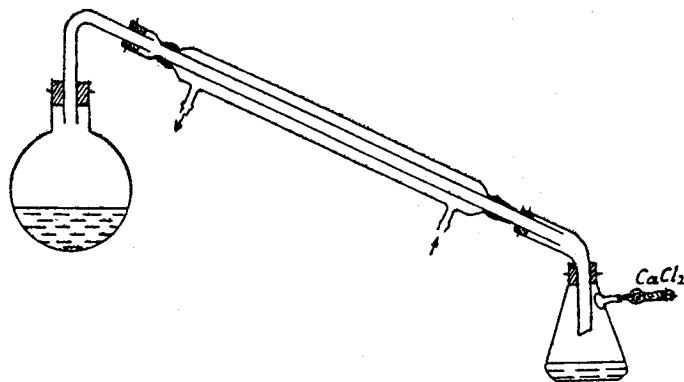


II. ΑΛΟΓΟΝΟΠΑΡΑΓΩΓΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

A. ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ

1. Ἀπόλυτος αιθυλική ἀλκοόλη C_2H_5OH

Ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης περιεκτικότητος δύο λίτρων φέρονται 1000 ccm ἀλκοόλης 96% καὶ περίπου 120 gr. κεκαυμένης ἀσβέστου (CaO) εἰς μικρὰ τεμάχια. Ἡ ἀσβεστος πρέπει προηγουμένως νὰ ἔχη θερμανθῆ ἐπ' ὀλίγον ἐπὶ σιδηροῦ πλέγματος. Ἡ φιάλη συνδέεται διὰ πώματος ἐξ ἐλαστικοῦ μετὰ καθέτου ψυκτῆρος (σχῆμα 17), εἰς τὸ ἄκρον τοῦ ὁποίου πρὸς ἀποκλεισμόν τῆς ἀτμοσφαιρικῆς ὑγρασίας τοποθετεῖται ὑάλινος σωλὴν περιέχων ἄνυδρον χλωριοῦχον ἀσβέστιον. Ἀκολούθως ἡ φιάλη θερμαίνεται ἐπὶ ὑδρολούτρων μέχρι βρασμοῦ τῆς ἀλκοόλης, ἡ δὲ θέρμανσις συνεχίζεται ἐπὶ ἕξ περιποῦ ὥρας. Μετὰ



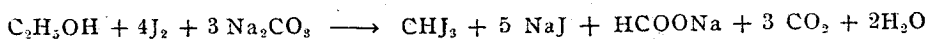
Σχῆμα 45.

ταῦτα ἡ φιάλη ἀφίνεται ἐπὶ πολλὰς ὥρας εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Ἐν συνεχείᾳ καὶ ἀφοῦ προστεθοῦν ἀκόμη 10—20 gr. ἀσβέστου, ἡ φιάλη συνδέεται διὰ κεκαυμένου σωλῆνος διαμέτρου περίπου 1 cm μετὰ πλάγιον ψυκτῆρα (σχῆμα 45). Τὸ ἕτερον ἄκρον τοῦ ψυκτῆρος συνδέεται μετὰ φιάλην διηθήσεως ἐν κενῷ, εἰς τὸν πλευρικὸν σωλῆνα τῆς ὁποίας τοποθετεῖται σωλὴν περιέχων χλωριοῦχον ἀσβέστιον. Ἀκολούθως ἡ σφαιρικὴ φιάλη θερμαίνεται ἐπὶ ὑδρολούτρων, ὁπότε ἡ ἀλκοόλη ἀρχίζει νὰ ἀποστάζη. Τὰ πρῶτα ἀποστάγματα, περίπου 20 cc, ἀπορρίπτονται. Ἡ ἀπόσταξις διακόπτεται, ὅταν ἀποσταχθοῦν περίπου 800—850 ccm ἀλκοόλης. Ἡ ἄνυδρος ἀλκοόλη εἶναι πολὺ ὑγροσκοπικὴ, ὡς ἐκ τούτου φυλάσσεται εἰς

φιάλας καλῶς πωματισμένας μὲ πώματα ἔξ ἐλαστικοῦ ἢ ἐσμυρισμένα. Πρὸς πληρέστερον ἀποκλεισμόν τῆς ἀτμοσφαιρικῆς ὑγρασίας τὸ ἐσμυρισμένον πῶμα ἐπιστρώνεται διὰ παραφίνης. Ἡ ἀποσταχθεῖσα ἀλκοόλη εἶναι περιεκτικότητος περίπου 99,5% (κατὰ βάρος) καὶ ζεεὶ εἰς 78—79°.

Ἡ ἀπομάκρυνσις καὶ τῶν τελευταίων ἰχνῶν ὕδατος γίνεται διὰ προσθήκης εἰς τὴν ὡς ἄνω ληφθεῖσαν ἀλκοόλην μεταλλικοῦ νατρίου ἢ ἄσβεστιοῦ (περίπου 1 gr. Na κατὰ 100 gr. ἀλκοόλης) καὶ ἐκ νέου ἀποστάξεως μὲ τὰς αὐτὰς πάντοτε προφυλάξεις.

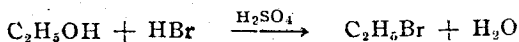
2. Ἰωδοφόρμιον CHJ₃



Ἐντὸς 200ccm ὕδατος διαλύονται 40 gr. κρυσταλλικῆς σόδας (Na₂CO₃, 10H₂O), εἰς τὸ διάλυμα δὲ τοῦτο προστίθενται 20 gr. (24 ccm) αἰθυλικῆς ἀλκοόλης 90%. Τὸ μίγμα θερμαίνεται εἰς τοὺς 60°—70° καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν προστίθενται ἐν ὄλῳ 20 gr. ἑξαχλωθέντος καὶ κονιοποιηθέντος ἰωδίου εἰς μικρὰς δόσεις. Καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως τὸ μίγμα ἑξακολουθεῖ νὰ θερμαίνεται εἰς τοὺς 60°—70°. Ἐκάστη προσθήκη ἰωδίου προκαλεῖ ἔντονον χρωματισμόν τοῦ διαλύματος. Ἡ ἑκάστοτε νέα προσθήκη γίνεται, ὅταν τὸ διάλυμα ἔχει ἀποχρωματισθῆ τελεῖως, δηλαδὴ ὅταν τὸ ἦδη προστεθὲν ἰώδιον ἔχει ἔξ ὀλοκλήρου ἀντιδράσει. Μετὰ τὴν προσθήκην ὄλου τοῦ ἰωδίου τὸ μίγμα ἀφίνεται εἰς ψυχρὸν μέρος ἐπὶ πολλὰς ὥρας. Τὸ ἀποβληθὲν κρυσταλλικὸν ἰωδοφόρμιον διηθεῖται ἐν κενῷ καὶ πλύνεται μὲ ἀπεσταγμένον ὕδωρ, ἕως ὅτου τὰ ὑγρὰ ἐκπλύσεως εἶναι πρακτικῶς ἐλεύθερα ἀπὸ ἰόντα ἀλογόνου (δοκιμὴ μὲ διάλυμα AgNO₃). Τὸ ἰωδοφόρμιον ξηραίνεται εἰς συνήθη θερμοκρασίαν ἐπὶ διηθητικοῦ χάρτου καὶ εἰς σκοτεινὸν μέρος. Ἀπόδοσις 10—12 gr. Σημ. τήξεως περίπου 120°.

Εἰς τὸ ἀμλόλοιπον τοῦ ἄνω παρασκευάσματος παραμένουν περὶ τὰ 10 gr. NaJ, τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ ληφθοῦν δι' ἑξατίσεως αὐτοῦ μέχρι ξηροῦ.

3. Αἰθυλοβρωμίδιον C₂H₅Br



Εἰς σφαιρικὴν φιάλην, ἐντὸς τῆς ὁποίας εὐρίσκονται 37 ccm (30 gr) ἀλκοόλης 95%, προστίθενται ταχέως καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν 40 ccm (74 gr) πυκνοῦ θεικικοῦ ὀξέος. Κατὰ τὴν ἀνάμειξιν ἐκλύεται θερμότης. Τὸ μίγμα ψύχεται μὲ ψυχρὸν ὕδωρ, μέχρις ὅτου ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ κατέλθῃ εἰς τὴν συνήθη. Ἀκολούθως προστίθενται 50 gr. λειοτριβημένου βρωμιούχου καλίου. Ἐν συνεχείᾳ καὶ χωρὶς χρονοτριβῆν ἡ φιάλη συνδέεται διὰ κεκαμμένου ὑαλίνου σωλῆνος μὲ πλάγιον ψυκτῆρα (σχῆμα 45), τὸ ἕτερον ἄκρον τοῦ ὁποίου βυθίζεται ἐντὸς κωνικῆς φιάλης περιεχοῦσης 50—100 ccm παγωμένου ὕδατος. Κατόπιν ἡ φιάλη θερμαίνεται ἐλαφρῶς ἐπὶ ἀμμολούτρον, ἀφοῦ προηγουμένως ἑξασφαλισθῆ ἄφθονος ῥοὴ διὰ

τοῦ ψυκτῆρος καὶ καλὴ ψύξις τοῦ ὑποδοχέως. Πρὸς τοῦτο ὁ ὑποδοχεὺς τοποθετεῖται ἐντὸς δοχείου, τὸ ὁποῖον περιέχει πάγον καὶ ὕδωρ (ὄχι μόνον πάγον). Ἐπίσης πρέπει νὰ ληφθῇ πρόνοια, ὅπως τὰ πάματα τῆς συσκευῆς κλείουν ἀεροστεγῶς, ἐπειδὴ τὸ αἰθυλοβρωμίδιον εἶναι πολὺ πτητικόν.

