

002
ΚΛΣ
ΣΤ3
76

141

Α. ΜΑΝΩΛΚΙΔΗ

Manzou'soul (H.A.)

ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΚΔΟΣΙΣ

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟΝ: Τ. ΓΡΗΓΟΡΟΠΟΥΛΟΥ

Ε 4 ΧΗΜ

ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ

11

4
XHM
Κ. Α. ΜΑΝΩΛΚΙΔΗ

Μανωλκίδης (Κ. Α.)

ΣΤΟΙΧΕΙΑ
ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Β' ΕΚΔΟΣΙΣ

ΔΙΑ ΤΟΥΣ ΜΑΘΗΤΑΣ ΤΗΣ ΕΤ' ΤΑΞΕΩΣ ΤΩΝ ΣΧΟΛΕΙΩΝ ΜΕΤΕΞ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΕΩΣ
ΚΑΙ ΤΟΥΣ ΥΠΟΨΗΦΙΟΥΣ ΣΠΟΥΔΑΣΤΑΣ ΤΩΝ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



Κατεχωρίσθη έν τή βιβλίω τών προσηθευτών
έν' αριθ. από... 201 ... του 1964

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟΝ Τ. ΓΡΗΓΟΡΟΠΟΥΛΟΥ ΙΠΠΟΚΡΑΤΟΥΣ 15
ΑΘΗΝΑΙ 1961

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής

002
ΚΛΕ
ΕΤ3
76

Κ. Α. ΜΑΝΩΛΑΚΙΔΗ

ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΚΔΟΣΕΙΣ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΤΟΥ ΑΠΘ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΤΟΥ ΑΠΘ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΚΑΙ ΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΤΟΥ ΑΠΘ

Ἡ ὑποδοχὴ τοῦ βιβλίου μας Ὀργανικὴ Χημεία, τόσον ἐκ μέρους τῶν κ. κ. συναδέλφων καθηγητῶν τῶν Γυμνασίων, ὅσον καὶ ἐκ μέρους τῶν μαθητῶν καὶ ἰδίως τῶν ἐξ αὐτῶν ὑποψηφίων σπουδαστῶν τῶν θεικῶν ἐπιστημῶν, ἦτο τοιαύτη, ὥστε ἡ πρώτη ἔκδοσις νὰ ἐξαντληθῇ ἐντὸς ἐλαχίστου χρονικοῦ διαστήματος.

Ἦδη προβαίνομεν εἰς τὴν δευτέραν ἔκδοσιν εἰς τὴν ὁποίαν, καίτοι περιέχονται ἀρκεταὶ βελτιώσεις, διατηρεῖται ἡ ἰδίᾳ διάρθρωσις τῆς ὕλης, ὡς ἀκριβῶς περιέχεται αὐτὴ καὶ εἰς τὸ βιβλίον τοῦ Ο.Ε.Σ.Β.

Τὴν συγγραφὴν τοῦ παρόντος κατέστησεν ἀναγκαίαν τὸ γεγονός ὅτι τὸ βιβλίον τοῦ Ο.Ε.Σ.Β., τοῦ ὁποῦ συγγραφεὺς εἶναι ὁ σεβαστὸς καθηγητὴς τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης κ. Γ. Βάρβογλης, ἀπευθυνόμενον εἰς τοὺς μαθητὰς τῶν Γυμνασίων, εἰς τοὺς ὁποίους τὸ μάθημα τῆς Χημείας διδάσκειται μίαν ὥραν ἐβδομαδιαίως, καίτοι ἀπετέλεσεν σταθμὸν διὰ τὴν διδασκαλίαν τῆς Χημείας εἰς τὴν Μέσῃ Ἐκπαίδευσιν, εἶναι περιορισμένης ἀναγκαστικῶς ἐκτάσεως. Οὕτω τὸ παρὸν βιβλίον ἀπευθύνεται κυρίως εἰς τοὺς μαθητὰς τῶν Γυμνασίων, πρακτικῆς κατευθύνσεως, εἰς τοὺς ὁποίους διατίθενται περισσότεραι ὥραι διὰ τὴν διδασκαλίαν τῆς Χημείας, ὡς καὶ εἰς τοὺς ὑποψηφίους σπουδαστὰς τῶν θεικῶν ἐπιστημῶν.

Κατὰ τὴν συγγραφὴν τοῦ παρόντος, ἐδόθη ἰδιαίτερα προσοχὴ εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ Γενικοῦ Μέρους, ὥστε ὁ μαθητὴς νὰ δύναται νὰ σχηματίσῃ εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς μίαν γενικὴν εἰκόνα τοῦ συνόλου τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, τῆς συντάξεως τοῦ μορίου των καὶ τῆς ὀνοματολογίας αὐτῶν.

Εἰς τὸ Γενικὸν Μέρος ἀναπτύσσονται ἐπίσης αἱ ἀναγκαῖαι γνώσεις διὰ τὴν ἐπίλυσιν τῶν διαφόρων προβλημάτων τῆς Ὀργανικῆς Χημείας, τὰ ὁποῖα ἀναγράφονται εἰς τὸ τέλος ἐκάστου Κεφαλαίου καὶ ἐκ τῶν ὁποίων τὰ περισσότερα εὐρίσκονται λελυμένα εἰς τὸ βιβλίον μας «Ἀσκήσεις Χημείας».

Κατεβλήθη τέλος προσπάθεια, ὅπως περιληφθοῦν εἰς τὰ διάφορα κεφάλαια τοῦ βιβλίου ὅλα τὰ ἀπαραίτητα στοιχεῖα διὰ μίαν γενικὴν γνῶσιν τῆς Ὀργανικῆς Χημείας, ἡ ὁποία θὰ ἐπιτρέψῃ, ἀφ' ἐνὸς μὲν τὴν ἐπιτυχίαν τῶν ὑποψηφίων σπουδαστῶν εἰς τὰς εἰσαγωγικὰς ἐξετάσεις τῶν Ἀνωτάτων Σχολῶν, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὴν εὐχερεστεράν κατανόησιν τοῦ Πανεπιστημιακοῦ συγγράμματος, μὲ τὸ ὁποῖον θὰ ἔλθουν εἰς ἐπαφὴν μετὰ ἔν ἔτος.

Ἀθήναι, Ἰανουάριος 1961

Κ. Α. ΜΑΝΩΛΑΚΙΔΗΣ

		Σελίς
I ΓΕΝΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ		
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Α'	Εισαγωγή	1— 6
» Β'	Σύστασις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων	7— 16
» Γ'	Σύνταξις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων	17— 20
» Δ'	Συστηματικὴ κατάταξις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων	21— 24
» Ε'	Ὄνοματολογία ὀργανικῶν ἐνώσεων	25— 28
II ΑΚΥΚΛΟΙ ΕΝΩΣΕΙΣ		
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Α'	Κεκορεσμένοι ὕδρογονάνθρακες	29— 43
» Β'	Ἄκορεστοι ὕδρογονάνθρακες	44— 45
» Γ'	Ἄλκοόλαι	56— 69
» Δ'	Αιθέρες	70— 72
» Ε'	Καρβονυλικαὶ ἐνώσεις—Ἄλδεοδαὶ καὶ κετόναι	73— 79
» ΣΤ'	Ὄργανικὰ ὀξέα	80— 94
» Ζ'	Ἐστέρες—Λίπη καὶ ἔλαια—Σάπωνες	95—103
» Η'	Ἀζωτοῦχοι ἐνώσεις	104—107
» Θ'	Ἵδατάνθρακες	108—124
» Ι'	Πρωτεῖναι	125—126
III ΚΥΚΛΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ		
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Α'	Γενικὰ περὶ κυκλικῶν ἐνώσεων	127—129
» Β'	Ἀρωματικοὶ ὕδρογονάνθρακες	130—138
» Γ'	Ἵδροξυλιωμένα ἀρωματικά παράγωγα	139—141
» Δ'	Ἀρωματικαὶ καρβονυλικαὶ ἐνώσεις καὶ ὀξέα	142—145
» Ε'	Ἀρωματικὰ ἀμίνοι—Ἀνιλίνη—Χρώματα	146—148
» ΣΤ'	Ἵδραρωματικά ἐνώσεις	149—150
» Ζ'	Ἄλκαλοειδῆ	151
IV ΣΩΜΑΤΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΗΜΑΣΙΑΣ		
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Α'	Βιταμίνοι—Ὁρμόνοι—Φυράματα	152—156
» Β'	Χημειοθεραπεία—Ἐντομοκτόνα	157—158
» Γ'	Συνθετικά ὑφάνσιμοι ὕλοι—Πλαστικά	159—161
ΑΙ ΚΥΡΙΩΤΕΡΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ		162—168

ΣΥΝΤΗΜΗΣΕΙΣ

Α.Β. = ἀτομικὸν βάρος	Γ.Τ. = γενικὸς τύπος	κ.β. = κατὰ βάρος
Μ.Β. = μοριακὸν βάρος	Σ.Ζ. = σημεῖον ζέσεως	κ.δ. = κατ' ὄγκον
Μ.Τ. = μοριακὸς τύπος	Σ.Π. = σημεῖον πήξεως	μ.β. = μέρη βάρους
Ε.Τ. = ἐμπειρικὸς τύπος	Κ.Σ. = κανονικαὶ συνθήκαι	Μοl = γραμμομόριον

Α/Α	Περιγραφή	Μηνιαίο	Ετήσιο
1	Κατανομή	100	100
2	Κατανομή	100	100
3	Κατανομή	100	100
4	Κατανομή	100	100
5	Κατανομή	100	100

Α/Α	Περιγραφή	Μηνιαίο	Ετήσιο
6	Κατανομή	100	100
7	Κατανομή	100	100
8	Κατανομή	100	100
9	Κατανομή	100	100
10	Κατανομή	100	100
11	Κατανομή	100	100
12	Κατανομή	100	100
13	Κατανομή	100	100
14	Κατανομή	100	100
15	Κατανομή	100	100
16	Κατανομή	100	100
17	Κατανομή	100	100
18	Κατανομή	100	100
19	Κατανομή	100	100
20	Κατανομή	100	100
21	Κατανομή	100	100
22	Κατανομή	100	100
23	Κατανομή	100	100
24	Κατανομή	100	100
25	Κατανομή	100	100
26	Κατανομή	100	100
27	Κατανομή	100	100
28	Κατανομή	100	100
29	Κατανομή	100	100
30	Κατανομή	100	100

Α/Α	Περιγραφή	Μηνιαίο	Ετήσιο
31	Κατανομή	100	100
32	Κατανομή	100	100
33	Κατανομή	100	100
34	Κατανομή	100	100
35	Κατανομή	100	100
36	Κατανομή	100	100
37	Κατανομή	100	100
38	Κατανομή	100	100
39	Κατανομή	100	100
40	Κατανομή	100	100
41	Κατανομή	100	100
42	Κατανομή	100	100
43	Κατανομή	100	100
44	Κατανομή	100	100
45	Κατανομή	100	100
46	Κατανομή	100	100
47	Κατανομή	100	100
48	Κατανομή	100	100
49	Κατανομή	100	100
50	Κατανομή	100	100

Α/Α	Περιγραφή	Μηνιαίο	Ετήσιο
51	Κατανομή	100	100
52	Κατανομή	100	100
53	Κατανομή	100	100
54	Κατανομή	100	100
55	Κατανομή	100	100
56	Κατανομή	100	100
57	Κατανομή	100	100
58	Κατανομή	100	100
59	Κατανομή	100	100
60	Κατανομή	100	100
61	Κατανομή	100	100
62	Κατανομή	100	100
63	Κατανομή	100	100
64	Κατανομή	100	100
65	Κατανομή	100	100
66	Κατανομή	100	100
67	Κατανομή	100	100
68	Κατανομή	100	100
69	Κατανομή	100	100
70	Κατανομή	100	100

Α/Α	Περιγραφή	Μηνιαίο	Ετήσιο
71	Κατανομή	100	100
72	Κατανομή	100	100
73	Κατανομή	100	100
74	Κατανομή	100	100
75	Κατανομή	100	100
76	Κατανομή	100	100
77	Κατανομή	100	100
78	Κατανομή	100	100
79	Κατανομή	100	100
80	Κατανομή	100	100
81	Κατανομή	100	100
82	Κατανομή	100	100
83	Κατανομή	100	100
84	Κατανομή	100	100
85	Κατανομή	100	100
86	Κατανομή	100	100
87	Κατανομή	100	100
88	Κατανομή	100	100
89	Κατανομή	100	100
90	Κατανομή	100	100

ΓΕΝΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Α'

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Ὀργανικὴ Χημεία — Ὀργανικαὶ ἐνώσεις

Ὀργανικὴ Χημεία καλεῖται ὁ κλάδος τῆς Χημείας, ὁ ὁποῖος ἀσχολεῖται μὲ τὴν μελέτην τῶν ἐνώσεων τοῦ ἀνθρακός.

Ὅπως εἶναι γνωστόν, ἐκ τῆς Ἀνοργάνου Χημείας, ὁ ἀνθραξ εἶναι ἓν ἐκ τῶν στοιχείων, τὰ ὅποια ὑπάρχουν εἰς τὴν Φύσιν. Ὁ μέγας ὁμως ἀριθμὸς τῶν ἐνώσεων τὰς ὁποίας σχηματίζει καὶ ἡ σπουδαιότης αὐτῶν, ἐπέβαλον τὴν μελέτην τῶν ἀπὸ τὸν ἰδιαιτέρον αὐτὸν κλάδον τῆς Χημείας.

Αἱ ἐνώσεις τοῦ ἀνθρακός καλοῦνται **ὄργανικαὶ ἐνώσεις**. Εἰς αὐτὰς ὁμως δὲν συμπεριλαμβάνονται τὰ ὀξειδία τοῦ ἀνθρακός, τὸ ἀνθρακικόν ὄξύ καὶ τὰ ἄλατα αὐτοῦ, τὰ ὅποια ἄλλωστε καὶ ἐξετάζει ἡ Ἀνόργανος Χημεία.

Ὁ ὀρισμὸς τῆς Ὀργανικῆς Χημείας, ὡς Χημείας τῶν ἐνώσεων τοῦ ἀνθρακός, ὁ ὁποῖος σήμερον εἶναι γενικῶς δεκτός, ἐδόθη μόλις πρὸ ἑκατὸν ἐτῶν, ἐνὶ παλαιότεροι εἶναι οἱ ὅροι Ὀργανικὴ Χημεία καὶ Ὀργανικαὶ ἐνώσεις, μὲ διάφορον περιεχόμενον.

Ὀργανικαὶ ἐνώσεις ἔθεωροῦντο, παλαιότερον, αἱ ἐνώσεις αἱ ὁποῖαι ἀπαντῶνται εἰς τοὺς ζῶικους καὶ φυτικούς ὄργανισμούς (ἐξ αὐτοῦ καὶ ὁ ὅρος «Ὀργανική») ἐπιστεύετο δέ, ὅτι διαφέρουν τελείως ἀπὸ τὰς ἄλλας χημικὰς ἐνώσεις.

Οὕτω ἔθεωρεῖτο ὅτι αἱ ὄργανικαὶ ἐνώσεις δὲν ὑπακούουν εἰς τοὺς νόμους τοὺς ὁποῖους ἀκολουθοῦν αἱ ἀνόργανοι ἐνώσεις καὶ ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν νὰ παρασκευασθοῦν εἰς τὸ ἐργαστήριον, διότι ἀπαιτεῖται πρὸς τοῦτο μία ἀγνωστος δύναμις, ἡ οὐρανόγενος **ζωικὴ δύναμις** (*vis vitalis*, τὴν ὅποιαν δὲν διαθέτει ὁ ἀνθρωπος).

Ἡ θεωρία αὕτη τῆς ζωικῆς δυνάμεως, κατέπεσεν μετὰ τὴν, ὑπὸ τοῦ Wöhler (Βαϊλερ), παρασκευῆς τῆς οὐρίας (1828), προϊόντος τοῦ ὄργανισμοῦ τῶν ζῶων, ἐξ ἀνοργάνου ὕλης, τοῦ κυανικοῦ ἀμμωνίου: $\text{NH}_4\text{OC}\equiv\text{N} \rightarrow \text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$

2. Προέλευσις καὶ διάδοσις τῶν ὄργανικῶν ἐνώσεων

Πολλαὶ ὄργανικαὶ ἐνώσεις εἶναι λίαν διαδεδομέναι εἰς τὴν Φύσιν.

Τὸ ὑλικόν ὑπόστρωμα τῆς ζωῆς, ὑπὸ οἰανδήποτε μορφήν, ἀποτελεῖται ἀπὸ ἐνώσεις τοῦ ἀνθρακός. Οὕτω τὰ ζῶα καὶ τὰ φυτὰ ἀποτελοῦνται κυρίως ἀπὸ **λευκώματα**, **ὕδατάνθρακας** καὶ **λίπη**.

Ὀργανικαὶ ἐνώσεις εἶναι ἐπίσης ὄλα αἱ **χρωστικαὶ οὐσίαι**, εἰς τὰς ὁποίας ὀφείλουν τὸ χρῶμα τῶν τὰ φύλλα καὶ τὰ ἄνθη τῶν φυτῶν καθὼς καὶ τὸ αἷμα, τὰ οὖρα καὶ ἡ χολὴ τῶν ζῶων. Ἄλλα πάλιν ὄργανικαὶ ἐνώσεις, ὅπως αἱ **βιταμίνοι**, αἱ **ὀρμόνοι** καὶ τὰ **φυράματα**, ἀπαντῶνται ἐντὸς τῶν ζῶων ὄργανισμῶν εἰς ἐλάχιστα ποσά, τὰ ὅποια ὁμως εἶναι ἀναγκαῖα διὰ τὴν κανονικὴν λειτουργίαν καὶ ἀνάπτυξιν αὐτῶν.

Ὀργανικαὶ ἐνώσεις ἀπαντῶνται καὶ ἐκτὸς τῶν ζῶων ὄργανισμῶν, ὑπὸ μορφήν διαφόρων φυσικῶν ἀποθεμάτων ἐντὸς τῆς Γῆς, ὡς π.χ. πετρέλαια, φυσικὰ ἀέρια, ἀσφαλτος κ. ἄ. Τέλος, πολὺ μέγας εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ὄργανικῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι δὲν ἀπαντῶνται εἰς τὴν Φύσιν, ἀλλὰ ἔχουν παρασκευασθῆ συνθετικῶς εἰς τὸ ἐργαστήριον ἢ τὴν βιομηχανίαν, ὡς π.χ. φάρμακα, χρώματα, ἐκρηκτικὰ ὕλαι, πλαστικά.

Συνθετικῶς παρασκευάζονται ἀκόμη καὶ πολλὰ φυσικὰ προϊόντα, χρήσιμα εἰς τὸν ἀνθρώπον, τῶν ὁποίων τὰ ὑπάρχοντα εἰς τὴν Φύσιν ποσὰ δὲν ἐπαρκοῦν διὰ τὴν κάλυψιν τῶν ἀναγκῶν του. Οὕτω, παρασκευάζονται σήμερον, ἂν καὶ ὑπάρχουν εἰς τὴν Φύσιν, καουτσούκ, βενζίνη, διάφορα χρώματα κ. ἄ.

3. Γενικαὶ ἰδιότητες τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων καὶ διαφοραὶ αὐτῶν ἀπὸ τὰς ἀνοργάνους

Μετὰ τὴν ἐγκατάλειψιν τῆς χιμαίρας τῆς ζωικῆς δυνάμεως καὶ αἱ ἄλλαι διαφοραὶ, αἱ ὁποῖαι κατὰ καιροὺς ἐθεωρήθησαν ὅτι ὑπάρχουν μεταξὺ ὀργανικῶν καὶ ἀνοργάνων ἐνώσεων, ἀπεδείχθη ὅτι δὲν ὑφίστανται οὐσιαστικῶς. Οἱ ἴδιοι νόμοι διέπουν τὸσον τὰς ὀργανικὰς ὅσον καὶ τὰς ἀνοργάνους ἐνώσεις, ἀλλὰ πολλὰκις, ὅ.τι εἶναι κανὼν διὰ τὴν Ἐνόργανον, ἀποτελεῖ ἐξαιρέσιν διὰ τὴν Ὀργανικὴν Χημεῖαν, καὶ ἀντιθέτως.

Διεπιστώθησαν δηλαδὴ ποσοτικαὶ μόνον διαφοραὶ, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἐμφάνισιν ὄρισμένων ἰδιοτήτων τῶν ἀνοργάνων καὶ ὀργανικῶν ἐνώσεων, τῶν ὁποίων αἱ κυριώτεροι εἶναι αἱ ἑξῆς :

α) **Αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις εἶναι κατὰ κανόνα ὁμοιοπολικαί,** δηλ. τὰ ἄτομα τῶν συνδέονται δι' ἀμοιβαίας συνεισφορᾶς ἠλεκτρονίων, ἐνῶ αἱ ἀνόργανοι ἐνώσεις εἶναι συνήθως ἑτεροπολικαί, δηλ. τὰ ἄτομά τῶν συνδέονται διὰ μεταβιβάσεως ἠλεκτρονίων ἀπὸ τοῦ ἑνὸς εἰς τὸ ἄλλο. Ὑπάρχουν ὅμως τὸσον ἑτεροπολικαὶ ὀργανικαὶ ἐνώσεις, ὅσον καὶ ὁμοιοπολικαὶ ἀνόργανοι τοιαῦται.

β) **Αἱ ἀντιδράσεις μεταξὺ ὀργανικῶν ἐνώσεων χωροῦν βραδέως καὶ δὲν εἶναι ποσοτικαί, ἀλλὰ τυπικαὶ ἀμφίδρομοι ἀντιδράσεις.** Τὰ ἀνωτέρω ἐξηγοῦνται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις, ὡς ὁμοιοπολικαί, ἀντιδρῶν ὑπὸ τὴν μορφήν μορίων. Ἀντιθέτως, αἱ ἀντιδράσεις μεταξὺ ἀνοργάνων σωμάτων, αἱ ὁποῖαι εἶναι, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, ἀντιδράσεις μεταξὺ ἰόντων, βαίνουν ταχέως καὶ ποσοτικῶς.

Ὑπάρχουν ὅμως καὶ ἀνόργανοι μοριακαὶ ἀντιδράσεις, ὅπως ἐπίσης ὑπάρχουν καὶ ὀργανικαὶ ἀντιδράσεις ἰόντων.

γ) **Αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις εἶναι, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, εὐπαθεῖς εἰς τὰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας καὶ τὰ χημικὰ ἀντιδραστήρια, ἐνῶ αἱ ἀνόργανοι εἶναι ἀνθεκτικώτεροι.** Ὑπάρχουν ὅμως καὶ τὰ ἀντίθετα παραδείγματα.

δ) **Αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις παρουσιάζουν τὸ φαινόμενον τῆς ἰσομερείας.** Τὸ φαινόμενον δηλ. κατὰ τὸ ὁποῖον δύο ἢ περισσότεραι ὀργανικαὶ ἐνώσεις, ἐνῶ ἔχουν τὸν αὐτὸν μοριακὸν τύπον, ἐμφανίζουν διαφορετικὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς ἰδιότητας, ὡς ἐκ τοῦ διαφόρου τρόπου συνδέσεως τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριόν των (βλ. σελ. 17).

Ἰσομέρεια παρατηροῦνται, ἀλλὰ εἰς ἐλάχιστον βαθμὸν, καὶ μεταξὺ τῶν ἀνοργάνων ἐνώσεων, ὅπως π.χ. εἰς τὰ σύμπλοκα ἄλατα.

ε) **Αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις παρουσιάζουν τὸ φαινόμενον τῆς πολυμερείας.** Τὸ φαινόμενον δηλ. κατὰ τὸ ὁποῖον δύο ἢ περισσότεραι ἐνώσεις ἔχουν τὴν αὐτὴν ποιοτικὴν καὶ ποσοτικὴν σύστασιν, ἦτοι τὸν αὐτὸν ἐμπειρικὸν τύπον, ἀλλὰ διάφορον μοριακὸν βάρος. Τὰ Μ.Β. τῶν πολυμερῶν ἐνώσεων εἶναι ἀπλᾶ πολλαπλάσια τοῦ αὐτοῦ ἀριθμοῦ (βλ. σελ. 17).

Πολυμερεῖς ἐνώσεις, εἰς μικρότερον βαθμὸν, ἐμφανίζονται καὶ εἰς τὴν Ἀν. Χημεῖαν.

4. Διατί παρέμεινεν ἡ διαίρεσις τῆς Χημεῖας εἰς Ἐνόργανον καὶ Ὀργανικὴν

Παρ' ὅλον ὅτι δὲν ὑπάρχουν οὐσιαστικαὶ διαφοραὶ μεταξὺ ἀνοργάνων καὶ ὀργανικῶν ἐνώσεων, ὡς ἐπίστευετο, ἄλλοτε, λόγοι ἐπιστημονικοὶ καὶ πρακτικοί, λόγοι διδακτικῆς σκοπιμότητος ἐπέβαλον τὴν διατήρησιν τῆς διαιρέσεως τῆς Χημεῖας εἰς Ἐνόργανον καὶ Ὀργανικὴν.

Βεβαίως, ἡ Ὀργανικὴ Χημεῖα, ὡς Χημεῖα τῶν ἐνώσεων τοῦ ἀνθρακος, θὰ ἠδύνατο νὰ ἀποτελέσῃ κεφάλαιον τῆς Γενικῆς Χημεῖας. Ἄλλ' ἐνῶ ἡ Ἐνόργανος Χημεῖα, ἡ ὁποία ἐξετάζει τὰς ἐνώσεις ὄλων τῶν εἰς τὴν Φύσιν ὑπαρχόντων στοιχείων, πλην τοῦ ἀνθρακος, δὲν περιλαμβάνει παρά μερικὰς δεκάδας χιλιάδων ἐνώσεων, ἡ Ὀργανικὴ Χημεῖα, ἡ ὁποία ἐξετάζει μόνον τὰς ἐνώσεις τοῦ ἀνθρακος, περιλαμβάνει περὶ τὰς 400.000 ἐνώσεις, καλῶς ἐξηκριζωμένας. Ἐξ ἄλλου καὶ ἕνας ἄλλος λόγος, ὁ ὁποῖος συνηγορεῖ εἰς τὴν διατήρησιν τῆς διαιρέσεως αὐτῆς, εἶναι τὸ γεγονός ὅτι αἱ ἐνώσεις τοῦ ἀνθρακος παρουσιάζουν ὁμοιότητα ὡς πρὸς τὴν κατασκευὴν των (δομὴν) καὶ τὴν χημικὴν των συμπεριφορὰν.

5. Ποιοι είναι οι λόγοι της υπέρξεως τόσο μεγάλου αριθμού οργανικών ενώσεων

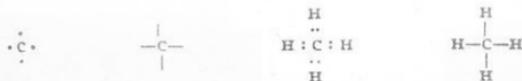
Ὡς γνωστόν, ὁ ἄνθραξ εὐρίσκεται ἐπὶ κεφαλῆς τῶν στοιχείων τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Ἔχει ἐπομένως, εἰς τὴν ἐξωτάτην ἠλεκτρονικὴν του στιβάδα, τέσσαρα ἠλεκτρόνια σθένους. Λόγῳ δὲ τῆς τῆς αὐτῆς ἠλεκτρονικῆς του δομῆς ἐμφανίζει τὰς ἐξῆς ιδιότητες:

τῆς 4ης ομάδος

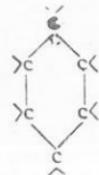
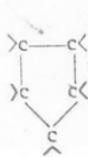
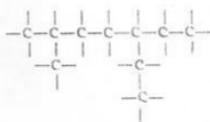
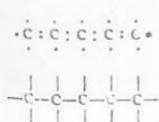
α) Ὁ ἄνθραξ εἶναι τετρασθενής. Εἶναι δηλαδὴ δυνατόν νὰ ἐνώθῃ, δι' ὁμοιοπολικὸν δεσμὸν, μὲ 4 ἄλλα ἄτομα ἢ ρίζας:



Σχ. 1. Ἄτομον τοῦ ἄνθρακος.



β) Τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος ἔχουν τὴν ἱκανότητα νὰ ἐνοῦνται μεταξύ των, μὲ ἀποτελεσμα νὰ σχηματίζονται ἀλύσεις διαφόρου μήκους, διακλαδούμεναι καὶ μὴ, καὶ δακτύλιοι ποικίλων μεγεθῶν. Ἡ σύνδεσις τῶν ἀτόμων γίνεται δι' ὁμοιοπολικὸν δεσμὸν καὶ εἰς ἐκάστην μονάδα συγγενείας ἀντιστοιχεῖ ἓν κοινὸν ζεύγος ἠλεκτρονίων, σχηματιζομένου οὕτω τοῦ καλουμένου ἀπλοῦ δεσμοῦ. Αἱ ἐνώσεις τῶν ὁμοίων τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος συνδέονται δι' ἀπλοῦ δεσμὸν, καλοῦνται **κεκορασμένοι**.



γ) Τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος ἔχουν τὴν δυνατότητα νὰ ἐνοῦνται μεταξύ των ὄχι μόνον δι' ἀπλοῦ δεσμὸν, ἀλλὰ καὶ διὰ διπλοῦ ἢ τριπλοῦ τοιοῦτου, σχηματιζομένων οὕτω τῶν καλουμένων ἀκοραστῶν ἐνώσεων.

Αὐτὸ σημαίνει ὅτι ἡ σύνδεσις τῶν ἀτόμων γίνεται δι' ἀμοιβαίας συνεισφορᾶς δύο ἢ τριῶν ἠλεκτρονίων ἐξ ἐκάστου ἀτόμου, ὥστε νὰ σχηματίζονται ἀντιστοίχως δύο ἢ τρία κοινὰ ζεύγη ἠλεκτρονίων:



δ) Αἱ ἐνώσεις τοῦ ἄνθρακος παρουσιάζουν τὸ φαινόμενον τῆς ἰσομερείας (βλ. σελ. 17). Π.χ., εἰς τοὺς κατωτέρω τύπους ἀντιστοιχοῦν οἱ παραπλευρῶς ἀναγραφόμενοι ἀριθμοὶ τῶν ἰσομερῶν των μορφῶν:

C_4H_{10}	2	$C_{18}H_{38}$	802
C_5H_{12}	3	$C_{20}H_{42}$	366319
C_7H_{16}	9	$C_{70}H_{142}$	τρισεκατομμύρια 1'

ε) Αἱ ἐνώσεις τοῦ ἄνθρακος παρουσιάζουν τὸ φαινόμενον τῆς πολυμερείας (βλ. σελ. 17). Τὰ κατωτέρω ζεύγη εἶναι χαρακτηριστικὰ παραδείγματα πολυμερῶν ἐνώσεων:



Ἐξ ὧν τῶν ἀνωτέρω καταφαίνεται ὅτι ὁ κυριώτερος λόγος τῆς υπέρξεως τόσο μεγάλου ἀριθμοῦ οργανικῶν ἐνώσεων εἶναι ὁ ἠλεκτρικῶς οὐδέτερος χαρακτήρ τοῦ ἄνθρακος, ὁ ὁποῖος ἐπιτρέπει πολὺ εὐκολώτερον, παρά εἰς τὰ καθαρῶς ἠλεκτροθετικὰ ἢ ἠλεκτροαρνητικὰ στοιχεῖα, ἓνα ἀλυσσοειδῆ σύνδεσμον πολλῶν ἀτόμων ἄνθρακος μεταξύ των. Τὴν ιδιότητα αὐτὴν ἐμφανίζουν, ἐκ τῶν στοιχείων τῆς τετάρτης ομάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, κυρίως ὁ ἄνθραξ καὶ κατὰ δεύτερον λόγον τὸ πυρίτιον.

6. Ὁ ρόλος τοῦ ἄνθρακος καὶ τοῦ πυριτίου εἰς τὴν Φύσιν

Ἡ ἰδιάζουσα φύσις τοῦ ἄνθρακος καὶ τοῦ πυριτίου προσδίδει εἰς αὐτὰ μίαν ἐξέχουσαν θέσιν, μεταξύ τῶν ἄλλων στοιχείων, εἰς τὸ ὅλον οἰκοδόμημα τῆς Φύσεως.

Τὸ πυρίτιον, συνενούμενον μὲ ἄλλα στοιχεῖα, σχηματίζει τὸν ἀνόργανον κόσμον τῶν ὀρυκτῶν καὶ τῶν πετρωμάτων. Ὁ ἄνθραξ, συνενούμενος μὲ τὰ ἄλλα στοιχεῖα σχηματίζει τὸν ἐνόργανον κόσμον τῶν ζῶων καὶ τῶν φυτῶν.

Τί εἶναι ὅμως αὐτὸ τὸ ὁποῖον προσδίδει τὴν ἱκανότητα εἰς τὸν ἄνθρακα νὰ εἶναι μόνων αὐτὸς, ἐξ ὄλων τῶν στοιχείων, ὁ ἀπαραίτητος δομικὸς λίθος τῆς ζωῆς ὕλης;



2. A. LAVOISIER (1745-1794)



3. J. BERZELIUS (1779-1848)

Ὁ ἀνόργανος κόσμος εἶναι συνδεδεμένος μὲ τὴν ὑπαρξιν κοινῶν χημικῶν μορίων, δηλ. μορίων μικροῦ μοριακοῦ βάρους, ἐνῶ ὁ ἐνόργανος κόσμος εἶναι συνδεδεμένος μὲ τὴν ὑπαρξιν μεγαλομοριακῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι εἶναι ἀπαραίτητος προϋπόθεσις διὰ τὴν ὑπαρξιν τῆς ζωῆς. Καὶ ἀκριβῶς, ὁ ἄνθραξ μόνον ἔχει, μεταξύ ὄλων τῶν στοιχείων, τὴν ἱκανότητα νὰ σχηματίζῃ τὰς μεγαλομοριακὰς ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι εἶναι τὸ ἀπαραίτητον ὑλικὸν ὑπόστρωμα τῆς ζωῆς : λευκώματα, νουκλεϊνικά οξέα, ἄμυλον κ. ἄ.

7. Σύντομος ἱστορικὴ ἀνασκόπησις τῆς ἐξελιξέως τῆς Ὄργ. Χημείας

Παρ' ὅλον ὅτι αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις προϋπήρχον βεβαίως τοῦ ἀνθρώπου, οὗτος εἰς καθαρὰν κατάστασιν, τὰς ἐγνώρισεν πολὺ ἄργα. Ἀπὸ τοῦς παλαιούς ὅμως χρόνους, ὁ ἄνθρωπος ἐγνώρισεν ἀπλᾶ ὀργανικὰ σώματα εἰς ὄχι καθαρὰν κατάστασιν, ὅπως τὸ οἶνον, ὡς συστατικὸν τοῦ οἴνου, τὸ ὀξικὸν δξύ, ὡς συστατικὸν τοῦ ὀξους κ. ἄ. Ἡ ἀλκοόλη ἀποτελεῖ τὸ πρῶτον ὀργανικὸν σῶμα, τὸ ὁποῖον ὁ ἄνθρωπος ἀπεμόνωσεν εἰς καθαρὰν κατάστασιν δι' ἀποστάξεως ζυμωθέντων σακχαρούχων διαλυμάτων. Κατὰ τὸ πρῶτον ἡμισυ τοῦ 18ου αἰῶνος γίνονται γνωστὰ μερικά λίπη καὶ σάκχαρα. Κατὰ τὸ δεύτερον ἡμισυ αὐτοῦ, ἀπομονοῦνται ὑπὸ τοῦ Scheele, ἐκ φυσικῶν προϊόντων ἢ γλυκερίνη, τὸ ὑδροκυάνιον, ἢ ταννίνη, τὸ τρυγικὸν καὶ κιτρικὸν δξύ κ. ἄ. Παραλλήλως ὁ μέγας Lavoisier θέτει τὰς βάσεις τῆς ὀργανικῆς στοιχειακῆς ἀναλύσεως καὶ διαπιστώνει ὅτι αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἄνθρακα, ὑδρογόνου, οξυγόνου καὶ ἄζωτου.

Ἡ Ὄργανικὴ Χημεία ὅμως, ὡς ἐπιστήμη, θεμελιόυται κατὰ τὸν 19ον αἰῶνα χάρις εἰς τὰς ἐργασίας τῶν Berzelius, Liebig, Wöhler, Berthelot κ. ἄ.

Ὁ Berzelius χρησιμοποιεῖ διὰ πρώτην φοράν τὸν ὄρον Ὀργανικὴ Χημεία, τὸ 1808, εἰς σύγγραμμά του διὰ τοῦ ὁποῖου ἐσύστηματοποίησε τὸ μέχρι τῆς ἐποχῆς ἐκείνης ἀταξινόμητον ὕλικόν.

Τὴν ἐποχὴν ἐκείνην ἐπιστεῦετο ὅτι τὰ ὀργανικὰ σώματα προέρχονται ἀπὸ τὸν ζῶικόν καὶ φυτικόν κόσμον, κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰ ἀνόργανα, τὰ προερχόμενα ἐκ τοῦ ὄρυκτου κόσμου. Ἐκυριάρχει ἀκόμη ἡ γνώμη, ὅτι δὲν εἶναι δυνατὴ ἡ σύνθεσις ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐξ ἀνοργάνων τοιούτων, διότι ὑπάρχει, ὡς ἤδη ἀνεφέραμεν, μία ἰδιαιτέρα δύναμις, ἡ ζωϊκὴ δύναμις (*vis vitalis*), ἡ ὁποία διέπει τὴν σύνθεσιν αὐτῶν καὶ τὴν ὁποίαν δὲν διαθέτει ὁ ἄνθρωπος.



4. F. WÖHLER (1800-1882)



5. E. FISCHER (1852-1919)

Ὁ Wöhler συνθέτει πρῶτος ὀργανικὸν σῶμα ἐξ ἀνοργάνων ὕλικῶν. Τοῦτο πραγματοποιεῖ τυχαίως τὸ 1828 διὰ θερμάνσεως κυανικοῦ ἀμμωνίου. Οὔτε καὶ ὁ ἴδιος ὅμως τολμᾷ ἀκόμη νὰ ἀπορρίψῃ τὴν θεωρίαν τῆς *vis vitalis*. Δεκαπέντε ἔτη βραδύτερον ὁ Kolbe συνθέτει τὸ ὀξικὸν ὀξύ. Εἰς τὰ μέσα τοῦ 19ου αἰῶνος ὁ μέγας Γάλλος χημικὸς Berthelot συνθέτει οἰνόπνευμα, μυρμηκικὸν ὀξύ, μεθυλικὴν ἀλκοόλην, ὀξαλικὸν ὀξύ καὶ ἄλλα ὀργανικὰ σώματα. Ἐκτοτε, ἐγκατελείφθη ὀριστικῶς ἡ θεωρία τῆς ζωϊκῆς δυνάμεως καὶ ἀπεδείχθη ὅτι, τὸσόν τὰ ἀνόργανα ὄσον καὶ τὰ ὀργανικὰ σώματα, ὑπακούουν εἰς τοὺς αὐτοὺς χημικοὺς νόμους.

Ὁ Kekulé, τὸ 1859, ὀρίζει πρῶτος τὴν Ὀργανικὴν Χημείαν ὡς Χημείαν τῶν ἐνώσεων τοῦ ἀνθρακός. Ἀπὸ τῆς ἐποχῆς ἐκείνης ἡ Ὀργανικὴ Χημεία ἀναπτύσσεται ταχέως, ἀφ' ἐνός χάρις εἰς τὰς προόδους τῆς Ἀνοργάνου Χημείας καὶ τῆς Φυσικῆς, ἀφ' ἑτέρου δέ, χάρις εἰς τὰς ἐργασίας μεγάλων ἐπιστημόνων, ὡς ὁ Willstätter ὁ Fischer, Baeyer, Grignard κ. ἄ.

Χαρακτηριστικὸν τῆς ταχύτητος μετὰ τὴν ὁποίαν ἐξελιίσεται ἡ Ὀργανικὴ Χημεία εἶναι ὅτι τὸ 1865 ἦσαν γνωστὰ περὶ τὰς 4000 ἐνώσεων, τὸ 1880 15000, τὸ 1910 150000, τὸ 1935 350000, καὶ σήμερον ὑπερβαίνουν τὰς 400000.

8. Ἡ σημασία τῆς Ὀργανικῆς Χημείας διὰ τὴν ζωὴν τοῦ ἀνθρώπου

Ἡ χρησιμοποίησις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, τὸσόν τῶν εὑρισκομένων εἰς τὴν Φύσιν, ὄσον καὶ τῶν συνθετικῶς παρασκευαζομένων, εἶναι εὐρυτάτη, καὶ καλύπτει πᾶσαν ἐκδήλωσιν τῆς συγχρόνου ζωῆς.

Μέχρι πρὸ ἑκατὸν ἐτῶν δὲν ὑπῆρχε σχεδὸν ὀργανικὴ χημικὴ βιομηχανία. Ἡ λέυκανσις τῶν ὑφανσίμων ἦτο ἀνατεθειμένη εἰς τὸν ἥλιον, ἡ δέψις τῶν δερμάτων καὶ ἡ παρασκευὴ σαπῶνων ἐγένοντο διὰ πρωτογόνων μέσων καὶ διὰ τὴν βαφὴν ἐχρησιμοποιοῦντο μόνον φυσικαὶ χρωστικαὶ οὐσίαι.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ἐκτοτε, ἡ ἀνάπτυξις τῆς χημικῆς βιομηχανίας ἐπέφερεν ἀνυπολόγιστον μεταμόρφωσιν εἰς τὴν οἰκονομικὴν καὶ κοινωνικὴν ζωὴν, παρέχουσα ἀφθονὰ τὰ ἀγαθὰ τῆς εἰς τὸν ἄνθρωπον: καυσίμους ὕλας, ὑφάσματα, τεχνητὸν καουτσούκ, πλαστικὰς ὕλας, χρώματα, φάρμακα κ. ἄ.

Παραλλήλως, ἡ Ὄργανικὴ Χημεία ἀσχολεῖται μὲ τὴν σπουδὴν καὶ τὴν ἐρμηνείαν τῶν βιολογικῶν φαινομένων. Τὰ ἀντιβιοτικὰ φάρμακα, διὰ τῶν ὁποίων καταπολεμοῦνται ἀσθένειαι, αἱ ὁποῖαι ἐπὶ αἰῶνας ἐβασάνισαν τὸν ἄνθρωπον, ἡ παραγωγὴ ὁρμονῶν, βιταμινῶν, κλπ. εἶναι οἱ καρποὶ τῆς Ὄργανικῆς Χημείας εἰς τὸν τομέα αὐτόν.

Ἀκόμη σπουδαιότερα ὁμως εἶναι ἡ σημασία τῆς Ὄργανικῆς Χημείας διὰ τὸ μέλλον τῆς ἀνθρωπότητος. Ἡ βιομηχανικὴ ἀνάπτυξις, ἡ ὁποία χαρακτηρίζει τὸ πρῶτον ἡμῶν τοῦ 20οῦ αἰῶνος, μὲ τὴν συστηματικὴν ἐκμετάλλευσιν τῶν πρῶτων ὑλῶν, ὅπως τὰ πετρέλαια, ὁ ἄνθραξ, τὰ μέταλλα κλπ., ὀδηγεῖ μοιραίως εἰς τὴν ἐξάντλησιν αὐτῶν. Ὁ πληθυσμὸς τῆς Γῆς ἀφ' ἑτέρου αὐξάνεται κατὰ γεωμετρικὴν πρόοδον καὶ συνεπῶς αἱ ἀνάγκαι τῆς ἀνθρωπότητος πολλαπλασιάζονται. Κατὰ ποῖον τρόπον λοιπὸν δύναται ὁ ἄνθρωπος νὰ ἀντιδράσῃ εἰς τὴν συνεχῶς αἰσθητοτέραν Ἐλλειψίν τῶν ἀπαραιτήτων ὑλῶν καὶ νὰ κερδίσῃ τὴν εὐημερίαν;

Τὴν Ἐλλειψίν τῶν ἀπαραιτήτων ὑλῶν ὁ ἄνθρωπος θὰ τὴν ἀντιμετωπίσῃ μὲ σύνθεσιν νέων τοιούτων, ἐξ ὑλικῶν ὑπαρχόντων ἐν ἀφθονίᾳ εἰς τὴν Φύσιν. Ἢδη, ἀπὸ τὰ προχειρότερα καὶ εὐθηνότερα ὑλικά, τὸν ἄνθρακα, τὸν ἄερα, τοὺς ἀσβεστολίθους καὶ τὰ ἄνευ ἀξίας ἀπορρίμματα πάσης φύσεως, ἡ Ὄργανικὴ Χημεία συνθέτει προϊόντα χρήσιμα καὶ εὐθηνὰ καὶ δύναται νὰ συντελέσῃ εἰς τὴν ἐπάρκειαν ἐκάστης χώρας, γενικῶς δὲ εἰς τὴν εὐημερίαν αὐτῆς.

ΣΥΣΤΑΣΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

1. Σύστασις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων

Συμφώνως πρὸς τὸν δοθέντα ὄρισμόν, ὅλαι αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις περιέχουν ἄνθρακα, σχεδὸν ὅλαι περιέχουν ὕδρογόνον, αἱ περισσότεραι περιέχουν καὶ ὀξυγό-
νον, πλείστα ἐξ αὐτῶν, τέλος, περιέχουν καὶ ἄζωτον. Ἐκτὸς αὐτῶν ὅμως, πολλὰ
ἐνώσεις περιέχουν θεῖον, ἄλογόνα, φωσφόρον καὶ ὀλίγα ἄρσενικόν, σίδηρον, μα-
γνήσιον καὶ ἄλλα μέταλλα.

Εἰς τὸ ἐργαστήριον ὅμως ἐπετεύχθη ἡ σύνθεσις ὀργανικῶν ἐνώσεων διὰ συμμετο-
χῆς καὶ τῶν ὑπολοίπων γνωστῶν στοιχείων, ἐξαιρέσει βεβαίως τῶν εὐγενῶν ἀερίων.

Κατωτέρω περιγράφεται ἡ ὅλη ἐργασία, ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται διὰ τὸν καθορισμόν
τῆς συστάσεως μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως καὶ τὴν εὕρεσιν τοῦ μοριακοῦ τύπου αὐτῆς.

2. Κάθαρσις τῆς ὀργανικῆς οὐσίας ἀπὸ τὰς ξένας προσμίξεις

Πρὸ τῆς ἀναλύσεως πρέπει νὰ προηγηθῇ συστηματικὸς καθαρισμὸς τοῦ ἐξεταзо-
μένου σώματος, οὕτως ὥστε νὰ εἶναι τελείως ὁμογενὲς καὶ ἀπηλλαγμένον ξένων
προσμίξεων. Ὁ καθαρισμὸς αὐτὸς διὰ τὰ στερεὰ σώματα γίνεται κυρίως μὲ τὴν κρυ-
στάλλωσιν, σπανιότερον δὲ μὲ τὴν ἐξάχνωσιν ἢ τὴν ἀπόσταξιν καὶ ἄλλας μεθόδους.
Εἰς τὰ ὑγρά ὁ καθαρισμὸς γίνεται, σχεδὸν ἀποκλειστικῶς, διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως.

Βεβαιούμεθα ὅτι ἡ ὀργανικὴ οὐσία ἀπηλλάγη ἀπὸ πάσαν ξένην πρόσμιξιν, ἐφ'
ᾧ, μετὰ ἐπανειλημμένας καθάρσεις, παρουσιάζει σταθερὸν σημεῖον ζέσεως, ση-
μεῖον τήξεως, εἰδικὸν βάρος, εἰδικὴν στροφικὴν ἰκανότητα, δεικτὴν διαθλάσεως κλπ.

Ἡ ἀνάλυσις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, ἡ ἀσχολουμένη μὲ τὴν ἀνίχνευσιν καὶ τὸν
προσδιορισμόν τῶν στοιχείων, ἐκ τῶν ὁποίων συνίστανται, καλεῖται **στοιχειακὴ ὀρ-
γανικὴ ἀνάλυσις**. Αὕτη διακρίνεται εἰς τὴν **ποιοτικὴν στοιχειακὴν ἀνάλυσιν**, διὰ τῆς
ὁποίας ἐπιζητεῖται ἡ ἀνίχνευσις τῆς παρουσίας ἀπλῶς τῶν διαφόρων στοιχείων, καὶ
τὴν **ποσοτικὴν στοιχειακὴν ἀνάλυσιν**, διὰ τῆς ὁποίας ἐπιζητεῖται ἡ ποσοτικὴ σχέσις
τῶν στοιχείων, τῶν συνιστῶντων τὴν ἔνωσιν, δηλ. ἡ εὕρεσις τῆς ἑκατοστιαίας συ-
στάσεως ταύτης.

3. Ποιοτικὴ στοιχειακὴ ἀνάλυσις ὀργανικῆς ἐνώσεως

Κατωτέρω περιγράφονται αἱ μέθοδοι ἀνίχνευσεως τῶν συνηθέστερον ἀπαντῶν-
των εἰς τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις στοιχείων :

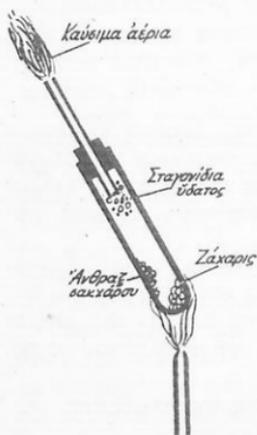
1. **Ἀνίχνευσις ἄνθρακος** (δι' αὐτῆς καθορίζεται ταυτοχρόνως, ἐάν ἡ ἔνωσις
εἶναι ὀργανικὴ ἢ ὄχι). Αὕτη ἐπιτυγχάνεται διὰ τῶν ἀκολούθων μεθόδων :

1. **Διὰ θερμικῆς ἀποσυνθέσεως τῆς ἐνώσεως**. "Ὅλα σχεδὸν τὰ ὀργανικὰ σώματα,
θερμαινόμενα ἀπουσία ἀέρος, ἀποσυντίθενται, ἐγκαταλείποντα μέλαν ὑπόλειμμα ἐξ
ἄνθρακος. Παραδείγματα χαρακτηριστικὰ εἶναι ἡ ἐξανθράκωσις τῆς σακχάρους,
ὅταν θερμανθῇ ἰσχυρῶς (σχ. 6), ἢ ἐκ τῶν ξύλων παραλαβῆ τῶν ξυλανθράκων, κατὰ
τὴν θέρμανσιν τῶν ἀπουσία ἀέρος κ. ἄ.

2. **Διὰ καύσεως τῆς οὐσίας εἰς τὸν ἀέρα**. Κατ' αὐτὴν, ἡ οὐσία, ὅταν μάλιστα
εἶναι πλουσία εἰς ἄνθρακα, καίεται μὲ αἰθαλιζούσαν φλόγα· ἐάν δὲ ὑπεράνω τῆς
φλογὸς πληριάσωμεν τεμάχιον πορσελάνης (κοινὸν πιάτο), τοῦτο θὰ μελανωθῇ λόγῳ
τοῦ ἀποτιθεμένου, εἰς λεπτὸν διαμερισμόν, ἄνθρακος (αἰθάλης).

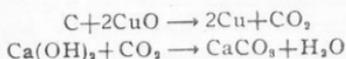
ΑΙ δύο ανωτέρω μέθοδοι είναι άσφαλείς μόνον επί θετικής έκβάσεως. 'Επί άρνητικής έκβάσεως δέον να ύπάρξη έπιβεβαίωσις διά τής έν συνεχεία περιγραφομένης μεθόδου, έπιστημονικώς άκριβοϋς.

3. Διά καύσεως τής ούσιαις ύπό του δξυγόνου του προερχομένου εκ τινος δξει-
δωτικού μέσου. Κατά τήν μέθοδον ταύτην, έντός δοκιμα-



Σχ. 6.

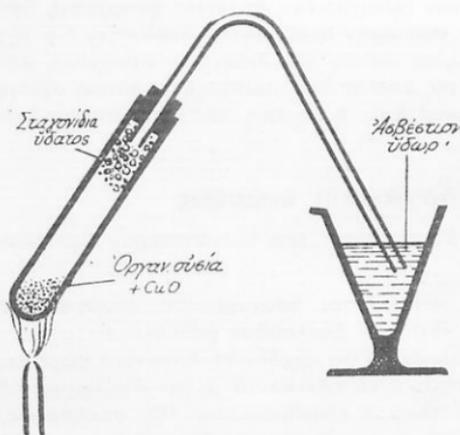
ύδρατμών. Ουτοι, συμπυκνούμενοι, έπικάθηνται ύπό μορφήν σταγονιδίων, εις τά ψυχρότερα μέρη τής συσκευής και δι' αυτών άνιχνεύεται ή παρουσία ύδρογόνου εις τήν οργανικήν ούσιαν :



2. 'Ανίχνευσις ύδρογόνου. Αύτη γίνεται εις τήν ίδιαν συσκευήν, ταυτοχρόνως με τόν άνθρακα. Προηγουμένως ή έξεταζομένη ούσιαι, ή συσκευή και τό CuO πρέπει να ύποστοϋν τελειαν ξήρανσιν προς άπομάκρυνσιν και τών έλαχίστων ίχθών ύγρασίας. Κατά τήν θέρμανσιν τό ύπάρχον ύδρογόνον καίεται διά του δξυγόνου του CuO, σχηματιζομένων



3. 'Ανίχνευσις άζώτου. Αύτη έπιτυγχάνεται :



Σχ. 7.

1. 'Εκ τής όσμής καιομένης τριχός, τήν όποιαν αναδίδουν, καιόμεναι, πολλά άζωτοϋχοι οργανικαι ένώσεις.

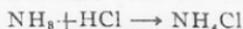
2. 'Εκ τής άμμωνίας, τήν όποιαν εκλύουν αι άζωτοϋχοι ούσιαι θερμανόμεναι με νατράσβεστον (μίγμα NaOH και CaO).

'Η εκλυομένη άμμωνία άνιχνεύεται :

α) 'Εκ τής χαρακτηριστικής τής όσμής.

β) 'Εκ του κυανού χρώματος τό όποιον λαμβάνει διαβραχείς έρυθρός χάρτης ήλιοτροπίου ύπό τήν επίδρασιν ταύτης (σχ. 8).

γ) 'Εκ των λευκών νεφών (άτμοι NH₄Cl), τά όποια σχηματίζει, εάν πλησιάσωμεν άνοικτήν φιάλην περιέχουσαν πυκνόν ύδροχλωρικόν όξύ.



δ) Δι' ειδικών αντίδραστηρίων, όπως είναι τά αντίδραστήρια Nessler και Ζέγγελη.

Τό αντίδραστήριον Nessler είναι διάλυμα ύδαρργυρωδίου καλίου (K₂[HgJ₄]) και KOH. Τοϋτο μετά τής άμμωνίας ή τών άμμωνιακών αλάτων δίδει χροιάν ή ίζημα καστανόχρου. Τό αντίδραστήριον Ζέγγελη είναι διάλυμα φορμόλης και AgNO₃. Εξ αυτού, τή επίδράσει NH₃ αποβάλλεται μέλαν κάτοπρον Ag.

ΑΙ δύο ανωτέρω μέθοδοι άνιχνεύσεως του άζώτου είγαι άσφαλείς μόνον επί θετικής έκβάσεως. Πολυπλοκώτερα, αλλά πάντοτε άσφαλής, είγαι ή κατωτέρω περιγραφομένη.

3. Έκ τῆς ἀντιδράσεως κυανού τοῦ Βερολίνου. (Μέθοδος Lassaigne).

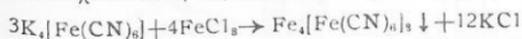
Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην θερμαίνομεν τὴν ἐξεταζομένην οὐσίαν μὲ πολλαπλάσιαν ποσότητα μεταλλικοῦ καλίου (ἢ νατρίου), ὁπότε, ἐάν ὑπάρῃ ἄζωτον, σχηματίζεται κυανιοῦχον κάλιον :



Τὸ τήγμα παραλαμβάνεται δι' ὕδατος, διηθεΐται καὶ εἰς τὸ διήθημα προστίθεται διάλυμα ἄλατος δισθενοῦς σιδήρου, σχηματιζομένου σιδηροκυανιοῦχου καλίου :



Τὸ προκύπτον διάλυμα δξυνίζεται δι' HCl καὶ προστίθεται ἄλας τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου, ὁπότε σχηματίζεται κυανοῦν ἴζημα σιδηροκυανιοῦχου σιδήρου, τὸ κυανοῦν τοῦ Βερολίνου, ἐκ τοῦ ὁποίου καὶ ἀνιχνεύεται ἡ παρουσία τοῦ ἄζωτου (σχ. 9) :



4. Ἀνίχνευσις θείου : Ἡ ὀργανικὴ ἔνωσις συντήκεται μὲ μεταλλικὸν νάτριον (ἢ κάλιον), ὁπότε τὸ θεῖον, ἐάν ὑπάρῃ, σχηματίζει Na₂S. Τὸ τήγμα παραλαμβάνεται δι' ὕδατος, διηθεΐται καὶ εἰς τὸ διήθημα ἀνιχνεύεται ἡ ὑπαρξίς θείου :

α) Ἐκ τοῦ μέλανος ἰζήματος, τὸ ὁποῖον δίδει διὰ προσθήκης διαλύματος ὀξέου μολύβδου.

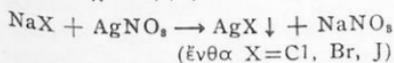


β) Ἐκ τῶν μελάνων κηλίδων, ἐκ Ag₂S, τῶν σχηματιζομένων, ἐάν σταγόνες τοῦ διηθήματος ἐπιτεθοῦν ἐπὶ ἀργυρᾶς σιλινῆς ἐπιφανείας.

γ) Ἐκ τῆς πορφυροῖδους χροιάς τὴν ὁποίαν ἐμφανίζει διὰ προσθήκης διαλύματος νιτροπρωσσικοῦ νατρίου (Na₂[Fe(CN)₅NO]).

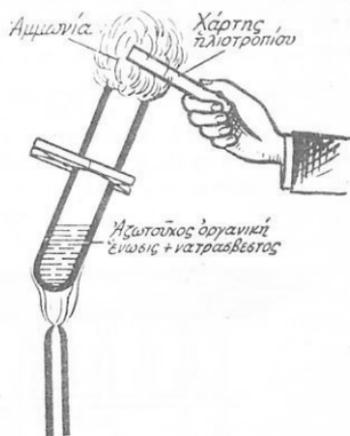
5. Ἀνίχνευσις ἀλογόνων. Αὕτη ἐπιτυγχάνεται :

α) Διὰ συντήξεως τῆς οὐσίας μὲ νάτριον, ὁπότε σχηματίζονται τὰ ἀντίστοιχα ἀλογονοῦχα ἄλατα. Ταῦτα παραλαμβάνονται δι' ὕδατος καὶ διὰ προσθήκης διαλύματος AgNO₃ σχηματίζεται χαρακτηριστικὸν ἴζημα ἀλογονοῦχου ἀργύρου :

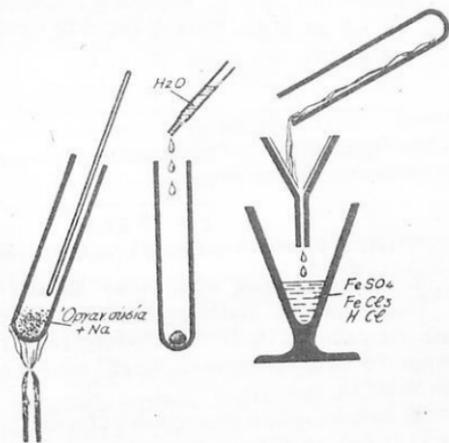


β) Διὰ τῆς πυροχημικῆς μεθόδου Beilstein. Κατ' αὐτὴν, τεμάχιον CuO περιτρίσεται διὰ σύρματος Pt καί, ἀφοῦ τοποθετηθῇ ἐπ' αὐτοῦ ἡ πρὸς ἀνάλυσιν οὐσία, πυροῦται. Παρουσία ἀλογόνων ἢ φλόξ χρωματίζεται πρασίνη, ἐκ τῶν σχηματιζομένων ἀλογονοῦχων ἐνώσεων τοῦ χαλκοῦ.

6. Ἀνίχνευσις φωσφόρου. Ἡ πρὸς ἀνάλυσιν οὐσία θερμαίνεται μὲ πικνὸν HNO₃ ὁπότε ὁ φωσφόρος μετατρέπεται εἰς H₃PO₄, τὸ ὁποῖον ἀνιχνεύεται εὐκόλως.



Σχ. 8



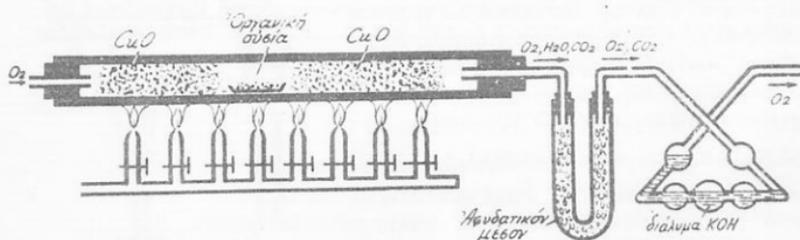
Σχ. 9

4. Ποσοτική στοιχειακή ανάλυσις ὀργανικῆς ἑνώσεως

1. Προσδιορισμὸς ἄνθρακος καὶ ὕδρογόνου. Προζυγισθεῖσα ποσότης τῆς πρὸς ἀνάλυσι οὐσίας, κατόπιν ξηράνεως, ἀναμιγνύεται μὲ ξηρὸν CuO καὶ τοποθετεῖται ἐντὸς τῆς ὑπὸ τοῦ σχήματος 10 εἰκονιζομένης συσκευῆς. Κατὰ τὴν θέρμανσιν, ὁ ἄνθραξ καὶ τὸ ὕδρογόνον καίονται, μὲ πηγὴν ὀξυγόνου τὸ CuO , πρὸς CO_2 καὶ ὕδωρ.



Οἱ σχηματισθέντες ὕδατμοὶ καὶ τὸ CO_2 , παρασυρόμενα ὑπὸ ρεύματος ὀξυγόνου, συλλέγονται εἰς προζυγισθεῖσας συσκευάς, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ πρώτη περιέχει ὕγρασκοπικὴν οὐσίαν π.χ. CaCl_2 ἢ πυκνὸν H_2SO_4 , ἡ δευτέρα δὲ διάλυμα βάσεως, π.χ.



Σχ. 10

NaOH , ἰκανῆς νά συγκρατήσῃ τὸ CO_2 : $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ἡ αὐξήσει τοῦ βάρους αὐτῶν δεικνύει, κατὰ συνέπειαν, τὰ βάρη τοῦ σχηματισθέντος ὕδατος καὶ τοῦ CO_2 . Ἐκ τῶν δεδομένων αὐτῶν, δι' ἀπλῶν ὑπολογισμῶν, εὐρίσκομεν τὴν ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν περιεκτικότητά τῆς ὀργανικῆς οὐσίας εἰς ἄνθρακα καὶ ὕδρογόνον.

Παράδειγμα : 0,8 gr ὀργανικῆς ἑνώσεως, δίδουν διὰ τῆς ἀνωτέρω μεθόδου 2,2 gr CO_2 καὶ 1,8 gr H_2O . Ποία ἡ ἐπὶ τοῖς % περιεκτικότης τῆς ἑνώσεως εἰς C καὶ H ;

44 gr CO_2 περιέχουν	12 gr C	18 gr H_2O περιέχουν	2 gr H
2,2	χ_1 ;	1,8	χ_2 ;

$\chi_1 = 0,6$ gr C	$\chi_2 = 0,2$ gr H
Ἐπομένως 0,8 gr ἑνώσεως περιέχουν	0,6 gr C καὶ 0,2 gr H
100	χ ; ψ ;
$\chi = 75$ gr C	$\psi = 25$ gr H

Ἦτσι, ἡ ἑνώσις περιέχει 75 % C καὶ 25 % H .

2. Προσδιορισμὸς ἀζώτου. α) Ἐκ τοῦ ἐλευθέρου ἀζώτου (μέθοδος Dumas).

Προζυγισθεῖσα ποσότης τῆς πρὸς ἀνάλυσι οὐσίας θερμαίνεται μετὰ περισσεΐας CuO , εἰς ρεῦμα CO , ἐντὸς συσκευῆς (σχ. 11), ἐκ τῆς ὁποίας ἀφῆρηθῃ προηγουμένως ὁ ἀήρ. Τὸ CO , προέρχεται ἐκ τῆς διασπάσεως τοῦ ἐντὸς τῆς συσκευῆς εὐρισκομένου NaHCO_3 .

Ὁ ἄνθραξ καὶ τὸ ὕδρογόνον καίονται, δαπάναις τοῦ ὀξυγόνου τοῦ CuO , πρὸς CO_2 καὶ H_2O ἐνῶ τὸ ἀζώτον παραμένει κατὰ τὸ πλεῖστον ἐλεύθερον. Τὰ τυχόν σχηματιζόμενα ὀξειδια τοῦ ἀζώτου ἀνάγονται ὑπὸ θερμινομένης σπειρας χαλκοῦ, τοποθετημένης εἰς τὸ ἄκρον τῆς συσκευῆς.

Τὸ σχηματιζόμενον ἀζώτον συλλέγεται ἐντὸς ὀγκομετρημένου ὑαλίνου σωλῆνος (ἀζωτόμετρον), ἀντιστραμμένου ἐντὸς λεκάνης περιεχοῦσης πυκνὸν διάλυμα KOH , πρὸς συγκράτησιν τοῦ CO_2 .

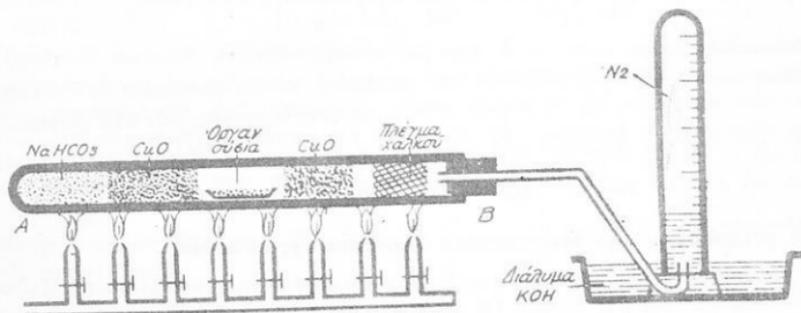
Μετροῦμεν τὸν ὄγκον τοῦ συλλεγέντος ἀζώτου καὶ ἀνάγομεν αὐτὸν ὑπὸ κανονικὰς συνθηκῆς. Ἐκ τοῦ εἰρεθέντος ὄγκου καὶ τοῦ γνωστοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ ἀζώτου

εύρισκομεν τὸ βάρος αὐτοῦ, δι' ἁπλοῦ δὲ ὑπολογισμοῦ καὶ τὴν ἐπὶ τοῖς % περιεκτικότητα τῆς ὀργανικῆς οὐσίας εἰς ἄζωτον.

Παράδειγμα : 0,5 gr ὀργανικῆς ἐνώσεως δίδουν, διὰ τῆς μεθόδου **Dumas**, 160 cm^3 N_2 , μετρηθέντα ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας. Ποία ἡ ἐπὶ τοῖς % περιεκτικότης τῆς οὐσίας εἰς ἄζωτον ;

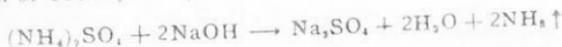
28 gr N_2 καταλαμβάνουν ὑπὸ Κ Σ. ὄγκον 22400 cm^3	$\chi = 0.2$ gr N_2
χ 160 cm^3	
0,5 gr ὀργανικῆς ἐνώσεως περιέχουν 0,2 gr N	$\psi = 40$ gr N
100 ψ	

"Ἦτοι, ἡ ὀργανικὴ ἐνωσις περιέχει 40 % ἄζωτον.



Σχ. 11

β) Ἐκ τῆς σχηματιζομένης ἀμμωνίας (μέθοδος Kjeldahl). Ἡ ἐξεταζομένη οὐσία καίεται ὑπὸ πυκνοῦ H_2SO_4 , παρουσία καταλύτου Hg. Τὸ εἰς τὴν ὀργανικὴν ἔνωσιν περιεχόμενον ἄζωτον, μετατρέπεται τότε εἰς $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Τοῦτο, μετὰ τὴν ψύξιν, παραλαμβάνεται δι' ὕδατος καὶ προστίθεται NaOH, ὅποτε ἐλευθεροῦται ἀέριος NH_3 :



Ἡ NH_3 διαβιβάζεται ἐντὸς ὀρισμένης ποσότητος διαλύματος ὀξέος, γνωστῆς περιεκτικότητος, καὶ ἐξουδετερώνει μέρος αὐτοῦ. Διὰ προσδιορισμοῦ τῆς περισεύσεως τοῦ ὀξέος, ὀγκομετρικῶς, εὐρίσκεται ἡ ποσότης τῆς σχηματιζομένης ἀμμωνίας καὶ ἐξ αὐτῆς τὸ ἄζωτον.

3. Προσδιορισμὸς θείου (μέθοδος Carius). Ἡ πρὸς ἀνάλυσιν οὐσία θερμαίνεται μετὰ πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, ὅποτε τὸ θεῖον μετατρέπεται εἰς H_2SO_4 , τὸ ὁποῖον, διὰ προσθήκης διαλύματος BaCl_2 , δίδει ἴζημα BaSO_4 . Ἐκ τοῦ βάρους τοῦ BaSO_4 , εὐρίσκεται ἡ περιεκτικότης τῆς ὀργανικῆς ἐνώσεως εἰς θεῖον.

4. Προσδιορισμὸς ἀλογόνου (μέθοδος Carius). Ἡ ἐξεταζομένη οὐσία θερμαίνεται μετὰ πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, παρουσία AgNO_3 , ὅποτε σχηματίζεται ἴζημα ἀλογονοῦχου ἀργύρου, ἐκ τοῦ βάρους τοῦ ὁποῖου ὑπολογίζεται ἡ ἐπὶ τοῖς % περιεκτικότης τοῦ ἀλογόνου εἰς τὴν ὀργανικὴν ἐνωσιν.

5. Ἀνίχνευσις καὶ προσδιορισμὸς τοῦ ὀξυγόνου. Καίτοι τὸ ὀξυγόνο εἶναι ἀπὸ τὰ κυριώτερα συστατικὰ τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, δὲν ὑπάρχουν κατάλληλοι μέθοδοι, οὔτε διὰ τὴν ἀνίχνευσιν, οὔτε διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν αὐτοῦ.

Ἡ παρουσία του ἀποδεικνύεται καὶ ἡ ἐπὶ τοῖς % ἀναλογία αὐτοῦ εἰς τὴν ὀργανικὴν ἐνωσιν ὑπολογίζεται δι' ἀφαιρέσεως ἀπὸ τοῦ 100, τοῦ ἀθροίσματος τῆς ἐπὶ τοῖς % ἀναλογίας τῶν ἄλλων στοιχείων, τῶν συνιστάντων τὴν ὀργανικὴν ἐνωσιν.

Παράδειγμα : Νά εὑρεθῆ ἡ ἑκατοστιαία σύστασις ὀργανικῆς ἐνώσεως ἀποτελουμένης ἀπὸ **C, H** καὶ **O**, τῆς ὁποίας **0,364 gr** ἔδωσαν **0,528 gr CO₂**, καὶ **0,252 gr H₂O**.

44 gr CO ₂ περιέχουν 12 gr C	18 gr H ₂ O περιέχουν 2 gr H
0,528 χ	0,252 χ

$$\chi = 0,144 \text{ gr C}$$

$$\psi = 0,028 \text{ gr H}$$

Ἐπομένως, 0,364 gr τῆς ἐνώσεως περιέχουν 0,144 gr C καὶ 0,028 gr H

100	χ ₁	χ ₂
-----	----------------	----------------

Ἦτοι, ἡ ἑκατοστιαία σύστασις τῆς ἐνώσεως, εἶναι : **C = 39,56 %** **H = 7,69 %**
καὶ **O = 100 - (39,56 + 7,69) = 52,75 %**.

5. Εὐρεσις τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου ὀργανικῆς ἐνώσεως

Ἐμπειρικός τύπος καλεῖται ὁ χημικὸς τύπος, ὁ ὁποῖος δεικνύει τὸ εἶδος τῶν στοιχείων, ἐκ τῶν ὁποίων συνίσταται μίᾳ χημικῆ ἐνώσει, ὡς καὶ τὴν ἀναλογίαν τῶν ἀτόμων τῶν στοιχείων, εἰς τὸ μόριον αὐτῆς. Ἐκφράζει δηλ. τὴν ποιοτικὴν καὶ ποσοτικὴν σύστασιν τῆς ἐνώσεως, ὄχι ὅμως καὶ τὸν ἀκριβῆ ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου τῆς.

Διὰ τὴν εὐρεσιν τοῦ Ε.Τ. χημικῆς ἐνώσεως ἐργαζόμεθα ὡς ἑξῆς :

1. Ἐὰν γνωρίζωμεν τὴν ἑκατοστιαίαν σύστασιν τῆς ἐνώσεως

Α'. Διαιροῦμεν τὴν ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ἀναλογίαν ἐκάστου στοιχείου τῆς ἐνώσεως, διὰ τοῦ ἀτομικοῦ βάρους αὐτοῦ. Οἱ προκύπτοντες ἀριθμοὶ δεικνύουν τὴν ἀναλογίαν τῶν γραμμοατόμων εἰς τὸ γραμμομόριον τῆς ἐνώσεως, ἡ ὁποία εἶναι καὶ ἀναλογία τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριον αὐτῆς.

Β'. Τὴν προκύπτουσαν ἀναλογίαν τρέπομεν εἰς ἀκεραίαν, διαιροῦντες τοὺς εὐρεθέντας συντελεστάς διὰ τοῦ μικροτέρου ἐξ αὐτῶν. Ἐὰν ἡ προκύπτουσα ἐκ τῆς διαιρέσεως ἀπλουστερά σχέσις δὲν εἶναι ἀκεραία, πολλαπλασιάζομεν ἐπὶ τὸν μικρότερον ἀκεραῖον ἀριθμὸν, ἵνα καταστῇ ἀκεραία.

Οἱ προκύπτοντες οὕτω ἀκεραῖοι ἀριθμοὶ ἐκφράζουν τὴν ἀναλογίαν, ὑπὸ τὴν ὁποίαν τὰ ἄτομα ἐκάστου στοιχείου εἰσέρχονται εἰς τὸ μόριον τῆς ἐνώσεως.

Παράδειγμα : Νά εὐρεθῆ ὁ **Ε.Τ.** ἐνώσεως, ἡ ποσοτικὴ ἀνάλυσις τῆς ὁποίας ἔδωσε τὰ ἑξῆς ἀποτελέσματα : **C = 75 %** καὶ **H = 25 %**.

$$A' \quad C = \frac{75}{12} = 6,25 \text{ γραμμοάτομα} \quad H = \frac{25}{1} = 25 \text{ γραμμοάτομα}$$

$$B' \quad C = \frac{6,25}{6,25} = 1 \quad H = \frac{25}{6,25} = 4 \quad \text{Ἦτοι, ὁ Ε.Τ. εἶναι: } (CH_4)_x.$$

2. Ἐὰν γνωρίζωμεν τὰ σχετικὰ βάρη, ὑπὸ τὰ ὁποῖα τὰ στοιχεῖα ἐκ τῶν ὁποίων ἀποτελεῖται ἡ ἐνώσις, εἰσέρχονται πρὸς σχηματισμὸν ὀρισμένου βάρους αὐτῆς

Α'. Διαιροῦμεν τὰ σχετικὰ βάρη τῶν στοιχείων, διὰ τῶν ἀντιστοίχων ἀτομικῶν τῶν βαρῶν.

Β'. Τὴν προκύπτουσαν ἀναλογίαν γραμμοατόμων τρέπομεν εἰς ἀκεραίαν, διαιροῦντες τοὺς εὐρεθέντας συντελεστάς διὰ τοῦ μικροτέρου ἐξ αὐτῶν.

Παράδειγμα : Νά εὐρεθῆ ὁ **Ε.Τ.** ἐνώσεως, **5 gr** τῆς ὁποίας περιέχουν **4 gr C** καὶ **1gr H**.

$$\alpha' \quad C = \frac{4}{12} = 0,33 \text{ γραμμοάτομα} \quad H = \frac{1}{1} = 1 \text{ γραμμοάτομον}$$

$$\beta' \quad C = \frac{0,333}{0,333} = 1 \quad H = \frac{1}{0,333} = 3 \quad \text{Ἦτοι Ε.Τ.} = (CH_3)_x.$$

6. Εύρεσις του μοριακού τύπου οργανικής ένωσης

Μοριακός τύπος καλείται ο χημικός τύπος ο οποίος εκφράζει, πλην της ποιοτικής και ποσοτικής συστάσεως, και τον ακριβή αριθμόν των ατόμων, τα όποια αποτελούν το μόριον της ένωσης.

1. Εύρεσις του μοριακού τύπου εκ του εμπειρικού τύπου και του μοριακού βάρους

Πρός τοῦτο, ἐξισώνομεν τὸ Μ.Β. μὲ τὸν Ε.Τ. καὶ ἀντικαθιστῶμεν εἰς τὸν τελευταῖον τὰ σύμβολα, διὰ τῶν Α.Β. τῶν στοιχείων τὰ ὅποια παριστοῦν. Τὴν προκύπτουσαν ἐξίσωσιν λύομεν ὡς πρὸς χ.

Παράδειγμα: Ποῖος ὁ Μ.Τ. ἐνώσεως τῆς ὁποίας ὁ Ε.Τ. εἶναι $(\text{CH}_2\text{O})_x$ καὶ τὸ Μ.Β. = 180 ;

$$(\text{CH}_2\text{O})_x = 180 \quad \eta \quad (12 + 2 + 16)x = 180 \quad 30x = 180 \quad \text{καὶ} \quad x = 6$$

Ἄρα ὁ Μ.Τ. εἶναι $(\text{CH}_2\text{O})_6$ ἢ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

2. Εύρεσις του μοριακού τύπου ἐνώσεως ἀπ' εὐθείας ἐκ τῆς ἑκατοστιαίας συστάσεως καὶ του μοριακού βάρους

Παράδειγμα 1ον: Νὰ εὐρεθῇ ὁ Μ.Τ. ἐνώσεως, τῆς ὁποίας ἡ ἑκατοστιαία σύστασις εἶναι 83,35% C καὶ 16,65% H, τὸ δὲ Μ.Β. εἶναι 72.

100 gr ἐνώσεως περιέχουν 83,35 gr C	12 gr C εἶναι 1 γραμμοάτομον
72 gr (=1 mol) χ	60 χ ₁
χ = 60 gr C	χ ₁ = 5 γραμμοάτομα C
100 gr ἐνώσεως περιέχουν 16,65 gr H	ψ = 12 gr H, ἥτοι 12 γραμμοάτομα
72 gr ψ	

Ἐπομένως ὁ Μ.Τ. τῆς ἐνώσεως εἶναι C_5H_{12} .

Παράδειγμα 2ον. Ζητεῖται ὁ Μ.Τ. μιᾶς ἐνώσεως, τῆς ὁποίας ἡ ἑκατοστιαία σύστασις εἶναι : C = 76,57%, H = 6,43%, O = 17%, τὸ δὲ Μ.Β. = 94,108.

Ὁ τύπος τῆς ἐνώσεως εἶναι $\text{C}_x\text{H}_\psi\text{O}_z$, ἔνθα x, ψ καὶ z οἱ δείκται τῶν στοιχείων C, H καὶ O ἀντιστοίχως. Ὁ ὑπολογισμὸς αὐτῶν γίνεται ὡς ἑξῆς :

Τὰ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν δοθέντα βάρη τοῦ C, H, καὶ O εἶναι ἀνάλογα τῶν βαρῶν τῶν στοιχείων αὐτῶν τῶν περιεχομένων εἰς τὸ γραμμομόριον τῆς ἐνώσεως : 12χ, ψ καὶ 16z.

$$\text{Ἦτοι:} \quad \frac{12x}{76,57} = \frac{\psi}{6,43} = \frac{16z}{17}$$

Δι' ἐφαρμογῆς γνωστῆς ιδιότητος τῶν ἀναλογιῶν προκύπτει :

$$\frac{12x}{76,57} = \frac{\psi}{6,43} = \frac{16z}{17} = \frac{12x + \psi + 16z}{76,57 + 6,43 + 17}$$

Ἄλλὰ τὸ ἄθροισμα τῶν ὄρων τοῦ ἀριθμητοῦ εἰς τὸν τελευταῖον λόγον ἰσοῦται μὲ τὸ Μ.Β. (=94,108), ἐνῶ τοῦ παρανομαστοῦ μὲ 100. Συνεπῶς :

$$\frac{12x}{76,57} = \frac{\psi}{6,43} = \frac{16z}{17} = \frac{94,108}{100}$$

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω σχέσεων εὐρίσκομεν τὰς τιμὰς x = 6, ψ = 6 καὶ z = 1. Ἄρα ὁ Μ.Τ. εἶναι $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$.

Συμπέρασμα: Διὰ τὴν εὐρεσιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ατόμων ἑκάστου στοιχείου, εἰς τὸ μόριον μιᾶς ἐνώσεως—πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ Μ.Τ. αὐτῆς—ἐφ' ὅσον δίδεται ἡ ἑκατοστιαία σύστασις καὶ τὸ Μ.Β., ἐφαρμόζομεν τὴν σχέσιν :

Ἄτομ. βᾶρος στοιχείου X ἄγνωστος ἀριθμὸς ατόμων ἐπὶ τοῖς % ἀναλογία τοῦ στοιχείου εἰς τὴν ἔνωσιν	=	$\frac{\text{Μ.Β. ἐνώσεως}}{100}$
--	---	-----------------------------------

Τὸ Μ.Β. ἀερίου ὑπολογίζεται, τέλος, ἐκ τῆς σχετικῆς πυκνότητος αὐτοῦ ὡς πρὸς ἄλλο ἀέριον γνωστοῦ Μ.Β., συμφώνως πρὸς τὸν τύπον :

$$M.B. = d_A \cdot (MB)_A$$

ὅπου d_A εἶναι ἡ σχετικὴ πυκνότης τοῦ ἀερίου ὡς πρὸς ἄλλο ἀέριον Α (δηλ. ὁ λόγος τοῦ βάρους ὀρισμένου ὄγκου τοῦ ἀερίου πρὸς τὸ βᾶρος ἴσου ὄγκου τοῦ ἀερίου Α) καὶ $(MB)_A$ τὸ Μ.Β. τοῦ ἀερίου Α.

Π.χ. Ἐάν διδεται ἡ σχετικὴ πυκνότης ἀερίου ὡς πρὸς τὸ ὕδρογόνο (d_H) τὸ Μ.Β. αὐτοῦ εὐρίσκεται ἐκ τοῦ τύπου : $M.B. = d_H \cdot 2$.

Ἐάν διδεται ἡ σχετικὴ πυκνότης ἀερίου ὡς πρὸς τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα (d), τὸ Μ.Β. αὐτοῦ εὐρίσκεται ἐκ τοῦ τύπου : $M.B. = d \cdot 29$

Ἄλλοι 29 εἶναι τὸ ὑποθετικὸν Μ.Β. τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος, δηλ. τὸ βᾶρος εἰς gr τῶν 22,4 lt αὐτοῦ, ὑπὸ Κ.Σ.

2. Εὐρέσεις τοῦ Μ.Β. σωμάτων δυναμένων νὰ σχηματίσουν μοριακὰ διαλύματα

1. Διὰ μετρήσεως τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως διαλύματος τοῦ σώματος, τοῦ ὁποίου ζητεῖται τὸ Μ.Β., συμφώνως πρὸς τὸν τύπον $PV = nRT$. Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει ὅτι :

$$M. B. = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{P}$$

V = ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος, P = ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις, T = ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία.

2. Ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Raoult, διὰ μετρήσεως τῆς ἀνυψώσεως τοῦ Σ. Ζ. (ζεσεσκοπικῶς) ἢ τῆς ταπεινώσεως τοῦ Σ.Π. (κρυσκοπικῶς), τὴν ὁποίαν προκαλεῖ ζυγισθεῖσα ποσότης (m_1) τῆς οὐσίας, τῆς ὁποίας ζητεῖται τὸ Μ.Β., ὅταν διαλυθῇ εἰς ὀρισμένην ποσότητα (m_2) διαλυτικοῦ μέσου.

$$M. B. = K \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot \Delta t}$$

ἐνθα : Δt = ἡ ἀνύψωσις τοῦ Σ.Ζ. (ἢ ἡ ταπεινώσις τοῦ Σ.Π.) καὶ K = σταθερὰ μοριακῆς ἀνυψώσεως (ἢ μοριακῆς ταπεινώσεως, διάφορος τῆς πρώτης), ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς φύσεως τοῦ διαλύτου. Ἀριθμητικῶς ἰσοῦται μετ' ἡν ἀνύψωσιν τοῦ Σ.Ζ. (ἢ τὴν ταπεινώσιν τοῦ Σ.Π.) τὴν ἐπερχομένην, ὅταν 1 mol οὐσίας διαλυθῇ εἰς 1000 gr διαλύτου.

Π.χ. διὰ τὸ ὕδωρ ἡ σταθερὰ μοριακῆς ἀνυψώσεως εἶναι 0,521 καὶ ἡ σταθερὰ μοριακῆς ταπεινώσεως 1,853.

3. Εὐρέσεις τοῦ Μ. Β. χημικῆς ἐνώσεως διὰ χημικῶν μεθόδων

Μετ' ἡν βοήθειαν χημικῶν μεθόδων εὐρίσκομεν τὸ Μ.Β. χημικῆς ἐνώσεως, ἐάν σχηματισθῶσιν ὀρισμένα παράγωγα αὐτῆς καὶ προβῶμεν ἐν συνεχείᾳ εἰς τὴν ποσοτικὴν τῶν ἀνάλυσιν.

Παράδειγμα : Νὰ εὐρεθῇ τὸ Μ.Β. μονοβασικοῦ ὀξέος, τὸ μετ' ἀργύρου ἄλας τοῦ ὁποίου περιέχει, συμφώνως πρὸς τὰ δεδομένα τῆς ἀναλύσεως, 64,7% Ag.

Ἐφ' ὅσον τὸ ὀξύ εἶναι μονοβασικὸν καὶ ὁ Ag μονοσθενής, ἔπεται ὅτι 1 mol τοῦ ἄλατος θὰ περιέχῃ 1 γραμμοάτομον Ag (=108 gr).

$$\frac{\text{Ἦτοι : } 64,7 \text{ gr Ag περιέχονται εἰς } 100 \text{ gr ἄλατος}}{108 \quad \quad \quad X}$$

$$X = \frac{10800}{64,7} = 167 \text{ gr}$$

Ἐπομένως τὸ Μ.Β. τοῦ ἄλατος εἶναι 167 καὶ τὸ Μ.Β. τοῦ ὀξέος θὰ ἰσοῦται μετ' αὐτό, ἐάν ἀφαιρέσωμεν τὸ Α.Β. τοῦ Ag (=108) καὶ προσθέσωμεν τὸ Α.Β. τοῦ H (=1), τὸ ὁποῖον ἀντικατέστησεν ὁ Ag : Μ.Β. ὀξέος = 167 - 108 + 1 = 60.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Α'. Ασκήσεις εύρεσεως εκατοστιαίας συστάσεως οργανικής ενώσεως

1. 0,26 gr οργανικής ενώσεως καίόμενα παρέχουν 0,88 gr CO₂ και 0,18 gr H₂O. Ποία ή εκατοστιαία σύσταση της ενώσεως; ('Απ. C=92,3%, H=7,7%)
2. Έκ της ανάλυσεως 100 gr οργανικής ενώσεως, αποτελουμένης ἐξ άνθρακος, ύδρογόνου και οξυγόνου, ἐλήφθησαν 146,66 gr CO₂ και 59,94 gr H₂O. Ποία ή εκατοστιαία σύσταση αὐτῆς; ('Απ. C=40%, H=6,66%, O=53,34%)
3. Πόσον τοῖς % ἄζωτον περιέχει μία οργανική ἔνωσις, 0,2108 gr τῆς ὁποίας ἔδωσαν διὰ τῆς μεθόδου Dumas, 41,3 cm³ N₂ συλλεγέντος ὑπεράνω διαλύματος KOH, εἰς 14°C καὶ 750 mmHg πίεσιν; ('Απ. 22,9%)
4. 1,1 gr οργανικῆς ἐνώσεως δίδουν, κατὰ τὴν μέθοδον Kjeldahl, NH₃, ἡ ὁποία διοχετεύεται εἰς δοχεῖον περιέχον 50 cm³ διαλύματος H₂SO₄ περιεκτικότητος 5% κατ' ὄγκον καὶ ἐξουδετερώνει μέρος αὐτοῦ. Διὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τῆς περισεύσεως τοῦ ὀξέος ἀπτηθήσαν 25 cm³ διαλύματος NaOH περιεκτικότητος 6% κατ' ὄγκον. Νὰ εὑρεθῇ ἡ ἐπὶ τοῖς % περιεκτικότητος τῆς ἐνώσεως εἰς ἄζωτον. ('Απ. 17,18%)
5. 2,5 gr θειοῦχου οργανικῆς ἐνώσεως παρέχουν διὰ τῆς μεθόδου Carius H₂SO₄ ἐκ τοῦ ὁποίου, διὰ προσθήκης BaCl₂, πίπτει ἴζημα 3 gr. Νὰ εὑρεθῇ ἡ ἐπὶ τοῖς % περιεκτικότητος τῆς ἐνώσεως εἰς θεῖον. ('Απ. 16,48%)
6. Κατὰ τὴν ἀνάλυσιν οργανικῆς ἐνώσεως 0,2243 gr αὐτῆς ἔδωσαν διὰ καύσεως 0,55 gr CO₂ καὶ 0,1125 gr H₂O. 'Αφ' ἑτέρου 3,59 gr τῆς αὐτῆς ἐνώσεως ἔδωσαν ἀμμωνίαν ἱκανὴν νὰ ἐξουδετερώσῃ 7,5 cm³ διαλύματος H₂SO₄ περιεκτικότητος 13,7% κατ' ὄγκον. Τέλος, 0,8974 gr αὐτῆς ἔδωσαν 0,7168 AgCl. Νὰ εὑρεθῇ ἡ εκατοστιαία σύσταση τῆς ἐνώσεως. ('Απ. 66,78% — 5,57% — 8,17% — 19,75%)

Β'. Ασκήσεις εύρεσεως μοριακοῦ βάρους καὶ μοριακοῦ τύπου οργανικῆς ἐνώσεως

7. Δίδεται ἔνωσις περιέχουσα C=12,75%, H=2,1% καὶ Br=85,15%. Εἰς θερμοκρασίαν 140°C καὶ πίεσιν 760 mmHg, 1 gr τῆς ἐνώσεως καταλαμβάνει ὄγκον 180 cm³. Νὰ εὑρεθῇ ὁ Μ.Τ. τῆς ἐνώσεως. ('Απ. C₂H₂Br₂)
8. 1 gr οργανικῆς ἐνώσεως, συνισταμένης ἐξ C, H καὶ N, κατόπιν ἀνάλυσεως ἔδωσαν 2,838 gr CO₂ καὶ 0,675 gr H₂O. Ἡ σχετικὴ πυκνότης τῶν ἀτμῶν αὐτῆς εὑρέθη ἴση πρὸς 3,23. Νὰ εὑρεθῇ ὁ Μ.Τ. τῆς ἐν λόγῳ ἐνώσεως. ('Απ. C₆H₇N)
9. Ὄργανικὴ ἔνωσις περιέχει 75% C καὶ 25% H, ἡ σχετικὴ δὲ πυκνότης αὐτῆς ὡς πρὸς ὕδρογόνον εἶναι 8. Νὰ εὑρεθῇ ὁ Μ.Τ. αὐτῆς. ('Απ. CH₄)
10. Διάλυμα καλαμοσακχάρου, περιέχον 10 gr ἀνὰ lt, παρουσιάζει ὡσμωτικὴν πίεσιν ἴσην με 500 mmHg εἰς 0° C. Νὰ εὑρεθῇ τὸ Μ.Β. τοῦ καλαμοσακχάρου. ('Απ. 342)
11. Ὑδρογονάνθραξ περιέχει 83,35% C. Ἐν λίτρον ἀτμῶν αὐτοῦ ὑπὸ Κ.Σ. ζυγίζεται 3,214 gr. Νὰ εὑρεθῇ ὁ Μ.Τ. τῆς ἐνώσεως. ('Απ. C₂H₂)
(Πολ. Μηχ. Ε.Μ.Π. 1955)
12. Πτητικὴ ὄργανικὴ ἔνωσις ἔχει τὴν ἀκόλουθον εκατοστιαίαν σύστασιν: C=40%, H=6,66%, O=53,33%. Δίδεται ἐπίσης ὅτι 300 mgr αὐτῆς εἰς θερμοκρασίαν 130° C καὶ πίεσιν 755 mmHg δίδουν 166 cm³ ἀτμῶν. Νὰ εὑρεθῇ ὁ Μ.Τ. τῆς ἐνώσεως. ('Απ. C₂H₂O₂)
(Φαρμακευτικὴ Σχολὴ Παν. Θεσ. 57)
13. Κατὰ τὴν στοιχειακὴν ἀνάλυσιν, 684 mgr ὄργανικῆς ἐνώσεως, αποτελουμένης ἐξ C, H καὶ O ἔδωσαν 1,056 gr CO₂ καὶ 0,396 gr H₂O. Ἀφ' ἑτέρου ἡ διάλυσις 9,24 gr τῆς ἐνώσεως εἰς 100 gr H₂O ἐπέφερον ταπεινώσιν τοῦ Σ.Π. κατὰ 0,5° C. Νὰ εὑρεθῇ ὁ Μ.Τ. τῆς ἐνώσεως. ('Απ. C₁₂H₂₂O₁₁)

ΣΥΝΤΑΞΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

1. Ίσομέρεια οργανικῶν ἐνώσεων - Συντακτικὴ θεωρία

Ὅταν προσδιορισθῇ ὁ μοριακὸς τύπος μιᾶς ἀνοργάνου ἐνώσεως, γνωρίζομεν ὅτι ὁ τύπος αὐτὸς ἀντιστοιχεῖ εἰς μίαν καὶ μόνην ἐνώσιν, ἢ ὅποια εἶναι κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἀπολύτως καθωρισμένη. Δὲν συμβαίνει ὅμως τὸ ἴδιον πρᾶγμα μετὰς περισσοτέρας τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Π. χ. εἰς τὸν μοριακὸν τύπον C_2H_6O ἀντιστοιχοῦν δύο ἐνώσεις: ἡ **αιθυλικὴ ἀλκοόλη** (κ. οἰνόπνευμα), ὑγρὸν εὐχαρίστου ὁσμῆς καὶ ὁ **διμεθυλαιθῆρ**, ἀέριον ἀναλόγου ὁσμῆς πρὸς τὸν κοινὸν αἰθέρα.

Τὸ φαινόμενον αὐτό, τὸ ὁποῖον ἐμφανίζεται εἰς μεγάλον βαθμὸν εἰς τὴν Ὀργανικὴν Χημείαν, καλεῖται **ἰσομέρεια** καὶ αἱ δύο ἀνωτέρω ἐνώσεις **ἰσομερεῖς**.

Δέον νὰ σημειωθῇ, ὅτι εἶναι δυνατόν εἰς τὸν αὐτὸν μοριακὸν τύπον νὰ ἀντιστοιχοῦν ὄχι μόνον δύο διαφορετικαὶ ἐνώσεις, ὅπως συμβαίνει εἰς τὸ ἀνωτέρω παράδειγμα, ἀλλὰ πολὺ περισσότεραι.

Ὡστε, **ἰσομέρεια καλεῖται τὸ φαινόμενον ἐκείνον, κατὰ τὸ ὁποῖον δύο ἢ περισσώτεραι ἐνώσεις, ἐνῶ ἔχουν τὸν αὐτὸν μοριακὸν τύπον, παρουσιάζουν διαφορετικὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς ἰδιότητας.**

Μὲ τὴν ἰσομέρειαν δὲν πρέπει νὰ συγχέεται ἡ πολυμερεια φαινόμενον κατὰ τὸ ὁποῖον δύο ἢ περισσώτεραι ἐνώσεις — καλούμεναι πολυμερεῖς — ἔχουν τὴν αὐτὴν ποιοτικὴν καὶ ποσοτικὴν σύστασιν, δηλ. τὸν αὐτὸν ἐμπειρικὸν τύπον, διάφορον ὅμως Μ.Β. καὶ συνεπῶς διάφορον μοριακὸν τύπον. Ἐν τῷ Μ.Β. τῶν πολυμερῶν ἐνώσεων εἶναι ἀπλᾶ πολλαπλάσια τοῦ αὐτοῦ ἀριθμοῦ:

Π. χ. εἰς τὸν Ε.Τ. $(CH)_x$ ἀντιστοιχοῦν αἱ πολυμερεῖς ἐνώσεις: C_2H_2 (Μ.Β. 26) καὶ C_6H_6 (Μ.Β. 78) καὶ εἰς τὸν τύπον $(CH_2O)_x$: αἱ ἐνώσεις CH_2O (Μ.Β. 30), $C_3H_6O_3$ (Μ.Β. 90) καὶ $C_6H_{12}O_6$ (Μ.Β. 180)

Ἡ συχνότης μετὰ τὴν ὁποίαν ἐμφανίζεται τὸ φαινόμενον τῆς ἰσομερείας εἰς τὴν Ὀργανικὴν Χημείαν, μᾶς ἐπιβάλλει τὴν χρησιμοποίησιν τῶν καλουμένων συντακτικῶν τύπων, διὰ τῶν ὁποίων ἡ διαφορὰ τῶν ἰσομερῶν ἐνώσεων γίνεται ἀμέσως ἀντιληπτή, ὡς διαφορὰ τρόπου συνδέσεως τῶν ἀτόμων, εἰς τὸ μόριον ἐκάστης ἐξ αὐτῶν.

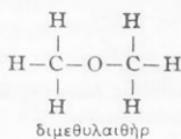
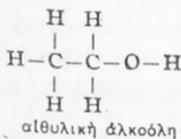
Συντακτικοὶ τύποι ὀνομάζονται οἱ χημικοὶ τύποι, οἱ ὁποῖοι ἐκφράζουν ἐκτός τῆς ποιοτικῆς καὶ ποσοτικῆς συστάσεως καὶ τὸν τρόπον συνδέσεως τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριον τῆς ἐνώσεως.

Κατὰ συνέπειαν, **ἰσομερεῖς καλοῦνται αἱ ἐνώσεις ἐκεῖναι, αἱ ὁποῖαι ἔχουν τὸν αὐτὸν μοριακὸν, ἀλλὰ διάφορον συντακτικὸν τύπον καὶ ὡς ἐκ τούτου παρουσιάζουν διαφορετικὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς ἰδιότητας.** Τοὺς συντακτικοὺς τύπους μελετᾶ καὶ φαρμάζει ἡ **συντακτικὴ θεωρία**, ἢ ὁποία στηρίζεται εἰς τοὺς ἐπομένους δύο κανόνας:

1. Τὸ ἄτομον τοῦ ἀνθρακος, εἰς τὰς ἐνώσεις του, ἔχει πάντοτε σθένος τέσσαρα.

2. Αἱ τέσσαρες μονάδες συγγενείας τοῦ ἀνθρακος εἶναι ἰσότημοι μεταξὺ τῶν.

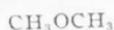
Ὁ συντακτικὸς τύπος ἐνώσεως, δηλαδή ἡ σύνταξις τοῦ μορίου τῆς, καθορίζεται ἐκ τῶν ἐπὶ ἰσομερῶν ἀντιδράσεων. Οὕτω, εἰς τὰς ἀνωτέρω ἰσομερεῖς ἐνώσεις ἀποδεικνύεται ὅτι ἀντιστοιχοῦν οἱ ἀκόλουθοι συντακτικοὶ τύποι:



Οἱ συντακτικοὶ τύποι εἶναι οἱ μόνοι οἱ ὁποῖοι χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν Ὀργανικὴν Χημείαν

Κ. Α. ΜΑΝΩΛΑΚΙΔΗ, « Ὀργανικὴ Χημεία »

νικήν Χημείαν, ἀλλὰ γράφονται συνεπτυγμένοι δι' οἰκονομίαν χώρου. Π.χ., οἱ ἀνωτέρω συντακτικοὶ τύποι γράφονται ἀντιστοιχῶς ὡς ἑξῆς :



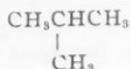
Ἐνώσεις ὡς αἱ ἀνωτέρω, τῶν ὁποίων ἡ ἰσομέρεια ὀφείλεται εἰς τὴν διάφορον σύνταξιν τῶν ἀτόμων ἐντὸς τοῦ μορίου των, καλοῦνται **συντακτικῶς ἰσομερεῖς** καὶ τὸ φαινόμενον **συντακτικὴ ἰσομέρεια**.

Ἄλλην περίπτωσιν ἰσομερείας ἀποτελεῖ ἡ στερεοῖσομέρεια, ἡ ὁποία ὀφείλεται εἰς τὴν διάφορον διάταξιν τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου εἰς τὸν χώρον (βλ. § 3).

Διακρίνομεν διάφορα εἶδη συντακτικῆς ἰσομερείας, ὡς τὰ κατωτέρω περιγραφόμενα :

1. Τὴν ἰσομέρειαν τὴν ὀφειλομένην εἰς τὴν διάφορον διάταξιν τῶν ἀτόμων τοῦ ἀνθρακος εἰς τὴν ἀνθρακικὴν ἄλυσιν (ἰσομέρεια ἀλύσεως).

Π.χ. εἰς τὸν Μ.Τ. C_4H_{10} ἀντιστοιχοῦν οἱ συντακτικοὶ τύποι :

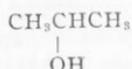


2. Τὴν ἰσομέρειαν τὴν ὀφειλομένην εἰς τὴν διάφορον χαρακτηριστικὴν ὁμάδα, τὴν περιεχομένην εἰς ἑκάστην τῶν ἰσομερῶν ἐνώσεων.

Τοιαύτη ἰσομέρεια ἐμφανίζεται εἰς τὰς ἀλκοόλας (χαρακτηριστικὴ ὁμάς: $-\text{OH}$) καὶ τοὺς αἰθέρας (χαρακτηριστικὴ ὁμάς: $-\text{O}-$), ὡς καταφαίνεται εἰς τὸ ἀνωτέρω παράδειγμα τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ τοῦ διμεθυλαιθέρος.

3. Τὴν ἰσομέρειαν τὴν ὀφειλομένην εἰς τὴν διάφορον θέσιν τὴν ὁποίαν κατέχει ἡ χαρακτηριστικὴ ὁμάς εἰς τὴν ἀνθρακικὴν ἄλυσιν ἑκάστης τῶν ἰσομερῶν ἐνώσεων (ἰσομέρεια θέσεως).

Π.χ. εἰς τὸν Μ.Τ. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ἀντιστοιχοῦν οἱ συντακτικοὶ τύποι :



2. Εὗρεσις τῶν ἰσομερῶν ἐνώσεων δοθέντος τοῦ μοριακοῦ τύπου

Διὰ τὴν εὕρωσιν τῶν συντακτικῶν τύπων τῶν ἰσομερῶν ἐνώσεων, οἱ ὁποῖοι ἀντιστοιχοῦν εἰς δοθέντα μοριακὸν τύπον, ἐφ' ὅσον γνωρίζομεν τὴν χαρακτηριστικὴν ὁμάδα, τὴν ὁποίαν περιέχουν, ἐργαζόμεθα ὡς ἑξῆς :

α) Εὕρισκομεν τοὺς δυνατοὺς τρόπους συνδέσεως τῶν ἀτόμων τοῦ ἀνθρακος μετὰ τὰξὺ τῶν.

Πρὸς τοῦτο γράφομεν κατ' ἀρχὴν ὅλα τὰ ἄτομα τοῦ ἀνθρακος εἰς μίαν σειρὰν. Κατόπιν γράφομεν εἰς μίαν σειρὰν ὅλα τὰ ἄτομα τοῦ ἀνθρακος πλὴν ἑνός, τὸ ὁποῖον τοποθετοῦμεν εἰς ὅλας τὰς δυνατὰς θέσεις, ὥστε νὰ σχηματίζωνται διαφορετικοὶ συνδυασμοί. Ἐν συνεχείᾳ γράφομεν καὶ πάλιν ὅλα τὰ ἄτομα τοῦ ἀνθρακος εἰς μίαν σειρὰν, πλὴν δύο, τὰ ὁποῖα τοποθετοῦμεν καταλλήλως, ὥστε νὰ προκύψουν πάντες οἱ δυνατοὶ συνδυασμοί.

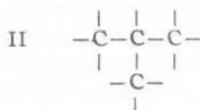
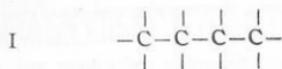
Ἐφ' ὅσον ὁ Μ.Τ. περιέχει περισσότερα ἄτομα ἀνθρακος, διὰ τὴν δημιουργίαν νέων συνδυασμῶν συνεχίζομεν τὴν ἴδιαν ἐργασίαν.

β) Εὕρισκομεν τὰς δυνατὰς θέσεις τῆς χαρακτηριστικῆς ὁμάδος εἰς ἑκάστον ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνδυασμῶν.

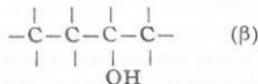
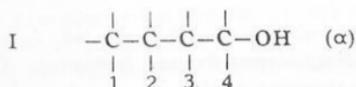
γ) Συμπληροῦμεν τὰς ἐλευθέρας μονάδας συγγενείας τῶν ἀτόμων τοῦ ἀνθρακος μετὰ ἄτομα ὕδρογόνου.

Παράδειγμα: Νά γραφούν οι συντακτικοί τύποι τῶν ἰσομερῶν ἄλκοολῶν, αἱ ὁποῖαι ἔχουν **M.T. C₄H₉OH**:

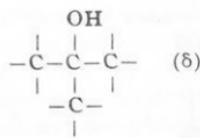
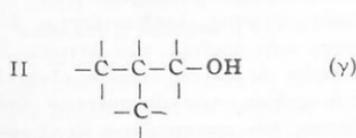
1. Εὐρίσκομεν τοὺς δυνατοὺς τρόπους συνδέσεως τῶν ἀτόμων τοῦ ἄνθρακος μεταξύ τῶν:



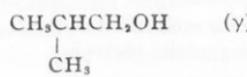
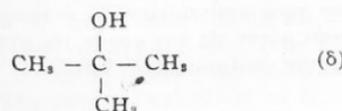
2. Τοποθετοῦμεν τὸ ὕδροξύλιον (—OH) εἰς ἄλλας τὰς δυνατάς θέσεις τῶν ἀνωτέρω εὐρεθέντων συνδυασμῶν I καὶ II:



Σ η μ. Ἐάν τὸ ὕδροξύλιον τοποθετηθῇ εἰς τὴν θέσιν 2 προκύπτει ἡ αὐτὴ ἔνωσις μετὰ τὴν β'. διότι αἱ θέσεις 2 καὶ 3 εἶναι ἰσοτίμοι μεταξύ τῶν ὡς συμμετρικαί.



3. Εἰς τοὺς εὐρεθέντας ἀνωτέρω τύπους συμπληροῦμεν τὰς ἐλευθέρως μονάδας συγγενείας μετὰ ἄτομα ὕδρογόνου καὶ τοὺς γράφομεν ὑπὸ τὴν συνεπτυγμένην μορφήν:



3. Στερεοϊσομέρεια-Στερεοϊσομερεῖς ἑνώσεις-Στερεοχημικοὶ τύποι

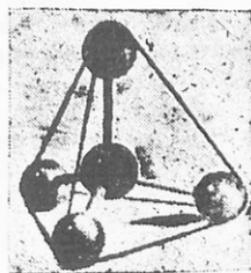
Πολλάκις συμβαίνει ὀργανικαί ἑνώσεις μετὰ τὸν αὐτὸν συντακτικὸν τύπον, νὰ ἐμφανίζουσι διαφορὰς μεταξύ τῶν. Τότε λέγομεν ὅτι ἐμφανίζουσι **στερεοϊσομέρεια**, λόγῳ τῆς διαφόρου διατάξεως τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου τῶν εἰς τὸν χῶρον. Τὰς ἑνώσεις αὐτὰς καλοῦμεν **στερεοϊσομερεῖς**. Τὸ φαινόμενον τῆς στερεοϊσομερείας καθιστᾷ ἀναγκαίαν τὴν χρησιμοποίησιν τῶν καλουμένων **στερεοχημικῶν τύπων**.

Στερεοχημικοὶ τύποι καλοῦνται οἱ χημικοὶ τύποι, οἱ ὅποιοι δεικνύουσι, ὅτι καὶ οἱ συντακτικοί, ἐπὶ πλέον δὲ καὶ τὴν διάταξιν τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου τῶν εἰς τὸν χῶρον.

Π.χ., ὁ στερεοχημικὸς τύπος τοῦ CH₄ εἶναι ὁ εἰκονιζόμενος εἰς τὸ σχῆμα 12. Δεχόμεθα δηλ. ὅτι τὸ ἄτομον τοῦ C εὐρίσκεται εἰς τὸ κέντρον κανονικοῦ τετραέδρου, εἰς τὰς κορυφὰς τοῦ ὁποίου εὐρίσκονται τὰ ἄτομα τοῦ ὕδρογόνου.

Αἱ τέσσαρες μονάδες συγγενείας τοῦ ἄνθρακος, σχηματίζουν πάντοτε μεταξύ τῶν ἴσας γωνίας (109° 28'), οὕτω δὲ ἐξηγεῖται καὶ ἡ ἰσοτιμία αὐτῶν.

Εἰδικὴν περίπτωσιν στερεοϊσομερείας ἀποτελεῖ ἡ **ὀπτική ἰσομέρεια** ἢ **ἐναντιοϊσομέρεια**, κατὰ τὴν ὁποίαν δύο ἑνώσεις τοῦ αὐτοῦ συντακτικοῦ



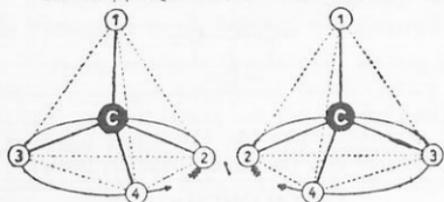
Σχ. 12.

τύπου, έχουν μεταξύ των σχέσιν ειδώλου πρὸς ἀντικείμενον. Αἱ ἐναντιοϊσομερεῖς μορφὴς μίας ἐνώσεως, διαφέρουν μεταξύ των μόνον κατὰ τὸ ὅτι στρέφουν τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτός κατὰ τὴν αὐτὴν γωνίαν, ἀλλὰ κατ' ἀντίθετον φοράν — ἢ μία εἶναι δεξιόστροφος καὶ ἡ ἄλλη ἀριστερόστροφος — καὶ καλοῦνται **ὀπτικοὶ ἀντίποδες** (σχ. 13). Μίγμα ἴσων μερῶν ἐκ τῶν δύο ἀντιπόδων εἶναι ὀπτικῶς ἀνενεργὸν καὶ καλεῖται **ρακεμικὸν μίγμα**. Αἱ ἐναντιοϊσομερεῖς ἐνώσεις ἔχουν καὶ διαφορετικὴν φυσιολογικὴν δράσιν.

Εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς Φυσικῆς τὸ φαινόμενον τῆς πολώσεως τοῦ φωτός καὶ τῆς στροφῆς τοῦ ἐπίπεδου πολώσεως, ὅταν πεπολωμένον φῶς διέλθῃ διὰ μέσου ὀριζόμενων διαφανῶν οὐσιῶν. Ἡ ὀπτικὴ στροφοκτικὴ ἰκανότης τῶν στερεῶν σωμάτων, ἐξηγεῖται διὰ τῆς ἀσυμμετρίας τῶν κρυστᾶλλων των. Ἡ στροφοκτικὴ ἰκανότης ὁμοῦ τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, ἢ ἐμφανίζεται καὶ ὅταν εἰρῖσκονται ὑπὸ μορφῆν διαλυμάτων, ἐξηγεῖται ἐκ τῆς ἀσυμμετρίας τοῦ μορίου των.

Ἡ ἀσυμμετρία τοῦ μορίου μίας ὀργανικῆς ἐνώσεως εἶναι δυνατόν νὰ ὀφείλεται ἐκ διαφόρων αἰτίας ὡς π.χ. εἰς τὴν παρουσίαν **ἀσυμμέτρου ἀτόμου ἀνθρακος**. Οὗτω καλεῖται τὸ ἄτομον τοῦ ἀνθρακος τοῦ ὁποῖου αἱ τέσσαρες μονάδες συγγενείας εὑρίσκονται ἠνωμένοι πρὸς τέσσαρα διάφορα ἄτομα ἢ ὁμάδας ἀτόμων. Τοιαύτην ὀπτικὴν ἰσομέρειον θὰ συναντήσωμεν εἰς τὸ γαλακτικὸν δέξυ, τὰ ἀμινοξέα καὶ τὰ σάκχαρα.

