονι-

κάς συνθήκας, χρησιμοποιείται πρὸς ὑπολογισμόν τοῦ βάρους του, λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν ὅτι ἐν γραμμομόριον ἄζωτου ζυγίζει 28 γραμμάρια καὶ καταλαμβάνει ὄγκον 22,4 λίτρων ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας.

Ἡ δευτέρα μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ ἄζωτου ὀνομάζεται μέθοδος Kjeldahl. Κατ' αὐτήν, τὸ ἐντὸς τῆς ὀργανικῆς οὐσίας ἐνυπάρχον ἄζωτον μετατρέπεται εἰς $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ τῆ προσθήκῃ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος. Ἀκολούθως, ἢ εἰς τὸ ἄλλας



Σχῆμα 5.2 Συσκευὴ Kjeldahl πρὸς προσδιορισμόν τοῦ ἄζωτου.

περιεχομένη ἀμμωνία ἀπελευθεροῦται μετὰ προσθήκην NaOH . Τελικῶς ἡ ἀμμωνία ἀποχωρίζεται δι' ἀποστάξεως, τὸ δὲ βάρος αὐτῆς προσδιορίζεται δι' ἐξουδετερώσεως ὀξέος γνωστῆς περιεκτικότητος. Τὸ ἐντὸς τῆς οὐσίας περιεχόμενον ἄζωτον ὑπολογίζεται τότε εὐκόλως ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι κατὰ τὸν σχηματισμόν

άμμωνίας αντιστοιχεί εν γραμμομόριον άζώτου (28 gr) πρὸς δύο άμμωνίας (34 gr).

γ) Προσδιορισμὸς άλογόνων: Οὗτος γίνεται τῇ χρήσει τῆς ἐξίσωσης 5.5, ἀφοῦ ζυγισθῇ ὁ άλογονούχος ἄργυρος καὶ εὔρεθῇ διὰ τῶν μεθόδων τῆς άνοργάνου ποιοτικῆς ἀναλύσεως τὸ εἶδος τοῦ ἐνυπάρχοντος άλογονούχου ἰόντος.

δ) Ἀνίχνευσις καὶ προσδιορισμὸς ὀξυγόνου: Ἐν καὶ ὑπάρχουν ὠρισμένοι (δύσχρηστοι) μέθοδοι ἀνιχνεύσεως καὶ προσδιορισμοῦ τοῦ ὀξυγόνου, προτιμᾶται συνήθως ἡ εὐρεσις τοῦ βάρους του διὰ τῆς ἀφαιρέσεως τῶν βαρῶν τῶν ὑπολοίπων παρόντων στοιχείων ἀπὸ τοῦ βάρους τῆς ὀργανικῆς ἐνώσεως.

5.4) Εὔρεσις ἑκατοστιαίας συστάσεως.

Ἡ ἑκατοστιαία σύστασις τῆς ὀργανικῆς ἐνώσεως εὔρισκεται μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ βάρους ἑκάστου ἀνευρεθέντος στοιχείου εἰς ὠρισμένον βᾶρος τῆς ὀργανικῆς οὐσίας :

$$\% \text{ στοιχείου} = \frac{\text{βᾶρος στοιχείου}}{\text{βᾶρος ὀργ. οὐσίας}} \cdot 100 \quad (5.6)$$

Παράδειγμα: Ὀργανικὴ ἔνωσις ἀναλυομένη ποσοτικῶς ἀποδίδει 1,2243 gr CO₂, 0,1575 gr H₂O καὶ 1,4081 gr AgCl ἐκ δείγματος 0,7 gr αὐτῆς. Ποία ἡ ἑκατοστιαία τῆς σύστασις;

Λύσις: Ἐκ τῶν ἐξισώσεων 5.1 καὶ 5.3, ὡς καὶ ἐκ τοῦ ὑπολογισμοῦ τῶν μοριακῶν βαρῶν τῶν ὑπερπερχομένων ἐνώσεων, ἔχομεν :

$$\text{βᾶρος C} = \frac{\text{A.B. C}}{\text{M.B. CO}_2} \cdot \text{βᾶρος CO}_2 = \frac{12}{44} \cdot 1,2243 = 0,3339 \text{ gr.}$$

$$\text{βᾶρος H}_2 = \frac{\text{M.B. H}_2}{\text{M.B. H}_2\text{O}} \cdot \text{βᾶρος H}_2\text{O} = \frac{2}{18} \cdot 0,1575 = 0,0175 \text{ gr}$$

Ἐφ' ὅσον τὸ μοριακὸν βάρους τοῦ χλωριούχου ἀργύρου εἶναι 107,9 + 35,5 = 143,4, ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως 5.5 :

$$\text{βάρος Cl} = \frac{\text{A.B. Cl}}{\text{M.B. AgCl}} \cdot 1,4081 = \frac{35,5}{143,4} \cdot 1,4081 = 0,3486 \text{ gr}$$

Ἐπομένως, ἡ ἑκατοστιαία σύστασις τῆς ὀργανικῆς ἐνώσεως εἶναι :

$$\% \text{ C} = \frac{0,3339}{0,7} \cdot 100 = 47,7 \% \quad \% \text{ H} = \frac{0,0175}{0,7} \cdot 100 = 2,5 \%$$

$$\text{καὶ } \% \text{ Cl} = \frac{0,3486}{0,7} \cdot 100 = 49,8 \%$$

Ἡ ἀπουσία ὀξυγόνου ἀπὸ τὴν οὐσίαν αὐτὴν δύναται νὰ διαπιστωθῇ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τὸ ἄθροισμα τῶν βαρῶν ἄνθρακος, ὕδρογόνου καὶ χλωρίου μᾶς δίδει τὸ συνολικὸν βάρους τῆς ἐνώσεως. Ἄρα, καὶ τὸ σύνολον τῶν ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν περιεκτικότητων τῶν ὡς ἄνω στοιχείων θὰ πρέπει νὰ εἶναι 100, ὡς πράγματι συμβαίνει.

5.5) Εὗρεσις μοριακοῦ βάρους.

Τὸ ἀμέσως ἐπόμενον βῆμα κατὰ τὴν ὀργανικὴν ἀνάλυσιν ἀποτελεῖ ἡ εὗρεσις τοῦ μοριακοῦ βάρους. Πλήθος μεθόδων χρησιμοποιεῖται πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτόν. Αἱ πλέον κλασσικαὶ ὑπολογίζουσι (συχνάκις μόνον κατὰ προσέγγισιν) τὸ μοριακὸν βάρους ἐκ α) τῆς σχετικῆς πυκνότητος ἀερίου ὡς πρὸς τὸν ἀέρα (μέθοδος Victor Meyer), β) τῆς ἀνυψώσεως τοῦ σημείου ζέσεως διαλύματος (μέθοδος Swiatoslavski), γ) τῆς ταπεινώσεως τοῦ σημείου πήξεως διαλύματος ἢ δ) στερεᾶς καμφορᾶς (μέθοδος Rast), κ. ἄ.. Δι' ἐνώσεις μεγάλου μοριακοῦ βάρους (ἄνω τοῦ 10.000 περίπου), ὡς τὰ πλαστικά καὶ αἱ πρωτεΐναι, χρησιμοποιοῦνται μέθοδοι προσδιορισμοῦ τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως, τοῦ ἰζώδους, κ.ἄ.. Τελικῶς, ἡ πλέον σύγχρονος καὶ ἀκριβῆς μέθοδος προσδιορισμοῦ μοριακῶν βαρῶν εἶναι διὰ τοῦ φασματογράφου τῶν μαζῶν, διότι δι' αὐτῆς παρέχεται ἀκριβῆς ὑπολογισμὸς μοριακῶν βαρῶν μέχρι καὶ τοῦ 600 περίπου.

5.6) Εύρεσις μοριακού τύπου.

Ἐάν εἶναι γνωστός ὁ ἐμπειρικός τύπος τῆς ἐνώσεως, δύναται νὰ ἐξισωθῇ οὗτος μέ τὸ μοριακὸν βάρους (τὸ εὑρεθὲν συμφώνως τῇ ἀνωτέρῳ παραγράφῳ 5.5) καὶ νὰ ὑπολογισθῇ οὕτω τὸ πολλαπλάσιον ἐκάστου στοιχείου, ἐξ αὐτοῦ δὲ καὶ ὁ μοριακὸς τύπος. Συνήθως ὅμως, ὑπολογίζεται ὁ μοριακὸς τύπος κατ' εὐθείαν ἐκ τῆς ἑκατοστιαίας συστάσεως τῆς ἐνώσεως, τῇ χρήσει τοῦ τύπου

$$\text{ἀριθ. ἀτόμ. ἐκάστου στοιχείου} = \frac{\% \text{ στοιχείου} \cdot \text{M.B. ἐνώσεως}}{\text{A. B. στοιχείου} \cdot 100} \quad (5.7)$$

Π α ρ ά δ ε ι γ μ α : Διὰ τοῦ φασματογράφου τῶν μαζῶν ὑπελογίσθη τὸ μοριακὸν βάρους τῆς ἐνώσεως τοῦ προηγουμένου παραδείγματος ὡς ἴσον πρὸς 352. Ποῖος ὁ μοριακὸς τύπος αὐτῆς :

Λύσις : Ἐφαρμόζοντες τὴν ἐξίσωσιν 5.7 εὐρίσκομεν :

$$\text{ἀριθμὸς ἀτόμων C} = \frac{47,7 \cdot 352}{12 \cdot 100} = 13,99.$$

$$\text{ἀριθμὸς ἀτόμων H} = \frac{2,5 \cdot 352}{1 \cdot 100} = 8,8.$$

$$\text{ἀριθμὸς ἀτόμων Cl} = \frac{49,8 \cdot 352}{35,5 \cdot 100} = 4,98$$

Ὅταν οἱ ἀριθμοὶ τῶν ἀτόμων ἐκάστου στοιχείου εἰς μίαν χημικὴν ἔνωσιν δὲν εἶναι ἀκριβῶς ἀκέραιοι, ὡς εἰς τὸ παρὸν παράδειγμα, τοῦτο ὀφείλεται συνήθως εἰς τὴν ἀνακρίβειαν τῆς μετρήσεως τῶν βαρῶν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εἶναι προφανές ὅτι οἱ ληφθέντες ἀριθμοὶ πρέπει νὰ στρογγυλοποιηθοῦν. Εἰς τὴν συγκεκριμένην περίπτωσιν, λαμβάνομεν τοὺς ἀριθμοὺς 14, 9 καὶ 5 ἀντιστοίχως. Ἄρα, ὁ μοριακὸς τύπος τῆς ὀργανικῆς ἐνώσεως εἶναι $C_{14}H_9Cl_5$.



5.7) Εύρεσις συντακτικοῦ τύπου.

Ἡ κατὰ τὴν ὡς ἄνω διαδικασίαν εὐρεσις τοῦ μοριακοῦ τύπου μιᾶς ἐνώσεως δὲν ἐπαρκεῖ διὰ τὸν πλήρη χαρακτηρισμὸν τῆς, διότι ὡς ἀνεφέρθη εἰς τὴν παράγραφον 4.2, πλείονες τῆς μιᾶς ἐνώσεως δύνανται νὰ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν αὐτὸν μοριακὸν τύπον (συντακτικὴ ἰσομέρεια). Εἶναι ἐπομένως κεφαλαιώδους σημασίας ὁ προσδιορισμὸς τοῦ συντακτικοῦ τύπου τῆς ἐνώσεως.

Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν αἱ παραδοσιακαὶ μέθοδοι εὐρέσεως χαρακτηριστικῶν ομάδων, διπλῶν δεσμῶν, κ. ἄ., τῇ χρήσει καταλλήλων χημικῶν ἀντιδράσεων. Ἡ πλέον σύγχρονος, ὅμως, καὶ ἡ ἀσυγκρίτως ταχύτερα καὶ ἀκριβεστέρα μέθοδος εὐρέσεως τοῦ συντακτικοῦ τύπου εἶναι ἡ τῆς φασματοσκοπικῆς ἀναλύσεως, ἡ σημασία τῆς ὁποίας εἶναι σήμερον τοιαύτη, ὥστε νὰ μὴ νοεῖται εἰς τὰς ἡμέρας μας ὀργανικὴ χημεῖα ἄνευ φασματοσκοπικῶν δεδομένων καὶ πληροφοριῶν. Διὰ τὸν λόγον αὐτόν, θὰ ἐξετασθῇ ἡ φασματοσκοπικὴ μέθοδος λεπτομερῶς εἰς τὸ ἐπόμενον Κεφάλαιον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 6

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ

6.1) Γενικά.

Ἀπὸ τῆς πρώτης δεκαετίας μετὰ τὸν Β' Παγκόσμιον πόλεμον, αἱ φασματοσκοπικαὶ μέθοδοι ἐπέφερον μίαν πραγματικὴν ἐπανάστασιν εἰς τὴν μελέτην τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Καμμία ἀπολύτως μέθοδος δὲν δύναται νὰ προσφέρῃ τόσας καὶ τοιαύτας πληροφορίας ἐπὶ τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ὅσας ἡ φασματοσκοπικὴ ἀνάλυσις, οὐδὲ δύνανται αἱ κλασσικαὶ μέθοδοι νὰ παραβληθῶσιν μετ' αὐτῆς εἰς ταχύτητα καὶ ἀπλότητα εὐρέσεως ἀποτελεσμάτων. Δι' αὐτὸν τὸν λόγον, μετὰ τὴν παρασκευὴν μιᾶς νέας οὐσίας εἰς τὸ ἐργαστήριον, τὸ ἀμέσως ἐπόμενον βῆμα ἀποτελεῖ ἡ φασματοσκοπικὴ τῆς ἀνάλυσις. Οὔτε εἰς τὴν Ἑλλάδα, οὔτε εἰς τὰ ἄλλα ἐπιστημονικῶς ἀνεπτυγμένα κράτη ὑπάρχουν σήμερον φαρμακευτικὰ ἢ χημικὰ ἐργαστήρια μὴ διαθέτοντα φασματοφωτόμετρα πρὸς χρῆσιν εἰς τὴν φασματοσκοπικὴν ἀνάλυσιν τῶν χημικῶν ἐνώσεων.

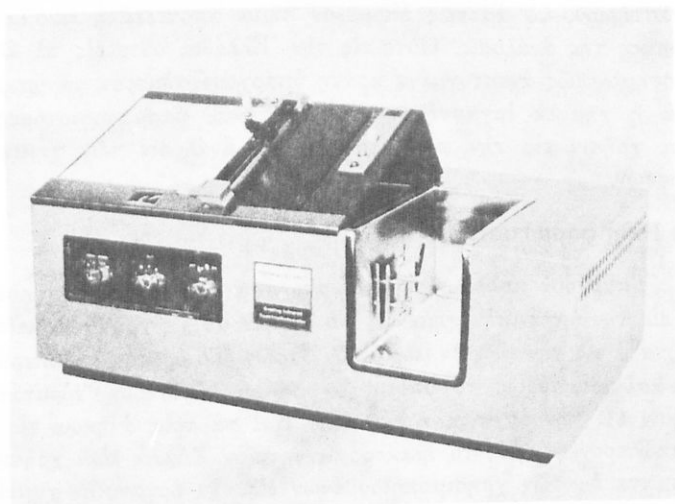
6.2) Εἶδη φασμάτων.

Ὑπάρχουν πολλὰ εἶδη φασμάτων τὰ ὅποια χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ὀργανικὴν χημείαν. Τὸ φάσμα μάζης χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα εἰς τὴν εὑρεσιν μοριακῶν βαρῶν. Τὸ ὀρατὸν, τὸ ὑπεριώδες καὶ ἰδιαιτέρως τὸ ὑπέρυθρον φάσμα εὐρίσκουν εὐρυτάτην χρῆσιν εἰς τὴν ὀργανικὴν ἀνάλυσιν. Καὶ τὰ τρία ἀνήκουν εἰς ἓν γενικώτερον φάσμα, τὸ ἠλεκτρομαγνητικόν. Ἄλλα λίαν χρήσιμα φάσματα ἐκ τῶν χρησιμοποιουμένων εἰς τὴν ὀργανικὴν χημείαν εἶναι τὸ φάσμα Raman, τὸ φάσμα πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ (ἢ φάσμα NMR), ὡς καὶ τὸ φάσμα συντονισμοῦ ἠλεκτρο-

νικήσ τροφορμής (ή φάσμα ESR). Έξ όλων αυτών, θα εξετασθῆ λεπτομερῶς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα, διότι εἶναι ἀναμφισβητήτως τὸ πλέον χρήσιμον καὶ εὐρύτερον χρησιμοποιούμενον ἔλων. Ἐπίσης θα δοθῆ μία σύντομος περιγραφή τῶν σπουδαιότερων ἐκ τῶν ὑπολοίπων.

6.3) Τὸ ὑπέρυθρον φάσμα.

Τὸ ὑπέρυθρον φάσμα ἀποτελεῖ μέρος τοῦ ἠλεκτρομαγνητικοῦ φάσματος. Ἡ ἠλεκτρομαγνητικὴ ἀκτινοβολία μετρεῖται σήμερον συνήθως εἰς ἀριθμοὺς κυμάτων, ν^* , μὲ μονάδα τὸ cm^{-1} . Εἰς τὰς μονάδας αὐτάς, τὸ ὑπέρυθρον φάσμα ἐκτείνεται μεταξύ 50 καὶ 10.000 cm^{-1} . Συνήθως ὅμως, εἰς τὴν ὀργανικὴν ἀνάλυσιν χρησιμοποιεῖται μόνον τὸ μέρος τοῦ ὑπερύθρου φάσματος, τὸ εὐρισκόμενον μεταξύ 600 καὶ 4.000 cm^{-1} . Ἄλλη μονὰς χρησιμοποιούμενη εἰς τὴν μέτρησιν τῆς ὑπερύθρου ἀκτινοβολίας εἶναι τὸ μικρόν, τὸ ὁποῖον ἰσοῦται μὲ 10^{-4} cm.



Σχῆμα 6.1. Φασματοφωτόμετρον ὑπερύθρου ἀκτινοβολίας
τύπου Perkin Elmer

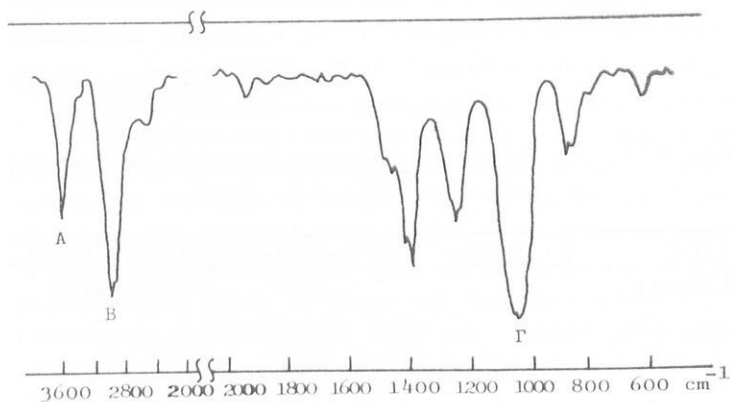
Ἡ χρῆσις ὑπερύθρων φασμάτων εἰς τὴν ὀργανικὴν ἀνάλυσιν βασιίζεται ἐπὶ τοῦ γεγονότος ὅτι διαφορετικὰ εἶδη δεσμῶν μεταξὺ διαφόρων ἀτόμων μιᾶς ἐνώσεως ἀπορροφῶν ὑπερύθρον ἀκτινοβολίαν διαφόρου συχνότητος. Ἐπὶ παραδείγματι, ὁ διπλοῦς δεσμὸς μεταξὺ δύο ἀτόμων θνθρακος (>C=C<) ἀπορροφᾷ ἀκτινοβολίαν συχνότητος $1620 - 1680 \text{ cm}^{-1}$. Ὁ Πίναξ 6.1 κατωτέρω, παραθέτει τὰς συχνότητας ἀπορροφῆσεως τῶν κυριωτέρων δεσμῶν.

Πίναξ 6. 1.: Συχνότητες ἀπορροφῆσεως ὑπερύθρου ἀκτινοβολίας τῶν κυριωτέρων ὀργανικῶν δεσμῶν.

ΕΙΔΟΣ ΔΕΣΜΟΥ	ΕΝΩΣΕΙΣ	ΣΥΧΝΟΤΗΣ cm^{-1}	ΕΝΤΑΣΙΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΕΩΣ
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	Ἀλκάνια, κ. ἄ.	2850 - 2960	Ἰσχυρά
$\begin{array}{c} \text{>} \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$	Ἀλκένια	3010 - 3100	Μετρία
$\equiv\text{C}-\text{H}$	Ἀλκίνια	3300	Ἰσχυρά
$\text{>C}=\text{C}<$	Ἀλκένια	1620 - 1680	Μεταβλητή
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Ἀλκίνια	2100 - 2260	Μεταβλητή
$-\text{O}-\text{H}$	Ἀλκοόλαι	3590 - 3700	Μεταβλητή
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}- \\ \end{array}$	Ἀλκοόλαι, αιθέρες ἄξέα, ἑστέρες	1000 - 1300	Ἰσχυρά
$\begin{array}{c} \text{>} \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	Ἀλδεΐδα, κετόνια ἄξέα	1700 - 1750	Ἰσχυρά
$\begin{array}{c} \text{>} \\ \text{N}-\text{H} \end{array}$	Ἀμῖνια	3300 - 3500	Μετρία
$-\text{C}\equiv\text{N}$	Νιτρίλια	2200 - 2300	Μεταβλητή

Τὰ ὑπερύθρα φασματογραφήματα δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν πρὸς ποιοτικὴν ἀνάλυσιν μιᾶς χημικῆς ἐνώσεως, πρὸς εὔρεσιν τοῦ συντακτικοῦ τύπου καὶ πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τοῦ τύπου μιᾶς ὀργανικῆς οὐσίας, ὡς εἰς τὸ κάτωθι παράδειγμα.

Π α ρ ά δ ε ι γ μ α : Τὸ φασματογράφημα τοῦ Σχ. 6.2 ἐλήφθη ἀπὸ τὴν ἔνωσιν X. Νὰ ἀνιχνευθῆ ἡ παρουσία ἀνθρακος, ὕδρου- γόνου, ὀξειγόνου καὶ ἀζώτου.



Σχῆμα 6.2. Φασματογράφημα τῆς ἐνώσεως X (C_2H_6O).

α) Ποιοτικὴ ἀνάλυσις : Ἡ παρουσία τοῦ ἰσχυροῦ δεσμοῦ ἀπορροφῆσεως B εἰς συχνότητα 2950 περίπου cm^{-1} προδίδει τὴν ὑπαρξιν τοῦ δεσμοῦ $-C-H$. Ἄρα, ἡ ὀργανικὴ οὐσία περιέχει

ὁποσδήποτε ἀνθρακα καὶ ὕδρογονον.

Ἐπίσης, ἡ ὀξεῖα ταινία ἀπορροφῆσεως εἰς τὰ 3600 cm^{-1} εἶναι συμφώνως πρὸς τὸν ἀνωτέρω Πίνακα, χαρακτηριστικὴ τοῦ δεσμοῦ $-O-H$, εἰς τρόπον ὥστε νὰ ἐπιβεβαιωθῆ καὶ ἡ παρουσία ὀξειγόνου. Τελικῶς, ἐὰν ἐντὸς τῆς ἐνώσεως ὑπῆρχε καὶ ἄζωτον, τότε ἡ παρουσία του θὰ ἐγένετο ἀντιληπτὴ διὰ τῆς χαρακτηριστικῆς ταινίας ἀπορροφῆσεως $>N-H$ εἰς τὰ $3300 - 3500\text{ cm}^{-1}$ ἢ $-C\equiv N$ εἰς τὰ $2200 - 2300\text{ cm}^{-1}$. Αὗται ὅμως δὲν ὑπάρχουν εἰς τὸ φασματογράφημα. Ἄρα, ἡ ἔνωσις περιέχει μόνον C, H, καὶ O.

β) Εὗρεσις συντακτικοῦ τύπου : Δίδεται ὅτι διὰ τῶν κλασσικῶν μεθόδων ἀναλύσεως εὐρέθη ὁ μοριακὸς τύπος τῆς ἐνώσεως

ὡς C_2H_6O . Εἰς τὸν μοριακὸν αὐτὸν τύπον ἀντιστοιχοῦν δύο συντακτικοί: 1) CH_3-O-CH_3 (διμεθυλαιθέρ) καὶ 2) CH_3-CH_2-OH (αιθυλικὴ ἀλκοόλη). Τοῦτο συμφωνεῖ πράγματι μὲ τὰ δεδομένα τοῦ φασματογραφήματος, διότι ἐνυπάρχουν εἰς αὐτὸ οἱ δεσμοὶ Β (ἄνθρακος καὶ ὑδρογόνου) καὶ Γ (ἄνθρακος καὶ ὀξυγόνου) εἰς τὴν ἀναμενομένην συχνότητά των. Οἱ δεσμοὶ αὐτοὶ εἶναι ὅμως κοινοὶ καὶ εἰς τὰς δύο ἐνώσεις: τόσον ἢ αιθυλικὴ ἀλκοόλη, ὅσον καὶ

ὁ διμεθυλαιθέρ ἔχουν δεσμούς $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array} H$ καὶ $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array} O$. Ἐπομένως, δι' αὐτῶν τῶν ταινιῶν ἀπορροφῆσεως καὶ μόνον, δὲν δυνάμεθα νὰ ἀποφασίσωμεν ἐὰν ἡ ἔνωσις εἶναι ἀλκοόλη ἢ αἰθέρ.

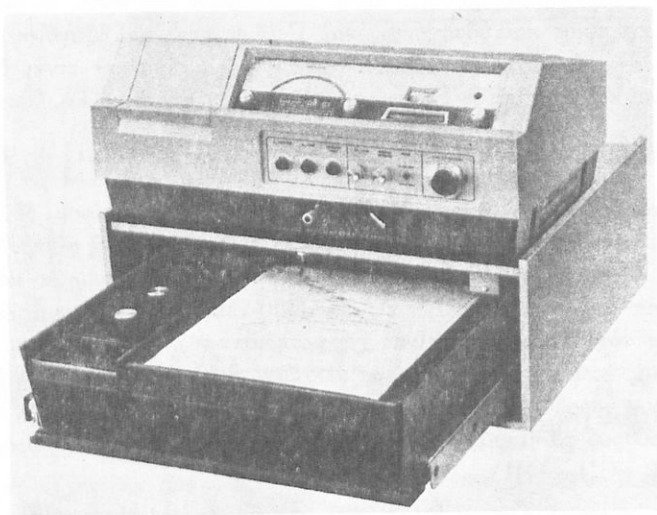
Περαιτέρω ὅμως, ὑπάρχει εἰς τὸ φασματογράφημα καὶ ἡ ταινία ἀπορροφῆσεως Α, εἰς τὰ 3600 cm^{-1} , ἡ ὁποία συμφώνως πρὸς τὸν Πίνακα 6.1 εἶναι χαρακτηριστικὴ τοῦ ὕδροξυλίου. Ἡ ἔνωσις λοιπὸν πρέπει νὰ εἶναι ἀλκοόλη, διότι οἱ αἰθέρες δὲν διαθέτουν ὕδροξύλιον. Ἄρα συνάγεται ὅτι, ἐκ τῶν δεδομένων τοῦ ὑπερύθρου φάσματός της, ἡ ἔνωσις X εἶναι ἢ αιθυλικὴ ἀλκοόλη (CH_3-CH_2-OH).

γ) Ἐπιβεβαίωσις χημικοῦ τύπου: Πρὸς ἀπόλυτον πιστοποίησιν τοῦ γεγονότος ὅτι τὸ ὡς ἄνω φασματογράφημα παριστᾷ τῷ ὄντι αιθυλικὴν ἀλκοόλην, δυνάμεθα νὰ ὑποβάλωμεν εἰς ὑπέρυθρον φασματοσκόπησιν δείγμα αιθυλικῆς ἀλκοόλης τὴν ὁποίαν ἔχομεν εἰς τὸ ἐργαστήριον. Ἐὰν τὰ δύο φασματογραφήματα συμπίπτουν, τότε πιστοποιεῖται πέραν πάσης ἀμφιβολίας ὅτι ἡ ἄγνωστος οὐσία εἶναι πράγματι αιθυλικὴ ἀλκοόλη. Ἐκ τῆς σημαντικωτάτης τῶν αὐτῆς ιδιότητος, τὰ ὑπέρυθρα φασματογραφήματα ὀνομάζονται πολλαχῶς «δακτυλικά ἀποτυπώματα» τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

6.4) Ὅρατὴ καὶ ὑπεριώδης φασματοσκοπία.

Τὸ εἶδος αὐτὸ τῆς φασματοσκοπικῆς ἀναλύσεως στηρίζεται ἐπὶ τοῦ γεγονότος ὅτι κατὰ τὴν ἀπορρόφησιν ὀρατῆς ἢ συχνότερον ὑπεριώδους ἀκτινοβολίας, τὰ ἠλεκτρόνια μεταπηδοῦν ἀπὸ μιᾶς

σταθερᾶς τροχιάς εἰς μίαν ἄλλην, ἀσταθῆ. Τοῦτο συμβαίνει εἰς ὀρισμένην συχνότητα, ἀναλόγως τοῦ ἀτόμου ἢ τῶν ἀτόμων εἰς τὰ ὁποῖα ἀνήκουν τὰ ἠλεκτρόνια ἐκάστου δεσμοῦ. Ἡ ὑπεριώδης



Σχῆμα 6.3. Φασματοφωτόμετρον ὀρατῆς - ὑπεριώδους ἀκτινοβολίας, τύπου Beckman DB-GT.

φασματοφωτομετρία δὲν χρησιμοποιεῖται τόσον πολὺ ὅσον ἡ ὑπέρουθρος, διότι αἱ ταινίαι ὑπεριώδους ἀπορροφῆσεως εἶναι συνήθως πολὺ εὐρεῖαι καὶ δὲν δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν εἰς ὀζυτέρας.

6.5) Φασματοσκοπία Ραμάν.

Τὸ εἶδος αὐτὸ ἀποτελεῖ μίαν χρησιμωτάτην προσθήκην εἰς τὴν ὑπέρουθρον φασματοσκοπίαν. Ἡ μέθοδος τοῦ Ἰνδοῦ Φυσικοῦ Ραμάν ἐδημοσιεύθη τὸ 1928 καὶ βασίζεται ὄχι εἰς τὴν ἀπορρόφησιν ὑπερύθρου ἀκτινοβολίας, ἀλλ' εἰς τὴν διάχυσιν αὐτῆς ὑπὸ τῶν ἀτόμων τῶν ἐνώσεων. Αὕτη ἔχει τὸ πλεονέκτημα ὅτι δύναται νὰ προσδιορίσῃ τὴν ὑπαρξίν ἢ ἀπουσίαν ἐνὸς συμμετρικοῦ δεσμοῦ. Ἐπὶ παραδείγματι, ἐξετάζοντες τὸ φάσμα μιᾶς ἀκορέστου ἐνώ-

σεως μοριακοῦ τύπου C_4H_8 δὲν δυνάμεθα νὰ εἰπώμεν μετὰ βεβαιότητος ἐὰν αὕτη εἶναι ἡ $CH_3-CH=CH-CH_3$ ἢ ἡ $CH_3CH_2CH=CH_2$. Ἀντιθέτως, τὸ φάσμα Ραμάν θὰ προσέδιδε μίαν λίαν ἐντονωτέραν ταινίαν ἀπορροφῆσεως τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, ἐὰν οὗτος εὐρίσκειτο εἰς τὸ μέσον τῆς ἐνώσεως, καὶ τοιοῦτοτρόπως θὰ καθίστατο δυνατὴ ἡ εὔρεσις τοῦ πλήρους συντακτικοῦ τύπου τῆς ἐνώσεως.

6.6) Φασματοσκοπία πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ.

Τὸ φάσμα τοῦτο, καλεῖται συνήθως φάσμα NMR ἐκ τῶν ἀρχικῶν τῆς ἀγγλικῆς του ὀνομασίας (Nuclear Magnetic Resonance). Ἡ μέθοδος αὕτη βασίζεται εἰς τὴν διαπίστωσιν ὅτι οἱ πυρῆνες ὀρισμένων ἀτόμων συμπεριφέρονται ὡς μαγνητικὰ δίπολα ὅταν εὐρεθῶν ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου. Ἡ ἐνέργεια ἢ ὑποία ἀπαιτεῖται πρὸς μεταβολὴν τῆς διευθύνσεως τῶν διπῶν τούτων εἶναι χαρακτηριστικὴ ἐκάστου εἶδους ἀτόμων καὶ δεσμῶν καὶ χρησιμεύει πρὸς ἀναγνώρισίν των. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς φασματοσκοπίας NMR δὲν ἔχει τόσην σημασίαν ἡ θέσις τῶν ταινιῶν ἀπορροφῆσεως, ὅσον ὁ ἀριθμὸς των καὶ ἡ ἐπιφάνεια τὴν ὁποίαν καλύπτουν. Τὸ ἐμβαδὸν τῆς ἀνωμάλου αὐτῆς ἐπιφανείας προσδιορίζεται αὐτομάτως ὑπὸ τοῦ φασματομέτρου διὰ τῶν μεθόδων τῆς γραφικῆς ὀλοκληρώσεως. Τὸ πλεονέκτημα τῆς φασματοσκοπίας NMR εἶναι ἡ μεγίστη ἀκρίβεια τῆς ἀναλύσεως, ἀκόμη καὶ εἰς πολὺπλοκα μόρια. Δι' αὐτὸν τὸν λόγον, ἂν καὶ τὰ πρῶτα πειράματα ἐπ' αὐτῆς ἐγιναν μόλις τὸ 1946, ἡ χρῆσις τῆς ἔχει καταστῆ σχεδὸν ἐξ ἴσου συγχῆ ὅσον ἡ τῆς ὑπερύθρου φασματοσκοπίας, ὁμοῦ μετὰ τῆς ὁποίας ἀποτελεῖ τὴν εὐρύτερον χρησιμοποιουμένην μέθοδον συγχρόνου ὀργανικῆς ἀναλύσεως.

6.7) Φασματοσκοπία μάζης.

Τὸ φάσμα μάζης εἶναι εἰς θέσιν νὰ παράσχη σημαντικωτάτας πληροφορίας περὶ τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα ὄχι μόνον εἰς τὸν προσδιορισμὸν μοριακῶν βαρῶν, ἀλλὰ καὶ

εις τὴν εὕρεσιν τοῦ σχετικοῦ βάρους μιᾶς οὐσίας εἰς ἓν μίγμα, ἀκόμη καὶ ἐὰν τοῦτο ἐφαίνετο κατὰ τὰς ἄλλας μεθόδους ἀσήμαντον. Οἱ χρησιμοποιούμενοι φασματογράφοι μάζης θραύουν τὰ μόρια τῆς ἐξεταζομένης ἐνώσεως, τὰ μετατρέπουν εἰς ἰόντα, τὰ ὁποῖα καὶ διαχωρίζουν. Τελικῶς, μετροῦν τὸ σχετικὸν βᾶρος ἐκάστου ἐντὸς τοῦ μίγματος καὶ παρέχουν ἓνα φασματογράφημα, εἰς τὸ ὁποῖον ἡ ἔντασις ἐκάστης γραμμῆς εἶναι ἀνάλογος τοῦ σχετικοῦ βάρους τοῦ ἰόντος τὸ ὁποῖον ἀντιπροσωπεύει.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 7

ΑΛΛΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

7.1) Γενικά.

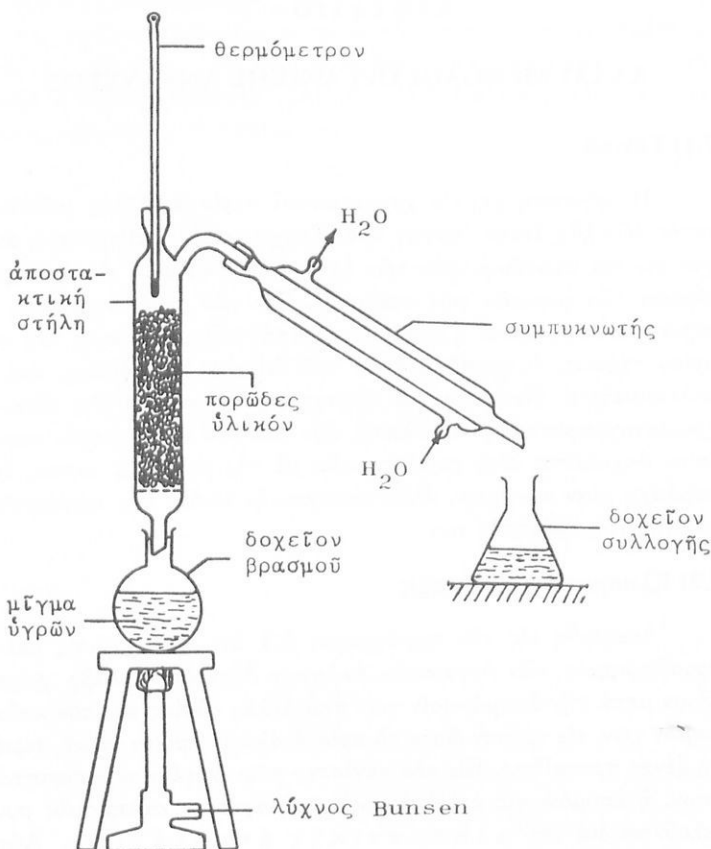
Ἡ ὀργανικὴ χημεία χρησιμοποιεῖ πλείστας ἄλλας μεθόδους ἐκτὸς τῶν ἤδη ἀναφερθέντων πρὸς ἀποχωρισμὸν, καθαρισμὸν, ἀνίχνευσιν καὶ προσδιορισμὸν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, ὡς καὶ πρὸς εὕρεσιν τῶν φυσικῶν τῶν σταθερῶν. Ἐκ τῶν μεθόδων αὐτῶν, αἱ σημαντικώτεραι εἶναι ἡ κλασματικὴ ἀπόσταξις, ἡ εὕρεσις τοῦ σημείου τήξεως, ὁ προσδιορισμὸς τοῦ δείκτου διαθλάσεως, καὶ ἡ πολωσιμετρία. Νεώταται καὶ ἄκρως σημαντικαὶ μέθοδοι εἶναι ἡ χρωματογραφία καὶ ἡ παράθλασις τῶν ἀκτίνων X. Τὸ παρὸν κεφάλαιον ἀσχολεῖται μίαν περιληπτικῶς μὲ τὰς μεθόδους ταύτας ἕνα παράσχη μίαν σύντομον, ἀλλὰ περιεκτικὴν εἰκόνα τῆς λειτουργίας καὶ τῆς χρησιμότητός των.

7.2) Κλασματικὴ ἀπόσταξις.

Ἀνεφέρθη εἰς τὴν παράγραφον 5.1 ὅτι ἡ ἀνίχνευσις καὶ ὁ προσδιορισμὸς τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων δύναται νὰ λάβῃ χώραν μόνον μετὰ τὴν ἀπομόνωσίν των ἀπὸ ἄλλας οὐσίας καὶ τὸν καθαρισμὸν των, εἰς τρόπον ὥστε τὸ πρὸς ἀνάλυσιν προῖον νὰ μὴ περιέχῃ ξένας προσμίξεις. Εἰς τὴν μεγίστην πλειοψηφίαν τῶν περιπτώσεων, ἡ ἀπομόνωσις καὶ ὁ ἀρχικὸς τοῦλάχιστον καθαρισμὸς συντελοῦνται διὰ τῆς κ λ α σ μ α τ ι κ ῆ ς ἀ π ο σ τ ᾶ ξ ε ω ς. Αὕτη βασιζέται ἐπὶ τῆς ἀρχῆς ὅτι ἐκάστη χημικὴ ἔνωσις ἔχει ἓν ἀπολύτως καθωρισμένον σημεῖον ζέσεως.

Τὸ ὑγρὸν μῆγμα τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων τοποθετεῖται ἐντὸς φιάλης, ἡ ὁποία συνδέεται μὲ μίαν ἀποστακτικὴν στήλην περιέχουσαν ὑάλινα σφαιρίδια, ἢ πορῶδες ὑλικόν. Ἐντὸς τῆς στήλης

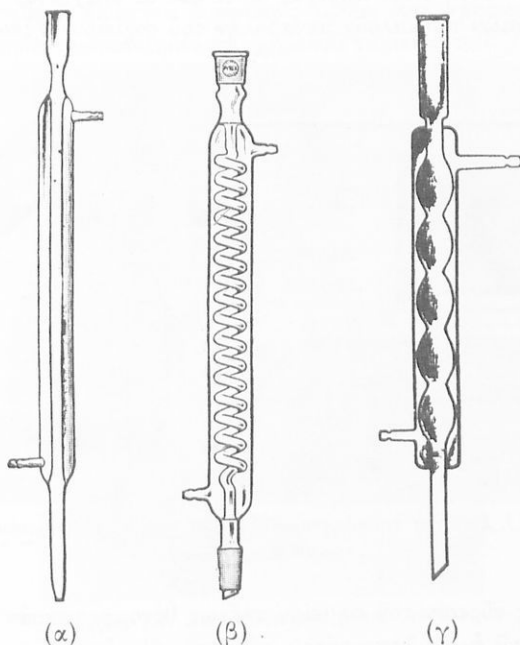
ἐπέρχεται ἰσορροπία μεταξύ ἐξατμιζομένου ὑγροῦ καὶ συμπυκνουμένου ἀερίου. Αἱ πλέον πτητικαὶ ὕμωσις ἐνῶσις δὲν ὑγροποιοῦνται ἐντὸς τῆς στήλης καὶ οὕτω διέρχονται ἐκ τῆς κορυφῆς, εἰσερχό-



Σχῆμα 7.1. Συσκευὴ κλασματικῆς ἀποστάξεως.

μειναι ἐντὸς τοῦ συμπυκνωτοῦ. Οὗτος εἶναι ὑάλινος σωλὴν με διπλᾶ τοιχώματα, εἰς τὸν ἐξωτερικὸν θάλαμον τοῦ ὁποίου διέρχεται συνεχῶς ψυχρὸν ὕδωρ, τὸ ὁποῖον ὑγροποιεῖ τοὺς ἀτμοὺς καὶ οὕτω

δυνάμεθα νὰ συλλέξωμεν τὴν ἀπομονωθεῖσαν οὐσίαν εἰς ἓν δοχεῖον. Μόλις ἀποσταχθῇ ὁλόκληρος ἡ ἔνωση, ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται, ὅποτε καὶ ἀποστάζει ἡ δευτέρα ἔνωση εἰς τὸ ἰδικὸν τῆς σημεῖον ζέσεως, συλλεγομένη κεχωρισμένως. Ἡ διαδικασία αὕτη συνεχι-

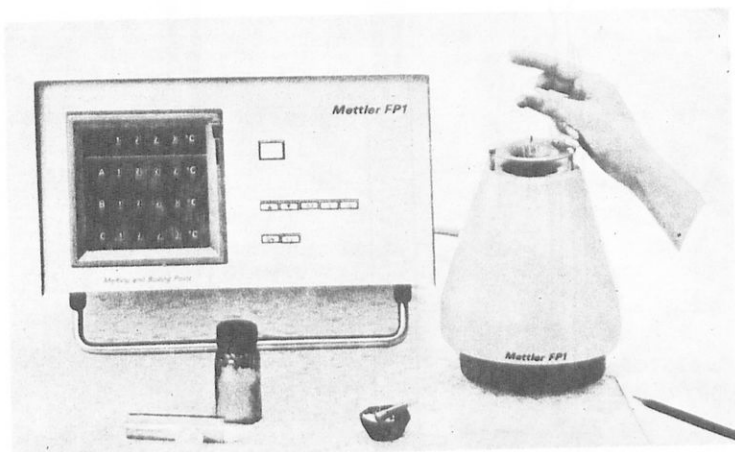


Σχῆμα 7.2. Συνήθεις τύποι συμπυκνωτῶν
(α) τύπος Liebig, (β) σπειροειδῆς τύπος, (γ) τύπος Allihn.

ζεται μέχρις ὅτου συλλεγοῦν ὅλα τὰ ὑγρά κλάσματα τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος. Τὰ τυχόν ἐνυπάρχοντα ἀέρια ἐκφεύγουν πρῶτα, μὴ συμπυκνούμενα, ἐνῶ τὰ στερεὰ παραμένουν ἐντὸς τοῦ δοχείου βρασμοῦ.

7.3) Εύρεσις σημείου τήξεως.

Τὸ σημεῖον τήξεως μιᾶς καθαρᾶς χημικῆς ἐνώσεως εἶναι μία ἐντελῶς σταθερὰ καὶ χαρακτηριστικὴ ιδιότης αὐτῆς. Εὐρίσκοντες τὸ σημεῖον τήξεως μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως δυνάμεθα νὰ ἐπιβεβαιώσωμεν τὸν χημικὸν τῆς τύπον. Ἐπίσης δυνάμεθα νὰ διαπιστώσωμεν ἐὰν αὕτη εἶναι καθαρὰ, διότι καὶ αἱ ἐλάχισται προσμίξεις ξένων οὐσιῶν προκαλοῦν μεταβολὴν τοῦ σημείου τήξεως.

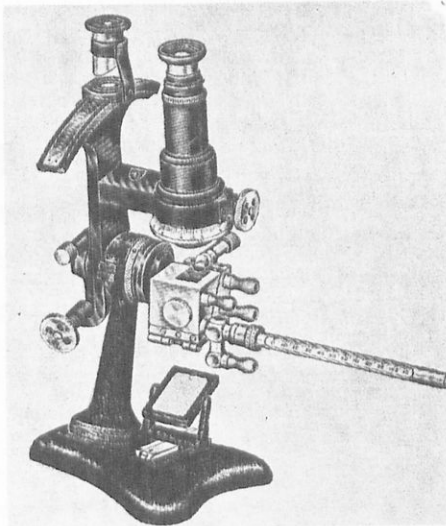


Σχῆμα 7.3. Συσκευή προσδιορισμοῦ σημείου τήξεως καὶ σημείου ζέσεως, τύπου Mettler FPI.

Πρὸς εὐρεσιν τοῦ σημείου τήξεως θέτομεν μικρὰν ποσότητα τοῦ στερεοῦ ἐντὸς λεπτοτάτου σωλῆνος, τὸν ὁποῖον προσαρμύζομεν ἐν ἐπαφῇ μετὰ τοῦ δοχείου ὑδραργύρου ἐνὸς θερμομέτρου. Τὸ ὅλον σύστημα βυθίζεται ἐντὸς σωλῆνος περιέχοντος παχύρρευστον ἔλαιον καὶ θερμαινομένου βραδέως. Ἡ θερμοκρασία τὴν ὁποίαν δεικνύει τὸ θερμοῦμετρον κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς τήξεως τοῦ στερεοῦ εἶναι τὸ σημεῖον τήξεως. Ἡ ὅλη διαδικασία δύναται νὰ λάβῃ χώραν καὶ τῇ χρήσει ειδικοῦ μηχανήματος, ἠλεκτρικῶς θερμαινομένου καὶ πολλάκις προσηρμοσμένου εἰς αὐτόματον καταγραφέα, ὅποτε λαμβάνεται ἡ πλήρης καμπύλη τήξεως τοῦ στερεοῦ.

7.4) Εύρεσις τοῦ δείκτου διαθλάσεως.

Ὁ δείκτης διαθλάσεως ἐνὸς ἰσοτρόπου (ἔχοντος, δηλαδή, τὰς αὐτὰς ὀπτικὰς ἰδιότητες πρὸς ὅλας τὰς κατευθύνσεις) διαφανοῦς σώματος ὀρίζεται ὡς τὸ πηλίκον τῆς ταχύτητος τοῦ φωτός εἰς τὸ κενὸν (ἢ, πρακτικῶς, εἰς τὸν ἀέρα) διὰ τῆς ταχύτητός του εἰς τὸ διαφανὲς τοῦτο σῶμα. Ὁ δείκτης διαθλάσεως εἶναι μία χαρακτηριστικὴ σταθερὰ ἐκάστου διαφανοῦς μέσου καὶ χρησιμοποιεῖται ἐπομένως πρὸς πιστοποιήσιν τοῦ χημικοῦ τύπου αὐτοῦ. Τὰ συνήθη

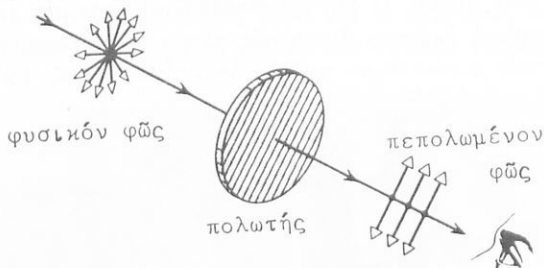


Σχῆμα 7.4. Διαθλασίμετρον τύπου Abbé.

διαθλασίμετρα περιέχουν ἐν πρίσμα τὸ ὁποῖον εἴτε καλύπτεται ὑπὸ στρώματος τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν ὑγροῦ, εἴτε βυθίζεται ἐντελῶς ἐντὸς αὐτοῦ. Ἡ μεταβολὴ τῆς διευθύνσεως τῆς προσπιπτούσης φωτεινῆς ἀκτίνος ἀπεικονίζεται δι' ἐνὸς συστήματος μικροσκοπίου ἐπὶ μιᾶς ἠριθμημένης ταινίας, ἣ ὁποία καὶ δεικνύει τὸν δείκτην διαθλάσεως τοῦ ὑγροῦ. Ἄν καὶ, λόγῳ τῆς ἀπλότητος καὶ ταχύτητός της, ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι πολὺ χρήσιμη, ἐν τούτοις ἡ χρῆσις της ἔχει μειωθῆ σημαντικῶς ἀπὸ τῆς ἐμφανίσεως τῶν φασματοσκοπικῶν μεθόδων.

7.5) Πολωσιμετρία.

Τὸ ὀπτικῶς πεπολωμένον φῶς εἶναι ἀκτινοβολία τῆς ὁποίας τὸ ἐπίπεδον κραδασμῶν εἶναι ἐντελῶς καθωρισμένον, ἐνῶ ἀντιθέτως εἰς τὸ φυσικὸν φῶς τὸ ἐπίπεδον κραδασμῶν μεταβάλλεται συνεχῶς (Σχ. 7.5). Ὡς ἀνεφέρθη εἰς τὴν παράγραφον 4.4, αἱ ὀπτικῶς ἰσο-



Σχῆμα 7.5. Φυσικὸν καὶ πεπολωμένον φῶς (ἐπίπεδα κραδασμοῦ)

μερεῖς ενώσεις ἔχουν τὸν αὐτὸν συντακτικὸν τύπον, ἀλλὰ διαφέρουν ὡς πρὸς τὴν σύνδεσιν τῶν ἀτόμων των εἰς τὸν χῶρον. Ἐξ ἐκάστου ζεύγους ἐναντιομόρφων ενώσεων, ἢ μία στρέφει τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτός πρὸς τὰ δεξιά, ἢ δὲ ἄλλη πρὸς τὰ ἀριστερά.



Σχῆμα 7.6. Πολωσιμετρικὸς ἔλεγχος ὀπτικῶς ἐνεργοῦ διαλύματος.

Διὰ τῆς μεθόδου τῆς πολωσιμετρίας μετροῦμεν τὴν ἀκριβῆ γωνίαν στροφῆς τοῦ ἐπιπέδου τοῦ πεπολωμένου φωτός. Αὐτὸς εἶναι καὶ ὁ μόνος τρόπος ποιοτικοῦ διαχωρισμοῦ μεταξὺ ὀπτικῶς ἰσομερῶν ἐνώσεων, ἐξ οὗ καὶ ἡ μερίστη σημασία του. Τὰ συνήθη πολωσίμετρα περιέχουν βασικῶς δύο εἰδικὰ πρίσματα ἰσλανδικῆς κρυστάλλου (πρίσματα Nicol), τὰ ὅποια ἔχουν τὴν ιδιότητα νὰ ἀφῆνουν ἐκ τοῦ φυσικοῦ φωτός νὰ διέλθῃ δι' αὐτῶν μία μόνον ὀλικῶς πεπολωμένη ἀκτίς. Διὰ τῆς μεθόδου τῆς πολωσιμετρίας δυνάμεθα ἐπίσης νὰ εὗρωμεν τὴν περιεκτικότητα μιᾶς ὀπτικῶς ἐνεργοῦ οὐσίας εἰς ἓν διάλυμα. Εἰδικὰ πολωσίμετρα τὰ ὅποια μετροῦν τὴν περιεκτικότητα τῆς σακχάρους εἰς ἓν διάλυμα καλοῦνται σακχαρόμετρα.

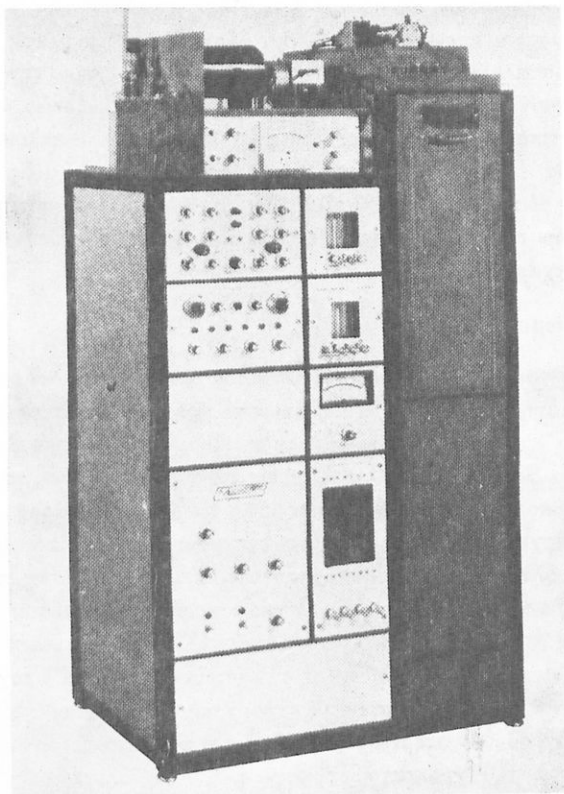
7.6) Χρωματογραφία.

Ἡ χρωματογραφία εἶναι σήμερον μία μέθοδος, τῆς ὁποίας ἡ σπουδαιότης ὑπερβαίνει ἴσως καὶ τὴν τῆς φασματοσκοπικῆς ἀναλύσεως, καὶ τοῦτο, διότι διὰ μιᾶς εἶναι εἰς θέσιν νὰ διαχωρίσῃ ἐν μίγμα βάρους μόνον 0,001 gr εἰς τὰ συστατικά του, νὰ τὰ ἀναλύσῃ ποσοτικῶς καὶ νὰ ὑπολογίσῃ τὸ ἀκριβὲς βᾶρος ἐκάστου εἰς τὸ ἀρχικὸν μίγμα! Τὰ εἴδη τῆς χρωματογραφίας εἶναι πολλά, εἰς ὅλα ὅμως ὑπάρχουν πάντοτε δύο καταστάσεις τῆς ὕλης (ἢ φάσεις), ἡ πρώτη τῶν ὁποίων κινεῖται διὰ μέσου τῆς δευτέρας, ἢ ἀπλῶς ἐν ἐπαφῇ μετ' αὐτῆς. Οὕτω, ἔχομεν τὴν χρωματογραφίαν ἀερίου-στερεοῦ κατὰ τὴν ὁποίαν ἐν ἀέριον διέρχεται διὰ μέσου ἐνὸς πορώδους στερεοῦ, τὴν χρωματογραφίαν ἀερίου - ὑγροῦ, ὑγροῦ - στερεοῦ, ὑγροῦ - ὑγροῦ, κ.ἄ..

Κατὰ τὴν χρωματογραφικὴν ἀνάλυσιν, ὀλίγα mg τῆς ὑπὸ ἐξέτασιν οὐσίας μεταφέρονται ὑπὸ τῆς κινουμένης φάσεως διὰ μέσου τῆς σταθερᾶς. Τότε ἐπιτυγχάνεται διαχωρισμὸς τῶν συστατικῶν τῆς οὐσίας, ἀναλόγως τῆς π ρ ο σ ρ ο φ ἡ σ ε ὠ σ* των ὑπὸ τῆς ἀκινήτου φάσεως : τὰ εὐκόλως προσρροφούμενα συστατι-

* Ἐπειδὴ εἰς τὰ πορώδη στερεὰ ἡ ἀπορρόφησης λαμβάνει χώραν εἰς τὴν ἐπιφάνειάν των, διὰ τοῦτο καλεῖται αὕτη «προσρόφησης».

καὶ ἀποχωρίζονται εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς φάσεως, ἐνῶ ἀντιθέτως τὰ δυσκολώτερον προσροφούμενα εἰς τὸ τέλος αὐτῆς. Οὕτω ἐπέ-
ρχεται ὁ ἐπιδιωκόμενος διαχωρισμός. Ἡ ζώνη προσροφῆσεως ἐκά-



Σχῆμα 7.7. Συσκευή ἀερίου χρωματογραφίας
τύπου Tracor MT 220.

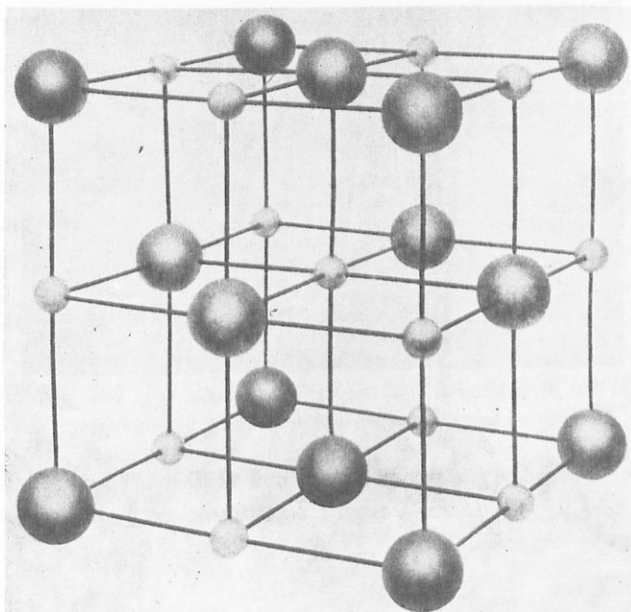
στης ἐνώσεως προσδιορίζεται διὰ μετρήσεως συνήθως τῆς θερ-
μικῆς ἀγωγιμότητος καὶ δύναται νὰ καταγραφῇ δι' αὐτογραφικῆς
συσκευῆς. Τέλος, ἡ ποσότης ἐκάστης ἐνώσεως εἶναι ἀνάλογος τῆς
ἐπιφανείας ὑπὸ τὴν καμπύλην προσροφῆσεως καὶ εἰς πολλὰς

χρωματογραφικὰς συσκευὰς ὑπολογίζεται αὐτομάτως δι' εἰδικῶν μηχανισμῶν ἀριθμητικῆς ὀλοκληρώσεως.

Ἄν καὶ ἡ χρωματογραφία δὲν ἔχει σήμερον σχέσιν μὲ χρώματα, ἔλαβε τὴν ὀνομασίαν αὐτὴν ἐπειδὴ αἱ πρῶται οὕτως ἐξετασθεῖσαι οὐσίαι ἦσαν ἐγχρωμοὶ καὶ ὁ διαχωρισμὸς ἐγένετο τότε ὀπτικῶς.