Τὸ σχηματισθὲν αἰθυλοβρωμίδιον ἀποστάζει ταχέως καὶ ὑπὸ μορφὴν ἐλαιωδῶν σταγόνων καταπίπτει εἰς τὸν πυθμένα τοῦ ὑποδοχέως. Ἡ θέρμανσις συνεχίζεται μέχρι τέλους τῆς ἀντιδράσεως, ἤτοι μέχρις ὅτου παύσῃ ἡ ἀπόσταξις ἐλαιωδῶν σταγόνων. Ἀκολουθῶν τὸ περιεχόμενον τοῦ ὑποδοχέως (αἰθυλοβρωμίδιον καὶ ὕδωρ), μεταφέρεται εἰς διαχωριστικὴν χοάνην. Τὸ αἰθυλοβρωμίδιον ὡς βαρύτερον τοῦ ὕδατος ἀποτελεῖ τὴν κάτω στοιβάδα, ἡ ὁποία καὶ ἀποχωρίζεται μετὰ τὸν πλήρη διαχωρισμὸν τῶν δύο στοιβάδων.

Τὸ αἰθυλοβρωμίδιον ὡς ἐκ τοῦ τρόπου τῆς παρασκευῆς του περιέχει μικρὰς ποσότητας HBr καὶ SO₂. Πρὸς ἀπομάκρυνσιν αὐτῶν ἀναταράσσεται ἐντὸς τῆς διαχωριστικῆς χοάνης μὲ ἴσον ὄγκον 10% ὕδατικοῦ διαλύματος σόδας. Ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν ἀνοίγεται ἡ στρόφιγξ τῆς χοάνης πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ CO₂. Μετὰ τὸν ἀποχωρισμὸν του τὸ αἰθυλοβρωμίδιον ἐκπλύνεται μὲ ἴσον ὄγκον καθαροῦ ὕδατος. Τὸ ἐκ νέου ἀποχωρισθὲν αἰθυλοβρωμίδιον μεταφέρεται ἐντὸς κωνικῆς φιάλης καὶ ξηραίνεται διὰ προσθήκης τεμαχίων τινῶν ἀνύδρου CaCl₂. Μετὰ παρέλευσιν ἡμισείας ὥρας τὸ C₂H₅Br διηθεῖται διὰ πτυχωτοῦ ἡθμοῦ ἐντὸς μικροῦ ξηροῦ κλασματῆρος τῶν 50 ccmm συνδεδεμένου μὲ πλάγιον ψυκτῆρα καὶ ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν (σχῆμα 27). Ἡ θέρμανσις γίνεται ἐπ' ἀτμολούτρου.

Τὸ μεταξὺ 35°—40° ἀποστάζον ἴλασμα (αἰθυλοβρωμίδιον) συλλέγεται ἐντὸς ξηροῦ φιαλιδίου. Ἀπόδοσις 35—40 gr. ἀντὶ τῆς θεωρητικῆς 45,8 gr.

Σημ. ζέσεως τοῦ καθαροῦ αἰθυλοβρωμιδίου 38° καὶ εἶδ. βάρος 1,45.

Ἡ ἀπόδοσις ὑπολείπεται τῆς θεωρητικῆς διὰ τοὺς λόγους, οἱ ὁποῖοι ἐξετέθησαν εἰς τὴν εἰσαγωγὴν. Εἰς αὐτοὺς δεόν νὰ προστεθοῦν αἱ ἀναπόφευκτοι ἀπώλειαι κατὰ τὴν ἀπομόνωσιν καὶ τὸν καθαρισμὸν τῆς χημικῆς οὐσίας. Πρὸς αὔξησιν τῆς ἀποδόσεως ἐξηρημοποιήθη εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν περίσσεια αἰθυλικῆς ἀλκοόλης ὡς τοῦ πλέον φθινοῦ ἀντιδρωῦτος σώματος. Ὡς ἐκ τούτου ὁ ὑπολογισμὸς τῆς θεωρητικῆς ἀποδόσεως πρέπει νὰ γίνεται ἐπὶ τῇ βάσει τῆς χρησιμοποιηθείσης ποσότητος τοῦ KBr καὶ ὄχι ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀλκοόλης ἢ τοῦ θεικικοῦ ὀξέος.

Ἐπολογισμὸς ἀποδόσεως :

$$\frac{\text{χρησιμοποιηθὲν KBr}}{\text{γραμμομόριον KBr}} = \frac{x}{\text{γραμμομόριον C}_2\text{H}_5\text{Br}}$$

Ἦτοι ἡ θεωρητικὴ ἀπόδοσις $x = 45,8$ gr.

Ἐὰν ἐλήφθησαν 40 gr. C₂H₅Br ἡ ἐπιτευχθεῖσα πρακτικὴ ἀπόδοσις εἶναι :

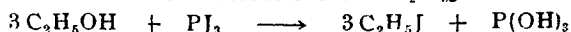
$$\frac{40}{45,8} \times 100 = 87\% \text{ τῆς θεωρητικῆς.}$$

Ἐδρόλυσις. Εἰς 2—3 ccmm διαλύματος AgNO₃ ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος προστίθενται ὀλίγα σταγόνες προσφάτως ἀποσταχθέντος αἰθυλοβρωμι-

δίου. Δὲν σχηματίζεται ἕζημα. Κατὰ τὴν θέρμανσιν ὁμως τοῦ μίγματος ἀποβάλλεται AgBr.

Παρουσία OH^- ἢ ὑδρόλυσις χωρεῖ ταχέως καὶ εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν. Εἰς ἀραιὸν διάλυμα ἀλκαλιῶν προστίθενται ὀλίγαι σταγόνες τοῦ προσφάτως ἀποσταχθέντος $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ καὶ τὸ μίγμα τοῦτο ἀναταράσσεται. Μετὰ πάροδον ὀλίγων λεπτῶν δεινίζεται διὰ HNO_3 , ἀκολουθῶς δὲ προστίθεται διάλυμα AgNO_3 , ὅποτε ἀποβάλλεται ἀμέσως ἕζημα ἐκ AgBr .

4. Αἰθυλοιωδίδιον $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$



Εἰς σφαιρικὴν φιάλην τῶν 250 ccm συνδεομένην μὲ κάθετον ψυκτῆρα τίθεται 2,5 gr. ξηροῦ ἐρυθροῦ φωσφόρου καὶ 25 ccm (20 gr.) κοινῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης. Ἀκολουθῶς προστίθενται ἐν ὄλῳ 25 gr. κοινιοποιημένου ἰωδίου εἰς 6—8 ἴσας δόσεις, ἀνὰ δύο περίπου λεπτά ἐκάστη. Ἡ προσθήκη τοῦ ἰωδίου γίνεται ἀπ' εὐθείας εἰς τὴν σφαιρικὴν φιάλην καὶ διὰ προσωρινῆς ἀπομακρύνσεως τοῦ καθέτου ψυκτῆρος. Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ ἡρέμως, χωρὶς νὰ προκληθῇ έντονος βρασμὸς έντός τῆς φιάλης. Ἐὰν προσετίθετο ἐξ ὑπαρχῆς αὐτούσιος PJ_3 , καὶ δὲν ἐσχηματίζετο βαθμιαίως κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως, ἢ ὅλη ἀντίδρασις θὰ ἀπέβαινε πολὺ ζωηρὰ καὶ θὰ ἐμειοῦτο ἢ ἀπόδοσις.

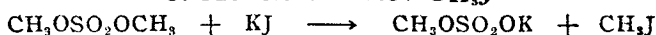
Ἀφοῦ περατωθῇ ἡ προσθήκη τοῦ ἰωδίου, τὸ μίγμα ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 10 λεπτά, κατόπιν δὲ θερμαίνεται ἐπὶ ζέοντος ὑδρολούτρου ἐπὶ μίαν ὥραν. Ἀκολουθῶς ἡ φιάλη συνδέεται μὲ πλάγιον ψυκτῆρα καὶ τὸ περιεχόμενον αὐτῆς ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν. Τὸ ἀποσταχθὲν αἰθυλοιωδίδιον περιέχει καὶ μικρὰς ποσότητας ἀλκοόλης καὶ εἶναι χρωματισμένον λόγῳ τῆς παρουσίας ἰχνῶν ἰωδίου. Προσθήκη ὀλίγων σταγόνων διαλύματος NaHSO_4 , ἐπιφέρει ἀμεσον ἀποχρωματισμόν.

Τὸ ἀπόσταγμα ἐκπλύνεται ἀκολουθῶς έντός διαχωριστικῆς χοάνης μὲ ἴσον ὄγκον 10% διαλύματος Na_2CO_3 , κατόπιν δὲ μὲ ἴσον ὄγκον καθαροῦ ὕδατος. Τὸ ἀποχωρισθὲν $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ μεταφέρεται εἰς κωνικὴν φιάλην καὶ ξηραίνεται τῇ προσθήκῃ ἀνύδρου CaCl_2 . Μετὰ ἡμίσειαν περίπου ὥραν διηθεῖται διὰ πτωτοῦ ἠθμοῦ έντός μικροῦ κλασματῆρος καὶ ἀποστάζεται ἐπὶ ὑδρολούτρου.

Τὸ μεταξὺ 68°—73° ἀποστάζον κλάσμα συλλέγεται χωριστὰ καὶ ἀποτελεῖται ἀπὸ σχετικῶς καθαρὸν $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Ἀπόδοσις 24 gr. Χημικῶς καθαρὸν $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ζέει εἰς 72° καὶ ἔχει εἰδικὸν βάρος 1,94.