Τὰ ἀσύμμετρα ἄτομα ἀνθρακος τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ὑποδεικνύονται δι' ἄστερος



Σχ. 13

σκου, ὁ δὲ ἀριθμὸς τῶν ὀπτικῶς ἰσομερῶν μορφῶν ὀργανικῆς ἐνώσεως εἶναι 2^n ὅπου n ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀσυμμέτρων ἀτόμων ἀνθρακος τῶν περιεχομένων εἰς τὸ μόριον τῆς ἐνώσεως.

Ἄλλη μορφή στερεοϊσομερείας εἶναι ἡ **διαστερεοϊσομέρεια**. Διαστερεοϊσομερεῖς καλεῖται αἱ ἐνώσεις, αἱ ἔχουσαι τὸν αὐτὸν συντακτικὸν τύπον καὶ διάφορον στερεοχημικὸν τύπον, χωρὶς νὰ ἔχουν ὁμοῦ μεταξύ των σχέσιν ειδώλου πρὸς ἀντικείμενον. Αἱ διαφοραὶ μεταξύ των

τῶν διαστερεοϊσομερῶν ἐνώσεων, δὲν περιορίζονται μόνον εἰς τὴν φοράν τῆς στροφῆς τοῦ πεπολωμένου φωτός, ἀλλὰ ἐπεκτείνονται καὶ εἰς τὴν ἀπόλυτον τιμὴν αὐτῆς καὶ εἰς ἄλλὰ φυσικὰς καὶ χημικὰς ιδιότητες.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

14. Νὰ εὑρεθοῦν οἱ δυνατοὶ συντακτικοὶ τύποι τῶν ἰσομερῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τοὺς ἀκολουθούτους μοριακοὺς τύπους : C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} .

15. Νὰ εὑρεθοῦν οἱ συντακτικοὶ τύποι τῶν ἰσομερῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τοὺς ἀκολουθούτους μοριακοὺς τύπους : C_3H_7OH , C_4H_9OH , $C_5H_{11}OH$.

16. Νὰ εὑρεθοῦν οἱ συντακτικοὶ τύποι τῶν ἰσομερῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τοὺς ἀκολουθούτους μοριακοὺς τύπους : $C_2H_4Cl_2$, $C_3H_6Cl_2$, C_4H_8Br .

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

1. Ταξινομήσις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων

Ὁ μέγας ἀριθμὸς τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐπέβαλε τὴν συστηματικὴν τῶν κατὰταξιν, διὰ τὴν καλυτέραν μελέτην αὐτῶν. Διὰ νὰ ταξινομήσωμεν τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις, ἐξετάζομεν τὸν τρόπον μὲ τὸν ὁποῖον εἶναι ἠνωμένα μεταξὺ τῶν τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος, εἰς τὸ μόριον ἐκάστης ἐξ αὐτῶν.

Κατὰ δύο τρόπους συνδέονται μεταξὺ τῶν τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος: εἴτε σχηματίζουν ἀνοικτὴν ἀνθρακικὴν ἄλυσιν, ὅποτε αἱ ἐνώσεις καλοῦνται **ἀκυκλοὶ**, εἴτε διὰ συνενώσεως τῶν ἀκραιῶν ἀτόμων τῆς ἀλύσεως, σχηματίζουν κλειστὴν τοιαύτην (δακτύλιον), ὅποτε αἱ ἐνώσεις καλοῦνται **κυκλικαί**.

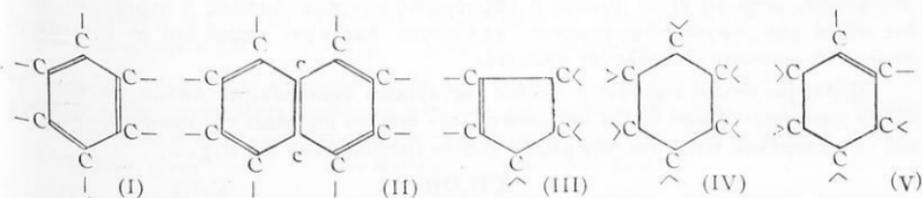
Α') **Ἄκυκλοι ἢ λιπαραὶ ἢ ἀλειφατικοὶ** καλοῦνται αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι φέρουν εἰς τὸ μόριόν των ἀνοικτὴν ἄλυσιν ἀτόμων ἄνθρακος, εὐθειᾶν ἢ διακλαδουμένην. Ὁνομάσθησαν λιπαραὶ ἢ ἀλειφατικοὶ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ἀνήκουν καὶ τὰ ἀρχικῶς μελετηθέντα λίπη (ἄλειφαρ—ατος=λίπος).

Ὁ ἀριθμὸς τῶν εἰς εὐθειᾶν ἄλυσιν ἐνουμένων ἀτόμων ἄνθρακος δύναται νὰ εἶναι μέγας. Σήμερον γνωρίζομεν ἐνώσεις μὲ 70 καὶ πλέον ἄτομα ἄνθρακος εἰς εὐθειᾶν ἄλυσιν, διὰ τῶν διακλαδώσεων δὲ ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς εἶναι δυνατόν νὰ ἀυξηθῇ πολὺ περισσότερον.

Β') **Κυκλικαί** καλοῦνται αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι φέρουν εἰς τὸ μόριόν των κλειστὴν ἄλυσιν (δακτύλιον). Εἰς τὴν κλειστὴν ἄλυσιν ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα τὴν ἀποτελοῦν, κυμαίνεται ἀπὸ 3 - 30. Αἱ σπουδαιότεραι ὁμῶς καὶ περισσότεραι κυκλικαὶ ἐνώσεις περιέχουν πενταμελεῖς ἢ ἑξαμελεῖς δακτυλίους.

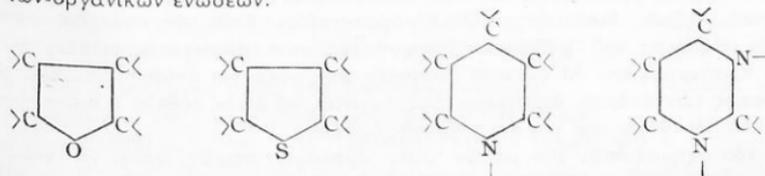
Τὰς κυκλικὰς ἐνώσεις διακρίνομεν εἰς **ἑτεροκυκλικὰς** καὶ **ἰσοκυκλικὰς**.

α) **Ἰσοκυκλικαί** καλοῦνται αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις, τῶν ὁποίων ὁ δακτύλιος σχηματίζεται ἀποκλειστικῶς ἀπὸ ἄτομα ἄνθρακος.



β) **Ἑτεροκυκλικαί** καλοῦνται αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις, τῶν ὁποίων ὁ δακτύλιος σχηματίζεται μὲ συμμετοχὴν ἐνὸς ἢ περισσότερων ἀτόμων ἄλλων στοιχείων, τὰ ὁποῖα καλοῦνται **ἑτεροάτομα**. Τοιαῦτα ἑτεροάτομα εἶναι συνήθως τὰ O, S, N.

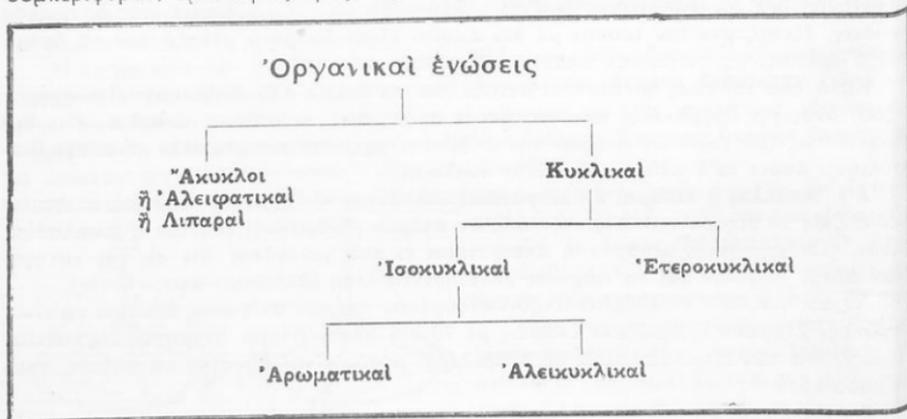
Αἱ ἑτεροκυκλικαὶ ἐνώσεις, ἀπὸ ἀπόψεως ἀριθμοῦ, ἀποτελοῦν τὸ πολυπληθέστερον τμήμα τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.



Τὰς ἰσοκυκλικὰς ἐνώσεις διακρίνομεν εἰς **ἀρωματικὰς** καὶ **ἀλεικυκλικὰς**.

1. **Άρωματικά** καλούνται αί Ισοκυκλικαί ενώσεις, αί όποια περιέχουν εις τό μόριόν των **έξαμελή δακτύλιον έξ άτόμων άνθρακος**, συνδεομένων μεταξύ των δια συστήματος τριών διπλών δεσμών έναλλασομένων δια τριών άπλών, ώς π.χ. αί ενώσεις I και II. Ώνομάσθησαν ούτω, διότι τά πρώτα μελετηθέντα σώματα τής κατηγορίας ταύτης, είχαν ευχάριστον όσμήν. Αί άνωτέρω ενώσεις άποτελοϋν, άπό άπόψεως χημικών Ιδιοτήτων, τελείως Ιδιαιτέραν τάξιν, μη έμφανίζουσαν όμοιότητα προς οϋδεμίαν άλλην τάξιν όργανικών ενώσεων.

2. **Άλεικυκλικαί** (άλει φατο κυκλικαί) καλοϋνται όλαι αί άλλαι Ισοκυκλικαί ενώσεις πλην των άρωματικών, ώς π.χ. αί ενώσεις III, IV και V. Ώνομάζονται δια οϋτω, διότι, άν και είναι κυκλικής συντάξεως, έμφανίζου, ώς προς τήν χημικήν συμπεριφοράν, όμοιότητας προς τās άλειφατικάς ενώσεις.



2. Όμόλογοι σειραί όργανικών ενώσεων

Ή συστηματική κατάταξις και ή μελέτη του έξαιρετικώς μεγάλου αριθμού των όργανικών ενώσεων διευκολύνεται άπό τό γεγονός ότι ύπάρχουν όργανικαί ενώσεις αί όποια έμφανίζουν σημαντικήν όμοιότητα εις τήν σύνταξιν και τήν χημικήν συμπεριφοράν, ώστε να είναι δυνατή ή ταξινόμησις των καθ' όμάδας ή σειράς. Αί όμάδες αύται των όργανικών ενώσεων καλοϋνται **όμόλογοι σειραί** και αί ενώσεις αί όποια τās συνιστοϋν **όμόλογοι ενώσεις**.

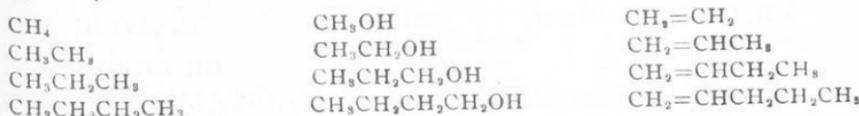
Όμόλογοι σειραί καλοϋνται όμάδες όργανικών ενώσεων, αί όποια φέρουν τήν αύτην χαρακτηριστικήν όμάδα και έκάστη των όποιων διαφέρει τής προηγούμενης τής και τής έπομένης της κατά τήν ρίζαν—CH₂— (μεθυλένιον) ώς π.χ.:

CH ₄	CH ₃ OH	C ₂ H ₆
C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₈
C ₃ H ₈	C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₁₀
C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₉ OH	C ₅ H ₁₂

Αί όμόλογοι ενώσεις έχουν κοινόν γενικόν τύπον, αναλόγους μεθόδους παρασκευής και χημικάς Ιδιότητες, ενώ εις τās φυσικάς Ιδιότητας (ειδ. βάρος, σημείο ζέσεως και τήξεως, διαλυτότης κλπ.) παρατηρείται βαθμιαία κανονική μεταβολή λόγω τής αύξήσεως του μοριακού βάρους έκάστου μέλους τής σειράς, έν σχέσει προς τό προηγούμενον. Αί φυσικά Ιδιότητες έπηρεάζονται έπίσης άπό τήν μορφήν τής άλύσεως των άτόμων άνθρακος, ήτις δύναται να είναι ευθεία ή διακλαδουμένη, ώς και άπό τήν θέσιν τής χαρακτηριστικής όμάδος.

Δια τόν σχηματισμόν των μελών μιās όμολόγου σειράς, άρκει να γνωρίζωμεν τόν τύπον του πρώτου μέλους αύτης. Τό έπόμενον θα προκύψη έξ αύτου δι' άντι-

καταστάσεως ενός ατόμου υδρογόνου, συνδεδεμένου με άτομον άνθρακος, υπό της ρίζης του μεθυλίου ($-\text{CH}_3$), ως π.χ.



Η σημασία την οποίαν έχει η τοιαύτη ταξινόμησις τών οργανικών ενώσεων, καταφαίνεται εκ του γεγονότος ότι αι 400000 και πλέον γνωσταί οργανικαί ενώσεις κατατάσσονται εις 5000 περίπου όμολόγους σειράς.

Αί κυριώτεραι χαρακτηριστικά ομάδες της 'Οργανικής Χημείας

$\text{C}_n \text{H}_{2n+1}-$ ή $\text{R}-$	άλκυλίον	$-\text{OH}$	υδροξύλιον ή δεξυ ομάδα
CH_3-	μεθύλιον	$>\text{C}=\text{O}$	καρβονύλιον
CH_3CH_2- ή C_2H_5-	αιθύλιον	$-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ή $-\text{COOH}$	καρβοξύλιον
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ή C_3H_7-	προπύλιον	$-\text{NH}_2$	άμινομάς
$\text{CH}_3 > \text{CH}-$	ισοπροπύλιον	$-\text{NO}_2$	νιτροομάς
$-\text{CH}_2-$	μεθένιον ή μεθυλένιον	$-\text{SO}_3\text{H}$	σουλφοομάς
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	βινύλιον ή αιθενύλιον	$-\text{C} \equiv \text{N}$	κυάνιον
$\text{CH} \equiv \text{C}-$	αιθινύλιον		

3. 'Ομόλογοι σειραί άκύκλων ενώσεων

Η απλουτέρα τών όμολόγων σειρών είναι ή τών **κεκορεσμένων υδρογονανθράκων**, ως αποτελουμένη από ενώσεις συνισταμένας μόνον εξ άνθρακος και υδρογόνου και τών οποίων τά άτομα του άνθρακος συνδέονται μεταξύ των δι' απλού δεσμού.

Τό πρώτον μέλος της όμολόγου αúτης σειράς και ή απλουτέρα, συγχρόνως, οργανική ένωση είναι τό **μεθένιον CH_4** . Έξ αυτού, δι' αντικαταστάσεως ενός υδρογόνου υπό της ρίζης του μεθυλίου, εύρίσκομεν τό δεύτερον μέλος της σειράς, εξ αυτού τό τρίτον κ.ο.κ.



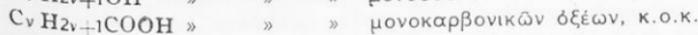
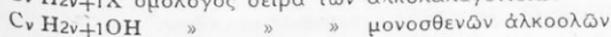
Παρατηρούμεν ότι εις έκαστην εκ τών άνωτέρω ενώσεων, ό αριθμός τών ατόμων του υδρογόνου είναι διπλάσιος σὺν δύο του αριθμού τών ατόμων του άνθρακος.

Άρα, ό γενικός έμπειρικός τύπος της όμολόγου σειράς τών κεκορεσμένων υδρογονανθράκων είναι :

$\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$ όπου $n=1, 2, 3, \dots$

Έάν εκ του άνωτέρου τύπου αφαιρέσωμεν έν άτομον υδρογόνου, απομένει ό γενικός τύπος της ρίζης τών κεκορεσμένων υδρογονανθράκων **$\text{C}_n \text{H}_{2n+1}-$** , ή οποία όνομάζεται **άλκυλίον** και παρίσταται, χάριν συντομίας, διά του συμβόλου **R** (έκ του λατινικού radix=ρίζα). Π.χ. CH_3- μεθύλιον, CH_3CH_2- (ή C_2H_5-) αιθύλιον, κ.ο.κ.

Έκ της όμολόγου σειράς τών κεκορεσμένων υδρογονανθράκων προκύπτουν, θεωρητικώς, άλλαι όμόλογοι σειραί, δι' αντικαταστάσεως ενός ατόμου υδρογόνου με άτομον άλλου στοιχείου ή ρίζαν. Αι ούτω λαμβανόμεναι ενώσεις, καλοῦνται **μονοπαράγωγα τών κεκορεσμένων υδρογονανθράκων**. Π.χ.



Κατ' ανάλογον τρόπον προκύπτουν, δι' αντικαταστάσεως δύο, τριών ή και πε-

ρισσοτέρων ατόμων υδρογόνου υπό ατόμων άλλων στοιχείων ή ριζών, διπαράγωγα, τριπαράγωγα και γενικώς πολυπαράγωγα τών κεκορεσμένων υδρογονανθράκων π.χ. :



Δι' αφαιρέσεως 2 ή 4 και γενικώς άρτίου αριθμού ατόμων υδρογόνου έκ τών κεκορεσμένων υδρογονανθράκων, προκύπτουν αί όμόλογοι σειραί τών άκορέστων υδρογονανθράκων, π.χ. :



Έξ αούτων δέ, δι' αντικαταστάσεως ατόμων υδρογόνου υπό άλλων ατόμων ή ριζών, προκύπτουν διάφοροι όμόλογοι σειραί άκορέστων ένώσεων, π.χ. :



Αί κυριώτεροι όμόλογοι σειραί τών άκύκλων ένώσεων

Γενικός τύπος		Όμόλογος σειρά	Χαρακ/κή όμάς
$\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$	RH	Κεκορεσμένοι ύδρ/κες (άλκάνια)	$\text{CH}_3\text{CH}_2 \dots \text{CH}_2\text{CH}_3$
$\text{C}_n \text{H}_{2n}$	}	'Ακόρεστοι ύδρ/κες με 1 δ.δ. (άλκένια)	$\dots -\text{CH}=\text{CH}-\dots$
$\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$		'Ακόρεστοι ύδρ/κες με 1 τ.δ. (άλκίνια)	$\dots -\text{C}\equiv\text{C}-\dots$
		'Ακόρ. ύδρ/κες με 2 δ.δ. (άλκαδιένια)	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
$\text{C}_n \text{H}_{2n+1}\text{X}$	RX	'Αλκυλαλογονίδια	X = F, Cl, Br, J
$\text{C}_n \text{H}_{2n+1}\text{OH}$	ROH	'Αλκοόλαι (κεκ/ναι μονοσθενείς)	-OH
$\text{C}_n \text{H}_{2n+2}\text{O}$	ROR	Αιθέρες	$-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\cdot}{\text{C}}-$
$\text{C}_n \text{H}_{2n+1}\text{CH}=\text{O}$	RCHO	'Αλδευδαι	$\text{H} > \text{C}=\overset{\cdot}{\text{O}}$
$\text{C}_n \text{H}_{2n+2}\text{C}=\text{O}$	$\begin{array}{l} \text{R} \\ > \\ \text{R} \end{array} \text{C}=\text{O}$	Κετόναι	$> \text{C}=\text{O}$
$\text{C}_n \text{H}_{2n+1}\text{COOH}$	RCOOH	'Οξέα (κεκ/να μονοκαρβονικά)	$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$
$\text{C}_n \text{H}_{2n+2}\text{COO}$	RCOOR'	'Εστέρες όργανικών όξέων	$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OR} \end{array}$
$\text{C}_n \text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$	$\begin{array}{l} \text{RNH}_2 \\ \text{R}_2\text{NH} \\ \text{R}_3\text{N} \end{array}$	'Αμίναι	$\begin{array}{l} -\text{NH}_2 \\ > \text{NH} \\ > \text{N}- \\ -\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$
$\text{C}_n \text{H}_{2n+1}\text{CN}$	RCN	Νιτρίλια	$-\text{C}\equiv\text{N}$

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

- Κεκορεσμένος υδρογονάνθραξ έχει Μ.Β. 142. Νά εύρεθῆ ό Μ.Τ. ('Απ. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)
- Τό μετά Κ άλας κεκορεσμένου μονοκαρβονικού όξέος έχει μοριακόν βάρος 84. Νά εύρεθῆ τό Μ.Β. και ό συντακτικός τύπος του όξέος. ('Απ. HCOOH)
- Έν άλκυλαλογονίδιον περιέχει 64,1 % ιώδιον. Νά εύρεθῆ ό Μ. Τ. ('Απ. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J}$)
- Μία άλκοόλη περιέχει 34,78 % όξυγονον. Νά εύρεθῆ ό Μ.Τ. ('Απ. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
- Μία άλδευδη έχει Μ.Β. 58. Νά εύρεθῆ ό Μ.Τ. ('Απ. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$)
- Ένα άλκένιον έχει Μ.Β. 42. Νά εύρεθῆ ό μοριακός του τύπος. ('Απ. C_3H_6)

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

1. Όνοματολογία Γενεύης

Παλαιότερον αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις ὀνομάζοντο δι' ἐμπειρικῶν ὀνομάτων, τὰ ὁποῖα ἐδήλουν εἴτε προέλευσιν εἴτε χαρακτηριστικὴν τινα ἰδιότητα αὐτῶν, ὡς χρῶμα, γεῦσιν κλπ. Τὰ ἐμπειρικά αὐτὰ ὀνόματα δὲν ἐδήλουν τίποτε περὶ τῆς χημικῆς συστάσεως καὶ συντάξεως τῆς ἐνώσεως. Μὲ τὴν πρόοδον ὅμως τῆς Ὀργανικῆς Χημείας καὶ τὴν ἀνακάλυψιν τῶν χιλιάδων ὀργανικῶν ἐνώσεων, κατέστη ἀναγκαία ἡ εὐρεσις συστήματος ὀνοματολογίας, τοῦ ὁποῖου κύριον χαρακτηριστικὸν εἶναι ἡ ὀνομασία τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, δι' ὀνομάτων δηλοῦντων τὴν χημικὴν τῶν συντάξιν. Τοῦτο ἐπραγματοποιήθη τὸ 1892 εἰς διεθνῆς συνέδριον, λαβὼν χώραν εἰς τὴν Γενεύην δι' αὐτὸ καὶ τὸ καθιερωθὲν σύστημα ἐκλήθη ὀνοματολογία Γενεύης. Ἡ ὀνοματολογία Γενεύης διὰ τὰς ἀκύκλους ἐνώσεις στηρίζεται ἐπὶ τῶν ἑξῆς ἀπλῶν κανόνων :

1ος κανὼν : Αἱ πλεῖσται τῶν ἀκύκλων ὀργανικῶν ἐνώσεων, αἱ φέρουσαι εὐθεῖαν ἄλυσιν, ὀνομάζονται διὰ τριῶν ριζῶν. Ἡ πρώτη δεικνύει τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων ἄνθρακος, ἡ δευτέρα, ἐὰν ἡ ἐνωσις εἶναι κεκορεσμένη ἢ ἀκόρεστος, μὲ ἓναν ἢ περισσοτέρους διπλοῦς ἢ τριπλοῦς δεσμούς, καὶ ἡ τρίτη ρίζα, ἡ ὁποία εἶναι καὶ κατάληξις, δεικνύει τὴν χημικὴν τάξιν εἰς τὴν ὁποίαν ἀνήκει ἡ ἐνωσις. Αἱ ἐν λόγῳ ρίζαι ταξινομοῦνται εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα :

1η ρίζα	2α ρίζα	3η ρίζα (κατάληξις)
1 C μεθ-	*Ἐνωσις κεκορεσμένη -αν-	*Υδρογονάνθρακες (ἐνώσεις C καὶ H) -ιον
2 C αιθ-	» ἀκόρεστος μὲ ἓνα	*Ἀλκοόλαι (περιέχουν—OH) -όλη
3 C προπ-	» διπλοῦν δεσμόν -εν-	*Ἀλδεΐδες (περιέχουν —CH=O) -άλη
4 C βουτ-	» ἀκόρεστος μὲ δύο	Κετόναι (περιέχουν >C=O) -όνη
5 C πεντ-	» διπλοῦς δεσμούς -διέν-	*Ὄξέα (περιέχουν ·COOH) κλπ. -ικὸν δξύ
6 C ἑξ-	» ἀκόρεστος μὲ ἓνα	
κ.ο.κ.	» τριπλοῦν δεσμόν -ιν-	

*Ὁ τρόπος μὲ τὸν ὁποῖον συνδυάζονται αἱ ἄνωτέρω συλλαβαὶ πρὸς σχηματισμὸν τοῦ ὀνόματος μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως καταφαίνεται ἐκ τῶν ἀκολούθων παραδειγμάτων :

Παράδειγμα 1ον. Νὰ ὀνομασθῇ ἡ ἐνωσις, ἡ ὁποία ἔχει συντακτικὸν τύπον: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

α) Ἐχει τρία ἄτομα ἄνθρακος : προπ-

β) Ὅλα τὰ ἄτομα ἄνθρακος συνδέονται δι' ἀπλῶν δεσμῶν, συνεπῶς ἡ ἐνωσις εἶναι κεκορεσμένη : -αν-

γ) Περιέχει ἓν ὕδροξύλιον (-OH) : -όλη

Συνεπῶς ἡ ἐνωσις ὀνομάζεται προπανόλη.

Παράδειγμα 2ον. Νὰ γραφῇ ὁ συντακτικὸς τύπος τοῦ αἰθενίου.

α) αιθ- σημαίνει ὅτι ἔχει δύο ἄτομα ἄνθρακος.

β) -εν- » » περιέχει ἓνα διπλοῦν δεσμόν : >C=C<

γ) -ιον » » ἀποτελεῖται μόνον ἐξ ἄνθρακος καὶ ὑδρογόνου.

Οὕτω διὰ συμπληρώσεως τῶν ἐλευθέρων μονάδων συγγενείας τῶν ἀτόμων ἄνθρακος μὲ ἄτομα ὑδρογόνου, προκύπτει ὁ τύπος : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Παράδειγμα 3ον: Νά ονομασθῇ ἡ ἔνωσις, ἣτις ἔχει συντακτικὸν τύπον: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

- α) Ἐχει τέσσαρα ἄτομα ἄνθρακος : **βουτ-**
 β) Ὅλα τὰ ἄτομα ἄνθρακος συνδέονται δι' ἀπλοῦ δεσμοῦ : **-αν-**
 γ) Περιέχει ἓν καρβοξύλιον ($-\text{COOH}$) : **-ικὸν ὄξύ**
 Συνεπῶς ἡ ἔνωσις ὀνομάζεται **βουτανικὸν ὄξύ**.

Παράδειγμα 4ον: Νά γραφῇ ὁ συντακτικὸς τύπος τῆς προπενάλης

- α) **προπ-** σημαίνει ὅτι ἔχει τρία ἄτομα ἄνθρακος.
 β) **-εν-** σημαίνει ὅτι ἔχει ἓνα διπλοῦν δεσμόν : $> \text{C} = \text{C} - \text{C}$
 γ) **-αλη** σημαίνει ὅτι περιέχει τὴν ἀλδεϋδικὴν ὁμάδα : $> \text{C} = \text{C} - \text{CH} = \text{O}$

Οὕτω διὰ συμπληρώσεως τῶν ἐλευθέρων μονάδων συγγενείας μὲ ἄτομα ὑδρογόνου προκύπτει ὁ τύπος : $\text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{O}$

Κατωτέρω ἀναγράφωμεν τοὺς συντακτικοὺς τύπους καὶ τὰς ὀνομασίας διαφόρων ὀργανικῶν ἐνώσεων :

CH_4	μεθ·άν·ιον	CH_3CH_3	αιθ·άν·ιον
CH_3OH	μεθ·αν·όλη	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	αιθ·αν·όλη
$\text{HCH} = \text{O}$	μεθ·αν·άλη	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{O}$	αιθ·αν·άλη
HCOOH	μεθ·αν·ικὸν ὄξύ	CH_3COOH	αιθ·αν·ικὸν ὄξύ
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	προπ·άν·ιον	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	βουτ·άν·ιον
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$	προπ·έν·ιον	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$	βουτ·έν·ιον
$\text{CH} \equiv \text{CCH}_3$	προπ·ίν·ιον	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	βουτ·ίν·ιον
$\text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{O}$	προπ·εν·άλη	$\text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CH}_2$	βουτ(α)·δι·έν·ιον
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$	προπ·εν·ικὸν ὄξύ	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{COOH}$	βουτ·εν·ικὸν ὄξύ

2ος κανὼν: Ἡ θέσις τῶν διπλῶν ἢ τριπλῶν δεσμῶν, τῶν ὑδροξυλίων καὶ τῶν ἄλλων χαρακτηριστικῶν ριζῶν, καθορίζεται δι' ἀριθμοῦ, ὁ ὁποῖος δηλοῖ τὴν θέσιν τοῦ ἀτόμου ἄνθρακος μὲ τὸ ὁποῖον συνδέονται.

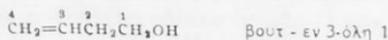
Ἡ ἀρίθμησης ἀρχίζει ἀπὸ τὸ ἄκρον, τὸ πλησιέστερον πρὸς τὴν περιεχομένην χαρακτηριστικὴν ρίζαν. Π.χ.

$\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2 = \overset{2}{\text{C}}\text{H}\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3$	βουτ·έν·ιον 1	$\text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CHCH}_3$	πεντα·διέν·ιον 1
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$	βουτ·έν·ιον 2	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	πεντα·διέν·ιον 1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	προπ·αν·όλη 1	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	πεντ·ίν·ιον 2
CH_3CHCH_3	προπ·αν·όλη 2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3$	πεντ·αν·όνη 3
 OH		 O	

Ὅταν μία ἔνωσις περιέχῃ δύο, τρία ἢ περισσότερα ὑδροξύλια ἢ ἑτέρας χαρακτηριστικὰς ὁμάδας λαμβάνει πρὸ τῆς καταλήξεως τοῦ ὀνόματος αὐτῆς τὸ ἀριθμητικὸν τρι· κλπ. Π.χ.

CH_2CH_2	αιθ·αν(ο)·δι·όλη 1, 2	CH_2CHCH_2	προπ·αν(ο)·τρι·όλη 1, 2
 OH OH		 OH OH OH	
COOH	αιθ·αν(ο)·δι·ικὸν ὄξύ	$\text{CH} = \text{O}$	αιθ·αν(ο)·δι·άλη
 COOH		 CH=O	

Ὅταν μία ἔνωσις περιέχει διπλοῦν δεσμόν καὶ χαρακτηριστικὴν ὁμάδα, αἱ θέσεις αὐτῶν ὀνομαζοῦνται δι' ἀριθμῶν, οἱ ὁποῖοι τίθενται ἀμέσως μετὰ τὴν ἀντίστοιχον συλλαβὴν, τὴν χαρακτηριστικὴν τὸν δ.δ. ἢ τὴν χαρακτηριστικὴν ὁμάδα :

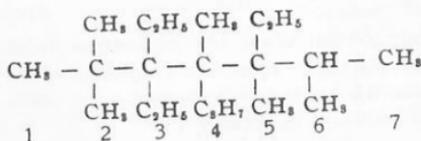
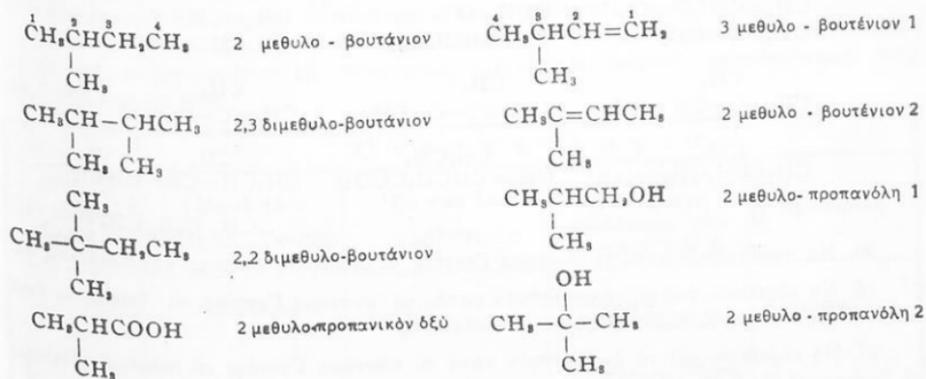


3ος κανών : 'Εάν η οργανική ένωση φέρη πλευρικήν διακλάδωσιν ἐξ ἀτόμων ἄνθρακος, ὀνομάζεται διὰ τοῦ ὀνόματος τῆς μεγαλύτερας ἀλύσειως καὶ τοῦ ὀνόματος αὐτοῦ προτάσσεται ἀριθμός, δηλῶν τὴν θέσιν τῆς διακλαδώσεως ὡς καὶ τὸ ὄνομα αὐτῆς.

Διὰ τὴν ἀρίθμησιν τῶν ἀτόμων τοῦ ἄνθρακος πρέπει νὰ γνωρίζωμεν τὰ ἑξῆς :

- α) Ἡ ἀρίθμησις ἀρχίζει ἀπὸ τὸ ἄκρον, τὸ ὁποῖον εὑρίσκεται πλησιέστερον πρὸς τὴν διακλάδωσιν.
- β) Ἐὰν τὸ μόριον φέρη περισσοτέρας διακλαδώσεις, ἡ ἀρίθμησις ἀρχίζει ἀπὸ τὸ ἄκρον τὸ πλησιέστερον πρὸς τὴν ἀπλουτέραν διακλάδωσιν.
- γ) Ἐὰν τὸ μόριον φέρη πλὴν τῆς διακλαδώσεως καὶ διπλοῦν ἢ τριπλοῦν δεσμόν, ἡ ἀρίθμησις ἀρχίζει ἀπὸ τὸ ἄκρον τὸ πλησιέστερον πρὸς τὸν διπλοῦν ἢ τριπλοῦν δεσμόν.
- δ) Ἐὰν ἡ ένωση φέρει ὑδροξύλιον ἢ ἐτέραν χαρακτηριστικὴν ὁμάδα ἡ ἀρίθμησις ἀρχίζει ἀπὸ τὸ ἄκρον τὸ πλησιέστερον πρὸς αὐτήν, ἔστω καὶ ἐὰν ὑπάρχη διακλάδωσις ἢ διπλοῦς δεσμός.

Παραδείγματα :



2,2,4,5,6 πενταμεθυλο - 3,3,5 τριαίθυλο - 4 προπυλο - ἑπτάνιον

2. Ἄλλοι τρόποι ὀνομασίας ὀργανικῶν ἐνώσεων

Ἐκτὸς τοῦ ὡς ἀνωτέρω ἐκτεθέντος τρόπου ὀνοματολογίας, αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις ὀνομάζονται ἐπίσης καὶ ἐκ τοῦ ἀλκυλίου, τὸ ὁποῖον περιέχουν εἰς τὸ μόριόν των, ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν χαρακτηριστικὴν ὁμάδα τὴν ὁποῖαν φέρουν, π.χ. :

$\text{C}\text{H}_3\text{Cl}$	μεθυλο - χλωρίδιον	$\text{C}\text{H}_3\text{NH}_2$	μεθυλ - αμίνη
$\text{C}\text{H}_3\text{C}\text{H}_2\text{Cl}$	αιθύλο - χλωρίδιον	$(\text{C}\text{H}_3)_2\text{NH}$	διμεθυλ - αμίνη
$\text{C}\text{H}_3\text{OH}$	μεθυλ - ική ἀλκοόλη	$(\text{C}\text{H}_3)_2\text{C}=\text{O}$	διμεθυλο - κετόνη
$\text{C}\text{H}_3\text{C}\text{H}_2\text{OH}$	αιθύλ - ική ἀλκοόλη	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	διαίθυλ - αιθήρ

Τέλος, αἱ περισσότεραι ἐκ τῶν κυριωτέρων ὀργανικῶν ἐνώσεων ὀνομάζονται καὶ δι' ἐμπειρικῶν ὀνομάτων, τὰ ὁποῖα δεικνύουν προέλευσιν ἢ χαρακτηριστικὴν τινα ἰδιότητα, π.χ. :

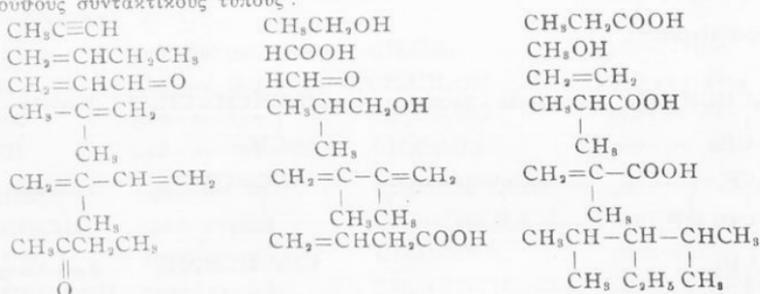
- Συλόπνευμα - Οἰνόπνευμα - Ὄξικόν ὄξύ - Μυρμηκικόν ὄξύ - Τρυγικόν ὄξύ
 Γλυκόζη - Γλυκερίνη - Δεξτερόζη - Καλαμοσάκχαρον - Κιτρικόν ὄξύ κ. ἄ.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

23. Νά γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ακόλουθων ενώσεων :

Προπάνιον	Αιθανάλη	Προπανοτριόλη 1,2,3
Αιθένιον	Βουτανόνη	2,3 διμεθυλοπεντάνιον
Προπένιον	Βουτάνιον	Βουταδιένιον 1,3
Βουτίνιον 1	Βουτένιον 2	2,2 διμεθυλοπροπανόλη 1
Αιθίνιον	Βουτανόλη 2	2 μεθυλοπροπενικόν όξύ
Αιθανικόν όξύ	Πενταδιένιον 1,3	3 αιθυλοπεντάνιον
Αιθανόλη	Αιθανοδιόλη 1,2	2,2 διμεθυλοβουτάνιον
Πεντένιον 2	2 μεθυλοπροπάνιον	2,2 διμεθυλοπροπάνιον

24. Νά ονομασθούν, κατά τό σύστημα Γενεύης, αί όργανικαί ενώσεις αί έχουσαι τούς ακόλουθους συντακτικούς τύπους :



25. Νά ονομασθούν κατά τό σύστημα Γενεύης αί ισομερείς ενώσεις τής άσκήσεως 14

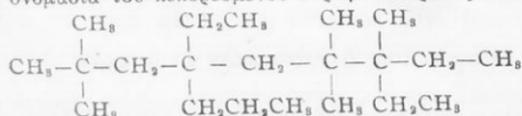
26. Νά εύρεθούν και νά ονομασθούν κατά τό σύστημα Γενεύης αί ισομερείς ενώσεις, αί έχουσαι Μ.Τ. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

27. Νά εύρεθούν και νά ονομασθούν κατά τό σύστημα Γενεύης αί ισομερείς ενώσεις, αί έχουσαι Μ.Τ. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$.

28. Νά γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ακόλουθων ενώσεων :

- 2,3,6,6 τετραμεθυλο - 3,5,5 τριαιθυλο - 4 προπυλο - όκτάνιον,
- 2,4,6 τριμεθυλο - 3,5 διαιθυλο - έπτένιον 3,
- 2,5 διμεθυλο - 3 αιθυλο - πεντανόλη 1.

29. Ποία ή όνομασία του κεκορεσμένου υδρογονάνθρακος :



(Σχ. Μηχ. 'Αεροπορίας - Σ.Μ.Α. - Εισαγ. έξ.ετ. 59)

ΑΚΥΚΛΟΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Α'

ΚΕΚΟΡΕΣΜΕΝΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

1. Γενικά περί τῶν ὑδρογονανθράκων

Ἐυδρογονάνθρακες καλοῦνται αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἄνθρακα καὶ ὑδρογόνου.

Οὗτοι ἀποτελοῦν μίαν μεγάλην τάξιν ὀργανικῶν ἐνώσεων, ἡ ὁποία περιλαμβάνει πολλὰς ὁμολόγους σειρὰς, ἐκάστη τῶν ὁποίων διαφέρει τῆς ἄλλης κατὰ δύο ἄτομα ὑδρογόνου. Ὅλοι γενικῶς οἱ ὑδρογονάνθρακες φέρουν ἄρτιον ἀριθμὸν ἀτόμων ὑδρογόνου εἰς τὸ μόριόν των. Ὁ ἀριθμὸς τῶν γνωστῶν ὑδρογονανθράκων—ἀκύκλων καὶ κυκλικῶν—ἀνέρχεται εἰς 2300 περίπου. Ὁ ἀριθμὸς ὅμως τῶν δυνατῶν ἐνώσεων ἄνθρακος καὶ ὑδρογόνου εἶναι ἀπεριόριστος.

Οἱ ἀλειφατικοὶ ὑδρογονάνθρακες διακρίνονται εἰς κεκορεσμένους καὶ ἀκορεστοὺς καὶ κατατάσσονται εἰς διαφόρους ὁμολόγους σειρὰς, σπουδαιότεραι τῶν ὁποίων εἶναι αἱ ἑξῆς :

Γενικὸς τύπος ὁμολόγου σειρᾶς	Ὀνοματολογία			
	Κατὰ τὸ Σύστημα Γενεύης	Ἐκ τοῦ 1ου μέλους	Ἀναλόγως τοῦ τρόπου συνδέσεως τῶν ἀτόμων τοῦ C	Ἐμπειρικῇ
$C_n H_{2n+2}$	ἄлк - ἄνια	σειρὰ τοῦ μεθανίου	κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες	παραφίνας
$C_n H_{2n}$	ἄлк - ἐνια	σειρὰ τοῦ αἰθυλενίου	ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες μὲ 1 διπλοῦν δεσμὸν	ὄλεφίνας
$C_n H_{2n-2}$	ἄлк - ίνια	σειρὰ τοῦ ἀκετυλενίου	ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες μὲ 1 τριπλοῦν δεσμὸν	—
	ἄлк(α) - διένια	σειρὰ τοῦ βουταδιενίου	ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες μὲ δύο διπλοῦς δεσμοὺς	διολεφίνας

2. Γενικά περί τῶν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων

1. Ὅρισμός, γενικὸς τύπος, ὀνοματολογία, ἰσομέρεια. Κεκορεσμένοι καλοῦνται οἱ ὑδρογονάνθρακες, τῶν ὁποίων τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος συνδέονται δι' ἀπλοῦ δεσμοῦ. Οὗτοι καλοῦνται καὶ ἄλκᾶνια, κατὰ τὸ σύστημα Γενεύης, ὑδρογονάνθρακες τῆς σειρᾶς τοῦ μεθανίου, ἐκ τοῦ πρώτου μέλους τῆς σειρᾶς, τέλος δὲ καὶ παραφίνας, λόγω τῆς χημικῆς ἀδρανείας (Parum affinis), τὴν ὁποίαν παρουσιάζουν, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τοὺς ἀκορεστοὺς ὑδρογονάνθρακες.

Εἰς ἕκαστον μέλος τῆς σειρᾶς αὐτῆς, ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου εἶναι διπλάσιος τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων τοῦ ἄνθρακος, ἠδημένος κατὰ δύο. Ἦτοι ἔχουν τὸν γενικὸν ἐμπειρικὸν τύπον: $C_n H_{2n+2}$ ἢ RH

Ἐκαστον μέλος τῆς σειρᾶς αὐτῆς χάραττηρίζεται διὰ τῆς καταλήξεως -ἄνιον.

Καί τὰ μὲν τέσσαρα πρῶτα μέλη τῆς σειρᾶς ἔχουν ἰδιαίτερα ὀνόματα (μεθάνιον, αἰθάνιον, προπάνιον, βουτάνιον), ἐνῶ τὰ ὑπόλοιπα ὀνομάζονται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων τοῦ ἄνθρακος, τῶν περιεχομένων εἰς τὸ μόριόν των, καὶ τῆς καταλήξεως —άνιον, ὅπως πεντάνιον, ἑξάνιον κ.ο.κ.

Αἱ μονοσθενεῖς ρίζαι, αἱ ἀπομένουσαι ἐξ αὐτῶν δι' ἀφαιρέσεως ἑνὸς ἀτόμου ὑδρογόνου, ὀνομάζονται **ἀλκύλια** καὶ ἔχουν τὸν γενικὸν τύπον: $C_n H_{2n+1}-$ ἢ $R-$.

Ἐκαστον ἀλκύλιον ὀνομάζεται διὰ τοῦ ὀνόματος τοῦ ἀντιστοίχου ὑδρογονάνθρακος, δι' ἀντικαταστάσεως τῆς καταλήξεως —άνιον ὑπὸ τῆς καταλήξεως —ύλιον.

	Ἵδρoγoνάνθραξ		Ἄλκυλιoν
$n=1$	CH_4	μεθ-άνιον	CH_3- μεθ-ύλιον
$n=2$	C_2H_6 ἢ CH_3CH_3	αιθ-άνιον	C_2H_5- ἢ CH_3CH_2- αιθ-ύλιον
$n=3$	C_3H_8 ἢ $CH_3CH_2CH_3$	προπ-άνιον	C_3H_7- ἢ $CH_3CH_2CH_2-$ προπ-ύλιον
$n=4$	C_4H_{10} ἢ $CH_3CH_2CH_2CH_3$	βουτ-άνιον	C_4H_9- ἢ $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ βουτ-ύλιον
$n=5$	C_5H_{12} ἢ $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	πεντ-άνιον	$C_5H_{11}-$ ἢ $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-$ πεντ-ύλιον

Διὰ τὰ τρία πρῶτα μέλη, μόνον εἷς συντακτικὸς τύπος εἶναι δυνατός· ἄρα δὲν ἐμφανίζεται ἰσομερία: CH_4 CH_3CH_3 $CH_3CH_2CH_3$

Τὸ **βουτάνιον** ὅμως ἐμφανίζεται ὑπὸ δύο ἰσομερεῖς μορφᾶς, ὡς προερχόμενον ἐκ τοῦ προπανίου δι' ἀντικαταστάσεως ἑνὸς ἀτόμου ὑδρογόνου ὑπὸ τῆς ρίζης τοῦ μεθυλίου (CH_3-). Διότι ἡ ἀντικατάστασις αὕτη δύναται νὰ γίνη, εἴτε εἰς τὸ μεσαῖον ἄτομον τοῦ ἄνθρακος, εἴτε εἰς ἓν ἐκ τῶν ἀκραίων:



κανονικὸν βουτάνιον (κ. βουτάνιον)



Ἰσοβουτάνιον (i - βουτάνιον)

Γενικῶς, οἱ ὑδρογονάνθρακες, οἱ ἔχοντες εὐθείαν ἄλυσιν ἀτόμων ἄνθρακος, ὀνομάζονται **κανονικοὶ**, ἐνῶ οἱ ἔχοντες διακλαδουμένην τοιαύτην, **ἰσομερεῖς** (ἐπὶ τὸ ἄπλοῦστερον προτάσσεται ἡ λέξις ἰσο- τοῦ ὀνόματος τοῦ κανονικοῦ).

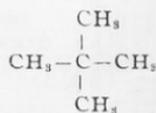
Τὸ **πεντάνιον** ἐμφανίζεται ὑπὸ τρεῖς ἰσομερεῖς μορφᾶς:



κανονικὸν πεντάνιον



2 μεθυλο - βουτάνιον



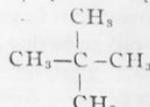
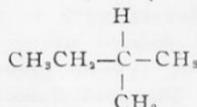
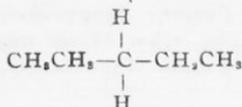
2,2 διμεθυλο - προπάνιον

Ἄνωτέρω ἀναγράφονται αἱ ὀνομασίαι τῶν ὑδρογονανθράκων κατὰ τὸ σύστημα Γενεύης. Προτάσσεται δηλαδὴ τοῦ ὀνόματος τῆς μεγαλυτέρας ἀλύσεως, ἀριθμὸς δεικνύων τὴν θέσιν τῆς πλευρικῆς διακλαδώσεως, ὡς καὶ τὸ ὄνομα ταύτης.

Οἱ κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες ὀνομάζονται **πολλάκις** καὶ διὰ τοῦ ὀνόματος τοῦ μεθανίου, διὰ προτάξεως τῶν ὀνομάτων τῶν ἀλκυλίων, διὰ τῶν ὁποίων, ἐὰν θεωρήσωμεν ὅτι ἀντικαθίστανται τὰ ὑδρογόνα τοῦ CH_4 , σχηματίζεται ὁ ὑδρογονάνθραξ.

Π.χ. τὰ ἰσομερῆ πεντάνια εἶναι δυνατὸν νὰ ὀνομασθοῦν ὡς ἀκολούθως:

διαιθυλο - μεθάνιον διμεθυλο - αιθυλο - μεθάνιον τετραμεθυλο - μεθάνιον



Εἰς τὰ ἐπόμενα μέλη, ὅσον αὐξάνεται ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων ἄνθρακος, τόσο αὐξάνεται καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰσομερῶν των μορφῶν. Οὕτω διὰ τὸ ἑξάνιον τὰ δυνατὰ ἰσομερῆ εἶναι 5, διὰ τὸ ἐπτάνιον 9, διὰ τὸ δεκατριάνιον 802, διὰ τὸ εἰκοσάνιον 366319, ἐνῶ διὰ τὸ ἑβδομηκοντάνιον τρισεκατομμύρια!

2. Προέλευσις. Οί κεκορεσμένοι υδρογονάνθρακες είναι λίαν διαδεδομένοι εις τήν Φύσιν. Τά πρώτα μέλη αὐτῶν ἐκλύονται ἀπό ρωγμάς τοῦ ἐδάφους πλησίον πετρελαιοπηγῶν, ὡς «φυσιᾶ ἀέρια», καθὼς καί εις τὰ ἀνθρακωρυχεῖα. Σχηματίζονται ἐπίσης κατὰ τήν ξηράν ἀπόσταξιν τῶν ξύλων καί τῶν λιθανθράκων.

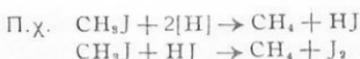
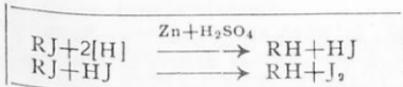
Τά μέσα καί τὰ ἀνώτερα μέλη τῆς ὁμολόγου αὐτῆς σειρᾶς ἀποτελοῦν τὸ κύριον συστατικόν τῶν πετρελαίων, ἰδίως τῶν ἀμερικανικῆς προελεύσεως, ὡς ἐπίσης καί τινῶν ὀρυκτῶν, ὡς εἶναι ὁ **ὄζοκηρίτης**.

3. Γενικαὶ μέθοδοι παρασκευῆς. Οί κεκορεσμένοι υδρογονάνθρακες σχηματίζονται κατὰ τήν ξηράν ἀπόσταξιν διαφόρων φυτικῶν ὑλῶν, ὡς π.χ. ξύλων, λιγνιτῶν, λιθανθράκων κ.ἄ. Τὸ μεθάνιον, ὡς καί μέσοι τινές υδρογονάνθρακες, ἀποτελοῦντες ἐν μίγματι τήν βενζίνην, παρασκευάζονται σήμερον συνθετικῶς εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα, διὰ τήν κάλυψιν τῶν διαρκῶς αὐξανόμενων ἀναγκῶν τοῦ ἀνθρώπου εἰς καύσιμα.

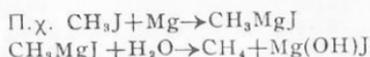
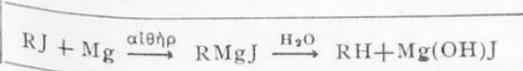
Ἐπειδὴ ὁμως οἱ ὡς ἄνω λαμβανόμενοι υδρογονάνθρακες, ὡς καί οἱ ἐν τῇ Φύσει ἀπαντώμενοι, εὐρίσκονται ὑπὸ μορφήν μιγμάτων δυσκόλως διαχωριζομένων, ἐάν θέλωμεν νὰ ἔχωμεν ἐν μέλος τῆς σειρᾶς εἰς καθαρὰν κατάστασιν, τὸ παρασκευάζομεν συνθετικῶς, ἐφαρμόζοντες μίαν τῶν ἀκολουθῶν γενικῶν μεθόδων :

Α' Ἐκ τῶν ἀλκυλαλογονιδίων :

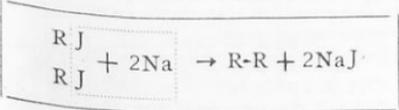
1. Δι' ἀναγωγῆς με H_2 ἢ υδρογόνον ἐν τῷ γενῶσθαι :



2. Δι' ἐπιδράσεως μαγνησίου, ἐντὸς διαλύματος αἰθέρος, ὅποτε σχηματίζονται **ὀργανομαγνησιακαὶ ἐνώσεις** καί ὑδρολύσεως αὐτῶν (μέθοδος Grignard).



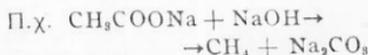
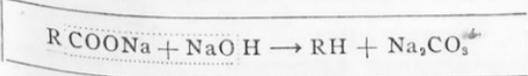
3. Δι' ἐπιδράσεως μεταλλικοῦ νατρίου (μέθοδος Wurtz).



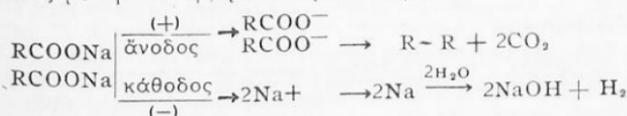
Διὰ τῶν δύο πρώτων μεθόδων λαμβάνονται υδρογονάνθρακες με ἴσον ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθρακος, πρὸς τὸν τοῦ ἀλκυλαλογονιδίου, ἐνῶ διὰ τῆς τρίτης με μεγαλύτερον.

Β' Ἐκ τῶν ἀλάτων τῶν μονοκαρβονικῶν ὀξέων :

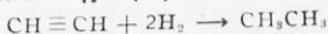
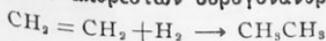
1. Διὰ θερμάνσεως με καυστικόν νάτριον, ὅποτε λαμβάνονται υδρογονάνθρακες, με ἓνα ἄτομον ἀνθρακος ὀλιγώτερον τοῦ χρησιμοποιηθέντος ἄλατος :



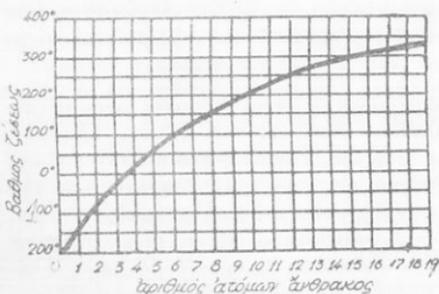
2. Δι' ἠλεκτρολύσεως αὐτῶν (μέθοδος Kolbe). Οὕτω λαμβάνονται ἀποκλειστικῶς υδρογονάνθρακες με ἄρτιον ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθρακος.



Γ' Ἐκ τῶν ἀκορέστων υδρογονανθράκων διὰ καταλυτικῆς υδρογνώσεως :



4. Γενικαί ιδιότητες. Φυσικά: Τὰ τέσσαρα πρώτα μέλη είναι αέρια, μέχρι το του δεκαπεντανίου είναι υγρά, τὰ δὲ ἀνώτερα στερεά. Είναι σώματα ἀχρῶα καὶ ἀοσμὴν πλὴν τῶν μέσων μελῶν, τὰ ὅποια ἔχουν ὁσμὴν βενζίνης. Οἱ ὑδρογονάνθρακες εἶναι ἐλαφρότεροι τοῦ ὕδατος καὶ ἀδιάλυτοι εἰς αὐτό, ἐκτός τῶν πρώτων μελῶν, τὰ ὅποια



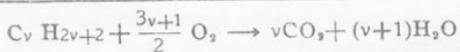
Σχ. 14.

Γενικῶς ὅμως αἱ φυσικαὶ σταθεραὶ ἐξαρτῶνται καὶ ἐκ τῆς μορφῆς τῆς ἀλύσεως τῶν ἀτόμων ἀνθράκος. Οὕτω, οἱ ἔχοντες διακλαδουμένην ἄλυσιν ἐμφανίζουν χαμηλότερον βαθμὸν ζέσεως ἀπὸ τοὺς ἔχοντας εὐθεῖαν ἄλυσιν με ἴσον ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθράκος.

Ἀημικά. 1. Είναι σώματα σχετικῶς ἀδρανῆ, δι' αὐτό καὶ ἐκλήθησαν παραφίναι. Ἡ ἀδράνεια χαρακτηρίζει περισσότερο τοὺς ἔχοντας εὐθεῖαν ἄλυσιν ἀτόμων ἀνθράκος, ἐνῶ οἱ με διακλαδουμένην τοιαύτην ἐμφανίζουν μεγαλύτεραν δραστικότητα.

Γενικῶς ὅμως, αἱ παλαιότεραι ἀπόψεις περὶ πλήρους ἀδρανείας τῶν παραφινῶν ἀπεδείχθησαν ἐσφαλμένοι, διότι, ὑπὸ καταλλήλους συνθήκας, εἶναι δυνατόν νὰ δῶσιν μερικὰς ἀντιδράσεις με εἰάφορα προϊόντα.

2. Καίονται, θερμαινόμενοι εἰς τὸν ἀέρα, με φλόγα μᾶλλον ἀλαμπῆ, πρὸς H_2O καὶ CO_2 , ὑπὸ σύγχρονον ἔκλυσιν θερμότητος (καύσιμα μέσα).

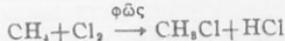


Εἰς περιωρισμένον χῶρον θερμαινόμενοι ἀπανθρακούνται παρέχοντες αἰθάλη.

3. Ὄξειδούνται δυσκόλως ἐν συγκρίσει πρὸς τοὺς ἀκορεστοὺς ὑδρογονάνθρακας. Ἰδιαιτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ ὀξείδωσις αὐτῶν ὑπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ὀξυγόνου, εἰς θερμοκρασίαν 100—160° C. Κατ' αὐτὴν λαμβάνεται μίγμα ὀργανικῶν ὀξέων, ἀναλόγων πρὸς τὰ περιεχόμενα εἰς τὰ λίπη καὶ τὰ ἔλαια. Ἡ μέθοδος αὕτη, ἐξελισσομένη εἰς βιομηχανικὴν, θά μᾶς δώσῃ εἰς μέλλον τὴν δυνατότητα παρασκευῆς λιπῶν καὶ ἐλαίων ἀπὸ πετρέλαια.

4. Δίδουν προϊόντα ἀντικατάστασεως. Είναι δηλαδὴ δυνατόν ἐν ἡ περισσοτέροις ἄτομα ὑδρογόνου νὰ ἀντικατασταθοῦν ὑπὸ ἄλλων ἀτόμων ἢ ριζῶν, με ἀποτέλεσμα νὰ ἐπιτυγχάνεται :

α. Ἀλογόνωσις, δηλαδὴ ἀντικατάστασις ὑδρογόνου ὑπὸ ἀλογόνου (Cl ἢ Br) ὡς



Ἡ ἐπίδρασις τῶν ἀλογόνων ἐπὶ τῶν παραφινῶν γίνεται με διάφορα δι' ἕκαστον ἀποτελέσματα. Οὕτω ἡ ἐπίδρασις τοῦ χλωρίου λαμβάνει, παρουσία φωτός, τὴν μορφήν ἀλυσιῶτης ἀντιδράσεως ὅποια φθάσει μέχρι πλήρους ἀντικατάστασεως τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου, σχηματιζομένου μίγματος χλωροπαραγῶν. Ὁμαλῶτερα χωρεῖ ἡ βρωμίωσις. Ἡ ἐπίδρασις τοῦ φθορίου ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα, λόγω τῆς δραστικότητος αὐτοῦ, τὴν ἀπανθράκωσιν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Τὸ ἴδιον τέλος δὲν ἀντικαθίσταται ὑπὸ ὑδρογονάνθρακων.

β. Νίτρωσις, δηλ. ἀντικατάστασις ὑδρογόνου ὑπὸ νιτροομάδος ($-NO_2$). Αὕτη ἐπιτυγχάνεται δι' ἐπίδρασεως πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, παρουσία πυκνοῦ H_2SO_4 ἀφυδατικοῦ.



Αἱ παραφίναι νιτροῦνται λίαν δυσκόλως, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τοὺς ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακας ἢ δὲ ἀντίδρασις οὐδεμίαν ἔχει πρακτικὴν ἐφαρμογήν.

γ. **Σουλφωσις** (ή σουλφούρωσις), δηλ. αντικατάστασις ενός ατόμου υδρογόνου υπό της σουλφονικής ομάδος ($-SO_3H$). Αυτή επιτυγχάνεται δι' επίδρασεως πυκνού H_2SO_4 .

Τα πρώτα μέλη των παραφινών δεν σουλφούνται, ενώ από του ξανίου και άνω η αντίδρασις γίνεται με μικράν σχετικώς απόδοσιν, εν αντιθέσει προς τους αρωματικούς υδρογονάνθρακας. Η αντίδρασις αὕτη εὐρίσκει πρακτικὴν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν παρασκευὴν ἀπορρυπαντικῶν ὀλῶν, δυναμένων νὰ ἀντικαταστήσουν εἰς πολλὰς περιπτώσεις τοὺς κοινοὺς σάπωνας, τοὺς λαμβανομένους ἐκ τῶν ἐλαίων, τὰ ὁποῖα θὰ ἠδύναντο, διὰ καταλλήλου ἐπεξεργασίας, νὰ καταστοῦν βρώσιμα.

5. **Πυρολύονται.** Ἦτοι θερμαινόμενοι ἀπουσία ἀέρος, εἰς θερμοκρασίαν $350-500^\circ C$ ἀποσπνιθένται. Αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις εἶναι ἐξαιρετικῶς πολύπλοκοι καὶ ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς θερμοκρασίας, τῆς πίεσεως, τῶν καταλυτῶν ὡς καὶ ἐκ τοῦ εἶδους τῶν υδρογονανθράκων. Κυρίως ὁμως κατὰ τὴν πυρόλυσιν χωροῦν ἐκ παραλλήλου δύο φαινόμενα.

α) **Διάσπασις** (σχάσις τῶν ἀνθρακικῶν ἀλύσεων), κατὰ τὴν ὁποίαν λαμβάνονται μίγματα κεκορεσμένων καὶ ἀκορέστων υδρογονανθράκων με βραχυτέραν ἄλυσιν (βλ. βενζίνη ἐκ πυρολύσεως).

β) **Ἀφυδρογόνωσις**, κατὰ τὴν ὁποίαν λαμβάνονται ἀκορεστοὶ υδρογονάνθρακες καὶ υδρογόνον.

Συγχρόνως πρὸς τὰ ἀνωτέρω φαινόμενα λαμβάνει χώραν καὶ μετατροπὴ υδρογονανθράκων εἰς ἰσομερεῖς τῶν με διακλαδισμένην ἄλυσιν (**ἰσομερείωσις**), ὡς καὶ μετατροπὴ υδρογονανθράκων τινῶν, κυρίως ἑξανίων καὶ ἑπτανίων, εἰς κυκλικούς τοιοῦτους (**κυκλοποίησης**).

5. **Χρήσις.** Ἐκ τῶν πολυαριθμῶν ἐφαρμογῶν τὰς ὁποίας ἔχουν οἱ κεκορεσμένοι υδρογονάνθρακες, μεμονωμένοι ἢ ὑπὸ μορφήν μιγμάτων, κυριώτεροι εἶναι αἱ κατωτέρω: Χρησιμοποιοῦνται: α) ὡς καύσιμος, φωτιστικὴ καὶ κινητήριος ὕλη (ἀκάθαρτον καὶ φωτιστικὸν πετρέλαιον, βενζίνη, μαζούτ, φυσικὰ ἀέρια, φωτᾶέριον).

β) ὡς πρώτη ὕλη διὰ τὴν χημικὴν βιομηχανίαν, χάρις εἰς τὴν δυνατότητα μετατροπῆς αὐτῶν εἰς ἀκορέστους υδρογονάνθρακας καὶ ἐν μέρει εἰς κυκλικούς.

γ) ὡς λιπαντικὰ ἔλαια (ὄρυκτέλαια).

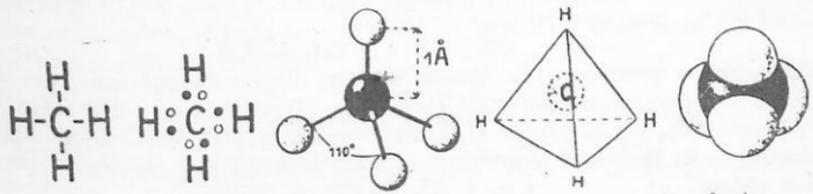
δ) διὰ τὴν παρασκευὴν αἰθάλης, δι' ἀτελοῦς καύσεως αὐτῶν.

ε) διὰ τὴν παρασκευὴν βαζελίνης, παραφίνης καὶ ἀσφάλτου, χρησιμοποιουμένων ἀντιτοίχως εἰς τὴν φαρμακευτικὴν, τὴν παρασκευὴν κηρίων καὶ ἐπίστρωσιν ὁδῶν.

στ) ὡς διαλυτικὰ μέσα, διὰ τὴν παρασκευὴν ἀπορρυπαντικῶν, γεωργικῶν φαρμάκων καὶ ἄλλων προϊόντων.

3. Μεθάνιον

Εἶναι ἡ ἀπλουστάτη ὀργανικὴ ἔνωσις καὶ τὸ πρῶτον μέλος τῆς σειρᾶς τῶν κεκορεσμένων υδρογονανθράκων, περὶ τῆς συντάξεως καὶ τῆς στερεοχημείας τοῦ ὁποίου ὠμίλησαμεν ἤδη εἰς τὸ γενικὸν μέρος (σελ. 19).



Σχ. 15. Συντακτικός, ηλεκτρονικός καὶ στερεοχημικὸς τύποι τοῦ μεθανίου.

Προέλευσις. Ἀποτελεῖ τὸ κύριον συστατικὸν τῆ γαιαερίου ἢ φυσικοῦ ἀερίου, τὸ ὁποῖον εἶναι μίγμα διαφόρων καυσίμων ἀερίων καὶ ἐκλύεται ἀπὸ ρωγμὰς τοῦ ἐδάφους, κυρίως πλησίον πετρελαιοπηγῶν. Εὐρίσκεται ἐν διαλύσει καὶ ἐντὸς τῶν πετρελαίων.

Ἀποτελεῖ κύριον συστατικὸν τῶν ἐντὸς τῶν ἀνθρακωρυχείων ἐκλυομένων ἀερίων

(grisu). Τα αέρια ταύτα προκαλοῦν συχνὰς ἐκρήξεις ἐντὸς τῶν ἀνθρακωρυχείων ὀφειλομένης εἰς τὴν ἀνάφλεξιν τοῦ μεθανίου, τὸ ὁποῖον, ὑπὸ ὠρισμένης ἀναλογίας ἀποτελεῖ μετὰ τοῦ ἀέρος ἐκρηκτικὰ μίγματα.

Ἐναφυσᾶται εἰς τὰ ἔλη, προερχόμενον ἐκ τῆς σήψεως τῆς κυτταρίνης, εἰς τὰ ὁποῖα καὶ ἀνεκαλύφθη τὸ 1788 ὑπὸ τοῦ Volta, ὀνομασθὲν οὕτω ἔλειογενὲς αἲριον.

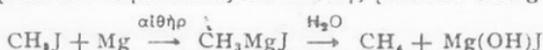
Μὲ ἀνάλογον βωκτηριακὴν ζύμωσιν κυτταρινούχων τροφῶν σχηματίζεται εἰς τὰ ἔντερα τοῦ ἀνθρώπου.

Σχηματίζεται τέλος, κατὰ τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν ξύλων, λιθανθράκων καὶ διαφόρων ὀργανικῶν ἐνώσεων.

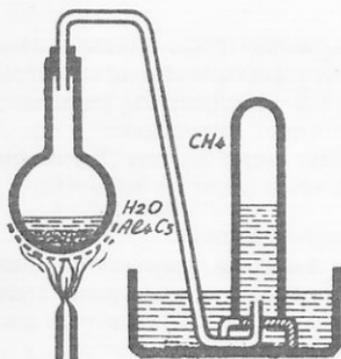
Παρασκευαί. — Ἐργαστηριακῶς : 1. Κατὰ τὰς γενικὰς μεθόδους παρασκευῆς τῶν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων (σελ. 31). Ἐξ αὐτῶν ἡ συνηθέστερον χρησιμοποιουμένη μέθοδος συνίσταται εἰς τὴν θέρμανσιν ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ νατρασβέστου (μίγμα NaOH καὶ CaO).



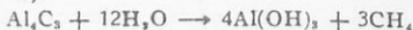
Λίαν καθαρὸν μεθάνιον παρασκευάζεται διὰ τῆς μεθόδου Grignard.



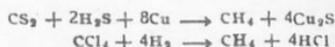
2. Ἐκ τῶν πολυαριθμῶν ἄλλων εἰδικῶν μεθόδων, διὰ τῶν ὁποίων εἶναι δυνατόν νὰ παρασκευασθῇ τὸ μεθάνιον εἰς τὸ ἐργαστήριον, εὐκολωτέρα εἶναι ἡ διάσπασις τοῦ ἀνθρακαργιλίου, ὑπὸ θερμοῦ ὕδατος ἢ ἕραιων ὀξέων (σχ. 16).



Σχ. 16.



Ὁ Berthelot παρεσκεύασεν μεθάνιον διὰ διαβίβασις ὀρθοθειοῦ καὶ αἰθῶν διθειάνθρακος ὑπεράνω ἐρυθροπυρωθέντος χαλκοῦ ὡς καὶ δυνάναγωγῆς τοῦ τετραχλωράνθρακος



Βιομηχανικῶς: Λαμβάνεται α) ἐκ τῶν φυσικῶν αερίων, τὰ ὁποῖα ἐκλύονται ἐκ τοῦ ἐδάφους, β) κατὰ τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν τῶν λιθανθράκων, ὁπότε σχηματίζεται φωταέριον, περιέχον ἄνω τῶν 30% μεθάνιον. Παρασκευάζεται ὁμοίως καὶ συνθετικῶς διὰ τῶν ἀκολουθῶν μεθόδων:

1. Δι' ἀπ' εὐθείας ἐνώσεως ἀνθρακος καὶ ὑδρογόνου, εἰς θερμοκρασίαν ἄνωτέραν τῶν 1000°C. Ἡ ἀπόδοσις τῆς μεθόδου ταύτης εἶναι μικρά, διότι ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀμφίδρομος :



2. Διὰ θέρμανσεως ὕδατος (μίγμα ἴσων ὀγκων CO καὶ H₂), ἐμπλουτισθέντος μὲ H₂, εἰς 300°C, παρουσίᾳ Ni ὡς καταλύτου :



Ἰδιότητες. — **Φυσικαί.** Εἶναι αἲριον, ἄχρουν, ἄοσμον ἐλαφρότερον τοῦ ἀέρος ($d = \frac{16}{32}$), δυσκόλως ὑγροποιούμενον (-164° C). Εἶναι ἐλάχιστα διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ (1 ὄγκος CH₄ εἰς 16 ὄγκους H₂O) καὶ περισσότερον εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες.

Χημικαί. — 1. Καίεται θερμαινόμενον εἰς τὸν ἀέρα, μὲ ἀλαμπὴ ἀλλὰ λίαν θερμαντικὴν φλόγα :

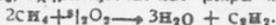


Μετὰ τοῦ ὀξυγόνου ἢ τοῦ ἀέρος σχηματίζει ἐκρηκτικὰ μίγματα. Ἡ θερμοκρασία ἀναφλέξεώς του εἶναι σχετικῶς ὕψηλὴ (667° C).

Ἐὰν τὸ ὀξυγόνο δὲν ἐπαρκεῖ διὰ τὴν πλήρη καύσιν τοῦ μεθανίου, καίεται μὲν τὸ ὑδρογόνο αὐτοῦ πρὸς ὕδωρ, παραμένει δὲ ὁ ἀνθραξ ὑπὸ μορφὴν λεπτοτάτης κόνεως, τῆς αἰθάλης (ἀπανθράκωσις) :



Κατὰ τὴν ἀτελεῖ καύσιν τοῦ CH₄, σχηματίζονται καὶ μικρὰ ποσὰ ἀκετυλενίου (C₂H₂) :



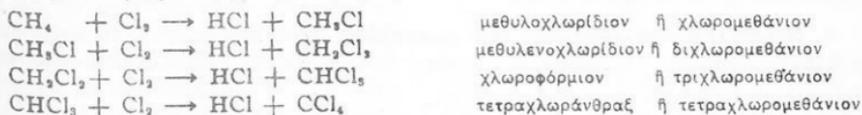
2. **Ώξειδούται** υπό των ύδρατιμών εις τούς 1000° C, παρουσιάζει Ni ως καταλύτου πρὸς CO καὶ CO₂. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἀποτελεῖ μέθοδον παρασκευῆς H₂ καὶ CO.



Ώξειδούται ἐπίσης ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος, ὑπὸ πίεσιν 200 Atm καὶ θερμοκρασίαν 350° C. Ἀναλόγως τῆς φύσεως τῶν χρησιμοποιουμένων καταλυτῶν, λαμβάνεται μεθανόλη ἢ φορμαλδεϋδη (μεθανάλη) :



3. **Δίδει προϊόντα ἀντικαταστάσεως με χλώριον.** Εἰς τὸ σκότος τὸ χλώριον δὲν ἐπιδρᾷ ἐπὶ τοῦ μεθανίου. Παρουσιάζει ὅμως φωτὸς λαμβάνει χώραν ἀλυσωτῆ ἀντίδρασις, κατὰ τὴν ὁποίαν ἀντικαθίστανται διαδοχικῶς ἄτομα ὑδρογόνου ὑπὸ χλωρίου, σχηματιζομένου μίγματος χλωροπαραγῶγων :



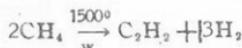
Εἰς ἀπλετον ἡλιακὸν φῶς ἢ ἀντίδρατις εἶναι βίαια καὶ ἀποβάλλεται ἄνθραξ ὑπὸ μορφήν αἰθάλης :



4. **Θερμαινόμενον, ἀπουσία ἀέρος,** ἄρχεται διασπώμενον μερικῶς εἰς ἄνθρακα καὶ ὑδρογόνον μόνον ἄνω τῶν 600° C. Ἄνω τῶν 1000° C διασπᾶται πλήρως :



Εἰς τούς 1500°C σχηματίζει ἀκετυλένιον ἐν μίγματι με ἄλλα προϊόντα. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη, διὰ χρησιμοποίησεως καταλλήλων καταλυτῶν, δύναται νὰ ἐξῆ ἀπόδοσιν εἰς C₂H₂, 40—60 %.



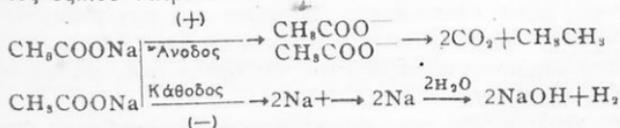
Χρήσεις. Ὡς καταφαίνεται ἐκ τῶν ἀνωτέρω χημικῶν τοῦ ἰδιότητων, τὸ μεθάνιον εἶναι σπουδαιότητος βιομηχανικῆς σημασίας. Οὕτω χρησιμοποιεῖται :

α) Ὡς καύσιμον ἀέριον ὑπὸ τὴν μορφήν φυσικοῦ ἀερίου ἢ φωταερίου ἢ ξυλαερίου ἢ καὶ καθαρὸν ὡς ἔχει. β) Διὰ τὴν παραγωγὴν αἰθάλης, ἢ ὁποία εὐρίσκει ἐφαρμογὴν εἰς τὴν παρασκευὴν σινικῆς καὶ τυπογραφικῆς μελάνης, χρωμάτων, carbone, προστιθεμένη δὲ εἰς τὸ καουτσούκ, προσδίδει εἰς αὐτὸ μέλαν χρῶμα κλπ. γ) Διὰ τὴν παρασκευὴν ἀκετυλενίου, ὑδρογόνου, ὕδραερίου, διαφόρων χλωροπαραγῶγων ὡς καὶ τοῦ Freon (CF₂Cl₂) τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται εἰς τὰς ψυκτικὰς μηχανάς.

4. Αἰθάνιον

Πρόελευσις. Τὸ δεύτερον μέλος τῆς σειρᾶς τῶν παραφινῶν, τὸ αἰθάνιον, εἶναι πολὺ ὀλιγώτερον διαδεδομένον εἰς τὴν φύσιν ἀπὸ τὸ μεθάνιον. Εὐρίσκεται ἐν διαλύσει ἐντὸς τῶν πετρελαίων καὶ ἀποτελεῖ δευτερεῖον συστατικὸν τοῦ **γαϊαερίου**, περιεχόμενον εἰς ἀναλογίαν 5—10% (ἐναντι 90% τοῦ CH₄). Σχηματίζεται ἐπίσης κατὰ τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν τῶν λιθανθράκων καὶ διαφόρων ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Παρασκευαί. Παρασκευάζεται κατὰ τὰς γενικὰς μεθόδους (σελ. 31), ὅπως π.χ. ἐκ τοῦ μεθυλοϊωδίδιου (CH₃I) διὰ τῆς μεθόδου Wurtz, κυρίως ὅμως δι' ἡλεκτρολύσεως διαλύματος ὀξέου νατρίου :



Ἰδιότητες. Εἶναι ἀέριον ἄχρουν, ἄοσμον, βαρύτερον κατὰ τι τοῦ ἀέρος (d=39/20) ὀργανοποιεῖται εὐκόλως τοῦ μεθανίου καὶ εἶναι ἐλάχιστον διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ.

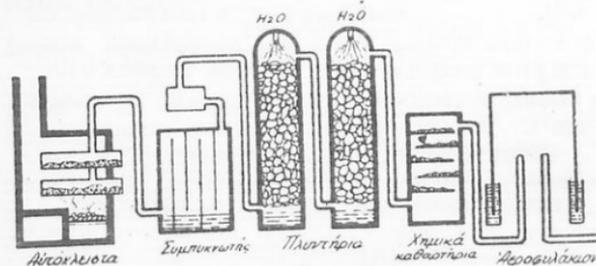
Εἶναι καύσιμον ἀέριον, καίμενον με φλόγα ἄσθενῶς φωτιστικὴν, δίδει ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως με χλώριον, θερμαινόμενον δέ, ἀπουσία ἀέρος καὶ παρουσιάζει καταλυτῶν, ἀφυδρογονοῦται πρὸς αἰθυλένιον. Χρησιμοποιεῖται ὡς καύσιμον καὶ ὡς ψυκτικὸν μέσον.

5. Φωταέριον

Τὸ φωταέριον εἶναι μίγμα ἀερίων, λαμβανόμενον κατὰ τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν τῶν λιθανθράκων, δηλαδὴ διὰ θερμάνσεως αὐτῶν ἀπουσίᾳ ἀέρος, ἐντὸς πηλίνων ἢ χυτοσιδηρῶν δοχείων, εἰς θερμοκρασίαν 1200°—1300° C.

Ἄλλοτε, ἡ ξηρὰ ἀπόσταξις τῶν λιθανθράκων ἐγένετο ἀποκλειστικῶς διὰ τὴν παρασκευὴν φωταερίου καὶ ὡς παραπροϊόντα ἐλαμβάνοντο τὸ κῶκ, ἡ λιθανθρακόπισσα καὶ ἡ ἀμμωνία. Σήμερον ὁμως γίνεται κυρίως διὰ τὴν παράλαβὴν τοῦ καλουμένου μεταλλουργικοῦ κῶκ, ἐνῶ συγχρόνως ἠυξήθη σημαντικῶς καὶ ἡ σπουδαιότης τῆς λαμβανομένης λιθανθρακόπισσης.

1. Παράσκευὴ καὶ κάθαρσις τοῦ φωταερίου. Κατὰ τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν τῶν λιθανθράκων, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας, οὗτοι ἀποσυντίθενται καὶ λαμβάνονται τὰ ἑξῆς προϊόντα :



Σχ. 17

α) Τὸ κῶκ. Τοῦτο εἶναι ἄμορφος ἄνθραξ, παραμένων ὡς ὑπόλειμμα εἰς τὸ δοχεῖον τῆς ἀποστάξεως (ἀποστακτήρα).

Ἐπιπροσθέτως τοῦ εἶδους τῶν λιθανθράκων λαμβάνονται δύο τύποι κῶκ : α) Τὸ **μεταλλουργικὸν κῶκ**, τὸ ὁποῖον εἶναι συμπαγές, δύστηκτον καὶ χρησιμοποιεῖται

ὡς ἀναγωγικὸν εἰς τὴν μεταλλουργίαν, καὶ β) τὸ πορῶδες κῶκ, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται ὡς καύσιμον. Τὸ κῶκ χρησιμοποιεῖται ἐπίσης πρὸς παρασκευὴν ἀνθρακασβεστίου, ἐκ τοῦ ὁποίου λαμβάνεται ἀκετυλένιον, ἀσβεστοκυαναμίδη κ.ἄ. (βλ. σελ. 49).

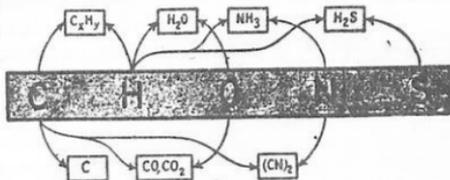


β) Τὸ ἀκάθαρτον φωταέριον. Εἶναι μίγμα διαφόρων πηκτικῶν προϊόντων, δευτερογενῶν, δηλαδὴ προϊόντων τὰ ὅποια δὲν ὑπῆρχον ἀρχικῶς εἰς τὸν ἀποσταζόμενον λιθανθράκα, ἀλλὰ ἐσηματίσθησαν ἀπὸ τὰ προϊόντα τῆς διασπάσεως αὐτοῦ, τῆ ἐπεργείας τῆς θερμότητος. Τὸ ἀκάθαρτον φωταέριον περιέχει ἀφ' ἑνὸς μὲν πολυτίμους προσμίξεις, τὰς ὁποίας πρέπει νὰ παραλάβωμεν (λιθανθρακόπισσα, ἀμμωνία, κυανιοῦχοι ἐνώσεις), ἀφ' ἑτέρου δὲ ἄλλας ἐπιβλαβεῖς, ἀπὸ τὰς ὁποίας πρέπει νὰ ἀπαλλαγῶμεν (τὸ δύσοσμον ὑδρόθειον). Πρὸς τοῦτο ὑποβάλλεται εἰς φυσικὴν καὶ χημικὴν κάθαρσιν (σχ. 17).

Α') Φυσικὴ κάθαρσις. Τὸ πρῶτον στάδιον αὐτῆς περιλαμβάνει τὴν ψύξιν τοῦ ἀκαθάρτου φωταερίου. Κατ' αὐτὴν παραμένει ὑγρὸν, ἀποτελούμενον ἀπὸ δύο σιβάδας : τὴν ἀνωτέραν, ἡ ὁποία εἶναι ὑδαρῆς καὶ ἄνευ ἐνδιαφέροντος καὶ τὴν κατωτέραν, ἡ ὁποία εἶναι μέλαν ὑγρὸν, ἐλαιώδες καὶ παχύρρευστον, ἢ **λιθανθρακόπισσα** ἢ ἀπλῶς **πίσσα**. Αὕτη ὁποτελεῖ τὴν σπουδαιότεραν καὶ σχεδὸν μοναδικὴν πηγὴν, ἐκ τῆς ὁποίας λαμβάνονται αἱ ἐνώσεις τῆς ἀρωματικῆς σειρᾶς, ὡς π.χ. βενζόλιον, τολουόλιον, ναφθαλίλιον κ.ἄ.

Τὸ δεύτερον στάδιον τῆς φυσικῆς καθάρσεως περιλαμβάνει τὴν ἐκπλυσιν τοῦ ἀκαθάρτου φωταερίου δι' ὕδατος. Τὸ φωταέριον διοχετεύεται διὰ πύργου, πλήρους πορώδους ὕλικου, ἐκ τῆς κορυφῆς τοῦ ὁποίου καταιορίζεται ὕδωρ, τὸ ὁποῖον διαλύει τὴν ἀμμωνίαν, λαμβανομένην τῶν **ἀμμωνιακῶν ὑδάτων**. Ἐξ αὐτῶν, διὰ προσθήκης Ca(OH)_2 καὶ ἀποστάξεως, λαμβάνεται ἡ ἀέριος ἀμμωνία. Αὕτη συνήθως διαβιβάζεται ἐντὸς ἀραιοῦ διαλύματος H_2SO_4 κατὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ ὁποίου παραλαμβάνεται θεικὸν ἀμμώνιον, χρησιμοποιούμενον ὡς λίπασμα.

Β') Χημική κάθαρσις. Το φωταέριον, μετά την διά ψύξεως απομάκρυναν της πίσσης και την δι' έκπλύσεως απομάκρυνσιν της άμμωνίας, διοχετεύεται έντός δοχείων, τά όποια περιέχουν ειδικήν καθαρτήριον μάζαν, της όποιας κύριον συστατικόν είναι ένυδρα όξειδία του σιδήρου. Το δύσοσμον υδρόθειον άντιδρᾷ με αυτά, σχηματιζομένου θειούχου σιδήρου, ένω άί ένώσεις του κυανίου παρέχουν κυανούν του Βερολίνου. Τοúτο χρησιμοποιείται διά την παρασκευήν άπλων και συμπλόκων αλάτων του υδροκυανίου, τά όποια εύρισκουν εφαρμογήν εις την μεταλλουργίαν του χρυσοϋ, εις διαφόρους έπιμεταλλώσεις και άλλαχού.



Σχ. 18. Σχηματική παράστασις σχηματισμού των προϊόντων της ξηράς άποστάξεως των λιθανθράκων, εκ των περιεχομένων εις αύτους στοιχείων.

Τό ως άνω καθαρισθέν φωταέριον συλλέγεται εις μεγάλα άεριοφυλάκια, όπόθεν, υπό πίεσιν όλίγον μεγαλυτέραν της άτμοσφαιρικής, διοχετεύεται εις την κατανάλωσιν. Κατά την ξηράν άπόσταξιν 100 Kgr λιθανθράκων λαμβάνονται 22 - 23 m³ φωταερίου, 4 Kgr πίσσης, 60 - 70 Kgr κώκ και 1 Kgr (NH₄)₂SO₄.

2. Σύστασις του φωταερίου. Αύτη ποικίλλει αναλόγως του είδους των άποσταζομένων άνθράκων ως και των συνθηκών της άποστάξεως, είναι δέ κατά μέσον όρον ή ακόλουθος επί τοίς εκατόν κατ' όγκον :

Υδρογόνον	48—49%	Άλλοι υδρογονάνθρακες	4—7%
Μεθάνιον	32—34%	Άζωτον	4%
Μονοξειδιον του άνθρακος	8—10%	Διοξειδιον του άνθρακος	1%

3. Ίδιότητες του φωταερίου. Είναι άεριον άχρουν, δύσοσμον, ελαφρότερον του άέρος (d = 0,42), άδιάλυτον εις τό ύδωρ και δηλητηριώδες, λόγω του περιεχομένου CO. Το φωταέριον, χάρις εις τά τρία πρώτα συστατικά του, είναι καύσιμον άεριον σημαντικής θερμαντικής αξίας : 1 m³ αύτου δίδει κατά την καύσιν περί τας 500 μεγάλας θερμίδας. Η φωτιστική ικανότης του φωταερίου όφείλεται εις την παρουσίαν άκετυλενίου, αιθυλενίου, ναφθαλινίου κ.ά. άκορέστων υδρογονανθράκων. Μίγματα φωταερίου με άέρα εις αναλογίαν 7—40%, είναι έκρηκτικά.

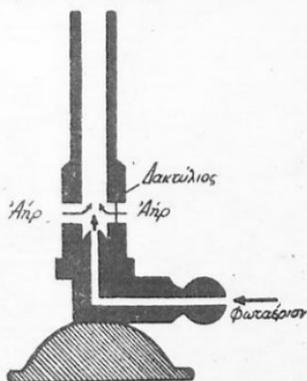
4. Χρήσεις φωταερίου. Σήμερον χρησιμοποιείται άποκλειστικώς ως καύσιμος ύλη εις τά μαγειρεία, θερμάστρες και εις τά έργαστήρια μέσω ειδικών λύχνων (Bunsen). Παλαιότερον έχρησιμοποιείτο και ως φωτιστικόν μέσον τη βοηθεία ειδικών λύχνων (λύχνος Auer), εις τούς όποιους ή θερμότης, ή έκλυομένη εκ της καύσεως του φωταερίου, θερμαίνει μέχρι λευκοπυρώσεως ειδικά πλέγματα, τά όποια φωτοβολούν.

6. Λύχνος Bunsen

Ότος χρησιμοποιείται διά την καύσιν του φωταερίου, καθώς και άλλων καυσίμων άερίων εις τά έργαστήρια. Αποτελείται από κυλινδρικόν μετάλλινον σωλήνα, εις την βάση του όπου εισάγεται, μέσω μικράς όπης, τό καύσιμον άεριον. Η βάση του σωλήνος φέρει δύο όπας εύρισκομένης έναντι άλλήλων, αι όποια είναι δυνατόν να κλείουν ή να άνοίγουν δι' ενός δακτυλλου περιστροφόμενου περί την βάση του σωλήνος και φέροντος δύο όπας εις τό αυτό όπας με τας όπας του σωλήνος.

Όταν διοχετεύσωμεν φωταέριον, τοúτο έξέρχεται διά της μικράς όπης με μεγάλην ταχύτητα, όποτε, έλαττωμένης της πίεσεως εις τόν χώρον αυτόν (άρχη Bernoulli) εισέρχεται άήρ εκ των πλευρικών όπών και αναμιγνύεται, έντός του σωλήνος, μετά του φωταερίου, ούτω, εις τό άνω μέρος του σωλήνος, ή καύσις του μίγματος είναι πλήρης και ή φλόξ θερμαντική και όχι φωτιστική.

Αντιθέτως, εάν αι πλευρικοί όποι είναι κλειστά, πράγμα τό όποιον επιτυγχάνεται διά καταλλήλου περιστροφής του έξωτερικού δακτυλλου, ή καύσις είναι άτέλής και ή φλόξ φωτιστική και όχι θερμαντική. Τοúτο συμβαίνει διότι, λόγω της άνεπαρκούς ποσότητος του άέρος, υπάρχουν έντός της φλογός λευκοπυρωμένα τεμάχια ένυδρου άνθρακος (αίθαλιζουσα φλόξ).

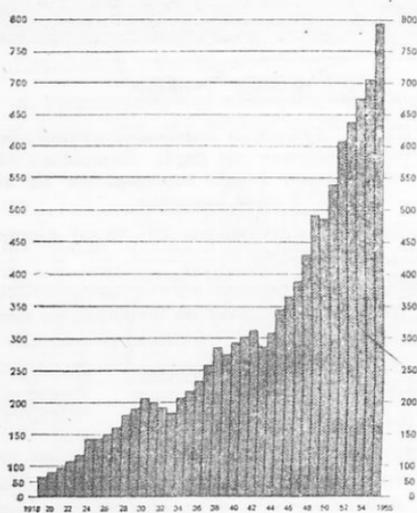


Σχ. 19. Λύχνος Bunsen.

7. Πετρέλαιον

Τὸ πετρέλαιον εἶναι ὀρυκτὸν ὑγρὸν, καύσιμον, ἀπὸ ἀπόψεως δὲ συστάσεως, διάλυμα ἀερίων καὶ στερεῶν ὑδρογονανθράκων, εἰς μίγμα ὑγρῶν τοιούτων.

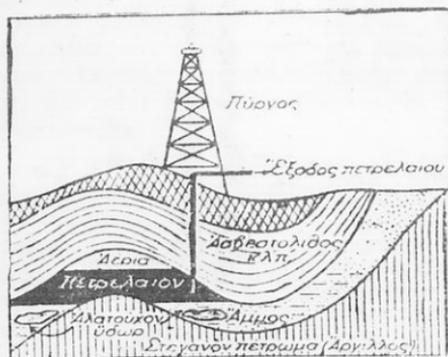
Τὸ πετρέλαιον ἦτο γνωστὸν ἀπὸ ἀρχαιοτάτων χρόνων, μὲ περιορισμένην ὄμως χρῆσιν. Μόλις τὸ 1850 ἀνευρέθη μέθοδος παραλαβῆς τοῦ φωτιστικοῦ πετρελαίου ἐκ τοῦ φυσικοῦ τοιούτου, τὸ δὲ 1859 ἠνοίχθη εἰς Πενσυλβανίαν τὸ πρῶτον φρέαρ πετρελαίου διὰ γεωτρήσεως. Ἐκτοτε, ἡ πρόοδος ἡ ὁποία ἐπηκολούθησεν ἦτο ταχεῖα. Ἡ παγκόσμιος πετρελαιοπαραγωγή ἀπὸ 67.000 τόννων τὸ 1860, ἔφθασε τὰ 650.000.000 τόννων τὸ 1932 καὶ σήμερον ἀνέρχεται εἰς 1.000.000.000 τόννους περίπου (σχ. 20).



Σχ. 20. Παραγωγή πετρελαίου 1918—1950

λαιοπηγαί, καίτοι δὲν ὕφισταται ἐντατικῶν ἐκμετάλλευσιν, ἀποδίδουν τὰ 15% τῆς παγκοσμίου παραγωγῆς. Εἰς τὴν **Εὐρώπην**, αἱ σπουδαιότεραι πετρελαιοπηγαὶ εὐρίσκονται εἰς τὴν Ρωσίαν, τὴν Ρουμανίαν καὶ κατὰ δευτερον λόγον εἰς Αὐστρίαν, Ἀλβανίαν κ.ά.

Εἰς τὴν **Ἑλλάδα**, παρ' ὅλον ὅτι ἡ διαμόρφωσις τῶν δυτικῶν ἄκτῶν τῆς παρούσας εἰς μεγάλην ἀναλογίαν πρὸς τὰς ἀντιστοιχὰς τῆς Ἑλλάδος ἀκτῶν, ὅπου ὑπάρχουν πετρελαιοπηγαὶ ἐν λειτουργίᾳ, αἱ μέχρι τοῦδε γενόμεναι γεωτρήσεις δὲν ἀπέδωσαν τὰ ἀναμενόμενα ἀποτελέσματα. Πηγαὶ ἀσφάλτου ὑπάρχουν εἰς τὴν Ζάκυνθον, ἄνευ ἰδιαιτερου ὄμως ἐνδιαφέροντος.



Σχ. 21. Σχηματικὴ παράστασις κοιτάσματος πετρελαίου.

ἐργαστηριακὰ δεδομένα, ὅπως ἡ παρασκευὴ τοῦ μεθανίου καὶ ἀκετυλενίου δι' ὑδρολίσεως ἀνθρακαργιλίου (Al_2C_3) καὶ ἀνθρακασβεστίου (CaC_2) ἀντιστοιχῶς. Ἡ ἀποψήμως αὕτη ἐγκατελείφθη, ὡς μὴ δυναμένη νὰ ἐξηγήσῃ τὴν παρουσίαν ἀζωτοῦ ἐν ἑνώσεσιν εἰς τὰ πετρέλαια καθὼς καὶ διάφορα ἄλλα δεδομένα.

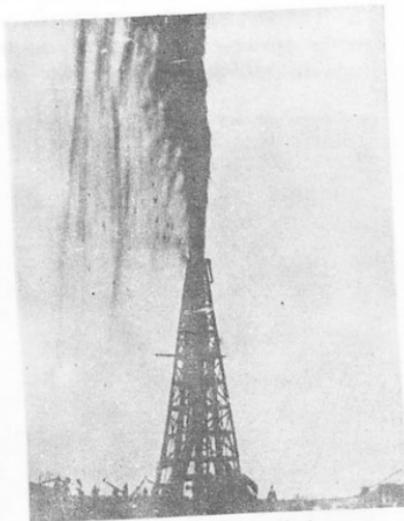
β) **Ἡ νεωτέρα θεωρία** (υπόσθηριχθεῖσα ὑπὸ τῶν Treibs, Potonie, Engler κ. ἄ.), ἡ ὁποία σήμερον εἶναι γενικῶς ἀποδεκτή, ἀνάγει τὸν σχηματισμὸν τῶν πετρελαίων εἰς ὀργανικὰς ὕλας φυτικῆς καὶ ζωικῆς προελεύσεως. Κατὰ τὴν θεωρίαν ταύτην, ἡ σπουδαιότερα πρώτη ὕλη, ἐκ τῆς ὁποίας προήλθον τὰ πετρέλαια, εἶναι τὸ **πλαγκτόν** (ἐκ τοῦ πλάζομαι=πλανῶμαι). Διὰ τοῦ ὅρου τούτου χαρακτηρίζεται τὸ σύνολον τῶν ζωικῶν καὶ φυτικῶν μικροοργανισμῶν, τῶν πλανομένων ἐντὸς τῶν θαλάσσιων, μέχρι βάρους 400μ. Λόγω διαφόρων γεωλογικῶν μεταβολῶν εἰς περιοχὰς τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ, ὅπου προϋπήρξαν θάλασσαί, τὸ πλαγκτόν καὶ ἄλλοι ὀργανισμοὶ ἐνεκλείσθησαν ἐντὸς τῆς γῆς καί, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ὑψηλῆς πίεσεως καὶ τῆς σχετικῶς ὑψηλῆς θερμοκρασίας (100—280°), τὰ συστατικὰ των—κυρίως λευκώματα, ὕδατάνθρακες καὶ λίπη—διεσπάρθησαν, σχηματισθέντων τῶν πετρελαίων. Ἡ διάφορος σύστασις τῶν πετρελαίων ἐξηγεῖται ἐκ τῶν διαφόρων συνθηκῶν, αἱ ὁποῖαι ἐπεκράτησαν κατὰ τὸν σχηματισμὸν των.

Ἐπεὶ τῆς θεωρίας ταύτης συνηγορεῖ τὸ γεγονός ὅτι ἐντὸς τῶν πετρελαίων διεπιστώθη ἡ παρουσία παραγῶγων, τόσον τῆς χρωστικῆς τῶν φυτῶν, τῆς χλωροφύλλης, ὅσον καὶ τῆς χρωστικῆς τοῦ αἵματος, τῆς αἰμίνης. Ἐξ ἄλλου, εἰς τὸν πυθμένα τῶν πετρελαιοπηγῶν ὑπάρχει ἀλατούχον ὕδωρ, ἔνδειξις προυπαρξέως θαλάσσης. Τέλος, ἀπεδείχθη πειραματικῶς, ὑπὸ τοῦ Engler, ὅτι τὰ λίπη, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ὑψηλῆς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως, παρέχουν πρότυπα παρόμοια πρὸς τὸ πετρέλαιον.

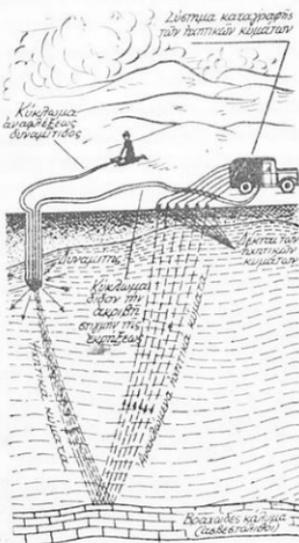
3. Ἀνίχνευσις. Ὑπάρχουν, κατ' ἀρχὴν, διάφοροι ἐπιφανειακοὶ ἔνδειξις ὑπάρ-

ξες πετρελαίου εἰς τὸ ὑπέδαφος, ὅπως π.χ. ἡ ὄψις τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἐδάφους, πηγαὶ ἄλμυρῶν ἢ θειούχων θερμῶν ὑδάτων, ἀναθρόσκοντα ἀέρια, ἀναβλύσεις πετρελαίου ἢ πίσεως κ. ἄ. Ἡ παρουσία πετρελαίου ὅμως δὲν ἀποκαλύπτεται πάντοτε οὕτω.

Ἡ ἀναζήτησις τῶν κοιτασμάτων τοῦ πετρελαίου γίνεται σήμερον, χάρις εἰς τὰς προόδους τῆς γεωφρετικῆς, μαγνητικῆς καὶ σεισμικῆς τεχνικῆς, δι' ἐπισημονικῶν μεθόδων, σθηριζομένων εἰς τὴν μεταβολὴν τῆς βαρύτητος, ἀνάκλασιν ἠχητικῶν κυμάτων ἐπὶ ὠρισμένων στρωμάτων τοῦ ὑπεδάφους (σεισμικὴ μέθοδος) κ. ἄ. (σχ. 23). Οὕτω, λαμβάνονται πολὺτιμοι πληροφοροὶ διὰ τὴν κατασκευὴν τοῦ ὑπεδάφους καὶ ἐξ αὐτῶν ἐξάγονται συμπέρασματα, περὶ τῆς ὑπάρξεως κοιτασμάτων. Διὰ τῶν μεθόδων αὐτῶν ὅμως ἐπιτυχάνεται ἀπλῶς ἢ ὑπόδειξις τῶν πλέον πιθανῶν θέσεων,



Σχ. 22. Πίδαξ πετρελαίου.

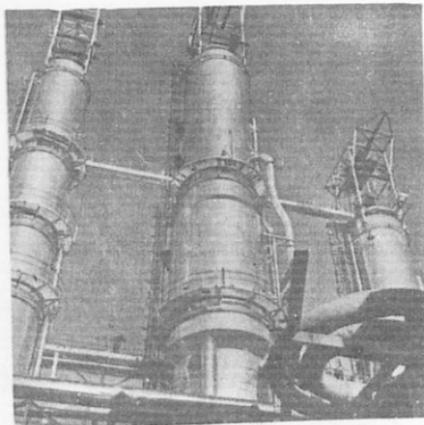


Σχ. 23. Ἀναζήτησις κοιτασμάτων πετρελαίου διὰ τῆς σεισμικῆς μεθόδου (δεξιὰ: τὸ ἰσοτιμικὸν τοῦ αὐτοκινήτου). Διὰ τῶν μεθόδων αὐτῶν ὅμως ἐπιτυχάνεται ἀπλῶς ἢ ὑπόδειξις τῶν πλέον πιθανῶν θέσεων,

δπου είναι δυνατόν νά εύρεθῆ πετρέλαιον. Ὁ μόνος ἀσφαλῆς τρόπος διὰ τὴν ἀνεύρεσιν πετρελαίων εἶναι ἡ ἐκτέλεσις γεωτρήσεων.

4. Ἐξαγωγή. Ἐντὸς τῆς γῆς τὰ κοιτάσματα τῶν πετρελαίων εὐρίσκονται συνήθως ἀνωθεν στρώματος ἀλατούχου ὕδατος, ἐνῶ ἀνωθεν τοῦ πετρελαίου εὐρίσκονται ἀέρια ὑπὸ πίεσιν (φυσικὸν ἀέριον).

Ἀπὸ τὰς πετρελαιοπηγὰς ἐξάγεται τὸ πετρέλαιον διὰ γεωτρήσεων ἐν εἴδει ἀρτεσιανῶν φρεάτων. Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις, τὸ πετρέλαιον, λόγω τῆς πίεσεως τῶν ὑπερκειμένων φυσικῶν ἀερίων, ἀναβλύζει ὑπὸ μορφῆν πίδακος, ὁ ὁποῖος πολλακτικῶς φθάνει τὸ ὕψος πολλῶν μέτρων (σχ. 22). Συνήθως ὁμως ἐξάγεται, δι' ἀντλήσεως ἢ εἰσπίεσεως ὕδατος καὶ ἀντλήσεως τοῦ ἐπιπλέοντος ἐπὶ τούτου, ὡς ἐλαφροτέρου, πετρελαίου.



Σχ. 24. Διυλιστήρια πετρελαίου : Μονὰς κλασματικῆς ἀποστάξεως.

5. Ἰδιότητες. Τὸ ἐκ τῆς γῆς ἐξερχόμενον ἀκάθαρτον πετρέλαιον (ἀργὸν πετρέλαιον) εἶναι ὑγρὸν κίτρινον ἕως καστανομέλαν, πρασινωποῦ φθορισμοῦ, ἄλλοτε λεπτόρευστον καὶ ἄλλοτε πυκνότευστον, χαρακτηριστικῆς ὁσμῆς. Δὲν διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ καὶ εἶναι ἐλαφρότερον αὐτοῦ (εἶδ. βάρ. 0,89—0,94). Ἔναι καύσιμον μέσον καὶ τὰ περισσότερον πτητικὰ προϊόντα αὐτοῦ εἶναι ἐυφλεκτα, σχηματίζοντα μετὰ τοῦ ἀέρος ἐκρηκτικὰ μίγματα.

6. Σύστασις. Αὕτη ποικίλλει ἀναλόγως τῆς προελεύσεώς του, διακρίνομεν ὁμως τρεῖς κυρίως τύπους: Τὰ **ἀμερικανικὰ** (τύπου Πενσυλβανίας), πλούσια εἰς παραφινικούς

ὑδρογονάνθρακας, τὰ **ρωσικὰ** (τύπου Καυκάσου), εἰς τὰ ὅποια κυριαρχοῦν κυκλικοὶ κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες (ναφθένια) καὶ τὰ **ἰνδονησιακὰ**, εἰς τὰ ὅποια περιέχονται σημαντικαὶ ποσότητες ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων. Τὰ ὑπόλοιπα πετρελαία ἐμφανίζουν ἐνδιάμεσον σύστασιν καὶ δὲν ἀποτελοῦν χαρακτηριστικὸν τύπον.

Περαιτέρω, ὅλα τὰ πετρελαία περιέχουν ἀκορέστους ὑδρογονάνθρακας (κυρίως ὀλεφίνια), ὀξυγονούχους ἐνώσεις (ὀξέα, ἄλδεϋδας κλπ.) καὶ εἰς μικρότερα ποσὰ θειούχους καὶ ἄζωτούχους ἐνώσεις, μερικά δὲ καὶ ἰώδιον, εἰς ποσὰ ἐπιτρέποντα τὴν βιομηχανικὴν ἐκμετάλλευσιν αὐτοῦ.

7. Ἀπόσταξις καὶ καθαρισμὸς τοῦ πετρελαίου (διύλισις). Τὸ ἀργὸν πετρέλαιον ὑποβάλλεται εἰς συστηματικὴν κατεργασίαν, ἡ ὁποία ἀποσκοπεῖ ἀφ' ἐνός μὲν εἰς τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν διαφόρων συστατικῶν του, ἀναλόγως τοῦ σημείου ζέσεως αὐτῶν, ἀφ' ἑτέρου δὲ εἰς τὴν ἀτομάκρυσιν τῶν διαφόρων ὀξίνων καὶ βασικῶν συστατικῶν αὐτοῦ.

Ἡ κάθαρσις τοῦ πετρελαίου γίνεται μὲ ἀραιὸν H_2SO_4 ἢ ὑγρὸν SO_2 (πρὸς ἀπομάκρυσιν τῶν βασικῶν συστατικῶν του), μὲ ἀραιὰ διαλύματα ἀλκαλίων (πρὸς ἀπομάκρυσιν τῶν ὀξίνων συστατικῶν του), τέλος δὲ μὲ ὕδωρ.

Ὁ διαχωρισμὸς τῶν διαφόρων συστατικῶν τοῦ πετρελαίου ἐπιτυγχάνεται διὰ **κλασματικῆς ἀποστάξεως**, εἰς εἰδικὰς ἐγκαταστάσεις, τὰ **διυλιστήρια**.

Ἡ μέθοδος συνίσταται εἰς τὴν εἰσαγωγὴν τοῦ ἀργοῦ πετρελαίου εἰς τὴν βᾶσιν ἐνός ὑψηλοῦ κιλινδρικοῦ πύργου, εἰς τὸν ὁποῖον ἡ θερμοκρασία εἶναι ἐπαρκῆς διὰ τὴν ἐξαέρωσιν τῶν πτητικῶν συστατικῶν αὐτοῦ. Τὰ ἐξαερωθέντα συστατικά ἀνέρχονται πρὸς τὰ ἄνω καὶ ὑγροποιοῦνται εἰς διάφορα ὕψη τοῦ πύργου, συγκρατούμενα εἰς εἰδικούς δίσκους. Τὰ πτητικώτερα ἀνέρχονται μέχρι τῆς κορυφῆς τοῦ πύργου, ὅπου ἡ θερμοκρασία εἶναι χαμηλότερα, ἐνῶ τὰ ὀλιγώτερον πτητικὰ ὑγροποιοῦνται χαμηλότερον ἐπιτυγχανομένου οὕτω τοῦ διαχωρισμοῦ αὐτῶν.

Β. Προϊόντα λαμβανόμενα εκ του ακαθάρτου (άργου) πετρελαίου και χρησιμοποίησης αὐτῶν.

Π Ι Ν Α Ξ Ι

Όνομα	Σ. Σ.	Χημική Ύστασις (ύδρ)κες με ...)	Χρησιμοποίησις
Πετρελαϊκός αἰθήρ (ἢ γαζολίνη)	40 - 70°	C ₆ - C ₆	Διαλύτης, ὑγρὸν καθαρισμοῦ.
Βεν- ζίναι {	ἐλαφρά βενζίνη	C ₆ - C ₈	Βενζίνη ἀεροπλάνων, διαλύτης.
	Λιγροΐνη		Διαλύται, καύσιμος ὕλη αὐτοκινήτων καὶ γενικῶς, μηχανῶν ἐσωτερικῆς καύσεως μετὰ σπινθηριστοῦ (bougie)
	βαρεῖα βενζίνη		
Πετρέλαιον	150 - 300°	C ₉ - C ₁₆	Μέσον φωτισμοῦ (φωτιστικὸν πετρέ- λαιον). Καύσιμος ὕλη μηχανῶν ἐ- σωτ. καύσεως ἄνευ σπινθηριστοῦ (μηχαναὶ Diesel).
Μαζοῦτ *			Καύσιμος ὕλη δι' εἰδικὰς μηχανὰς καὶ ἐστίας (θερμάστρες, καλορι- φέρ κ.λ.π.).
Ὄρυκτέλαια	300 - 360°		Λιπαντικὰ ἔλαια.
Ὑπόλειμ- μα τῆς ἀποστά- ξεως {	Βαζελίνη	C ₂₂ - C ₂₈	Φαρμακευτικὰ προϊόντα, λιπαντικὸν προφύλαξις μετάλλων ἐκ τῆς ὀξει- δώσεως.
	Παραφίνη		Κηρία, μονωτικὴ ὕλη (ὡς σκληρά), διαπόσις ξυλαρίων σπέρτων (ὡς μαλακὴ παραφίνη **).
	Ἄσφαλτος		Ἐπίστρωσις ὁδῶν, προφύλαξις ζύ- λων ἐκ τῆς σήψεως, παρασκευὴ (διὰ ξηρᾶς ἀποστάξεως) ἄνθρακος ἠλεκτρικῶν τόξων.

(*) Κλάσμα λαμβανόμενον δι' ἀποστάξεως εἰς ὕψηλῃν θερμοκρασίαν, ὀρισμένων πετρελαίων ἢ παραμένον ὡς ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως ἄλλων.

(**) Ὑπάρχει καὶ ὕ γ ρ α π α ρ α φ ῖ ν η, ἢ ὁποῖα λαμβάνεται ἐκ τῶν ἀνωτέρων κλασμάτων τοῦ πετρελαίου καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς καθαριστικόν.

9. Τὸ πετρέλαιον ὡς πρώτη ὕλη ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Μέχρι πρὸ εἰκοσαετίας περίπου, τὰ παράγωγα τοῦ πετρελαίου ἐχρησιμοποιοῦντο ἀποκλειστικῶς ὡς καύσιμα, ἐνῶ ὡς ἀποκλειστικαὶ πηγαὶ ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐθεωροῦντο ἢ λιθάνθρακόςπισσα καὶ τὸ ἀνθρακασβέστιον, ἀμφότερα λαμβανόμενα ἐκ τοῦ ἀνθρακος. Σήμερον, τὸ πετρέλαιον θεωρεῖται μία ἐκ τῶν κυριωτέρων πηγῶν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Ἡ βιομηχανία τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων τοῦ πετρελαίου, ὀφείλει τὴν γένεσίν της εἰς τὴν πυρόλυσιν τῶν ἀνωτέρων κλασμάτων αὐτοῦ πρὸς παρασκευὴν βενζίνης, τῆς ὁποίας ἡ ζήτησις ἔβαινε συνεχῶς αὐξανομένη (βλ. κατωτέρω). Ἐκ τοῦ πετρελαίου λαμβάνονται κατὰ τὴν πυρόλυσιν αὐτοῦ ὕδρογόνον, μεθάνιον, αἰθάνιον, αἰθυλένιον, προπάνιον, προπένιον, βουτάνιον, βουταδιένιον, βενζόλιον κ. ἄ. ἀρωματικοὶ καὶ μὴ ὕδρογονάνθρακες.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων, διὰ χημικῆς κατεργασίας, λαμβάνονται : τὰ 50% τῆς παραγομένης συνολικῶς ἀλκοόλης, τὸ σύνολον τῆς ἰσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης, τὰ 75% τῆς ἀκετόνης, γλυκερίνη, χλωροπαραγωγα κ.ἄ. ἐνώσεις. Οὕτω, σήμερον, κατέστη δυνατὴ ἡ ἀλματώδης ἀνάπτυξις τῶν συγχρόνων βιομηχανιῶν, τῶν πλαστικῶν ὕλων, τῶν συνθετικῶν ρητινῶν, τῶν τεχνητῶν ὑφανσίμων ὕλων, τοῦ συνθετικοῦ καουτσούκ, τῶν φαρμάκων κ.λ.π., αἱ ὁποῖαι ἔχουν ὡς βάσιν τὸ πετρέλαιον, τὸ ὁποῖον διττοκίως θεωρεῖται βασικὸς παράγων τοῦ συγχρόνου τεχνικοῦ πολιτισμοῦ.