7.7) Περίθλασις ἀκτίνων X.

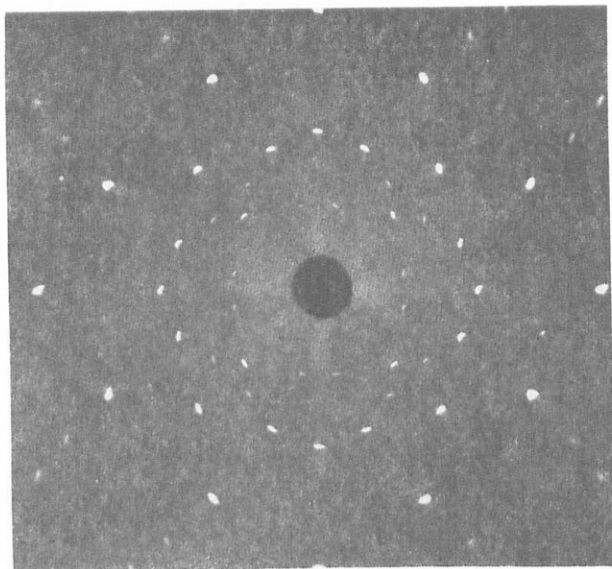
Αἱ ἀκτῖνες X — ἡ ἀκτῖνες Roentgen (προφ. Ραϊντγκεν) — εἶναι καὶ αὐτὰ μέρος τοῦ ἠλεκτρομαγνητικοῦ φάσματος, ἔχουν ὅμως



Σχῆμα 7.8. Κρυσταλλικὴ δομὴ τοῦ χλωριούχου νατρίου, δυναμένη νὰ προκαλέσῃ περίθλασιν τῶν ἀκτίνων X.

πολὺ μικρὸν μῆκος κύματος, τῆς αὐτῆς τάξεως ὡς αἱ διαστάσεις τῶν κρυστάλλων τῶν κρυσταλλικῶν στερεῶν ἐνώσεων. Δι' αὐτὸ, ὅταν προσπίπτουν ἐπ' αὐτῶν, διαχέονται κατὰ τρόπον ἐντελῶς

χαρακτηριστικόν τοῦ κρυστάλλου ἐπὶ τοῦ ὁποίου εἶχον ἐπιπέσει. Ἡ ἔντασις τῆς ἀνακλωμένης δέσμης εἶναι ἀνάλογος τοῦ ἀριθμοῦ τῶν κρυστάλλων. Ἄρα, ἡ περίθλασις τῶν ἀκτίνων Χ χρησιμεύει καὶ πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῆς στερεᾶς ἐνώσεως. Ἡ



Σχῆμα 7.9. Φωτογραφία ληφθεῖσα ἐκ τῆς περιθλάσεως τῶν ἀκτίνων Χ ἐπὶ κρυστάλλου χλωριούχου νατρίου, ὡς ὁ τοῦ σχήματος 7.8.

μέθοδος αὕτη δὲν χρησιμοποιεῖται ὅσον αἱ ἄλλαι, λόγῳ τῆς ἀκριβείας τῶν μηχανημάτων καὶ τῆς ἐφαρμογῆς της μόνον ἐπὶ κρυσταλλικῶν στερεῶν.

ΜΕΡΟΣ Γ'

Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Εἰς τὰ ἑξ ἑπόμενα κεφάλαια ἐξετάζεται ἡ χημεία τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων κατ' ὁμολόγους σειράς, παρατίθενται δηλαδὴ τὰ σπουδαιότερα στοιχεῖα σχετικῶς μὲ τὴν δομὴν τῶν ἐνώσεων τούτων, τὰς μεθόδους παρασκευῆς των, τὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς των ιδιότητες, ὡς καὶ τὴν ἐν γένει χημικὴν των συμπεριφορὰν. Εἰς τὸ 8ον κεφάλαιον ἐξετάζονται οἱ ἄκυκλοι καὶ ἰσοκυκλικοὶ ὑδρογονάνθρακες, εἰς τὸ 9ον αἱ ἀλκοόλαι καὶ οἱ αἰθέρες, εἰς τὸ 10ον αἱ καρβονυλικαὶ ἐνώσεις, ἐνῶ εἰς τὸ 11ον τὰ ὀργανικὰ ὀξέα καὶ οἱ ἐστέρες. Τὸ 12ον κεφάλαιον ἀσχολεῖται μὲ τὴν χημείαν τῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων, ἐνῶ αἱ ὑπόλοιποι ἀρωματικαὶ καὶ αἱ ἑτεροκυκλικαὶ ἐνώσεις ἀποτελοῦν τὸ ἀντικείμενον τοῦ 13ου κεφαλαίου. Ἀφοῦ διὰ τοῦ μέρους τούτου τοῦ βιβλίου κτηθοῦν αἱ βάσεις τῆς χημείας τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, θὰ περιγραφοῦν εἰς τὰ ἐπόμενα δύο μέρη οἱ βιομηχανικῶς καὶ βιολογικῶς κυριώτεροι ἐκ τῶν ἀντιποσώπων των.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 8

ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

8.1) Γενικά.

Υδρογονάνθρακες καλούνται αί οργανικά ένωσησις, αί οποῖαι ἀποτελοῦνται μόνον ἀπὸ ἄνθρακα καὶ ὑδρογόνου. Εἰς τὸ κεφάλαιον τοῦτο θὰ ἐξετασθῶν οἱ ἄκυκλοι ὑδρογονάνθρακες, οἱ ὅποιοι χωρίζονται εἰς τρεῖς μεγάλας κατηγορίας: 1) ἄλκάνια ἢ παραφῖναι ὀνομάζονται οἱ κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες, δηλαδὴ αὐτοὶ οἱ ὅποιοι δὲν περιέχουν διπλοῦς ἢ τριπλοῦς δεσμοὺς εἰς τὸ μόριόν των. Ὁ γενικὸς τύπος αὐτῶν εἶναι $C_n H_{2n+2}$. Τὸ n εἶναι δείκτης, ὃ ὅποῖος δύναται νὰ λάβῃ πάσας τὰς ἀκεραίας τιμὰς: διὰ $n = 2$ ἔχομεν C_2H_6 , ἢ $CH_3 - CH_3$, ἥτοι τὸ αἰθάνιον, κ.α.κ. Ἀπλούστερον γράφομεν τὸν γενικὸν τύπον τῶν ἀλκαλίων ὡς RH , ὅπου τὸ σύμβολον R καλεῖται ἄλκυλιον καὶ σημαίνει τὸν ρίζαν $-C_n H_{2n+1}$. 2) Ἀλκένια ἢ ὀλεφῖναι καλοῦνται οἱ ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες μὲ ἓνα διπλοῦν δεσμόν. Οὗτοι ἔχουν γενικὸν τύπον $C_n H_{2n}$. 3) Ἀλκίνια ὀνομάζονται οἱ ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες μὲ ἓνα τριπλοῦν δεσμόν καὶ ἔχουν γενικὸν τύπον $C_n H_{2n-2}$.

8.2) Ἀλκάνια.

α) Παρασκευαί: Αἱ κυριώτεραι παρασκευαί τῶν ἀλκαλίων εἶναι:

(1) Ἐκ τῶν ἀλκυλαλογονιδίων: Ταῦτα ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἄλκυλιον καὶ ἀλογόνου, ἔχουν δηλαδὴ γενικὸν τύπον RX . Ἀναγόμενα ὑπὸ ὑδρογόνου παρέχουν ἀλκάνια:



(2) *Απὸ τῶν ἀντιδραστηρίων Grignard* : Ταῦτα καλοῦνται καὶ ὀργανομαγνησιακὰ ἑνώσεις καὶ παρασκευάζονται τῇ ἐπιδράσει μαγνησίου ἐπὶ ἀλκυλαλογονιδίου ἐντὸς ἀνύδρου αἰθέρος. Ὁ γενικὸς τῶν τύπος εἶναι RMgX καὶ ἡ σπουδαιότης τῶν δι' ὀλόκληρον τὴν ὀργανικὴν χημείαν μεγίστη (βλ. παράγραφον 1.3) :

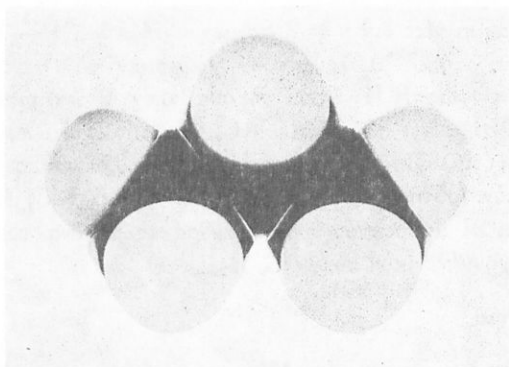


(3) *Ἐκ τῶν μετὰ νατρίου ἀλάτων τῶν ὀργανικῶν ὀξέων* : Ταῦτα ἔχουν γενικὸν τύπον RCOONa .



β) *Φυσικὰ ἰδιότητες*.

Τὰ τέσσαρα πρῶτα μέλη εἶναι ἀέρια, τὰ ἐπόμενα μέχρι καὶ τοῦ 17ου ὑγρά, ἐνῶ τὰ ὑπόλοιπα (μέχρι καὶ τοῦ τε-



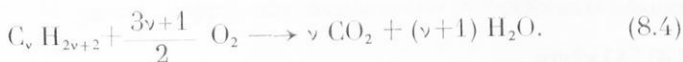
Σχῆμα 8.1. Στερεοχημικὸν πρότυπον τοῦ προπανίου ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$).

λευταίου παρασκευασθέντος μὲ $n = 94$) εἶναι στερεά. Τόσον τὸ σημεῖον ζέσεως, ὅσον καὶ τὸ εἰδικὸν βᾶρος αὐξάνουν ὅσον προχωροῦμεν εἰς τὴν ὁμόλογον σειρὰν, πάντως ὅλα τὰ ἀλκάνια εἶναι ἑλαφρότερα τοῦ ὕδατος.

γ) Χημικαὶ ἰδιότητες.

Τὰ ἀλκάνια εἶναι σώματα ἰδιαιτέρως ἀδρανῆ, ἐξ οὗ καὶ ἡ ὀνομασία «παραφῖναι» ἐκ τῶν λατινικῶν λέξεων «μικρά (χημικῆ) συγγένεια». Αἱ σημαντικώτερά τινος χημικαὶ ἀντιδράσεις εἶναι :

- (1) Καῦσις : "Ὅπως κάθε ὀργανικὴ ἔνωσις, παρέχουν κατὰ τὴν πλήρη των καῦσιν διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ ὕδωρ :

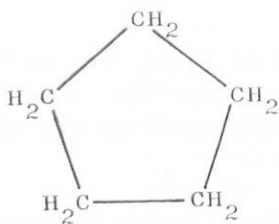


- (2) Ἀλογόνωσις : $RH + X_2 \longrightarrow RX + HX. \quad (8.5)$
 Αὕτη δὲν εἶναι βιομηχανικῶς σημαντικὴ διότι λαμβάνεται μίγμα πολλῶν διαφορετικῶν ἀλκυλαλογονιδίων.

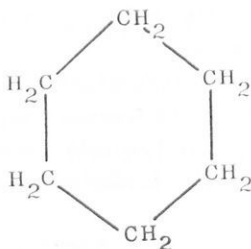
- (3) Πυρόλυσις : Εἶναι ἡ σημαντικώτατη χημικὴ ἰδιότης τῶν ἀλκανίων, διότι δι' αὐτῆς παρασκευάζεται συνθετικῶς ἡ βενζίνη καὶ ἄλλα χρήσιμα προϊόντα. Κατ' αὐτὴν, διασπῶνται εἰς θερμοκρασίαν $700^\circ C$ αἱ μακρὰ ἀλύσεις τῶν ἀνωτέρων ὑδρογονάνθρακων εἰς μικρότερα τμήματα, τὰ ὅποια δίδουν τελικῶς κεκορεσμένους καὶ ἀκορεστους ὑδρογονάνθρακες μικροῦ μοριακοῦ βάρους, ὡς ἡ βενζίνη, ἡ ὅποια περιέχει ἀπὸ ἐξ ἑως ὀκτώ ἄτομα ἄνθρακος.

8.3) Κυκλοαλκάνια.

Κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες δύνανται νὰ σχηματίζουσι καὶ κυκλικὰς ἐνώσεις, ὡς τὸ κυκλοπεντάνιον καὶ τὸ κυκλοεξάνιον:



κυκλοπεντάνιον

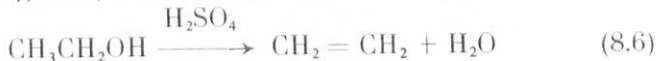


κυκλοεξάνιον

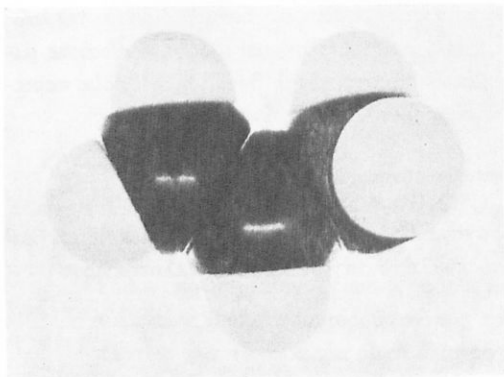
Αί ενώσεις αυτές έχουν τās ίδιās ακριβώς ιδιότητες ως τā κύκλα αλκάνια.

8.4) Άλκένια.

- α) Παρασκευαί : 'Ο κυριώτερος βιομηχανικός τρόπος παρασκευής των είναι εκ τού πετρελαίου καί τής πυρολύσεως ανωτέρων υδρογονανθράκων (παράγραφος 8.2). Έργαστηριακώς παρασκευάζονται συνήθως εκ τών αλκοολών, ενώσεων γενικού τύπου ROH, ως επί παραδείγματι ή κάτωθι παρασκευή τού αιθυλείου:



- β) Φυσικαί ιδιότητες : 'Ως καί τā αλκάνια, είναι άδιάλυτα



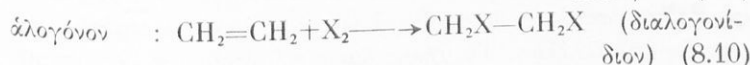
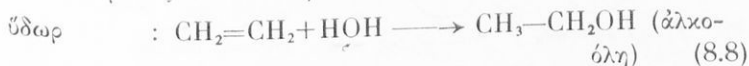
Σχήμα 8.2. Στερεοχημικόν πρότυπον τού προπυλείου ($\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$).

εις τὸ ὕδωρ καὶ ἐλαφρότερα αὐτοῦ. Τὰ δύο πρῶτα μέλη, C_2H_4 (αιθυλένιον) καὶ C_3H_6 (προπυλένιον) εἶναι ἀέρια, τὰ ὑπόλοιπα ὑγρά.

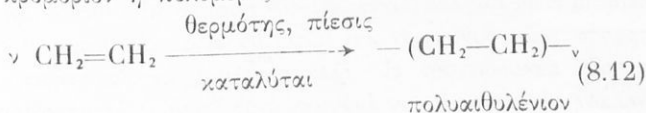
- γ) *Χημικαὶ ιδιότητες* : Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ἀλκάνια, αἱ ὀλεφῖναι εἶναι ἐκ τῶν δραστικωτέρων ὀργανικῶν οὐσιῶν. Ὁ διπλοῦς δεσμὸς θραύεται εὐκόλως, ὅποτε δύνανται νὰ προστεθοῦν εἰς τὸ μόριον ἄτομα ἄλλων ἐνώσεων. Αἱ ἀντιδράσεις αὗται καλοῦνται ἀντιδράσεις προσθήκης, ἡ δὲ μετατροπὴ τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ εἰς ἀπλοῦν ὀνομάζεται ἀνόρθωσις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ. Ἡ γενικὴ μορφή τῶν ἀντιδράσεων προσθήκης εἶναι ἡ ἐξῆς :



Ἐπὶ παραδείγματι, ὁ κυριώτερος ἐκ τῶν ὑδρογονανθράκων τῆς σειρᾶς αὐτῆς — τὸ αιθυλένιον — δύναται νὰ δώσει, μεταξὺ τῶν ἄλλων, καὶ τὰς κάτωθι ἀντιδράσεις προσθήκης:



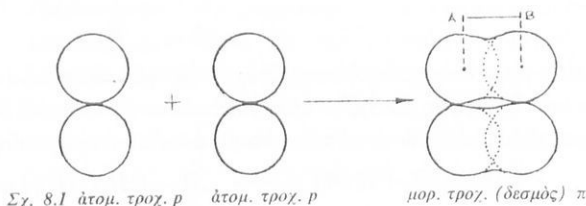
Μία δευτέρα, σπουδαιοτάτη βιομηχανικῶς, ἀντίδρασις μερικῶν ἐκ τῶν ἀλκενίων εἶναι ὁ πολυμερισμός. Διὰ τῆς θραύσεως τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ εἰς πολλὰ ὅμοια ἀλκένια, προστίθενται αὐτὰ εἰς ἄλληλα καὶ σχηματίζουν ἐν μακρομόριον ἢ πολυμερές:



Ὁ ἀπαιτούμενος καταλύτης παρεσκευάσθη ὑπὸ τῶν *Ziegler* (προφ. Ζήγκλερ) καὶ *Natta* (προφ. Νάττα), οἱ ὁποῖοι διὰ τὴν ἐργασίαν των ἐπὶ τοῦ πολυμερισμοῦ ἔλαβον τὸ βραβεῖον Νόμπελ Χημείας τοῦ ἔτους 1963. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς δυνάμεθα σήμερον νὰ παρασκευάζωμεν πολυαιθυλένιον, πολυπροπυλένιον καὶ πολυβουταδιένιον, τὰ ὅποια εἶναι ἐκ τῶν πλέον χρήσιμων πλαστικῶν.

8.5) Δραστικότητα τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ.

Ἀνεφέρθη εἰς τὴν παράγραφον 2.2 ὅτι τὸ ἀπλούστερον εἶδος δεσμοῦ εἶναι ὁ δεσμὸς σ , σχηματιζόμενος ὑπὸ δύο ἀτομικῶν τροχιακῶν τύπου s . Ὑπάρχει ὅμως καὶ ὁ δεσμὸς π , ὁ ὁποῖος σχηματίζεται διὰ τῆς ἐνώσεως δύο ἀτομικῶν τροχιακῶν τύπου p :

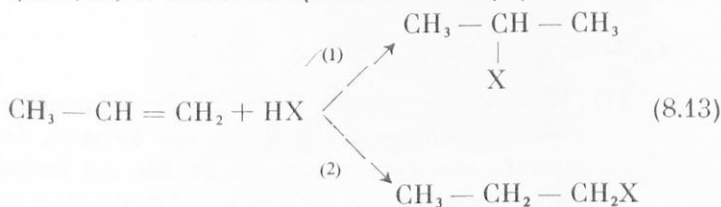


Οὐσιαστικῶς λοιπὸν, εἰς τὸν δεσμὸν π ἐπικαθίζονται μερικῶς δύο ἀτομικὰ τροχιακὰ p τὸ ἓν ἐπὶ τοῦ ἑτέρου. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ εἰς τὸν δεσμὸν σ , ὅπου δύο ἀτομικὰ τροχιακὰ s ἐπικαθίζονται μερικῶς ἐπ' ἀλλήλων. Τὸ μῆκος ὅμως τοῦ δεσμοῦ π (ἀπόστασις AB εἰς τὸ Σχ. 8.1) εἶναι μεγαλύτερον τοῦ μήκους τοῦ δεσμοῦ σ (ἀπόστασις AB εἰς τὸ Σχ. 2.2). Ἄρα, ἡ ἐνέργεια διαστάσεως τοῦ δεσμοῦ π θὰ εἶναι μικροτέρα τῆς ἀντιστοίχου τοῦ δεσμοῦ σ . Τοῦτο πράγματι συμβαίνει: πρὸς διάστασιν τοῦ δεσμοῦ π ἀπαιτεῖται ἐνέργεια 62 kcal/mole, ἐνῶ διὰ τὸν σ ἡ ἐνέργεια διαστάσεως εἶναι 83 kcal/mole. Διὰ τὸν λόγον αὐτόν, τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ δεσμοῦ π θὰ συγκρατῶνται εἰς τὸν πυρῆνα δι' ἀσθενεστέρων ἠλεκτροστατικῶν δυνάμεων καὶ οὕτω θὰ εἶναι εἰς θέσιν νὰ παραχωρηθοῦν εὐκολώτερον εἰς ἠλεκτροφιλικὰ ἀντιδραστήρια, ἐνώσειε δηλαδὴ αἱ ὁποῖαι ἔχουν ἀνάγκην ἐνὸς ζεύγους ἠλεκτρονίων.

Ὁ διπλοῦς δεσμὸς τοῦ αἰθυλενίου καὶ τῶν ἄλλων ὀλεφινῶν ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓνα δεσμὸν σ καὶ ἓνα π. Ἐπομένως, ἡ χημικὴ του δραστηριότητος ὀφείλεται εἰς τὴν ἀνωτέρω ἐρμηνευθεῖσαν εὐκολίαν παραχωρήσεως ἐνὸς ζεύγους ἡλεκτρονίων εἰς ἡλεκτροφιλικὰ ἀντιδραστήρια.

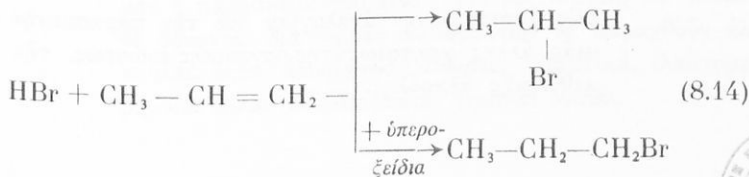
8.6) Προσθήκη εἰς ἀσυμμέτρους διπλοῦς δεσμούς.

Ἐνώσεις ὡς τὸ προπυλένιον, τῶν ὁποίων ὁ διπλοῦς δεσμὸς ἔχει ἀσύμμετρον θέσιν εἰς τὸ μόριον, θὰ ἠδύνατο κατὰ τὴν προσθήκην ὀξέων νὰ παράσχουν δύο προϊόντα, ἀναλόγως τοῦ ἀτόμου ἄνθρακος εἰς τὸ ὅποιον θὰ προσετίθετο τὸ ὑδρογόνον τῶν ὀξέων :



Ἀπεδείχθη πειραματικῶς ὅτι λαμβάνομεν μόνον τὸ πρῶτον ἐκ τῶν δύο ὡς ἄνω δυνατῶν προϊόντων, συμφώνως πρὸς τὸν κανόνα τὸν ὅποιον ἐξέφρασεν ὁ Μαρκόβνικωφ τὸ ἔτος 1905 : Κατὰ τὴν προσθήκην ὀξέων εἰς διπλοῦν δεσμὸν, τὸ ὑδρογόνον προστίθεται πάντοτε εἰς τὸ ἄτομον ἄνθρακος τὸ ὅποιον διαθέτει τὰ περισσότερα ὑδρογόνα. Ὁ τρόπος αὐτὸς προσθήκης καλεῖται π ρ ο σ θ ῆ κ η Μ α ρ κ ὀ β ν ι κ ω φ.

Ἐπάρχει μία μόνον ἐξαίρεσις εἰς τὸν κανόνα τοῦτον, ἡ ὁποία ἐπεξεγήθη τὸ 1933 ὑπὸ τῶν Kharasch (προφ. Χάραςς) καὶ Mayo (προφ. Μέιο) : Κατὰ τὴν προσθήκην ὑδροβρωμίου παρουσία ὑπεροξειδίων λαμβάνεται προϊόν ἀντίθετον τοῦ ἀναμενομένου ἐκ τοῦ κανόνος Μαρκόβνικωφ. Ἀπουσία ὑπεροξειδίων, τὸ ὑδροβρώμιον προστίθεται κανονικῶς :



Ἡ προσθήκη ἀντι-Μαρκόβνικωφ ἰσχύει μόνον διὰ τὸ ὑδροβρώμιον. Τὰ ἄλλα ὀξέα προστίθενται συμφώνως πρὸς τὸν κανόνα Μαρκόβνικωφ εἴτε ὑπάρχουν ὑπεροξειδία, εἴτε ὄχι.

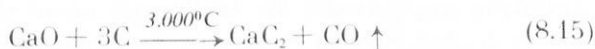
8.7) Ἀλκίνια.

Ἐλάχιστα ἀλκίνια ὑπάρχουν εἰς τὴν φύσιν ἢ χρησιμοποι-
οῦνται βιομηχανικῶς. Ὁ μόνος σημαντικός των ἀντιπρόσωπος, ὁ
ὁποῖος ἀποτελεῖ καὶ μίαν ἐκ τῶν σπουδαιστάτων ἐνώσεων τῆς ὀρ-
γανικῆς χημείας εἶναι τὸ ἀκετυλένιον, $\text{CH}\equiv\text{CH}$.

8.8) Ἀκετυλένιον.

α) Π α ρ α σ κ ε υ α ί.

- (1) ἐξ ἀνοργάνων οὐσιῶν: Παρασκευάζεται βιομηχανι-
κῶς διὰ θερμάνσεως ἀσβέστου καὶ ἄνθρακος ὑπὸ
μωρφήν κῶκ ἐντὸς ἠλεκτρικῆς καμίνου καὶ ἐπιδρά-
σεως ὕδατος ἐπὶ τοῦ παραγομένου ἀνθρακασβεστίου:



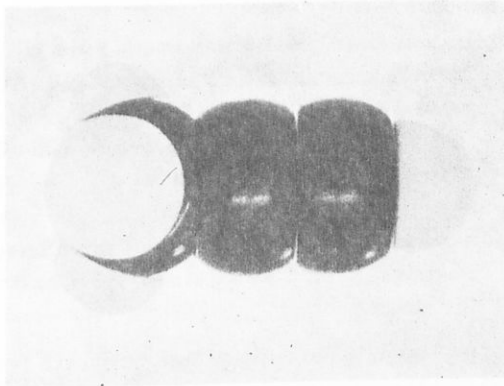
- (2) Μία νεωτάτη μέθοδος, ἣ ὁποία ἔχει ἀρχίσει νὰ
ἀντικαθιστᾷ τὴν ἐξ ἀνοργάνων οὐσιῶν παρασκευὴν
τοῦ ἀκετυλένιου εἶναι ἡ διὰ τῆς ἐλεγχομένης μερικῆς
καύσεως τοῦ μεθανίου :



Ἡ μεγίστη σημασία τῆς μεθόδου ταύτης ἔγκειται
εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὰ παραγόμενα ὑδρογόνον καὶ
μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος εὐρίσκονται εἰς τὴν ἀκρι-
βῶς ἀπαιτουμένην ἀναλογίαν διὰ τὴν παρασκευὴν
μιᾶς ἄλλης χρησιμωτάτης ὀργανικῆς ἐνώσεως, τῆς
μεθυλικῆς ἀλκοόλης.

β) Ἰδιότητες, χρήσεις.

Τὸ ἀκετυλένιον εἶναι ἀέριον ἐλαφρότερον τοῦ ἀέρος. Εἰς καθαρὰν κατάστασιν εἶναι ἄοσμον, ἐνῶ ὅταν προέρχεται ἐκ τοῦ ἀνθρακασβεστίου ἔχει χαρακτηριστικὴν δυσάρεστον ὀσμὴν λόγῳ προσμίξεων θείου. Ἡ σπουδαιότερα ἰδιότης του εἶναι ἡ καῦσις μετὰ τοῦ ὀξυγόνου, ὅποτε,



Σχῆμα 8.3. Στερεοχημικὸν πρότυπον τοῦ παραγώγου τοῦ ἀκετυλενίου, μεθυλακετυλενίου ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$).

ὅταν μὲν ὑπάρχῃ ἐπάρκεια ὀξυγόνου σχηματίζεται φλόξ θερμοκρασίας μέχρι καὶ 3000°C χρησιμοποιουμένη διὰ τὴν κοπὴν καὶ συγκόλλησιν τῶν μετάλλων, ὅταν δὲ ἡ καῦσις εἶναι ἀτελής, παράγονται σημαντικαὶ ποσότητες ἀνθρακος ὑπὸ μορφὴν αἰθάλης. Λόγῳ τοῦ τριπλοῦ του δεσμοῦ, τὸ ἀκετυλένιον παρέχει ἀντιδράσεις προσθήκης, ὅχι ὅμως μὲ τὴν αὐτὴν εὐκολίαν ὡς τὰ ἀλκένια. Χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα εἰς τὴν βιομηχανίαν, διότι ἀφ' ἐνὸς μὲν ἡ παρασκευὴ του εἶναι λίαν οἰκονομικὴ, ἀφ' ἑτέρου δὲ δύνανται διὰ σειρᾶς ἀντιδράσεων νὰ παραχθοῦν ἀλκοόλαι, ὀξέα, ἀρωματικὰ ἐνώσεις, πλαστικά, ἐλαστομερῆ, καὶ ἄλλαι σπουδαιόταται χημικαὶ οὐσίαι.

8.9) Οί σπουδαιότεροι υδρογονάνθρακες.

Ἐκ τῶν υδρογονανθράκων καὶ τῶν παραγῶγων των οἱ πλέον εὐρέως χρησιμοποιούμενοι εἶναι τὸ μεθάνιον, τὸ αἰθυλένιον, τὰ ἐξ ὀλεφινῶν πλαστικά, τὸ ἀκετυλένιον, τὸ βουταδιένιον καὶ τὸ ἰσοπρένιον. Αἱ ἐνώσεις αὐταί, μαζὺ μὲ ἄλλας συναφεῖς οὐσίας (φωταέριον, πετρέλαιον, ἔλαστικὸν κόμμι) θὰ περιγραφοῦν κεχωρισμένως εἰς τὸ 14ον κεφάλαιον.

ΑΛΚΟΟΛΑΙ ΚΑΙ ΑΙΘΕΡΕΣ

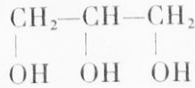
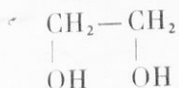
9.1) Γενικά.

Αί αλκοόλαι είναι ενώσεις ισομερείς πρὸς τοὺς αἰθέρας (βλ. παραγρ. 4.2). Καὶ αἱ δύο αὐταὶ ὁμόλογοι σειραὶ δύναται νὰ θεωρηθῇ ὅτι προέρχονται ἐκ τοῦ ὕδατος διὰ μερικῆς ἢ ὀλικῆς ἀντικατάστασεως τῶν δύο ὑδρογόνων του :



Αἱ αλκοόλαι χωρίζονται ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ὑδροξυλίων των εἰς μονοσθενεῖς, δισθενεῖς, ἢ γενικῶς πολυσθενεῖς.

Μονοσθενῆς ἀλκοόλη Δισθενῆς ἀλκοόλη Τρισθενῆς ἀλκοόλη

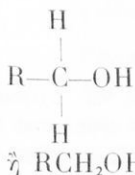


αἰθυλική ἀλκοόλη

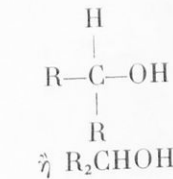
αἰθυλενογλυκόλη

γλυκερίνη

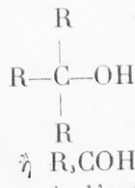
Κατὰ ἓνα δεῦτερον τρόπον διαιρέσεως, δύναται αἱ αλκοόλαι νὰ καταταγοῦν εἰς πρωτοταγεῖς, δευτεροταγεῖς καὶ τριτοταγεῖς, ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀλκυλίων τὰ ὅποια φέρει ὁ ἄνθραξ ὁ ἠνωμένος μὲ τὸ ὑδροξύλιον:



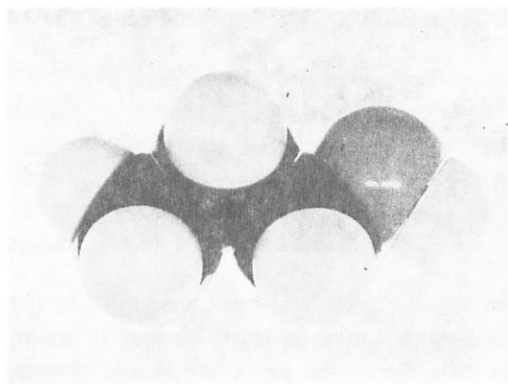
πρωτοταγῆς ἀλκοόλη
ἢ η - ἀλκοόλη



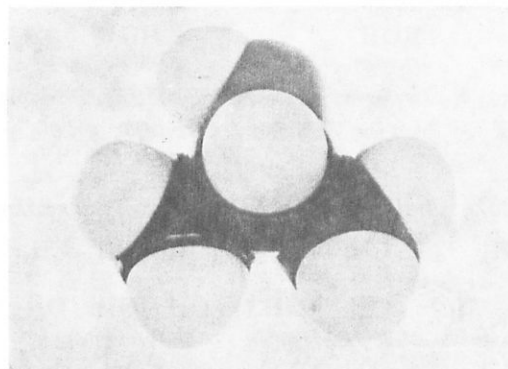
δευτεροταγῆς ἀλκοόλη
ἢ sec - ἀλκοόλη



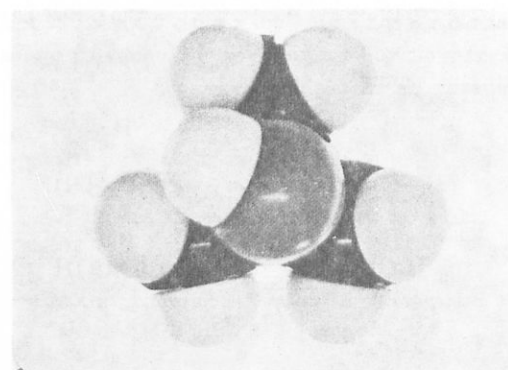
τριτοταγῆς ἀλκοόλη
ἢ t - ἀλκοόλη



Σχήμα 9.1. Στερεοχημικόν πρότυπον πρωτοταγοῦς ἀλκοόλης, τῆς *n*-προπανόλης
($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)



Σχήμα 9.2. Στερεοχημικόν πρότυπον δευτεροταγοῦς ἀλκοόλης, τῆς ἰσοπροπανόλης
($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)



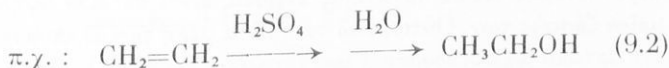
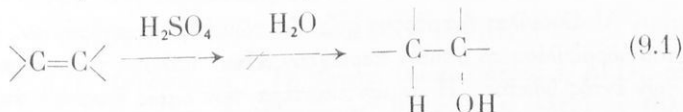
Σχήμα 9.3. Στερεοχημικόν πρόπλασμα τριτοταγοῦς ἀλκοόλης, τῆς *t*-βουτανόλης
($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$)

Οι αίθέρες, τελικῶς, δύνανται νὰ χωρισθοῦν εἰς ἀπλοῦς ἢ μικτοῦς, ἀναλόγως τοῦ εἴδους τῶν δύο ἀλκυλίων των:



9.2) Παρασκευὴ τῶν ἀλκοολῶν.

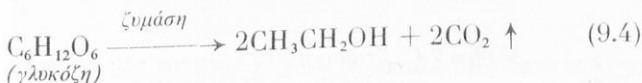
- (1) Προσθήκη ὕδατος εἰς ἀλκένια : Αὕτη ἐπιτυγχάνεται τῇ χρήσει θεικοῦ ὀξέος καὶ ἀκολούθου ὑδρολύσεως τοῦ ἐνδιαμέσου θεικοῦ ἐστέρος:



- (2) Σπανίως χρησιμοποιεῖται ἡ ὑδρόλυσις ἀλκυλαλογονιδίων ἢ ἡ ἀντίδρασις των μὲ AgOH :



- (3) Εἰδικῶς διὰ τὴν αἰθυλικὴν ἀλκοόλην, εἰς περιοχὰς ὅπου ὑπάρχει ἐπάρκεια φυσικῶν προϊόντων περιεχόντων σάκχαρα ἢ ἄμυλον (ὡς ἐν Ἑλλάδι), δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὰς ζυμώσεις, δηλαδὴ τὴν ἐπίδρασιν συνθέτων πρωτεϊνικῶν οὐσιῶν, ὀνομαζομένων ἐνζυμα καὶ δρώντων ὡς ὀργανικοὶ καταλύται, ἐπὶ τῶν ὕδατανθράκων:



Γενικῶς ἡμῶς, εἰς ὀλόκληρον τὸν κόσμον τὸ μέγιστον ποσοστὸν αἰθανόλης παρασκευάζεται διὰ τῆς ἐνυδατώσεως τοῦ αἰθυλενίου (ἐξίσωσις 9.2). Χαρακτηριστικῶς, εἰς τὰς Η.Π.Α. μόνον 8 % τῆς αἰθανόλης παρασκευάζεται διὰ ζυμώσεως, ἐνῶ πρὸ 30 μόλις ἐτῶν τὸ ἀντίστοιχον ποσοστὸν ἦτο 90% !

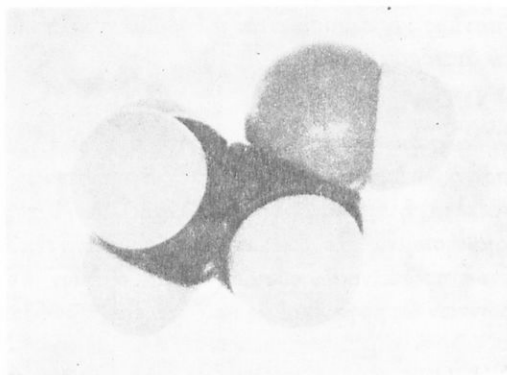
(4) Εἰδικῶς διὰ τὴν μεθυλικὴν ἀλκοόλην χρησιμοποιεῖται τὸ ὑδραέριον (μῆγμα CO καὶ H₂): βλ. καὶ παραγρ. 8.8.:



Ἡ παλαιότερα μέθοδος ἐκ τῆς ξηρᾶς ἀποστάξεως τῶν ξύλων ἔχει σήμερον ἐγκαταλειφθῆ.

9.3) Φυσικαὶ ἰδιότητες τῶν ἀλκοολῶν.

Αἱ ἀλκοόλαι διαφέρουν ριζικῶς τῶν ὑδρογονανθράκων. Λόγω τοῦ ὑδροξυλίου τὸ ὅποιον περιέχουν, εἶναι διαλυτὰ τὰ πρῶτα μέλη των ἐντὸς ὕδατος. Ἡ σημαντικωτέρα των ὁμως διαφορὰ ἀπὸ τὰς περισσοτέρας ἄλλας ὀργανικὰς ἐνώσεις εἶναι τὸ λίαν ὑψηλὸν σημείον ζέσεώς των. Οὕτω, ἐνῶ τὰ πρῶτα μέλη τῶν ἀλκανίων, μεθά-



Σχῆμα 9.4. Στερεοχημικὸν πρότυπον τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης (CH₃CH₂OH).

νιον καὶ αἰθάνιον, ζέουν εἰς τοὺς -161° C καὶ -88° C ἀντιστοίχως, αἱ δύο πρῶται ἀλκοόλαι ἔχουν σημεῖον βρασμοῦ 64° C ἢ μεθυλικὴ καὶ 78° ἢ αἰθυλική! Ἡ τεραστία αὕτη διαφορὰ ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι τὰ ὑδρογόνα τῶν ἀλκοολῶν δύνανται νὰ ἀνήκουν συγχρόνως εἰς δύο μόρια, σχηματίζοντα τοιουτοτρόπως

9.5) Αιθέρες.

α) Παρασκευαί:

(1) Σύνθεσις Williamson (προφ. Ουίλλιαμσον):



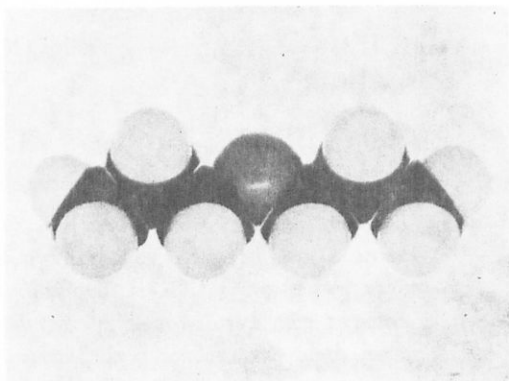
Αυτή είναι ή γενικωτέρα μέθοδος παρασκευής τόνων άπλων, όσον και τόνων μικτών αιθέρων. Η ένωση RONa παρασκευάζεται ως εις τήν εξέλιωσιν 9.6.

(2) Ειδικώς διὰ τόν σημαντικώτερον όλων τόνων αιθέρων, τόν διαιθυλαιθέρα, χρησιμοποιείται ή ένωση δύο μορίων αιθυλικής αλκοόλης, τή επίδράσει θεικού όξέος, σχηματισμού ένδιαμέσου ένώσεως και αποβολής ύδατος:



β) Ιδιότητες:

Έκ τόνων αιθέρων, οι όποιοι είναι ένώσεις χημικώς άδρανεις και δέν παρέχουν τās γενικās αντιδράσεις τόνων αλκοολών, ως στερούμενοι ύδροξύλιου, ό μόνος ό όποιος



Σχήμα 9.5. Στερεοχημικόν πρότυπον άπλου αιθέρος, του διπροπυλαιθέρος ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

εύρίσκει σημαντικήν εφαρμογήν ὑπὸ τοῦ ἀνθρώπου εἶναι ὁ διαιθυλαϊθῆρ. Ὡς καὶ εἰς τὰς ἀλκοόλας, τὰ πρῶτα μέλη εἶναι διαλυτὰ εἰς τὸ ὕδωρ. Τὸ πρῶτον, ὁ διμεθυλαϊθῆρ, εἶναι ἀέριον, ἐνῶ τὰ ὑπόλοιπα ὑγρά.

9.6) Μερκαπτάναι — Θεαιθέρες.

Ἐὰν εἰς τὸν γενικὸν τύπον τῶν ἀλκοολῶν καὶ αἰθέρων ἀντικαταστήσωμεν τὸ ὀξυγόνον διὰ τοῦ θείου, λαμβάνομεν τὰς ἐνώσεις τῶν ὁποίων ὁ γενικὸς τύπος εἶναι RSH καὶ RSR, καὶ αἱ ὁποῖαι καλοῦνται μερκαπτάναι (ἢ θειαλκοόλαι) καὶ θεαιθέρες, ἀντιστοίχως. Αὗται εἶναι ἐνώσεις συνήθως δυσαρέστου ὁσμῆς μὲ λίαν περιορισμένας χρήσεις.

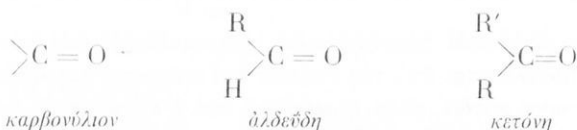
9.7) Οἱ κυριώτεροι ἀντιπρόσωποι τῶν ἀλκοολῶν καὶ αἰθέρων.

Αἱ σπουδαιότεραι βιομηχανικῶς χρησιμοποιούμεναι οὐσίαι, αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦνται ἀπὸ τὰς ἐνώσεις τοῦ παρόντος κεφαλαίου ἢ εἶναι παράγωγα αὐτῶν, εἶναι ἡ μεθυλικὴ καὶ ἡ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη, ἡ γλυκόλη, ἡ γλυκερίνη καὶ ἡ νιτρογλυκερίνη, ὡς καὶ ὁ διαιθυλαϊθῆρ. Αὗται θὰ περιγραφοῦν εἰς τὸ τέταρτον μέρος («Αἱ κυριώτεραι ὀργανικαὶ οὐσίαι») καὶ εἰδικώτερον εἰς τὸ 15ον κεφάλαιον.

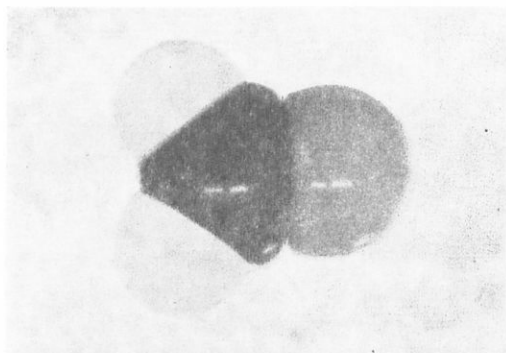
ΑΛΔΕΥΔΑΙ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΑΙ

10.1) Γενικά.

Ἄλδεϋδαί καί κετόναι ὀνομάζονται αἱ ἰσομερεῖς ὁμόλογοι σειραὶ αἱ ὁποῖαι περιέχουν καρβονύλιον. Ὅμοῦ καλοῦνται καὶ αἱ δύο «καρβονυλικαὶ ἐνώσεις». Ὁ συνεπτυγμένος γενικὸς τύπος τῶν ἄλδεϋδῶν εἶναι RCHO , ἐνῶ τῶν κετονῶν RCOR' .



Τὸ καρβονύλιον, ἡ χαρακτηριστικὴ ὁμάς τῶν ἄλδεϋδῶν καὶ κετονῶν, εἶναι ὑπεύθυνον διὰ τὴν χημικὴν τῶν συμπεριφορᾶν. Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ καρβονυλίου, ὁ διπλοῦς δεσμὸς μεταξύ ἄνθρα-



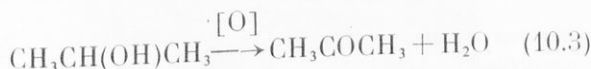
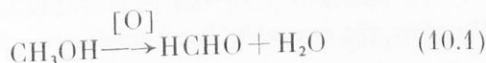
Σχῆμα 10.1. Στερεοχημικὸν πρότυπον τῆς φορμαλδεϋδης (HCHO).

κος και οξυγόνου αποτελείται από ένα δεσμόν σ και ένα δεσμόν π. Άρα, συμφώνως πρὸς τὸ περιεχόμενον τῆς παραγράφου 8.5, δυνάμεθα νὰ προσέψωμεν ὅτι καὶ αἱ καρβονυλικαὶ ἐνώσεις πρέπει νὰ εἶναι λίαν δραστικά, ὡς πράγματι συμβαίνει.

Αἱ κυριώτεραι ἐκ τῶν ἀλδευδῶν εἶναι ἡ φορμαλδεϋδῆ ἢ μυρμηκικὴ ἀλδεϋδῆ (HCHO) καὶ ἡ ἀκεταλδεϋδῆ ἢ ὀξικὴ ἀλδεϋδῆ (CH₃CHO), τὰ πρῶτα δηλαδὴ μέλη τῆς ὁμολόγου αὐτῆς σειρᾶς. Ἐκ τῶν κετονῶν, ἡ πλέον κοινὴ εἶναι ἡ ἀκετόνη (CH₃COCH₃).

10.2) Παρασκευαί.

- (1) Ἡ γενικὴ μέθοδος παρασκευῆς πασῶν τῶν καρβονυλικῶν ἐνώσεων εἶναι ἡ τῆς ὀξειδώσεως πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν (ἐξίσωσις 9.7) διὰ τὰς ἀλδεϋδας καὶ δευτεροταγῶν (ἐξίσωσις 9.8) διὰ τὰς κετόνας. Οὕτω, ἡ φορμαλδεϋδῆ, ἡ ἀκεταλδεϋδῆ καὶ ἡ ἀκετόνη παρασκευάζονται δι' ὀξειδώσεως (ἢ ἀφυδρογονώσεως) τῆς μεθυλικῆς, τῆς αἰθυλικῆς καὶ τῆς ἰσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης ἀντιστοίχως :



- (2) Εἰδικῶς διὰ τὴν φορμαλδεϋδὴν δυνάμεθα νὰ πυρολύσωμεν τὸ μυρμηκικὸν ἀσβέστιον:



Ἡ μέθοδος αὐτὴ δὲν δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ εἰς τὴν παρασκευὴν ἄλλων ἀλδεϋδῶν, διότι λαμβάνεται μῆγμα διαφόρων ἐνώσεων.

- (3) Ἡ ἀκετυλδεϋδὴ παράγεται βιομηχανικῶς δι' ἐνυδατώσεως τοῦ ἀκετυλενίου,



εἴτε (καὶ μάλιστα εἰς συνεχῶς αὐξανομένης ποσότητος κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη) διὰ τῆς μεθόδου *Wacker* (προφ. *Οὐάκερ*) ἐκ τοῦ αἰθυλενίου:



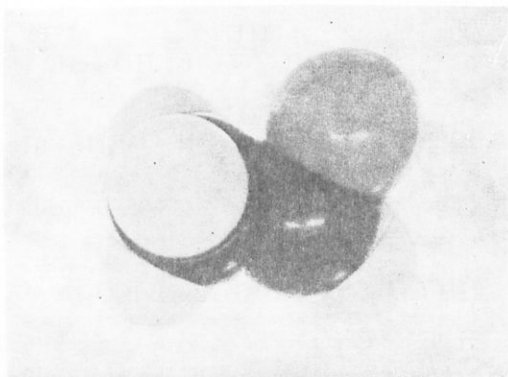
- (4) Ἡ ἀκετόνη δύναται νὰ παραχθῇ ἐργαστηριακῶς κατὰ τρόπον ἀνάλογον τῆς φορμαλδεϋδῆς (ἐξίσωσις 10.4) ἐκ τοῦ ὀξεικοῦ ἀσβεστίου:



- (5) Τέλος ὑπάρχουν καὶ ἄλλαι μέθοδοι (π.χ. ἐκ τῶν ἀκεταλῶν, τῶν ἀκυλοχλωριδίων, κλπ.) χρησιμοποιούμεναι μόνον εἰς εἰδικὰς περιπτώσεις.

10.3) Φυσικαὶ ιδιότητες.

Τὰ πρῶτα 8 μέλη τῶν καρβονυλικῶν ἐνώσεων εἶναι ὑγρά, ἐξαιρέσει τῆς φορμαλδεϋδῆς ἢ ὁποία εἶναι ἀέριος, τὰ δὲ ὑπόλοιπα



Σχῆμα 10.2. Στερεοχημικὸν πρότυπον τῆς ἀκεταλδεϋδῆς (CH_3CHO).

στερεά. Τα πρώτα μέλη επίσης είναι διαλυτά εις τὸ ὕδωρ, ἔλα δὲ εις τοὺς ὀργανικοὺς διαλύτες (ἀκετόνην, βενζόλιον, αἰθανόλην, κίθιρα κλπ).

10.4) Χημικαὶ ιδιότητες.

- (1) Αἱ ἀλδεῦδαι ὀξειδοῦνται ἀκόμη καὶ μὲ τὰ πλέον ἥπια μέσα, παράγουσαι ὀξέα, ἐνῶ αἱ κετόναι δὲν ὀξειδοῦνται. Ἐντὸς ἀλκαλικοῦ διαλύματος Ag_2O , αἱ ἀλδεῦδαι ἀπελευθερώνουν ἄργυρον (διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ παρασκευάζονται τὰ κάτοπτρα):

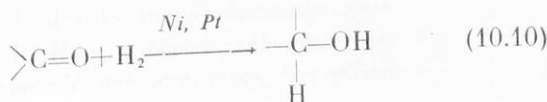


Ἐπίσης, ἐκ τοῦ βαθέος κυανοῦ διαλύματος τοῦ «φελιγγείου ὑγροῦ» (διαλύματος θεικοῦ χαλκοῦ καὶ τρυγικοῦ καλιονατρίου), αἱ ἀλδεῦδαι, ὀξειδοῦμεναι, προκαλοῦν καθίζησιν ἀδιαλύτου ἐρυθροῦ ὑπόξειδου τοῦ χαλκοῦ:



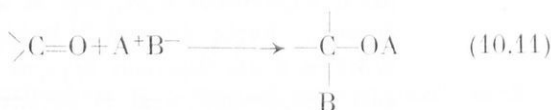
Ἐπειδὴ ἡ γλυκόζη (βλ. παραγρ. 18.3) περιέχει μίαν ἀλδεῦδομάδα, ἡ ἀντίδρασις αὐτὴ χρησιμεύει πρὸς ἀνίχνευσιν καὶ προσδιορισμὸν τοῦ σακχάρου εις τὰ οὖρα.

- (2) Ἀναγωγή: Τόσον αἱ ἀλδεῦδαι, ὅσον καὶ αἱ κετόναι ἀνάγονται ὑπὸ τοῦ ὑδρογόνου παρουσίᾳ καταλυτῶν νικελίου ἢ λευκοχρύσου καὶ παράγουν ἀλκοόλας πρωτοταγεῖς (αἱ ἀλδεῦδαι) ἢ δευτεροταγεῖς (αἱ κετόναι):

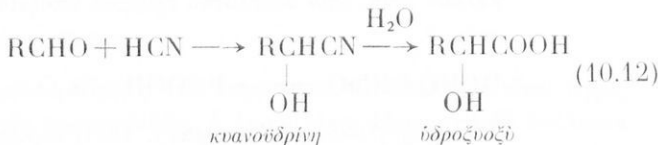


Είς πολλές περιπτώσεις, δύνανται αἱ καρβονυλικά ἐνώσεις νὰ ἀναχθοῦν μέχρις ἀλκανίων (π.χ. τῆς χρήσεως ὕδραζίνης).

- (3) *Προσθήκη*: Λόγω τῆς χημικῆς δραστηότητος τοῦ καρβονυλικοῦ δεσμοῦ, αἱ ἀλδεῦδαι καὶ κετόναι παρέχουν προϊόντα προσθήκης:



Αἱ προστιθέμεναι ἐνώσεις δύνανται νὰ εἶναι ὀργανομαγνησιακὰ, ἀμμωνία ἢ παράγωγα αὐτῆς, ἀλκοόλαι, ὕδροκυάνιον, κ. ἄ. Ἡ προσθήκη τοῦ τελευταίου εἶναι λίαν χρήσιμος, διότι δι' ὑδρολύσεως τῆς παραγομένης κυανοϋδρίνης λαμβάνομεν ὕδροξυοξέα:



- (4) *Πολυμερισμός τῶν ἀλδεϋδῶν*: Αἱ ἀλδεϋδαι, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς κετόνας, πολυμερίζονται σχηματίζουσαι διάφορα προϊόντα. Ἡ φορμαλδεϋδὴ πολυμερίζεται πρὸς τὸ τριοξάνιον $(\text{CH}_2\text{O})_3$, ἢ τὴν πολυφορμαλδεϋδὴν $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ἢ ὅποια ὑπὸ τὸ ὄνομα *Delrin* ἀποτελεῖ ἓν ἐκ τῶν νεωτάτων καὶ πλέον ἀνθεκτικῶν πλαστικῶν. Ἐπίσης, δύναται ἡ φορμαλδεϋδὴ νὰ πολυμερισθῇ μετὰ τῆς φαινόλης, παράγουσα τὰ φαινολικά πλαστικά (ἢ βακελίτας). Ἐπίσης, τὸ τετραμερές τῆς ἀκεταλδεϋδης $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4$ καλεῖται μεταλδεϋδὴ καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς στερεὸν οἰνόπνευμα.

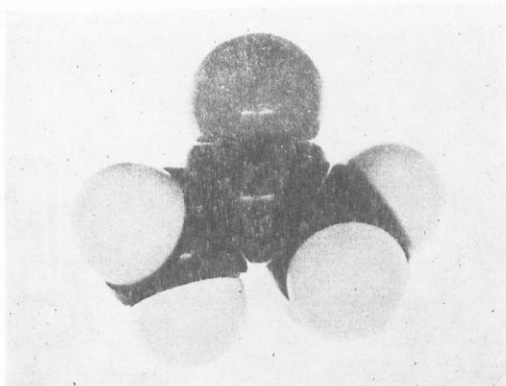
10.5) Διαφοραί μεταξύ άλδεύδων καὶ κετονῶν.

Ἐκ τῶν ὡς ἄνω, καθίστανται προφανεῖς αἱ κυριώτεροι διαφοραὶ μεταξύ τῶν καρβονυλικῶν ἐνώσεων. Συγκεκριμένως

- 1) Αἱ ἀλδεύδαι ἀναγόμεναι παράγουν πρωτοταγεῖς ἀλκοόλας, ἐνῶ αἱ κετόναι δευτεροταγεῖς.
- 2) Αἱ ἀλδεύδαι ὀξειδοῦνται εἰς τὰ ἀντίστοιχα ὀξέα, ἐνῶ αἱ κετόναι δὲν ὀξειδοῦνται (ἀλλὰ διασπῶνται).
- 3) Αἱ ἀλδεύδαι, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς κετόνας, πολυμερίζονται. Ἐπίσης, αἱ κετόναι δὲν προσθέτουν ἀμμωνίαν.

10.6) Αἱ κυριώτεροι καρβονυλικαὶ ἐνώσεις.

Αὗται εἶναι αἱ ἀνωτέρω ἀναφερθεῖσαι φορμαλδεύδη, ἀκεταλδεύδη καὶ ἀκετόνη, τῶν ὁποίων αἱ βιομηχανικαὶ ιδιότητες καὶ χρήσεις περιγράφονται πλέον συγκεκριμένως εἰς τὸ 15ον κεφάλαιον.



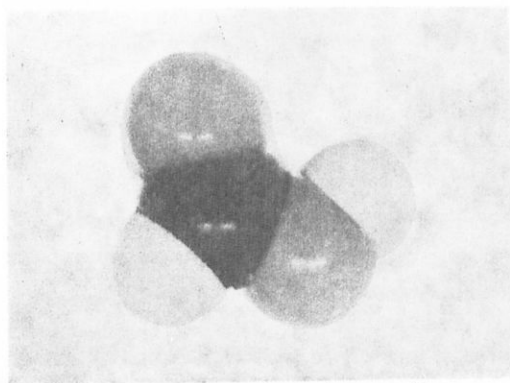
Σχῆμα 10.3. Στερεοχημικὸν πρότυπον τῆς ἀκετόνης (CH_3COCH_3).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΙΙ

ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΕΣΤΕΡΕΣ

11.1) Γενικά.

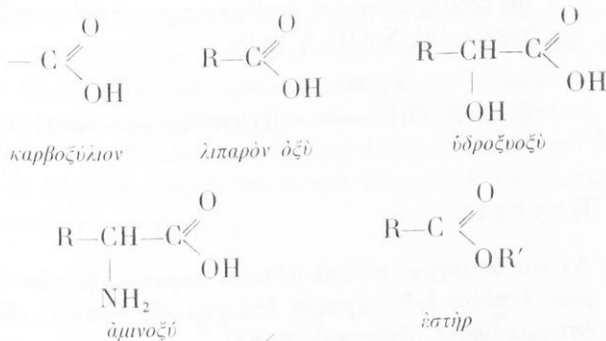
Τὰ ὀργανικὰ ὀξέα καὶ αἱ ἐστέρες εἶναι ἐνώσεις ἰσομερεῖς μεταξὺ των. Ὀνομάζονται ἐπίσης καὶ καρβοξυλικαὶ ἐνώσεις, διότι περιέχουν καρβοξυλίον ($-\text{COOH}$) ἢ ὑποκατάστατον αὐτοῦ ($-\text{COOR}$). Ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν καρβοξυλίων των, τὰ ὀξέα καλοῦνται μονοκαρβονικά, δικαρβονικά, κ.ο.κ. Τὰ ὀξέα τὰ ὅποια δὲν διαθέτουν ἄλλην χαρακτηριστικὴν



Σχῆμα. 11.1. Στερεοχημικὸν πρότυπον τοῦ φορμικοῦ ὀξέος (HCOOH), ἀπλοστάτου τῶν ὀργανικῶν ὀξέων.