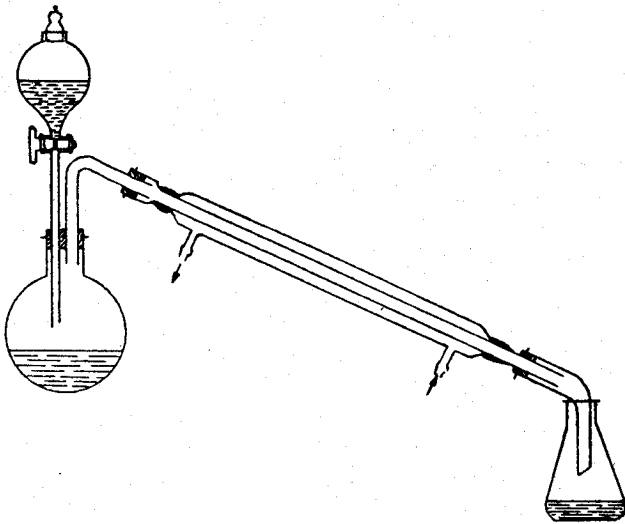
Τὸ προσφάτως ἀποσταχθὲν $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ εἶναι ἄχρουν, μὲ τὴν πάροδον ὁμως τοῦ χρόνου χρωματίζεται λόγῳ τοῦ ἐξαποβαλλομένου ἰωδίου. Ὁ ἀποχρωματισμὸς τούτου γίνεται διὰ προσθήκης σταγόνος Hg καὶ ἀναταράξεως.

5. Μεθυλοιωδίδιον CH_3J



Διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ CH_3J χρησιμοποιεῖται παρομοία συσκευὴ ὡς εἰς τὴν

περίπτωσιν τοῦ C_6H_5J . Τὸ πῶμα τῆς φιάλης φέρει ἐπὶ πλεόν σταγονομετρικὸν χωνίον (σχῆμα 46). Εἰς ἑλαφρῶς θερμανθὲν διάλυμα 50 gr. ἰωδιούχου καλίου εἰς 50 ccm ὕδατος εὐρισκόμενον ἐντὸς τῆς φιάλης, προστίθενται στάγδην διὰ τοῦ σταγονομετρικοῦ χωνίου ἐν ὄλῳ 40 gr. διμεθυλεστέρος τοῦ θειϊ-



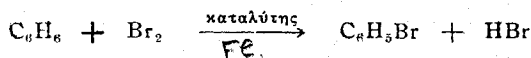
Σχῆμα 46.

κοῦ ὀξέος. Τὸ σχηματιζόμενον CH_3J ἀποστάζει ἀμέσως. Λαμβάνεται πρόνοια, ὅπως διὰ τοῦ ψυκτῆρος ὀρεῖ συνεχῶς ψυχρὸν ὕδωρ. Τὸ ἀπόσταγμα συλλέγεται ἐντὸς ὑποδοχέως ψυχομένου μὲ ψυκτικὸν μίγμα (πάγος καὶ ὕδωρ). Ξηραίνεται διὰ προσθήκης $CaCl_2$ καὶ ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν.

Ἀπόδοσις 35—40 gr.

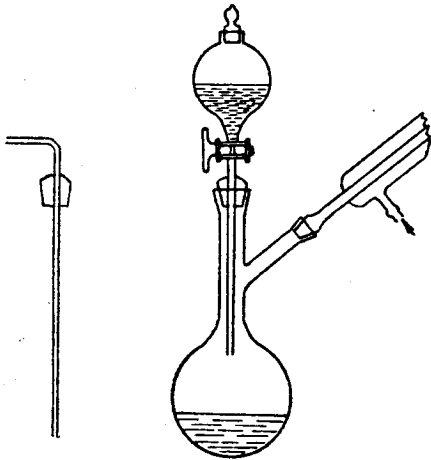
Κατὰ τὴν διεξαγωγὴν πειραμάτων μὲ διμεθυλεστέρα τοῦ θειϊκοῦ ὀξέος πρέπει νὰ λαμβάνωνται προφυλακτικὰ μέτρα. Ὁ διμεθυλεστέρις ὡς καὶ τὰ ὁμόλογα αὐτοῦ εἶναι ἰσχυρότατα δηλητήρια καὶ κατὰ τοῦτο περισσότερον ἐπικίνδυνα, καθότι εἶναι ἄοσμα. Ὡς ἐκ τούτου ἡ παρασκευὴ τοῦ μεθυλοϊωδιδίου δέον νὰ γίνεται εἰς τὸν ἀπαγωγόν. Ὑπολείμματα τοῦ ἑστέρος τούτου πρέπει νὰ καταστρέφονται ἀμέσως διὰ προσθήκης ἀμμωνίας.

6. Βρωμοβενζόλιον C_6H_5Br



Σφαιρική φιάλη τῶν 500 ccm φέρουσα πῶμα διωδιόλητον συνδέεται ἀφ' ἑνὸς μὲν μὲ σταγονομετρικὸν χωνίον, ἀφ' ἑτέρου δὲ μὲ πλάγιον πρὸς τὰ ἄνω κατευθυνόμενον ψυκτῆρα (σχῆμα 47). Τὸ ἕτερον ἄκρον τοῦ ψυκτῆρος συνδέεται μὲ κεκαμμένον σωλῆνα καταλήγοντα ἐντὸς κωνικῆς φιάλης περιεχοῦσης ὕδωρ καὶ εἰς μικρὰν ἀπὸ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὕδατος ἀπόστασιν. Εἰς μίγμα

90 ccм (79 gr.) βενζολίου και 2 gr. λεπτῶν ρινισμάτων σιδήρου (ἢ 0,5 ccм ἀνύδρου πυριδίνης) εὐρισκόμενον ἐντὸς τῆς σφαιρικῆς φιάλης, προστίθενται διὰ τοῦ σταγονομετρικοῦ χωνίου στάγδην ἐν ὄλῳ 53 ccм (160 gr.) βρωμίου. Μετὰ τινα λεπτὰ ἀρχίζει ἡ ἀντίδρασις. Τὸ ἐκλυόμενον HBr ἀπάγεται διὰ τοῦ



Σχῆμα 47.

ψυκτῆρος και τοῦ κεκαμμένου σωλή-
νος και ἀπορροφεῖται ὑπὸ τοῦ ὕδατος
τοῦ εὐρισκομένου εἰς τὴν κωνικὴν φι-
άλην. Ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν ἡ φιάλη
ἀναταράσσεται διὰ νὰ διευκολύνεται ἡ
ἀπομάκρυνσις τοῦ HBr. Ἡ προσθήκη
τοῦ βρωμίου συνεχίζεται εἰς τρόπον
ὥστε ἡ ἀντίδρασις νὰ μὴ ἀποβῆ ζώη-
ρά. Ἐὰν ἡ ἀντίδρασις γίνῃ ἐντονος και
αὐξηθῆ ὡς ἐκ τούτου σημαντικῶς ἡ
θερμοκρασία, τότε ἡ φιάλη ψύχεται
ἐξωτερικῶς δι' ὕδατος. Μετὰ παρέλευ-
σιν μιᾶς περίπου ὥρας, ἡ ἀντίδρασις
περατοῦται διὰ θερμάνσεως ἐπὶ ὕδρο-
λούτρον, μέχρις οὔτου παύση ἡ ἐκλυσίς
τοῦ HBr. Τὸ περιεχόμενον τῆς φιάλης

ὑποβάλλεται ἀκολούθως εἰς ἀπόσταξιν μεθ' ὕδρατιῶν (σχῆμα 39), μέχρις οὔτου
τὸ ἀποσταγμα παύση νὰ εἶναι θολόν, ὁπότε ἀρχίζουν ἀποτιθέμενοι ἐπὶ τοῦ ψυ-
κτῆρος κρύσταλλοι τοῦ ὡς ὑποπροϊόντος σχηματισθέντος π-διβρωμοβενζολίου.

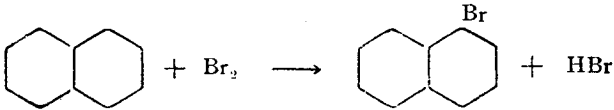
Τὸ ἀποσταχθὲν βρωμοβενζόλιον ἀποχωρίζεται τοῦ ὕδατος ἐντὸς διαχωριστι-
κῆς χοάνης, ἐκπλύνεται κατ' ἀρχάς μὲν με' ἀραιὸν διαλυμα καυστικοῦ νατρίου,
ἀκολούθως δὲ μεθ' ὕδατος και τέλος ξηραίνεται διὰ προσθήκης ἀνύδρου CaCl_2 .
Μετὰ πάροδον περίπου μιᾶς ὥρας τὸ βρωμοβενζόλιον διηθεῖται διὰ ξηροῦ ἡθ-
μοῦ και ἀποστάζεται, ἀφοῦ προστεθοῦν εἰς τὸν κλασματῆρα τεμάχια τινα πορ-
σελλάνης. Τὸ μεταξὺ 150° — 170° ζέον κλάσμα ὑποβάλλεται ἐκ νέου εἰς ἀπόστα-
ξιν, ὁπότε συλλέγεται τὸ μεταξὺ 152° — 158° ἀποστάζον $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. Ταχύτερος και
καλλίτερος ἀποχωρισμὸς τοῦ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ἐπιτυγχάνεται διὰ χρησιμοποίησεως ἐπι-
θέματος (σελ. 107). Ἀπόδοσις 70—80 gr. Ἀπολύτως καθαρὸν $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ζέει
εἰς 155° .