8. Βενζίνη εκ πυρολύσεως και συνθετική βενζίνη

Αί βενζίναι, αί λαμβανόμεναι δι' αποστάξεως του πετρελαίου, κυμαίνονται, άνα λόγως της προελεύσεως και κατά συνέπειαν της συστάσεως αυτού, μεταξύ 5—20% επί του αποσταζομένου πετρελαίου. Με την ανάπτυξιν όμως του συγχρόνου τεχνικού πολιτισμού και την τεραστίαν διάδοσιν των αυτοκινήτων και των άεροπλάνων, η βενζίνη, ή λαμβανόμενη δι' αποστάξεως του πετρελαίου, δέν είναι δυνατόν να κάλυψη την παγκόσμιον ζήτησιν.

Είς το πρόβλημα τό όποιον εδημιούργησεν ή έλλειψις της βενζίνης, εδόθησαν άκόλουθοι λύσεις

1. Παρασκευή βενζίνης εκ πυρολύσεως (Cracking Process). Διά της πυρολύσεως (βλ. οελ. 33) επιτυγχάνεται ή μετατροπή των άνωτέρων κεκορεσμένων ύδρογονανθράκων (άνώτερα κλάσματα πετρελαίου) εις κατωτέρους, της τάξεως των βενζινών (έξάνια, έπτάνια και όκτάνια). Κατά την μέθοδον ταύτην, κλάσματα πετρελαίου ύψηλου σημείου ζέσεως, θερμαίνονται έντός καταλλήλων συσκευών, άπου σία άέρος, όποτε λαμβάνει χώραν κατάμησις των μορίων εις άλλα μικρότερα μίχαμντο χαμηλότερον σημείον ζέσεως. Ούτω λαμβάνεται μίγμα κεκορεσμένων και άκορεστών ύδρογονανθράκων ως και ύδρογόνον

Διά της μεθόδου αυτής επιτυγχάνεται ή αύξησις της εις βενζίνη άποδόσεως του πετρελαίου έπι βάρους άλλων, όλιγώτερον πολυτίμων κλασμάτων. Τοúτο όμως δέν άποτελεί λύσιν του προβλήματος διότι τάς μη πετρελαιοπαραγωγούς χώρας, ένω συγχρόνως προβλέπεται, διά τό μέλλον, ή έξάντλησις των άποθεμάτων του πετρελαίου. Το γεγονός αυτό ώδήγησεν εις την παρασκευήν συνθετικής βενζίνης.

2. Παρασκευή συνθετικής βενζίνης. Αυτή εφηρμόθη εις εύρειαν κλίμακα κατά την διάρκειαν των δύο παγκοσμίων πολέμων. Σήμερον κοστίζει περισσότερον από την φυσικήν, τό μειονέκτημα όμως τουτό έξουδετεροϋται με την πρόδον της τεχνικής. Παρασκευή συνθετικής βενζίνης επιτυγχάνεται διά των έξής μεθόδων :

α) Δι' «ύδροποίησεως» του άνθρακος (μέθοδος Bergius). Κατά την μέθοδον αυτήν διαβιβάζεται ύδρογόνον, υπό κατάλληλον θερμοκρασίαν και ύψηλήν πίεσιν, εις όρυκτέλαια, έντός των όποιων αλωρείται κόνις άνθρακος. Ούτω ό άνθραξ ένυδαίνεται κατά μέγα μέρος, με τό ύδρογόνον προς ύδρογονάνθρακας. Καταλύται δέν χρησιμοποιούνται, διότι ούτοι θά καθίσταντο άνενεργοί, λόγω των θειούχων ένώσεων των περιεχομένων εις τον άνθρακα. Το όρυκτέλαιον χρησιμοποιείται εκ νέου, μετά την παραλαβήν της σχηματισθείσης βενζίνης δι' αποστάξεως.

Διά της μετατροπής του στερεού άνθρακος εις ύγρα καύσιμα, άφ' ενός μεν άντιμετωπίζεται ή περίπτωσης της έξάντλησεως των άποθεμάτων του πετρελαίου, ήδεδομένου ότι τά ύπάρχοντα άποθέματα άνθρακος όπολογίζεται ότι έπαρκούν διά 1000 και πλέον έτη, άφ' άλλου δέ, επιτυγχάνεται καλύτερα μετάλλευσις της θερμαντικής αξίας του άνθρακος. Άπό της άπόψεως ταύτης, έξ ίσου σημαντική είναι και ή «έξάερωσις» του άνθρακος, ή μετατροπή δηλαδή αυτού εις καύσιμα άέρια (ύδραέριον κλπ.) τά όποια όμως μενεκτούν έναντι των ύγρων, τόσον από άπόψεως άποθηκεύσεως και μεταφορας, όσο και από άπόψεως άσφαλείας.

β) Έκ του ύδραερίου (μέθοδος Fischer—Tropsch). Το ύδραέριον είναι μίγμα CO και H₂, λαμβανόμενον διά διαβιβάσεως ύπερθέρμων ύδρατιμών ύπεράνω διαπύρων άνθράκων : $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$. Έξ αυτού, παρουσία μεταλλοξειδίων καταλυτών και υπό πίεσιν, λαμβάνεται μίγμα όξυγονούχων ένώσεων, αί όποιαί εις ύψηλήν θερμοκρασίαν, άφυδατούμεναι, παρέχουσιν βενζίνην.

3. Άναπλήρωσις της βενζίνης δι' άλλων καυσίμων. Πρός άναπλήρωσιν, μερικην ή όλικήν, της βενζίνης, έπρόταθησαν και άλλα ύγρα καύσιμα, ως π.χ. τά ύδρογονώμενα παράγωγα του ναφθαλινίου (τετραλίνη και δεκαλίνη) και τό άνυδρον άνθρακένιο. Η χρησιμοποίησις όμως αυτών είναι άντιοικονομική.

Κατά τά τελευταία έτη τό πρόβλημα της έλλείψεως βενζίνης φαίνεται να εύρισκωσκειν έτέραν λύσιν, διά της χρησιμοποίησεως, εις συνεχώς αύξουσιν κλίμακα, μηχανών δυναμένων να λειτουργήσουν διά καύσεως άνωτέρων κλασμάτων του πετρελαίου κ.ά. καυσίμων (πετρελαιοκίνητον αυτοκίνητον, άεριοθούμενον άεροπλάνον).

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Α'. Στοιχειομετρικαί άσκήσεις

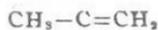
30. Νά εύρεθῆ ὁ ὄγκος τοῦ CO_2 , τὸ ὁποῖον θά παραχθῆ ἐάν καύσωμεν 2 gr CH_4 καὶ ὁ ὄγκος τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος, ὁ ὁποῖος ἀπαιτεῖται πρὸς τοῦτο.
(Ἄπ. 2.8 lt — 26,6 lt)
31. Πόσα gr ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ πόσα NaOH πρέπει νά θερμάνωμεν διὰ νά παρασκευάσωμεν 25 lt CH_4 ;
(Ἄπ. 66,96 gr — 89,28 gr)
32. Πόσα gr ἀγοραίου ἀνθρακαργιλίου, περιεκτικότητος 80% εἰς καθαρὸν Al_2C_3 , ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν 20 lt CH_4 ;
(Ἄπ. 53,56 gr)
33. Πόσα gr ὀξεικοῦ νατρίου ἀπαιτοῦνται ἵνα, διὰ κατεργασίας μὲ νατράσβεστον, λάβωμεν ποσότητα CH_4 ἱκανὴν νά πληρώσῃ δοχεῖον ὄγκου 2 lt ὑπὸ πίεσιν 3 Atm ;
(Ἄπ. 21,96 gr)
34. Ἐντὸς δωματίου, διαστάσεων $6 \times 4 \times 3$ μέτρων, καίονται 200 lt φωταερίου. Νά εύρεθῆ ἡ σύστασις τοῦ ἀέρος τοῦ δωματίου μετὰ τὴν καύσιν. Δίδεται ὅτι ἡ σύστασις τοῦ φωταερίου εἶναι: H_2 50%, CH_4 35%, CO 10%, N_2 4% καὶ CO_2 1%.
(Ἄπ. 56888 lt N_2 —14920 lt O_2 —92lt CO_2)
35. Πόσον ζυγίζει 1 lt φωταερίου, τὸ ὁποῖον περιέχει 50% H_2 , 35% CH_4 10% CO καὶ 5% N_2 , κατ' ὄγκον ;
(Ἄπ. 0,48 gr)
36. Μίγμα αἰθανίου καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, καίόμενον, αὐξάνει τὸν ὄγκον του κατὰ 50%. Ποία ἡ κατ' ὄγκον σύστασις τοῦ μίγματος ;
(Ἄπ. 1 : 1)
37. Ποία πρέπει νά εἶναι ἡ κατ' ὄγκον ἀναλογία ἀερίου μίγματος ἐξ ὑδρογόνου καὶ μεθανίου, ἵνα, διὰ τὴν καύσιν δοθέντος ὄγκου αὐτοῦ, ἀπαιτῆται ἴσος ὄγκος O_2 ;
(Ἄπ. 2 : 1)
(Σχολή Ἀρχιτεκτόνων Ε.Μ.Π. 51)

Β' Εύρεις τοῦ μοριακοῦ τύπου ὑδρογονάνθρακος ἐκ τῶν ἀερίων προϊόντων τῆς καύσεως αὐτοῦ

38. Νά εύρεθῆ ὁ Μ.Τ. ἀερίου κεκορεσμένου ὑδρογονάνθρακος, 10 cm^3 τοῦ ὁποίου παρέχουν, διὰ πλήρους καύσεως, 20 cm^3 CO_2 μετρηθέντα ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας.
(Ἄπ. C_2H_6)
39. Νά γραφοῦν οἱ δυνατοὶ συντακτικοὶ τύποι ἀερίου κεκορεσμένου ὑδρογονάνθρακος, 50 cm^3 τοῦ ὁποίου δίδουν, διὰ πλήρους καύσεως, 250 cm^3 ὕδατιμῶν.
(Ἄπ. C_4H_{10} —2 ἰσομερῆ)
40. Ὁρισμένος ὄγκος ἀερίου ὑδρογονάνθρακος, καίόμενος πλήρως, παρέχει τριπλάσιον ὄγκον CO_2 καὶ τετραπλάσιον ὄγκον ὕδατιμῶν, τῶν ὄγκων μετρομένων ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας πίεσεως καὶ θερμοκρασίας. Νά εύρεθῆ ὁ Μ.Τ. τοῦ ὑδρογονάνθρακος.
(Ἄπ. C_3H_8)
(Σχολή Πολ. Μηχανικῶν Ε.Μ.Π. 55)
41. 6,2 cm^3 ἀερίου ὑδρογονάνθρακος καίονται εἰς περίσσειαν ὀξυγόνου. Ὁ ὄγκος τῶν ἀερίων, ἅτινα προέκυψαν, μετὰ τὴν ψύξιν, ὑπέστη συστολὴν κατὰ 24,8 cm^3 . Δι' ἀνατάραξιν δὲ μετὰ διάλυμα KOH , περαιτέρω συστολὴν κατὰ 18,6 cm^3 . Ποῖος ὁ Μ.Τ. τοῦ ὑδρογονάνθρακος ;
(Ἄπ. C_2H_6)
42. Νά εύρεθῆ ὁ Μ.Τ. κεκορεσμένου ὑδρογονάνθρακος, 5 gr τοῦ ὁποίου καίόμενα παρέχουν 9 gr ὕδατος.
(Ἄπ. C_2H_6)
43. Νά εύρεθοῦν οἱ δυνατοὶ συντακτικοὶ τύποι μιᾶς παραφίνης, 4,3 gr τῆς ὁποίας ἀποδίδουν, διὰ καύσεως, 6,72 lt CO_2 , μετρηθέντα ὑπὸ Κ.Σ. (Ἄπ. C_8H_{14} —5 ἰσομερῆ)
44. Μίγμα δύο ὑδρογονανθράκων, περιέχον 1,6 gr CH_4 , καταλαμβάνει, ὑπὸ Κ. Σ., ὄγκον 2,7 lt. Κατὰ τὴν καύσιν τοῦ μίγματος λαμβάνονται 6,16 gr CO_2 καὶ 3,96 gr H_2O . Ζητεῖται ὁ Μ.Τ. τοῦ ἄλλου ὑδρογονάνθρακος.
(Ἄπ. C_2H_2)
45. Διὰ καύσεως 3,6 gr μιᾶς παραφίνης καὶ διαβίβασεως τῶν προϊόντων τῆς καύσεως διὰ μέσου σωλῆνος, περιέχοντος ὑγρασκοπικῆν οὐσίαν, παρατηρεῖται αὔξησις τοῦ βάρους τοῦ σωλῆνος κατὰ 5,4 gr. Νά εύρεθοῦν οἱ δυνατοὶ συντακτικοὶ τύποι τῆς ἐν λόγῳ παραφίνης.
(Ἄπ. C_8H_{12} —3 ἰσομερῆ)

Διά τα δύο πρώτα μέλη της σειράς, το **αιθυλένιον** και το **προπυλένιον**, μόνον
 εἰς συντακτικὸς τύπος εἶναι δυνατός: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3=\text{CHCH}_3$

Τὸ **βουτένιον** ὁμως ἐμφανίζεται ὑπὸ τὰς ἀκολουθούσους τρεῖς ἰσομέρεις μορφάς:



βουτένιον 1

βουτένιον 2

2 μεθυλο-προπένιον

Κατὰ τὴν ὀνοματολογίαν Γενεῆς μετὰ τὸ ὄνομα τοῦ ὕδρογονάνθρακος, τίθεται ἀριθμὸς, ὁ ὅποιος
 ῥηλώνει τὸ πρῶτον ἄτομον ἀνθράκος, τὸ ὅποιον συμμετέχει εἰς τὸν διπλοῦν δεσμόν.

Ἐπάρχουν δηλαδὴ τρία ἰσομερῆ βουτένια, ἕναντι τῶν δύο βουτανίων. Ἄρα, ὁ
 ἀριθμὸς τῶν ἰσομερῶν εἶναι εἰς τὰς ὀλεφίνιας μεγαλύτερος, παρὰ εἰς τὰς ἀντιστοι-
 χους παραφίνιας καὶ τοῦτο, διότι προκύπτουν νέα ἰσομερῆ, ἀναλόγως τῆς θέσεως τοῦ
 διπλοῦ δεσμοῦ (ἰσομέρεια θέσεως).

2. Προέλευσις. Αἱ ὀλεφίνια εἶναι πολὺ ὀλιγώτερον διαδεδομένα εἰς τὴν Φύσιν,
 ἀπὸ τὰς παραφίνιας. Μικρὰ ποσὰ αὐτῶν ἀνευρίσκονται ἐντὸς τῶν πετρελαίων, μεγα-
 λύτερα δὲ εἰς τὴν βενζίνη, τὴν λαμβανομένην ἐκ πυρολύσεως. Μικρὰ ποσὰ ὀλεφινῶν
 περιέχονται ἐπίσης εἰς τὸ φωταέριον καὶ τὴν πίσσαν.

3. Γενικαὶ μέθοδοι παρασκευῆς. Αἱ ὀλεφίνια εἶναι δυνατόν νὰ παρασκευασθοῦν:

α) Δι' ἀφυδρογονώσεως κεκορεσμένων ὕδρογονανθράκων, ὡς π.χ. κατὰ τὴν
 πυρόλυσιν τῶν πετρελαίων. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐφαρμόζεται εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα.

β) Δι' ἀφυδατώσεως τῶν ἀλκοολῶν, μετὰ τὴν βοήθειαν ἀφυδατικοῦ μέσου, εἴτε
 καταλυτικῶς (βλ. παρασκευὴν αἰθυλενίου).



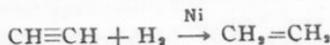
γ) Δι' ἀφυδραλογονώσεως (ἀφαιρέσεως ὕδραλογόνου) τῶν ἀλκυλαλογονιδίων.
 Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ θερμάνσεως μετὰ ἀλκοολικὸν διάλυμα KOH.



δ) Δι' ἀφαιρέσεως ἀλογόνου ἐκ τῶν διαλογονιδίων, τὰ ὅποια περιέχουν τὰ ἀλο-
 γόνα εἰς γειτονικά ἄτομα ἀνθράκος, τῇ ἐπιδράσει ψευδαργύρου:



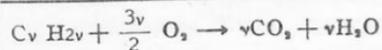
ε) Ἐκ τῶν ἀλκινίων διὰ μερικῆς ὕδρογονώσεως:



4. Γενικαὶ ιδιότητες. Α. Φυσικαί. Τὰ τρία πρώτα μέλη εἶναι ἀέρια, τὰ μέσα
 ὕγρα καὶ τὰ ἀνώτερα στερεά. Εἶναι ἀδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ—ἐκτὸς τῶν πρώτων μελῶν
 τὰ ὅποια εἶναι ἐλάχιστα διαλυτὰ εἰς αὐτὸ—διαλύονται ὁμως εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες.

Β. Χημικαί: 1. Διαφέρουν τῶν ἀντιστοιχῶν παραφινῶν, αἱ ὅποια εἶναι γενι-
 κῶς ἀδρανεῖς, ἐκ τῆς μεγάλης τάσεως αὐτῶν πρὸς χημικὰς ἀντιδράσεις. Τοῦτο
 ὀφείλεται εἰς τὴν ἀστάθειαν τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, τὸν ὅποιον περιέχουν.

2. Καίονται, θερμαινόμενοι εἰς τὸν ἀέρα, πρὸς CO_2 καὶ H_2O , μετὰ φλόγα αἰθα-
 λίζουσαν. Τὰ κατώτερα ἀέρια μέλη σχηματίζουν μετὰ τοῦ ἀέρος ἐκρηκτικὰ μίγματα.



Εἰς περὶωρισμένον χῶρον θερμαινόμενοι, ἀπανθρακοῦνται παρέχοντες αἰθάλην.

3. Ὄξειδωθῆναι εὐκόλως, ἀντιθέτως πρὸς τὰς παραφίνιας. Ἀναλόγως τοῦ ὀξει-
 δωτικοῦ καὶ τῶν συνθηκῶν δίδουν διάφορα προϊόντα. Δι' ἰσχυρᾶς ὀξειδώσεως ἐπέρ-
 χεται σχάσις αὐτῶν εἰς τὴν θέσιν τοῦ δ.δ., σχηματιζομένων καρβονυλικῶν ἐνώσεων.

4. Σχηματίζουν προϊόντα προσθήκης. Ός ἐλέχθη ὁ διπλοῦς δεσμός εἶναι ἀσταθής, λόγω τοῦ μεγάλου ποσοῦ ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον περικλείει, καί τείνει νά μετατραπῆ εἰς ἀπλοῦν δεσμόν, διὰ προσλήψεως ἀτόμων ἢ ριζῶν, ὑπὸ τῶν ἐλευθερουμένων μονάδων συγγενείας.



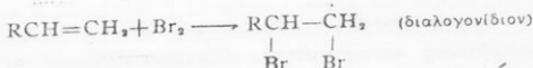
Τὸ φαινόμενον καλεῖται **ἀνόρθωσις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ** καί αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις, **ἀντιδράσεις προσθήκης**. Αἱ ἀντιδράσεις αὐταὶ εἶναι γενικῶς ἐξώθερμοι, λόγω τοῦ μεγάλου ποσοῦ ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον περικλείει ὁ διπλοῦς δεσμός καί τὸ ὁποῖον ἐλευθεροῦται κατὰ τὴν μετατροπὴν αὐτοῦ εἰς ἀπλοῦν.

Μὲ τισαύτας ἀντιδράσεις προσθήκης ὁ δ.δ. τῶν ὀλεφινῶν δύναται νά προσλάβῃ:

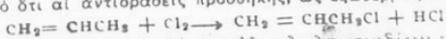
α) **Ἵδρογόνον**, σχηματιζομένων κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων.



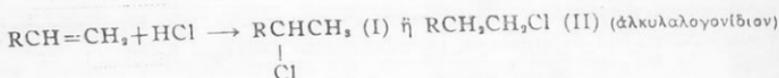
β) **Ἄλογόνον**, σχηματιζομένων διαλογονιδίων. Εἰς τὴν προσθήκην βρωμίου στῆ ριζεῖται ἡ ἀνίχνευσις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ δι' ἀποχρωματισμοῦ τοῦ βρωμιούχου ὕδατος:



Ἐάν ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἀλογοῦνι γίνῃ εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, λαμβάνει χώραν ἀντικατάστασις τοῦ ὀδρογόνου τοῦ ἀνθράκου, τοῦ γειτονικοῦ εἰς τὸν διπλοῦν δεσμόν (α' θέσεως), ὑπὸ τοῦ ἀλογοῦνι. Τοῦτ' ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι αἱ ἀντιδράσεις προσθήκης, ὡς ἐξώθερμοι, δὲν εὐνοοῦνται εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας:

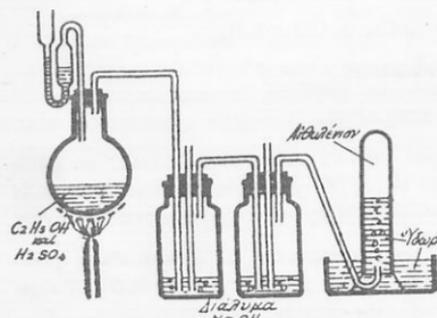
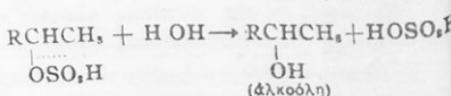
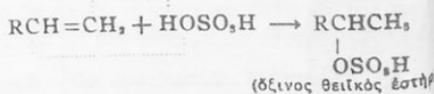


γ) **Ἵδραλογόνον**, σχηματιζομένων ἀλκυλαλογονιδίων:



Ἐκ τῶν δύο δυνατῶν προϊόντων λαμβάνεται κυρίως τὸ I, διότι τὸ ἠλεκτραρνητικόν τμήμα τῆς προστιθεμένης ἐνώσεως (π.χ. ἀλογόνον ἢ ρίζα) προστίθεται κατὰ τὸ πλεῖστον εἰς τὸ ἄτομον τοῦ ἀνθράκου, τὸ ὁποῖον ἔχει τὰ ὀλιγώτερα ἄτομα ὀδρογόνου (κ α ν ὶ ν τ οῦ Μ α ρ κ ο ω ν ι κ ο ω).

δ) **Θεικὸν ὄξύ**, σχηματιζομένων ὀξείνων θεικῶν ἐστέρων, δι' ὕδρoλύσεως τῶν ὀποῖων λαμβάνονται ἀλκοόλαι. Ἡ ἀντίδρασις ἀποτελεῖ ἔμμεσον τρόπον προσθήκης ὕδατος εἰς τὸν διπλοῦν δεσμόν.



Σχ. 25. Ἐργαστηριακὴ παρασκευὴ αἰθυλενίου.

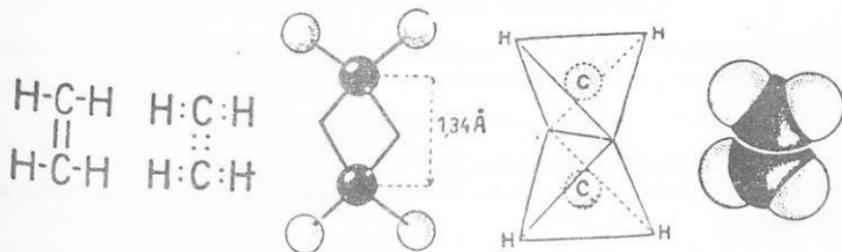
ε) **Ἵξον**, σχηματιζομένων ὀξονιδίων. Ταῦτα ὕδρoλύονται εὐκόλως πρὸς καρβονλικὰς ἐνώσεις, ἐκ τῆς φύσεως τῶν ὀποῖων εἶναι δυνατόν νά καθορισθῆ ἡ θέσις τοῦ δ.δ.

5. **Πολυμερίζονται** ὑπὸ καταλλήλους συνθήκας. **Πολυμερισμός** καλεῖται τὸ φαινόμενον, κατὰ τὸ ὁποῖον μόρια τοῦ αὐτοῦ σώματος ἐνοῦνται διὰ μεταθέσεως δεσμῶν πρὸς τὸν σχηματισμὸν ἐνώσεων τῆς αὐτῆς ἑκατοστιαίας συστάσεως, ἀλλὰ πολλαπλασίου M. E.

4. **Χρήσεις**. Χρησιμοποιοῦνται ὡς πρώτη ὀλη τῆς χημικῆς βιομηχανίας διὰ τὴν ὀνθῆσιν ὀργανικῶν ἐνώσεων μεγάλης χρησιμότητος, ἰδιαίτερος δὲ πλαστικῶν ὀλῶν.

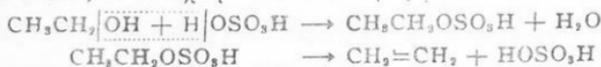
3. Αιθυλένιον (CH₂=CH₂)

1. Προέλευσις. Άνευρίσκεται κατά μικρά ποσά εις τὸ φωταέριον καὶ τὰ αέρια τῶν πετρελαιοπηγῶν καὶ σχηματίζεται κατὰ τὴν θερμικὴν διασπασιν ὀργανικῶν ἐνώσεων.



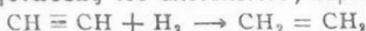
Σχ 26. Συντακτικός, ἠλεκτρονικός καὶ στερεοχημικοί τύποι τοῦ αιθυλενίου.

2. Παρασκευαί. Α'. Ἐργαστηριακῶς: Δι' ἀφυδατώσεως τῆς αιθυλικῆς ἀλκοόλης ἐπιτυχανομένης διὰ θερμάνσεως αὐτῆς μετ' ἐκπυκνῶν H₂SO₄ εἰς θερμοκρασίαν 170°C. Ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν εἰς δύο φάσεις, σχηματιζομένου κατ' ἀρχὰς ὀξίνου θειικοῦ αιθυλεστεροῦ, ὃ ὁποῖος ἐν συνεχείᾳ διασπᾶται πρὸς αιθυλένιον καὶ H₂SO₄ (σχ. 26):



Β' Βιομηχανικῶς. 1. Διὰ πυρολύσεως τῶν πετρελαίων, κατὰ τὴν ὁποίαν λαμβάνεται ἐν μίγματι μετ' ἄλλων ὑδρογονανθράκων.

2. Διὰ μερικῆς ὑδρογόνωσης τοῦ ἀκετυλενίου, παρουσίᾳ καταλύτου Pd ἢ Ni.



3. Διὰ καταλυτικῆς ἀφυδατώσεως τῆς αιθυλικῆς ἀλκοόλης. Πρὸς τοῦτο οἱ ἄτμοι τῆς ἀλκοόλης διαβιβάζονται ὑπεράνω τοῦ καταλύτου (συνήθως Al₂O₃) εἰς 400° C:

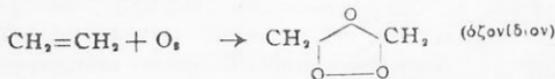
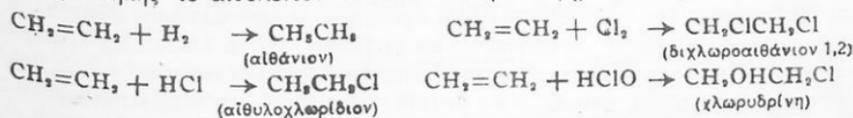


3 Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί. Εἶναι αέριον ἄχρουν, ἀσθενοῦς χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς, ὀλίγον ἐλαφρότερον τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ αέρος. Ὑγροποιεῖται εὐκόλως καὶ εἶναι ἐλάχιστα διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ καὶ περισσότερο ἐν εἰς ὀργανικοὺς διαλύτας.

Β' Χημικαί. α) Καλεῖται θερμαινόμενον εἰς τὸν ἀέρα—μετὰ τοῦ ὁποίου παρέχει καὶ ἐκρηκτικὰ μίγματα—πρὸς CO₂ καὶ H₂O, μετὰ φωτιστικῆς φλογός.

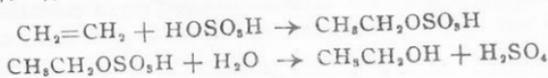
β) Ὁξειδωταί εὐκόλως, ἀναλόγως δὲ τοῦ ὀξειδωτικοῦ μέσου καὶ τῶν συνθηκῶν, παρέχει διάφορα προϊόντα.

γ) Παρέχει τὰς χαρακτηριστικὰς διὰ τὰς ἀκορέστους ἐνώσεις ἀντιδράσεις προσθήκης, κατὰ τὰς ὁποίας ἐπέρχεται ἀνόρθωσις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ. Μετ' ἐπιπέρας ἀντιδράσεις προσθήκης τὸ αιθυλένιον δύναται νὰ προσλάβῃ H₂, ἀλογόνον, H₂SO₄ κ. ἄ.

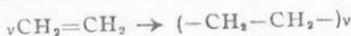


Διὰ προσθήκης θεικοῦ ὀξέος λαμβάνεται ὄξινο θεικὸν αιθυλεστῆρ, δι' ὕδρο-

λύσεως του οποίου λαμβάνεται αιθυλική αλκοόλη. Αι αντιδράσεις αυτές αποτελούν μέθοδο παρασκευής της αιθυλικής αλκοόλης :



δ) **Πολυμερίζεται** παρουσιάζει καταλυτών, υπό υψηλήν θερμοκρασίαν και πίεσιν, προς **πολυαιθυλένια**, τα οποία εύρισκουν εφαρμογήν ως πλαστικά υλικά.



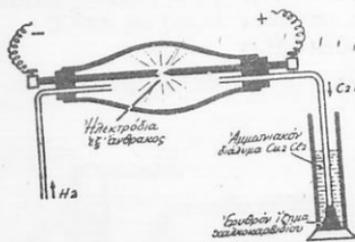
Ο πολυμερισμός του αιθυλενίου έχει μεγάλην βιομηχανικήν σημασίαν. Διότι κατ' αυτόν τον τρόπον, λαμβάνονται πλαστικά υλικά, αι οποία εύρισκουν εύρυτάς τας εφαρμογάς.

4. **Χρήσεις.** Χρησιμοποιείται διά την συνθετικήν παρασκευήν διαφόρων ενώσεων βιομηχανικής σημασίας ως π.χ. αλκοόλης, γλυκόλης, χλωροπαραγώγων κ. ά. όργανων ενώσεων, χρησιμοποιουμένων ως διαλυτικών μέσων, άπορρυπαντικών, πλαστικών υλών κλπ. Είς μικρά ποσά χρησιμοποιείται διά την τεχνητήν ώριμανσιν των φρούτων καί ως άναισθητικών.

4. Άκόρεστοι ύδρογονάνθρακες με ένα τριπλούν δεσμόν

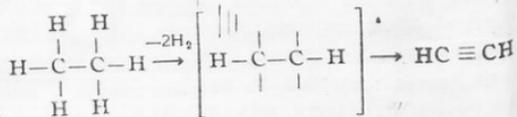
1. **Όρισμός, γενικός τύπος, όνοματολογία, ισομέρεια.** Ουτοι όνομάζονται **άλκινια**, κατά τό σύστημα Γενεύης, ως καί **ύδρογονάνθρακες τής σειράς του άκετυλίου**, έκ του πρώτου μέλους αυτών.

Προκύπτουν θεωρητικώς έκ των κετόρεσμένων ύδρογονανθράκων, δι' άφαιρέσεως τεσσάρων άτόμων ύδρογόνου. "Ητοι, έχουν τον γενικόν τύπον : $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.



Σχ. 28. Σύνθεσις άκετυλενίου (Berthelot).

Τά ύδρογόνα αυτά άφαιρούνται έκ των δύο γειτονικών άτόμων άνθρακος, εις τρόπον ώστε αι έλευθερούμενα μονάδες συγγενείας συγκλίνουν να έξυδρατερευονται ανά δύο, σχηματιζόμενου ούτω του **τριπλού δεσμού**, ό όποιος αποτελεί τό χαρακτηριστικόν τής συντάξεως των άλκινίων.



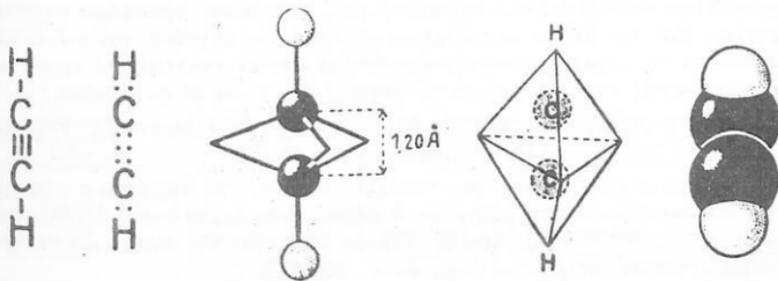
Όνομάζονται διά του όνόματος του αντίστοιχου κεκορεσμένου ύδρογονανθράκος, άντικαθισταμένης τής καταλήξεως -άνιον, υπό τής καταλήξεως -ίνιον.

C_2H_2	ή	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	αιθίνιον ή άκετυλένιον
C_3H_4	ή	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$	προπίνιον
C_4H_6	ή	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$	βουτίνιον 1
		$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	βουτίνιον 2

2. **Ιδιότητες.** Ός άκόρεστοι ενώσεις έχουν την χαρακτηριστικήν ιδιότητα αυτά να σχηματίζουν προϊόντα προσθήκης. Τά προϊόντα ταύτα δίδουν εις δύο στάδια του τριπλού δεσμού μετατροπόμενου κατ' άρχάς εις διπλούν καί κατόπιν εις άπλό. Γενικώς, ό τριπλούς δεσμός είναι άσταθέστερος του διπλού καί κατά συνέπειαν οι αντιδράσεις προσθήκης εις αυτόν γίνονται εύκολώτερον, από ό,τι εις τον διπλό δεσμόν. Οι ύδρογονάνθρακες τής σειράς αυτής δεν άπαντούν εις την Φύσιν καί τόν μόνον μέλος αυτής, τό όποιον παρουσιάζει ιδιαίτερον ένδιαφέρον είναι τό άκετυλένιον, εις τήν εξέτασιν του οποίου θα περιορισθώμεν.

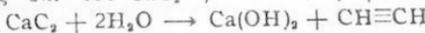
5. Άκετυλένιον ή δεζυλένιον ή αιθίνιον (κ. άσετυλίνη)

Προέλευσις. Δεν άνευρίσκειται εις την Φύσιν. Σχηματίζεται κατά την ξηράν άπόσταξιν διαφόρων οργανικών ένώσεων και κατά την άτελή καύσιν ύδρογονανθράκων. Άπαντá κατ' ίχνη εις τó φωταέριον.



Σχ. 29. Συντακτικός, ήλεκτρονικός και στερεοχημικοί τύποι του άκετυλενίου.

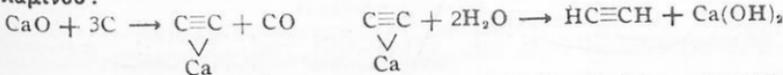
Παρασκευαί. Α. Έργαστηριακώς: Δι' ύδρολύσεως του άνθρακασβεστίου. 'Η έπίδρασις του ύδατος έπί του CaC₂ γίνεται στάγδην, διότι ή αντίδρασις είναι ζωηρά:



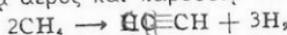
'Ο Berthelot παρεσκεύασε συνθετικώς άκετυλένιον, δι' άπ' εϑθείας ένώσεως άνθρακος και ύδρογόνου. Τοϋτο έπέτυχε δια σχηματισμού ήλεκτρικού τόξου μεταξύ ήλεκτροβίων έξ άνθρακος, έντός φιάλης περιεχούσης ύδρογόνου (σχ. 28):



Β. Βιομηχανικώς. 1. Δι' ύδρολύσεως του άνθρακασβεστίου, του λαμβανομένου δια πυρώσεως άσβέστου και κώκ εις ύψηλήν θερμοκρασίαν (3000° C), έντός ήλεκτρικής καμίνου:

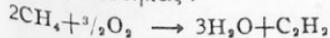


2. Έκ των φυσικών αερίων. Εις τás χώρας αι όποια διαθέτουν φυσικά άέρια, πλούσια εις μεθάνιον, τó άκετυλένιον παρασκευάζεται σήμεραν έξ αυτών, εις βιομηχανικήν κλίμακα. Τοϋτο έπιτυγχάνεται δια θερμάνσεως του μεθανίου εις ύψηλήν θερμοκρασίαν 1500° C, άπουσία άέρος και παρουσία καταλυτών:



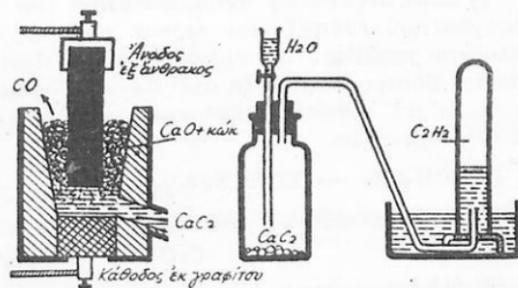
'Η άπόδοσις της αντίδράσεως εις άκετυλένιον· δύναται νά φθάση τá 40—60%.

'Άκετυλένιον λαμβάνεται έπίσης και κατά την άτελή καύσιν του μεθανίου υπό καταλήλους συνθήκας:



Ίδιότητες. Α. Φυσικά.

Είναι άέριον άχρουν κατ' όσον. Τó λαμβανόμενον έκ του άνθρακασβεστίου, έχει δυσάρεστον όσμήν όφειλομένην εις προσμίξεις H₂S και PH₃. Είναι έλαφρότερον του άτμοσφαιρικού άέρος και έλάχιστα διαλυτόν εις τó ύδωρ. Διαλύεται περισσότερο εις οργανικούς διαλύτας, κυρίως δε εις την άκετόνην. Είναι λιαν άσταθές, συμπιεζόμενον δε διασπάται ζωηρώς. Ένεκα τούτου δεν είναι δυνατή ή φύλαξις του άκετυλενίου έντός συνήθων χαλυβδίνων φιαλών υπό πίεσιν, όπως φέρονται τá άέρια, καιτοι τοϋτο ύγροποιείται εύκόλως.

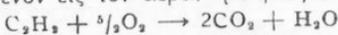


Σχ. 30. Παρασκευή άκετυλενίου από άνθρακασβεστίνιον.

Φέρεται εις τὸ ἐμπόριον ἐντὸς χαλυβδίνων δοχείων, τὰ ὁποῖα περιέχουν πορῶδη ὕλην, ἢ ὁποῖα διαποτίζεται με ἀκετόνην. Ἐντὸς αὐτῶν διαβιβάζεται τὸ C_2H_2 , ὑπὸ πίεσιν 10—15 Atm, ἄνευ φόβου ἐκρήξεως.

Β. Χημικαί. Τὸ ἀκετυλένιον εἶναι ἰσχυρῶς ἐνδόθερμος ἔνωσις, δεδομένου ὅτι κατὰ τὴν σύνθεσιν αὐτοῦ ἐκ τῶν στοιχείων του, ἀπαιτεῖται προσφορὰ μεγάλου ποσοῦ ἐνεργείας. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν εἶναι ἐξαιρετικῶς ἀσταθῆς καὶ τείνει νὰ ἀντιδράσῃ, ἀποδίδον τὸν μεγάλον ποσὸν ἐνεργείας τὸ ὁποῖον ἐγκλείει. Αἱ κυριώτεραι ἐκ τῶν ἀντιδράσεων τὰς ὁποίας παρέχει τὸ ἀκετυλένιον εἶναι αἱ ἀκόλουθοι :

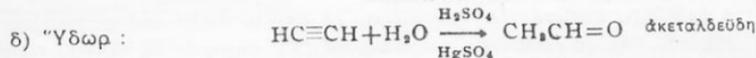
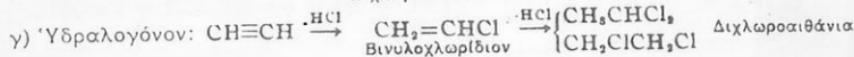
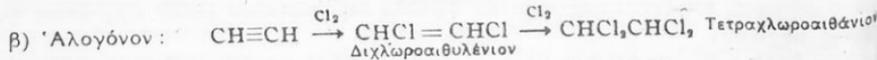
α) Καίεται, θερμαινόμενον εἰς τὸν ἀέρα, με φλόγα ἐξαιρετικῶς λαμπρὰν καὶ φωτιστικὴν.



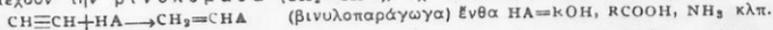
Τὸ φάσμα τοῦ φωτός, τὸ ὁποῖον παρέχει, ὁμοιάζει με τὸ φάσμα τοῦ ἡλιακοῦ φωτός. Μίγμα ἀκετυλενίου καὶ ὀξυγόνου ἢ ἀέρος εἶναι ἐκρηκτικόν. Κατόμιον ὁμοῦ εἰς συσκευὴν ἀνάλογον τῆς ὀξυυδρικής φλογός ἐπιτρέπει τὴν ἀνάπτυξιν ἐξαιρετικῶς ὕψηλων θερμοκρασιῶν (ὄξυακετυλενική φλόξ : 3000° C).

β) Δίδει τὰς τυπικὰς ἀντιδράσεις προσθήκης τῶν ἀκορέστων ἐνώσεων. Τοῦτο ἀποδεικνύει ὅτι αἱ ἀντιδράσεις αὐταὶ εἶναι χαρακτηριστικαὶ δι' ὅλας τὰς ἀκορέστους ἐνώσεις, εἴτε με διπλοῦν εἴτε με τριπλοῦν δεσμόν. Ὁ τριπλοῦς δεσμός ὁμως εἶναι ἀσταθεύστερος τοῦ διπλοῦ καὶ δίδει εὐκολώτερον ἀντιδράσεις προσθήκης. Αἱ ἀντιδράσεις αὐταὶ γίνονται εἰς δύο φάσεις, τοῦ τριπλοῦ δεσμοῦ μεταπίπτοντος κατ' ἀρχὰς εἰς διπλοῦν καὶ ἐν συνεχείᾳ εἰς ἀπλοῦν.

Με τοιαύτας ἀντιδράσεις προσθήκης, τὸ ἀκετυλένιον δύναται νὰ προσλάβῃ

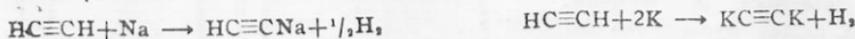


Προστίθενται ἐπίσης, διὰ καταλλήλου τεχνικῆς, ἀλλοδαί, ὄξια, ἀμμωνία, ἀμίαι κ. ἄ. ἐνώσεις. Αἱ ἀντιδράσεις αὗται καλοῦνται ἀντιδράσεις βινυλιώσεως, διότι αἱ παραγόμεναι ἐνώσεις περιέχουν τὴν βινυλομάδα ($CH_2=CH-$), ἔχουν δὲ ἰσχυροτάτην τάσιν πρὸς πολυμερισμόν.



γ) Δίδει ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως τῶν ὑδρογόνων τοῦ ὑπὸ μετάλλου. Τὸ ὑδρογόνον τοῦ ἐμφανίζονται τρόπον τινά, ὡς ὄξινα. Τὰ λαμβανόμενα παράγωγα καλοῦνται **καρβίδια**. Ὁρισμένα ἐξ αὐτῶν εἶναι σώματα ἐκρηκτικὰ καὶ διασπῶνται ὑπὸ τοῦ ὕδατος, παρέχοντα ἀκετυλένιον. Παρασκευάζονται διὰ διαφόρων μεθόδων.

1. Δι' ἀπ' εὐθείας ἐπιδράσεως μετάλλου ἐπὶ ἀκετυλενίου, ὅπως συμβαίνει διὰ τὰ ἀλκαλιμέταλλα.



2. Διὰ συμπτύξεως μετάλλου ἢ ὀξειδίου μετάλλου με ἄνθρακα.



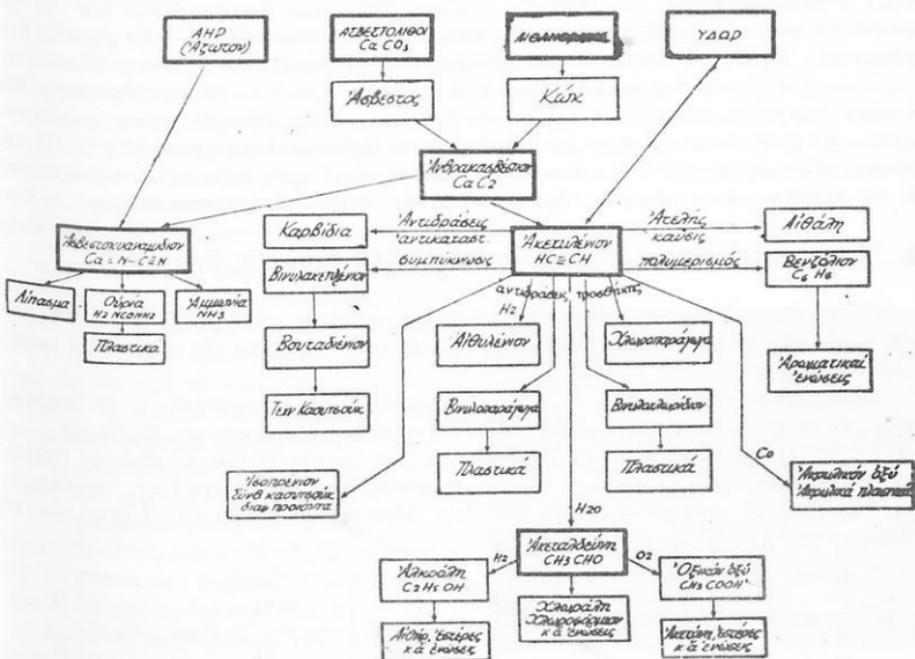
3. Διὰ διοχτεύσεως ἀκετυλενίου, εἰς διαλύματα διαφόρων ἀλάτων.



Τὸ λαμβανόμενον χαλκοκαρβίδιον εἶναι ἐρυθρὸν ἴζημα, δι' αὐτοῦ δὲ ἐπιτυγχάνεται ἡ ἀνίχνευσις τοῦ ἀκετυλενίου.

Τὸ σπουδαιότερον τῶν καρβιδίων εἶναι τὸ ἀνθρακασβέστιον. Τοῦτο παρασκευάζεται ὡς ἀνωτέρω καὶ εἶναι σῶμα τεφρὸν, σκληρὸν, θραύσεως κρυσταλλικῆς, δύσσημον. Λιπαίνεται ὑπὸ τοῦ ὕδατος καὶ παρέχει ἀκετυλένιον (σελ. 49). Χρησιμοποιεῖται ἀπὸ

Β Π Ν Α Ξ Ι Ι

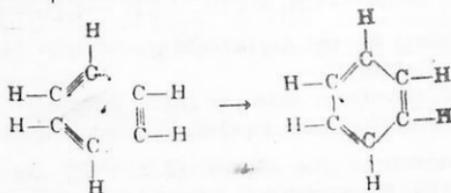


Προϊόντα λαμβανόμενα εκ του άκετυλενίου.

ένος μὲν διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ άκετυλενίου, ἀπ' ἑτέρου δὲ διὰ τὴν δέσμευσιν τοῦ άζώτου τῆς ἀτμοσφαιρας. Διότι, θερμαινόμενον εἰς ρεῦμα αἰέρος εἰς 600—700° C, δεσμεύει τὸ άζωτον πρὸς άσβεστοκαλιανιδιον, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται εἴτε ἀπ' εὐθείας ὡς λίπασμα, εἴτε διὰ τὴν παρασκευὴν άμμωνίας, οὐρίας κλπ.

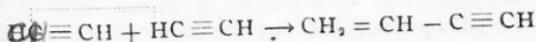


δ) Πολυμερίζεται λίαν εὐκόλως, μετατρέπόμενον εἰς σώματα τῆς αὐτῆς ἑκατοσταίας συστάσεως, ἀλλὰ πολλαπλασίον μοριακοῦ βάρους. Οὕτω διὰ διοχτετεύσεως C₂H₂, μέσφ εἰαπύρων σωλήνων, τοῦτο πολυμερίζεται πρὸς βενζόλιον:



Παρουσία σπογγώδους χαλκοῦ, πολυμερίζεται πρὸς κουπρένιον, ἐνῶ συγχρόνως σχηματίζεται καὶ εἶδος πίσης. Τὸ κουπρένιον εἶναι μίγμα κυκλικῶν ὕδρογονανθράκων καὶ ὁμοιάζει ἑξαιρετικὰ μὲ τὸν φελλόν.

ε) Συμπύκνωται εἰς δξινον διάλυμα, παρουσία Cu₂Cl₂ καὶ NH₄Cl ὡς καταλυτῶν, πρὸς βινυλακετυλίον, ἐκ τοῦ ὁποῖου παρασκευάζεται βουταδιένιον καὶ ἐξ αὐτοῦ τεχνητὸν καουτσούκ.



Συμπύκνωσις καλεῖται ἡ συνένωσις δύο ἢ περισσοτέρων μορίων τοῦ αὐτοῦ σώματος ἢ διαφόρων σωμάτων, εἴτε διὰ μεταθέσεως ατόμων εἴτε δι' ἀποβολῆς ὕδατος ἢ ἄλλης ἐνώσεως.

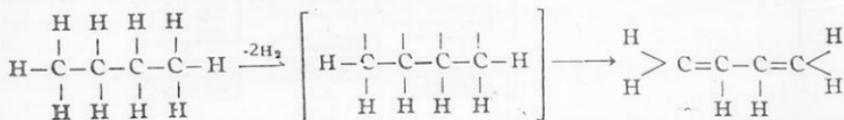
Χρήσεις. Το άκετυλένιο λόγω της εύκολίας, με την οποία δίδει μεγάλον αριθμόν αντιδράσεων και των εύθηνων πρώτων ύλων, των απαιτούμενων δια την παρασκευήν του, αποτελεί σήμερον την σπουδαιότεραν πρώτην ύλην της χημικής βιομηχανίας. Ἐξ αὐτοῦ δυνάμεθα νὰ λάβωμεν: οἰνόπνευμα, ἀκεταλδεϋδην, δξικόν δξυλόν, τεχνητὸν καουτσούκ, πλαστικὰς ὕλας κ. ἄ. χρήσιμα προϊόντα, τὰ σπουδαιότερα τῶν ὁποίων ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα II. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης: α) ὡς φωτιστικὸν μέσον, β) πρὸς ἐπίτευξιν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν (δξυακετυλενικὴ φλόξ 3000°C) διὰ τὴν κοπήν, τήξιν καὶ συγκόλλησιν διαφόρων μετάλλων, γ) πρὸς παραγωγὴν αἰθάλης, κ δ) εἰς περιορισμένην κλίμακα, ὡς ἀναισθητικόν, ὑπὸ τὸ ὄνομα **ναρκυλένιον**.

6. Ἀκόρεστοι ὕδρογονάνθρακες μὲ δύο διπλοὺς δεσμοὺς

Οὗτοι ὀνομάζονται καὶ **ἀλκαδιένια** ἢ **διένια**, κατὰ τὸ σύστημα Γενεύης, **ὕδρογονάνθρακες τῆς σειρᾶς τοῦ βουταδιενίου**, ἐκ τοῦ πρώτου, μέλους τῆς σειρᾶς, καὶ ἐμπερικῶς **διολεφίναι**.

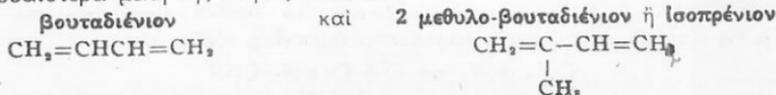
Προκύπτουν, θεωρητικῶς, ἐκ τῶν κεκορεσμένων ὕδρογονανθράκων, δι' ἀφαίρεσιν τεσσάρων ἀτόμων ὕδρογόνου. Ἦτοι, ἔχουν τὸν γενικὸν τύπον $C_n H_{2n-2}$.

Τὰ ὕδρογόνα ὅμως αὐτὰ ἀφαιροῦνται ἐκ δύο ζευγῶν γειτονικῶν ἀτόμων ἄνθρακος, εἰς τρόπον ὥστε αἱ ἐλευθερούμεναι τέσσαρες μονάδες συγγενείας, συγκλίνουσαι ἀνά δύο, νὰ σχηματίζουν δύο διπλοὺς δεσμοὺς, οἱ ὁποῖοι καὶ ἀποτελοῦν τὸ χαρακτηριστικὸν τῆς συντάξεως αὐτῶν.

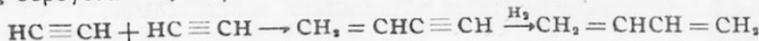


Ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον βέβηφανίζουσι οἱ ἔχοντες **συζυγιακοὺς διπλοὺς δεσμοὺς** Ἦτοι, σύστημα δύο διπλῶν δεσμῶν, ἐναλλασσομένων δι' ἐνὸς ἀπλοῦ: $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$

Σπουδαιότερα μέλη τῆς σειρᾶς εἶναι τὰ :



Παρασκευαί. α) Τὸ βουταδιένιον (διβινύλιον ἢ ἐρυθρανίον) παρασκευάζεται διὰ μερικῆς ὕδρογονώσεως τοῦ βινυλακετυλενίου, τοῦ λαμβανομένου ἐκ τοῦ ἀκετυλενίου



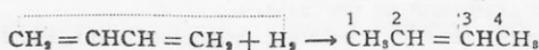
Παρασκευάζεται ἐπίσης ἐκ τῆς ἀκεταλδεϋδης, σήμερον δέ, διὰ συμπυκνώσεως ἀκετυλενίου καὶ φορμαλδεϋδης.

β) Τὸ **ισοπρένιον** σχηματίζεται κατὰ τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν τοῦ καουτσούκ.

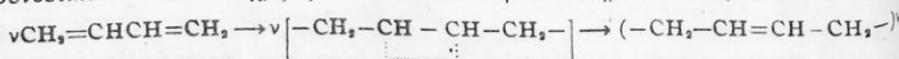
Λαμβάνεται ἐκ τῶν πεντανίων τῶν πετρελαίων, τελευταίως δέ, ἐκ τοῦ ἀκετυλενίου

Ἰδιότητες. Τὸ βουταδιένιον εἶναι ἀέριον (Σ.Ζ. 1°C) καὶ τὸ ισοπρένιον ὑγρὸν λίαν πτητικόν (Σ.Ζ. 36°C). Παρουσιάζουσι, γενικῶς, τὰς ἰδιότητας τῶν ὀλεφινῶν.

Χαρακτηριστικὴ εἶναι ἡ ἀντίδρασις προσθήκης, τὴν ὁποῖαν δίδουσι οἱ ἔχοντες συζυγιακοὺς διπλοὺς δεσμοὺς, ἢ καλουμένη **προσθήκη 1, 4**.



Ἡ σημασία τῶν δύο αὐτῶν ὕδρογονανθράκων εἶναι μεγάλη, διότι, ὑπὸ καταλήλους συνθήκας, **πολυμερίζονται** πρὸς μάζας, αἱ ὁποῖαι, ὑπὸ τὸ ὄνομα τεχνητὸν συνθετικὸν καουτσούκ, χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν ἀναπλήρωσιν τοῦ φυσικοῦ τοιοῦτου



7. Καουτσούκ

Τό καουτσούκ ή έλαστικόν κόμμα, είναι έλαστική μάζα, λαμβανομένη εκ του γαλακτώδους όπου διαφόρων δένδρων (καουτσουκόδενδρα), τά όποία εύδοκιμούν εις τροπικάς περιοχάς.

Τά καουτσουκόδενδρα άνήκουν εις διαφόρους οικογενείας του φυτικού βασιλείου, τά σπουδαιότερα όμως είναι τά διάφορα είδη 'Εβέας (Hevea). Ταύτα είναι μεγάλα αúτοφυη δένδρα τής Κεντρικής και Ν. 'Αμερικής, εκ τής όποίας μετεφέρθησαν εις τήν Νοτιοανατολικήν 'Ασίαν (Μαλαισία, Κεϋλάνη, 'Ινδονησία), ή όποία σήμερον άποδίδει τό μεγαλύτερον μέρος τής παγκοσμίου παραγωγής.

1. Συλλογή και παρασκευή άκατεργάστου καουτσούκ. Τό καουτσούκ λαμβάνεται υπό μορφήν γαλακτώματος, έξ έν τομών επί του φλοιού των καουτσουκοδένδρων, αναλόγων προς τας έν 'Ελλάδι γινόμενας επί των πεύκων, προς συλλογήν ρητίνης. 'Ο εκρέων όπως, ό όποιος καλείται latex, περιέχει διάφορα όργανικά και άνόργανα συστατικά έν διαλύσει και τό καουτσούκ ως κολλοειδές διάλυμα.

'Η μέση σύστασις του latex είναι περίπου: 52—70% ύδωρ, 28—41% καουτσούκ και τό υπόλοιπον ρητίνη, ύδατάνθρακες, πρωτεΐναι και άνόργανα άλατα.

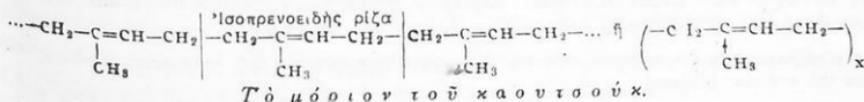
Διά τόν διαχωρισμόν του καουτσούκ εκ του latex, χρησιμοποιούνται πολλai μέθοδοι, όπως ή θέρμανσις, είτε ή προσθήκη μυρμηκικού ή όξικου όξέος προς κατακρήμνισιν αύτου εκ του κολλοειδους διαλύματος (κροκίδωσις ή θρόμβωσις) κ. ά.



Σχ. 31. Συλλογή καουτσούκ.

2. Χημική σύστασις και σύνταξις. 'Η χημική ανάλυσις δίδει διά τό καουτσούκ τον έμπειρικόν τύπον (C₅H₈)_x. Είναι δηλαδή ένας άκόρεστος υδρογονάνθραξ. Τό μοριακόν του βάρος δέν δύναται νά προσδιορισθ ή ακριβώς, διότι αι γνωσταί μέθοδοι δέν είναι δυνατόν νά εφαρμοσθούν εις μεγαλομοριακάς ένώσεις. Μετρήσεις, γενόμεναι διά άλλων μεθόδων, δίδουν διαφόρους τιμάς, άπεχούσας μεταξύ των (80.000—400.000).

'Όσον άφορᾷ τήν σύνταξιν του μορίου του, ό έμπειρικός του τύπος, τό γεγονός ότι κατά τήν θερμικήν του διάσπασιν παρέχει ίσοπρένιον κ.ά. δεδομένα, μάς πείθουν ότι τό καουτσούκ αποτελείται από μέγαν αριθμόν ίσοπρενοειδών ριζών, διατεταγμένων εις άνοικτήν άλυσιν. Τουτό έπεβεβαιώθη και εκ τής παρασκευής καουτσούκ διά πολυμερισμόν του ίσοπρενίου.



3. Βουλκανισμός ή θείωσις του καουτσούκ. Τό άκατεργάστον καουτσούκ, εις τήν κατάστασιν τήν όποιαν εύρίσκεται άποχωριζόμενον εκ του latex, δέν εμφανίζει τās ιδιότητας εκείνας, αι όποια καθιστούν αύτό τόσον χρήσιμον. Δεν παρουσιάζει σημαντικήν έλαστικότητα και κατά τήν παραμονήν του, ως και διά ψύξεως, καθίσταται εύθραυστον, ένώ, θερμαινόμενον, κολλώδες. Διά νά άποκτήσῃ τās έπιζητούμενας ιδιότητας, ύποβάλλεται εις βουλκανισμόν.

Βουλκανισμός (vulcanisation) καλείται ή κατεργασία του καουτσούκ με θείον έν θερμῳ (θερμός βουλκανισμός), είτε με διάλυμα διθειοχλωριδίου (S₂Cl₂) εις διθειάνθρακα έν ψυχρῳ (ψυχρός βουλκανισμός). Διά τής κατεργασίας ταύτης, τό θείον προσλαμβάνεται υπό του καουτσούκ εις ποικίλλοντα ποσά. Μικρά ποσά θείου (1-10%)

αυξάνουν την ελαστικότητα αυτού, ενώ μεγαλύτερα το καθιστούν σκληρόν. Το βουλκανισθέν καουτσούκ παρουσιάζει σημαντικῶς μεγαλύτερον μοριακόν βάρος ἀπό τὸ ἀκατέργαστον, παραμένει ἐλαστικόν μετὰ εὐρέων ὁρίων θερμοκρασίας καὶ εἶναι σχετικῶς ἀνθεκτικόν εἰς τὰ χημικὰ ἀντιδραστήρια καὶ τὰ διαλυτικὰ μέσα.

Διὰ προσθήκης μεγάλης ποσότητος θείου (30%) λαμβάνεται σκληρὰ κερατοειδῆς μάζα, ἡ ὁποία κατεργάζεται εἰς τὸν τόννον καὶ ἡ ὁποία ὑπὸ τὸ ὄνομα **ἐβονίτη** χρησιμοποιεῖται ὡς μονωτικόν σῶμα διὰ τὴν κατασκευὴν διαφόρων ἀντικειμένων κοινῆς χρήσεως.

Κατὰ τὸν βουλκανισμόν προστίθενται ἐντὸς τῆς μάζης τοῦ καουτσούκ καὶ διάφοροι ἀνόργανοι προσμίξεις (ZnO, Al₂O₃ κ.ἀ.). αἰθάλη καθὼς καὶ χρώματα. Σκοπῶν τῶν προσμίξεων αὐτῶν εἶναι ἡ αὐξησις τῆς ἀνθεκτικότητος τοῦ καουτσούκ.

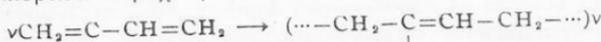
4. Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν κατασκευὴν ἐλαστικῶν σωλῆνων, ἐλαστικῶν τροχῶν αὐτοκινήτων, ἀεροθαλάμων (κ. σαμπρέλλες), διὰ τὸ στεγανόν κλείσιμον διαφόρων δοχείων, τὴν κατασκευὴν οβυστήρων, καττυμάτων (σόλες), ὑποδημάτων κ. β.

5. Τεχνητὸν καὶ συνθετικὸν καουτσούκ. Ἐπειδὴ τὸ φυσικὸν καουτσούκ ἀποτελεῖ μονοπῶλιον τῶν τροπικῶν χωρῶν, ἐνῶ ἀφ' ἑτέρου, ἡ κατανάλωσις καὶ ζήτησις αὐτοῦ ἀξάνει συνεχῶς, ἐπεζητήθη ἀναπλήρωσις αὐτοῦ ὑπὸ τεχνητοῦ ἢ συνθετικοῦ καουτσούκ.

Γενικῶς, συνθετικὸν προϊόν καλεῖται τὸ προϊόν, τὸ ὁποῖον παρασκευάζεται συνθετικῶς καὶ ἔχει τὴν αὐτὴν ἀπολύτως χημικὴν οὐσασιν πρὸς τὸ φυσικὸν προϊόν, τὸ ὁποῖον ἀντικαθιστῶν. Ὑπὸ τὸ ὄνομα τεχνικὸν προϊόν, ἀντιθέτως, νοεῖται προϊόν παρασκευαζόμενον ἐπίσης συνθετικῶς, ἀλλὰ μὲ διάφορον χημικὴν οὐσασιν ἀπὸ τὸ φυσικὸν προϊόν, τὸ ὁποῖον πρόκειται νὰ ὑποκαταστήσῃ, μὲ τὰς αὐτὰς ἢ παραπληροῦς ὁμοίας φυσικὰς ἰδιότητας. Αἱ τεχνητὰ αὐτὰ ὄλα καλοῦνται καὶ ὑποκατάστατα (Kersatz).

Τὸ **συνθετικὸν καουτσούκ** παρασκευάζεται διὰ πολυμερισμοῦ τοῦ ἰσοπρενίου δὴλ. οὐσιαστικῶς ἀπὸ ἀκετυλένιον ἢ πετρέλαιον.

Τεχνητοῦ καουτσούκ ὑπάρχουν πολλὰ εἶδη, ἐκ τῶν ὁποίων κυριώτερα εἶναι τὸ **Bu-na**, τὸ λαμβανόμενον διὰ πολυμερισμοῦ τοῦ βουταδιενίου, παρουσία καταλύτου νατρίου καὶ τὸ **δουπρένιον**. Τὸ τελευταῖον τοῦτο λαμβάνεται διὰ πολυμερισμοῦ τοῦ χλωροπρενίου (2 χλωροβουταδιένιον), τὸ ὁποῖον παρασκευάζεται ἐκ τοῦ βινυλακετυλενίου, τῆς ἐπιδράσεως ὑδροχλωρίου.



ἰσοπρενίου

(A=CH₃-)

συνθετικὸν καουτσούκ

βουταδιένιον

(A=H)

τεχνητόν

(Bu-na)

χλωροπρενίου

(A=Cl)

»,

», (δουπρένιον)

Τὸ λαμβανόμενον πολυμερές προϊόν ὑποβάλλεται εἰς βουλκανισμόν καὶ χρησιμοποιεῖται ἀπολύτως ἀναλόγως πρὸς τὸ φυσικόν, τοῦ ὁποῖου μάλιστα πολλάκις ὑπερέχει εἰς ἀντοχὴν καὶ ἀνθεκτικότητά. Σήμερον ἡ παραγωγή συνθετικοῦ καὶ τεχνητοῦ καουτσούκ καλύπτει περίπου τὸ 1/3 ὅλοκλήρου τῆς παραγωγῆς καουτσούκ.

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη παρασκευάζονται διάφορα εἶδη καουτσούκ διὰ πολυμερισμοῦ ἑοργανικῶν ἐνώσεων τοῦ πυριτίου (Silicon).

8. Γουτταπέρκα

Ἡ γουτταπέρκα εἶναι οὐσία συγγενῆς πρὸς τὸ καουτσούκ, λαμβανόμενῃ ὁμοίως ἐκ τοῦ γαλακτώδους ὀποῦ διαφόρων φυτῶν τῶν τροπικῶν χωρῶν.

Ἐχει τὸν αὐτὸν ἐμπειρικόν τύπον (C₅H₈)_x μὲ τὸ καουτσούκ, τὸ δὲ μόριόν τῆς συνίσταται ἐπίσης ἀπὸ πολλὰς ἰσοπρενοειδεῖς ρίζας, διατεταγμένας εἰς ἀνοικτὴν ἔλκυσιν, εἰς τὴν στεροχημικὴν δομὴν τῆς ὁποίας, καὶ μόνον, διαφέρει τοῦ καουτσούκ.

Δὲν παρουσιάζει ἑλαστικὰς ἰδιότητας, εἶναι ἀδιαπέραστος ἀπὸ τὸ ὕδωρ καὶ ἔχει ἐξαιρετικὰς μονωτικὰς ἰδιότητας· Δι' αὐτὸ χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἐπένδυσιν καλωδίων, διὰ τὴν κατασκευὴν μονωτικῶν ταινιῶν, κλπ.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Α'. Στοιχειομετρικαὶ ἀσκήσεις

46. Λυχνία ἀσετυλίνης καίει 80 lt C_2H_2 καθ' ὥραν. Ἐπὶ πόσον χρόνον δυνάμεθα νὰ φωτιζόμεθα δι' αὐτῆς, ἐὰν διαθέτωμεν 1 Kgr ἀνθρακασβεστίου; ('Απ. 4 h, 22', 30')
47. Πόσα lt Cl_2 καὶ C_2H_4 ἀπαιτοῦνται διὰ τὸν σχηματισμὸν 20 gr προϊόντος προ-
σθήκης καὶ ὑπὸ ποίαν ὀνομασίαν εἶναι γνωστὸν τὸ προϊόν; ('Απ. 4,5 lt ἕξ ἐκάστου)
(Πατρικὴ Θεσσαλονίκης 53)
48. Ποῖος ὄγκος ἀέρος ἀπαιτεῖται διὰ τὴν καύσιν τοῦ C_2H_2 , τοῦ παραγομένου ἕξ
100 Kgr CaC_2 καθαρότητος 90 %; ('Απ. 375 m³)
49. Ἐπὶ 10 gr ἀγοραίου ἀνθρακαργιλίου ἐπιδρῶμεν δι' ὕδατος καὶ τὸ παραγόμενον
ἀέριον καίεται. Τὸ CO_2 διαβιβάζεται εἰς βάριον ὕδωρ σχηματιζομένου ἰζήματος 4 gr
Νὰ εὑρεθῇ ἢ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν περιεκτικότης τοῦ ἀγοραίου προϊόντος εἰς Al_2C_3 .
(Σχολὴ Π.λ. Μηχανικῶν ΕΜΠ 53) ('Απ. 9,72 %)
50. 7 cm³ αερίου ὑδρογονάνθρακος δίδουν διὰ καύσεως, 14 cm³ CO_2 . Διὰ τὴν καύσιν
τοῦ ἀπητήθησαν 17,5 cm³ O_2 . Νὰ εὑρεθῇ ὁ μοριακὸς τύπος τοῦ ὑδρογονάνθρακος
('Απ. C_2H_2)
51. 1 gr ἀγοραίου ἀνθρακασβεστίου ἀντιδρᾷ μεθ' ὕδατος καὶ παράγει 300 cm³ ἀκε-
τυλενίου, εἰς 720 mmHg καὶ 5° C. Νὰ εὑρεθῇ ἢ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν καθαρότης τοῦ ἀγο-
ραίου προϊόντος.
52. 2,5 lt αερίου ὑδρογονάνθρακος τῆς σειρᾶς τοῦ ἀκετυλενίου δίδουν διὰ πλήρους
καύσεως 4 gr H_2O . Νὰ εὑρεθῇ ὁ μοριακὸς τύπος τοῦ ὑδρογονάνθρακος. ('Απ. C_2H_4)

Β'. Ἀσκήσεις εὑρέσεως συστάσεως μίγματος ἀερίων, ἐκ τῶν προϊόντων τῆς
καύσεως αὐτῶν

53. Μίγμα 2 lt CH_4 καὶ C_2H_6 δίδει διὰ καύσεως 2,5 lt CO_2 , μετρηθέντα ὑπὸ τὰς
αὐτὰς συνθήκας. Νὰ εὑρεθῇ ἡ σύστασις τοῦ μίγματος. ('Απ. 1,5 lt CH_4 —0,5 lt C_2H_6)
54. Εἰσάγονται ἐντὸς εἰδιομέτρου 20 cm³ μίγματος CH_4 καὶ C_2H_2 , ὡς καὶ 50 cm³
 O_2 . Μετὰ τὴν ἔκρηξιν ἠλεκτρικοῦ σπινθήρος καὶ τὴν ψύξιν, παραμένουν 34 cm³ αερίου.
Ποία ἡ ἑκατοστιαία σύστασις τοῦ μίγματος; ('Απ. 60 % CH_4 —40 % C_2H_2)
55. Ἐντὸς εἰδιομέτρου, περιέχοντος 100 cm³ μίγματος H_2 , CH_4 , C_2H_4 καὶ N_2 , δια-
βιβάζονται 250 cm³ O_2 . Μετὰ τὴν ἔκρηξιν σπινθήρος, ὁ ὄγκος τῶν αερίων περιορίζεται
εἰς 190 cm³, δι' ἀναταράξεως δὲ μετὰ διάλυμα KOH , ἀπορροφῶνται 105 cm³. Ἐκ τοῦ ὑπο-
λοιπού, τεμάχιον φωσφόρου ἀπορροφᾷ 70 cm³. Νὰ εὑρεθῇ ἡ σύστασις τοῦ ἀρχικοῦ
μίγματος. ('Απ. 20 cm³ H_2 —25 cm³ CH_4 —40 cm³ C_2H_4 —15 cm³ N_2)
56. Ἀέριον μίγμα CH_4 καὶ C_2H_4 , διββαζόμενον ὑπεράνου διαπύρου CuO , παρέχει
4,4 gr CO_2 καὶ 2,2 gr H_2O . Νὰ εὑρεθῇ ἡ σύστασις τοῦ μίγματος.
(Απ. 0,8 gr CH_4 —0,7 gr C_2H_4)
57. 30 cm³ αερίου μίγματος C_2H_4 καὶ CO , ὑπὸ Κ.Σ., καίονται πλήρως. Ὁ ὄγκος τοῦ
προκύψαντος CO_2 εἶναι 50 cm³. Νὰ εὑρεθῇ ἡ κατ' ὄγκον σύστασις τοῦ μίγματος καὶ ὁ
χρησιμοποιηθεὶς ὄγκος τοῦ ὀξυγόνου. ('Απ. 20 cm³ C_2H_4 —10cm³ CO —65 cm³ O_2)
(Φυσικὸν Τμήμα Παν. Ἀθηνῶν 56)
58. Μίγμα 2,084 gr Al_2C_3 καὶ CaC_2 δι' ἐπιδράσεως H_2O παρέχει μίγμα δύο αερίων, τὰ
ὅποια καίονται πρὸς CO_2 . Ἐν συνεχείᾳ τὸ CO_2 διαβιβάζεται ἐντὸς βαρίου ὕδατος, ὅποτε
καταπίπτει ἴζημα βάρους 9,868 gr. Νὰ εὑρεθῇ ἡ σύστασις τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος.
(Απ. 1,453 gr—0,631 gr)
(Σχολὴ Πολ. Μηχανικῶν ΕΜΠ 53)

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Γ'

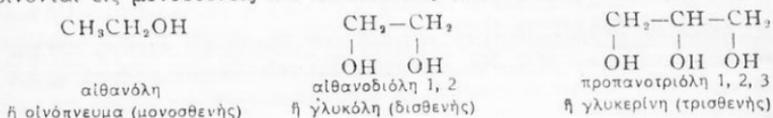
Α Λ Κ Ο Ο Λ Α Ι

1. Γενικά περί αλκοολῶν

Ἄλκοολαι καλοῦνται αἱ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὅτι προέρχονται ἐκ τῶν ὑδρογονανθράκων, δι' ἀντικαταστάσεως, ἐνὸς ἢ περισσοτέρων ἀτόμων ὑδρογόνου αὐτῶν, ὑπὸ ἰσαριθμῶν ὑδροξυλίων ($-OH$).

Ἀποτελοῦν μίαν μεγάλην τάξιν ὀργανικῶν ἐνώσεων, ἣτις περιλαμβάνει ἐνώσεις ἀκύκλους καὶ κυκλικάς, κεκορεσμένας καὶ ἀκορεστους καὶ αἱ ὁποῖαι ταξινομοῦνται εἰς πολυαριθμους ὁμολόγους σειράς. Τὰς κοινὰς τῶν ἰδιότητος ὀφείλουν εἰς τὴν ὑπαρξιν ἐντὸς τοῦ μορίου των, τῆς μονοσθενοῦς ρίζης τοῦ ὑδροξυλίου ἢ δευομάδος ($-OH$), ἢ ὁποῖα καὶ ἀποτελεῖ τὸ χαρακτηριστικὸν τῆς συντάξεως αὐτῶν.

Ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ὑδροξυλίων, τῶν περιεχομένων εἰς τὸ μόριόν των, διακρίνονται εἰς **μονοσθενεῖς** καὶ **πολυσθενεῖς** (δισθενεῖς, τρισθενεῖς κλπ.).



Τὸ ὄνομα ἀλκοόλη προήλθεν ἐκ τῆς ἀραβικῆς λέξεως *al kohl*, ἢ ὁποῖα σημαίνει «τὸ πνεῦμα» καὶ ἐδόθη εἰς τὸ πρῶτον ἀνακαλυφθὲν μέλος τῆς τάξεως αὐτῆς, ἐπειδὴ λαμβάνεται κατὰ τὴν ἀπόσταξιν τοῦ οἴνου (οἶνόπνευμα). Δι' αὐτὸ ὀνομάζονται καὶ **πνεύματα**.

Τὰ διάφορα μέλη τῆς τάξεως αὐτῆς ἔχουν εἰς τὸ ὄνομά των, κατὰ τὸ σύστημα Γενεῦσης, τὴν κοινὴν κατάληξιν **-όλη**.

Εἰς τὸ παρὸν κεφάλαιον θὰ ἐξετάσωμεν τὴν σπουδαιότεραν ὁμολόγον σειρὰν τῶν ἀλκοολῶν, τὰς κεκορεσμένας μονοσθενεῖς ἀλκοόλας καὶ μίαν ἐκ τῶν πολυσθενῶν, τὴν γλυκερίνην.

2. Κεκορεσμέναι μονοσθενεῖς ἀλκοόλαι

1. Ὅρισμός, γενικὸς τύπος, ὀνοματολογία, ἰσομέρεια. Αἱ ἐνώσεις αὐταὶ προέρχονται θεωρητικῶς ἐκ τῶν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων, δι' ἀντικαταστάσεως ἐνὸς ἀτόμου ὑδρογόνου αὐτῶν, ὑπὸ ὑδροξυλίου. Δύνεται ἐπίσης νὰ θεωρηθῇ ὅτι προέρχονται ἐκ τοῦ ὕδατος, δι' ἀντικαταστάσεως ἐνὸς ὑδρογόνου αὐτοῦ, ὑπὸ ἀλλυλίου (**R-**). Ἦτοι, ἔχουν γενικὸν τύπον: $C_n H_{2n+1} OH$ ἢ ROH .

Ὀνομάζονται, κατὰ τὸ σύστημα Γενεῦσης, διὰ τὸ ὄνομα τοῦ ἀντιστοίχου κεκορεσμένου ὑδρογονάνθρακος, ἀντικαθισταμένης τῆς καταλήξεως **-ιον** ὑπὸ τῆς καταλήξεως **-όλη**. Ὀνομάζονται ἐπίσης ἐκ τοῦ ὀνόματος τοῦ ἀλλυλίου, τὸ ὁποῖον περιέχουν εἰς τὸ μόριόν των, διὰ παράθεσιν τῆς λέξεως ἀλκοόλη. Τέλος, ὀρισμένα μέλη τῆς σειρᾶς ἔχουν καὶ ἐμπειρικὰ ὀνόματα, τὰ ὁποῖα δεικνύουν τὴν προέλευσιν αὐτῶν.

CH_3OH	μεθαν - όλη	ἢ	μεθυλικὴ ἀλκοόλη	ἢ	ξυλόπνευμα
C_2H_5OH	αἶθαν - όλη	»	αἰθυλική	»	οἶνόπνευμα
C_3H_7OH	προπαν - όλη	»	προπυλική	»	—
C_4H_9OH	βουταν - όλη	»	βουτυλική	»	—
$C_5H_{11}OH$	πενταν - όλη	»	πεντυλική	»	ἀμυλική ἀλκοόλη

Διά τὰ δύο πρῶτα μέλη τῆς σειρᾶς, μόνον* εἰς συντακτικὸς τύπος εἶναι δυνατός, ἥτοι, δὲν ἐμφανίζεται ἰσομέρεια : CH_3OH $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

* Ἡ προπανόλη ὁμως ἐμφανίζεται ὑπὸ δύο ἰσομερεῖς μορφᾶς (ἔναντι μιᾶς τοῦ προπανίου) :



προπανόλη 1 ἢ προπυλική ἀλκοόλη



προπανόλη 2 ἢ ἰσοπροπυλική ἀλκοόλη

Ἡ βουτανόλη ἐμφανίζεται ὑπὸ τέσσαρας ἰσομερεῖς μορφᾶς (ἔναντι δύο τοῦ βουτανίου) :

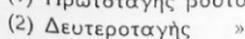
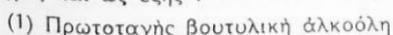


Παρατηροῦμεν ὅτι αἱ ἰσομέρεια εἰς τὰς ἀλκοόλας εἶναι περισσότεροι ἀπὸ ὅ,τι εἰς τοὺς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας, διότι ἐκτὸς τῆς ἰσομερείας, τῆς ὀφειλομένης εἰς τὴν διάφορον διάταξιν τῶν ἀτόμων τοῦ ἄνθρακος (ἰσομέρεια ἀλύσεως), ὑπάρχει καὶ ἡ ἰσομέρεια ἢ ὀφειλομένη εἰς τὴν διάφορον θέσιν τῶν ὑδροξυλίων (ἰσομέρεια θέσεως).

Αἱ ἀλκοόλαι διακρίνονται, ἀναλόγως τῆς συντάξεως τοῦ ἀτόμου ἄνθρακος, μὲ τὸ ὅποιον συνδέεται τὸ ὑδροξύλιον, εἰς **πρωτοταγεῖς, δευτεροταγεῖς καὶ τριτοταγεῖς**.

Πρωτοταγεῖς, δευτεροταγεῖς ἢ τριτοταγεῖς καλοῦνται ἀντιστοίχως αἱ ἀλκοόλαι, τῶν ὁποίων τὸ ὑδροξύλιον συνδέεται ἀντιστοίχως μὲ πρωτοταγῆς, δευτεροταγῆς ἢ τριτοταγῆς ἄτομον ἄνθρακος, ἥτοι, μὲ ἄτομον ἄνθρακος τὸ ὅποιον συνδέεται ἀπ' εὐθείας μὲ ἄλλα ἄτομα ἄνθρακος, διὰ μιᾶς, δύο ἢ τριῶν μονάδων συγγενείας.

Οὕτω, αἱ ἀνωτέρω τέσσαρες ἰσομερεῖς βουτανόλαι δύνανται νὰ ὀνομασθοῦν ἀντιστοίχως καὶ ὡς ἑξῆς :

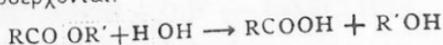


Προέλευσις. Τὰ δύο πρῶτα μέλη ἀπαντοῦν ἐλευθέρως εἰς διάφορα φυτὰ. Μέσαι καὶ ἀνώτεροι ἀλκοόλαι ἀνευρέθησαν ὡς συστατικὰ αἰθεριῶν ἐλαίων καὶ καρπῶν. Τέλος, οἱ διάφοροι φυτικοὶ καὶ ζωικοὶ κηροὶ εἶναι ἐστέρες ἀνωτέρων ὀργανικῶν ὀξέων μὲ ἀνωτέρας ἀλκοόλας.

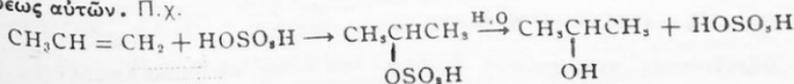
Γενικαὶ μέθοδοι παρασκευῆς. 1. Δι' ὑδρολύσεως τῶν ἀλκυλαλογονιδίων, ἥτις ἐπιτυγχάνεται διὰ θερμάνσεως μὲ διαλύματα βάσεων. Συνήθως χρησιμοποιεῖται τὸ ἔφυγρον ὀξειδίου τοῦ ἀργύρου, ὅποτε ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν ἐν ψυχρῷ. Τὸ ἔφυγρον ὀξειδίου τοῦ ἀργύρου ἐνεργεῖ ὡς τὸ ὑποθετικόν AgOH .



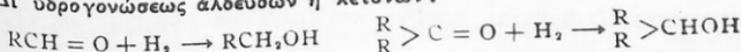
2. Δι' ὑδρολύσεως ἐστέρων, ὅποτε οὗτοι διασπῶνται εἰς τὸ ὄξύ καὶ τὴν ἀλκοόλην ἐκ τῶν ὁποίων προέρχονται.



3. Ἐκ τῶν ἀλκένιων, διὰ μετατροπῆς των εἰς ὀξίνους θεικοὺς ἐστέρας καὶ ὑδρολύσεως αὐτῶν. Π.χ.



4. Δι' ὑδρογόνωσης ἀλδευδῶν ἢ κετονῶν :



Ιδιότητες. Α' Φυσικά. Τα κατώτερα μέλη είναι εύκινητα υγρά, τα μέσα, υγρά ελαιώδους συστάσεως και τα ανώτερα στερεά.

Τα υγρά μέλη παρουσιάζουν γευσιν δριμειαν και όσμην χαρακτηριστικήν, ήτις διά τα κατώτερα μέλη είναι μάλλον ευχάριστος, διά δέ τα ανώτερα δυσάρεστος. Τα στερεά μέλη είναι άσοςμα και άγευστα.

Η διαλυτότης ελαττοῦται αφάνομένου του μοριακού βάρους. Ούτω, τα τρία πρώτα μέλη μίγνυνται με το ύδωρ εις πᾶσαν αναλογίαν, τα μέσα διαλύονται όλίγον και τα ανώτερα είναι άδιάλυτα.

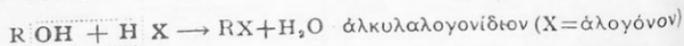
Β' Χημικά. Αί κοινά ιδιότητες των μελών της όμολόγου αυτής σειράς και γενικώτερον όλων των αλκοολών, όφείλονται εις την ρίζαν του **άλκοολικού ύδροξυλίου** (**—OH**), την όποίαν περιέχουν εις το μόριόν των. Δέν πρέπει να γίνεται σύγχιυσις μεταξύ του **άνιόντος ύδροξυλίου** (**OH**) των βάσεων και του **ύδροξυλίου** των αλκοολών, το όποιον δέν άποδίδεται υπό μορφήν ίόντος έν ύδατικῷ διαλύματι. Αί αλκοόλαι είναι σώματα ούδετέρας αντίδράσεως και όχι ήλεκτρολύτα.

Έκ των χαρακτηριστικῶν ιδιοτήτων των αλκοολών, άλλαι όφείλονται εις το ύδρογονόν του ύδροξυλίου, το καλούμενον **άλκοολικόν ύδρογονόν** και άλλαι εις αυτό τοῦτο το αλκοολικόν ύδροξύλιον. Αί κυριώτεραι έξ αυτών είναι αί άκόλουθοι :

α) 'Αντιοαθιστούν το **άλκοολικόν ύδρογονόν** αυτών δι' **άλκαλιμετάλλων** (**K** ή **Na**), **σχηματίζομένων** των **άλκοολικῶν άλάτων**. Ταῦτα είναι άσταθῆ και διασπώνται ποσοτικῶς υπό του ύδατος.



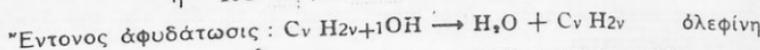
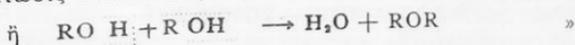
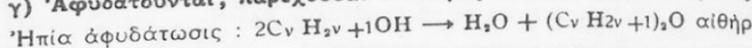
β) 'Αντιδρουν μετά των **όξέων παρέχουσαι**, με τα έξ αυτών **όξυγονούχα, έστέρας** και με **ύδραλογόνα άλκυλαλογονίδια**.



Η αντίδρασις **όξέος** και **άλκοόλης**, υπό άποβολήν ύδατος, καλείται **έστεροποίησης** και το λαμβανόμενον προϊόν **έσθήρ**. Η έστεροποίησης είναι μία άμφίδρομος αντίδρασις. Ο σχηματιζόμενος έσθήρ δύναται, υπό καταλήλους συνθήκας, να διασπασθῆ υπό του ύδατος εις το όξύ και την άλκοόλην, έκ των όποίων προέρχεται.

Κατά τον σχηματισμόν **άλκυλαλογονιδίων** και **έστέρων άνοργάνων όξέων**, το προκείμενον ύδωρ σχηματίζεται δι' ένώσεως του **ύδροξυλίου** της **άλκοόλης** και του **ύδρογονού** του **όξέος**, ένῶ το αντίθετον συμβαίνει κατά τον σχηματισμόν **έστέρων όργανικῶν όξέων**.

γ) 'Αφυδατοῦνται, παρέχουσαι άναλόγως των συνθηκῶν όλεφίνας ή αιθέρας.



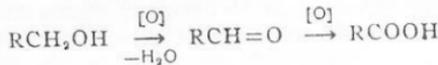
δ) 'Αφυδρογονοῦνται παρουσία καταλυτών, παρέχουσαι αί πρωτοταγείς μεν **άλκυλαλογονίδια**, αί δευτεροταγείς δέ **κετόνας** :



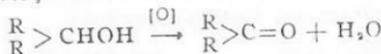
ε) 'Οξειδοῦνται παρέχουσαι διάφορα προϊόντα, τα όποια έπιτρέπουν την διάκρισιν των πρωτοταγῶν από τας δευτεροταγείς και τριτοταγείς **άλκοόλας**.

Αί **πρωτοταγείς** **όξειδοῦνται** εύκόλως και έχουν δύο βαθμίδας **όξειδώσεως**.

ήπιος οξειδώσεως παρέχουν αλδεύδασ και δι' έντονωτέρας μονοκαρβονικά οξέα, με τόν αυτόν αριθμόν ατόμων άνθρακος.

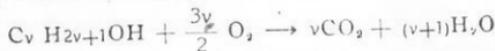


Αι δευτεροταγείς δι' οξειδώσεως παρέχουν κετόνας. Δι' έντονωτέρας οξειδώσεως διασπάται ή άνθρακική άλυσις αυτών και παρέχουν οξέα ή κετόνας με μικρότερον αριθμόν ατόμων άνθρακος.



Αι τριτοταγείς με ήπια οξειδωτικά μέσα δεν οξειδοϋνται. Δι' έντονου οξειδώσεως διασπώνται εις μίγμα οξέων ή κετονών με μικρότερον αριθμόν ατόμων άνθρακος.

στ) Καίονται προς CO₂ και H₂O :



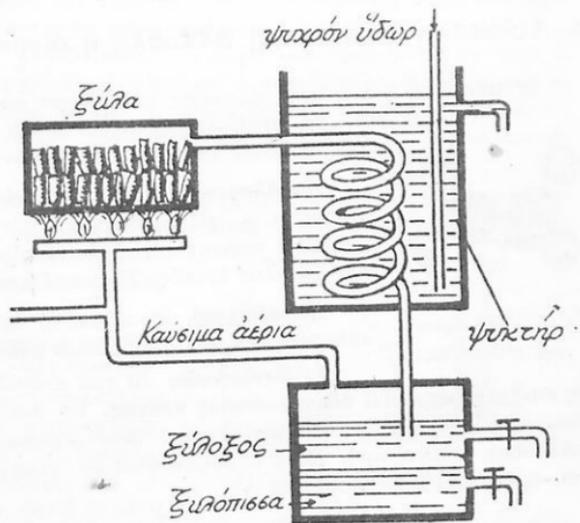
3. Μεθανόλη ή μεθυλική αλκοόλη ή ξυλόπνευμα : CH₃OH

Προέλευσις. Άνευρίσκεται εις ίχνη έλευθέρα εις την Φύσιν, ως συστατικόν αιθερίων ελαίων. Περισσότερον διαδεδομένοι είναι οι έστέρες της. Σχηματίζεται κατά την ξηράν απόσταξιν των ξύλων, εις τά προϊόντα της όποίας άνεκαλύφθη υπό του Boyle (1851).

Παρασκευαί. 1. Παλαιότερον παρεσκευάζετο διά ξηράς απόσταξεως των ξύλων. Προς τοϋτο τά ξύλα θερμαίνονται έντός σιδηρών δοχείων, άπουσις άέρος, όποτε

διασπώνται και εις μέν τόν άποστακτήρα παραμένει στερεόν υπόλειμμα, ό ξυλάνθραξ, ένω άποστάζουν πτητικά προϊόντα. Ταϋτα, διά ψύξεως, χωρίζονται εις άέρια, χρησιμοποιοϋμενα ως καύσιμα προς θέρμανσιν (τροφοδοτούν κατ' εύθειαν την έγφοδοτσύν κατ' εύθειαν την έγφοδοτσύν) και εις υγρά

Τά υγρά προϊόντα της άποστάξεως άποτελοϋνται από μι κρόν ποσόν ξυλοπίσης και από ύδαρες διάλυμα, τό όποιον καλείται ξυλόξος ή πυρολιγνικών οξύ. Τοϋτο περιέχει 10% όξικόν οξύ, 0,5% άκετόνην, 1,5-3% μεθυλικήν αλκοόλην, ως και άλλας ένώσεις εις μικρότερα ποσά.



Σχ. 32. Παρασκευή μεθανόλης διά ξηράς απόσταξεως ξύλων.

Διά διοχετεύσεως των άτων αυτού εις γαλάκτωμα άσβεστου συγκρατείται τό όξικόν οξύ υπό μορφήν όξικου άσβεστιου. Τέλος δι' άποστάξεως, εις καταλλήλους συσκευάς, άπομακρύνεται τό ύδωρ και διαχωρίζονται διά κλασματικής άποστάξεως ή μεθανόλη από την άκετόνην.

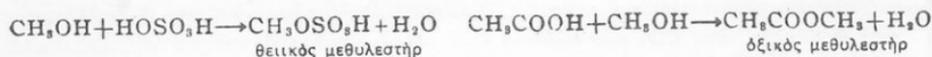
2. Σήμερον, τό μεγαλύτερον μέρος της μεθυλικής αλκοόλης παρεσκευάζεται συνθετικώς έκ του ύδραερίου. Προς τοϋτο, τό ύδραέριον θερμαίνεται εις θερμοκρασίαν 400 C, υπό πίεσιν 200 Atm. Ός καταλύται χρησιμοποιοϋνται οξειδια του ψευδαργύρου και του χρωμίου. Η άπόδοσις της άντιδράσεως είναι άριστη :



Ίδιότητες. Α' Φυσικά. Είναι υγρόν άχρουν, κυανίζον όμως εις παχέα στρώματα, ευκίνητον, άσθενοϋς εύχαρίστου, άσμη. Έχει χαμηλότερον σημείον ζέσεως από την αιθανόλην (64° C). Μίγνυται με τó ύδωρ εις πάσαν αναλογία, υπό έκλυσιν θερμότητος και σμίκρυνσιν τών όγκων, είναι δέ άριστον διαλυτικόν μέσον.

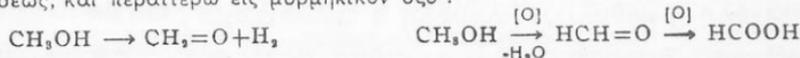
Β' Φυσιολογικά. Έχει μεθυστικήν, αλλά και ισχυρώς δηλητηριώδη ένέργειαν δυναμένην να προκαλέση τύφλωσιν και αυτόν τόν θάνατον.

Γ' Χημικά. Έμφανίζει όλας τās γενικάς ιδιότητες τών άλκοολών. Ούτω, σχηματίζει **άλκοολικά άλατα, έστερας και άλκυλαλογονίδια :**



Άφυδατοϋται προς διμεθυλαιθέρα : $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Όξειδοϋται κατ' άρχας προς φορμαλδεϋδην, την όποίαν παρέχει και δι' άφυδρογονώσεως, και περαιτέρω εις μυρμηκικόν όξύ :



Καίεται με κυανίζουσαν άλαμπή φλόγα : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Χρήσεις. Χρησιμοποιείται ως διαλυτικόν μέσον, προς μετουσίωσιν του όινοπνεύματος (βλ. φωτιστικόν οινόπνευμα), διά την παρασκευήν φορμαλδεϋδης, έστερών και άλλων ένώσεων βιομηχανικής σημασίας.

4. Αιθανόλη ή αιθυλική άλκοόλη ή οινόπνευμα : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Η αιθανόλη ή αιθυλική άλκοόλη ονομάζεται και οινόπνευμα, ως λαμβανομένη δι' άποστάξεως του οίνου, ή και άπλώς **άλκοόλη**, είναι δέ έν έκ τών πρώτων γνωστών όργανικών σωμάτων.

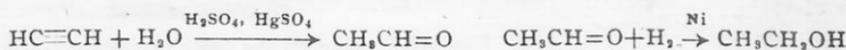


Σχ. 33. Τó μόριον της αιθανόλης.

Πρόελευσις. Άπαντάται εις ίχνη μόνον έλευθέρα εις την Φύσιν, π. χ. εις τó έδαφος, την άτμοσφαιραν κλπ. Άπεδείχθη επίσης ή παρουσία της εις τó αίμα καθώς και εις τούς φυτικούς και ζωικούς ιστούς. Σχηματίζεται κατά την διάσπασιν σακχάρων.

Παρασκευαί. Η αιθανόλη παρασκευάζεται εις βιομηχανικήν κλίμακα διά τών άκολουθών μεθόδων :

1. Συνθετικώς έκ του άκετυλενίου, διά μετατροπής αυτού εις άκεταλδεϋδην και ύδρογονώσεως ταύτης. Τó άκετυλένιον, παρουσία H_2SO_4 και άλάτων του Hg, δρώντων καταλυτικώς, πρόσλαμβάνει ύδωρ μετατρέπόμενον εις άκεταλδεϋδην (αιθανάλην). Αύτη ύδρογονοϋται έν συνεχεία, παρουσία Ni ως καταλύτου, προς αιθυλικήν άλκοόλην :



2. Έκ του αιθυλενίου, διά μετατροπής αυτού εις έξινον θεικόν αιθυλεστέρα και ύδρολύσεως τούτου (βλ. σελ. 47).



Η παρασκευή ατή λαμβάνει χώραν εις περιοχάς, εις τās όποίας παρασκευάζεται εις εϋρείαν κλίμακα αιθυλένιον διά πυρολύσεως πετρελαίων ή έκ τών φυσικών αερίων. Άντιθέτως, εις περιοχάς εις τās όποίας παρασκευάζεται άλκοόλη διά ζυμώσεως σακχάρων, ατή χρησιμοποιείται προς παρασκευήν αιθυλενίου.

3. Έκ των σακχάρων, διά τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐξακολουθεῖ νά εἶναι ἡ σπουδαιότερα βιομηχανική παρασκευὴ ἀλκοόλης.

Ἄλκοολικὴ ζύμωσις καλεῖται ἡ διάσπασις τῶν ἀπλῶν σακχάρων τοῦ τύπου $C_6H_{12}O_6$ πρὸς CO_2 καὶ C_2H_5OH , ἡ καταλυομένη ὑπὸ τοῦ φυράματος ζυμάση, τὸ ὁποῖον ἐκκρίνεται ὑπὸ εἶδους μυκήτων, τῶν ζυμομυκήτων ἢ κοινῶς ζύμης (βλ. περὶ ζυμώσεων).



Πρακτικῶς ἡ λαμβανομένη ἀλκοόλη ἀποτελεῖ τὸ 1/2 τοῦ βάρους τοῦ σακχάρου τῆς ἀρχικῆς ὕλης.

Φυράματα ἢ ἐνζυμα καλοῦμεν μεγαλομοριακῆς ἐνώσεως πρωτεϊνικῆς φύσεως, ἐκκρινόμενας ὑπὸ μικροοργανισμῶν ἢ ὑπὸ ἀδέων ἐντὸς τῶν ζώντων ὀργανισμῶν, αἱ ὁποῖαι παρουσιάζουν δράσιν ἀνάλογον τῶν καταλυτῶν τῆς Ἀνοργάνου Χημείας. Δι' αὐτὸ ὀνομάζονται πολλακίς καὶ βιοκαταλύται.

Τὰ κοινὰ σημεῖα ἀνοργάνων καταλυτῶν καὶ ἐνζύμων εἶναι α) ὅτι καὶ αἱ δύο τάξεις καταλύουν διαφόρους ἀντιδράσεις, β) ὅτι πρὸς τοῦτο ἀπαιτεῖται ἐλάχιστον ποσὸν καταλύτου καὶ γ) ὅτι, τέλος, καθίστανται ἀνενεργοί (δηλητηριάζονται), ἀπὸ διάφορα σώματα, τὰ ὁποῖα πολλακίς εἶναι τὰ αὐτὰ καὶ διὰ τὰς δύο τάξεις, ὡς π.χ. αἱ θειοῦχοι καὶ κυανοῦχοι ἐνώσεις.

Αἱ κυριώτεροι διαφοραὶ ἐξ ἄλλου μεταξὺ καταλυτῶν καὶ ἐνζύμων εἶναι α) ἡ ἀπόλυτος εἰδικέυσις τῶν ἐνζύμων, δηλ. ἡ δυνατότης αὐτῶν νά καταλύουν μίαν καὶ μόνην ἀντίδρασιν καὶ β) ἡ εὐπάθεια αὐτῶν πρὸς τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὸ ὄξιον ἢ ἀλκαλικὸν περιβάλλον, ἧτις ὀφείλεται εἰς τὸν πρωτεϊνικὸν χαρακτῆρα αὐτῶν.

Ἡ δράσις τῶν ἐνζύμων εἶναι σπουδαιότατη. Ἡ πέψις τῶν τροφῶν καὶ ἐν γένει αἱ ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις, ὁ σχηματισμὸς ἀλκοόλης ἀπὸ τὰ πάχαρα καὶ τοῦ ὄξους ἐκ τοῦ οἴνου, ὡς καὶ πληθώρα ἄλλων ἀντιδράσεων, στηρίζεται ἐπὶ τῆς δράσεως τῶν ἐνζύμων. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν θὰ ἐξετάσωμεν τὰ ἐνζυμα ἐκτενέστερον καὶ εἰς ἕτερον κεφάλαιον.

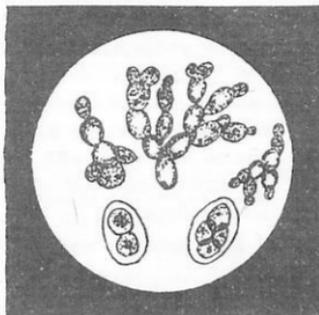
Ἡ ἀλκοολικὴ ζύμωσις εἶναι μία ἀπὸ τὰς πρώτας χημικῆς μεταβολῆς, τὰς ὁποίας παρατήρησεν ὁ ἄνθρωπος. Ἀκόμη καὶ εἰς τοὺς πρωτογονοὺς λαοὺς εἶναι γνωστὸν, ὅτι οἱ σακχαροῦχοι ὁποῖ, ἀφιέμενοι, δίδουν προϊόντα εὐχαρίστου γεύσεως, τὰ ὁποῖα ἔχουν μεθυστικὰς ἰδιότητας.

Εἶναι ἐπίσης ἐν ἀπὸ τὰ περισσότερον μελετηθέντα χημικὰ φαινόμενα. Ἀπὸ τὰ μέσα τοῦ 19ου αἰῶνος, ἀπεδείχθη ὅτι ἡ ἀλκοολικὴ ζύμωσις προκαλεῖται ὑπὸ μικροοργανισμῶν, ὁρατῶν διὰ μικροσκοπίου, τῶν σακχαρομυκήτων ἢ ζυμομυκήτων (κ. ζύμης).

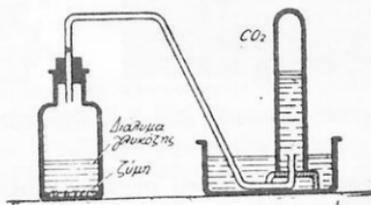
Ὁ Pasteur, ὁ ὁποῖος ἔθεσε τὰς βάσεις τῆς ζυμοχημείας, διετύπωσε τὴν γνώμην, ὅτι ἡ ζύμωσις εἶναι φαινόμενον συνδεδεμένον μετὰ τὴν ζωικὴν λειτουργίαν τῶν μικροοργανισμῶν, οἱ ὁποῖοι εἶναι προκαλοῦν. Ἡ ἄποψις αὕτη ἀπεδείχθη ἐσφαλμένη ὑπὸ τοῦ Buchner (1877). Οὗτος κατεργάσθη τὴν ζύμην μετὰ ἄμμον μέχρι κατεστρωφῆς τῶν κυτταρικῶν μεμβρανῶν καὶ ἀφοῦ ὑπέβαλε τὴν μάζαν εἰς μεγάλην πίεσιν, ἔλαβε τὸν ὀπὸν, ὁ ὁποῖος δὲν περιεῖχε ζῶντα κύτταρα, καὶ δι' αὐτοῦ ἐπέτυχεν νά προκαλέσῃ ἀλκοολικὴν ζύμωσιν.

Οὕτως, ἀπεδείχθη ὅτι ἡ ζύμωσις δὲν προκαλεῖται ὑπὸ ζώντων ζυμομυκήτων, ὡς ἀποτελέσμα ζωικῆς τῶν λειτουργίας, ἀλλὰ προκαλεῖται ὑπὸ ἐνζύμων, περιεχομένων εἰς τὸν ὀπὸν αὐτῶν, ἀκόμη καὶ μετὰ τὴν καταστροφὴν τῶν. Τὰ ἐνζυμα ταῦτα καλοῦνται ζυμάση.

Ἡ ζυμάση παραγάγεται μὲν κατὰ τὴν ζωὴν τῆς ζύμης, δὲν χρειάζεται ὁμοῦ πλεόν, ὅταν παραχθῇ, τὴν ζωικὴν λειτουργίαν ἐκείνης, διὰ νά δράσῃ.



Σχ. 34. Ζυμομύκητες.



Σχ. 35. Ἀλκοολικὴ ζύμωσις.

γ) 'Η Μελάσσα. Αυτή αποτελεί το μη κρυσταλλώσιμον παραπροϊόν της παρασκευής του καλαμοσακχάρου και περιέχει σημαντικά ποσά ξη από το. Τοῦτο διασπᾶται, διὰ τῆς περιεχομένης εἰς τὴν ζύμην σακχαράσης, εἰς τὰ ἀπλᾶ σάκχαρα, ἐκ τῶν ὁποίων συνίσταται, τὰ ὁποῖα ὑφίστανται τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν.

Παρασκευὴ ἀπολύτου ἀλκοόλης. Ἡ ἀλκοόλη ἢ λαμβανομένη ὡς ἀνωτέρω, δι' ἀποστάξεως ἀλκοολούχων διαλυμάτων, εἶναι καθαρῆτος 95,57%. Τὸ ὑπόλοιπον εἶναι ὕδωρ, τὸ ὁποῖον συναποσάττει, λόγῳ σχηματισμοῦ ἀξेत्रοπικοῦ μίγματος. Τοῦτο εἶναι μίγμα, τοῦ ὁποῖου στατικά δὲν ἀποσάττει εἰς τὴν θερμοκρασίαν ζέσεως αὐτῶν, ἀλλὰ συναποσάττει εἰς θερμοκρασίαν διάφορον τοῦ σημείου ζέσεως ἐκάστου ἐξ αὐτῶν.

Τὸ ὕδωρ ἀφαιρεῖται συνήθως διὰ προσθήκης ὑγρασκοπικῶν μέσων (ἀνυδρὸς CuSO_4 , ἄσβεστος κλπ.) Ὄτω, διὰ προσθήκης CaO καὶ ἀποστάξεως λαμβάνεται ἀλκοόλη 99,5%, διὰ προσθήκης δὲ μεταλλικοῦ νατρίου ἀλκοόλη 100%.

Εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα, ἡ ἀφουδάτωσις γίνεται διὰ τῆς μεθόδου τῶν ἀξेत्रοπικῶν μιγμάτων. Προστίθεται δηλ. βενζόλιον, τὸ ὁποῖον σχηματίζει μὲ μικρὸν μέρος τῆς ἀλκοόλης καὶ τὸ H_2O ἀξेत्रοπικόν μίγμα, τὸ ὁποῖον ἀποσάττει εἰς τοὺς 64°C. Ἐν συνεχείᾳ ἀποσάττει ἀξेत्रοπικόν μίγμα ἀλκοόλης καὶ βενζολίου εἰς 68°C καὶ τέλος εἰς 78°C, καθαρὰ ἀνυδρὸς ἀλκοόλη.

'Ιδιότητες. Α' Φυσικαί. Ἡ ἀλκοόλη εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, τὸ ὁποῖον εἰς παχέα στρώματα κυανίζει, εὐκίνητον, εὐχαρίστου χαρακτηριστικῆς ὁσμῆς καὶ δηκτικῆς γεύσεως. Ζέει εἰς τοὺς 78,4° C καὶ ἔχει πυκνότητα 0,793 gr/cm³.

Ἀναμιγνύεται μὲ τὸ ὕδωρ εἰς πᾶσαν ἀναλογίαν, ὑπὸ ἔκλυσιν θερμότητος καὶ ἀμικρυσίν τοῦ ὄγκου.

Ἡ περιεκτικότης τῶν ἀλκοολούχων διαλυμάτων εἰς ἀλκοόλην, μετράται δι' εἰδικῶν ἀραιομέτρων, τὰ ὁποῖα καλοῦνται **ἀλκοολόμετρα** καὶ ἐκφράζεται εἰς **ἀλκοολικούς βαθμούς**, ἧτοι, διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν cm³ καθαρᾶς ἀλκοόλης, τὰ ὁποῖα περιέχονται εἰς 100 cm³ διαλύματος.

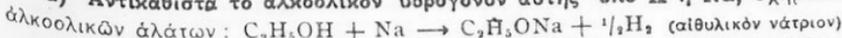
Ἀποτελεῖ τὸ σπουδαιότερον διαλυτικὸν μέσον τῆς Ὀργανικῆς Χημείας. Διαλύει πολὺν μέγαν ἀριθμὸν ὀργανικῶν ἐνώσεων ὡς καὶ σημαντικὸν ἀριθμὸν ἀνοργάνων.

Β' Φυσιολογικαί: Ἡ ἀλκοόλη, λαμβανομένη ἐσωτερικῶς, ἐνεργεῖ εἰς μικρὰς ποσότητας διεγερτικῶς καὶ εἰς μεγαλύτερας μεθυστικῶς. Μεγάλαι ποσότητες αὐτῆς ἐνεργοῦν δηλητηριωδῶς, δύνανται δὲ νὰ προκαλέσουν καὶ τὸν θάνατον. Τοῦτο συμβαίνει καὶ δι' εἰσαγωγῆς αὐτῆς εἰς τὸ αἷμα (ἐνδοφλεβίως), λόγῳ πήξεως τοῦ λευκώματος.

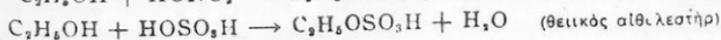
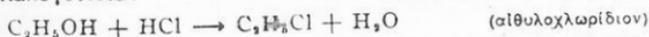
Συνεχῆς χρῆσις ἀλκοολούχων ποτῶν εἰς μεγάλα ποσὰ προκαλεῖ βαρείας βλάβας τοῦ ὀργανισμοῦ, γνωστὰς ὑπὸ τὸ ὄνομα ἀλκοολισμοῦ.

Γ' Χημικαί. Ἐμφανίζει ὅλας τὰς γενικὰς ἰδιότητας τῶν πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν:

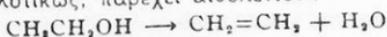
α) Ἀντικαθιστᾷ τὸ ἀλκοολικὸν ὑδρογόνον αὐτῆς ὑπὸ Κ ἢ Na, σχηματιζομένων ἀλκοολικῶν ἀλάτων:



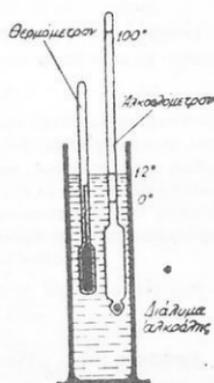
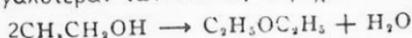
β) Ἀντιδρᾷ μὲ ὀξέα, παρέχουσα μὲ τὰ ἐξ αὐτῶν ὀξυγονοῦχα ἐστέρα καὶ μὲ ὕδραλογόνα ἀλκυλαλογονίδια:



γ) Ἀφουδατοῦται, παρέχουσα, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν, αἰθυλένιον ἢ διαιθυλαίθερα. Δι' ἐντόνου ἀφουδατώσεως, ἐπιτυγχανομένης διὰ θερμάνσεως μὲ πυκνὸν H_2SO_4 εἰς 170° C ἢ καὶ καταλυτικῶς, παρέχει αἰθυλένιον:

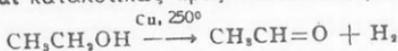


Δι' ἥπιας ἀφουδατώσεως, ἐπιτυγχανομένης διὰ θερμάνσεως μὲ πυκνὸν H_2SO_4 , εἰς θερμοκρασίαν ὀχι μεγαλύτεραν τῶν 140° C, παρέχει διαιθυλαίθερα:



Σχ. 37. Ἀλκοολόμετρον.

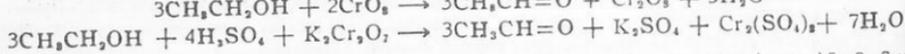
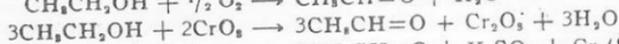
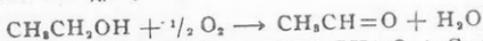
δ) **Αφυδρογονούται** καταλυτικῶς πρὸς ἀκεταλδεϋδην :



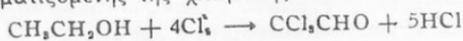
ε) **Οξειδούται** παρέχουσα δι' ἥπιας ὀξειδώσεως ἀκεταλδεϋδην, δι' ἰσχυροτέρας δὲ ὀξικόν δξύ :



Ἡπία ὀξειδωσις πρὸς ἀκεταλδεϋδην, ἐπιτυγχάνεται καταλυτικῶς ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος, δι' ἐπιδράσεως μίγματος H_2SO_4 καὶ διχρωμικοῦ καλίου ἢ δι' ἐπιδράσεως ὀξειδίου τοῦ χρωμίου CrO_3 .



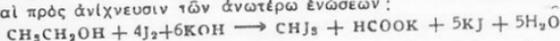
Δι' ἐπιδράσεως χλωρίου ἐπὶ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, αὕτη ταυτοχρόνως ὀξειδοῦται καὶ χλωριοῦται, σχηματιζομένης τῆς χλωράλης :



Ἡ χλωράλη ἐχρησιμοποίηθη ὡς ἀναισθητικόν, κυρίως ὅμως χρησιμεύει διὰ τὴν παρασκευὴν χλωροφορμίου (CHCl_3), πρὸς τὸ ὁποῖον διασπᾶται δι' ἐπιδράσεως ἀλκαλιῶν.



Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ χλωρίον δρᾷ τὸ βρώμιον καὶ τὸ ἰώδιον. Ἡ ἐπίδρασις αὕτη ἀλογόνου, παρουσιάζει KOH , ἐπὶ τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, πρὸς σχηματισμὸν CHX_3 (χλωροφορμίου, βρωμοφορμίου, ἰωδοφορμίου) καλεῖται ἀντίδρασις ἀλοφορμίου καὶ εἶναι χαρακτηριστικὴ διὰ τὴν αἰθυλικὴν ἀλκοόλην ἀλλὰ καὶ ἄλλας ἐνώσεις ὡς ἡ ἀκεταλδεϋδην καὶ ἡ ἀκετόνη. Ἐάν χρησιμοποιηθῇ ἰώδιον, τότε λόγῳ τῆς χαρακτηριστικῆς ὁσμῆς τοῦ σχηματιζομένου ἰωδοφορμίου (CHI_3), ἡ ἀντίδρασις δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων :



στ) Καίεται μὲ κυανῆν, ἀλαμπῆ, ἀλλὰ θερμαντικὴν φλόγα (καύσιμον μέσον).



Χρήσεις : Τὸ μεγαλύτερον μέρος τῆς παγκοσμίου παραγωγῆς ἀλκοόλης χρησιμεύεται ὑπὸ μορφῆν διαφόρων ἀλκοολούχων ποτῶν πρὸς πόσιν.

Σημαντικὴ ποσότης χρησιμοποιεῖται πρὸς θέρμανσιν καὶ φωτισμόν, ὡς διαλυτικόν μέσον εἰς τὰς βιομηχανίας βερνικίων καὶ χρωμάτων, τὴν μυροποιίαν κ. ἄ.

Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν σπουδαίων ὀργανικῶν ἐνώσεων ὡς ὁ αἰθέρ, τὸ αἰθυλένιον, ἡ ἀκεταλδεϋδην, τὸ ὀξικόν δξύ, ἡ χλωράλη, τὸ χλωροφόρμιον, οἱ αἰθέρ, λεοτέρες κ.λ.π.

Ἀπόλυτος ἀλκοόλη προστίθεται εἰς τὴν βενζίνην τὴν χρησιμοποιουμένην εἰς τὰ αὐτοκίνητα, χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντίσηπτικόν, ὡς καὶ διὰ τὴν πλήρωσιν θερμομέτρων ἐλαχίστου.

5. Φωτιστικὸν οἶνόπνευμα

Ἐπὶ τῆς ἀλκοόλης τῆς χρησιμοποιουμένης πρὸς παρασκευὴν ἀλκοολούχων ποτῶν ἐπιβάλλεται, ὑπὸ τοῦ Κράτους, βαρύτερος φόρος, ὁ ὁποῖος ὅμως δὲν εἶναι ὀρθόν νὰ ἐπιβάλλεται εἰς τὴν ἀλκοόλην, ἢ ὁποῖα χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν βιομηχανίαν ἢ διὰ διαφόρους οἰκιακὰς χρήσεις.

Πρὸς τοῦτο, τὸ οἶνόπνευμα, τὸ προοριζόμενον διὰ τὰς τελευταίας αὐτὰς χρήσεις, **μετουσιούται**, καθίσταται δηλ. ἀκατάλληλον πρὸς πόσιν, χωρὶς ὅμως νὰ ἀλλοιωθῶν αἱ ἄλλαι ἰδιότητες αὐτοῦ.

Ἡ μετουσίωσις ἐπιτυγχάνεται διὰ προσθήκης τῆς δηλητηριώδους μεθανόλης, πετρελαίου, ὡς καὶ χρώματος, συνήθως κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου, πρὸς διάκρισιν ἀπὸ τοῦ καθαροῦ. Τὸ μετουσιωμένον οἶνόπνευμα καλεῖται συνήθως **φωτιστικὸν οἶνόπνευμα** (σπίρτο τοῦ καμινέτου).

3. Ζύμωσις. Το ζυθογλεύκος φέρεται εντός δεξαμενης, ψύχεται εις τους 5°C και ζυμοῦται, διὰ προσθήκης ζυθοζύμης, πρὸς ἀλκοόλην καὶ CO₂.

2. Τὰ ἀποσταζόμενα ἀλκοολοῦχα ποτὰ λαμβάνονται δι' ἀποστάξεως ἀλκοολούχων διαλυμάτων, προστιθεμένων συνήθως καὶ ἀρωματικῶν ὑλῶν. Διακρίνονται ἐκ τῆς μεγάλης περιεκτικότητος αὐτῶν εις ἀλκοόλην (30-70%). Τὰ γνωστότερα εἶναι τὸ κοινὰκ (ἀπόσταγμα οἴνου), τὸ οὔζον, τὸ ρούμιον, ἡ ρακή, τὸ οὔϊσκυ, ἡ βότκα κ.ά.

3. Τὰ ἡδύποτα λαμβάνονται εἴτε διὰ κατεργασίας ὁπωρῶν ἢ ἀρωματικῶν ὑλῶν μὲ ἀλκοόλην καὶ προσθήκης σιροπιῦ εἴτε δι' ἀναμίξεως οἴνουπνεύματος, ὕδατος, σακχάρους καὶ αἰθεριῶν ἐλαίων (φυσικῶν ἢ τεχνητῶν ἀρωματικῶν ὑλῶν). Τὸ τσέρρυ, τὸ πίππερμαν, ἡ μαστίχα εἶναι τὰ γνωστότερα.

7. Γλυκερίνη: C₃ H₅ (OH)₃

Εἶναι ἡ ἀπλουστερά ἀπὸ τὰς τρισθενεῖς ἀλκοόλας καὶ ἡ μόνη ἐξ αὐτῶν, ἡ ὁποία παρουσιάζει ἐνδιαφέρον. Προκύπτει θεωρητικῶς ἐκ τοῦ προπανίου, δι' ἀντικαταστάσεως ἑνὸς ὑδρογόνου ἐξ ἐκάστου ἀτόμου ἄνθρακος αὐτοῦ ὑπὸ ἰσοριθμῶν ὑδροξυλίων. Τὸ ὄνομά της ὀφείλεται εις τὴν χαρακτηριστικὴν γλυκίζουσαν γεῦσιν αὐτῆς. Ὄνομάζεται ἐπίσης καὶ **τριόξυπροπᾶνιον**, ὡς καὶ **προπανοτριόλη 1, 2, 3**, κατὰ τὸ σύστημα Γενεύης.

Μόριον
γλυκερίνης

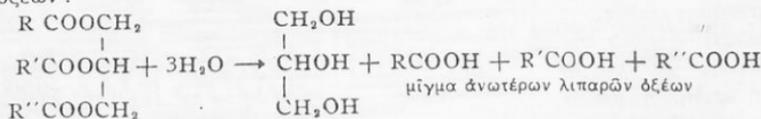
Προέλευσις. Ἐλευθερά ἀνευρίσκεται κατ' ἴχνην εις τὸ αἷμα καὶ εις μεγαλύτερα ποσά, εις ὅλα τὰ ἐκ ζυμώσεως προερχόμενα ἀλκοολοῦχα ποτὰ.

Ἀφθονεῖ ὑπὸ μορφῆν ἑνώσεων εις τὴν Φύσιν, κυρίως δὲ ὑπὸ τὴν μορφῆν **γλυκεριδίων**, ἧτοι, **τριεστέρων αὐτῆς μὲ ἀνώτερα λιπαρὰ ὀξέα**, τὰ ὁποῖα συνιστοῦν τὰ λίπη καὶ ἔλαια.

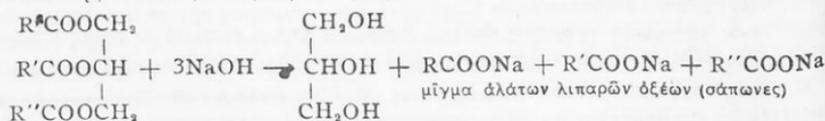
Παρασκευαί. Παρασκευάζεται βιομηχανικῶς διὰ τῶν ἀκολούθων μεθόδων:

1. Ἐκ τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων, εἴτε κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν αὐτῶν πρὸς παρασκευὴν λιπαρῶν ὀξέων, εἴτε κατὰ τὴν σαπωνοποίησιν αὐτῶν πρὸς παρασκευὴν σαπῶνων.

Ἡ ὑδρόλυσις τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων ἐπιτυγχάνεται εἴτε διὰ βρασμοῦ μὲ ὀξέα (ὄξινος ὑδρόλυσις) εἴτε τῆ ἐπιδράσει ὑπερθέρμων ὑδρατμῶν ὑπὸ πίεσιν εἴτε τῆ ἐπιδράσει φυραμάτων, τῶν λιπασῶν. Οὕτω λαμβάνεται γλυκερίνη καὶ μίγμα ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων:



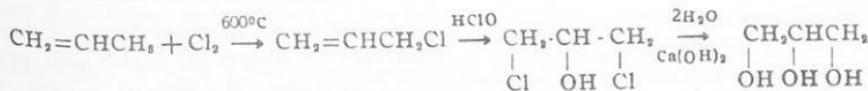
Ἡ **σαπωνοποίησις** τῶν λιπῶν ἐπιτυγχάνεται διὰ βρασμοῦ μὲ διαλύματα ἀλκαλίων, ὅποτε λαμβάνεται γλυκερίνη καὶ μίγμα ἀλάτων τῶν λιπαρῶν ὀξέων (σαπῶνες):



Καὶ εις τὰς δύο ἀνωτέρω περιπτώσεις, ἡ γλυκερίνη περιέχεται εις τὰ ἀπόνερα ἐκ τῶν ὁποίων λαμβάνεται δι' ἐπανελημμένων συμπυκνώσεων καὶ ἀποστάξεων, εἰδικὰς συσκευᾶς. Περαιτέρω ὕφισταται καθαρισμὸν μὲ ζωικὸν ἄνθρακα.

2. Ἐκ τῶν σακχάρων κατὰ τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν, ὅποτε σχηματίζεται κατὰ μικρὰ ποσότης γλυκερίνης (—3%). Ἐὰν ὁμοῦς ἡ ζύμωσις γίνῃ παρουσία Na₂SO₄ ποσότης τῆς γλυκερίνης δύναται νὰ φθάσῃ τὰ 15 %.

3. Έκ του προπενίου, του λαμβανομένου κατά την πυρόλυσιν των πετρελαίων, δια των ακόλουθων αντιδράσεων :

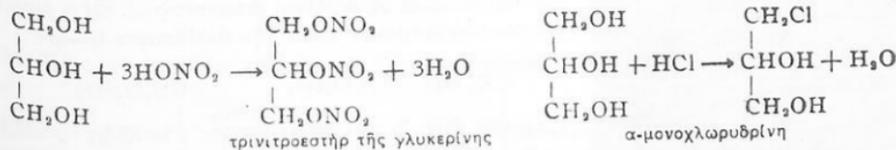


Δηλαδή κατ' αρχάς επιδρώμεν με Cl₂ εις 600°C όποτε, αντί προσθήκης, γίνεται αντικατάστασις των Η της α' θέσεως (σελ. 46). Έν συνεχείᾳ επιδρώμεν με HClO, όποτε σχηματίζεται μία χλωρυδρίνη (σελ. 47) και ύδρολύομεν δι' επιδράσεως βάσεως, όποτε τὰ -Cl αντικαθίστανται ύπό -OH

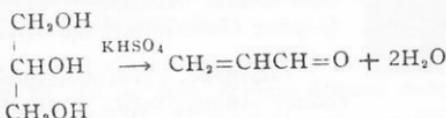
Η γλυκερίνη εἶναι δυνατόν νά συντεθῆ καί έκ του άκετυλενίου, ή παρασκευή όμως αὐτή δέν εφαρμόζεται βιομηχανικῶς.

Ίδιότητες. Α' Φυσικαί. Η γλυκερίνη εἶναι ύγρὸν άχρουν, άοσμον, παχύρρευστον καί γλυκείας γεύσεως. Ζέει ύπό έλαφράν άπρουνθεισιν εις 290°C. Μίγνυται εις πάσαν άναλογίαν με τό ύδωρ καί την άλκοόλην καί όποτελεῖ άριστον διαλύτην δια πολλά όργανικά καί άνόργανα σώματα.

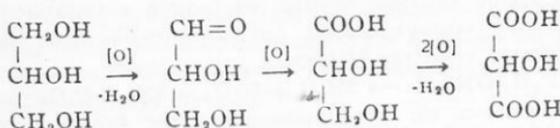
Β' Χημικαί. Εἶναι μία πρωτοδευτεροταγής άλκοόλη, ως περιέχουσα δύο πρωτοταγή καί ένα δευτεροταγές ύδροξύλιον. Παρέχει τὰς γενικάς αντιδράσεις των άλκοολων εις τριπλοῦν, ήτοι δύναται νά σχηματίση διάφορα μονο-δι- καί τριπαράγωγα. Οὕτω : α) **Άντιδρᾶ με διάφορα όξέα** παρέχουσα **τριεστέρας** καί με ύδραλογόνα **μονο-καί δι-αλογοουδρίνας** :



β) **Διά θερμάνσεως άφυδατοῦται**, σχηματιζομένης εις μικρά ποσά **άκρολεϊνης** (προπ-εν-άλης). Αὐτή εις μεγαλύτερα ποσά σχηματίζεται παρουσία άφυδατικών (κυρίως KHSO₄). **Άκρολεϊνη** σχηματίζεται καί κατά την θέρμανσιν λιπών καί έλαίων καί εις αὐτήν όφείλεται ή αναδιδομένη δυσάρεστος όσμή (τσικνία) :



γ) **Όξειδουται** παρέχουσα, δι' ήπίας μὲν όξειδώσεως **γλυκεριναλδεϋδην**, δι' έντονωτέρας δὲ **γλυκερινικόν όξύ** καί περαιτέρω **ταρτρωνικόν όξύ** :



δ) Η γλυκερίνη, κατά την επίδρασιν μυκήτων, **ζυμοῦται**, παρέχουσα, άναλόγως του είδους αὐτῶν, διάφορα προϊόντα.

Χρήσεις. Τὰ μεγαλύτερα ποσά γλυκερίνης χρησιμοποιοῦνται δια παρασκευήν νιτρογλυκερίνης, μίας έκ των σπουδαιωτέρων έκρηκτικῶν ύλῶν.

Χρησιμοποιεῖται επίσης εις την βιομηχανίαν καλλυντικῶν, προστίθεται εις διάφορα ποτά, προσδίδουσα γλυκείαν γεῦσιν, καί λόγω της ύγροσκοπικότητός της προστίθεται εις την μελάνην των σφραγίδων καί τυπογραφικήν μελάνην, δια νά έμποδίση την ξήρανσιν αὐτῶν. Χρησιμοποιεῖται επίσης ως διαλυτικόν μέσον.

8. Έκρηκτικαί ύλαι

Αί έκρηκτικαί ύλαι είναι ύγραι ή στερεαί ούσαι ποικίλης συστάσεως, αί ύποταί είναι δυνατόν ύπό ώρισμένης συνθήκας νά άποσυντεθοϋν άκαριαίως, άποδίδουσαι μέγαν όγκον άτμών και άερίων, ύπό σύγχρονον έκλυσιν θερμότητος. Ή άπότομος αύξησις του όγκου είναι άκριβώς αύτό τό όποιον δημιουργεί τό έκρηκτικόν κώμα.

Άπό άπόψεως χημικής συστάσεως, αί έκρηκτικαί ύλαι είναι δυνατόν νά ταξινοηθούσιν εις τρεις μεγάλας τάξεις :

α) Τους νιτρικούς έστερας των πολυσθενών άλκοολών, ώς ή νιτρογλυκερίνη και ή νιτροκυτταρίνη.

β) Τά άρωματικά νιτροπαράγωγα, ώς τό τρινιτροτολουόλιον (τροτύλι) και τό πικρικόν όξύ.

γ) Διάφορα άνόργανα άλατα, κυρίως νιτρικά και χλωρικά.

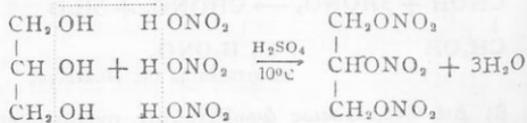
9. Νιτρογλυκερίνη: $C_3H_5(ONO_2)_3$

Νιτρογλυκερίνη καλεΐται ό τριεστήρ της γλυκερίνης με νιτρικόν όξύ (τρινιτροεστήρ της γλυκερίνης).

Παρασκευάζεται δι' έπίδράσεως μίγματος πυκνού νιτρικού και θεικού όξέος επί γλυκερίνης, εις θερμοκρασίαν $10^\circ C$. Ή παρουσία του πυκνού θεικού όξέος είναι άπαραίτητος, διότι συγκρατεί τό παραγόμενον κατά την αντίδρασιν ύδωρ :



39. ALFRED NOBEL (1833 - 1896)

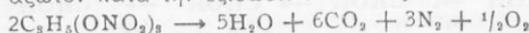


Τό μίγμα άραιούται δι' ύδατος, όποτε καθιζάνει ή νιτρογλυκερίνη ώς άδιάλυτος εις τό ύδωρ και βαρύτερα αύτού. Άκολουθως έκπλύνεται με ύδωρ, μέχρι πλήρους έξαφανίσεως της όξίνου αντίδράσεως.

Ίδιότητες. Εΐναι ύποκίτρινον, έλαιώδες και γλυκί ζούσης γεύσεως ύγρόν. Οί άτμοί της είναι δηλητηριώδεις, ειςπνεόμενοι δε και εις μικρά ποσά, προκαλοϋν κεφαλαλγίαν.

Εΐναι ίσχυρά έκρηκτική ύλη, έκρηγνυομένη με κρούσιν, ωσιν ή θερμανσιν. Νιτρογλυκερίνη μη καθαρισθεΐσα έπαρκώς δύναται νά έκραγή αύτομάτως.

Κατά την έκρηξιν της νιτρογλυκερίνης λαμβάνονται ύδωρ, όξυγόνον, διοξειδίον του άνθρακος και άζωτον κατά την έξίσωσιν :



Τά σχηματιζόμενα άέρια, εις την θερμοκρασίαν της έκρήξεως, καταλαμβάνουσι τεράστιον όγκον (1 : 10000), εις τοϋτο δε όφείλεται άκριβώς ή ίσχυρά καταστροφική δύναμις της έκρηγνυομένης νιτρογλυκερίνης.

Λόγω της εύκολίας με την όποίαν έκρήγνυται, ή νιτρογλυκερίνη δέν είναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθΐ ώς έχει, διότι παρουσιάζει μεγίστους κινδύνους κατά την μεταφοράν και χρησιμοποίησιν. Διό τον λόγον αυτόν χρησιμοποιείται είτε ύπό την μορφήν της δυναμίτιδος είτε της άκάπνου πυρίτιδος, αί όποια παρουσιάζουν σημαντικώς ηϋξημένην ασφάλειαν.

Δυναμίτις. Αυτή προκύπτει από νιτρογλυκερίνην (75%), προσοφθεΐσαν επί γήσιατόμων (25%), ή όποια προηγούμενος διετυρώθη.

Γή των διατόμων καλεΐται τό έκ πυριτικού όξέος κέλυφος, είδους τινός μονοκυττάρων φυκών.

Ἡ δυναμίτις ἀποτελεῖ στερεάν, πλαστικὴν, λιπαρὰν μάζαν καὶ παρουσιάζει μεγάλην ἀσφάλειαν πρὸς κρούσεις, δονήσεις καὶ τριβάς. Ἀναφλέγεται καὶ καίεται ἤρμεως χωρὶς ἔκρηξιν. Ἐκρήγνυται μόνον με καψύλιον, τὸ ὁποῖον περιέχει πυροδοτικὸν σῶμα, ὅπως ὁ βροντώδης ὑδράργυρος (κροτικός ὑδράργυρος).

Ἡ δυναμίτις ἀνεκαλύφθη ἀπὸ τὸν Σουηδὸν Alfred Nobel (1833—1896), εἰς τὸν ὁποῖον ὀφείλεται καὶ ἡ καθιέρωσις τῶν ὁμωνύμων βραβείων. Ταῦτα ἀπονέμονται κατ' ἔτος εἰς ἐκεῖνους, οἱ ὁποῖοι κατὰ τὸ προηγούμενον ἔτος συνέβαλον περισσότερο εἰς τὴν πρόοδον: 1) τῆς Φυσικῆς, 2) τῆς Χημείας, 3) τῆς Φυσιολογίας καὶ Ἰατρικῆς, 4) τῆς Φιλολογίας ὡς καὶ 5) εἰς τὴν ἐδραίωσιν τῆς παγκοσμίου εἰρήνης, ἀνεξαρτήτως ἐθνικότητος, θρησκείας ἢ φυλῆς.

Ἡ δυναμίτις, παρ' ἄλλην τὴν σημαντικὴν χρησιμοποίησιν τὴν ὁποίαν εὐρίσκει, παρουσιάζει καὶ δύο μειονεκτήματα: α) τὸ μέγα ποσὸν τῆς ἀδρανοῦς ὕλης, τὴν ὁποίαν περιέχει καὶ β) τὸ ὅτι ὅταν διαβραχῆ καθίσταται ἐπικίνδυνος.

Διὰ τοὺς λόγους αὐτοὺς ἀντεκατεστάθη ἡ ἀδρανὴς ὕλη ὑπὸ ἄλλων ἐνεργῶν, ὅπως ἡ **νιτροκυτταρίνη**, ἡ ὁποία εἶναι σῶμα ἐκρηκτικόν.

Οὗτα προέκυψαν τὰ διάφορα εἶδη **ἀκάπνων πυριτίδων**, τὰ ὁποία κατὰ τὴν ἔκρηξιν δὲν ἀφίουν στερεὸν ὑπόλειμμα ἢ καπνόν. Αἱ ἄκαπνοι πυριτίδες, ἀναλόγως τῆς περιεκτικότητος αὐτῶν εἰς νιτρογλυκερίνην, διακρίνονται εἰς γομμοδυναμίτιδας (90%), ζελατινοδυναμίτιδας (60%) καὶ κονιοδυναμίτιδας (25%).

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

59. Πόσα gr ἀλκοόλης καὶ πόσα lt CO₂ λαμβάνονται κατὰ τὴν ζυμῶσιν 500 gr γλυκόζης; ('Απ. 124 lt - 255 gr)

60. Δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ H₂SO₄ ἐν θερμῷ, ἐπὶ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, τὰ 80% αὐτῆς μετατρέπονται εἰς αἰθέρα καὶ τὰ 20% εἰς αἰθυλένιον. Πόσα Kgr ἀλκοόλης πρέπει νὰ χρησιμοποιηθῶσι διὰ τὴν παρασκευὴν 1 Kgr αἰθέρος καὶ πόσα lt αἰθυλενίου θὰ παραχθῶσι ταυτοχρόνως; ('Απ. 1,558 kgr - 151 lt)

61. Πόσα lt διαλύματος HNO₃, πυκνότητος 1,4 gr/cm³ καὶ περιεκτικότητος 65% κ.β. ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν 1 Kgr νιτρογλυκερίνης, ἐὰν ἡ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως ἀνέρχεται εἰς τὰ 80% τῆς θεωρητικῆς; ('Απ. 1,143 lt)

62. Νὰ εὐρεθῆ ἡ συντακτικὸς τύπος κεκορεσμένης μονοσθενοῦς ἀλκοόλης, ἡ ὁποία δι' ὀξειδώσεως μετατρέπεται εἰς ὀξύ, μὲ ἴσον ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος καὶ τῆς ὁποίας 2 gr καίόμενα, παρέχουν 4,4 gr CO₂. ('Απ. C₂H₅OH)

63. Πόσων ἀλκοολικῶν βαθμῶν εἶναι ἀλκοολοῦχον διάλυμα, περιεκτικότητος 10% κατ' ὄγκον; (Ἡ πυκνότης τῆς καθαρᾶς ἀλκοόλης εἶναι 0,795 gr/cm³). ('Απ. 12,57%)

64. Ποῖος ὁ ἀλκοολικὸς βαθμὸς τοῦ οἴνου τοῦ προκύπτοντος ἐκ τῆς ζυμώσεως γλεύκους, περιεκτικότητος 180 gr γλυκόζης ἀνά λίτρον, ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι ὁ ὄγκος τοῦ οἴνου εἶναι ἴσος μὲ τὸν ὄγκον τοῦ γλεύκους, ἐκ τοῦ ὁποίου προέκυψεν διὰ ζυμώσεως; (Πυκνότης ἀπολύτου ἀλκοόλης = 0,795 gr/cm³) ('Απ. 11,57%)

65. Ποσότης τῆς πρωτοταγοῦς κεκορεσμένης ἀλκοόλης δίδει, δι' ὀξειδώσεως, ὀξύ, τὸ ὁποῖον τῇ ἐπιδράσει BaCO₃ παρέχει 19,63 gr ἄλατος. Δι' ἐπιδράσεως ἐν συνεχείᾳ H₂SO₄ ἐπὶ τοῦ ἄλατος τούτου, λαμβάνονται 16,2gr BaSO₄. Ποῖος ὁ μοριακὸς τύπος τῆς ἀλκοόλης; (Σχολή Μηχανολόγων Ε.Μ.Π. 57) ('Απ. C₂H₅OH)

66. Διὰ τὴν πλήρη καυσὶν μίγματος CH₃OH καὶ C₂H₅OH ἀπαιτοῦνται 2 gr O₂ καὶ παράγονται 2,4 gr H₂O. Νὰ εὐρεθῆ ἡ σύστασις τοῦ μίγματος καὶ ὁ ὄγκος τοῦ ἐκλυομένου κατὰ τὴν καυσὶν CO₂. ('Απ. 0,363 gr - 0,765 gr)

67. Πόσα cm³ αἰθέρος, πυκνότητος 0,74 gr/cm³, λαμβάνονται ἀπὸ 500 cm³ διαλύματος αἰθυλικῆς ἀλκοόλης 70%, ἐὰν ἡ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἡ θεωρητικὴ; (πυκνότης ἀπολύτου ἀλκοόλης = 0,795 gr/cm³) ('Απ. 302 cm³)

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Δ'

ΑΙΘΕΡΕΣ

1. Γενικά περί αιθέρων

Αιθέρες καλούνται αι οργανικαί ενώσεις, αι οποῖαι προκύπτουν θεωρητικῶς εἴτε ἐκ τῶν ἀλκοολῶν, δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ ἀλκοολικοῦ ὑδρογόνου αὐτῶν ὑπὸ ἀλκυλίου, εἴτε ἐκ τοῦ ὕδατος, δι' ἀντικαταστάσεως τῶν δύο ὑδρογόνων αὐτοῦ ὑπὸ ἀλκυλίων. Περιέχουν δηλαδὴ εἰς τὸ μόριόν των ἓν ἄτομον ὀξυγόνου, ἠνωμένον με δύο ἀλκύλια.

Ἐχουν γενικὸν τύπον : ROR ἢ $(C_n H_{2n+1})_2O$ ἢ $C_n H_{2n+2}O$.

Εἶναι ἐπομένως ἐνώσεις ἰσομερεῖς πρὸς τὰς ἀλκοόλας $(C_n H_{2n+1}OH)$.

Διακρίνονται εἰς ἀπλοῦς καὶ μικτούς. Ἀπλοὶ καλοῦνται οἱ αιθέρες εἰς τοὺς ὁποίους τὰ δύο ἀλκύλια, τὰ ἠνωμένα μετὰ τὸ ὀξυγόνον, εἶναι ὅμοια μεταξὺ των (ROR) μικτῆ δέ, ἂν ταῦτα εἶναι ἀνόμοια (ROR').

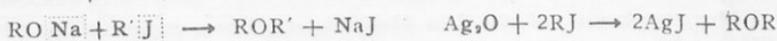
Ὄνομάζονται διὰ τοῦ ὀνόματος τῶν ἀλκυλίων, τὰ ὁποῖα περιέχουν, με προσθήκην τῆς καταλήξεως -αιθέρ.

Μοριακὸς τύπος		Ἴσομερῆς ἀλκοόλη	Αἰθέρ	Ὄνομασία
v=1	CH_4O	CH_3OH	—	—
v=2	C_2H_6O	CH_3CH_2OH	CH_3OCH_3	διμεθυλ-αιθέρ
v=3	C_3H_8O	$CH_3CH_2CH_2OH$	$CH_3OCH_2CH_3$	μεθυλ-αιθυλ-αιθέρ
v=4	$C_4H_{10}O$	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	διαθυλ-αιθέρ

Παρασκευαί. 1) Ἐκ τῶν ἀλκοολῶν, δι' ἠπίας ἀφυδατώσεως. Εἶναι δηλαδὴ ἀνάγωγα δρυτικὰ παράγωγα τῶν ἀλκοολῶν, ἐκ δύο μορίων τῶν ὁποίων προκύπτουν δι' ἀφαιρέσεως ἐνὸς μορίου ὕδατος:



2) Δι' ἐπιδράσεως ἀλκυλαλογονιδίων ἐπὶ ἀλκοολικῶν ἀλάτων ἢ ἐπὶ Ag_2O :



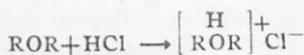
Ἰδιότητες. Τὰ δύο πρῶτα μέλη εἶναι ἀέρια, τὰ μέσα καὶ ἀνώτερα ὑγρά καὶ τὰ ἀνώτατα στερεά. Εἰς τὸ ὕδωρ μόνον τὰ κατώτερα μέλη διαλύονται ὀλίγον, ἐνῶ τὰ ἀνώτερα εἶναι ἀδιάλυτα. Διαλύονται εὐκόλως εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες καὶ πολλὰ ἐξ αὐτῶν εἶναι ἄριστα διαλυτικὰ μέσα.

Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως, εἶναι σώματα σταθερά. Αἱ πλέον χαρακτηριστικαὶ ἰδιότητες αὐτῶν εἶναι αἱ ἀντιδράσεις μετὰ HJ καὶ πυκνὰ ὀξέα:

α) Διασπῶνται ὑπὸ τοῦ HJ , ὡς ἀκολουθῶς:



β) Δι' ἐπιδράσεως πυκνῶν ὀξέων παρέχουν προϊόντα προσθήκης:

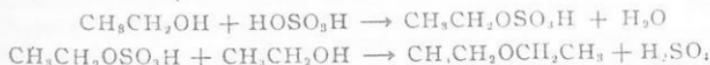


Τὰ προϊόντα αὐτὰ φεῖονται εἰς τὸ μόνιμον ζεύγος ἠλεκτρονίων τοῦ ὀξυγόνου τοῦ αιθέρος, εἰς ὁποῖον δύναται νὰ προσκολληθῇ ἓν πρωτόνιον, σχηματιζομένου τοῦ ἰόντος τοῦ ὀξωνίου. Οὕτω τὰ προϊόντα προσθήκης τῶν αιθέρων δύναται νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἄλατα, τῆς μὴ ὑφισταμένης βάσεως τοῦ αιθέρος. Ταῦτα διασπῶνται ποσοτικῶς ὑπὸ τοῦ ὕδατος καὶ δι' αὐτὸ δὲν σχηματίζονται, τῆ ἐπιδράσει ἀραιῶν διαλυμάτων ὀξέων.

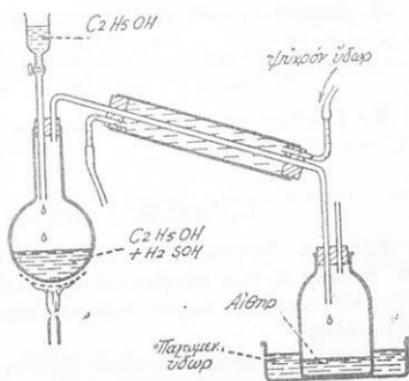
2. Διαιθυλαιθέρ η κοινός αιθέρ: $C_2H_5OC_2H_5$

Είναι τὸ σπουδαιότερον μέλος τῆς ὁμολόγου σειρᾶς τῶν αιθέρων. Προκύπτει, δι' ἀφυδατώσεως τῆς αιθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ εἶναι ἰσομερῆς πρὸς τὴν βουτανόλην. Ὀνομάζεται ἐπίσης **διαιθυλικὸς αιθέρ**, ὡς καὶ **θεικὸς αιθέρ**, ἐκ τοῦ τρόπου παρασκευῆς του, ἢ καὶ ἀπλῶς **αιθέρ**.

Παρασκευή. Παρασκευάζεται ἐκ τῆς αιθυλικῆς ἀλκοόλης, τῇ ἐπιδράσει πυκνοῦ H_2SO_4 , εἰς θερμοκρασίαν $130^\circ - 140^\circ C$. Ἡ ἀντίδρασις τῆς παρασκευῆς, λαμβάνει χώραν εἰς δύο στάδια. Ἀρχικῶς σχηματίζεται ὀξινὸς θεικὸς αιθυλεστέρ (ἢ αιθυλοθεικὸν ὄξύ), ὁ ὁποῖος μετὰ δευτέρου μορίου ἀλκοόλης παρέχει αιθέρ.



Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐξισώσεων παρασκευῆς τοῦ αιθέρος φαίνεται θεωρητικῶς ὅτι τὸ θεικὸν ὄξύ, ἐφ' ὅσον ἀνασχηματίζεται, δύναται νὰ μετατρέψῃ εἰς αιθέρ ἀπερίοριστον ποσότητα ἀλκοόλης. Τοῦτο ὁμῶς δὲν συμβαίνει εἰς τὴν πραγματικότητα, διότι τὸ H_2SO_4 ἀραιούται ὑπὸ τοῦ σχηματιζομένου ὕδατος, ἐνῶ συγχρόνως μικρὸν μέρος αὐτοῦ ἀνάγεται πρὸς θειῶδες ὄξύ, τῆς ἀλκοόλης ὀξειδουμένης πρὸς ἀκεταλδεϋδην. Κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ αιθέρος σχηματίζεται ὡς παραπροϊὸν καὶ αιθυλένιον (σελ. 47). Ἡ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως εἰς αιθέρ αὐξάνεται διὰ προσθήκης περισσείας ἀλκοόλης καὶ διατηρήσεως τῆς θερμοκρασίας εἰς τοὺς $140^\circ C$. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτάς, μικρὰ μόνον ποσὰ C_2H_4 σχηματίζονται. Αὐξανόμενη δὲ τῆς θερμοκρασίας, αὐξάνεται ταχέως καὶ τὸ ποσὸν τοῦ λαμβανόμενου C_2H_4 .



Σχ. 40 Παρασκευὴ αιθέρος.

Κάθαρσις. Ὁ κατὰ τὴν ἀνωτέρω μέθο-

δον παρασκευῆς λαμβανόμενος αιθέρ περιέχει ὀλίγην ἀλκοόλην, θειῶδες ὄξύ, ἀκεταλδεϋδην, ὕδωρ κ.ἄ. Πρὸς κάθαρσιν αὐτοῦ, ἐκπλύνεται ἀρχικῶς μετὰ διάλυμα ἀλκάλους (ἀφαίρεισις θειῶδους ὀξέος), ἐν συνεχείᾳ δὲ δι' ὕδατος (διὰ τὴν ἀφαίρεισιν τῆς ἀλκοόλης).

Ἄνυδρος αιθέρ λαμβάνεται δι' ἀποστάξεως παρουσίᾳ ὑγροσκοπικῶν σωμάτων, ὡς ἡ ἄσβεστος ἢ τὸ $CaCl_2$, προσθήκης ἐν συνεχείᾳ μεταλλικοῦ νατρίου καὶ ἐκ νέου ἀποστάξεως. Ὁ αιθέρ οὗτος διατηρεῖται ὑπεράνω συρμάτων νατρίου καὶ καλεῖται ἀπόλυτος αιθέρ.

Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί: Εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, εὐκίνητον, χαρακτηριστικῆς, μάλλον εὐχαρίστου, αιθερικῆς ὀσμῆς. Εἶναι ἐν ἐκ τῶν ἐλαφροτέρων ὑγρῶν ($\rho = 0,72 \text{ gr/cm}^3$) καὶ λίαν πτητικόν. Ζεεῖ εἰς τοὺς $34,6^\circ C$. Διαλύεται ὀλίγον εἰς τὸ ὕδωρ (7,5%) καὶ μίγνυται εἰς πᾶσαν ἀναλογίαν μετὰ ἀλκοόλην, βενζίνην, βενζόλιον καὶ τοὺς περισσοτέρους ὀργανικοὺς διαλύτες.

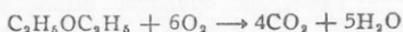
Εἶναι ἄριστος διαλύτης. Διαλύει λίπη, ἔλαια, ρητίνας καὶ μεγάλον ἀριθμὸν ἄλλων ὀργανικῶν ὡς καὶ ἀνοργάνων σωμάτων (ἀλογόνα, θεῖον, φωσφόρον κλπ).

Β' Φυσιολογικαί. Ἐχει ἐξαιρετικὰς ἀναισθητικὰς ἰδιότητας, διὰ τοῦτο καὶ χρησιμοποιοεῖται ὡς ἀναισθητικὸν εἰς ἐγχειρήσεις.

Γ' Χημικαί: Ὁ κοινὸς αιθέρ, ὅπως ὅλοι γενικῶς οἱ αιθέρες, εἶναι σῶμα σταθερόν. Δὲν ὕδρολύεται καὶ δὲν προσβάλλεται ἀπὸ ἀλκάλια ἢ ἀραιὰ ὄξέα, οὔτε ἀπὸ

άλκαλιμέταλλα και όξειδωτικά μέσα (διαφορά από τας άλκόςλας). Δίδει όμως τας ακόλουθους αντιδράσεις :

1. Καίεται θερμαινόμενος εις τόν άέρα πρός CO_2 και H_2O :



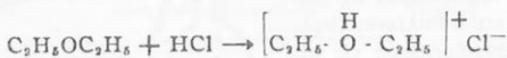
Οι άτμοι του είναι έξαιρετικώς ευανάφλεκτοι και σχηματίζουν μετά του άέρος έκρηκτικά μίγματα. Τό γεγονός τούτο, άν συνδυασμῶ με τό μέγα ειδικόν βάρος τών άτμῶν του αιθέρος, άπαιτεί λήψιν ιδιαιτέρων προφυλακτικῶν μέσων κατά τήν χρησιμοποίησιν αούτου εις τό έργαστήριον.

2. Όξειδούται έν μέρει κατά τήν παραμονήν του εις τόν άέρα, σχηματιζομένων διαφόρων ύπεροξειδικῶν ένώσεων, αι όποιαί είναι άσταθείς, έκρηκτικαί και δηλητηριώδεις. Εις τας ύπεροξειδικάς αούτάς ένώσεις φαίνεται ότι όφείλονται οι θάνατοι, οι όποιοι παρετηρήθησαν κατά τας ναρκώσεις με αιθέρα. Δι' αούτό, ό χρησιμοποούμενος διά ναρκώσεις αιθήρ πρέπει νά είναι πρόσφατος και τελειώς άπηλλαγμένος προσμίξεων (άπόλυτος). Τά αιθερικά ύπεροξειδια άπομακρύνονται διά πλύσεως με διάλυμα FeCl_2 ή KJ .

3. Διασπάται ύπό του ύδροϊωδίου :



4. Παρέχει με πυκνά όξέα προϊόντα προσθήκης τας ένώσεις του όξωνίου (βλ. γεν. ιδιότηας):



Χρήσεις. Χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλυτικόν μέσον λιπῶν, έλαίων, ρητιῶν κ.ά. όργανικῶν και άνοργάνων ένώσεων. Ός διαλυτικόν μέσον χρησιμοποιείται βιομηχανικῶς κατά τήν παρασκευήν τής άκάπνου πυρίτιδος, του κολλωδίου και τής τεχνητής μεταξης.

Σημαντικὴν χρησιμοποίησιν εύρίσκει ως αναισθητικόν εις τήν 'Ιατρικὴν. Ό διά ναρκώσεις χρησιμοποιούμενος αιθήρ πρέπει, ως ανεφέρθη, νά είναι καθαρός, πρόσφατος και νά προφυλάσσεται από τήν επίδρασιν του φωτός και του άτμοσφαιρικοῦ όξυγόνου. Δύναται νά χρησιμοποιηθῆ επίσης διά τήν επίτευξιν χαμηλῶν θερμοκρασιῶν λόγω του ψύχους, τό όποϊόν παράγεται κατά τήν ταχείαν έξάτμισιν αούτου.

Α Σ Κ Η Σ Ε Ι Σ

68. Νά εύρεθῆ ό συντακτικός τύπος αιθέρος, ως και τά λαμβανόμενα προϊόντα κατά τήν επίδρασιν ύδροϊωδίου επ' αούτου, δοθέντος ότι ή πυκνότης τών άτμῶν του ως προς ύδρογόνον είναι 30. ('Απ. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)

69. Νά εύρεθῆ ό μοριακός τύπος αιθέρος, περιέχοντος 15,7% όξυγόνου. ('Απ. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$)

70. Νά γραφῆ ή σειρά τών αντιδράσεων, διά τών όποίων δυνάμεθα νά παρασκευάσωμεν αιθέρα, άν διαθέτωμεν ως πρώτας ύλας μόνον άσβεστολίθους, κώκ, ύδωρ και θεικόν όξύ.

71. 5,4 cm^3 άτμῶν αιθέρος άναμιγνύονται με περίσσειαν όξυγόνου και προκαλείται άνάφλεξις. Έκ τών αέριων τής καύσεως, 21,6 cm^3 άπορροφώνται ύπό διαλύματος KOH . Νά εύρεθῆ ό μοριακός τύπος του αιθέρος, ως και οι δυνατοί συντακτικοί τύποι αούτου. ('Απ. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)

ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ · ΑΛΔΕΥΔΑΙ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΑΙ

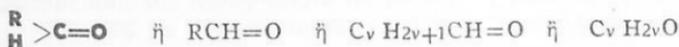
1. Γενικά περί τῶν καρβονυλικῶν ἐνώσεων

Ὅρισμός, γενικός τύπος, ὀνοματολογία, ἰσομέρεια.

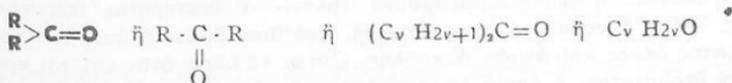
Καρβονυλικαὶ ἐνώσεις καλοῦνται αἱ ἐνώσεις αἱ ὁποῖαι περιέχουν εἰς τὸ μὴρίον τῶν τὴν δισθενῆ ὁμάδα τοῦ καρβονυλίου: $>C=O$.

Ἀποτελοῦν μίαν μεγάλην τάξιν χημικῶν ἐνώσεων, κυκλικῶν καὶ ἀκύκλων, κεκορεσμένων καὶ ἀκορεστών, αἱ ὁποῖαι, ἀναλόγως τοῦ τρόπου κορεσμοῦ τῶν δύο μονάδων συγγενείας τοῦ καρβονυλίου, διακρίνονται εἰς ἀλδεύδας καὶ κετόνας.

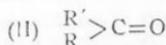
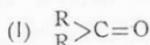
Ἀλδεῦδαι καλοῦνται αἱ καρβονυλικαὶ ἐνώσεις, εἰς τὰς ὁποίας ἡ μία μονὰς συγγενείας τοῦ καρβονυλίου κορέννεται μὲ ἄτομον ὑδρογόνου καὶ ἡ ἄλλη μὲ ἀλκύλιον (ἐξαιρέσειν ἀποτελεῖ τὸ πρῶτον μέλος τῆς σειρᾶς, εἰς τὸ ὁποῖον καὶ αἱ δύο μονάδες συγγενείας κορέννεται μὲ ἄτομα ὑδρογόνου):



Κετόναι καλοῦνται αἱ καρβονυλικαὶ ἐνώσεις, εἰς τὰς ὁποίας καὶ αἱ δύο μονάδες συγγενείας τοῦ καρβονυλίου κορέννεται μὲ ἀλκύλια:



Αἱ κετόναι διακρίνονται εἰς **ἀπλᾶς**, τὰ δύο ἀλκύλια τῶν ὁποίων εἶναι ὅμοια μεταξύ τῶν (I); καὶ εἰς **μικτάς**, τὰ ἀλκύλια τῶν ὁποίων εἶναι ἄνόμοια (II):



Αἱ ἀλδεῦδαι καὶ αἱ κετόναι, ὡς προκύπτει ἐκ τῶν ἀνωτέρω, εἶναι ἐνώσεις ἰσομερεῖς μεταξύ τῶν καὶ ἔχουν τὸν αὐτὸν γενικὸν τύπον: $C_n H_{2n} O$.

Τὸ ὄνομα τῶν ἀλδεῦδῶν προέρχεται ἐκ τῶν λατινικῶν λέξεων: *al* cohoh; *dehyd* rogenatus (ἀλκοῦλη ἀφυδρογονωθεῖσα).

Αἱ ἀλδεῦδαι ὀνομάζονται, κατὰ τὸ σύστημα Γενεύης, διὰ τοῦ ὀνόματος τοῦ ἀντιστοίχου ὑδρογονάνθρακος, ἀντικαθισταμένης τῆς καταλήξεως **-ιον** ὑπὸ τῆς καταλήξεως **-άλη**. Ὄνομάζονται ἐπίσης διὰ τοῦ ὀνόματος τοῦ ὀξέος, πρὸς τὸ ὁποῖον ὀξειδοῦνται καὶ τὴν λέξιν ἀλδεῦδη ἢ μονολεκτικῶς ἀπὸ τὴν ρίζαν τοῦ ἀντιστοίχου ὀξέος καὶ τὴν λέξιν **-αλδεῦδη**.

$HCH=O$	μεθαν- άλη	ἢ	μυρμηκική ἀλδεῦδη	ἢ	φορμ- αλδεῦδη
$CH_3CH=O$	αιθαν- άλη	ἢ	ὀξική	»	ἢ ἀκετ- αλδεῦδη
$CH_3CH_2CH=O$	προπαν- άλη	ἢ	προπιονική	»	ἢ προπιον αλδεῦδη

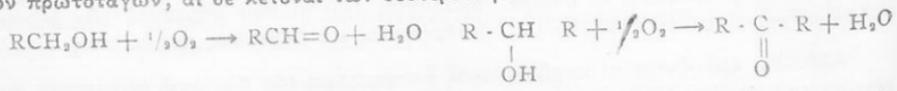
Αἱ κετόναι ὀνομάζονται, κατὰ τὸ σύστημα Γενεύης, διὰ τοῦ ὀνόματος τοῦ ἀντιστοίχου ὑδρογονάνθρακος, ἀντικαθισταμένης τῆς καταλήξεως **-ιον**, ὑπὸ τῆς καταλήξεως **-ὄνη**. Ἡ θέσις τοῦ καρβονυλίου ὑποδεικνύεται δι' ἀριθμοῦ, ὁ ὁποῖος τίθεται εἰς τὸ τέλος τοῦ ὀνόματος.

Όνομάζονται επίσης δια τοῦ ὀνόματος (ἢ τῶν ὀνομάτων ἂν εἶναι μικταί) τῶν ἀλκυλίων καὶ τὴν λέξιν **-κετόνη**.

CH_3COCH_3	προπαν- όνη	ἢ	διμεθυλο- κετόνη	ἢ ἀκετόνη
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	βουταν- όνη	ἢ	μεθυλοαιθυλο- κετόνη	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	πενταν- όνη 3	ἢ	διαιθυλο- κετόνη	

Προέλευσις. Αἱ κατώτεροι, ὅπως καὶ μέσαι τινές ἀλδεῦδαι καὶ κετόναι, ἀνευρέθησαν εἰς μικρά ποσὰ εἰς φυσικά προϊόντα καὶ σχηματίζονται εἰς περιπτώσεις ἀτελοῦς καύσεως ἢ ξηρᾶς ἀποστάξεως.

Παρασκευαί. Παρασκευάζονται δι' ὀξειδώσεως τῶν ἀλκοολῶν, αἱ μὲν ἀλδεῦδαι τῶν πρωτοταγῶν, αἱ δὲ κετόναι τῶν δευτεροταγῶν :

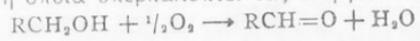


Ἐργαστηριακῶς, ἡ ὀξειδωσις γίνεται εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν (δηλ. ἐντὸς διαλυμάτων), μὲ διάφορα ὀξειδωτικά μέσα, συνήθως μίγμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ καὶ H_2SO_4 .

Βιομηχανικῶς, ἡ ὀξειδωσις γίνεται εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, διὰ διαβιβάσεως ἀτμῶν ἀλκοόλης ὑπεράνω καταλύτου (Cu, Pt ἢ Ag) θερμαινομένου εἰς 200 - 300° C:



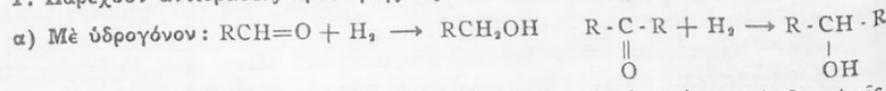
Ἡ ἀνωτέρω ἀντίδρασις, ὅπως ὅλαι αἱ ἀφυδρογονώσεις, εἶναι ἰσχυρῶς ἐνδόθερμος. Ὡς ἐκ τούτου, ἡ ὑψηλὴ θερμοκρασία πρέπει νὰ διατηρῆται διὰ προσφορᾶς θερμότητος. Τοῦτο δύναται νὰ παρακαμφθῆ, διὰ διαβιβάσεως ὑπεράνω τοῦ καταλύτου μίγματος ἀέρος καὶ ἀτμῶν ἀλκοόλης. Οὕτω, τὸ ὑδρογόνον καίεται πρὸς ὕδωρ ὑπὸ ἐκλυοῖν θερμότητος, ἡ ὁποία ὑπερκαλύπτει τὰς ἐνεργειακὰς ἀνάγκας τῆς ἀφυδρογονώσεως :



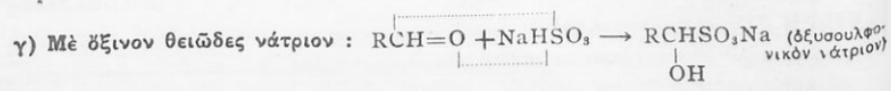
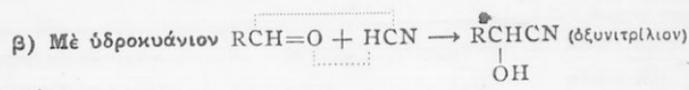
Φυσικαὶ ἰδιότητες. Αἱ κατώτεροι ἀλδεῦδαι καὶ κετόναι εἶναι ὑγρά (πλὴν τῆς φορμαλδεθδης, ἡ ὁποία εἶναι ἀέριος), εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ καὶ χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς. Τὰ ἀνώτερα μέλη εἶναι στερεὰ ἀδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ἄοσμα.

Χημικαὶ ἰδιότητες. Αἱ κοιναὶ χημικαὶ ἰδιότητες τῶν ἀλδεῦδῶν καὶ κετονῶν εἶναι ἀντιδράσεις τῆς κοινῆς χαρακτηριστικῆς ὁμάδος, τοῦ καρβονυλίου. Αἱ κυριώτεροι ἐξ αὐτῶν εἶναι αἱ ἐξῆς :

1. Παρέχουν ἀντιδράσεις προσθήκης εἰς τὸν διπλοῦν δεσμὸν τοῦ καρβονυλίου :



*Ἦτοι, αἱ ἀλδεῦδαι ἀνάγονται πρὸς πρωτ/γείε ἀλκοόλας καὶ αἱ κετόναι πρὸς δευτ/γείε-



Τὸ NaHSO_3 προστίθεται εἰς τὰς ἀλδεῦδας καὶ ἐκ τῶν κετονῶν, μόνον εἰς ἐκείνας εἰς τὰς ὁποίας τὸ ἓν ἐκ τῶν δύο ἀλκυλίων εἶναι μεθύλιον (μεθυλοκετόναι : RCOCH_3).

δ) Μὲ ἀμμωνίαν, αἱ ἀλδεῦδαι παρέχουν ἀσταθεῖς προϊόντα προσθήκης, τὸ ὁποῖον πολυμερίζεται ἀμέσως πρὸς ἀλδεῦδαμμωνίας. Ἐξ αὐτῶν δὲ δι' ἐπίδρασεως ὀξέως

ἀνακτάται ἡ ἀλδεϋδη. Δεδομένου ὅτι αἱ κετόνοι δὲν ἀντιδρῶν μὲ ἀμμωνίαν, ἡ ἀντίδρασις χρησιμοποιεῖται πρὸς διαχωρισμὸν ἀλδεϋδῶν καὶ κετονῶν :



Εἰς τὸ καρβονύλιον εἶναι δυνατόν νὰ προστεθοῦν καὶ ἄλλα σώματα, ὡς ἀλκοόλαι κ. ἄ.

2. Παρέχουν ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως τοῦ ὀξυγόνου τῆς καρβονυλικῆς ομάδος ὑπὸ χλωρίου :

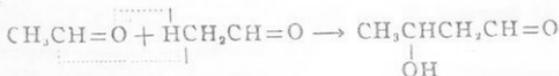


3. Ἀντικαθιστοῦν τὰ ὑδρογόνα τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακος, τοῦ γειτονικοῦ πρὸς τὸ καρβονύλιον (α' θέσεως), ὑπὸ χλωρίου :



4. Παρέχουν ἀντιδράσεις συμπυκνώσεως :

Αἱ ἀλδεῦδαι : α) Εἰς ἀσθενῶς ἀλκαλικὸν περιβάλλον, ἐφ' ὅσον διαθέτουν ὑδρογόνα α' θέσεως, παρέχουν τὴν ἀλδολικὴν συμπίκνωσιν. Ἡ φορμαλδεϋδη παρέχει μίγμα σακχάρων :

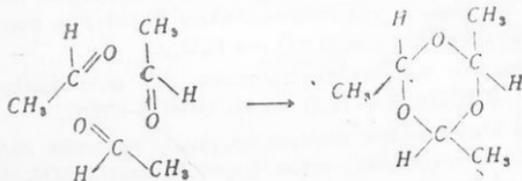


β) Εἰς ἰσχυρῶς ἀλκαλικὸν περιβάλλον, αἱ ἀλδεῦδαι, αἱ ὁποῖαι διαθέτουν ὑδρογόνα α' θέσεως, ρητινοῦνται, ἐνῶ ἐκεῖναι αἱ ὁποῖαι δὲν διαθέτουν ὑδρογόνα α' θέσεως (φορμαλδεϋδη, βενζαλδεϋδη), παρέχουν τὴν συνδεδεμένην ὀξειδοαναγωγὴν Cannizzaro (βλ. ἀρωματικά ἀλδεῦδαι).

Αἱ κετόνοι : α) Εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον, ἐάν διαθέτουν ὑδρογόνα α' θέσεως, παρέχουν συμπίκνωσιν ἀνάλογον τῆς ἀλδολικῆς.

β) Εἰς ὀξινὸν περιβάλλον, συμπυκνοῦνται, ὑπὲρ ἀπόσπασιν ὕδατος, παρέχουσαι διάφορα προϊόντα.

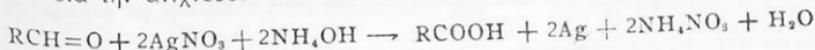
5. Πολυμερίζονται εἰς ὀξινὸν περιβάλλον μόνον αἱ ἀλδεῦδαι, ἐνῶ αἱ κετόνοι ὄχι (διότι συμπυκνοῦνται καὶ εἰς ὀξινὸν καὶ εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον). Π. χ. :



6. Ὁξειδοῦνται, αἱ μὲν ἀλδεῦδαι εὐκόλως πρὸς ὀξέα μὲ ἴσον ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος, αἱ δὲ κετόνοι δυσκόλως πρὸς ὀξέα μὲ μικρότερον ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος :



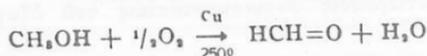
Ὡς ἐκ τούτου, αἱ ἀλδεῦδαι δροῦν ὡς ἔντονα ἀναγωγικά μέσα, ἐνῶ αἱ κετόνοι δὲν δροῦν ἀναγωγικῶς. Τοῦτο ἀποτελεῖ τὴν κυριωτέραν διαφορὰν μεταξὺ ἀλδεϋδῶν καὶ κετονῶν, εἰς τὴν ὁποίαν στηρίζεται ἡ διάκρισις αὐτῶν. Αἱ ἀλδεῦδαι ἀνάγουν τὸ φελλίγγειον ὑγρὸν (βλ. περὶ σακχάρων) καὶ τὸ ἀμμωνιακὸν διάλυμα τοῦ $AgNO_3$, πρὸς μέλαν κάτοπτρον ἀργύρου. Αἱ ἀντιδράσεις αὐταὶ εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν ἀλδεϋδῶν ἀλλὰ καὶ ἄλλων ἀναγωγικῶν σωμάτων :



3. Φορμαλδεϋδη ή μυρμηκική άλδεϋδη ή μεθανάλη: HCHO

Μικρά ποσά αυτής σχηματίζονται κατά την άτελη καύση διαφόρων οργανικών σωμάτων.

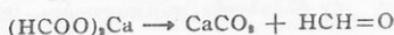
Παρασκευαί. 1. Παρασκευάζεται τόσον ἐργαστηριακῶς ὥσον καὶ βιομηχανικῶς δι' ὀξειδώσεως τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης:



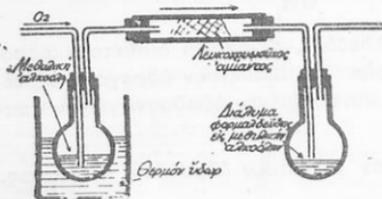
Πρακτικῶς διαβιβάζεται μίγμα ἀτμῶν μεθανόλης καὶ ἀέρος μέσω θερμαινόμενου σωλήνος, ὁ ὁποῖος περιέχει τὸν καταλύτην (συνήθως Cu), εἰς θερμοκρασίαν 300°C .

Τὸ προϊόν τῆς ὀξειδώσεως συλλέγεται εἰς ὕδωρ. Τὸ λαμβανόμενον διάλυμα καλεῖται **φορμόλη** ἢ **φορμαλίνη** καὶ περιέχει 35 - 40% φορμαλδεϋδης, ὡς καὶ ποσὸν μεθανόλης, τὸ ὁποῖον διέφυγε τὴν ὀξειδωσιν. Ἡ φορμόλη ἀποτελεῖ τὴν συνηθεστέραν μορφήν, ὑπὸ τὴν ὁποίαν ἡ φορμαλδεϋδη φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον.

2. Παρασκευάζεται ἐπίσης διὰ ξηρᾶς ἀποστάξεως τοῦ μυρμηκικοῦ ἀσβεστίου:



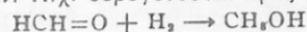
Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί: Εἶναι ἀέριον, χαρακτηριστικῆς δριμείας ὀσμῆς, εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ. Ἐμφανίζει ἰσχυρὰν ἀντισηπτικὴν ἰκανότητα, δι' αὐτὸ καὶ χρησιμοποιεῖται ὑπὸ τὴν μορφήν τῆς φορμόλης ὡς ἀπολυμαντικόν.



Σχ. 41. Παρασκευὴ φορμαλδεϋδης.

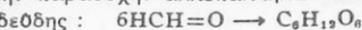
Β' Χημικαί: Παρέχει ὄλας τὰς χαρακτηριστικὰς ἀντιδράσεις τῶν ἀλδεϋδῶν. Οὕτω:

α) Δίδει ἀντιδράσεις προσθήκης εἰς τὸ καρβονύλιον. Π.χ. ὑδρογονοῦται πρὸς μεθανόλην:



Μὲ ἀμμωνίαν δὲν παρέχει ἀλδεϋδαμμωνίας ἀλλὰ τὴν ἐξαμεθυλενοτετραμίνην $((\text{CH}_2)_6\text{N}_4)$, γνωστὴν ὡς οὐροτροπίνη.

β) Συμπυκνῶνται εἰς ἀσθενῶς ἀλκαλικὸν περιβάλλον (π.χ. παρουσία ἀραιῶ διαλύματος $\text{Ca}(\text{OH})_2$ παρέχουσα μίγμα σακχάρων. Ὁ σχηματισμὸς τοῦ μορίου τοῦ σακχάρου ἐξηγεῖται μὲ τὴν παραδοχὴν ἀλληπαλλήλων ἀλδολικῶν συμπυκνώσεων μεταξὺ ἑξ μορίων φορμαλδεϋδης:



Εἰς ἰσχυρῶς ἀλκαλικὸν περιβάλλον ὑφίσταται τὴν συνδεδεμένην ὀξειδοαναγωγὴν Cannizzaro:



γ) Πολυμερίζεται λίαν εὐκόλως παρέχουσα, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν, διάφορα προϊόντα: τριοξυμεθυλένιον $(\text{CH}_2\text{O})_3$, τετραοξυμεθυλένιον $(\text{CH}_2\text{O})_4$ καὶ πολυοξυμεθυλένια $(\text{CH}_2\text{O})_x$ ἢ παραφορμαλδεϋδη.

δ) Ὄξειδουται λίαν εὐκόλως πρὸς μυρμηκικὸν ὄξύ: $\text{HCHO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$. Λόγω τῆς εὐκολίας μὲ τὴν ὁποίαν ὀξειδουται, εἶναι ἰσχυρὸν ἀναγωγικὸν μέσον. Ἀνάγει τὸ ἀμμωνιακὸν διάλυμα τοῦ AgNO_3 , πρὸς κάτοπτρον Ag, καὶ ἄλατα χαλκοῦ μέχρις ὑποξειδίου τοῦ χαλκοῦ Cu_2O (βλ. φελλίγγειον ὕγρον).

Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται ὡς ἰσχυρὸν ἀντισηπτικόν, ἀπολυμαντικόν καὶ ὡς ἀναγωγικὸν μέσον. Ὅμοίως, διὰ τὴν παρασκευὴν βουταδιενίου (διὰ συμπυκνώσεως μὲ ἀκετυλένιον), οὐροτροπίνης καὶ ἄλλων ἐνώσεων.

Εὐρύτατη εἶναι ἐπίσης ἡ χρησιμοποίησις τῆς φορμαλδεϋδης εἰς τὴν βιομηχανίαν πλαστικῶν ὕλων. Οὕτω, ἐξ αὐτῆς λαμβάνεται ὁ **γαλάλιθος** (πρόϊον φορμαλδεϋδης καὶ καζεΐνης), ὁ **βακελίτης** (πρόϊον συμπυκνώσεως φορμαλδεϋδης μὲ φαινόλας) κ. ἄ.

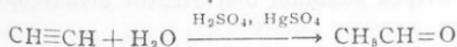
4. Άκεταλδεΰδη ή όξικη άλδεΰδη ή αιθανάλη: CH₃CHO

Προέλευσις. Σχηματίζεται ως ένδιάμεσον προϊόν της άλκοολικής ζυμώσεως, καθώς επίσης και κατά την όξειδωσιν της αιθυλικής άλκοόλης. Άνευρίσκεται εις τό άκάθαρτον οινόπνευμα, μικρά δέ ποσά αύτης, εις τόν οίνον και μερικά είδη τυρού. Είναι ένωσις σπουδαιοτάτης βιομηχανικής σημασίας.

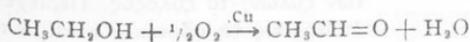
Παρασκευαί. Α' Έργαστηριακώς. Δι' όξειδώσεως της αιθανόλης υπό K₂Cr₂O₇, παρουσία H₂SO₄:



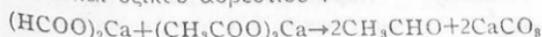
Β' Βιομηχανικώς. 1. Έκ του άκετυλενίου δια προσλήψεως ύδατος, έπιτυχανομένης παρουσία H₂SO₄ και άλάτων του ύδραρυόρου, δρώντων καταλυτικώς:



2. Δι' όξειδώσεως της αιθυλικής άλκοόλης, έπιτυχανομένης δια διαβιβάσεως μίγματος άτμών αύτης και άέρος, ύπεράνω διαπύρου Cu, ως καταλύτου:



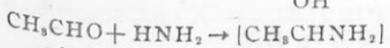
3. Δια ξηρής άποστάξεως μίγματος μυρμηκικού και όξικου άσβεστίου:



Ίδιότητες. Α' Φυσικαί: Είναι ύγρον άχρουν, εύκίνητον, χαρακτηριστικής όσμης και λίαν πτητικόν (Σ.Ζ. 21° C). Είναι ελαφρότερον του ύδατος μετά του όποιου άναμυγνύεται εις πάσαν άναλογίαν. Διαλύεται επίσης εις την άλκοόλην και τόν αιθέρα.

Β' Χημικαί: Έμφανίζει τας γενικάς ιδιότητες των άλδεΰδων. Ούτω:

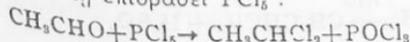
α) Παρέχει άντιδράσεις προσθήκης εις τό καρβονόλιον με H₂, HCN, κλπ.



→ άλδεΰδαμμωνία

β) Άντικαθιστά τό όξυγόνον του

καρβονυλλου αύτης υπό του χλωρίου, τη έπίδρασει PCI₅:

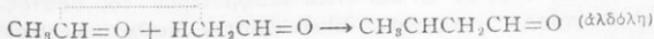


γ) Άντικαθιστά τά ύδρογόνα α' θέσεως αύτης υπό χλωρίου, σχηματιζομένης της

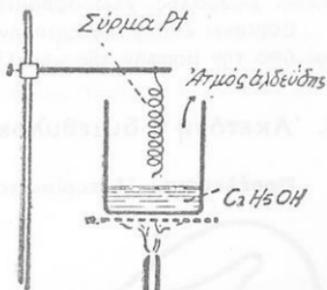
χλωράλης. Έξ αύτης, τη έπίδρασει άλκαλιών, λαμβάνεται τό χλωροφόρμιον (CHCl₃):



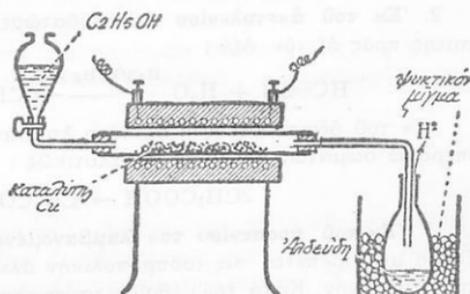
δ) Συμπυκνύεται εις άσθενώς άλκαλικόν περιβάλλον, παρέχουσα την καλουμένην άλδολικήν συμπύκνωσιν, με προϊόν την άλδόλην, ένω εις ισχυρώς άλκαλικόν περιβάλλον ρητινοΰται:



OH



Σχ. 42. Όξειδωσις άτμών C₂H₅OH προς άκεταλδεΰδην.



Σχ. 43. Άφυδρογόνωσις C₂H₅OH προς CH₃CHO.

ε) Πολυμερίζεται εύκολως εις δξινον περιβάλλον (σελ. 75) παρέχουσα δύο πολυμερή προϊόντα:

Εις συνήθη ή ύψηλοτέραν θερμοκρασίαν, την ύγρην παραλδεύδην: $(\text{CH}_2\text{CHO})_n$.

Εις χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν, την στερεάν μεταλδεύδην: $(\text{CH}_2\text{CHO})_n$.

Ή μεταλδεύδη χρησιμοποιείται, ως καύσιμος ύλη, αντί του οινόπνευματος (στερεόν οινόπνευμα).

στ) 'Οξειδούται λίαν εύκολως πρὸς δξικόν δξύ: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$.

Λόγω του εύοξειδώτου αυτής, είναι σώμα αναγωγικόν. 'Ανάγει τό φελίγγειον ύγρὸν καί τό άμμωνιακόν διάλυμα του AgNO_3 (βλ. γενικὰς ιδιότητας).

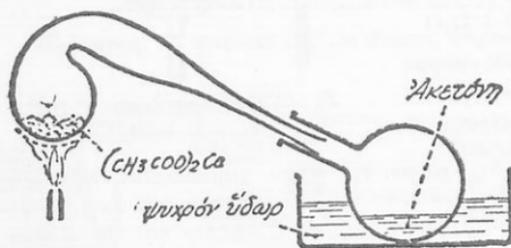
Χρήσεις. Χρησιμοποιείται διά την βιομηχανικὴν παρασκευὴν άλκοόλης, δξικοῦ δξέος, χλωράλης, χλωροφορμίου καί άλλων οργανικῶν ένώσεων.

Εύρίσκει επίσης εφαρμογήν ως αναγωγικόν μέσον διά την κατασκευὴν καθρεπτῶν καί υπό την μορφήν τῆς μεταλδεύδης ως στερεά καύσιμος ύλη (στερεόν οινόπνευμα).

5. 'Ακετόνη ή διμεθυλοκετόνη ή προπανόνη: CH_3COCH_3

Προέλευσις. 'Ανευρίσκεται εις τό ύδαρες

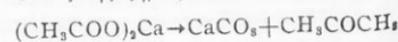
άποσταγμα τῆς ξηρὰς άποστάξεως τῶν ξύλων, τό ξυλόξος. Περιέχεται επίσης εις τά ούρα καί τό αίμα τῶν διαβητικῶν.



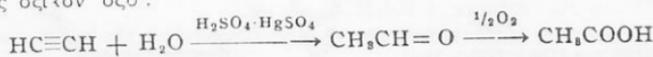
Σχ. 44. Παρασκευὴ άκετόνης.

Παρασκευαί. Παρασκευάζεται βιομηχανικῶς διά τῶν άκολουθῶν μεθόδων:

1. 'Εκ τῶν ξύλων. Διά ξηρὰς άποστάξεως του δξικοῦ άσβεστίου, του λαμβανομένου έκ του ξυλόξους, προϊόντος τῆς ξηρὰς άποστάξεως αὐτῶν:



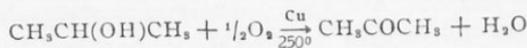
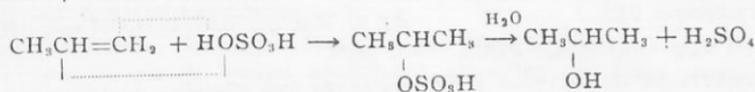
2. 'Εκ του άκετυλενίου δι' έφουδάτωσης πρὸς άκεταλδεύδην καί δξειδώσεως ταύτης πρὸς δξικόν δξύ:



'Εκ του δξικοῦ δξέος ή άκετόνη λαμβάνεται διά διαβιβάσεως τῶν άτμῶν αὐτοῦ, ύπεράνω σωμάτων δρώντων καταλυτικῶς:



3. 'Εκ του προπενίου του λαμβανομένου κατά την πυρόλυσιν τῶν πετρελαίων. Τοῦτο μετατρέπεται εις ίσοπροπυλικήν άλκοόλην, ή όποία όξειδούται καταλυτικῶς πρὸς άκετόνην. Κατά την μέθοδον ταύτην λαμβάνονται τά μεγαλύτερα ποσά άκετόνης:

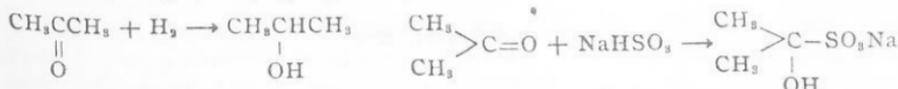


4. 'Εκ του άμόλυου, διά φουραματικῆς διασπάσεως αὐτοῦ.

'Ιδιότητες. Α' Φυσικαί. Ύγρὸν άχρουν, εύκίνητον, εύχαρίστου όσμῆς καί δριμείας γεύσεως. Ζέει εις τούς 55°C καί είναι έλαφρότερον του ύδατος, μετά του όποιου μίγνυται εις πάσαν αναλογίαν. Είναι άριστον διαλυτικόν μέσον. Διαλύει λίπη, έλαια, ρητίνας καί πολλά άλλα οργανικά αλλά καί άνόργανα σώματα.

Β' Χημικά. Παρέχει τὰς γενικὰς ἀντιδράσεις τῶν καρβονυλικῶν ἐνώσεων. Ἦτοι :

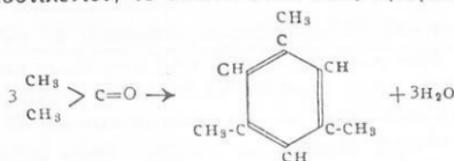
α) Ἀντιδράσεις προσθήκης εἰς τὸ καρβονύλιον μὲ H_2 , HCN , $NaHSO_3$ κλπ. :



β) Ἀντίδρασιν ἀντικαταστάσεως τῶν ὑδρογόνων τῆς α' θέσεως ὑπὸ χλωρίου. Ἐκ τῆς σχηματιζομένης τριχλωροακετόνης λαμβάνεται, τῇ ἐπιδράσει ἀλκαλίων, $CHCl_3$:



γ) Ἀντιδράσεις συμπυκνώσεως. Εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον ὑφίσταται συμπίκνωσιν ἀνάλογον τῆς ἀλδολικῆς, ἐνῶ εἰς ὄξινον περιβάλλον ἢ συμπίκνωσιν συνοδεύεται καὶ ἀπὸ ἀποβολῆν ὕδατος. Οὕτω δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος ἢ ἀκετόνη συμπυκνοῦται πρὸς **μεσουτιλένιον**, τὸ ὁποῖον εἶναι ἕνας ἀρωματικὸς ὑδρογονάνθραξ :



δ) Δὲν ὀξειδοῦται παρὰ μόνον δι' ἐπιδράσεως ἰσχυρῶν ὀξειδωτικῶν μέσων, ὡς π.χ. πυκνοῦ καὶ θερμοῦ HNO_3 ὁπότε διασπᾶται :



Κατὰ συνέπειαν, δὲν εἶναι ἀναγωγικὸν μέσον ὅπως αἱ ἀλδεῦδαι.

Τέλος ἡ ἀκετόνη δὲν **πολυμερίζεται** διότι συμπυκνοῦται καὶ εἰς ὄξινον καὶ εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον.

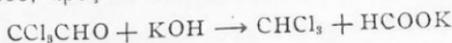
Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται κυρίως ὡς διαλυτικὸν μέσον τοῦ ἀκετυλενίου, τῆς νιτροκυταρίνης, τῆς ὀξικῆς κυτταρίνης, ρητινῶν κλπ. Ὡς διαλύτης χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν βιομηχανίαν τεχνητῆς μετάξης, πλαστικῶν, βερνικίων κλπ.

Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης διὰ τὴν σύνθεσιν πολυαριθμῶν ἐνώσεων, ὡς π.χ. μεθακρυλικοῦ ὀξέος, ἰσοπρενίου καὶ ἐξ αὐτοῦ συνθετικοῦ καουτσούκ, χλωροφορμίου, ἰωδοφορμίου καὶ ἄλλων ἐνώσεων.

6. Χλωράλη - Χλωροφόρμιον

Ἡ χλωράλη παρασκευάζεται δι' ἐπιδράσεως χλωρίου ἐπὶ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης (σελ. 64) ἢ ἐπὶ ἀκεταλδεϋδης (σελ. 77). Εἶναι ἐλαιῶδες ὑγρὸν χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς (σελ. 64) ἢ ἐπὶ ἀκεταλδεϋδης (σελ. 77). Εἶναι ἐλαιῶδες ὑγρὸν χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, μετὰ τοῦ ὁποῖου σχηματίζει ὑδρίτην τοῦ τύπου : $CCl_3CH(OH)_2$

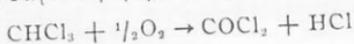
Ἐχρησιμοποιεῖται ὀλίγον ὡς ὑπνωτικόν, κυρίως ὅμως χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν χλωροφορμίου, πρὸς τὸ ὁποῖον διασπᾶται δι' ἐπιδράσεως ἀλκαλίων :



Τὸ **χλωροφόρμιον** παρασκευάζεται εἴτε ὡς ἀνωτέρω εἴτε ἐκ τῆς ἀκετόνης (βλ. ἰδιότητας αὐτῆς), εἴτε καὶ δι' ἀναγωγῆς τοῦ τετραχλωροάνθρακος : $CCl_4 + H_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$

Εἶναι ἄχρουν, εὐκίνητον, χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς, ἐλάχιστον διαλυτὸν εἰς τὸ ὕδωρ ἐνῶ εἶναι ἄριστος διαλύτης πολλῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

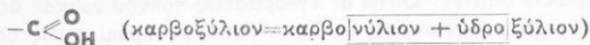
Ἐχρησιμοποιεῖται παλαιότερον ὡς ἀναισθητικόν, ἐγκατελείφθη ὅμως σήμερον, διότι ἔχει παραλυτικὴν δρᾶσιν ἐπὶ τῆς καρδίας καὶ διότι κατὰ τὴν παραμονὴν ὀξειδοῦται εὐκόλως πρὸς **φωσγένιον**, σῶμα δηλητηριῶδες καὶ εἰς ἐλάχιστα ἀκόμη ποσά :



ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ

1. Γενικά περί οργάνικων οξέων

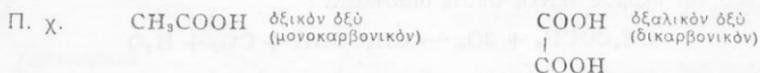
Οργανικά οξέα καλούνται αι ενώσεις, αι οποίαι περιέχουν εις τὸ μόριόν των τὴν μονοσθενῆ ρίζαν τοῦ καρβοξυλίου :



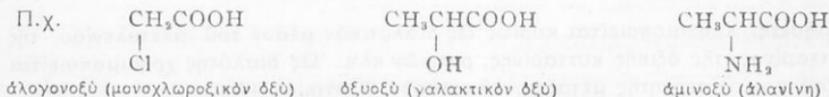
Προκύπτουν θεωρητικῶς ἐκ τῶν ὑδρογονανθράκων δι' ἀντικαταστάσεως ἐνός ἢ περισσοτέρων ἀτόμων ὑδρογόνου ἐξ αὐτῶν, ὑπὸ ἰσαριθμῶν καρβοξυλίων.

Ἀποτελοῦν μεγάλην τάξιν χημικῶν ἐνώσεων, ἡ ὁποία περιλαμβάνει ἐνώσεις ἀκύκλους καὶ κυκλικάς, κεκορεσμένας καὶ ἀκορεστοὺς καὶ αἱ ὁποίαι ταξινομοῦνται εἰς πολυαριθμοὺς ὁμολόγους σειράς.

Ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν καρβοξυλίων τῶν περιεχομένων εἰς τὸ μόριόν των, διακρίνονται εἰς **μονοκαρβονικά** καὶ **πολυκαρβονικά**, ἥτοι δικαρβονικά, τρικαρβονικά κλ.



Ὑπάρχουν ἐπίσης οξέα, τὰ ὁποία, πλὴν τοῦ καρβοξυλίου, περιέχουν καὶ ἄλλην ομάδα, ὅπως ἀλογόνον, ὑδροξύλιον, ἀμινομάδα κ.ά.



Ἡ πλέον χαρακτηριστικὴ ἰδιότης τῶν οξέων εἶναι ὁ ἰονισμὸς αὐτῶν ἐν ὑδατικῷ διαλύματι κατὰ τὸ σχῆμα :



Ἐμφανίζουσι ἐπομένως τὰς γενικὰς ἰδιότητας τῶν ἀνοργάνων οξέων. Οὕτω π.χ. ἀντιδρῶν μὲ βάσεις καὶ παρέχουσι ἅλατα, τὰ ὁποία εἶναι κρυσταλλικά σώματα καὶ ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ. Συγκρινόμενα ὅμως μὲ τὰ ἀνόργανα οξέα ἐμφανίζουσι πολὺ μικρὸν βαθμὸν διαστάσεως. Εἶναι δηλαδὴ **ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύται**.

Ἡ ὀξίνος ἰδιότης τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων ὀφείλεται εἰς τὴν ὑπαρξιν ὑδροξυλίου (—OH), συνδεδεμένου μὲ ἄτομον ἄνθρακος, τὸ ὁποῖον συνδέεται διὰ διπλοῦ δεσμοῦ (δι' αὐτὸ καὶ αἱ ἀλκοόλαι δὲν ἐμφανίζουσι ὀξίνους ἰδιότητας).

Ἀφ' ἐτέρου, τὰ οξέα, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς ἀλδεῦδας καὶ κετόνας, ἂν καὶ περιέχουν καρβονύλιον, ἐν δίδουσι τὰς χαρακτηριστικὰς ἀντιδράσεις αὐτοῦ, ἥτοι δὲν παρέχουσι ἀντιδράσεις προσθήκης καὶ δὲν ἀνάγονται.

Τὰ ἀνωτέρω ἐξηγοῦνται διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι ὁ δεσμὸς μεταξὺ ἄνθρακος καὶ ἑξυγόνου εἰς τὸ καρβοξύλιον, δὲν εἶναι οὔτε ἀπλοῦς οὔτε διπλοῦς, ἀλλὰ ἔχει τὰς ἰδιότητας ἀμφοτέρων. Τὸ ἰὸν τοῦ οξέος ποτελεῖ εἰς τὴν πραγματικότητα ἐνδιάμεσον κατάστασιν μεταξὺ δύο μορφῶν, ἥτοι ἐμφανίζει μεσομέρειαν.



Μεσομέρεια ὀνομάζεται ἡ ἐνδιάμεσος κατάστασις μεταξὺ δύο ἀκραίων ὀριακῶν τύπων, οἱ ὁποῖοι ἀποδίδουσι μίαν ἀκορεστον ὀργανικὴν ἔνωσην καὶ οἱ ὁποῖοι διαφέρουσι μόνον ὡς πρὸς τὴν διάταξιν τῶν δεσμῶν (βλ. βενζόλιον).

2. Κεκορεσμένα μονοκαρβονικά ή λιπαρά όξέα

Όρισμός, γενικός τύπος, ονοματολογία. Αι ενώσεις αúται προέρχονται θεωρητικώς έκ των κεκορεσμένων υδρογονανθράκων, δι' αντικαταστάσεως ενός ατόμου, υδρογόνου αúτων, υπό της ρίζης του καρβοξυλίου.

Καλούνται λιπαρά όξέα, διότι τὰ άνώτερα μέλη της όμολόγου σειράς αúτων, άνευρέθησαν ως συστατικά των λιπών. Έχουν τον γενικόν τύπον :



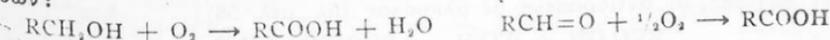
Η ρίζα ή όποια άπομένει, άν άφαιρεθῆ έκ του μορίου λιπαρού όξέος τό υδροξύλιον της καρβοξυλομάδος, καλείται **άκύλιον**: $RC \llcorner O$

Τά λιπαρά όξέα όνομάζονται, κατά τό σύστημα της Γενεύης, διαά του όνόματος του άντιστοιχίου υδρογονάνθρακος, άντικαθισταμένης της καταλήξεως **-ιον**, υπό της καταλήξεως **ικόν** και την λέξιν **όξύ**. Τά περισσότερα έξ αúτων όμως έχουν έμπειρικά όνόματα, τὰ όποια δεικνύουν την προέλευσιν αúτων.

Μορ. τύπος	Όνομασία	Άκύλιον
HCOOH	μεθαν -ικόν όξύ ή μυρμηκικόν όξύ	HCO· φορμύλιον
CH ₃ COOH	άιθαν -ικόν » » όξικόν »	CH ₃ CO· άκετύλιον
C ₂ H ₅ COOH	προπαν -ικόν » » προπιονικόν » κ.ο.κ.
C ₃ H ₇ COOH	βουταν -ικόν » » βουτυρικόν »	
...	...	
C ₁₅ H ₃₁ COOH	δεκαεξαν -ικόν » » παλμιτικόν »	
C ₁₇ H ₃₅ COOH	δεκαοκταν -ικόν » » στεατικόν »	

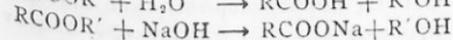
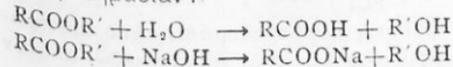
Προέλευσις. Μερικά έκ των κατωτέρων λιπαρών όξέων εύρίσκονται έλεύθερα ή υπό μορφήν αλάτων εις την Φύσιν, εις διαφόρους φυτικούς και ζωικούς όργανισμούς: Κυρίως όμως εύρίσκονται ήνωμένα υπό μορφήν έστέρων, όπως π.χ. εις τους κηρούς και τὰ λίπη.

Γενικά μέθοδοι παρασκευής. 1. Δι' όξειδώσεως πρωτοταγών άλκοολών ή άλδεύδων :

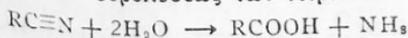


2. Δι' υδρολύσεως ή σαπωνοποιήσεως έστέρων. Δεδομένου ότι πολλοί έστερες

είναι λίαν διαδεδομένοι εις την Φύσιν, ή μέθοδος έχει δι' ώρισμένα όξέα πρακτικήν σημασίαν :



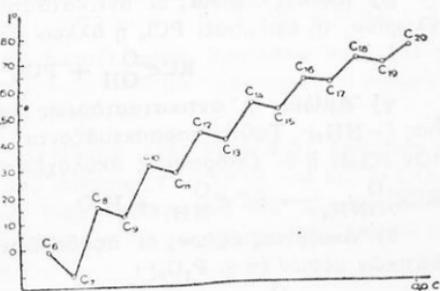
3. Δι' υδρολύσεως των νιτριλιών :



Νιτρίλια καλούνται αι ενώσεις αι όποια περιέχουν εις τό μόριόν των κυάνιον ($-C \equiv N$). Ταύτα λαμβάνονται συνήθως έκ των άλκυλαλογονιδίων :



Λιπαρά όξέα είναι δυνατόν νά παρασκευασθόν και δι' όξειδώσεως άνωτέρων κεκορεσμένων υδρογονανθράκων. Η μέθοδος δεν παρουσιάζει άκόμη πρακτικόν ενδιαφέρον. Η όξειδωσις όμως όρυκταίων ύψηλού σημείου ζέσεως προς μίγματα άνωτέρων λιπαρών όξέων άποτελεί πρόβλημα σημαντικής πρακτικής σημασίας διαά τό μέλλον.



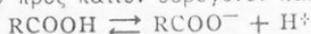
Σχ. 45.

Ίδιότητες Α' Φυσικαί. Τὰ πρῶτα μέλη εἶναι ὑγρά, ἄχρεα, εὐκίνητα, διαπερα-
στικῆς ὁσμῆς, ἀναμιγνυόμενα μετὰ τὸ ὕδωρ εἰς πᾶσαν ἀναλογία.

Τὰ μέσα εἶναι ὑγρά ἐλαιώδη δυσαρέστου ὁσμῆς, ὀλίγον διαλυτὰ εἰς τὸ ὕδωρ.
Τὰ ἀνώτερα εἶναι στερεά, κρυσταλλικά σώματα, ἄοσμα καὶ ἀδιάλυτα εἰς τὸ
ὕδωρ. Ὅλα τὰ ὀξέα εἶναι εὐδιάλυτα εἰς τὴν ἀλκοόλην, αἰθέρα καὶ ἄλλους ὀργα-
νικούς διαλύτες. Τὸ εἰδικὸν βάρος τῶν λιπαρῶν ὀξέων ἐλαττοῦται αὐξανόμενου τοῦ
μοριακοῦ βάρους, ἐνῶ τὸ σημεῖον ζέσεως αὐξάνεται, εἰς τρόπον ὥστε τὰ ἀνώτερα
μέλη μόνον ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν νὰ ἀποσπάζουν ἄνευ ἀποσυνθέσεως.

Τὰ ὀξέα μετὰ ἄρτιον ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος τήκονται εἰς ὑψηλότεραν θερμο-
κρασίαν ἢ τὰ ἐπόμενά των μετὰ περιττὸν (σ.χ. 45).

Β' Χημικαί. 1. Εἶναι ἀσθενῆ ὀξέα, ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ ἀνόργανα τοιαῦτα, δι-
στάμενα κατὰ μικρὸν βαθμὸν πρὸς κατιὸν ὕδρογόνου καὶ ἀνιὸν τὴν ὀξυρρίζαν :



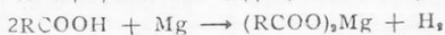
Γενικῶς, ἡ ἰσχὺς των ἐλαττοῦται αὐξανόμενου τοῦ μοριακοῦ των βάρους.

Ὡς ὀξέα ἐμφανίζουσι, ἐν ὕδατικῷ διαλύματι, τὰς γενικὰς ἰδιότητας αὐτῶν. Ἦτοι:

α) Ἀντιδρῶν μετὰ βάσεις ἢ βασικά ὀξειδία καὶ παρέχουσι ἄλατα :



β) Ἀντικαθιστοῦν τὸ ὕδρογόνον τοῦ καρβοξυλίου ὑπὸ μετάλλου :



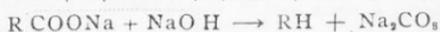
γ) Διασποῦν τὰ ἀνθρακικά ἄλατα, ὑπὸ ἐκκυσιν CO_2 :



Τὰ ἄλατα τῶν λιπαρῶν ὀξέων, ὡς προερχόμενα ἐξ ἀσθενῶν ὀξέων καὶ ἰσχυρῶν
βάσεων, παρουσιάζουσι ἐν ὕδατικῷ διαλύματι ἀλκαλικὴν ἀντίδρασιν.

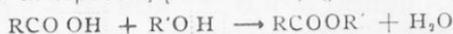
2. Εἶναι σώματα σταθερά. Οὕτω, εἶναι ἀνθεκτικὰ εἰς τὰ ὀξειδωτικά μέσα (μὴ
ἐξαιρέσειν τὸ μυρμηκικὸν ὀξύ) καὶ δὲν παρέχουσι ἀντιδράσεις προσθήκης εἰς τὸν δι-
πλοῦν δεσμὸν τῆς καρβοξυλομάδος (βλ. σελ. 80).

Ἀποκαρβοξυλίωσις, δηλαδὴ ἀπόσπασις τῆς καρβοξυλομάδος ὑπὸ μορφὴν CO_2
ἐπέρχεται διὰ συντήξεως τῶν ἀλάτων των μετὰ NaOH ἢ δι' ἠλεκτρολύσεως αὐτῶν.
Ὅποτε λαμβάνονται κεκορεσμένοι ὕδρογονάνθρακες (βλ. σελ. 31) :



3. Παρέχουσι διάφορα παράγωγα ὡς :

α) Ἐστέρας, δι' ἀντιδράσεως μετὰ ἀλκοόλας (βλ. σελ. 58) :



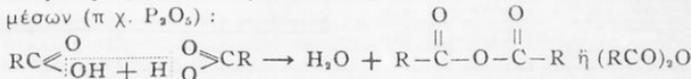
β) Ἀκυλοχλωρίδια, δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ $-\text{OH}$ τῆς καρβοξυλομάδος ὑπὸ
χλωρίου, τῆ ἐπιδράσει PCl_5 ἢ ἄλλων ἀλογονωτικῶν μέσων :



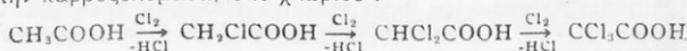
γ) Ἀμίδια, δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ $-\text{OH}$ τῆς καρβοξυλομάδος ὑπὸ ἀμινομά-
δος ($-\text{NH}_2$). Ταῦτα παρασκευάζονται δι' ἀφυδατώσεως τῶν ἀμμωνιακῶν ἀλάτων
τῶν ὀξέων ἢ δι' ἐπιδράσεως ἀκυλοχλωριδίου ἐπὶ ἀμμωνίας :



δ) Ἀνυδρίτας ὀξέων, δι' ἀφυδατώσεως αὐτῶν, τῆ ἐπιδράσει καταλλήλων ἀφῶ-
δατικῶν μέσων (π.χ. P_2O_5) :



ε) Ἀλογονοξέα, δι' ἀντικαταστάσεως τῶν ἀτόμων τοῦ ὕδρογόνου, τῆς α' θέσεως
ὡς πρὸς τὴν καρβοξυλομάδα, ὑπὸ χλωρίου :

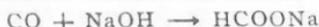


3. Μυρμηκικόν ὀξύ : HCOOH

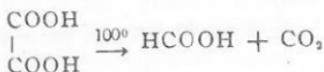
Ἀνευρέθη εἰς εἶδος ἐρυθρῶν μυρμηκῶν (ἐξ οὗ καὶ τὸ ὄνομα αὐτοῦ). Εὐρίσκεται ἐπίσης εἰς τὰς κάμπας, τὰς κνίδας, τὰς βελόνας τῶν πεύκων, τὸ αἷμα, τὸν ἰδρῶτα κλπ.

Παρασκευαί. Τὸ μυρμηκικόν ὀξύ παρασκευάζεται :

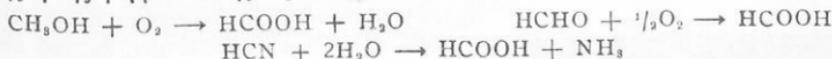
1. Βιομηχανικῶς, δι' ἐπιδράσεως μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἐπὶ τοῦ στερεοῦ ὑδρῶ-ξειδίου τοῦ νατρίου εἰς 160° C, ὑπὸ πίεσιν 6·8 Atm. Οὕτω λαμβάνεται ποσοτικῶς τὸ ἄλας αὐτοῦ, ἐκ τοῦ ὁποίου, δι' ἐπιδράσεως H₂SO₄, ἐλευθεροῦται τὸ ὀξύ :



2. Διὰ θερμάνσεως ὀξαλικοῦ ὀξέος εἰς διάλυμα γλυκερίνης :



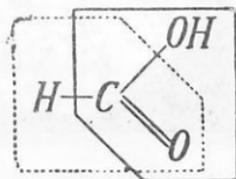
3. Συμφώνως πρὸς τὰς γενικὰς μεθόδους, ὅπως δι' ὀξειδώσεως τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης ἢ τῆς φορμαλδεϋδης ὡς καὶ δι' ὑδρολύσεως τοῦ ὑδροκυανίου :



Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί. Εἶναι ὑγρὸν, ἄχρουν, εὐκίνητον, δριμείας ὁσμῆς, καυστικὸν καὶ προκαλεῖ ἐπὶ τοῦ δέρματος φλυκταίνας. Μίγνυται μὲ τὸ ὕδωρ, μὴ δυνάμενον ὁμῶς νὰ ληφθῇ ἐκ τῶν διαλυμάτων του δι' ἀποστάξεως, λόγω τοῦ ὅτι ἔχει παραπλήσιον σημεῖον ζέσεως μὲ αὐτό.

Β' Χημικαί. 1) Εἶναι τὸ ἰσχυρότερον ἐκ τῶν λιπαρῶν ὀξέων. Ὡς ὀξύ, δίδει τὰς χαρακτηριστικὰς ἀντιδράσεις αὐτῶν. Π.χ., ἀντιδρᾷ μὲ βάσεις καὶ δίδει ἄλατα :

Παρουσιάζει ὁμῶς σημαντικὰς διαφορὰς ἔναντι τῶν ὑπολοίπων μελῶν, δεδομένου ὅτι τὸ καρβοξύλιον αὐτοῦ συνδέεται μὲ ὑδρογόνον καὶ ὄχι μὲ ἀλκύλιον καὶ ὡς ἐκ τούτου ἔχει σύνταξιν ἀλδεϋδης καὶ ὀξέος (σχ.46). Αἱ διαφοραὶ αὗται καταφαίνονται ἐκ τῶν ἀκολουθῶν ἰδιοτήτων του.



Σχ. 46. Τὸ μόριον τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος.
* Αἰθερίδιον ὀξέος ...
Καρβοξύλιον —

2) Εἶναι σῶμα ἀναγωγικόν, κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰ ὑπόλοιπα λιπαρὰ ὀξέα. Οὕτω ὀξειδοῦται εὐκόλως πρὸς ἀνθρακικόν ὀξύ, τὸ ὁποῖον διασπᾶται ἀμέσως πρὸς CO₂ καὶ H₂O :



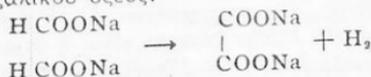
Παραδείγματα ἀναγωγικῆς δράσεως τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος εἶναι ἡ ἀναγωγή τῶν ἀλάτων βαρέων μετάλλων (Ag, Hg), ὁ ἀποχρωματισμὸς διαλύματος KMnO₄ κ.ἄ.

3) Διὰ θερμάνσεως μὲ H₂SO₄ ἢ ἄλλα ἀφυδατικά μέσα, διασπᾶται πρὸς CO καὶ H₂O. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἀποτελεῖ ἐργαστηριακὴν μέθοδον παρασκευῆς μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος :



4) Διασπᾶται δι' ἐπιδράσεως διαφόρων μετάλλων (Pt, Pd κ.ἄ.), δρώντων καταλυτικῶς, πρὸς ὑδρογόνον καὶ διοξειδίον τοῦ ἀνθρακος : HCOOH → H₂ + CO₂.

5) Τὰ μυρμηκικὰ ἄλατα μετ' ἀλκαλίων, θερμαινόμενα εἰς 400° C, διασπῶνται πρὸς ὀξαλικά ἄλατα καὶ ὑδρογόνον. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν ὀξαλικοῦ ὀξέος :



Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται ὡς ἀναγωγικόν, ἀπολυμαντικόν καὶ ὡς συντηρητικόν διαφόρων τροφίμων, ἰδίως χυμῶν ὀπωρῶν. Ἐπίσης διὰ τὴν παρασκευὴν ὀξαλικοῦ ὀξέος, εἰς τὴν βαφικὴν διὰ τὴν παρασκευὴν διαφόρων προστυμάτων, καὶ τὴν βυρσοδεψίαν.

4. Όξικόν όξύ : CH_3COOH

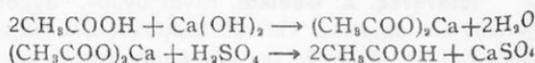
Πρόελευσις. Υπό την μορφήν άραιού ύδατικού διαλύματος, του όξους, ήτο γνωστόν από άρχαιοτάτων χρόνων. Είναι πολύ διαδεδομένον εις την Φύσιν. Άπαντά έλεύτερον ή ήνωμένον υπό μορφήν αλάτων ή έστέρων εις τους χυμούς πολλών φυτών ως και εις διάφορα ζωικά έκκρίματα (ούρα, ιδρώς, περιττώματα).

Σχηματίζεται εις διαφόρους ζυμώσεις, προκαλουμένας υπό μικροοργανισμών. Διά τον λόγον αυτόν, άνευρίσκεται εις τό θξινον γάλα, των τυρών κ.ά., κυρίως όμως σχηματίζεται κατά την όξικήν ζύμωσιν των διαφόρων άλκοολούχων ποτών.

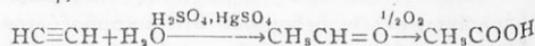
Σχηματίζεται επίσης κατά την θερμικήν διάσπασιν διαφόρων οργανικών ένώσεων, κυρίως δέ των ξύλων (ξύλοζος).

Παρασκευαί. Το όξικόν όξύ παρασκευάζεται βιομηχανικώς διά των ακόλουθων μεθόδων :

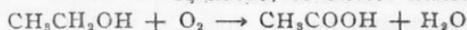
1. Διά Ξηράς άποστάξεως των ξύλων. Κατ' άρχήν λαμβάνεται μεταξύ των άλλων και τό ξύλοζος (βλ. σελ. 59), τό όποϊον περιέχει περίπου 10% όξικόν όξύ. Διά προσθήκης περισσειάς ύδροξειδίου του άσβεστιου, άποβάλλεται όξικόν άσβέστιον, έκ του όποϊου, διά προσθήκης H_2SO_4 , έλευθεροϋται τό όξύ :



2 Συνθετικώς έκ του άκετυλειου, διά μετατροπής αυτού εις άκεταλδεϋδην και όξειδώσεως ταύτης. Σήμερον τά μεγαλύτερα ποσά όξικου όξέος παρασκευάζονται διά της μεθόδου αυτής:



3. Κατά την όξικήν ζύμωσιν άλκοολούχων διαλυμάτων (όξοποίησις). Κατ' αυτήν λαμβάνεται ύδαρες διάλυμα όξικου όξέος, περιέχον 5-10% έξ αυτού, τό όποϊον καλείται όξος (κ. ξύδι).



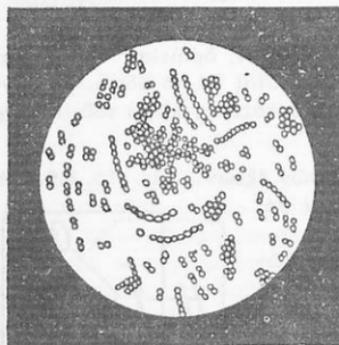
Όξική ζύμωσις (όξοποίησις) καλείται ή όξειδωσις της άλκοόλης των άλκοολούχων διαλυμάτων, υπό του όξυγόνου του άέρος, πρὸς όξικόν όξύ, ή καταλυόμενη υπό του φυράματος άλκοολοξειδάση, τό όποϊον έκκρίνεται υπό διαφόρων μυκήτων.

Τό πρὸς όξοποίησιν ύγρὸν δέν πρέπει νά περιέχη πλέον των 10% άλκοόλην, διότι εις μεγαλυτέραν περιεκτικότητα άναστέλλεται ή δράσις των μυκήτων. Η ζύμωσις λαμβάνει χώραν διά προσθήκης καλλιεργείας μυκήτων. Οί κυρίως χρησιμοποιούμενοι μύκητες είναι οί *mycoderma aceti*, *micrococcus aceti* και τό *bacterium aceti*.

Συνήθως δέν χρησιμοποιεϊται καθαρά καλλιέργεια, αλλά ή ύποστάθμη παλαιοϋ όξους ή όποία περιέχει μύκητας διαφόρων τάξεων. Άπαραίτητος είναι και ή προσθήκη θρεπτικών υλικών διά τους μύκητας. Ούτω, διάφορα άλκοολούχα ποτά μετατρέπονται εις όξος, άφιμένα εις τον άέρα, όχι όμως και άραιά διαλύματα άλκοόλης, διότι ταϋτα στεροϋνται των θρεπτικών οϋσιών, των περιεχομένων εις τά πρῶτα.

Εϋνοϊκα συνθηκαί διά την όξικήν ζύμωσιν είναι ή θερμοκρασία των 25-30° C και ή όσον τό δυνατόν μεγαλυτέρα έπαφή του άλκοολούχου διαλύματος με τον άέρα.

Τεχνική της παρασκευής όξους: α) Μέθοδος Όρλεάνης. Κατ' αυτήν τό άλκοολούχον διάλυμα φέρεται εις δοχεία εκ δρυός, τά όποια άερίζονται διά πλευρικών όπών. Μετά την προσθήκην καλλιεργείας μυκήτων ή ύποστάθμης παλαιοϋ όξους, τό μίγμα άφίεται επί μακρόν πρὸς ζύμωσιν.



Σχ. 47. Μύκης όξικής ζυμώσεως. (*Bacterium aceti*).

β) **Μέθοδος ταχείας οξέυσης** (ή **γερμανική μέθοδος**). Κατ' αὐτήν, τὸ πρὸς οξοποίησησιν ἀλκοολοῦχον διάλυμα καταιονίζεται, μετὰ τὴν προσθήκην εἰς αὐτὸ θρεπτικῶν ὑλικῶν, εἰς δοχεῖα περιέχοντα ροκανίδια καὶ ἀπὸ τὸ κάτω μέρος τῶν ὁποίων ἐμφυσῶνται ἀήρ. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον, τὸ διάλυμα διαμοιράζεται εἰς σταγόνας καὶ παρουσιάζει μεγαλύτεραν ἐπιφάνειαν εἰς τὸ ὀξυγόνον, ἐπιταχυνομένης οὕτω τῆς ὀξειδώσεως. Τοὺς ἀπαραιτήτους διὰ τὴν ζύμωσιν μύκητας, τοὺς προσθέντομεν κατ' ἀρχὰς εἰς τὸ διάλυμα, ὑπό μορφὴν καθαρῆς καλλιέργειας ἢ ὑποστάθμης παλαιοῦ ὀξους ἢ ἀρκοῦμεθα εἰς τοὺς ὑπάρχοντας εἰς τὸν ἀέρα.

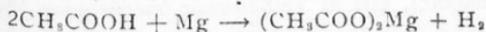
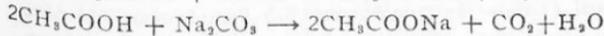
Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί. Εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, καυστικόν, δριμείας ὁσμῆς. Εἰς τοὺς 16,6°C στερεοποιεῖται, σχηματίζον κρυστάλλους παρομοίους μὲ τεμάχια πάγου καὶ καλεῖται κρυσταλλικὸν ὀξικὸν ὄξύ (glacial). Εἶναι ὑγροσκοπικὸν καὶ μίγνυται μὲ τὸ ὕδωρ εἰς πᾶσαν ἀναλογίαν, ὑπὸ σμίκρυνσιν τοῦ ὄγκου καὶ ἔκλυσιν θερμότητος.

Β' Χημικαί. Εἶναι ἀσθενές ὄξύ, διοσπόμενον κατὰ μικρὸν βαθμὸν ἐντὸς τοῦ ὕδατος, πρὸς κατιὸν ὑδρογόνον (H⁺) καὶ ἀνιὸν τὴν ὀξυρρίζαν (CH₃COO⁻):

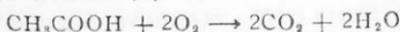


Ἐμφανίζει ὅλας τὰς γενικὰς ἰδιότητας τῶν λιπαρῶν ὀξέων, ἦτοι:

α) Ἀντιδρᾷ μὲ βάσεις καὶ βασικὰ ὀξείδια καὶ παρέχει τὰ ὀξικά ἅλατα, τὰ ὁποῖα εἶναι εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ. Ἐπίσης, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν διαφόρων μετάλλων, ἐλευθερώνει ὑδρογόνον καὶ διασπᾷ τὰ ἀνθρακικά ἅλατα:



β) Εἶναι ἔνωσησιν σταθερά, μὴ ὀξειδουμένη. Καίεται δυσκόλως ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου:



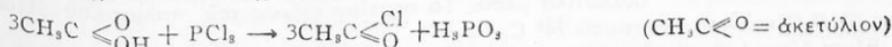
Θερμαίνόμενον, ἀπουσία ἀέρος, διασπᾷται πρὸς CH₄ καὶ CO₂, παρουσιάζει δὲ καταλυτικῶς δρῶντων σωμάτων παρέχει ἀκετόνην (σελ. 78):



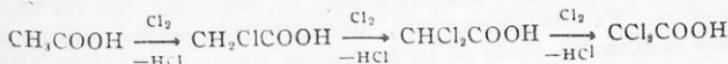
Διασπᾷται ἐπίσης διὰ θερμάνσεως μὲ νατράσβετον παρέχον μεθάνιον, ὡς καὶ δ' ἠλεκτρολύσεως τῶν ἁλμάτων του, παρέχον αἰθάνιον (σελ. 31).

γ) Ἀντιδρᾷ μὲ ἀλκοόλας παρέχον τοὺς ὀξικούς ἑστέρας: CH₃COOH + ROH → CH₃COOR + H₂O

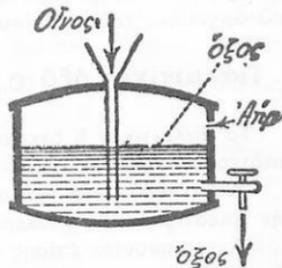
δ) Δι' ἐπίδρασεως PCl₅ ἢ ἄλλου ἀλογονωτικοῦ μέσου, παρέχει τὸ ἀκετυλοχλωρίδιον:



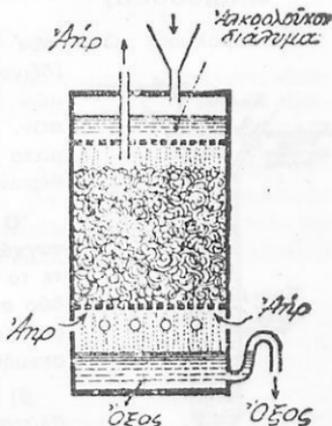
ε) Ἀντικαθιστᾷ τὰ ἄτομα ὑδρογόνου τῆς α' θέσεως ὡς πρὸς τὴν καρβοξυλομάδα, ὑπὸ χλωρίου, σχηματιζομένων τῶν χλωροξικῶν ὀξέων:



στ) Ὁ ὀξικὸς ἀνυδρίτης ((CH₃CO)₂O) λαμβάνεται δι' ἐπίδρασεως ἀκετυλοχλωρίου ἐπὶ ὀξικῷ νατρίῳ ἢ βιομηχανικῶς ἐκ τοῦ ἀκετυλενίου διὰ προσθήκης CH₃COOH.



Σχ. 48. Παρασκευή ὀξους διὰ τῆς μεθόδου Ὀρλεάνης.



Σχ. 49. Παρασκευή ὀξους διὰ τῆς γερμανικῆς μεθόδου.

Χρήσεις. Ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ὄξους χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἄρτυσιν τῶν φαγητῶν καὶ ὡς μέσον συντηρήσεως λαχανικῶν (τουροιά).

Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης διὰ τὴν παρασκευὴν φαρμάκων, ὡς π.χ. ἡ ἀσπιρίνη καὶ ἡ ἀντιπυρίνη, ἀρωμάτων, ἀκετόνης καὶ διαφόρων ἐστέρων. Ὁ ὀξικός ἀνυδρίτης χρησιμοποιεῖται πρὸς παρασκευὴν ὀξικῆς κυτταρίνης, σπουδαιοτάτης ὕλης, χρησιμοποιουμένης διὰ τὴν κατασκευὴν τεχνητῆς μετάξης, φωτογραφικῶν films κλπ.

Σημαντικὴν χρησιμοποίησιν εὐρίσκουν καὶ τὰ ἅλατα τοῦ ὀξικοῦ ὄξεος. Οὕτω, ὁ ὀξικός μόλυβδος χρησιμοποιεῖται πρὸς παρασκευὴν στουπετίου τὰ δὲ ὀξικά ἅλατα τοῦ ἀργιλίου, τοῦ χρωμίου καὶ τοῦ σιδήρου ὡς προστύματα εἰς τὴν βαφικὴν.

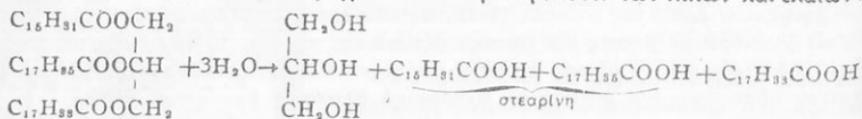
5. Παλμιτικὸν ὄξύ : $C_{15}H_{31}COOH$ —Στεατικὸν ὄξύ : $C_{17}H_{35}COOH$

Τὸ παλμιτικὸν ἢ δεκαεξανικὸν καὶ τὸ στεατικὸν ἢ δεκαοκτανικὸν εἶναι τὰ σπουδαιότερα ἐκ τῶν ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων καὶ ἀνευρίσκονται πάντοτε ὁμοῦ.

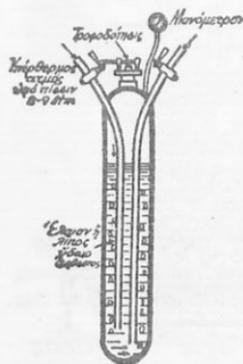
Ἀποτελοῦν μετὰ τοῦ ἀκορέστου ἐλαϊκοῦ ὄξεος ($C_{17}H_{33}COOH$) καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν τριεστέρων τῆς γλυκερίνης (γλυκεριδίων), τὰ διάφορα **λίπη** καὶ **ἐλαία**.

Ἀνευρίσκονται ἐπίσης ὑπὸ τὴν μορφήν **κηρῶν**, ὡς ἐστέρες μετ' ἀνωτέρων μονοσθενῶν ἀλκοολῶν. Τέλος, εἰς ἐλάχιστα ἴχνη ἀνευρέθησαν ὑπὸ μορφήν ἀλάτων εἰς τοὺς οὐρόλιθους καὶ χολολίθους.

Παρασκευὴ : Λαμβάνονται ἐν μίγματι κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων :



Ἡ ὑδρόλυσις τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων ἐπιτυγχάνεται διὰ θερμάνσεως με' ὀξεῖα (ὄξινοι ὑδρόλυσις), εἴτε δι' ἐπιδράσεως ὑπερθερμῶν ὑδρατμῶν ὑπὸ πίεσιν, εἴτε τῆ ἐπιδράσει φυραμάτων, τῶν λιπασῶν. Ὑδρόλυσις ἐπιτυγχάνεται καὶ διὰ βρασμοῦ με' διαλύματα ἀλκαλίων, ὅποτε ὁμοῦ λαμβάνονται, ἀντὶ τῶν ἐλευθέρων ὀξέων, τὰ ἅλατα αὐτῶν, οἱ σάπωνες (σαπωνοποίησις).



Σχ. 50. Ὑδρόλυσις λιπῶν δι' ὑπερθερμῶν ὑδρατμῶν ὑπὸ πίεσιν εἰς αὐτόκλειστον.

Ὁ διαχωρισμὸς τῶν ὡς ἄνω λαμβανομένων ὀξέων ἐπιτυγχάνεται: α) Διὰ φύξεως καὶ πίεσεως τοῦ μίγματος, ὅποτε τὸ ὑγρὸν ἐλαϊκὸν ὄξύ ἀποχωρίζεται τοῦ μίγματος τῶν δύο στερεῶν (παλμιτικοῦ καὶ στεατικοῦ), τὸ ὅποιον χρησιμοποιεῖται ὡς ἔχει ὑπὸ τὸ ὄνομα **στεαρίνη**, διὰ τὴν κατασκευὴν στεατικῶν κηρίων.