ὁμάδα καλοῦνται λιπαρά, διότι μερικὰ ἐξ αὐτῶν ἐμπεριέχονται εἰς τὰ λίπη καὶ ἔλαια. Ὑδροξυοξέα καλοῦνται τὰ ὀργανικὰ ὀξέα τὰ ὅποια περιέχουν καὶ ὡς ἑτέραν χαρακτηριστικὴν ὁμάδα τὸ ὕδρo-

ξύλιον. Εάν, αντιθέτως, περιέχουν και την αμινομάδα, τότε ονομάζονται αμινοξέα.



11.2) Παρασκευαί.

α) Όργανικά όξέα.

- (1) Δι' όξειδώσεως πρωτοταγών άλκοολών ή άλδεϊδών (έξίσωσις 9.7), όποτε παράγεται όξύ έχον τον αυτόν άριθμόν άτόμων άνθρακος, ως ή άρχική άλκοόλη ή άλδεύδη. Επί παραδειγματι, τó όξικόν όξύ (CH₃COOH) παράγεται ως έξής :



- (2) Διά σχηματισμού νιτριλίων (RCN) και ύδρολύσεως τούτων :



Η μεγίστη σημασία τής μεθόδου αυτής έγκειται εις τó γεγονός ότι διά τού τρόπου αυτού επιτυγχάνεται συγχρόνως και επιμήκυνσις τής άνθρακικής αλύσεως κατά έν άτομον. Τó αυτό άποτέλεσμα λαμβάνεται και εάν αντί KCN χρησιμοποιηθή άντιδραστήριον Grignard.

- (3) Εἰδικῶς διὰ τὸ πρῶτον μέλος τῆς σειρᾶς, τὸ φορμικὸν ἢ μυρμηκικὸν ὄξυ (HCOOH), χρησιμοποιεῖται βιομηχανικῶς ἢ ἀντίδρασις μονοξειδίου τοῦ ἁθρακος ἐπὶ NaOH ἢ KOH:



β) Ἑστέρες.

Ἄν καὶ ὑπάρχουν πολλαὶ μέθοδοι παρασκευῆς τῶν ἐστέρων, ἢ πλέον ἐνδιαφέρουσα ἀπὸ χημικῆς πλευρᾶς εἶναι ἡ ἐστεροποίησις ὀξέος καὶ ἀλκοόλης:

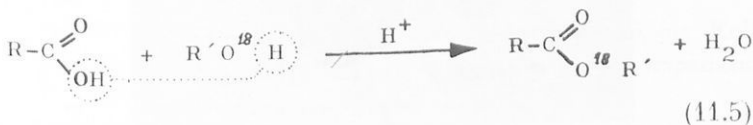


Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀμφίδρομος, ἄρα δὲν δύναται νὰ προσφέρῃ ἐν καθαρὸν προϊόν, ἀλλὰ μόνον ἐν ὀρισμένον μῆγμα ἐκ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων καὶ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως, λόγῳ τῆς ἐμφανιζομένης δυναμικῆς ἰσορροπίας. Ἡ περίσσεια μιᾶς ἐνώσεως ὠθεῖ τὴν ἀντίδρασιν πρὸς τὴν ἄλλην κατεύθυνσιν. Ὁμοίως, ἡ ἀπομάκρυνσις ποσότητος μιᾶς ἐνώσεως στρέφει τὴν ἀντίδρασιν πρὸς τὸ μέρος αὐτῆς. Οὕτω, διὰ νὰ αὐξήσωμεν τὸ ποσὸν τοῦ παραγομένου ἐστέρος προσθέτομεν περίσσειαν ἀλκοόλης ἢ ὀξέος καὶ ἀπομακρύνομεν συνεχῶς τὸ παραγόμενον ὕδωρ.

11.3) Σχέσις ἐστεροποίησης καὶ ἀνοργάνου ἐξουδετερώσεως.

Ἐλέχθη εἰς τὴν παράγραφον 9.4 ὅτι ἡ σχέσις μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν ἀντιδράσεων εἶναι μόνον ἐπιφανειακῆ. Τοῦτο σημαίνει ὅτι αἱ ἀλκοόλαι δὲν συμπεριφέρονται κατὰ τὴν ἐστεροποίησιν ὡς βάσεις καὶ ὅτι τὸ παραγόμενον ὕδωρ δὲν σχηματίζεται ἐκ τοῦ ὕδροξυλίου τῆς ἀλκοόλης καὶ τοῦ ὕδρογόνου τοῦ ὀξέος, ἀλλ' ἀντιθέτως!

Κατά τήν μελέτην τῆς ἐστεροποιήσεως, ἐχρησιμοποιήθη ἀλκοόλη περιέχουσα ὄχι κανονικόν ὀξυγόνον (O^{16}), ἀλλά ραδιενεργόν τοιοῦτον (O^{18})· τὰ ὀξυγόνα τοῦ ὀξέος ἦσαν κανονικά. Μετά τήν ἀντίδρασιν τῶν δύο αὐτῶν ἐνώσεων, ἀπεμονώθη ὁ ἐστέρ καί τὸ παραχθὲν ὕδωρ καὶ ἐξητάσθησαν κεχωρισμένως. Ἀπεκαλύφθη τότε διὰ μετρήσεως τῆς ραδιενεργείας τῶν δύο αὐτῶν ἐνώσεων, ὅτι τὸ ραδιοϊσότοπον O^{18} εὑρίσκετο ἐπὶ τοῦ ἐστέρος καὶ ὄχι τοῦ ὕδατος. Ἄρα, τὸ ὕδροξύλιον προῆλθεν ἐκ τοῦ ὀξέος καὶ ἡ ἀντίδρασις ἔλαβε ἀναλυτικῶς χῶραν ὡς ἑξῆς:

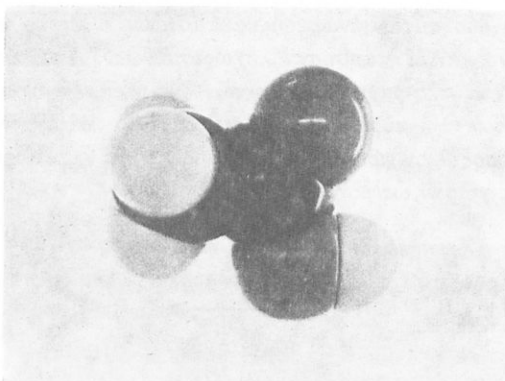


Ἡ μόνη περίπτωσις κατὰ τήν ὁποίαν διασπᾶται ὁ δεσμὸς $\text{R}-\text{O}$ τῆς ἀλκοόλης καὶ ἀπομακρύνεται τὸ ὕδροξύλιον αὐτῆς καὶ τὸ ὕδρογόνον τοῦ ὀξέος εἶναι ὅταν ἡ ἀλκοόλη εἶναι τριτοταγῆς. Τοῦτο συμβαίνει λόγῳ τοῦ μεγάλου ὄγκου τοῦ τριτοταγοῦς τμήματος, τὸ ὁποῖον ἐμποδίζει τήν κανονικὴν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως.

11.4) Φυσικαὶ ιδιότητες.

Λόγῳ τοῦ ἐλευθέρου ὕδροξυλίου των, τὰ ὀργανικὰ ὀξέα δύνανται καὶ αὐτά, ὡς αἱ ἀλκοόλαι, νὰ σχηματίσουν γεφύρας ὕδρογόνων (βλ. παραγρ. 9.3). Ἐπομένως, τὰ ὀξέα ἔχουν λίαν ὑψηλὸν σημεῖον ζέσεως, ἐν σχέσει πρὸς ἄλλας ὀργανικὰς ἐνώσεις ἀναλόγου μοριακοῦ βάρους. Τὰ τέσσαρα πρῶτα μέλη των εἶναι διαλυτὰ ἐντὸς τοῦ ὕδατος καὶ δυσαρέστου ὁσμῆς, ἐνῶ τὰ ἀνώτερα εἶναι στερεὰ καὶ μᾶλλον ἄοσμα ἐξ αἰτίας τῆς ἐλαχίστου πτητικότητός των. Οἱ κατώτεροι ἐστέρες εἶναι λεπτόρρευστα ὑγρά, εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ μὲ εὐχάριστον ὁσμῆν. Οἱ μέσοι ἐστέρες ἔχουν ἐλαιώδη ὑφῆν

και λιαν ευχάριστον άρωματικήν όσμήν, χρησιμοποιοϋνται έπο-
μένως προς παρασκευήν τών αιθερίων ελαίων. Τέλος, τά άνώτερα



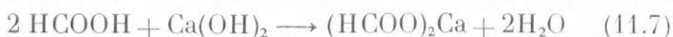
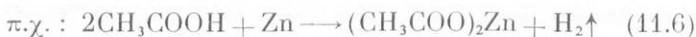
Σχήμα 11.2. Στερεοχημικόν πρότυπον του όξικου όξέος (CH_3COOH).

μέλη είναι στερεά, άδιάλυτα εις τó ύδωρ, και όταν και τó άλκάλι-
λιον τής άλκοόλης είναι άνώτερον, σχηματίζουν τούς ζωικούς
και φυτικούς κηρούς.

11.5) Χημικαί ιδιότητες.

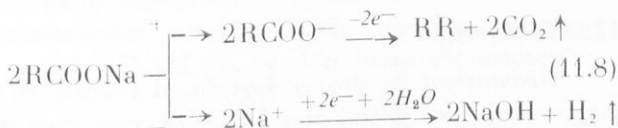
Τά όξέα είναι σώματα χημικώς δραστικά και δύνανται νά λά-
βουν μέρος εις παντοιοτρόπους αντιδράσεις.

- (1) Μè μέταλλα, βάσεις, κ.λπ. αντιδρουν ως και τά ά-
νόργανα όξέα :



- (2) Σχηματίζουν παράγωγα, ως άνυδρίτας όξέων,
(RCO)₂ O , άκυλογλωρίδια, RCOCl , άμίδια, RCONH_2 ,
έστερας, κ.ά.

- (3) Ἀποκαρβοξυλιούνται, ὡς εἰς τὴν ἐξίσωσιν 8.3, χρησιμοποιούμενα οὕτω πρὸς ἐργαστηριακὴν παρασκευὴν ἀλκανίων.
- (4) Ἡλεκτρολύονται, ἀκριβῶς ὅπως καὶ τὰ ἀνόργανα ὀξέα, ὑφιστάμενα συγχρόνως καὶ ἀποκαρβοξυλίωσιν, παραγομένων ἀλκανίων:



Ἡ μέθοδος αὕτη ὀνομάζεται ἠλεκτρόλυσις Kolbe (προφ. Κόλμπε) καὶ χρησιμεύει εἰς τὴν παρασκευὴν συμμετρικῶν ἀλκανίων.

Οἱ ἐστέρες παρέχουν καὶ αὐτοὶ διαφόρους ἀντιδράσεις, ἡ κυριώτερα ὅμως ἐξ αὐτῶν εἶναι ἡ ἀντίστροφος τῆς ἐστεροποιήσεως, ὀνομαζομένη ὑδρόλυσις, ὅταν δὲ αὕτη ἐπιτελεῖται τῇ χρήσει βάσεως, σαπωνοποιήσις.

11.6) Κυριώτεροι οὐσίαι.

Ἐπάρχει πλῆθος χρησίμων καὶ σημαντικῶν οὐσιῶν ἐκ τῶν δύο αὐτῶν ὁμολογῶν σειρῶν, τὰς ὁποίας θὰ γνωρίσωμεν εἰς τὸ 15ον κεφάλαιον. Τοιαῦται οὐσίαι εἶναι τὸ μυρμηκικὸν καὶ τὸ ὀξικὸν ὄξύ, τὰ ἀνώτερα καὶ ἀκόρεστα ὀξέα καὶ τὰ παράγωγα αὐτῶν: λίπη, ἔλαια, κηροί, πλαστικά, κ.ἄ. Ἄλλα ὀξέα εἶναι τὰ ὑδροξυοξέα καὶ ἀμινοξέα, ἡ βιολογικὴ δὲ σημασία τῶν δευτέρων εἶναι ἀσύγκριτος. Τελικῶς, ἐκ τῶν ἐστέρων ἔχομεν τὰ αἰθέρια ἔλαια, τοὺς σάπωνας καὶ ἄλλα σημαντικὰ παράγωγα τῶν ὀργανικῶν ὀξέων.

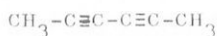
ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

12.1) Είσαγωγή.

Ἀρωματικά ἐκλήθησαν ἀρχικῶς αἱ ἐνώσεις αἱ ὁποῖαι περιέχουν ἐντὸς τοῦ μορίου των ἓνα τοῦλάχιστον πυρῆνα βενζολίου (βλ. καὶ παραγρ. 3.3), ἔλαβον δὲ τὸ ὄνομα αὐτὸ διότι αἱ πρῶται μελετηθεῖσαι ἐνώσεις τῆς κατηγορίας αὐτῆς εἶχον ἀρωματικὴν ὁσμὴν. Σήμερον, καλοῦνται ἀρωματικά αἱ ἐνώσεις ἐκεῖναι, αἱ ὁποῖαι παρουσιάζουν ἐν σύνολον χαρακτηριστικῶν χημικῶν ιδιοτήτων, ὀνομαζόμενον ἀρωματικὸς χαρακτήρ). Ἡ ἀκριβὴς ἐννοια τοῦ ὄρου τούτου θὰ ἐξηγηθῇ κατωτέρω εἰς τὴν παράγραφον 12.3.

12.2) Χημικὸς τύπος τοῦ βενζολίου.

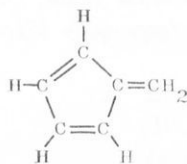
Ἐκ τῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως ἦτο ἀνέκαθεν γνωστὸν ὅτι ὁ μοριακὸς τύπος τοῦ βενζολίου ἦτο C_6H_6 . Εἰς τὸν τύπον αὐτὸν ὅμως δύνανται νὰ ἀνταποκριθῶν διάφοροι συντακτικοί, ὡς ἐπὶ παραδείγματι οἱ :



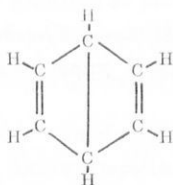
(1)



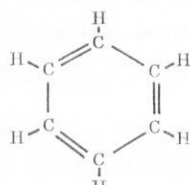
(2)



(3)

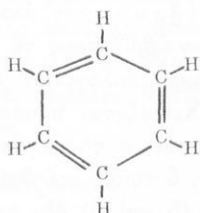


(4)

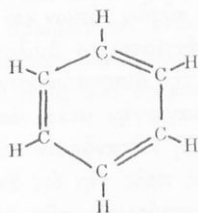


(5)

Ἐκ τῶν γενομένων ἐρευνῶν βάσει τῶν μονο - καὶ δι - παραγώγων τῶν ἀντιδράσεων ἀντικαταστάσεως τοῦ βενζολίου, ἀπεδείχθη ὅτι ὁ τύπος (5), τὸν ὁποῖον εἶχε προτείνει ὁ Kekulé τὸ ἔτος 1865, ἀντεπεκρίνετο περισσύτερον ὅλων τῶν ἄλλων εἰς τὴν πραγματικότητά. Πρὸς τελειοτέραν μάλιστα ἐξήγησιν τῶν ιδιοτήτων τοῦ βενζολίου, ὁ Kekule εἶχε τὴν ιδιοφυΐαν νὰ θεωρήσῃ ὅτι τὰ μέρια τοῦ βενζολίου δὲν ἀνταποκρίνονται στατικῶς εἰς τὸν τύπον (5), ἀλλὰ ἀμφιταλαντεύονται συνεχῶς μεταξὺ τῶν δύο κατωτέρω ταυτομερῶν μορφῶν (5) καὶ (6), ἐν εἴδει δυναμικῆς ἰσορροπίας.



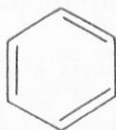
(5)



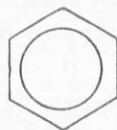
(6)



(7)



(8)



(9)

Πρὸς ταχυτέραν καὶ ἀπλουστέραν γραφὴν τῶν δύο ὡς ἄνω τύπων τοῦ βενζολίου χρησιμοποιοῦνται οἱ συνεπτυγμένοι τύποι (7) καὶ (8), νοουμένου ἑνὸς ἀτόμου ἄνθρακος συνδεδεμένου μὲ ἓν ἄτομον ὕδρογόνου εἰς ἐκάστην κορυφὴν τοῦ ἑξαγώνου.

Ὁ τύπος τοῦ Kekulé ἐγένετο ἀποδεκτὸς μέχρι περίπου τοῦ ἔτους 1945, ὅποτε ἐδόθη ἐξήγησις εἰς ὠρισμένας χημικὰς ιδιότητας τοῦ βενζολίου αἱ ὁποῖαι ἤρχοντο εἰς ἀντίθεσιν πρὸς τὸν συν-

τακτικόν του τύπου. Πράγματι, ἐνῶν διὰ τοῦ τύπου τοῦ Kekulé θὰ ἀνεμένετο ζωηρὰ προσθήκη ἀτόμων εἰς τὸ μόριον τοῦ βενζολίου, λόγῳ τῶν ἐν αὐτῷ ὑπαρχόντων τριῶν διπλῶν δεσμῶν, τοῦτο δὲν συμβαίνει, ἀλλ' ἀντιθέτως λαμβάνονται προϊόντα ἀντικαταστάσεως. Ὁ ἀκριβῆς τύπος τοῦ βενζολίου ἐρμηνεύεται σήμερον διὰ τῆς θεωρίας τοῦ συντονισμοῦ.

Συντονισμὸς εἰς τὴν χημείαν καλεῖται τὸ φαινόμενον κατὰ τὸ ὅποιον τὸ μόριον μιᾶς ἐνώσεως δύναται νὰ παρασταθῇ διὰ τύπων οἱ ὅποιοι διαφέρουν μόνον εἰς τὴν κατανομήν τῶν ἠλεκτρονίων των. Ὁ ἀληθὴς τύπος τοῦ μορίου τῆς ἐνώσεως εἶναι διασταύρωσις τῶν διαφόρων αὐτῶν τύπων καὶ καλεῖται ὑβρίδιον, κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὸ ἀντίστοιχον βιολογικὸν φαινόμενον ὑβριδισμὸς τὸ ὅποιον σημαίνει τὴν διασταύρωσιν δύο διαφορετικῶν βιολογικῶν μορφῶν πρὸς παραγωγὴν μιᾶς νέας (ὑβριδίου). Χρειάζεται προσοχὴ εἰς τὴν ἀκριβῆ κατανοήσιν τοῦ φαινομένου τούτου: τὸ γεγονός ὅτι, συμφώνως πρὸς τὴν ὡς ἄνω διαπίστωσιν, ὁ τύπος τοῦ βενζολίου εἶναι διασταύρωσις τῶν δύο ταυτομερῶν (5 καὶ 6) δὲν σημαίνει οὔτε ὅτι τὸ ἥμισυ τῶν μορίων τοῦ βενζολίου εἶναι τοῦ τύπου 5, τὰ ὑπόλοιπα δὲ τοῦ τύπου 6, οὔτε ὅτι πάντα τὰ μόρια τοῦ βενζολίου ἀμφιταλαντεύονται συνεχῶς μεταξὺ τῶν μορφῶν 5 καὶ 6 (ὡς εἶχεν ὑποθέσει ὁ Kekulé).

Ἡ καλυτέρα ἴσως ἀναλογία ἢ ὅποια ἐδόθη πρὸς κατανόησιν τοῦ χημικοῦ ὑβριδισμοῦ εἶναι ἡ τοῦ καθηγητοῦ τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Σικάγου, Wheland (προφ. Οὐήλαντ), ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ βιολογικοῦ ὑβριδισμοῦ τοῦ ἡμίονου: Τὸ ὅτι ὁ ἡμίονος ἀποτελεῖ ὑβρίδιον τοῦ ὄνου καὶ τοῦ ἵππου δὲν σημαίνει οὔτε ὅτι τὸ ἥμισυ τῶν ἡμίονων εἶναι ἵπποι καὶ τὸ ἕτερον ἥμισυ ὄνοι, οὔτε ὅτι οἱ ἡμίονοι μεταβάλλονται συνεχῶς ἀπὸ ὄνων εἰς ἵππους. Σημαίνει ἀπλῶς ὅτι ἔχουν συγχρόνως τὰ χαρακτηριστικὰ τῶν δύο αὐτῶν μορφῶν, τὸ αὐτὸ δὲ συμβαίνει καὶ μὲ τὸ μόριον τοῦ βενζολίου, τὸ ὅποιον ἔχει συγχρόνως τὰ χαρακτηριστικὰ τῶν τύπων 5 καὶ 6. Διὰ τὸν λόγον αὐτόν, χρησιμοποιεῖται σήμερον ὁ τύπος 9 πρὸς παράστασιν τοῦ μορίου τοῦ βενζολίου, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι οὗτος θεωρεῖται ὡς διασταύρωσις τῶν ὡς ἄνω τύπων 5 καὶ 6.

12.3) Ἀρωματικὸς χαρακτήρ.

Ὁ ὅρος «ἀρωματικὸς χαρακτήρ» ὑποδηλοῖ ἐν σύνολον χημικῶν ιδιοτήτων, αἱ ὁποῖαι ὀφείλονται εἰς τὸν συντονισμόν τῶν διπλῶν δεσμῶν ἐνὸς χημικοῦ ὕβριδιῦ. Αἱ ιδιότητες αὗται εἶναι: 1) αἱ ἀρωματικά ἐνώσεις δὲν παρέχουν ἀντιδράσεις προσθήκης, μὲ μόνην ἐξάιρεσιν τὸ ὕδρογόνον καὶ τὰ ἀλογόνα (καὶ αὐτὰ λίαν βραδέως). 2) δίδουν εὐκόλως ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως τῶν ὕδρογόνων των ὑπὸ ἠλεκτραρνητικῶν ἀτόμων ἢ ριζῶν. 3) ἡ γενικὴ χημικὴ των συμπεριφορὰ εἶναι βασικὴ, δηλαδὴ ἀντιδροῦν εὐκόλως μετὰ τῶν ὀξέων (ὑπὸ τὴν γενικωτέραν των ἔννοιαν). Τέλος, ἀπὸ μοριακῆς πλευρᾶς, ἅπασαι σχεδὸν αἱ ἀρωματικά ἐνώσεις εἶναι ἐπίπεδοι, εἴτε περιέχουν ἐξαμελεῖς πυρῆνας βενζολίου, εἴτε ἄλλους (πενταμελεῖς ἢ ἑπταμελεῖς), εἴτε τέλος καὶ ἑτεροκυκλικούς πυρῆνας.

12.4) Βενζόλιον.

α) Π α ρ α σ κ ε υ α ί.

Τὸ βενζόλιον παράγεται βιομηχανικῶς ἐκ τῆς λιθανθρακοπίσεως (παραγρ. 14.7), ἢ, τελευταίως, ἐκ τῆς καταλυτικῆς ἀναμορφώσεως τῶν ὕδρογονανθράκων τῶν λαμβανομένων ἐκ τοῦ πετρελαίου.

Ἐργαστηριακῶς δύναται νὰ παραχθῇ κατὰ πολλοὺς τρόπους, ὡς π.χ. διὰ πολυμερισμοῦ τοῦ ἀκετυλενίου:

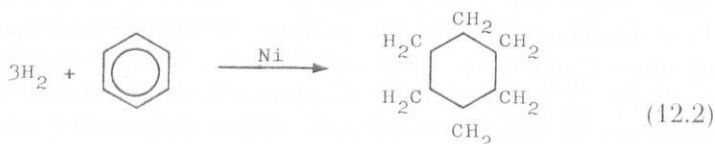


β) Φ υ σ ι κ α ἰ ἰ δ ι ὀ τ η τ ε ς.

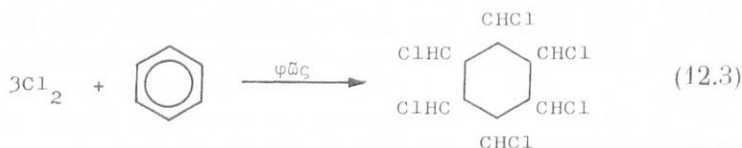
Εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, εὐκίνητον μὲ χαρακτηριστικὴν ἀρωματικὴν ὀσμὴν. Ἀποτελεῖ ἕνα ἐκ τῶν καλλιτέρων ὀργανικῶν διαλυτῶν, διαλύων ἔλαια, λίπη, ἰώδιον, θεῖον, κ.ἄ.

γ) Αντιδράσεις.

- (1) Προσθήκη: αυτή γίνεται μόνον μετά του υδρογόνου και του χλωρίου



κυκλοεξάνιον (C_6H_{12})



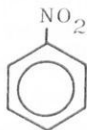
έξαχλωροκυκλοεξάνιον ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$)

- (2) Υποκατάστασις: ἐν ἧ καὶ περισσότερα ὑδρογόνα τοῦ βενζολίου δύνανται νὰ ἀντικατασταθοῦν κατὰ τὰς ἀντιδράσεις μὲ χλώριον, νιτρικὸν καὶ θεικὸν ὄξύ, ὅποτε λαμβάνονται τὰ κάτωθι παράγωγα αὐτοῦ, ἀντιστοίχως :



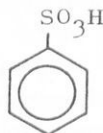
ἢ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

μονοχλωροβενζόλιον



ἢ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

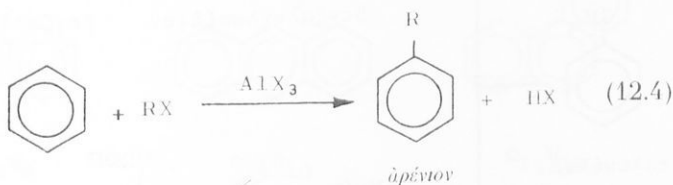
νιτροβενζόλιον



ἢ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$

βενζοσουλφονικὸν ὄξύ

- (3) *Άλκυλίωσις* : ονομάζεται συνήθως και αντίδρασις *Friedel - Crafts* (προφ. Φρήντλ - Κράφτς) και είναι ή σπουδαιότερα εκ τῶν αντιδράσεων υποκαταστάσεως τοῦ βενζολίου, διότι δι' αὐτῆς δύνανται νὰ παραχθοῦν ἀλκυλαρωματικά ἐνώσεις (ἀρένια) :

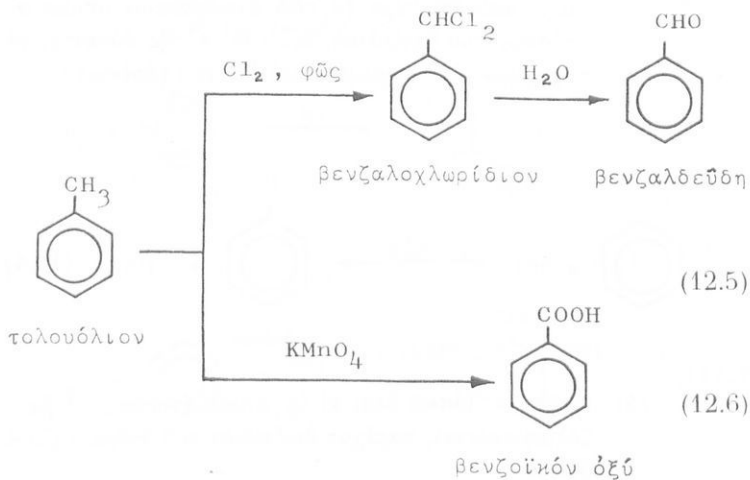


- (4) *Καύσις* : Ὅπως ὅλαι αἱ ὀργανικά ἐνώσεις, τὸ βενζόλιον καίεται, παρέχον διοξειδίον τοῦ ἄνθρακος καὶ ὕδωρ.

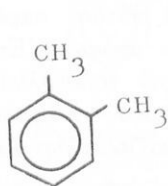
12.5) Ἀρένια.

Ἀρένια ἢ ἀλκυλαρωματικά ἐνώσεις καλοῦνται αἱ ἐνώσεις τῶν ὁποίων ἐν μέρος εἶναι ἀλειφατικόν καὶ ἐν ἀρωματικόν, ἀποτελοῦν δὲ παράγωγα τοῦ βενζολίου. Τὰ ἀρένια παρασκευάζονται ἐκ τοῦ βενζολίου διὰ τῆς μεθόδου *Friedel - Crafts*, μερικά δὲ ἐξ αὐτῶν, τὰ πρῶτα κυρίως μέλη, εὐρίσκονται καὶ εἰς τὴν λιθανοθρακώπισσαν. Παρέχουν τὰς ἰδίας ἀντιδράσεις ὑδρογονώσεως καὶ ὑποκαταστάσεως ὡς τὸ βενζόλιον, ἐκτὸς δὲ αὐτῶν, παρέχουν καὶ τὰς ἀντιδράσεις τῆς πλευρικῆς των ἀλύσου. Ἐπὶ παραδείγματι, ἐκ τοῦ ἀπλουστέρου ἀρενίου, τοῦ τολουολίου, δυνάμεθα δι' ἀντιδράσεων τῆς πλευρικῆς του ἀλύσου νὰ λάβωμεν τὰς σημαντικωτάτας ἀρωματικὰς ἐνώσεις βενζαλδεῦδην καὶ

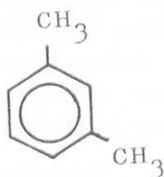
βενζοϊκόν οξύ, πρώτα μέλη τῶν ἀρωματικῶν ἀλδευδῶν καὶ ὀξέων, ἀντιστοίχως :



Τὸ διμεθυλο - ὑποκατάστατον τοῦ βενζολίου ὀνομάζεται ξυλόλιον καὶ δύναται νὰ ἐμφανίζη τρεῖς ἰσομερεῖς μορφάς, ὡς οἶον-δῆποτε ἄλλωστε δι - ὑποκατάστατον τοῦ βενζολίου. "Ὅταν αἱ ὑποκατεστημένα ὁμάδες εὐρίσκονται ἐπὶ γειτονικῶν ἀτόμων τοῦ πυρῆνος, ἔχομεν τὸ ὀρθο - ἰσομερές. "Ὅταν αὐταὶ χωρίζονται ὑπὸ ἐνὸς ἀτόμου τοῦ πυρῆνος, ἔχομεν τὸ μετὰ - ἰσομερές, ἐνῶ ἔταν μεσολαβοῦν δύο ἄτομα τοῦ πυρῆνος, λαμβάνομεν τὸ παρα - ἰσομερές. Ταῦτα συμβολίζονται διὰ τῶν γραμμάτων ο - , μ - καὶ π - πρὸ τοῦ ὀνόματος τῆς ἐνώσεως.



ο - ξυλόλιον



μ - ξυλόλιον



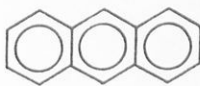
π - ξυλόλιον.

12.6) Πολυπυρηνικοί υδρογονάνθρακες.

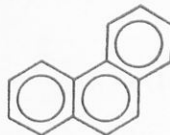
Οἷτοι ὀνομάζονται καὶ συμπευκνωμένοι ἀρωματικοὶ υδρογονάνθρακες διότι προέρχονται ἐκ τῆς συμπυκνώσεως δύο ἢ περισσότερων πυρήνων βενζολίου. Οἱ σπουδαιότεροι ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ ναφθαλίνιον, τὸ ἀνθρακένιον καὶ τὸ φαινανθρένιον. Ἀπαντες λαμβάνονται ἐκ τῆς πίσεως.



ναφθαλίνιον

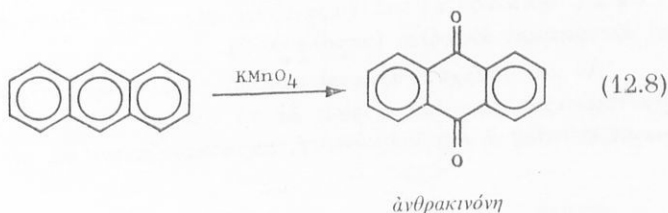
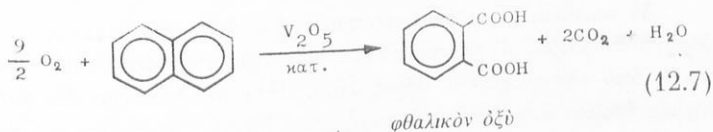


ἀνθρακένιον



φαινανθρένιον

Καὶ οἱ πολυπυρηνικοὶ υδρογονάνθρακες ἐμφανίζουν ἀρωματικὸν χαρακτήρα, εἰς μικρότερον ὅμως βαθμὸν ἀπὸ τὸ βενζόλιον. Ἡ κυριωτέρα τῶν ἀντίδρασις εἶναι ἡ ὀξειδωσις, ἐκ τῆς ὁποίας τὸ μὲν ναφθαλίνιον παρέχει τὸ φθαλικὸν ὄξύ, πηγὴν τῶν χρησιμοτάτων γλυπταλικῶν πλαστικῶν, τὸ δὲ ἀνθρακένιον τὴν ἀνθρακινόνην, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται πρὸς παρασκευὴν τῆς ἀλιζαρίνης καὶ ἄλλων χρωμάτων:



ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 13

ΑΛΛΑΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

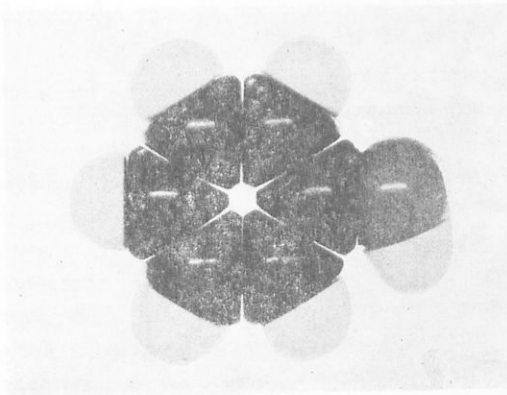
13.1) Γενικά.

Ἐκ τῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων δυνάμεθα νὰ λάβωμεν πολλὰ εἶδη παραγῶγων, κυριώτερα τῶν ὑποίων εἶναι αἱ ἀρωματικαὶ ἀλκοόλαι καὶ φαινόλαι, αἱ ἀρωματικαὶ ἀλδεῦδαι, κετόναι, ὀξέα καὶ ἀμῖναι. Σημαντικὰ παράγωγα τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν εἶναι τὰ διαζωνιακὰ ἅλατα, εὐρίσκοντα εὐρεῖαν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν χρωματουργίαν. Ἐπίσης, αἱ περισσότεραι ἐκ τῶν ἑτεροκυκλικῶν ἐνώσεων εἶναι ἀρωματικά. Τὰς ὁμολόγους αὐτὰς σειρὰς καὶ τοὺς κυριωτέρους τῶν ἀντιπροσώπους θὰ ἐξετάσωμεν εἰς τὸ παρὸν κεφάλαιον.

13.2) Φαινόλαι.

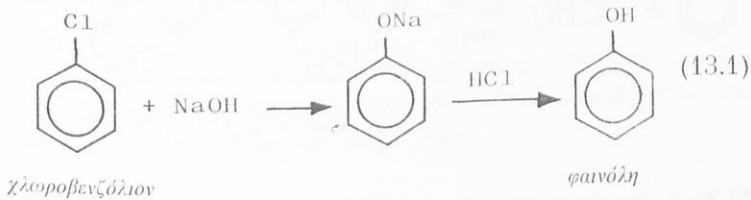
Αἱ φαινόλαι εἶναι ἐνώσεις προσερχόμεναι ἐκ τῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων δι' ἀντικαταστάσεως ἐνὸς πυρηνικοῦ τῶν ὑδρογόνου ὑπὸ τῆς ρίζης τοῦ ὑδροξυλίου. Ἐὰν τὸ ὑδρογόνον δὲν ἀνήκῃ εἰς ἄτομον ἀνθρακος τοῦ πυρῆνος, ἀλλὰ τῆς τυχὸν ὑπαρχούσης πλευρικῆς διακλαδώσεως, τότε αἱ ἐνώσεις καλοῦνται ἀρωματικά ἢ ἀλκοόλαι καὶ ἐμφανίζουσι τὰς αὐτὰς ιδιότητας ὡς αἱ ἀλειφατικά ἀλκοόλαι (κεφάλαιον 9).

Ἐὰν καὶ ὑπάρχουν ἀρκετὰὶ μέθοδοι παρασκευῆς τῶν, αἱ σημαντικώτερα φαινόλαι, κυρίως δὲ τὸ πρῶτον μέλος, ὀνομαζόμενον φαινόλη ἢ καρβολικὸν ὀξύ, παρασκευάζονται εἰς τὴν βιο-

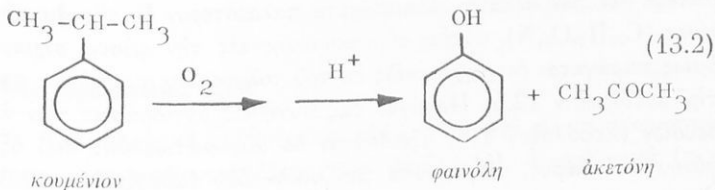


Σχήμα 13.1. Στερεοχημικόν πρότυπον τῆς φαινόλης (C_6H_5OH).

μηχανίαν ἐκ τῶν ἀρυλαλογονιδίων διὰ συνθερμάνσεως μὲ καυστικὸν νάτριον:

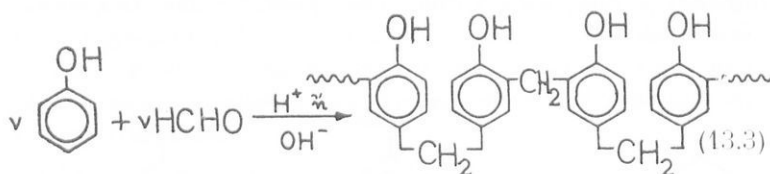


Τὸ καρβολικὸν ὄξύ παράγεται τελευταίως καὶ δι' ὀξειδώσεως τοῦ κουμένιου :



Ἡ φαινόλη εὐρίσκεται ἐπίσης καὶ εἰς τὴν λιθανθρακίτισσαν ἐκ τῆς ὁποίας δύναται νὰ ἀπομονωθῆ.

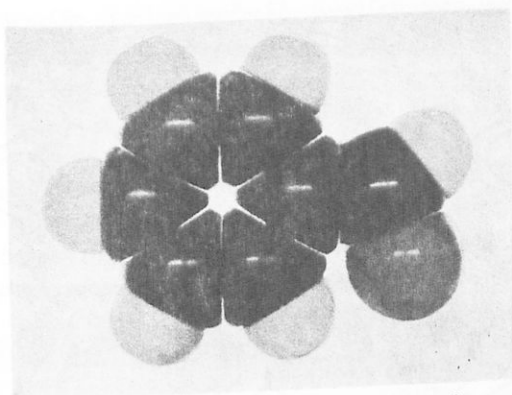
Ἡ κυριώτερα ἰδιότης τῶν φαινολῶν, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς ἀλειφατικές καὶ ἀρωματικές ἀλκοόλας, εἶναι ἡ ὀξύτης των, ἐξ οὗ δὲ καὶ καλεῖται ἡ κυρίως φαινόλη καὶ καρβολικὸν ὄξύ. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν αἱ φαινόλαι ἀντιδροῦν μὲ βάσεις, παρέχουσαι ἄλλας καὶ ὕδωρ. Αἱ λοιπαὶ ἀντιδράσεις των εἶναι χαρακτηριστικαὶ τοῦ ἀρωματικοῦ των χαρακτῆρος (ὑποκατάστασις, ἀλκυλίωσις) καὶ τοῦ ὑδροξυλίου των (σχηματισμὸς αἰθέρων, ἐστεροποίησης). Ἡ κυρίως φαινόλη ἐχρησιμοποίηθη κατ' ἀρχὰς ὡς ἀντισηπτικὸν (ἦτο τὸ πρῶτον παραχθέν), σήμερον ὅμως χρησιμεύει κυρίως εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν φαινολικῶν πλαστικῶν δι' ἀντιδράσεως μετὰ φορμαλδεϋδης:



Β α κ ε λ ί τ η ς

13.3) Ἀρωματικά καρβονυλικά ἐνώσεις.

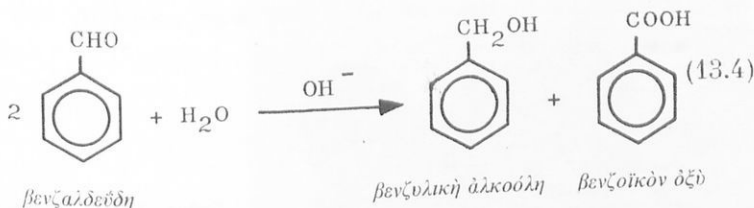
Σπάνια εἶναι αἱ ἀρωματικά κετόνια. Αἱ ἀλδεϋδαι παρουσιάζουν μεγαλύτερον ἐνδιαφέρον, ἰδιαίτερος ἡ βενζαλδεϋδη, ἡ ὁποία ἀποτελεῖ σημαντικὴν συνθετικὴν οὐσίαν εἰς τὴν παρασκευὴν χρωμάτων. Ἡ βενζαλδεϋδη ἐλαμβάνετο παλαιότερον ἐκ τῆς ἀμυγδαλίνης ($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_{11}\text{N}$), οὐσίας εὐρισκομένης εἰς τὴν φύσιν, σήμερον ὅμως παράγεται βιομηχανικῶς ἐκ τοῦ τολουολίου συμφώνως πρὸς τὴν ἀντίδρασιν 12.5. Παρέχει τὰς συνήθεις ἀντιδράσεις τῶν ἀλδεϋδῶν (κεφάλαιον 10), ὀξειδοῦται δὲ αὐτομάτως ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος, παρέχουσα βενζοϊκὸν ὄξύ (αὐτοξείδωσις). Ἡ



Σχήμα 13.2. Στερεοχημικόν πρότυπον τῆς βενζαλδεύδης (C_6H_5CHO).

πλέον ἐνδιαφέρουσα ἀντίδρασις τῆς εἶναι ἡ ἀντίδρασις *Cannizzaro* (προφ. Κανιτσάρου), τὴν ὁποίαν παρέχουν ἅπασαι αἱ ἀλδεύδαι τῶν ὁποίων τὸ γειτονικὸν πρὸς τὸ καρβονύλιον ἄτομον ἄνθρακος δὲν διαθέτει ὕδρῳγόνον.

Ἡ ἀντίδρασις αὕτη λαμβάνει χώραν εἰς ἰσχυρῶς βασικὸν περιβάλλον, ὅποτε δύο μόρια ἀλδεύδης αὐτοξειδοανῶνται, παρέχοντα ἓν μόριον ἀλκοόλης καὶ ἓν ὄξιόν:



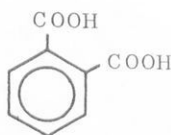
13.4) Ἀρωματικά ὄξέα.

Ὡς καὶ εἰς τὰ καρβοξυλικά ὄξέα, οὕτω καὶ εἰς τὰ ἀρωματικά ἔχομεν μονοκαρβονικά ὄξέα (π.χ. βενζοϊκόν), δικαρβονικά (π.χ.

φθαλικόν και τερεφθαλικόν), ύδροξυοξέα (π.χ. σαλικυλικόν, γαλλικόν), κ.ά.



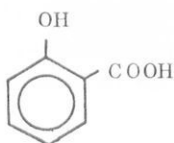
βενζοϊκόν όξυ



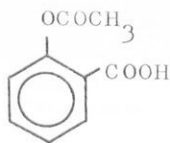
φθαλικόν όξυ



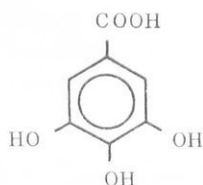
τερεφθαλικόν όξυ



σαλικυλικόν όξυ

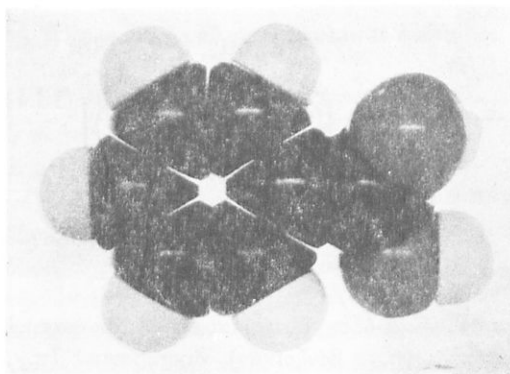


άκετυλο -
σαλικυλικόν όξυ



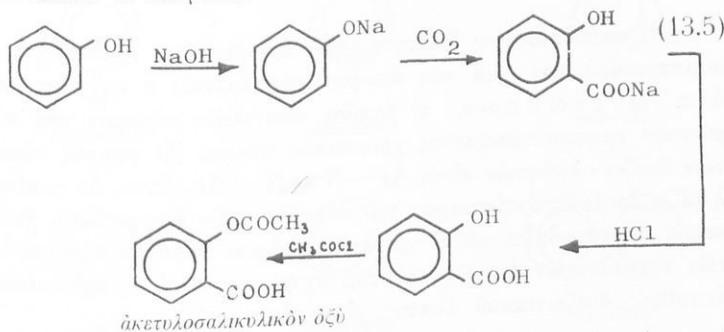
γαλλικόν όξυ

Τά άρωματικά όξέα παρασκευάζονται δι' όξειδώσεως άλκοολών ή άλδευδών. Ίδιαιτέρως τά λίαν χρήσιμα βενζοϊκόν και φθαλικόν όξυ παρασκευάζονται συμφώνως πρός τάς έξιτώσεις 12.6 και 12.7. άντιστοίχως.



Σχήμα 13.3. Στερεο-
χημικόν πρότυπον του
βενζοϊκού όξέος
(C_6H_5COOH)

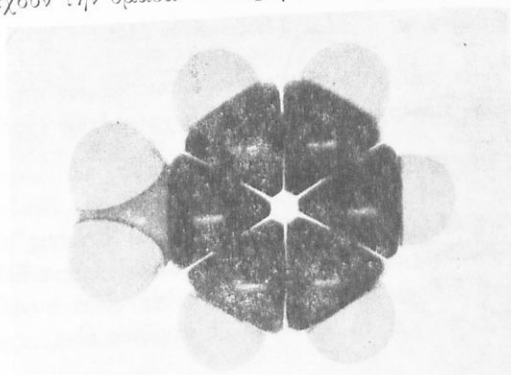
Αί χημικά των ιδιότητες αποτελοῦν συνάρτησιν τοῦ ἀρωματικοῦ των χαρακτηῆρος καὶ τοῦ καρβοξυλίου (ἢ καὶ τοῦ ὑδροξυλίου εἰς τὰ ὑδροξυοξέα). Τὸ βενζοϊκὸν ὄξύ χρησιμοποιεῖται κυρίως ὡς χημικὸν συντηρητικὸν διὰ τρόφιμα, ποτά, κλπ. Τὰ φθαλικά ὄξέα εὐρίσκουν μεγίστην ἐφαρμογὴν εἰς τὴν παραγωγὴν γλυπταλικῶν πλαστικῶν καὶ πολυεστέρων (Dacron). Τὸ σαλικυλικὸν ὄξύ, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ παραχθῇ ἐκ τῆς φαινόλης, χρησιμεύει εἰς τὴν παρασκευὴν τοῦ ἀκετυλοσαλικυλικοῦ ὄξεος (ἀσπιρίνης) καὶ ἄλλων ἀντιπυρετικῶν καὶ παυσιπόνων:



Τέλος, τὸ γαλλικὸν ὄξύ εὐρίσκεται διαδεδομένον εἰς τὴν φύσιν καὶ χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν βυρσοδεψίαν καὶ τὴν παρασκευὴν μελάνης.

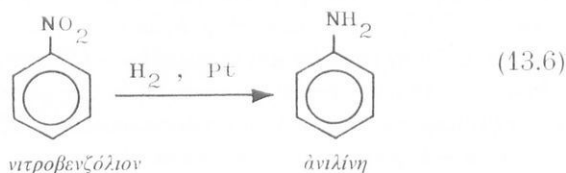
13.5) Ἀρωματικά ἀμῖναι — Διαζωνικά ἄλατα.

Αἱ ἀμῖναι περιέχουν τὴν ὁμάδα —NH_2 ἢ καὶ παράγωγα αὐ-

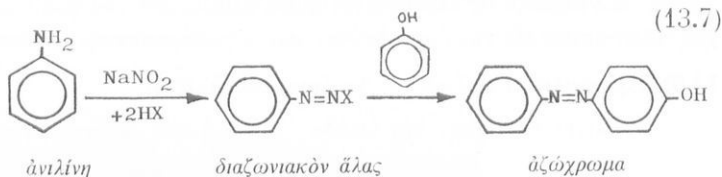


Σχῆμα 13.4. Στεροχημικὸν πρότυπον τῆς ἀνιλίνης ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$).

τῆς. Ἐκ τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν, ὁ κυριώτερος ἀντιπρόσωπος εἶναι ἡ ἀνιλίνη, ἡ ὁποῖα, ὡς καὶ αἱ ἄλλαι ἀλειφατικά καὶ ἀρωματικά ἀμῖναι, παρασκευάζεται δι' ἀναγωγῆς νιτροενώσεων:



Αἱ σπουδαιότεραι ιδιότητες τῶν ἀμινῶν εἶναι ἡ βασικὴ των συμπεριφορὰ καὶ (διὰ τὰς ἀρωματικὰς ἀμίνιας) ὁ σχηματισμὸς διαζω-ένώσεων, αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦν σήμερον τὰς εὐρύτερον χρησιμοποιουμένας χρωστικὰς οὐσίας. Ὁ γενικὸς τύπος τῶν διαζω-ένώσεων εἶναι $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$, ὅπου Ar —εἶναι ἡ ρίζα ἀρύλιον, ἀντίστοιχος τοῦ ἀλκυλίου τῶν ἀλειφατικῶν ἐνώσεων. Αἱ σπουδαῖαι αὐταὶ χρωστικαὶ οὐσίαι παρασκευάζονται ἐκ τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν διὰ τοῦ σχηματισμοῦ ἐνὸς ἐνδιαμέσου ἀσταθοῦς διαζωνιακοῦ ἄλατος, ὡς ἐπὶ παραδείγματι:



Ἄνω τοῦ 50% τῶν χρησιμοποιουμένων σήμερον χρωστικῶν οὐσιῶν προέρχονται ἐκ τῶν ἄζωχρωμάτων (χρώματα ἀνιλίνης).

13.6) Ἑτεροκυκλικαὶ ἐνώσεις.

Ἑτεροκυκλικαὶ καλοῦνται αἱ ἐνώσεις τῶν ὁποίων ὁ πυρῆν (συνήθως ἀρωματικὸς) περιέχει καὶ ἄτομα ἄλλων στοιχείων ἐκτὸς τοῦ ἀνθρακος. Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ εἶναι συνήθως τὸ ὀξυγόνον, τὸ ἄζωτον καὶ τὸ θεῖον, οἱ δὲ πυρῆνες εἶναι σχεδὸν πάντοτε πεντα-

μελεῖς ἢ ἑξαμελεῖς. Ἡ σπουδαιότης τῶν ἑτεροκυκλικῶν ἐνώσεων εἶναι μεγίστη, ἐὰν ἀναλογισθῶμεν ὅτι οὐσίαι ὡς ἡ πενικιλίνη, ἡ χλωροφύλλη, ἡ βιταμίνη Β₁, τὰ ἀλκαλοειδῆ, κ.ἄ. περιέχουν ἑτεροκυκλικούς πυρῆνας.

Αἱ κυριώτεραι ἐκ τῶν βασικῶν ἑτεροκυκλικῶν ἐνώσεων εἶναι τὸ πυρρόλιον, τὸ φουράνιον, τὸ θειοφαίνιον, ἡ πυριδίνη, ἡ πυριμιδίνη καὶ ἡ κινολίνη.



πυρρόλιον



φουράνιον



θειοφαίνιον



πυριδίνη

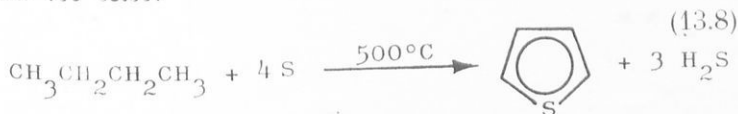


πυριμιδίνη



κινολίνη

Αἱ ἐνώσεις αὐταὶ εὐρίσκονται εἰς μικρὰ ποσὰ εἰς τὴν λιθανθρακώ-
πισσαν, παράγονται ὅμως βιομηχανικῶς δι' ἰδιαιτέρων μεθόδων,
ὡς ἐπὶ παραδείγματι τὸ θειοφαίνιον ἐκ τοῦ κανονικοῦ βουτανίου
καὶ τοῦ θείου:



Αἱ πενταμελεῖς ἐνώσεις, ὡς τὸ πυρρόλιον, φουράνιον, θειοφαίνιον
καὶ τὰ παράγωγα αὐτῶν, παρέχουν τὰς τυπικὰς ἀντιδράσεις τοῦ
βενζολίου, ἀλλὰ εἰς πολὺ ἐντονώτερον βαθμὸν. Ἀντιθέτως, ἡ
πυριδίνη καὶ αἱ ἐξ αὐτῆς προερχόμεναι ἐνώσεις εἶναι βασικαί, ὁμοι-
άζουν δηλαδὴ πρὸς τὰς ἀμίνιας καὶ παρέχουν ἀντιδράσεις συναφεῖς
πρὸς τὰς τῶν ἀρωματικῶν ἀμινῶν.

ΜΕΡΟΣ Δ'

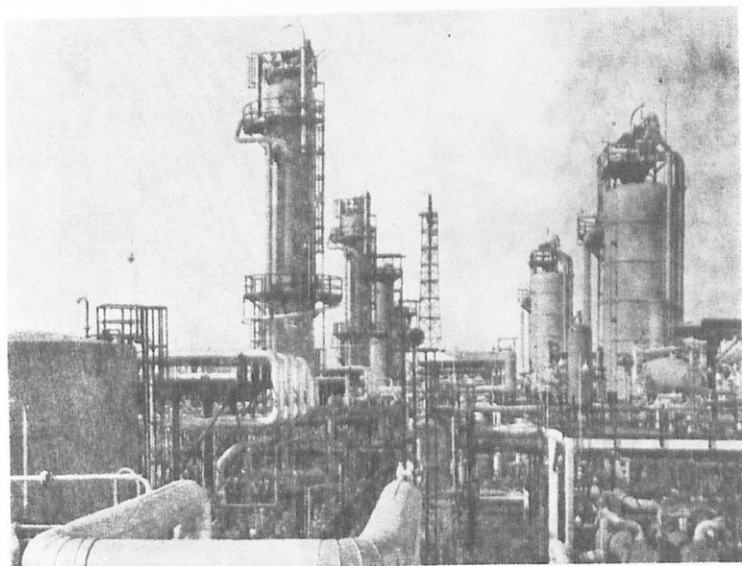
ΑΙ ΚΥΡΙΩΤΕΡΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΑΙ ΟΥΣΙΑΙ

Εἰς τὸ 14ον κεφάλαιον θὰ ἐξετασθοῦν οἱ σπουδαιότεροι ὑδρογονάνθρακες τοὺς ὁποίους παράγει, ἐπεξεργάζεται καὶ χρησιμοποιεῖ ἡ χημικὴ βιομηχανία. Αἱ ὑπόλοιποι βιομηχανικῶς σημαντικαὶ ὀργανικαὶ οὐσίαι ἀποτελοῦν τὸ ἀντικείμενον τοῦ 15ου κεφαλαίου. Εἰς τὸ 16ον κεφάλαιον ἐξετάζονται αἱ ἐκπληκτικῶς ἀναπτυσσόμεναι πλαστικαὶ ἐνώσεις, ἐνῶ τὸ 17ον κεφάλαιον ἀσχολεῖται μὲ τὸ κεφαλαιώδους σημασίας διὰ τὴν ἐπιβίωσιν τοῦ ἀνθρώπου θέμα τῆς ρυπάνσεως τοῦ περιβάλλοντος ἐκ τῆς παραγωγῆς καὶ τῆς χρήσεως τῶν βιομηχανικῶν οὐσιῶν, ὡς καὶ μὲ τοὺς τρόπους ἐλέγχου τοῦ προβλήματος τούτου.

ΟΙ ΚΥΡΙΩΤΕΡΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

14.1) Μεθάνιον.

Τὸ μεθάνιον ἀποτελεῖ ἓν ἐκ τῶν πλέον διαδεδομένων ἀερίων εἰς τὴν φύσιν, ἦτο δὲ βασικὸν συστατικὸν (ὄμοῦ μετὰ τῆς ἀμμωνίας) τῆς ἀρχεγόνου ἀτμοσφαιρας τοῦ πλανήτου μας μετὰ τὴν στε-



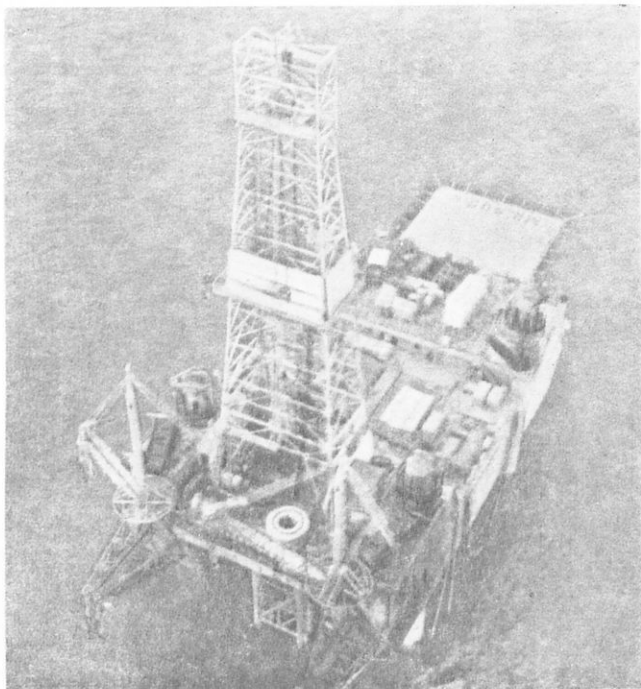
Σχῆμα 14.1. Ἐγκαταστάσεις καθαρισμοῦ καὶ διανομῆς γαιαερίου εἰς Lacq Γαλλίας, αἱ μεγαλύτεραι εἰς Εὐρώπην.

ρεσπόιησιν τῆς ἐπιφανείας του. Σήμερον λαμβάνομεν τὸ μεθάνιον κυρίως ἐκ τοῦ φυσικοῦ ἀερίου (ἢ γαιαερίου). Τοῦτο ἐκλύεται ἐκ τῆς

γής, παρά τὰς πετρελαιοπηγὰς καὶ ἐντὸς τῶν ἀνθρακωρυχείων, ἀποτελεῖ δὲ σημαντικὸν καύσιμον ἀέριον, τοῦ ὁποῖου ἡ περιεκτικότης εἰς μεθάνιον ἀνέρχεται μέχρις 96 - 98%.

14.2) Πετρέλαιον.