Εἰς περιπτώσεις ὡς ἡ προκειμένη, κατὰ τὰς ὁποίας γίνεται χρῆσις βρωμίου
και γενικῶς ἀλογόνων, ὕδρολογόνων και ἀνοργάνων ἀλογονιδίων, δεόν νὰ χρη-
σιμοποιοῦνται κατὰ τὸ δυνατὸν ὑάλινοι συσκευαὶ με' ἐσφυρισμένας συνδέσεις,
διότι αἱ ἄνω οὐσίαι προσβάλλουν τὰ ἐκ φελλοῦ και ἐλαστικοῦ πώματα.

Τὸ ἕτερον προῖον τῆς ἀντιδράσεως, τὸ HBr, ὡς πολύτιμον δὲν ἀπορρίπτεται,
ἀλλὰ φυλάσσεται ὑπὸ τὴν μορφήν ὕδατικοῦ διαλύματος ἢ μετατρέπεται εἰς KBr.

Ἐὰν εἰς ἀραιὸν διάλυμα καυστικοῦ νατρίου προστεθοῦν ὀλίγα σταγόνες κα-
θαροῦ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ και θερμανθῆ τούτο τῇ προσθήκῃ HNO_3 και AgNO_3 , δὲν σχη-
ματίζεται ἴζημα (διάκρισις ἀπὸ τὰ CH_3Br , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ κλπ.).

7. α-Βρωμοναφθαλίνη C₁₀H₇Br



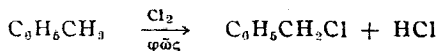
Ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης περιεκτικότητος ἑνὸς λίτρον φέρονται 80 ccml τετραχλωράνθρακος καὶ 50 gr. ναφθαλίνης. Ἡ φιάλη πωματίζεται διὰ δισδιατρήτου φελλοῦ, ὃ ὁποῖος φέρει σταγονομετρικὸν χωνίον καὶ κάθετον ψυκτῆρα. Ἀκολούθως, τῇ βοηθείᾳ τοῦ σταγονομετρικοῦ χωνίου, προστίθενται εἰς διάστημα μιᾶς ὥρας 7,5 ccml βρωμίου (22,5 gr). Πρὸς καλλιτέραν ἀνάμειξιν τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ἡ φιάλη ἀναταράσσεται μεθ' ἑκάστην προσθήκην βρωμίου. Μετὰ παρέλευσιν ὀλίγου χρόνου ἀρχίζει ζωηρὰ ἀντίδρασις καὶ ἔκλυσις HBr, τὸ ὁποῖον διὰ τοῦ ψυκτῆρος ἀπάγεται, ὡς ἐξετέθη κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ βρωμοβενζολίου.

Μετὰ ταῦτα προστίθενται ἕτερα 7,5 ccml βρωμίου εἰς διάστημα περίπου 24 ὥρῶν καὶ τὸ μίγμα ἀφίεται ἐπὶ ἄλλας 24 ὥρας ἐν ἡμερίᾳ. Ἀκολούθως ἀναδεύεται με 30 ccml 33% διαλύματος NaOH καὶ ἐν συνεχείᾳ ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν μεθ' ὕδατιμῶν. Κατὰ τὴν κατεργασίαν αὐτὴν ἀπομακρύνεται ὁ τετραχλωράνθραξ. Τὸ ἐλαϊώδες ὑγρὸν ἀποχωρίζεται, ξηραίνεται με στερεὸν NaOH καὶ ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν.

Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν ἐκλύεται HBr καὶ ἐλεύθερον βρῶμιον, ἐνῶ ἡ ἀναλλοίωτος ναφθαλίνη εὐρίσκεται εἰς τὰ κλάσματα με χαμηλὸν σημεῖον ζέσεως, ἀπὸ τὰ ὁποῖα καὶ ἀπομακρύνεται διὰ διηθήσεως. Ἐπαναλαμβανομένης τῆς ἀποστάξεως λαμβάνεται μεταξὺ 271°—274° σχεδὸν καθαρὰ α-βρωμοναφθαλίνη

Ἀπόδοσις 38 gr. Τὸ χημικῶς καθαρὸν προϊόν ἀποστάζει εἰς 280°/760 mm.

8. Βενζυλοχλωρίδιον C₆H₅CH₂Cl



Διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ βενζυλοχλωριδίου χρησιμοποιεῖται ἡ συσκευὴ τοῦ σχήματος 47, ἡ ὁποία ἀντὶ σταγονομετρικοῦ χωνίου φέρει τὸν κεκαμμένον ὑάλινον σωλῆνα φθάνοντα σχεδὸν μέχρι τοῦ πυθμένος τῆς σφαιρικῆς φιάλης. Ἐντὸς αὐτῆς τοποθετεῖται καταλλῆλως θερμοόμετρον, ὥστε νὰ βυθίζεται τοῦτο ἐντὸς τοῦ ἀντιδρώντος ὑγροῦ.

Εἰς τὴν σφαιρικὴν φιάλην τίθενται 100 gr. (116 ccml) καθαροῦ τολουολίου, τὸ ὁποῖον καὶ θερμαίνεται ἐπὶ ἀερολούτρον μέχρι βρασμοῦ. Ἀκολούθως διὰ τοῦ ὑαλίνου σωλῆνος διαβιβάζεται ῥεῦμα χλωρίου, τὸ ὁποῖον προηγουμένως διέρχεται διὰ πλυντιδὸς περιεχοῦσης πυκνὸν θεικὸν δξύ. Λόγω τῆς ζωηρᾶς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία λαμβάνει χώραν, ἡ θερμοκρασία τοῦ ὑγροῦ ἀνέρχεται. Τὸ ῥεῦμα τοῦ χλωρίου ῥυθμίζεται οὕτως, ὥστε ἡ θερμοκρασία νὰ μὴ ὑπερβῇ τοὺς 156°. Τὸ παραγόμενον ὑδροχλωρίον καθῶς καὶ ἡ περίσσεια τοῦ

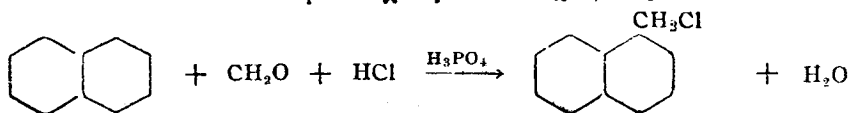
χλωρίου δεσμεύεται υπό διαλύματος καυστικού νατρίου εύρισκομένου ἐντός κωνικής φιάλης, εἰς τὴν ὁποίαν ἀπολήγει τὸ ἄκρον τοῦ ψυκτῆρος. Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως καὶ συνεπῶς ἡ διάρκεια τῆς διοχετεύσεως τοῦ χλωρίου ἔξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἔντασιν τοῦ φωτός. Ὑπὸ δίσχυτον ἠλιακὸν φῶς ἡ ἀντίδρασις περατοῦται ἐντός ὀλίγων ὥρων, ἐνῶ κατὰ τὰς νεφελώδεις ἡμέρας ἐπιβραδύνεται πολὺ.

Μετὰ τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως τὸ περιεχόμενον τῆς φιάλης ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν (σχῆμα 29). Κατ' ἀρχὰς ἀποστάζει ἡ περισσεια τοῦ τολουολίου, ἀκολουθεῖ δὲ μεταξὺ 63°—70° τὸ βενζυλοχλωρίδιον. Τὸ σημ. ζέσεως τοῦ καθαροῦ βενζυλοχλωριδίου ὑπὸ πίεσιν 12 mm εἶναι 64°. Ἀπόδοσις 65—70% τῆς θεωρητικῆς.

Ἀποσταζόμενον τὸ βενζυλοχλωρίδιον ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν ἀποσπντίζεται βαθμιαίως ἐκλυομένου HCl.

Υδρολύσις. Ἡ ὑδρολύσις τῶν ἀλογονιδίων τύπου βενζυλοχλωριδίου παρουσιάζει ἀλκαλίων γίνεται εὐκόλως καὶ ποσοτικῶς οὕτως, ὥστε δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀλογόνου. 0,63 gr. βενζυλοχλωριδίου θερμαίνόμενα ἐπὶ 15 λεπτά με ἀλκοολικὸν διάλυμα KOH καταναλίσκουν περίπου 5 ccm κανονικὸν ἄλκαλι.

9. α-Ναφθυλοχλωρίδιον $C_{10}H_7CH_2Cl$



Μίγμα ἀποτελούμενον ἀπὸ 57,6 gr. (2,25 Mol) ναφθαλίνης, 18 gr. (3 Mol) παραφορμαλδεϋδης, 50 gr. καθαροῦ ὀξεικοῦ ὀξέος 56 ccm πυκνοῦ ὑδροχλωρινοῦ ὀξέος καὶ 27 ccm σιροπιώδους φωσφορικοῦ ὀξέος θερμαίνεται ὑπὸ συνεχῆ καὶ ἰσχυρὰν ἀνάδενσιν ἐπὶ 4 1/2 ὥρας εἰς τοὺς 98°—100° εἰς κλειστὸν δοχεῖον. Ἡ ἀντίδρασις δύναται νὰ γίνῃ καὶ εἰς ἀνοικτὸν δοχεῖον, ὁπότε ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει προστίθενται κατ' ἀραιὰ χρονικὰ διαστήματα ἐπὶ πλέον 5 gr. παραφορμαλδεϋδης. Μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως τὸ μίγμα προστίθεται εἰς 500 ccm ψυχροῦ ὕδατος. Ἡ ἀποχωριζομένη ἐλαιώδης στοιβὰς παραλαμβάνεται δι' αἰθέρος ἢ χλωροφορμίου. Τὸ διάλυμα ἐκπλύνεται ἐπανειλημμένως δι' ὕδατος, ξηραίνεται διὰ προσθήκης CaCl₂ καὶ ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Τὸ ὑπόλειμμα, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ ναφθυλοχλωρίδιον ἀναμεμιγμένον μετὰ μικρᾶς ποσότητος ναφθαλίνης καὶ ρητινώδους ὑποπροϊόντος, ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν ἐν κενῷ. Τὸ μεταξὺ 145°—160° ὑπὸ πίεσιν 6—8 mm Hg ζέον κλάσμα ἀποτελεῖται ἀπὸ σχετικῶς καθαρὸν α-ναφθυλοχλωρίδιον. Ἀπόδοσις περίπου 50 %.

B. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Τὰ ἀλκυλαλογονίδια καὶ τὰ ἀρυλαλογονίδια, αἱ ἀλκοόλαι καὶ αἱ φαινόλαι, νιτροενώσεις, ἀμίνοι κλπ. θεωροῦνται γενικῶς ὡς παράγωγα τῶν ὑδρογοναν-

θράκων. Τοῦτο ἔχει συνήθως μόνον τυπικὴν σημασίαν καὶ χρησιμεύει διὰ τὴν συστηματοποίησιν καὶ τὴν κατάταξιν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Εἰς τὴν πραγματικότητα μόνον ὠρισμένοι κατηγορίαι ἐνώσεων δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν ἐκ τῶν ὑδρογονανθράκων δι' ἅπ' εὐθείας ἀντικαταστάσεως ὑδρογόνου π.χ. με ἀλογόνου, νιτρομάδα κλπ.

Ἡ κυρία ἀφετηρία διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν περισσοτέρων ἀλειφατικῶν ἐνώσεων δὲν εἶναι οἱ ὑδρογονάνθρακες ἀλλὰ αἱ ἀλκοόλαι. Ἀντιθέτως, αἱ ἀρωματικαὶ ἐνώσεις παρασκευάζονται σχεδὸν πάντοτε ἐκ τῶν ἀντιστοίχων ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων δι' ἅπ' εὐθείας ἀντικαταστάσεως πυρηνικῶν ὑδρογόνων με ἄλλα στοιχεῖα ἢ χαρακτηριστικὰς ομάδας (ἀλογονίδια, νιτροενώσεις κλπ.) καὶ περαιτέρω χημικῆς κατεργασίας τῶν οὕτω ληφθέντων προϊόντων.

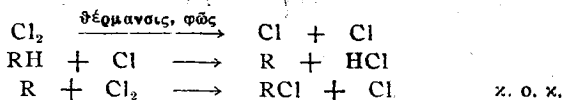
Ἐκ τῶν διαφόρων κατηγοριῶν ὀργανικῶν σωμάτων τὰ ἀλογοπαράγωγα τῶν ὑδρογονανθράκων ἔχουν κατὰ τοῦτο μεγάλην σημασίαν, διότι χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν πλείστων ὕσων ἐνώσεων. Ἡ εἰσαγωγή ἀλογόνου εἰς τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις δὲν ἔχει μόνον ἐπιστημονικόν, ἀλλὰ καὶ διαρκῶς ἀξανάμενον βιομηχανικὸν ἐνδιαφέρον. Δι' οἰκονομικοὺς λόγους ἢ βιομηχανία χρησιμοποιεῖ κυρίως χλωροπαράγωγα, εἰς εἰδικὰς δὲ μόνον περιπτώσεις βρωμοπαράγωγα, ἀκόμη δὲ σπανιώτερον ἰωδοπαράγωγα.

1. Μονοαλογονίδια

Εἰς τὰ μονοαλογονίδια συγκαταλέγονται ἀλειφατικά, ἀλεικυκλικά καὶ ἀρωματικά ἀλογοπαράγωγα, τὰ ὁποῖα περιέχουν ἐν ἄτομον ἀλογόιου ἅπ' εὐθείας ἠνωμένον με ἄνθρακα.

Ἀλειφατικά καὶ ἀλεικυκλικά ἀλογονίδια. Ἡ ἅπ' εὐθείας ἀντικατάστασις ὑδρογόνου ἀλειφατικῶν κεκορεσμένων ὑδρογονανθράκων δι' ἀλογόνου προσκρούει εἰς τὴν ἰδιάζουσαν χημικὴν συμπεριφορὰν τῶν ἐνώσεων τούτων. Οἱ κατώτεροι ὑδρογονάνθρακες (CH_4 , CH_3CH_3) ἀντιδρῶν ἅπ' εὐθείας ὑπὸ ἄπλετον ἠλιακὸν φῶς με Cl_2 , Br_2 (ὄχι ὅμως με I_2), τὸ προϊόν ὅμως τῆς ἀντιδράσεως ἀποτελεῖται κυρίως ἀπὸ μίγμα πολυαλογονωμένων παραγῶγων, π.χ. CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

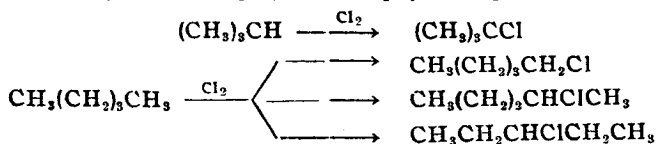
Γενικῶς ἢ ἅπ' εὐθείας ἀντικατάστασις ὑδρογόνου δι' ἀλογόνου ἐπιταχύνεται διὰ προσφορᾶς θερμότητος, ὑπὸ ἠλιακοῦ φωτὸς ἢ διὰ τῆς παρουσίας ὠρισμένων καταλυτῶν. Ἡ ἀλογόνωσις χωρεῖ κυρίως ὡς ἄλυσιδωτὴ ἀντίδρασις, εἰς τὴν ὁποίαν ἐμπλέκονται βραχύβιοι ἐλεύθεροι ρίζαι



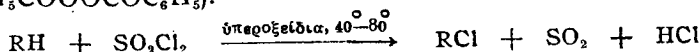
Ἡ ἄλυσσος διακόπτεται εἴτε διὰ συγκρούσεων τῶν ἀτόμων Cl ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου ($2 \text{Cl} \longrightarrow \text{Cl}_2$), εἴτε δι' ἀντιδράσεως αὐτῶν με ἴχνη ὀξυγόνου κλπ. Ἡ φωτοχημικὴ ἀπόδοσις (σελ. 85) τῆς χλωρίωσης τοῦ μεθανίου εἶναι

περίπου 10^4 , ή φωτοχημική όμως χλωρίωσις είναι γενικῶς ἀντίδρασις προοδευτικῆς ἀντικαταστάσεως (παράβαλε ἀνωτέρω) καὶ λαμβάνει πολλάκις χώραν ὑπὸ ἔκρηξιν.

Οἱ ἀνώτεροι ὑδρογονάνθρακες προσβάλλονται δυσκολώτερον ὑπὸ τῶν ἀλογόνων σχηματιζόμενον συνήθως μίγματος ἰσομερῶν ἀλογονιδίων, τὰ ὅποια ὡς ἔχοντα παραπλησίους φυσικὰς ιδιότητες δὲν ἀποχωρίζονται εὐκόλως ἀπ' ἀλλήλων. Ὡς ἐκ τούτου ή μέθοδος αὕτη δὲν ἔχει σημασίαν ἀπὸ ἐργαστηριακῆς ἀπόψεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὠρισμένων ὑδρογονανθράκων π.χ.



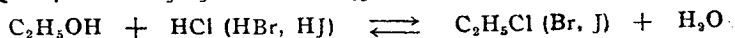
ή βιομηχανία κατώρθωσε νὰ συγκρατήσῃ τὴν ἀντίδρασιν μέχρι τοῦ σχηματισμοῦ μονοαλογονιδίων διὰ χλωρίωσης εἰς 200° ἀπουσία καταλυτῶν καὶ ὑπὸ τέλειον σκότος. Τὸ προκύπτον μίγμα ἰσομερῶν ἀλογονιδίων ὑδρολύμενον δίδει μίγμα ἰσομερῶν ἀλκοολῶν, τὸ ὅποιον χρησιμοποιεῖται ὡς διαλυτικὸν μέσον. Χλωρίωσις κεκορεσμένων ἀλειφατικῶν ὑδρογονανθράκων ἐπιτυγχάνεται ἐπίσης τῇ ἐπιδράσει SO_2Cl_2 , παρουσία ὀργανικῶν ὑπεροξειδίων ὡς καταλυτῶν (π.χ. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOCOC}_6\text{H}_5$).



Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην σχηματίζεται μίγμα ἰσομερῶν ἀλογονιδίων.

Ἀλκυλαλογονίδια. Τὰ ἀμιγῆ ἀλειφατικά ἀλογονίδια, τὰ ἀλκυλαλογονίδια, παρασκευάζονται σχεδὸν ἀποκλειστικῶς ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλκοολῶν δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ ὑδροξυλίου με ἀλογόνον.

Πολλὰ πρωτοταγῆ ἀλκυλαλογονίδια παρασκευάζονται δι' ἀπ' εὐθείας ἐπιδράσεως ὕδραλογονικοῦ ὀξέος ἐπὶ ἀλκοόλης :



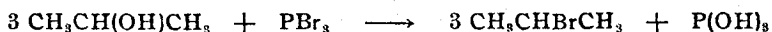
Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀμφίδρομος, ή δὲ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας εἶναι συνήθως τῆς αὐτῆς τάξεως με τὴν σταθερὰν κατὰ τὴν ἐστεροποίησην τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος.

Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην παρασκευάζονται κυρίως ἰωδίδια καὶ μάλιστα ἀπλῶς διὰ κορεσμοῦ τῆς ἀλκοόλης με ἀέριον HJ . Τὸ HBr ἀντιδρᾷ δυσκολώτερον. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ HCl αἱ δυσκολίαι εἶναι ἀκόμη μεγαλύτεραι, παρίσταται δὲ ἀνάγκη προσθήκης ZnCl_2 , ὡς ἀφυδατικοῦ μέσου καὶ θερμάνσεως τοῦ ὅλου μίγματος.

Τὰ πρωτοταγῆ ἀλκυλοβρωμίδια, παρασκευάζονται εἰς τὸ ἐργαστήριον συνήθως τῇ ἐπιδράσει HBr ἐπὶ ἀλκοόλης παρουσία H_2SO_4 . Τὸ μίγμα $\text{HBr}-\text{H}_2\text{SO}_4$ λαμβάνεται ἐπὶ τὸ οἰκονομικώτερον δι' ἀναγωγῆς βρωμίου με πυκνὸν ὕδατικὸν διάλυμα SO_2 . Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην παρασκευάζονται π.χ. τὸ αἰθυλο-, *n*-βουτυλο-, ἰσοπροπυλο-, ἀλλυλοβρωμίδιον. Ἡ ἀπόδοσις ἀνέρχεται συνήθως εἰς 90—95% τῆς θεωρητικῆς.

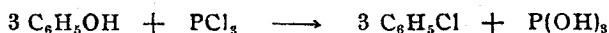
Αἱ ἀνώτερω μέθοδοι ἐμφροζόμεναι ἐπὶ δευτεροταγῶν ἀλκοολῶν δίδουν μι-

κράς αποδόσεις, ἂν καὶ ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι μεγαλλιτέρα παρὰ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι αἱ δευτεροταγεῖς ἀλκοόλαι τῇ ἐπιδράσει H_2SO_4 ἀφυδατοῦνται εὐκολώτερον παρὰ αἱ πρωτοταγεῖς, ὁπότε σχηματίζονται ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες καὶ ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ πρὸς περισσοτέρας κατευθύνσεις. Ὡς ἐκ τούτου τὰ δευτεροταγῆ ἀλκυλαλογονίδια παρασκευάζονται συνήθως ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλκοολῶν δι' ἐπιδράσεως ἀλογονιδίων τοῦ φωσφόρου.

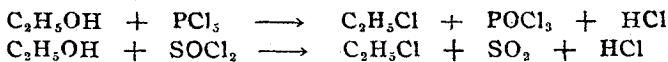


Διὰ τὴν παρασκευὴν ἰωδιδίων κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην χρησιμοποιεῖται ἀπλῶς μίγμα ἰωδίου καὶ ξυθροῦ φωσφόρου. Αἱ ἀποδόσεις ἀνέρχονται συνήθως εἰς 80—90 % τῆς θεωρητικῆς.

Ἡ μέθοδος αὕτη δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐξ ἴσου ἐπιτυχῶς καὶ εἰς τὰς περιπτώσεις πρωτοταγῶν καὶ τριτοταγῶν ἀλκοολῶν. Δι' αὐτῆς ἐπιτυγχάνεται τέλος καὶ ἡ ἀντικατάστασις φαινολικοῦ ὑδροξυλίου δι' ἀλογόνου. Αἱ φαινόλαι κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰς ἀλκοόλας κατ' οὐδένα ἄλλον τρόπον μετατρέπονται εἰς ἀλογονοπαράγωγα.

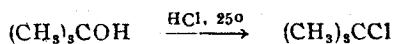


Εἰς τὴν περίπτωσιν παρασκευῆς τῶν ἀλκυλοχλωριδίων γίνεται συνήθως χρῆσις οὐχὶ τοῦ ὑγροῦ PCl_3 , ἀλλὰ τοῦ στερεοῦ PCl_5 , τελευταίως δὲ εἰς εὐρείαν κλίμακα καὶ τοῦ $SOCl_2$.

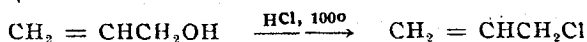


Ἡ χρησιμοποίησις τοῦ $SOCl_2$ ἔχει τὸ προσόν, ὅτι τὰ ὑποπροϊόντα HCl καὶ SO_2 εἶναι ἀέρια καὶ ἐκφεύγουν τῆς συσκευῆς.

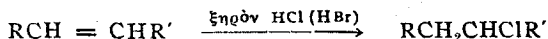
Ἀποτελεῖ χαρακτηριστικὴν ἰδιότητα τῶν τριτοταγῶν ἀλκοολῶν τὸ γεγονός, ὅτι σχηματίζουν μὲ μεγάλην εὐκολίαν ἀλκυλαλογονίδια. Διὰ προσθήκης πυκνοῦ ὑδατικοῦ διαλύματος HCl εἰς τριτοταγῆ τινα ἀλκοόλην λαμβάνεται ἐντὸς ἐλαχίστου χρόνου καὶ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν τὸ ἀντίστοιχον ἀλκυλαλογονίδιον καὶ μάλιστα εἰς καλὴν ἀπόδοσιν :



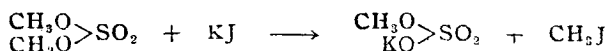
Εἶναι περίεργον, ὅτι ἀκόρεστοί τινες ἀλκοόλαι ἀντιδρῶν ἐπίσης εὐκόλως μὲ ὑδατικὸν διάλυμα HCl :



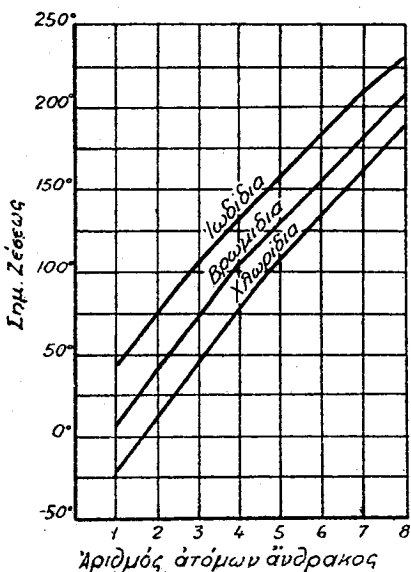
Τέλος εἰς εἰδικὰς τινὰς περιπτώσεις τὰ ἀλκυλαλογονίδια δύναται νὰ παρασκευασθοῦν ὡς ἑξῆς :



Ἐκ τῶν ἰωδιδίων σπουδαιότητα ἔχει κυρίως τὸ CH_3J , τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται εὐρέως διὰ μεθυλίωσις καὶ παρασκευάζεται κατὰ μίαν εἰδικὴν μέθοδον, ἥτοι δι' ἐπιδράσεως KJ ἐπὶ οὐδαιτέρου μεθυλεστεροῦ τοῦ θειικοῦ ὀξέος (διπλῆ ἀντικατάστασις) :

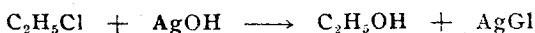


Τὰ ἀλκυλαλογονίδια εἶναι σώματα ἄχρσα, ἀδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ, διαλυτὰ εἰς διάφορα ὀργανικὰ διαλυτικὰ μέσα. Ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον εἶναι ὑγρὰ ἐκτὸς τῶν CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, CH_3Br , τὰ ὁποῖα εἰς συνήθη θερμοκρασίαν εἶναι ἀέρια. Ὡς ἐκ τοῦ τρόπου τῆς παρασκευῆς των συνοδεύονται πολλάκις ἀπὸ μικρὰς ποσότητος ἀκορεστων ὑδρογονανθράκων, ἀλκοολῶν καὶ αἰθέρων. Τὰ ὑποπροϊόντα ταῦτα ἀποχωρίζονται εὐκόλως μὲ πυκνὸν H_2SO_4 ἐν ψυχρῷ. Τὰ ἀνώτερα ἀλκυλαλογονίδια εἶναι στερεά. Τὸ σημεῖον ζέσεως τῶν κανονικῶν ἀλκυλαλογονιδίων αὐξάνει αὐξανόμενον τοῦ μοριακοῦ βάρους (σχῆμα 48) καὶ εἶναι ἀνώτερον τοῦ σημείου ζέσεως τῶν ἀντιστοιχῶν ὑδρογονανθράκων.



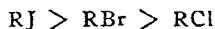
Σχῆμα 48.

Εἰς τὰ ἀλκυλαλογονίδια καὶ γένει εἰς τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις τὸ ἀλογόνον εἶναι ὁμοιοπολικῶς ἠνωμένον. Ὡς ἐκ τούτου τὰ ἀλκυλαλογονίδια δὲν δίδουν τὰς χαρακτηριστικὰς ἀντιδράσεις τοῦ ἰόντος ἀλογόνου, π.χ. ἄμεσον σχηματισμὸν ἰζήματος τῇ προσθήκῃ διαλύματος AgNO_3 , ἔχουν ὅμως τὴν ἰκανότητα νὰ ἀντιδρῶν μετὰ διαφόρων ἄλλων ἐνώσεων, ὅποτε τὸ ἀλογόνον ἀντικαθίσταται ὑπὸ ἄλλου στοιχείου ἢ ῥίζης.



Ἡ ἀντίδρασις αὕτη κατὰ τὴν πρώτην φάσιν ἀσφαλῶς δὲν εἶναι ἰοντικῆς φύσεως ὑπὸ τὴν συνήθη ἔννοιαν τῆς ἰοντικῆς ἀντιδράσεως.