β) Διὰ μετατροπῆς τῶν ὀξέων εἰς τὰ μετὰ μολύβδου ἅλατα αὐτῶν, ἐκ τῶν ὁποίων μόνον ὁ ἐλαϊκὸς μόλυβδος διαλύεται εἰς τὸν αἰθέρα.

Ἰδιότητες. Εἶναι σώματα στερεά, ἀδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ καὶ εἰδικῶς ἐλαφρότερα αὐτοῦ, διαλυτὰ ὁμοῦ εἰς ὀργανικὰ διαλυτικά μέσα. Τὸ σημεῖον τήξεως τοῦ παλμιτικοῦ ὄξεος εἶναι $62,4^\circ C$ καὶ τοῦ στεατικοῦ $74^\circ C$.

Εἶναι λιαν ἀσθενῆ ὄξεα. Με' βάσει καὶ βασικά ὀξείδια παρέχουν ἅλατα καὶ διασποῦν τὰ ἀνθρακικά ἅλατα τῶν ἀλκαλίων.

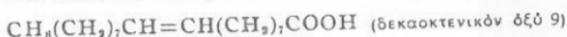
Χρήσεις. Χρησιμοποιοῦνται, ὑπὸ τὴν μορφήν τῆς στεαρίνης, διὰ τὴν παρασκευὴν στεατικῶν κηρίων. Ἐκ τῶν ἀλάτων των, ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν τὰ μετ' ἀλκαλίων τοιαῦτα, τὰ ὁποῖα με' τὰ ἀντίστοιχα ἅλατα τοῦ ἐλαϊκοῦ ὄξεος, ἀποτελοῦν τοὺς σάπωνας. Τὰ μετὰ μολύβδου ἅλατα των χρησιμοποιοῦνται διὰ παρασκευὴν ἐμπλάστρων καὶ τὰ μετὰ μαγγανίου εἰς τὴν παρασκευὴν βερνικίων.

6. 'Ακόρεστα όξέα - 'Ελαϊκόν όξύ : C₁₇H₃₃COOH

Τά **άκόρεστα όξέα** προκύπτουν θεωρητικώς έκ τών άκορέστων ύδρογονανθράκων, δι' άντικαταστάσεως ένός ατόμου ύδρογόνου υπό καρβοξύλιου.

Κατωτέρω θά εξετάσωμεν τά σπουδαιότερα έξ αυτών, τά όποια περιέχουν εις τό μόριόν των ένα διπλούν δεσμόν, ήτοι, έχουν γενικόν τύπον : C_nH_{2n-1}COOH.

Τό **ελαϊκόν όξύ** (C₁₇H₃₃COOH) είναι τό πλέον διαδεδομένον άκόρεστον όξύ. 'Ο διπλοϋς δεσμός, τόν όποιον φέρει εις τό μόριόν του, άπεδείχθη διι εύρίσκεται εις τό μέσον άκριβώς του μορίου, δηλαδή μεταξύ ένάτου και δεκάτου ατόμου άνθρακος. Συνεπώς ό συντακτικός τύπος αυτού είναι :

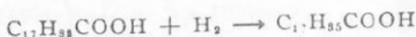


Παρασκευάζεται έν μίγματι μετά του παλμιτικού και στεατικού όξέος δι' ύδρολύσεως τών λιπών και ελαίων και άποχωρίζεται έξ αυτών διά συμπίεσεως ώς ύγρόν (βλ. άνωτέρω).

'Ιδιότητες. Είναι ύγρόν άχρόν, άοσμον και άγευστον, άδιάλυτον εις τό ύδωρ και διαλυτόν εις όργανικούς διαλύτες.

Είναι λίαν άσθενές όξύ μη έρυθραίνον τό κυανούν βάμμα του ήλιοτροπίου. 'Ως όξύ άντιδρά μέ βάσεις και βασικά όξειδια, σχηματίζουν άλατα και διασπά τά άνθρακικά άλατα τών άλκαλιών.

'Αφ' έτέρου, ώς άκόρεστος ένωσις, παρέχει άντιδράσεις προσθήκης εις τόν διπλούν δεσμόν. Ούτω, ύδρογονούται καταλυτικώς πρός στεατικόν όξύ, άποδεικνυομένου διά του τρόπου αυτού διι ή άνθρακική άλυσις του ελαϊκού όξέος είναι εύθεία :

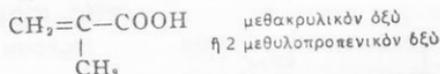
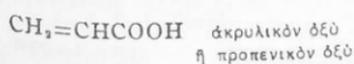


Κατά την παραμονήν του εις τόν άέρα άλλοιούται, χρώννυται ύποκίτρινον, άποκτά δυσάρεστον γεϋσιν και όσμην, ένώ συγχρόνως ό όξινης χαρακτήρ αυτού καθίσταται έντονώτερος.

Χρήσεις. Χρησιμοποιείται υπό την μορφήν τών μετ' άλκαλιών άλάτων του, τά όποια, όμοϋ μετά τών άντιστοίχων του παλμιτικού και στεατικού όξέος, άποτελούν τούς σάπωνας. Τά μετά μόλυβδου άλατα αυτού, τά όποια λαμβάνονται κατά την θέρμανσιν τών λιπών ή τών όξέων μέ PbO, χρησιμοποιούνται πρός παρασκευήν έμπλάστρων.

7. 'Ακρυλικόν και μεθακρυλικόν όξύ

'Από τά κατώτερα όξέα της όμολόγου σειράς τών άκορέστων όξέων μέ ένα διπλούν δεσμόν (C_nH_{2n-1}COOH), ιδιαίτερον ένδιαφέρον παρουσιάζουν τό άκρυλικόν και τό μεθακρυλικόν όξύ, τών τύπων :

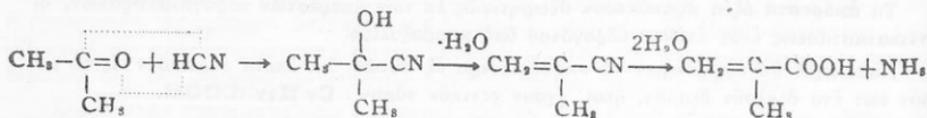


Παρασκευαί. Δέν άνευρίσκονται εις την Φύσιν. Παρασκευάζονται :

Α' Τό **άκρυλικόν όξύ** έκ του άκετυλενίου δι' έπίδράσεως μονοξειδίου του άνθρακος, υπό πίεσιν και εις θερμοκρασίαν 150° C, παρουσία τετρακαρβονυλουκελίου (Ni(CO)₄) ώς καταλύτου :



Β' Το μεθακρυλικόν οξύ παρασκευάζεται εκ της άκετόνης, διά προσθήκης HCN και ύδρολύσεως και αφυδατώσεως του σχηματιζομένου οξυνιτριλίου :



Ίδιότητες. Είναι ύγρα άχρα, δριμείας όσμης, ευδιάλυτα εις τó ύδωρ.

Γενικώς, είναι όξεα ισχυρότερα των αντίστοιχών λιπαρών και παρέχουν τās γενικās αντιδράσεις των όξέων.

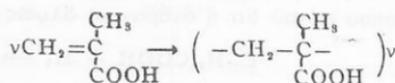
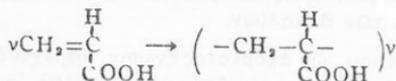
Ός άκόρεστοι ένώσεις παρέχουν άφ' έτέρου αντιδράσεις προσθήκης εις τόν διπλόυν δεσμόν, τόν όποϊον περιέχουν. Π.χ. ύδρογονοϋνται πρós τās αντίστοιχα λιπαρά όξεα.

Η πλέον χαρακτηριστική ιδιότης των όμως είναι ή ισχυροτάτη τóσις αυτών και των παραγώγων των, πρós πολυμερισμόν. Τοϋτο εύρισκει έφαρμογήν εις τήν παρασκευήν πολυτίμων διαφανών πλαστικών :



Σχ. 51. Κυματόμορφον φύλλον Perspex

Χρησιμοποιείται αντί τής ύλου εις τās αυτοκίνητα, τās άεροπλάνα και τελευταίως εις τήν οικοδομικήν. Παρασκευάζεται διά πολυμερισμού του μεθυλεστερου του μεθακρυλικού όξέος.

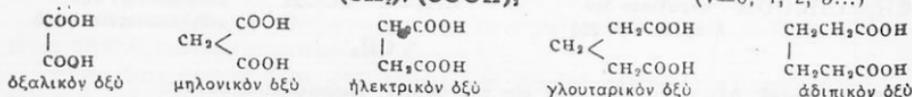


Χρήσεις. Χρησιμοποιοϋνται διά τήν παρασκευήν διαφόρων πλαστικών, γνωστών υπό διάφορα έμπορικά όνόματα (Plexiglas, Perspex, Diakon), τās όποια εύρισκουν έφαρμογήν εις τήν κατασκευήν ύαλοπινάκων άσφαλείας δι' άεροπλάνα και αυτοκίνητα, φακών όπτικων όργάνων, τεχνητών όδόντων και σφραγισμάτων, χειρουργικων έργαλείων κλπ.

8. Δικαρβονικά όξεα

Δικαρβονικά καλοϋνται τās όξεα, τās όποια περιέχουν εις τó μόριόν των δύο καρβοξύλια. Έξ αυτών σπουδαιότερα είναι εκείνα τās όποια περιέχουν τās δύο καρβοξύλια εις τās άκρα κανονικής άνθρακικής άλύσειος. Ταϋτα διακρίνονται εις κεκορεσμένα και άκόρεστα.

Τās κεκορεσμένα δικαρβονικά όξεα έχουν τόν γενικόν τύπον :



Είναι στερεά κρυσταλλικά και ισχυρότερα όξεα από τās αντίστοιχα μονοκαρβονικά με τόν αυτών αριθμόν ατόμων άνθρακος. Ός διαβασικά όξεα σχηματίζουν δύο σειράς αλάτων, όξινα και οϋδέτερα. Άναλόγως σχηματίζουν όξινους και οϋδετέρους έστερας.

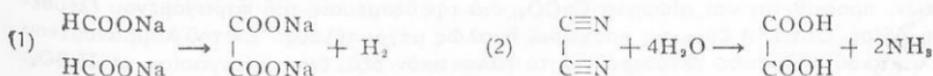
Εις τó παρόν βιβλίον θά έξετασθῆ τó πρώτον μέλος τής σειράς των κεκορεσμένων δικαρβονικων όξέων, τó όξαικόν όξύ, έπίσης ένα δικαρβονικόν όξυοξύ, τó τρυγικόν, και ένα άρωματικόν, τó φθαλικόν όξύ.

9. 'Οξαλικόν δξύ : $C_2O_4H_2$

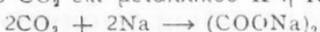
Είναι εύρυτατα διαδεδομένον εις τήν Φύσιν. 'Ανευρέθη υπό μορφήν δξίνου δξαλικού καλίου εις τήν δξαλιδα — έξ C_2O_4 και τό θνομά του. 'Ανευρίσκειται επίσης υπό μορφήν δξαλικού άσβεστίου εις πολλά είδη φυτών και λειχηρών, ώς συστατικόν τών τοιχωμάτων τών κυττάρων, και ώς κανονικόν συστατικόν του ίζήματος τών ούρων, τό όποιον αύξάνεται εις παθολογικάς καταστάσεις.

Παρασκευαί. 1) Βιομηχανικώς λαμβάνεται έκ τών μυρμηκικών άλκαλιών, διά θερμάνσεως εις τούς $400^{\circ}C$, όποτε σχηματίζονται δξαλικά άλατα. 'Εξ αυτών, διά προσθήκης ύπολογισθείσης ποσότητος H_2SO_4 , λαμβάνεται τό δξαλικόν δξύ (1) :

2) Δι' ύδρολύσεως του δικυανίου (2) :



3) Δι' επιδράσεως ξηρού CO_2 επί μεταλλικού K ή Na, εις $360^{\circ}C$:



4) Δι' όξειδώσεως σακχάρων με πυκνόν HNO_3 παρουσία καταλυτών.

5) Δι' όξειδωτικής τήξεως της κυτταρίνης με άλκάλια (εις τήν πράξιν χρησιμοποιούντα ροκανίδια ξύλων). 'Η μέθοδος αύτη χρησιμοποιείται και βιομηχανικώς.

'Ιδιότητες. Α' Φυσικαί. Είται στερεόν, κρυσταλλούμενον με δύο μόρια ύδατος.

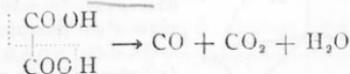
'Εξ αύτου, διά θερμάνσεως, λαμβάνεται τό άνυδρον δξύ υπό μορφήν ύγροσκοπικής κόνεως. Διαλύεται όλίγον εις τό ύδωρ και εις μεγάλα ποσά είναι δηλητηριώδες.

Β' Χημικαί. α) Είται μετρίως ισχυρόν διβασικόν δξύ, ισχυρότερον τών άλλων δξέων της όμολόγου σειράς, ώς και του άντιστοίχου λιπαρού. 'Ως διβασικόν δξύ σχηματίζει δύο σειράς άλάτων, δξίνα και ούδέτερα.

β) 'Οξειδούται εύκόλως πρός CO_2 και ύδωρ, άντιθέτως πρός όλα τά άλλα μέλη της όμολόγου σειράς, χρησιμοποιούμενον ως άναγωγικόν. Π.χ., άποχρωματίζει δξίνον διάλυμα $KMnO_4$: $(COOH)_2 + [O] \rightarrow 2CO_2 + H_2O$



γ) 'Αφυδατούται υπό του πυκνού H_2SO_4 παρέχον CO και CO_2 :



δ) Διά θερμάνσεως εις διάλυμα γλυκερίνης παρέχει μυρμηκικόν δξύ (1), συνθερινόμενον δε με $NaOH$ παρέχει Na_2CO_3 και H_2 (2) :



Χρήσεις. Χρησιμοποιείται εις τήν 'Αναλυτικήν Χημείαν, εις τήν βαφικήν, διά τήν λεύκανσιν του άχόρου και της ψάθης, πρός έξάλειψιν κηλίδων μελάνης, εις τήν φωτογραφικήν τέχνην κ. ά.

10. 'Οξυοξέα

Τά όξυοξέα είναι ένώσεις, αί όποια περιέχουν εις τό μόριόν των έν ή περισσότερα καρβοξύλια και έν ή περισσότερα άλκοολικά ύδροξύλια. 'Αναλόγως της θέσεως του ύδροξύλιου, ώς πρός τό καρβοξύλιον, διακρίνονται εις α, β, γ κλπ. όξυοξέα. 'Εξ αυτών θα έξετάσωμεν τρία α-όξυοξέα (δηλαδή φέροντα τό ύδροξύλιον επί του άτόμου του άνθρακος, του γειτονικού πρός τό καρβοξύλιον) τό γαλακτικόν, τρυγικόν και κινρικόν δξύ. Τά άνωτέρω όξέα είναι γενικώς ισχυρότερα τών άντιστοίχων λιπαρών (ιδίως τά α-όξυοξέα), αί δε χημικαί των ιδιότητες αποτελοϋν συνδυασμόν των ιδιοτήτων όξέων και άλκοολών. Τά α-όξυοξέα είναι επίσης σώματα άναγωγικά.

11. Γαλακτικόν όξύ ή α-όξύ—προπανικόν όξύ: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$

Άνεκαλύφθη υπό του Scheele (1780) ως συστατικόν του όξινημένου γάλακτος, έξ ου και τό όνομα αυτού, ως και εις τό ύδατικόν έκχύλισμα μυών.

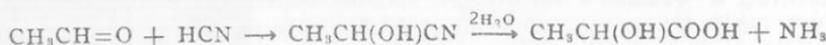
Σχηματίζεται κατά την γαλακτικήν ζύμωσιν διαφόρων σακχάρων, προκαλουμένη υπό διαφόρων ειδών μικροοργανισμών. Εις τους ζώντας όργανισμούς σχηματίζεται και πάλιν έκ των σακχάρων δι' ειδικής ζυμώσεως, της γλυκολύσεως.

Παρασκευή: 1) Βιομηχανικώς παρασκευάζεται διά της γαλακτικής ζυμώσεως διαφόρων σακχάρων (γλυκόζης, μαλτόζης κ.ά.) υπό ειδικών μικροοργανισμών (Bacillus Delbrückii), οι όποιοι εκκρίνουν τό φύραμα λακτάση.

Εις τό ζυμούμενον ύγρον προστίθενται θρεπτικά ύλικά και ή θερμοκρασία διατηρείται εις τους 40—50° C. Έπειδή οι μικροοργανισμοί είναι εύαισθητοι έναντι των όξέων, προστίθεται και αλόρημα CaCO_3 , διά την δέμευσιν του παραγομένου έλευθέρου όξέος. Ούτω, ή ζύμωσις προχωρεί όμαλως μέχρι τέλους. Έκ του λαμβανομένου γαλακτικού άσβεστίου έλευθεροται τό γαλακτικόν όξύ, διά κατεργασίας με H_2SO_4 :



2) Συνθετικώς τό γαλακτικόν όξύ δύναται να παρασκευασθί διά της κυανιδρικής συνθέσεως (μεθόδου γενικής διά τά α-όξυοξέα):



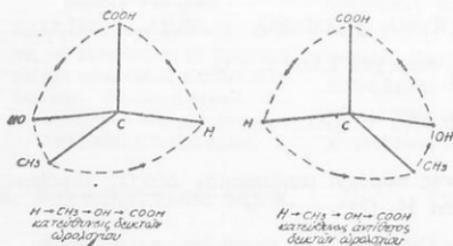
Ίδιότητες. Α' Φυσικάί. Είναι φίλυδρον σιρόπιον, τό όποϊον εις τελείως καθάραν κατάστασιν λαμβάνεται υπό κρυσταλλικήν μορφήν. Τοϋτο όμως έπιτυγχάνεται λίαν δυσκόλως. Τό βιομηχανικόν προϊόν είναι ύδατικόν διάλυμα περιεκτικότητας 50—80%.

Ός περιέχον έν ασύμμετρον άτομον άνθρακος εις τό μόριόν του (τό σημειούμενον δι' άστερίσκου), έμφανίζεται υπό δύο όπτικώς ένεργούς στερεοϊσομερείς μορφάς, την d και την l, αι όποια διακρίνονται μεταξύ των ως πρός την φοράν στροφής του έπιπέδου του πεπολωμένου φωτός. Η μία είναι δεξιόστροφος (+) και ή άλλη άριστερόστροφος (-) και καλοϋνται όπτικοί αντίποδες (βλ. σελ. 19).

Μίγμα των μερών έκ δύο όπτικων αντίποδων καλείται ρακεμικόν μίγμα και είναι όπτικώς άνενεργόν. Τό συνθετικώς λαμβανόμενον, ως άνωτέρω, είναι ρακεμικόν μίγμα.

Τό d (-) γαλακτικόν όξύ σχηματίζεται τη έπιδράσει ειδικών μικροοργανισμών.

Τό l (+) γαλακτικόν όξύ άνευρίσκεται ως κανονικόν συστατικόν των μυών, σχηματιζόμενον διά ζυμώσεως του γλυκογόνου, ή όποια καλείται γλι κόλυσις. Η ποσότης αυτού αυξάνεται κατά την έργασίαν του μυός. Κατά την άνάπαυσιν τό l, περίπου του γαλακτικού όξέος άποικοδομείται δι' όξειδώσεως πρός CO_2 και H_2O , ή δέ έλευθερουμένη ένέργεια χρησιμοποιείται διά την ανασύνθεσιν του γλυκογόνου έκ των υπολοίπων 1/2.



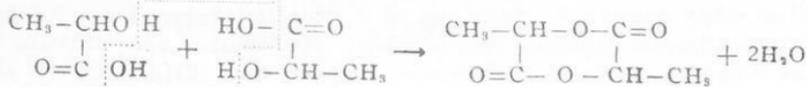
Σχ. 52. Αί δύο έναντιοϊσομερείς μορφάι του γαλακτικού όξέος. Η μία είναι κατοπτρικόν είδωλον της άλλης.

Β' Χημικάί. Αί ιδιότητες αυτού είναι συνδυασμός των ιδιοτήτων όξέος και αλκοόλης. Ούτω:

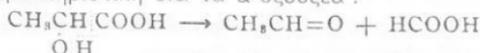
α) Ός όξύ, έμφανίζει τάς γενικάς ιδιότητες αυτών, αντιδρά με βάσεις και δίδει άλατα, με αλκοόλας έστέρας και είναι ισχυρότερον του αντίστοιχου λιπαρού όξέος.

β) Έμφανίζει άφ' έτέρου τάς ιδιότητες του δευτεροταγούς αλκοολικού ύδροξυλίου, τό όποϊον φέρει και τό όποϊον δίδει επίσης έστέρας, όξειδοϋται, άφυδρογονούται κλπ. Χαρακτηριστική δι' όλα τά α-όξυοξέα, είναι ή έστεροειδής ούξέυσις δύο μόριων αυτών, της καρβοξυλομάδος του ένός με τό ύδροξύλιον του έτέρου, ήτις έπέρχεται

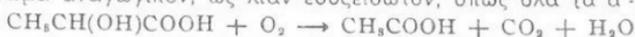
διά παρατεταμένης θερμάνσεως. ΟΙ λαμβανόμενοι **έσωτερικοί διαστέρες** είναι **έτεροκυκλικοί** ενώσεις και καλούνται **λακτίδια**:



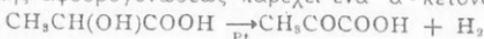
γ) Διά θερμάσεως με H_2SO_4 σχηματίζεται HCOOH και **άλδευδη**. Ἡ αντίδρασις αὕτη εἶναι ἐπίσης χαρακτηριστική διὰ τὰ α-όξυοξέα :



δ) Εἶναι σώμα ἀναγωγικόν, ὡς λίαν εὐοξειδωτόν, ὅπως ὄλα τὰ α-όξυοξέα :



ε) Διά καταλυτικῆς ἀφυδρογονώσεως παρέχει ἓνα α-κετονοξύ, τὸ πυροσταφυλικόν ὄξύ :



Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν βαφικὴν, τὴν βυρσοδεψίαν (πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ $\text{Ca}(\text{OH})_2$), τὸ ὁποῖον ἐχρησιμοποίηθη διὰ τὴν ἀποψίλωσιν τῶν δερμάτων) καὶ τὴν θεραπευτικὴν ὡς ἥπιον ἀντισηπικόν. Ἐπὶ τῆς γαλακτικῆς ζυμώσεως τοῦ ἐντός τοῦ γάλακτος περιεχομένου σακχάρου, στηρίζεται καὶ ἡ παρασκευὴ τῆς γιαούρτης.

12. Τρυγικόν ὄξύ : $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6$

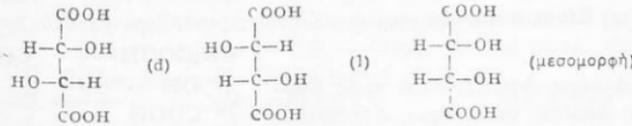
Περιέχει εἰς τὸ μόριόν τοῦ δύο καρβοξύλια καὶ δύο ὕδροξύλια εἰς θέσιν α- ὡς πρὸς τὰ καρβοξύλια. Εἶναι ἐπομένως δικαρβονικόν ὄξύ καὶ συγχρόνως α-όξυοξύ. Κατὰ τὸ σύστημα τῆς Γενεύης, ὀνομάζεται 2, 3 διοξυ-βουτανοδικόν ὄξύ, εἶναι γνωστὸν ὁμως μὲ τὸ ἐμπειρικόν ὄνομα τρυγικόν ὄξύ ἢ σταφυλικόν ὄξύ, διότι ἀποτελεῖ κύριον συστατικόν τῆς **τρυγίας**, εἰς τὴν ὁποίαν καὶ ἀνεκαλύφθη. Τρύξ (κ. τρυγία) εἶναι τὸ σῶμα, τὸ ὁποῖον καθιζάνει κατὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ γλεύκου εἰς οἶνον καὶ ἐπικάθηται ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τῶν βαρελίων. Εἰς αὐτὴν τὸ τρυγικόν ὄξύ περιέχεται κυρίως ὑπὸ μορφήν ὄξινου τρυγικοῦ καλίου, τὸ ὁποῖον καὶ ἀνευρίσκεται εἰς τὸν ὄπὸν τῶν σταφυλῶν καὶ ἀλλαχοῦ.

Παρασκευὴ. Λαμβάνεται ἐκ τῆς τρυγίας ἤ, κυρίως, ἀπὸ τὴν βυνάσσα, δηλ. τὰ ἀπόνερα τῆς οἴνοπνευματοποιίας, ἐφ' ὅσον ἡ χρησιμοποιουμένη πρώτη ὕλη εἶναι ἡ σταφίς.

Τὰ ἀπόνερα τῆς οἴνοπνευματοποιίας, δηλαδή τὸ παραμένον ὕγρον μετὰ τὴν ἀπόσταξιν τῆς ἀλκοόλης (βυνάσσα, σελ. 62), παρέχουν, διὰ προσθήκης γαλακτώματος ἀσβέστου, ἀδιάλυτον τρυγικόν ἀσβέστιον. Ἐξ αὐτοῦ, διὰ κατεργασίας μὲ H_2SO_4 , λαμβάνεται τρυγικόν ὄξύ καὶ ἀδιάλυτον CaSO_4 . Τὸ προϊόν διηθεῖται καὶ ἐκ τοῦ διηθήματος διὰ συμπυκνώσεως λαμβάνεται κρυσταλλικόν τρυγικόν ὄξύ.

Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί. Τὸ τρυγικόν ὄξύ (κ. ξυνὸ) εἶναι στερεόν, κρυσταλλούμενον εἰς μεγάλους διαφανεῖς κρυστάλλους, εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ καὶ τὴν ἀλκοόλην καὶ ἀδιάλυτον εἰς τὸν αἰθέρα.

*Ἐχει δύο ἀσύμμετρα ἄτομα ἀνθρακος εἰς τὸ μόριόν του. Δὲν ὑπάρχουν ὁμως $2^2 = 2^2 = 4$ ὀπτικοὶ ἀντίποδες (σελ. 19) ἀλλὰ μόνον δύο, διότι τὰ δύο ἄτομα ἀνθρακος εἶναι ὁμοιοειδῶς ἀσύμμετρα. *Υπάρχουν συνεπῶς δύο ὀπτικῶς ἐνεργοὶ μορφαί, ἡ d καὶ ἡ l, τὸ ρακεμικόν μίγμα αὐτῶν καὶ μία ἐνδομοριακῶς ἀνενεργὸς μορφή (μεσομορφή). Εἰς τὴν φύσιν ἀνευρέθη μόνον τὸ d τρυγικόν ὄξύ, τὸ ὁποῖον εἶναι δεξιόστροφον:



Β' Χημικαί. α) Ὡς α-όξυοξύ, εἶναι ἰσχυρότερον τοῦ ἀντιστοίχου λιπαροῦ καὶ ὡς διβασικόν ὄξύ παρέχει δύο σειρὰς ἀλάτων, ὄξινα καὶ οὐδέτερα.

β) Ἐκτὸς τῶν ὀξίνων αὐτοῦ ἰδιοτήτων ἐμφανίζει καὶ τὰς ἰδιότητες τῶν ἀλκοολικῶν ὑδροξυλίων, τὰ ὅποια περιέχει εἰς τὸ μόριόν του.

γ) Εἶναι σῶμα ἀναγωγικόν, ὅπως ὅλα τὰ α - ὀξυοξέα. Ἀνάγει ἄλατα τοῦ ἀργύρου καὶ ἄλλων βαρέων μετάλλων πρὸς μέταλλον, ὀξειδούμενον πρὸς ὀξυαλικόν ὀξύ.

δ) Διὰ θερμάνσεως μεταπίπτει εἰς πυροσταφυλικόν ὀξύ: $(\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H})$, ἐξ οὗ καὶ τὸ ὄνομα τοῦ τελευταίου :



Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν λεμονάδων, τὴν αὔξησιν τῆς ὀξύτητος (διόρθωσιν) τοῦ οἴνου καὶ εἰς τὴν βαφικὴν.

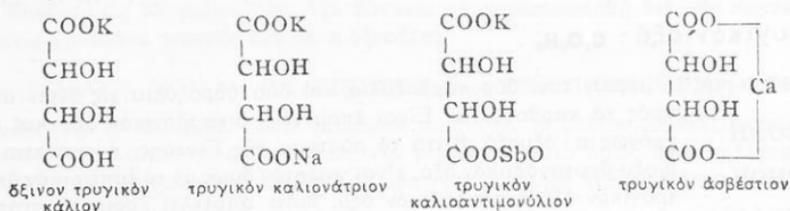
Ἐπὶ μορφήν ἀλάτων εὐρίσκει τὰς ἀκολουθούσους ἐφαρμογὰς :

Ὡς ὀξινον τρυγικόν κάλιον, εἰς τὴν ζαχαροπλαστικὴν, ὡς μέσον διογκώσεως, ἐν μίγματι μὲ NaHCO_3 (τεχνητὴ ζύμη-Baking-Bawder):

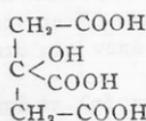


Ὡς τρυγικόν καλιονάτριον (ἄλας Seignette), διὰ τὴν παρασκευὴν φελιγγείου ὕργου, ἀντιδραστηρίου τὸ ὅποιον χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν σακχάρων.

Ὡς τρυγικόν καλιωαντυμονύλιον (ἐμετικὴ τρῶξις) ὡς ἐμετικόν καὶ εἰς τὴν βαφικὴν:



13. Κιτρικόν ὀξύ: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$



Τὸ μόριον τοῦ
κιτρικῶ ὀξέος

Εἶναι λίαν διαδεδομένον εἰς τὸ φυτικόν βασίλειον. Ἀνευρίσκεται κυρίως εἰς τὰ λεμόνια καὶ τὰ ἄλλα ἐσπεριδοειδή, τῶν ὁποίων ἀποτελεῖ τὸ ὀξινον συστατικόν. Μεμονωμένως ἀνευρέθη καὶ εἰς ζωικά προϊόντα.

Παρασκευαί. α) Ἐκ τοῦ χυμοῦ τῶν λεμονίων διὰ προσθήκης CaCO_3 , ὅποτε καθιζάνει ἀδιάλυτον κιτρικόν ἀσβέστιον. Ἐξ αὐτοῦ, διὰ κατεργασίας μὲ H_2SO_4 ἐλευθεροῦται τὸ κιτρικόν ὀξύ καὶ λαμβάνεται ὡς κρυσταλλικόν διὰ συμπυκνώσεως τοῦ διαλύματος:



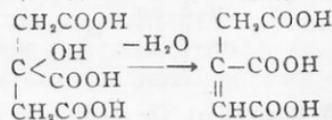
β) Εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα λαμβάνεται κυρίως διὰ ζυμώσεως σακχάρων μὲ εὐρωτομύκτης ἢ κιτρομύκτης. Οὕτω μετατρέπονται εἰς κιτρικόν ὀξύ τὰ 50% περίπου τοῦ σακχάρου.

Δύναται νὰ παρασκευασθῇ καὶ συνθετικῶς, ἀλλὰ ἡ μέθοδος εἶναι θεωρητικῆς σημασίας.

Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί. Εἶναι στερεόν, κρυσταλλούμενον μὲ ἓνα μόριον ὕδατος εἰς μεγάλους διαφανεῖς κρυστάλλους. Εἶναι εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ καὶ τὴν ἀλκοόλην.

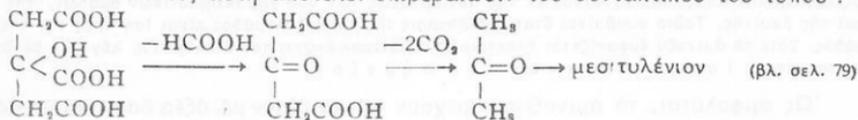
Β' Χημικαί. α) Εἶναι α-ὀξυοξύ καὶ συγχρόνως τρικαρβονικόν ὀξύ, παρέχον τρεῖς σειρὰς ἀλάτων.

β) Διὰ θερμάνσεως ἀφυδατοῦται πρὸς ἀκονιτικόν ὀξύ, τὸ ὅποιον περαιτέρω ἀφυδατοῦμενον, παρέχει δύο εἰδῶν ἐσωτερικοὺς ἀνυδρίτας.



γ) Διὰ θερμάνσεως μὲ H_2SO_4 μετατρέπεται εἰς ἀκετόνην καὶ τελικῶς πρὸς μεστ

τυλένιον. Ἡ διάσπασις αὕτη ἀποτελεῖ ἐπιβεβαίωσιν τοῦ συντακτικοῦ του τύπου :



Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται ὡς ἀναπλήρωμα τῶν λεμονίων (κ. ξυνό), διὰ τὴν παρασκευὴν λεμονιάδων καὶ ἄλλων ἀναψυκτικῶν, τὴν διόρθωσιν τοῦ οἴνου, τὴν παρασκευὴν διαφόρων φαρμάκων καὶ ὡς πρόστυμμα εἰς τὴν βαφικὴν.

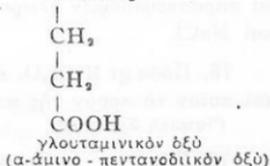
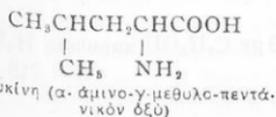
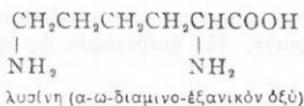
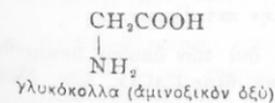
14. Ἀμινοξέα : RCH(NH₂)COOH

Ἀμινοξέα καλοῦνται αἱ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖα περιέχουν εἰς τὸ μόριόν των ἓνα ἢ περισσότερα καρβοξύλια καὶ μίαν ἢ περισσότερας ἀμινομάδας (-NH₂). Ὅλα τὰ ἀμινοξέα, τὰ ὁποῖα ὑπάρχουν εἰς τὴν Φύσιν, εἶναι α-ἀμινοξέα, περιέχουν δηλαδὴ τὴν ἀμινομάδα εἰς θέσιν α ὡς πρὸς τὸ καρβοξύλιον. Ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν περιεχομένων εἰς τὸ μόριόν των καρβοξυλομάδων καὶ ἀμινομάδων, διακρίνονται εἰς μονοαμινομονοκαρβονικά, μονοαμινοδικαρβονικά καὶ διααμινομονοκαρβονικά :

Μονοαμινομονοκαρβονικά :

Διααμινομονοκαρβονικά :

Μονοαμινοδικαρβονικά :

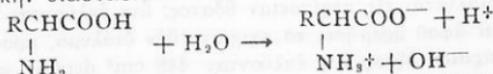


Προέλευσις. Ἀποτελοῦν τοὺς οἰκοδομικοὺς λίθους τοῦ μορίου τῶν λευκωμάτων, δι' ὑδρολύσεως τῶν ὁποίων ἐλήφθησαν 30 περίπου ἀμινοξέα. Εἰς τὸ μόριον τῶν λευκωμάτων συνδέονται μεταξύ των διὰ τοῦ καλουμένου **πεπτιδικοῦ δεσμοῦ**. Ὁ δεσμός οὗτος προκύπτει δι' ἀφαιρέσεως ὕδατος μεταξύ τῆς ῥ' ἀμινομάδος τοῦ ἑνὸς καὶ τῆς καρβοξυλομάδος ἐτέρου ἀμινοξέου:

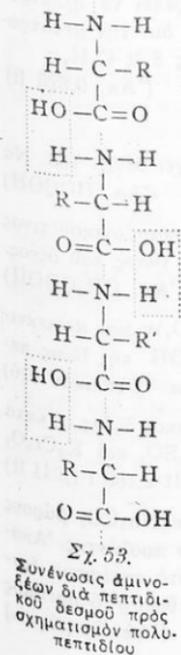
Παρασκευὴ. Λαμβάνονται δι' ὑδρολύσεως τῶν πρωτεϊνῶν μὲ πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν δξύ ἢ μὲ φυράματα. Καὶ ἡ μὲν ὑδρολύσις δὲν παρουσιάζει δυσκολίας, ἐνῶ ἀντιθέτως, ὁ διαχωρισμὸς τοῦ μίγματος τῶν ληφθέντων ἀμινοξέων εἶναι ἐξαιρετικὰ δυσχερὴς.

Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί. Εἶναι σώματα στερεὰ κρυσταλλικά καὶ τὰ περισσότερα εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ. Ὅλα τὰ ἀμινοξέα, τὰ ὁποῖα ὑπάρχουν εἰς τὴν φύσιν, ἐξαιρέσει τοῦ πρώτου μέλους, τῆς γλυκοκόλλης, περιέχουσι ἓν ἢ περισσότερα ἀσύμμετρα ἄτομα ἄνθρακος καὶ συνεπῶς ἐμφανίζουσι ὀπτικήν ἰσομέρειαν. Οὕτω, στρέφονται τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτός ἄλλα δεξιὰ καὶ ἄλλα ἀριστερά.

Β' Χημικαί. Ἡ πλέον χαρακτηριστικὴ ἰδιότης τῶν ἀμινοξέων εἶναι ὁ ἐπαμφοτερίζων χημικὸς χαρακτήρ αὐτῶν (ἀμφολύται). Οὗτος ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι περιέχουν μίαν δξινον (-COOH) καὶ μίαν βασικὴν ὁμάδα (-NH₂). Οὕτω, εἰς τὸ ὕδωρ ὕφισταται διπλήν ἠλεκτρολυτικὴν διάστασιν :



Τὸ ἴον τὸ λαμβανόμενον κατὰ τὴν διάστασιν μονοαμινομονοκαρβονικοῦ δξέου εἶναι δίπολον (φέρει δηλ. δύο ἴσα καὶ ἀντίθετα φορτία) καὶ δύναται νὰ θεωρηθῇ



ὡς ἐσωτερικὸν ἄλας, προερχόμενον ἐκ τῆς ἀντιδράσεως τῶν δύο χαρακτηριστικῶν ομάδων, τῆς ὀξείνου καὶ τῆς βασικῆς. Τοῦτο συμβαίνει ὅταν ἡ διάστασις τῆς καρβοξυλομάδος εἶναι ἴση πρὸς τὴν τῆς ἀμινομάδος. Τότε τὸ ἀμινοξύ ἐμφανίζεται ἠλεκτρικῶς οὐδέτερον ἔναντι τοῦ διαλύματος λέγομεν δὲ ὅτι ἐορίσκειται εἰς τὸ ἰσοηλεκτρικὸν τοῦ σημεῖον.

Ἐως ἀμφολύται, τὰ ἀμινοξέα παρέχουν ἄλλα τόσον μὲ ὀξέα ὅσον καὶ μὲ βάσεις :



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Α' Ἀσκήσεις ἐπὶ τοῦ κεφαλαίου Ε'

72. Πόσα gr HCOOH ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν 2 lt φορμόλης περιεκτικότητος 40% κατ' ὄγκον ; (Ἄπ. 2453 gr)

73. Πόσα lt C_2H_2 ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν 250 gr ἀκετόνης, ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι αἱ λαμβάνονσαι χώραν ἀντιδράσεις εἶναι ποσοτικαί ; (Ἄπ. 193 lt)

74. Νὰ γραφοῦν αἱ χημικαὶ ἐξισώσεις τῶν ἀντιδράσεων, διὰ τῶν ὁποίων δυνάμεθα νὰ παρασκευάσωμεν ἀκετόνην, ἐὰν διαθέτωμεν ὡς πρώτην ὕλην πετρέλαιον.

75. Νὰ γραφοῦν αἱ χημικαὶ ἐξισώσεις τῶν ἀντιδράσεων, διὰ τῶν ὁποίων δυνάμεθα νὰ παρασκευάσωμεν χλωροφόρμιον, ἐὰν διαθέτωμεν ὡς πρώτας ὕλας CaCO_3 , κόκκ, ὕδωρ καὶ NaCl .

76. Πόσα gr $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν ὀξειδωσιν 100 gr $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ παρουσία H_2SO_4 καὶ ποῖον τὸ ποσὸν τῆς παραγομένης ἀλδεϋδης ; (Ἄπ. 213 gr)
(Ἱατρικὴ Σχολὴ 60)

77. Πόσα gr Ag δύνανται νὰ ἐλευθερωθοῦν ἐκ 10 gr ἀκεταλδεϋδης, δι' ἀναγωγῆς ἀμμωνιακοῦ διαλύματος AgNO_3 ; (Ἄπ. 49 gr)

78. Πόσα lt διαλύματος NaCl , περιεκτικότητος 20% κατ' ὄγκον, πρέπει νὰ ἠλεκτρολυθοῦν, διὰ νὰ λάβωμεν τὴν ποσότητα τοῦ χλωρίου, τὴν ἀπαιτούμενην διὰ τὴν μετατροπὴν εἰς χλωράλην τῆς ἀκεταλδεϋδης, τῆς λαμβανομένης δι' ἐφυδατώσεως 8 lt C_2H_2 ; (Ἄπ. 0,626 lt)

Β' Ἀσκήσεις ἐπὶ τοῦ κεφαλαίου ΣΤ'

79. Τὸ μετ' ἀργύρου ἄλας κεκορεσμένου μονοκαρβονικοῦ ὀξέος ἔχει $M.B. / 153$. Νὰ εὑρεθῇ ὁ συντακτικὸς τύπος αὐτοῦ. (Ἄπ. HCOOH)

80. Ὑπὸ διαλύματος NaOH ἐξουδετεροῦται τὸ ἥμισυ τοῦ mol μονοκαρβονικοῦ τινὸς ὀξέος. Τὸ λαμβανόμενον ἄλας ζυγίζει 41 gr. Νὰ εὑρεθῇ ὁ συντακτικὸς τύπος τοῦ ὀξέος. (Ἄπ. CH_3COOH)

81. 10 cm³ διαλύματος δικαρβονικοῦ ὀξέος, ἐμπειρικοῦ τύπου $(\text{CHO}_2)_x$ καὶ περιεκτικότητος 1% κατ' ὄγκον, ἐξουδετεροῦνται ὑπὸ 12,4 cm³ διαλύματος KOH τῆς ἰδίας περιεκτικότητος. Νὰ εὑρεθῇ ὁ συντακτικὸς τύπος τοῦ ὀξέος. (Ἄπ. Ὁξαλικὸν ὀξύ)

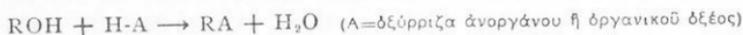
82. Νὰ εὑρεθῇ ὁ ὄγκος τῶν ἐκλυομένων ἀερίων ἐκ 5 gr ἀνύδρου ὀξαλικοῦ ὀξέος, α) κατὰ τὴν ἐπίδρασιν πυκνοῦ H_2SO_4 , β) κατὰ τὴν κατεργασίαν μὲ διάλυμα H_2SO_4 καὶ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ καὶ γ) κατὰ τὴν θέρμανσιν ἐντὸς διαλύματος γλυκερίνης. (Ἄπ. 2,488 lt-2,488 l-1,244 lt)

83. Κοινοποιημένον μίγμα ἐξ ἐνύδρου κιτρικοῦ ὀξέος καὶ ἀνύδρου Na_2CO_3 βάρους 5,81 gr, διαλύεται εἰς περίσσειαν ὕδατος, ὅτε ἐκλύονται 336 cm³ ἀερίου προϊόντος. Ἀκοιούτως καὶ ἀφοῦ ἠρεμήσει τὸ σχηματισθὲν διάλυμα, προστίθεται εἰς αὐτὸ περίσσεια διαλύματος ἀραιοῦ ὀξέος, ὅτε ἐκλύονται 448 cm³ ἀερίου προϊόντος. Νὰ εὑρεθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων τοῦ κρυσταλλικοῦ ὕδατος τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος. (Ἄπ. ἐν μόριον)
(Σχολὴ Μηχανολόγων Ε.Μ.Π. 58)

ΕΣΤΕΡΕΣ · ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ · ΣΑΠΩΝΕΣ

1. Γενικά περί τῶν ἐστέρων

Ἐστέρες - ἐστεροποιήσις. Ἐστέρες καλοῦνται γενικῶς τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ἄλκοολῶν καὶ ὀξέων, ὑπὸ σύγχρονον ἀποβολὴν ὕδατος. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη καλεῖται ἐστεροποιήσις:



Κατὰ τὸν σχηματισμὸν ἐστέρων ἀνοργάνων ὀξέων, τὸ προκῦπτον ὕδωρ σχηματίζεται δι' ἐνώσεως τοῦ ὕδροξυλίου τῆς ἄλκοόλης καὶ τοῦ ὕδρογόνου τοῦ ὀξέος, ἐνῶ τὸ ἀντίθετον συμβαίνει κατὰ τὸν σχηματισμὸν ἐστέρων ὀργανικῶν ὀξέων:



Ἡ ἐστεροποιήσις παρουσιάζει τυπικὴν ἀναλογίαν πρὸς τὴν ἐξουδετέρωσιν ὀξέος ὑπὸ βάσεως, πρὸς σχηματισμὸν ὕδατος καὶ ἄλατος. Ἡ ἀναλογία ὅμως αὕτη εἶναι καθαρῶς τυπικὴ, διότι ἡ ἐξουδετέρωσις εἶναι ἀντίδρασις ἰοντικῆ, ἀντίθετως πρὸς τὴν ἐστεροποιήσιν, ἥτις εἶναι μοριακὴ ἀντίδρασις.

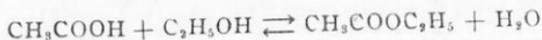
Ἡ ἐστεροποιήσις εἶναι ἀμφίδρομος ἀντίδρασις. Τὸ σχηματιζόμενον ὕδωρ ἐπίδρᾳ ἐπὶ τοῦ ἐστέρος καὶ διασπᾷ αὐτὸν εἰς τὸ ὀξύ καὶ τὴν ἄλκοόλην, ἐκ τῶν ὁποίων προέρχεται. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη καλεῖται **ὕδρόλυσις** ἢ **σαπωνοποίησις τοῦ ἐστέρος**:



Ἡ ἐστεροποιήσις καταλύεται ὑπὸ ὕδρογονοκατιόντων (H^+). Ἐπομένως ἡ ταχύτης μὲ τὴν ὁποίαν ἀποκαθίσταται ἡ ἰσορροπία τοῦ ἀμφιδρόμου συστήματος «ἐστεροποιήσις—σαπωνοποίησις» εἶναι μεγάλη προκειμένου περὶ ἰσχυρῶν ἀνοργάνων ὀξέων, διότι τὸ ἐν ἑκ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων εἶναι ἰσχυρῶς ὀξύ (αὐτοκατάλυσις).

Ἐπὶ πλεόν τὰ ἀνόργανα ὀξέα δροῦν ἀφυδατικῶς. Οὕτω, διὰ δεσμεύσεως ἐνὸς ἐκ τῶν προϊόντων, τοῦ ὕδατος, διαταράσσεται ἡ ἰσορροπία ἐπ' ὠφελείᾳ τῆς ἐστεροποιήσεως καὶ αὐξάνεται ἡ ἀπόδοσις εἰς ἐστέρα.

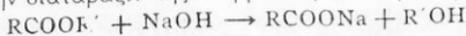
Ἀντίθετως, αἱ ἐστεροποιήσεις μὲ ὀργανικὰ ὀξέα, τὰ ὁποῖα, ὡς γνωστόν, εἶναι ἀσθενῆ, χωροῦν σχετικῶς βραδύτερον, ἐνῶ, ἀφ' ἑτέρου, ἡ ἀπόδοσις τῆς ἀντιδράσεως εἰς ἐστέρα εἶναι μικροτέρα. Π.χ., εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀντιδράσεως ἰσομοριακῶν ποσοτήτων CH_3COOH καὶ C_2H_5OH .



τὸ ἀμφίδρομον σύστημα ἰσορροπεῖ (δηλ. ἡ ἀντίδρασις φαίνεται ὅτι σταματᾷ), ὅταν τὰ 2/3 τοῦ ὀξέος μετατραποῦν εἰς ἐστέρα, δηλ. ἡ ἀντίδρασις ἔχει ἀπόδοσιν 66,6%.

Ἡ ἀπόδοσις, εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτάς, εἶναι δυνατόν νὰ αὐξηθῇ ἐὰν αὐξησῶμεν τὴν ἀναλογίαν ἐνὸς ἐκ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ἢ ἂν ἀπομακρύνωμεν ἐν ἑκ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως, ἐν προκειμένῳ τὸ ὕδωρ. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ προσθήκης H_2SO_4 , τὸ ὁποῖον δρᾷ ἀφυδατικῶς, ἐνῶ συγχρόνως, τὰ ὕδρογονοκατιόντα αὐτοῦ καταλύουν τὴν ἀντίδρασιν.

Προσθήκη βάσεως, ἀντίθετως, ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν δέσμευσιν τοῦ ὀξέος ὑπὸ μορφὴν ἄλατος καὶ τὴν διατάραξιν τῆς ἰσορροπίας ἐπ' ὠφελείᾳ τῆς ὕδρόλυσεως (σαπωνοποίησις):



Όνοματολογία και ταξινόμησης. Οι έστερες ονομάζονται διά του κτητικού του όνόματος του όξeos, εκ του οποίου προέρχονται, και του όνόματος του άλκυλιού της άλκοόλης, με την κατάληξιν **έστηρ**. Π.χ. :



Οι έστερες ταξινομούνται αναλόγως του είδους του όξeos και της άλκοόλης εκ των οποίων προέρχονται, ως άκολουθως :

A'. Αναλόγως του είδους του όξeos, διακρίνονται εις άνοργάνους και όργανικούς.

1. Οι άνοργάνοι έστερες διακρίνονται περαιτέρω, εις όξίνους και ουδέτερους :



2. Οι όργανοι έστερες διακρίνονται περαιτέρω, αναλόγως του είδους του όργανικού όξeos, εις άλειφατικούς και κυκλικούς, κεκορεσμένους και άκορεστους, μονοεστερας μονοκαρβονικών όξeos και πολυεστερας πολυκαρβονικών όξeos.

B'. Αναλόγως του είδους της άλκοόλης διακρίνονται :

1. Εις μονοεστερας μονοθενών άλκοολών, π.χ. ROSO_2H και RCOOR .

2. Εις πολυεστερας πολυθενών άλκοολών, ως π.χ. η νιτρογλυκερίνη και τὰ γλυκερίδια, τὰ όποια άποτελούν τὰ λίπη και τὰ έλαια (σελ. 66).

2.) Έστερες λιπαρών όξeos με μονοθενεις άλκοόλας: RCOOR'

Προκύπτουν θεωρητικώς εκ των όξeos δι' άντικαταστάσεως του H του καρβοξυλίου αυτών, υπό άλκυλιού. Έχουν γενικόν τύπον : RCOOR ή $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{COO}$.

Είναι έπομένως ένώσεις ισομερείς προς τὰ λιπαρά όξea, με τὰ όποια έχουν κοινόν έμπειρικόν τύπον : $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Παρασκευαί. 1) Δι' άμοιβαίας έπίδράσεως άλκοόλης και όξeos (βλ. έστεροποίησης).

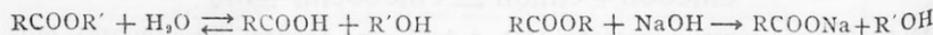
2) Δι' έπίδράσεως άκυλιωτικών μέσων, ως τὰ άκυλοχλωρίδια και οι άνυδρίται όξeos, επί άλκοολών (άκυλίωσις=άντικατάστασις ύδρογόνου υπό της ρίζης του άκυλιού):



3) Δι' έπίδράσεως άλκυλιωτικών μέσων, ως τὰ άλκυλαλογονίδια, επί των μετ' άργύρου άλάτων των όξeos (άκυλίωσις=άντικατάστασις ύδρογόνου υπό της ρίζης του άκυλιού):



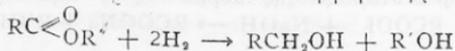
Γενικαί χημικαί ιδιότητες. 1) **Υδρολύονται.** "Ητοι, διασπώνται υπό του ύδατος εις τὸ όξ και τήν άλκοόλην εκ των όποιων προέρχονται (βλ. άνωτέρω). "Η ύδρόλυσις έπιτυγχάνεται διά βρασμού με όξea ή φυραματικούς. "Εάν χρησιμοποιηθούν άλάκια, ή ύδρόλυσις λαμβάνει χώραν ποσοτικώς και σχηματίζονται τὰ άλατα των όξeos. "Η τελευταία αυτή άντίδρασις καλεΐται **σαπωνοποίησης** :



2) Κατά τήν έπίδρασιν άλκοολών, άνταλλάσσεται τὸ άλκύλιον του έστερος με τὸ άλκύλιον της άλκοόλης και λαμβάνονται νέοι έστερες. "Η άντίδρασις αυτή καλεΐται **μετεστεροποίησης ή άλκοόλυσις** :



3) **Ανάγονται, άντιθέτως προς τὰ όξea, προς πρωτοταγεις άλκοόλας.** "Η άναγωγή έπιτυγχάνεται με ύδρογόνον έν τῷ γεννάσθαι ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}$) ή βιομηχανικώς διά καταλυτικής ύδρογονώσεως, υπό πίεσιν και ύψηλήν θερμοκρασίαν :



Προέλευσις - Φυσικαὶ ιδιότητες - Χρήσεις. Οἱ ἐστέρες κατωτέρων ὀξέων μὲ κατωτέρας ἀλκοόλας εἶναι σώματα ὑγρά καὶ χρησιμοποιοῦνται ὡς διαλυτικὰ μέσα ὡς καὶ διὰ διαφόρους συνθέσεις. Π.χ., ὁ ὀξικός αἰθϋλεστήρ χρησιμοποιεῖται ὡς διαλυτικὸν μέσον κατὰ τὴν παρασκευὴν τῆς ἀκάπνου πυρίτιδος, εἰς διαφόρους συνθέσεις καὶ διὰ τὴν ἀρωμάτισιν τοῦ ὄξους.

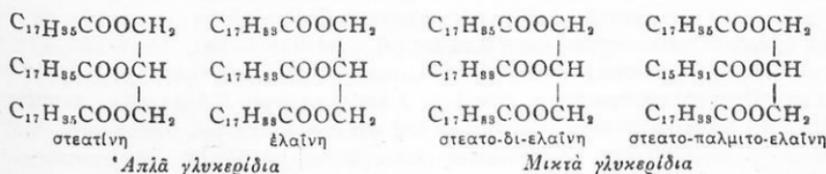
Οἱ ἐστέρες μέσων ἢ κατωτέρων ὀξέων μὲ μέσας ἀλκοόλας εἶναι ἐλαιώδη ὑγρά ἐξαιρετικῶς εὐχαρίστου ὀσμῆς, χρησιμοποιούμενα διὰ τὴν ἀρωμάτισιν ποτῶν, γλυκισμάτων κ.λ.π. Ἐπειδὴ δύνανται οὕτω νὰ ἀντικαταστήσουν τὰ διάφορα αἰθέρια ἔλαια (ἀρωματικά συστατικά ἀνθέων, ὀπωρῶν κλπ.) ὀνομάζονται **τεχνητὰ αἰθέρια ἔλαια** (essences).

Οἱ ἐστέρες ἀνωτέρων ὀξέων μὲ ἀνωτέρας ἀλκοόλας εἶναι οἱ κηροί. Οὗτοι διακρίνονται εἰς ζωικούς καὶ φυτικούς. Ἐκ τῶν ζωικῶν κηρῶν σπουδαιότερος εἶναι ὁ κηρὸς τῶν μελισσῶν ἢ ἀπλῶς κηρὸς καὶ ἐκ τῶν φυτικῶν ὁ καρναουβικός κηρὸς (κ. καρναούμπα). Ὁ ρόλος τῶν κηρῶν εἰς τὴν Φύσιν εἶναι προστατευτικὸς ἔναντι τοῦ ὕδατος. Οἱ κηροὶ χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν κατασκευὴν κηρίων, ἀλοιφῶν δι' ὑποδήματα καὶ παρκέττα, ὡς μονωτικαὶ οὐσίαι καὶ ὡς προσθήκη εἰς τὴν μάζαν ἀπὸ τὴν ὁποίαν κατασκευάζονται φωτογραφικαὶ πλάκες κλπ.

3. Λίπη καὶ ἔλαια

Τὰ λίπη καὶ τὰ ἔλαια εἶναι μία τάξις ὀργανικῶν ἐνώσεων ἢ ὁποία, μετὰ τῶν ὕδατανθράκων καὶ τῶν λευκωμάτων, ἀποτελεῖ τὴν βᾶσιν τῆς διατροφῆς τοῦ ἀνθρώπου.

1. Χημικὴ σύστασις. Τὰ λίπη καὶ τὰ ἔλαια εἶναι μίγματα διαφόρων γλυκεριδίων ἢ τριεστέρων τῆς γλυκερίνης μὲ ὀργανικὰ ὀξέα κεκορεσμένα καὶ ἀκόρεστα. Τὰ γλυκερίδια διακρίνονται εἰς ἀπλᾶ, περιέχοντα ἓν μόνον εἶδος ὀξέος καὶ μικτὰ, περιέχοντα δύο ἢ τρία διαφορετικὰ ὀξέα. Τὰ λίπη καὶ ἔλαια ἀποτελοῦνται κατὰ τὸ πλεῖστον ἐκ μικτῶν γλυκεριδίων. Τὰ γλυκερίδια ὀνομάζονται διὰ τοῦ ὀνόματος τοῦ ὀξέος (ἢ τῶν ὀξέων ἂν εἶναι μικτὰ) μὲ προσθήκην τῆς καταλήξεως - *ίνη*.



Ἀπὸ τὰ ὀργανικὰ ὀξέα, ἀπαντῶνται πάντοτε εἰς τὰ γλυκερίδια τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων, ὑπὸ μεγάλῃ ἀναλογίαν, τὰ κεκορεσμένα ὀξέα παλμιτικὸν καὶ στεατικὸν καὶ τὸ ἀκόρεστον ελαϊκόν. Ἀπαντῶνται ἐπίσης καὶ ἄλλα ἀνώτερα καὶ κατώτερα λιπαρὰ ὀξέα ($C_4 - C_{11}$), ὡς καὶ διάφορα ἀκόρεστα μὲ ἓνα ἢ περισσοτέρους διπλοὺς δεσμούς. Ὅλα τὰ ὀργανικὰ ὀξέα τὰ ὁποῖα ἀπαντῶνται εἰς τὰ λίπη περιέχουν ἄριον ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος.

2. Προέλευσις καὶ παραλαβή. Τὰ λίπη καὶ τὰ ἔλαια εἶναι οἱ σπουδαιότεροι ἐκ τῶν ἐστέρων, οἱ ὁποῖοι ὑπάρχουν εἰς τὴν Φύσιν καὶ εἶναι εὐρύτατα διαδεδομένα, ὅσον εἰς τὰ ζῶα ὅσον καὶ εἰς τὰ φυτὰ.

Λαμβάνονται ἀπὸ τὰς φυσικὰς λιπαρὰς πρῶτας ὕλας διὰ διαφόρων μεθόδων, ὡς αἱ ἀκόλουθοι :

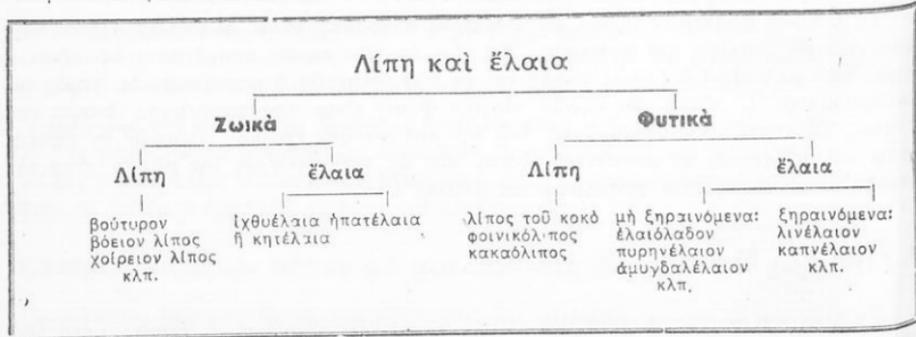
α) **Διὰ θερμάνσεως.** Τὰ ζωικὰ λίπη π.χ. λαμβάνονται ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν ζωικῶν ἰσθῶν διὰ τήξεως.

β) **Διὰ πίεσεως ἐν θερμῷ ἢ ἐν ψυχρῷ.** Τὸ ἐλαιόλαδον π. χ. λαμβάνεται διὰ συνθλίψεως τοῦ σαρκώματος τῶν ἐλαίων εἰς τὰ ἐλαιοτριβεῖα.

γ) Δι' έκχυλίσσεως με κατάλληλα διαλυτικά μέσα, όπως ο διθειάνθραξ (CS_2), ή βενζίνη κ.ά. Ούτω λαμβάνεται π.χ. το έλαιον εκ των πυρήνων των ελαίων.

3. Ταξινόμησις. Τα λίπη και τα έλαια, αναλόγως της προελεύσεώς των, διακρίνονται εις **ζωικά** και **φυτικά**. Αναλόγως δε της φυσικής των καταστάσεως, εις την μέσην θερμοκρασίαν εκάστου τόπου, εις κυρίως **λίπη** ή **στεάτα**, τα έποια είναι στερεά και εις **έλαια**, τα όποια είναι υγρά. Τα έλαια παρουσιάζουν μεγαλύτεραν περιεκτικότητα εις γλυκερίδια περιέχοντα άκόρεστα όξέα ενώ τα στεάτα εις κεκορεσμένα.

Διά συνδυασμού των δύο ανωτέρω βάσεων διακρίσεως προκύπτουν τέσσαρες τύποι: ζωικά λίπη, φυτικά λίπη, ζωικά έλαια και φυτικά έλαια. Έξ αυτών τα ζωικά λίπη και τα φυτικά έλαια είναι τα σπουδαιότερα.



4. Ιδιότητες. Α' Φυσικάί. Τα λίπη και τα έλαια είναι σώματα στερεά ή υγρά, ειδ. β.: 0,9-0,97, χροσα ή χρωματισμένα από του άνοικτοκιτρίνου μέχρι του βαθεύρου ή βαθυπρασίνου. Είναι άοσμα ή άσθενοδς όσμης, χαρακτηριστικής λιπαρής γεύσεως, άδιάλυτα εις το ύδωρ και διαλυτά εις όργανικούς διαλύτες.

Β' Φυσιολογικάί. Έχουν σπουδαιότατην θρεπτικήν άξίαν και άποτελούν, όμοιο μετά των ύδατανθράκων και των λευκωμάτων, τας τρεις βασικάς τάξεις θρεπτικών ούσιων, επί των οποίων στηρίζεται ή διατροφή του ανθρώπου και των ζώων.

Κατά την καύσιν αυτών έντός των όργανισμών, τα λίπη παρέχουν, υπό ίσον βάρος, υπερδιπλάσιον ποσόν θερμίδων από ό,τι αι δύο άλλαι τάξεις των θρεπτικών ούσιων. Ούτω, 1 gr σακχάρου ή λευκώματος, καιόμενον έντός του όργανισμοϋ, άποδίδει 4,1 μεγάλας θερμίδας, ενώ 1 gr λίπους παρέχει 9,3 μεγάλας θερμίδας.

Τα λίπη διέρχονται αναλλοίωτα διά του στόματος και του στομάχου, διασπώνται δε έντός του έντέρου τη επίδρασει φυραμάτων, τα όποια έκκρίνονται από του πάγκρεας, εις γλυκερίνην και όξέα, τα όποια και άπορροφώνται διά των έντερικών τοιχωμάτων. Έκτός των λιπών των εισαγομένων διά της τροφής, ό όργανισμός είναι εις θέσιν να συνδέση λίπη και από τους ύδατάνθρακας και τα λευκώματα. Τα σχηματιζόμενα λίπη άποτίθενται έντός του όργανισμοϋ, ως έφεδρική ύλη.

Γ' Χημικάί: Αι κυριώτεραι χημικάί ιδιότητες των λιπών και ελαίων είναι:

α) Η ύδρόλυσις ή σαπωνοποίησις. Όπως συμβαίνει γενικώς εις τους έστέρας, τα γλυκερίδια διασπώνται υπό του ύδατος εις την γλυκερίνην και τα όξέα, εκ των οποίων συνίστανται. Τοϋτο έπιτυγχάνεται: 1) Δι' επίδρασεως υπερθέρμων ύδρατμών (~170° C), υπό πίεσιν 8-9 Atm, έντός αυτοκλείστων (autoclave - βλ. σχ. 50).

2) Διά θερμάνσεως με όξέα (όξινος ύδρόλυσις). Κυρίως χρησιμοποιείται το θερμόν όξύ. Χρησιμοποιείται επίσης και το αντίδραστήριον Twitchell, το όποιον είναι μίγμα διαφόρων σουλφοξέων, λαμβανόμενον διά σουλφώσεως μίγματος άκορεστών όξέων και άρωματικών ύδρογονανθράκων.

3) Φυραματικώς, διά των λιπασών. Ούτω γίνεται ή ύδρόλυσις έντός των ζώντων όργανισμών. Βιομηχανικώς τα φυράματα αυτά, αι λιπάσαι, λαμβάνονται εκ εισαφών φυτών, π.χ. δι' έκχυλίσσεως των σπερμάτων του κίκεως.

4) Δι' επιδράσεως βάσεων, κυρίως διαλυμάτων καυστικών αλκαλίων. Κατά την μέθοδον ταύτην, τὰ γλυκερίδια διασπώνται εἰς τὴν γλυκερίνην καὶ τὰ ἄλατα τῶν λιπαρῶν ὀξέων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τοὺς σάπωνας, ἐξ οὗ καὶ σαπωνοποιῆσις.

β) **Ἡ ὀξειδωσις.** Κατὰ τὴν παραμονὴν των, ἰδίᾳ παρουσίᾳ ὑγρασίας, φωτὸς καὶ ἀέρος, ὑφίστανται ἀλλοιώσιν, γνωστὴν ὡς **τάγγισμα**, κατὰ τὴν ὁποίαν ἀποκτοῦν δυσάρεστον γεῦσιν καὶ ὄσμην καὶ καθίστανται ἀκατάλληλα πρὸς βρῶσιν. Ἡ ἀλλοίωσις αὕτη ὀφείλεται εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὀξυγόνου ἐπὶ τῶν ἀκορέστων κυρίως γλυκεριδίων, κατὰ τὴν ὁποίαν σχηματίζονται καρβονυλικά ἐνώσεις (ἀλδεϋδαὶ καὶ κετονοξέα), εἰς τὰς ὁποίας ὀφείλεται ἡ δυσάρεστος γεῦσις καὶ ὄσμη.

Μερικὰ ἔλαια, κατὰ τὴν παραμονὴν των εἰς τὸν ἀέρα, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ὀξυγόνου, καθίστανται κατ' ἀρχὰς παχύρρευστα καὶ περαιτέρω ρητινοῦνται, μεταβαλλόμενα τελικῶς εἰς στερεάν, βερνικοειδῆ μάζαν. Τὸ φαινόμενον καλεῖται **ξήρανσις** καὶ τὰ ἔλαια αὐτὰ **ξηρανόμενα ἔλαια**. Ταῦτα περιέχουν εἰς μεγάλην ἀναλογίαν ἰσχυρῶς ἀκορέστα ὀξέα, τὰ ὁποῖα ὑφίστανται ἐν εἶδος ὀξειδωτικοῦ πολυμερισμοῦ, ἀποτέλεσμα τοῦ ὁποίου εἶναι ἡ ξήρανσις.

γ) **Ἡ ὕδρογόνωσις.** Κατ' αὐτὴν, ἔλαια περιέχοντα ἀκορέστα γλυκερίδια, διὰ προσθήκης ἀτόμων ὕδρογόνου εἰς τοὺς διπλοῦς δεσμοὺς αὐτῶν, μετατρέπονται εἰς κεκορεσμένα καὶ οὕτω τὰ ὑγρά ἔλαια μεταπίπτουν εἰς στερεὰ λίπη (βλ. σελ. 100).

5. **Τὰ σπουδαιότερα εἶδη λιπῶν καὶ ἐλαίων.** α) **Ζωικὰ λίπη.** Τὰ σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ **βόειον** καὶ τὸ **χοίρειον λίπος**. Ταῦτα λαμβάνονται διὰ θερμάνσεως τῶν ἀντιστοιχῶν ζωικῶν ἰσθῶν καὶ χρησιμοποιοῦνται ὡς τροφή.

Τὸ λίπος τοῦ γάλακτος καλεῖται **βούτυρον** καὶ χαρακτηρίζεται ἐκ τῆς παρουσίας κατωτέρων λιπαρῶν ὀξέων (C_4-C_{16}), ὑπὸ μορφήν γλυκεριδίων, εἰς τὰ ὁποῖα καὶ ὀφείλει τὴν εὐχάριστον ὄσμην καὶ γεῦσιν αὐτοῦ. Τὸ βούτυρον λαμβάνεται δι' ἀποδάρσεως ἢ φυγοκεντρήσεως τοῦ γάλακτος καὶ χρησιμοποιεῖται εἴτε ὡς ἔχει, ὡς **νωθρό βούτυρον**, εἴτε ὡς **μαγειρικὸν βούτυρον** (κ. λυωμένον βούτυρον). Τὸ τελευταῖον λαμβάνεται διὰ τήξεως τοῦ βουτύρου παρουσίᾳ μαγειρικοῦ ἁλατος, πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὕδατος καὶ ἄλλων ὑλῶν.

β) **Ζωικὰ ἔλαια.** Διακρίνονται εἰς **ἰχθυέλαια** ἢ **κητέλαια**, λαμβανόμενα ἀπὸ τοῦς ἰχθεῖς ἢ τὰ κήτη καὶ εἰς **ἡπατέλαια**, λαμβανόμενα ἀπὸ τὸ ἥπαρ αὐτῶν.

Χαρακτηρίζονται ἐκ τῆς ἐξαιρετικῶς δυσάρεστου ὄσμης αὐτῶν, ἡ ὁποία τὰ καθίστα ἀκατάλληλα ὄχι μόνον πρὸς βρῶσιν, ἀλλὰ καὶ διὰ παρασκευὴν σαπῶνων ἀκόμη, διότι ἡ δυσάρεστος ὄσμη των, ὀφειλομένη εἰς τὴν παρουσίαν ἰσχυρῶς ἀκορέστων ὀξέων, μεταδίδεται καὶ εἰς τὸν σάπινα. Εἶναι ὅμως δυνατόν νὰ καταστοῦν βρώσιμα δι' ὕδρογόνωσεως (βλ. βιομηχανικὰς κατεργασίας λιπῶν καὶ ἐλαίων). Τὰ ἡπατέλαια χρησιμοποιοῦνται ὡς ἔχουν φαρμακευτικῶς, λόγω τῆς μεγάλης των περιεκτικότητος εἰς λιποδιαλυτὰς βιταμίνας, ὡς αἱ βιταμίναι Α καὶ D (μυρουνέλαιον).

γ) **Φυτικὰ λίπη.** Τὰ λίπη εἶναι γενικῶς ἐλάχιστα διαδεδομένα εἰς τὸ φυτικὸν βασίλειον, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ἔλαια. Σπουδαιότερον ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ **λίπος τοῦ κοκοῦ**, λαμβανόμενον ἀπὸ τοὺς καρποὺς τοῦ κοκοφοίνικος χρησιμοποιούμενον ὡς ἐδῶδιμον λίπος καὶ εἰς τὴν σαπωνοποιάν.

δ) **Φυτικὰ ἔλαια.** Σπουδαιότερον ἐξ αὐτῶν, διὰ τὴν Ἑλλάδα καὶ τὰς παραμεσογείους χώρας, εἶναι τὸ **ἐλαιόλαδον**, ἢ ἀπλῶς **ἔλαιον**. Λαμβάνεται ἀπὸ τὰς ἐλαίας διὰ πίεσεως ἐν ψυχρῷ, ἢ, διὰ κατώτερα ἔλαια καὶ ἐν θερμῷ. Εἶναι πράσινον, λόγω τῆς περιεχομένης χλωροφύλλης καὶ εὐχαρίστου ὄσμης. Εἶναι ἐξαιρετικὸν ἐδῶδιμον ἔλαιον καὶ ἀποτελεῖ, ὁμοῦ μετὰ τῆς σταφίδος καὶ τοῦ καπνοῦ, τὰ σπουδαιότερα γεωργικὰ προϊόντα καὶ εἶδη ἐξαγωγῆς τῆς Ἑλλάδος.

Τὸ **πυρηνέλαιον** λαμβάνεται ἐκ τοῦ ὑπολείματος τῆς συνθλίψεως τῶν ἐλαίων καὶ χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν σαπωνοποιάν. Ἄλλα ἐδῶδιμα ἔλαια εἶναι τὸ **σησαμέλαιον**, λαμβανόμενον ἀπὸ τὸ σισάμιον, καὶ τὸ **ἡλιέλαιον**, λαμβανόμενον ἀπὸ τοὺς σπόρους τοῦ ἡλιάνθου (κ. ἥλιος).

Ἐκ τῶν λοιπῶν ἐλαίων ἀναφέρομεν τὸ **ἀμυγδαλέλαιον**, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται ἐκ τῶν ἀμυγδάλων καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς καλλυντικὸν καὶ τὸ **κικινέλαιον** (κ. ρε-ταινόλαδο), τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται ὡς καθαρτικὸν καὶ λιπαντικὸν καὶ λαμβάνεται ἐκ τῶν σπερμάτων τοῦ κίκεως.

Ἐκ τῶν ξηραίνωμένων, τέλος, ἐλαίων, σπουδαιότερα εἶναι τὸ **λινέλαιον**, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται ἐκ τῶν σπερμάτων τοῦ λίνου καὶ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν κατασκευὴν βερνικίων καὶ ἐλαιοχρωμάτων καὶ τὸ **καπνέλαιον**, λαμβανόμενον ἀπὸ τὸν καπνόσπορον καὶ χρησιμοποιεῖται εἰς ἀντικατάστασιν τοῦ λινελαίου.

4. Βιομηχανικαὶ κατεργασίαι καὶ προϊόντα τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων

1. Βιομηχανικαὶ κατεργασίαι λιπῶν καὶ ἐλαίων, ἵνα καταστοῦν κατάλληλα πρὸς θρώσιν ἢ πρὸς θελτίωσιν τῆς ποιότητος αὐτῶν.

α) **Ἐξευγενισμὸς ἢ ραφινάρισμα τῶν ἐλαίων.** Τὰ περισσότερα ἀπὸ τὰ ἔλαια, ὅσα λαμβάνονται ἀπὸ τὰς ἐλαιούχους πρώτας ὕλας, ἰδίως ἐὰν ἡ παραλαβὴ ἐγένετο δι' ἐκχυλίσεως, δὲν χρησιμοποιοῦνται πρὸς βρώσιν ὡς ἔχουν, ἀλλὰ ὑφίστανται σειρὰν κατεργασιῶν, γνωστῶν ὑπὸ τὸ ὄνομα **ραφινάρισμα ἢ ἐξευγενισμὸς τῶν ἐλαίων**. Αἱ κυριώτεραι τῶν κατεργασιῶν αὐτῶν εἶναι ἡ διαύγασις, ἡ ἀπόσμησις, ὁ ἀποχρωματισμὸς καὶ ἡ ἐξουδετέρωσις τῶν τυχόν ὑπαρχόντων ἐλευθέρων ὀξέων. Τὸ τελευταῖον τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ προσθήκης καυστικοῦ νατρίου ἐν ψυχρῷ, ὅποτε μόνον τὰ ἐλεύθερα ὀξέα σχηματίζουν ἄλατα (σάπωνας), ἐνῶ τὰ γλυκερίδια δὲν προσβάλλονται. Ὁ σχηματιζόμενος σάπων καθιζάνει ὑπὸ μορφὴν νιφάδων, ἐπιτυγχανομένου συγχρόνως καὶ μερικοῦ ἀποχρωματισμοῦ.

β) **Παρασκευὴ μαργαρίνης.** Ὑπὸ τὸ ὄνομα μαργαρίνη φέρεται μίγμα διαφόρων λιπῶν ζωικῆς ἢ φυτικῆς προελεύσεως, τὸ ὁποῖον ὁμοιάζει πρὸς τὸ βούτυρον.

Παρασκευάζεται κυρίως ἀπὸ βόειον λίπος, ἀπὸ τὸ ὁποῖον, διὰ τήξεως καὶ ἀφέσεως πρὸς ψύξιν, ἀποχωρίζονται τὰ ὑψηλοτέρου σημείου τήξεως γλυκερίδια τοῦ στεατικοῦ ὀξέος καὶ παραμένει ἡ **ἐλαιομαργαρίνη**. Πρὸς παρασκευὴν μαργαρίνης χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης καὶ ὕδρογονωμένα φυτικά ἢ ζωικά ἔλαια. Τὰ ἀνωτέρω λίπη τήκονται καὶ τὸ μίγμα ἀναθεύεται μὲ ἀποβουτυρωμένον γάλα. Ἐπακολουθεῖ μάλαξις, ὅποτε ἀπομακρύνεται ὁ πλεονάζων ὀρός τοῦ γάλακτος. Εἰς τὸ μίγμα προστίθεται ἀβλαβὲς χρῶμα, καὶ ἄρωμα ὅστε νὰ παρουσιάσῃ ὄψιν καὶ γεῦσιν νωποῦ βουτύρου. Τελευταίως ἡ μαργαρίνη ἐμπλουτίζεται μὲ βιταμίνας Α καὶ D, καθισταμένη οὕτω ἀπὸ ἀόψεως θρεπτικῆς ἀξίας, ἰσότητος πρὸς τὸ νωπὸν βούτυρον.

γ) **Ὑδρογόνωσις ἢ σκληρυνσις τῶν ἐλαίων.** Αὕτη ἀποσκοπεῖ εἰς τὴν μετατροπὴν ὕγρων ἐλαίων πρὸς στερεὰ λίπη. Ἐπιτυγχάνεται διὰ κατεργασίας τῶν ἐλαίων μὲ μοριακὸν ὕδρογόνον, παρουσίᾳ λεπτῶς μερισμένου νικελίου, ὡς καταλύτου, ἐν θερμῷ καὶ ὑπὸ ἠδξημένην πίεσιν. Κατὰ τὴν κατεργασίαν αὐτὴν, τὰ ἀκόρεστα γλυκερίδια μετατρέπονται εἰς κεκορεσμένα καὶ οὕτω τὸ σημεῖον τήξεως τοῦ λίπους ἀνέρχεται.

Τὰ **ὕδρογονωμένα ἢ ἐσκληρημένα ἔλαια** χρησιμοποιοῦνται ὡς ἐδῶδιμα λίπη ὑπὸ τὸ ὄνομα **μαγειρικὰ λίπη** καὶ παρασκευάζονται ἀφ' ἐνὸς μὲν λόγῳ τῆς μεγάλης ἐμπορικῆς ἀξίας τῶν στερεῶν λιπῶν ἐναντι τῶν ἐλαίων, ἀφ' ἑτέρου διὰ τὴν ἀξιοποίησιν τῶν ἀκαταλλήλων πρὸς βρώσιν ἢ βιομηχανικὴν χρησιμοποίησιν ἰχθυελαίων. Συνήθως, ὡς πρώτη ὕλη χρησιμοποιοῦνται ἰχθυέλαια, φαλαινέλαια, πυρηνέλαιον κ. ἄ.

2. Ἄλλαι βιομηχανικαὶ κατεργασίαι τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων.

α) **Σαπωνοποίησις**, πρὸς παρασκευὴν **σαπῶνων** (βλ. κατωτέρω).

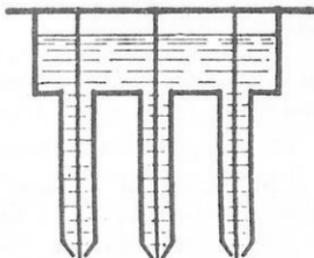
β) **Ὑδρόλυσις.** Δι' ὕδρόλυσεως τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων λαμβάνονται, ἀφ' ἐνὸς μὲν ἡ γλυκερίνη, ἡ ὁποία εὐρίσκειται διαφόρους ἐφαρμογὰς (σελ. 66), ἀφ' ἑτέρου δὲ τὰ ἐλεύθερα ὀξέα. Ἐξ αὐτῶν διὰ ψύξεως καὶ συμπίεσεως ἀποχωρίζεται τὸ ὕγρον ἐλαϊκόν

δξύ και παραμένει τὸ μίγμα τῶν δύο στερεῶν, τοῦ πολυμιτικοῦ καὶ τοῦ στεατικοῦ δξέος. Τὸ μίγμα τοῦτο ὑπὸ τὸ ὄνομα **στεαρίνη** χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν **στεατικῶν κηρίων**.

Πρὸς τοῦτο, ἡ στεαρίνη ἀναμιγνύεται μὲ μικρὰν ποσότητα στερεᾶς παραφίνης καὶ χύνεται εἰς τύπους (καλούπια), κατὰ μῆκος τοῦ ἄξονος τῶν ὁποίων εἶναι προσηρμοσμένη ἡ θρυαλλίς (σχ. 54).

γ) **Ξήρανσις**. Ἡ ἰδιότης τῶν ἰσχυρῶς ἀκορέστων ἐλαίων νὰ καθίστανται κατὰ τὴν παραμονὴν τῶν παχύρρευστα, μεταβαλλόμενα τελικῶς εἰς βερνικοειδῆ μᾶζαν, εὐρίσκει ἐφαρμογὴν εἰς τὴν παρασκευὴν ἐλαιοχρωμάτων καὶ βερνικίων. Ἐκ τῶν **ξηραίνωμένων ἐλαίων**, χρησιμοποιεῖται κυρίως πρὸς τοῦτο τὸ **λινέλαιον**. Ἡ ξήρανσις ἐπιταχύνεται διὰ τῆς παρουσίας καταλυτῶν (στεγνωτικά), ὅπως εἶναι τὰ ὀξειδία τοῦ μολύβδου καὶ τοῦ μαγγανίου, ἄλατα τοῦ μαγγανίου κλπ.

Ἐξ ὧν τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι τὰ λίπη καὶ τὰ ἔλαια χρησιμοποιοῦνται κυρίως ὡς τροφή. Χρησιμοποιοῦνται ὁμοίως ἐπίσης διὰ τὴν παρασκευὴν σαπῶνων, γλυκερίνης, κηρίων, ἐλαιοχρωμάτων, βερνικίων, τέλος δὲ καὶ ὡς φωτιστικὰ μέσα.



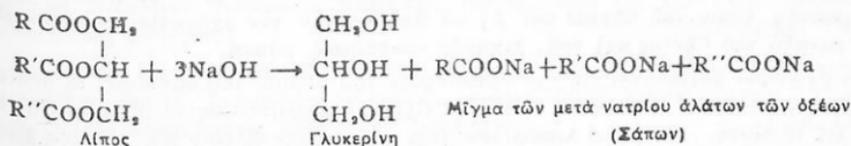
Σχ. 54. Τύπος χρησιμοποιούμενος εἰς τὴν κατασκευὴν στεατικῶν κηρίων.

5. Σάπωνες

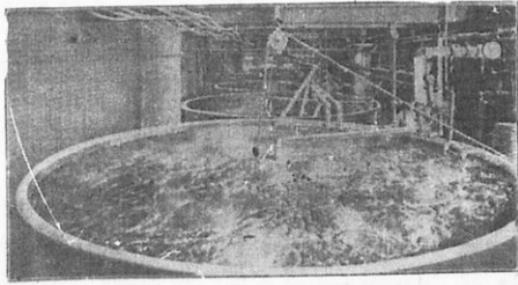
Σάπωνες καλοῦνται τὰ μετ' ἀλκαλίων ἄλατα τῶν ἀνωτέρων ὀξέων, ἰδίως τῶν κεκορεσμένων παλμιτικοῦ καὶ στεατικοῦ καὶ τοῦ ἀκορέστου ἐλαϊκοῦ. Ἡ μεγάλη σημασία τῶν ἀλάτων αὐτῶν ὀφείλεται εἰς τὴν ἐφαρμογὴν τὴν ὁποίαν εὐρίσκουν ὡς μέσα καθαρισμοῦ, λόγω τῆς ἀπορρυπαντικῆς τῶν ἰκανότητος.

Διακρίνονται εἰς τοὺς **σκληροῦς** ἢ **συνήθεις** σάπωνας, οἱ ὁποῖοι εἶναι ἄλατα τοῦ νατρίου καὶ εἰς τοὺς **μαλακοῦς** ἢ **φαρμακευτικούς**, οἱ ὁποῖοι εἶναι ἄλατα τοῦ καλίου.

Παρασκευὴ. Οἱ **συνήθεις σάπωνες** παρασκευάζονται διὰ παρατεταμένης θερμάνσεως λιπῶν καὶ ἐλαίων μὲ καυστικὸν νάτριον, ὁπότε ταῦτα ὑδρολύονται, παρέχοντα γλυκερίνην καὶ τὰ μετὰ νατρίου ἄλατα τῶν ὀξέων, τοὺς **σάπωνας**. Ἡ ἀλκαλικὴ αὕτη ὑδρόλυσις τῶν λιπῶν ἐκλήθη **σαπωνοποίησις**:



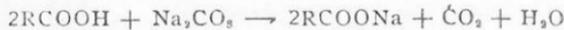
Ἐκ τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων χρησιμοποιοῦνται κυρίως διὰ τὴν παρασκευὴν σαπῶνων, τὸ πυρηνέλαιον, διάφορα σπορέλαια, ἐλαιόλαδον κατωτέρας ποιότητος, λίπος κοκὸ κ.ἄ. Ὁ σχηματιζόμενος κατὰ τὴν σαπωνοποίησιν σάπων ἀνέρχεται, ὡς εἰδικὸς ἐλαφρότερος, εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τῶν λεβήτων, κατόπιν ἀναδεύσεως. Ἐπειδὴ ὁμοίως εἰς τὰ ἀπόνερα, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὴν κάτω στιβάδα, συγκρατεῖται σημαντικὴ ποσότης σάπωνος, προστίθεται διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν αὐτοῦ πυκνὸν διάλυμα NaCl, εἰς τὸ ὁποῖον οὗτος εἶναι ἀδιάλυτος, ὁπότε καὶ ἀνέρχεται εἰς τὴν ἐπιφάνειαν (**ἐξάλατωσις**). Ὁ ἐπιπλέον σάπων ἐκπλύ-



Σχ. 55. Βιομηχανικὴ παρασκευὴ σάπωνος. Ὁ ἐπιπλέον σάπων ἐκπλύ-

νεται με ύδωρ, φέρεται εις τύπους όπου ξηραίνεται. Κατόπιν κόπτεται εις τεμάχια και σπιλβούνται έξωτερικώς δι' επίδρασεως υπερθέρμων ύδρατμών. Τά άπόνερα τής σαπωνοποιίας περιέχουν την γλυκερίνην, ή όποία δύναται νά ληφθῆ έκειθεν με έπαινελημμένης άποστάσεις.

Κατά τά τελευταία έτη προτιμᾶται πολλάκις ή όξινος ύδρόλυσις τών λιπών, κυρίως με τó άντιδραστήριον Twitchell και ή έν συνεχείς έξουδετέρωσις τών λαμβανομένων έλευθέρων όξέων προς σάπωνας, δια σόδας (Na_2CO_3):



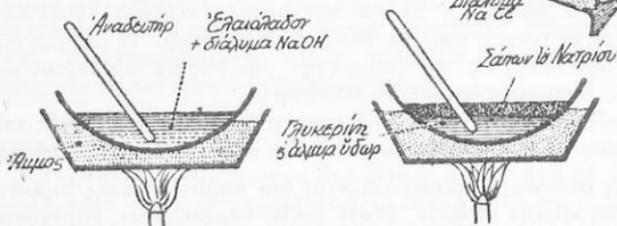
Οι άρωματικοί σάπωνες παρασκευάζονται από τούς κοινούς, δι' ανατήξεως έντός μικρών λεβήτων, τῆ προσθήκη άρώματος και χρώματος.

Οι μαλακοί σάπωνες παρασκευάζονται δια θερμάνσεως τών λιπών και έλαίων μετά διαλύματος καυστικού καλίου. Εις την περίπτωσην αύτην δέν είναι δυνατή ή έξαλάτωσις και ώς έκ τούτου άρκούμεθα εις άπλήν συμπίκνωσιν του διαλύματος μέχρις ότου τοϋτο καταστή πυκνόρρευστον. Οϋτω, οι μετά καλίου σάπωνες λαμβάνονται υπό μορφήν πολτού, διότι δέν είναι δυνατός ό πλήρης άποχωρισμός τής γλυκερίνης.

Ίδιότητες. Οι σάπωνες είναι συνήθως λευκά ή ύποκίτρινα σώματα, οι παρασκευαζόμενοι όμως από πρόσφατα χλωροφυλλούχα έλαια (έλαιόλαδον, πυρηνέλαιον)

είναι πράσινοι, λόγω τής παρουσίας χλωροφύλλης. Διαλύονται εις τó ύδωρ και την άλκοόλην υπό κολλοειδή μορφήν τά δέ ύδατικά των διαλύματα άφρίζουν ισχυρότατα κατά την ανατάραξιν.

Ή άπορρηπαντική δράσις τών σαπώνων όφείλεται εις την Ικανότητα αυτών :



Σχ. 56. Παρασκευή εις τó εργαστήριον.

α) νά ύποβιβάζουν την έπιφανειακήν τάσιν του ύδατος και β) νά ύποβοηθοϋν τόν σχηματισμόν γαλακτώματος μεταξύ του ύδατος και του, λιπαράς συστάσεως, ρύπου.

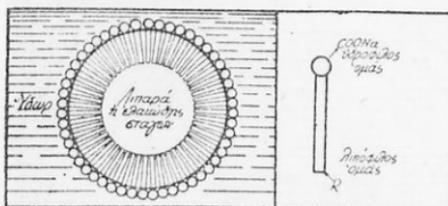
Τά άνωτέρω όφείλονται εις την κατασκευήν του μορίου του σάπωνος, τó όποιον άποτελείται από μίαν ύδρόφιλον όμάδα ($-\text{COONa}$), διαλυτήν εις τó ύδωρ και άδιάλυτον εις τó λίπος, και μίαν λιπόφιλον (τήν ανθρακικήν άλυσιν R), ή όποία είναι άδιάλυτος εις τó ύδωρ και διαλυτή εις τó λίπος. Οϋτω τά μόρια του σάπωνος, διαλυόμενα κατά τó έν ήμισυ εις τó ύδωρ και κατά τó έτερον εις τόν λιπαράς συστάσεως ρύπον, συνδέουν τά δύο αυτά μη έπιδεκτικά αναμίξεως σώματα και ύποβοηθοϋν τόν σχηματισμόν γαλακτώματος.

Εις την κατασκευήν αύτην του μορίου των όφείλεται και τó γεγονός έτι οι σάπωνες είναι έπιφανειακώς ένεργά σώματα, προκαλοϋντα έλάττωσιν τής έπιφανειακής τάσεως του ύδατος.

Οι κοινói σάπωνες έμφανίζουν τά έξῆς μειονεκτήματα : 1) Τά ύδατικά των διαλύματα παρουσιάζουν άλκαλικήν άντίδρασιν λόγω ύδρολύσεως, διότι είναι

άλλα προερχόμενα έξ άσθενών όξέων και ισχυράς βάσεως.

2) Δέν είναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθοϋν εις όξινον περιβάλλον, διότι ύδρολύ-



Σχ. 57. Άπορρηπαντική δράσις του σάπωνος

ονται πρὸς λιπαρά ὀξέα, τὰ ὁποῖα δὲν ἐμφανίζουσι βεβαίως ἀπορρυπαντικὰς ἰδιότητες.

3) Δὲν εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθοῦν εἰς σκληρὸν ὕδωρ, περιέχον δηλαδὴ μεγάλα ποσὰ ἀλάτων τοῦ ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου, διότι σχηματίζουν μὲ αὐτὰ ἀδιάλυτα ἅλατα :



Διὰ τοὺς ἀνωτέρω λόγους, ἔχει παρασκευασθῆ κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη μὲν τρις ἀριθμοὶ συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν, τὰ ὁποῖα δὲν ἐμφανίζουσι τὰ μειονεκτήματα τῶν συνήθων σαπῶνων καὶ δύνανται νὰ συναγωνισθοῦν αὐτοὺς ἀπὸ ἀπόψεως κόστους καὶ εὐχεροῦς παρασκευῆς. Ἐξ ἄλλου τὰ λίπη, τὰ ὁποῖα εἶναι ἡ πρώτη ὕλη τῶν σαπῶνων, εἶναι σώματα πολὺτιμα ὡς τροφή, ἐνῶ ὡς πρῶται ὕλαι διὰ τὰ συνθετικὰ ἀπορρυπαντικὰ χρησιμοποιοῦνται σώματα τὰ ὁποῖα δὲν ἔχουσι οὐδεμίαν θρεπτικὴν ἀξίαν καὶ εἶναι εὐθυσά, ὅπως τὸ πέτρελαιον καὶ τὸ θεικόν ὀξύ.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

84. Πόσα gr NaOH ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν σαπωνοποίησιν 1 Kgr στεατίνης καὶ ποῖον τὸ βῆρος τοῦ παραγομένου σάπωνος; (Ἄπ. 0,134 Kgr—1,031 Kgr)

85. Νὰ εὐρεθῆ τὸ βῆρος τοῦ σάπωνος, καθαρότητος 72%, ὁ ὁποῖος δύναται νὰ παρασκευασθῆ ἀπὸ 100 Kgr λιπαροῦ σώματος, ἀποτελουμένου ἀπὸ 30% ἐλατίνην καὶ 70% στεατίνην. (Ἄπ. 143 Kgr)

86. Ἐνας ἐστὴρ παρασκευάζεται δι' ἐπιδράσεως $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ἐπὶ κεκορεσμένου μονοκαρβονικοῦ ὀξέος Δι' ἀναλύσεως τοῦ ἐστέρος εὐρέθη ὅτι τὰ 0,66 gr αὐτοῦ παρέχουσι 1,32 gr CO_2 . Νὰ εὐρεθῆ ὁ συντακτικὸς τύπος τοῦ ἐστέρος. (Ἄπ. ὀξικὸς αἰθυλεστὴρ)

87. Δι' ὑδρολύσεως ἐστέρος, λαμβάνεται κεκορεσμένον μονοκαρβονικόν ὀξύ, περιέχον 48,6% C καὶ κεκορεσμένη μονοσθενὴς ἀλκοόλη περιέχουσα 60% C. Ἡ λαμβανομένη ἀλκοόλη ὀξειδουμένη παρέχει ὄξύ μὲ ἴσον ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος. Νὰ εὐρεθῆ ὁ συντακτικὸς τύπος τοῦ ἐστέρος. (Ἄπ. προπανικὸς προπυλεστὴρ)

88. Ποία ἡ περιεκτικότης ὄξους εἰς ὀξικόν ὀξύ, δοθέντος ὅτι 10 gr ὄξους, προστιθέμενα εἰς περίσσειαν διαλύματος NaHCO_3 , ἐλευθεροῦν 210 cm^3 CO_2 , μετρηθέντα ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας; (Ἄπ. 5,62%)

89. Διὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν 250 cm^3 διαλύματος CH_3COOH , εἰς τὸ ὁποῖον προσετέθησαν 3,2 gr CaCO_3 , ἀπαιτοῦνται 25 cm^3 διαλύματος NaOH περιεκτικότητος 2,5% κατ' ὄγκον. Ποία ἡ περιεκτικότης τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος; (Ἄπ. 1,9%)

90. Διὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν 10 cm^3 διαλύματος μονοκαρβονικοῦ τινος ὀξέος, ἀπαιτοῦνται 20 cm^3 διαλύματος NaOH, περιεκτικότητος 0,2 mol/lit. Νὰ εὐρεθῆ ἡ περιεκτικότης τοῦ διαλύματος τοῦ ὀξέος εἰς mol/lit. (Ἄπ. 0,4 mol/lit.)

91. Πολυβασικὸν ὀργανικοῦ τινος ὀξέος σχηματίζεται τὸ δι' ἀσβεστίου ἅλας, ὅτε, ὠρισμένον βῆρος τοῦ ὀξέος αὐξάνει κατὰ 9,95 gr. Σχηματίζομεν ἤδη τὸν ἐστέρα τοῦ αὐτοῦ ὀξέος μετὰ κεκορεσμένου ἀκύκλου πνεύματος, ἐνέχοντος ἐν ὑδροξύλιον ὅτε, ἴσον πρὸς τὸ ἀνωτέρω βῆρος τοῦ ὀξέος αὐξάνει κατὰ 2,1 gr. Ποῖος ὁ χημικὸς τύπος τοῦ χρησιμοποιηθέντος πνεύματος; (Ἄπ. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

(Σχολή Χημικῶν Ε. Μ. Π. 55)

92. Τὰ 0,2 γραμμομόρια ἀλκοόλης M.B. 62 ἀπαιτοῦν 50,4 gr διαλύματος HNO_3 50% διὰ νὰ σχηματίζουν ὑπὸ καταλλήλους συνθήκας τὸν νιτρικὸν ἐστέρα αὐτῆς. Ἐτέρα 0,2 γραμμομόρια τῆς αὐτῆς ἀλκοόλης, τῇ ἐπιδράσει ὀργανικοῦ μονοβασικοῦ ὀξέος, σχηματίζουν 34,8 gr ἀντιστοίχου ἐστέρος. Ζητεῖται ὁ ἀριθμὸς τῶν ὑδροξυλίων τῆς ἀλκοόλης καὶ τὸ M.B. τοῦ ὀργανικοῦ ὀξέος. (Ἄπ. 2 ὑδροξύλια—M.B 74)

(Σχολή Χημικῶν Ε. Μ. Π. 54)

ΑΖΩΤΟΥΧΟΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

1. Ἀμῖναι

Αἱ ἀμῖναι προκύπτουν θεωρητικῶς ἐκ τῆς ἀμμωνίας (NH_3) δι' ἀντικαταστάσεως ἑνός, δύο ἢ καὶ τριῶν ἀτόμων ὑδρογόνου αὐτῆς ὑπὸ ἀλκυλίων καὶ διακρίνονται ἀντιστοίχως εἰς **πρωτοταγεῖς** (RNH_2), **δευτεροταγεῖς** (R_2NH) καὶ **τριτοταγεῖς** (R_3N).

Αἱ δευτεροταγεῖς καὶ τριτοταγεῖς ἀμῖναι διακρίνονται εἰς **ἀπλᾶς**, τὰ ἀλκύλια τῶν ὁποίων εἶναι ὅμοια, καὶ **μικτῆς**, τὰ ἀλκύλια τῶν ὁποίων εἶναι διάφορα.

Αἱ πρωτοταγεῖς, δευτεροταγεῖς καὶ τριτοταγεῖς ἀμῖναι εἶναι ἐνώσεις ἰσομερεῖς καὶ ἔχουν τὸν γενικὸν τύπον : $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$

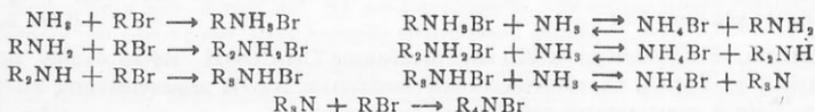
Ὄνομάζονται διὰ τοῦ ὀνόματος τοῦ ἀλκυλίου ἢ τῶν ἀλκυλίων, τὰ ὁποῖα περιέχουν, μὲ τὴν κατάληξιν **-αμίνη**.

Πρωτοταγεῖς :	CH_3NH_2	μεθυλ-αμίνη	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	αιθυλ-αμίνη
Δευτεροταγεῖς :	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	διμεθυλ-αμίνη	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_3$	μεθυλ-αιθυλ-αμίνη
Τριτοταγεῖς :	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	τριμεθυλ-αμίνη	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	διμεθυλ-αιθυλ-αμίνη

Ἐκτὸς τῶν τριῶν ἀνωτέρω τάξεων τῶν ἀμινῶν, ὑπάρχουν καὶ αἱ **τεταρτοταγεῖς βάσεις τοῦ ἀμμωνίου**, αἱ ὁποῖαι προκύπτουν θεωρητικῶς ἐκ τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ ἀμμωνίου (NH_4OH), δι' ἀντικαταστάσεως τῶν τριῶν ἀτόμων ὑδρογόνου αὐτοῦ, τῶν συνδεδεμένων μὲ τὸ ἄζωτον, ὑπὸ ἰσαριθμῶν ἀλκυλίων : R_3NOH .

Πλὴν τῶν ἀνωτέρω ἀμινῶν ὑπάρχουν καὶ ἀμῖναι περιέχουσαι εἰς τὸ μόριόν των δύο ἢ περισσοτέρας ἀμινομάδας.

Παρασκευὴ. Παρασκευάζονται δι' ἀλκυλιώσεως τῆς ἀμμωνίας. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν πυκνοῦ ἀλκοολικοῦ διαλύματος ἀμμωνίας ἐπὶ ἀλκυλαλογονιδίων, σχηματίζεται μίγμα τῶν ἀλάτων πρωτοταγῶν, δευτεροταγῶν καὶ τριτοταγῶν ἀμινῶν ὡς καὶ τῶν τεταρτοταγῶν βάσεων τοῦ ἀμμωνίου :



Ἦτοι, τὸ ἀλκυλαλογονίδιον ἀντιδρᾷ μὲ ἓν μόριον NH_3 καὶ σχηματίζει τὸ ἅλας τῆς πρωτοταγοῦς ἀμίνης. Δι' ἐπίδρασεως δευτέρου μορίου NH_3 ἐπὶ τοῦ ληφθέντος ἁλατος, ἐλευθεροῦται ἓν μῆρει ἡ ἀμίνη ἢ ἡ ἀντιδρᾷ μὲ δεύτερον μόριον ἀλκυλαλογονιδίου καὶ σχηματίζει τὸ ἅλας τῆς δευτεροταγοῦς κ.ο.κ.

Ὁ διαχωρισμὸς τῶν λαμβανομένων ἀμινῶν εἶναι λίαν δυσχερῆς. Μὲ μετρίαν ἐπιτυχίαν ἐπιτυγχάνεται διὰ κρυσταλλώσεως τῶν ὑδροχλωρικῶν τῶν ἀλάτων. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἀντὶ τῆς ἀπ' εἰθείας ἀλκυλιώσεως τῆς ἀμμωνίας, χρησιμοποιοῦνται ἄλλα μέθοδοι εἰδικαί διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν διαφόρων ἀμινῶν.

Π.χ. αἱ πρωτοταγεῖς ἀμῖναι παρασκευάζονται δι' ἀναγωγῆς τῶν νιτριλίων ($\text{RC}\equiv\text{N} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{NH}_2$), ἐκ διαφόρων παραγῶγων τῶν ὀξέων κ.λ.π.

Πρόελευσις. Κατώτεροι ἀμῖναι, ὅπως ἡ μεθυλαμίνη καὶ ἡ τριμεθυλαμίνη, σχηματίζονται κατὰ τὴν σῆψιν διαφόρων ἀζωτούχων ὀργανικῶν οὐσιῶν.

Ἰδιότητες Α' Φυσικαί. Αἱ κατώτεροι ἀμῖναι εἶναι σώματα ἀέρια, αἱ ὑπόλοιποι ὑγρά, ἐνῶ αἱ ἀνώταται ἀμῖναι, στερεά. Αἱ κατώτεροι εἶναι εὐδιάλυτοι εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ἔχουν ὁσμὴν ἀμμωνίας, ὀλιγότερον ὁμῶς δηκτικὴν αὐτῆς, ἢ ὁποῖα ὑπενθυμίζει

συγχρόνως την όσμη διατηρημένων Ιχθύων, ή όσμη τών όποιων άλλωστε όφείλεται εις την παρουσίαν αμινών. Η διαλυτότης και ή όσμη τών αμινών έλαττοούνται, αύξανομένου του Μ.Β.

Β' Χημικά. Τό πλέον χαρακτηριστικόν γνώρισμα τών αμινών είναι αι βασικαί των Ιδιότητες. Όπως ή NH_3 , ούτω και αι άμιναι προσλαμβάνουν ύδωρ και σχηματίζουν άσταθη ύδροξυλιωμένα παράγωγα, τά όποια είναι δυνατόν νά θεωρηθούν άλκυλιωμένα παράγωγα του ύδροξειδίου του άμμωνίου και τά όποια αποδίδουν εις τό διάλυμα ύδροξυλιόντα:



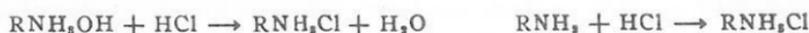
Κατά την εξάτμισιν του ύδατικού διαλύματος, ή ένυδατωμένη βάση μετατρέπεται εις έλευθεράν άμίνην, ή όποια είναι συνήθως πτητική και έκφεύγει.

Αι άλκαλικά Ιδιότητες της άμμωνίας και τών αμινών, όφείλονται εις την ύπαρξιν επί του άτόμου του άζώτου, τό όποιον περιέχουν, ένός έλευθέρου ηλεκτρονικού ζεύγους. Έπ' αύτου δύναται νά προσκολληθί έν πρωτόνιον (H^+), προερχόμενον έκ του ύδατος ή έκ τών όξέων, σχηματιζόμενου ούτω του Ιόντος του άμμωνίου :

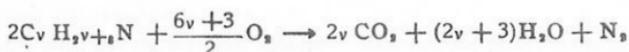


Αι κατώτεραί άμιναι είναι βάσεις Ιοχυρότεραι της άμμωνίας. Αι τεταρτοταγείς τέλος βάσεις του άμμωνίου είναι τόσον Ιοχυραί, όσον και τά ύδροξείδια τών άλκαλίων.

Ός βάσεις, αι άμιναι άντιδρούν μέ όξέα και σχηματίζουν άλατα τόσον έντός όσον και έκτός ύδατικών διαλυμάτων :



Αι άμιναι καίνονται πρός διοξειδιον του άνθρακος, ύδωρ και άζωτον :

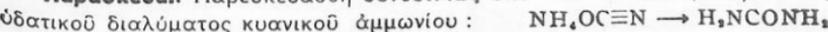


2. Ούρία: H_2NCONH_2

Προέλευσις. Άνεκαλύφθη εις τά ούρα του άνθρώπου και εις την προέλευσίν της αύτην όφείλει και τό όνομά της: Άποτελεί τό κύριον τελικόν προϊόν της άνταλλαγής της ύλης τών άζωτούχων θρεπτικών ούσιων, τών λευκωμάτων, έντός του όργανισμου του άνθρώπου και τών άνωτέρων ζώων. Υπάρχει εις μεγάλα ποσά εις τά ούρα, όπόθεν και δύναται νά ληφθί, υπό μορφήν δυοδιαλύτου άλατος μέ νιτρικόν όξύ, κατά την συμπύκνωσιν αύτών. Η διά τών ούρων άπεκκρινόμενη ούρια άνέρχεται, διά τόν ένήλικα άνθρωπον, εις 23 gr περίπου ήμερησίως.

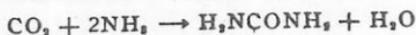
Περιέχεται έπίσης εις μικρότερα ποσά, εις τό αίμα (0,4%) και άλλα ζωικά ύγρά, αύξανομένη εις παθολογικάς καταστάσεις.

Παρασκευαί. Παρασκευάσθη συνθετικώς υπό του Wöhler (1828), δι' έξατίσεως ύδατικού διαλύματος κυανικού άμμωνίου :

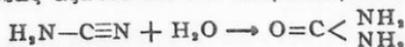


Η άντίδρασις αύτη άποτελεί την πρώτην συνθετικήν παρασκευήν όργανικού σώματος. Σήμερον, παρασκευάζεται βιομηχανικώς :

1) Δι' επίδράσεως ξηρού CO_2 , επί ξηράς άμμωνίας, εις 130° C, υπό πίεσιν:



2) Έκ του κυαναμίδιου διά προσλήψεως ύδατος. Τό κυαναμίδιον (H_2NCN) λαμβάνεται δι' επίδράσεως όξέων επί του άσβεστοκυαναμίδιου ($CaNCN$), τό όποιον παρασκευάζεται δι' επίδράσεως άζώτου επί του άνθρακασβεστίου (CaC_2), εις ύψηλήν θερμοκρασίαν:



Ιδιότητες. Α' Φυσικά. Είναι στερεόν κρυσταλλικόν σώμα, λίαν εύδιάλυτον εις τό ύδωρ.

άλατα τοῦ ὑδροκυανίου, ἐκ τῶν ὁποίων, τῇ ἐπιδράσει ὀξέων, λαμβάνεται τὸ ὑδροκυάνιον:



Βιομηχανικῶς, λαμβάνεται καὶ ἐκ τῆς μελάσσης, διὰ θερμάνσεως τῆς ὁποίας αἱ περιεχόμεναι εἰς αὐτὴν ἀζωτοῦχοι ὕλαι μετατρέπονται εἰς τριμεθυλαμίνην. Διὰ θερμάνσεως τῆς τελευταίας ταύτης, εἰς 800 - 1000°C λαμβάνεται τὸ ὑδροκυάνιον :



Ἰδιότητες. Εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, λίαν πτητικὸν (σημεῖον ζέσεως 25°C), ὁμῆς πικραμυγδάλων. Αὐτὸ καὶ τὰ ἅλατά του εἶναι σφοδρὰ δηλητήρια, δυνάμενα καὶ εἰς ἐλάχιστα ἀκόμη ποσὰ νὰ ἐπιφέρουν τὸν θάνατον. Διαιεῖται εὐκόλως εἰς τὸ ὕδωρ παρέχον τὸ ὑδροκυανικὸν ὀξύ. Εἶναι λίαν ἀσθενὲς ὀξύ παρέχον ἀπλᾶ καὶ σύμπλοκα ἅλατα.

Ὑδρολύεται παρέχον μυρμηκικὸν ὀξύ (σελ. 83) καὶ ἀνάγεται πρὸς μεθυλαμίνην (σελ. 105). Ἡ σπουδαιότερα ὁμῶς ἀντίδρασις αὐτοῦ εἶναι ἡ προζθῆκη εἰς καρβονυλικὰς ἐνώσεις, ὅποτε σχηματίζονται **κυανυδρίαι** (σελ. 74), σώματα χρησιμοποιούμενα εἰς διαφόρους συνθέσεις (βλ. γαλακτικὸν ὀξύ, μεθακρυλικὸν ὀξύ, κιτρικὸν ὀξύ).

Κυανιοῦχα ἅλατα. Ἐκ τῶν ἀπλῶν, σπουδαιότερα εἶναι τὰ μετ' ὀσκαλίων ἅλατα (KCN καὶ NaCN), τὰ ὁποῖα λαμβάνονται ἐκ τῶν ζωικῶν ἀπορριμμάτων (βλ. ἀνωτέρω).

Τὰ ἅλατα ταῦτα παρουσιάζουν εἰς τὸ ὕδωρ ἀλκαλικὴν ἀντίδρασιν, λόγω ὑδρολύσεως, ὡς προερχόμενα ἀπὸ ἀσθενὲς ὀξύ καὶ ἰσχυρὰν βᾶσιν.

Δι' ἐπιδράσεως ἀλκυλαλογονιδίων παρέχουν **νιτρίλια** (RCN) τὰ ὁποῖα δι' ὑδρολύσεως παρέχουν ὀξέα (σελ. 81) καὶ χρησιμοποιοῦνται εἰς διαφόρους συνθέσεις. Τὰ κυανιοῦχα ἅλατα τῶν ἀλκαλίων, χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης εἰς τὴν μεταλλουργίαν τοῦ χρυσοῦ, τὰ λουτρά ἐπιμεταλλώσεως κ.λ.π.

Ἀπὸ τὰ **σύμπλοκα ἅλατα**, σπουδαιότερον εἶναι τὸ **σιδηροκυανιοῦχον κάλιον** τὸ ὁποῖον λαμβάνεται, ὡς ἐνδιάμεσον προϊόν, κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ὑδροκυανίου καὶ τῶν ἁλάτων του ἐκ τῶν ζωικῶν ἀπορριμμάτων (βλ. ἀνωτέρω). Λαμβάνεται ἐπίσης ἀπὸ τὴν ὕλην τῶν χημικῶν καθαριστηρίων τοῦ φωταερίου (βλ. σελ. 57).

Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου, μετ' ἅλατα τοῦ ὁποίου παρέχει τὸν **σιδηροκυανιοῦχον σίδηρον**, κυανοῦν ἰζημα, ὀνομαζόμενον **κυανοῦν τοῦ Βερολίου**. Εἰς τὴν ἀντίδρασιν ταύτην στηρίζεται καὶ ἡ ἀνίχνευσις τῆς παρουσίας τοῦ ἀζώτου, εἰς ὄργανικὰς ἐνώσεις (βλ. σελ. 9) :



Α Σ Κ Η Σ Ε Ι Σ

93. Νὰ εὑρεθοῦν οἱ συντακτικοὶ τύποι τῶν ἰσομερῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι ἔχουν μοριακὸν τύπον $C_4H_{11}N$. (Ἄπ. 8 ἰσομερῆ: 4 πρωτ. - 3 δευτ. - 1 τριτ.)