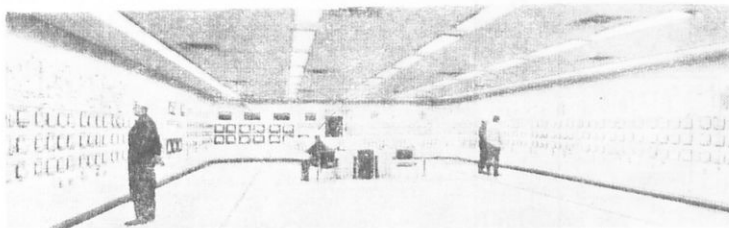
Τὸ πετρέλαιον ἀποτελεῖ σήμερον ὄχι μόνον τὴν κυρίαν πηγὴν ἐκ τῆς ὁποίας λαμβάνομεν τοὺς χρησιμωτέρους ὑδρογονάνθρακας, ὡς τὸ αἰθυλένιον, προπυλένιον, βουτυλένια, κλπ., ἀλλὰ καὶ τὴν ἀρχικὴν πρῶτην ὕλην πρὸς παραγωγὴν τῶν περισσοτέρων ὀργαν-



Σχῆμα 14.2. Ἐξέδρα παραλαβῆς πετρελαίου εὑρισκομένου ὑπὸ τὴν θάλασσαν.

νικῶν ἐνώσεων. Τὸ πετρέλαιον εἶναι λίαν διαδεδομένον εἰς τὴν φύσιν, σχηματισθὲν κατὰ τὰς προϊστορικὰς ἐποχὰς δι' ἰσχυρὰς

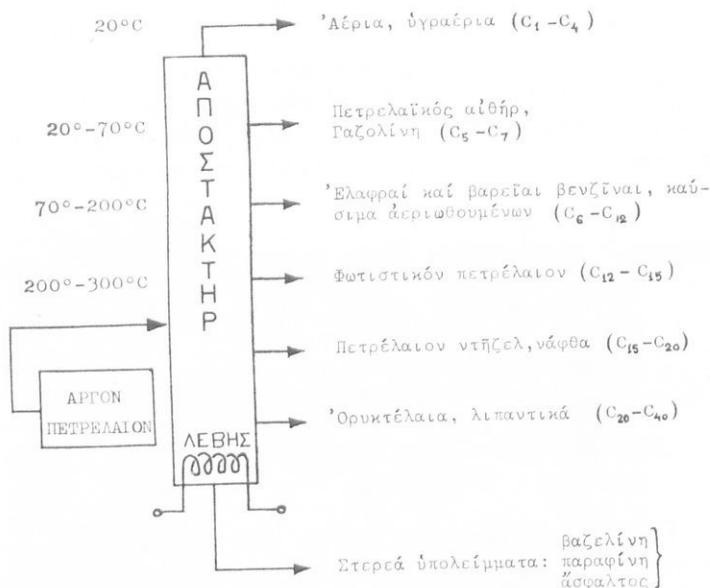
συμπιέσεως εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν φυτικῶν οὐσιῶν καὶ ζωϊκῶν μικροοργανισμῶν, ὡς τὸ πλαγκτόν. Ἡ κατανομή του εἰς τὴν ὑδρόγειον δὲν εἶναι ὁμοιόμορφος: αἱ σπουδαῖαι πετρελαιοπηγαὶ εὐρίσκονται κυρίως εἰς τὴν Μέσην Ἀνατολήν, Περσικὸν κόλπον, Η.Π.Α., Βενεζουέλαν καὶ Ρωσίαν. Τὰ μεγαλύτερα κοιτάσματα πετρελαίου εἰς τὴν Εὐρώπην ἀνεκαλύφθησαν μόλις πρὸ ὀλίγων ἐτῶν ὑπὸ τὴν Βόρειον θάλασσαν καὶ ἤδη ἤρchiσε σημαντικὴ βιομηχανικὴ τῶν ἐκμετάλλευσις. Εἰς τὴν Ἑλλάδα δὲν ὑπάρχουν βιομηχανικῶς ἐκμεταλλεύσιμοι πετρελαιοπηγαί, προσφάτως ὅμως ἀπεδείχθη ἡ ὑπαρξίς ἐκμεταλλεύσιμων ποσοτήτων παρὰ τὴν Θάσον.



Σχῆμα 14.3, Θάλαμος ἐλέγχου διύλιστηρίου πετρελαίου

Τὸ πετρέλαιον εὐρίσκεται ὑπὸ τὴν γῆν, συγκρατούμενον ὑπὸ στεγανῶν πετρωμάτων. Ἡ ἐξαγωγή του γίνεται δι' ἀντλιῶν καὶ συνοδεύεται ὑπὸ τῆς συλλογῆς ἱκανῶν ποσοτήτων ἀερίων. Τὸ πετρέλαιον τοῦτο καλεῖται ἀκάθαρτον ἢ ἄργον πετρέλαιον καὶ περιέχει διάφορα χρήσιμα συστατικά, τὰ ὅποια διαχωρίζονται διὰ τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως ἐντὸς εἰδικῶν διύλιστηρίων. Πρὸς τοῦτο ὑποβάλλεται τὸ ἄργον πετρέλαιον εἰς βρασμὸν ἐντὸς ἀποστακτικῶν πύργων, ὅποτε τὰ πλεόν πτητικὰ κλάσματα λαμβάνονται εἰς τὴν κορυφήν, ἐνῶ τὰ ὑψηλοτέρου σημείου ζέσεως εἰς μικροτέραν ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ λέβητος καὶ εἰς διαφορετικὸν ὕψος ἐντὸς τοῦ πύργου, ἀναλόγως τοῦ σημείου βρασμοῦ ἐκάστου. Τὰ κυριώτερα ἀποστάγματα τοῦ πετρελαίου εἶναι ὁ πετρελαϊκὸς αἰθῆρ, χρησιμοποιούμενος ὡς διαλύτης, τὰ διάφορα εἶδη τῶν βενζινῶν (καύσιμα αὐτοκινητῶν, ἀεροπλάνων, κλπ), τὸ φωτιστικὸν πετρέλαιον (φωτιστικὴ καὶ καύσιμος ὕλη), τὰ ὀρυκτέλαια (λιπαν-

τικὰ) καὶ τὰ στερεὰ ὑπολείμματα, ὡς ἡ βαζελίνη (χρησιμοποιουμένη φαρμακευτικῶς), ἡ παραφίνη (παρασκευὴ κηρίων) καὶ ἡ ἄσφαλτος (ἀπαραίτητος εἰς τὴν ὁδοποιίαν). Ἐκαστον ἐκ τῶν ὡς ἔνω προΐ-



Σχῆμα 14.4. Τὰ κυριώτερα προϊόντα τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως τοῦ πετρελαίου.

όντων τῆς ἀποστάξεως δύναται νὰ ὑποστῇ καὶ δευτέραν κλασματικὴν ἀπόσταξιν πρὸς βελτίωσιν τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν διαφόρων οὐσιῶν του, καί, ἀφοῦ καθαρισθῇ δι' ὀξέων ἢ βάσεων, φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον πρὸς χρῆσιν.

14.3) Βενζίνη.

Λόγω τῆς μεγίστης καταναλώσεως τῆς βενζίνης πρὸς κίνησιν αὐτοκινήτων, ἀεροπλάνων, κλπ. ὀχημάτων, αἱ ἀπαιτούμεναι ποσότητες αὐτῆς συνεχῶς αὐξάνονται. Πρὸς ἀντιμετώπισιν τῆς μεγάλης ζήτησεως χρησιμοποιοῦνται σήμερον πολλοὶ τρόποι παρα-

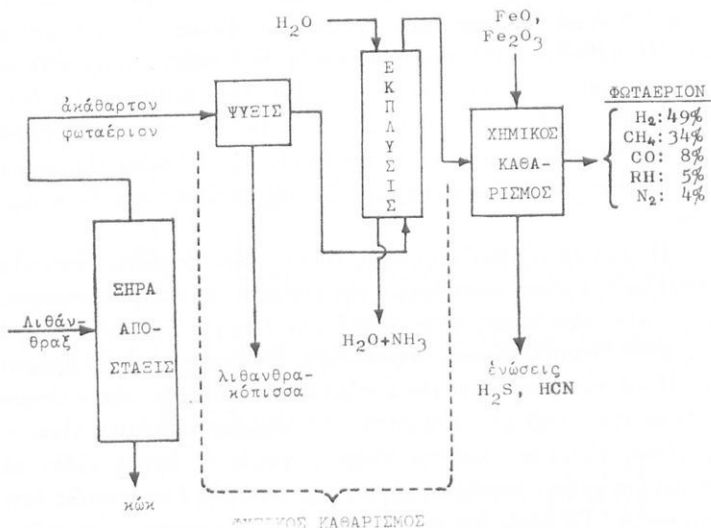
σκειῆς συνθετικῆς βενζίνης, κυριώτεροι τῶν ὁποίων εἶναι: 1) διὰ πυρολύσεως ὑδρογονανθράκων μεγάλου μοριακοῦ βάρους εἰς ἀνθρακίκας ἀλύσεις ἐξ ἕως ὁκτὼ ἀτόμων, ἀντιστοιχοῦσας πρὸς τὸν χημικὸν τύπον τῶν βενζινῶν. 2) Διὰ τῆς μεθόδου *Bergius* (προφ. Μπέργκιους), κατὰ τὴν ὁποίαν λεπτὴ κόνις ἄνθρακος ὑποβάλλεται εἰς ὑψηλὰς σχετικῶς θερμοκρασίας καὶ τεραστίαις πιέσεις, ὅποτε ὁ ἄνθραξ ὑδρογονοῦται, σχηματίζων ἀλύσεις ὑδρογονανθράκων. Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι παρομοία τοῦ τρόπου σχηματισμοῦ τοῦ πετρελαίου εἰς τὴν φύσιν. 3) Διὰ τῆς μεθόδου *Fischer-Tropsch* (προφ. Φίσσερ - Τρόπς) δι' ἧς ἐκ τοῦ ὑδραερίου παράγεται τῇ χρήσει καταλυτῶν μίγμα ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας διασπῶνται σχηματίζουσαι βενζίναις καὶ ἄλλα προϊόντα.

Ἡ χρῆσις τῆς βενζίνης πρὸς κίνησιν τῶν ὀχημάτων ἀποτελεῖ πρόβλημα ὄχι μόνον ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἐξεύρεσιν ἐπαρκῶν ποσοτήτων αὐτῆς, ἀλλ' ἰδιαιτέρως ὅσον ἀφορᾷ τὸν ἔλεγχον τῆς ἐκ τῆς καύσεως αὐτῆς προκαλουμένης σημαντικῆς ρυπάνσεως τῆς ἀτμοσφαιρας. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν ἀναζητοῦνται συνεχῶς νέα καύσιμα, μὴ ἐκλύοντα βλαβερά κατάλοιπα. Τὸ ἰδεῶδες καύσιμον εἶναι τὸ ὑδρογόνον, τὸ ὁποῖον καίεται πλήρως, χωρὶς νὰ ἀφήσῃ οὐδὲν κατάλοιπον, ἢ χρῆσις του ὅμως εἶναι μέχρι στιγμῆς ἐξαιρετικῶς ἀντοικονομική. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τοὺς ἠλεκτρικοὺς κινητήρας αὐτοκινήτων, εἰς μικρότερον ὅμως βαθμὸν. Τέλος, λαμβάνει χώραν σήμερον συντονισμένη προσπάθεια παραγωγῆς μεγάλων ποσοτήτων ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας διὰ χημικῶν ἀντιδράσεων (Fuel cells), διὰ τῶν ὁποίων θὰ λυθῇ ὄχι μόνον τὸ ἐνεργειακὸν πρόβλημα ἀλλὰ καὶ τὸ τῆς προστασίας τοῦ περιβάλλοντός μας.

14.4) Φωταέριον.

Τὸ φωταέριον εἶναι μίγμα αερίων, παραγόμενον κατὰ τὴν ζήραν ἀπόσταξιν τῶν λιθανθράκων. Ὡς παραπροϊὸν λαμβάνεται κώκ, ἀπαραίτητον διὰ τὴν μεταλλουργίαν. Τὸ ἀκάθαρτον φωταέριον ὑποβάλλεται πρῶτον εἰς φυσικὸν καθαρισμόν, ἦτοι εἰς ψύξιν (ὅποτε ἀποχωρίζεται ὑγροποιουμένη ἢ λιθανθρακόπισσα) καὶ εἰς διέλευ-

σιν διὰ μέσου καταιονιζομένου ύδατος, τὸ ὁποῖον ἀπομακρύνει τὴν εἰς αὐτὸ διαλυομένην ἀμμωνίαν. Ἄλλαι χημικαὶ οὐσίαι, ὡς τὸ ὑδρόθειον καὶ τὸ ὑδροκυάνιον, ἀπομακρύνονται διὰ τοῦ χημικοῦ καθαρισμοῦ, δηλαδὴ ἀντιδράσεως των μετ' ὀξειδίων τοῦ σιδήρου, ὅποτε σχηματίζονται στερεαὶ ἐνώσεις αὐτῶν. Τὸ οὕτως καθαρι-



Σχῆμα 14.5 : Σχηματικὸν διάγραμμα τῆς παρασκευῆς καὶ τοῦ καθαρισμοῦ τοῦ φωταερίου

σθὲν φωταέριον περιέχει 50% περίπου ὑδρογόνον, 35% μεθάνιον καὶ 10% μονοξείδιον τοῦ ἄνθρακος (εἰς τὸ ὁποῖον καὶ ὑφείλει τὰς δηλητηριώδεις του ιδιότητες). Ἐπίσης ἐνυπάρχουν εἰς αὐτὸ καὶ μικραὶ ποσότητες ἄλλων ὑδρογονανθράκων, ἀζώτου καὶ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος. Τὸ φωταέριον χρησιμοποιεῖται ἀποκλειστικῶς ὡς καύσιμον λόγῳ τῆς μεγάλης θερμοκρατικῆς του ἀξίας. Ἐξαιρετικῶς μεγάλης σημασίας εἶναι καὶ τὰ παραπροϊόντα τῆς παραγωγῆς του (κώκ, ἀμμωνία, κυανιοῦχα ἄλατα), ἰδιαίτερος δὲ ἡ λιθανθρακόπισσα (βλ. παραγρ. 14.7) ἐκ τῆς ὁποίας λαμβάνομεν σχεδὸν ὅλας τὰς σήμερον χρησιμοποιουμένας ἀρωματικὰς ἐνώσεις.

14.5) Άκετυλένιο.

Ἡ μεγάλη σπουδαιότης τοῦ ἀκετυλενίου εἶναι συνδυασμὸς τῆς λίαν εὐκόλου καὶ οικονομικῆς παρασκευῆς του ἐξ ἀνοργάνων οὐσιῶν (βλ. παραγρ. 8.8) καὶ τοῦ πλήθους τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ παραχθοῦν ἐξ αὐτοῦ. Ἐνυδατοῦται πρὸς ἀκεταλδεϋδην ἐκ τῆς ὁποίας δύνανται νὰ ληφθοῦν διὰ μιᾶς ἢ περισσοτέρων ἀντιδράσεων ἀλκοόλαι, καρβονυλικά καὶ καρβοξυλικά ἐνώσεις. Συμπυκνοῦται πρὸς βενζόλιον ἢ πρὸς βουταδιένιον ἐκ τοῦ ὁποίου παράγονται πλαστικά καὶ ἐλαστομερῆ. Ὑδρογονοῦται πρὸς αἰθυλένιον, πηγῆν δηλαδὴ τῶν διαφόρων εἰδῶν πολυαιθυλενίου (βλ. παραγρ. 14,6), ἐνῶ διὰ προσθήκης ὕδροχλωρίου παράγει τὸ μονομερὲς μιᾶς ἄλλης σπουδαιστάτης πλαστικῆς ἐνώσεως, τοῦ χλωριούχου πολυβινυλίου, ὡς καὶ τῶν βινυλικῶν πλαστικῶν, ἐν γένει.

14.6 Πολυολεφίνας.

Αὗται εἶναι ἐνώσεις προκύπτουσαι ἐκ τοῦ πολυμερισμοῦ τῶν ὀλεφινῶν, τῆς δημιουργίας δηλαδὴ μακρομορίων μεγάλου μοριακοῦ βάρους διὰ τῆς ἐνώσεως χιλιάδων μορίων ἀλκενίων μεταξύ των. Αἱ πολυολεφίνας δύνανται νὰ ἀπαντοῦν εἰς τὴν φύσιν, ὡς τὸ ἐλαστικὸν κόμμι (καουτσούκ) τὸ ὁποῖον εἶναι τὸ πολυμερὲς τοῦ ἰσοπρενίου, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, λαμβάνεται δὲ ἐκ τῶν καουτσουκοδένδρων διὰ χημικῆς ἐντομῶν καὶ περισυλλογῆς τοῦ ἐκρέοντος παχυρρεύστου ὑγροῦ. Πρὸς ἀπόκτησιν τῶν χρησίμων ἰδιοτήτων τοῦ καουτσούκ, (τῆς ἐλαστικότητος καὶ ἀνθεκτικότητος, δηλαδὴ) τὸ ὑγρὸν ὑποβάλλεται εἰς βουλκανισμόν, ἥτοι ἐπίδρασιν θείου ἐν ψυχρῷ ἢ ἐν θερμῷ, ὅποτε τὰ μακρομόρια τοῦ ἰσοπρενίου συνδέονται διὰ γεφυρῶν θείου, δημιουργουμένου οὕτω ἐνὸς λίαν ἀνθεκτικοῦ μοριακοῦ πλέγματος.

Ἡ μεγίστη χρῆσις τῶν ὀλεφινῶν εἶναι πρὸς παρασκευὴν συνθετικῶν πολυμερῶν, ὡς τὸ πολυαιθυλένιον, τὸ πολυπροπυλένιον καὶ τὸ πολυβουταδιένιον. Τὸ τελευταῖον εἶναι ἐλαστομερὲς, ἔχει δηλαδὴ ἐλαστικὰς ἰδιότητας ὁμοίας τοῦ καουτσούκ, τὸ ὁποῖον καὶ ἀνα-

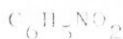
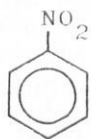
πληροῦ. Τὰ διάφορα εἶδη πολυαιθυλενίου ἀποτελοῦν τὰ πλέον χρησιμοποιούμενα πλαστικά λόγω τῆς μερίστης χημικῆς των ἀδρανείας καὶ τῶν ἠλεκτρικῶν των ιδιοτήτων (ἀποτελοῦν ἀρίστους μονωτάς). Τὸ πολυπροπυλένιον εὐρίσκει μεγάλας ἐφαρμογὰς εἰς τὴν ἱατρικὴν, διότι ἀνθίσταται εἰς σχετικῶς ὑψηλὰς θερμοκρασίας καὶ δι' αὐτὸ δύνανται νὰ ἀποστειρωθῇ. Τέλος, λόγω τῆς χημικῆς καὶ βιολογικῆς των ἀδρανείας, χρησιμοποιοῦνται αἱ πολυολεφῖναι καὶ εἰς τὴν παρασκευὴν τεχνητῶν ὀργάνων, ὡς ἀρτηριῶν καὶ ἐνδοκαρδιακῶν βαλβίδων.

14.7) Λιθανθρακόπισσα.

Ὡς ἀνεφέρθη εἰς τὴν παράγραφον 14.4, ἡ λιθανθρακόπισσα λαμβάνεται ὡς παραπροῖον τῆς ξηρᾶς ἀποστάξεως τῶν λιθανθράκων κατὰ τὴν παραγωγὴν φωταερίου ἢ μεταλλουργικοῦ κώκ. Ἡ λιθανθρακόπισσα ἀποτελεῖ εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν μῆγμα διαφόρων ὑγρῶν μεγάλου ἰξώδους, δι' αὐτὸ καὶ ἀποχωρίζεται διὰ ψύξεως τῶν ἀερίων προῖόντων τῆς ἀποστάξεως. Ἄν καὶ τὸ πρῶτον τῆς λιθανθρακόπισσης δὲν ἀντιπροσωπεύει πλέον τοῦ 50% τοῦ ἀποσταζομένου λιθάνθρακος, ἐν τούτοις ἡ σημασία της εἶναι ἀνυπολόγιστος, διότι ἐξ αὐτῆς λαμβάνονται ἔλαια σχεδὸν αἱ ἀρωματικά ἐνώσεις ἐκ τῶν ὁποίων παρασκευάζονται χρησιμώταται οὐσίαι, ὡς φάρμακα, πλαστικά, χρώματα, κ.ἄ. Ὡς καὶ τὸ πετρέλαιον, οὕτω καὶ ἡ λιθανθρακόπισσα ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν πρὸς διαχωρισμὸν τῶν προῖόντων της, τὰ ὅποια καθαρίζονται καὶ ὑποβάλλονται εἰς κατεργασίαν μετ' ὀξέων ἢ βάσεων. Τὰ κυριώτερα κλάσματα εἶναι τὸ ἐλαφρὸν ἔλαιον, λαμβανόμενον εἰς θερμοκρασίαν κάτω τῶν 150 ° C, τὸ μέσον ἔλαιον (150° - 220 ° C), τὸ βαρὺ ἔλαιον (220° - 270 ° C) καὶ τὸ πράσινον ἔλαιον (ἄνω τῶν 270 ° C). Τὸ ἐντὸς τοῦ ἀποστακτῆρος παραμένον ὑπόλειμμα χρησιμεύει εἰς τὴν ὁδοποιΐαν, κλπ. Κατὰ τὴν κατεργασίαν τῶν κλασμάτων αὐτῶν, λαμβάνονται κυρίως ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες (ἰδίως ναφθαλίνιον, βενζόλιον, ἀνθρακένιον), φαινόλαια, ἀμῖναι καὶ παράγωγα αὐτῶν, ἐκ τῶν ὁποίων δυνάμεθα οὐσιαστικῶς νὰ παρασκευάσωμεν πάσας τὰς χρησίμους ἀρωματικὰς ἐνώσεις.

14.8) Βενζόλιον.

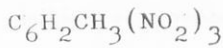
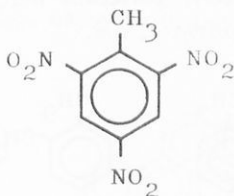
Αποτελεί την μητρική ένωση πάντων των άρωματικών υδρογονανθράκων, και μίαν των σπουδαιότερων οργανικών ενώσεων. Λαμβάνεται εκ τής λιθανθρακοπίσης, δύναται όμως να παρασκευασθῆ και διά τοῦ πολυμερισμοῦ τοῦ άκετυλενίου. Εἶναι εἰς ἐκ τῶν καλλιτέρων οργανικῶν διαλυτῶν και χρησιμοποιεῖται πρὸς παρασκευὴν τῶν παραγῶγων του, ὡς τὸ νιτροβενζόλιον, τὸ ὁποῖον σχηματίζεται δι' ἀντικαταστάσεως ἑνὸς ἐκ τῶν ὑδρογόνων τοῦ βενζολίου ὑπὸ τῆς νιτρικῆς ρίζης —NO₂. Τὸ νιτροβενζόλιον χρησιμοποιεῖται πρὸς παραγωγὴν τῆς ἀνιλίνης, σπουδαιότητος πηγῆς χρωμάτων και τοῦ τρινιτροτολουολίου (TNT), ἐκ τῶν ἰσχυροτέρων ἐκρηκτικῶν ὑλῶν.



νιτροβενζόλιον



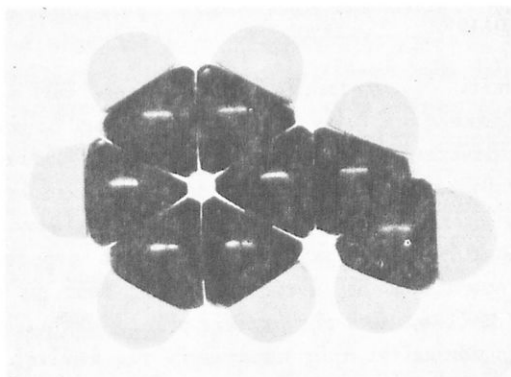
ἀνιλίνη



τρινιτροτολουόλιον

14.9) Μονοπυρηνικοί υδρογονάνθρακες.

Οὔτοι εἶναι παράγωγα τοῦ βενζολίου, οἱ δὲ κυριώτεροι εἶναι τὸ τολουόλιον, τὰ ξυλόλια και ἰδιαιτέρως τὸ στυρόλιον. Τὸ τολουόλιον και τὰ ξυλόλια χρησιμοποιοῦνται κυρίως ὡς διαλυτικά. Τὸ στυρόλιον, ἀντιθέτως, εὐρίσκει ἀποκλειστικὴν σχεδὸν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν παρασκευὴν τοῦ πολυστυρολίου (ἢ πολυστυρενίου). Τοῦτο εἶναι ἓν ἐκ τῶν νεωτέρων και πλέον εὐχρήστων πλαστικῶν,

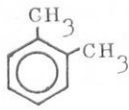


Σχήμα 14.6 Στερεοχημικόν πρότυπον τοῦ στυρολίου ($C_6H_5CH=CH_2$).

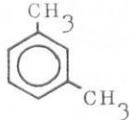
χρησιμοποιούμενον κυρίως εἰς τὴν παραγωγὴν πλαστικῆς ὑάλου, σκευῶν, φωτεινῶν διαφημίσεων, μονωτικῶν τοῦ ἕλγου καὶ τῆς θερμότητος, κ.ἄ.



τολουόλιον



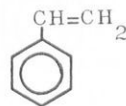
ο - ξυλόλιον



μ - ξυλόλιον



π - ξυλόλιον



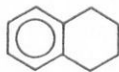
στυρόλιον

14.10) Πολυπυρηνικοί ὑδρογονάνθρακες.

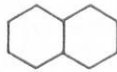
Οἱ ὑδρογονάνθρακες αὐτοὶ ἀποτελοῦνται ἀπὸ δύο ἢ πλέον πυρῆνας βενζολίου, οἱ σπουδαιότεροι δὲ ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ ναφθαλί-



ναφθαλινιον



τετραλίνη



δεκαλίνη



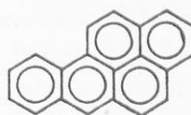
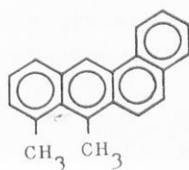
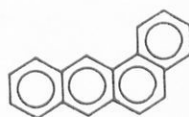
ἀνθρακένιον

νιον και τὸ ἀνθρακένιον. Τὸ ναφθαλίνιον εἶναι κρυσταλλικὸν στερεόν, ἀποτελοῦν τὸ εἰς ὑψηλότερον ποσοστὸν λαμβανόμενον συστατικὸν τῆς λιθανθρακοπίσεως.

Ἐκτὸς τῆς γνωστῆς χρήσεώς του κατὰ τοῦ σκώρου, τὸ ναφθαλίνιον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν σύνθεσιν τῶν ὑδρογονωμένων του παραγώγων, τετραλίνης ($C_{10}H_{12}$) και δεκαλίνης ($C_{10}H_{18}$), και ἄλλων ἐνώσεων. Τὸ ἀνθρακένιον ἀποτελεῖται ἀπὸ τρεῖς πυρῆνας βενζολίου ἠνωμένους ἐν σειρᾷ και λαμβάνεται κυρίως ἐκ τοῦ πρᾶσίνου ἐλαίου τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως τῆς λιθανθρακοπίσεως. Ἡ κυριώτερα του χρῆσις εἶναι εἰς τὴν παραγωγὴν τῶν χρωμάτων ἀλιζαρίνης.

14.11) Καρκινογόνοι ὑδρογονάνθρακες.

Μερικαὶ ἀπὸ τὰς ἰσχυρότατας καρκινογόνους ἐνώσεις ἀπεδείχθη ὅτι ἀποτελοῦνται ἐκ πολυπυρηνικῶν ὑδρογονανθράκων ὡς οἱ κάτωθι:



Ἄν και δὲν ἔχει ἐπιτευχθῆ μέχρι στιγμῆς ὁ συσχετισμὸς τῆς χημικῆς δομῆς και συστάσεως μιᾶς ἐνώσεως και τῶν καρκινογόνων της ἰδιοτήτων, σημαντικὴ ἔρευνα ἐπιτελεῖται εἰς τὸν τομέα αὐτόν, ἐν τῷ πλαισίῳ τῶν γενικῶν προσπαθειῶν καταπολεμῆσεως τοῦ καρκίνου.

ΑΛΛΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΑΙ ΟΥΣΙΑΙ

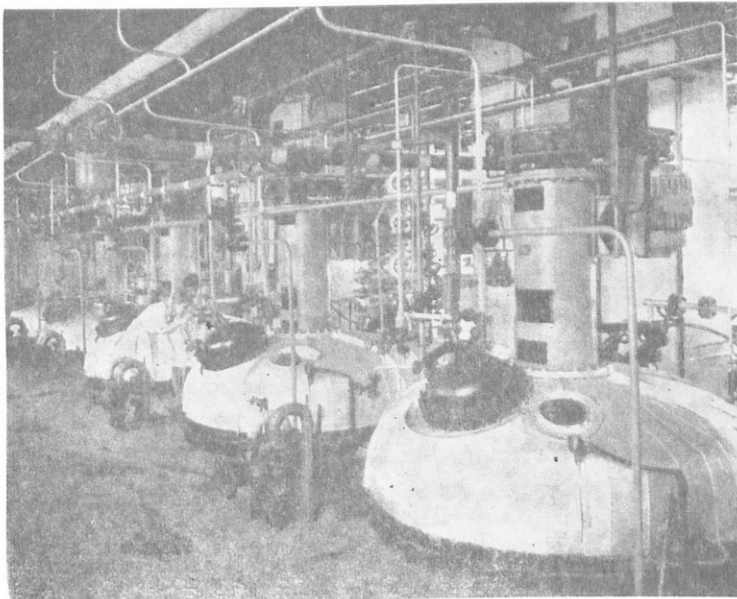
15.1) Μεθυλική αλκοόλη.

Ἡ μεθυλική αλκοόλη ἢ μεθανόλη (CH_3OH) λαμβάνεται σήμερον ἀποκλειστικῶς βάσει τῆς ἀντιδράσεως 9.5 καὶ οὐχὶ πλέον ἐκ τῆς ξηραῆς ἀποστάξεως τῶν ξύλων. Χρησιμοποιεῖται κυρίως πρὸς παρασκευὴν φορμαλδεϋδης καὶ ἄλλων χημικῶν οὐσιῶν καὶ ὡς διαλυτικόν. Ἐπίσης εὐρίσκει ἐφαρμογὴν εἰς τὴν μετασυσίωσιν τοῦ οἴνουπνεύματος λόγῳ τῶν δηλητηριωδῶν τῆς ἰδιοτήτων, μεταξὺ τῶν ὁποίων ἡ πλέον ἐπικίνδυνος εἶναι ἡ τύφλωσις Δι' αὐτὸν τὸν λόγον τὸ μετασυσιωμένον οἴνοπνευμα, μὴ δυνάμενον νὰ χρησιμοποιηθῇ εἰς τὴν ποτοποιίαν, ἀπαλλάσσεται τοῦ ὑψηλοῦ φόρου ἀλκοολικῶν ποτῶν καὶ εὐρίσκει τοιοῦτοτρόπως εὐθηνότεραν βιομηχανικὴν ἐφαρμογὴν.

15.2) Αἰθυλική αλκοόλη.

Καλεῖται καὶ αἰθανόλη, οἴνοπνευμα ἢ καὶ ἀπλῶς αλκοόλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) καὶ εἶναι ἡ σημαντικωτέρα τῶν ἀλκοολῶν. Παρασκευάζεται κυρίως ἐκ τοῦ αἰθυλενίου (ἐξίσωσις 9.2) καὶ εἰς μικρότερα ποσὰ διὰ τῆς ζυμώσεως ὕδατανθράκων (ἐξίσωσις 9.4). Κατὰ τὴν παρασκευὴν τῆς λαμβάνεται πάντοτε μεθ' ὕδατος, σχηματίζουσα μετ' αὐτοῦ ἀζεοτροπικὸν μίγμα, μίγμα δηλαδὴ σταθεραῆς συστάσεως (95% αλκοόλη καὶ 5% ὕδωρ), μὴ δυνάμενον νὰ διαχωρισθῇ δι' ἀποστάξεως. Πρὸς παρασκευὴν ἀπολύτου ἢ ἀνύδρου αλκοόλης (100% $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), τὸ ὕδωρ ἀπομακρύνεται εἴτε δι' ὑγροσκοπικῶν οὐσιῶν (BaO , CaO), εἴτε βιομηχανικῶς διὰ τῆς μεθόδου Keyes (προφ. Κῆζ), ἀζεοτροπικῆς δηλαδὴ ἀπο-

στάξεως τῇ χρήσει βενζολίου, κυκλοεξανίου, κλπ. Ἡ αἰθυλική ἀλκοόλη χρησιμοποιεῖται πρὸς παρασκευὴν ἀκεταλδεύδης καὶ ἄλλων χημικῶν οὐσιῶν καὶ ὡς διαλυτικόν, κυρίως ὅμως εἰς τὴν παρασκευὴν ἀλκοολούχων ποτῶν. Ταῦτα διακρίνονται εἰς: α) τὰ



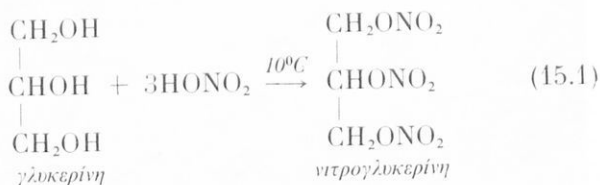
Σχῆμα 15.1. Λέβητες παραγωγῆς ἀλκοολούχων ποτῶν διὰ ζυμώσεως

μὴ ἀποσταζόμενα (οἶνος καὶ ζῦθος), ἔχοντα περιεκτικότητα εἰς οἶνονπνευμα μέχρις 20% διὰ τὸν οἶνον καὶ 5% διὰ τὸν ζῦθον, β) τὰ ἀποσταζόμενα (οὔζον, οὔτσικυ, βότκα, κονιάκ, κ.ἄ.), περιεκτικότητας 30 - 70% εἰς ἀλκοόλην καὶ γ) τὰ ἠδύποτα (π.χ. σέρρυ), τὰ ὁποῖα παρασκευάζονται διὰ μίξεως οἶνοπνεύματος, σακχαρώσεως, αἰθερίων ἐλαίων καὶ ὕδατος.

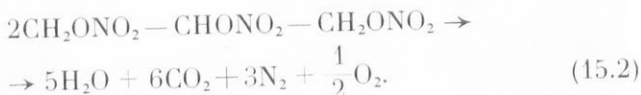
15.3) Πολυσθενεῖς ἀλκοόλαι.

Αἱ κυριώτεροι ἐξ αὐτῶν εἶναι ἡ αἰθυλενογλυκόλη ἢ ἀπλῶς γλυκόλη καὶ ἡ γλυκερίνη. Ἡ γλυκόλη ($\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$) εἶναι

ή ἀπλούστερα δισθενής ἀλκοόλη καὶ χρησιμοποιεῖται σχεδὸν ἀποκλειστικῶς ὡς ἀντιψυκτικὸν τοῦ ὕδατος κατὰ τὸν χειμῶνα. Ἡ γλυκερίνη λαμβάνεται κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν ἢ σαπωνοποίησιν τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων καί, ἐπειδὴ εἶναι ὑγρὸν παχύρρευστον καὶ μὴ ξηραίνόμενον εἰς τὸν ἀέρα, εὐρίσκει σημαντικὴν χρῆσιν εἰς τὰ καλλυντικά, τὴν τυπογραφικὴν μελάνην, κ.ἄ. Μία σημαντικὴ τῆς ἐφαρμογὴ ἀποτελεῖ ἡ παρασκευὴ νιτρογλυκερίνης, σπουδαιοτάτης ἐκρηκτικῆς ὕλης, διὰ νιτρώσεως τῆς γλυκερίνης:



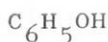
Ἡ νιτρογλυκερίνη ἐκρήγνυται λίαν εὐκόλως, ἀκόμη καὶ δι' ἀπλῆς ὠσεως ἢ κρούσεως, παράγουσα τεράστιον ὄγκον ἀερίων κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



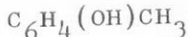
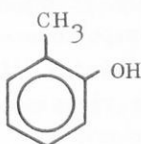
Πρὸς ἀποφυγὴν αὐτομάτου ἐκρήξεώς τῆς, προστίθεται εἰς αὐτὴν 25% περίπου γῆς διατόμων (πορώδους καὶ ἀδρανοῦς πυριτικῆς οὐσίας), ὅποτε λαμβάνεται ἡ δυναμίτις, ἡ ὁποία ἐκρήγνυται μόνον διὰ καψυλίου. Ἐπειδὴ ὅμως καὶ αὕτη δύναται νὰ καταστῇ ἐπικίνδυνος ἐὰν διαβραχῇ, δι' αὐτὸ προστίθεται εἰς τὴν νιτρογλυκερίνην πρὸς σταθεροποίησιν ἡ νιτροκυτταρίνη, ὅποτε προκύπτει ἡ ἄκαπνος πυρῆτις, σῶμα ἀσφαλὲς καὶ μὴ ἐγκαταλείπον καπνὸν ἢ στερεὰ ὑπολείμματα μετὰ τὴν ἐκρηξίν.

15.4) Φαινόλαι.

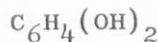
Αί κυριώτεροι φαίνόλαι εἶναι ἡ κυρίως φαινόλη, αἱ ο-, μ-, καὶ π- κρεσόλαι, ἡ ὑδροκινόνη, ἡ πυρογαλλόλη καὶ ἡ διφαινόλη -Α:



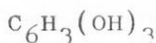
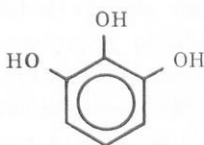
φαινόλη



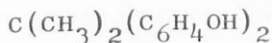
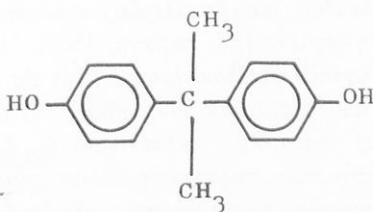
ο - κρεσόλη



ὑδροκινόνη



πυρογαλλόλη



διφαινόλη - Α

Ἐξ αὐτῶν, ἡ φαινόλη καὶ αἱ κρεσόλαι χρησιμοποιοῦνται μετὰ τῆς φορμαλδεΐδης εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν φαινολικῶν πλαστικῶν (βακελίται), αἱ δὲ ὑδροκινόνη καὶ πυρογαλλόλη χρησιμεύουν εἰς τὴν φωτογραφίαν λόγῳ τῶν ἰσχυρῶν τῶν ἀναγωγικῶν ἰδιοτήτων. Ἡ διφαινόλη - Α εἶναι μία νεωτάτη οὐσία ἡ ὅποια εὑρε τεραστίαν ἐφαρμογὴν κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη εἰς τὴν παραγωγὴν δύο νέων καὶ χρησιμωτάτων πλαστικῶν τῶν πολυκαρβονικῶν καὶ τῶν ἐποξυρητινῶν (βλ. κεφάλαιον 16).

15.5) Αιθήρ.

Ο κοινός αιθήρ (διαιθυλαιθήρ ή θεικός αιθήρ), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, είναι ο μόνος εκ των αιθέρων με σημαντική βιομηχανική σημασία. Δεν χρησιμοποιείται πλέον ως αναισθητικό, λόγω παρουσίας υπεροξειδίων του, τα όποια δύνανται να επιφέρουν αιμόλη και τον θάνατον. Η κυρία χρήση του είναι ως διαλυτικό, ιδιαίτερος εις την φαρμακευτική βιομηχανία, και ως συνθετικό χημικό μέσον.

15.6) Καρβονυλικά ένωσηεις.

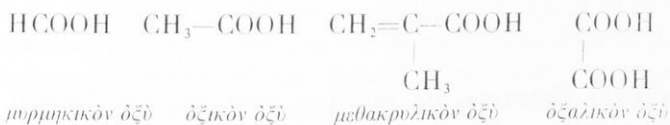
Ως ανεφέρθη και εις τὸ 10ον κεφάλαιον, αἱ ἀλδεϋδαὶ καὶ κετόναι εὐρίσκουν τὴν μεγαλύτεραν τῶν χρήσιν εις τὴν σύνθεσιν ἄλλων ὀργανικῶν οὐσιῶν. Ἡ φορμαλδεϋδὴ (HCHO) χρησιμοποιεῖται κατὰ πρῶτον λόγον εις τὴν παραγωγὴν πλαστικῶν (πολυφορμαλδεϋδῶν καὶ βακελιτῶν) καὶ κατὰ δεύτερον εις τὴν σύνθεσιν τῆς γλυκόλης (βλ. παραγρ. 15.3). Ἡ ἀκεταλδεϋδὴ χρησιμοποιεῖται σχεδὸν ἐξ ὀλοκλήρου (90%) εις τὴν παρασκευὴν ὀξικοῦ ὀξέος καὶ ἀνοδρίτου καὶ βουτανόλης. Ἡ ἀκετόνη, δὲν χρησιμοποιεῖται πλέον τόσον ὅσον παλαιότερον ὡς διαλυτικὸν μέσον, ἀλλὰ περισσότερον πρὸς παραγωγὴν ἄλλων χημικῶν ἐνώσεων, ἐκ τῶν ὁποίων λαμβάνομεν ἀκρυλικὰ καὶ πολυκαρβονικὰ πλαστικά. Ἡ σημαντικώτερα τῶν ἀρωματικῶν ἀλδεϋδῶν, ἡ βενζαλδεϋδὴ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) εὐρίσκει ἐφαρμογὴν εις τὴν παραγωγὴν χρωμάτων καὶ ἀρωματικῶν ἐνώσεων.

15.7) Κατώτερα ἀλειφατικά ὀξέα.

Ἐκ τῶν μονοκαρβονικῶν ὀξέων, τὰ πλέον σημαντικὰ εἶναι τὰ δύο πρῶτα μέλη, μυρμηκικὸν (ἢ φορμικὸν) καὶ ὀξικὸν ὀξύ. Ταῦτα παρασκευάζονται σήμερον συνθετικῶς (βλ. κεφ. 11). Τὸ μυρμηκικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον ἔλαβε τὴν ὀνομασίαν αὐτὴν ἐπειδὴ εὐρέθη εἰς ἓν εἶδος μυρμηκῶν, χρησιμοποιεῖται εις τὴν βαφικὴν, τὴν βυρσοδεψίαν, ὡς ἀναγωγικόν, ὡς συντηρητικόν καὶ ὡς πηγὴ διὰ τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος. Τὸ ὀξικὸν ὀξύ εὐρί-

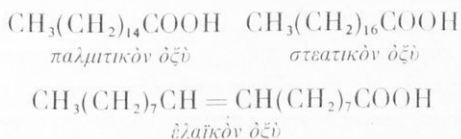
σικται εις τὸ ὄξος, εις ζωικά ἐκκρίματα, κ.ἄ. Λαμβάνεται κατὰ τὴν ὀξοποίησησιν τοῦ οἴνου, ἐνζυματικὴν δηλαδὴ μετατροπὴν τῆς ἀλκοόλης τοῦ οἴνου εἰς ὄξικὸν ὄξύ 5—10% (ὄξος). Ἡ ὀξοποίηση δύναται νὰ γίνῃ βραδέως τῇ προσθήκῃ ἐνζύμων καὶ πλευρικοῦ ἀερισμοῦ (μέθοδος Ὁρλεάνης), ἢ ταχέως (Γερμανικὴ μέθοδος) διὰ προσθήκης τοῦ οἴνου καὶ τῶν ἐνζύμων ἐντὸς δοχείου περιέχοντος ροκανίδια καὶ ἀκολούθου ἐμφυσήσεως θερμοῦ ἀέρος. Χρησιμοποιεῖται ὡς συντηρητικόν, διαλυτικόν, εἰς τὴν βαφικὴν καὶ φαρμακευτικὴν.

Ἐκ τῶν κατωτέρων ἀκόρεστων ὀξέων τὸ πλέον χρήσιμον εἶναι τὸ μεθακρυλικόν, ἐκ τοῦ πολυμερισμοῦ τοῦ ὁποίου λαμβάνομεν τὰ ἀκρυλικὰ πλαστικά. Τέλος, ἐκ τῶν δικαυβονικῶν ὀξέων, τὸ ὀξαλικόν ὄξύ εἶναι τὸ πρῶτον καὶ σπουδαιότερον μέλος, χρησιμοποιούμενον κυρίως εἰς τὴν βαφικὴν, τὴν ἀναλυτικὴν χημίαν, κλπ.



15.8) Ἀνώτερα ἀλειφατικά ὄξια.

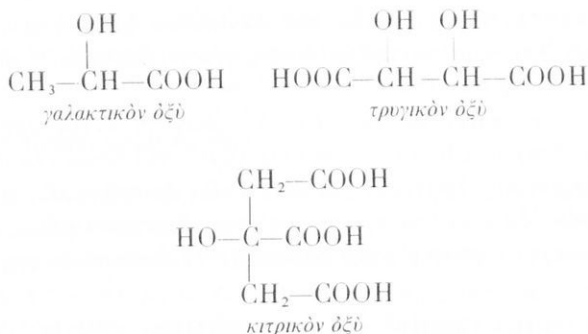
Τὰ τρία σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι τὰ κεκορεσμένα παλμιτικὸν καὶ στεατικὸν ὄξύ καὶ τὸ ἀκόρεστον ἐλαϊκὸν ὄξύ.



Ταῦτα λαμβάνονται κατὰ τὴν σαπωνοποίησησιν τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων (βλ. παραγρ. 15.10) εἰς ἓν μίγμα. Ἐξ αὐτοῦ ἀποχωρίζεται διὰ πίεσεως τὸ ὑγρὸν ἐλαϊκὸν ὄξύ, τὸ δὲ μίγμα τῶν δύο ἐτέρων στερεῶν ὀξέων χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ τὴν παρασκευὴν κηρίων. Σημαντικαὶ ἐνώσεις τῶν τριῶν ἀνωτέρων ὀξέων εἶναι αἱ μετὰ τοῦ καλίου καὶ νατρίου (σάπωνες) καὶ μετὰ τοῦ μαγνύβδου (ἐμπλαστρα).

15.9) Ύδροξυοξέα.

Ταῦτα εἶναι ὀξέα περιέχοντα καὶ ρίζαν ὕδροξυλίου (βλ. παραγρ. 11.1). Τὰ σημαντικώτερα ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ γαλακτικόν, τρυγικόν καὶ κιτρικόν :



Τὸ γαλακτικόν εὐρίσκεται εἰς τὸ ὄξινον γάλα καὶ τοὺς ζωϊκοὺς μῦς. Παρασκευάζεται διὰ τῆς γαλακτικῆς ζυμώσεως τῶν σακχάρων τῆι χρήσει εἰδικῶν ἐνζύμων καὶ χρησιμεύει εἰς τὴν παρασκευὴν τῆς γιαούρτης, τὴν βυρσοδεψίαν καὶ τὴν βαφικὴν. Τὸ τρυγικόν ὀξύ εἶναι εὐρύτατα διαδεδομένον εἰς τὴν φύσιν καὶ χρησιμοποιεῖται ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν ἀλάτων του εἰς τὴν βαφικὴν καὶ εἰς τὴν παρασκευὴν τοῦ φελλογείου ὑγροῦ (βλ. παραγρ. 10.4). Τέλος τὸ κιτρικόν ὀξύ εὐρίσκεται εἰς τοὺς χυμοὺς τῶν ἐσπεριδοειδῶν καὶ εὐρίσκει ἐφαρμογὴν εἰς τὴν αὐξήσιν τῆς ὀξύτητος τοῦ οἴνου, εἰς τὴν παρασκευὴν ἀναψυκτικῶν καὶ φαρμακευτικῶν προϊόντων.

15.10) Ἑστέρες.

Οἱ ἐστέρες ἀποτελοῦν σημαντικωτάτην ὁμόλογον σειράν. Οἱ ἐστέρες τῶν μέσων ὀξέων μὲ μέσας ἀλκοόλας ἀποτελοῦν τὰ αἰθέρια ἔλαια, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ἀρωμάτισιν ποτῶν, ἀρωμάτων, γλυκισμάτων, κλπ. Οἱ ἐστέρες τῶν ἀνωτέρων

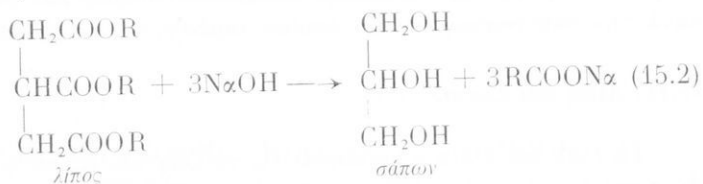
όξέων με ανώτερας αλκοόλας αποτελούν τους ζωικούς και φυτικούς κηρούς (π.χ. κηρός μελισσών και καρναουβικός κηρός, αντίστοιχως). Έστέρες των τριών σημαντικών ανωτέρων όξέων (βλ. παραγραφ. 15.8) μετά της γλυκερίνης αποτελούν τὰ λίπη και έλαια, κατά την σαπωνοποίηση των όποιων λαμβάνονται οι σάπωνες.

15.11) Λίπη και έλαια.

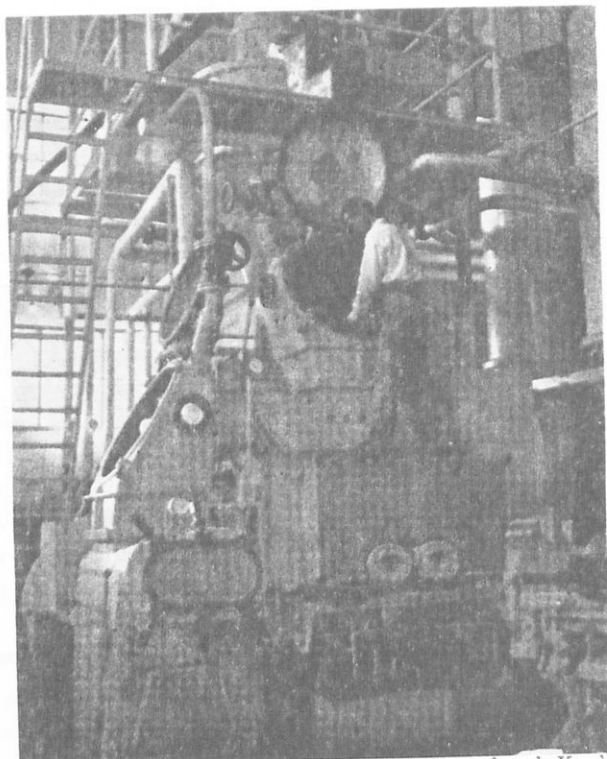
Τὰ λίπη και έλαια άπαντώνται εις τὰ ζώα και εις τὰ φυτά. Δύνανται έπομένως νά ταξινομηθούν εις: α) ζωικά λίπη (βόειον, χοίρειον, βούτυρον), β) ζωικά έλαια (ιχθυέλαια, ήπατέλαια), γ) φυτικά λίπη (λίπος του κακάο, του κοκοφοίνικος) και δ) φυτικά έλαια (έλαιοάδον, πυρηέλαιον, βαμβακέλαιον, λινέλαιον). Έξ αυτών, τὰ σημαντικώτερα δια την διατροφήν του ανθρώπου είναι τὰ ζωικά λίπη και τὰ φυτικά έλαια. Τὰ λίπη και έλαια είναι σώματα έλαφρότερα του ύδατος, στερεά ή υγρά, άχροα μέχρις βαθυπραίνου χρώματος, από χημικής δέ συστάσεως είναι έστέρες του παλμιτικού, στεατικού και ελαϊκού όξέος μετά της γλυκερίνης. Από χημικής πλευράς, παρέχουν αντιδράσεις υδρολύσεως και σαπωνοποιήσεως, εκ των όποιων και λαμβάνομεν τους σάπωνας. Όξειδοούνται εις τον άέρα (τάγγισμα), και τὰ άκόρεστα εξ αυτών δύνανται νά υδρογονωθούν παρέχοντα κεκορεσμένα λίπη. Ούτω, εξ υγρών ελαίων δυνάμεθα νά παρασκευάσωμεν στερεά λίπη. Κατά την βιομηχανικήν κατεργασίαν των λιπών και ελαίων λαμβάνει κυρίως χώραν ό εξευγενισμός (ραφινάρισμα), όποτε άπομακρύνονται τυχόν ελεύθερα όξέα, δυσάρεστοι όσμαι, χρώματα και άδιάλυτοι ούσίαι. Μερικά εκ των ελαίων (π.χ. τó λινέλαιον) ξηραίνονται εις την ατμόσφαιραν, εύρίσκοντα ούτω έφαρμογήν εις την παρασκευήν βερνικίων. Γενικώς τὰ λίπη και έλαια είναι ούσίαι μεγίστης θρεπτικής αξίας, παρέχοντα κατά την καύσιν εντός του όργανισμού υπερδιπλασίαν ποσότητα θερμίδων από τας άλλας δύο βασικάς θρεπτικάς ούσίαις, τας πρωτεΐνας και τους ύδατανθρακας.

15.12) Σάπωνες.

Οι σάπωνες παρασκευάζονται κατά την επίδρασην καυστικού νατρίου ή καλίου επί λιπών, υπό σύγχρονον ἀπελευθέρωσιν γλυκερίνης:

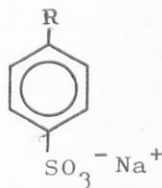


Ἡ ἀντίδρασις αὕτη καλεῖται σαπωνοποίησις, λαμ-



Σχῆμα 15.2. Σύγχρονα μηχανήματα ἐργοστασίου σαπωνοποιίας εἰς Χανιά Κρήτης.

βάνονται δὲ εἴτε σκληροὶ σάπωνες (τῇ χρήσει NaOH), εἴτε μαλακοὶ (τῇ χρήσει KOH), ὅποτε καὶ κατακρατᾶται μικρὸν ποσὸν γλυκερίνης τὸ ὁποῖον τοὺς καθιστᾶ μαλακοὺς. Ἡ ἀπορρυπαντικὴ ἐνέργεια τοῦ σάπωνος ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ἀποτελεῖται ἀπὸ μίαν λιποδιαλυτὴν καὶ μίαν ὕδατοδιαλυτὴν ὁμάδα (R - καὶ $-\text{COONa}$, ἀντιστοίχως). Οὕτω, τὸ ἀλκύλιον διαλύεται ἐντὸς τοῦ λιπαροῦ ρύπου, τὸ δὲ καρβοξύλιον ἐντὸς τοῦ ὕδατος, ὅποτε σχηματίζεται γαλάκτωμα μεταξὺ αὐτῶν, ἀπομακρυνομένου ἀκολούθως τοῦ ρύπου δι' ἐκπλύσεως. Οἱ σάπωνες δὲν δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἐντὸς σκληροῦ ὕδατος (περιέχοντος ἄλατα ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου), διότι τότε σχηματίζουν ἀδιαλύτους ἐνώσεις μετ' αὐτῶν. Δι' αὐτὸν τὸν λόγον χρησιμοποιοῦνται πλέον σχεδὸν ἐξ ὀλοκλήρου τὰ συνθετικὰ ἀπορρυπαντικά, τὰ ὁποῖα δὲν ἐμφανίζουν τὰ μειονεκτήματα αὐτά. Ὑπάρχουν πολλὰ εἶδη ἀπορρυπαντικῶν, τὸ πλέον διαδεδομένον ὅμως ἀποτελεῖται ἀπὸ ἄλατα σουλφονικῶν ὀξέων μετὰ νατρίου, ὡς τὰ κάτωθι:



ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ

16.1) Γενικά.

Ἐξ ὅλων τῶν κλάδων τῆς χημικῆς βιομηχανίας οὐδεὶς ἔχει πο-
 τὲ παρουσιάσει μίαν ἀνάπτυξιν τόσον ταχεῖαν καὶ ἀλματώδη ὡς ἡ
 βιομηχανία τῶν πλαστικῶν. Οὐσίαι αἱ ὁποῖαι πρὸ πενήτηντα μό-
 λις ἐτῶν ἦσαν σχεδὸν ἄγνωστοι παράγονται σήμερον παγκοσμίως
 κατὰ δεκάδας δισεκατομμυρίων τόννων ἐτησίως! Ἡ συντριπτικὴ
 πλειοψηφία τῶν ὑπὸ τοῦ ἀνθρώπου χρησιμοποιουμένων ἀντικειμέ-
 νων ἀποτελεῖται ἐξ ὀλοκλήρου ἢ ἐν μέρει ἀπὸ πλαστικὰς ἐνώσεις.
 Ἀκόμη καὶ τμήματα τοῦ ἀνθρωπίνου ὀργανισμοῦ ἀντικαθίστανται
 σήμερον ὑπὸ πλαστικῶν: ἀρτηρίαί, καρδιακαὶ βαλβίδες, ὀδόντες, ὀ-
 στᾶ. Λόγω τῆς ἀνυπολογίστου σπουδαιότητός των, τὰ συνθετικὰ
 πλαστικὰ θὰ ἐξετασθοῦν κεχωρισμένως εἰς τὸ κεφάλαιον τοῦτο.

16.2) Διαίρεσις τῶν πλαστικῶν.

Τὰ πλαστικὰ διαιροῦνται εἰς θερμοπλαστικὰ καὶ θερμοστατι-
 κά. Τὰ πρῶτα ἔχουν τὴν ιδιότητα νὰ μαλακύνωνται ἀπεριορίστως
 κατὰ τὴν θέρμανσιν καὶ νὰ σκληρύνωνται καὶ πάλιν κατὰ τὴν ψύξιν,
 λαμβάνοντα συνεχῶς (ἐὰν τὸ ἐπιθυμοῦμεν) καὶ νέον σχῆμα, ἀναλό-
 γως τοῦ σχήματος τῶν τύπων (καλουπίων) εἰς τοὺς ὁποίους τὰ ἀφή-
 νομεν πρὸς σκλήρυνσιν. Τὰ θερμοστατικὰ ἀντιθέτως, ἀφ' ἧς στι-
 γμῆς σκληρυνθοῦν διὰ πρώτην φοράν, δὲν δύνανται πλέον νὰ μαλα-
 κυνθοῦν διὰ νέας θερμάνσεως, ἀλλὰ διατηροῦν μονίμως τὸ σχῆμα τὸ
 ὁποῖον τοὺς ἐδόθη.

16.3) Τὰ κυριώτερα πλαστικά.

Τὸ πρῶτον συνθετικὸν πλαστικὸν ἐνεφανίσθη κατὰ τὸ τέλος τοῦ παρελθόντος αἰῶνος. Ἐλήφθη διὰ νιτρώσεως τῆς κυτταρίνης, ὀνομασθὲν διὰ τὸν λόγον αὐτὸν νιτροκυτταρίνη, καὶ ἐχρησιμοποιήθη εἰς τὴν κατασκευὴν φωτογραφιῶν, σφαιρῶν μπιλλιάρδου, κλπ., ἐγκατελείφθη ὅμως ἐπειδὴ ἤτο ἐκρηκτικόν. Σήμερον χρησιμοποιοῦνται πολλὰ εἶδη πλαστικῶν. Τὰ σημαντικώτερα ἐκ τῶν θερμοπλαστικῶν εἶναι τὰ κυτταρινικά, αἱ πολυολεφῖναι, τὰ βινυλικά, πολυστυρόλια, ἀκρυλικά, πολυαμίδια, πολυφορμαλδεῦδαι καὶ πολυκαρβονικά. Ἐκ τῶν θερμοστατικῶν χρησιμοποιοῦνται κυρίως τὰ φαινολικά, αἱ μελαμῖναι, τὰ φθοριοπαράγωγα, οἱ πολυεστέρες, αἱ ἐποξυρητῖναι καὶ αἱ σιλικόναι.