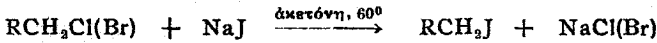
Ἡ ταχύτης, μετὰ τῆς ὁποίας ἀντικαθίσταται τὸ ἀλογόνον δι' ἄλλου στοιχείου ἢ ῥίζης, εἶναι μεγαλύτερα εἰς τὰ ἰωδίδια καὶ μικροτέρα εἰς τὰ ἀντίστοιχα χλωρίδια :



Ἰδίως κατώτερα RJ ἀντιδρῶν εἰς συνήθη θερμοκρασίαν τόσον ταχέως μὲ ἄλατα τοῦ ἀργύρου, ὥστε δίδουν ἄμεσως AgJ. Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὕτην δὲν πρόκειται περὶ τυπικῆς ἰοντικῆς ἀντιδράσεως, ἀλλὰ περὶ μιᾶς ταχείας ὑδρολύσεως τοῦ RJ, ὅποτε τὸ ἐλευθερούμενον ὑδροϊώδιον ἀντιδρᾷ μὲ τὰ ἰόντα τοῦ Ag.

Ἡ εὐρεία χρησιμοποίησις τῶν ἰωδιδίων προσκρούει εἰς τὴν ὑψηλὴν τιμὴν τῶν διὰ τὴν παρασκευὴν των ἀπαιτουμένων ἀντιδραστηρίων. Ἡ δυσχέρεια αὕτη δύναται μερικῶς νὰ παρακάμψῃ διὰ παρασκευῆς αὐτῶν ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν χλωρο- ἢ βρωμοπαραγῶγων τῇ ἐπιδράσει διαλύματος τοῦ ὄχι τόσου πολυτίμου KJ ἢ NaJ ἐντὸς ἀκετόνης. Τὸ NaJ εἶναι εὐδιάλυτον εἰς τὴν

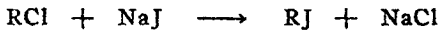
ἀκετόνην, ὄχι ὁμως καὶ τὸ NaCl ἢ NaBr, τὰ ὁποῖα ἀποβάλλονται, ὁπότε ἡ χημικὴ ἰσορροπία διαταράσσεται συνεχῶς μὲ ἀποτέλεσμα τὴν αὐξήσιν τῆς ἀποδόσεως εἰς RCH₂J



Ἡ μέθοδος αὕτη ἐφαρμόζεται **μόνον** ἐπὶ πρωτοταγῶν ἀλογονιδίων, καθ' ὅτι δευτεροταγῆ καὶ τριτοταγῆ ἀλογονίδια, ἐξαιρουμένου τοῦ (C₆H₅)₂CCl, ἀντιδρῶν πολὺ βραδέως. Ὁ πίναξ 21 ἀναφέρει τὰς σχετικὰς ταχύτητας τῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ NaJ καὶ διαφόρων ἀλογονιδίων (Conant). Ὡς μόνος ἐλήφθη ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως n-C₄H₉Cl + NaJ → n-C₄H₉J + NaCl

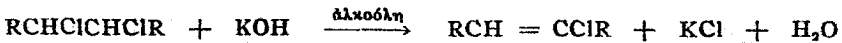
Π Ι Ν Α ξ 21.

ΣΧΕΤΙΚΑΙ ΤΑΧΥΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ



n-C ₄ H ₉ Cl	1,00	(CH ₃) ₂ CHCl	0,015
C ₂ H ₅ Cl	1,94	(C ₂ H ₅)(CH ₃)CHCl	0,022
n-C ₆ H ₁₃ Cl	1,03	(n-C ₆ H ₁₃)(CH ₃)CHCl	0,023
n-C ₅ H ₁₁ Cl	1,26	(CH ₃) ₂ CCl	0,018
n-C ₁₂ H ₂₅ Cl	1,00	C ₆ H ₁₁ Cl (κυκλο-)	0,0001
n-C ₁₆ H ₃₃ Cl	0,90	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	195
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ Cl	0,91	p-BrC ₆ H ₄ CH ₂ Cl	48000
CH ₂ =CHCH ₂ Cl	79	(C ₆ H ₅) ₂ CCl	38000

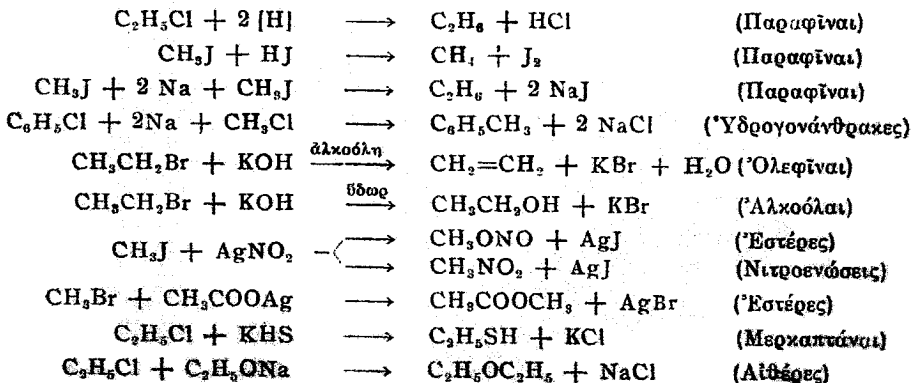
Ἀκόρεστα ἀλογονίδια τοῦ τύπου τοῦ βινυλοχλωριδίου (RCH = CHCl) παρασκευάζονται ἐκ τῶν ἀλκυλενοχλωριδίων :

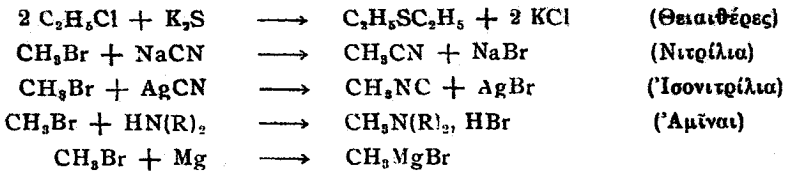


ἐνῶ ἀλογονίδια τοῦ τύπου τοῦ ἀλλυλοχλωριδίου (CH₂=CHCH₂Cl) παρασκευάζονται ἀπ' εὐθείας ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλκοολῶν :

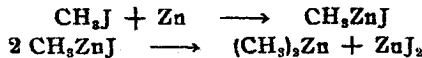


Τὰ ἀλκυλαλογονίδια χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν διαφόρων κατηγοριῶν ἐνώσεων π.χ.

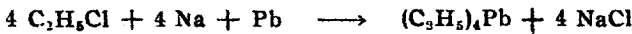




Ἡ τελευταία ἀντίδρασις (Grignard) εἶναι σπουδαιοτάτη, διότι αἱ σχηματίζομεναι ὀργανομαγνησιακαὶ ἐνώσεις χρησιμεύουν διὰ τὴν εἰσαγωγὴν ἀλκυλίων εἰς διάφορα ἄλλα σώματα. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν μεταλλικοῦ ψευδαργύρου ἐπὶ ἀλογονιδίων σχηματίζονται ἀνάλογοι ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ὁμως δὲν εἶναι σταθεραί, ἀλλὰ μετατρέπονται ταχέως εἰς ἀλκυλοψευδαργυρικὰς ἐνώσεις :

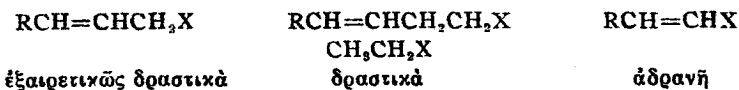


Αἱ ὀργανικαὶ αὐταὶ ἐνώσεις τοῦ ψευδαργύρου εἶναι εὐφλεκτοὶ καὶ δὲν εὐρίσκουν πλέον οὐδεμίαν ἐφαρμογὴν εἰς συνθέσεις. Παρεσκευάσθησαν ἐπίσης πολλαὶ ἄλλαι ὀργανομεταλλικαὶ ἐνώσεις, π.χ. τοῦ Hg, As, Sb, Li, Na κλπ. Ἐξ αὐτῶν ὁ τετρααιθυλομόλυβδος



ἔχει μεγάλην πρακτικὴν σημασίαν, διότι προστιθέμενος εἰς τὰ ὑγρὰ καύσιμα εἰς ἀναλογίαν 1% ἐμποδίζει τὸ «κτύπημα» εἰς τὰς μηχανὰς ἐσωτερικῆς καύσεως (antiknock).

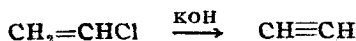
Ἐλέχθη ἀνωτέρω, ὅτι τὰ ἰωδιδια εἶναι δραστικώτερα τῶν βρωμιδίων καὶ ταῦτα τῶν χλωριδίων. Ἡ ταχύτης ὁμως, μετὰ τῆς ὁποίας ἀντικαθίστανται τὰ ἀλογόνα ἐξαρτᾶται καὶ ἀπὸ τὴν ὄλην σύνταξιν τῶν ἀλκυλαλογονιδίων, ἰδίως ἀπὸ τὴν ὑπαρξίν διπλῶν δεσμῶν εἰς ὄρισμένας θέσεις τοῦ μορίου. Ἀλογονίδια τοῦ τύπου τοῦ ἀλλυλοχλωριδίου ἀντιδρῶν μὲ ἑκατονταπλασίαν καὶ πλέον ταχύτητα παρὰ τὰ κεκορεσμένα ἢ ἀκόρεστα τοῦ τύπου $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (παράβαλε π.χ. πίνακα 21), ἐνῶ βινυλοπαράγωγα ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας εἶναι σχεδὸν τελείως ἀδρανῆ. Ἡ θέσις τοῦ ἀλογόνου ἐν σχέσει πρὸς τὸν διπλοῦν δεσμὸν καθορίζει τὴν σταθερότητα τοῦ δεσμοῦ του πρὸς τὸν ἀνθρακα.