94. Νὰ εὑρεθῇ ὁ μοριακὸς τύπος μιᾶς ἀμίνης, 10 cm^3 τῆς ὁποίας ἀποδίδουν, διὰ καύσεως, 20 cm^3 CO_2 καὶ 5 cm^3 N_2 , ὡς καὶ οἱ συντακτικοὶ τύποι οἱ ἑποιοὶ ἀντιστοιχοῦν εἰς αὐτόν. (Ἄπ. C_2H_7N)

95. Σχηματίζομεν ἀέριον μίγμα 30 cm^3 , δι' ἀναμίξεως δικυανίου, ὀξυγόνου καὶ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος. Μετὰ τὴν ἔκρηξιν σπινθήρος εἰς τὸ μίγμα καὶ τὴν διαβίβασιν τῶν προϊόντων τῆς καύσεως μέσῳ διαλύματος KOH, παραμένει ἀέριον μίγμα ὄγκου 20 cm^3 , ἐκ ὧν ὁποῖων 9,4 cm^3 ἀπορροφῶνται ὑπὸ P. Νὰ εὑρεθῇ ἡ ἐκατοστιαία σύστασις τοῦ ἀερίου μίγματος. (Ἄπ. $(CN)_2$ 16,6% - O_2 60% - ἀήρ 23,3%)

96. Ἐντὸς εὐδιομέτρου εἰσάγεται μίγμα CH_4 καὶ $(CN)_2$, ὡς καὶ 50 cm^3 O_2 . Μετὰ τὴν ἔκρηξιν σπινθήρος καὶ τὴν ψύξιν εἰς τοὺς 0°C, παραμένουν 43 cm^3 ἀερίου μίγματος ἐκ τῶν ὁποίων 31 cm^3 ἀπορροφῶνται ὑπὸ διαλύματος KOH καὶ 4 cm^3 ὑπὸ λευκοῦ P. Νὰ εὑρεθῇ ἡ κατ' ὄγκον σύστασις τοῦ μίγματος. (Ἄπ. 8 cm^3 - 15 cm^3)

ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

1. Γενικά περί υδατανθράκων

1. Προέλευσις. Οι υδατάνθρακες μετά των πρωτεϊνών και των λιπών, αποτελούν τὰ κυριώτερα συστατικά τῆς ζωῆς ὕλης, ὡς καὶ τὰς κυριωτέρας θρεπτικὰς ὕλας διὰ τὸν ἄνθρωπον καὶ τὰ ζῶα. Ἐκ τῶν τριῶν αὐτῶν τάξεων ἐνώσεων, οἱ υδατάνθρακες εἶναι αἱ πλέον διαδεδομέναι ἐνώσεις εἰς τὴν Φύσιν, περισσότερο εἰς τὰ φυτὰ καὶ ὀλιγώτερον εἰς τὰ ζῶα. Οἱ υδατάνθρακες, ἐκτὸς τοῦ ὅτι εἶναι σπουδαιοτάτη τάξις θρεπτικῶν οὐσιῶν, ἀποτελοῦν συγχρόνως τὴν σπουδαιοτέραν ἀπόθετον ἐνεργειακὴν ὕλην (ξύλον καὶ προϊόντα ἐξανθρακώσεως αὐτοῦ).

2. Ὀνομασία, σύστασις καὶ σύνταξις. Τὸ ὄνομα υδατάνθρακες προῆλθεν ἀπὸ τὴν παλαιότεραν ἄποψιν ὅτι αἱ ἐνώσεις αὐταί, αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἄνθρακα, ὕδρογόνον καὶ ὀξυγόνον, περιέχουν τὰ δύο τελευταῖα στοιχεῖα ἠνωμένα ὑπὸ τὴν ἀναλογίαν τοῦ ὕδατος (2:1). Ἐθεωρήθησαν δηλαδὴ, ὡς ἐνώσεις ἄνθρακος καὶ ὕδατος, ἔχουσαι γενικὸν τύπον: $C_x(H_2O)_y$.

Ἡ ὀνομασία αὕτη διατηρεῖται καὶ σήμερον, καίτοι εἶναι γνωστὰ σώματα ἀνήκοντα εἰς τὴν τάξιν αὐτὴν καὶ μὴ περιέχοντα τὸ ὕδρογόνον καὶ τὸ ὀξυγόνον ὑπὸ τὴν ἀναλογίαν 2:1, ὡς π.χ. αἱ καλούμεναι μεθυλοπεντόζαι τοῦ τύπου: $C_5H_{12}O_6$.

Ἄφ' ἑτέρου, πολλαὶ ἐνώσεις ἔχουσαι τὸν γενικὸν τύπον: $C_x(H_2O)_y$, ὡς τὸ ὀξικὸν ὀξύ: $C_2H_4O_3$, τὸ γαλακτικὸν ὀξύ: $C_6H_{10}O_5$ κ.ἄ., οὐδεμίαν ἔχουν σχέσιν πρὸς τοὺς υδατάνθρακας.

Οἱ υδατάνθρακες ὀνομάσθησαν ἐπίσης καὶ **σάκχαρα**. Τὸ ὄνομα τοῦτο προῆλθεν ἀπὸ ὠρισμένα ἀπλούστερα μέλη τῆς τάξεως αὐτῆς, ἔχοντα γλυκεῖαν γεῦσιν. Σήμερον γνωρίζομεν πολλοὺς ἀντιπροσώπους τῆς τάξεως αὐτῆς, οἱ ὁποῖοι δὲν χαρακτηρίζονται ἀπὸ γλυκεῖαν γεῦσιν, ἢ ὁποῖα ἀντιθέτως χαρακτηρίζει διάφορα ἄλλα σώματα ὡς π.χ. τὰς πολυσθενεῖς ἀλοκόλας (γλυκόλη, γλυκερίνη κ.ἄ.). Τὸ ὄνομα σάκχαρα, παραμένει σήμερον χαρακτηρίζον τὰ ἀπλούστερα μέλη τῆς τάξεως αὐτῆς (ἀπλὰ σάκχαρα καὶ σακχαροειδεῖς πολυσακχαρίτας).

Σήμερον, διὰ τοῦ δρου υδατάνθρακες νοεῖται μία μεγάλη τάξις ὀργανικῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως εἶναι πολυοξυαλδεῦδαι ἢ πολυοξυκετόναι ἢ καὶ ἀνυδριτικά παράγωγα αὐτῶν.

Εἶναι δηλαδὴ ἐνώσεις περιέχουσαι εἰς τὸ μόριόν των ἀλδεῦδικὴν ἢ κετονικὴν ὁμάδα καὶ πολλὰ ἀλκοολικά ὕδροξύλια ἢ σώματα προκύπτοντα θεωρητικῶς ἐκ τῆς συνενώσεως τοιοῦτων ἐνώσεων, δι' ἀποβολῆς ὕδατος (ἀνυδριτικά παράγωγα).

Διὰ τὴν ὀνομασίαν τῶν σακχάρων χρησιμοποιοῦνται ἐμπειρικὰ ὀνόματα, πολλὰ ἐκ τῶν ὁποίων ὑπενθυμίζουν τὴν προέλευσιν ἢ φυσικὴν τινα ἰδιότητα αὐτῶν. Ὡς κατάληξις συνήθως τίθεται ἡ λέξις **σάκχαρον** ἢ, κατὰ τὴν ἐπιστημονικωτέραν ὀνομασίαν των, ἡ κατάληξις **-όζη**. Π.χ. καλαμοσάκχαρον, ὄπωροσάκχαρον, γλυκόζη, γαλακτόζη, κλπ.

3. Ταξινομήσις τῶν υδατανθράκων. Οἱ υδατάνθρακες ταξινομοῦνται εἰς δύο μεγάλας τάξεις: τὰ **ἀπλὰ σάκχαρα** ἢ **μονοσάκχαρα** καὶ τὰ **διασπώμενα** ἢ **πολυσακχαρίτας**. Ἡ περαιτέρω ταξινομήσις, ὡς καὶ αἱ κυριώτεραι ἰδιότητες ἐκάστης τάξεως, ἐκτίθενται εἰς τὸν πίνακα τῆς ἐπομένης σελίδος:

Υδατάνθρακες**Άπλά σάκχαρα
ή μονοσάκχαρα ή μονόζα
ή μονοσακχαρίται**

Καλούνται τὰ σάκχαρα τὰ μὴ δυνάμενα νὰ διασπασθῶ-
σιν περαιτέρω εἰς ἄλλα ἀ-
πλούστερα σώματα ἀνήκοντα
εἰς τὴν τάξιν τῶν σακχάρων.

Εἶναι πολυοξυκαρβονυλι-
καὶ ἐνώσεις. Διακρίνονται
ἀναλόγως τοῦ εἶδους τῆς
καρβονυλικῆς ὁμάδος εἰς ἀλ-
δόζας καὶ κετόζας καὶ ἀνα-
λόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτό-
μων τοῦ ὀξυγόνου τῶν πε-
ριεχομένων εἰς τὸ μόριόν των
εἰς τριόζας, τετρόζας κ.ο.κ.

Τὰ σπουδαιότερα ἐκ τῶν
ἀπλῶν σακχάρων εἶναι αἱ
ἑξόζαι, τοῦ γενικοῦ τύπου :
 $C_6H_{12}O_6$, ὡς π. χ. ἡ γλυκό-
ζη καὶ ἡ φρουκτόζη.

Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί:

Εἶναι σώματα στερεά, κρυ-
σταλλικά, ἄχρωα, γλυκεῖας
γεύσεως, εὐδιάλυτα εἰς τὸ
ὕδωρ καὶ ὀπτικῶς ἐνεργά.

Β' Χημικαί: 1. Δὲν ὑδρο-
λύονται.

2. Παρέχουν τὰς ἀντιδρά-
σεις τῶν περιεχομένων εἰς
τὸ μόριόν των ἀλκοολικῶν
ὑδροξυλίων.

3. Παρέχουν τὰς χαρακτη-
ριστικὰς ἀντιδράσεις προ-
σθήκης εἰς τὸ καρβονύλιον.
Προστίθεται π.χ. H_2 , HCN
κ. ἄ.

4. Εἶναι σώματα ἀναγω-
γικά. Ἀνάγουν τὸ φελίγγει-
ον ὑγρὸν καὶ τὸ ἀμμωνια-
κὸν εἰδιάλυμα τοῦ $AgNO_3$.

Διασπόμενα σάκχαρα ἢ πολυσακχαρίται

Εἶναι ἀνυδριτικά παράγωγα τῶν ἀπλῶν σακχάρων,
πρὸς τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ διασπασθῶσιν διὰ προ-
σλήψεως ὕδατος, κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ὀξέων ἢ ἐνζύμων.
Ταξινομοῦνται εἰς τὰς δύο κατωτέρω τάξεις :

**Σακχαροειδεῖς πολυσακχα-
ρίται ἢ ὀλιγοσακχαρίται**

Καλοῦνται τὰ ἀνυδριτι-
κὰ παράγωγα, τὰ προκύ-
πτοντα ἐκ τῆς συνενώσεως
n μορίων ἀπλῶν σακχά-
ρων, δι' ἀφαιρέσεως n - 1
μορίων ὕδατος. $n=2,3$ ἢ 4.
Εἶναι ἐνώσεις μικροῦ Μ.Β.
καὶ ὁμοιάζουν ὡς πρὸς τὰς
ἰδιότητας μὲ μονοσάκχαρα.

Ταξινομοῦνται ἀναλόγως
τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀπλῶν σακ-
χάρων, τῶν περιεχομένων
εἰς τὸ μόριόν των, εἰς δι-
τρι-καὶ τετρα-σακχαρίτας.
Σπουδαιότεροι εἶναι οἱ δι-
σακχαρίται, τοῦ γενικοῦ τύ-
που : $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί:

Αἱ φυσικαὶ τῶν ἰδιότητες
εἶναι αἱ αὐταὶ μὲ τὰς τῶν
ἀπλῶν σακχάρων.

Β' Χημικαί: 1. Ὑδρολύον-
ται διὰ θερμάνσεως μὲ ὀξέα
ἢ φυραματικῶς, εἰς ἀπλά
σάκχαρα.

2. Παρέχουν τὰς ἀντιδρά-
σεις τῶν περιεχομένων εἰς
τὸ μόριόν των ἀλκοολικῶν
ὑδροξυλίων.

3. Ἄλλοι ἐξ αὐτῶν περι-
έχουν ἐλευθέραν καρβονυλι-
κὴν ὁμάδα καὶ συνεπῶς πα-
ρέχουν ἀντιδράσεις προσθή-
κης εἰς αὐτὴν καὶ ἄλλοι ὄχι.

4. Οἱ ἔχοντες ἐλευθέραν
καρβονυλικὴν ὁμάδα, ἐμφα-
νίζουν ἀναγωγικὰς ἰδιότη-
τας (ἀνάγοντες), ἐνῶ οἱ μὴ
ἔχοντες ὄχι (μὴ ἀνάγοντες).

**Μὴ σακχαροειδεῖς πολυ-
σακχαρίται**

Καλοῦνται τὰ ἀνυδριτικά
παράγωγα, τὰ προκύπτον-
τα ἐκ τῆς συνενώσεως με-
γάλου ἀριθμοῦ μορίων ἀ-
πλῶν σακχάρων, δι' ἀφαι-
ρέσεως ὕδατος.

Εἶναι ἐνώσεις μεγάλου
ἀλλὰ ὄχι ἀκριβῶς γνωστοῦ
Μ.Β. καὶ δὲν ὁμοιάζουν, ὡς
πρὸς τὰς ἰδιότητας μὲ τὰ
ἄλλα σάκχαρα.

Σπουδαιότεροι ἐξ αὐτῶν
εἶναι τὸ ἄμυλον, ἡ κутτα-
ρίνη καὶ τὸ γλυκογόνον, οἱ
ὁποῖοι ἔχουν τὸν γενικὸν
τύπον : $(C_6H_{10}O_5)_x$.

Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί:

Εἶναι σώματα στερεά, ἄ-
μορφα, ἄοσμα, καὶ ἄγευστα
ἀδιάλυτα ἢ κολλοειδῶς δια-
λυτὰ εἰς τὸ ὕδωρ.

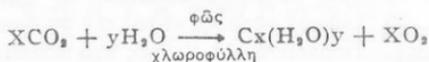
Β' Χημικαί: 1. Ὑδρολύον-
ται διὰ θερμάνσεως μὲ ὀξέα
ἢ φυραματικῶς, ἀρχικῶς εἰς
ὀλιγοσακχαρίτας καὶ τελι-
κῶς εἰς μονοσάκχαρα.

2. Παρέχουν τὰς ἀντιδρά-
σεις τῶν περιεχομένων εἰς
τὸ μόριόν των ἀλκοολικῶν
ὑδροξυλίων.

3. Δὲν περιέχουν ἐλευθέραν
καρβονυλικὴν ὁμάδα καὶ συ-
νεπῶς δὲν παρέχουν ἀντι-
δράσεις προσθήκης.

4. Δὲν ἐμφανίζουν ἀναγω-
γικὰς ἰδιότητας, διότι δὲν
περιέχουν ἐλευθέραν καρ-
βονυλικὴν ὁμάδα.

4. Σχηματισμός των ύδατανθράκων. Οι ύδατανθρακες σχηματίζονται εντός φυτών κατά την λειτουργίαν της **άφομοιώσεως**, εκ του διοξειδίου του άνθρακος της ατμοσφαιρας και του ύδατος, το όποιον απορροφούν εκ του έδάφους διά των ριζών. Η μετατροπή αυτή λαμβάνει χώραν τῆ έπενεργεία του ήλιακου φωτός (**φωτοσύνθεσις**) και καταλύεται υπό της πρασίνης χρωστικής των φυτών, τῆς χλωροφύλλης :



Η παλαιότερα αντίληψις ότι το πρώτον προϊόν τῆς άφομοιώσεως είναι ή φερμαλδευδη απέδειχθη έσφαλμένη. Έκ των προϊόντων τῆς φωτοσυνθέσεως, των ύδατανθράκων, συντίθενται άκολούθως δλαι αι έλλαϊ ούσιαι, αι άποτελοῦσαι τὴν ζῶσαν ὕλην και τὰς άπαραιτήτους συγχρόνως θρεπτικὰς ὕλας δια τοὺς έτεροτρόφους ὀργανισμοὺς (λευκώματα, λίπη και ἔλαια κλπ). Οὕτω, γίνεται εύκόλως αντίληπτόν ότι άνευ τῆς φωτοσυνθέσεως, ή όποια λαμβάνει χώραν εντός των αὐτοτρόφων ὀργανισμῶν, δέν είναι δυνατή ή ύπαρξις ζωῆς.

2. Ἀπλᾶ σάκχαρα ή μονοσάκχαρα

1. Προέλευσις—Σχηματισμός. Τὰ άπλᾶ σάκχαρα είναι εύρύτατα διαδεδομένα εις τὴν Φύσιν, άποτελοῦντα τό γλυκὺ συστατικόν των διαφόρων ὀπωρῶν. Σχηματίζονται εντός των φυτών κατά τὰς παλαιότερας αντίληψεις ὡς πρωτογενῆ και κατά τὰς νεωτέρας ὡς δευτερογενῆ προϊόντα τῆς άφομοιώσεως (βλ., άνωτέρω).

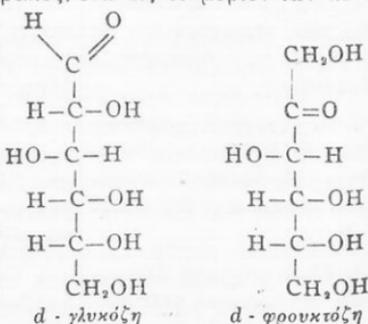
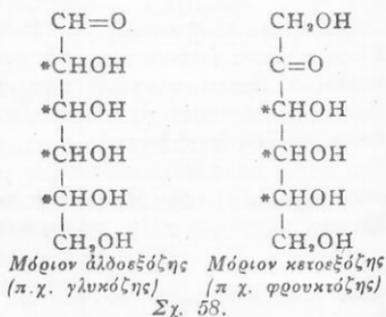
2. Σύνταξις—Ταξινομήσις—Ίσομέρεια. Ἀπό άπόψεως χημικῆς συντάξεως είναι **πολυοξυκαρβονυλικαι ένώσεις** και διακρίνονται εις **άλδοζας**, αι όποιαι περιέχουν αλδευδικήν, και **κετόζας**, αι όποιαι περιέχουν κετονικήν ομάδα. Έξ άλλου, αναλόγως του άριθμοῦ των ατόμων του ὀξυγόνου, των περιεχομένων εις τό μόριόν των, διακρίνονται εις **τριόζας, τετρόζας, πεντόζας** κ.ο.κ.

Τὰ σπουδαιότερα εκ των άπλων σακχάρων είναι αι **έξόζαι**, αι όποιαι ἔχουν μοριακόν τύπον: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Εις τοῦτον αντιστοιχοῦν δύο συντακτικοί τύποι (σχ. 58), των **άλδοεξοζῶν** και των **κετοεξοζῶν**, μεταξὺ των όποιων ὑφίσταται σύνεπὼς συντακτικῆ ἰσομέρεια. Εις τὰς έξόζας ὁμως, εκτός τῆς συντακτικῆς ἰσομερείας, έμφανίζεται και στερεοϊσομέρεια. Έκ των παραπλευρῶς συντακτικῶν τύπων, καταφαίνεται ότι εις τό μόριον των αλδοεξοζῶν ὑπάρχουν τέσσαρα ασύμμετρα άτομα άνθρακος, ενώ εις τό μόριον των κετοεξοζῶν τρία. Έπομένως ὑπάρχουν $2^n = 2^4 = 16$ στερεοϊσομερείς αλδοεξόζαι, μία των όποιων είναι ή γλυκόζη, και $2^n = 2^3 = 8$ στερεοϊσομερείς κετοεξόζαι, μία των όποιων είναι ή φρουκτόζη (σχ. 59).

Αι άνωτέρω μορφαί έμφανίζονται μεταξύ των εναντιοισομερειαν ή διαστερεοϊσομερειαν.

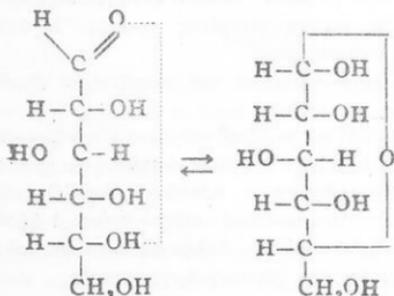
Ἀναλόγως τῆς στερεοχημικῆς διατάξεως του OH του γειτονικοῦ πρὸς τό πρωτοταγές τοιοῦτον, διακρίνονται εις δύο στερεοχημικὰς ομάδας τὴν d και τὴν l.

Ἄλλοτε δια των συμβῶλων d και l παρίσταντο αντιστοιχῶς αι δεξιόστροφου και αι άριστερόστροφου ένώσεις, σημερον ὁμως ταῦτα χαρακτηρίζονται τῆν στερεοχημικὴν μορφήν του μόριου, ενώ, ή φορά τῆς στροφῆς παρίσταται δια των συμβῶλων (+) δια τὰς

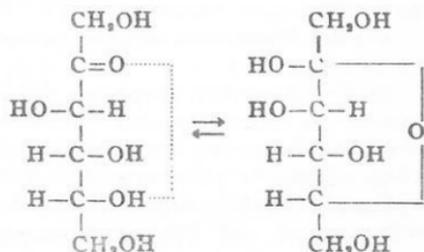


βεξιοτρόφους και (-) διά τας άριστεροστροφους ένώσεις. Οβτω, όλα τά σάκχαρα, τά όποια εις τό άτεμον του άνθρακος, τό γειτονικόν προς την πρωτοταγή άλκοολικην ομάδα, παρουσιάζουν την ίδιαν στεροχημικην διάταξιν με τό άπλούστερον σάκχαρον, την d-γλυκεριναλδεοδην, κατατάσσονται εις την d-σειράν, ένω τά αντίστοιχοδντα εις την l-γλυκεριναλδεοδην, εις την l-σειράν.

Οι συντακτικοί τύποι του σχήματος 59, αντίστοιχοδν εις την άκυκλον σύνταξιν των έξοζών, ή όποια όμως, ώς άπεδείχθη, εύρίσκεται έν Ισορροπία προς την κυκλικην ταιούτην (σχ. 60). Η κυκλική σύνταξις προκύπτει διά μεταθέσεως του άτόμου ύδρογόνου έκ του ύδροξύλιου του τετάρτου ή πέμπτου άτόμου άνθρακος, προς τό δξυγόνον της καρβονυλικής ομάδος, όποτε σχηματίζεται ήμιακεταλικόν ύδροξύλιον. Συγχρόνως, ή έλευθερουμένη μονάδα συγγενείας του άνθρακος του καρβονυλίου συνδέεται με την έλευθερουμένη μονάδα συγγενείας του δξυγόνου του ύδροξύλιου, σχηματιζομένου έτεροκυκλικού δακτυλίου :



Σχ. 60. Ίσορροπία μεταξύ κυκλικής και άκυκλου μορφής του μορίου της d-γλυκόζης.



Σχ. 61. Ίσορροπία μεταξύ κυκλικής και άκυκλου μορφής του μορίου της d-φρουκτόζης

Δι' έστιγμένων γραμμών υποδεικνύεται ή μετάθεσις του Η του ύδροξύλιου, του πέμπτου άτόμου άνθρακος, προς τό δξυγόνον της άλδεϋδικής (σχ. 61) ή κετονικής ομάδος (σχ. 61), προς σχηματισμόν του ήμιακεταλικού ύδροξύλιου.

Αναλόγως της έν τω χώρω διατάξεως του ήμιακεταλικού ύδροξύλιου, τά άπλά σάκχαρα ταξινομούνται εις δύο ομάδας την α και την β. Αφ' έτέρου, αναλόγως του αριθμού των άτόμων του σχηματιζομένου έτεροκυκλικού δακτυλίου, διακρίνονται εις φουρανόζας, εάν ό δακτύλιος είναι πενταμελής, και πυρανόζας εάν είναι έξαμελής.

Τέλος, αναλόγως της φοράς της στροφής του πεπολωμένου φωτός, την όποιαν προκαλοδν, διακρίνονται εις δεξιόστροφα (+) και άριστερόστροφα (-) σάκχαρα. Ούτω, λαμβανομένων ύπ' όψιν των άνωτέρω κατατάξεων, ή γλυκόζη (σχ. 60) όνομάζεται ακριβέστερον : (+) α-d-γλυκοπυρανόζη.

3. Ίδιότητες. Α' Φυσικά. Είναι στερεά κρυσταλλικά σώματα, άχροα, γλυκείας γεύσεως, εύδιάλυτα εις τό ύδωρ, δυσδιάλυτα εις την άλκοόλην και άδιάλυτα εις όργανικούς διαλύτας.

Β' Χημικά. Αι χημικά των ίδιότητες αποτελοδν συνδυασμόν των ιδιοτήτων των άλκοολικών ύδροξύλιων και της καρβονυλικής ομάδος, την όποιαν φέρουν εις τό μόριον αύτων. Κατωτέρω, αναφέρονται αι κυριώτεροι χημικά ιδιότητες των άπλων σακχάρων :

α) Ός πολυσθενείς άλκοόλοι παρέχουν έστέρας κ. ά. αντιδράσεις των άλκοολών.

β) Ός καρβονυλικά ένώσεις παρέχουν αντιδράσεις προσθήκης, ώς π.χ. με HCN και άνάγονται προς πολυσθενείς άλκοόλας.

γ) Είναι σώματα ισχυρώς αναγωγικά. Τοϋτο αποτελεϊ την κυρίαν χαρακτηριστικην ιδιότητα των σακχάρων, επί της όποιας στηρίζεται και ή αντίχενυσις αύτων. Άνάγουν τό άμμωνιακόν διάλυμα του AgNO₃ προς μέλαν κάτοπτρον άργύρου, ώς και τό φελίγγειον ύγρόν.

Τό φελίγγειον ύγρόν συνίσταται έκ δύο διαλυμάτων, τά όποια διατηροδνται χωριστά και άναμιγνόνται προδ της χρήσεως. Το πρώτον είναι διάλυμα CuSO₄ και τό δεύτερον διάλυμα NaOH και άλατος του Seignette (είλ. 92). Κατά την ανάμιξιν των δύο

διαλυμάτων σχηματίζεται βαθυκνώμιον ύγρον περιέχον ευδιάλυτα σύμπλοκα άλατα του δι-σθενούς χαλκού. Δι' επιδράσεως σακχάρων η και έτέρου άναγωγικού σώματος αποβάλλεται κεραμεύθρον ζήμα έξ όξειδίου του ύποχαλκού (Cu₂O), βραδέως μόν έν ψυχρῷ και ταχέως έν θερμῷ, διά του οποίου άνηχνεύεται η παρούσα σακχάρων.

δ) Μὲ **όξειδωτικά μεσα**, παρέχουν άναλόγως του είδους αὐτῶν και τῆς φύσεως τῶν όξειδωτικῶν μέσων, διάφορα προϊόντα. Οὕτω, αἱ άλδόζαι παρέχουν, δι' ήπιας όξειδώσεως, **άλδονικά όξέα**, δι' όξειδώσεως τῆς άλδεϋδικῆς όμάδος και περαιτέρω **σακχαρικά όξέα**, δι' όξειδώσεως και τῆς πρωτοταγοϋς άλκοολικῆς όμάδος. Ίσχυροτέρα όξειδῶσις οδηγεί εις διάσπασιν του μορίου, με προϊόντα κυρίως όξέα με μικρότερον αριθμόν ατόμων άνθρακος.

ε) Μὲ **άραιά διαλύματα άλκαλίων** τὰ σάκχαρα ύφίστανται διαφόρους στερεοχημικὰς μεταβολὰς μετατρέπομενα εις ισομερεῖς των μορφὰς **Πυκνά διαλύματα άλκαλίων** άποσυνθέτουν τὰ σάκχαρα, έμφανιζομένης καστανοκίτρινης χροιάς. Η αντίδρασις αὕτη είναι χαρακτηριστική δι' όλα τὰ μονοσάκχαρα.

στ) **Διά θερμάνσεως** άρχικῶς χρώννυνται καστανοκίτρινα και περαιτέρω άπανθρακονται.

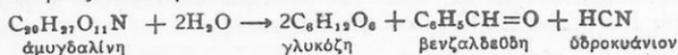
ζ) Έκ τῶν άπλῶν σακχάρων, αἱ έξόζαι (ὡς και αἱ τριόζαι και έννεόζαι) **ζυμοϋνται** εύκόλως. Άναλόγως τῶν χρησιμοποιουμένων μυκήτων, τούς όποιους έκκρίνουν διάφορα ένζυμα και τῶν συνθηκῶν, λαμβάνονται διάφορα προϊόντα ὡς CO₂, άλκοόλη, γλυκερίνη, γαλακτικόν όξύ, άκετόνη κ. ά. Αἱ ζυμώσεσις αὐταῖ παρρουσιάζουν μεγάλον ένδιαφέρον, άλλαι μόν άπό βιομηχανικῆς άπόψεως, άλλαι δέ άπό φυσιολογικῆς τοιαύτης, καθ' όσον λαμβάνουν χῶραν έντός τῶν ζώντων ὀργανισμῶν.

3. Περί γλυκοζιτῶν

Πλὴν τῶν έλευθέρων σακχάρων άνευρίσκονται εις τήν Φύσιν και διάφορα παράγωγα αὐτῶν, σπουδαιότερα τῶν όποιῶν είναι οἱ **γλυκοζίται**.

Οἱ γλυκοζίται είναι αἰθερικά παράγωγα τῶν σακχάρων, προκύπτοντα έξ αὐτῶν δι' αντικαταστάσεως του ύδρογόνου του ήμιακεταλικου των ύδροξυλίου υπό διαφόρων ὀργανικῶν ριζῶν. Οὗτοι ύδρολύονται, δι' επιδράσεως όξέων ή φυραμάτων τὰ **όποῖα** καλοϋνται **γλυκοζιτάσαι**, εις δύο μέρη: τὸ **γλυκὺ συστατικῶν** δηλαδὴ τὸ σάκχαρον, και τὸ **άγλυκον**, τὸ όποῖον είναι ὀργανική ένωσις, ὄχι ὁμως σάκχαρον.

Τοιοϋτος γλυκοζίτης είναι ή **άμυγδαλίνη**, συστατικόν τῶν πικραμυγδάλων, ὁ όποιος διασπώμενος παρέχει ὡς γλυκὺ συστατικόν, τήν γλυκόζην, και ὡς άγλυκον, ὀδροκυάνιον και βενζαλδεοδην :



4. Γλυκόζη ή σταφυλσάκχαρον

Έχει τὸν μοριακόν τύπον: C₆H₁₂O₆. Άνήκει έπομένως εις τὰς έξόζας. Δεδομένου ὅτι τὸ καρβονύλιον αὐτῆς είναι άλδεϋδικόν, είναι μία άπό τὰς 32 στερεοϊσομερεῖς άλδοεξόζας. Άνήκει εις τήν **d-στερεοχημικὴν** όμάδα και τήν **α-στερεοχημικὴν** τάξιν. Είναι δηλαδὴ ή (+) α d-γλυκοπυρανόζη (σχ. 60).

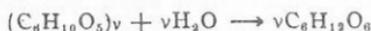
Πρόελευσις. Είναι ὁ περισσότερον διαδεδομένος μονοσακχαρίτης. Εϋρίσκεται εις τὰς σταφυλάς, ὅπο τὰς όποιὰς έλαβε και τὸ ὄνομα σταφυλοσάκχαρον, εις πολλούς άλλους ὄριμους καρπούς και εις τὸ μέλι. Άποτελεῖ κανονικόν συστατικόν του αίματος (1,2^ο/100), του έγκεφαλονωτιαίου μυελου κ. ά., αϋξανόμενον εις παθολογικὰς καταστάσεις, ὅποτε αναφαίνεται και εις τὰ ὄυρα (διαβήτης).

Άφθονεί εις τὸν φυτικόν και ζωικόν κόσμον ήνωμένη, υπό μορφήν διαφόρων άνυδρικών παραγῶγων (πολυσακχαριτῶν). Οὕτω, λαμβάνεται ὡς μοναδικόν προϊόν τῆς ύδρολύσεως του άμόλου, τῆς κυτταρίνης και του γλυκογόνου και ὡς έν έκ τῶν προϊόντων διασπάσεως του καλαμοσακχάρου, του γαλακτοσακχάρου κ. ά.

Παρασκευαί. Εἰς τὸ ἐργαστήριον παρασκευάζεται δι' ὑδρολύσεως τοῦ καλαμοσακχάρου, ὅποτε λαμβάνονται ἴσκι ποσότητες γλυκόζης καὶ φρουκτόζης. Ἐκ τοῦ μίγματος, ἢ γλυκόζη ἀποχωρίζεται εὐχερῶς, ὡς κρυσταλλομένη εὐκολώτερον τῆς φρουκτόζης.

Βιομηχανικῶς λαμβάνεται: 1. Ἐν Ἑλλάδι δι' ἐκχυλίσεως τῆς σταφίδος με ὕδωρ. Τὸ λαμβανόμενον σταφιδογλεῦκος συμπυκνοῦται ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν καὶ ἀφίεται πρὸς κρυστάλλωσιν, ὅποτε ἡ γλυκόζη κρυσταλλοῦται πολὺ εὐκολώτερον καὶ ταχύτερον ἀπὸ τὸ δεύτερον σάκχαρον τῆς σταφίδος, τὴν φρουκτόζην.

2. Δι' ὑδρολύσεως τοῦ ἀμόλου, ἐπιτυχανομένης διὰ βρασμοῦ με ὀξεία ἢ φυραματικῶς. Κατὰ τὴν πρώτην μέθοδον, τὸ ἀμυλον θερμαίνεται ἐπὶ μίαν περίπου ὥραν με ἀραιὸν H_2SO_4 , ὑπὸ πίεσιν ἐντὸς αὐτοκλείστου, ὅποτε τοῦτο μετατρέπεται τελικῶς εἰς γλυκόζην:



Κατὰ τὴν δευτέραν μέθοδον χρησιμοποιεῖται τὸ φύραμα διαστάση, τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται εἰς τὸ φύτρον τῆς βλαστανούσης κριθῆς. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, ἡ ὑδρόλυσις γίνεται εἰς τοὺς $70^\circ C$ καὶ δὲν παρίσταται ἀνάγκη αὐτοκλείστου.

Κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τοῦ ἀμόλου σχηματίζονται ἐνδιάμεσα προϊόντα, ὡς αἱ δεξτρίνη καὶ ἐξ αὐτῶν ἡ μαλτόζη, τὰ ὁποῖα παρέχουν τελικῶς γλυκόζην.

Τὸ προϊόν τῆς ὑδρολύσεως ὑφίσταται ἀποχρωματισμὸν με ζωικὸν ἄνθρακα καὶ εἴτε χρησιμοποιεῖται ὡς ἔχει μετὰ προηγουμένην συμπύκνωσιν, ὡς ἀμυλοσιρόπιον, εἴτε διὰ κρυσταλλώσεως παρέχει τὴν κρυσταλλικὴν γλυκόζην.

Ἰδιότητες Α' Φυσικαί. Εἶναι στερεὸν κρυσταλλικὸν σῶμα, γλυκείας γεύσεως, εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ. Εἶναι ὀπτικῶς ἐνεργός, στρέφουσα τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτὸς δεξιὰ, ἐξ οὗ καὶ ἐκλήθη **δεξτρώζη**.

Β' Χημικαί. Ἐμφανίζει τὰς γενικὰς ἰδιότητας τῶν ἀπλῶν σακχάρων (σελ. 111). Οὕτω, παρέχει τὰς ἀντιδράσεις τῶν ἀλκοολικῶν ὑδροξυλίων (σχηματισμὸς ἐστέρων κλπ.) καὶ τῆς ἀλδεϋδικῆς ὁμάδος (ἀντιδράσεις προσθήκης). Εἶναι σῶμα ἀναγωγικόν, ἀνάγον τὸ φελλίγγειον ὕγρον καὶ τὸ ἀμμωνιακὸν διάλυμα τοῦ $AgNO_3$.

Ὄξειδουται παρέχουσα κατ' ἀρχὰς **γλυκονικὸν ὀξύ**, δι' ὀξειδώσεως τῆς ἀλδεϋδικῆς ὁμάδος, περαιτέρω **σακχαρικὸν ὀξύ**, δι' ὀξειδώσεως καὶ τῆς πρωτοταγοῦς ἀλκοολικῆς ὁμάδος, καὶ τελικῶς διασπᾶται παρέχουσα διάφορα προϊόντα, μεταξὺ τῶν ὁποίων καὶ τὸ ὀξαλικὸν ὀξύ.

Θερμινομένη καθίσταται κατ' ἀρχὰς καστανόχρους (καραμελλοποίησις) καὶ τελικῶς ἀπανθρακοῦται. Με πυκνὸν διάλυμα $NaOH$, χρώννυται καστανέρυθρος.

Ζυμοῦται παρουσίᾳ τῶν φυραμάτων τῶν ἐκκρινομένων ὑπὸ διαφόρων μικροοργανισμῶν, παρέχουσα ἀναλόγως τοῦ εἴδους αὐτῶν ἀλκοόλην, γαλακτικὸν ὀξύ, ἀκετόνην κ. ἄ. προϊόντα.

Ἐντὸς τοῦ ὄργανισμοῦ, ἐν μέρει μὲν καίεται πρὸς CO_2 καὶ H_2O , ἐν μέρει δὲ ὑφίσταται πολυπλοκὸν ζύμωσιν, τὴν **γλυκόλυσιν**, τῆς ὁποίας προϊόν εἶναι τὸ γαλακτικὸν ὀξύ.

Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται ὡς πρώτη ὕλη, διὰ τὴν παρασκευὴν εἰσπνεύματος, ἀλκοολούχων ποτῶν, ὀξους, γλυκερίνης, ἀκετόνης κ. ἄ.

Ἐπίσης εἰς τὴν ζαχαροπλαστικὴν, διὰ τὴν παρασκευὴν σιροπιῶν, ἡδυπότων καὶ γλυκισμάτων, ἀντικαθιστῶσα τὴν ζάχαριν. Εὐρίσκει τέλος ἐφαρμογὴν εἰς τὴν κατασκευὴν καθρεπτῶν (ἀναγωγὴ διαλύματος $AgNO_3$) καὶ τὴν παρασκευὴν ὄρων.

5. Φρουκτόζη ἢ ὀπωροσάκχαρον

Ἐχει τὸν μοριακὸν τύπον: $C_6H_{12}O_6$. Εἶναι δηλαδὴ ἰσομερῆς πρὸς τὴν γλυκόζην, ἀνήκει ὁμως εἰς τὰς κετόζας, διότι τὸ καρβονύλιον αὐτῆς εἶναι κετονικόν. Ἀνήκει εἰς τὴν d-στερεοχημικὴν ὁμάδα (—) d-φρουκτοφουρανόζη σχ. 61)

Προέλευσις. Είναι η σπουδαιότερα κετοεξόζη. 'Απαντάται εις την φύσιν έλευθερά εις διαφόρους όπωράς, εις τό μέλι κ.ά. 'Ηνωμένη εύρίσκειται ώς συστατικόν σακχαροειδών πολυσακχαριτών, ώς π.χ. τοϋ καλαμοσακχάρου, άλλα και ώς συστατικόν μη σακχαροειδών τοιούτων, ώς είναι ή **Ινουλίνη**.

Παρασκευαί. Βιομηχανικώς παρασκευάζεται από τό έκχύλισμά τής σταφίδος, μετά την απομάκρυνσιν τής γλυκόζης διά κρυσταλλώσεως. 'Η κρυστάλλωσις αύτής δυσχεραίνεται έκ τής παρυσίας ξένων σωμάτων, έστω και κατά μικρά ποσά.

Παρασκευάζεται επίσης δι' ύδρολύσεως τής Ινουλίνης, τής όποίας άποτελεί τό μόνον προϊόν.

Εις τό έργαστήριον λαμβάνεται, έν μίγματι μετά τής γλυκόζης, δι' ύδρολύσεως τοϋ καλαμοσακχάρου (Ιμπερτοσακχαρον).

'Ιδιότητες. Είναι στερεόν κρυσταλλικόν σωμα, ύγροσκοπικόν, έντόνωσ γλυκείας γεύσεως. Είναι όπτικώς ένεργός, στρέφουσα τό έπίπεδον τοϋ πεπολωμένου φωτός άριστερά, έξ ου και ώνομάσθη **λαιβουλόζη** (laevus=άριστερά).

'Εμφανίζει τάς γενικάς χημικάς ιδιότητες τών άλλων σακχάρων (σελ. 111). Οϋτώ, είναι σωμα άναγωγικόν και ζυμοϋται όπως και ή γλυκόζη.

Χρησιμοποιείται ώς γλυκαντική ύλη.

6. Τεχνηταί γλυκαντικά υλαι

'Υπό τό όνομα τεχνηταί γλυκαντικά υλαι, περιλαμβάνονται σώματα διαφόρου χημικής συντάξεως, παρουσιάζοντα έντόνωσ γλυκείαν γεϋσιν (200—500 φορές έντονώτεραν τής κοινής σακχάρως). Πλήν τής γλυκείας γεύσεως, οϋδέν άλλον κοινόν σημείον έμφανίζουν με τά σάκχαρα.

Δέν άφομοιοϋνται υπό τοϋ όργανισμοϋ, όπως τά σάκχαρα, συνεπώς δέν είναι τροφή. Δι' αυτό ή χρησιμοποιήσις των, αντί τών σακχάρων, εις τρόφιμα ή ποτά, άπαγορεύεται, έστω και άν είναι άβλαβείς, και διώκεται ώς νοθεία. 'Αντιθέτως χρησιμοποιοϋνται υπό τών διαβητικών, εις τούς όποιούς άπαγορεύεται ή χορήγησις σακχάρων.

Σπουδαιότερα έκ τών τεχνητών γλυκαντικών ύλων είναι ή **σακχαρίνη**. Έχουσα γεϋσιν 500 και πλέον φορές Ισχυροτέραν, διαλυμάτων καλαμοσακχάρου τής αύτής συγκεντρώσεως, δέν είναι δηλητηριώδης, λαμβανομένη δε έσωτερικώς, αποβάλλεται άναλλοίωτος διά τών οϋρων. Χρησιμοποιείται ώς γλυκαντική ύλη διά τούς διαβητικούς. 'Από χημικής άπόψεως, είναι ένωσις άρωματική, παρασκευαζομένη έκ τοϋ τολουολίου.

7. Περί τών δισακχαριτών

Οί δισακχαρίται είναι οί σπουδαιότεροι έκ τών σακχαροειδών πολυσακχαριτών.

Είναι άνυδρηνικά παράγωγα, προερχόμενα έκ τής συνενώσεως δύο μορίων άπλών σακχάρων, δι' άφαιρέσεως ένός μορίου ύδατος. 'Η άπόσπασις τοϋ ύδατος, έκ τών συνδεομένων άπλών σακχάρων, είναι δυνατόν να γίνη κατά δύο τρόπους :

α) Τό ύδωρ να αφαιρεθῆ έκ τών ήμιακεταλικών ύδροξυλίων τών συνδεομένων σακχάρων, ή β) έκ τοϋ ήμιακεταλικοϋ ύδροξυλίου τοϋ πρώτου και ένός άλκοολικοϋ ύδροξυλίου τοϋ δευτέρου.

Δοθέντος ότι ή κυκλική σύνταξις τών σακχάρων εύρίσκειται έν Ισορροπία πρόσ την άκυκλον τοιαύτην, εις την πρώτην περίπτωση συνδέσεως, δέν ύπάρχει πλέον έλευθερά καρβονυλική όμάς εις τό μόριον τοϋ δισακχαρίτου. "Ενεκα τούτου, οί δισακχαρίται αύτοί δέν έμφανίζουν άναγωγικάς ιδιότητες και καλοϋνται **μη άνάγοντες**, ώς π.χ. τό καλαμοσακχαρον (σχ. 62).

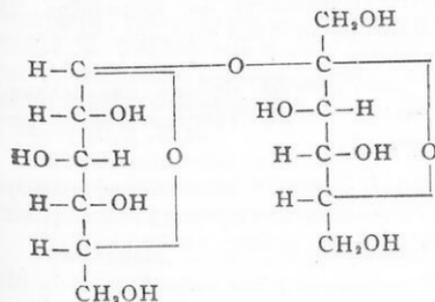
Εις την δευτέραν περίπτωση, αντιθέτως, τό μόριον τών δισακχαριτών περιέχει έλευθεράν καρβονυλικήν όμάδα και συνεπώς έμφανίζουν άναγωγικάς ιδιότητες, καλούμενοι ώς έκ τούτου **ανάγοντες** (π.χ. μαλόζη και γαλακτοσακχαρον).

Ἐκ τῶν λοιπῶν χημικῶν ἰδιοτήτων τῶν δισακχαριτῶν, ἡ πλέον σημαντικὴ εἶναι ἡ ὕδρῳλισις αὐτῶν, διὰ θερμάνσεως μὲ ὀξέα ἢ δι' ἐπιδράσεως φυραμάτων, πρὸς μονοσάκχαρα. Οἱ δισακχαρίται, ὅπως ὄλοι ἐν γένει οἱ πολυσακχαρίται, δὲν ζυμοῦνται ἀπ' εὐθείας. Ἡ ζύμη ὅμως περιέχει διάφορα φυράματα, διὰ τῶν ὁποίων τινὲς ἐξ αὐτῶν διασπῶνται εἰς μονοσάκχαρα, τὰ ὁποῖα καὶ ζυμοῦνται περαιτέρω.

Τέλος, ὡς πρὸς τὰς φυσικὰς ἰδιότητας, τὴν γεῦσιν, τὴν διαλυτότητα, τὸ κρυσταλλώσιμον κλπ. ὁμοιάζουσι πρὸς τὰ ἀπλᾶ σάκχαρα.

8. Καλαμοσάκχαρον ἢ σακχαρόζη (κ. ζάχαρις)

Εἶναι ὁ εὐρύτερον διαδεδομένος δισακχαρίτης καὶ ἡ κατ' ἐξοχὴν χρησιμοποιουμένη γλυκαντικὴ ὕλη. Τὸ μόριον αὐτοῦ προκύπτει ἐκ τῆς συνενώσεως ἑνὸς μορίου γλυκόζης μεθ' ἑνὸς μορίου φρουκτόζης, δι' ἀφαιρέσεως ὕδατος μεταξὺ τῶν ἡμιακεταλικῶν τῶν ὕδροξυλίων (σχ. 62).



Σχ. 62. Τὸ μόριον τοῦ καλαμοσακχαρόν.

Προκύπτει ἐκ τῆς συνενώσεως ἑνὸς μορίου γλυκόζης μεθ' ἑνὸς μορίου φρουκτόζης, δι' ἀφαιρέσεως ὕδατος μεταξὺ τῶν ἡμιακεταλικῶν τῶν ὕδροξυλίων.

Προέλευσις. Εἶναι εὐρέως διαδεδομένον εἰς τὸν φυτικὸν κόσμον, κυρίως ὅμως εὐρίσκεται εἰς τὰ σακχαροκάλαμα καὶ τὰ τεύτλα (παντζάρια), ἐκ τῶν ὁποίων καὶ λαμβάνεται βιομηχανικῶς.

Παρασκευὴ. Ἡ παραλαβὴ τοῦ καλαμοσακχαρόν, ἀπὸ μὲν τὰ σακχαροκάλαμα, γίνεται διὰ πίεσεως ἢ σπανιώτερον δι' ἐκχυλίσεως, ἀπὸ δὲ τὰ τεύτλα, δι' ἐκχυλίσεως. Οὕτω λαμβάνεται σακχαροῦχον διάλυμα περιέχον 10 - 15% καλαμοσάκχαρον ὡς καὶ τὸ σύνολον τῶν ὕδατοδιαλυτῶν

συστατικῶν τῆς πρώτης ὕλης: ὀξέα, χρωστικὰ, πρωτεϊνικὰ ὕλας κ.ἄ.

Ἡ παραλαβὴ ἐκ τῶν σακχαροκάλαμων ἀκολουθεῖ τὰ ἑξῆς στάδια :

Τὰ σακχαροκάλαμα πιέζονται εἰς ὕδραυλικά πιεστήρια καὶ διὰ κατεργασίας τοῦ λαμβανόμενου ὀποῦ μὲ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, καθιζάνουν τὰ ἐν διαλύσει ὀξέα, ὑπὸ μορφὴν ἀλάτων, ὡς καὶ μέγα μέρος τῶν πρωτεϊνικῶν ὑλῶν, ἐνῶ τὸ καλαμοσάκχαρον σχηματίζει εὐδιάλυτον μετ' ἄσβεστίου ἄλας, τὴν σακχαράσβεστον.

Διὰ διηθήσεως λαμβάνεται τὸ διάλυμα τῆς σακχαροσβέστου, εἰς τὸ ὁποῖον διαβιβάζεται CO_2 , διὰ τοῦ ὁποῖου διασπᾶται ἡ σακχαράσβεστος, σχηματιζομένου ἀδιάλυτου CaCO_3 .

Τὸ προκύπτον διὰ διηθήσεως διαυγὲς διάλυμα, συμπυκνοῦται ἐν κενῷ, ὅποτε τὸ καλαμοσάκχαρον κρυσταλλοῦται καὶ ἀποχωρίζεται διὰ φυγοκεντρήσεως.

Πρὸς πληρέστερον καθαρισμόν, ἀντιδιαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ, ἀποχρωματίζεται μὲ ζωικὸν ἄνθρακα καὶ ἀνακρυσταλλοῦται.

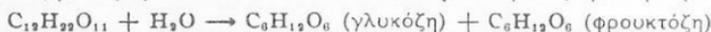
Ἀναλόγως γίνεται καὶ ἡ παραλαβὴ ἐκ τῶν τεύτλων. Ταῦτα ἐκχυλίζονται μὲ θερμὸν ὕδωρ καὶ τὸ λαμβανόμενον διάλυμα ὑποβάλλεται εἰς τὰς αὐτὰς ὡς ἄνω κατεργασίας, μὲ τὴν διαφοράν ὅτι ἡ κατεργασία τοῦ διαλύματος μὲ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ καὶ τοῦ διηθήματος μὲ CO_2 ἐπαναλαμβάνεται δις ἢ τρίς.

Μετὰ τὴν παραλαβὴν τοῦ κρυσταλλικοῦ καλαμοσακχαρόν, ἀπομένει παχύρρευστον καστανομέλαν σιρόπιον, περιέχον μεγάλην ποσὰ καλαμοσακχαρόν, μὴ δυνάμενα νὰ κρυσταλλωθῶν, πρωτεϊνικὰ ὕλας, ἄλατα κλπ., τὸ ὁποῖον καλεῖται μελάσσα.

Αὕτη χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν οἶνουπνεύματος (σελ. 63), τριμεθυλαμίνης καὶ κυανιοῦχων ἀλάτων (σελ. 107). Λόγῳ τῶν θρεπτικῶν οὐσιῶν, τὰς ὁποίας περιέχει, χρησιμοποιεῖται καὶ ὡς τροφή ζώων. Τέλος, λόγῳ τῆς μεγάλης περιεκτικότητος εἰς ἄλατα τοῦ καλίου, τὰ ὑπολείμματα αὐτῆς χρησιμοποιοῦνται ὡς λίπασμα.

Ἰδιότητες. Α' Φυσικά. Εἶναι στερεὸν κρυσταλλικὸν σῶμα, ἄχρουν, εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, μὴ ὑγροσκοπικὸν καὶ ἐντόνου γλυκείας γεύσεως. Εἶναι ὀπτικῶς ἐνεργόν, στρέφον τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτὸς δεξιὰ.

Β' Χημικά. 1) Ύδρολύεται διά θερμάνσεως με δξέα ή διά του φυράματος (μπερτάση, προς μίγμα ἴσων μερῶν γλυκόζης καὶ φρουκτόζης. Ἡ ὕδρόλυσις αὕτη καλεῖται **ἰμβερτοποίησης** (inversion=ἀναστροφή) καὶ τὸ λαμβανόμενον μίγμα τῶν δύο ἀπλῶν σακχάρων, **ἰμβερτοσάκχαρον**. Ἡ ὄνομασία αὕτη ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ἐνώ τὸ καλαμοσάκχαρον εἶναι δεξιόστροφον, τὸ προϊόν τῆς ὕδρόλυσεως αὐτοῦ, συνιστάμενον ἐξ ἴσων μερῶν τῆς δεξιόστροφου γλυκόζης καὶ τῆς ἰσχυρότερον ἀριστεροστροφου φρουκτόζης, στρέφει τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτός ἀριστερὰ (ἀναστροφή):



2) Ἐμφανίζει τὰς ἰδιότητες τῶν ἀλκοολικῶν ὕδροξυλίων τῶν περιεχομένων εἰς τὸ μόριόν του, δὲν περιέχει ὅμως ἐλευθέραν καρβονυλικὴν ὁμάδα· ὡς ἐκ τούτου δὲν παρέχει ἀντιδράσεις προσθήκης οὔτε καὶ ἐμφανίζει ἀναγωγικὰς ἰδιότητες.

3) Ζυμοῦται μόνον μετὰ τὴν διάσπασιν αὐτοῦ εἰς γλυκόζην καὶ φρουκτόζην. Ἡ ζύμη ὅμως περιέχει φυράματα διασπῶντα αὐτὸ εἰς τὰ ἀπλὰ σάκχαρα, τὰ ὁποῖα καὶ ζυμοῦνται περαιτέρω.

4) Διὰ θερμάνσεως ἄνω τοῦ Σ.Τ. (160°C), μετατρέπεται εἰς τὴν **καραμέλλαν**, χρησιμοποιουμένην εἰς τὴν ζαχαροπλαστικὴν, καὶ εἰς ἀκόμη ὑψηλότεραν θερμοκρασίαν εἰς τὴν **χρωστικὴν καραμέλλαν** (**σακχαρόχρωμα**).

Χρήσεις. Εἶναι ἡ κυριώτερα γλυκαντικὴ ὕλη, ἡ δὲ ἐτησίᾳ παραγωγή αὐτοῦ πλησιάζει τὰ 30.000.000 τόννων. Ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ σακχαροχρώματος χρησιμοποιεῖται ὡς ἀβλαβὴς χρωστικὴ εἰς τὴν ζαχαροπλαστικὴν, διὰ τὴν χρώσιν ποτῶν κλπ.

9. Μαλτόζη: $C_{12}H_{22}O_{11}$

Ἡ μαλτόζη εἶναι ἕνας δισακχαρίτης, ὁ ὁποῖος προκύπτει θεωρητικῶς ἐκ τῆς συνενώσεως δύο μορίων d-γλυκόζης, δι' ἀφαιρέσεως ὕδατος, μετὰ τοῦ ἡμισακεταλικοῦ ὕδροξυλίου τοῦ ἐνός καὶ τοῦ ἀλκοολικοῦ ὕδροξυλίου, τοῦ τετάρτου ἀτόμου ἄνθρακος, τοῦ ἐτέρου. Εἶναι ἐπομένως **ἀνάγων δισακχαρίτης**.

Παρασκευή. Λαμβάνεται διὰ φυραματικῆς ὕδρόλυσεως τοῦ ἀμύλου μετὰ τὸ **φύραμα διαστάση**. Ἡ διαστάση εὐρίσκεται εἰς τὴν **βύνην**, δηλαδὴ τὴν κριθήν, ἡ ὁποῖα ἐβλάστησε καὶ τῆς ὁποίας ἡ περαιτέρω βλάστησις διεκόπη διὰ φρύξεως (σελ. 65). Ἐνεκὰ τούτου, ἡ μαλτόζη ὀνομάζεται καὶ **βυνοσάκχαρον**. Πλὴν τῆς διαστάσης καὶ ἄλλα φυράματα ἔχουν τὴν ἱκανότητα νὰ ἀποσυνθέτουν τὸ ἀμυλον πρὸς μαλτόζην, ὅπως ἡ **πτυαλίη** τοῦ σιέλου.

Ἰδιότητες. Εἶναι λευκὴ κρυσταλλικὴ κόνις, τηκομένη ὑπὸ ἀποσύνθεσιν, ἀσθενῶς γλυκεῖας γεύσεως, εὐδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ. Τὰ διαλύματά της εἶναι ἰσχυρῶς δεξιόστροφα. Ὑδρολύεται διὰ θερμάνσεως μετὰ δξέα ἢ φυραματικῶς, διὰ τῆς **μαλτάσης**, πρὸς d-γλυκόζην καὶ παρουσιάζει ἀναγωγικὰς ἰδιότητας.

10. Γαλακτοσάκχαρον ἢ λακτόζη: $C_{12}H_{22}O_{11}$

Εἶναι δισακχαρίτης προκύπτων θεωρητικῶς ἐκ τῆς συνενώσεως ἐνός μορίου d-γλυκόζης καὶ ἐνός μορίου d-γαλακτόζης, δι' ἀφαιρέσεως ὕδατος μετὰ τοῦ ἀλκοολικοῦ ὕδροξυλίου, τοῦ τετάρτου ἀτόμου ἄνθρακος, τοῦ ἐνός καὶ τοῦ ἡμισακεταλικοῦ ὕδροξυλίου τοῦ δευτέρου. Εἶναι ἐπομένως **ἀνάγων δισακχαρίτης** Ἡ **d-γαλακτόζη** εἶναι μία ἐκ τῶν ἰσομερῶν ἀλδοεξοζῶν, ὅπως ἡ γλυκόζη.

Προέλευσις. Εἶναι τὸ μόνον σάκχαρον, τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται εἰς τὸ γάλα τῶν θηλαστικῶν, σχηματιζόμενον ἐντὸς τοῦ γαλακτικοῦ ἀδέנוς ἀπὸ τὸ σάκχαρον τοῦ αἵματος, τὴν d-γλυκόζην. Ἡ περιεκτικότης τοῦ γάλακτος εἰς γαλακτοσάκχαρον ποικίλλει ἀπὸ ζῶου εἰς ζῶον, κυμαινομένη ἀπὸ 3—6,9%.

Παρασκευή. Λαμβάνεται ἀπὸ τὸ γάλα, μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τοῦ λίπους, δι' ἀποδάρευσεως, καὶ τῆς καζεΐνης, διὰ προσθήκης δξέος ἢ μετὰ πυτίαν. Τὸ ἀπομένον ὕδαρὲς

προϊόν (όρος γάλακτος) περιέχει διάφορα άνόργανα άλατα ως και τὸ γαλακτοσάκχαρον, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται διὰ κρυσταλλώσεως.

Ἰδιότητες. Εἶναι στερεόν κρυσταλλικόν, ἀσθενῶς γλυκείας γεύσεως, εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ καὶ τὰ διαλύματά του εἶναι δεξιόστροφα.

Ὑδρολύεται διὰ θερμάνσεως μὲ ὀξέα ἢ φυραματικῶς διὰ τῶν λακτασῶν, παρέχουσα ἴσας ποσότητας γλυκόζης καὶ γαλακτόζης. Παρουσιάζει ἀναγωγικὰς ἰδιότητας καὶ ζυμοῦται πρὸς ἀλκοόλην ἢ γαλακτικόν ὀξύ, ἀναλόγως τοῦ προκαλοῦντος τὴν ζύμωσιν φυράματος. Εἰς τὴν γαλακτικὴν ζύμωσιν ὀφείλεται ἡ πῆξις τοῦ παλαιοῦ γάλακτος (κόψιμο), ὡς καὶ ἡ παρασκευὴ γιαούρτης.

11. Μὴ σακχαροειδεῖς πολυσακχαρίται

Οἱ μὴ σακχαροειδεῖς πολυσακχαρίται ἢ ἀπλῶς πολυσακχαρίται εἶναι ἀνυδριτικὰ παράγωγα, προερχόμενα ἐκ τῆς συνενώσεως μεγάλου ἀριθμοῦ μορίων ἀπλῶν σακχάρων, δι' ἀποσπάσεως μορίων ὕδατος, εἰς ἀριθμὸν μικρότερον κατὰ ἓν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συνδεομένων μονοσακχαριτῶν. Λόγῳ ὁμοῦ τοῦ μεγάλου ἀριθμοῦ τῶν τελευταίων αὐτῶν, παρέχεται διὰ τοὺς πολυσακχαρίτας, τοὺς συνισταμένους ἐξ ἐξοζῶν, ὁ τύπος $(C_6H_{10}O_5)_x$.

Ἐξωτερικῶς οὐδεμίαν ὁμοιότητα παρουσιάζουν πρὸς τὰ σάκχαρα (μονοσάκχαρα καὶ ὀλιγοσακχαρίτας), ἢ δὲ σχέσις των μὲ αὐτὰ πιστοποιεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι δι' ὕδρολύσεως παρέχουν τελικῶς μονοσάκχαρα.

Προέλευσις. Εἶναι εὐρύτατα διαδεδομένοι εἰς τὴν Φύσιν. Σπουδαιότεροι ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ ἄμυλον καὶ ἡ κυτταρίνη. Τὸ πρῶτον ἀποτελεῖ τὴν κυρίαν ἀπόθετον καὶ τὸ δεύτερον τὴν κυρίαν σκελετικὴν ὕλην τῶν φυτῶν. Ἀποτελοῦν ἐπίσης σπουδαιότατην ὕλην διὰ τὴν διατροφήν τοῦ ἀνθρώπου καὶ τῶν ζῶων (ἄμυλον καὶ διὰ τὰ μηρυκαστικά καὶ κυτταρίνη). Ἡ κυτταρίνη χρησιμοποιεῖται ἐπίσης διὰ τὴν κάλυψιν τῶν ἐπιβλαβῶν ἀναγκῶν τοῦ ἀνθρώπου (ξύλον καὶ προϊόντα ἐξανθρακώσεως αὐτοῦ).

Ἰδιότητες. Εἶναι σώματα ἄμορφα, ἀδιάλυτα ἢ κολλοειδῶς διαλυτά, πολὺ μεγάλου, ἀλλὰ ὄχι ἀκριβῶς ᾔγνωστοῦ, μοριακοῦ βάρους καὶ σπερνοῦνται γλυκείας γεύσεως.

Αἱ σπουδαιότεραι ἐκ τῶν χημικῶν των ἰδιοτήτων εἶναι αἱ ἀκόλουθοι :

1. Διὰ θερμάνσεως μὲ ὀξέα ὕδρολοῦνται πρὸς μονοσάκχαρα, ἐνῶ φυραματικῶς παρέχουν ἀρχικῶς σακχαροειδεῖς πολυσακχαρίτας καὶ τελικῶς μονοσάκχαρα, κυρίως ἐξόζας.

2. Παρέχουν τὰς ἀντιδράσεις τῶν πολυαριθμῶν ἀλκοολικῶν ὑδροξυλίων τῶν περιεχομένων εἰς τὸ μόριόν των. Οὕτω, σχηματίζουν ἐστέρας, πολλοὶ τῶν ὁποίων, ὅπως τῆς κυτταρίνης, ἔχουν βιομηχανικὴν σημεσίαν.

3. Δὲν περιέχουν εἰς τὸ μόριόν των ἑλευθέραν καρβονυλικὴν ὁμάδα, διότι ἡ σύνθεσις τῶν ἀπλῶν σακχάρων γίνεται δι' ἀφαιρέσεως ὕδατος μεταξὺ τοῦ ἡμιακεταλικοῦ ὑδροξυλίου τοῦ ἑνός καὶ ἑνός ἀλκοολικοῦ ὑδροξυλίου τοῦ ἐπομένου, τοῦ ὁποίου ὁμοῦ τὸ ἡμιακεταλικόν ὑδροξύλιον, συνδέεται μὲ τὸ ἐπόμενον κ.ο.κ. Οὕτω δὲν παρέχουν ἀντιδράσεις προσθήκης οὔτε καὶ ἐμφανίζουσιν ἀναγωγικὰς ἰδιότητες.

4. Δὲν ζυμοῦνται ἀπ' εὐθείας παρὰ μόνον μετὰ τὴν φυραματικὴν διάσπασιν αὐτῶν εἰς τὰ ἀπλᾶ σάκχαρα, ἐκ τῶν ὁποίων συνίστανται.

12. Ἄμυλον : $(C_6H_{10}O_5)_n$

Προέλευσις καὶ σχηματισμός. Εὐρίσκεται εἰς ὄλα σχεδὸν τὰ φυτά.

Σχηματίζεται κατὰ τὴν ἀφομοίωσιν, ἐκ τοῦ CO_2 τῆς ἀτμοσφαιρας καὶ τοῦ ὕδατος, τῆ ἐπιπλέοντος τοῦ ἡλιακοῦ φωτός καὶ τῆς χλωροφύλλης :



Ἡ ἀνωτέρω σύνθεσις εἶναι ἓνα ἐξαιρετικῶς πολὺπλοκον χημικόν φαινόμενον, τοῦ ὁποίου ὁ μηχανισμός δὲν ἔχει διευκρινισθῆ πλήρως. Ἀποτελεῖ κατ' ἐξοχὴν ἐνδόθερμον

φαινόμενον, τὸ ὁποῖον καθίσταται δυνατόν, χάρις εἰς τὴν ἀπορρόφησιν τῆς ἐνεργείας, τοῦ ἡλιακοῦ φωτὸς ὑπὸ τῆς χλωροφύλλης, ἕνεκα τούτου δὲ ἐκλήθη **φωτοσύνθεσις**.

Τὸ σχηματιζόμενον ἄμυλον κυκλοφορεῖ ἐντὸς τοῦ φυτικοῦ ὄργανισμοῦ, μετατρέπομενον εἰς διαλυτοὺς ὕδατάνθρακας. Οὗτοι χρησιμοποιοῦνται ἀμέσως ὑπὸ τοῦ φυτοῦ διὰ λειτουργικοὺς σκοποὺς ἢ, ἐφ' ὅσον πλεονάζουν, μετατρέπονται ἐκ νέου εἰς ἄμυλον, τὸ ὁποῖον ἀποθηκεύεται, ὡς ἐφεδρική ὕλη, εἰς τὰ διάφορα μέρη τοῦ φυτοῦ (ρίζας, κονδύλους, σπέρματα κ. ἄ.). Ἰδιαιτέρως πλούσια εἰς ἄμυλον εἶναι τὰ γεώμηλα καὶ τὰ δημητριακά.

Τὸ ἀποτιθέμενον ἄμυλον ἔχει ὀργανωμένην ὕφην, εὐρισκόμενον εἰς τὰ διάφορα μέρη τοῦ φυτοῦ, ὑπὸ μορφήν **ἀμυλοκόκκων**. Οὗτοι διαφέρουν εἰς τὸ σχῆμα καὶ μέγεθος, οὕτω δὲ εἶναι δυνατὴ ἡ διαπίστωσις τῆς προελεύσεως τοῦ ἀμύλου μετὰ βοήθειαν μικροσκοπίου.

Παραλαβή. Ὡς πρώτη ὕλη διὰ τὴν παραλαβὴν τοῦ ἀμύλου χρησιμοποιοῦνται συνήθως τὰ γεώμηλα καὶ ὁ ἀραβόσιτος, δύναται ὅμως νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ οἰαδήποτε ἄλλη ἀμυλοῦχος πρώτη ὕλη.

Ἡ τεχνικὴ τῆς παραλαβῆς ποικίλλει ἀναλόγως τῆς χρησιμοποιουμένης πρώτης ὕλης καὶ εἰς γενικὰς γραμμάς περιλαμβάνει τὰ ἑξῆς :

Ἡ πρώτη ὕλη ἀλέθεται καὶ τρίβεται μετὰ ὕδωρ ἢ θερμαίνεται μετὰ ὕδωρ ὑπὸ πίεσιν. Οὕτω τὰ κύτταρα διαρρηγνύονται, ὁ δὲ λαμβανόμενος πολτός ἀπαλλάσσεται, μετὰ τὴν βοήθειαν κοσκίνων, τῶν πιτύρων, τῶν κυτταρικῶν μεμβρανῶν κλπ.

Ἐκ τοῦ λαμβανομένου αἰωρήματος, τὸ ἄμυλον, κατὰ μέγα μέρος, καθιζάνει ὡς εἰδικῶς βαρύτερον, ἐνῶ τὰ τελευταῖα μικρὰ ποσὰ αὐτοῦ παραλαμβάνονται διὰ φυγκεντρήσεως. Τὸ ληφθὲν ἄμυλον ξηραίνεται εἰς 30° C.

Σύστασις. Τὸ ὡς ἀνωτέρω λαμβανόμενον ἄμυλον δὲν εἶναι ὁμογενὲς σῶμα. Πλήν τοῦ ποικίλοντος ποσοῦ τῆς ὑγρασίας, περιέχει ἀκόμη καὶ μικρὰ ποσὰ φωσφορικοῦ ὀξέος, ἑστεροειδῶς ἠνωμένων καὶ ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο διάφορα συστατικά : τὴν **ἀμυλοζῆν** καὶ τὴν **ἀμυλοπηκτίνην**. Ἡ ἀμυλοπηκτίνη ἀποτελεῖ τὸ περίβλημα τῶν ἀμυλοκόκκων καὶ ἀντιπροσωπεύει τὰ 80% τῆς μάζης αὐτῶν, ἐνῶ ἡ ἀμυλοζῆ εἶναι τὰ ὑπόλοιπα 20% καὶ ἀποτελεῖ τὸ ἐσωτερικὸν τῆς μάζης τῶν ἀμυλοκόκκων.

Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί. Τὸ ἄμυλον εἶναι λευκὸν ἄμορφον σῶμα καὶ στερεῖται γλυκείας γεύσεως. Ἔχει πολὺ μέγαν, ἀλλὰ ὄχι ἀκριβῶς γνωστὸν, μοριακὸν βάρος. Ἐκ τῶν δύο συστατικῶν του, ἡ ἀμυλοπηκτίνη ἔχει πολὺ μεγαλύτερον Μ.Β. ἀπὸ τὴν ἀμυλοζῆν.

Τὸ ἄμυλον δὲν διαλύεται εἰς ψυχρὸν ὕδωρ. Διὰ παρατεταμένην ἐπίδρασιν ἀραιῶν ὀξέων ἐν ψυχρῷ, μετατρέπεται εἰς **διαλυτὸν ἄμυλον** τὸ ὁποῖον διαλύεται κολλειδῶς εἰς τὸ ὕδωρ. Μετὰ θερμὸν ὕδωρ διογκοῦται καὶ σχηματίζει ἰζώδη μάζαν, τὴν **ἀμυλόκολλαν**, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται ὡς συγκολλητικὴ ὕλη.

Ἀνίχνευσις. Δι' ἐπίδρασιν διαλύματος ἰωδίου καὶ ΚJ, τὸ ἄμυλον χρώννυται ἐντόνωξ κυανοῦν. Ἡ χροιά ἐξαφανίζεται κατὰ τὴν θέρμανσιν, διὰ νὰ ἀναφανῇ ἐκ νέου κατὰ τὴν ψύξιν. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη εἶναι λίαν εὐαίσθητος καὶ δύναται νὰ χρησιμευθῇ ὅσον διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ἀμύλου ὅσον καὶ τοῦ ἰωδίου.

Β' Χημικαί. Ἐκ τῶν χημικῶν ἰδιοτήτων τοῦ ἀμύλου, ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ ὑδρόλυσις αὐτοῦ.

Μετὰ τὴν **διαστάσιν**, τὸ φύραμα τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται εἰς τῆς βύνης (σελ. 65), τὸ ἄμυλον μετατρέπεται ποσοτικῶς εἰς **μαλτόζην**. Αὕτη τῇ ἐπίδρασει ἄλλου φυράματος τῆς μαλτάσης, μετατρέπεται ὁμοίως ποσοτικῶς εἰς **γλυκοζῆν**.



Σχ. 63. Ἀμυλόκοκκοι σίτου, ἀραβόσιτου καὶ γεωμήλων.

Διά θερμάνσεως του άμυλου με όξέα, λαμβάνεται άπ' εύθείας και πάλιν ποσοτικώς ή γλυκόζη. Έκ των προϊόντων της ύδρολύσεως, άποδεικνύεται ότι τό άμυλον είναι άνυδρϊτικόν παράγωγον της μαλτόζης και συνεπώς της γλυκόζης.

Ό άνθρώπινος όργανισμός περιέχει ένζυμα διασπώντα τό άμυλον, την **πτυαλίην** εις τόν σίελον και την **διαστάση** και **μαλτάση** εις τό έντερον.

Δι' επίδράσεως υπερθέρων ύδατιμών ή δια καταλλήλου ένζυματικής ύδρολύσεως, τό άμυλον μετατρέπεται εις **δεξτρίνας**. Αυται είναι σώματα ευδιάλυτα εις τό ύδωρ και άδιάλυτα εις την άλκοόλην. Τό όνομα αυτών όφείλεται εις τό γεγονός ότι τά διαλύματά των, στρέφουν τό επίπεδον του πεπολωμένου φωτός Ισχυρώς δεξιά.

Αναλόγως της χρώσεως την όποιον παρέχουν με Ιώδιον, ταξινομούνται εις **άμυλοδεξτρίνας** (κυανή χρώσις), **έρυθροδεξτρίνας** (έρυθρά χρώσις) και **άχροοδεξτρίνας** (ούδεμία χρώσις). Δεξτρίναι σχηματίζονται κατά τό κολλάρισμα των άσπρορούχων, κατά την επίχρησιν του έκκλιβανιζομένου άρτου με ύδωρ κλπ.

Χρήσεις. Αποτελεί μίαν άπό τās σπουδαιότερας θρεπτικās ύλας δια τόν άνθρωπον και τά ζώα. Χρησιμοποιείται επίσης δια την παρασκευήν γλυκόζης, ως πρώτη ύλη δια την παρασκευήν οίνοπνεύματος, εις την παρασκευήν ζύθου κ.ά. Εύρίσκει τέλος εφαρμογήν υπό την μορφήν της άμυλοκόλλης, ως συγκολλητική ύλη. Ως συγκολλητική ύλη χρησιμοποιούνται και αι δεξτρίναι.

13. Γλυκογόνον: (C₆H₁₀O₅)_n

Τό γλυκογόνον είναι ένας μη σακχαροειδής πολυσακχαρίτης και άποτελεί τόν άπόθετον υδατάνθρακα των ζωικών όργανισμών, όπως τό άμυλον των φυτικών. Λόγω της παρουσίας του εις τούς ζωικούς όργανισμούς και της αναλογίας, την όποιαν παρουσιάζει προς τό άμυλον, καλείται πολλάκις **ζωικόν άμυλον**.

Ανεύρισκεται κυρίως εις τό ήπαρ, έξ' ου και **ήπατάμυλον**, αλλά και εις τούς μυς. Σχηματίζεται έντός του όργανισμου άπό την d-γλυκόζη, προς την όποιαν ύδρολύεται τό άμυλον τό εισαγόμενον ως τροφή υπό τού όργανισμου.

Έντός των όργανισμών ύφίσταται ειδικήν ζύμωσιν, την καλουμένην γλυκόλυσιν, κατά την όποιαν μετατρέπεται άρχικώς μέν προς γλυκόζην και τελικώς προς γαλακτικόν όξύ, μέρος του όποιου καίεται παρέχον ένέργειαν εις τόν όργανισμόν, ένώ άλλο μέρος άνασυντίθεται προς γλυκογόνον.

Είναι λευκή άμορφος και άγευστος κόνις, διαλυομένη κολλοειδώς εις τό ύδωρ. Δι' ύδρολύσεως με όξέα παρέχει d-γλυκόζην και φυραματικώς άρχικώς μαλτόζην και τελικώς γλυκόζην. Με Ιώδιον χρώννυται καστανοΐωδες.

14. Ίνουλίνη: (C₆H₁₀O₅)_n

Η Ίνουλίνη είναι επίσης ένας μη σακχαροειδής πολυσακχαρίτης. Απαντάται εις τό φυτικόν βασιλείον ως άπόθετος υδατάνθραξ και κυρίως εις την οικόγένειαν των συνθέτων. Λαμβάνεται άπό τούς κονδύλους της ντάλιας ή άπό τās άγκινάρας.

Είναι λευκή άμορφος κόνις, κολλοειδώς ριαλυτή εις τό ύδωρ. Δ' ύδρολύσεως με όξέα ή φυράματα, παρέχει ποσοτικώς φρουκτόζην, της όποιας, ως άποδεικνύεται ούτω, άποτελεί άνυδρϊτικόν παράγωγον.

15. Κυτταρίνη: (C₆H₁₀O₅)_n

Η κυτταρίνη είναι ένας μη σακχαροειδής πολυσακχαρίτης, τό μόριον του όποιου άποτελείται άποκλειστικώς έκ μορίων d-γλυκόζης, της όποιας άποτελεί άνυδρϊτικόν παράγωγον.

Προέλευσις. Είναι ή περισσότερο διαδεδομένη εις την Φύσιν όργανική ένωσις. Αποτελεί τό κύριον συστατικόν των φυτικών κυττάρων. Καθαρά εύρίσκεται εις τά τοιχώματα νεαρών κυττάρων και κυρίως εις τόν βάμβακα, ένώ εις τά παλαιότερα κύτταρα συνοδεύεται υπό άλλων ουσιών, όπως ή **λιγνίνη**, σώμα άγνώστου συστά-

σεως, μη υπαγόμενον πάντως εις τούς ύδαάνθρακας. Ούτω, ή κυτταρίνη είναι ή κυριώτερα σκελετική ούσία τών φυτών και ό ρόλος της παραλληλίζεται πρós τόν ρόλον του έξ όστών σκελετού τών ζώων.

Ή έτησίως σχηματιζομένη ποσότης κυτταρίνης, ύπολογίζεται εις 25.000.000.000 τόν.

Παρασκευή. Πρós παρασκευήν καθαράς κυτταρίνης χρησιμοποιείται ό βάμβαξ. Ή παραλαβή της σπριζεται εις τό γεγονός ότι είναι άδιάλυτος εις όλα σχεδόν τά διαλυτικά μέσα. Ούτω, ό βάμβαξ ύποβάλλεται εις σειράν κατεργασιών πρós άπομάκρυνσιν τών διαφόρων προσμίξεων. Ή άπομάκρυνσις αύτη έπιτελείται δι' έκχυλίσεως με όργανικούς διαλύτες και διά κατεργασίας με άραιά διαλύματα άλκαλίων, ύπό πίεσιν, και με ύποχλωριώδη άλατα, όποτε μένει καθαρά κυτταρίνη.

ΑΙ μεγάλαί δμως ποσότητες τής κυτταρίνης, αί όποιαί χρησιμοποιούνται διά τήν κατασκευήν του χάρτου, τής τεχνητής μετάξης και άλλων σπουδαίων παραγώγων αύτης, λαμβάνονται από τό ξύλον.

Ίδιότητες. Α' Φυσικάί. Είναι λευκόν, άμορφον σώμα, χαρακτηριστικής ένώδους ύψης, μοριακού βάρους όχι άκριβώς γνωστού, αλλά μεγαλύτερου του άμύλου. Είναι άδιάλυτος εις όλους τούς όργανικούς και άνοργανους διαλύτες. Διαλύεται μόνον εις τό αντιδραστήριον Schweitzer (άμμωνιακόν διάλυμα $CuSO_4$), έκ του όποιου καταβυθίζεται και πάλιν διά προσθήκης όξέων.

Άνίχνυσις. Με διάλυμα ιωδίου χρώννυται καστανή, διακρινομένη ούτω του άμύλου και με διάλυμα ιωδίου εις $ZnCl_2$, και KJ , κυανή.

Β' Χημικάί. Ύδρολύεται διά θερμάνσεως με όξέα ή φυραματικώς, διά τών κυτταρών, παρέχουσα γλυκόζην. Ός ένδιάμεσον προϊόν τής ύδρολύσεως ταύτης άπεμώθη ό δισακχαρίτης **κελλοβιόζη**, ό όποιος είναι άνάλογος τής μαλτόζης, διαφέρων αύτης μόνον ως πρós τήν στερεοχημικήν δομήν. Ούτω, άποδεικνύεται ότι και ή κυτταρίνη είναι άνυδρϊτικόν παράγωγον τής γλυκόζης, όπως και τό άμυλον. Δέν έχει όμως διά τόν άνθρακον και πολλά ζώα, ούδεμίαν θρεπτικήν αξίαν, έξερχομένη: κατά μέγα μέρος αναλλοίωτος με τά περιτώματα, ένώ άλλο μέρος ύφίσταται φυραματικήν διάσπασιν εις τά έντερα μέχρι μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακος. Τά μηρυκαστικά, αντίθétως, χρησιμοποιούν τήν κυτταρίνην ως τροφήν, διότι διαθέτουν ένζυμα, τας κυτάσας, διασπώντα αύτην πρós σάκχαρα.

Δέν έμφανίζει βεβαίως άναγωγικάς ιδιότητας, ως μη διαθέτουσα έλευθεράν καρβονυλικήν ομάδα, όπως όλοι οι μη σακχαροειδείς πολυσακχαρίται, παρ' ότι έχει όμως τας αντιδράσεις τών άλκοολικών ύδροξυλίων, τά όποια περιέχει εις τό μέρος αύτης. Ή κυτταρίνη περιέχει τρία έλεύθερα ύδροξύλια ανά μόριον γλυκόζης, τών περιεχομένων εις τό μόριον αύτης. Τοúτο άποδίδεται ύπό του τύπου: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.

Ούτω, σχηματίζει έστερας, πολλοί τών όποιων, ως οι νιτρικοί και όξικοί, παρουσιάζουν σημαντικόν βιομηχανικόν ένδιαφέρον:

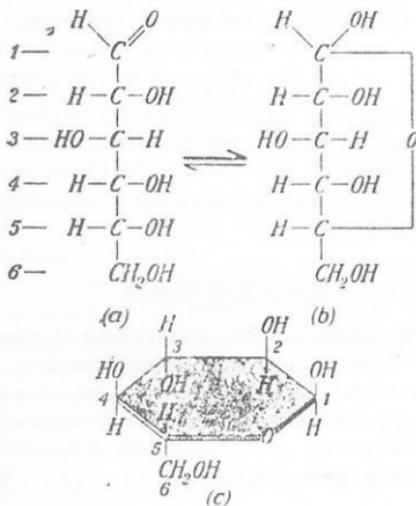


Δι' επιδράσεως όξέων ή άλκαλίων, λαμβάνονται ήλλοιωμένα κυτταρίνα, αί όποιαί δέν είναι ένιαία σώματα, αλλά μίγματα διαφόρων σωμάτων. Αί λαμβάνουσαι χώραν αντιδράσεις δέν είναι γνωσταί.

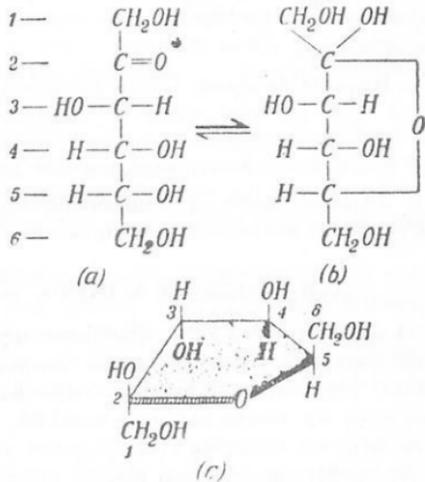
Άπό τας ήλλοιωμένας αύτας κυτταρίνας, σπουδαιοτέρα είναι ή **μερσερισμένη κυτταρίνη**, ή όποία λαμβάνεται κατά τήν επίδρασιν διαλυμάτων άλκαλίων. Αύτη πλεονεκτεί τής φυσικής κυτταρίνης κατά τήν λάμψιν και τήν δυνατότητα βαφής, ύστερ εις όμως ως πρós τήν άντοχήν. Ο **μερσερισμός** άποτελεί προεργασίαν τής βαφής τών βαμβακερών ειδών.

Χρήσεις. Χρησιμοποιείται ως τροφή τών μηρυκαστικών, ως καύσιμος και οικοδομική ύλη (ξύλον), ως ή κυριώτερα ύφαντική πρώτη ύλη (βάμβαξ, λίνον) και ως πρώτη ύλη διά τήν παρασκευήν του χάρτου, τεχνητής μετάξης, έκρηκτικόν και πλαστικόν ύλών κ.ά.

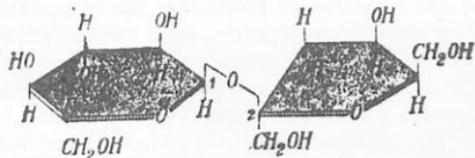
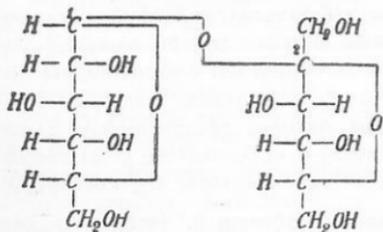
ΚΥΚΛΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΤΩΝ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ



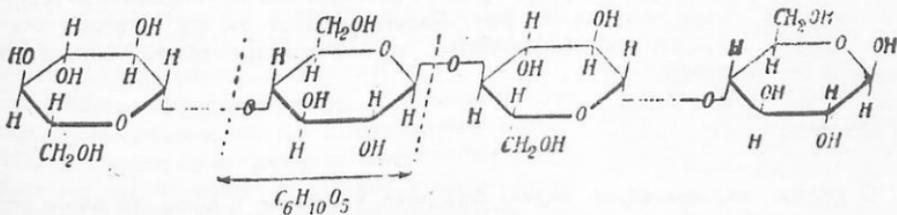
Σχ. 64. Ίσορροπία μεταξύ άκύνκλου (α) και κυκλικής μορφής (β) του μορίου της d-γλυκόζης. Ο τύπος (c) αποδίδει άκριβέστερον την κυκλικήν σύνταξιν του μορίου (δακτύλιος πυρανόζης).



Σχ. 65. Ίσορροπία μεταξύ άκύνκλου (α) και κυκλικής μορφής (β) του μορίου της d φρουκτόζης. Ο τύπος (c) αποδίδει άκριβέστερον την κυκλικήν σύνταξιν του μορίου (δακτύλιος φουρανόζης).



Σχ. 66. Το μόριον του καλαμσοσακχάρου. Ο δεξιός εύρισκίμος κυκλικός τύπος αποδίδει άκριβέστερον την κυκλικήν σύνταξιν των μορίων της γλυκόζης και φρουκτόζης, τα όποια συνιστούν το μόριον του καλαμσοσακχάρου.



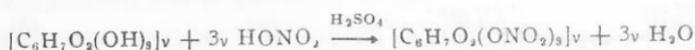
Σχ. 67. Έν τμήμα του μορίου της κυτταρίνης, το όποιον προκύπτει διά ζύμησης πολλών μορίων d-γλυκοπυρανόζης.

16. Έστερες της κυτταρίνης

Ός ανεφέρθη, ή κυτταρίνη, ως άνυδρικόνη παράγωγον τής γλυκόζης, έξακολουθεί νά περιέχη εις τό μόριόν της άλκοολικά ύδροξύλια, τά όποία είναι δυνατόν νά έστεροποιηθούν. Έκ τών έστερων τής κυτταρίνης, ιδιαίτερον ένδιαφέρον παρουσιάζουν οι νιτρικοί και οι όξικοί.

1. Νιτρικοί έστερες. Ούτοι λαμβάνονται δι' επίδράσεως μίγματος νιτρικού και θεικου όξέος επί άπολιπανθέντος βάμβακος. Άναλόγως τών συνθηκών τής επίδράσεως τών όξέων, λαμβάνονται προϊόντα, περιέχοντα όλιγωτέρας ή περισσοτέρας—μέχρι τριών τό πολύ—νιτροομάδας ανά ρίζαν γλυκόζης.

Α' Νιτροκυτταρίνη ή βαμβυκοπυρίτης καλούνται τά περισσότερον νιτωμένα παράγωγα τής κυτταρίνης (τρινιτροεστήρ τής κυτταρίνης) :



Η νιτροκυτταρίνη είναι άδιάλυτος εις τήν άλκοόλην και τόν αιθέρα, εύδιάλυτος εις τήν άκετόνην και είναι σώμα έκρηκτικό. Μόνη ή μετά τής νιτρογλυκερίνης, άποτελεί τήν βάση τών **άκάπνων πυριτίδων**, αί όποία καλούνται εύτω διότι, άντιθέτως πρós τήν κοινήν (μαύρην) πυρίτιδα, δέν άφήνουν σπινθηρόν ύπόλειμμα ή καπνόν.

Αί άκαπνοι πυρίτιδες είναι μίγματα νιτροκυτταρίνης, νιτρογλυκερίνης, ξυλαλεύρου ως συνδετικής ύλης και μικρού ποσού νιτρικών άλάτων (σελ. 69).

Β' Κολλωδιοβάμβαξ καλείται ή μερικώς νιτωμένη κυτταρίνη. Όμοιάζει με τόν βάμβακα και δέν έχει έκρηκτικές ιδιότητες. Διαλύεται εις μίγμα αιθέρος και άλκοόλης και δίδει παχύρρευστον διάλυμα, τό όποιον ονομάζεται **κολλώδιον**.

Τούτο εύρίσκει έφαρμογήν εις τά έργαστήρια διά τήν έπίτευξιν στεγανότητος και εις τήν Ιατρικήν διά τήν κάλυψιν μικρών πληγών, διότι, κατά τήν έξάτμισιν του διαλυτικού μέσου, παραμένει διαφανές στεγανόν ύμένιον έκ κολλωδιοβάμβακος.

Κυρίως όμως χρησιμοποιείται διά τήν παρασκευήν του **κελλουοίτου**. Ούτος παρασκευάζεται διά διαλύσεως κολλωδιοβάμβακος, εις άλκοολικόνη διάλυμα καμφουρένης και άποτελεί τό πρότυπον τών θερμοπλαστικών ύλικών, δηλαδή ύλικών δυναμένων νά λάβουν τό έπιθυμητόν σχήμα (μόρφωσι) έν θερμώ και ύπό πίεσιν, εις καταλλήλους τύπους (καλούπια). Χρησιμοποιείται διά τήν κατασκευήν διαφόρων άντικειμένων κοινής χρήσεως (κτέναι, κομβία, παιγνίδια, σφαίρα σφαιριστηρίων, φωτογραφικά και κινηματογραφικά ταινία κλπ.). Έπειδή ό κελλουοίτης είναι εύανάφλεκτος, σήμεραν χρησιμοποιούνται, άντ' αυτού, οι όξικοί έστερες τής κυτταρίνης.

2. Όξικοί έστερες (άκετυλοκυτταρίναι). Παρασκευάζονται δι' επίδράσεως όξικού άνυδρίτου επί κυτταρίνης. Άναλόγως του άριθμού τών περιεχομένων άκετυλομάδων, παρουσιάζουν διάφορον διαλυτότητα. Τά προϊόντα, τά περιέχοντα περισσότερας άκετυλομάδας (περίπου τρείς ανά μόριον γλυκόζης), διαλύονται εις χλωροφόρμιον, ένώ τά περιέχοντα όλιγωτέρας εις άκετόνην.

Οι όξικοί έστερες τής κυτταρίνης χρησιμοποιούνται διά τήν παρασκευήν τεχνητής μετάξης, κινηματογραφικών και φωτογραφικών ταινιών, ως και διαφόρων πλαστικών ύλων, του τύπου του κελλουοίτου, αί όποία έχουν τό πλεονέκτημα ότι αναφλέγονται δυσκόλως.

18. Χάρτης

Ό χάρτης παρεσκευάζετο άλλοτε από ράκη βάμβακος ή λίνου, τά όποία σήμεραν χρησιμοποιούνται μόνον διά τήν παρασκευήν χάρτου πολυτελείας. Ός πρώτη ύλη διά τήν παρασκευήν χάρτου χρησιμοποιείται σήμεραν τό ξυλόνη, ιδίως τών κωνοφόρων και τό άχυρον.

Πρώτον στάδιον κατασκευής χάρτου είναι η παρασκευή της χαρτομάζης. Ο κατώτερος ποιότητας χάρτης παρασκευάζεται εκ της καλουμένης «μηχανικής χαρτομάζης», ήτις παρασκευάζεται δια τριβής άποφλοιωμένων κορμών δένδρων, οι οποίοι, εις κατάλληλα μηχανήματα, μεταβάλλονται, τῇ προσθήκῃ ὕδατος, εις πολτόν.

Ἄνωτέρα ποιότης πολτοῦ ἐπιτυγχάνεται διὰ τῆς ἀπομονώσεως τῆς κυτταρίνης ἐκ τῶν ἄλλων συστατικῶν τοῦ ξύλου (λιγνίνη, ρητινώδεις ὕλαι κλπ.). Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ κατεργασίας τοῦ ξύλου ἐν θερμῷ καὶ ὑπὸ πίεσιν μὲ θειῶδες ἀσβέστιον. Εἰς τὸ ἄχυρον ἢ κατεργασία γίνεται μὲ καυστικὸν νάτριον.

Τὸ δεύτερον στάδιον τῆς βιομηχανικῆς κατασκευῆς χάρτου, περιλαμβάνει τὴν μετατροπὴν τῆς χαρτομάζης εις χάρτην. Κατ' αὐτὴν ἡ λαμβανομένη κατὰ τὸ προηγούμενον στάδιον, ὄχι τελείως καθαρὰ κυτταρίνη, λευκαίνεται καὶ διὰ συμπίεσεως, ὑπὸ μορφὴν ὕδατικοῦ πολτοῦ, μεταξὺ ἀντιθέτως περιστρεφόμενων τυμπάνων, μετατρέπεται εις χάρτην.

Ὁ οὗτω λαμβανόμενος χάρτης εἶναι πορώδης, ὅπως ὁ διηθητικὸς χάρτης καὶ τὸ στυπόχαρτον. Ἐξ αὐτοῦ λαμβάνεται ὁ συνήθης χάρτης, διὰ προσθήκης διαφόρων ἐπιβαρυντικῶν ὕλων, ὅπως ὁ καολίνης, τὸ θεικὸν βάριον, τὸ κολοφώνιον κ.ἄ.

Ὁ **περγαμηνὸς χάρτης**, ὁ ὁποῖος ὁμοιάζει μὲ περγαμνὴν καὶ εἶναι ἀδιάβροχος, λαμβάνεται διὰ στιγμιαίας ἐμβαπτίσεως ἀκολλαρίστου χάρτου εις πυκνὸν θεικὸν ὀξύ καὶ ἐκπλύσεως μὲ ὕδωρ.

19. Τεχνητὴ μέταξα (ραγιόν)

Ἡ τεχνητὴ ἢ φυτικὴ μέταξα (rayon) εἶναι ἡ πρώτη τεχνητὴ ὕφαντικὴ ὕλη. Ἡ παρασκευὴ τῆς στηρίζεται εἰς τὸν σχηματισμὸν παχυρρεῦστων διαλυμάτων τῆς κυτταρίνης καὶ τὴν διαβίβασιν αὐτῶν ὑπὸ πίεσιν, διὰ δίσκων μὲ πολλὰς μικρὰς ὀπὰς, εἰς τὸν ἀέρα ἢ κατάλληλα διαλυτικὰ μέσα. Ἐν συνεχείᾳ, δι' ἐξατμίσεως ἢ καταστροφῆς τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, λαμβάνεται ἡ κυτταρίνη, ὑπὸ μορφὴν ἡλλοιωμένης κυτταρίνης, ἢ τὰ παράγωγά της, ἐκ νέου ὑπὸ στερεάν μορφῆν.

Παλαιότερον ἐφηρμόζοντο ἡ μέθοδος Chardonnet καὶ ἡ μέθοδος χαλκαμωνίας. Κατὰ τὴν πρώτην ἐξ αὐτῶν, μερικῶς νιτρωμένη κυτταρίνη (κολλωδιοβάμβαξ) διαλύεται εἰς μίγμα ἄλκοολης καὶ αἰθέρος (1 : 2) καὶ τὸ διάλυμα πιέζεται διὰ διατρήτων πλακῶν. Ἡ λαμβανομένη ἰς ἀπονιτροῦται διὰ κατεργασίας εἰς κατάλληλα διαλύματα.

Κατὰ τὴν δευτέραν μέθοσον ἡ κυτταρίνη διαλύεται εἰς τὸ ἀντιδραστήριον Schweitzer καὶ πιέζεται ἐντὸς ὀξίνου λουτροῦ.

Σήμερον, διὰ τὴν κατασκευὴν τεχνητῆς μετάξης χρησιμοποιοῦνται ἀποκλειστικῶς, αἱ κάτωθι δύο μέθοδοι :

α) Μέθοδος βισκόζης. Κατ' αὐτὴν ἡ κυτταρίνη κατεργάζεται μὲ ἄλκαλι καὶ διθειάνθρακα (CS₂). Ἡ λαμβανομένη μάζα κατὰ τὴν παραμονὴν της, ἣτις καλεῖται «ὠρίμανσις», μετατρέπεται εἰς ἰξώδη τοιαύτην, ἡ ὁποία καλεῖται **βισκόζη**, (ἐκ τοῦ viscus = γλοιώδης). Ἡ βισκόζη, πιεζομένη διὰ διατρήτων πλακῶν εἰς ὀξινὸν λουτρόν, στερεοποιεῖται.

β) Μέθοδος ὀξικῆς κυτταρίνης. Κατ' αὐτὴν ἡ κυτταρίνη μετατρέπεται εἰς τὸν ὀξικὸν ἐστέρα αὐτῆς. Ἡ λαμβανομένη ὀξικὴ κυτταρίνη διαλύεται εἰς μίγμα ἀκετόνης καὶ ἄλκοολης (4 : 1) καὶ πιέζεται ἐντὸς προθερμαθέντος ἀέρος, ὅποτε ἐξατμιζομένου τοῦ διαλύτου λαμβάνεται ἡ τεχνητὴ μέταξα. Αὕτη διαφέρει τῶν λαμβανομένων κατὰ τὰς ἄλλας μεθόδους, διότι δὲν ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀναγεννηθεῖσαν ἡλλοιωμένην κυτταρίνην, ἀλλὰ ἀπὸ τοὺς ὀξικοὺς ἐστέρας αὐτῆς.



Σχ. 68. Βισκόζη.

Ἡ τεχνητὴ μέταξα ὁμοιάζει πρὸς τὴν φυσικὴν εἰς τὴν λάμπιν, τὴν στυλινότητα, τὴν ἱκανότητα βαφῆς καὶ τὴν ἐν γένει ἐξωτερικὴν ἐμφάνισιν. Ἀπὸ ἀπόψεως χημικῆς συστάσεως, ἀντιθέτως, ἡ τεχνητὴ μέταξα, ἡ ὁποία εἶναι ὕδατάνθραξ, διαφέρει τελείως τῆς φυσικῆς μετάξης, ἡ ὁποία εἶναι πρωτεΐνη. Ἡ πρόχειρος διάκρισις μεταξύ φυσικῆς καὶ τεχνητῆς μετάξης, στηρίζεται εἰς τὴν διαλυτότητα τῆς πρώτης εἰς ἀλκάλια, ἐνῶ ἡ δευτέρα, ὡς κυτταρίνη, παραμένει ἀδιάλυτος.

Ἡ τεχνητὴ μέταξα χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ὕφανσιν διαφόρων ὕφασμάτων, εἴτε μόνη εἴτε ἐν ἀναμίξει μὲ φυσικὴν τοιαύτην ἢ μὲ βάμβακα.

20. Κελλοφάνη

Ἡ κελλοφάνη (cellofane) εἶναι διαφανὴ φύλλα, χρωματισμένα ἢ μὴ, χρησιμοποιούμενα διὰ τὴν συσκευασίαν τροφίμων, καλλυντικῶν καὶ διαφόρων εἰδῶν κοινῆς χρήσεως.

Κατασκευάζεται διὰ πίεσεως τῶν διαλυμάτων, τῶν χρησιμοποιουμένων διὰ τὴν παρασκευὴν τεχνητῆς μετάξης μέσῳ λεπτῆς σχισμῆς ἐντὸς καταλλήλου λουτροῦ.

21. Τεχνητὸν ἔριον

ὑπὸ τὸ ὄνομα **τεχνητὸν ἔριον** φέρονται διάφορα προϊόντα δυνάμενα νὰ ἀντικαταστήσουν τὸ φυσικὸν ἔριον. Ἐν τοιοῦτον προϊόν εἶναι καὶ ἡ **λανιτάλη**, ἡ ὁποία λαμβάνεται ἀπὸ καζεΐνην καὶ φορμαλδεϋδην.

Ἀνάλογα προϊόντα παρασκευάζονται μὲ βάσιν τὴν κυτταρίνην καὶ ὀνομάζονται **τσελβὸλ** (zellwolle). Τοῦτο εἶναι τεχνητὴ μέταξα, ἡ ὁποία ἐκόπτεται εἰς μικρὰ τεμῶνια καὶ ἐνηματοποιεῖται κατὰ τὸν συνήθη τρόπον νηματοποιήσεως τοῦ ἐρίου. Χημικῶς, ὡς ὕδατάνθραξ, οὐδεμίαν σχέσιν ἔχει πρὸς τὸ φυσικὸν ἔριον, τὸ ὁποῖον εἶναι φύσεως πρωτεϊνικῆς, ὅπως καὶ ἡ λανιτάλη.

Διὰ τὸ εἶδος αὐτὸ τοῦ τεχνητοῦ ἐρίου, τὸ τσελβὸλ, ἔχει προταθῆ ἐν Ἑλλάδι ὁ ὄρος **τολύπη**.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

97. Νὰ εὑρεθῆ ὁ ὄγκος τοῦ ἐκλυομένου CO_2 καὶ τὸ βάρος τῆς σχηματιζομένης ἀλκοόλης κατὰ τὴν ζύμωσιν διαλύματος, περιέχοντος 500 gr γλυκόζης.

(Ἄπ. 255,5 gr - 124,4 lt)

98. Νὰ εὑρεθῆ ἡ ποσότης τῆς ἀπαιτουμένης σταφίδος, διὰ τὴν παρασκευὴν 1 ltr Kgr καθαρῆς ἀλκοόλης. Δίδεται ὅτι ἡ περιεκτικότης τῆς σταφίδος εἰς γλυκόζην καὶ φρουκτόζην εἶναι 62,1 %.

(Ἄπ. 472,5 Kgr)

99. Πόσα λίτρα ἀλκοόλης 50° εἶναι δυνατόν νὰ ληφθῶν ἐκ 400 Kgr μελάσης, περιεκτικότητος 45 % εἰς καλαμοσάχαρον;

(Ἄπ. 242,7 lt)

100. Ὑδρολύομεν διὰ θερμάνσεως μὲ ἀραιὸν H_2SO_4 2 gr σακχαρόζης καὶ 0,5 gr ἀμύλου. Ζητεῖται ἡ γωνία στρεφῆς τοῦ ἐπιπέδου τοῦ πεπολωμένου φωτός εἰς σακχαρομετρικούς βαθμούς, ἡ προκαλουμένη ὑπὸ τῶν προϊόντων τῆς ὑδρολύσεως. Δίδεται ὅτι δι' ἕκαστον σακχαρομετρικὸν βαθμὸν ἀπαιτοῦνται 0,2052 gr γλυκόζης καὶ 0,117 gr φρουκτόζης.

(Ἄπ. 1,14° πρὸς τὰ ἀριστερά)

101. 17,1 gr καλαμοσακχάρου παρέχουν διὰ θερμάνσεως ἀπουσία ἀέρος 9,9 gr ὕδατων καὶ 7,2 gr ἄνθρακος. Ἄφ' ἐτέρου, διάλυμα 10 gr καλαμοσακχάρου εἰς 1 lt διαλύματος ἔχει ὀσμωτικὴν πίεσιν 497,4 mmHg εἰς 0°C. Νὰ εὑρεθῆ ὁ μοριακὸς τύπος τοῦ καλαμοσακχάρου

(Ἄπ. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)

102. Πόσα gr γλυκόζης λαμβάνονται κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν 80 gr ἀμύλου;

(Ἄπ. 88,8 gr)

ΠΡΩΤΕΪΝΑΙ

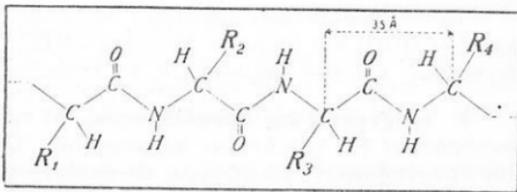
Αἱ πρωτεΐναι ἢ λευκώματα εἶναι ἀζωτοῦχοι ὀργανικαὶ ἐνώσεις, μεγάλου μοριακοῦ βάρους, αἱ ὁποῖαι δι' ὑδρολύσεως, παρέχουν ἀποκλειστικῶς ἢ κυρίως μίγματα ἀμινοξέων.

Εἶναι λίαν διαδεδομένοι εἰς τὰ ζῶα καὶ τὰ φυτά, ἀποτελοῦσαι τὸ κύριον συστατικὸν τοῦ πρωτοπλάσματος τῶν κυττάρων. Μετὰ τῶν λιπῶν καὶ τῶν ὑδατανθράκων, ἀποτελοῦν τὰς τρεῖς θεμελιώδεις τάξεις θρεπτικῶν ὑλῶν, αἱ ὁποῖαι εἶναι ἀπαραίτητοι διὰ τὴν συντήρησιν τοῦ ζωικοῦ ὀργανισμοῦ.

Τὸ ὄνομα π ρ ω τ ε ῖ ν α ἰ ὀφείλεται εἰς τὴν πρωταρχικὴν σημασίαν, τὴν ὁποίαν ἔχουν ὡς συστατικὰ τοῦ πρωτοπλάσματος, ἐνῶ τὸ ὄνομα λ ε υ κ ῶ μ α τ α εἰς τὴν ὑπόλευκον χροιάν τῶν περισσώτερων ἐξ αὐτῶν.

1. Σύστασις καὶ σύνταξις. Ὅλαι αἱ πρωτεΐναι περιέχουν ἄνθρακα, ὑδρογόνον, ὀξυγόνον καὶ ἀζωτον, πολλοὶ δὲ ἐξ αὐτῶν θεῖον, φωσφόρον, σίδηρον κ.ἄ. στοιχεῖα.

Ἀποτελοῦνται ἀποκλειστικῶς ἢ κατὰ κύριον λόγον ἀπὸ α-ἀμινοξέα, τὰ ὁποῖα συνδέονται μεταξύ τῶν διὰ τοῦ καλουμένου **πεπτιδικοῦ δεσμοῦ**. Οὕτω καλεῖται ὁ δεσμός, ὁ ὁποῖος δημιουργεῖται δι' ἀφαιρέσεως ὕδατος, μεταξύ τῆς καρβοξυλομάδος τοῦ ἐνός καὶ τῆς ἀμινομάδος ἐτέρου ἀμινοξέος, ὅποτε ὁ ἄνθραξ τῆς καρβοξυλομάδος συνδέεται μὲ τὸ ἀζωτον τῆς



Σχ. 69. Πολυπεπτιδικὴ ἄλυσιν.

ἀμινομάδος. Ἡ καρβοξυλομάς τοῦ δευτέρου ἀμινοξέος συνδέεται καθ' ὅμοιον τρόπον μὲ τὴν ἀμινομάδα ἐτέρου κ.ο.κ., σχηματιζομένης οὕτω τῆς πολυπεπτιδικῆς ἀλύσεως, ἢ ὁποῖα ἀποτελεῖ τὸ μόριον τῶν πρωτεΐνων (σχ. 69).

Δι' ὑδρολύσεως τῶν πρωτεΐνῶν ἐλήφθησαν 30 περίπου ἀμινοξέα (σελ. 93). Αἱ διάφοροι πρωτεΐναι διαφέρουν μεταξύ τῶν ὡς πρὸς τὸ εἶδος καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀμινοξέων, ὡς καὶ τὴν σειρὰν μὲ τὴν ὁποίαν συνδέονται ταῦτα εἰς τὴν πολυπεπτιδικὴν ἄλυσιν. Οὕτω, ὁ ἀριθμὸς τῶν δυνατῶν ἰσομερῶν εἶναι ἀπεριόριστος καὶ ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ τῶν διαφόρων λευκωμάτων, μὲ τὰ σημερινὰ δεδομένα τῆς ἐπιστήμης, ἀνέφικτος. Ἐχει ἐπιτευχθῆ ὁμως ἡ σύνθεσις ἀπλῶν πολυπεπτιδίων μικροῦ μοριακοῦ βάρους ὑπὸ τοῦ E. Fischer.

2. Ταξινομήσις. Αἱ πρωτεΐναι ταξινομοῦνται, ἀναλόγως τῶν προϊόντων τὰ ὁποῖα παρέχουν δι' ὑδρολύσεως, εἰς δύο μεγάλας τάξεις :

α) **Ἀπλάϊ πρωτεΐναι ἢ κυρίως πρωτεΐναι** καλοῦνται ἐκεῖναι αἱ ὁποῖαι δι' ὑδρολύσεως παρέχουν ἀποκλειστικῶς ἀμινοξέα. Ἡ περαιτέρω ταξινομήσις αὐτῶν, ἐλλείψει ἀκριβῶν δεδομένων ἐπὶ τῆς χημικῆς τῶν συντάξεως, βασιζέται εἰς τὴν διαφορὰν διαλυτότητος, τὴν ὁποίαν παρουσιάζουν, ὡς καὶ τὴν παρουσίαν ἢ μὴ ὀρισμένων ἀμινοξέων, ἐντὸς τοῦ μορίου αὐτῶν. Αἱ σπουδαιότεραι ἐξ αὐτῶν εἶναι αἱ **ἀλβουμίνας**, αἱ **σφαιρίνας** (γλοβουλίνας), αἱ **γλουτελίνας**, αἱ **σκληροπρωτεΐναι**, αἱ **ἰστόνας** καὶ αἱ **πρωταμίνας**.

β) **Πρωτεΐδια ἢ σύνθετοι πρωτεΐναι** καλοῦνται ἐκεῖναι, αἱ ὁποῖαι δι' ὑδρολύσεως παρέχουν πλὴν τῶν ἀμινοξέων καὶ ἄλλα προϊόντα : χρωστικὰς, σάκχαρα, νουκλεϊνικὰ ὀξέα, φωσφορικὸν ὀξύ κλπ., τὰ ὁποῖα εὐρίσκοντο ἠνωμένα ἐντὸς τοῦ μορίου πρωτεΐδιων καὶ ἀποτελοῦν τὴν καλουμένην **προσθετικὴν ὁμάδα** αὐτῶν. Ἡ περαιτέρω

ταξινόμησις των πρωτεΐδιων στηρίζεται επί της φύσεως της προσθετικής ομάδος. Τα σπουδαιότερα εκ των πρωτεΐδιων είναι τα **φωσφοροπρωτεΐδια**, τα **νουκλεοπρωτεΐδια**, τα **χρωμοπρωτεΐδια** και τα **γλυκοπρωτεΐδια**.

3. Ίδιότητες. Α' Φυσικά. Αι πρωτεΐναι είναι σώματα στερεά. Αι πλείοται είναι σώματα άμορφα, πολλὰ όμως έξ αυτών καταρθώθη νά παρασκευασθουν εις κρυσταλλικήν κατάστασιν. Το μοριακόν βάρος των πρωτεΐνων, μη ακριβώς γνωστόν, κυμαίνεται μεταξύ 20.000 και 20.000.000.

Η διαλυτότης αυτών κυμαίνεται από της τελείας αδιαλυτότητος μέχρι του εύδαλτου. Πάντως τα διαλύματα αυτών είναι κολλοειδή. Κατά την θέρμανσιν των διαλυμάτων των, άλλα εις αυτών πήγνυνται (λευκωμα ώου) και άλλα όχι (καζεΐνη γάλακτος). Έκ των διαλυμάτων των καθιζάνουν (κροκιδωσις ή θρόμβωσις) διά προσθήκης όξέων ή αλάτων βαρέων μετάλλων.

Τα λευκώματα, διά θερμάνσεως, διασπώνται ή άλλοιούνται, χωρίς νά τακοϋν.

Β' Χημικά. Ύδρολύονται, παρέχοντα μίγμα αμινοξέων. Η ύδρολύσις επιτυγχάνεται διά θερμάνσεως με όξέα ή τη επιδράσει των πρωτεολυτικών ένζύμων (πρωτεάσαι), τα όποια είναι εύρέως διαδεδομένα εις την Φύσιν. Ο άνθρωπος οργανισμός διαθέτει τοιαύτα φυράματα, την **πεψίνη** εις τον στόμαχον και την **θρεψίνη** και **έρεψίνη** εις τό έντερον.

Έχουν άμφολυτικόν χαρακτήρα λόγω της παρουσίας εις τό μόριον αυτών όξίνων ($-COOH$) και βασικών ομάδων ($-NH_2$), προερχομένων εκ των δικαρβονικών αμινοξέων, και των διαμινοξέων, τα όποια περιέχουν.

4. Άνιχνευσις και προσδιορισμός. Αι πρωτεΐναι παρέχουν σειράν χρωστικών αντιδράσεων διά των οποίων άνιχνεύονται. Ο προσδιορισμός αυτών στηρίζεται εις τον προσδιορισμόν του άζώτου, τό όποιον περιέχουν, διά της μεθόδου Kjeldahl (σελ. 11) και πολλαπλασιασμού του εύρεθέντος ποσού επί 6,25, διότι ή μέση περιεκτικότητα των διαφόρων πρωτεΐνων εις άζωτον είναι 16% ($6,25=100/16$).