16.4) Παρασκευὴ τῶν πλαστικῶν.

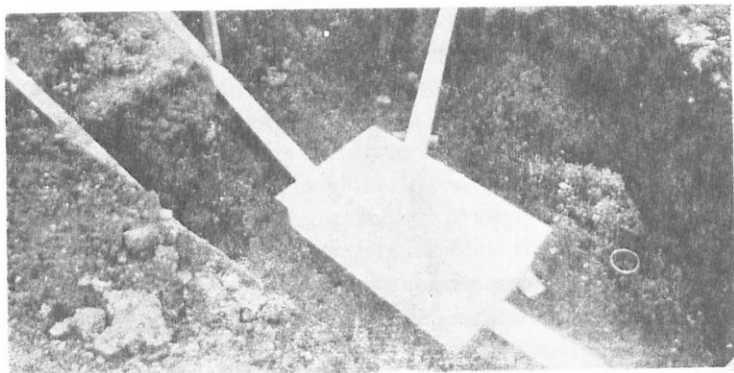
Τὰ πλαστικά εἶναι σώματα ἀποτελούμενα ἀπὸ μόρια μεγάλου μοριακοῦ βάρους (μέχρις 1.000.000), ὀνομαζόμενα μακρομόρια. Τὰ μακρομόρια αὐτὰ παράγονται διὰ τοῦ πολυμερισμοῦ χημικῶν ἐνώσεων περιεχόντων διπλοῦς δεσμοὺς ἢ περισσοτέρας τῆς μιᾶς χαρακτηριστικῆς ὁμάδας. Αἱ ἐνώσεις αὐταὶ ἀποτελοῦν τὰ μονομερῆ τῶν πλαστικῶν, ὑπὸ καταλλήλους δὲ συνθήκας, διὰ διασπάσεως τῶν διπλῶν δεσμῶν ἢ διὰ χημικῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ τῶν διαφορετικῶν των χαρακτηριστικῶν ὁμάδων καὶ ἀποβολῆς ὕδατος, ἐνοῦται μέγας ἀριθμὸς ἐξ αὐτῶν, σχηματιζομένων οὕτω τῶν μακρομορίων τοῦ πολυμεροῦς. Ἡ διαδικασία κατὰ τὴν ὁποίαν ἐνοῦνται ἀπλῶς πολλὰ ἐκ τῶν μορίων τῆς αὐτῆς ἐνώσεως διὰ διασπάσεως τῶν διπλῶν δεσμῶν καλεῖται πολυμερισμὸς προσθήκης ἐνῶ ὅταν εἶναι ἀπαραίτητος ἡ χημικὴ ἀντίδρασις μεταξὺ διαφορετικῶν ὁμάδων ἢ ἐνώσεων καὶ ἡ ἀποβολὴ ὕδατος, τότε ἡ διαδικασία καλεῖται πολυσυμπύκνωσις ἢ καὶ πολυμερισμὸς συμπυκνώσεως.

16.5) Κυτταρινοπλαστικά.

Είναι εκ των πρώτων χρησιμοποιηθέντων πλαστικών και υπάρχουν υπό πολλές μορφές, ως τὰ πολυμερή τῆς αἰθυλικῆς κυτταρίνης, τῆς ὀξικῆς, τῆς καρβοξυμεθυλικῆς, τῆς ὀξικοβουτυρικῆς, κ. ἄ. Σήμερον ἡ χρῆσις των εἶναι περιορισμένη. Ἀναλόγως τῆς ἀκριβοῦς των συστάσεως χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν παρασκευὴν φωτογραφικῶν ταινιῶν, ταινιῶν μαγνητοφώνου, παιγνιδίων, στυλογράφων, καλλυντικῶν, βερνικίων, κ. ἄ.

16.6) Πολυολεφίνας.

Αἱ πολυολεφίνας (πολυαιθυλένιον καὶ πολυπροπυλένιον) παρασκευάζονται διὰ πολυμερισμοῦ τοῦ αἰθυλενίου ἢ προπυλενίου καὶ αποτελοῦν τὰ εὐρύτερον χρησιμοποιούμενα ἐξ ὅλων τῶν πλαστικῶν,



Σχῆμα 16.1. Βυτίον ἀποχετεύσεως ὀξίνων καὶ ἀλκαλικῶν ἐκροῶν ἐκ πολυαιθυλενίου.

λόγω τῆς ἀνθεκτικότητός των εἰς ὀξέα, βάσεις καὶ ὀργανικοὺς διαλύτας, τῆς μεγάλης ἀντιστάσεώς των εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα, κλπ. Χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν κατασκευὴν οἰκιακῶν σκευῶν, ἐπένδυσιν ἠλεκτρικῶν καλωδίων, διὰ πλαστικὰ δοχεῖα, φιάλας γάλακτος, κλπ.

16.7) Βινυλικά πλαστικά.

Τὸ κυριώτερον ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ *χλωριοῦχον πολυβινύλιον* (PVC), παρασκευαζόμενον διὰ πολυμερισμοῦ τοῦ *χλωριούχου βινυλίου* ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$). Ἔχει τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς ιδιότητες ὡς τὸ πολυαιθυλένιον, ἐπὶ πλέον δὲ καὶ πλήρη διαφάνειαν. Χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ τὴν παρασκευὴν πλαστικῶν ἀδιαβρόχων, παλτῶν, ὑποδημάτων, τσαντῶν, εἰς τὴν ἐπένδυσιν ἠλεκτροφόρων καλωδίων καὶ εἰς τὴν παραγωγὴν δίσκων γραμμοφώνου.

16.8) Πολυστερόλιον.

Τὸ πολυστερόλιον παρασκευάζεται διὰ πολυμερισμοῦ τοῦ *στυρολίου* (βλ. παρ. 14.9) καὶ θεωρεῖται ὡς ἓν ἐκ τῶν χρησιμωτέρων πλαστικῶν, διότι ἐκτὸς τῶν ἄλλων εἶναι σκληρὸν καὶ ἀνθεκτικόν, ἔχει ἐξαιρετικὴν λαμπρότητα καὶ διαφάνειαν καὶ δύναται νὰ λάβῃ πᾶν ἐπιθυμητὸν χροῶμα. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν κατασκευὴν παιγνιδίων, φωτεινῶν διαφημίσεων, τηλεφῶνων, ραδιοφῶνων, τηλεοράσεων, πλαστικῆς ὑάλου, σωλῆνων ἀποχετεύσεως, κ. ἄ.

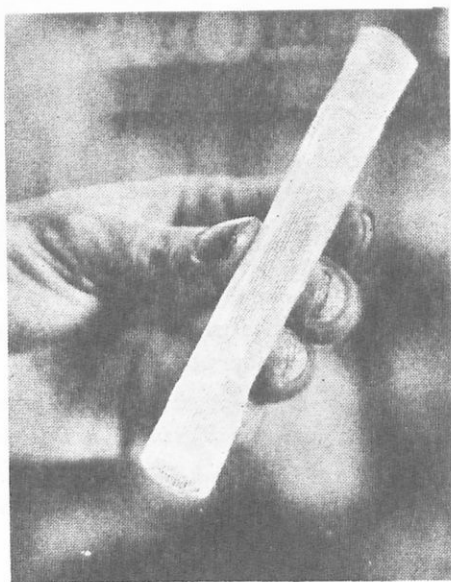
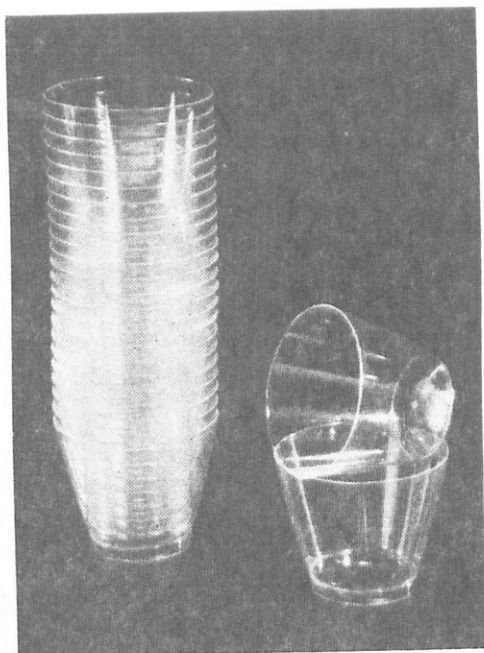
16.9) Ἀκρυλικά πλαστικά.

Τὰ πλαστικά αὐτὰ παράγονται διὰ τοῦ πολυμερισμοῦ τοῦ *μεθακρυλικοῦ ὀξέος* (βλ. παρ. 15.7) καὶ εἶναι παρόμοια τοῦ πολυστερολίου, ἀλλὰ πλέον διαφανῆ (καὶ πλέον ἀκριβᾶ). Ἡ διαφάνειά των (92% τῆς προσπιπτούσης ἀκτινοβολίας) εἶναι ἀκόμη μεγαλύτερα καὶ τῆς ὑάλου (90%), δι' αὐτὸ χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν κατασκευὴν φακῶν ὀμματουαλίων, μικροσκοπίων, παραθύρων οἰκιῶν καὶ κυρίως ἀεροπλάνων, κλπ. Ἐπίσης ἐξ αὐτῶν παρασκευάζονται αἱ πλαστικαὶ βαφαί, κουβέρται, χαλιά, τὰ φωτεινὰ σήματα, αἱ τεχνηταὶ ὀδοντοστοιχίαι, κ. ἄ. εὐρύτατα χρησιμοποιούμενα ἀντικείμενα.

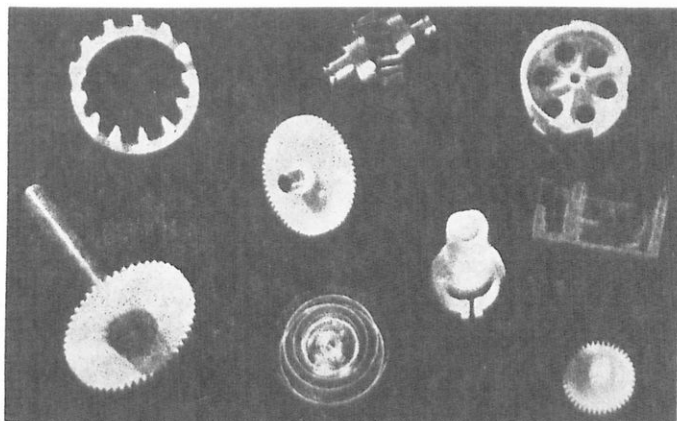
16.10) Πολυαμίδια.

Καλοῦνται κοινῶς καὶ *νάυλον* καὶ εἶναι προϊόντα πολυσυμπυκνώσεως τῶν ἀμινικῶν καὶ καρβοξυλικῶν ομάδων μιᾶς ἢ δύο δια-

Σχῆμα 16.3. Ποτήρια ἐκ πολυστυρολίου, μὲ κρυσταλλικὴν διαφάνειαν.



Σχῆμα 16.4. Τεχνητὸς οἰσοφάγος ἐξ ἀκρυλικοῦ πλαστικοῦ.

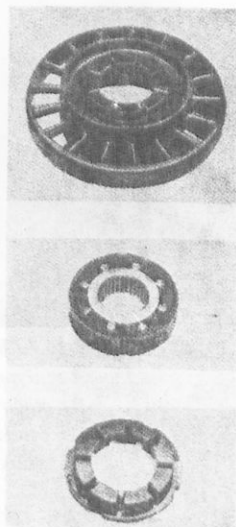


Σχήμα 16.5. Διάφορα αντικείμενα εκ νάβλον χρησιμοποιούμενα εις μηχανικὰς ἐφαρμογὰς.

φορητικῶν ἐνώσεων. Ἔχουν ἐξαιρετικὴν σκληρότητα καὶ ἀνθεκτικότητα, δι' αὐτὸ χρησιμοποιοῦνται διὰ μηχανικὰς ἐφαρμογὰς (ὀδοντωτοὺς τροχοὺς, κλπ.). Ἐκ τῶν πολυαμιδίων παράγονται ἐπίσης εἶδη ἐνδύσεως, σωλῆνες, διακόπται, ὀδοντόβουρτσαι, ὀμβρέλλαι, κλπ.

16.11) Φαινολικὰ πλαστικά.

Ἐκλήθησαν καὶ βακελίται ἐκ τοῦ ὀνόματος τοῦ ἐφευρέτου των *Bakeland* (προφ. Μπέηκλαντ) καὶ εἶναι ἐκ τῶν παλαιότερων πλαστικῶν. Τὰ φαινολικὰ ἐχρησιμοποιοῦντο περισσότερο παντὸς ἄλλου συνθετικοῦ μέχρι τῆς ἐποχῆς τοῦ Β' παγκοσμίου πολέμου, ὅπότε ἀνεπτύχθησαν τὰ νεώτερα πολυμερῆ. Κυρία χρῆσις των ἦτο διὰ τηλεφῶνα, διακόπτας, κλπ. Παρασκευάζονται βάσει τῆς

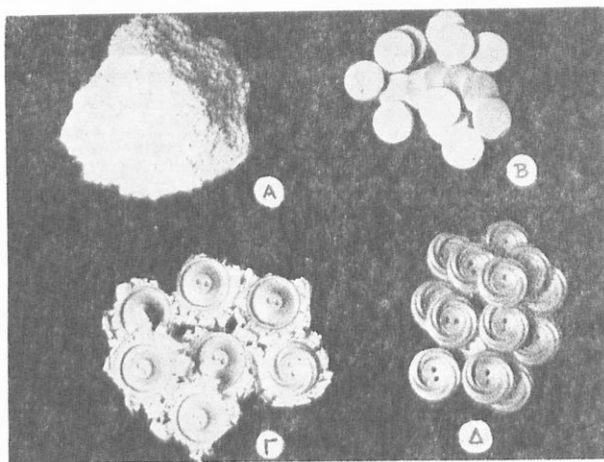


Σχήμα 16.6. Φαινολικὰ αντικείμενα χρησιμοποιούμενα εις κιβότια ταχυτήτων τῶν αὐτοκινήτων.

έξισώσεως 13.3 ἐκ τῆς φαινόλης καὶ τῆς φορμαλδεύδης. Δὲν χρησιμοποιοῦνται πολὺ σήμερον λόγῳ τοῦ μεγάλου εἰδικοῦ των βάρους καὶ τοῦ μαύρου χρώματός των, εἶναι ὅμως ἐκ τῶν εὐθηνότερων πλαστικῶν.

16.12) Μελαμίνοι.

Παρασκευάζονται διὰ τῆς πολυσυμπυκνώσεως τῆς φορμαλδεύδης καὶ τῆς ἀμινικῆς οὐσίας μελαμίνης, εἶναι δὲ ἐκ τῶν πλέον εὐχρήστων θερμοστατικῶν, παρουσιάζουσαι ἐξαιρετικὴν λαμπρό-



Σχῆμα 16.7. Κατασκευὴ πλαστικῶν κομβίων ἐκ μελαμίνης :

A : μίγμα πλαστικῆς κόνεως πρὸς ἐπεξεργασίαν.

B : πρόσληψις γενικοῦ σχήματος.

Γ : ἔτοιμον πρὸς καθαρισμόν.

Δ : τελικὸν προϊόν

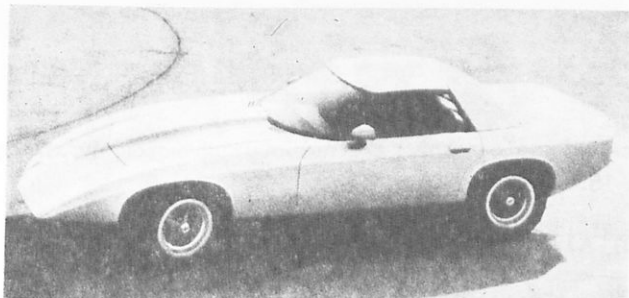
τητα καὶ δυνάμεναι νὰ βαφοῦν εἰς οἰανδήποτε ἀπόχρωσιν. Λόγῳ τῆς θερμικῆς καὶ μηχανικῆς των ἀνθεκτικότητος χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν κατασκευὴν πλαστικῶν πιάτων καὶ ἐπενδύσεων γραφείων (φορμάκια, κλπ.).

16.13) Τὰ φθοριοπαράγωγα.

Ταῦτα εἶναι φθοριομένα παράγωγα τοῦ αἰθυλενίου, τὰ ὁποῖα πολυμεριζόμενα παρέχουν θερμοστατικά σώματα μεγάλης σπουδαιότητας. Ἐπειδὴ ἀντέχουν εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας καὶ ἔχουν αὐτολιπαντικὰς ιδιότητες, χρησιμοποιοῦνται ὡς ἐπενδύσεις εἰς μηχανήματα, τηγάνια, κ. ἄ.

16.14) Πολυεστέρες.

Εἶναι καὶ αὐτοὶ θερμοστατικά, παραγόμενα κατὰ τὴν ἔστεροποίησην πολυσθενῶν ἀλκοολῶν μετὰ πολυβασικῶν ὀξέων. Ἐχουν ἐξαιρετικὰς μηχανικὰς ιδιότητες, δι' αὐτὸ καὶ χρησιμοποιοῦνται εἰς

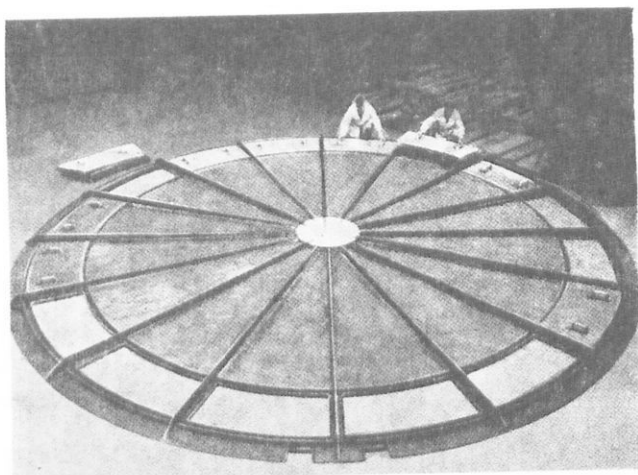


Σχῆμα 16.8. Ἐξωτερικὸν μέρος αὐτοκινήτου, κατασκευασθὲν ἐξ ὀλοκλήρου ἐκ βινυλικῶν πλαστικῶν καὶ πολυεστέρων.

τὴν κατασκευὴν τῶν ἐξωτερικῶν τμημάτων αὐτοκινήτων, πλοίων, κ. ἄ. Ἐπίσης, ἀποτελοῦν μαζὺ μὲ τὰ πολυαμίδια τὰς εὐρύτερον χρησιμοποιουμένας συνθετικὰς ὑφαντικὰς ὕλας, αἱ ὁποῖαι πλένονται καὶ στεγνώνουν εὐκόλως, δὲν ἀπαιτοῦν σιδέρωμα, κλπ.

16.15) Ἐποξυρητῖναι.

Ἄν καὶ αἱ ἐποξυρητῖναι εἶναι ἐκ τῶν νεωτάτων πλαστικῶν, ἐν τούτοις ἡ χρῆσις των εἶναι λίαν διαδεδομένη. Χρησιμοποιοῦνται ὡς τὰ πλέον ἀνθεκτικὰ βερνίκια καὶ συγκολλητικὰ τὰ ὁποῖα ὑπάρχουν,



Σχήμα 16.9. Κάλυμμα χημικής δεξαμενής ἐξ ἐποξυρητίνης ἐνισχυμένης δι' ἰνῶν βάλου.

καὶ παρασκευάζονται διὰ τῆς πολυσυμπυκνώσεως διφαινόλης -Α (παρ. 15.4) καὶ ἐπιχλωροϋδρίνης.

16.16) Ἄλλα νέα πλαστικά.

Συνεχῶς παράγονται καὶ νέα πλαστικά ἐνώσεις μὲ ὀλονὲν βελτιουμένας ιδιότητες. Μέχρι στιγμῆς τὰ νεώτερα εἶναι αἱ σιλικόναι (ἐνώσεις τοῦ πυριτίου χρησιμοποιούμεναι ὡς ἐλαστομερῆ, συγκαλλητικά καὶ λιπαντικά), αἱ πολυφορμαλδεϋδαί (προερχόμεναι ἐκ τοῦ πολυμερισμοῦ τῆς φορμαλδεϋδης καὶ χρησιμοποιούμεναι εἰς ἀντικατάστασιν τῶν μετάλλων λόγῳ τῆς ἐκπληκτικῆς τῶν ἀντοχῆς εἰς παραμορφωτικὰς δυνάμεις), τὰ πολυκαρβονικά (διαφανῆ πλαστικά μεγάλης ἀντοχῆς καὶ σκληρότητος), τὰ πολυβουταδιένια, αἱ πολυχλωροαιθέρες, καὶ πολλὰ ἄλλα.

ΡΥΠΑΝΣΙΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

17.1) Γενικά.

Εἰς ὅλας σχεδὸν τὰς διαδικασίας παραγωγῆς καὶ χρήσεως τῶν βιομηχανικῶν οὐσιῶν καὶ ἀντικειμένων, λαμβάνει χώραν καὶ ἡ παραγωγή ἀνεπιθυμητῶν, ἀχρήστων καὶ βλαβερῶν καταλοίπων ἐκ τῶν ὁποίων πρέπει νὰ ἀπαλλαγῶμεν. Τοιαῦται οὐσίαι ἐκλύονται ὄχι μόνον ἐκ τῶν ἐργοστασίων, ἀλλὰ κυρίως ἐκ τῶν συγχρόνων ἀντικειμένων τῆς καθημερινῆς μας ζωῆς : θερμοαστρῶν, αὐτοκινή-



Σχήμα 17.1. Αἱ κυριότεραι πηγαὶ ἀτμοσφαιρικῆς ρυπάνσεως.

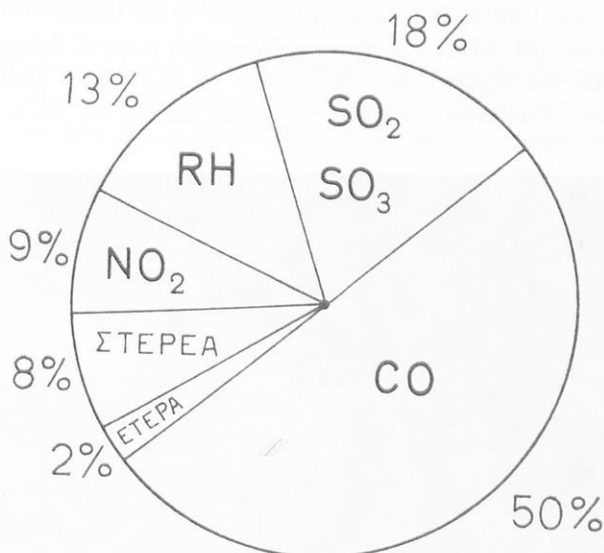
των, αεροπλάνων, κλπ. Πρὸς ἀπαλλαγὴν μας ἀπὸ αὐτάς, αἱ ὡς ἄνω οὐσίαι διαχέονται ἐντὸς τῆς ἀτμοσφαιρας ἢ ἀπορρίπτονται ὡς ἔχουν εἰς τὰς θαλάσσας, τὰς λίμνας, τοὺς ποταμούς καὶ τὴν ξηράν. Τοῦτο ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ρύπανσιν τοῦ περιβάλλοντος, ἀποτελεῖ δὲ σήμερον τὴν πλέον ἐπικίνδυνον ἀπειλὴν κατὰ τῆς ἀνθρωπότητος, διότι, λόγῳ τῆς εἰς παγκόσμιον κλίμακα τεραστίας ἐκβιομηχανίσεως, λαμβάνει χώραν ἀνεπανόρθωτος δηλητηρίασις τοῦ ἀέρος, τοῦ ὕδατος, τοῦ ἐν γένει φυσικοῦ περιβάλλοντος καὶ τῶν ἐντὸς αὐτοῦ ἐμβίων ὄντων.

17.2) Εἶδη ρυπάνσεως.

Βασικῶς ὑπάρχουν τρία κύρια εἶδη ρυπάνσεως τοῦ περιβάλλοντος: α) ρύπανσις τοῦ ἀέρος (ἢ τῆς ἀτμοσφαιρας) ἐκ τῶν ἐντὸς αὐτοῦ διαχεομένων ἀκαθαρσιῶν, β) ρύπανσις τοῦ ὕδατος (θαλασσῶν, λιμνῶν, ποταμῶν) ἐκ τῶν ἐντὸς αὐτοῦ ἀπορριπτομένων οὐσιῶν καὶ γ) ρύπανσις ἐκ στερεῶν ἀπορριμμάτων. Ὑπάρχουν καὶ ἄλλα εἶδη ζημιῶν ἐπὶ τοῦ περιβάλλοντος, διὰ τὰ ὅποια ὁ ὅρος «ρύπανσις» χρησιμοποιεῖται μεταφορικῶς καὶ χάριν ὁμοιομορφίας μετὰ τῶν ἄλλων κατηγοριῶν, ὡς π.χ. ἡ θερμικὴ καὶ ἡ ἀκουστικὴ ρύπανσις.

17.3) Ῥύπανσις τοῦ ἀέρος.

Ἡ ρύπανσις τοῦ ἀέρος προκαλεῖται ἐκ τῆς διοχετεύσεως ἐντὸς αὐτοῦ τῶν βλαβερῶν ἢ καὶ δηλητηριωδῶν προϊόντων τῆς καύσεως διαφόρων οὐσιῶν εἰς χημικὰ καὶ θερμοηλεκτρικὰ ἐργοστάσια, κινητῆρας αὐτοκινήτων καὶ αεροπλάνων, κλπ. Ἡδὴ ἀπὸ τοῦ ἔτους 1967 ἡ κυβέρνησις τῶν Η.Π.Α. ἀπεφάσισεν ὅτι μέχρι τοῦ 1976 τὸ ἀργότερον, τὰ καυσαέρια ἐκ τῶν αὐτοκινήτων καὶ ἐργοστασίων πρέπει νὰ ἔχουν μειωθῆ κατὰ 90 %! Τὰ κυριώτερα ἐκ τῶν δηλητηριωδῶν τούτων καυσαερίων, ὡς καὶ ἡ εἰς τὰς Η.Π.Α.



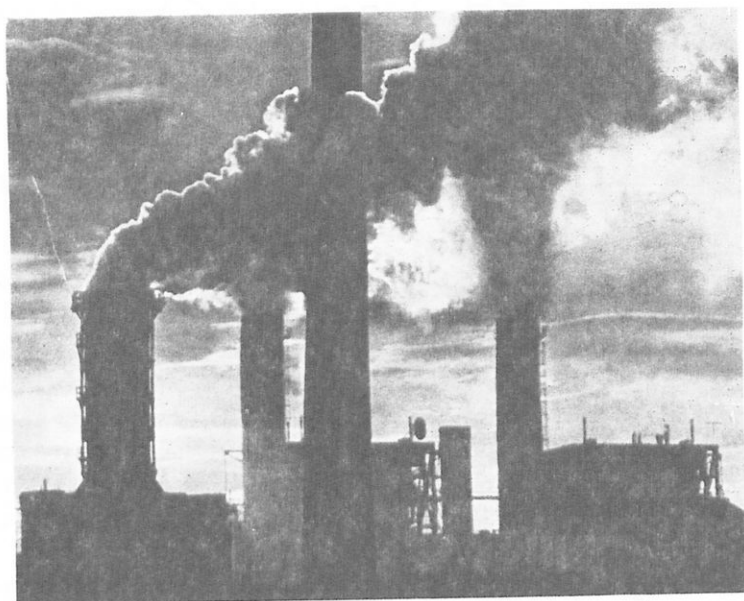
Σχήμα 17.2. Αί κυριότεραι ουσίαι ρυπάνσεως τοῦ ἀέρος.

ἀνωτάτη ἐπιτρεπομένη ποσότης αὐτῶν (εἰς μέρη βάρους ἐντὸς ἑνὸς ἑκατομμυρίου μερῶν βάρους ἀέρος), εἶναι τὰ κάτωθι:

(1) Ὁξειδία τοῦ θείου	0,03
(2) Μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος	9,00
(3) Ὑδρογονάνθρακες	0,24
(4) Ὁξειδία τοῦ ἀζώτου	0,05

Πρὸς ἔλεγχο τῆς ρυπάνσεως τοῦ ἀέρος, τὰ παραγόμενα καυσαέρια ὑποβάλλονται εἰς φυσικὸν καὶ χημικὸν καθαρισμόν. Ὁ φυσικὸς καθαρισμὸς πραγματοποιεῖται διὰ φυγοκεντρικῶν, ἠλεκτροστατικῶν ἢ ἐκπλυστικῶν μεθόδων, διὰ τῶν ὁποίων ἐπιτυγχάνεται ἡ ἀπομάκρυνσις τῶν κόκκων τῶν στερεῶν σωματιδίων (στάχται, ἄνθραξ, μεταλλικαὶ καὶ ἄλλαι κόνεις, κλπ.). Ὁ χημικὸς καθαρισμὸς ἀποσκοπεῖ εἰς τὴν ἐξουδετέρωσιν τῶν ὡς ἄνω δηλητηριωδῶν ἀερίων. Κατ' αὐτὸν τὰ ὀξειδία τοῦ θείου μετα-

τρέπονται εις CaSO_4 δια προσθήκης CaO , ἢ εις θεικὸν ὀξύ δι' ἀντιδράσεως μεθ' ὕδατος, ἢ προσροφῶνται ὑπὸ ἐνεργοῦ ἀνθρακος. Τὰ ὀξειδία τοῦ ἄζωτου, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ κυριώτερον εἶναι τὸ μονοξείδιον, ἀνάγονται συνήθως τῇ χρήσει καταλύτου ἐκ λευκο-



Σχῆμα 17.3. Τὰ ἐργοστάσια ἀποτελοῦν σημαντικὴν πηγὴν ρυπάνσεως τοῦ περιβάλλοντος.

χρῆστου πρὸς ἄζωτον. Οἱ ὑδρογονάνθρακες, τέλος, καὶ τὸ μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος καίονται πρὸς CO_2 καὶ ὕδωρ. Ὁπτικὸν κριτήριον τῆς ἀποτελεσματικότητος τοῦ καθαρισμοῦ τῶν καυσασέριων ἀποτελεῖ τὸ χρῶμα τοῦ ἐκφεύγοντος καπνοῦ: τὸ λευκὸν ὑποδηλοῖ παρουσίαν τῶν καθαρῶν ἀερίων CO_2 καὶ ὕδρατμῶν, τὸ στακτόχρουν ἢ μαῦρον μεγάλης ποσότητος ἀνθρακος, τὸ δὲ καστανόφαιον ἢ πορτοκαλλόχρουν παρουσίαν ὀξειδίων τοῦ ἄζωτου, μεταλλουργικῶν κόνεων, κ.ἄ.

17.4) Ρύπανσις τοῦ ὕδατος.

Ἡ ρύπανσις τοῦ ὕδατος εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς διοχετεύσεως εἰς τὴν πλησιεστέραν θάλασσαν, λίμνην ἢ ποταμὸν τῶν περιεχομένων τῶν βιομηχανικῶν καὶ δημοτικῶν ὀχετῶν, χωρὶς αὐτὰ νὰ



Σχῆμα 17.4. Ῥύπανσις τοῦ ὕδατος ἐκ στερεῶν ἀπορριμμάτων.

ἔχουν ὑποστῆ τὸν ἀπαιτούμενον καθαρισμὸν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν βλαβερῶν τῶν οὐσιῶν. Διὰ τῆς ρυπάνσεως τοῦ ὕδατος προκαλοῦνται σημαντικαὶ βλάβαι καὶ εἰς τοὺς ὑδροβίους ὀργανισμούς. Ἐντὸς μεγάλου ποσοστοῦ ἰχθύων παρὰ τὰς βιομηχανικὰς περιοχὰς ἔχουν εὐρεθῆ ποσότητες τοῦ λίαν δηλητηριώδους ὑδραργύρου, αἱ ὁποῖαι φυσικὰ μεταφέρονται ἐντὸς τοῦ ἀνθρωπίνου ὀργανισμοῦ κατὰ τὴν βρωσιν τῶν ἰχθύων τούτων. Μία ἄλλη μορφή ρυπάνσεως τοῦ ὕδατος προκαλεῖται ἐκ τῶν μεγάλων ποσοτήτων φωσφορικῶν ἀλάτων τὰ ὁποῖα διοχετεύονται ἐντὸς αὐτοῦ ἐκ τῶν ἐκπλυμάτων τῶν συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν. Τὰ ἄλατα ταῦτα ἐπιταχύνουν εἰς ἀσύλληπτον βαθμὸν τὴν αὔξησιν τῶν φυκῶν, τὰ ὁποῖα κυριολεκτικῶς κατακυριεύουν καὶ «σπνίγουν» τὴν ὑδατίνην περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκονται. Ἡ λίμνη Μίσιγχαν παρὰ τὰς ὄχθας τῆς ὁποίας εὐρίσκονται αἱ μεγάλαι πόλεις Σικάγον καὶ Μιλουόκη, θεωρεῖται ἤδη γεωλογικῶς νεκρὰ ἐξ αἰτίας τοῦ ὡς ἄνω φαινομένου!

Πρὸς ἔλεγχον τῆς ρυπάνσεως τοῦ ὕδατος, τὰ περιεχόμενα τῶν ὀχετῶν πρέπει, προτοῦ διοχετευθῶν εἰς αὐτὰ, νὰ ὑποστοῦν φυσικόν, χημικόν καὶ βιολογικόν καθαρισμόν. Κατὰ τὸν φυσικόν καθαρισμὸν ἐπέρχεται ἀπομάκρυνσις τῶν στερεῶν οὐσιῶν διὰ καθιζήσεως, διηθήσεως ἢ ἐπιπλεύσεως. Αἱ ὄξινοι καὶ βασικαὶ οὐσῖαι ἀπομακρύνονται κατὰ τὸν χημικόν καθαρισμὸν διὰ προσθήκης CaO , NaOH , NH_3 (διὰ τὰς ὄξινους) καὶ H_2SO_4 , CO_2 , ἢ HCl (διὰ τὰς ἀλκαλικὰς). Αἱ ἀνεπιθύμητοι ὀργανικαὶ οὐσῖαι ἐξουδετεροῦνται δι' ὀξειδώσεως μετ' ὄζοντος, ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, καὶ ἄλλων ὀξειδωτικῶν μέσων. Τέλος, κατὰ τὸν βιολογικόν καθαρισμὸν, προστίθενται ἀερόβιοι ἢ ἀναερόβιοι μικροὀργανισμοί, οἱ ὁποῖοι διασποῦν τὰ ἀπορρίμματα εἰς ὕδωρ, διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, μεθάνιον κ.ἄ.

17.5) Ῥύπανσις ἐκ στερεῶν ἀπορριμμάτων.

Τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν τῶν βιομηχανικῶν καὶ οἰκιακῶν λυμάτων εἶναι στερεά. Ἐὰν ἅπαντα ἀπερρίπτοντο ὡς ἔχουν, τότε ἐντὸς μερικῶν δεκαετιῶν ὁ πλανῆτης μας θὰ εἶχε κατακλυσθῆ ὑφ'

ἄλων αὐτῶν. Διὰ τὸν λόγον αὐτόν, ἡ χημικὴ βιομηχανία προσπαθεῖ εἴτε νὰ τὰ μετατρέψῃ εἰς χρήσιμα προϊόντα, εἴτε νὰ τὰ καύσῃ (μὲ σύγχρονον καθαρισμὸν τῶν παραγομένων ἀερίων πρὸς ἔλεγχον τῆς ρυπάνσεως τῆς ἀτμοσφαιρας), εἴτε τέλος, ἐὰν αἱ ἀνωτέρω μέθοδοι δὲν εἶναι τεχνικῶς ἢ οἰκονομικῶς ἐφικταί, νὰ τὰ περιορίσῃ ὅσον τὸ δυνατόν εἰς ὄγκον καὶ νὰ τὰ θάψῃ εἰς ἀνεκμεταλλεύσιμους περιοχάς.

Ἐξ ἄλων τῶν στερεῶν λυμάτων τὸ μεγαλύτερον πρόβλημα παρουσιάζουν τὰ πλαστικά, διότι ἀποτελοῦν σημαντικὸν ποσοστὸν τῶν ἐν γένει ἀπορριμμάτων, καταλαμβάνουν μεγάλον ὄγκον ἐν σχέσει πρὸς τὸ βῆρος των, καὶ ἰδιαιτέρως διότι δὲν διασπῶνται διὰ τῆς ὀξειδώσεως ἢ τῶν μικροοργανισμῶν, ὡς τὰ περισσότερα ἄλλα ἀπορρίματα. Διὰ μιᾶς νεωτάτης μεθόδου δύναται τὸ μίγμα τῶν ἐντὸς τῶν ἀπορριμμάτων διαφόρων πλαστικῶν νὰ ἐπανατακῆ καὶ μετὰ προσθήκην ἄλλων οὐσιῶν νὰ παράσῃ χρήσιμα πλαστικά σώματα. Ἡ μέθοδος τῆς καύσεως εἶναι μὲν ἀκριβὴ ἐξ αἰτίας τῶν ἀπαραιτήτων ἐγκαταστάσεων καθαρισμοῦ τῶν παραγομένων ἀερίων, ἔχει ὅμως τὸ πλεονέκτημα ὅτι ἐκ τῆς παραγομένης θερμότητος δύναται νὰ ληφθοῦν μεγάλαι ποσότητες ἀτμοῦ πρὸς χρῆσιν εἰς τὴν κίνησιν ἀτμοστροβίλων.

17.6) Θερμικὴ ρύπανσις.

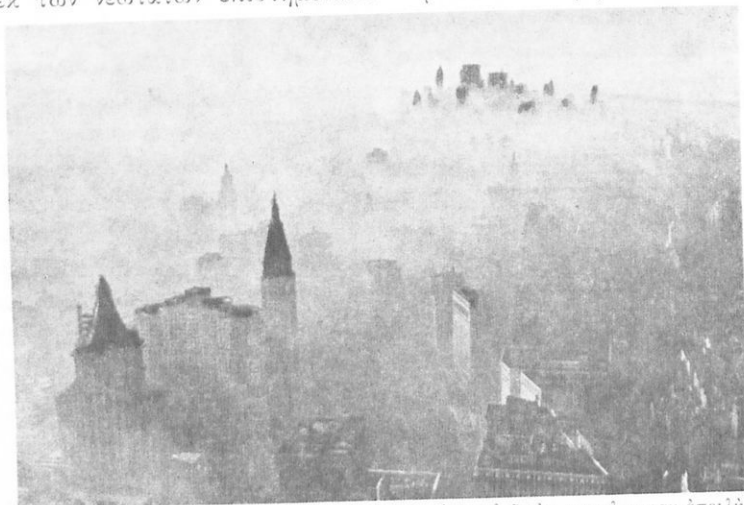
Ὡς ἐλέχθη καὶ εἰς τὴν παράγραφον 17.2, ὁ ὅρος «ρύπανσις» χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μόνον κατ' ἀναλογία μετὰ τῶν ἀνωτέρω ἀναφερθέντων εἰδῶν ρυπάνσεως τοῦ περιβάλλοντος. Εἰς τὴν πραγματικότητά, ἐννοοῦμεν τὴν θερμικὴν μεταβολὴν τοῦ φυσικοῦ μας περιβάλλοντος τὴν προκαλουμένην ἐκ τῶν χημικῶν καταλοίπων, ἰδιαιτέρως μάλιστα ὑπὸ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Τὸ ἀέριον τοῦτο δὲν εἶναι δηλητηριῶδες, δι' αὐτὸν δὲ τὸν λόγον δὲν ὑπάρχουν περιορισμοὶ εἰς τὴν ἀπόρριψίν του ἐντὸς τῆς ἀτμοσφαιρας. Τεράστια ποσὰ CO_2 ἐκλύονται εἰς τὸν ἀέρα ἐκ τῶν χημικῶν ἐργοστασιῶν, αὐτοκινήτων, ἀεροπλάνων κ.ἄ. Συνεχεῖς μετρήσεις τῆς μέσης γήινης θερμοκρασίας ἀπεκάλυψαν ὅτι αὕτη ἔχει ἀνέλθει κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη καὶ ὅτι ἡ ἄνοδος αὕτη



συμβαδίζει με την αύξηση του ποσοστού του CO_2 εις την ατμοσφαιραν. Τοῦτο ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τὸ ἀέριον αὐτὸ συμπεριφέρεται ὡς τὰ ὑάλινα τοιχώματα ἐνὸς θερμοκηπίου : ἀφ' ἑνὸς μὲν τὴν ἡλιακὴν ἀκτινοβολίαν νὰ διέλθῃ δι' αὐτοῦ καὶ νὰ θερμάνῃ τὴν γῆν, χωρὶς ὅμως νὰ ἐπιτρέπῃ εἰς τὴν παραγομένην θερμότητα νὰ διαχυθῇ εἰς τὸ διάστημα, με ἀποτέλεσμα νὰ ἀνέρχεται σταθερῶς ἢ μέσθι θερμοκρασία τοῦ πλανήτου μας. Κατὰ τοὺς ὑπολογισμοὺς τῶν ἐπιστημόνων, ἐὰν ἡ διαδικασία αὐτὴ συνεχισθῇ κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον, τότε ἐντὸς τοῦ ἐπομένου αἰῶνος θὰ ἔχῃ ταχῆ τὸσαύτη ποσότης πολικῶν πάγων ὥστε νὰ ἐξαφανισθοῦν ὑπὸ τὸ ὕδωρ πᾶσαι αἱ παραλιακαὶ πόλεις τοῦ κόσμου ! Βλέπομεν ἐπομένως, ὅτι ἀκόμη καὶ τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακὸς δὲν εἶναι ἀκίνδυνον διὰ τὸ περιβάλλον μας, ἀλλ' ἀντιθέτως δύναται νὰ προκαλέσῃ τρομακτικὰς καταστροφὰς εἰς τὸν πλανήτην μας.

17.7) Συμπεράσματα.

Ὁ ἔλεγχος τῆς ρυπάνσεως τοῦ περιβάλλοντος ἀποτελεῖ ἐν ἐκ τῶν νεωτάτων ἐπιστημονικῶν θεμάτων. Ἀκόμη καὶ εἰς τὸ



Σχῆμα 17.5. Ἡ ρύπανσις τοῦ περιβάλλοντος ἀποτελεῖ τὴν μεγαλύτεραν ἀπειλήν κατὰ τοῦ ἀνθρώπου. Εἰς τὴν φωτογραφίαν, μία ἄποψις τῆς μολυσμένης ἀτμοσφαιρας τῆς Νέας Ὑόρκης.

πλέον βιομηχανικῶς προηγμένον κράτος τοῦ κόσμου, τὰς Η.Π.Α., ἡ ἔναρξις τῶν μέτρων ἐλέγχου δὲν ἔχει προγραμματισθῆ παρὰ μόνον μετὰ τὸ ἔτος 1976. Ἐν τούτοις, ἡ σημασία τοῦ ζητήματος αὐτοῦ εἶναι τοσοῦτον ἀποφασιστικὴ ὥστε τὰ λαμβανόμενα μέτρα θὰ πρέπει νὰ εἶναι δραστηκώτατα πρὸς ἐξασφάλισιν τῆς ἐπιβιώσεως τοῦ ἀνθρωπίνου γένους. Ἡ ἑνωσις Ἀμερικανῶν Χημικῶν ἔχει παρομοιάσει τὴν γῆν μὲ ἓν διαστημόπλοιον ταξιδεῦον ἐντὸς τοῦ σκοτεινοῦ, παγωμένου, ἐχθρικοῦ κενοῦ τοῦ ἀχανοῦς διαστήματος. Τὰ ἐφόδια τοῦ διαστημοπλοίου τούτου — ἀήρ, ὕδωρ, καύσιμα καὶ θρεπτικαὶ οὐσίαι — εἶναι περιορισμένα. Μόνον λοιπὸν δι' αὐστηροῦ ἐλέγχου καὶ μακροπνοῦ προγραμματισμοῦ θὰ δυνηθῇ τὸ διαστήμαπλοιον τοῦτο νὰ φθάσῃ εἰς τὸν προορισμὸν του — τὴν πραγμάτωσιν τῶν πεπωμένων τοῦ ἀνθρωπίνου γένους!

ΜΕΡΟΣ Ε΄

ΟΡΓΑΝΙΚΑΙ ΟΥΣΙΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΗΜΑΣΙΑΣ

Ἡδῆ, εἰς τὸ 15ον κεφάλαιον ἔχει ἐξετασθῆ μία σπουδαία κατηγορία θρεπτικῶν οὐσιῶν, τὰ λίπη καὶ ἔλαια. Αἱ δύο ἕτεραι κατηγορίαι θρεπτικῶν οὐσιῶν ἀποτελοῦν τὸ ἀντικείμενον τῶν κεφαλαίων 18 καὶ 19, τὰ ὅποια ἀσχολοῦνται μὲ τοὺς ὕδατάνθρακας καὶ τὰς πρωτεΐνας, ἀντιστόιχως. Οἱ ὀργανικοὶ βιοκαταλῦται (βιταμῖναι, ὁρμόναι, ἔνζυμα), οὐσίαι ἀπαραίτητοι διὰ τὸν ἄνθρωπον, ἐξετάζονται εἰς τὸ 20ὸν κεφάλαιον. Τέλος, τὸ 21ον κεφάλαιον περιγράφει οὐσίας χρησιμοποιουμένας εἰς τὴν φαρμακευτικὴν, ὡς τὰ ἀλκαλοειδῆ καὶ τὰ χημειοθεραπευτικά.

ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΩΣΙΜΗΣ ΑΝΑΓΚΗΣ
ΣΧΗΜΑΤΑ

Το παρόν έγγραφο περιγράφει τα σχέδια που έχουν υλοποιηθεί ή προγραμματίζονται να υλοποιηθούν στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίωσιμης Ανάγκης» για την περίοδο 2000-2006. Η υλοποίηση των σχεδίων αυτών θα συμβάλει στην ανάπτυξη της εκπαίδευσης και της δια βίωσιμης μάθησης, καθώς και στην προώθηση της κοινωνικής αλληλεγγύης και της ισότητας.

ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

18.1) Γενικά.

Οί υδατάνθρακες αποτελοῦν μαζὺ μὲ τὰ λιπίδια καὶ τὰς πρωτεΐνας τὰς τρεῖς μεγάλας τάξεις τῶν θρεπτικῶν οὐσιῶν. Οἱ υδατάνθρακες (ἢ γλυκίδια) εἶναι ἐνώσεις λίαν διαδεδομέναι εἰς τὴν φύσιν, ἰδιαιτέρως μάλιστα εἰς τὰ φυτὰ ὑπὸ τὴν μορφήν τῆς κυτταρίνης. Τὸ ὄνομά των ἐλήφθη ἀπὸ τὸ γεγονός ὅτι εἰς πολλοὺς ἀντιπροσώπους των, τὸ περιεχόμενον ὕδρογόνον εὐρίσκεται εἰς τὴν αὐτὴν ἀναλογίαν μετὰ τοῦ ὀξυγόνου ὡς καὶ εἰς τὸ ὕδωρ, δηλαδὴ 2 : 1, δι' αὐτὸν δὲ τὸν λόγον ἐθεωρήθησαν ἀρχικῶς ὡς ἐνώσεις ἄνθρακος καὶ ὕδατος. Τοῦτο δὲν ἀληθεύει γενικῶς, διότι ὑπάρχουν ἀντιπρόσωποι ὡς π.χ. αἱ μεθυλοπεντόζαι ($C_6H_{12}O_5$) εἰς τὰς ὁποίας τὰ δύο αὐτὰ στοιχεῖα εὐρίσκονται εἰς ἀναλογίαν διάφορον τοῦ 2 : 1.

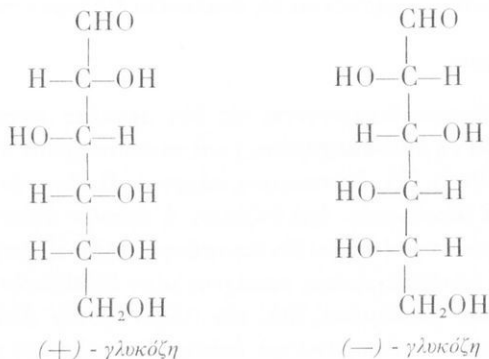
18.2) Ταξινόμησις.

Οἱ υδατάνθρακες διακρίνονται εἰς δύο μεγάλας κατηγορίας, τὰ ἀπλᾶ σάκχαρα (ἢ μονοσακχαρίτας) καὶ τὰ διασπώμενα σάκχαρα (ἢ πολυσακχαρίτας). Τὰ διασπώμενα σάκχαρα ἔλαβον τὴν ὀνομασίαν αὐτὴν διότι ὑδρολύονται ὑπὸ ἐνζύμων ἢ ἀραιῶν ὀξέων, παρέχοντα μονοσακχαρίτας, οἱ ὁποῖοι δὲν διασπῶνται πλέον εἰς ἀπλούστερα σάκχαρα. Οἱ μονοσακχαρίται περιέχουν μίαν ἀλδεϋδικὴν ἢ μίαν κετονικὴν ὁμάδα, καλούμενοι διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἀλδόζαι ἢ κετόζαι ἀντιστοίχως. Διακρίνονται ἐπίσης ὡς πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ὀξυγόνων των εἰς τριόζας, τετρόζας κ.ο.κ. Αἱ κυριώτεραι ἐνώσεις τῆς τάξεως τῶν μονοσακχαριτῶν εἶναι αἱ ἀλδοεξόζαι γλυκόζη καὶ γαλακτόζη καὶ ἡ κετοεξόζη φρουκτόζη, ἅπασαι ἔχουσαι μοριακὸν τύπον $C_6H_{12}O_6$.

Οί πολυσακχαρίται διακρίνονται εις τούς σακχαροειδεῖς (ἢ ὀλιγοσακχαρίτας) καὶ τούς μὴ σακχαροειδεῖς. Οἱ πρῶτοι ἐξ αὐτῶν ἀποτελοῦν ἀνυδριτικά παράγωγα μικροῦ ἀριθμοῦ ἀπλῶν σακχάρων (συνηθέστερον δύο) καὶ ἔχουν τὰς αὐτὰς ιδιότητες ὡς οἱ μονοσακχαρίται, εἶναι δηλαδὴ σώματα κρυσταλλικά, εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ καὶ μὲ γλυκεῖαν γεῦσιν. Κυριώτεροι ἀντιπρόσωποι τῶν δισακχαριτῶν εἶναι τὸ καλαμοσάκχαρον, τὸ γαλακτοσάκχαρον καὶ ἡ μαλτόζη, ἐνώσεις κοινοῦ μοριακοῦ τύπου $C_{12}H_{22}O_{11}$. Οἱ πολυσακχαρίται ἀντιθέτως, εἶναι πολυμερῆ μεγάλου μοριακοῦ βάρους, ἄμορφα, ἀδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ καὶ μὴ ἔχοντα γλυκεῖαν γεῦσιν. Σημαντικώτεροι ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ ἄμυλον, τὸ γλυκογόνον καὶ ἡ κυτταρίνη, τῶν ὁποίων ὁ μοριακὸς τύπος εἶναι $(C_6H_{10}O_5)_x$.

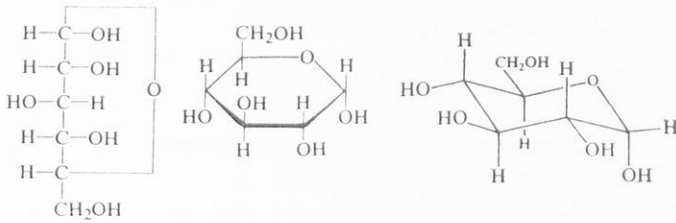
18.3) Γλυκόζη.

Ἡ γλυκόζη, ὡς καὶ ὅλα τὰ μονοσάκχαρα, ἀποτελεῖται ἀπὸ μίγμα δύο ἐναντιομερῶν, ὡς διαθέτουσα ἐν ὀπτικῶς ἀσύμμετρον ἄτομον ἄνθρακος. Ὁ συντακτικὸς τύπος τῆς δεξιοστρόφου καὶ ἀριστεροστρόφου γλυκόζης παρίσταται κατωτέρω.



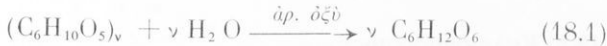
Παρατηρήθη ὅμως ὅτι καὶ ἡ γλυκόζη, ἀλλὰ καὶ τὰ ὑπόλοιπα ἀπλά σάκχαρα, παρουσιάζουν ὀρισμένες χημικὰς καὶ ὀπτικὰς ιδιότητας, αἱ ὁποῖαι ἐξηγοῦνται μόνον διὰ τῆς παραδοχῆς ὅτι τὸ

μόριόν των υφίσταται υπό δύο ισομερείς μορφάς, αί όποίαι σχηματίζουν δακτύλιον. Ἡ κυκλική μορφή τῆς (+)—γλυκόζης, ὡς παρίσταται συνήθως καί ὡς ἐμφανίζεται στερεοχημικῶς, ἐμφαίνεται κατωτέρω.



Διάφοροι παραστάσεις τῆς κυκλικῆς μορφῆς τῆς (+)—γλυκόζης

Ἡ γλυκόζη παρασκευάζεται ἐκ τοῦ σταφυδογλεύκου (ἐξ οὗ καί σταφυλοσάκχαρον), ἥ συνήθως ἐκ τοῦ ἀμύλου διὰ βρασμοῦ μετ' ἀραιῶν ὀξέων:



Ἡ γλυκόζη εἶναι κρυσταλλικόν σῶμα γλυκείας γεύσεως. Ἡ γλυκόζη ἢ ἀπαντῶσα εἰς τήν φύσιν εἶναι ἡ δεξιόστροφος (+)—γλυκόζη, ὀνομαζομένη διὰ τὸν λόγον αὐτὸν καί δεξτρόζη. Αἱ χημικαὶ ιδιότητές τῆς εἶναι τυπικαὶ τῶν ἀπλῶν σακχάρων: εἶναι ἰσχυρότατον ἀναγωγικόν, ἀνάγον τὸ φελίγγειον ὑγρὸν πρὸς ἐρυθρὸν Ἴζημα Cu_2O καί ἀπελευθεροῦν ἄργυρον ἐκ τῶν διαλυμάτων του. Ἀναλόγως τῶν χρησιμοποιουμένων ἐνζύμων παρέχει κατὰ τὴν ζύμωσιν αἰθανόλην, ἀκετόνην κ.ἀ., ἐντὸς δὲ τοῦ ὄργανισμοῦ διασπᾶται πρὸς CO_2 καί H_2O καί υφίσταται γλυκόλυσιν παράγουσα γαλακτικὸν ὀξύ.

18.4) Φρουκτόζη.

Εἶναι ἡ σπουδαιότερα κετοεξόζη, ἀπαντᾶται δὲ εἰς τὸ μέλι, εἰς τὰς ὀπώρας (ἐξ οὗ καί ὀπωροσάκχαρον) κλπ. Ἡ φυσικὴ φρουκτόζη εἶναι τὸ ἀριστερόστροφον ἐκ τῶν ἐναντιομερῶν, (—)—φρου-

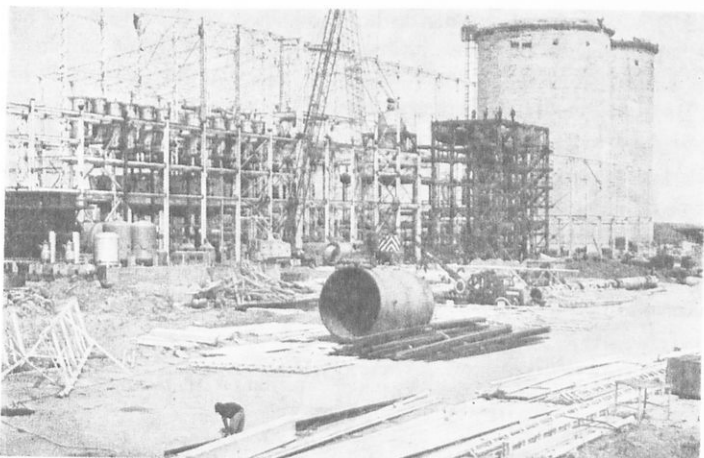
κτόζη. Έχει τās αὐτās φυσικās καί χημικās ιδιότητās ὡς ἡ γλυκόζη, ἐξαιρέσει τῶν ἀναγωγικῶν, παρασκευάζεται δὲ ἐκ τῆς ὑδρόλυσεως τοῦ καλαμοσακχάρου μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς ἐνωρίτερον κρυσταλλουμένης γλυκόζης. Ζυμοῦται καί αὕτη παρουσίᾳ ἐνζύμων, χρησιμοποιεῖται δὲ ὡς καί ἡ γλυκόζη εἰς τὴν ζαχαροπλαστικὴν, τὴν ποτοποιίαν, κλπ.

18.5) Δισακχαρίται.

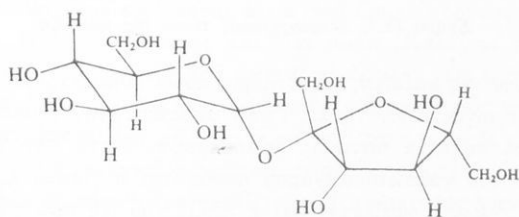
Οἱ σπουδαιότεροι ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ καλαμοσάκχαρον, ἡ μαλτόζη καί τὸ γαλακτοσάκχαρον. ἐκ τῶν ὁποίων αἱ δύο τελευταῖαι ἐνώσεις παρουσιάζουν ἀναγωγικὰς ιδιότητās ὡς ἔχουσαι ἐλευθέραν καρβονυλομάδα ἐνῶ τὸ καλαμοσάκχαρον εἶναι ἐνώσις μὴ ἀνάγουσα, διότι δὲν διαθέτει ἐλεύθερον καρβονύλιον. Ἔχουν τās ἰδίās φυσικās ιδιότητās ὡς καί τὰ μονοσάκχαρα, πρὸς τὰ ὁποῖα διασπῶνται δι' ἐπιδράσεως ὀξέων ἢ ἐνζύμων, ὑπὸτε δύνανται πλέον καί νὰ ζυμοθῶν.

18.6) Καλαμοσάκχαρον.