5. Βιολογική σημασία. Έντός του ζωικού οργανισμού χρησιμοποιούνται, κατά κύριον λόγον, διά την αναπλήρωσιν των φθειρομένων συστατικών αυτού. Από της άπόψεως ταύτης τα ζωικά λευκώματα είναι άσυγκρίτως σπουδαιότερα από τα φυτικά. Τα φυτά συνθέτουν τα λευκώματα από άνοργάνους πρώτας ύλας, ενώ τα ζώα δέν έχουν την Ικανότητα αυτήν. Τάς άπαιτουμένας πρωτεΐνας συνθέτουν έντός του οργανισμού των έξ αμινοξέων, τα όποια είτε συνθέτουν έξ άλλων οργανικών ενώσεων, είτε λαμβάνουν εκ του εισαγομένου διά της τροφής λευκώματος.

Από τα ζωικά τρόφιμα, αι κυριώτεροι πηγαί λευκώματος είναι τό κρέας, τό γάλα και τα έξ αυτού παρασκευάσματα, από τα φυτικά δέ τα όσπρια και τα δημητριακά.

6. Βιομηχανικά έφαρμογαι. Ίδιαίτερον βιομηχανικόν ένδιαφέρον έμφανίζει ή κυρία πρωτεΐνη του γάλακτος, ή **καζεΐνη**, ή όποια άνήκει εις τα φωσφοροπρωτεΐδια. Λαμβάνεται από άποβουτυρωθέν γάλα και χρησιμοποιείται ως συγκολλητική ύλη εις την ξυλουργικήν (ψυχρά κόλλα).

Από καζεΐνην και φορμαλδευδην λαμβάνεται ό **γαλάλιθος**, σπουδαία πλαστική ύλη, ή όποια χρωματίζεται εύκόλως και καλώς και χρησιμοποιείται διά την κατασκευήν κομβίων και άλλων άντικειμένων κοινής χρήσεως.

Η **λανιτάλη** λαμβάνεται όμοίως από καζεΐνην και φορμαλδευδην και χρησιμοποιείται ως τεχνητόν έριον (σελ. 124). Προς τουτο άλκαλικόν διάλυμα καζεΐνης συμπιέζεται έντός όξίνου λουτρού και ή στερεοποιημένη καζεΐνη σκληρύνεται με την επίδρασιν φορμόλης. Η λανιτάλη, από χημικής άπόψεως, όμοιάζει με τό τεχνητόν έριον, διότι και τα δύο είναι πρωτεϊνικής φύσεως, ύστερεί όμως τούτου ως προς την άντοχήν και τάς μηχανικές ιδιότητας.

ΚΥΚΛΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Α'

ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΚΥΚΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

1. Περί κυκλικῶν ἐνώσεων. Ἀλεικυκλικαὶ καὶ ἀρωματικαὶ ἐνώσεις

Κυκλικαὶ ἐνώσεις καλοῦνται αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι περιέχουν εἰς τὸ μῦριόν των κλειστὴν ἄλυσιν (**δακτύλιον**). Εἰς τὴν κλειστὴν ἄλυσιν, ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα τὴν ἀποτελοῦν, κυμαίνεται ἀπὸ 3·30. Αἱ περισσότεραι ὁμῶς καὶ σπουδαιότεραι κυκλικαὶ ἐνώσεις περιέχουν πενταμελεῖς ἢ ἑξαμελεῖς δακτύλιους.

Αἱ κυκλικαὶ ἐνώσεις διακρίνονται εἰς **ισοκυκλικάς**, ὁ δακτύλιος τῶν ὁποίων ἀποτελεῖται μόνον ἀπὸ ἄτομα ἄνθρακος, καὶ εἰς **ἑτεροκυκλικάς**, ὁ δακτύλιος τῶν ὁποίων περιέχει καὶ ἄλλα στοιχεῖα πλὴν τοῦ ἄνθρακος, καλούμενα ἑτεροάτομα. Αἱ ἑτεροκυκλικαὶ ἐνώσεις ἀποτελοῦν τὸ πολυπληθέστερον τμήμα τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

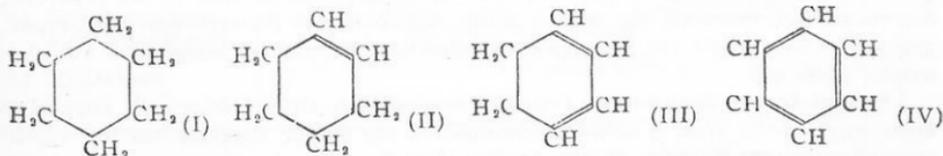
Αἱ **ισοκυκλικαὶ ἐνώσεις** διακρίνονται εἰς **ἀλεικυκλικὰς** καὶ **ἀρωματικὰς**.

Α' Ἀλεικυκλικαὶ ἐνώσεις

Ἀλεικυκλικαὶ ἐνώσεις καλοῦνται ὅσαι αἱ μὴ ἀρωματικαὶ **ισοκυκλικαὶ ἐνώσεις**. Αὗται παρουσιάζουν ἄξιοσημείωτον ἀναλογίαν μὲ ἀντιστοιχοῦς ἀκύκλους ἐνώσεις, ἐξ οὗ καὶ τὸ ὄνομα αὐτῶν (**ἀλεικυκλικαὶ-κυκλικαὶ**).

Ἡ τοιαύτη ἀναλογία περιλαμβάνει τόσον μεθόδους παρασκευῆς ὅσον καὶ ἰδιότητας, φυσικὰς καὶ χημικὰς. Ἡ ἀναλογία ἐπεκτείνεται καὶ εἰς τὸν τρόπον ὀνομασίας αὐτῶν. Οὕτω, ὀνομάζονται διὰ τοῦ ὀνόματος τῆς ἀντιστοιχοῦ ἀκύκλου ἐνώσεως, προτασομένης τῆς λέξεως **κύκλος**.

Π.χ. κυκλικὸς κεκορεσμένος ὕδρογονάνθραξ, μὲ ἕξ ἄτομα ἄνθρακος, ὀνομάζεται **κυκλοεξάνιον** (I) καὶ ἔχει τὰς αὐτὰς ἰδιότητας μὲ τὸ ἑξάνιον. Κυκλικὸς ὕδρογονάνθραξ, μὲ ἕξ ἄτομα ἄνθρακος καὶ ἕνα διπλοῦν δεσμόν, ὀνομάζεται **κυκλοεξένιον** (II) καὶ εἶναι ἀνάλογος τοῦ ἑξενίου. Τὸ **κυκλοεξαδιένιον** (III), τέλος, εἶναι ἀνάλογον τοῦ ἑξαδιενίου.



Β' Ἀρωματικαὶ ἐνώσεις

Αἱ ἀρωματικαὶ ἐνώσεις, ἀντιθέτως πρὸς τὰς ἀλεικυκλικὰς, ἀποτελοῦν, ἀπὸ ἀπόψεως συμπεριφορᾶς καὶ ἰδιοτήτων, τμήμα τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, μὴ παρουσιάζουν ὁμοιότητα πρὸς οὐδεμίαν ἄλλην τάξιν ἢ ὄμαδα αὐτῶν. Ἀρωματικαὶ ἐνώσεις ἐκλήθη ἀρχικῶς τάξεις ἐνώσεων, πολλοὶ ἀντιπρόσωποι τῆς ὁποίας εὐρέθη ὅτι παρουσιάζουν εὐχάριστον ἀρωματικὴν ὁσμὴν. Ἡ παλαιότερα αὕτη ὀνομασία ἰσχύει καὶ σήμερον, καίτοι ἀπεδείχθη ὅτι ἐλάχιστον μέρος τῶν «ἀρωματικῶν ἐνώσεων» ἔχει πρᾶγματι εὐχάριστον ὁσμὴν, ἐνῶ, ἀφ' ἑτέρου, τὸ μεγαλύτερον μέρος τῶν ὁσμῶν ἐνώσεων δὲν περιλαμβάνεται εἰς τὴν τάξιν αὐτὴν.

Οὕτω, σήμερον, **ἀρωματικαὶ ἐνώσεις** καλοῦνται ἐκεῖναι, αἱ ὁποῖαι περιέχουν εἰς τὸ μῦριόν των ἑξαμελὴ δακτύλιον ἐξ ἀτόμων ἄνθρακος, συνδεομένων μεταξὺ των διὰ τριῶν διπλῶν δεσμῶν, ἐναλλασσομένων διὰ τριῶν ἀπλῶν (IV). Ὁ δακτύλιος οὗτος καλεῖται **ἀρωματικὸς ἢ βενζολικὸς δακτύλιος** καὶ ἡ ρίζα ἢ ὁποῖα ἀπομένει ἐξ αὐτοῦ, δι' ἀφαιρέσεως ἐνὸς ἀτόμου ὕδρογόνου, **φαινύλιον** (C₆H₅).

Ἡ ἀπλουστερά ἀρωματικὴ ἐνώσις εἶναι τὸ **βενζόλιον** (IV). Ἐξ αὐτοῦ προκύ-

πτουν, θεωρητικώς, δλοι αί άλλαι άρωματικά ένώσεις, ώς όμόλογα αύτου είτε ώς παράγωγα αύτου και τών όμολόγων του.

Αί άρωματικά ένώσεις έμφανίζουσι ιδιότητα τριαύτας, ώστε ή θέσις τήν όποιαν καταλαμβάνουσι εν τῷ πλαισίω του συνόλου τών όργανικών ένώσεων, να είναι σχεδόν μοναδική. Κατωτέρω έκθέτομεν εν συντομία τας κυριωτέρας τών ιδιοτήτων αύτων:

α) Αί άρωματικά ένώσεις, αν και ίσχυρως άκόρεστοι, είναι σταθερώτεροι τών αντίστοιχων άκύκλων ένώσεων. Ούτω όξειδούνται δυσκόλως, παρά τόν ίσχυρως άκόρεστον χαρακτήρα αύτων.

β) Καίτοι περιέχουσι συζυγιακούς διπλούς δεσμούς, δέν δίδουσι εύκόλως αντιδράσεις προσθήκης, ούτε δεικνύουσι τάσιν πρός πολυμερισμόν.

γ) Παρέχουσι, αντίθετως, με εύκολίαν, προϊόντα αντικαταστάσεως τών ατόμων όδρογόνου του βενζολικού δακτυλίου, υπό διαφόρων ατόμων άλλων στοιχείων ή ριζών (άλογόνωδες, νίτρωσις, σούλφωσις, άλκυλίωσις).

δ) Τά ύδροξύλιωμένα παράγωγα του βενζολικού δακτυλίου, αί φαινόλαι, δεικνύουσι, κατ' αντίθεσιν πρός τας άλκοόλας, όξινον χαρακτήρα. Τέλος, τά άμινοπαράγωγα του βενζολικού δακτυλίου είναι όλιγώτερον βασικά τών αντίστοιχων άκύκλων.

Η ιδιόζουσα αύτη χημική συμπεριφορά τών άρωματικών ένώσεων, ή όποία άποδίδεται διά του όρου «**άρωματικός χαρακτήρ**», και ή σταθερότης του άρωματικού δακτυλίου όφείλονται εις τήν έμφάνισιν του φαινομένου τής μεσομερείας.

Μεσομέρεια καλεΐται ή ένδιάμεσος κατάστασις μεταξύ δύο άκραίων όριακών τύπων, οι όποιοι άποδίδουσι μίαν άκόρεστον ένωσιν και οι όποιοι διαφέρουσι μόνον ώς πρός τήν διάταξιν τών δεσμών. Ούτω, τό βενζόλιον άποτελεί εις τήν πραγματικότητα ένδιάμεσον κατάστασιν, μεταξύ τών κατωτέρω δύο μορφών :



Έκ τών άνωτέρω συνάγεται ότι οι διπλοί δεσμοί του άρωματικού δακτυλίου, δέν είναι οι συνήθεις διπλοί δεσμοί, οι περιχόμενοι εις τας άλλας ένώσεις, αλλά «**ρόντες**» και άποτελουντες ένα τελείως ιδιαιτερον είδος δεσμού.

Τό ένδιαφέρον τό όποιον παρουσιάζουσι αι άρωματικά ένώσεις, λόγω τής ιδιόζουσης χημικής των συμπεριφοράς, αύξάνεται άκόμη περισσότερο εν τῷ γεγονότος ότι πολλοί αντιπρόσωποι τής τάξεως αύτης παρουσιάζουσι βιομηχανικόν ένδιαφέρον, χρησιμοποιούμενοι εις τας βιομηχανίας χρωμάτων, φαρμάκων, έκρηκτικών και πλαστικών ύλων κ.ά.

Πολλά εκ τών άρωματικών ένώσεων άνευρέθησαν εις τήν Φύσιν. Η κυριωτέρα όμως πηγή αύτων είναι ή λιθανθρακόπισσα, εκ τής όποιας λαμβάνονται αι κυριώτεροι άρωματικά ένώσεις, εκ τών όποιων είναι δυνατόν να παρασκευασθῆ τό σύνολον τών ύπολοίπων.

2. Λιθανθρακόπισσα

Παραλαβή τής λιθανθρακόπισσης. Η λιθανθρακόπισσα ή άπλώς πίσσα, λαμβάνεται ώς παραπροϊόν κατά τήν ξηράν άπόσταξιν των λιθανθράκων, προς παρασκευήν φωταερίου ή μεταλλουργικου κώκ. Αύτη άποστάζεται μετά του άκαθάρτου φωταερίου και λαμβάνεται έξ αύτου κατά τήν φυσικην κάθαρσιν (σελ. 36), διότι ύγροποιείται εύκόλως κατά τήν ψύξιν, ώς άποτελουμένη από σώματα ύψηλου Σ.Ζ.

Η ποσότης τής λαμβανόμενης λιθανθρακόπισσης άνέρχεται εις τά 4,5—5% του βάρους του άποσταζόμενου λιθανθρακος, δια τά έργοστάσια φωταερίου και 3% δια τά έργοστάσια μεταλλουργικου κώκ. Παρ' όλον ότι τό ποσοστόν τής πίσσης τό λαμβανόμενον κατά τήν ξηράν άπόσταξιν τών λιθανθράκων, προς παρασκευήν μεταλλουργικου κώκ, είναι μικρότερον από ό,τι τό λαμβανόμενον κατά τήν παρασκευήν φωταερίου, σήμερον τό μεγαλύτερον ποσόν τής πίσσης λαμβάνεται από τά έργοστάσια παρασκευής κώκ. Τό γεγονός τότου εξηγείται εκ τής μεγάλης αναπτύξεως, τήν όποιαν έλαβεν ή βιομηχανία του σιδήρου, εις τήν όποιαν χρησιμοποιείται τό κώκ.

Ύστασις τῆς λιθανθρακοπίσης. Ἡ λιθανθρακοπίσσα εἶναι παχύρρευστον, καστανομέλαν ὑγρὸν εἶδ. βάρους 1,1—1,3. Εἶναι μίγμα μεγάλου ἀριθμοῦ σωμάτων, τὰ περισσότερα καὶ σπουδαιότερα τῶν ὁποίων ἀνήκουν εἰς τὴν ἀρωματικὴν σειρὰν. Γενικῶς, ἡ ὕστασις τῆς λιθανθρακοπίσης ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ εἴδους τῶν ἀποσταζομένων λιθανθράκων καὶ τῶν συνθηκῶν τῆς ἀποστάξεως. Τὸ γεγονός τοῦτο ἀποδεικνύει ὅτι τὰ συστατικά τῆς λιθανθρακοπίσης εἶναι δευτερογενῆ, δὲν προϋπῆρχον δηλαδὴ εἰς τὸν ἀποσταζόμενον λιθάνθρακα, ἀλλὰ ἐσχηματίσθησαν ἐκ τῶν προϊόντων διασπάσεως αὐτοῦ, εἰς τὴν ὑψηλὴν θερμοκρασίαν τῆς ἀποστάξεως.

Εἰς τὴν λιθανθρακοπίσσαν ἔχει ἀποδειχθῆ ἡ παρουσία 186 περίπου εἰαφόρων σωμάτων, ἐκ τῶν ὁποίων τὰ 40 εὐρίσκονται εἰς ποσότητας τοιαύτας, ὥστε νὰ εἶναι δυνατὴ ἡ βιομηχανικὴ τῶν ἐκμετάλλευσις.

Ἄξιοποίησις τῆς λιθανθρακοπίσης. Ἡ κατεργασία τῆς λιθανθρακοπίσης, διὰ τὴν παραλαβὴν τῶν χρησίμων συστατικῶν αὐτῆς, περιλαμβάνει δύο κυρίως ἐργασίας :

α) **Κλασματικὴν ἀπόσταξιν**, ἡ ὁποία ἀποσκοπεῖ εἰς τὸν διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν τῆς πίσης, ἀναλόγως τοῦ σημείου ζέσεως αὐτῶν, καὶ

β) **Κατεργασίαν ἐκάστου κλάσματος, διαδοχικῶς, με ὀξεᾶ καὶ ἀλκάλια**, ἡ ὁποία ἀποσκοπεῖ εἰς τὸν διαχωρισμὸν τῶν ὀξείων καὶ βασικῶν συστατικῶν αὐτῆς ἀπὸ τὰ οὐδέτερα.

Κατὰ τὴν κλασματικὴν ἀπόσταξιν λαμβάνονται συνήθως τέσσαρα κλάσματα καὶ ἀπομένει ἐντὸς τοῦ ἀποστακτῆρος ὑπόλειμμα πίσης. Ὁ κατωτέρω πίναξ δεικνύει τὸ σημεῖον ζέσεως καὶ τὰ κυριώτερα συστατικά ἐκάστου τῶν κλασμάτων αὐτῶν :

Συστατικά τῶν κλασμάτων τῆς λιθανθρακοπίσης

Ὄνομασία κλάσματος	Σ. Ζ.	Κυριώτερα συστατικά
1) Ἐλαφρὸν ἔλαιον	<160°	Βενζόλιον καὶ ὁμόλογα αὐτοῦ (τολουόλιον, ξυλόλιον)
2) Μέσον ἔλαιον	160-230°	Ναφθαλίον, φαινόλη.
3) Βαρὺ ἔλαιον	230-270°	Ναφθαλίον, ὁμόλογα φαινόλης, πυριδίνη, κινολίνη κλπ.
4) Πράσινον ἔλαιον ἢ ἀνθρακινέλαιον	270 360°	Ἄνθρακένιον καὶ ἄλλοι ἀρωματικοὶ συμπετυκνωμένοι ὑδρογονάνθρακες.
5) Ὑπόλειμμα	>360°	Πολυπυρηνικοὶ συμπετυκνωμένοι ὑδρογονάνθρακες.

Τὰ λαμβανόμενα κλάσματα ὑποβάλλονται ἐν συνεχείᾳ εἰς ἐπανελημμένας κλασματικὰς ἀποστάξεις μεταξὺ στενωτέρων ὀρίων θερμοκρασίαις.

Ὁρισμένα σώματα στερεὰ, εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, λαμβάνονται κατὰ τὴν παραμὸν τῆς λιθανθρακοπίσης ὡς κρυσταλλικά, ὅπως συμβαίνει μετὰ τὸ ἀνθρακένιον, τὸ ναφθαλίον κ.ἄ.

Τὰ ὀξεῖα συστατικά (φαινόλαι) λαμβάνονται διὰ κατεργασίας μετὰ ἀλκάλια, ὅποτε σχηματίζονται εὐδιάλυτα ἄλατα. Ἐκ τῶν διαλυμάτων τῶν ἀλάτων αὐτῶν, ἐλευθεροῦνται διὰ προσθήκης ὀξέος ἢ διὰ διοχετεύσεως CO₂.

Τὰ βασικά συστατικά (ἀνιλίνη, πυριδίνη, κινολίνη) λαμβάνονται διὰ κατεργασίας μετὰ ὀξεᾶ, κυρίως H₂SO₄, καὶ διασπάσεως τῶν σχηματιζομένων ἀλάτων μετὰ ἀλκάλια. Τὰ ἀπομένοντα οὐδέτερα σώματα εἶναι κυρίως ὑδρογονάνθρακες, βενζόλιον καὶ ὁμόλογα αὐτοῦ, ναφθαλίον, τὸ ὁποῖον εἶναι καὶ τὸ κυριώτερον συστατικὸν τῆς πίσης (11%), ἀνθρακένιον κ.ἄ. ἀνώτεροι ὑδρογονάνθρακες.

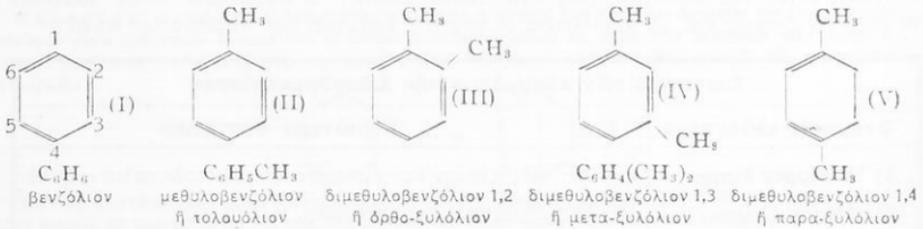
Τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν διαπύτιον τῶν ξύλων, πρὸς προφύλαξιν αὐτῶν ἀπὸ τὴν σήψιν, πρὸς κατασκευὴν πεισοχάρτου καὶ ἀνθρακοπλίνθων (bricketts) καὶ τὴν ἐπίστρωσιν τῶν ὁδῶν ἀντὶ τῆς ἀσφάλτου.

ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

1. Γενικά περί άρωματικών υδρογονανθράκων

Οι άρωματικαί υδρογονάνθρακες είναι ενώσεις αποτελούμεναι αποκλειστικῶς ἐξ άνθρακος και υδρογόνου και περιέχουσαι εἰς τὸ μόριον αὐτῶν ἓνα τοῦλάχιστον άρωματικὸν δακτύλιον, ἤτοι, ἑξαμελῆ δακτύλιον ἐξ ἀτόμων άνθρακος, συνδεομένων μεταξύ των διὰ τριῶν διπλῶν δεσμῶν ἐναλλασσομένων διὰ τριῶν ἀπλῶν.

Ὁ ἀπλούστερος άρωματικὸς υδρογονάνθραξ και συγχρόνως ἡ μητρική ἐνῶσις ὄλων τῶν άρωματικῶν ἐνώσεων εἶναι τὸ βενζόλιον (C_6H_6-I). Τοῦτο ἀποτελεῖ τὸ πρῶτον μέλος ὁμολόγου σειρᾶς, τοῦ τύπου: $C_n H_{2n-6}$, εἰς τὴν ὁποίαν ὑπάγονται τὰ καλούμενα ὁμόλογα τοῦ βενζολίου, ἤτοι, ἐνώσεις προκύπτουσαι ἐξ αὐτοῦ, δι' ἀντικαταστάσεως ἀτόμων υδρογόνου ὑπὸ ἰσοριθμῶν ἀλκυλίων. Τὰ σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ μεθυλοβενζόλιον ἢ τολουόλιον ($C_6H_5CH_3-II$) καὶ τὸ διμεθυλοβενζόλιον ἢ ξυλόλιον ($C_6H_4(CH_3)_2-III, IV, V$).



Διόθεντος ὅτι και τὰ ἑξ ἄτομα υδρογόνου τοῦ βενζολίου εἶναι ἰσότιμα μεταξύ των, μονοπαράγωγα τοῦ βενζολίου ὑπάρχουν μόνον εἰς μίαν μορφήν. Οὕτω ὑπάρχει ἓν μόνον μεθυλοβενζόλιον.

Διπαράγωγα ὅμως τοῦ βενζολίου ὑπάρχουν εἰς τρεῖς ἰσομερεῖς μορφάς: ἡ πρώτη περιέχει τοὺς ὑποκαταστάτας εἰς γειτονικά ἄτομα άνθρακος και καλεῖται ὀρθο-διπαράγωγον (συντετημημένως ο-), ἡ δευτέρα εἰς ἄτομα άνθρακος χωριζόμενα ὑπὸ ἐνός ἄλλου και καλεῖται μετα-(μ-) και ἡ τρίτη εἰς ἄτομα άνθρακος χωριζόμενα ὑπὸ δύο ἄλλων και καλεῖται παρα-(π-).

Ἐάν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὸν τρόπον ἀριθμῆσεως τῶν ἀτόμων τοῦ άνθρακος, εἰς τὸν βενζολικὸν δακτύλιον (I), δυνάμεθα νὰ ὀνομάσωμεν τὸ ὀρθο-παράγωγον ὡς 1,2 διπαράγωγον, τὸ μετα-1,3 και τὸ παρα-1,4.

Τριπαράγωγα τοῦ βενζολίου εἶναι δυνατά, εἰς τρεῖς ἰσομερεῖς μορφάς, ἐπὶ ὁμοίων βεβαίως ὑποκαταστατῶν, τὴν γειτονικὴν (1,2,3) τὴν συμμετρικὴν (1,3,5) και τὴν ἀσύμμετρον (1,2,4). Τετραπαράγωγα εἶναι δυνατά εἰς τρεῖς ἰσομερεῖς μορφάς και τέλος πενταπαράγωγα και ἑξαπαράγωγα εἰς μίαν και μόνην μορφήν.

Εἰς τοὺς άρωματικούς υδρογονάνθρακας, ἐκτός τῶν ὁμολόγων τοῦ βενζολίου, περιλαμβάνονται και οἱ συμπετυνωμένοι άρωματικοὶ υδρογονάνθρακες. Οὕτω ὀνομάζονται οἱ περιέχοντες δύο ἢ περισσοτέρους βενζολικούς δακτύλιους, ἠνωμένους εἰς τρόπον ὥστε δύο ἄτομα άνθρακος νὰ εἶναι κοινά εἰς δύο δακτύλιους. Σπουδαιότεροι ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ ναφθαλίνοιον ($C_{10}H_8$) και τὸ άνθρακένιον ($C_{14}H_{10}$).

Δεδομένου ὅτι τὸ βενζόλιον και τὰ ὁμόλογα αὐτοῦ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν γενικὸν τύπον $C_n H_{2n-6}$, τὸ ναφθαλίνοιον εἰς τὸν τύπον $C_n H_{2n-12}$ και τὸ άνθρακένιον εἰς τὸν τύπον $C_n H_{2n-18}$, δυνάμεθα νὰ ἀποδώσωμεν εἰς τοὺς πλείστους τῶν άρωματικῶν υδρογονανθράκων τὸν γενικὸν τύπον: $C_n H_{2n-4x}$, ὅπου x ὁ ἀριθμὸς τῶν δακτυλίων.

Αί μονοσθενείς ρίζαι, αἱ ὁποῖαι προκύπτουν ἐκ τῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων, δι' ἀφαίρεσας ἐνὸς ἀτόμου ὑδρογόνου, ἐκ τῶν συνδεδεμένων μὲ ἄτομον ἀνθράκος τοῦ πυρῆνος (πυρηνικόν ὑδρογόνον), καὶ αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὰ ἀλκύλια, καλοῦνται **ἀρύλια** (ἀρωματικά ἀλκύλια). Τὸ ἀπλούστερον ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ φαινύλιον (C_6H_5-).

Πρόελευσις καὶ παρασκευή. Οἱ ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες ἀνευρίσκονται κυρίως εἰς τὴν λιθανθρακόπισσαν ὡς καὶ εἰς ὠρισμένα εἶδη πετρελαίων (σελ. 40). Εἰς μικρὰ ποσὰ σχηματίζονται κατὰ τὰς ξηρὰς ἀποστάξεις διαφόρων ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα λαμβάνονται διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως τῆς λιθανθρακόπισσης, ἢ ὁποῖα ἀποτελεῖ τὴν κυριωτέραν πηγὴν τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων.

Εἰς μικροτέραν κλίμακα λαμβάνονται ἐκ τῶν πετρελαίων, διὰ ταχείας θερμάνσεως αὐτῶν εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, παρουσίᾳ καταλυτῶν, ὅποτε ἐπέρχεται κυκλοποίησης τῶν συνιστῶντων ταῦτα ἀκύκλων ὑδρογονανθράκων.

Αἱ συνθετικαὶ μέθοδοι παρασκευῆς στεροῦνται πρακτικοῦ ἐνδιαφέροντος καὶ διακρίνονται ἀναλόγως τῆς πρώτης ὕλης εἰς δύο τάξεις.

Α' Παρασκευαὶ ἀπὸ ἀκύκλους ἐνώσεις. Ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες σχηματίζονται διὰ πολυμερισμοῦ ἀκορέστων ἐνώσεων, ὅπως π. χ. τὸ βενζόλιον ἐκ τοῦ ἀκετυλενίου (σελ. 51), ὡς καὶ διὰ συμπύκνωσεως καρβονυλικῶν ἐνώσεων, ὅπως π. χ. τὸ μεσιτυλένιον (1, 3, 5 τριμεθυλοβενζόλιον) ἐκ τῆς ἀκετόνης (σελ. 79).

Β' Παρασκευαὶ ἀπὸ κυκλικὰς ἐνώσεις. Ἐκ τῶν παρασκευῶν αὐτῶν, πολλὰ τῶν ὁποίων ὑπενθυμίζουσι ἀναλόγως μεθόδους παρασκευῆς ἀκύκλων ὑδρογονανθράκων, σπουδαιότεραι διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ὁμολόγων τοῦ βενζολίου εἶναι αἱ ἀκόλουθοι :

1. **Μέθοδος Fittig.** Δι' ἐπιδράσεως μεταλλικοῦ νατρίου ἐπὶ μίγματος ἀλκυλαλογενιδίων καὶ ἀλογονωμένων παραγῶγων τοῦ βενζολίου. Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι ἀνάλογος τῆς μεθόδου Wartz διὰ τὴν παρασκευὴν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων (σελ. 31):

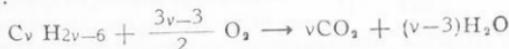


2. **Μέθοδος Friedel - Crafts.** Ἐκ τοῦ βενζολίου, δι' ἐπιδράσεως ἀλκυλαλογονιδίων, παρουσίᾳ ἀνύδρου $AlCl_3$, δρῶντος καταλυτικῶς:



'Ιδιότητες. Α' Φυσικαί. Τὸ βενζόλιον καὶ τὰ ὁμόλογα αὐτοῦ εἶναι σώματα ὑγρά, χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς, ἀδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ, διαλυτὰ εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες καὶ παρουσιάζουσι σημαντικὴν διαλυτικὴν ἰκανότητα διὰ πολλὰς ὀργανικὰς καὶ ἀνοργάνους ἐνώσεις.

Β' Χημικαί. Ὅπως ὅλοι οἱ ὑδρογονάνθρακες, θερμαινόμενοι εἰς τὸν ἀέρα, καίονται πρὸς CO_2 καὶ H_2O :



Παρὰ τὸν ἰσχυρῶς ἀκόρεστον χαρακτήρα αὐτῶν, ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ γενικοῦ τύπου ($C_n H_{2n-6}$), δὲν παρουσιάζουσι τὰς ἰδιότητας τῶν ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων, ἀλλὰ ὅπως ἰδιάζουσιν χημικὴν συμπεριφορὰν, ὀφειλομένην εἰς τὸ φαινόμενον τῆς μεσομερείας, τὸ ὁποῖον ἐμφανίζει ὁ βενζολικὸς δακτύλιος (σελ. 128).

Αἱ χημικαὶ ἰδιότητες αὐτῶν, αἱ ὁποῖαι περιλαμβάνονται ὑπὸ τὸ γενικόν ὄνομα **ἀρωματικὸς χαρακτήρ**, δύναται νὰ συνοψισθοῦν εἰς τὰ ἑξῆς σημεῖα :

1) Ὁ **ἀρωματικὸς δακτύλιος**, ἂν καὶ ἀκόρεστος, εἶναι σταθερὸς εἰς τὰ ὀξειδωτικά μέσα. Εἰς τὰ ὁμόλογα τοῦ βενζολίου, ἡ ὀξειδωσις χωρεῖ ἐπὶ τῆς πλευρικῆς ἀλύσεως, ὅποτε σχηματίζονται καρβονικά ὀξέα.

2) Παρουσιάζουσι εἰς ἐλάχιστον βαθμὸν τάσιν πρὸς σχηματισμὸν προϊόντων προσθήκης, ἢ ὁποῖα εἶναι χαρακτηριστικὴ διὰ τὰς ἀκορέστους ἐνώσεις.

Ὅτω, προσλαμβάνουσι ὑδρογόνον παρουσίᾳ καταλυτοῦ καὶ δίδουσι μερικῶς ἢ ὀλικῶς ὑδρογονωμένα παράγωγα. Προσλαμβάνουσι ἐπίσης ἀλόγωνα (χλώριον ἢ βρώμιον), ὡς καὶ ὄζον.

3) Παρέχουν εύκολως τὰς καλουμένας αντιδράσεις τῆς ἀρωματικῆς ὑποκαταστάσεως. Οὕτω, ἀντικαθιστοῦν πυρηνικά ὑδρογόνα :

- α) Ὑπὸ ἀλογόνου, δι' ἐπιδράσεως ἐπ' αὐτῶν παρουσιᾶ καταλύτου (ἀλογόνωσις) ·
- β) Ὑπὸ νιτροομάδος ($-\text{NO}_2$), δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ HNO_3 καὶ H_2SO_4 (νίτρωσις) ·
- γ) Ὑπὸ σουλφοομάδος ($-\text{SO}_3\text{H}$) δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ H_2SO_4 (σουλφωσις) ·
- δ) Ὑπὸ ἀλκυλίου ($-\text{R}$) δι' ἐπιδράσεως ἀλκυλαλογονιδίων, παρουσιᾶ AlCl_3 ὡς καταλύτου (ἀλκυλίωσις ἢ ἀντίδρασις Friedel - Crafts).

Μετὰ τὴν εἰσαγωγὴν τοῦ πρώτου ὑποκαταστάτου εἰς τὸν ἀρωματικὸν πυρηνά, εἶναι δυνατὴ ἡ εἰσόδος καὶ δευτέρου, ὁ ὁποῖος ὁμοῦ δύναται νὰ εἰσέλθῃ εἰς θέσιν τοιαύτην, ὥστε νὰ σχηματισθῇ ο-, μ- ἢ π- διπαραγωγόν. Ἡ θέσις τοῦ νέου ὑποκαταστάτου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἤδη ὑπάρχοντος.

Ἐὰν ὁ ὑπάρχων ὑποκαταστάτης εἴη α' τᾶξ εως : $\text{R}-$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, ἀλογόνον καὶ γενικῶς ρίζα μὴ περιέχουσα διπλοῦν δεσμόν, ὁ νέος ὑποκαταστάτης εἰσέρχεται κυρίως εἰς ο- καὶ π- θέσιν. Ἐὰν ὁ ὑπάρχων ὑποκαταστάτης εἴη β' τᾶξ εως : $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ καὶ γενικῶς ρίζα περιέχουσα διπλοῦν δεσμόν, ὁ νέος ὑποκαταστάτης εἰσέρχεται εἰς μ- θέσιν.

Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἐπιπράζεται ἡ θέσις τοῦ τρίτου, τετάρτου κλπ. ὑποκαταστάτου ἐκ τῆς φύσεως τῶν ἤδη ὑπάρχοντων. Γενικῶς, οἱ ὑποκαταστάται α' τάξεως διευκολύνουν τὴν εἰσόδον τοῦ νέου ὑποκαταστάτου, εἰς τὸν ἀρωματικὸν πυρηνά, ἐνῶ οἱ ὑποκαταστάται β' τάξεως τὴν δυσχεραίνουν.

4) Δι' ἀντικαταστάσεως πυρηνικῶν ὑδρογόνων ὑπὸ ὑδροξυλίων παράγονται αἱ φαινόλαι, σώματα ὀξίνου ἀντιδράσεως, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς ἀλκοόλας. Τέλος, τὰ προϊόντα ἀντικαταστάσεως ὑδρογόνου ὑπὸ ἀμινομάδος, αἱ ἀμίνοι, εἶναι ὀλιγώτερον βασικαὶ τῶν ἀντιτοίχων ἀκύκλων.

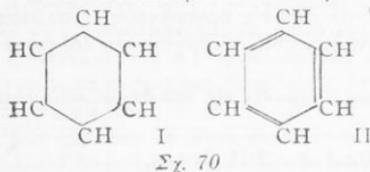
2. Βενζόλιον: C_6H_6

Τὸ βενζόλιον εἶναι ὁ ἀπλούστερος ἀρωματικὸς ὑδρογονάνθραξ, τὸ πρῶτον μέλος ὁμολόγου σειρᾶς τοῦ τύπου $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ καὶ ταυτοχρόνως ἡ μητρικὴ ἔνωσις ὄλων τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων.

Σύνταξις τοῦ βενζολίου. Ὁ καθορισμὸς ἑνὸς συντακτικοῦ τύπου διὰ τὸ βενζόλιον, ὁ ὁποῖος τὰ ἐξηγῆ ὅλα τὰ πειραματικὰ δεδομένα, ἀπέτελεσε θέμα μακρῶν ἐρευνῶν. Ἐκ τῶν πολλῶν συντακτικῶν τύπων, οἱ ὁποῖοι ἐπροτάθησαν, σήμερον εἶναι γενικῶς δεκτοὶ ὁ προταθεὶς ὑπὸ τοῦ Kekulé τὸ 1885 (σχ. 70-II).

Εἰς τὸν τύπον αὐτὸν δυνάμεθα νὰ καταλήξωμεν ἐὰν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὰ ἀκόλουθα πειραματικὰ δεδομένα :

1. Διὰ συνδυασμοῦ τῶν δεδομένων ποσοτικῆς ἀναλύσεως μετὰ τοῦ μοριακοῦ βάρους,



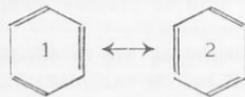
Σχ. 70

προκύπτει διὰ τὸ βενζόλιον ὁ μοριακὸς τύπος C_6H_6 .
2. Τὸ γεγονός ὅτι διὰ πλήρους ὑδρογόνωσης μεταπίπτει εἰς κυκλοεξάνιον ἀποδεικνύει ὅτι εἶναι ἔνωσις κυκλική.

3. Ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι μονοπαραγῶγα τοῦ βενζολίου, οὐδέποτε παρατηρήθησαν εἰς ἰσομερεῖς μορφάς, ἀποδεικνύεται ὅτι τὰ ἕξ ἄτομα ὑδρογόνου τοῦ βεν-

ζολίου εἶναι ἰσότημα μεταξὺ των καὶ συνεπῶς εἶναι ὁμοιομόρφως συνηνωμένα μετὰ τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος.

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἀνωτέρω δεδομένων προκύπτει ὅτι τὰ ἕξ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος ἀποτελοῦν κλειστὴν ἄλυσιν καὶ ἕκαστον ἐξ αὐτῶν συγκρατεῖ ἓν ἄτομον ὑδρογόνου (σχ. 68 I). Συνεπῶς ἀπομένει εἰς ἕκαστον ἄτομον ἄνθρακος ἀκόμη μία ἐλευθέρη μονὰς συγγενείας.



Σχ. 71.

Κατὰ τὸν Kekulé ἡ ὑπολειπομένη μονὰς συγγενείας ἐκάστου ἀτόμου ἄνθρακος ἐξουδετεροῦται ἀμοιβαίως μετὰ τὴν μονάδα συγγενείας τοῦ γειτονικοῦ του, εἰς τρόπον ὥστε νὰ δημιουργηθοῦν τρεῖς διπλοὶ δεσμοί, οἱ ὁποῖοι ἐναλλάσσονται διὰ τριῶν ἁπλῶν (σχ. 68 - II).

Ὡς μειονέκτημα τοῦ ἀνωτέρω τύπου ἐνεφανίζετο τὸ γεγονός ὅτι ἐξ αὐτοῦ προκύπτουν ὡς δυνατὰ δύο ἰσομερῆ ὀρθο-διπαραγῶγα ἐναντι τοῦ ἑνὸς ὑπάρχοντος εἰς τὴν πραγματικότητα.

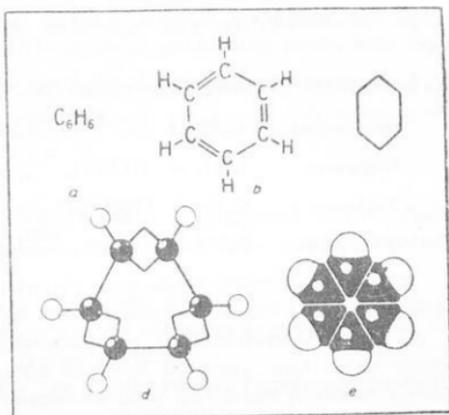
Εἰς τοῦτο ὁ Kekulé ἔδωσε τὴν ἀπάντησιν ὅτι οἱ διπλοὶ δεσμοὶ εἰς τὸ μόριον τοῦ βενζολίου δὲν ἔχουν καθ' ἑρισμένην θέσιν, διότι εἶναι «ρεόντες», μετακινοῦνται δηλαδὴ συνεχῶς, ὥστε αἱ μορφαὶ 1 καὶ 2 (σχ. 71) νὰ εἶναι χρονικαὶ καταστάσεις τῆς ἰδίας μορφῆς καὶ κατὰ συνέπειαν νὰ μὴν εἶναι δυνατὴ ἡ ὑπαρξίς δύο ἰσομερῶν ὀρθο-διπαραγῶγων.

Ἡ ἄποψις αὕτη ἐπεβεβαιώθη ὑπὸ τῶν νεωτέρων θεωριῶν καὶ τὸ φαινόμενον τοῦτο, κατὰ τὸ ὅποιον τὸ βενζόλιον ἐμφανίζεται ὡς ἐνδιάμεσος κατάστασις μεταξύ δύο ἀκραίων τύπων, οἱ ὅποιοι διαφέρουν μόνον ὡς πρὸς τὴν διάταξιν τῶν δεσμῶν, ἐκλήθη **μεσομέρεια**. Εἰς τὸ φαινόμενον τοῦτο ἀποδίδεται καὶ ὁ ἰδιάζων χημικὸς χαρακτὴρ τοῦ βενζολίου καὶ τῶν ἀρωματικῶν ἐν γένει ἐνώσεων (ἀρωματικὸς χαρακτὴρ).

Προέλευσις. Ἀνευρίσκεται εἰς τὴν λιθανθρακόπισσαν, ἐκ τῆς ὁποίας καὶ λαμβάνεται, ὡς ἐπίσης καὶ εἰς τινὰ εἶδη πετρελαίων. Σχηματίζεται κατὰ τὴν πυρόλυσιν τῶν πετρελαίων ὡς καὶ κατὰ τὴν ἀπόσταξιν διαφόρων ὀργανικῶν ἐνώσεων. Ἀνεκαλύφθη τὸ 1825 ὑπὸ τοῦ Faraday εἰς τὸ φωταέριον.

Παρασκευαζί. Εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα λαμβάνεται ἀπὸ τὸ ἑλαφρὸν ἔλαιον τῆς λιθανθρακόπισσης, διαχωριζόμενον τῶν λοιπῶν συστατικῶν αὐτοῦ διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως. Εἰς μικροτέραν κλίμακα λαμβάνεται ἀπὸ ὠριμμένα εἶδη πετρελαίων (π.χ. τῆς Borgne), πλουσίων εἰς ἀρωματικὸς ὑδρογονάνθρακας.

Παρασκευάζεται ἐπίσης ἐκ τῶν πετρελαίων, διὰ ταχείας καὶ βραχείας θερμάνσεως τῶν ὁποίων, εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, παρουσίᾳ τῶν καταλλήλων καταλυτῶν, σχηματίζονται, διὰ κυκλοποιήσεως ἀκύκλων ὑδρογονανθράκων, ἀρωματικοὶ τοιοῦτοι, μεταξύ τῶν ὁποίων καὶ βενζόλιον.

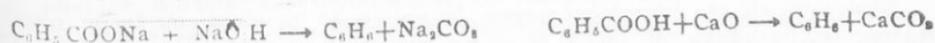


Σχ 72. Μοριακός, συντακτικός καὶ στερεοχημικοὶ τύποι τοῦ βενζολίου.

Εἰς τὸ ἐργαστήριον παρασκευάζεται διὰ διαφόρων συνθετικῶν μεθόδων, στερεομένων ὅμως πρακτικῶς ἐνδιαφέροντος. Οὕτω, παρασκευάζεται :



2. Ἐκ τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος διὰ θερμάνσεως μὲ NaOH ἢ ἄσβεστον :



3. Ἐκ τῆς φαινόλης δι' ἐπιδράσεως ψευδαργύρου : $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Zn} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{ZnO}$.

Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί. Εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, λίαν εὐκίνητον, πτητικὸν (Σ.Ζ. 80°C). Χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς, ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ἑλαφρότερον αὐτοῦ. Διαλύεται εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες καὶ ἀποτελεῖ ἄριστον διαλυτικὸν μέσον πολλῶν ὀργανικῶν καὶ ἀνοργάνων σωμάτων.

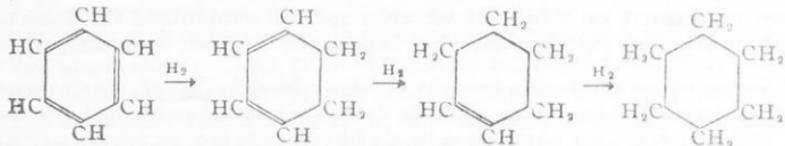
Β' Χημικαί. 1. Καίεται πρὸς CO₂ καὶ H₂O μὲ αἰθαλίζουσαν φλόγα, ὑπὸ ἐκλεισθῆν θερμότητος (καύσιμον μέσον). Μίγμα ἀτμῶν βενζολίου καὶ ἀέρος ἀναφλέγεται ἐν ἐπαφῇ μετὰ φλογός ἢ δι' ἠλεκτρικοῦ σπινθῆρος. Ἔνεκα τούτου δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ, ὅπως ἡ βενζίνη, εἰς τὰς μηχανὰς ἐσωτερικῆς καύσεως.

2. Εἶναι σταθερὸν εἰς τὰ ὀξειδωτικὰ μέσα, παρὰ τὸν ἀκόρεστον χαρακτῆρα αὐτοῦ.

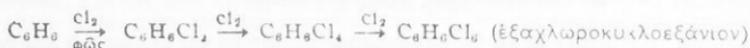
3. Παρέχει δυσκόλως ἀντιδράσεις προσθήκης μὲ ὑδρογόνον, χλώριον καὶ ἄζον.

α) Ἡ ὑδρογόνωσις γίνεται καταλυτικῶς καὶ εἰς τὸ πρῶτον στάδιον αὐτῆς εἶναι.

παρά τὰ ἀναμενόμενα, ἐνδόθερμος ἀντίδρασις, ἐνῶ περαιτέρω χωρεῖ κανονικῶς ὡς ἐξώθερμος :



β) Προσλαμβάνει ἀλογόνα, κυρίως χλώριον καὶ βρώμιον :



γ) Διὰ προσθήκης ὀξίντος παρέχει τριοξονίδιον, τὸ ὁποῖον, δι' ὑδρολύσεως, παρέχει τρία μόρια γλυοξάλης (O=CH-CH=O).

4. Παρέχει εὐκόλως τὰς ἀντιδράσεις τῆς ἀρωματικῆς ὑποκαταστάσεως. Ἦτοι :



Ἡ τελευταία αὕτη ἀντίδρασις (Friedel-Crafts) χρησιμοποιεῖται μετὰ τῆς μεθόδου Fittig (σελ. 131) διὰ τὴν σύνθεσιν τῶν ὁμολόγων τοῦ βενζολίου.

Αἱ ἀνωτέρω ἀντιδράσεις τῆς ἀρωματικῆς ὑποκαταστάσεως δύνανται νὰ πραγματοποιήσῃ περαιτέρω, ὥστε νὰ ληφθῶσιν διπαράγωγα, τριπαράγωγα κλπ. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἡ θέσις τοῦ νέου ὑποκαταστάτου ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς φύσεως τοῦ ἤδη ὑπάρχοντος τοιούτου (σελ. 132).

Αἱ ἀνωτέρω περιγραφεῖσαι ἰδιότητες τοῦ βενζολίου περιλαμβάνονται, ὡς ἀνεφέρθη, ὑπὸ τὸ γενικὸν ὄνομα ἀρωματικῶν χαρακτήρων, καὶ ἀφοροῦν ὄχι μόνον τῷ βενζόλιον, ἀλλὰ καὶ ὅλας τὰς ἀρωματικὰς ἐνώσεις.

Χρήσις. Τὸ βενζόλιον εὐρίσκει εὐρυτάτην ἐφαρμογὴν εἰς τὴν βιομηχανίαν διὰ τὴν παρασκευὴν νιτροβενζολίου, φαινόλης, ἀνιλίνης, χρωμάτων κ.ἄ. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς διαλυτικὸν μέσον.

3. Τολουόλιον : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Εὐρίσκεται εἰς τὴν λιθανθρακόπισσαν ὡς καὶ εἰς τὰ προϊόντα τῆς ξηρᾶς ἀποστάξεως τοῦ βαλαύμου τοῦ τολουῦ, ἐξ οὗ καὶ τὸ ὄνομα αὐτοῦ.

Παρασκευαί. Λαμβάνονται ἀπὸ ἐλαφρὸν ἔλαιον τῆς λιθανθρακόπισσης διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως. Δύνανται νὰ ληφθῇ καὶ συνθετικῶς, διὰ τῶν μεθόδων Fittig καὶ Friedel-Crafts (σελ. 131).

Ἰδιότητες. Εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ἐλαφρότερον αὐτοῦ. Διαλυτὸν εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες καὶ ἄριστος διαλύτης πολλῶν σωμάτων.

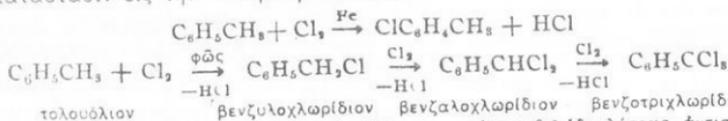
Αἱ χημικαὶ τοῦ ἰδιότητες ἀποτελοῦν συνδυασμὸν τῶν ἰδιοτήτων τοῦ ἀρωματικοῦ δακτυλίου καὶ τῆς πλευρικῆς ἀλύσεως :

1. Δι' ἐπίδρασεως διαφόρων ὀξειδωτικῶν μέσων ἢ ὀξυγόνου παρουσιάζονται καταλυτῶν ἢ πλευρικῆ ἀλύσει ὀξειδωταὶ πρὸς καρβοξύλιον ἢ ἀλδευδικὴν ὁμάδα, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν :



2. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀλογόνων, ἢ παρουσίᾳ καταλυτῶν, ὡς ὁ Fe καὶ τὸ AlCl₃

εύνοεῖ τὴν ὑποκατάστασιν εἰς τὸν πυρῆνα, ἐνῶ αἱ ὑψηλαὶ θερμοκρασίαι καὶ τὸ φῶς τὴν ὑποκατάστασιν εἰς τὴν πλευρικὴν ἄλυσιν:



τολουόλιον βενζυλοχλωρίδιον βενζαλοχλωρίδιον βενζοτριχλωρίδιον

Τὰ ἀνωτέρω χλωροπαράγωγα τῆς πλευρικῆς ἀλύσεως παρέχουν δι' ὕδρολύσεως ἀντιστοίχως βενζυλικὴν ἀλκοόλην, βενζαλδεύδην καὶ βενζοϊκὸν ὄξύ.

3. Παρέχει τὰς ἀντιδράσεις τῆς ἀρωματικῆς ὑποκαταστάσεως. Δεδομένου ὅτι τὸ μεθύλιον εἶναι ὑποκαταστάτης α' τάξεως, ἡ εἰσοδος τῶν νέων ὑποκαταστατῶν εὐνοεῖται εἰς θέσεις ὀρθο - καὶ παρα -.

Ἐκ τῶν ἀντιδράσεων ὑποκαταστάσεως, μεγαλύτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ νίτρωσις, κατὰ τὴν ὁποίαν λαμβάνεται τὸ τρινιτροτολουόλιον, σπουδαία ἐκρηκτικὴ ὕλη (τροτύλη, σελ. 136).

Χρήσεις. Εὐρίσκει ἐφαρμογὴν εἰς τὴν παρασκευὴν βενζαλδεύδης, βενζοϊκοῦ ὀξέος, τροτύλης, τῆς τεχνητῆς γλυκαντικῆς ὕλης σακχαρίνης, χρωμάτων, ἀρωμάτων κλπ.

4. Ξυλόλιον : $C_6H_5(CH_3)_2$

Ἐπάρχει ὑπὸ τρεῖς ἰσομερεῖς μορφάς : ὀρθο - , μετα - καὶ παρα - ξυλόλιον (σελ. 126—III, IV, V). Τὸ σὺνηθες ξυλόλιον εἶναι μίγμα τῶν τριῶν ἰσομερῶν μὲ μεγαλύτεραν ἀναλογίαν εἰς μετα -.

Ἄνευρέθη τὸ πρῶτον εἰς τὰ προϊόντα τῆς ξηρᾶς ἀποστάξεως τοῦ ξύλου, ἐξ οὗ καὶ τὸ ὄνομα. Λαμβάνεται ἐκ τοῦ ἐλαφροῦ ἐλαίου τῆς λιθανθρακοπίσεως, ὡς ἐπίσης καὶ ἐκ τῶν προϊόντων τῆς πυρολύσεως τῶν πετρελαίων.

Χρησιμοποιεῖται ὡς διαλυτικὸν μέσον, ὡς ἐπίσης καὶ εἰς διαφόρους συνθέσεις.

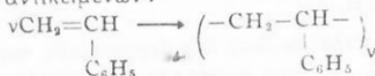
5. Ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες μὲ ἀκόρεστον πλευρικὴν ἄλυσιν. Στυρόλιον ἢ βινυλοβενζόλιον : $C_6H_5CH=CH_2$

Τὸ στυρόλιον ἀνευρέθη εἰς τὸν στύρακα, ἐξ οὗ καὶ τὸ ὄνομά του, ὡς ἐπίσης καὶ εἰς τὴν λιθανθρακοπίσαν.

Βιομηχανικῶς παρασκευάζεται ἀπὸ τὸ αἰθυλοβενζόλιον διὰ καταλυτικῆς ἀφυδρογνώσεως εἰς τοὺς 62°C, παρουσίᾳ καταλύτου (Al_2O_3, ZnO):



Εἶναι ἄχρουν ὑγρὸν, εὐχαρίστου ὁσμῆς καὶ παρουσιάζει ἐντόνως ἀκόρεστον χαρακτήρα, ὃ ὁποῖος ἐκδηλοῦται καὶ εἰς τὴν ἱκανότητα αὐτοῦ πρὸς πολυμερισμὸν (περιέχει βινυλομάδα - σελ. 50). Οὕτω, παρουσίᾳ καταλυτῶν, πολυμερίζεται πρὸς ρητινώδη προϊόντα, τὰ **πολυστυρόλια**, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν θερμοπλαστικῶν καὶ χυτῶν ἀντικειμένων :

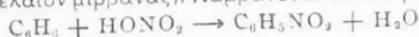


6. Νιτροπαράγωγα ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων.

Νιτροβενζόλιον : $C_6H_5NO_2$ - **Τρινιτροτολουόλιον :** $CH_3C_6H_2(NO_2)_3$

Ἡ ἀντικατάστασις τῶν πυρηνικῶν ὑδρογόνων τοῦ βενζολίου καὶ τῶν ἄλλων ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων, ὑπὸ νιτροομάδος ($-NO_2$), καλεῖται **νίτρωσις** καὶ ἐπιτυγχάνεται δι' ἐπιδράσεως ἐπ' αὐτῶν μίγματος πυκνοῦ HNO_3 καὶ H_2SO_4 , τὸ ὁποῖον καλεῖται **ὄξύ νιτρώσεως**. Τὸ H_2SO_4 χρησιμεύει διὰ τὴν συγκράτησιν τοῦ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν παραγομένου ὕδατος.

Νιτροβενζόλιον (κ. ἔλαιον μινβάνας). Λαμβάνεται κατὰ τὴν νίτρωσιν τοῦ βενζολίου :

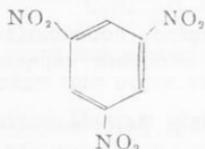


Είναι ελαφρῶς ὑποκίτρινον ὑγρὸν, χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς πικραμυδάλων, ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ. Χρησιμοποιεῖται ὀλίγον διὰ τὴν ἀρωμάτισιν σαπῶνων, ὡς διαλυτικὸν μέσον καὶ ὡς προσθήκη εἰς βαφὰς ὑποδημάτων, παρκέτων κλπ.

Κυρίως ὁμῶς χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παρασκευὴν **ἀνιλίνης** (δι' ἀναγωγῆς μὲ ὕδρογόνον ἐν τῷ γεννώσθαι), σπουδαιότητος πρώτης ὕλης διὰ τὴν παρασκευὴν χρωμάτων:



Πολυνιτροπαράγωγα. Ἡ νίτρωσις δὲν σταματᾷ εἰς τὴν εἰσαγωγὴν μιᾶς μόνον νιτροομάδος εἰς τὸν βενζολικὸν πυρῆνα, χωρὶ ἄλλοτε εὐκολώτερον καὶ ἄλλοτε δυσκολώτερον, ἀναλόγως δὲ τῶν συνθηκῶν τῆς νιτρώσεως, δύνανται νὰ εἰσέλθουν μέχρι τρεῖς νιτροομάδες ἀνά πυρῆνα. Ἡ νιτροομὸς εἶναι ὑποκαταστάτης β' τάξεως καὶ ὀδηγεῖ τὸν δευτέρον ὑποκαταστάτην εἰς μετα-θέσιν, τοῦ ὁποῖου ὁμῶς δυσχεραίνει τὴν εἴσοδον. Ἡ τρίτη νιτροομὸς εἰσέρχεται ὁμοίως εἰς μ-θέσιν, ὅποτε σχηματίζεται συμμετρικὸν 1, 3, 5 τρινιτροβενζόλιον. Τοῦτο ὁμῶς ἐπιτυγχάνεται λίαν δυσχερῶς, λόγω τῆς παρουσίας τῶν δύο ὑποκαταστατῶν β' τάξεως.

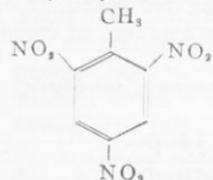


Σχ. 73. 1, 3, 5 τρι-
νιτροβενζόλιον.

Τὰ περιέχοντα περισσοτέρας νιτροομάδας παράγωγα εἶναι σώματα ἐκρηκτικὰ, χρησιμοποιούμενα, ὅπως οἱ νιτρικοί ἐστέρες τῆς γλυκερίνης καὶ τῆς κυτταρίνης, ὡς σπουδαῖα ἐκρηκτικὰ ὕλα.

Σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ τρινιτροτολουόλιον.

Τρινιτροτολουόλιον ἢ τροτύλη ἢ ΤΝΤ. Παρασκευάζεται διὰ διαδοχικῆς καὶ παρατεταμένης νιτρώσεως τοῦ τολουολίου.



Σχ. 74. 2, 4, 6 τρι-
νιτροτολουόλιον
ἢ τροτύλη (T.N.T.).

Τὸ μεθύλιον ὡς ὑποκαταστάτης α' τάξεως, ὀδηγεῖ τὸς εἰσερχόμενας νιτροομάδας εἰς ὄρθο- καὶ παρα-θέσιν, σχηματιζομένου τοῦ συμμετρικοῦ 2, 4, 6 τρινιτροτολουολίου.

Εἶναι σπουδαιότατη ἐκρηκτικὴ ὕλη καὶ παρουσιάζει μεγάλην ἀσφάλειαν χειρισμοῦ ἐναντι κρούσεως, ὤσεως καὶ θερμάνσεως, ἐκρήγνυται δὲ μόνον μὲ τὴν βοήθειαν πυροκροτητοῦ.

Χρησιμοποιεῖται μόνη ἢ ὡς μίγμα μὲ νιτρικὰ ἅλατα, διὰ τὴν γόμωσιν ὀβίδων, τορπιλλῶν, ναρκῶν κλπ.

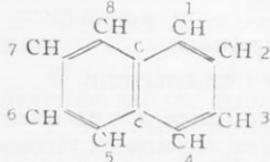
7. Συμπεπυκνωμένοι ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες

Συμπεπυκνωμένοι ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες ὀνομάζονται ἐκεῖνοι, οἱ ὁποῖοι περιέχουν δύο ἢ περισσοτέρους βενζολικούς δακτυλίους, ἠνωμένους, εἰς τρόπον ὥστε, δύο ἄτομα ἄνθρακος νὰ εἶναι κοινὰ εἰς δύο δακτυλίους.

Ἔχουν γενικὸν τύπον: $C_n H_{2n-6}$, ἔνθα x εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν περιεχομένων ἀρωματικῶν πυρῆνων.

8. Ναφθαλίλιον $C_{10}H_8$

Τὸ ναφθαλίλιον ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο βενζολικούς πυρῆνας μὲ δύο ἄτομα ἄνθρακος κοινὰ εἰς ὄρθο-θέσιν.



Σχ. 75. Μόρφιον ναφθαλίλιον
Αἱ θέσεις 1, 4, 5, 8 εἶναι ἰσότη-
μοι (α θέσεις), ὡς ἐπίσης αἱ θέσεις
2, 3, 6, 7 (β θέσεις).

Ἀνεκαλύφθη τὸ 1819 ὑπὸ τοῦ Gardien εἰς τὴν λιθανθρακόπισσαν, τῆς ὁποίας ἀποτελεῖ τὸ κύριον συστατικὸν (11%). Μεμονωμένως ἀνευρέθη εἰς τινὰ αἰθέρια ἔλαια καὶ παραγωγα αὐτοῦ εἰς διαφόρους φυσικὰς φρωστικὰς.

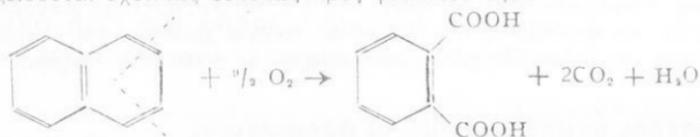
Ἐξαγωγή. Λαμβάνεται ἀπὸ τὸ μέσον καὶ τὸ βαρὺ ἔλαιον τῆς λιθανθρακόπισσης, ἐν μέρει μὲν κατὰ τὴν παραμονὴν αὐτῶν, ὅποτε, ὡς στερεόν, κρυσταλλοῦται, ἐν μέρει δὲ διὰ νέας ἀποστάξεως, μετὰξὺ στενωτέρων ὀρίων θερμοκρασίας, μετὰ τὴν ἀπομάκρυσιν τῶν ὀξίνων καὶ βασικῶν συστατικῶν.

Τὸ λαμβανόμενον ναφθαλίνοιον πιέζεται εἰς ὑδραυλικά πιεστήρια καὶ περαιτέρω ὑποβάλλεται εἰς καθαρίν δι' ἐξαχνώσεως ἐν κενῷ.

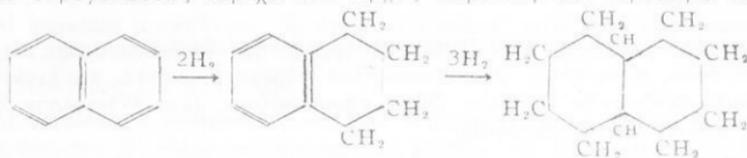
Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί. Εἶναι λευκόν, κρυσταλλικόν σῶμα, χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς, ἐξαχνούμενον, ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ καὶ διαλυτὸν εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες.

Β' Χημικαί. Συγκρινόμενον μὲ τὰ ὁμόλογα τοῦ βενζολίου, ἐμφανίζει ἐξησθημένον ἀρωματικὸν χαρακτήρα, ὡς ἀποδεικνύεται ἐκ τῆς εὐκολίας μὲ τὴν ὁποίαν ὀξειδοῦται καὶ παρέχει ἀντιδράσεις προσθήκης. Οὕτω :

1. Ὄξειδοῦται σχετικῶς εὐκόλως πρὸς φθαλικὸν ὄξύ :



2. Δι' ὑδρογόνωσης παρέχει κατ' ἀρχὰς τετραλίνην καὶ περαιτέρω δεκαλίνην :



Ἡ ὑδρογόνωσις εἰς τὸ πρῶτον στάδιον εἶναι ἐξώθετος καὶ γίνεται εὐκόλως, ἀντιθέτως ἀπὸ τοῦ βενζολίου. Μὲ τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ ἑνὸς πυρήνα ὁ ἕτερος καθίσταται γνήσιος βενζολικός καὶ ὑδρογονοῦται ὑπὸ τὰς ἴσας συνθήκας μὲ τὸ βενζόλιον.

Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν προφύλαξιν τῶν μαλλίνων ἐνδυμάτων ἀπὸ τὸν σκῶρον, διὰ τὴν παρασκευὴν φθαλικοῦ ὀξέος, χρωμάτων, δεκαλίνης καὶ τετραλίνης, χρησιμοποιουμένων ὡς διαλυτικῶν μέσων καὶ ὡς καύσιμος ὕλη εἰς μηχανοὺς ἐσωτερικῆς καύσεως.

9. Ἀνθρακένιον : $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$

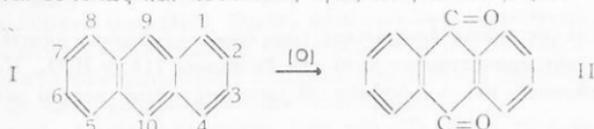
Ἀποτελεῖται ἀπὸ τρεῖς συμπεπικνωμένους ἐξαμελεῖς δακτυλίους, ἕκαστος τῶν ὁποίων ἔχει κοινὰ δύο ἄτομα ἄνθρακος εἰς ὀρθο-θέσιν, πρὸς ἕτερον πυρήνα (I). Εὐρίσκεται εἰς τὴν λιθανθρακόπισσον, παράγωγα δὲ αὐτοῦ εὐρέθησαν εἰς διαφόρους φυσικὰς χρωστικὰς.

Ἐξαγωγή. Λαμβάνεται ἐκ τοῦ τετάρτου κλάσματος τῆς λιθανθρακόπισσης, τὸ πράζιον ἔλαιον ἢ ἀνθρακινέλαιον, τοῦ ὁποίου ἀποτελεῖ τὸ κύριον συστατικόν καὶ ἐκ τοῦ ὁποίου λαμβάνεται ὡς κρυσταλλικόν κατὰ τὴν παραμονήν. Περαιτέρω ὑφίσταται καθαρίν δι' ἐπανελημμένων ἐπαναποστάσεων.

Ἰδιότητες. Α' Φυσικαί. Ἀποτελεῖται ἀπὸ ἄχρσα κρυσταλλικά φυλλίδια, ἐμφανίζοντα κυανίζοντα φθορισμόν. Εἶναι ἀδιάλυτον εἰς τὰ συνήθη διαλυτικά μέσα. Διαλύεται εἰς θερμὸν βενζόλιον, τολουόλιον καὶ τετραλίνην.

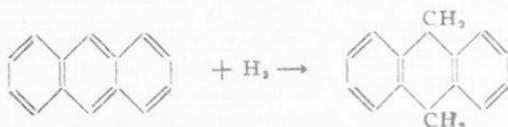
Β' Χημικαί. Ἐμφανίζει λιαν ἐξασθημένον ἀρωματικὸν χαρακτήρα, ὡς ἀποδεικνύεται ἐκ τῆς εὐκολίας μὲ τὴν ὁποίαν ὀξειδοῦται καὶ τὰς ἀντιδράσεις προσθήκης, τὰς ὁποίας δίδει εἰς τὰς θέσεις 9 καὶ 10, συμπεριφερόμενον ὡς διένιον μὲ συζυγισκοὺς διπλοὺς δεσμούς. Διὰ τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν προκύπτουν προϊόντα σταθρὰ, διότι ἀποκαθίσταται ὁ ἀρωματικὸς χαρακτήρ τῶν δύο ἄκραιων δακτυλίων, ἐνῶ ὁ μεσαῖος μεταπίπτει εἰς τὸν καλούμενον κινσειδῆ Οὕτω :

1. Ὄξειδοῦται εὐκόλως καὶ ποσοτικῶς πρὸς ἀνθρακινόνην (II) :



Ἐκ τῆς ἀνθρακινόνης παρασκευάζεται ἡ σπουδαιωτάτη ἐρυθρὰ χρωστικὴ ἀλιζαρίνη.

2 Ὑδρογονοῦται εὐκόλως πρὸς διϋδροανθρακένιον :



Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἀλογονοῦται εὐκόλως εἰς τὰς θέσεις 9 καὶ 10.

Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται ὡς πρώτη ὕλη διὰ τὴν παρασκευὴν διαφόρων χρωμάτων, ἰδίως δὲ τῆς ἀλιζαρίνης, ἣ ὅποια εἶναι ἐρυθρὰ χρωστικὴ καὶ ἐλαμβάνεται παλαιότερον ἀπὸ τὰς ρίζας τοῦ φυτοῦ ἐρυθρόδανον τὸ βαφικόν (κ. ριζάρτι).

10. Ἀνώτεροι συμπεπυκνωμένοι ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες, καρκινογόνοι οὐσίαι

Εἰς τὰ ὑψηλοτάτου σημείου ζέσεως κλάσματα τῆς λιθανθρακοπίσης περιέχονται εἰς μικρὰ ποσά, ἀρωματικοὶ συμπεπυκνωμένοι ὑδρογονάνθρακες, περιέχοντες μέγαν ἀριθμὸν βενζολικῶν πυρηνῶν. Οὗτοι παρουσιάζουν μέγα ἐνδιαφέρον, διότι ἐμφάνιζον καρκινογόνους ιδιότητες.

Καρκίνος εἶναι ὁ αὐτόνομος καὶ ἀτυπος πολλαπλασιασμός ὠρισμένων κυττάρων ὄργανισμοῦ τινος, ἐκτρεπομένων τῆς φυσιολογικῆς τῶν λειτουργίας.

Οὕτω ἐξηγεῖται ἡ ἐμφάνισις τοῦ καρκίνου ὡς ἐπαγγελματικῆς νόσου τῶν καπνοδοχοκαθαριστῶν καὶ τῶν ἐργατῶν τῶν ἐργοστασίων λιθανθρακοπίσης, ὀρυκτελαίων, αἰθάλης κλπ.

Ἡ σημασία τῶν ἐνώσεων αὐτῶν οὐσιόταται εἰς τὸ γεγονός ὅτι δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν πειραματικὴν πρόκλησιν καρκινωμάτων ὄγκων εἰς πειραματόζωα, διὰ τὴν διερεύνησιν τοῦ χημισμοῦ τοῦ καρκινωμάτους κυττάρου. Οὕτω διαλύματα αὐτῶν εἰς βενζόλιον, ἐπαλειφόμενα ἐπὶ τοῦ δέρματος πειραματοζώων, εἴτε εἰσαγόμενα ὑπὸ μορφῆν ἐνέσεως εἰς διάλυμα καθαροῦ λίπους, προκαλοῦν τὴν ἐμφάνισιν καρκινωμάτων.

Α Σ Κ Η Σ Ε Ι Σ

103. 10Ht ἀκετυλενίου, μετρηθέντα ὑπὸ Κ.Σ. μετατρέπονται ποσοτικῶς εἰς βενζόλιον. Τοῦτο μετατρέπεται ἐν συνεχείᾳ, τῇ ἐπιδράσει πυκνοῦ HNO_3 , εἰς νιτροβενζόλιον. Ζητεῖται: 1) Τὸ βάρος τοῦ ἀκετυλενίου καὶ τοῦ παραχθέντος βενζολίου. 2) Ὁ λόγος τῆς πυκνότητος τῶν αἰμῶν τοῦ βενζολίου καὶ τοῦ ἀκετυλενίου. 3) Τὸ βάρος τοῦ σχηματισθέντος νιτροβενζολίου.

104. Ἀρωματικὸς ὑδρογονάνθραξ περιέχει 92,3% C. Δι' ἐπιδράσεως βρωμίου παρέχει μονοπαραγῶγον περιέχον 51% Br. Νὰ εὑρεθῇ ὁ μοριακὸς τύπος τοῦ ὑδρογονάνθρακος. (Ἀπ. C_6H_6)

105. Νὰ εὑρεθῇ ὁ ὄγκος τοῦ χλωρίου εἰς 20 C καὶ 760 mmHg πίεσιν, ὁ ὅποιος ἀπαιτεῖται διὰ τὴν μετατροπὴν 10 gr C_6H_6 , εἰς ἑξαχλωροκυκλοεξάνιον. (Ἀπ. 9,246 lt)

106. Πόσα gr βενζολίου καὶ πόσα cm^3 διαλύματος HNO_3 , πυκνότητος 1,4 gr/cm^3 καὶ περιεκτικότητος 63% κ.β. ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν 100 gr νιτροβενζολίου: (Ἀπ. 63,4 gr—58,8 cm^3)

107. Πρὸς πλήρη καύσιν ἀρωματικοῦ τινος ὑδρογονάνθρακος, ἀπαιτεῖται ποσότης ὀξυγόνου ἴση πρὸς τὴν προκύπτουσαν κατὰ τὴν διάσπασιν 714 gr H_2O_2 . Νὰ εὑρεθῇ ὁ Μ.Τ. τοῦ ὑδρογονάνθρακος καὶ νὰ δοθοῦν αἱ ἰσομερεῖς αὐτοῦ μορφαὶ μετὰ τῶν ὀνομάτων αὐτῶν. (Ἀπ. C_6H_6)

(Σχολὴ Πολιτικῶν Μηχανικῶν Ε.Μ.Π. 60)

ΥΔΡΟΞΥΛΙΩΜΕΝΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

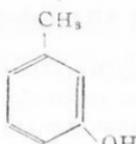
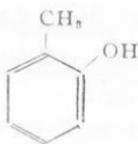
1. Γενικά περί τῶν ὑδροξυλιωμένων ἀρωματικῶν παραγῶγων - Ἀρωματικαὶ ἄλκοόλαι

Τὰ ὑδροξυλιωμένα παράγωγα τῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων διακρίνονται, ἀναλόγως τῆς θέσεως τοῦ ὑδροξυλίου, εἰς δύο τάξεις : τὰς φαινόλας καὶ τὰς ἀρωματικὰς ἄλκοόλας.

Αἱ φαινόλαι προκύπτουν δι' ἀντικαταστάσεως πυρηνικῶν ὑδρογόνων ὑπὸ ἰσάριθμων ὑδροξυλίων καὶ εἶναι σώματα ἐξαιρετικοῦ ἐνδιαφέροντος, ἐμφανίζοντα ἰδιότητας διαφόρους τῶν ἄλκοολῶν.

Αἱ ἀρωματικαὶ ἄλκοόλαι προκύπτουν δι' ἀντικαταστάσεως ἀτόμων ὑδρογόνου, τὰ ὅποια ἀνήκουν εἰς πλευρικές ἀνθρακικές ἀλύσεις καὶ δὲν παρουσιάζουν οὐσιώδεις διαφορὰς ἀπὸ τὰς ἀλειφατικές ἄλκοόλας, οὔτε καὶ ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον.

Π.χ., ἐκ τοῦ τολουολίου (I) εἶναι δυνατόν νὰ προκύψουν, δι' ἀντικαταστάσεως ἐνὸς πυρηνικοῦ ὑδρογόνου ὑπὸ ὑδροξυλίου, τρεῖς ἰσομερεῖς φαινόλαι (II), αἱ κρεσόλαι, ἐνῶ δι' ἀντικαταστάσεως ἐνὸς ὑδρογόνου τοῦ μεθυλίου ὑπὸ ὑδροξυλίου, προκύπτει μία ἀρωματικὴ ἄλκοόλη, ἰσομερῆς πρὸς τὰς κρεσόλας, ἡ βενζυλικὴ ἄλκοόλη (III).



ο κρεσόλη ἢ
ο-βενζυλοουόλιον

μ κρεσόλη ἢ
μ-βενζυλοουόλιον

π-κρεσόλη ἢ
π-βενζυλοουόλιον

βενζυλικὴ ἄλκοόλη

Τολουόλιον (I)

Φαινόλαι (II)

Ἀρωματικὴ ἄλκοόλη (III)

2. Γενικά περί φαινολῶν

Φαινόλαι καλοῦνται αἱ ἀρωματικαὶ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖα περιέχουν ἐν τῷλάχιστον ὑδροξύλιον, ἠνωμένον μὲ ἀτμον ἀνθρακος τοῦ βενζολικοῦ πυρηνος. Ἀναλόγως δὲ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν περιεχομένων ὑδροξυλίων (φαινολικά ὑδροξυλία), διακρίνονται εἰς μονοσθενεῖς, δισθενεῖς κλπ.

Ὁρισμένοι ἐξ αὐτῶν ἀνευρίσκονται εἰς τὴν λιθανθρακόπισσαν, ἐκ τῆς ὁποίας καὶ λαμβάνονται, ἄλλαι δὲ παρασκευάζονται διὰ συνθετικῶν μεθόδων.

Ἰδιότητες. Εἶναι ἄχραα κρυσταλλικά ἢ ὑγρά σώματα, ὀλίγον ἢ ἐλάχιστα διαλυτὰ εἰς τὸ ὕδωρ, διαλυτὰ εἰς ὀργανικούς διαλύτες.

Αἱ κυριώτεροι ἐκ τῶν χημικῶν τῶν ἰδιοτήτων εἶναι αἱ ἀκόλουθοι :

1. Ἐμφανίζουν ἀσθενῶς ὄξινον χαρακτήρα. Οὕτω, ἀντιδρῶν μὲ βάσεις καὶ παρέχουν τὰ καλούμενα φαινολικά ἅλατα, ἀνάλογα τῶν ἄλκοολικῶν, τῶν ὁποίων ἕως εἶναι σταθερώτερα, μὴ διασπώμενα ποσοτικῶς ὑπὸ τοῦ ὕδατος ὅπως αὐτὰ.

Τὰ διαλύματα τῶν φαινολικῶν ἀλάτων ἐμφανίζουν ἀλκαλικὴν ἀντίδρασιν, λόγῳ ὑδρολύσεως, ὡς προερχόμενα ἀπὸ λίαν ἀσθενῆ ὄξος.

Τὰ φαινολικά ἅλατα διασπῶνται ὑπὸ τοῦ CO₂, διότι τὸ ἀνθρακικὸν ὀξύ εἶναι ἰσχυρότερον ὀξύ ἀπὸ τὰς φαινόλας, εἰς τοῦτο δὲ στηρίζεται καὶ ὁ διαχωρισμὸς αὐ-

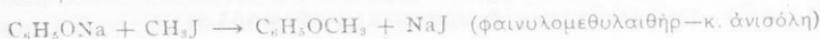
των από τα καρβονικά όξέα, τα όποια αντιδρουν με Na_2CO_3 ένω αι φαινόλαι διχί :

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O} \quad 2\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$$

Ό όξινος χαρακτήρ των φαινολών καθίσταται ισχυρότερος δι' εισαγωγής εις τόν πυρήνα νιτροομάδος (βλ. πικρικόν όξύ).

2. Δέν όξειδούνται, όπως αι άλκοόλαι.

3. Παρέχουν, όπως αι άλκοόλαι, αιθέρις και έστέρας. Οι αιθέρες των φαινολών (φαινολαιθέρες) λαμβάνονται δι' άλκυλίωσης αυτών ή των αλάτων των, τή επιδράσει άλκυλαλογονιδίων, πολλοί δε εξ αυτών έχουν ευχάριστον άρωματικήν όσμήν :



Οι έστέρες των φαινολών δέν δύνανται νά ληφθού δι' άπ' ευθείας επιδράσεως όξέων, κατά τήν κλασσικήν μέθοδον τής έστεροποιήσεως. Σχηματίζονται δι' επιδράσεως άνυδριτών όξέων ή άκυλχλωριδίων, παρουσία άλκαλιών.

4. Ός άρωματικά ένώσεις παρέχουν όλας τας αντιδράσεις, αι όποια περιλαμβάνονται υπό τό γενικόν όνομα άρωματικός χαρακτήρ. Αι άρωματικά ύποκαταστάσεις (νίτρωσις, σουλφωσις κλπ.) χωροϋν ευκόλωτερον παρά εις τούς ύδρογονάνθρακας, διότι τό ύδροξύλιον είναι ύποκαταστάτης α' τάξεως και διευκολύνει τήν είσοδον νέων ύποκαταστατών, κυρίως δε εις όρθο-και παρα-θέαιν (βλ. πικρικόν όξύ).

5. Κατά τήν άποσταξιν με κόβιν Zn μετατρέπονται εις τούς αντίστοίχους ύδρογονάνθρακας :

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnO} + \text{C}_6\text{H}_6$$

6. Παρέχουν χαρακτηριστικάς χρωστικάς αντιδράσεις. Ούτω, με διάλυμα FeCl_3 παρέχουν χαρακτηριστικάς χρώσεις, έρυθράς ως έρυθροϊώδεις, αι όποια επιτρέπουν τήν άνίχνευσιν αυτών.

3. Φαινόλη ή φαινικόν όξύ ή καρβολικόν όξύ : $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Είναι ή άπλουστέρα φαινόλη (όξύβενζόλιον). Όνομάσθη και φαινικόν ή καρβολικόν όξύ, λόγω του άσθενώς όξινου χαρακτήρος αυτής.

Άνευρίσκειται εις τήν λιθανθρακόπισσαν και σχηματίζεται έντός του όργανισμοϋ, κατά τήν άποικοδόμησιν των άρωματικών άμινοξέων των πρωτεϊνων, άποβαλλομένη διά των ούρων, υπό μορφήν όξινου θεικίου έστέρος.

Παρασκευαί. Λαμβάνεται από τό μέσον έλαιον τής λιθανθρακόπισσης διά κατεργασίας με άλκάλια, όποτε σχηματίζονται ευδιάλυ α φαινολικά άλατα. Έκ των διαλυμάτων αυτών, ή φαινόλη έλευθερούται δι' επιδράσεως H_2SO_4 ή CO_2 , περαιτέρω δε ύφίσταται κάθαρσιν δι' άποσταξέως και κρυσταλλούται :



Συνθετικώς παρασκευάζεται διά διάφόρων μεθόδων, κυρίως όμως έκ του χλωροβενζολίου διά κατεργασίας έν θερμώ με NaOH :



Έκ των σχηματιζομένων αλάτων, ή φαινόλη λαμβάνεται, ως ανεφέρθη, δι' επιδράσεως H_2SO_4 ή CO_2 .

Ίδιότητες. Α' Φυσικάί. Είναι σώμα στερεόν, κρυσταλλικόν, άχρουν, χαρακτηριστικής όσμης, καυστικής γεύσεως, έλάχιστα διαλυτόν εις τό ύδωρ. Είναι σώμα ύγροσκοπικόν, δηλητηριώδες, προσλαμβάνον δε ύγρασίαν από τόν περιβάλλοντα χώρον ύγροποιείται. Έπί τής επιδερμίδος προξενεί λευκάς κηλίδας και έγκαύματα.

Β' Χημικάί. Παρουσιάζει όλας τας άνωτέρω περιγραφείσας ιδιότητες των φαινολών.

Χρήσεις. Χρησιμοποιείται ως ισχυρόν άντισηπτικόν. Είναι τό πρώτον άντισηπτικόν τό όποϊον έχρησιμοποιήθη εις τήν χειρουργικήν.

Αποτελεί μίαν από τὰς σπουδαιότερας ὕλας τῆς ὀργανικῆς χημικῆς βιομηχανίας. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν πικρικοῦ ὀξέος, σαλικυλικοῦ ὀξέος, χρωμάτων, φαρμάκων κλπ. Ἐπίσης διὰ τὴν παρασκευὴν βακελίτου (προϊὸν συμπυκνώσεως φαινόλης καὶ φορμαλδεϋδης) καὶ ὡς πρώτη ὕλη διὰ τὴν παρασκευὴν νάυλον.

4. Πικρικὸν ὀξύ

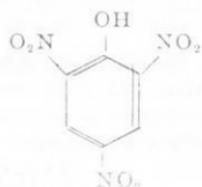
Εἶναι τὸ 2, 4, 6 τρινιτρωμένον παράγωγον τῆς φαινόλης, ἐκ τῆς ὁποίας δύνανται νὰ ληφθῇ δι' ἀπ' εὐθείας νιτρώσεως. Τὸ ὄνομα αὐτοῦ ὀφείλεται εἰς τὴν πικρὰν γεύσιν καὶ τὰς ὀξίνους ιδιότητες αὐτοῦ.

Τὸ κίτρινον χρῶμα, τὸ ὁποῖον σχηματίζεται κατὰ τὴν ἐπίδρασιν HNO_3 ἐπὶ τοῦ δέρματος, ὀφείλεται εἰς τὸν σχηματισμὸν πικρικοῦ ὀξέος ἀπὸ τὰ ἀρωματικά ἀμινοξέα τῆς πρωτεΐνης τοῦ δέρματος.

Εἶναι κίτρινον κρυσταλλικὸν σῶμα, εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ καὶ πικρὰς γεύσεως.

Ἐχει ἰσχυρῶς ὀξινὸν χαρακτήρα, σχεδὸν ὅσον καὶ τὰ ἰσχυρὰ ἀνόργανα ὀξέα, διότι ὁ βαθμὸς διαστάσεως τοῦ φαινολικοῦ ὕδροξυλίου αὐξάνεται δι' εἰσαγωγῆς νιτροσμάδων εἰς τὸν πυρῆνα.

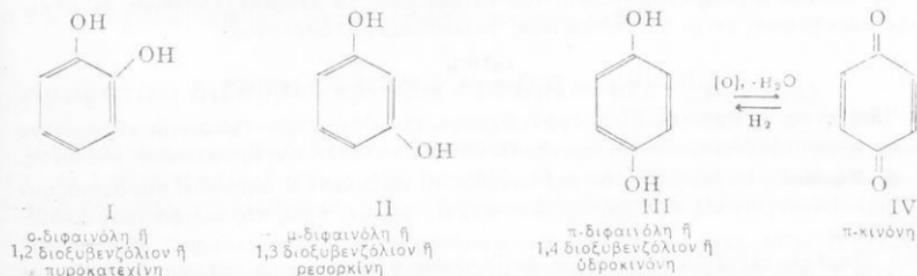
Παλαιότερον ἐχρησιμοποιήθη ὡς κίτρινον χρῶμα διὰ τὸ ἔριον καὶ τὴν μέταξαν—αὐτὸ καὶ ἡ μωβεινὴ ἀποτελοῦν τὰ πρῶτα παρασκευασθέντα συνθετικά χρώματα—ὡς ἐκρηκτικὴ ὕλη καὶ διὰ τὴν θεραπείαν ἐγκυματίων.



Σχ. 76. Πικρικό ὀξύ ἢ 2, 4, 6 τρινιτροφαινόλη

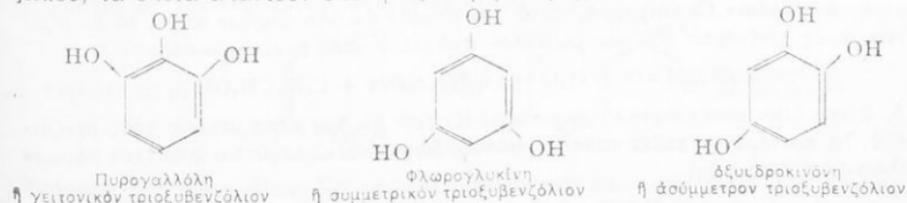
5. Πολυσθενεῖς φαινόλαι

Ἐκ τῶν δισθενῶν φαινολῶν σπουδαιότεραι εἶναι τὰ διοξυπαραγῶγα τοῦ βενζολίου τὰ ὁποία ἀπαντοῦν ὑπὸ τρεῖς ἰσομερεῖς μορφάς (I, II καὶ III).



Ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ ὕδροκινόνη, ἡ ὁποία εἶναι ἰσχυρῶς ἀναγωγικὸν σῶμα καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς φωτογραφικὸς ἐμφανιστής. Δι' ὀξειδώσεως παρέχει π-κινόνην (IV) μετὰ τῆς ὁποίας ἀποτελεῖ ὀξειδοαναγωγικὸν σύστημα.

Ἐκ τῶν τρισθενῶν φαινολῶν, σπουδαιότεραι εἶναι τὰ τριοξυπαραγῶγα τοῦ βενζολίου, τὰ ὁποία ἀπαντοῦν ὑπὸ τρεῖς ἰσομερεῖς μορφάς :



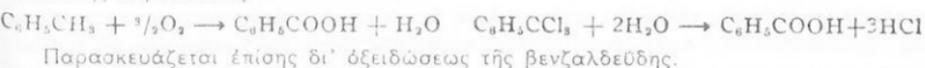
Ἡ πυρογαλλόλη λαμβάνεται διὰ θερμάνσεως τοῦ γαλλικοῦ ὀξέος (σελ. 143). Εἶναι ἰσχυρῶς ἀναγωγικὸν σῶμα καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς φωτογραφικὸς ἐμφανιστής καὶ διὰ τὴν βαφὴν τριχῶν. Τὰ ἀλκαλικά τῆς διαλύματα ἀπορροφῶν ἰσχυρῶς τὸ ὀξυγόνον.

2. Άρωματικά όξέα - Βενζοϊκόν όξύ: C_6H_5COOH

Τά άρωματικά όξέα όπως καί τά άλλα άρωματικά παράγωγα διακρίνονται εις τά περιέχοντα τό καρβοξύλιον άπ' ευθείας ήνωμένον πρός τόν πυρήνα καί εις τά περιέχοντα τοϋτο εις πλευρικήν άλυσιν. Σπουδαιότερον έκ τών πρώτων καί τό άπλούστερον συγχρόνως άρωματικόν όξύ είναι τό βενζοϊκόν όξύ.

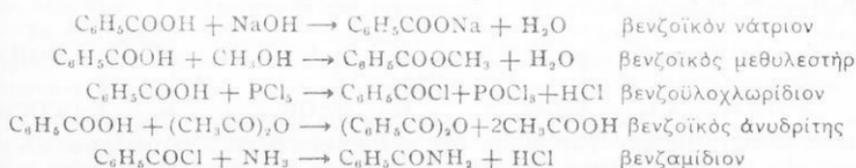
Προέλευσις. Άπαντάται εις τήν ρητίνην βενζόην, εις τήν όποίαν άνεκαλύφθη καί εις τήν όποίαν όφείλει τό όνομά του. Άνευρισκεται επίσης εις διάφορα βάλασμα, αιθέρια έλαια καί εις τά οϋρα.

Παρασκευαί. Βιομηχανικώς παρασκευάζεται έκ τοϋ τολουολίου, δι' όξειδώσεως μέ MnO_2 καί H_2SO_4 , ή διá μετατροπής αύτοϋ εις βενζοτριχλωρίδιον ($C_6H_5CCl_3$) καί άλκαλικής ύδρολύσεως:



Ίδιότητες. Α' Φυσικαί. Κρυσταλλοϋται εις λευκάς βελόνας ή φυλλίδια καί είναι όλίγον διαλυτόν εις τό ύδωρ. Διαλύεται εύκόλως εις όργανικούς διαλύτας.

Β' Χημικαί. Είναι όξύ ισχυρότερον τών λιπαρών όξέων καί έμφανίζει τάς γενικάς ιδιότητας αύτων. Οϋτω, παρέχει άλατα, έστερας καί τά λοιπά παράγωγα τών όξέων:



Χρήσεις. Χρησιμοποιείται εις τήν βιομηχανίαν χρωμάτων καί ως άντισηπτικόν, διά τήν διατήρησιν διαφόρων χυμών όπωρων, τομάτας κλπ.

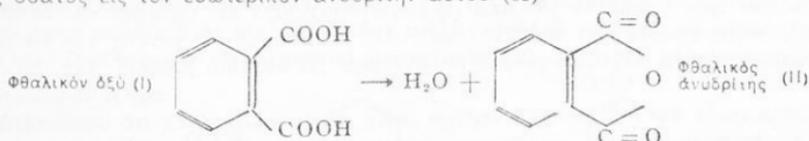
3. Άρωματικά δικαρβονικά όξέα - Φθαλικόν όξύ: $C_6H_4(COOH)_2$

Άπό τά άρωματικά δικαρβονικά όξέα σπουδαιότερα είναι τά ίσομερη φθαλικά όξέα: τό ό φθαλικόν όξύ ή άπλως φθαλικόν όξύ, τό μ-φθαλικόν ή ίσο-φθαλικόν όξύ καί τό π-φθαλικόν ή τερεφθαλικόν όξύ. Έξ αύτων σπουδαιότερον είναι τό πρώτον (I).

Παρασκευή. Παρασκευάζεται δι' όξειδώσεως τοϋ ναφθαλινίου (σελ. 137). Ή όξειδωσις γίνεται δι' επίδράσεως άτιμίζοντος H_2SO_4 , παρουσία άλάτων τοϋ Hg, ή όξειδούνται οι άτμοί τοϋ ναφθαλινίου μέ άτμοσφαιρικόν όξυγόνον, παρουσία καταλυτών.

Ίδιότητες. Είναι στερεόν κρυσταλλικόν σώμα, όλίγον διαλυτόν εις τό ύδωρ. Είναι όξύ ισχυρότερον τοϋ βενζοϊκού όξέος.

Διά θερμάνσεως άνω τών 200°C τήκεται, ένω ταυτοχρόνως μετατρέπεται δι' αποβολής ύδατος εις τόν έσωτερικόν άνυδρίτην αύτοϋ (II).



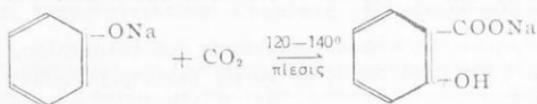
Χρήσεις. Χρησιμοποιείται διά τήν παρασκευήν τοϋ φθαλικού άνυδρίτου, έκ τοϋ όποίου παρασκευάζεται τό Ινδικόν καί άλλα χρώματα. Χρησιμοποιείται επίσης διά τήν παρασκευήν τών σπουδαιοτάτων πλαστικών ύλών (γλυφθαλικά ρητίναι). Αϋται λαμβάνονται διά συμπυκνώσεως φθαλικού όξέος καί γλυκερίνης.

4. Άρωματικά δξυοξέα - Σαλικυλικόν δξύ : $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$

Ἐκ τῶν ἀρωματικῶν δξέων, τὰ ὁποῖα περιέχουν ἐκτός τῆς καρβοξυλομάδος καὶ ἄλλην χαρακτηριστικὴν ὁμάδα, ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν τὰ ὑδροξυλιωμένα παράγωγα αὐτῶν. τὰ φαινολοξέα, καὶ κυρίως τὸ σαλικυλικόν δξύ καὶ τὸ γαλλικόν δξύ.

Τὸ σαλικυλικόν δξύ (ὀρθο-οξυβενζοϊκόν δξύ) καλεῖται καὶ ἰτευλικόν ἢ σπειραϊκόν δξύ, εἶναι δὲ λίαν διαδεδομένον εἰς τὴν Φύσιν, ἐλεύθερον ἢ ὑπὸ μορφῆν παραγῶγων.

Παρασκευάζεται βιομηχανικῶς, ὑπὸ τὴν μορφῆν τοῦ μετὰ νατρίου ἔλατος αὐτοῦ κατὰ τὴν θέρμανσιν φαινολικοῦ νατρίου καὶ CO_2 εἰς $120^\circ\text{--}140^\circ\text{C}$, ὑπὸ πίεσιν:

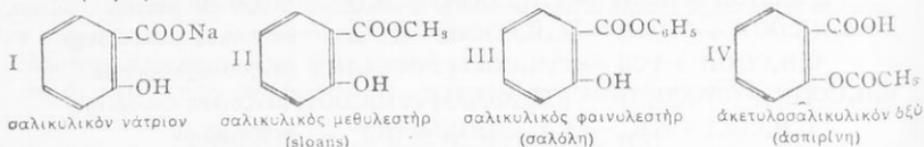


Ἰδιότητες. Κρυσταλλοῦται εἰς ἀχρόους βελόνας. Διαλύεται ὀλίγον εἰς τὸ ὕδωρ καὶ περισσότερο εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες. Μὲ FeCl_3 παρέχει ἰώδη χροιάν.

Αἱ χημικαὶ τοῦ ἰδιότητες ἀποτελοῦν συνδυασμὸν τῶν ἰδιοτήτων δξέος καὶ φαινόλης.

Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντισηπτικόν, ὡς συντηρητικόν διαφόρων τροφίμων, διὰ τὴν παρασκευὴν διαφόρων χρωμάτων, κυρίως ὅμως τὸσον αὐτὸ ὅσον καὶ διάφορα παράγωγα αὐτοῦ, χρησιμοποιοῦνται ὡς φάρμακα ἀντιπυρετικά, ἀντιρευματικά καὶ ἀντινευραλγικά.

Παράγωγα τοῦ σαλικυλικοῦ δξέος φαρμακευτικῆς σημασίας:



Τὸ σαλικυλικόν νάτριον (I) χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντιρευματικόν φάρμακον.

Ἐὸ σαλικυλικός μεθυλεστήρ (II) εἶναι ὑγρὸν χρησιμοποιούμενον ὡς ἐξωτερικόν φάρμακον ἔναντι ρευματικῶν παθήσεων. Ἀποτελεῖ κύριον συστατικόν τοῦ sloans. Λαμβάνεται δι' ἐπίδράσεως μεθανόλης ἐπὶ σαλικυλικοῦ δξέος.

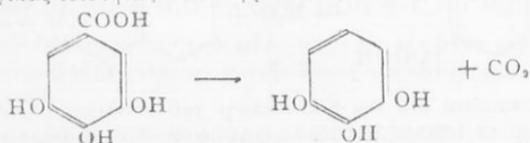
Ἐὸ σαλικυλικός φαινυλεστήρ (III - κ. σαλόλη) χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντισηπτικόν τοῦ οὐροποιητικοῦ συστήματος. Εἶναι κρυσταλλικόν σῶμα καὶ παρασκευάζεται δι' ἐπίδράσεως POCl_3 ἐπὶ μίγματος φαινόλης καὶ σαλικυλικοῦ δξέος.

Τὸ ἀκετυλοσαλικυλικόν δξύ (IV - κ. ἀσπιρίνη) λαμβάνεται δι' ἀκετυλίωσης τοῦ σαλικυλικοῦ δξέος μὲ ὀξικόν ἀνυδρίτην. Εἶναι κρυσταλλικόν σῶμα, χρησιμοποιούμενον ὡς ἀντιπυρετικόν, ἀντινευραλγικόν καὶ ἀναλγητικόν.

5. Γαλλικόν δξύ : $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3\text{COOH}$

Τὸ γαλλικόν ἢ 3, 4, 5 τριοξυβενζοϊκόν δξύ εἶναι εὐρύτατα διαδεδομένον εἰς τὴν Φύσιν, κυρίως ὑπὸ τὴν μορφῆν διαφόρων παραγῶγων του, εἰς τὴν ταννίνην καὶ τὰς ἄλλας δεφικὰς ὕλας.

Βιομηχανικῶς λαμβάνεται ἀπὸ τὴν ταννίνην δι' ὑδρολύσεως μὲ δξέα ἢ φυράματα. Κρυσταλλοῦται εἰς ἀχρόους βελόνας, εἶναι εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ καὶ παρουσιάζει ἰσχυρὰς ἀναγωγικὰς ἰδιότητες. Διὰ θέρμανσεως διασπᾶται εἰς πυρογαλλόλην καὶ CO_2 :



Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν πυρογαλλόλης, χρωμάτων, μελάνης κ.ἄ. Ἀλλὰ τὰ τοῦ γαλλικοῦ δξέος μὲ βισμούθιον, χρησιμοποιοῦνται ὡς ἀντισηπτικά (δερματόλη).

6. Δεψικαί Ύλαι

Δεψικαί Ύλαι καλοῦνται σώματα διαδεδομένα εἰς τὸ φυτικόν βασιλεῖον, ἄμορφα, εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ, στυφούσης γεύσεως, τὰ ὁποῖα ἔχουν τὴν ἰκανότητα :

- α) Νὰ καθιζάνουν ἐκ τῶν διαλυμάτων των με λευκώματα καὶ ἀλκαλοειδή,
- β) νὰ μετατρέπουν τὸ ἀκατέργαστον δέρμα (βύρσαν) εἰς δέρμα καὶ
- γ) νὰ παρέχουν με ἄλλα τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου μελανὰς χρώσεις (εἰς τοῦτο δεφίεται ἡ μελάνωσις μαχαιριδίου, κατὰ τὴν κοπὴν μήλων, κυδωνίων κ.ά.).

Διὰ ζέσεως ἢ συντήξεως με ἀλκάλια, διασπῶνται εἰς τὰ συστατικά των, κυρίως σάκχαρα καὶ γαλλικόν ὀξύ.

Ἐκ τῶν σπουδαιότερων δεψικῶν ὑλῶν εἶναι ἡ **ταννίνη**, ἡ ὁποία ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως εἶναι ἐστέρες τῆς γλυκόζης με γαλλικόν ὀξύ καὶ διγαλλικόν ὀξύ. Ἄνευρίσκειται εἰς τὰ διάφορα φρούτα, τοὺς μελανοῦς οἴνουσ καὶ κυρίως εἰς τὰς κηκίδας τῆς δρυός, προκαλομένης διὰ δῆγματος τοῦ ἐντόμου **ψῆν τῆς δρυός**. Λαμβάνεται ἐκ τῶν κηκίδων δι' ἐκχυλίσεως με ὕδωρ. Χρησιμοποιεῖται ὡς στυπτικόν φάρμακον, εἰς τὴν βυρσοδεψίαν, εἰς τὴν οἰνοποιίαν καὶ εἰς τὴν παρασκευὴν μελάνης.

7. Βυρσοδεψία

Βυρσοδεψία ἢ βυρσοδεψικὴ καλεῖται ἡ τέχνη καὶ ἡ βιομηχανία τῆς κατεργασίας τῶν δερμάτων, ἡ ὁποία ἀποσκοπεῖ εἰς τὴν μετατροπὴν τῆς βύρσης εἰς δέρμα.

Τὸ ἀκατέργαστον δέρμα (βύρσα) εἶναι σκληρόν, εὐθραυστον καὶ ὑπόκειται εἰς σήψιν, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν εὐρωτομυκῆτων καὶ ἄλλων μικροοργανισμῶν. Ἡ βυρσοδεψία ἀποσκοπεῖ ἀκριβῶς εἰς τὸ νὰ καταστήσῃ τὴν βύρσαν ὄχι μόνον ἀπρόσβλητον ἀπὸ τοὺς μικροοργανισμοὺς, ἀλλὰ καὶ μαλακὴν, εὐκαμπτὸν καὶ ἀνθεκτικὴν.

Πρὸς τοῦτο, ἡ βύρσα ἀπαλλάσσεται κατ' ἀρχὰς τῶν τριχῶν καὶ τοῦ συνεκτικοῦ ἰσοῦ καὶ κατόπιν ὑφίσταται κατεργασίαν με δεψικὰς ὕλας ἢ ὕδατικὰ ἐκχυλίσματα αὐτῶν (δεψικὰ ἐκχυλίσματα) ἐπὶ μακρὸν χρόνον, κυμαίνονμενον ἀπὸ ὀλίγων ἑβδομάδων μέχρι δύο ἐτῶν, ὅποτε βαθμηδὸν ἡ βύρσα μετατρέπεται εἰς δέρμα.

Ἡ μετατροπὴ αὕτη καλεῖται **δέψις** καὶ τὰ φαινόμενα, τὰ ὁποῖα λαμβάνουν χώραν κατ' αὐτὴν καὶ τὰ ὁποῖα εἶναι τόσοσ χημικὰ ὡσὸν καὶ φυσικοχημικὰ (κυρίως φαινόμενα προσροφήσεως) εἶναι ἄγνωστα.

Δέψις ἐπιτυγχάνεται καὶ με ἀνόργανα ἄλλατα, κυρίως τοῦ χρωμίου, καθὼς καὶ με συνθετικὰς δεψικὰς ὕλας.

8. Μελάνη

Ἐπάρχουν διάφορα εἶδη μελάνης γραφῆς, ἔν ἐκ τῶν ὁποίων εἶναι καὶ ἡ λεγομένη **κυανόμαυρος ἢ μελάνη διὰ ταννίνης**, ἡ ὁποία εἶναι ἀπὸ τὰ παλαιότερα γνωστὰ εἶδη.

Ἀποτελεῖται ἀπὸ μίγμα διαλύματος ταννίνης ἢ γαλλικοῦ ὀξέος, ἄλατος διοθενοῦς σιδήρου, ὀλίγου ὀξέος, HCl ἢ H_2SO_4 (πρὸς παρεμπόδισιν τῆς ὀξειδώσεως τοῦ Fe^{++}), καὶ ἀραβικοῦ κόμμεος.

Κατὰ τὴν γραφὴν, τὸ ὀξύ ἐξουδετεροῦται ἀπὸ τὰς βασικὰς ὕλας, τὰς περιεχομένας εἰς τὸν χάρτην (ἐπιβαρυντικαὶ ὕλαι - σελ. 123) καὶ τὸ ἀτμοσφαιρικόν ὀξυγόνον ὀξειδώνει τὸν διοθενῆ σίδηρον εἰς τρισθενῆ, ὁ ὁποῖος παρέχει με τὸ γαλλικόν ὀξύ κυανόμαυρον ἴζημα.

Δεδομένου ὅτι τὸ ἀρχικόν μίγμα εἶναι σχεδὸν ἄχρουν, διὰ νὰ εἶναι εὐδιάκριτα τὰ γράμματα κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς γραφῆς, προστίθεται κυανῆ χρωστικὴ, ἡ ὁποία βραδύτερον καταστρέφεται εἰς τὸν ἀέρα.

Ἄλλα εἶδη μελάνης, χρησιμοποιούμενα σήμερον εὐρέως, ἰδίως εἰς στυλογράφους, εἶναι διαλύματα ὀργανικῶν χρωμάτων, εἰς τὰ ὁποῖα προστίθεται ἀραβικόν κόμμι καὶ ἀντισηπτικόν.

2. Χρώματα

1. Ιστορικόν. Ὁ ἄνθρωπος ἐχρησιμοποίησεν ἀπὸ τοὺς προϊστορικοὺς ἀκόμη χρώμους τὰ χρώματα διὰ τὴν βαφήν καὶ διακόσμειν τοίχων, ἀγγείων, εἰδώλων καὶ ἐνδυμάτων. Κατ' ἀρχὴν ἐχρησιμοποίησεν κυρίως **ἀνόργανα χρώματα**, εὑρισκόμενα εἰς τὴν Φύσιν ὑπὸ μορφήν ὄρυκτων, ὡς π. χ. ἡ ὤχρα, τὸ κιννάβαρι, ἡ σανδράρα κ. ἄ. Βραδύτερον ἤρχισε νὰ χρησιμοποιῆθῇ **ὄργανικά χρώματα** ἀπὸ φυτικάς καὶ ζωικάς πρώτας ὕλας, ἀρχαιότερα τῶν ὁποίων εἶναι ἐκ τῶν φυτικῶν μὲν τὸ **ινδικόν** (κ. λουλάκι), ἐκ τῶν ζωικῶν δὲ ἡ **πορφύρα**.

Ἡ ἀντικατάστασις τῶν φυσικῶν ὀργανικῶν χρωμάτων διὰ συνθετικῶν τοιοῦτων, ἤρχισεν κατὰ τὰ μῆσα τοῦ 19ου αἰῶνος, ὅτε ὁ Perkin παρεσκεύασεν τὴν **μωβεΐνην**, ἡ ὁποία μετὰ τοῦ **πικρικουῦ ὀξέος** ἦσαν τὰ πρῶτα χρησιμοποιηθέντα συνθετικά ὀργανικά χρώματα. Ἐκτοτε ἡ χρησιμοποίησις τῶν συνθετικῶν χρωμάτων ἐγενικεύθη.

Τὰ συνθετικά χρώματα ἀντικατέστησαν πλήρως τὰ φυσικά, διότι εἶναι ὠραιότερα, σταθερώτερα καὶ εὐθύτερα αὐτῶν, παρεσκευάζονται δὲ εἰς μεγαλύτερον ἀριθμὸν ἀποχρώσεων. Ἀποφασιστικὸς παράγων διὰ τὴν ἀξίαν ἐνὸς χρώματος εἶναι ἡ σταθερότης αὐτοῦ ἐναντι τοῦ φωτός, τοῦ ἀέρος, τοῦ ἰδρώτος καὶ τοῦ ὕδατος.

Σήμερον ἡ βιομηχανία τῶν χρωμάτων εἶναι μία ἐκ τῶν μεγαλυτέρων ὀργανικῶν χημικῶν βιομηχανιῶν. Ἀξιόλογα ἐργοστάσια χρωμάτων ὑπάρχουν καὶ ἐν Ἑλλάδι.

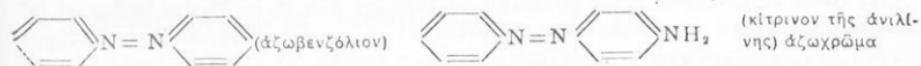
2. Χρῶμα καὶ σύνταξις. Πολλὰ ὀργανικά ἐνώσεις εἶναι ἔγχρωμοι. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἀπορροφοῦν εἰς τὸ ὄρατον μέρος τοῦ φάσματος καὶ τὸ χρῶμα τῶν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θέσιν καὶ τὴν ἔντασιν τῆς ἀπορροφήσεως. Αἱ ἄχρσοι ἐνώσεις, ἀντιθέτως, ἀπορροφοῦν εἰς τὸ μὴ ὄρατὸν μέρος τοῦ φάσματος (ὑπεριώδεις).

Ἡ παρουσία ὠρισμένων χαρακτηριστικῶν ὁμάδων εἰς τὸ μόριον τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, προκαλεῖ μετατόπισιν τῆς περιοχῆς ἀπορροφήσεως ἀπὸ τῆς ὑπεριώδους εἰς τὴν ὄρατὴν, οὕτως ὥστε αἱ ἐνώσεις νὰ ἐμφανίζονται ἔγχρωμοι. Αἱ χαρακτηριστικαὶ αὗται ὁμάδες εἶναι ὅλαι ἀκόρεστοι καὶ καλοῦνται **χρωμοφόροι ὁμάδες**. Κατωτέρω ἀναγράφομεν τινὰς ἐξ αὐτῶν, κατὰ σειρὰν χρωμοφορικῶν ἀποτελέσματος:



Πᾶσα ἔγχρωμος ὁμῶς ἐνωσις δὲν εἶναι χρῶμα. Διὰ νὰ συμβαίῃ αὐτὸ πρέπει νὰ περιέχῃ εἰς τὸ μόριόν της, πλὴν τῆς χρωμοφόρου, καὶ ἑτέραν ὁμάδα, ἡ ὁποία καλεῖται **αὐξόχρωμος ὁμάς**. Αἱ αὐξόχρωμοι ὁμάδες εἶναι ὀξινοὶ ἢ βασικαί, ἱκαναὶ δηλαδὴ νὰ σχηματίσουν ἅλατα καὶ προσδίδουν εἰς τὴν ἔγχρωμον ἐνωσιν τὴν ἱκανότητα νὰ προσκολλᾶται ἐπὶ τῆς βαφομένης ἰνὸς καὶ ὡς λέγομεν νὰ βάφῃ αὐτήν, συμπεριφερομένη ὡς **χρῶμα**.

Τοιαῦται αὐξόχρωμοι ὁμάδες εἶναι π.χ. αἱ ἐξῆς: $-N\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, $-NH_2$, $-OH$.



Σχ. 77. Τὸ **αζωβενζόλιον**, ὡς περιέχον **χρωμοφόρον ὁμάδα**, εἶναι **ἔγχρωμον**, ὄχι ὁμῶς καὶ **χρῶμα**, διότι δὲν φέρει καὶ **αὐξόχρωμον ὁμάδα**, ὅπως τὸ **κίτρινον τῆς ἀνιλίνης**.

3. Ταξινομήσις τῶν χρωμάτων. Τὰ χρώματα κατατάσσονται εἴτε ἀναλόγως τῆς χημικῆς τῶν συστάσεως, εἴτε ἀναλόγως τοῦ τρόπου μὲ τὸν ὁποῖον βάφουν.

Α' Ἀναλόγως τῆς χημικῆς τῶν συστάσεως ταξινομοῦνται εἰς διαφόρους τάξεις, σπουδαιότεραι τῶν ὁποίων εἶναι αἱ ἐξῆς:

1) Τὰ **αζωχρώματα** (σελ. 146), 2) τὰ **χρώματα θείου**, διὰ τὴν βαφήν βαμβακερῶν ὕφασμάτων, 3) τὰ **ινδοκιοειδῆ** (σελ. 143), 4) τὰ **χρώματα ἀλιζαρίνης** (σελ. 137) κ. ἄ.

Β' Ἀναλόγως τοῦ τρόπου βαφῆς, διακρίνομεν τὰς ἐξῆς τάξεις χρωμάτων:

1) **Βασικά χρώματα.** Ταῦτα βάφουν ἀπ' εὐθείας ἔριον καὶ μέταξαν.

2) **Ὄξινα χρώματα.** Βάφουν ἀπὸ ὀξινον λουτρόν ἔριον καὶ μέταξαν.

3) **‘Απ’ εύθειας βάφοντα ή ούσαιστικά χρώματα.** Βάφουν άνευ χρησιμοποίησεως βοηθητικών μέσων έριον και βάμβακα.

4) **Χρώματα προστύψεως.** Ταύτα βάφουν μόνον διά της χρησιμοποίησεως προστυμάτων. Τά προστύμματα είναι συνήθως άλατα βαρέων μετάλλων (Cr, Fe, Sn, Al), διά τών οποίων έπιτυγχάνεται ή στερέωσις του χρώματος επί της βαφομένης ίνός, διά σχηματισμού άδιαλύτων ενώσεων (λάκκαι).

5) **Χρώματα άναγωγής.** Ταύτα είναι άδιάλυτα και συνεπώς δεν δύνανται να χρησιμοποιηθούν άμέσως διά βαφήν. Ένεκα τούτου άνάγονται πρὸς διαλυτάς άχρόους ενώσεις (**λευκοενώσεις**), διαποτίζονται δι’ αὐτῶν αἱ ίνες και δι’ όξειδώσεως με̄ άτμοσφαιρικόν όξυγόνον ή όξειδωτικά μέσα, άναγεννᾶται τὸ χρώμα επί της ίνός.

Έκ τῶν άνωτέρω καταφαίνεται ότι δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν άδιακρίτως όλα τὰ χρώματα δι’ όλας τὰς ύφανσίμους ύλας, λόγω της διαφόρου χημικῆς των συντάξεως. Ούτω π.χ. χρώματα άπαιτοῦνται ίσχυρῶς άλκαλικά λουτρά, δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν δι’ έριον ή μετάξαν, διότι ταύτα, λόγω της πρωτεϊνικῆς των φύσεως, προσβάλλονται υπό τῶν άλκαλίων.

4. **Χρήσεις.** Τά όργανικά χρώματα χρησιμοποιοῦνται βεβαίως κατ’ έξοχήν διά τήν βαφήν ύφαντικῶν ίνῶν και ύφασμάτων, εύρίσκουν όμως και άλλας έφαρμογὰς, ως π.χ. εις τήν παρασκευήν ειδῶν μελάνης, ως δείκται εις τήν ‘Αναλυτικὴν Χημείαν, διά τήν χρωῶν τροφίμων, άνατομικῶν και μικροσκοπικῶν παρασκευασμάτων κλπ.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

108. Ποία ή έξίσωσις έφ’ ής στηρίζεται ή δι’ έμουλοίνης διάσπασις της άμυγδαλίνης και πόση ποσότης διαλύματος ύδροκρνανίου 10% δύναται να ληφθῆ εκ 200 gr ταύτης:

Γ’Οδοντιατρική Σχολή Π. Α. 58)

(‘Απ. 1181 gr)

109. Πόσα gr νιτροβενζολίου άπαιτοῦνται διά τήν παρασκευήν 80 gr άνιλίνης: Πότος ό όγκος του πρὸς τοῦτο άπαιτουμένου ύδρογόνου και πόσος σίδηρος και ύδροχλωρικόν όξύ πυκνότητος 1,19 gr/cm³ και περιεκτικότητος 36,5% κ.β. άπαιτοῦνται διά τήν παρασκευήν του:

(‘Απ. 105,8gr — 57,8 lt — 144,5gr — 433,6cm³)

110. Πόσα lt CO₂ παράγονται κατά τήν θέρμανσιν 50 gr γαλλικου όξέος και ποιον τὸ παραγόμενον προϊόν;

(‘Απ. 37 lt)

111 Πόσα gr NaNO₂ άπαιτοῦνται διά τήν παρασκευήν του HNO₂, του άπαιτουμένου πρὸς μετατροπήν 50 gr ύδροχλωρικου άλατος της άνιλίνης πρὸς διαζωνιακόν άλας:

(‘Απ. 26,64 gr)

112. Πόσα gr βενζοϊκου όξέος δυνάμεθα να λάβωμεν από 50 gr βενζαλδεΐδης α) δι’ όξειδώσεως και β) διά της αντιδράσεως Cannizzaro;

(‘Απ. 57,54gr—28,79gr)

113. Δι’ έπιδράσεως HNO₃ επί 100 gr φαινόλης λαμβάνομεν 40 gr όρθο- και 45gr παρα- νιτροπαραγώγου αυτής. Ποία ή άπόδοσις της νιτρώσεως;

(‘Απ. 43,42%)

114. Να γραφῆ ή σειρά τῶν αντιδράσεων, διά τῶν οποίων δυνάμεθα να παρασκευάσωμεν πικρικόν όξύ εκ του βενζολίου.

115. Να γραφῆ ή σειρά τῶν αντιδράσεων, διά τῶν οποίων δυνάμεθα να παρασκευάσωμεν άσπιρίνη* εκ του βενζολίου.

ΥΔΡΑΡΩΜΑΤΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ

1. Γενικά περί υδραρωματικών ενώσεων

Υδραρωματικά ενώσεις καλούνται αί ενώσεις, αί όποιαί προκύπτουν διά πλήρους ή μερικώς υδρογονώσεως τών άρωματικών ενώσεων. Είναι δυνατόν νά θεωρηθούν, έπομένως, ώς παράγωγα του κυκλοεξανίου (I), του κυκλοεξενίου (II) και του κυκλοεξοδιενίου (III, σελ. 127).

Αί ενώσεις αύται δέν παρουσιάζουν πλέον τās Ιδιαζούσας έκεινας Ιδιότητας, τās όποιās περιελάβομεν υπό τό γενικόν όνομα άρωματικός χαρακτήρ (σελ. 123) 'Αντιθέτως ώς **άλεικυκλικαί ενώσεις**, όμοιάζουν πρός τās άκύκλους τοιαύτας, αί μέν πλήρως υδρογονωμέναί πρός τās κεκορεσμένας, αί δέ μερικώς υδρογονωμέναί πρός τās άκορεστους. Αί όμοιότητες αύται έμφανίζονται τόσοσν είς τās φυσικάς και χημικάς Ιδιότητας, όσον και είς τās μεθόδους παρασκευής και τήν όνοματολογίαν.

Είς τās υδραρωματικάς ενώσεις περιλαμβάνονται μερικάί Ιδιαιτέρως ένδιαφέρουσαι ενώσεις, όπως τό **τερεβινθέλαιον** και ή **καμφουρά** ώς και τάξεις ενώσεων, όπως τὰ **αιθέρια έλαια** και αί **ρητίναί**.

2. Τερπενικά σώματα

Τερπενικά σώματα καλούνται ενώσεις τών όποίων τό μόριον αποτελείται από δέκα άτομα άνθρακος, αί όποιαί είναι διαδεδομέναί είς τήν Φύσιν και κυρίως είς τό φυτικόν βασίλειον. Άνευρίσκονται ώς συστατικά αιθερίων έλαίων και ή παραλαβή αύτών στηρίζεται είς τήν Ιδιότητα τήν όποίαν έχουν νά αποστάζωνται μεθ' υδρατμών.

Τά τερπενικά σώματα άνήκουν τόσοσν είς τήν υδραρωματικήν σειράν, όσον και είς τήν άκυκλον τοιαύτην, φαίνεται δέ ότι μεταξύ τών δύο αύτών τάξεων ύπάρχουν στενάί γενετικάί σχέσεις.

Τά τερπενικά σώματα είναι είτε υδρογονάνθρακες, του γενικού τύπου $C_{10}H_{16}$, καλούμενοι **τερπένια**, είτε όξυγονούχοι ενώσεις, κυρίως άλκοόλαι και κετόναί, τών τύπων $C_{10}H_{14}O$, $C_{10}H_{16}O$ και $C_{10}H_{20}O$ καλούμεναι **καμφουράί**. Τά τερπένια είναι συνήθως σώματα υγρά, εύχαρίστου όσμης και αί καμφουράί συνήθως στερεά, πηκτικά και χαρακτηριστικής όσμης.

3. Τερεβινθέλαιον (κ. νέφτι): $C_{10}H_{16}$

Το **τερεβινθέλαιον (κ. νέφτι)** είναι αιθέριον έλαιον, λαμβινόμενον εκ τής ρητίνης τών κωνοφόρων, ιδίως τών πεύκων.

Η ρητίνη αύτη καλείται **τερεβινθίνη** και συλλέγεται από τὰ πεύκα δι' έντομών επί του φλοιού αύτών. Είναι κίτρινον ιξώδες υγρόν, τό όποίον κατά τήν παραμονήν του στερεοποιείται ταχέως. Χρησιμοποείται ώς έχει διά τήν παρασκευήν του ρητινίου οίνου, κυρίως όμως διά τήν παραλαβήν του **τερεβινθελαίου** και του **κολοφώνιου**.

Έκ τής τερεβινθίνης, δι' αποστάξεως μεθ' υδρατμών, αποστάζεται τό τερεβινθέλαιον, ενώ παραμένει είς τόν αποστακτήρα μίγμα διαφόρων ρητινών, τό όποίον όνομάζεται **κολοφώνιον**.

Τό **τερεβινθέλαιον** είναι άχρουν υγρόν, χαρακτηριστικής όσμης, χρησιμοποιούμενον ως διαλυτικον μέσον, είς τήν παρασκευήν βερνικίων και έλαιοχρωμάτων, ως επίσης και διά τήν παρασκευήν καμφουράς.

Τό **κολοφώνιον** είναι στερεόν άμορφον σώμα, ύαλώδους θραύσεως, χρώματος άνοικτοκίτρινου έως καστανού, άναλόγως τών συνθηκών τής αποστάξεως. Χρησιμο-

ποιείται διὰ τὴν παρασκευὴν εἰδικοῦ τύπου σαπῶνων (ρητινοσαπῶνες). βερνικίων καὶ διὰ τὴν ἐπάλειψιν τοῦ τόξου ἐγγόρδων ὀργάνων.

Τὸ τερεβινθέλαιον καὶ τὸ κολοφώνιον παρασκευάζονται ἐν Ἑλλάδι εἰς μεγάλα ποσὰ καὶ ἐξάγονται κατὰ τὸ πλεῖστον εἰς τὸ ἐξωτερικόν.

4. Καμφουρά: $C_{10}H_{16}O$

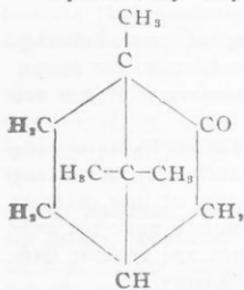
Ἡ καμφουρά εἶναι μία ὀξυγονοῦχος τερπενικὴ ἔνωσησ μοριακοῦ τύπου $C_{10}H_{16}O$. ἀπὸ ἀπόψεως δὲ συντάξεως εἶναι μία κυκλικὴ κετόνη (σχ. 78).

Προέλευσις - Παρασκευή. Εἰς τὴν Φύσιν ἀπαντᾶται εἰς τὸ ξύλον τῆς καμφουράς τῆς φαρμακευτικῆς, φυτοῦ ἰθαγενοῦς τῆς Φορμόζης. Ἐξ αὐτοῦ δύναται νὰ ληφθῇ ἡ καμφουρά δι' ἀποστάξεως μεθ' ὕδατων.

Σήμερον παρασκευάζεται εἰς μεγάλα ποσὰ συνθετικῶς μετ' πρώτων ὕλην τὸ τερεβινθέλαιον.

Ἰδιότητες. Εἶναι στερεόν κρυσταλλικόν σῶμα, χαρακτηριστικῆς ἐντόνου ὀσμῆς, λίαν πητικόν, ἐξαχνούμενον καὶ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Εἶναι ἐλάχιστα διαλυτὴ εἰς τὸ ὕδωρ, ἐνῶ διαλύεται εἰς τὴν ἀλκοόλην καὶ τὸν αιθέρα.

Χρήσεις. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν φαρμακευτικὴν, ὡς φάρμακον ἀντισπασμωδικόν, διεγερτικόν τῆς καρδιακῆς λειτουργίας κ. ἄ. Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παρασκευὴν κελλουοίτου (σελ. 122) καὶ κατὰ τοῦ σκόρου.



Σχ. 78

Τὸ μόριον τῆς καμφουράς.

5. Αιθέρια ἔλαια

Αιθέρια ἔλαια καλοῦνται ἐνώσεις ἐλαιώδους συστάσεως καὶ χαρακτηριστικῆς, συνήθως εὐχαρίστου, ὀσμῆς, ἀπαντῶσαι εἰς τὸ φυτικόν βασιλεῖον καὶ δὴ εἰς διάφορα μέρη τοῦ φυτοῦ (ἄνθη, καρποί, φύλλα κλπ.). Ἐξ αὐτῶν λαμβάνονται διὰ πίεσεως, ἐκχυλίσεως μετ' κατάλληλα διαλυτικά μέσα, κυρίως ὁμως δι' ἀποστάξεως μεθ' ὕδατων.

Εἶναι μίγματα διαφόρων σωμάτων, παρεμφορῶς συστάσεως, τῶν ὁποίων ὁ διαχωρισμὸς εἶναι λίαν δύσκολος, λόγω τῶν παραπλησίων χημικῶν ἰδιοτήτων αὐτῶν. Ἀποτελοῦνται κυρίως ἀπὸ κυκλικὰ καὶ ἄκυκλα τερπενικὰ ὀξέματα, ἀλλὰ καὶ ὀξέματα ἀνήκοντα εἰς ἄλλας τάξεις.

Τὰ αιθέρια ἔλαια εἶναι κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον πητικὰ καὶ εἰς τοῦτο στηρίζεται ἡ διάκρισις αὐτῶν ἀπὸ τὰ συνήθη ἔλαια, πρὸς τὰ ὁποῖα οὐδεμίαν ἔχουν σχέσιν ἀπὸ ἀπόψεως χημικῆς συντάξεως. Οὕτω, ἡ ὑπὸ τῶν αιθερίων ἐλαίων σχηματιζομένη ἐλαιώδης κηλὶς ἐπὶ χάρτου, ἐξαφανίζεται μετὰ μικρότερον ἢ μεγαλύτερον χρονικόν διάστημα, ἐνῶ αἱ κηλίδες τῶν κυρίως ἐλαίων εἶναι μόνιμοι.

Χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν ἄρωματοποιίαν, τὴν ζαχαροπλαστικὴν, τὴν φαρμακευτικὴν κλπ. Πρὸς ἀναπλήρωσιν αὐτῶν χρησιμοποιοῦνται τὰ τεχνητὰ αιθέρια ἔλαια.

6. Ρητῖναι

Ρητῖναι ὀνομάζονται διάφορα ἡμίρρευτα ἢ στερεὰ φυτικά ἐκκρίματα. Εἶναι σῶματα ὁμορφα, ἀχροκίτρινα ἕως καστανά, ὑαλώδους λάμψεως καὶ θραύσεως, ἀρωματικῆς ὀσμῆς, ὀξείατα εἰς τὸ ὕδωρ καὶ διαλυτὰ εἰς ὀργανικούς διαλύτας. Πολλὰ ἐκ τῶν ρητινῶν χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν φαρμακευτικὴν, τὴν ἄρωματοποιίαν κ.ἄ.

Βάλσαμα ὀνομάζονται τὰ μίγματα ρητινῶν καὶ αιθερίων ἐλαίων. Ἐν τοιοῦτον βάλσαμον εἶναι, παρὰ τὸ ὄνομα ταύτης, καὶ ἡ ρητίνη τῶν πεύκων, ἡ ὁποία εἶναι μίγμα αιθερίου ἐλαίου, τοῦ τερεβινθέλαιου, καὶ τῆς καθαυτοῦ ρητίνης, τοῦ κολοφωνίου.

Ἐκτός τοῦ κολοφωνίου, ἄλλα σπουδαῖα ρητῖναι εἶναι τὸ ἤλεκτρον (κ. κεχρημπίρι), ἡ βενζίνη, συστατικόν τοῦ μοσχολιβάνου, καὶ ἡ μαστίχη.

Κομμορητῖναι καλοῦνται μίγματα ρητινῶν μετ' κόμμια. Τὰ κόμμια εἶναι ὁμορφα φυτικά ἐκκρίματα, χρησιμοποιούμενα ἀπὸ τὰ φυτὰ διὰ τὴν κάλυψιν πληγῶν καὶ ἀνῆκοντα εἰς τοὺς ὑδατάνερακας. Ἡ γνωστοτέρα κομμορητίνη εἶναι τὸ ὄλιβανον.

ΑΛΚΑΛΟΕΙΔΗ

*Αλκαλοειδή καλοῦνται ἄζωτοῦχοι ὀργανικαὶ ἐνώσεις, βασικῆς ἀντιδράσεως, ἐυρέως διαδεδομένα ἐἰς τὸ φυτικὸν βασιλεῖον.

Τὸ ὄνομά των ὀφείλεται ἐἰς τὸν βασικὸν (ἀλκαλικὸν) χαρακτῆρα αὐτῶν, ὁ λόγος δὲ διὰ τὸν ὁποῖον σχηματίζονται ὑπὸ τῶν φυτικῶν ὀργανισμῶν εἶναι ἄγνωστος. Ἀπὸ ἀπόψεως χημικῆς συντάξεως ἀνήκουν ἐἰς διαφόρους τάξεις ἐνώσεων.

Τὰ ἀλκαλοειδῆ σπανίως εὐρίσκονται ἐλευθέρα ἐἰς τὰ φυτὰ. Συνήθως ἀνευρίσκονται ὑπὸ μορφήν ἀλάτων μὲ διάφορα ὀξέα, ὡς τὸ ὀξαλικόν, τρυγικόν, κιτρικόν κ.ἄ.

Παρασκευή. Λαμβάνονται ἐκ τῶν φυτῶν ὑπὸ μορφήν ἀλάτων δι' ἐκχυλίσεως μὲ ἀραιὰ διαλύματα ὀξέων, κυρίως ὕδροχλωρικοῦ.

Διὰ πολλὰ ἀλκαλοειδῆ ὑπάρχουν καὶ συνθετικαὶ μέθοδοι παρασκευῆς, θεωρητικῆς ὁμῶς σημασίας.

Ἰδιότητες. Τὰ ἀλκαλοειδῆ εἶναι κατὰ τὸ μέγιστον μέρος στερεὰ κρυσταλλικὰ σώματα, ἐλάχιστα δὲ μόνον ἐξ αὐτῶν εἶναι ὑγρά. Εἶναι ἀχροα, ἀδιάλυτα ἢ δυσδιάλυτα ἐἰς τὸ ὕδωρ, διαλυτὰ ἐἰς ὀργανικοὺς διαλύτες. Εἶναι συνήθως ὀπτικῶς ἐνεργὰ καὶ ὡς σώματα βασικῆς ἀντιδράσεως, σχηματίζουν μὲ ὀξέα ἄλατα.

Σχεδὸν ὅλα παρορσιάζουν εἰδικήν, χαρακτηριστικὴν, φυσιολογικὴν δρᾶσιν, δι' αὐτὸ πολλὰ ἐξ αὐτῶν χρησιμοποιοῦνται ἐἰς τὴν θεραπευτικὴν, ἐἰς μεγάλα ποσὰ ὅμως ὅλα τὰ ἀλκαλοειδῆ εἶναι δηλητηριώδη.

Τὰ γνωστότερα καὶ περισσότερο χρησιμοποιούμενα ἀλκαλοειδῆ εἶναι τὰ ἑξῆς:

1. **Κινίνη.** Λαμβάνεται ἀπὸ τὸν φλοιὸν τῆς Κίνας. Χρησιμοποιεῖται ὡς ἀντιπυρετικὸν καὶ ἀνθελονοσιακὸν φάρμακον.
2. **Μορφίνη.** Λαμβάνεται ἀπὸ τὸν ἀποξηραμμένον ὀπὸν τῆς μήκωνος (κ. ἀφόνι). Χρησιμοποιεῖται ὡς κατευναστικόν, ἀναλγητικόν καὶ ναρκωτικὸν φάρμακον. Παρατεταμένη χρῆσις αὐτῆς δημιουργεῖ ἔθισμὸν (μορφινομανεῖς), προκαλοῦντα βαρυτάτα βλάβας τοῦ ὀργανισμοῦ καὶ τελικῶς τὸν θάνατον.
3. **Ἡρωίνη.** Δὲν ἀνευρέθη ἐἰς τὴν Φύσιν. Παρασκευάζεται συνθετικῶς ἀπὸ τὴν μορφίνη. Χρησιμοποιεῖται ὡς ναρκωτικόν.
4. **Κωδεΐνη.** Λαμβάνεται ἀπὸ τὸν ὀπὸν τῆς μήκωνος. Χρησιμοποιεῖται ὡς φάρμακον καταπραϋντικὸν τοῦ σπασμοδικοῦ βηχός.
5. **Κοκαΐνη.** Λαμβάνεται ἀπὸ τὰ φύλλα τῆς κόκας, ἰθαγενοῦς φυτοῦ τῆς Ν. Ἀμερικῆς. Χρησιμοποιεῖται ὡς τοπικὸν ἀναισθητικόν.
6. **Νικοτίνη.** Λαμβάνεται ἀπὸ τὸν καπνόν. Δὲν ἔχει φαρμακευτικὴν ἐφαρμογὴν, χρησιμοποιεῖται ὁμῶς διὰ τὴν καταπολέμησιν παρασίτων καὶ ἐντόμων.
7. **Στρυχνίνη.** Λαμβάνεται ἀπὸ τὰ σπέρματα τοῦ στρύχνου. Χρησιμοποιεῖται ὡς διεγερτικὸν τοῦ νευρικοῦ συστήματος καὶ ὡς δηλητηριώδη διὰ τὴν ἐξόντωσιν ποτικῶν κλπ.
8. **Ἄτροπίνη.** Λαμβάνεται ἀπὸ τὰς ρίζας τῆς ἀτρόπου. Χρησιμοποιεῖται ἐἰς τὴν ὀφθαλμολογίαν, διότι προκαλεῖ διεύρυνσιν τῆς κόρης τοῦ ὀφθαλμοῦ (μυδρίασιν).
9. **Πιλοκαρπίνη.** Λαμβάνεται ἀπὸ τὰ φύλλα τοῦ πιλοκάρπου. Χρησιμοποιεῖται ἐἰς τὴν ὀφθαλμολογίαν, διότι σμικρύνει τὴν κόρην τοῦ ὀφθαλμοῦ, ἀντιθέτως πρὸ τὴν ἀτροπίνη.
10. **Καφεΐνη.** Λαμβάνεται ἀπὸ τὸν καφὲν καὶ τὸ τέϊον. Χρησιμοποιεῖται ὡς διεγερτικὸν τῆς καρδίας καὶ τοῦ νευρικοῦ συστήματος. Παρουσιάζει διουρητικὴν δρᾶσιν.

ΒΙΤΑΜΙΝΑΙ - ΟΡΜΟΝΑΙ - ΦΥΡΑΜΑΤΑ

1. Θρεπτικά ούσια, τροφή, θερμαντική αξία

Οι ζωικοί οργανισμοί, διά να διατηρηθοῦν εἰς τὴν ζωὴν, ἔχουν ἀνάγκην συνεχούς προσλήψεως διαφόρων θρεπτικῶν οὐσιῶν, τὸ σύνολον τῶν ὁποίων χαρακτηρίζεται ὡς **τροφή**.

Αἱ κυριώτεροι θρεπτικά οὐσία τῶν τροφῶν εἶναι αἱ **πρωτεΐναι**, οἱ **υδατάνθρακες** καὶ τὰ **λίπη**. Αὗται χρησιμοποιοῦνται ὑπὸ τοῦ ὀργανισμοῦ εἴτε διὰ τὴν ἀναπλήρωσιν τῶν διαρκῶς φθειρομένων συστατικῶν αὐτοῦ (κυρίως αἱ πρωτεΐναι), εἴτε διασπῶνται ὀξειδωτικῶς μέχρι διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ὕδατος, παρέχουσαι τὴν ἀπαιτουμένην ἐνέργειαν διὰ τὴν ἐπιτέλεσιν τῶν λειτουργιῶν τῆς ζωῆς καὶ τὴν διατήρησιν τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ εἰς σταθερὸν ἐπίπεδον, συνήθως ὑψηλότερον τοῦ περιβάλλοντος (κυρίως οἱ υδατάνθρακες καὶ τὰ λίπη).

Θερμαντικὴ ἀξία μιᾶς τροφῆς καλεῖται τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, τὸ ὅποιον δύναται νὰ παράσχη αὕτη καιομένη εἰς τὸν ὀργανισμόν. Ἡ θερμότης αὕτη μετρεῖται εἰς μεγάλας θερμίδας καὶ καλεῖται **ζωικὴ θερμότης**.

Μακροχρόνιοι ἔρευναί ὠδήγησαν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ὁ ὀργανισμὸς ἔχει ἀνάγκην ποσότητος θρεπτικῶν οὐσιῶν, ἡ ὅποια νὰ ἀποδίδῃ περὶ τὰς 2500—3000 μεγάλας θερμίδας ἡμερησίως. Τὸ ποσὸν τοῦτο ἀξομειοῦται ἀναλόγως τοῦ φύλου, τῆς ἡλικίας, τοῦ βάρους, τοῦ ὕψους, τοῦ εἴδους τῆς ἐργασίας, τοῦ κλίματος κ.ἄ. συνθηκῶν.

Ἐκ τῶν θρεπτικῶν οὐσιῶν, 1 gr λίπους, καιόμενον ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ, παρέχει 9,3 μεγάλας θερμίδας, ἐνῶ 1 gr υδατανθράκων ἢ πρωτεϊνῶν 4,1 μεγάλας θερμίδας.

Βάσει τῶν δεδομένων αὐτῶν θὰ ἐνόμιζε κανεὶς ὅτι 300 gr λίπους ἢ 670 gr υδατανθράκων ἢ πρωτεϊνῶν ἡμερησίως θὰ ἦσαν ἀρκετὰ διὰ τὴν συντήρησιν καὶ τὴν μᾶλλον λειτουργίαν τοῦ ὀργανισμοῦ. Τὰ πράγματα ὅμως δὲν ἔχουν οὕτω, διότι ἡ θρεπτικὴ ἀξία τῆς τροφῆς δὲν ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τοῦ ποσοῦ τῶν θερμίδων, τὰς ὁποίας δύναται νὰ παράσχη αὕτη καιομένη, ἀλλὰ καὶ ἐκ πολλῶν ἄλλων παραγόντων.

Σήμερον γνωρίζομεν ὅτι ἡ τροφή τοῦ ἀνθρώπου, διά νὰ δύναται νὰ χαρακτηρισθῇ ὡς κανονικὴ, πρέπει νὰ πληροῖ πολλοὺς ὄρους, σπουδαιότεροι τῶν ὁποίων εἶναι :

- α) Νὰ παρέχῃ, καιομένη, εἰς τὸν ὀργανισμόν τὸ ἀπαραίτητον ποσὸν θερμίδων.
- β) Νὰ περιέχῃ τὰς ἀναγκαίας ποσότητας πρωτεϊνῶν, λίπους, υδατανθράκων, ὕδατος καὶ ἀλάτων. Οὕτω, προκειμένου π.χ. περὶ πρωτεϊνῶν, εἶναι ἀναγκαῖον νὰ εἰσάγωνται κατὰ μέσον ὄρον ἡμερησίως 100 gr ἐξ αὐτῶν.
- γ) Νὰ περιέχῃ τὰς ἀπαραίτητους βιταμίνας.

2. Βιταμίναι

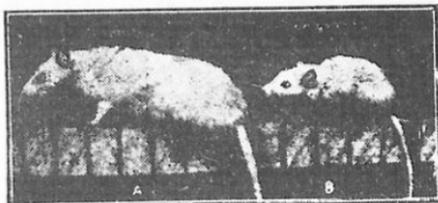
1. **Ἱστορικόν.** Μέχρι πρὸ ὀλίγων ἐτῶν ἐπιστεῦτο ὅτι ἀπαραίτητοι ὄναι διὰ τὴν διατροφήν τοῦ ἀνθρώπου ἦσαν τὰ λευκώματα, τὰ λίπη, οἱ υδατάνθρακες καὶ τὸ ὕδωρ μετὰ τῶν ἀνοργάνων ἀλάτων. Παρατηρήθη ὅμως ὅτι καὶ μετὰ τὴν χορήγησιν τροφῆς, ἡ ὅποια νὰ περιέχῃ ὅλας τὰς ἀνωτέρω θρεπτικὰς οὐσίας, παρατηροῦνται διαταραχαί, αἱ ὁποῖαι, εἰς πολλὰς περιπτώσεις, λαμβάνουν μεγάλην ἔκτασιν. Οὕτω, ἐπὶ παρατεταμένης διατροφῆς, μετὰ ξηρὰν τροφήν, ὅπως εἰς σκιορκίας, ἢ παλαιότερον κατὰ τὸν διὰπλου τοῦ Ἀτλαντικοῦ, ἐνεφανίζετο ἡ νόσος **σχορβοῦτον**. Εἰς τὴν Ἰαπωνίαν ἀφ' ἐτέρου, μετὰ τὴν εὐρείαν χρησιμοποίησιν ἀποφλοιωθεῖσης ὀρύζης, παρατηρήθη ἡ νόσος **beri - beri**. Τὰ συμπτώματα τῶν νόσων αὐτῶν διεπιστώθη ὅτι ὑπεχώρουν, ἐάν εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ἐχορηγητο νωπὴ τροφή καὶ εἰς τὴν δευτέραν ἔκχυλισμα φλοιοῦ ὀρύζης. Οὕτω, προκύπτει τὸ συμπέρασμα ὅτι εἰς τὸν φλοιὸν τῆς ὀρύζης καὶ τὴν νω-

πὴν τροφήν ὑπάρχουν σώματα μὴ ἔχοντα μὲν θρεπτικὴν ἀξίαν, ὅπως αἱ ἄλλαι θρεπτικαὶ οὐσίαι, ἀλλ' ἐξ ἴσου ἀταροίτητα μὲ αὐτάς, διὰ τὴν κανονικὴν διατήρησιν καὶ ἀνάπτυξιν τοῦ ὄργανισμοῦ. Τὰ σώματα αὐτὰ ὠνομάσθησαν ὑπὸ τοῦ Funk (1912) **βιταμῖναι** (ἐκ τοῦ vita=ζωὴ καὶ τῆς λέξεως ἀμίνη). Ὁ ὄρος αὐτός παραμένει καὶ σήμερον, καίτοι εἶναι γνωστὸν ὅτι τὰ πλεῖστα ἐκ τῶν σωμάτων αὐτῶν οὐδεμίαν ἔχουν σχέσηιν πρὸς τὰς ἀμίνας.

2. Ὁρισμὸς καὶ σύνταξις. Ὡς βιταμῖνας χαρακτηρίζομεν διαφόρους οὐσίας, αἱ ὁποῖαι δρῶν ἐν ἐλαχίστας ποσότητας, καταλύουσαι τὰς διαφόρους βιολογικὰς ἀντιδράσεις καὶ συντελοῦσαι οὕτως εἰς τὴν κανονικὴν ἐκδήλωσιν τῶν φαινομένων τῆς ζωῆς. Αἱ βιταμῖναι δὲν εἶναι δυνατόν νὰ συντεθοῦν ἀπ' εὐθείας ἀπὸ τὸν ὄργανισμὸν, δι' αὐτὸ καὶ εἶναι ἀπαραίτητον νὰ προσλαμβάνωνται ὑπ' αὐτοῦ διὰ τῆς τροφῆς. Εἰς τὸ τελευταῖον τοῦτο, αἱ βιταμῖναι διαφέρουν ἀπὸ τὰς δύο ἄλλας τάξεις τῶν βιοκαταλυτῶν (ἐνζύμα καὶ ὁρμόνας), οἱ ὁποῖοι συντίθενται ὑπὸ αὐτοῦ τούτου τοῦ ὄργανισμοῦ.

Ἀπὸ ἀπόψεως χημικῆς συντάξεως ἀνήκουν εἰς διαφόρους, τάξεις ὀργανικῶν ἐνώσεων, ἄλλαι ἐξ αὐτῶν εἶναι ἄκυκλοι καὶ ἄλλαι κυκλικαί, κυρίως ὁμως ἑτεροκυκλικαί. Σήμερον εἶναι γνωσταὶ ἄνω τῶν δεκαπέντε βιταμινῶν, τῶν ὁποίων ὄχι μόνον γνωρίζομεν τοὺς συντακτικούς τύπους, ἀλλὰ καὶ τὸς πλεῖστας ἐξ αὐτῶν δυνάμεθα νὰ παρασκευάσωμεν συνθετικῶς.

3. Ἀβιταμίνωσις. Ἡ ἔλλειψις ἐκάστης τῶν βιταμινῶν προκαλεῖ βλάβην εἰς τὸν ὄργανισμὸν, ἢ ὁποία ἐκδηλοῦται μὲ χαρακτηριστικὰ δι' ἐκάστην περιπτώσιν συμπτώματα καὶ καλεῖται ἀβιταμίνωσις, ὀδηγεῖ δὲ τελικῶς εἰς τὸν θάνατον. Χαρακτηριστικαὶ ἀβιταμίνωσις εἶναι π. χ. αἱ ἀσθένειαι beri - beri, τὸ σκορβούτον, ἡ ραχίτις, ἡ πελλάγρα κ. ἄ. Κοινὸν χαρακτηριστικὸν σύμπτωμα ἐξ ἄλλου ἔλλειψεως οἰαοδήποτε βιταμίνης εἶναι ἡ ἀνακοπὴ τῆς αὐξήσεως τοῦ ὄργανισμοῦ.



Σχ. 79. Πειραματόζωα τοῦ αὐτοῦ ἴδους καὶ ἡλικίας, τροφέντα δια τροφῆς περιχοῦσης βιταμίνης Β (ἀραιωσῶν) καὶ ἀνευ αὐτῆς (δεξιᾶ).

Κοινὸν χαρακτηριστικὸν σύμπτωμα ἐξ ἄλλου ἔλλειψεως οἰαοδήποτε βιταμίνης εἶναι ἡ ἀνακοπὴ τῆς αὐξήσεως τοῦ ὄργανισμοῦ.

4. Ταξινόμησις καὶ ὀνομασίαι. Αἱ βιταμῖναι ταξινομοῦνται ἀναλόγως τῆς διαλυτότητος αὐτῶν εἰς ὕδατοδιαλυτάς, δηλ. σώματα διαλυτά εἰς τὸ ὕδωρ καὶ **λιποδιαλυτάς**, δηλ. σώματα διαλυτά εἰς τὰ λίπη καὶ τὰ διαλυτικὰ ὑγρὰ τῶν λιπῶν.

Ἐκάστη βιταμίνη ὀνομάζεται δι' ὀνόματος, τὸ ὁποῖον ὑπενθυμίζει τὴν ἀβιταμίνωσιν, τὴν ὁποίαν προκαλεῖ ἡ ἔλλειψις αὐτῆς, εἴτε μὲ τὸ ὄνομα βιταμίνης, τοῦ ὁποῖου ἐπιτάσσεται γράμμα τοῦ Λατινικοῦ ἀλφαβήτου, ἐνίοτε δὲ καὶ ἀριθμητικὸς δείκτης. Οὕτω π. χ. ἡ βιταμίνη, τῆς ὁποίας ἡ ἔλλειψις προκαλεῖ τὸ σκορβούτον, ὀνομάζεται βιταμίνη C ἢ ἀσκορβικὸν ὀξύ.

5. Πηγαὶ βιταμινῶν. Δεδομένου ὅτι ἡ δρᾶσις τῶν βιταμινῶν εἶναι καθαρῶς καταλυτικὴ, αἱ ἡμερησίως ἀπαραίτητοι ποσότητες αὐτῶν εἶναι λίαν μικραί, κυμαίνονται, διὰ τὸν ἄνθρωπον, ἀναλόγως τῆς βιταμίνης μεταξὺ 0,002—100 mgr. Τὰ ἀπαιτούμενα ποσὰ αὐξάνονται ἐπὶ ἀναρρώσεως, ἐγκυμοσύνης, γαλουχίας κλπ.

Ἡ διόδωσις τῶν βιταμινῶν εἰς τὴν Φύσιν εἶναι τοιαύτη, ὥστε ἐπὶ κανονικῆς διατροφῆς νὰ καλύπτονται πλήρως αἱ ἀνωτέρω ἀνάγκαι τοῦ ὄργανισμοῦ. Σπουδαῖαι πηγαὶ βιταμινῶν εἶναι τὰ ἡπατέλαια τῶν ἰχθύων (μουρουνέλαιον), ἡ ζύμη (μαγιά μύρος), τὰ ἐσπεριδοειδῆ, ἡ πιπεριά κ. ἄ.

Σήμερον κυκλοφοροῦν εἰς τὸ ἐμπόριον πολλαὶ βιταμῖναι ὑπὸ καθαρὰν μορφήν, ὥστε νὰ εἶναι δυνατὴ ἡ χορήγησις αὐτῶν φαρμακευτικῶς, ἀνεξαρτήτως τροφῆς.

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι ἀνάγκην βιταμινῶν δὲν ἔχει μόνον ὁ ἄνθρωπος, ἀλλὰ καὶ τὰ κατώτερα ζῶα ὡς καὶ οἱ μικροὺς ὄργανισμοί.

Π Ι Ν Α Ξ Ι Ι Ι

Αί κυριώτεραι βιταμίναι

Όνομα	Κυριώτεραι φυσικαί πηγαι	Χαρακτηριστική άβιταμίνωσις
Α'. Λιποδιαλυται		
Βιταμίνη Α (άξηροφθόλη)	Ήπατέλαια, γάλα, βού- τυρον, ήπαρ	Ήμεραλωπια, ξεροφθαλ- μια, τύφλωσις
Βιταμίνη D (καλοσιφερόλη)	Ήπατέλαια, Ιχθυέλαια	Ραχίτις
Βιταμίνη Ε (τοκοφερόλη)	Φύλλα, ήπαρ	Βλάβαι γεννητικῶν ὀργά- νων, στειρώσις
Βιταμίνη Κ (φυλλοκινόνη)	Φύλλα, ήπαρ	Αιμερραγία
Β'. Ύδατοδιαλυται		
Βιταμίνη Β ₁ (θειαμίνη)	Φλοιός ὀρύζης, ζύμη	Πολυνευρίτις
Βιταμίνη Β ₂ (ριβοφλαβίνη)	Ζύμη, γάλα	Δερματικά παθήσεις
Βιταμίνη Β ₃ (πυριδοξίνη)	Ζύμη, φύ'ρα	Δερματίτιδες
Βιταμίνη Β ₅	Ήπαρ	Ήναιμία
Νικοτιναμίδιον	Ζύμη, φύτρα	Πελλάγρα
Ήνοσίτις	Ήσπεριδοειδή, ζύμη	Δερματικά παθήσεις
Βιταμίνη C (άσκορβικ ὄξύ)	Ήσπεριδοειδή, λαχανικά	Σκορβούτον
Βιταμίνη Η (βιοτίνη)	Ζύμη, ὄα	Δερματικά παθήσεις

3. Όρμόναι

Αί ὁρμόναι εἶναι σώματα ἀπαραίτητα διὰ τὴν κανονικὴν λειτουργίαν τοῦ ζωικοῦ ὀργανισμοῦ, τὰ ὁποῖα δρῶν εἰς ἐλάχιστα ποσά, καταλύοντα διαφόρους βιολογικάς ἀντιδράσεις, ὅπως καὶ αἱ βιταμίναι. Διαφέρουν ὁμως τῶν τελευταίων αὐτῶν κατὰ τὸ γεγονός δτι δέν εἰσάγονται διὰ τῆς τροφῆς, ἀλλὰ συντίθενται ὑπ' αὐτοῦ τούτου τοῦ ὀργανισμοῦ.

Σαφῆς ἐν τούτοις διάκρισις μεταξύ τῶν δύο αὐτῶν τάξεων δέν ὑπάρχει. Παρετηρήθη ὅτι ἐν καὶ τὸ αὐτὸ σῶμα δι' ἄλλο μὲν εἶδος ζωῶν εἶναι ὁρμόνη, δι' ἄλλο δὲ βιταμίνη. Οὕτως, ἡ βιταμίνη C εἶναι βιταμίνη μόνον διὰ τὸν ἄνθρωπον, τοὺς ἄνθρωποιδεῖς πιθήκους καὶ τὰ ἰνδικὰ χοιριδία. Δι' ὅλα τὰ ἄλλα εἶδη τῶν ζῶων εἶναι ὁρμόνη, δύναται δηλαδὴ νὰ συντεθῆ ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ αὐτῶν.

Αἱ ὁρμόναι σχηματίζονται εἰς ἀδένας εὐρισκομένους ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ, οἱ ὁποῖοι καλοῦνται ἀδένες ἔσω ἐκκρίσεις ἢ ἐνδοκρινεῖς, διότι δέν παρουσιάζουν ἐξοδον ὥστε τὸ σχηματιζόμενον ὑπ' αὐτῶν σῶμα νὰ εἶναι δυνατόν νὰ φθάσῃ ἀπ' εὐθείας εἰς τὸ μέρος ἢ τὸ ὄργανον τοῦ σώματος, τὴν λειτουργίαν τοῦ ὁποίου πρόκειται νὰ ρυθμίσῃ. Αἱ ὁρμόναι παραλαμβάνονται ἀπὸ τὸ αἷμα καὶ μεταφέρονται εἰς τὰ σημεῖα ἐκεῖνα τοῦ ὀργανισμοῦ, εἰς τὰ ὁποῖα πρόκειται νὰ ἐκδηλώσουν τὴν χαρακτηριστικὴν, ὁρμονικὴν αὐτῶν δράσιν.

Ή ἔλλειψις ἀλλὰ καὶ ἡ ὑπερπαραγωγή ὁρμονῶν, ὀφειλόμεναι εἰς ὑπολειτουργίαν ἢ ὑπερλειτουργίαν τῶν ἀντιστοίχων ἀδένων, προκαλεῖ βλάβας χαρακτηριστικὰς εἰς ἐκάστην περίπτωσιν (πίναξ IV).

Διὰ τὸν ἄνθρωπον οἱ σπουδαιότεροι ἀδένες, οἱ παράγοντες ὁρμόνας, εἶναι ἡ ὑπόφυσις, ὁ θυρεοειδὴς ἀδὴν, οἱ παραθυρεοειδεῖς ἀδένες, τὸ πάγκρεας, τὸ ἐπινεφρίδια καὶ οἱ ἀδένες τοῦ γεννητικοῦ συστήματος. Ὁ σπουδαιότερος ἐξ ὧν αὐτῶν εἶναι ἡ ὑπόφυσις, αἱ ὁρμονικαὶ ἐκκρίσεις τῆς ὁποίας εἶναι αἱ ρυθμίζουσαι τὴν λειτουργίαν τῶν περισσοτέρων ἐκ τῶν ἄλλων ἀδένων.

Σήμερον γνωρίζομεν τοὺς συντακτικούς τύπους πολλῶν ὁρμονῶν καὶ δυνάμεθα ἀκόμη νὰ παρασκευάσωμεν τινὰς ἐξ αὐτῶν συνθετικῶς. Ή μελέτη ὁμως τῶν σπουδαιότερων ἐξ αὐτῶν, ὡς τῶν ὁρμονῶν τῆς ὑποφύσεως, ὑστερεῖ λόγῳ τῆς πρωτεΐνικῆς φύσεως αὐτῶν.

Π Ι Ν Α Ξ Ι V

Αι κυριώτεραι ὁρμόναι

Ἐνδοκρινῆς ἀδὴν	Ὄνομα ὁρμονῶν	Φυσιολογικὴ λειτουργία	Νόσος
Ἐπὶ θυροειδῆ	Αὐξήσεως, θυρεότροπος, γοναδοτρόπος κ.ἄ.	Ρυθμίσις τῆς λειτουργίας ἄλλων ἀδένων, ὕψους κλπ.	Γιγαντισμός, ἀκρομεγαλία, βλάβαι ἄλλων ὁρμονικῶν ἀδένων
Θυροειδῆς	Θυροξίνη	Ρυθμίσις μεταβολισμοῦ	Κρετινισμός, νόσος Basedow
Παραθυροειδεῖς	Παραθυροειδίνη	Ρυθμίσις ἀνταλλαγῆς ἀσβεστίου	Τετανία
Νησιδῆς Langerhans (πάγκρεας)	Ἰνσουλίνη	Ρυθμίσις τῆς ἀφομοίωσης τοῦ σακχάρου	Διαβήτης
Ἐπινεφρίδια	Ἄδρεναλίνη Κορτικοστερόναι Κορτιζόνη	Ρυθμίσις πιέσεως αἵματος	Νόσος Addison
Ὀρχεῖς	Τεστοστερόνη	Ρυθμίσις ἰκανότητος ἀναπαραγωγῆς	Καθορισμός δευτερευόντων γυνωρισμάτων φύλου
Ὠοθήκαι	Οἰστραδιόλη	Πάχυνσις βλεννογόνου μήτρας	
Ὠχρὸν σωματίον	Προγεστερόνη	Προσκόλλησις γονιμοποιηθέντος ὠαρίου ἐπὶ βλεννογόνου μήτρας	Ἀποβολή

4. Φυτοορμόναι

Ἀναλόγως πρὸς τοὺς ζωικοὺς ὁργανισμοὺς καὶ οἱ φυτικοὶ σχηματίζουν σώματα ὁρμονικῆς δράσεως, τὰ ὁποῖα καλοῦνται **φυτοορμόναι** ἢ **αὐξίνας**. Τὰ σώματα αὐτὰ συντίθενται ἐντὸς τῶν φυτῶν, εἰσαγόμενα δὲ διὰ τῶν φυτικῆς προελεύσεως τροφῶν εἰς τὸν ζωικὸν ὁργανισμόν, ἀποβάλλονται διὰ τῶν οὕρων. Εἰς τὴν παρουσίαν τοιούτων φυτοορμονῶν εἰς τὴν κόπρον, ἀποδίδεται ὑπὸ τινῶν ἢ ἀνωτερότης αὐτῆς ὡς λιπάσματος, ἔναντι τῶν χημικῶν λιπασμάτων.

5. Φυράματα ἢ ἔνζυμα

Ὡς ἀνεφέρθη (σελ. 61) **φυράματα** ἢ **ἔνζυμα** καλοῦμεν μεγαλομοριακὰς ἐνώσεις πρωτεϊνικῆς φύσεως, ἐκκρινομένης ὑπὸ μικροοργανισμῶν ἢ ὑπὸ ἀδένων ἐντὸς τῶν ζῶντων ὁργανισμῶν, αἱ ὁποῖαι παρουσιάζουν δράσιν ἀνάλογον τῶν καταλυτῶν τῆς ἀνοργάνου χημείας, διευκολύνουσαι τὰς βιοχημικὰς ἀντιδράσεις τῆς ζώσεως ὕλης (βιοκαταλύται). Εἰς τὴν σελ. 61 ἀναφέρονται ἐπίσης τὰ κοινὰ σημεῖα καὶ αἱ διαφοραὶ μεταξύ ἀνοργάνων καταλυτῶν καὶ ἐνζύμων.

Ἀπὸ ἀπόψεως χημικῆς συστάσεως τὰ ἔνζυμα εἶναι πρωτεΐναι, τινὰ μὲν ἐξ αὐτῶν ἀπλαῖ, τὰ πλεῖστα δε σύνθετοι. Ἡ πρόσθετος ὁμάς τῶν συνθέτων εἶναι μὴ πρωτεϊνικῆς φύσεως ἔνωσις, μικροῦ μοριακοῦ βάρους, καλουμένη **συνένζυμον** καὶ ἀποτελοῦσα τὸ δρῶν συστατικόν. Τὸ συνένζυμον, ἐνούμενον μὲ εἰδικὴν πρωτεΐνην, τὸ καλούμενον **ἀποένζυμον**, ἀποτελεῖ τὸ ὅλον ἔνζυμον ἢ **ὄλοένζυμον**.

Ἡ εἰδικότης δράσεως ἐκάστου ἐνζύμου, δηλαδὴ ἡ ἰκανότης αὐτοῦ νὰ καταλυῇ μόνον ὀρισμένον εἶδος ἀντιδράσεως, ὀφείλεται εἰς τὸ συνένζυμον. Ἀντιθέτως, ἡ εἰδικότης ἐκάστου ἐνζύμου νὰ δρᾷ ἐπὶ ὀρισμένου ὑποστρώματος, νὰ καταλύῃ δηλ. τὴν ἀντίδρασιν μίαν ὀρισμένην μόνον ἐνώσεως, ὀφείλεται εἰς τὸ πρωτεϊνικὸν ἀποένζυμον.

Τὰ φυράματα ὀνομάζονται διὰ τοῦ ὀνόματος τῆς ἀντιδράσεως, τὴν ὁποίαν καταλύουν, εἴτε διὰ τοῦ ὀνόματος τῆς ἐνώσεως, τῆς ὁποίας τὴν ἀντίδρασιν καταλύουν, εἴτε, τέλος, διὰ τοῦ ὀνόματος ἑνὸς ἐκ τῶν προϊόντων τῆς ὑπ' αὐτῶν καταλυομένης ἀντιδράσεως καὶ τὴν κατάληξιν **-άση** ἢ **-ίνη**. Π.χ. ὑδρολάσαι, δξειδάσαι, πεψίνη κλπ.

Ἡ ταξινόμησις τῶν φυραμάτων δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ γίνῃ βάσει τῆς χημικῆς συν-

τάξεως αὐτῶν. Ἀντ' αὐτῆς, ὡς βάσις, τίθεται ἡ ἀντιδρασίς, τὴν ὁποίαν καταλύουν. Οὕτω, διακρίνομεν δύο μεγάλας τάξεις: Τὰς **ὕδρολάσας**, αἱ ὁποῖαι καταλύουν τὴν ὑπὸ τοῦ ὕδατος διάσπασιν τοῦ δεσμοῦ C-O ἢ C-N, καὶ τὰς **δεσμολάσας**, αἱ ὁποῖαι καταλύουν τὴν διάσπασιν τοῦ δεσμοῦ μεταξύ δύο γειτονικῶν ἀτόμων ἄνθρακος.

Δι' ὠρισμένας βιταμίνας ἀπεδείχθη ὅτι ἀποτελοῦν τὸ δρῶν τοῦτο συστατικὸν τῶν φυραμάτων. Τοῦτο εἶναι ἐξαιρετικῆς σπουδαιότητος, διότι ἀποδεικνύει τὴν σχεῖν μεταξύ βιταμινῶν καὶ ἐνζύμων καὶ ὁδηγεῖ εἰς τὴν, ἔστω καὶ μερικὴν, ἐξήγησιν τοῦ τρόπου τῆς δράσεως αὐτῶν.

6. Βιοκαταλύται

Ὡς ἀνεφέρθη, οἱ ζωικοὶ ὀργανισμοί, διὰ τὴν συντήρησιν καὶ αὔξησιν αὐτῶν, ἔχουν ἀνάγκην συνεχοῦς προσλήψεως θρεπτικῶν ὕλων ἐκ τοῦ περιβάλλοντος. Ἐκτὸς ὅμως τῶν θρεπτικῶν ὕλων, οἱ ζωικοὶ ὀργανισμοί, ἔχουν ἀνάγκην καὶ ὠρισμένων ὀργανικῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι, καίτοι δὲν ἀποτελοῦν θρεπτικὰς ὕλας, εἶναι ἀπαραίτητοι διὰ τὴν κανονικὴν ἀνάπτυξιν, λειτουργίαν καὶ ἀναπαραγωγὴν τῶν ζῶων ὀργανισμῶν.

Αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι οἱ **βιταμῖναι**, αἱ **ὁρμόναι** καὶ τὰ **ἐνζύμα**, αἱ ὁποῖαι δροῦν κατ' ἐλάχιστα ποσά, καταλύουσι τὰς διαφόρους βιολογικὰς ἀντιδράσεις καὶ ἡ ἐλλείψις τῶν ὁποίων προκαλεῖ γενικὴν διατάραχην τῆς λειτουργίας καὶ βλάβας εἰς τὸν ὀργανισμόν, δυναμένης νὰ ὁδηγήσῃ καὶ εἰς αὐτὸν τὸν θάνατον.

Αἱ τρεῖς αὗται τάξεις σωμάτων εἶναι στενώτατα συνδεδεμένα μεταξύ των. Ὡς ἀνεφέρθη, δὲν ὑπάρχει σαφὴς διάκρισις μεταξύ ὁρμῶν, καὶ βιταμινῶν, ἐφ' ὅσον εἶναι δυνατόν ἐν καὶ τὸ αὐτὸ σῶμα, δι' ἄλλους ὀργανισμοὺς νὰ εἶναι βιταμίνη, εἰσαγόμενον ἐξωθεν, δι' ἄλλους δὲ ὁρμόνη, σχηματιζόμενον ἐντὸς αὐτῶν. Τὸ γεγονός τοῦτο, ἐν συνδυασμῷ μὲ τὸ ὅτι βιταμῖναι τινὲς ἀποτελοῦν τὸ συνένζυμον φυραμάτων καὶ μὲ τὰς ἀσφαλῶς ὑπαρχούσας, καίτοι μὴ διαπιστωθείσας εἰσέτι, σχέσεις μεταξύ ὁρμονῶν καὶ φυραμάτων, ὠδήγησαν πολλοὺς ἐπιστήμονας εἰς τὸ νὰ περιλάβουν τὰς τρεῖς αὗτας τάξεις τῶν σωμάτων ὑπὸ τὸ ἐνιαῖον ὄνομα **βιοκαταλύται**.

Ἡ ὀνομασία αὕτη εἶναι ἐξαιρετικῶς ἐπιτυχής, διότι ὑπογραμμίζει τὴν ἀναλογίαν τῶν σωμάτων αὐτῶν πρὸς τοὺς καταλύτας, μὲ τοὺς ὁποίους ἐμφανίζονται ἀνάλογον δρᾶσιν, καταλύοντα τὰς βιοχημικὰς ἀντιδράσεις τῆς ζωῆς ὕλης.

7. Γενικὰ περὶ ζυμώσεων

Ἀρχικῶς ὁ ὅρος ζύμωσις ἀπέδιδεν τὰς ὑπὸ μικροοργανισμῶν ἐπιτελούμενας ἀναερόβιους διασπάσεις. Οὕτω, ὡς ζύμωσις ἐξακριβώθη ὑπὸ τοῦ Παστέρ ἡ ἐνδοκυτταρική (χωρὶς τὴν βοήθειαν ἐλευθέρου ὀξυγόνου) ἀναπνοή, ἡ ὁποία γίνεται εἰς ἀντικατάστασιν τῆς διὰ τοῦ ὀξυγόνου τοιαύτης.

Σήμερον, ὡς ζύμωσιν χαρακτηρίζομεν τὴν ἀναερόβιον διάσπασιν τῶν ὕδατανθράκων, ἐντὸς τῶν ζώντων κυττάρων, τὴν ἐπιτελούμενην μὲ τὴν βοήθειαν διαφόρων φυραματικῶν συστημάτων. Αἱ διασπάσεις αὗται τῶν ὕδατανθράκων, αἱ ἐπιτελούμεναι χωρὶς τὴν βοήθειαν ἐλευθέρου ὀξυγόνου, καλοῦνται **ζυμώσεις**, πρὸς διάκρισιν ἀπὸ τὴν διάσπασιν τῶν ὕδατανθράκων, τὴν ἐπιτελούμενην διὰ συμμετοχῆς ἐλευθέρου ὀξυγόνου, ἡ ὁποία χαρακτηρίζεται ὡς **καύσις**.

Προκειμένου περὶ ὠρισμένων μικροοργανισμῶν (π.χ. βακτήρια ὀξικῆς ζυμώσεως) χαρακτηρίζομεν, καίτοι ἐσφαλμένως καὶ τὴν ἀερόβιον διάσπασιν τῶν ὕδατανθράκων ὡς ζύμωσιν. Πρὸς διάκρισιν ὅμως χρησιμοποιεῖται ὁ ὅρος **ἀερόβιος ἢ ὀξειδωτικὴ ζύμωσις**.

Τὰ προΐοντα τῶν ἀναερόβιων ζυμώσεων εἶναι συνήθως ἀλκοόλαι, ὄξια, κέτόναι κλπ. ἐνῶ εἰς τὰς ἀερόβιους τοιαύτας, ἡ διάσπασις εἶναι δυνατόν νὰ προχωρήσῃ μέχρι CO₂.

Ἐκ τῶν διαφόρων ζυμώσεων ἀνεφέρθησαν ἤδη εἰς τὰ ἀντίστοιχα κεφάλαια, ἐκ μὲν τῶν ἀναερόβιων ἢ ἀλκοολικῆς ζύμωσις (σελ. 61), ἢ γαλακτικῆς ζύμωσις (σελ. 90) καὶ ἡ γλυκόλυσις (σελ. 113, 119), ἐκ δὲ τῶν ἀερόβιων ἢ ὀξικῆς ζύμωσις (σελ. 84).

ΧΗΜΕΙΟΘΕΡΑΠΕΙΑ - ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΑ

1. Χημειοθεραπεία

1. Ιστορικόν. Ἡ καταπολέμησις τῶν ἀσθενειῶν ἀπιοχόλησεν τὸν ἄνθρωπον ἀπὸ παλαιότητος ἐποχῆς. Πρὸς τοῦτο ἐχρησιμοποίησεν κατ' ἀρχὰς διάφορα φυτὰ ἢ ἐκχυλίσματα αὐτῶν ἢ ζωικά καὶ φυτικά ἐκκρίματα, τὰ ὅποια, ὡς διεπίστωσεν ἐκ τῆς πείρας, εἶχον εὐεργετικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ διαφόρων παθολογικῶν καταστάσεων. Ἐν τούτοις, φάρμακα, τὰ ὅποια νὰ ἔχουν εἰδικὴν θεραπευτικὴν δρᾶσιν ἐπὶ ὠρισμένων ἀσθενειῶν, ἐγνώρισεν ὁ ἄνθρωπος πολὺ βραδύτερον.

Τὸ πρῶτον εἰδικὸν φάρμακον, τὸ ὅποιον ἐχρησιμοποίηθη εἰς τὴν θεραπευτικὴν, εἶναι τὰ ἄλλα τοῦ ὕδαργύρου διὰ τὴν θεραπείαν τῆς σφιλιδος (1500). Βραδύτερον, ἡ κινίνη χρησιμοποιεῖται ὡς εἰδικὸν φάρμακον ἐναντίον τῆς ἐλονοσίας (1640).

2. Βιοθεραπεία. Ἡ θεραπευτικὴ ἐσημείωσεν μεγάλην πρόοδον κατὰ τὸν 19ον αἰῶνα, διὰ τῶν ἐρευνῶν Koch καὶ Pasteur, ἐπὶ τοῦ ρόλου τῶν διαφόρων μικροοργανισμῶν εἰς τὴν πρόκλησιν τῶν ἀσθενειῶν. Αἱ ἐρευναι αὗται εἶχον ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀνακάλυψιν τῆς βιοθεραπείας, τῆς καταπολεμήσεως δηλαδὴ τῶν ἀσθενειῶν διὰ τῶν διαφόρων ὄρων καὶ ἐμβολίων, θεραπευτικῶς ἢ προφυλακτικῶς. Τον μεγαλύτερον ὅμως σταθμὸν εἰς τὴν πρόοδον τῆς θεραπευτικῆς ἀπέτελεσεν ἡ ἀνάπτυξις τῆς χημειοθεραπείας, κατὰ τὰς ἀρχὰς τοῦ παρόντος αἰῶνος.

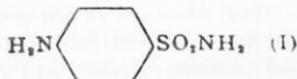
3. Χημειοθεραπεία καλεῖται ἡ θεραπεία ἐκάστης νόσου μὲ εἰδικὰ δι' ἐκάστην φάρμακα, καθωρισμένης χημικῆς συστάσεως.

Τὰ χημειοθεραπευτικῶς δρῶντα σώματα δὲν πρέπει νὰ συγκρίνωται οὔτε μὲ τὰ ἀντισηπτικά, τὰ ὅποια δροῦν ἐκτὸς τοῦ ὀργανισμοῦ καὶ εἶναι δηλητήρια, μὴ δυνάμενα νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἐσωτερικῶς, οὔτε μὲ ἄλλα φάρμακα, τὰ ὅποια δροῦν φυσιολογικῶς ἐπὶ ὠρισμένων ὀργάνων τοῦ σώματος. Ἡ δρᾶσις των ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ, περιορίζεται εἰς τὸ νὰ ἐμποδίσῃ τὴν ἀναπαραγωγὴν τῶν μικροοργανισμῶν, εἴτε ἐπιδροῦν δυσμενῶς ἐπὶ τοῦ μεταβολισμοῦ αὐτῶν, ὥστε νὰ δυνηθῇ ὁ ὀργανισμὸς νὰ καταστρέψῃ τελικῶς αὐτούς.

Ἀφετηρίαν τοῦ νέου αὐτοῦ κλάδου τῆς θεραπευτικῆς ἀπέτελεσαν αἱ περιφημοὶ ἐργασίαι τοῦ Ehrlich ἐπὶ τῆς θεραπείας τῆς σφιλιδος, αἱ ὅποιαὶ κατέληξαν εἰς τὴν ἐπιτυχίαν τῆς συνθέσεως τῆς σαλβαρσάνης ἢ 606, ὡς ὠνομάσθη, διότι ἦτο τὸ 605ον σῶμα μὲ τὸ ὅποιον ἐπείραματίσθη. Ἀκολούθως συνετέθησαν ἄλλα φάρμακα, ὅπως τὰ ἀνθελονοσιακὰ πλασμοκίνη καὶ ἀτεβρίνη, ἡ γερμανίνη ἐναντίον τῆς ἀσθενείας τοῦ ὕπνου καὶ τὰ ἀμοιβαδοκτόνα ἢ παρασιτοκτόνα, ὡς τὸ βιοφόρμιον κ. ἄ.

Τὰς δυνατότητας τῆς χημειοθεραπείας ἠύξησεν εἰς μέγιστον βαθμὸν ἡ ἀνακάλυψις κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη τῶν σουλφοναμιδίων καὶ ἐν συνεχείᾳ τῶν ἀντιβιοτικῶν.

4. Σουλφοναμίδια (κ. σουλφαμίδια) Τὰ σώματα ταῦτα εἶναι παράγωγα τῆς ἀνιλίνης καὶ εἰδικῶς τοῦ ἀμιδίου τοῦ σουλφανιλικοῦ ὀξέος (σχ. 80) τοῦ σουλφανιλαμιδίου, τὸ ὅποιον περιέχει εἰς π-θέσιν πρὸς τὴν ἀμινικὴν ὁμάδα, τὴν ρίζαν NH_2SO_2 . Παρεσκευάσθησαν καὶ ἐμελετήθησαν πλέον τῶν χιλίων σουλφοναμιδίων. Τελικῶς ὅμως παρέμειναν χρῆσιμοποιοῦμενα ὀλίγα ἐξ αὐτῶν, συνδυάζοντα μεγάλην θεραπευτικὴν δρᾶσιν, μὲ ἐλαχίστην σχεδὸν τοξικότητα, ὅπως ἡ σουλφογουανιδίνη, ἡ σουλφαδιαζίνη, τὸ σουλφραζόλιον κ. ἄ.



Σχ. 50. Σουλφανιλαμίδιον

Ἡ χρησιμοποίησις τοῦ σουλφοναμιδίου ἀφορᾷ τὴν καταπολέμησιν μολύνσεων ἀπὸ κόκκους, ὅπως ὁ σταφυλόκοκκος, ὁ στρεπτόκοκκος, ὁ γονόκοκκος κ.ἄ. Ἀναλόγως τοῦ εἴδους τοῦ κόκκου, τοῦ προκαλοῦντος τὴν μόλυνσιν, προτιμᾶται ἡ χρῆσις τοῦ ἑνος ἢ τοῦ ἄλλου τῶν ἐν χρῆσει σουλφοναμιδίων.

5. Ἀντιβιοτικά. Ἡ ἰδέα τῆς χρησιμοποίησεως αὐτῶν προέκυψεν ἐκ τῆς παρατηρήσεως ὅτι ὠρισμένοι μικροοργανισμοὶ δρῶν ἀνταγωνιστικῶς πρὸς ἄλλους. Οὕτω, τὰ ἀντιβιοτικά φάρμακα ἀποτελοῦνται ἐκ τοῦ ἐρῶντος συστατικοῦ, τὸ ὁποῖον ἐκκρίνουν ὠρισμένοι μικροοργανισμοὶ καὶ τὸ ὁποῖον προκαλεῖ τὴν καταστροφὴν ἐτέρων τοιούτων.

Ἡ ἀνακάλυψις αὐτῶν ὀφείλεται εἰς τὴν παρατήρησιν τοῦ Fleming (1929) ὅτι καλλιέργεια σταφυλόκοκκων παρουσιάζει διακοπὴν τῆς αὐξήσεως, ἐὰν μολυνθῇ μὲ εὐρωτομύκητας. Ἐκ τῶν εὐρωτομυκῆτων αὐτῶν, ἐν εἶδος κοινῆς μούχλας, τὸ ἐπιστημονικὸν ὄνομα τοῦ ὁποίου εἶναι *Penicillium notatum*, ὁ Fleming ἐπέτυχεν τὴν ἀπομόνωσιν τῆς **πενικιλίνης**, τοῦ πρώτου αὐτοῦ σπουδαίου ἀντιβιοτικοῦ.

Τὴν ἀνακάλυψιν τῆς πενικιλίνης ἠκολουθήσεν ἡ ἀνακάλυψις καὶ θεραπευτικὴ χρησιμοποίησις πολυαρίθμων ἄλλων ἀντιβιοτικῶν. ἐκ τῶν ὁποίων τὰ περισσότερον χρησιμοποιούμενα εἶναι ἡ **στρεπτομυκίνη** (Waksman, 1944), ἡ **χρυσομυκίνη** (Duggar, 1948) καὶ ἡ **χλωρομυκητίνη** (Birkholder, 1957).

Τὰ σάματα ταῦτα παρουσιάζουν εἰδικὴν θεραπευτικὴν δρᾶσιν ἐναντίον νόσων προκαλουμένων ἀπὸ διάφορα εἶδη κόκκων, τὸν βάκιλλον τοῦ Κῶχ (τῆς φυματώσεως) κ.ἄ. Ἡ δρᾶσις αὕτη τῶν ἀντιβιοτικῶν συμπληρώνει τὴν δρᾶσιν τῶν σουλφοναμιδίων καὶ δι' αὐτῶν ὁ ἄνθρωπος διαθέτει ἤδη ἐν ἀποτελεσματικῶν μέσον διὰ τὴν καταπολέμησιν τῶν νόσων.

2. Ἐντομοκτόνα

Ἐντομοκτόνα καλοῦνται διάφοροι ἐνώσεις ἢ παρασκευάσματα, χρησιμοποιούμενα διὰ τὴν ἐξόντωσιν τῶν παρασίτων καὶ ἐντόμων ἐκείνων, τὰ ὁποῖα βλάπτουν καθ' οἰονδήποτε τρόπον τὸν ἄνθρωπον.

Αἱ βλάβαι, τὰς ὁποίας προξενοῦν πολλὰ ἐκ τῶν παρασίτων καὶ ἐντόμων εἰς τὸν ἄνθρωπον, ἀφοροῦν ἀφ' ἑνὸς μὲν τὴν ὑγείαν αὐτοῦ, δεδομένου ὅτι πολλὰ ἐξ αὐτῶν εἶναι φορεῖς μολυσματικῶν νόσων (έλονοσία, πανώλης κ.ἄ.), ἀφ' ἐτέρου δὲ τὴν γεωργικὴν παραγωγὴν. Σύγχρονοι στατιστικαὶ βεβαιώνουν ὅτι αἱ προκαλούμεναι ἐτησίως ζημίαι εἰς τὴν γεωργικὴν παραγωγὴν ἀνέρχονται εἰς τὰ 20% αὐτῆς, ἐνῶ ταυτοχρόνως τὸ ἥμισυ περίπου τοῦ πληθυσμοῦ τῆς Γῆς ὑποσιτίζεται.

Ἐκ τῶν ἀνατερω γίνονται ἀμέσως ἀντιληπτῆς ἡ ἀνάγκη τῆς χρησιμοποίησεως ἐντομοκτόνων. Ἐκ τῶν πρώτων χρησιμοποιηθέντων τοιούτων εἶναι τὸ ἀκάθαρτον πετρέλαιον, αἱ ἐνώσεις τοῦ ἀρσενικοῦ, ἡ νικοτίνη καὶ κυρίως τὰ ἐκχυλίσματα τοῦ πυρέθρου, φυτοῦ καλλιεργούμενου ἄλλοτε καὶ ἐν Ἑλλάδι. Τὰ ἐντομοκτόνα ὅμως ταῦτα, ἀσθενοῦς γενικῶς δράσεως, ἀντεκατεστάθησαν ὑπὸ τῶν συγχρόνων συνθετικῶν ὀργανικῶν ἐντομοκτόνων, ὅπως τὸ **DDT**, τὸ **γαμμεξάνιον** (γ ἐξαχλωροκυκλοεξάνιον), τὸ **παραθειον** κ.ἄ.

Τὰ ἐντομοκτόνα πρέπει νὰ παρουσιάζουν εἰδικὴν ἰσχυροτάτην τοξικότητα διὰ τὰ ἔντομα καὶ τὰ παράσιτα, τῶν ὁποίων ἐπιζητεῖται ἡ ἐξόντωσις, χωρὶς νὰ εἶναι ἐπικίνδυνα ἢ καθ' οἰονδήποτε τρόπον ἐπιβλαβῆ εἰς τὸν ἄνθρωπον.

Παρ' ὅλον ὅτι ἐκ τῆς μακρᾶς χρήσεως τῶν ἐντομοκτόνων ἐπέρχεται πολλακίς ἐθισμὸς τῶν ἐντόμων, διὰ τῆς δημιουργίας γενεῶν ἀνθεκτικῶν εἰς αὐτὰ, ἡ σημασία των εἶναι μεγίστη. Ἡ ἐπυρτάτη χρησιμοποίησις αὐτῶν κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη, οὐνετέλεσεν εἰς τὴν αὐξήσιν τῆς γεωργικῆς παραγωγῆς καὶ τὴν ἐξασφάλισιν νόσων, αἱ ὁποῖαι ἄλλοτε ἀπετέλουν μάστιγας, ὡς π. χ. ἡ ἐλονοσία ἐν Ἑλλάδι.

ΣΥΝΘΕΤΙΚΑΙ ΥΦΑΝΣΙΜΟΙ ΥΛΑΙ - ΠΛΑΣΤΙΚΑ

1. Συνθετικά υφάνσιμοι υλαιο

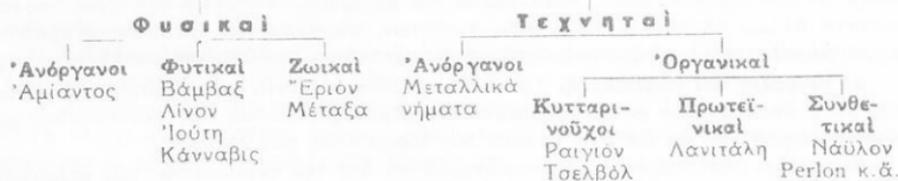
Υφάνσιμοι καλοῦνται γενικῶς αἱ ὕλαιο, ἀπὸ τὰς ὁποίας εἶναι δυνατόν νά ληφθοῦν ἴνες λεπταί, στερεαί, ἑλαστικά, κατάλληλοι πρὸς κατασκευὴν νημάτων καὶ ὑφασμάτων.

Αἱ ὑφάνσιμοι ὕλαιο διαίρουνται εἰς φυσικά καὶ τεχνητά. Φυσικά καλοῦνται αἱ προερχόμεναι ἀπὸ φυσικάς ὕλας καὶ διαίρουνται εἰς ἀνοργάνους (ἀμίαντος), ζωικά (ἔριον, μέταξα) καὶ φυτικά (βάμβαξ, λίνον κ. ἄ.).

Αἱ τεχνηταὶ διαίρουνται εἰς ἀνοργάνους (μεταλλικά νήματα) καὶ ὄργανικας, διακρινόμεναι εἰς κυτταρινούχους (ραγιόν), πρωτεϊνικάς (λανιτάλη) καὶ συνθετικάς (Nylon, Orlon, Perlon κλπ.).

ΠΙΝΑΞ V

Υφάνσιμοι ὕλαιο



Αἱ τεχνηταὶ ὑφάνσιμοι ἴνες παρασκευάζονται ἀφ' ἐνὸς μὲν διὰ τὴν ἀντιμετώπισιν τῆς συνεχῶς αὐξανομένης ζητήσεως τῶν ὑφανσίμων ὕλων, ἀφ' ἐτέρου δὲ διὰ τὴν ἱκανοποίησιν τῶν ἐκ παραλλήλου αὐξανομένων ἀπαιτήσεων ἀντοχῆς, δυνατότητος βαφῆς καὶ γενικώτερον ἐμφανίσεως.

Ὡς καταφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος V αἱ τεχνηταὶ ὑφάνσιμοι ἴνες εἶναι δυνατόν νά προέρχωνται εἴτε ἀπὸ κυτταρίνην ἢ πρωτεΐνας, εἴτε ἀπὸ ἀπλᾶ ὄργανικά σώματα, παρασκευαζόμενα συνθετικῶς εἰς τὰ ἐργοστάσια.

Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν ἀνήκουν αἱ ἤδη ἐξετασθεῖσαι κυτταρινούχοι τεχνηταὶ ὑφάνσιμοι ὕλαιο, τεχνητὴ μέταξα (φυτικὴ μέταξα, ραιγιόν - σελ. 123) καὶ τολύπη (τεχνητὸν ἔριον, τσελβόλ - σελ. 124). Αὗται λαμβάνονται ἐκ τοῦ βάμβακος δι' ἐδικῆς ἐπεξεργασίας, ἀποσκοπούσης εἰς τὴν βελτίωσιν τῶν ἰδιοτήτων καὶ τῆς ἐμφανίσεως αὐτοῦ, καὶ ἡ μὲν πρώτη ἀντικαθιστᾷ τὴν μέταξαν, ἡ δὲ δευτέρα τὸ ἔριον. Πρωτεϊνικῆς φύσεως τεχνητὴ ὑφάνσιμος ὕλη εἶναι ἡ λανιτάλη (σελ. 126), ἡ ὁποία λαμβάνεται ἀπὸ καζεΐνην καὶ φορμόλην καὶ ἀντικαθιστᾷ τὸ ἔριον.

Διὰ τὴν κατασκευὴν τῶν τεχνητῶν ὑφανσίμων ἰνῶν τῆς δευτέρας κατηγορίας, τῶν συνθετικῶν δηλαδὴ τοιοῦτων, χρησιμοποιοῦνται ἀπλᾶ καὶ εὐθηναὶ πρώτοι ὕλαιο, ὅπως ἡ λιθανθρακόπισσα, τὸ ἀκετυλένιον κ. ἄ. Αἱ πλέον γνωσταὶ ἐξ αὐτῶν εἶναι αἱ Nylon, Perlon, Vinyon, Orlon, Terylene. Σπουδαιότερα ὅμως ὄλων εἶναι τὸ νάυλον (Nylon - Carothers 1935).

Ὡς νάυλον χαρακτηρίζονται ὀρισμένα πολυαμίδια, δυνάμενα, διὰ καταλλήλου ἐπεξεργασίας, νά μετατραποῦν εἰς νήματα. Σπουδαιότερον ἐξ ὄλων εἶναι τὸ «Nylon 66»

το όποιο κατασκευάζεται δια συμπυκνώσεως **εξαμεθυλενοδιαμίνης** και **αδιπικού οξέος** (σχ. 81). Αι ενώσεις αὗται παρασκευάζονται συνθετικῶς ἐκ τῆς φαινόλης (δηλ. ἐκ λιθανθρακοπίσεως) ἢ τοῦ ἀκετυλενίου.

Ἡ βασικὴ ἀρχὴ διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν τεχνητῶν ἐν γένει ὑφανσίμων ἰνῶν εἶναι ἀπλουσιότης. Ἡ πρώτη ὕλη, ὑπὸ μορφὴν διαλύματος ἢ τήγματος, πιέζεται διὰ δίσκου μὲ πολλὰς λεπτὰς ὅπας καὶ ἢ ἐξερχομένη ἴς στερεοποιεῖται διὰ φύξεως. ἔαν πρόκειται περὶ τήγματος, εἶτε δι' ἐξατμίσεως ἢ καταστροφῆς τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, ἔαν πρέκειται περὶ διαλύματος.

2. Πλαστικά - Τεχνητὰ ὕλαι - Ρητῖναι

1. Ἱστορικόν. Ἡ ἀνάγκη ἀνευρέσεως νέων πρώτων ὑλῶν. ὤθησεν τὸν ἀνθρώπον εἰς τὴν κατασκευὴν τῶν καλουμένων **τεχνητῶν ὑλῶν, ἢ ρητινῶν ἢ πλαστικῶν.**

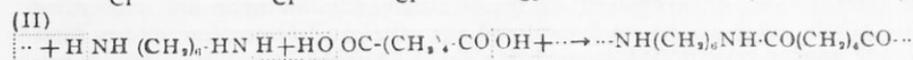
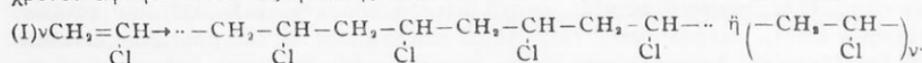
Κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πρώτου παγκοσμίου πολέμου, οἱ Γερμανοὶ κυρίως ἀλλὰ καὶ οἱ Σύμμαχοι, λόγῳ ἑλλείψεως διαφόρων πρώτων ὑλῶν, ἠναγκάσθησαν νὰ ἐπιδιώξουν τὴν παρασκευὴν συνθετικῶν ὑλῶν, εἰς ἀντικατάστασιν τῶν ἑλλειπουσῶν τοιούτων. Τὰ συνθετικῶς παρασκευασθέντα αὐτὰ σώματα, τὰ ὅποια ἦσαν ἀπομιμήσεις φυσικῶν προϊόντων, ἐκλήθησαν **ὑποκατάστατα** (Ersatz). Τὰ ἐπιτευχθέντα ὅμως τότε ἀποτελέσματα ἦσαν ἐλάχιστα ἱκανοποιητικά, δι' αὐτὸ καὶ αἱ σχετικαὶ προσπάθειαι ἐγκατελείφθησαν μετὰ τὴν λήξιν τοῦ πολέμου καὶ ἐπανήρχισαν μόλις πρὸ εικοσιπενταετίας μὲ πολὺν εὐρύτεραν ὅμως προοπτικὴν.

Σκοπὸς δὲν ἦτο πλέον ἢ ἀπομίμησις τῶν ἰδιοτήτων ὠρισμένων θεμελιωδῶν πρώτων ὑλῶν, οὔτε ἢ ἄμυνα κατὰ τοῦ μονοπωλίου μερικῶν ἐξ αὐτῶν, ἀλλὰ ἡ παραγωγὴ νέων σωμάτων μὲ νέας ἰδιότητας, κατὰ πολὺ ἀνωτέρας τεχνολογικῶς τῶν παλαιῶν βιομηχανικῶν πρώτων ὑλῶν. Οὕτω, τὰ σύγχρονα πλαστικά δὲν εἶναι ὑποκατάστατα ἄλλων ὑλῶν, ἀλλὰ νέα τάξις τοιούτων, παραγομένων ἐπὶ τῇ βάσει προδιαγεγραμμένου σχεδίου, διὰ τὴν ἱκανοποίησιν συγκεκριμένων ἀπαιτήσεων τῆς τεχνικῆς.

2. Σύνταξις καὶ παρασκευὴ. Τὰ πλαστικά εἶναι σώματα ἀποτελούμενα ἐκ μεγαλομορίων, ἕκαστον τῶν ὁποίων περιέχει ἀπὸ μερικὰς χιλιάδας ἕως ἑκατοντάδας χιλιάδας ἀτόμων, εἰς τὰ ὅποια ὀφείλουν τὰς ἐξαιρετικὰς τῶν ἰδιοτήτας.

Αἱ πρώται ὕλαι, αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν σωμάτων τῆς τάξεως αὐτῆς, εἶναι εἶτε φυσικὰ ὑφιπολυμερῆ (κυτταρίνη, καζεΐνη, λιγνίνη) εἶτε ἐνώσεις μικροῦ μοριακοῦ βάρους, φυσικαὶ ἢ συνθετικά, ἐκ τῶν ὁποίων σχηματίζονται διὰ πολυμερισμοῦ ἢ συμπυκνώσεως, ὑπὸ καταλλήλους συνθήκας. Αἱ μικροῦ μοριακοῦ βάρους ἐνώσεις αὗται καλοῦνται **μονομερῆ** καὶ αἱ ἐξ αὐτῶν προκύπτουσαι τεχνητὰ ὕλαι **πολυμερῆ**.

Τὰ μονομερῆ αὐτὰ σώματα εἶναι ἐνώσεις περιέχουσαι διπλοῦς δεσμοὺς εἶτε περισσότερας τῆς μιᾶς χαρακτηριστικὰς ὁμάδας (-OH, -COOH, -NH₂, κ.λ.π.). Τὰ πρώτα συνήθως πολυμερίζονται διὰ μεταθέσεως δεσμῶν (I), ἐνῶ τὰ δευτέρα συμπυκνῶνται δι' ἀμοιβαίας ἐπιδράσεως τῶν χαρακτηριστικῶν τῶν ὁμάδων εἶτε ὑπὸ σύγχρονον ἀφαίρεισιν ὕδατος ἢ ἀλλῆς ἐνώσεως εἶτε διὰ μεταθέσεως ἀτόμων (II)



Σχ. 81. (I) Σχηματισμὸς βινυλικοῦ πολυμεροῦς, διὰ πολυμερισμοῦ βινυλοχλωριδίου.

(II) Συμπύκνωσις **εξαμεθυλενοδιαμίνης**, καὶ **αδιπικού οξέος**, δι' ἀποβολῆς ὕδατος, πρὸς σχηματισμὸν **Nylon**.

Ταξινομήσις. Ἀπὸ τὰ πλαστικά κατασκευάζονται τὰ πλέον διάφορα μεταξὺ τῶν ἀντικείμενα. Πρὸς τοῦτο ἀπαιτεῖται εἰδικὴ κατεργασία τῆς πρώτης ὕλης, ἀναλόγως τοῦ εἶδους τῆς ὁποίας τὰ πλαστικά ταξινομοῦνται εἰς δύο τάξεις: τὰ θερμοπλαστικά καὶ τὰ θερμοσκληραινόμενα ἢ θερμοστατικά.

Τὰ **θερμοπλαστικά** μαλακώνονται κατά την θέρμανσιν καὶ σκληρύνονται κατὰ τὴν ψύξιν, ἡ τοιαύτη δὲ μαλάκυνσις καὶ σκλήρυνσις εἶναι ἀντιστρεπτή.

Τὰ **θερμοστατικά ἢ θερμοσκληραινόμενα** μαλακώνονται ἐπίσης θερμαινόμενα, συνεχίζομένης ὁμως τῆς θερμάνσεως σκληρύνονται, ἡ ἐργασία δὲ αὕτη δὲν εἶναι ἀντιστρεπτή.

Στηριζόμενοι εἰς τὴν ιδιότητα αὐτὴν τῶν πλαστικῶν νὰ μαλακώνονται ὁπωσδήποτε κατὰ τὴν θέρμανσιν, δίδομεν εἰς αὐτὰ τὸ ἐπιθυμητὸν σχῆμα, διὰ μορφώσεως εἰς τύπους ἢ δι' ἐλάσεως ἢ διὰ χύσεως.

Κατωτέρω ἀναφέρονται αἱ γνωστότεραι τεχνηταὶ ὕλαι, αἱ ὁποῖαι ἐξητάσθησαν ἤδη εἰς τὰ ἀντίστοιχα κεφάλαια τοῦ παρόντος βιβλίου.

Α' Παράγωγα φυσικῶν ὑσιπολυμερῶν

Εἰς τὴν τάξιν ταύτην περιλαμβάνονται τὰ παράγωγα τῆς κυτταρίνης, τῆς λιγνίνης καὶ τῆς καζεΐνης. Ἐκ τῶν παραγῶγων τῆς κυτταρίνης ἐξητάσθησαν ὁ **κελλουλοΐτης** (σελ. 122), ἡ **ὀξική κυτταρίνη** (σελ. 122), ἡ **κελλοφάνη** (σελ. 124), ἡ **τεχνητὴ μέταξα** (σελ. 123) καὶ τὸ **σελβόλ** (σελ. 124), ἐνῶ ἐκ τῶν παραγῶγων τῆς καζεΐνης ἡ **λανιτάλη** (σελ. 126) καὶ ὁ **γαλάλιθος** (σελ. 126).

Β' Προϊόντα πολυμερισμοῦ

1) **Τεχνητὸν καουτσούκ**, διὰ πολυμερισμοῦ βουταδιενίου (Buna) ἢ χλωροπρενίου (δουπρένιον). ὡς καὶ **συνθετικόν** τοιοῦτον, διὰ πολυμερισμοῦ ἰσοπρενίου (σελ. 54).

2) **Πολυαιθυλένια**, διὰ πολυμερισμοῦ τοῦ αἰθυλενίου (σελ. 48).

3) **Πολυβινυλικαὶ ρητῖναι**, διὰ πολυμερισμοῦ βινυλικῶν παραγῶγων, περιεχόντων δηλαδὴ τὴν ρίζαν τοῦ βινυλίου ($-CH = CH_2$), ὡς τὸ βινυλοχλωρίδιον, ὁ ὀξικός βινυλοστὴρ κ.ἄ. (σχ. 81).

4) **Πολυακρυλικαὶ ρητῖναι**, διὰ πολυμερισμοῦ ἀκρυλικοῦ ἢ μεθακρυλικοῦ ὀξέος ἢ καὶ τῶν παραγῶγων τῶν (σελ. 84).

5) **Πολυστυρόλια**, διὰ πολυμερισμοῦ τοῦ στυρολίου (σελ. 135).

Τὰ πλαστικά τῆς τάξεως ταύτης χρησιμοποιοῦνται εὐρύτητα διὰ τὴν κατασκευὴν ὑλοπινακῶν ἀσφαλείας, μονωτικῶν, ἐξαρτημάτων ραδιοφῶνων, φακῶν, κοσμημάτων, τεχνητῶν ὀδόντων, χειρουργικῶν ἐργαλείων, ὑφανσίμων ἰνῶν, βερνικίων κ.ἄ.

Γ' Προϊόντα συμπυκνώσεως

1) **Βακελίτης**, διὰ συμπυκνώσεως φαινολῶν καὶ φορμαλδεϋδης (σελ. 76, 141).

2) **Οὐριοφορμαλδεϋδικαὶ ρητῖναι** διὰ συμπυκνώσεως φορμαλδεϋδης καὶ οὐρίας (106).

3) **Γλυφθαλικά ρητῖναι**, διὰ συμπυκνώσεως γλυκερίνης καὶ φθαλικοῦ ὀξέος (143).

4) **Πολυαμιδικαὶ ρητῖναι**, διὰ συμπυκνώσεως δικαρβονικῶν ὀξέων καὶ διαμινῶν. κυριώτερος ἀντιπρόσωπος τῶν ὁποίων εἶναι τὸ «Nylon 66» (σελ. 159, 160, σχ. 81).

Δ' Σιλικόναι

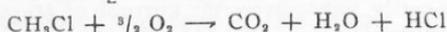
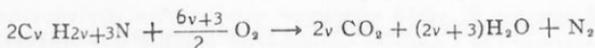
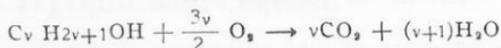
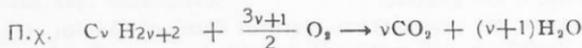
Αὗται δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἰδιαιτέρα τάξις πλαστικῶν. Ὀνομάσθησαν οὕτω διότι περιέχουν πυρίτιον ἢ ρίζας $-SiO_2-$ εἰς ἀντικατάστασιν τοῦ ἄνθρακος. Παρουσιάζουν μεγάλην ἀντοχὴν εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, τὴν ἐπίδρασιν χημικῶν ἀντιδραστηρίων καὶ τὴν παλαιώσιν, ὡς καὶ ἀρίστης μονωτικῆς ιδιότητος. Πάσης φύσεως ἀντικείμενα, καλυπτόμενα δι' ἐλαφροῦ ἀδιοράτου στρώματος σιλικονῶν, καθίστανται ὑδροφоба.

Παρὰ τὴν μεγάλην τῶν τιμῶν, εὐρίσκουν ἐκτεταμένην ἐφαρμογὴν, ὡς μονωτικά, λιπαντικά ἔλαια, θερμοσταθερὰ βερνίκια, πλαστικά, καουτσούκ, δι' ὑδροφόβους ἐπικαλύψεις κ.ἄ.

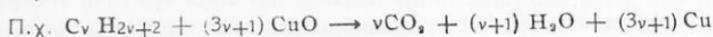
ΑΙ ΚΥΡΙΩΤΕΡΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

1. Επίδρασις οξυγόνου (καύσεις). Σχεδόν όλαι αι οργανικαί ενώσεις θερμαινόμεναι παρουσιάζ οξυγόνου ή άέρος καίονται πρός CO_2 και H_2O .

Τό περιεχόμενον τυχόν άζωτων κατά την καύσιν αποδίδεται ώς έλεύθερον μοριακόν άζωτων (N_2), ένω τά άλογόνα παρέχουν ύδραλογόνα :

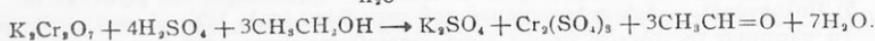


2. Επίδρασις οξειδίου του χαλκού (CuO). Αι οργανικαί ενώσεις θερμαινόμεναι μετά CuO καίονται διά του οξυγόνου αυτού πρός CO_2 και H_2O , ένω τό CuO ανάγεται πρός μεταλλικόν Cu . Αι έξισώσεις των καύσεων διά CuO είναι ανάλογοι πρός τάς έπιτελούμενάς υπό του μοριακού οξυγόνου (βλ. άνωτέρω) :

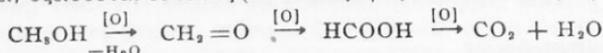


3. Όξειδώσεις οργανικών ενώσεων υπό διαφόρων οξειδωτικών

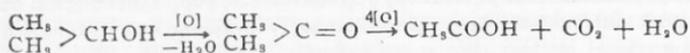
1. Άλκοόλαι. Αι πρωτοταγεῖς άλκοόλαι, οξειδούνται πρός άλδεύδα και τελικώς εις οξέα με τον αυτόν αριθμόν ατόμων άνθρακος :



Ειδικώς ή **μεθανόλη** έχει τρεις βαθμίδας οξειδώσεως, διότι τό HCOOH , τό όποῖον παρέχει, οξειδούται εύκόλως (άντιθέτως πρός τά άλλα οξέα) πρός CO_2 και H_2O

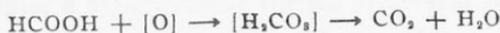


Αι **δευτεροταγεῖς** άλκοόλαι οξειδούνται πρός κετόνας και έν συνεχεία πρός οξέα με μικρότερον αριθμόν ατόμων άνθρακος. Αι τριτοταγεῖς δέν οξειδούνται :

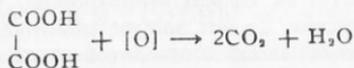


2. Άλδεύδαι - κετόναι (βλ. άνωτέρω).

3. Όξέα. Τά λιπαρά οξέα γενικώς δέν οξειδούνται πλην του HCOOH :



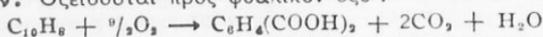
Ευοξειδωτα είναι επίσης, έκ των δικαρβονικών οξέων, τό οξαλικόν οξύ, ώς και όλα τά α-όξοοξέα (γαλακτικόν, τρυγικόν, κιτρικόν) :



4. Τολουόλιον. Άναλόγως του καταλύτου και των συνθηκών παρέχει βενζαλδεοδη ή βενζοϊκόν οξύ :



5. Ναφθαλίνοιον. Όξειδούται πρός φθαλικόν οξύ :



4. 'Επίδρασις ύδρογόνου (άναγωγή οργανικῶν ἐνώσεων)

1. 'Επί άνθρακος: $C + 3H_2 \xrightleftharpoons{1000^0} CH_4$
2. 'Επί μονοξειδίου τοῦ άνθρακος:
- α) $CO + 3H_2 \xrightarrow{300^0, Ni} CH_4 + H_2O$
- β) $CO + H_2 \xrightarrow{\text{θερμ. κατ.}} \text{συνθ. βενζίνη}$
- γ) $CO + 2H_2 \xrightarrow{400^0, 200At, ZnO} CH_3OH$
3. 'Επί διοξειδίου τοῦ άνθρακος: $CO_2 + 4H_2 \xrightarrow{\text{θερ. κατ}} CH_4 + 2H_2O$
4. 'Επί άλκυλαλογονιδίων: $2RJ + 2[H] \xrightarrow{H_2SO_4} 2RR + 2HJ$
5. 'Επί αιθυλενίου: $CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni \text{ ή } Pt} CH_3CH_3$
6. 'Επί άκετυλενίου: $CH \equiv CH \xrightarrow{H_2} CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3CH_3$
7. 'Επί άλδευδῶν: $RCH=O + H_2 \rightarrow RCH_2OH$
8. 'Επί κετονῶν: $\begin{matrix} R \\ | \\ R > C=O \end{matrix} + H_2 \rightarrow \begin{matrix} R \\ | \\ R > CHOH \end{matrix}$
9. 'Επί ελαϊκού οξέος: $C_{17}H_{33}COOH + H_2 \xrightarrow{Ni} C_{17}H_{35}COOH$
10. 'Επί ελαϊνης: $\text{ελαϊνη} + 3H_2 \xrightarrow{Ni} \text{στεατίνη}$
11. 'Επί νιτροβενζολίου: $C_6H_5NO_2 + 6[H] \xrightarrow{Fe+HCl} C_6H_5NH_2 + 2H_2O$
12. 'Επί ναφθαλινίου: $C_{10}H_8 \xrightarrow{2H_2} C_{10}H_{12} \xrightarrow{3H_2} C_{10}H_{18}$
ναφθαλίνη τετραλίνη δεκαλίνη

5. 'Επίδρασις χλωρίου

1. 'Επί μεθανίου: α) Είς άπλετον ήλιακόν φῶς: $CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow C + 4HCl$
β) 'Υπό διάχυτον ήλιακόν φῶς: $CH_4 + Cl_2 \rightarrow HCl + CH_3Cl$
 $CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$, $CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$
 $CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$
2. 'Επί αιθυλενίου: $CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCH_2Cl$
3. 'Επί άκετυλενίου: $CH \equiv CH + Cl_2 \rightarrow CHCl=CHCl$
 $CHCl=CHCl + Cl_2 \rightarrow CHCl_2CHCl_2$
4. 'Επί αιθανόλης: $CH_3CH_2OH + 4Cl_2 \rightarrow CCl_3CH=O + 5HCl$
5. 'Επί άκεταλδεϋδης: $CH_3CH=O + 3Cl_2 \rightarrow CCl_3CH=O + 3HCl$

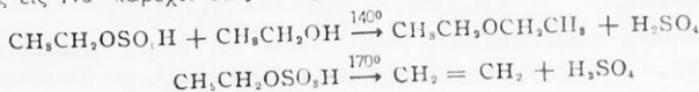
6. 'Επίδρασις ύδραλογόνων

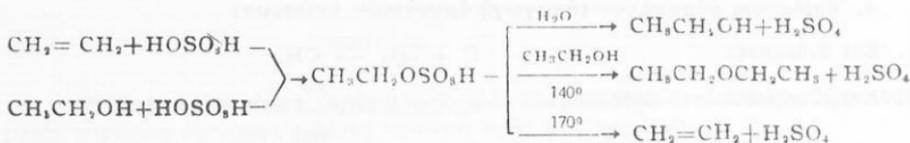
1. 'Επί άκορέστων ύδρογονανθράκων: $CH_2=CH_2 + HJ \rightarrow CH_3CH_2J$
2. 'Επί άλκοολῶν. Σχηματίζονται άλκυλαλογονίδια:
 $CH_3CH_2OH + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl + H_2O$

7. 'Επίδρασις H₂SO₄

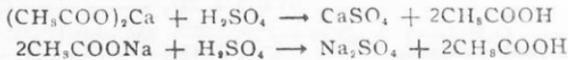
1. 'Επί αιθυλενίου: $CH_2=CH_2 + HOSO_3H \rightarrow CH_3CH_2OSO_3H$
2. 'Επί αιθανόλης: $CH_3CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow H_2O + CH_3CH_2OSO_3H$

'Ητοι, έφ' όσον τό H₂SO₄ είναι πυκνόν σχηματίζεται όξινοςθειικός έσθήρ, ό όποιος διά θερμάνσεως εις 140° με περίσσειαν άλκοόλης παρέχει αιθέρα, ένώ θερμαινόμενος εις 170° παρέχει CH₂=CH₂:

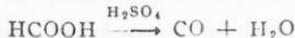




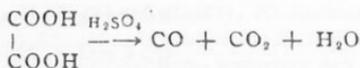
3. 'Επί τῶν ἀλάτων τῶν διαφόρων ὀξέων. ('Ελευθεροῦται τὸ ἀντίστοιχον ὄξύ) :



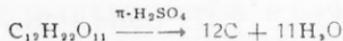
4. 'Επί μυρμηκικοῦ ὀξέος. (Τὸ πυκνὸν H_2SO_4 δρᾶ ἐπ' αὐτοῦ ἀφυδατικῶς) :



5. 'Επί ὀξαλικοῦ ὀξέος. (Τὸ πυκνὸν H_2SO_4 δρᾶ ἐπ' αὐτοῦ ἀφυδατικῶς) :



6. 'Επί ὕδατανθράκων. (Τὸ πυκνὸν H_2SO_4 δρᾶ ἐπ' αὐτῶν ἀφυδατικῶς) :



Τὸ ἀραιὸν H_2SO_4 δὲν ἐπιδρᾶ ἐπὶ τῶν ἀπλῶν σακχάρων, ἀλλὰ προκαλεῖ ἐν θερμῷ ὑδρόλυσιν τῶν δισακχαριτῶν καὶ πολυσακχαριτῶν :

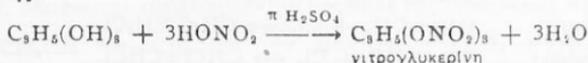
7. 'Επί βενζολίου: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HOSO}_3\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$

8. 'Επίδρασις HNO_3

1. 'Επί ἀλκοολῶν: $\text{ROH} + \text{HONO}_2 \rightarrow \text{RONO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



2. 'Επί γλυκερίνης:



3. 'Επί κυτταρίνης. Παρουσία καὶ πυκνοῦ H_2SO_4 ὡς ἀφυδατικοῦ, σχηματίζονται οἱ ἐστέρες τῆς κυτταρίνης ἀναλόγως δὲ τῶν συνθηκῶν, λαμβάνονται, ἢ νιτροκυτταρίνη, ἢ βαμβάκοπυρίτις καὶ ὁ κολλωδιοβάμβαξ ἢ μερικῶς νιτρομένη κυτταρίνη.

4. 'Επί βενζολίου: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HONO}_2 \xrightarrow{\pi\text{-H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Εἶναι δυνατόν, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν νὰ εἰσραχθοῦν καὶ περισσότεραι τῆς μίας νιτροομάδες (μέχρι τρεῖς).

5. 'Επί τολουολίου: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 3\text{HONO}_2 \xrightarrow{\pi\text{-H}_2\text{SO}_4} 3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$
τροτύλη ἢ Τ.Ν.Τ.

6. 'Επί φαινόλης: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{HONO}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{HOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$
πικρικὸν ὄξύ

9. 'Επίδρασις ὕδατος

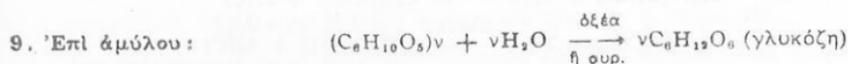
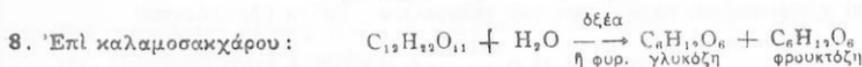
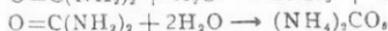
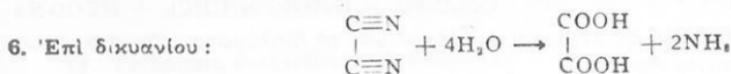
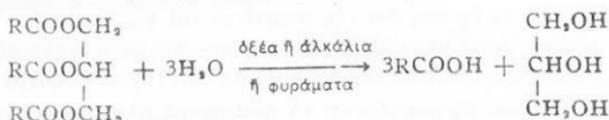
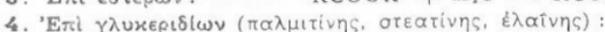
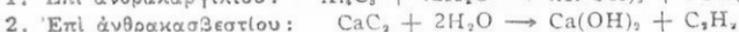
Α' Προσθήκη H_2O .

1. 'Επί αἰθυλενίου: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

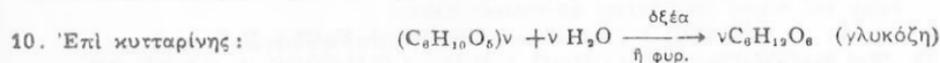
'Η ἀντίδρασις γίνεται παρουσία H_2SO_4 , ὁπότε κατ' ἀρχὰς σχηματίζεται ὀξινοῦς θεικῆς ἐστήρ, ὁ ὁποῖος ἐν συνεχείᾳ ὑδρολύεται πρὸς H_2SO_4 καὶ ἀλκοόλην.



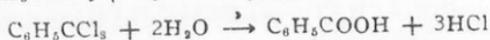
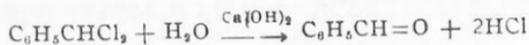
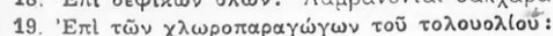
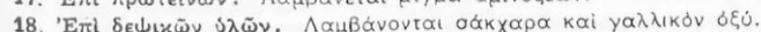
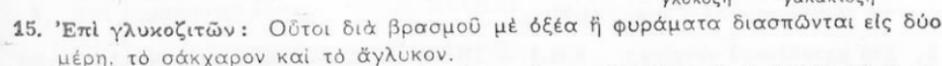
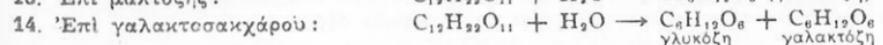
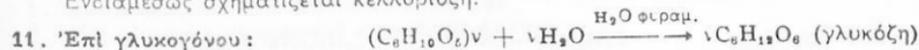
B' 'Υδρολύσεις



'Ενδιαμέσως σχηματίζονται δεξτρίνη, μαλτόζη και τελικώς γλυκόζη.



'Ενδιαμέσως σχηματίζεται κελλοβιόζη.



10. 'Επίδρασις άραιών όξέων

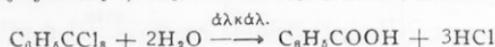
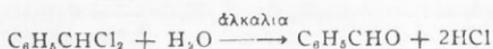
A' Δι' επίδρασεως άραιών διαλυμάτων όξέων επί άνθρακαργιλίου, έστέρων, γλυκεριδιων, διασακχαριτών, πολυσακχαριτών, πρωτεινών, γλυκοζιτών, άμυγδαλίνης λαμβάνει χώραν ύδρολύσις, πρός τά αντίστοιχα προϊόντα (βλ. § 9).

B' Σώματα βασικής αντιδράσεως παρέχοντα με όξεά άλατα είναι αι άμιναι, η ούρια και τά άλκαλοειδή:



11. 'Επίδρασις καυστικών άλκαλιών

1. 'Επί οξικού νατρίου: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{θερμ.}} \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
 2. 'Επί εστέρων: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
(σαπωνοποίησης)
 3. 'Επί λιπών και έλαιων (γλυκεριδίων). Λαμβάνεται γλυκερίνη και άλατα τών λιπαρών οξέων (σάπωνες):
 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$
παλμιτινή παλμιτικό νάτριον
- 'Ανάλογοι είναι ή επίδρασις επί τής στεατικής και τής ελαίνης.
4. 'Επί φορμαλδεύδης. Δι' επίδρασεως $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και άλλων άλκαλικών αντιδραστηρίων ή φορμαλδεύδη συμπυκνούται πρὸς μίγμα σακχάρων: $6\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
 5. 'Επί οργανικῶν οξέων. Σχηματίζονται τὰ αντίστοιχα άλατα και ύδωρ.
 6. 'Επί μονοξειδίου τοῦ άνθρακος: $\text{CO} + \text{NaOH} \xrightarrow[6-8 \text{ Atm.}]{160^\circ} \text{HCOONa}$
 7. 'Επί χλωράλης: $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{HCOONa}$
 8. 'Επί άπλών σακχάρων. Δι' επίδρασεως άλκαλιών, τὰ διαλύματα τών σακχάρων χρώννυνται καστανερόθρως.
 9. 'Επί κυτταρίνης. Δι' επίδρασεως άλκαλιών άποκτᾶ λάμπιν και μεγάλην Ικανότητα προσλήψεως χρωμάτων (μερσερισμένη κυτταρίνη).
 10. 'Επί χλωριωμένων παραγώγων τοῦ τολουολίου. Ταῦτα υδρολύονται:



11. 'Επί χλωροβενζολίου. Διὰ θερμάνσεως αὐτοῦ με διάλυμα NaOH εἰς ὑψηλὴν θερμ. και πίεσιν λαμβάνεται φαινολικόν άλας: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
12. 'Επί βενζαλδεύδης: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$
(άντιδρασις Cannizzaro)
13. 'Επί φαινόλης: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$
(φαινολικόν άλας)
14. 'Επί δεψικῶν. Με ζέσιν ή σύντηξιν με άλκάλια, αἱ δεψικαί ἔλαι διασπῶνται εἰς τὰ συστατικά των, κυρίως σάκχαρα και γαλλικόν οξύ.

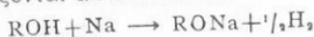
12. 'Επίδρασις άλκυλαλογονιδίων

1. 'Επί μεταλλικῶν νατρίου: $\text{CH}_3\text{I} + 2\text{Na} + \text{JCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{J} + 2\text{NaI}$ (Wurtz)
2. 'Επί ὕδροξειδίου τοῦ άργύρου: $\text{RJ} + \text{AgOH} \rightarrow \text{ROH} + \text{AgJ}$
3. 'Επί κυανιούχων άλάτων: $\text{RJ} + \text{NaCN} \rightarrow \text{RCN} + \text{NaJ}$
4. 'Επί άμμωνίας. Λαμβάνεται μίγμα πρωτο-, δευτερο-, τριτο-ταγῶν άμινῶν.
5. 'Επί μεταλλικῶν Na και άρυλαλογονιδίων:
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + 2\text{Na} + \text{BrCH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + 2\text{NaBr}$ (Fittig)
6. 'Επί βενζολίου: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (Friedel - Crafts)

13. 'Επίδρασις μεταλλικῶν Na ή K

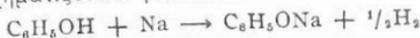
1. 'Επί διοξειδίου τοῦ άνθρακος: $2\text{CO}_2 + 2\text{Na} \rightarrow \begin{matrix} \text{COONa} \\ | \\ \text{COONa} \end{matrix}$
2. 'Επί μίγματος άλκυλ- και άρυλ-αλογονιδίων (Fittig):
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + 2\text{Na} + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + 2\text{NaBr}$
3. 'Επί άκετυλενίου. Σχηματίζονται καρβίδια:
 $\text{CH} \equiv \text{CH} + 2\text{Na} \rightarrow \text{NaC} \equiv \text{CNa} + \text{H}_2$

4. 'Επί *άλκοολων*. Σχηματίζονται *άλκοολικά άλατα* :



5. 'Επί *άλκυλαλογονιδίων (Wurtz)*: $2CH_3J + 2Na \rightarrow CH_3CH_3 + 2NaJ$

6. 'Επί *φαινολων*. Σχηματίζονται *φαινολικά άλατα* :



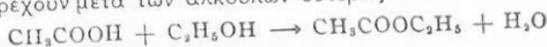
7. 'Επί *σιδηροκυανιούχων άλάτων*: $K_4[Fe(CN)_6] + 2K \rightarrow 6KCN + Fe$

14. 'Επίδρασις *άνθρακικων άλατων*

"Όλα τ*α* *όργανικά όξέα* διασπούν τ*α* *άνθρακικά άλατα* υπό έκλυσιν CO_2 . Αι *φαινόλαι*, καίτοι είν*αι* *σώματα όξινου άντιδράσεως*, δέν διασπούν τ*α* *άνθρακικά άλατα*.

15. 'Επίδρασις *άλκοολων*

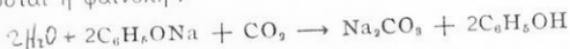
Τ*α* *όξέα* παρέχουν μετ*α* τ*ων* *άλκοολων* *έστερας* :



16. 'Επίδρασις *διοξειδίου του άνθρακος*

1. 'Επί *μεταλλικου νατρίου*: $2CO_2 + 2Na \rightarrow \begin{array}{c} COONa \\ | \\ COONa \end{array}$

2. 'Επί *φαινολικου άλατος*. Κατ*α* τ*ην* *έπίδρασιν* *διαλύματος* CO_2 , *έπί φαινολικου* *άλατος*, *έλευθεροϋται* *ή φαινόλη* :

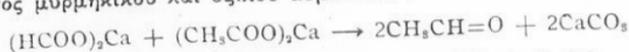


Δ*ια* *θερμάντεως* *όμως φαινολικου νατρίου* καί CO_2 *είς* 120° *υπό πίεσιν*, λαμβάνεται *σαλικυλικόν νάτριον*: $C_6H_5ONa + CO_2 \rightarrow HOC_6H_4COONa$

17. 'Επίδρασις *θερμότητος (θερμικαί διασπάσεις)*

1. 'Επί *μυρμηκικου άσβεστιου*: $(HCOO)_2Ca \rightarrow CaCO_3 + HCH=O$

2. 'Επί *μίγματος μυρμηκικου και όξικου άσβεστιου* :



3. 'Επί *όξικου άσβεστιου*: $(CH_3COO)_2Ca \rightarrow CH_3COCH_3 + CaCO_3$

4. 'Επί *μυρμηκικου όξέος*: $HCOOH \xrightarrow{Pt} CO_2 + H_2$

5. 'Επί *μυρμηκικου νατρίου*: $2HCOONa \rightarrow \begin{array}{c} COONa \\ | \\ C_2O \end{array} + H_2$

6. 'Επί *νιτρογλυκερίνης*: $2C_3H_5(ONO_2)_3 \rightarrow 6CO_2 + 5H_2O + 3N_2 + \frac{1}{2}O_2$

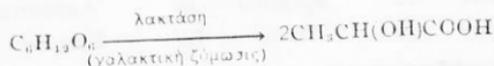
7. 'Επί *γαλλικου όξέος*: $HOCC_6H_2(OH)_3 \rightarrow CO_2 + C_6H_3(OH)_3$ (πυρογαλλόλη)

8. 'Επί *αίθυλικης άλκοόλης*: $CH_3CH_2OH \xrightarrow{Al_2O_3} CH_2=CH_2 + H_2O$

18. 'Επίδρασις *καταλλήλων ένζυμων* :

1. 'Επί *αίθανόλης*: $CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow[\text{(όξικη ζύμωσις)}]{\text{άλκοολοξειδάση}} H_2O + CH_3COOH$

2. 'Επί *γλυκόζης*: $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{ή οίνοπνευματική}]{\text{ζυμάση (άλκοολική ζύμωσις)}} 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$



3. 'Επί καλαμοσακχάρου: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow[\text{(ιμμεροποίησης)}]{\text{ιμμερτάση}} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_5$
γλυκόζη φρουκτόζη
4. 'Επί μαλτόζης: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{μαλτάση}} 2C_6H_{12}O_6$ (γλυκόζη)
5. 'Επί άμύλου: $(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow[\text{η διασάση}]{\text{άμυλάση}} C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{\text{μαλτάση}} 2C_6H_{12}O_6$
άμυλον μαλτόζη γλυκόζη
6. 'Επί κυτταρίνης: $(C_6H_{10}O_5)_x \xrightarrow{\text{κυττάσαι}} C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{\text{κελλοβιόζη}} 2C_6H_{12}O_6$
κυτταρίνη κελλοβιόζη γλυκόζη
7. 'Επί λιπών και ελαίων: $C_8H_8(OCOR)_8 + 3H_2O \xrightarrow{\text{λιπάσαι}} 3RCOOH + C_8H_8(OH)_8$
8. 'Επί ούριας: $O=C(NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{\text{ούρέαση}} CO_2 + 2NH_3$
9. 'Επί άμυγδαλίνης: $C_{20}H_{27}O_{11}N + 2H_2O \xrightarrow{\text{έμουλοίνη}} C_6H_5CHO + HCN + 2C_6H_{12}O_6$
10. 'Επί πρωτεϊνών: Δι' έπιδρόσεως τών φυραμάτων πεψίνη, θρεψίνη και έρεψίνη ύδρολύονται πρós άμινοξέα.

Π Ι Ν Α Ξ

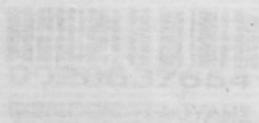
άτομικῶν βαρῶν στοιχείων διὰ τὴν λύσιν τῶν ἀσκήσεων
 τῶν περιεχομένων εἰς τὸ βιβλίον

Ύδρογόνον	1	Θεῖον	32	Νάτριον	23	Μαγνήσιον	24
Ὄξυγόνον	16	Χλώριον	35,5	Κάλιον	39	Βάριον	137
Ἄνθραξ	12	Βρώμιον	80	Ἄσβέστιον	40	Ἄργυρος	108
Ἄζωτον	14	Ἰώδιον	127	Σίδηρος	56	Φωσφόρος	31



0020637654

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΒΟΥΛΗΣ



4