Εἶναι τὸ σπουδαιότερον καί πλέον διαδεδομένον ἐκ τῶν σακχάρων. Τὸ καλαμοσάκχαρον προκύπτει θεωρητικῶς ἐκ τῆς συνενώσεως ἐνὸς μορίου γλυκόζης μεθ' ἐνὸς φρουκτόζης ὑπὸ σύγχρονον ἀφαίρεσιν ὕδατος. Βιομηχανικῶς λαμβάνεται ἐκ τῶν σακχαροκαλάμων διὰ συμπίεσεως ἢ ἐκχυλίσεως καί ἀκολούθου διηθήσεως καί καθαρισμοῦ. Ἡ αὕτη διαδικασία ἀκολουθεῖται καί κατὰ τὴν παρασκευὴν καθαροῦ καλαμοσακχάρου ἐκ σακχαροτεύτλων εἰς τὴν Ἑλλάδα (ἰδιαίτερος εἰς Θεσσαλίαν, ὅπου ὑπάρχει σύγχρονον ἐργοστάσιον) καί εἰς ἄλλα μέρη ὅπου δὲν φύεται τὸ σακχαροκάλαμον. Τὸ μετὰ τὸν καθαρισμὸν ἀπομένον παχύρρευστον ὑγρὸν καλεῖται μελάσσα καί χρησιμοποιεῖται κυρίως ὡς τροφή ζῶων. Τὸ καλαμοσάκχαρον, μετὰ θέρμανσιν εἰς 160° C μετατρέπεται εἰς στερεὰν οὐσίαν, τὴν καραμέλλαν, καί εἰς ὑψηλότεραν θερμοκρασίαν εἰς τὴν χρωστικὴν καραμέλλαν, ἀμφότεραι τῶν ὁποίων χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ζαχαροπλαστικὴν. Τέλος, κατὰ τὴν ἐνζυματικὴν

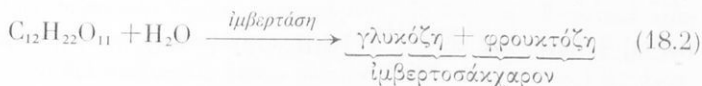


Σχήμα 18.1. Τὸ ὑπὸ ἀνέγερσιν ἐργοστάσιον σακχάρως εἰς Τοξότας Ξάνθης.



Σχήμα 18.2. Στερεοχημικός τύπος τοῦ καλαμοσακχάρου.

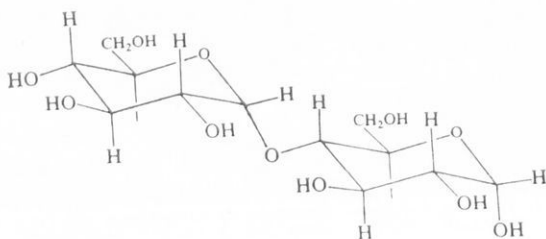
του ὑδρόλυσιν παρέχει μίγμα γλυκόζης καὶ φρουκτόζης, καλούμενον ἱμβερτοσάκχαρον (ἐκ τοῦ ἀγγλικοῦ invert = ἀναστρέφω) λόγω τῆς ἐπερχομένης στροφῆς τοῦ πεπολωμένου φωτός πρὸς τὰ ἀριστερά, ἐνῶ τὸ ἀρχικὸν καλαμοσάκχαρον εἶναι δεξιόστροφος ἔνωσις :



Ἡ χρῆσις του εἶναι τεραστία, διότι ἀποτελεῖ τὴν σπουδαιότεραν γλυκαντικὴν ὕλην. Τὸ ἱμβερτοσάκχαρον εἶναι καὶ αὐτὸ διαδεδομένον, εἰς τὴν φύσιν δὲ ἀποτελεῖ τὸ μέλι.

18.7) Μαλτόζη — γαλακτοσάχαρον.

Ἡ μαλτόζη προκύπτει ἐκ τῆς συνενώσεως δύο μορίων (+) — γλυκόζης, τὸ δὲ γαλακτοσάχαρον ἐξ ἑνὸς μορίου (+) — γλυκόζης καὶ ἑνὸς (+) — γαλακτόζης, ἀμφότερα ὑπὸ σύγχρονον ἀφαίρεσιν ἑνὸς μορίου ὕδατος. Ἡ μαλτόζη λαμβάνεται κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἐνζύμου διαστάση ἐπὶ ἀμύλου, ἐνῶ τὸ γαλακτοσάχαρον προκύπτει ἐκ τοῦ γάλακτος μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ λίπους καὶ

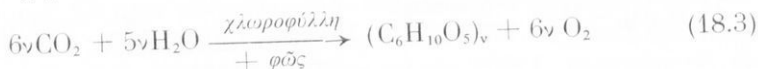


Σχῆμα 18.3. Στερεοχημικὸς τύπος τῆς μαλτόζης.

τῆς πρωτεΐνης καζεΐνης. Καὶ οἱ δύο αὐτοὶ δισακχαριῖται παρουσιάζουν ἀναγωγικὰς ιδιότητες, ἔχουν ἀσθενεστάτην γλυκεῖαν γεῦσιν καὶ εἶναι σώματα ὀπτικῶς δεξιόστροφα. Κατὰ τὴν γαλακτικὴν ζύμωσιν τοῦ γαλακτοσακχάρου παράγεται ἡ γιαούρτη, εἰς αὐτὴν δὲ τὴν ζύμωσιν ἀφείλεται καὶ ἡ πῆξις τοῦ μὴ προσφάτου γάλακτος.

18.8) Ἄμυλον.

Τὸ ἄμυλον εἶναι εἷς ἐκ τῶν σημαντικωτέρων πολυσακχαριτῶν, σχηματίζεται δὲ ἐντὸς τῶν φυτῶν κατὰ τὴν ἀφομοίωσιν:



Τὸ ἄμυλον παραλαμβάνεται κυρίως ἐκ τῶν γεωμήλων καὶ τοῦ ἀραβοσίτου δι' ἀλέσεως καὶ τριβῆς ὑπὸ διερχόμενον θερμὸν ὕδωρ, μετὰ δὲ τὸν καθαρισμὸν πρὸς ἀπαλλαγὴν ἐκ τῶν πιτύρων, καθι-

ζάνει τὸ ἄμυλον, ἀποχωριζόμενον τοῦ ὕδατος διὰ φυγοκεντρήσεως. Τὸ οὕτως λαμβανόμενον ἄμυλον ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο διαφορετικὰς οὐσίας, τὴν ἀμυλοπηκτίνην (80%) καὶ τὴν ἀμυλόζην (20%). Τὸ ἄμυλον εἶναι πολυμερὲς μεγάλου μοριακοῦ βάρους, ἀδιάλυτον εἰς τὸ ψυχρὸν ὕδωρ. Τῇ ἐπιδράσει τοῦ ἐνζύμου *διαστάση* μετατρέπεται εἰς *μαλτόζην*, ἢ ὁποία παρουσία ἄλλου ἐνζύμου, τῆς *μαλτάσης*, διασπᾶται εἰς *γλυκόζην*. Αἱ ὡς ἄνω διαδικασίαι συντελοῦνται καὶ ἐντὸς τοῦ ἀνθρωπίνου ὀργανισμοῦ, ὃ ὁποῖος διαθέτει τὰ ἐνζυμα ταῦτα. Ἡ παρουσία τοῦ ἀμύλου ἀνιχνεύεται διὰ τοῦ κυανομαύρου χρώματος, τὸ ὁποῖον λαμβάνει κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἰωδίου εἰς ΚΙ. Τὸ ἄμυλον χρησιμοποιεῖται ὡς μία ἐκ τῶν σημαντικωτάτων θρεπτικῶν οὐσιῶν. Ἐπίσης εὐρίσκει ἐφαρμογὴν εἰς τὴν παρασκευὴν οἴνων καὶ ζύθου.

18.9) Γλυκογόνον.

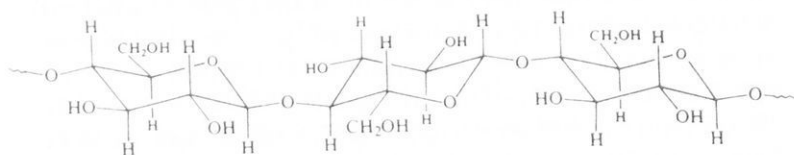
Τὸ γλυκογόνον εὐρίσκεται ἐντὸς τοῦ ζωικοῦ ὀργανισμοῦ καὶ ἰδιαίτερος ἐντὸς τοῦ ἥπατος καὶ τῶν μυῶν. Καλεῖται *πολλάκις* καὶ *ζωικὸν ἄμυλον*, ἐπειδὴ δρᾷ ὡς καὶ τὸ ἄμυλον τῶν φυτῶν πρὸς παραγωγὴν ἐνεργείας διὰ τῆς ἐνζυματικῆς διασπάσεώς του. Κατ' αὐτὴν μετατρέπεται ἀρχικῶς εἰς *γλυκόζην*, περαιτέρω δὲ εἰς *γαλακτικὸν ὀξύ*. Τὸ τελευταῖον κάτεται μερικῶς παρέχον ἐνέργειαν, τὸ ὑπόλοιπον δὲ αὐτοῦ ἀνασυντίθεται καὶ πάλιν πρὸς γλυκογόνον.

18.10) Κυτταρίνη.

Καὶ αὕτη εἶναι εἰς μὴ σακχαροειδῆς πολυσακχαρίτης, ἀποτελεῖται δὲ ἐκ μορίων γλυκόζης ὑποστάντων ἀφαίρεσιν ὕδατος κατὰ τὴν ἔνωσίν των. Ἀποτελεῖ τὴν πλέον διαδεδομένην εἰς τὴν φύσιν ὀργανικὴν ἔνωσιν, εὐρισκομένη εἰς ἅπαντα τὰ φυτικὰ κύτταρα. Καθαρὰ κυτταρίνη λαμβάνεται ἐκ τοῦ βάμβακος ἢ ἐκ τῶν ξύλων, διὰ διαλύσεως ξένων οὐσιῶν (ἰδίως τῆς λιγνίνης) εἰς ἀναργάνους καὶ ὀργανικοὺς διαλύτες, εἰς τοὺς ὁποίους ἡ κυτταρίνη εἶναι ἀδιάλυτος. Ἡ παρουσία της ἀνιχνεύεται διὰ τῆς καστανῆς της χρώσεως ὑπὸ διαλύματος ἰωδίου. Διὰ τὰ μηρυκαστικά ζῶα χρι-

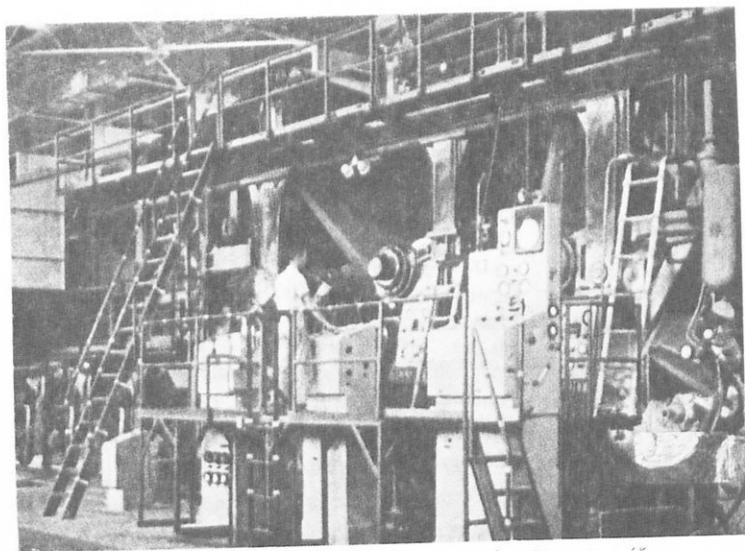


σιμείει ως τροφή, διότι αυτά διαθέτουν τὰ απαιτούμενα ένζυμα πρὸς διάσπασίν τῆς ἀρχικῶς εἰς κελλοβιόζην καὶ μετέπειτα εἰς γλυκόζην.



Σχήμα 18.4. Στερεοχημικός τύπος τῆς κυτταρίνης.

Ἡ κυτταρίνη εὐρίσκει πλείστας ὕσας ἐφαρμογὰς. Ἐὰν ἀναγκάσωμεν διάλυμα κυτταρίνης ἢ παραγωγῶν αὐτῆς νὰ διέλθῃ διὰ στενῶν ὀπῶν καὶ νὰ στερεοποιηθῇ δι' ἀπομακρύνσεως τοῦ διαλύτου, λαμβάνομεν τὴν τεχνητὴν μέταξαν (ἢ ὅποια ὅμως ὕστερεῖ τῆς φυσικῆς ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἀντοχήν). Διέλευσις τοῦ αὐτοῦ διαλύματος διὰ μέσου λεπτοτάτης σχισμῆς καὶ καταλλήλου λουτροῦ



Σχήμα 18.5. Μηχανὴ παρασκευῆς χάρτου ἐκ τῆς χαρτομάζης.

ἀποδίδει τὴν κελλοφάνην, διαφανῆ οὐσίαν, χρησιμοποιουμένην εἰς τὴν συσκευασίαν διαφόρων εἰδῶν. Δι' ἀπομακρύνσεως ξένων οὐσιῶν ἐκ ρακῶν βάμβακος ἢ λίνου, ἢ σήμερον ἐκ τῶν ξύλων, καὶ συμπίεσεως τῆς ληφθείσης καὶ λευκανθείσης κυτταρίνης τῇ χρήσει ἀντιθέτως στρεφόμενων κυλίνδρων λαμβάνεται ὁ πορώδης χάρτης. Οὗτος, διὰ προσθήκης καολίνου ἢ κολοφωνίου, μετατρέπεται εἰς τὸν συνήθη, μὴ ἀπορροφητικὸν χάρτην. Δι' ἐπιδράσεως νιτρικοῦ ὀξέος (παρουσία καὶ θεικοῦ) ἐπὶ κυτταρίνης, παράγεται ἡ νιτροκυτταρίνη, περιέχουσα ἀπὸ μίαν ἕως τρεῖς νιτρομάδας ἀνὰ μόριον γλυκόζης. Τὸ τρινιτροπαράγωγον καλεῖται καὶ βαμβακοπυρίτις, χρησιμοποιούμενον ὡς ἐκρηκτικὸν (βλ. παραγρ. 15.3), ἐνῶ ἡ μερικῶς νιτρωθεῖσα κυτταρίνη ἀποτελεῖ τὸν μὴ ἐκρηκτικὸν κολλοδιοβάμβακα, χρησιμοποιούμενον εἰς τὴν ἰατρικὴν. Ἡ χρῆσις τῆς νιτροκυτταρίνης εἰς τὴν παραγωγὴν πλαστικῶν ἔχει ἐγκαταλειφθῆ διότι σήμερον ὑπάρχουν ἀσυγκρίτως καλύτεροι (καὶ ἀσφαλέστεροι) πλαστικαὶ οὐσίαι (βλ. καὶ παραγρ. 16.3). Ἄλλοι ὅμως ἐστέρες τῆς κυτταρίνης, ὡς ὁ ὀξικός, ὁ προπιονικός καὶ ὁ ὀξικο - βουτυρικός χρησιμοποιοῦνται ἀκόμη πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτόν.

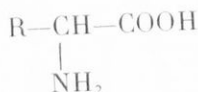
ΠΡΩΤΕΪΝΑΙ

19.1) Γενικά.

Αί πρωτεΐναι ἀποτελοῦν ἀπὸ βιολογικῆς πλευρᾶς τὰς σημαντικωτέρας ἐξ ὅλων τῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ λίπη καὶ τοὺς ὕδατάνθρακας, αἱ πρωτεΐναι δὲν χρησιμεύουν τόσον ὡς καύσιμον ὑλικὸν ὅσον ὡς δομικὸν τῶν κυττάρων. Ἐκ τῆς πρωτεϊνικῆς φύσεως τοῦ κυτταροπλάσματος ἐξαρτᾶται ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ τοῦ κυττάρου καὶ ἡ φυσιολογικὴ του δρᾶσις. Ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν αἱ *νουκλεοπρωτεΐναι* τῶν κυττάρων, διότι αὐταὶ ἐλέγχουν τὴν παραγωγὴν πρωτεϊνῶν καὶ τῶν παραγώγων των, αὐταὶ μεταβιβάζουν τὰς πληροφορίες ἐπὶ κυτταρικοῦ ἐπιπέδου ἀπὸ τῆς μιᾶς γενεᾶς εἰς τὴν ἐπομένην, καὶ τοιοῦτοτρόπως αὐταὶ εἶναι ὑπεύθυναι διὰ τὸ φαινόμενον τῆς κληρονομικότητος. Αἱ πρωτεΐναι ἀποτελοῦνται ἀπὸ πλῆθος συνηνωμένων ἀμινοξέων, τὰ ὅποια συγκρατοῦνται εἰς τὴν ἄλυσιν διὰ πεπτιδικῶν δεσμῶν.

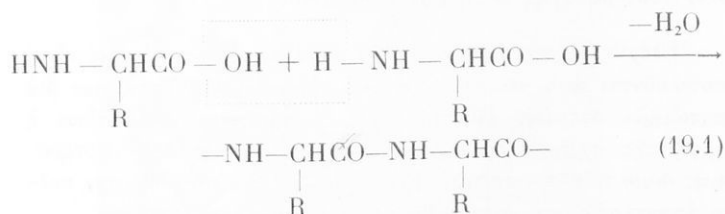
19.2) Ἀμινοξέα.

Τὰ ἀμινοξέα εἶναι ὀργανικαὶ ἐνώσεις περιέχουσαι εἰς τὸ μόριόν των μίαν τοῦλάχιστον ἀμινομάδα καὶ ἓν καρβοξύλιον. Τὰ φυσιολογικῶς σημαντικὰ ἀμινοξέα φέρουν τὴν ἀμινομάδα εἰς τὸ γειτονικὸν ἄτομον ἄνθρακος τοῦ καρβοξυλίου, ἔχουν δηλαδὴ γενικὸν τύπον



Τὰ ἀμινοξέα ἀποτελοῦν τοὺς δομικοὺς λίθους τῶν πρωτεϊνῶν, ὁρμονῶν, ἐνζύμων, κ.ἄ., τὰ δὲ βιολογικῶς σημαντικὰ εἶναι περίπου

25. Δύο ή περισσότερα αμινοξέα δύνανται να ενώθουν μεταξύ των διὰ πεπτιδικών δεσμών (—CONH—) πρὸς σχηματισμὸν διπεπτιδίων καὶ πολυπεπτιδίων, ἀντιστοίχως. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὰ αμινοξέα εἶναι ἀμφολυτικά ἐνώσεις, ἐμφανίζουν δηλαδὴ ὕξινον δρᾶσιν λόγῳ τοῦ καρβοξυλίου των, συγχρόνως ὅμως καὶ βασικὴν λόγῳ τῆς αμινομάδος. Ἄρα, ὁ σχηματισμὸς πεπτιδίων ὀφείλεται εἰς τὴν ἀφαίρεσιν ἑνὸς μορίου ὕδατος μεταξὺ τοῦ καρβοξυλίου ἑνὸς αμινοξέος καὶ τῆς αμινομάδος ἑνὸς γειτονικοῦ τοιούτου:



Τὰ αμινοξέα δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν συνθετικῶς, ἢ νὰ ληφθοῦν δι' ὑδρολύσεως τῶν πρωτεϊνῶν ἐν μίγματι. Ὅλα τὰ αμινοξέα ἐμφανίζουν ὀπτικήν δρᾶσιν ἐπειδὴ διαθέτουν ἐν τοῦλάχιστον ἀσύμμετρον ἄτομον ἄνθρακος, ἐκτὸς τῆς γλυκίνης, $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, εἰς τὴν ὁποίαν δὲν συμβαίνει τοῦτο.

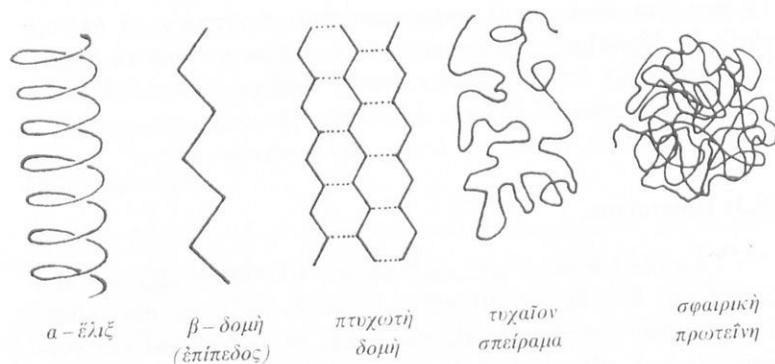
19.3) Πρωτεΐναι.

Τὰ πεπτιδία μέχρι μοριακοῦ βάρους 10.000 ὀνομάζονται πολυπεπτιδία, ἀπὸ δὲ τοῦ 10.000 καὶ ἄνω ὀνομάζονται πρωτεΐναι. Αἱ πρωτεΐναι διακρίνονται εἰς τὰς ἀπλᾶς πρωτεΐνας καὶ τὰς συνθέτους (ἢ πρωτεΐδας). Αἱ ἀπλᾶι ἀποτελοῦνται ἀποκλειστικῶς ἀπὸ αμινοξέα συνδεδεμένα μεταξὺ των διὰ πεπτιδικῶν δεσμῶν, ἐνῶ αἱ σύνθετοι περιέχουν καὶ ἑτέρας ομάδας, καλουμένας προσθετικὰς. Αἱ σπουδαιότεραι πρωτεΐναι περιέχουν καὶ προσθετικὰς ομάδας, αἱ ὁποῖαι καὶ εἶναι ὑπεύθυνοι διὰ τὴν βιολογικὴν δρᾶσιν τῶν πρωτεϊνῶν. Τοιαῦται ομάδες δύνανται νὰ εἶναι τὰ νουκλεϊνικὰ ὀξέα

(DNA και RNA), εκ των οποίων εξαρτάται ο γενετικός κώδικας, ή αίμινη, διά της οποίας η πρωτεΐνη αιμοσφαιρίνη μεταφέρει το οξυγόνο εκ των πνευμόνων εις τους ιστούς, κ.ά. Και αί πρωτεΐναι λόγω των περιεχομένων καρβοξυλίων και αμινομάδων έχουν αμφωλυτικόν χαρακτήρα, συμπεριφερόμεναι άλλοτε ως όξέα και άλλοτε ως βάσεις, αναλόγως του περιβάλλοντος. Είναι σώματα στερεά και άμορφα, σχηματίζουν κολλοειδή διαλύματα και υδρούονται, παρέχουσαι μίγμα αμινοξέων.

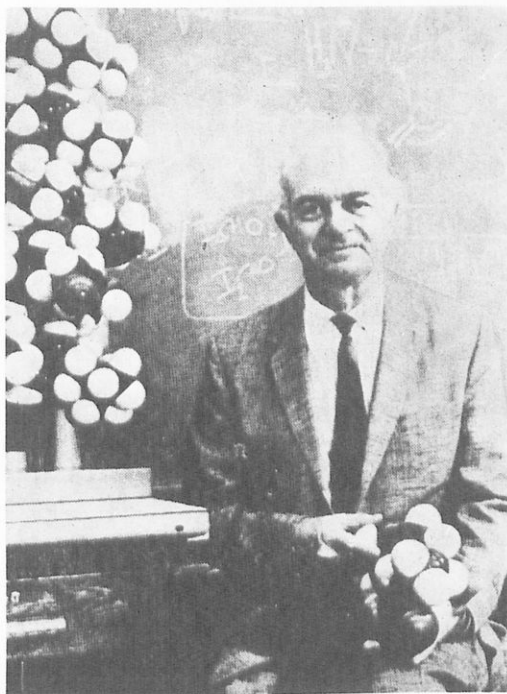
19.4) Δευτεροταγής δομή των πρωτεϊνών.

Ελέγχθη εις την προηγούμενην παράγραφον ότι αί πρωτεΐναι αποτελούνται από σειράν αμινοξέων, ήνωμένων μεταξύ των διά πεπτιδικών δεσμών. Τίθεται όμως τὸ ἐρώτημα: ποία είναι ή μορφή της σχηματιζόμενης αλύσεως, δηλαδή ποία ή δευτεροταγής δομή των πρωτεϊνών; Εις τὸ ἐρώτημα αὐτὸ ἐδόθησαν πολ- λαί ἀπαντήσεις υπό μορφήν θεωριῶν, ως αί κάτωθι:



Ἐξ αὐτῶν ἀπεδείχθη ὅτι ή πλέον διαδεδομένη είναι ή α - έλιξ, ή προταθεῖσα υπό του Pauling (προφ. Πῶλινγκ), διά την οποίαν ἔλαβεν οὗτος και τὸ βραβεῖον Νόμπελ τοῦ έτους 1954. Μερικαί εκ των φυσικῶν πρωτεϊνῶν, ως ή τής μετάξης, ἀκολουθοῦν την ἐπίπεδον πτυχωτήν δομήν. Ἡ α - έλιξ ἀποτελεῖ την πλέον διαδε-

δομένην δευτεροταγή δομήν, διότι εἰς αὐτὴν ἕκαστον ἐκ τῶν ἀμινοξέων τῆς πρωτεΐνης ἔχει τὴν ἰδίαν γεωμετρικὴν σχέσιν πρὸς τὰ γειτονικά του μόρια. Ἡ α -ἕλιξ περιέχει 18 ἀμινοξέα ἀνὰ 5 στρο-



Σχῆμα 19.1. Ὁ Δρ. L. Pauling μετὰ τοῦ προτύπου τῆς α -ἕλικος.

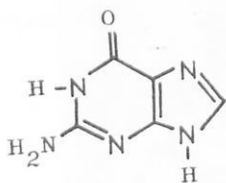
φὰς αὐτῆς, ἔχει δὲ διάμετρον $10,5 \text{ \AA}$, τὸ δὲ βῆμα ἐκάστης στροφῆς εἶναι $5,4 \text{ \AA}$.

19.5) Νουκλεοπρωτεΐναι.

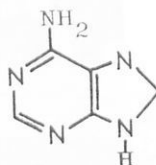
Ὡς ἀνεφέρθη καὶ εἰς τὴν παράγραφον 19.1, αἱ νουκλεοπρωτεΐναι εἶναι οὐσίαι ἀνυπολογίστου σημασίας, διότι ἐξ αὐτῶν, ἰδιαιτέρως δὲ ἐκ τῶν προσθετικῶν τῶν οὐσιῶν, τῶν νουκλεϊνικῶν ὀξέων,

εξαρτάται ή κληρονομικότης τῶν κυττάρων. Τὰ νουκλεϊνικά ὀξέα εἶναι καὶ αὐτὰ φυσικά πολυμερῆ, ἀλλ' ὄχι πρωτεϊνικῆς μορφῆς· εἶναι πολυεστερές τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος μεθ' ἑνός σακχάρου· τῆς ριβόζης ὅποτε ἔχομεν τὸ ριβοζονουκλεϊνικὸν ὄξύ (RNA), ἢ τῆς δεσοξυριβόζης ὅποτε λαμβάνεται τὸ δεσοξυριβοζονουκλεϊνικὸν ὄξύ (DNA), σχηματίζουσι δὲ διπλῆν ἄλυσιν ἐκ 2 α-ἐλίγων.

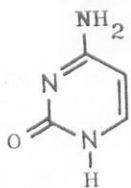
Ἐπὶ τῶν σακχάρων αὐτῶν εὐρίσκονται συνδεδεμένοι τέσσαρες ἑτεροκυκλικαὶ βάσεις, μία ἀνὰ μόριον σακχάρου· ἡ ἀδενίνη, ἡ γουανίνη, ἡ κυτοσίνη καὶ ἡ θυμίνη (εἰς τὸ RNA, ἀντὶ τῆς θυμίνης ὑπάρχει ἡ οὐρακίλη), ἐκ τῶν ὁποίων ἡ ἀδενίνη ἐνοῦται μόνον μετὰ τῆς θυμίνης (ἢ τῆς οὐρακίλης) καὶ ἡ γουανίνη μόνον μετὰ τῆς κυτοσίνης (καὶ ἀντιστρόφως). Ὁ ἀκριβὴς ἀριθμὸς τῶν μορίων ἐκάστης βάσεως, ὡς καὶ ἡ σειρά κατὰ τὴν ὁποίαν διαδέχονται ἡ μία τὴν ἄλλην εἰς ἕκαστον νουκλεϊνικὸν ὄξύ διαφέρουν ἀπὸ ἀλύσεως εἰς ἄλυσιν. Ἡ σειρά διαδοχῆς τῶν τεσσάρων αὐτῶν βά-



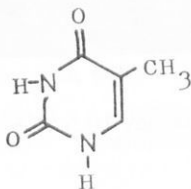
γουανίνη



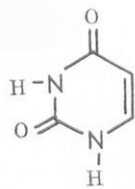
ἀδενίνη



κυτοσίνη

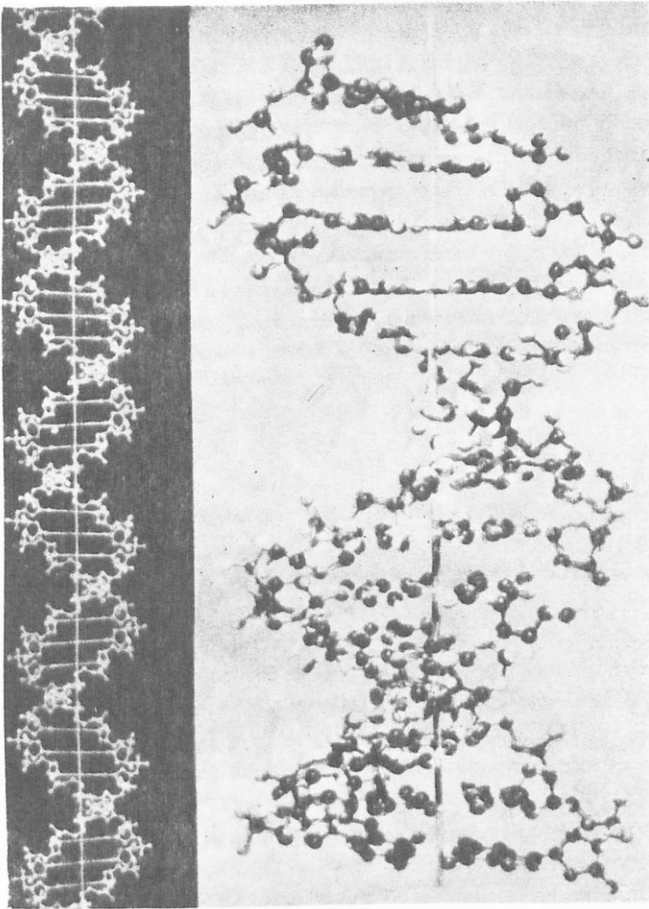


θυμίνη



οὐρακίλη

σεων ἐπὶ τῆς ἀλύσεως ἀποτελεῖ ἐντελῶς ἰδιότυπον χαρακτηριστικὸν ἐκάστης, τὸ ὁποῖον καὶ τὴν κάνει νὰ διαφέρῃ ἀπὸ τὰς ἄλλας. Αὐτὴ ἀκριβῶς ἡ σειρά ἀποτελεῖ καὶ τὸ μοριακὸν πρωτόκολλον πληρο-



Σχήμα 19.2. Στερεοχημικά πρότυπα του μορίου του DNA



φοριῶν τῆς ἀλύσεως διότι τὴν χαρακτηρίζει πλήρως καὶ μονοσημάντως. Κατὰ τὴν ἀναπαραγωγὴν τοῦ DNA, ἡ διπλῆ ἑλιξ αὐτοῦ διασπᾶται εἰς δύο α - ἑλικας, ἐκάστη τῶν ὁποίων περιέχει καὶ τὴν χαρακτηριστικὴν τῆς σειρὰν βάσεων. Ἐπὶ ἐκάστης ἑλικος σχηματίζεται μία ἄλυσις RNA, ἡ ὁποία ἀποτυπώνει ἐπακριβῶς τὴν σειρὰν τῶν βάσεων καὶ τὴν μεταφέρει εἰς τὰ ριβοσωμάτια, ὅπου συντίθεται μία νέα πρωτεΐνη, συμφώνως πρὸς τὰς (ὀδηγίας) τῶν βάσεων τοῦ DNA. Οὕτω μεταβιβάζεται ὁ γενετικὸς κῶδιξ καὶ διατηρεῖται ἢ κληρονομικότης. Ἐὰν παρ' ἐλπίδα ἐπισυμβῇ ἐν σφάλμα κατὰ τὴν «ἀποτύπωσιν» τῆς σειρᾶς τῶν βάσεων καὶ δὲν ληφθῇ τοιοῦτοτρόπως ἐν πιστὸν ἀντίγραφον τῆς ἀρχικῆς πρωτεΐνης, τότε, λόγῳ τῆς κληρονομικῆς «ἀποτυπώσεως» τοῦ λαμβασμένου «ἀντιγράφου», ἐμφανίζονται αἱ κληρονομικαὶ ἀσθένειαι.

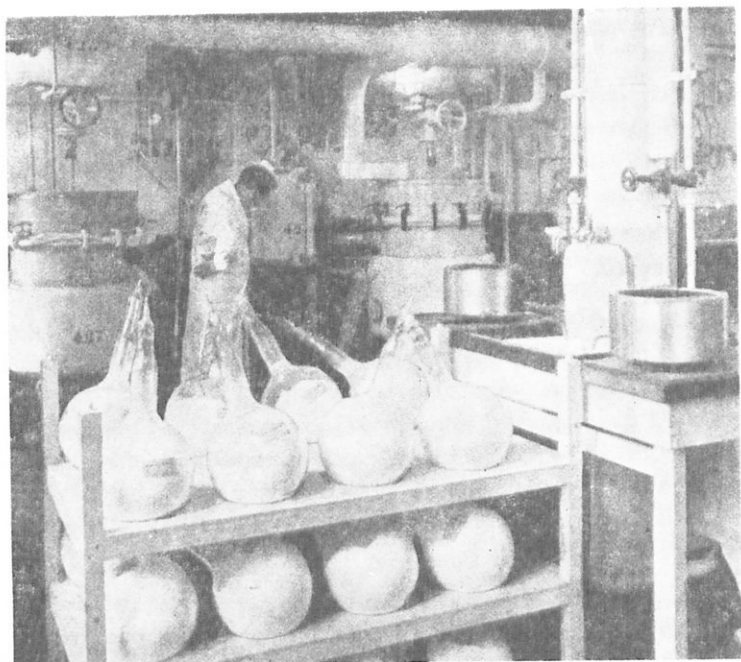
ΒΙΟΚΑΤΑΛΥΤΑΙ

20.1) Γενικά.

Βιοκαταλύται καλοῦνται αἱ βιταμῖναι, αἱ ὁρμόναι καὶ τὰ ἔνζυμα, οὐσίαι δηλαδὴ δρῶσαι καταλυτικῶς ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ πρὸς ἐπιτέλεσιν τῶν ἀπαραιτήτων διὰ τὴν ζωὴν χημικῶν ἀντιδράσεων. Αἱ ἐνώσεις αὐταὶ εἶναι ἐντελῶς ἀπαραίτητοι, διότι ἄνευ αὐτῶν δὲν θὰ ἠδύνατο νὰ λάβῃ χώραν ὁ μεταβολισμὸς τῶν θρεπτικῶν συστατικῶν πρὸς παραγωγὴν ἐνεργείας.

20.2) Βιταμῖναι.

Αἱ βιταμῖναι εἶναι οὐσίαι μὴ συντιθέμεναι ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ, ἐντελῶς ὅμως ἀπαραίτητοι διὰ τὴν ὁμαλὴν λειτουργίαν του, ἐξ αἰτίας τῆς καταλυτικῆς τῶν ἐπενεργείας ἐπὶ τῶν βιολογικῶν ἀντιδράσεων. Αἱ βιταμῖναι ἀπαιτοῦνται ὑπὸ τοῦ ὀργανισμοῦ μόνον εἰς ἐλάχιστα ποσά, μεταξύ 1 μικρογραμμαρίου καὶ 0,1 γραμμαρίου ἡμερησίως, ἀναλόγως τοῦ εἴδους ἐκάστης. "Απασαὶ αἱ βιταμῖναι εἶναι ὀργανικαὶ οὐσίαι, διαφέρουν ὅμως μεταξύ των ἀπὸ πλευρᾶς συντάξεως: αἱ περισσότεραι εἶναι ἑτεροκυκλικαί, ὀλίγαι δὲ ἄκυκλοι. Τὰς χωρίζομεν εἰς δύο κατηγορίας, τὰς λιποδιαλυτάς καὶ τὰς ὕδατοδιαλυτάς. Αἱ λιποδιαλυταὶ διαλύονται εἰς τὰ λίπη, ἀλλ' ὄχι εἰς τὸ ὕδωρ, δι' αὐτὸ πρέπει νὰ εἰσέλθουν εἰς τὸν ὀργανισμὸν ἐντὸς εὐαπορροφήτων λιπῶν, ἄλλως δὲν ἀπορροφῶνται καὶ ἐξέρχονται διὰ τῶν κοπράνων. Ἐπειδὴ, λόγῳ τοῦ ἀδιαλύτου των εἰς τὸ ὕδωρ, δὲν δύνανται νὰ ἐξέλθουν διὰ τῶν οὐρῶν, εἶναι δυνατὸν νὰ παρουσιασθοῦν τοξικὰ φαινόμενα κατὰ τὴν λήψιν ὑπερβολικῶς μεγάλων ποσοτήτων αὐτῶν, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον δὲν συμβαίνει μὲ τὰς ὕδατοδιαλυτάς.



Σχῆμα 20.1. Παρασκευῆ βιταμίνης D εἰς τὰ ἐργοστάσια Philips - Roxane Ὁλλανδίας.

Αἱ κυριώτεροι βιταμῖνοι, αἱ φυσικαὶ πηγαὶ ἀπὸ τὰς ὁποίας τὰς λαμβάνομεν, ὡς καὶ αἱ ἐπερχόμεναι ἀσθένειαι ἐκ τῆς ἐλλείψεως αὐτῶν (ἀβιταμινώσεις) ἐμφαίνονται εἰς τὸν Πίνακα 20.1.

20.3) Ὁρμόναι.

Ὁρμόναι καλοῦνται οἱ βιοκαταλύται, οἱ ὅποιοι δὲν εἰσάγονται εἰς τὸν ὄργανισμόν διὰ τῶν τροφῶν, ἀλλὰ παράγονται ἐντὸς αὐτοῦ ὑπὸ τῶν ἐνδοκρινῶν ἀδένων. Σκοπὸς τῶν ὁρμονῶν εἶναι νὰ ρυθμίζουσι τὸν ὄργανισμόν τοῦ ὄντος ἐντὸς τοῦ ὁποίου ἐκκρίνονται, κυρίως δὲ νὰ διατηροῦν τὴν σταθερότητα τοῦ ἐσωτερικοῦ του περιβάλλοντος. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς περισσοτέρας τῶν βιταμινῶν, αἱ ὁρμόναι δύνανται ἐπὶ ὑπερπαραγωγῆς νὰ προκαλέσουν

Πίναξ 20.1 : Αί σημαντικώτεροι βιταμίναι.

ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΦΥΣΙΚΑΙ ΠΗΓΑΙ	ΑΒΙΤΑΜΙΝΩΣΕΙΣ
<i>A. : Λιποδιαλυταί.</i>		
1) Βιταμίνη Α (ρετινόλη, δεϋδρορετινόλη)	Ήχθυέλαια, ήπατέλαια, κερωτινοειδή	Βλάβαι τῶν ὀφθαλμῶν, τύφλωσις.
2) Βιταμίνη D (άντιραχιτική, καλσιφερόλη)	Ήπατέλαια	Ραχίτις.
3) Βιταμίνη Ε (άντιστερωτική, τοκοφερόλη)	Φυτικά έλαια, ὦά.	Βλάβαι γεννητικῶν ὀργάνων.
4) Βιταμίνη Κ (άντιαιμοραγική, φυλλοκινόνη)	Σπανάκι, χόρτα, τομάτα.	Αίμορραγία.
<i>B' : Ύδατοδιαλυταί.</i>		
5) Βιταμίνη Β1 (θειαμίνη)	Φλοιός ὀρύζης, ζύμη	Πολυνευρίτις, beri-beri.
6) Βιταμίνη Β2 (ριβοφλαβίνη)	Σπανάκι, ζύμη, γάλα, ὦά.	Δερματικά παθήσεις, άναίμια.
7) Βιταμίνη Β5 (παντόθενικόν ὄξύ)	Κρέας, ήχθεις, φυτά.	Κόπωση, γαστρ. διαταραχά.
8) Βιταμίνη Β6 (πυριδοξίνη)	Ζύμη, φυτά, κρέας, ὦά	Δερματίτιδες.
9) Βιταμίνη Β12 (κυανοκοβαλαμίνη)	Ήπαρ	Άναίμια.
10) Βιταμίνη ΡΡ (νιασίνη, νικοτινικόν ὄξύ)	Ζύμη, φυτά, κρέας.	Πελλάγρα.
11) Φυλλικόν ὄξύ	Ήπαρ, σπανάκι.	Άναίμια.
12) Βιταμίνη Η (βιοτίνη)	Κρέας, ὦά.	Δερματικά παθήσεις.
13) Βιταμίνη C (άσκορβικόν ὄξύ).	Έσπεριδοειδή, λαχανικά.	Σκορβούτον.

σημαντικὰς βλάβας εἰς τὸν ὄργανισμόν. Αἱ κυριώτεραι ὁρμόναι εἶναι αἱ κάτωθι:

Πίναξ 20.2 : Αἱ κυριώτεραι ὁρμόναι.

ΕΝΔΟΚΡΙΝΗΣ ΑΔΗΝ	ΟΡΜΟΝΑΙ	ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ	ΠΑΘΗΣΕΙΣ
Ἵπόφυσις	Αἰξητική, TSH, ACTH, FSH, LH	Ῥυθμίσεις τοῦ ὕψους καὶ τῆς λειτουργίας ἄλλων ἀδένων	Γιγαντισμός, μεγαλακρία.
Θυρεοειδής	Θυροξίνη, καλσιτονίνη.	Ῥυθμίσεις μεταβολισμοῦ	Κρετινισμός, τοξικὴ βρογχοκήλη.
Παραθυρεοειδεῖς	Παραθορμόνη	Διακίνησις ἀσβεστίου καὶ φωσφόρου.	Τετανία.
Πάγκρεας	Ἰνσουλίνη, γλυκαγόνη.	Ῥυθμίσεις σακχάρου	Διαβήτης.
Ἐπινεφρίδια	Ἀδρεναλίνη, ἄλδοστερόναι, κορτικοστερόναι, νοραδρεναλίνη, κορτιζόνη.	Ῥυθμίσεις πιέσεως τοῦ αἵματος, ρυθμίσεις σακχάρου, ὕδατος καὶ ἀλάτων.	Νόσος τοῦ Addison.
ἽΟρχεις	Τεστοστερόνη, ἀνδροστενδιόνη.	Καθαρισμός δευτερευόντων γνωρισμάτων τοῦ φύλου.	
ἽΟσθῆκαι	Οἰστραδιόλη, οἰστρόνη.	Καθαρισμ. δευτερ. γνωρ. τοῦ φύλου	
ἽΟχρόν σωματίον.	Προγεστερόνη.	Προσκόλλησις γονιμοποιηθέντος ὠαρίου ἐπὶ τοῦ βλενωγόνου τῆς μήτρας.	

Αἱ ὁρμόναι εἶναι χημικῶς πολυπεπτιδία, ἀμῖναι, ἢ στεροειδῆ. Ἡ ἀκριβὴς μέθοδος δράσεως τῶν ὁρμονῶν δὲν εἶναι γνωστὴ, πιστεύεται ὅμως ὅτι δροῦν ἐπὶ τῆς κυτταρικῆς μεμβράνης, ἐπὶ τῶν γονιδίων, ἢ ἐπὶ τῶν ἐνζυματικῶν συστημάτων.

20.4) ἽΕνζυμα.

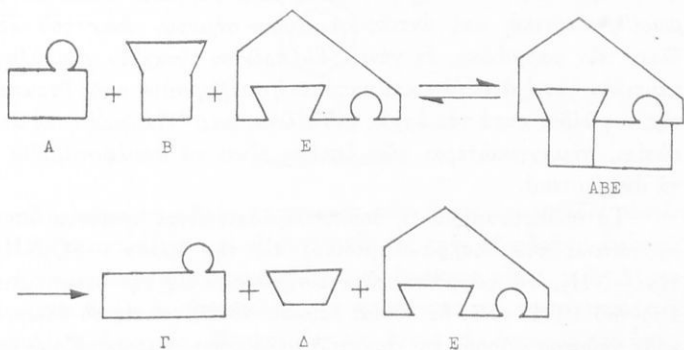
Τὰ ἐνζυμα εἶναι πολυμερῆ πρωτεϊνικῆς φύσεως, δρῶντα ὡς βιολογικοὶ καταλύται καὶ παραγόμενα ὑπὸ τῶν ἀδένων ἢ ὑπὸ μι-

κροοργανισμῶν. Ὁ σκοπὸς τῶν ἐνζύμων εἶναι νὰ ἐπιταχύνουν τὸν χρόνον ἀντιδράσεως, ὡς ἄλλωστε συμβαίνει καὶ μὲ τοὺς ὑπολοίπους καταλύτας. Τὸ μέγα πλεονέκτημα τῶν ἐνζύμων ἐν σχέσει πρὸς τοὺς ἀνοργάνους καταλύτας εἶναι τὸ γεγονός ὅτι ἐλαττώνουν τὴν θερμότητα ἐνεργοποιήσεως (βλ. καὶ κεφ. 22) κατὰ πολὺ μεγαλύτερον ποσοστὸν, καὶ οὕτω ἡ ἀντίδρασις δύναται νὰ λάβῃ χώραν εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν. Ἐπὶ παραδείγματι, ἐνῶ διὰ τὴν ἀνευ καταλύτου διάσπασιν τοῦ H_2O_2 πρὸς ὕδωρ καὶ ὀξυγόνον ἀπαιτεῖται θερμότης 18 χιλιοθερμίδων ἀνὰ γραμμιομόριον, ἡ χρῆσις ὡς καταλύτου τοῦ σιδήρου τὴν μειώνει εἰς 13, τοῦ λευκοχρύσου εἰς 12, καὶ τοῦ ἐνζύμου καταλάση μόνον εἰς 5 kcal/mol!

Συμφώνως πρὸς τὴν σήμερον παραδεκτὴν θεωρίαν τοῦ μεγάλου Σουηδοῦ χημικοῦ Arrhenius (προφ. Ἀρρένιους), τὸ ἐνζυμον (E) ἐνοῦται μετὰ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων (A καὶ B) πρὸς σχηματισμὸν ἑνὸς ἐνδιάμεσου ἀσταθοῦς συμπλόκου (ABE), τὸ ὁποῖον ἀκολούθως διασπᾶται εἰς τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως (Γ καὶ Δ) ὑπὸ σύγχρονον ἀπελευθέρωσιν τοῦ ἐνζύμου (E). Οὕτω τὰ ἐνζυμα χρησιμεύουν ὡς ὑπόστρωμα ἐπὶ τοῦ ὁποίου ἀντιδρῶν αἱ ἀρχικαὶ ἐνώσεις διὰ νὰ παράσχουν τὰς τελικὰς. Σχηματικῶς, τοῦτο δύναται νὰ παρασταθῇ ὡς ἑξῆς :



ἢ, εἰκονικώτερον,



ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΣ ΧΡΗΣΙΜΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΑΙ ΟΥΣΙΑΙ

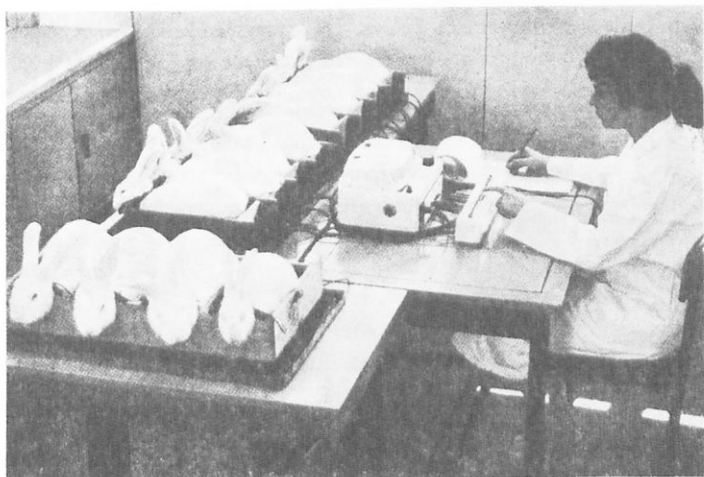
21.1) Γενικά.

Πολλὰ ἐκ τῶν ἤδη ἀναφερθεισῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων χρησιμοποιοῦνται πρὸς προφύλαξιν ἢ θεραπείαν διαφόρων ἀσθενειῶν, ὡς π.χ. ἡ αἰθανόλη, ἡ ἰσοπροπανόλη, αἱ φαινόλαι κ.ἄ. ὡς ἀντισηπτικά, τὸ σαλικυλικὸν ὀξύ ὡς ἀντιπηκτικὸν τοῦ αἵματος, κλπ. Αἱ κυριώτεραι ὅμως κατηγορίαι ὀργανικῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι εὐρίσκουν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν φαρμακευτικὴν εἶναι τὰ χημειοθεραπευτικά καὶ τὰ ἀλκαλοειδή.

21.2) Χημειοθεραπευτικά.

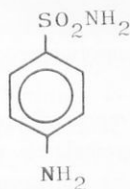
Χημειοθεραπεία καλεῖται ἡ θεραπεία διαφόρων νόσων διὰ τῆς ἐκλεκτικῆς καταστροφῆς τῶν προκαλούντων αὐτὰς μικροοργανισμῶν, χωρὶς νὰ ἐπέρχεται γενικωτέρα βλάβη ἐπὶ τῶν ἰστῶν ἢ τοῦ ὀργανισμοῦ. Τὰ χρησιμοποιούμενα φάρμακα καλοῦνται χημειοθεραπευτικά καὶ ἀντιπροσωπεύουν σήμερον ἄνω τοῦ 75% ἄλλων τῶν φαρμάκων, ἐν γένει. Τὸ πρῶτον εἰσαχθὲν χημειοθεραπευτικὸν ἦτο ἡ ἀτοξύλη καὶ κατόπιν ἡ σαλβαρσάνη πρὸς θεραπείαν τῆς σφυιλίδος κατὰ τὰς ἀρχὰς τοῦ αἰῶνος μας. Ἠκολούθησαν ἄλλαι οὐσίαι, σημαντικώτεραι τῶν ὁποίων εἶναι τὰ σουλφοναμίδια καὶ τὰ ἀντιβιοτικά.

Τὰ σουλφοναμίδια (ἢ σουλφοναμίδια) εἶναι προϊόντα ὑποκαταστάσεως τοῦ σουλφανιλαμιδίου, εἰς τὴν ὁμάδα $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ἢ τὴν $-\text{NH}_2$. Τὰ φάρμακα αὐτὰ εἰσῆχθησαν εἰς τὴν θεραπευτικὴν ἀπὸ τοῦ 1934, εἶναι δὲ οὐσίαι λευκαί, ἀδιάλυτοι εἰς τὸ ὕδωρ, πικρᾶς γεύσεως. Δρῶν ἐπὶ ἀρκετῶν μικροβίων, παρουσιάζουν ὅμως



Σχήμα 21.1. "Έλεγχος ύπαρξεως πυρετογόνων ούσιων εις τὰ ἀντιβιοτικά."

καὶ ἀνεπιθυμήτους ἐνεργείας, ὡς ὑπερευαισθησίαν, ναυτίαν, ἔμετον, κ.ἄ., δι' αὐτὸ χρησιμοποιοῦνται κυρίως μόνον ἐπὶ μηγιγγίτιδος καὶ ἐπὶ λοιμώξεων τοῦ γαστρεντερικοῦ σωλήνος καὶ τοῦ οὐροποιητικοῦ συστήματος.

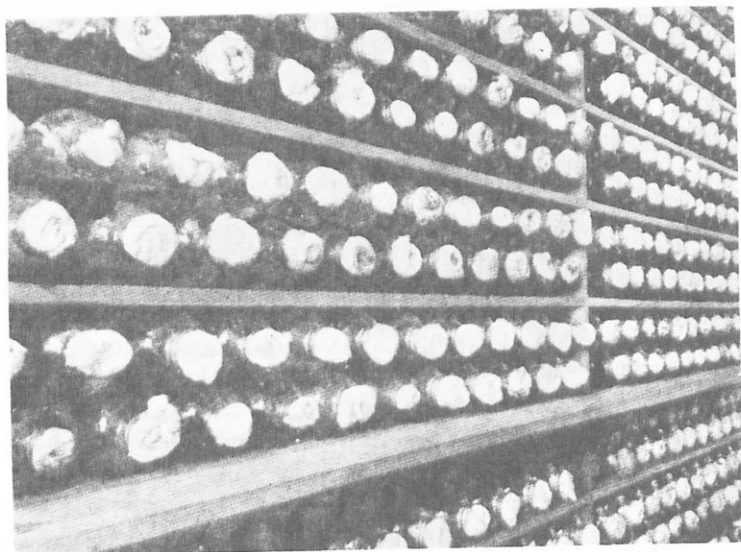


Σουλφανιλαμίδιον

Ἡ ἑτέρα σπουδαία κατηγορία τῶν ἀντιμικροβιακῶν οὐσιῶν εἶναι αἱ πενικιλῖναι καὶ αἱ συγγενεῖς ὡς πρὸς τὴν δρᾶσιν ἐνώσεις, ὡς ἡ νεομυκίνη, αἱ τετρακυκλῖναι, αἱ ἐρυθρομυκῖναι, κ.ἄ. Αἱ πενικιλῖναι δρῶν δι' ἀναστολῆς τῆς συνθέσεως τοῦ τοιχώματος τῶν μικροβίων, ὡς κυρίαν δὲ παρενέργειαν ἔχουν τὴν δημιουργίαν ὑπερ-



ευαισθησίας εις ώρισμένα άτομα. Ἡ στρεπτομυκίνη χρησιμοποιεῖται κυρίως κατὰ τῆς φυματιώσεως, ἐνῶ αἱ τετρακυκλῖναι εὐρίσκουν σήμερον τεραστίαν χρῆσιν λόγω τῆς εὐρείας δράσεώς των καὶ τῆς ἐλλείψεως παρενεργειῶν.



Σχῆμα 21.2. Καλλιέργειαι μυκήτων πρὸς παρασκευὴν πενικιλίνης.

Αἱ πενικιλῖναι καὶ αἱ συγγενεῖς των ἐνώσεις, ὡς καὶ τὰ σουλφοναμίδια κατατάσσονται ὁμοῦ εἰς τὴν πρώτην μεγάλην κατηγορίαν τῶν χημειοθεραπευτικῶν, τὰ ἀντιμικροβιακά. Αἱ δύο ἄλλαι κατηγορίαι εἶναι τὰ ἀντιπαρασιτικά (ὡς π.χ. ἀνθελονοσιακά, ἀντιμοιβαδικά) καὶ τὰ ἀντικαρκινικά. Τὰ τελευταῖα δὲν ἔχουν μέχρι στιγμῆς ἀποδώσει τὰ ἀναμενόμενα ἀποτελέσματα, κυρίως λόγω τῆς ἐλλείψεως γνώσεων περὶ τῆς διαφορᾶς μεταξύ τῶν νεοπλασματικῶν καὶ τῶν ὑγιῶν κυττάρων ἀπὸ βιοχημικῆς ἀπόψεως.

21.3) Άλκαλοειδή.

Τὰ ἀλκαλοειδή εἶναι πολύπλοκοι ὀργανικαὶ ἐνώσεις, περιέχουσαι ἄζωτον καὶ ἔχουσαι ὡς χαρακτηριστικὸν τὴν ἀλκαλικὴν τῶν ἀντίδρασιν, ἐκ τῆς ὁποίας λαμβάνουν καὶ τὴν ὀνομασίαν τῶν. Ἀνήκουν εἰς διαφόρους κατηγορίας ὀργανικῶν ἐνώσεων καὶ εὐρίσκονται λίαν διαδεδομένα εἰς τὴν φύσιν, σχηματιζόμενα ὑπὸ ὀρισμένων φυτῶν. Τὰ ἀλκαλοειδή εἶναι σώματα ἄχροα, ἀδιάλυτα ἢ δυσδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ, διαλυτὰ ὅμως εἰς τοὺς ὀργανικοὺς διαλύτες. Τὰ περισσότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι ὀπτικῶς ἐνεργὰ καὶ, λόγῳ τῆς βασικότητός τῶν, ἀντιδρῶν εὐκόλως μετὰ τῶν ὀξέων πρὸς σχηματισμὸν ἀλάτων. Εἰς μικρὰ ποσά, ἀναλόγως τῆς δραστηότητος ἐκάστου, τὰ ἀλκαλοειδή παρουσιάζουν θεραπευτικὴν ἢ τονωτικὴν δρᾶσιν, δι' αὐτὸ καὶ χρησιμοποιοῦνται φαρμακευτικῶς. Εἰς μεγαλύτερα ποσά, ἢ ἐκ συγχνῆς χρήσεως, προκαλοῦν ἐθισμόν καὶ δρῶν δηλητηριωδῶς, ὡς εἰς τοὺς ναρκομανεῖς, οἱ ὁποῖοι ἐξ αἰτίας τοῦ προκαλουμένου ἐθισμοῦ καὶ τῶν διαρκῶς ἀπαραιτήτων εἰς αὐτοὺς ἰσχυροτέρων δόσεων, ὀδηγοῦνται ταχέως πρὸς τὸν θάνατον.

Τὰ πλέον κοινὰ ἐκ τῶν ἀλκαλοειδῶν ἐμφαίνονται εἰς τὸν Πίνακα 21.1, σελ. 176.

Ἐκτὸς αὐτῶν ὑπάρχουν καὶ ἄλλα ἀλκαλοειδή, φυσικὰ ἢ συνθετικά, ἐξαιρετικῶς μεγάλου ἐνδιαφέροντος. Συμφώνως πρὸς τὴν ἐπικρατοῦσαν σήμερον ἄποψιν, ἡ σχιζοφρένεια προκαλεῖται ἐκ βιοχημικῶν αἰτιῶν, πρὸς θεραπείαν δὲ χρησιμοποιεῖται τελευταίως ἐν ἀλκαλοειδέσ, ἢ σεροτονίνη. Ἐπίσης, ἐν ἕτερον ἀλκαλοειδέσ, ἢ ρεσερπίνη δίδεται εἰς τοὺς πάσχοντας ἐξ ὑπερτάσεως πρὸς ἐλάττωσιν τῆς πίεσεως τοῦ αἵματός τῶν. Τέλος, καὶ τὸ πλέον ἐπικίνδυνον ἐξ ὅλων τῶν παραισθησιογόνων, ἡ διαιβυλαμίδη τοῦ λυσεργικοῦ ὀξέος (LSD), εἶναι ἐν συνθετικῶν ἀλκαλοειδέσ.

Πίναξ 21.1 : Τα σπουδαιότερα αλκαλοειδή

ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΙΣ	ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΡΑΣΙΣ
1) 'Ατροπίνη	'Ρίζαι άτρώπου	Διεύρυνσις τῆς κόρης τοῦ ὀφθαλμοῦ.
2) 'Ηρωίνη	Συνθετικῶς ἐκ τῆς μορφίνης.	Προκαλεῖ ἔντονον ἐθισμόν καὶ εἶναι ἐκ τῶν καταστρεπτικωτέρων ναρκωτικῶν.
3) Καφεΐνη	Καφέες, τέϊον.	Διεγερτικὸν τῆς καρδίας καὶ τοῦ νευρικοῦ συστήματος· ἑλαφρῶς διουρητικόν.
4) Κινίνη	Φλοῖός κινχόνης.	'Ἐκ τῶν σημαντικωτέρων ἀνθελονοσιακῶν φαρμάκων, χρησιμοποιεῖται καὶ ὡς ἀντιπυρετικόν.
5) Κοκαΐνη	Φύλλα κόκας.	Τοπικὸν ἀναισθητικὸν καὶ ἐκ τῶν πλέον ἐπικινδύνων ναρκωτικῶν.
6) Κωδεΐνη	Μήκων ἢ ὑπνοφόρος.	Καταπραυντικὸν τοῦ σπασμοδικοῦ βηχός, ἔχει ἀντικατασταθῆ κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ὑπὸ ἄλλων ἀντιβηχικῶν, μὴ ναρκωτικῶν.
7) Μορφίνη.	Μήκων ἢ ὑπνοφόρος	Κατευναστικὸν καὶ ἀνάλγητικόν, χρησιμοποιεῖται μόνον ἐν ἐσχάτῃ ἀνάγκῃ λόγῳ τοῦ προκαλουμένου ἐθισμού.
8) Νικοτίνη	Νικοτιανή (καπνός).	Καταπολεμησις παρασίτων καὶ ἐντόμων.
9) Πιλοκαρπίνη.	Φύλλα πιλοκάρπου.	Σμίκρυνσις τῆς κόρης τοῦ ὀφθαλμοῦ.
10) Στρυχνίνη	Στρυχνός ὁ κονδυλόροϊζος.	Διεγερτικὸν τοῦ νευρικοῦ συστήματος, δηλητήριον κατὰ τῶν ζώων.

ΜΕΡΟΣ ΣΤ'

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Εἰς τὰ μέχρι τοῦδε κεφάλαια ἔχουν χρησιμοποιηθῆ πλεῖσται καὶ ποικίλαι ὀργανικαὶ ἀντιδράσεις. Γεννᾶται ὅμως τὸ ἐρώτημα, διατὶ ὠρισμένα ἐνώσεις ἀντιδροῦν μεταξύ των καὶ ἄλλαι ὄχι· διατὶ μερικαὶ ἀντιδράσεις ἀπαιτοῦν ὄξινον ἢ βασικὸν περιβάλλον, προσθήκην θερμότητος ἢ καταλυτῶν· διατὶ μία ἀντίδρασις παρέχει ὠρισμένα πάντοτε προϊόντα καὶ ὄχι ἄλλα. Μὲ τὰ ἐρωτήματα αὐτὰ θὰ ἀσχοληθῆ τὸ παρὸν κεφάλαιον, παρέχον μίαν γενικὴν εἰσαγωγὴν εἰς τὸ ζήτημα τῶν μηχανισμῶν τῶν ὀργανικῶν ἀντιδράσεων. Ἡ πλήρης ἐρμηνεία τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν καθίσταται πολλάκις ἐξαιρετικῶς πολύπλοκος καὶ εὐρίσκεται ἐκτὸς τῶν σκοπῶν τοῦ ἀνα χειῖρας βιβλίου.

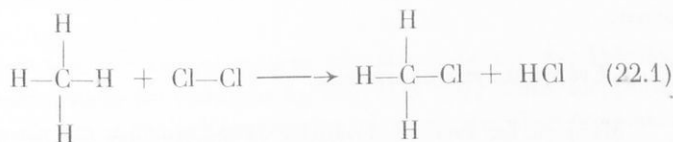
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

22.1) Γενικά.

Τὸ θέμα τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ὀργανικῶν ἀντιδράσεων εἶναι λίαν γενικὸν καὶ ἐκτεταμένον, περιλαμβάνει δὲ πλεῖστα ἐπὶ μέρους θέματα. Πρὸς εὐχερεστέραν κατανόησιν τοῦ κεφαλαίου τούτου, θὰ ἀσχοληθῶμεν μὲ συγκεκριμένα παραδείγματα τῶν σπουδαιότερων ἐκ τῶν περιπτώσεων τούτων.

22.2) Ἐνέργεια διαστάσεως δεσμῶν.

Κατὰ τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν μεταξὺ οἰωνδήποτε ἐνώσεων λαμβάνει πάντοτε χώραν διάστασις δεσμῶν καὶ ταυτοχρόνως δημιουργία νέων. Ἐπὶ παραδείγματι, κατὰ τὴν χλωρίωσιν τοῦ μεθανίου, διασπᾶται εἰς δεσμὸς ἄνθρακος καὶ ὑδρογόνου καὶ εἰς



δεσμὸς μεταξὺ δύο ἀτόμων χλωρίου, σχηματίζεται δὲ εἰς νέος δεσμὸς μεταξὺ χλωρίου καὶ ἄνθρακος καὶ εἰς μεταξὺ ὑδρογόνου καὶ χλωρίου. Πρὸς διάστασιν ἐκάστου εἴδους δεσμῶν ἀπαιτεῖται μία συγκεκριμένη καὶ σταθερὰ ποσότης ἐνεργείας, ὀνομαζομένη ἐνέργεια διαστάσεως. Ἀντιθέτως, κατὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ αὐτοῦ δεσμοῦ ἀποδίδεται ἴση ἀκριβῶς ποσότης ἐνεργείας πρὸς τὴν ἀπορροφηθεῖσαν κατὰ τὴν διάστασιν.

Ούτω, διὰ νὰ διασπάσωμεν ἓνα δεσμὸν C—H πρέπει νὰ προσθέσωμεν 102 kcal/mol, δι' ἓνα δεσμὸν Cl—Cl ἀπαιτοῦνται 58 kcal/mol, C—Cl 81 kcal/mol καὶ H—Cl 103 kcal/mol.

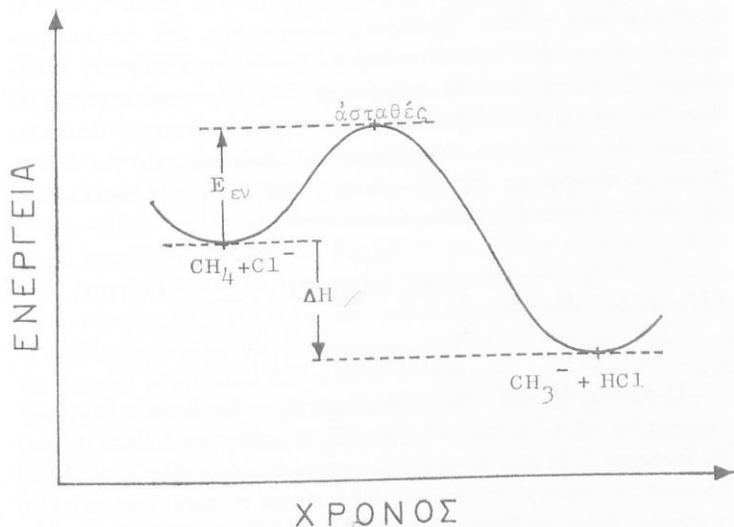
22.3) Ἐνέργεια ἀντιδράσεως.

Εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς ἀνοργάνου χημείας ὅτι αἱ ἀντιδράσεις δύνανται νὰ εἶναι ἐνδόθερμοι (νὰ ἀπαιτοῦν προσθήκην ἐνεργείας πρὸς πραγματοποιήσιν) ἢ ἐξώθερμοι (νὰ ἐκλύουν ἐνέργειαν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν). Τὸ ποσὸν τῆς προστιθεμένης ἢ ἀπελευθερουμένης ἐνεργείας κατὰ μίαν χημικὴν ἀντίδρασιν καλεῖται ἐνέργεια ἀντιδράσεως καὶ ἰσοῦται μὲ τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα τῶν ἐνεργειῶν διαστάσεως ἢ συνθέσεως ἐκάστου δεσμοῦ. Ἐπὶ παραδείγματι, εἰς τὴν ἀνωτέρω περίπτωσιν, πρέπει νὰ προσθέσωμεν 102 καὶ 58 χιλιοθερμίδας πρὸς διάσπασιν τῶν δεσμῶν C—H καὶ Cl—Cl, ἀντιστοίχως. Λαμβάνομεν ὅμως 81 καὶ 103 χιλιοθερμίδας κατὰ τὴν δημιουργίαν τῶν δεσμῶν C—Cl καὶ H—Cl. Ἄρα, ἡ ἐνέργεια τῆς ἀντιδράσεως (σύμβολον ΔH) ἰσοῦται μὲ $102 + 58 - 81 - 103 = -24$ χιλιοθερμίδας. Τὸ ἀρνητικὸν πρόσημον ὑποδηλοῖ ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐξώθερμος. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ, δυνάμεθα νὰ προβλέψωμεν ἐὰν μία οἰαδήποτε ἀντίδρασις εἶναι ἐνδόθερμος ἢ ἐξώθερμος καὶ πόσην ἀκριβῶς ἐνέργειαν ἀπορροφεῖ ἢ ἀπελευθερώνει.

22.4) Ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως.

Μετὰ τὰ ὡς ἄνω, θὰ δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι ἐφ' ὅσον τὸ μεθάνιον καὶ τὸ χλωρίον ὄχι μόνον δὲν ἀπαιτοῦν προσθήκην ἐνεργείας διὰ νὰ ἀντιδράσουν, ἀλλὰ ἐκλύουν καὶ σημαντικὴν ποσότητα θερμότητος, θὰ ἦτο δυνατόν, δι' ἀπλῆς ἀναμίξεως νὰ ἀντιδράσουν ζωηρῶς πρὸς παραγωγὴν CH₃Cl καὶ HCl, ὑπὸ σύγχρονον ἀπελευθέρωσιν ἐνεργείας. Τοῦτο ὅμως δὲν συμβαίνει, διότι διὰ νὰ ἀρχίσῃ ἡ ἀντίδρασις αὕτη (καὶ οἰαδήποτε ἄλλη) ἀπαιτεῖται ἡ προσφορὰ μιᾶς ὀρισμένης ποσότητος ἐνεργείας, καλουμένης ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως (E_{av}). Μόλις προσφερθῇ ἡ ἀπαιτουμένη πο-

σότης E_{av} , ή αντίδρασις λαμβάνει χώραν και τελικῶς ἀποδίδει τήν προσθεθεῖσαν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως, μαζί με τήν σταθεράν ἐνέργειαν ἀντιδράσεως (24 kcal εἰς τὸ ἀνωτέρω παράδειγμα). Τοῦτο ἐμφαίνεται παραστατικώτερον εἰς τὸ κατωτέρω διάγραμμα

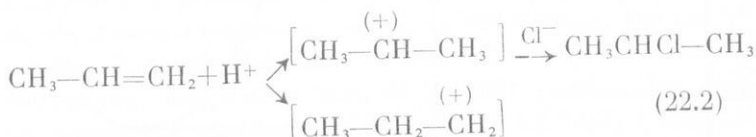


μεταβολῶν τῆς ἐνεργείας κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως. Παρατηροῦμεν ὅτι ὑπάρχουν ὄχι δύο, ἀλλὰ τρεῖς θέσεις ἰσορροπίας (σημεῖα εἰς τὰ ὁποῖα ἡ ἐφαπτομένη τῆς καμπύλης εἶναι ὀριζοντία). Ἡ πρώτη ἀντιστοιχεῖ εἰς τὰ ἀντιδρώντα σώματα και ἡ τρίτη εἰς τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ἐνδιάμεσος προκύπτει μετὰ τὴν προσφορὰν τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως και εἶναι ἀσταθὴς, διότι ἡ ἐλάχιστη μεταβολὴ ἐνεργείας θὰ ἐπαναφέρῃ τὴν ἀντίδρασιν εἰς τὰ ἀρχικὰ ἢ τὰ τελικὰ σώματα. Ἄν και ἡ ἀσταθὴς ἐνδιάμεσος κατὰστασις δὲν δύναται νὰ ἀπομονωθῇ φυσικῶς, ἐν τούτοις ἔχει νόημα και ὑπόστασιν : ἀντιπροσωπεύει τὴν κατάστασιν κατὰ τὴν ὁποίαν (εἰς τὸ χρησιμοποιοῦμενον παράδειγμα) τὸ ἄτομον ὕδρογόνου ἔχει

ἀρχίσει νὰ ἀποσπᾶται ἀπὸ τὸν ἄνθρακα, ἐνῶ συγχρόνως ἔχει ἀρχίσει νὰ προσκολλᾶται ἐπ' αὐτοῦ τὸ ἄτομον τοῦ χλωρίου.

22.5) Ἑρμηνεία τοῦ κανόνος Μαρκόβνικοφ.

Ἡ ἐννοια τοῦ ἀσταθοῦς ἐνδιαμέσου θὰ μᾶς βοηθήσῃ εἰς τὴν ἐρμηνείαν τοῦ τρόπου προσθήκης ὑδροχλωρίου ἐπὶ ἀσυμμέτρων ἀλκενίων, π.χ. ἐπὶ τοῦ προπυλενίου. Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν σχηματίζεται πρῶτον διὰ προσθήκης ἐνὸς ὑδρογονοκατιόντος ἐν θετικῶς φορτισμένον ἰὸν τοῦ ὑδρογονάνθρακος, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ τὸ ἀσταθὲς ἐνδιάμεσον. Ἀναλόγως τοῦ ἄνθρακος εἰς τὸν ὁποῖον θὰ προσκολληθῇ τὸ ὑδρογονοκατιόν, δυνάμεθα νὰ λάβωμεν ἐν ἓκ τῶν δύο κατωτέρω ἐνδιαμέσων ἰόντων:

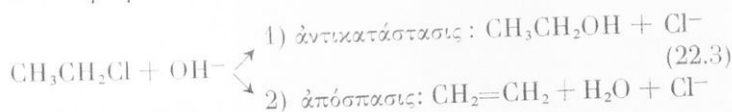


Τὸ πρῶτον ἐξ αὐτῶν εἶναι δευτεροταγές, φέρει δηλαδή δύο ἤλεκτραρνητικὰ ἀλκύλια ἐπὶ τοῦ θετικῶς φορτισμένου ἄνθρακος, ἐνῶ τὸ δεύτερον εἶναι πρωτοταγές, ὡς φέρον ἐν μόνον ἀλκύλιον. Εἶναι προφανές ὅτι τὸ πρῶτον ἐκ τῶν ἐνδιαμέσων τούτων εἶναι τὸ πλέον σταθερόν, διότι τὸ θετικὸν φορτίον τοῦ ἄνθρακος ἐξουδετεροῦται ὑπὸ δύο ἀλκυλίων, ἐνῶ εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν ὑπάρχει ἐν μόνον ἀλκύλιον πρὸς μερικὴν ἐξουδετέρωσιν τοῦ θετικοῦ φορτίου. Ἐπομένως, σχηματίζεται τὸ πρῶτον ἐνδιάμεσον, διὰ χλωρίωσης τοῦ ὁποῖου ἀποδίδεται τελικῶς τὸ σύμφωνον πρὸς τὸν κανόνα τοῦ Μαρκόβνικοφ προϊόν, $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$. Κατὰ τὴν προσθήκην ὑδροβρωμίου παρουσία ὑπεροξειδίων ἀκολουθεῖται ἕτερος μηχανισμὸς, πλέον πολὺπλοκος.

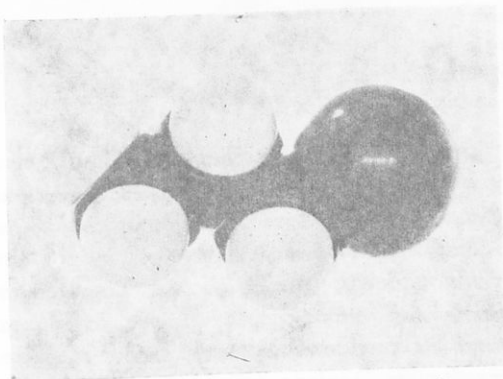
22.6) Ἀντικατάστασις — ἀπόσπασις.

Εἰς πολλὰς ἀντιδράσεις, ἰδιαιτέρως ἐπὶ τῶν ἀλκυλαλογονιδίων, εἶναι δυνατόν νὰ ληφθοῦν εἴτε προϊόντα ἀποσπάσεως, εἴτε προϊόντα ἀντικαταστάσεως. Ἐπὶ παραδείγματι, ἐντὸς ἀλκαλικοῦ

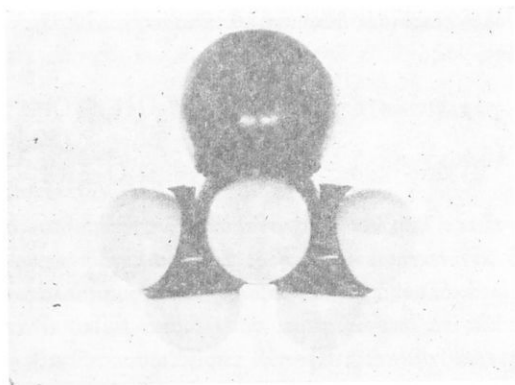
περιβάλλοντος το αιθυλοχλωρίδιον δύναται να παράσχη αιθυλικήν αλκοόλην ή αιθυλένιον:



Κατά την αντίδρασιν αὐτὴν λαμβάνονται σχεδὸν πάντοτε προϊόντα αντικαταστάσεως τοῦ αιθυλοχλωριδίου, ἢ δὲ ἐξήγησις τοῦ φαινομένου τούτου εἶναι ἡ ἀκόλουθος: τὸ ὕδροξύλιον προσκολλᾶται ἐπὶ τοῦ ἀτόμου ἄνθρακος τὸ ὁποῖον φέρει τὸ χλώριον μόνον ὅταν τοῦτο εἶναι δυνατόν στερεοχημικῶς. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ αιθυλοχλωριδίου, τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν ἄτομον ἄνθρακος εἶναι πρωτοταγές, φέρει δηλαδὴ ἓν μεθύλιον καὶ δύο ὕδρογόνα. Ταῦτα δὲν καταλαμβάνουν μεγάλον ὄγκον καὶ ἐπομένως ἡ προσκόλλησις τοῦ ὕδροξυλίου εἶναι εὐκόλος. Ὅταν τὸ ἄτομον τοῦ ἄνθρακος φέρει δύο ἀλκύλια, τότε ἐπειδὴ ταῦτα καταλαμβάνουν σχετικῶς μεγάλον ὄγκον, ἡ ἔνωσις τοῦ ὕδροξυλίου δυσχεραίνεται. Εἰς τὴν περίπτωσιν δὲ κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ ἄνθραξ εἶναι τριτοταγής, τὰ τρία μεθύλια φράσσουσιν ἐντελῶς τὸν περίξ αὐτοῦ χώρον, ὥστε νὰ καθίσταται οὐσιαστικῶς ἀδύνατος ἡ προσέγγισις τοῦ ὕδροξυλίου.



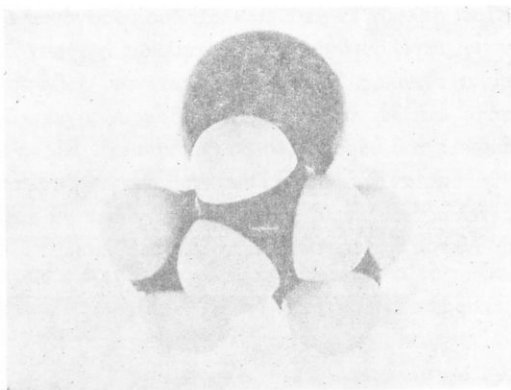
Σχῆμα 22.1. Ἡ στερεοχημικὴ διάταξις τοῦ πρωτοταγοῦς προπυλοχλωριδίου ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) εὐνοεῖ ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως.



Σχήμα 22.2. Ἡ ἀντικατάστασις δυσχεραίνεται εἰς τὸ δευτεροταγὲς προπυλοχλωρίδιον $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ λόγω τοῦ μεγάλου ὄγκου τῶν δύο μεθυλίων.

Σχήμα 22.3. Ἐπειδὴ τὰ τρία μεθίλια τοῦ τριτοταγοῦς βουτυλοχλωρίδιου,

$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, φράσσου ἐντελῶς τὸν περὶ τὸν ἄνθρακα χώρον, διὰ τοῦτο εὐνοεῖται ἡ ἀπόσπασις.



Ἄρα, κατὰ τὴν χρῆσιν τριτοταγῶν ἀλκυλοχλωριδίων, τὸ ὑδροξύλιον, μὴ δυνάμενον νὰ προσεγγίσῃ τὸ ἄτομον ἄνθρακος, προσκολλᾶται ἀναγκαστικῶς ἐπὶ τοῦ ὑδρογόνου, τὸ ὁποῖον ἀποσπᾷ σχηματίζον ὕδωρ καὶ ἐπομένως λαμβάνονται σχεδὸν ἀποκλειστικῶς προϊόντα ἀποσπάσεως δηλαδὴ ἀλκένια. Συνοψίζοντες λοιπὸν, παρατηροῦμεν ὅτι διὰ λόγους στερεοχημικούς, ὅταν μεταβαίνομεν ἀπὸ πρωτοταγῆ εἰς τριτοταγῆ ἀλκυλαλογονίδια εὐνοεῖται ἡ ἀπόσπασις, ἢ παράγουσα ὀλεφίνας, ἐνῶ κατὰ τὴν ἀντίστροφον μετάβασιν, εὐνοοῦμεν τὴν παραγωγὴν ἀλκοολῶν δι' ἀντικαταστάσεως.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Εἰς τὰς ἐπομένους σελίδας παρέχονται αἱ ἀσκήσεις πρὸς καλυτέραν ἐκμάθησιν καὶ ἐφαρμογὴν τῆς διδαχθείσης ὕλης. Εἰς τὸ ἥμισυ τῶν ἀσκήσεων (τὰς ἠριθμημένας διὰ περιττῶν ἀριθμῶν) παρέχονται καὶ ἀριθμητικαὶ ἀπαντήσεις. Διὰ τῶν ἀπαντήσεων τούτων, ὁ μαθητὴς δύναται νὰ ἐλέγξῃ τὸ ἀποτέλεσμα τῆς λύσεώς του, ὅποτε εἰς περιπτώσιν συμφωνίας, τοῦτο θὰ ἀποτελῇ ἐπιβεβαίωσιν τῆς λύσεως καὶ ἐπιβράβευσιν τῶν προσπαθειῶν του, ἐνῶ εἰς περιπτώσιν διαφωνίας θὰ ἐπιστηθῇ ἡ προσοχὴ του πρὸς εὑρεσιν τοῦ μαθηματικοῦ ἢ λογικοῦ σφάλματος. Ἡ χρῆσις τῶν ἀριθμητικῶν ἀπαντήσεων ἀποσκοπεῖ εἰς τὴν παροχὴν τῆς δυνατότητος εἰς τὸν μαθητὴν νὰ διαπιστώσῃ ἐὰν εὑρίσκειται εἰς τὸν ὀρθὸν δρόμον, ἢ ὄχι. Δι' αὐτὸν τὸν λόγον, εἰς τὰς ἀσκήσεις εἰς τὰς ὁποίας ζητεῖται ἡ εὑρεσις πλείονων τοῦ ἐνὸς ἀγνώστων, παρέχεται ἀπάντησις δι' ἓνα μόνον ἐξ αὐτῶν, εἰς τρόπον ὥστε ἀφοῦ διαπιστωθῇ οὕτω ἡ ἀκρίβεια τῶν συλλογισμῶν του, νὰ προχωρήσῃ ὁ μαθητὴς εἰς τὴν λύσιν τοῦ ὑπολοίπου προβλήματος, βασιζόμενος ἐπὶ τῶν ἰδίων αὐτοῦ δυνάμεων καὶ μόνον.

Εἰς τὰς ἀσκήσεις ταύτας ὁ ὄγκος τῶν ἀερίων δίδεται καὶ ζητεῖται πάντοτε ὑπὸ κανονικῆς συνθήκης. Ὅπου δὲν παρέχεται περαιτέρω διευκρίνησις, ὑπὸ τὸν ὄρον «περιεκτικότητα» νοεῖται ἡ περιεκτικότης κατὰ βάρος. Τέλος, ὁ ὄρος «ἀπόδοσις» (ἐκπεφρασμένος ἐπὶ τοῖς%) σημαίνει τὸν λόγον τοῦ εἰς τὴν πρᾶξιν λαμβανομένου βάρους τῆς ὑπὸ ἐξέτασιν ἐνώσεως πολλαπλασιαζόμενον ἐπὶ 100, διὰ τοῦ θεωρητικῶς λαμβανομένου βάρους.

Κατωτέρω παρατίθενται τὰ ἀτομικὰ βάρη τῶν στοιχείων τὰ ὁποῖα λαμβάνουν μέρος εἰς τὰς ἀντιδράσεις τῶν πρὸς λύσιν ἀσκήσεων.

Ἄζωτον	14	Μαγνήσιον	24
Ἄργυρος	108	Νάτριον	23
Ἄνθραξ	12	Ὁξυγόνον	16
Ἀσβέστιον	40	Ὑδρογόνον	1
Θεῖον	32	Φθόριον	19
Κάλιον	39	Χλώριον	35,5

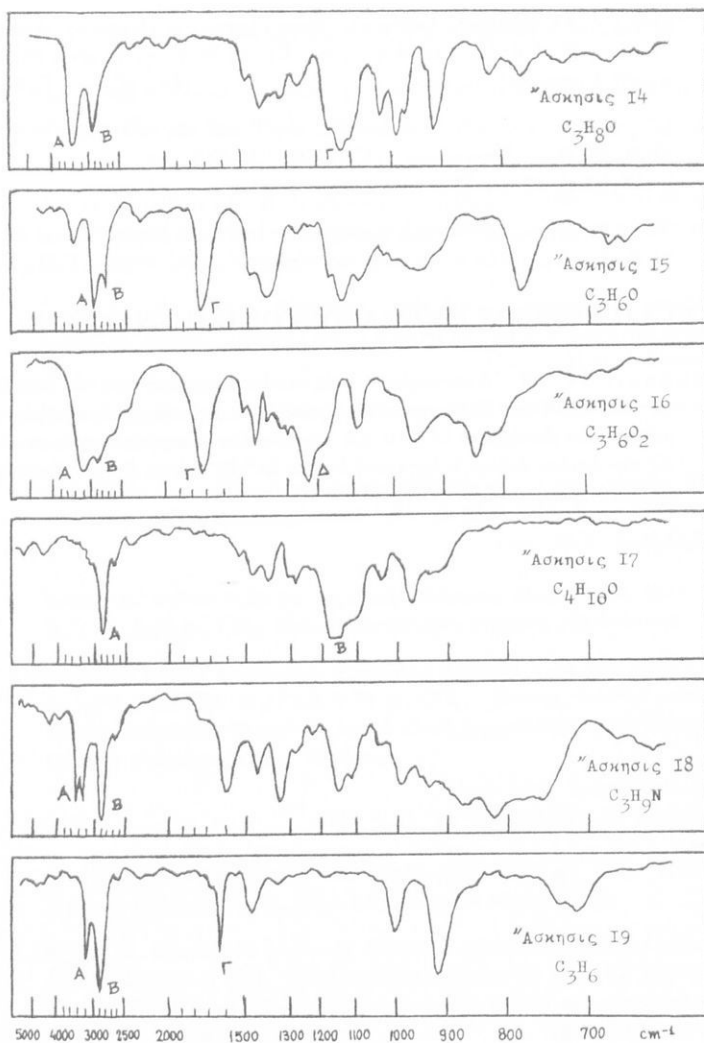
A) ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑΙ ΓΝΩΣΕΙΣ — ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ

- Νά εὑρεθῆ ὁ μοριακὸς τύπος καὶ οἱ δυνατοὶ συντακτικοὶ κεκορεσμένου ὑδρογονάνθρακος ἔχοντος μοριακὸν βάρους 58.
(ἀπ.: C_4H_{10} , 2 ἰσομερῆ)
- Ἄλκυλαλογονίδιον ἔχει M.B. 64,5. Ἐὰν περιέχῃ ἓν μόνον ἄτομον ἀλογόνου, νά εὑρεθῆ ὁ μοριακὸς τοῦ τύπος καὶ τὸ εἶδος τοῦ ἀλογόνου. Δύνανται νά ὑπάρξουν ἰσομερῆ καὶ διατί;
- Τὸ βάρους τῶν ἀτόμων ὑδρογόνου ἐντὸς ἐνὸς γραμμομορίου ἀλκοόλης εἶναι 8 gr. Ποῖος ὁ μοριακὸς καὶ οἱ δυνατοὶ συντακτικοὶ τύποι τῆς ἀλκοόλης;
(ἀπ.: C_3H_8O , 2 ἰσομερῆ)
- Ποῖος ὁ μοριακὸς τύπος ἀλδεύδης ἐχούσης M.B. 100, καὶ ποῖοι οἱ δυνατοὶ συντακτικοί;
- Εὔρατε τὸν μοριακὸν καὶ τὸν συντακτικὸν τύπον τοῦ μετὰ νατρίου ἡλατος κεκορεσμένου μονοκαρβονικοῦ ὀξέος με M.B. 96.
(ἀπ.: M.T. $C_3H_5O_2Na$)
- Κατὰ τὴν καῦσιν 0,25 gr. ὀργανικῆς ἐνώσεως λαμβάνονται 0,37 gr. H_2O καὶ 0,68 gr. CO_2 . Ποία ἡ ἑκατοστιαία σύστασις τῆς ἐνώσεως;
- Ἄργανικὴ ἔνωσις ἀναλυομένη ποσοτικῶς ἀποδίδει κατὰ τὴν καῦσιν 0,5 gr. αὐτῆς, 0,12 gr. H_2O καὶ 0,78 gr. CO_2 . Ἐπίσης, διὰ τῆς μεθόδου Dumas ἐλήφθησαν 90 cm^3 N_2 ἐκ τοῦ αὐτοῦ ἀρχικοῦ βάρους τῆς ἐνώσεως. Ποία ἡ ἑκατοστιαία τῆς σύστασις;
(ἀπ. κατὰ προσέγγισιν 0,1:
42,5 % C, 2,7 % H, 22,6 % N, 32,2 % O)
- Ἐξ 11,90 gr. ὀργανικῆς ἐνώσεως λαμβάνομεν 27,94 gr. CO_2 , 4,78 gr. H_2O καὶ 15,10 γρ. $AgCl$. Ποία ἡ ἑκατοστιαία σύστασις τῆς;
- Ἐξ 20 gr. ἀζωτούχου ὀργανικῆς ἐνώσεως παράγεται κατὰ τὴν μέθοδον Kjeldahl ποσότης NH_3 ἐξουδετεροῦσα πλήρως 50 gr. HCl , περιεκτικότητος 38 % κατὰ βάρους. Ποία ἡ ἐπὶ ταῖς ἑκατὸν περιεκτικότητος τῆς οὐσίας εἰς ἄζωτον;
(ἀπ.: 39,25 % N_2)
- Εὔρατε τὴν ἑκατοστιαίαν σύστασιν τῶν ἐνώσεων C_2H_6O , C_2H_5NO καὶ C_3H_7Cl .

11. Ποῖος ὁ ἀπλούστερος ἐμπειρικός τύπος ὀργανικῆς ἐνώσεως ἀποτε-
λουμένης ἐξ 85,6% C καὶ 14,4 % H; Ἐάν τὸ Μ. Β. αὐτῆς εἶναι 84, νὰ
εὐρεθῇ ὁ μοριακὸς τῆς τύπος. (ἀπ.: $(\text{CH}_2)_n$, C_6H_{12})
12. Οἱ χημικοὶ τύποι τοῦ ἐντομοκτόνου DDT καὶ τῆς πλαστικῆς οὐσίας
νάυλον-6 εἶναι ἀντιστοίχως: $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{-CH-CCl}_3$ καὶ
 $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO-}]_n$. Εὔρατε τὴν ἑκατοστιαίαν τῶν σύστασιν.
13. Τὸ Μ.Β. ὀργανικῆς ἐνώσεως περιεχομένης 48,7% C, 13,6% H καὶ 37,7
% N εἶναι 74. Ποῖος ὁ μοριακὸς τῆς τύπος; (ἀπ.: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$)

B) ΥΠΕΡΥΘΡΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ

Ἀσκήσεις 14 - 19: Ἀναγνωρίσατε τὰς ταινίας ἀπορροφῆσεως τῶν δεσμῶν
τῶν σημειωθέντων διὰ κεφαλαίων γραμμάτων ἐπὶ τῶν φασματογραφη-
μάτων τῶν ἀσκήσεων 14 - 19 καὶ προσδιορίσατε τὴν ὁμόλογον σειρὰν
εἰς τὴν ὁποίαν ἀνήκει ἡ ὀργανικὴ ἔνωσις ἐκ τῆς ὁποίας ἐλήφθη ἕκαστον
φασματογράφημα.



Γ) ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

20. Κατά την καύσην του κεκορεσμένου υδρογονάνθρακος προπανίου ($\nu = 3$) λαμβάνονται 5 λίτρα CO_2 . Ποῖαι αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι ποσότητες προπανίου καὶ ἀέρος (ἀήρ $= 80\% \text{ N}_2$, $20\% \text{ O}_2$) εἰς λίτρα;
21. Κατὰ τὴν ἐργαστηριακὴν παρασκευὴν μεθανίου ἐκ τοῦ ὀξικιοῦ νατρίου ἐχρησιμοποίηθησαν 5 gr. ἐκ τοῦ στερεοῦ αὐτοῦ. Ποῖος ὁ ὄγκος τοῦ λεφθέντος μεθανίου καὶ τὸ βῆρος τοῦ στερεοῦ παραπροϊόντος;
(ἀπ.: 1,365 λίτρα CH_4)
22. Κατὰ τὴν πλήρη καύσην κεκορεσμένου υδρογονάνθρακος καταλαμβάνοντος ὄγκου $11,25 \text{ cm}^3$ παράγονται $56,25 \text{ cm}^3$ ὑδρατμῶν, μετρηθέντων ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας. Νὰ προσδιορισθῇ ὁ μοριακὸς τύπος τοῦ υδρογονάνθρακος καὶ οἱ δυνατοὶ συντακτικοί.
23. Ποῖα βῆρη μαγνησίου καὶ ὕδατος ἀπαιτοῦνται πρὸς παρασκευὴν 112 cm^3 μεθανίου, ἐὰν ἐκίστη ἀντίδρασις ἔχῃ ἀπόδοσιν 90% τῆς θεωρητικῆς;
(ἀπ.: 0,135 gr. Mg)
24. Κατὰ τὴν παρασκευὴν προπυλενίου ($\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$) ἐκ τῆς ἀντιστοίχου κανονικῆς ἀλκοόλης λαμβάνονται 10 gr. ὕδατος. Ποῖον τὸ βῆρος τῆς χρησιμοποιηθεῖσας ἀλκοόλης καὶ ὁ ὄγκος τοῦ παραχθέντος ἀλκενίου;
25. Ἐὰν ἡ παρασκευὴ αἰθυλενίου δι' ἀφυδατώσεως τῆς αἰθανόλης ἔχῃ ἀπόδοσιν 70% τῆς θεωρητικῆς, ποῖον τὸ βῆρος τοῦ παραγομένου ἀερίου ἐξ 120 gr. ἀλκοόλης;
(ἀπ.: 51,1 gr.)
26. Ἡ ἰσοπροπανόλη δύναται νὰ παραχθῇ δι' ἀφυδατώσεως τῆς κανονικῆς προπανόλης καὶ ἀκολουθοῦ ἐνυδατώσεως τοῦ λαμβανομένου ἀλκενίου.
α) Γράψατε τὰς χημικὰς ἐξισώσεις αἱ ὅποια λαμβάνουν χώραν καὶ ἐρμηνεύσατε τὸν τρόπον προσθήκης τοῦ ὕδατος. β) Ἐὰν ἐκίστη ἀντίδρασις ἔχῃ ἀπόδοσιν 80% τῆς θεωρητικῆς, πόση ἰσοπροπανόλη θὰ παραχθῇ ἐξ 100 gr. κανονικῆς προπανόλης καὶ ποῖα ἡ ὀλικὴ κατανάλωσις ὕδατος;
27. Πόση ἄσβεστος ἀπαιτεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν 112 cm^3 ἀκετυλενίου καὶ πόσον ζυγίζουσι τὰ δύο λαμβανόμενα παραπροϊόντα τῆς διαδικασίας αὐτῆς;
(ἀπ.: 0,28 gr. CaO)
28. Ἐκ 5 gr. ἀνθρακασβεστίου παράγονται 1100 cm^3 ἀκετυλενίου. Ποῖον τὸ ποσοστὸν τῶν ξένων προσμίξεων ἐντὸς τοῦ ἀνθρακασβεστίου καὶ ποῖον τὸ βῆρος τοῦ ἀπαιτουμένου ὕδατος;



Δ) ΑΛΚΟΟΛΑΙ - ΑΙΘΕΡΕΣ

29. Γράψατε τὸν συντακτικὸν τύπον τῆς ἀπλουστέρας ἐκ τῶν τριτοταγῶν ἀλκοολῶν καὶ εὑρατε ἐκ ποίου ἀλκενίου δύναται νὰ παρασκευασθῇ αὕτη. Ἐὰν διαθέτομεν 112 cm³ ἐκ τοῦ ἀλκενίου τούτου, πόσον θὰ ζυγίξῃ ἡ παραγομένη ἀλκοόλη; (ἀπ.: 0,37 gr.)
30. Πρὸς παρασκευὴν ὀξικῆς αἰθυλεστέρας ὀξειδοῦμεν κατ' ἀρχὴν ποσότητα αἰθυλικῆς ἀλκοόλης πρὸς ὀξικὸν ὀξύ, ἀκολούθως δὲ ἐστεροποιοῦμεν τοῦτο διὰ νέας ποσότητος αἰθανόλης. Ποῖον τὸ συνολικὸν βᾶρος τῆς ἀπαιτουμένης αἰθανόλης πρὸς παρασκευὴν 100 gr. ὀξικῆς αἰθυλεστέρας;
31. Κατὰ τὴν ὀξειδωσιν αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, 20% ταύτης παράγει ἀκεταλδεΰδην, τὸ ὑπόλοιπον δὲ ὀξειδοῦται περαιτέρω. Ποῖον τὸ βᾶρος τῶν δύο ὡς ἄνω προϊόντων ἐκ τῆς ὀξειδώσεως 160 gr. αἰθυλικῆς ἀλκοόλης; (ἀπ.: 30,6 gr. CH₃CHO)
32. Ἡ ἐκ τοῦ ὑδραερίου παραγομένη μεθυλικὴ ἀλκοόλη ὀξειδοῦται πρὸς φορμαλδεΰδην, ἡ ὁποία λαμβάνεται ὑπὸ μορφῆν διαλύματος 40% κατὰ βᾶρος. Ποῖος ὁ ὄγκος τῶν δύο ἀνοργάνων ἀερίων τὰ ὁποῖα ἀπαιτοῦνται πρὸς παραγωγὴν 200 gr. τοῦ ἀνωτέρω διαλύματος;
33. Ἐὰν ἡ παραγωγὴ διμεθυλαιθέρος ἐξ 70 gr. μεθανόλης ἀποδίδῃ 15 γρ. ὕδατος, ποῖα ἡ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως καὶ ποῖον τὸ βᾶρος τῆς λαμβανομένης ἐνώσεως; (ἀπ.: ἀπόδοσις 76,2%)
34. 10 gr. μεθανόλης ἀντιδρῶν μετὰ νατρίου, παραγομένης τῆς ὑγρᾶς ἐνώσεως Α. Αὕτη ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ ἀλκυλογλωριδίου Β, ὅποτε σχηματίζεται ὁ μικτὸς αἰθέρ μεθυλαιθυλαιθέρ. Εὑρατε τὰ βάρη τῶν ἐνώσεων Α καὶ Β, ὡς καὶ τοῦ αἰθέρος.

Ε) ΑΛΔΕΥΔΑΙ — ΚΕΤΟΝΑΙ

35. Ποῖον τὸ βᾶρος τοῦ ἀερίου τοῦ παραγομένου κατὰ τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν 50 gr. μυριμηκικοῦ ἄσβεστιοῦ, καὶ πόσον ὕδωρ πρέπει νὰ προστεθῇ ἵνα λάβωμεν ἐξ αὐτοῦ φορμὴν 40%; (ἀπ.: 11,54 gr.)
36. Πόσον διάλυμα αἰθανόλης 95% κατὰ βᾶρος πρέπει νὰ ὀξειδωθῇ πρὸς σχηματισμὸν 100 gr. μεταλδεΰδης;

37. Ἐξ 100 gr. ὀξικικοῦ ἀσβεστίου τοῦ ἐμπορίου λαμβάνονται 30 gr. ἀκετόνης. Ποῖον τὸ ποσοστὸν τῶν προσμίξεων τοῦ ὀξικικοῦ ἀσβεστίου καὶ τὸ βάρους τοῦ στερεοῦ παραπροϊόντος; (ἀπ. 18,3 %)
38. Πόσον ἀνορρακασβέστιον ἀπαιτεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν 120 gr. ἀκεταλδεΐδης διὰ δύο διαδοχικῶν ἀντιδράσεων, ἐὰν ἐκάστη ἔχη ἀπόδοσιν 80%; Ποῖον τὸ συνολικὸν βάρους τοῦ ἀπαιτουμένου ὕδατος;
39. Κατὰ τὴν βιομηχανικὴν παραγωγὴν πολυφορμαλδεΐδης ἐπιτυγχάνεται ἀπόδοσις 40% ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ βάρους τῆς φορμαλδεΐδης. Ἐὰν διαθέτωμεν 180 gr. φορμύλης 40% κ. β., πόσῃν πολυφορμαλδεΐδην δυνάμεθα νὰ λάβωμεν ἐξ αὐτῆς; (ἀπ.: 28,8 gr.)
40. Ἡ ἐκ τῆς ἐνυδατώσεως τοῦ προπυλενίου λαμβανομένη ἰσοπροπυλικὴ ἀλκοόλη ζυγίζει 150 gr. Ποῖος ὁ ὄγκος τοῦ χρησιμοπονηθέντος προπυλενίου καὶ ποῖον τὸ βάρους τῆς οὐσίας, ἣ ὁποία προκύπτει διὰ τῆς ὀξειδώσεως τῆς ἀνωτέρω ποσότητος ἰσοπροπανόλης;

ΣΤ) ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ — ΕΣΤΕΡΕΣ

41. Κατὰ τὴν ὀξοποίησην 200 gr. ἀλκοολούχου ποτοῦ λαμβάνονται 40 gr. καθαρῷ ὀξικικῷ ὀξέος. Ποία ἡ περιεκτικότης τοῦ ἀλκοολούχου ποτοῦ εἰς αἰθανόλην καὶ πόσον ὕδωρ πρέπει νὰ προστεθῇ εἰς τὸ παραχθὲν ὀξύ διὰ νὰ ληφθῇ ὄξος 8%; (ἀπ.: 15,3% αἰθανόλης)
42. 150 gr. μεθυλικῆς ἀλκοόλης ὀξειδούμενα παρέχουν 28 gr. φορμαλδεΐδης, τὸ δὲ ὑπόλοιπον τῆς ἀλκοόλης ὀξειδοῦται πρὸς φορμικὸν ὄξύ. Ἐὰν ἡ παραγωγὴ τοῦ ὀξέος ἔχη ἀποδοσιν 90%, νὰ εὑρεθῇ τὸ βάρους τοῦ λαμβανόμενου ὀξέος.
43. 60 gr. ὀξικικοῦ ὀξέος ἐξουδετεροῦνται ὑπὸ καυστικοῦ νατρίου, τὸ δὲ λαμβανόμενον προϊόν θερμαίνεται μετ' ἐτέρας ποσότητος NaOH, ὅποτε λαμβάνεται ἓν ἀέριον καὶ ἓν στερεὸν σῶμα. Εὑρατε τὸ βάρους τοῦ παραγομένου ἀερίου καὶ τοῦ συνολικῶς ἀπαιτουμένου NaOH. (ἀπ.: 16 gr. ἀερίου)
44. Γράψατε τὰς ἀπαιτουμένας ἀντιδράσεις πρὸς παρασκευὴν ὀξικικοῦ ὀξέος ἐκ τοῦ ἀκετυλενίου καὶ εὑρατε πόσον ὄξος 8% κ.β. δύναται νὰ παραχθῇ ἐκ 10 λίτρων ἀκετυλενίου.

45. Κατά την επίδρασιν θειονυλχλωριδίου (SOCl_2) ἐπὶ μεθανόλης παράγεται μεθυλοχλωρίδιον ὑπὸ σύγχρονον ἔκλυσιν δύο ἀερίων. Τὸ λεηθὲν μεθυλοχλωρίδιον ἀντιδρᾷ μετὰ KCN , τὸ δὲ προϊόν ὑδρολύεται, παρέχον ὄργανικὸν ὀξύ. Γράψατε τὰς τρεῖς ἀντιδράσεις αἱ ἵποῖαι λαμβάνουν χώραν καὶ εὑρατε τὸ βᾶρος ἐκάστης τῶν τεσσάρων πρώτων ὕλων (CH_3OH , SOCl_2 , KCN , H_2O) τὸ ἵποῖον ἀπαιτεῖται πρὸς παρασκευὴν ἐνὸς χιλιογράμμου ἐκ τοῦ ὀξέος. (ἀπ.: 533,3 gr. CH_3OH)
46. Κατὰ τὴν ἐστεροποίησιν ὀξικιοῦ ὀξέος μετ' αἰθανόλης, ἐπέρχεται δυναμικὴ ἰσορροπία ὅταν ἀντιδράσουν τὰ 2/3 τοῦ ὀξέος. Εὑρατε τὴν σύστασιν τοῦ λαμβανομένου μίγματος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν 90 gr. ὀξικιοῦ ὀξέος μετ' 100 gr. αἰθυλικῆς ἀλκοόλης.
47. Κατὰ τὴν ἐστεροποίησιν γλυκερίνης μετὰ νιτρικοῦ ὀξέος (βλ. ἐξίς. 15.1) χρησιμοποιοῦνται 500 gr. τῆς ἀλκοόλης. Πόση νιτρογλυκερίνη θὰ παραχθῆ καὶ ποῖον βᾶρος νιτρικοῦ ὀξέος 60% κ.β. ἀπαιτεῖται; (ἀπ.: 1233,7 gr. ἐστέρος)
48. Ποῖος ὁ ὄγκος τῶν ἀερίων τῶν παραγομένων κατὰ τὴν ἔκρηξιν τῆς ὡς εἰς τὴν ἄσκησιν 47 λεηθείσης ποσότητος νιτρογλυκερίνης (ὑπὸ κανονικᾶς συνθήκας); Ἐὰν τὸ εἰδικὸν βᾶρος τῆς νιτρογλυκερίνης εἶναι 1,6, εὑρατε τὸν λόγον τῶν ὄγκων πρὸ καὶ μετὰ τὴν ἔκρηξιν τῆς ἀνωτέρω ποσότητος νιτρογλυκερίνης.
49. Διαθέτομεν 500 gr. ἐστέρος τοῦ στεατικοῦ ὀξέος ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) μετὰ γλυκερίνης. Ὁ ἐστήρ αὐτὸς σαπωνοποιεῖται μετὰ καυστικοῦ νατρίου (βλ. ἐξίς. 15.2), ὅποτε λαμβάνεται σάπων, ἀπελευθερουμένης τῆς γλυκερίνης. Εὑρατε τὸ βᾶρος τῶν λαμβανομένων οὐσιῶν καὶ τοῦ ἀντιδράσαντος NaOH . (ἀπ.: 515,7 gr. σάπωνος)

Z) ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

50. Ποῖον βᾶρος ἀνοργάνων ἐνώσεων πρέπει νὰ ἀντιδράσῃ πρὸς παρασκευὴν ἀκετυλενίου, ἵνα τοῦτο πολυμεριζόμενον ἀποδόσῃ 100 gr. βενζολίου;
51. Ποῖον βᾶρος βενζολίου πρέπει νὰ ὑδρογονωθῆ ὑπὸ 112 λίτρων H_2 , καὶ πόσον θὰ ζυγίξῃ ὁ λαμβανόμενος κεκορεσμένος ὑδρογονάνθραξ; (ἀπ.: 130 γρ. βενζολίου)
52. Βενζόλιον ἀλκυλιούται μετ' αἰθυλοχλωριδίου, ὅποτε λαμβάνονται 150 gr. ἀρενίου. Ἐὰν ἡ ἀλκυλίωσις ἔγῃ ἀπόδοσιν 60% τῆς θεωρητικῆς, εὑρατε

τὸ βάρος τοῦ ἀπαιτουμένου βενζολίου καὶ τοῦ παραπροϊόντος τῆς ἀντιδράσεως.

53. Ἡ ὡς εἰς τὴν ἄσκησιν 52 ληφθεῖσα ποσότης ἀρενίου ἀφυδρογονοῦται παράγουσα στυρολίον (βλ. παρ. 14.9). Ἐὰν ἡ ἀφυδρογόνωσις ἔχη ἀπόδοσιν 90% εὔρατε τὸ βάρος τοῦ παραγομένου προϊόντος καὶ τοῦ ἀπελευθερουμένου ὑδρογόνου, ὡς καὶ τὸν ὄγκον τοῦ στυρολίου (εἰδικοῦ βάρους 0,92). (ἀπ.: 132,3 gr. στυρολίου)
54. Ἐξ 80 gr. βενζολίου λαμβάνεται δι' ἀλκυλιώσεως τολουόλιον. Ἐξ αὐτοῦ, τὸ 30% ὀξειδοῦται τῇ χρήσει ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, τὸ δὲ ὑπόλοιπον χλωριοῦται παρυσίχ φωτός, ὑδρολυομένου ἀκολούθως τοῦ λαμβανομένου διχλωροπαράγωγου. Νὰ εὔρεθῇ τὸ βάρος ἐκάστου τῶν δύο τελικῶν προϊόντων ἐκ τῆς διαδικασίας ταύτης.
55. Ἐπὶ 100 gr. βενζολίου ἐπιδρᾷ πυκνὸν νιτρικὸν ὀξύ 70% κ.β, ὅποτε μετὰ τὴν ἀντίδρασιν τῆς ὁποίας ἡ ἀπόδοσις εἶναι 80% τῆς θεωρητικῆς, λαμβάνεται διάλυμα νιτροβενζολίου πυκνότητος 1,2 gr/cm³. Εὔρατε τὸ βάρος τοῦ χρησιμοποιηθέντος διαλύματος HNO₃ καὶ τὸν ὄγκον τοῦ παραχθέντος ὑγροῦ. (ἀπ.: 115,3 γρ. διαλ.)
56. Διὰ καταλυτικῆς ὑδρογόνωσης τοῦ ναφθαλινίου λαμβάνονται 85 γρ. τετραλίνης καὶ 130 γρ. δεκαλίνης (βλ. παράγραφον 14.10). Πόσον ναφθαλίνιον ἐχρησιμοποιήθη καὶ ποῖον ποσοστὸν ἐξ αὐτοῦ μετετράπη εἰς ἕκαστον, ἐκ τῶν δύο ἀνωτέρω ὑδρογονωμένων παραγῶγων του;

Η) ΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

57. Ποῖον εἶναι τὸ βάρος τῶν δύο πρώτων ὑλῶν, αἱ ὁποῖαι ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν 120 gr. φαινόλης ἐκ τοῦ χλωροβενζολίου: (ἀπ.: 143,5 gr. C₆H₅Cl)
58. Πόση βενζαλδεϋδης δύναται νὰ παραχθῇ ἐξ 150 cm³ τολουολίου εἰδικοῦ βάρους 0,85, ἐὰν ἐκάστη ἐκ τῶν λαμβανουσῶν χώραν ἀντιδράσεων ἔχη ἀπόδοσιν 80%;
59. 190 gr. βενζαλδεϋδης παρέχουν ἐντὸς ἰσχυρῶς ἀλκαλικοῦ περιβάλλοντος προϊόντα αὐτοξειδοαναγωγῆς. Εὔρατε τὸ βάρος ἐκάστου. (ἀπ.: 96,8 gr. τοῦ προϊόντος ἀναγωγῆς τῆς C₆H₅CHO)
60. Κατὰ τὴν ὀξειδωσιν ἀνθρακениοῦ παρέχεται ἀρωματικὴ δικετόνη, βάρους 2 χιλιογράμμων. Ἐὰν ἡ ὀξειδωσις ἔχη ἀπόδοσιν 75% καὶ τὸ χρη-

σιμοποιήθην άνθρακένιον άποτελή τὸ 1,1% τῆς λιθάνθρακαπίσσης, εὔρα-
τε τὸ βάρους τῆς πίσσης τὸ ὅποιον άπαιτεῖται ὡς πρώτη ὕλη κατὰ τὴν
ὡς ἄνω διαδικασίαν.

61. Νά ὑπολογισθῆ τὸ βάρους τῆς φαινόλης καὶ τῶν τεσσάρων ἑτέρων πρό-
των ὕλων αἱ ὅποια χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν παρασκευὴν 10 χιλιογράμ-
μων καθαρᾶς άσπιρίνης. (άπ.: 5,22 Kgr φαινόλης)
62. Πόσα κυτία ἐξ 20 δισκίων άσπιρίνης δύναται νά παραχθοῦν ἐξ 100 χι-
λιογράμμων φαινόλης, ἐάν ἕκαστον δισκίον βάρους 0,5 gr. περιέχη 30%
προσιμίσεις;
63. Πόση άνιλίνη δύναται νά παραχθῆ ἐξ 120 gr. βενζολίου διὰ δύο διαδο-
χικῶν αντιδράσεων καὶ πόσον νιτρικόν ὀξύ περιεκτικότητος 70% κατὰ
βάρος άπαιτεῖται: (άπ.: 143 γρ. άνιλίνης)
64. Ἡ ποσότης άνιλίνης ἢ ληφθεῖσα ὡς εἰς τὸ προηγούμενον πρόβλημα σχη-
ματίζει φαινωλικόν ἀζώχρωμα τῆ γρήσει δύο διαδοχικῶν αντιδράσεων.
Ἐάν ἡ πρώτη ἔχη άπόδοσιν 99% καὶ ἡ δευτέρα 85%, εὔρατε τὸ βάρους
τοῦ παραγομένου χρώματος καὶ τῆς άπαιτουμένης φαινόλης.
65. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν θείου περιέχοντος 35% προσιμίσεις ἐπὶ βουτανίου
λαμβάνονται 112 cm³ αέριου δυσαρέστου ὁσμῆς. Εὔρατε τὸν ὕγκον τοῦ
χρησιμοποιηθέντος βουτανίου, ὡς καὶ τὸ βάρους τοῦ θείου καὶ τοῦ παρα-
χθέντος ὕγρου. (άπ.: 37,33 cm³ βουτανίου)

Θ) ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ

66. Ἐάν κατὰ τὴν ἀφυδάτωσιν τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης τὸ 80% αὐτῆς ἀπο-
δίδη αἰθυλένιον, νά εὔρεθῆ πόσον οἰνόπνευμα 95% κ.β. άπαιτεῖται πρὸς
παρασκευὴν 2 χιλιογράμμων πολυαιθυλενίου, λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν
ὅτι ὁ πολυμερισμὸς τοῦ αἰθυλενίου ἔχει άπόδοσιν 90%.
67. Τὸ χλωριοῦχον βινύλιον λαμβάνεται διὰ προσθήκης ὕδροχλωρίου εἰς τὸ
άκετυλένιον. Ἐάν ὁ πολυμερισμὸς τοῦ χλωριούχου βινυλίου ἔχη άπόδο-
σιν 95%, νά ὑπολογισθῆ τὸ βάρους τοῦ πολυμεροῦς τὸ ὅποιον λαμβάνα-
μεν χρησιμοποιοῦντες ὡς πρώτην ὕλην 500 gr. CaO, ὡς καὶ τὸ βάρους
τοῦ άπαιτουμένου ἄνθρακος. (άπ.: 530 gr. PVC)
68. Ἐπιθυμοῦμεν νά παράγωμεν 500 gr. πολυστεραλίου, γνωρίζοντας ὅτι
ὁ χρησιμοποιηθησόμενος πολυμερισμὸς ἔχει άπόδοσιν 90%. Ὑπολογί-

σατε τὸ βάρους τοῦ ἀπαιτουμένου βενζολίου καὶ τοῦ αιθυλοχλωριδίου, ὡς καὶ τὸν ὄγκον τῶν δύο αερίων παραπροϊόντων κατὰ τὴν σύνθεσιν τοῦ μονομεροῦς.

69. Τὸ πλαστικὸν Teflon $(-CF_2-CF_2-)$ παράγεται μὲ ἀπόδοσιν 85% κατὰ τὸν πολυμερισμὸν τοῦ τετραφθοροαιθυλενίου $(CF_2=CF_2)$. Τὸ μονομερὲς τοῦτο λαμβάνεται ἐκ τοῦ χλωροφορμίου $(CHCl_3)$ διὰ τῶν ἀκολούθων ἀντιδράσεων: $CHCl_3 + 2HF \longrightarrow CHClF_2 + 2HCl$



Πόσον χλωροφόρμιον ἀπαιτεῖται πρὸς παρασκευὴν 1 χιλιογράμμου Teflon καὶ ποῖον τὸ βάρους τοῦ λαμβανομένου ὡς παραπροϊόντος ὕδροχλωρίου; (ἀπ.: 2,81 kgf $CHCl_3$)

1) ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

70. Κατὰ τὴν παραγωγὴν γλυκόζης ἐκ τοῦ ἀμύλου λαμβάνονται 90 gr. ὕδατικοῦ διαλύματος περιεκτικότητος 25% εἰς γλυκόζην. Ποῖον τὸ βάρους τοῦ χρησιμοποιηθέντος ἀμύλου;
71. Πρὸς παρασκευὴν κατόπτρων, διάλυμα γλυκόζης 5% κ.β. ἀνάγει τὸ ὀξειδιὸν τοῦ ἀργύρου (Ag_2O) πρὸς καθαρὸν ἄργυρον, ἐνῶ συγχρόνως δι' ὀξειδώσεως τῆς ἀλδεϋδομάδος τῆς γλυκόζης λαμβάνεται γλυκονικὸν ὄξύ. Γράψατε τὴν ἐξίσωσιν καὶ ὑπολογίσατε τὰ βάρη τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀργύρου καὶ τῶν παραγομένων οὐσιῶν ἐκ 10 gr. τοῦ ἀνωτέρου διαλύματος γλυκόζης. (ἀπ.: 0,644 gr. Ag_2O)
72. Ἐὰν ἡ κατὰ μέσον ὄρον περιεκτικότης εἰς ἄμυλον τῶν γεωμήλων, τοῦ ἀραβοσίτου καὶ τῆς ὀρύζης εἶναι 18%, 65% καὶ 75% ἀντιστοίχως, εὑρατε τὸ βάρους ἐκάστου ἐκ τῶν φυτικῶν αὐτῶν προϊόντων τὸ ὅποιον ἀπαιτεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν 100 χιλιογράμμων γλυκόζης.
73. Ἐὰν ἐκ τῆς εἰσερχομένης εἰς τὸν ὄργανισμὸν ποσότητος γλυκόζης τὸ 20% καίεται παράγον CO_2 καὶ H_2O , ὑπολογίσατε τὸν ὄγκον τοῦ πρώτου καὶ τὸ βάρους τοῦ δευτέρου ἐκ τῶν προϊόντων αὐτῶν κατὰ τὴν λήψιν 1 gr. γλυκόζης. (ἀπ.: 149, 3 cm^3 CO_2)
74. Ἐὰν τὸ μέλι τῶν μελισσῶν περιέχει 95% καθαρὸν ἱμβερτοσάκχαρον, ὑπολογίσατε πόσον καλαμοσάκχαρον καθαρότητος 60% θὰ ἀποδώσῃ ὕδρoλυόμενον τὴν αὐτὴν ποσότητα ἱμβερτοσακχάρου ὅσον 120 gr. φυσικοῦ μέλιτος.

75. Πόσην άμυλόζην καί πόσην άμυλοπηκτινήν δυνάμεθα νά λάβωμεν έξ 100 γεωμήλων, εάν έκαστον έξ αυτών ζυγίζη 50 gr. καί περιέχη κατά μέσον όρον 18% άμυλον; (άπ.: 180 gr. άμυλόζης)
76. Εάν εν φυτόν άπορροφά 50 cm³ CO₂ εκ τής άτμοσφαιρας εκάστην ώραν, ύπολογίσατε εντός ποίου χρονικοϋ διαστήματος θα παράγη άρκετόν άμυλον, ώστε κατά τήν ύδρόλυσιν αυτοϋ νά λάβωμεν 2 gr. γλυκόζης.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΔΟΘΕΝΤΑ ΚΑΤΑ ΤΑΣ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑΣ
ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΑΝΩΤΑΤΩΝ ΣΧΟΛΩΝ ΕΚ ΤΗΣ ΥΛΗΣ
ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

A) ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ

77. Διά καύσεως οργανικής ουσίας συνισταμένης εξ άνθρακος, υδρογόνου και οξυγόνου λαμβάνονται 2,64 gr. διοξειδίου του άνθρακος και 1,35 gr. ύδατος. Το μοριακόν βάρος τῆς ουσίας εἶναι 74. Ζητεῖται ὁ ἐμπειρικός τύπος τῆς ἐνώσεως καὶ ἡ ἑκατοστιαία περιεκτικότης αὐτῆς εἰς ἄνθρακα. (Πολυτ. Ἀθην. 1972) (ἀπ.: $(C_4H_{10}O)_n$, 64,8% ἄνθραξ)
78. Νά εὐρεθῇ ὁ μοριακὸς τύπος ἐνώσεως ἡ ὁποία περιέχει 2,1% ὑδρογόνον, 12,76% ἄνθρακα, 85,1% βρώμιον καὶ τῆς ὁποίας 1 gr. ἀτμῶν ὑπὸ 765 mm Hg πίεσιν καὶ εἰς 140°C ἔχει ὄγκον 179 cm³. (Σ.ΜΑ. 1958)
79. Δίδεται ὀργανικὴ ἔνωσις περιέχουσα ἄνθρακα, ὑδρογόνον, ἄζωτον καὶ ὀξυγόνον. 0,4 gr. τῆς ἐνώσεως καιόμενα παρέχουν 0,2419 gr. διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ 0,2133 gr. ὕδατος. Ἐπίσης 0,3 gr. τῆς ἐνώσεως παρέχουν 113 cm³ ἄζώτου ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας. Εὔρατε τὴν ἑκατοστιαίαν σύστασιν τῆς ἐνώσεως. (Γεωπ. Θεσ. 1961) (ἀπ.: 16,5% C, 5,93% H, 46,33% N, 31,24% O)

B) ΚΕΚΟΡΕΣΜΕΝΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

80. Πόσα gr. ὀξυλίου δεόν νά κατεργασθῶμεν δι' ὕδατος ἵνα λάβωμεν τὸ ἀπαιτούμενον ποσὸν ὀξυγόνου διὰ τὴν καύσιν 33,6 λίτρων αἰθανίου ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας; (Οἶκον. 1972)
81. 30 cm³ μίγματος ἐκ CO, CH₄, καὶ H₂ μίγνυνται μετ' 60 cm³ O₂ ἐντὸς εὐδιόμετρου. Δι' ἠλεκτρικοῦ σπινθῆρος προκαλεῖται ἀνάφλεξις τοῦ μίγματος, ὅποτε ὁ ὄγκος τοῦ ἐλαττοῦται εἰς 38 cm³, κατόπιν δὲ διαβιβάσεως τοῦ μίγματος διὰ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου ὁ ὄγκος περιορίζεται εἰς 10cm³. Ζητεῖται ἡ ποσοτικὴ σύστασις τοῦ μίγματος. (Πολυτ. Ἀθην. 1954) (4,66 cm³ CO, 23,33 cm³ CH₄, 2 cm³ H₂)

82. 50 cm³ αερίου μίγματος αποτελουμένου εκ CH₄, H₂ και CO μίγνυνται μετ' ίσου όγκου όξυγόνου, όποτε και προκαλείται έκρηξις δι' ήλεκτρικού σπινθήρος. Ό όγκος του αερίου προϊόντος τής έκρηξιως εύρεθη ίσος προς 34 cm³, μετά δέ κατεργασίαν διά περισσείας διαλύματος καυστικού καλίου περιορίζεται τελικώς εις 12 cm³. Ζητείται ή σύστασις του άρχικού μίγματος. "Απαντες οι όγκοι υπό κανονικής συνθήκας.
(Πολυτ. 'Αθην. 1954)
83. Πόσα gr. γλωρικού καλίου απαιτούνται ίνα διά του όξυγόνου του ύποστούν τελείαν καύσιν 800 cm³ μεθανίου θερμοκρασίας 30°C και πιέσεως 740 mm Hg;
(Γεωπον. 1959) (άπ.: 4,7 gr.)
84. 10 λίτρα μίγματος αποτελουμένου εκ CH₄, H₂ και CO καίονται πλήρως έντός 100 λίτρων άέρος συστάσεως 79% N₂ και 21% O₂ κατ' όγκον). Το προκύπτον άέριον περιέχει 6 λίτρα CO₂ και 10 λίτρα O₂. Ζητείται ή κατ' όγκον σύστασις του άρχικού μίγματος. "Απαντες οι όγκοι υπό κανονικής συνθήκας.
(Χημ. Παν. 'Αθην. 1960)
85. Κατά την τελείαν καύσιν κεκορεσμένου άλειφατικού ύδρογονάνθρακος μετ' άέρος περιέχοντος 20% O₂ κατ' όγκον, ό όγκος του καέντος ύδρογονάνθρακος εις άέριον κατάστασιν, αναγόμενος υπό κανονικής συνθήκας και συγκρινόμενος προς τον όγκον των προϊόντων καύσεως μετά την ξήρανσίν των και υπό κανονικής συνθήκας, έχει λόγον 1:51. Νά εύρεθη ό μοριακός τύπος του ύδρογονάνθρακος.
(Πολυτ. 'Αθην. 1960) (άπ. : C₇H₁₆)
86. Φωταέριον περιέχει 52% H₂, 41% CH₄, 4% C₂H₄, 2% CO και 1% CO₂. Ζητούνται: α) τά βάρη του παραγομένου ύδρατμου και CO₂ κατά την καύσιν 1 m³ του αερίου τούτου υπό κανονικής συνθήκας, και β) τό βάρος τής λαμβανομένης ένώσεως κατά την διαβίβασιν του παραγομένου CO₂ έντός άσβεστίου ύδατος.
(Πολυτ. Θεσ. 1962)
87. Ποία σώματα και εις ποίας ποσότητας πρέπει να λάβωμεν ούτως ώστε να πληρώσωμεν κυλινδρικόν άεριοφυλάκιον ύψους 1 m και άκτίνας 15 cm με αϊθάνιον, λαμβανόμενον κατά την αντίδρασιν Wurtz, έν ή πρακτική άπόδοσις τής άνωτέρω μεθόδου είναι 80%; Η άκτις και τό ύψος του κυλίνδρου έμετρήθησαν έσωτερικώς.
(Πολυτ. Θεσ. 1961) (181,6 gr. Na και 1.120 gr. CH₃I)

88. Ποια είναι τα γνωστά και χρήσιμα βιομηχανικώς προϊόντα (στερεά, υγρά και αέρια) της άπουσία άερος ξηράς άποστάσεως τών λιθανθράκων; (Πολυτ. 'Αθην. 1962).

Γ) ΑΛΚΕΝΙΑ

89. 10 cm³ μίγματος εκ H₂, CH₄ και C₂H₄ καίονται εντός εϋδιομέτρου μετ' 20 cm³ O₂. Μετά τήν ψϋξιν άπομένουν 12 cm³ αερίου, εκ του όποιου 9 cm³ άπορροφούνται υπό καυστικού καλίου. Το έναπομένον άέριον είναι άξυγόνον. Ποία ή επί τοις 100 κατ' όγκον σύστασις του άρχικου μίγματος; (Πολυτ. 'Αθην. 1962) (άπ.: 40% H₂, 30% CH₄, 30% C₂H₄)
90. Μέσω σωλήνος θερμαινόμενου εις ύψηλήν θερμοκρασίαν διαβιβάζεται αιθάνιον το όποιον πυρολύεται. Αί συνθήκαι πυρολύσεως είναι τοιαύται ώστε εις μέν τόν σωλήνα άποβάλλεται ποσότης άνθρακος, ή δέ κατ' όγκον σύστασις τών αερίων τών έξερχομένων εκ του σωλήνος πυρολύσεως είναι C₂H₆:25%, CH₄:6%, C₂H₄:30% και H₂:39%. Το εις τα άέρια αυτά περιεχόμενον και μη πυρολυθέν αιθάνιον ανακυκλοϋται, δηλαδή διαχωρίζεται εκ τών ύπολοίπων και φέρεται εκ νέου εις τόν σωλήνα πυρολύσεως μετά του διαβιβαζόμενου εις αυτόν νέου αιθανίου. Εϋρατε: α) τήν άπαιτουμένην ποσότητα αιθανίου προς παραγωγήν 1 τόννου αιθυλενίου και β) τήν ποσότητα άνθρακος ή όποία άποβάλλεται εις τόν σωλήνα πυρολύσεως κατά τήν ως άνω παραγωγήν 1 τόννου αιθυλενίου. (Πολυτ. 'Αθην. 1971)
91. Δια να παραχθούν 100 kgr ξηρου πάγου (στερεου CO₂) έγένετο πλήρης καϋσις ύδρογονάνθρακος και κατηναλώθησαν θεωρητικώς 363,6 m³ άερος. Ποιον το βάρος, ή σύστασις και ό πιθανός χημικός τύπος του ύδρογονάνθρακος; (Πολυτ. 'Αθην. 1963) (άπ.: C_n H_{2n}, 31,8 Kgr)
92. Θέλομεν να καύσωμεν 134,4 λίτρα αιθυλενίου δια χρήσεως του παραγομένου άξυγόνου εκ τής διασπάσεως του χλωρικού καλίου. α) Να γραφούν αί χημικαι εξισώσεσις τών αντιδράσεων. β) Να εύρεθῃ το άπαιτούμενον ποσόν χλωρικού καλίου, και γ) Να ύπολογισθούν τα προϊόντα τής καύσεως κατ' όγκον και κατά βάρος. "Απαντες οι όγκοι υπό κανονικās συνθήκας. (Πολυτ. Θεσ. 1959)

93. Ποῖος εἶναι ὁ ὑδρογονάνθραξ ὁ ὁποῖος καίμενος πλήρως δίδει διπλάσιον ὄγκον CO_2 καὶ διπλάσιον ὄγκον ὑδρατμῶν ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας; Ὑπὸ ποῖαν ἀναλογία κατ' ὄγκον πρέπει νὰ ἀναμιχθῇ ὁ ὡς ἄνω ὑδρογονάνθραξ μετὰ μεθανίου ὥστε κατὰ τὴν πλήρη καύσιν τοῦ προκύπτοντος μίγματος ὁ ὄγκος τοῦ σχηματιζομένου CO_2 πρὸς τὸν ὄγκον τοῦ σχηματιζομένου ὕδατος εἰς ἀέριον κατάστασιν νὰ ἔχῃ σχέσιν ὡς οἱ ἀριθμοὶ 2 πρὸς 3; (Οἶκον. 1971) (ἀπ.: $\text{C}_2\text{H}_4:\text{CH}_4 = 1:2$)
94. Πόσα gr. αἰθυλικῆς ἀλκοόλης ἀπαιτοῦνται πρὸς παρασκευὴν 14 gr. αἰθυλενίου; Πόσα gr. ἀτμοσφαιρικοῦ ὀξυγόνου ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν καύσιν τοῦ αἰθυλενίου αὐτοῦ καὶ ποῖος ὁ ὄγκος τῶν προϊόντων τῆς καύσεως ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας; Ποῖον τὸ βῆρος τοῦ παραγομένου σώματος κατὰ τὴν ἀπορρόφησιν τοῦ αἰθυλενίου τούτου ὑπὸ βρωμίου; (Φυσ. Παν. Ἀθην. 1960)
95. Ὁρισμένος ὄγκος ἀερίου ὑδρογονάνθρακος ἀπαιτεῖ πρὸς καύσιν τριπλάσιον ὄγκον ὀξυγόνου καὶ παρέχει διπλάσιον ὄγκον CO_2 ὑπὸ τῆς αὐτῆς συνθήκας. Ποῖος ὁ μοριακὸς τύπος τοῦ ὑδρογονάνθρακος καὶ ποῖον θεμελιώδη νόμον τῆς Χημείας ὑπενηθμίζει τοῦτο; (Πολυτ. Ἀθην. 1955) (ἀπ.: C_2H_4 , νόμος ἀερίων ὀγκῶν)
96. 20 cm^3 μίγματος ἐκ CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 καὶ N_2 καίονται μετ' 70 cm^3 O_2 . Ἐξ αὐτῶν προκύπτει ἀέριον μίγμα ἐκ τοῦ ὁποῖου ἀφαιροῦνται οἱ ὑδρατμοὶ δι' ὑγροποίησεως, ὁπότε μένουσιν 54 cm^3 ἀερίου, κατόπιν δὲ διὰ καταλλήλου διαδικασίας ἀφαιρεῖται τὸ CO_2 καὶ ἀπομένουν 25 cm^3 ἀερίου. Τέλος, δι' ἀπομακρύνσεως τοῦ ἐναπομένου ὀξυγόνου παραμένουν 3 cm^3 . Ζητεῖται ἡ σύστασις τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος. Οἱ ὄγκοι νοοῦνται ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας. (Χημ. Παν. Ἀθην. 1962)
97. Νὰ προσδιορισθῇ ἡ κατ' ὄγκον ἐκατοστιαία σύστασις μίγματος μεθανίου καὶ αἰθυλενίου, τοῦ ὁποῖου ὁ ὄγκος εἶναι 1,55 lit καὶ γνωστοῦ ὄντος ὅτι διὰ τῆς καύσεως παρήχθησαν 5 gr. CO_2 . (Γεωπον. Θεσ. 1963) (ἀπ.: 35,9% CH_4 , 64,1% C_2H_4)
98. Μίγμα ἀερίων ἐξ 11 gr. CO_2 , 7 gr. CO, 7 gr. C_2H_4 , 1 gr. H_2 καὶ 7 gr. N_2 καίεται διὰ τοῦ θεωρητικῶς ἀπαιτουμένου ὀξυγόνου καὶ τὸ προϊόν τῆς καύσεως ξηραίνεται καὶ φέρεται ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας. Ζητοῦνται: α) ὁ ὄγκος τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος καὶ ὁ ὄγκος τοῦ διὰ τὴν πλήρη καύσιν αὐτοῦ ἀπαιτουμένου O_2 ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας. β) τὸ βῆρος τοῦ προϊόντος τῆς καύσεως πρὸ τῆς ξηράσεως καὶ μετ' αὐτήν, καθὼς καὶ ὁ ὄγκος

του ξηρανθέντος προϊόντος υπό κανονικάς συνθήκας. γ) ή εκατοστιαία κατὰ βάρους σύστασις του προϊόντος καύσεως πρό τῆς ξηράνεως.
(Πολυτ. Ἀθην. 1961)

99. Ἐπὶ 168 gr. ἀκορέστου ἀλειφατικού ὑδρογονάνθρακος μεθ' ἑνὸς διπλοῦ δεσμοῦ ἐπιδρᾶ βρώμιον ἐν περισσεΐᾳ, ὅποτε λαμβάνεται ἕνωσις μὲ μοριακὸν βᾶρος 244. Ζητοῦνται ὁ τύπος τοῦ ὑδρογονάνθρακος καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων αὐτοῦ τῶν χρησιμοποιηθέντων κατὰ τὴν ἀντίδρασιν
(Πολυτ. Ἀθην. 1963) (ἀπ.: 2 mol C_6H_{12})

Δ) ΑΛΚΙΝΙΑ

100. 1 gr. ἀγοραίου ἀνθρακασβεστίου ἀντιδρᾶ μεθ' ὕδατος καὶ παράγει 300 cm^3 C_2H_2 εἰς 750 mm Hg καὶ $5^{\circ}C$. Ζητεῖται ἡ ἐπὶ τοῖς 100 καθαρότης τοῦ ἀγοραίου ἀνθρακασβεστίου.
(Μαθημ. Παν. Θεσ. 1959)
101. Νὰ εὑρεθῇ τὸ ποσὸν τοῦ ἀνθρακασβεστίου τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖται πρὸς παραγωγὴν 28 lit C_2H_2 ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας, ἐφ' ὅσον τοῦτο περιέχει 20% ξένου ὕλας. Ποῖος ὁ ὄγκος τοῦ ἀπαιτουμένου ἀέρος, συστάσεως 79% N_2 καὶ 21% O_2 κατ' ὄγκον, διὰ τὴν καῦσιν τοῦ ὡς ἄνω ἀκετυλενίου;
(Φαρμ. Παν. Ἀθην. 1959) (ἀπ.: 100 gr. C_2C_2 , 333,3 lit ἀέρος)
102. Δίδεται μῆγμα ἀερίων μὲ τὴν ἀκόλουθον σύστασιν: C_2H_4 :30%, C_2H_2 :24%, CO_2 :12% καὶ N_2 :34%. Ζητοῦνται: α) Τὰ λίτρα τοῦ ἀπαιτουμένου ὀξυγόνου διὰ τὴν τελείαν καῦσιν 200 λίτρων τοῦ ἀνωτέρου μίγματος, καὶ β) Τὰ gr. τοῦ σχηματιζομένου ἔλατος μετὰ τὴν διαβίβασιν τῶν ἀερίων τῆς καύσεως εἰς περίσσειαν διαλύματος $NaOH$.
(Γεωπον. Ἀθην 1962).
103. Ὑπολογίσατε τὴν ποσότητα τοῦ ἀνθρακασβεστίου ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται πρὸς σχηματισμὸν ἀκετυλενίου διὰ τὴν πλήρωσιν 336 κυλίνδρων μὲ χωρητικότητα ἑκάστου 10 λίτρων ὑπὸ πίεσιν 100 Atm.
(Πολυτ. Θεσ. 1961) (ἀπ.: 960 kg C_2H_2)
104. Γράψατε τὰς ἐξισώσεις τῶν ἐπιτελουμένων ἀντιδράσεων πρὸς παρασκευὴν ἀκετυλενίου, χλωροφορμίου, ἀκετόνης καὶ νιτροβενζολίου μὲ πρῶτην ὕλην τὸ ἀνθρακασβεστίον.
(Φυσικομαθ. Παν. Ἀθην. 1970)
105. Ζητοῦνται τὰ λίτρα ἀκετυλενίου θερμοκρασίας $30^{\circ}C$ καὶ πίεσεως 700 mm Hg, ὡς καὶ τὰ λίτρα τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης τὰ ὁποῖα λαμβάνονται

- έξ ενός kgf άνθρακασβεστίου περιέχοντος 30% ξένας ύλης. Πυκνότης
 ἀκοόλης: 0,8gr/cm³.
 (Γεωπον. Ἀθην. 1958) (ἀπ.: 295,2 lit C₂H₂, 0,629 lit ἄλκ.)
106. Ἐντὸς δοχείου περιεκτικότητος 10 λίτρων ὑπάρχει ἀτμοσφαιρικός ἀήρ
 ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας, συστάσεως 79% N₂ καὶ 21% O₂, εἰσάγονται
 δὲ 0,26 gr. C₂H₂ καὶ ἀναφλέγονται. Ζητεῖται ἡ κατ' ὄγκον σύστασις
 τῶν προϊόντων τῆς καύσεως μετὰ τὴν ὑγροποίησιν τῶν ὑδρατμῶν πρὸς
 ὕδωρ.
 (Φυσ. Παν. Ἀθην. 1960)
107. 1 gr. ἀγορέστου ὑδρογονάνθρακος κατὰ τὴν καῦσιν δίδει 1 gr. H₂O. Νὰ
 εὑρεθῇ ὁ ἐμπειρικός καὶ ὁ μοριακὸς τύπος αὐτοῦ.
 (Μαθημ. Παν. Ἀθην. 1957) (ἀπ.: C₄H₆)
108. Γράψατε κατὰ σειρὰν ὠφελίμου ἀνυψώσεως τὰ ἐκ τῶν κάτωθι ἀερίων,
 τὰ ὅποια ἀνεξαρτήτως τοῦ κόστους τῆς παρσκευτῆς, τοῦ δηλητηριώδους
 αὐτῶν ἢ τῆς ἐκρηκτικότητός των, δύνανται νὰ πληρώσουν ἀερόστατον,
 ἔνα τοῦτο καταστῆ ἱκανὸν νὰ ἀνυψώσῃ ὠφέλιμον βάρους ἄζωτον, αἰθάνιον,
 αἰθυλένιον, ἀκετυλένιον, βουτάνιον, ἥλιον, μεθάνιον, μονοξειδίου τοῦ ἄν-
 θρακος, ὑδρογόνον καὶ χλώριον.
 (Πολυτ. Θεσ. 1963)
109. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ὕδατος ἐπὶ 20 gr. ἀγοραίου ἀνθρακασβεστίου παρά-
 γεται ἀκετυλένιον, τὸ ὅποῖον ὀξειδοῦται πρὸς διοξειδίον τοῦ ἄνθρακος καὶ
 τοῦτο διαβιβάζεται εἰς περίσσειαν ἀσβεστίου ὕδατος, ὅποτε σχηματίζεται
 ἴζημα βάρους 15 gr. Ζητοῦνται τὰ gr. τοῦ ἀκετυλενίου τὰ ὅποια παρή-
 χθησαν καὶ ἡ ἐπὶ τοῖς 100 περιεκτικότης τοῦ ἀγοραίου ἀνθρακασβεστίου
 εἰς CaC₂.
 (Γεωπον. Ἀθην. 1960) (ἀπ.: 1,95 gr. C₂H₂, 24% καθαρὸν CaC₂)

Ε) ΑΛΚΟΟΛΑΙ

110. 1 λίτρον μίγματος ἀτμῶν μεθυλικῆς καὶ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καιόμενον
 πλήρως παρέχει τὸν αὐτὸν ὄγκον CO₂ με ἐκεῖνον ὁ ὅποῖος λαμβάνε-
 ται ἐκ τῆς πλήρους καύσεως 1 λίτρου μίγματος περιέχοντος τὸν αὐτὸν
 ἀριθμὸν γραμμομορίων μεθανίου, αἰθυλενίου καὶ ἀκετυλενίου. Νὰ εὑρεθῇ
 ἡ ἀναλογία τῶν γραμμομορίων μεθυλικῆς καὶ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης εἰς
 τὸ δοθὲν μῆγμα. Ἄπαντες οἱ ὄγκοι ὑπὸ κανον. συνθήκας.
 (Φυσικομαθ. Παν. Ἀθην. 1971)

111. Ποία ποσότης σταφίδας άπαιτείται διά την παρασκευήν 150 λίτρων οίνο-
πνεύματος 96° (96 cm³ αιθυλ. αλκοόλης εντός 100cm³ διαλύματος), εάν
ή περιεκτικότης τής σταφίδας εις σταφυλοσάκχαρον είναι 61,7%; Πυ-
κνότης οίνοπνεύματος 0,79 gr/cm³.
(Γεωπον. Θεσ. 1959) (άπ.: 360,7 kgr)
112. Δίδονται 200 λίτρα οίνου περιεκτικότητος 11% κατ' όγκον εις άπόλυτον
αιθυλικήν αλκοόλην και ζητούνται: α) Τά kgr τής άπόλυτου αιθυλικής
αλκοόλης τά όποια περιέχονται εις τά δοθέντα λίτρα οίνου. β) Τά χιλιο-
γραμματα τής ζυμωθείσης γλυκόζης, τά περιεχόμενα εις τό γλεύκος εκ του
όποιου παρήχθησαν τά 200 λίτρα του οίνου. Και γ) Τά kgr του όξικου
όξέος τά όποια λαμβάνονται δι' άξειδώσεως τής περιεχομένης αιθυλικής
αλκοόλης εις τά δοθέντα λίτρα του οίνου. Ειδικόν βάρος αιθυλικής αλκοό-
λης: 0,8.
(Γεωπον. Άθην. 1959)
113. 80 gr. μίγματος αιθυλικής αλκοόλης και άκεταλδεύδης όξειδούνται πρός
όξικόν όξύ, τό όποίον εξουδετεροϋται πλήρως υπό 1,75 λίτρων διαλύματος
καυστικού νατρίου, περιεκτικότητος 1 γραμμομορίου ανά λίτρον. Ζητεί-
ται ή κατά βάρος σύστασις του άρχικού μίγματος
(Πολυτ. Άθην. 1968) (άπ.: 55,2 gr. άλκ., 24,8 gr. άλδεύδης)
114. Έκ ποίων φυσικών προϊόντων και πώς δύναται νά ληφθή ή γλυκερίνη;
Ποίος ό συντακτικός της τύπος και τίνας ύδρογονάνθρακος δύναται νά
θεωρηθή παράγωγον;
(Πολυτ. Άθην. 1962)
115. 2,3 gr. κεκορεσμένης πρωτοταγούς αλκοόλης όξειδούνται πρός όξύ, διά
τήν εξουδετέρωσιν του όποιου άπαιτούνται 200 cm³ 0,25 N διαλύματος
NaOH. Νά εύρεθή τό προϊόν τής διαβιβάσεως τής προαναφερθείσης άλ-
κοόλης υπεράνω θερμαινόμενου Al₂O₃.
(Ίατρ. —Φαρμ. 1971) (άλκοόλη: C₂H₅OH· προϊόν: αιθυλένιον ή διαι-
θυλαιθήρ)
116. Θερμαίνομεν αιθυλικήν αλκοόλην μετά θεικου όξέος, όποτε αύτη μετα-
τρέπεται εν μέρει εις αιθυλένιον και εν μέρει εις αιθέρα. Συλλέγομεν χωρι-
στά τά προϊόντα αυτά και τά καιόμεν, όποτε τό μεν αιθυλένιον δίδει 9,6 gr.
H₂O και ό αιθήρ 12,4 gr. H₂O. Ζητούνται: α) Ό όγκος του άερος (21% O₂)
ό όποιος άπαιτείται διά την καύσιν αυτών β) Τά βάρη του διοξειδίου του
άνθρακος τά όποια λαμβάνονται κατά τάς άνωτέρω καύσεις. Και γ) τά

- ἀντίστοιχα βάρη τῆς ἀλκοόλης τὰ ὅποια μετετράπησαν εἰς αἰθυλένιον καὶ εἰς αἰθέρα.
(Σ.Μ.Α. 1959)
117. Πόσος ὄγκος CO ὑπὸ πίεσιν 1,2 Atm καὶ θερμοκρασίαν 15°C ἀπαιτεῖται ἵνα παραχθοῦν 50 kgf μεθανόλης;
('Ανωτ. Ἐμπορ. 1964) (ἀπ.: 30,84 m³ CO)
118. Ὄταν κατὰ τὴν ἐπίδρασιν πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος ἀπὸ αἰθανόλης τὰ 20% αὐτῆς μετατρέπονται εἰς αἰθέρα καὶ τὰ 80% εἰς αἰθυλένιον, πόση ἀλκοόλη 95% κατὰ βάρους ἀπαιτεῖται διὰ νὰ ληφθῇ 1 m³ αἰθυλενίου καὶ πόσος αἰθὴρ παράγεται συγχρόνως;
(Σ.Μ.Α. 1962)
119. Μίγμα μεθυλικῆς καὶ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης διαβιβάζεται μέσῳ θερμαινόμενου σωλῆνος περιέχοντος ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ ἐν περισσείᾳ, ὅποτε σχηματίζεται ἄεριον τὸ ὅποιον διαβιβάζεται μέσῳ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέως καὶ ἐν συνεχείᾳ μέσῳ KOH. Μετὰ τὸ τέλος τοῦ πειράματος τὸ βάρους τοῦ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ ἐλαττοῦται κατὰ 80 gr. καὶ τὸ βάρους τοῦ θεικοῦ ὀξέος κατὰ 54 gr. Ζητοῦνται: α) Τὸ βάρους τοῦ μίγματος μεθυλικῆς καὶ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, καὶ β) ἡ αὔξησις τοῦ βάρους τοῦ καυστικοῦ καλίου.
(Χημ. Πανεπ. Ἀθην. 1959) (ἀπ.: α) 47,33 gr. β) 73,33 gr.)
120. Ποσὸν τι γλυκόζης ζυμοῦται καὶ λαμβάνεται ἄεριον ἱκανὸν νὰ πληρώσῃ ἀεριοφυλάκιον ὕψους 80 cm καὶ ἀκτίνος βάρσεως 12 cm. Νὰ εὑρεθῇ τὸ βάρους τῆς ζυμοθέσεως γλυκόζης καὶ τῆς παραχθείσης ἀλκοόλης.
(Πολυτ. Θεσ. 1962)
121. Νὰ εὑρεθῇ ὁ ὄγκος τῶν ἀερίων ὑπὸ κανονικᾶς συνθήκας τῶν προσερχομένων ἐκ τῆς ἐκρήξεως 1 λίτρου νιτρογλυκερίνης, πυκνότητος 1,596 gr/cm³.
(Μαθημ. Παν. Ἀθην. 1962) (ἀπ.: 1.142 lit)

ΣΤ) ΑΛΔΕΥΔΑΙ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΑΙ

122. Ποῖα ποσότητες μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ ὕδατος (εἰς kgf) καὶ ἄερος (εἰς γραμμομόρια) καταναλίσκονται διὰ τὴν παραγωγὴν 100 kgf φορμύλης περιεκτικότητος 40% κατὰ βάρους;
(Πολυτ. Ἀθην. 1963)

123. Πόσα γραμμάρια άκετόνης παράγονται κατά την ξηράν απόσταξιν 150 γρ. δξικου άσβεστιου;
(Ίατρ. Παν. 'Αθην. 1957) (άπ.: 55,06)
124. Ποσόν τι καθαράς άκεταλδεύδης καίεται πλήρως δια του θεωρητικού ποσού δξυγόνου. Το ληφθέν άέριον, μετά την ξήρανσιν, διαβιβάζεται δια παχέος στρώματος διαπύρου άνθρακος και έν συνεχεία διοχετεύεται δια στιβάδος 100 gr. διαπύρου όξειδιου του χαλκού. Το έν του όξειδιου του χαλκού ληφθέν προΐον περιέχει 20 gr. άμεταβλήτου όξειδιου. Ζητούνται: α) Το ποσόν τής χρησιμοποιοηθείσης άκεταλδεύδης. β) 'Η ποιοτική και ποσοτική σύστασις του έν του όξειδιου του χαλκού ληφθέντος μίγματος. γ) 'Ο ύπό κανονικής συνθήκας όγκος του άνύδρου προΐόντος τής καύσεως τής άκεταλδεύδης, καθώς και ό ύπό τās αυτās συνθήκας όγκος του άερίου μετά την διαβίβασιν δια τής διαπύρου στιβάδος του άνθρακος. δ) 'Ο όγκος ύπό κανονικής συνθήκας του χρησιμοποιοηθέντος δξυγόνου πρός καύσιν τής άκεταλδεύδης.
(Πολυτ. 'Αθηνών 1959)
125. Οι λόγοι τών όγκων ύπό τās αυτās συνθήκας άερίου άκύκλου κεκορεσμένης άλδεύδης και ίσου βάρους τριοξειδιου του θείου είναι 8:3. Ποιός ό χημικός τύπος τής άλδεύδης;
(Πολυτ. 'Αθην. 1958) (άπ.: HCHO)
126. Πόσα γραμμάρια όξειδιου του χαλκού απαιτούνται δια την πλήρη καύσιν 0,44 gr. μεταλδεύδης;
(Γεωπον. Θεσ. 1962) (άπ.: 3,98 gr.)

Z) ΚΑΡΒΟΕΥΓΑΙΚΑ ΟΞΕΑ

127. 'Επί 12 gr. δξικου όξεος έπιδιδῶ NaOH, μετά του όποίου και θερμαίνεται το παραγόμενον σωμα. Ζητείται ό όγκος του λαμβανόμενου άερίου.
(Φαρμ. Παν. 'Αθην. 1961) (άπ.: 4,48 lit)
128. Δια τής έπιδράσεως ύδατος επί CaC_2 παράγεται ύδρογονάνθραξ, ό όποιος δια σειρῶς άντιδράσεων μετατρέπεται εις δξικόν όξύ. Νά γραφοϋν ελαι κι άντιδράσεις και νά υπολογισθῆ το ποσόν του απαιτουμένου άνθρακασβεστιου περιεκτικότητος 80% εις CaC_2 πρός παραγωγήν 100 gr. διαλύματος δξικου όξεος 6% κατά βάρος.
(Φυσ. Παν. 'Αθην. 1961)



129. 'Επί 12 γραμμαρίων ὀξικῆς ἐπιδραῖ ὑδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου. Ζη-
τοῦνται τὰ βάρη τῶν παραγομένων σωμάτων.
(Φαρμ. Πανεπ. Ἀθην. 1961) (ἀπ.: 15,8 gr. ὀξ. ἀσβ., 3,6 gr. H_2O).
130. Ποσότης διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, μυρμηκικοῦ ὀξέος καὶ ὀξικῆς
ὀξέος ἐξουδετεροῦται πλήρως μετὰ 36 cm^3 διαλύματος KOH 0,25 mol/lit.
Εἰς τὸ ἐξουδετερωθὲν διάλυμα προστίθεται περίσσεια KOH καὶ ἐξατμί-
ζεται τοῦτο μέχρι ξηροῦ. Τὸ μίγμα πυροῦται, ὅτε ἐκλύονται 156,8 cm^3
μίγματος ἐκ μεθανίου καὶ ὑδρογόνου. Εἰς τὸ ἀέριον μίγμα προστίθεται
200 cm^3 ὀξυγόνου καὶ προκαλεῖται ἔκρηξις, ὅποτε ἀπομένει ὄγκος 88 cm^3
ὁ ὁποῖος διὰ κατεργασίας μετὰ KOH ἐλαττοῦται εἰς 20,8 cm^3 . Ζητεῖται
ἡ σύστασις τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος. Οἱ ὄγκοι τῶν ἀερίων ἐμετρήθησαν ὑπὸ
κανονικῆς συνθήκας, τὸ δὲ ὀξυγόνο προσετέθη ἐν περισσεΐᾳ.
131. Κοινωπονημένον μίγμα ἐξ ἐνὸς κιτρικοῦ ὀξέος καὶ ἀνύδρου Na_2CO_3
βάρους 5,81 gr διαλύεται εἰς περίσσειαν ὕδατος, ὅτε ἐκλύονται 336 cm^3
ἀερίων. Ἀκολούθως προστίθεται περίσσεια διαλύματος ἀραιοῦ ὀξέος,
ὅποτε ἐκλύονται 448 cm^3 ἀερίου. Νὰ εὑρεθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων τοῦ
κρυσταλλικοῦ H_2O τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος.
(Πολυτ. Ἀθην. 1958) (ἀπ.: 1 μόριον)
132. Κείμενον 50 gr καθάρου στεατικοῦ ὀξέος. Νὰ εὑρεθῶν τὰ βάρη τῶν προ-
όντων τῆς τελείας κύσεως καὶ ὁ ὄγκος τοῦ ἀέρος ὁ ὁποῖος ἀπαιτεῖται.
(Ἰατρ. Παν. Ἀθην. 1958)
133. Ποσότης ἀνύδρου κιτρικοῦ ὀξέος ἐξουδετεροῦται ὑπὸ 13,4 cm^3 διαλύμα-
τος NaOH περιεκτικότητος 4%. Ἡ αὐτὴ ποσότης ἐνὸς κιτρικοῦ
ὀξέος ἀπαιτεῖ 12,25 cm^3 τοῦ διαλύματος τοῦ NaOH. Ζητεῖται ὁ ἀριθμὸς
τῶν μορίων ὕδατος μετὰ τὰ ὁποῖα κρυσταλλοῦται τὸ κιτρικὸν ὀξύ.
(Πολυτ. Θεσ. 1963) (ἀπ.: 1 μόριον)
134. 1 gr κεκορεσμένου μονοκαρβονικοῦ ὀξέος ἀπαιτεῖ 0,933 gr KOH πρὸς
ἐξουδετέρωσιν. Νὰ εὑρεθῇ ὁ χημικὸς τύπος τοῦ ὀξέος. 1 gr τοῦ ἰδίου
ὀξέος ἀντιδραῖ μετὰ περίσσειαν ἀλκοόλης καὶ εἰς τὸ προκύπτον διάλυμα
προστίθεται 1 gr KOH. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως τὸ διάλυμα
εἶναι ἀλκαλικόν καὶ ἐξουδετεροῦται πλήρως ὑπὸ 0,385 gr θεικοῦ ὀξέος.
Πόσα gr ὀξέος ἀντέδρασαν εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν μετὰ τῆς ἀλκοό-
λης;

Η) ΕΣΤΕΡΕΣ

135. Πόσα λίτρα ατμοσφαιρικού αέρος υπό κανονικές συνθήκες και περιέχον-
τας 20% δξυγόνο κατ' όγκον απαιτούνται δια την τελείαν καύσιν 44 gr
όξιου αιθυλεστερός;
(Γιατρ. Φαρμ. Παν. 'Αθην. 1972) (άπ.: 280 lit)
136. 0,2 γραμμομέρια αλκοόλης μοριακού βάρους 62 απαιτούν 50,4 gr δια-
λύματος HNO_3 50% δια να σχηματίσουν τον νιτρικόν έστερα αυτού.
"Έτερα 0,2 γραμμομέρια τής αúτης αλκοόλης τή έπιδράσει όργανικού
μονοαυβονικού όξέος σχηματίζουν 34,8 gr άντιστοίχου έστερος. Ζη-
τείται ό αριθμός τών ύδροξύλιων τής αλκοόλης και τό μοριακόν βάρος
του όργανικού όξέος.
(Πολυτ. 'Αθην. 1954)
137. "Έλαιον περιέχον 50% τριελάνην, 30% τριπαλιμίτην και 20% τριστεα-
τίνη ύποβάλλεται εις σαπωνοποίησιν. Πόσα γραμμέρια σάπωνος περιε-
κτικότητος 10% εις ύγρασίαν θά ληφθούν εξ 1 kgf του άνωτέρω έλαιου;
(Χημ. Παν. 'Αθην. 1962) (άπ.: 1,147,5 gr)
138. Προς πλήρη σαπωνοποίησιν 100 gr έλαιου καθαρού και άνου έλευθέρου
όξέου καταναλίσκονται 14 gr χημικώς καθαρού NaOH. Να ύπολογισθή
τό βάρος εκάστου τών προϊόντων σαπωνοποίησεως.
(Μαθημ. Παν. 'Αθην. 1963)
139. Πόσα γραμμέρια NaOH απαιτούνται δια την σαπωνοποίησιν 1 kgf
στεατίνης και ποίον τό βάρος του παραγομένου σάπωνος;
('Όδοντ. Θεσ. 1962) (134,8 gr. NaOH, 1,03 kgf.)
140. Πόσα γραμμέρια NaOH απαιτούνται δια την παραγωγήν 100 gr. σά-
πωνος τής ελαίνης (έστερος του ελαϊκού όξέος); 'Ο παραγομένος σάπων
είναι πραγματικώς μόνον κατá 75%.
(Φαρμ. Παν. 'Αθην. 1954)
141. Πόσα λίτρα άκετυλενίου υπό κανονικές συνθήκας απαιτούνται δια την
παρασκευήν 25 gr. όξιου αιθυλεστερός;
(Πολυτ. 'Αθην. 1963) (άπ.: 12, 73)

Θ) ΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

142. Πόσα gr. βενζολίου και HNO_3 απαιτούνται προς σχηματισμόν 132 gr.
νιτροβενζολίου περιεκτικότητος 63% κατá βάρος και πυκνότητος 1,63
gr/cm³;
(Πολυτ. Θεσ. 1960).

143. Πρὸς πλήρη καύσιν 1 γραμμομορίου ἀρωματικοῦ ὑδρογονάνθρακος ($C_n H_{2n-6}$) ἀπαιτεῖται ποσότης ὀξυγόνου ἴση πρὸς τὴν προκύπτουσαν κατὰ τὴν διάσπασιν $714 \text{ gr. H}_2\text{O}_2$. Νὰ εὑρεθῇ ὁ μοριακὸς τύπος τοῦ ὑδρογονάνθρακος καὶ νὰ δοθοῦν αἱ ἰσομερεῖς αὐτοῦ μορφαὶ μετὰ τῶν ὀνομάτων των.
(Πολυτ. Ἀθην. 1960) (ἀπ.: C_8H_{10} , 4 ἰσομερῆ)
144. Πρὸς πλήρη καύσιν 60 cm^3 ἀτμῶν ὀργανικῆς ἐνώσεως ἀποτελουμένης ἐξ ἄνθρακος, ὑδρογόνου καὶ ὀξυγόνου, ἀπαιτοῦνται ἀκριβῶς 420 cm^3 O_2 , ὅτε παράγονται 360 cm^3 CO_2 καὶ 180 cm^3 ὑδρατμῶν (ἕπαντες αἱ ὄγκοι ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας). Ἐξ ἄλλου, $9,4 \text{ gr.}$ τῆς ἀνωτέρω ἐνώσεως νιτροῦνται, ὅτε τὸ βάρος αὐξάνεται κατὰ 14 gr. Ζητεῖται τὸ μοριακὸν βάρος τῆς σχηματισθείσης νιτροενώσεως.
(Πολυτ. Ἀθην. 1964)
145. Διὰ καταλυτικῆς μεθόδου, τὸ n-ἐπτάνιον μετατρέπεται εἰς τολουόλιον. Νὰ ὑπολογισθῇ ὁ ὄγκος τοῦ ὑδρογόνου ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας, ὁ ὅποιος παράγεται κατὰ τὸν σχηματισμὸν 75 gr. τολουολίου.
(Ἱατρ. Θεσ. 1959) (ἀπ.: 73,05 lit)
146. 60 gr. βενζοϊκοῦ ὀξέος ἀποδίδουν ποσοτικῶς βενζόλιον, τὸ ὅποιον μετατρέπεται εἰς νιτροβενζόλιον καὶ τελικῶς εἰς ἀνιλίνην. Ζητοῦνται: α) Νὰ γραφῇ ἡ σειρά τῶν ἀντιδράσεων. Καὶ β) Νὰ ὑπολογισθοῦν τὰ βάρη τῶν ἀνωτέρω τριῶν σωμάτων, ὡς καὶ τῶν ἄλλων σωμάτων τὰ ὅποια ἐχρησιμοποιήθησαν διὰ τὰς ἀντιδράσεις.
(Χημ. Παν. Θεσ. 1962)
147. Μίγμα 90% ἀπολύτου αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ 10% βενζολίου ἀναφλεγόμενον κινεῖ κινητῆρα. Πόσος ὄγκος ὀξυγόνου ἀπαιτεῖται διὰ τὴν καύσιν 10 gr τοῦ ὡς ἄνω μίγματος;
(Μαθημ. Παν. Θεσ. 1954) (ἀπ.: $15,3 \text{ lit } O_2$)
148. Εὔρατε τὴν κατὰ βάρους περιεκτικότητά εἰς ναφθαλίλιον διαλύματος τοῦτου εἰς βενζόλιον, περιέχοντος 25% γραμμομῶρια ναφθαλίνιου.
(Στρ. Ἱατρ. Σχ. 1958)
149. Κατὰ τὴν νίτρωσιν τοῦ τολουολίου παράγεται TNT. Νὰ γραφῇ ἡ ἀντίδρασις καὶ νὰ ὑπολογισθοῦν τὰ ἀπαιτούμενα ποσὰ HNO_3 65% καὶ τολουολίου διὰ τὴν παραγωγὴν 1 τόννου τρινιτροτολουολίου.
(Ἱατρ. Παν. Ἀθην. 1961) (ἀπ.: $1,28 \text{ tn } HNO_3, 405 \text{ kgr } C_7H_8$)

150. Πρὸς πλήρη καύσιν ὑδρογονάνθρακος τινος τῆς αρωματικῆς σειρᾶς εἰς ἀέριον κατάστασιν ἀπαιτεῖται ἐνεαπλάσιος ὄγκος O_2 ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθῆκας. Ποῖος ὁ μοριακὸς καὶ ὁ συντακτικὸς τύπος τοῦ ὑδρογονάνθρακος καὶ ἡ ὀνομασία τούτου ;
(Πολυτ. Ἀθην. 1957)

I) ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

151. Διάλυμα γλυκόζης περιεκτικότητος 9% ζυμοῦται καὶ ὑφίσταται ἀπώλειαν βάρους 2,8% λόγῳ ἐκλύσεως CO_2 . Νὰ εὑρεθῇ τὸ ἐπὶ τοῖς 100 ποσὸν τοῦ ζυμοθέντος σακχάρου.
(Φαρμ. Παν. Ἀθην. 1958) (ἀπ.: 63,45%)
152. Ποσὸν τι καθαρᾶς γλυκόζης καίεται πλήρως, τὸ δὲ ληφθὲν ἀέριον μετὰ τὴν πλήρη ξήρανσίν του διαβιβάζεται διὰ παχέος στρώματος διαπύρου ἔνθρακος. Τὸ οὕτω ληφθὲν ἀέριον ἀφίεται νὰ ἐπιδράσῃ ἐπὶ 100 gr. ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ, ὅποτε τὸ λαμβανόμενον προϊόν περιέχει 25 gr. ἀμεταβλήτου ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ. Ζητοῦνται: α) Τὸ ποσὸν τῆς χρησιμοποιηθείσης γλυκόζης, καὶ β) Τὸ βᾶρος τοῦ ἐκ τοῦ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ ληφθέντος μίγματος ἀντιδράσεως.
(Πολυτ. Ἀθην. 1958)
153. Ποῖος ὄγκος διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ ποῖον βᾶρος αἰθυλικῆς ἀλκοόλης λαμβάνονται κατὰ τὴν πλήρη ζύμωσιν 150 gr. διαλύματος γλυκόζης περιεκτικότητος 75% κατὰ βᾶρος;
(Ὁδοντ. Παν. Ἀθην. 1959) (ἀπ.: 28 lit CO_2 , 57,5 gr. ἀλκ.)
154. 0,63 gr. καλαμοσακχάρου καὶ 5 gr. ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ ἀναμιγνύονται καὶ θερμαίνονται μέχρι τελείας καύσεως τοῦ ὑδατάνθρακος. Ζητοῦνται τὰ ποσὰ τοῦ CO_2 καὶ τοῦ ὕδατος τὰ ὅποια παράγονται, ὡς καὶ ἡ σύστασις καὶ τὸ βᾶρος τοῦ ὑπολείμματος. Τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως δὲν ἀντιδρῶν μεταξὺ των.
(Πολυτ. Θεσ. 1959)
155. Ποία ποσότης ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ ἀπαιτεῖται διὰ τὴν καύσιν: α) 1 gr. γλυκόζης καὶ β) 1 gr. καλαμοσακχάρου; Ποῖος ὁ ὄγκος τοῦ ἐκλυομένου CO_2 εἰς ἐκάστην περίπτωσιν ;
(Στρ. Ἱατρ. Σχ. 1959) (ἀπ.: 5,26, 5,54 gr. CuO . 747, 786 cm^3 CO_2)

ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελίς
Πρόλογος	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 1	
Είσαγωγή	
1.1 Όργανική Χημεία	7
1.2 Όργανικά ενώσεις	7
1.3 Ιστορική ανασκόπησης	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 2	
Δομή των οργανικῶν ενώσεων-χημικοί τύποι	
2.1 Δομή των Όργανικῶν ενώσεων	10
2.2 Ἀτομικά καὶ μοριακά τροχιακά	11
2.3 Χημικοί τύποι	12
2.4 Ἐμπειρικοί τύποι	13
2.5 Μοριακοὶ τύποι	13
2.6 Συντακτικοὶ τύποι	13
2.7 Στερεοχημικοὶ τύποι	14
2.8 Ἡλεκτρονικοὶ τύποι	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 3	
Ταξινόμησης τῶν οργανικῶν ενώσεων-ὁμόλογοι σειραὶ	
3.1 Γενικά	16
3.2 Δομικὴ ταξινόμησης	16
3.3 Χαρακτηριστικὴ ταξινόμησης	18
3.4 Ὅμόλογοι σειραὶ	20
3.5 Ὄνοματολογία τῶν οργανικῶν ενώσεων	21

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 4

Ίσομέρειαι ὀργανικῶν ἐνώσεων

	Σελίς
4.1 Ίσομέρεια	24
4.2 Συντακτική ἰσομέρεια	24
4.3 Στερεοχημική ἰσομέρεια	26
4.4 Ὀπτική ἰσομέρεια	26
4.5 Γεωμετρική ἰσομέρεια	28

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 5

Κλασσική ὀργανική ἀνάλυσις

5.1 Γενικά	33
5.2 Ποιοτική ἀνάλυσις	33
5.3 Ποσοτική ἀνάλυσις	35
5.4 Εὗρεσις ἐκατοστιαίας συστάσεως	37
5.5 Εὗρεσις μοριακοῦ βάρους	38
5.6 Εὗρεσις μοριακοῦ τύπου	49
5.7 Εὗρεσις συντακτικοῦ τύπου	40

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 6

Φασματοσκοπική ἀνάλυσις

6.1 Γενικά	41
6.2 Εἶδη φασμάτων	41
6.3 Τὸ ὑπέρυθρον φάσμα	42
6.4 Ὁρατὴ καὶ ὑπεριώδης φασματοσκοπία	45
6.5 Φασματοσκοπία Ραμάν	46
6.6 Φασματοσκοπία πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ	47
6.7 Φασματοσκοπία μάζης	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 7

Ἄλλαι μέθοδοι ὀργανικῆς ἀναλύσεως

7.1 Γενικά	49
7.2 Κλασματική ἀπόσταξις	49
7.3 Εὗρεσις σημείου τήξεως	52

7.4	Εύρεσις τοῦ δείκτου διαθλάσεως	53
7.5	Πολωσιμετρία	54
7.6	Χρωματογραφία	55
7.7	Περίθλασις ἀκτίνων X	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 8

Ὑδρογονάνθρακες

8.1	Γενικά	61
8.2	Ἀλκάνια	61
8.3	Κυκλοαλκάνια	63
8.4	Ἀλκένια	64
8.5	Δραστικότης τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ	66
8.6	Προσθήκη εἰς ἀσυμμέτρους διπλοῦς δεσμούς	67
8.7	Ἀλκίνια	68
8.8	Ἀκετυλένιον	68
8.9	Οἱ σπουδαιότεροι ὕδρογονάνθρακες	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 9

Ἀλκοόλαι καὶ αἰθέρες

9.1	Γενικά	71
9.2	Παρασκευὴ τῶν ἀλκοολῶν	73
9.3	Φυσικαὶ ιδιότητες τῶν ἀλκοολῶν	74
9.4	Χημικαὶ ιδιότητες τῶν ἀλκοολῶν	75
9.5	Αἰθέρες	76
9.6	Μερκαπτάναι-Θειαιθέρες	77
9.7	Οἱ κυριώτεροι ἀντιπρόσωποι τῶν ἀλκοολῶν καὶ αἰθέρων	77

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 10

Ἄλδεϋδαὶ καὶ κετόναι

10.1	Γενικά	78
10.2	Παρασκευαί	79
10.3	Φυσικαὶ ιδιότητες	80
10.4	Χημικαὶ ιδιότητες	81
10.5	Διαφοραὶ μεταξύ ἀλδεϋδῶν καὶ κετονῶν	83
10.6	Αἱ κυριώτεραι καρβονυλικαὶ ἐνώσεις	83

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 11

Όξεία και έστερες

	Σελίς
11.1 Γενικά	84
11.2 Παρασκευαί	85
11.3 Σχέσις έστεροποιήσεως και άνοργάνου έξουδετερώσεως	86
11.4 Φυσικά ιδιότητες	87
11.5 Χημικά ιδιότητες	88
11.6 Κυριώτεροι ούσιαι	89

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 12

Άρωματικοί ύδρογονάνθρακες

12.1 Εισαγωγή	90
12.2 Χημικός τύπος του βενζολίου	90
12.3 Άρωματικός χαρακτήρ	93
12.4 Βενζόλιον	93
12.5 Άρένια	95
12.6 Πολυπυρηνικοί ύδρογονάνθρακες	97

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 13

Άλλαι άρωματικά ένώσεις

13.1 Γενικά	98
13.2 Φαινόλαι	98
13.3 Άρωματικά καρβονυλικά ένώσεις	100
13.4 Άρωματικά όξεία	101
13.5 Άρωματικά άμίναι - Διαζωνικά άλατα	103
13.6 Έτεροκυκλικά ένώσεις	104

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 14

Οί κυριώτεροι ύδρογονάνθρακες

14.1 Μεθάνιον	109
14.2 Πετρέλαιον	110
14.3 Βενζίνη	112
14.4 Φωτάριον	113

	Σελίς
14.5 Άκετυλένιον	115
14.6 Πολυυλεφίναι	115
14.7 Λιθανθρακώπισσα	116
14.8 Βενζόλιον	117
14.9 Μονοπυρηνικοί ύδρογονάνθρακες	117
14.10 Πολυπυρηνικοί ύδρογονάνθρακες	118
14.11 Καρκινογόνοι ύδρογονάνθρακες	119

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 15

"Άλλαι βιομηχανικαί όργανικαί ούσίαι

15.1 Μεθυλική άλκοόλη	120
15.2 Αιθυλική άλκοόλη	120
15.3 Πολυσθενείς άλκοόλαι	121
15.4 Φαινόλαι	123
15.5 Αιθήρ	124
15.6 Καρβονυλικαί ένώσεις	124
15.7 Κατώτερα άλειφατικά όξέα	124
15.8 Άνώτερα άλειφατικά όξέα	125
15.9 Υδροξυοξέα	126
15.10 Έστερες	126
15.11 Λίπη καί έλαια	127
15.12 Σάπωνες	128

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 16

Συνθετικά πλαστικά

16.1 Γενικά	130
16.2 Διαίρεσις τών πλαστικῶν	130
16.3 Τά κυριώτερα πλαστικά	131
16.4 Παρασκευή τών πλαστικῶν	131
16.5 Κυτταρινοπλαστικά	132
16.6 Πολυυλεφίναι	132
16.7 Βινυλικά πλαστικά	133
16.8 Πολυστυρόλιον	133
16.9 Άκρυλικά πλαστικά	133
16.10 Πολυαμίδια	133
16.11 Φαινολικά πλαστικά	135

16.12	Μελαμίναι	136
16.13	Φθοριοπαράγωγα	137
16.14	Πολυεστέρες	137
16.15	Έποξυρητίναι	137
16.16	Άλλα νέα πλαστικά	138

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 17

Ρύπανσις τοῦ περιβάλλοντος

17.1	Γενικά	139
17.2	Εἶδη ρυπάνσεως	140
17.3	Ρύπανσις τοῦ ἀέρος	140
17.4	Ρύπανσις τοῦ ὕδατος	143
17.5	Ρύπανσις ἐκ στερεῶν ἀπορριμμάτων	144
17.6	Θερμική ρύπανσις	145
17.7	Συμπεράσματα	146

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 18

Ύδατάνθρακες

18.1	Γενικά	151
18.2	Ταξινόμησις	151
18.3	Γλυκόζη	152
18.4	Φρουκτόζη	153
18.5	Δισακχαρίται	154
18.6	Καλαμοσάκχαρον	154
18.7	Μαλτόζη - Γαλακτοσάκχαρον	156
18.8	Άμυλον	156
18.9	Γλυκογόνον	156
18.10	Κυτταρίνη	157

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 19

Πρωτεΐναι

19.1	Γενικά	160
19.2	Άμινοξέα	160
19.3	Πρωτεΐναι	161

19.4 Δευτεροταγής δομή τῶν πρωτεϊνῶν	162
19.5 Νουκλεοπρωτεΐναι	163

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 20

Βιοκαταλύται

20.1 Γενικά	166
20.2 Βιταμῖναι	166
20.3 Ὁρμόναι	167
20.4 Ἐνζύμα	169

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 21

Φαρμακευτικῶς χρήσιμοι ὀργανικαὶ οὐσίαι

21.1 Γενικά	171
21.2 Χημειοθεραπευτικὰ	171
21.3 Ἀλκαλοειδή	174

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 22

Μηχανισμὸς τῶν ὀργανικῶν ἀντιδράσεων

22.1 Γενικά	179
22.2 Ἐνέργεια διαστάσεως ὀδεσμῶν	179
22.3 Ἐνέργεια ἀντιδράσεως	180
22.4 Ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως	180
22.5 Ἐρμηνεία τοῦ κανόνος Μαρκόβνικωφ	182
22.6 Ἀντικατάστασις - ἀπόστασις	182
Ἐσκήσεις	185
Περιεχόμενα	213

ΠΗΓΑΙ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΩΝ

Σχ $\tilde{\eta}$ μz	5.2 :	Gallenkamp (England)
»	6.1 :	Perkin Elmer (U.S.A)
»	6.3 :	Beckman (U.S.A)
»	7.3 :	Mettler (U.S.A)
»	7.4 :	A.H.T. Company (U.S.A)
»	7.6 :	Saphar (South Africa)
»	7.7 :	Tracor (U.S.A)
»	7.9 :	W. Arrington και Katz (U.S.A)
»	14.2 :	Foxboro (U.S.A)
»	15.1 :	Chinoin (Hungary)
»	16.1 :	Prodorite Ltd. (U.S.A.)
»	16.2 :	» » »
»	16.3 :	U.S.S. Chemicals (U.S.A)
»	16.4 :	Hydron Laboratories (U.S.A)
»	16.6 :	Ford Motor Co. + Durez Div., Hooker Chemicals (U.S.A)
»	16.8 :	Chevrolet (model XP - 898) (U.S.A)
»	16.9 :	Permal, Ltd. (U.S.A)
»	17.4 :	Wide World (U.S.A)
»	17.5 :	New York Times (Neal Boenzi) (U.S.A)
»	20.1 :	Philips - Roxane (Holland)
»	20.2 :	Merck and Co., Inc. (U.S.A)
»	21.1 :	Saphar (South Africa)
»	21.2 :	» » »

Γραφικά Τέχνη

ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ Κ. ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΣ

Καλλιγύ 27 και 48 - Αθήνα

Τηλ. 64.08.631 - 64.07.879 - 64.01.411 - 64.37.178



0020638053

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΒΟΥΛΗΣ

150

Γραφικά Τέχναι

ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ Κ. ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΣ

Καλλιγὰ 27 καὶ 48 - Ἀθήναι

Τηλ. 64.68.681 - 64.67.879 - 64.61.411 - 64.37.178