Ἡ ἐξαιρετικὴ δραστικότης τῶν ἀλλυλαλογονιδίων ἐμφαίνεται ἀπὸ τὴν κάτωθι ἀντίδρασιν



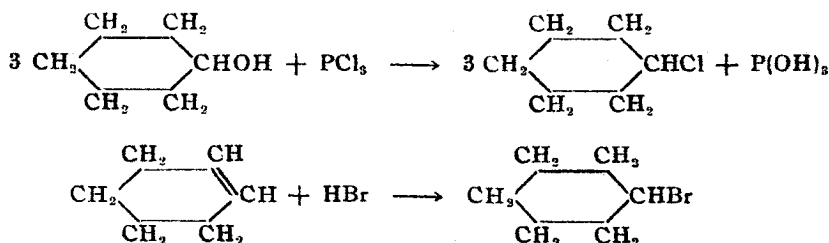
ἢ ὁποία χωρεῖ μὲ πολὺ καλὴν ἀπόδοσιν. Συνήθη ἀλκυλαλογονίδια δίδουν ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς μόνον ἴζη τῶν ἀντιστοιχῶν ὑδρογονανθράκων. Ἀντιθέτως, τὸ βινυλοχλωρίδιον εἶναι τόσον ἀδρανές, ὥστε κατὰ τὴν θέρμανσιν αὐτοῦ μὲ ἄλκαλι δὲν λαμβάνει χώραν ὑδρόλυσις, ἀλλ' ἀπόσπασις ὑδροχλωρίου



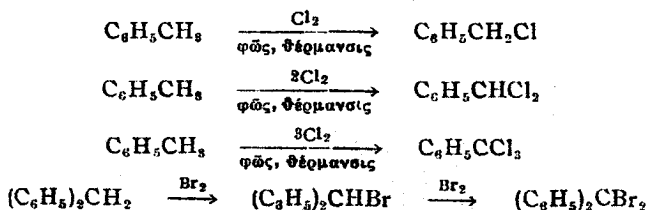
Ἡ διὰ τὴν ἐνδόθερμον αὐτὴν ἀντίδρασιν ἀπαιτουμένη σημαντικὴ ποσότης ἐνεργ-

γείας καλύπτεται ἀπὸ τὴν ἰσχυρῶς ἐξώθερον ἀντίδρασιν τοῦ σχηματισμοῦ καὶ τῆς ἐξουδετερώσεως τοῦ ὑδροχλωρίου.

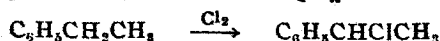
Ὅλαι αἱ ὡς ἄνω ἀναφερόμεναι ἀντιδράσεις τῶν ἀλογονιδίων τῆς ἀλειφατικῆς σειρᾶς δίδονται καὶ ὑπὸ τῶν ἀλογονιδίων τῶν **ἀλεικυκλικῶν** ἐνώσεων. Τὰ ἀλογονίδια αὐτὰ παρασκευάζονται ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλκοολῶν ἢ ἐκ τῶν ἀκορεστῶν ὑδρογονανθράκων διὰ προσθήκης ὑδραλογόνου.



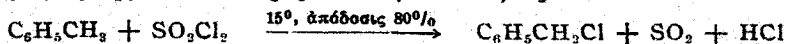
Ἄρωματικά ἀλογονίδια. Ὡς ἀρχικῶς ἐλέχθη, ἀπ' εὐθείας ἀντικατάστασις ὑδρογόνου ἀλειφατικοῦ ὑδρογονάνθρακος δι' ἀλογόνου εἶναι δύσκολος. Τὸ ἀντίστροφον συμβαίνει εἰς τοὺς ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακας. Ἐξ αὐτῶν οἱ ἔχοντες ἀλειφατικὴν πλευρικὴν ἀλυσσον, π.χ. τολούλιον $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, ξυλόλιον $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ κλπ., ἀντιδρῶν εὐκόλως μὲ ἀλογόνον ὑπὸ διαχύτον φῶς καὶ εἰς ἠϋξημένην κάπως θερμοκρασίαν **ἀπουσία καταλύτου**. Ἀναλόγως τῆς ποσότητος τοῦ χρησιμοποιουμένου ἀλογόνου καὶ τῆς διαρκείας τῆς ἀλογονώσεως ἀντικαθίστανται ἐν ἧ καὶ περισσότερα ὑδρογόνα τῆς πλευρικῆς ἀλύσσου.



Ἡ ταχύτης μὲ τὴν ὁποίαν ἀντικαθίσταται τὸ δευτερον ὑδρογόνον εἶναι πολὺ μικροτέρα τῆς ταχύτητος τῆς ἀντικαταστάσεως τοῦ πρώτου, μεγαλυτέρα ὁμως τῆς τοῦ τρίτου. Ὡς ἐκ τούτου πρὶν ἢ ἀρχίσῃ πρακτικῶς ἡ περαιτέρω χλωρίωσις τῆς ἀλειφατικῆς ἀλύσσου ἔχει ἤδη σχεδὸν περατωθῆ ὁ σχηματισμὸς τοῦ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ (κλιμακωτῆ ἀντίδρασις). Ἐὰν ὁ ἀρωματικὸς ὑδρογονάνθραξ ἔχει μακροτέραν ἀλυσσον, τότε τὸ ἀλογόνον ἐνοῦται κατ' ἀρχὰς μὲ τὸ ἄτομον ἀνθρακος τῆς πλευρικῆς ἀλύσσου, τὸ ὁποῖον περιέχει τὰ ὀλιγώτερα ὑδρογόνα

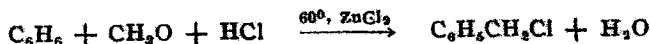


Ἡ χλωρίωσις τῆς πλευρικῆς ἀλύσσου δύναται νὰ γίνῃ καὶ εἰς τὸ σκότος παρουσία ὁμως ὀργανικῶν ὑπεροξειδίων (σελ. 126) ὡς καταλυτῶν



Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς δὲν ἀντικαθίσταται πυρηνικὸν ὑδρογόνον.

Εἰδικῶς τὸ βενζυλοχλωρίδιον δύναται νὰ παρασκευασθῆ καὶ ὡς ἐξῆς :



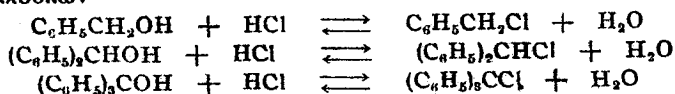
Ἡ μέθοδος αὕτη ἐπιτρέπει γενικῶς τὴν ἀπ' εὐθείας εἰσαγωγὴν τῆς χλωρομεθυλικῆς ὁμάδος εἰς τοὺς ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακας ἢ παράγωγα αὐτῶν καὶ ἔχει ὡς ἐκ τούτου εὐρείαν ἐφαρμογὴν. Ἡ φορμαλδεϋδὴ προστίθεται ὑπὸ μορφῆν ὕδατικοῦ διαλύματος 40% ἢ ὑπὸ τὴν πολυμερῆ αὐτῆς μορφῆν (παραφορμαλδεϋδὴ, πολυοξυμεθυλένια). Ἡ ταχύτης τῆς χλωρομεθυλίωσης αὐξάνει σημαντικῶς, ὅταν ὁ ἀρωματικὸς πυρὴν περιέχει ἀλκυλο- ἢ ἀλκοξυλομάδας. Τὸ ἀντίστροφον συμβαίνει προκειμένου περὶ ἀλογονο-, νιτροπαραγῶγων κλπ.

Π Ι Ν Α Ξ 22.

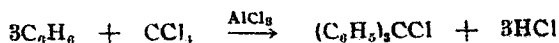
ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΑΧΥΤΗΣ ΧΛΩΡΟΜΕΘΥΛΙΩΣΕΩΣ

Βενζόλιον	1	*Ανισόλη	1300
Τολουόλιον	3	3,5-Διμεθυλαιανισόλη	100000
m-Συλόλιον	24	Χλωρομεσιτυλένιον	2
Μεσιτυλένιον	600	Νιτροβενζόλιον	ἐλαχίστη

*Αλογονίδια τοῦ ἄνω τύπου δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν καὶ ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλκοολῶν



Ἡ μέθοδος ὁμοῦ αὕτη δὲν ἔχει πρακτικὴν σημασίαν προκειμένου περὶ πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν τύπου $C_6H_5CH_2OH$. Αἱ ἀποδόσεις εἰς δι- ἢ τριαρυλοχλωρομεθάνιον εἶναι πολὺ καλαί, διότι εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς σχηματισμὸς ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων ὡς ὑποπροϊόντων δὲν εἶναι δυνατός. Εἰδικῶς τὰ τριαρυλοχλωρομεθάνια ἀπαρασκευάζονται ἐπὶ τὸ ἀπλούστερον κατὰ τὴν μέθοδον Friedel-Craftts



Τὰ ἀλογονίδια τοῦ τύπου $C_6H_5CH_2Cl$ καὶ $(C_6H_5)_2CHCl$ δίδουν ὅλας τὰς ἀντιδράσεις τῶν ἀλκυλαλογονιδίων (ὕδρόλυσις, ἀντικατάστασις μὲ $-CN$, σχηματισμὸς ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων, κλπ.).

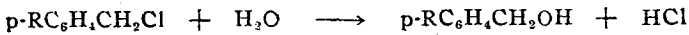
Π Ι Ν Α Ξ 23.

ΥΔΡΟΛΥΣΙΣ ΒΕΝΖΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΩΝ

$(k = \text{σταθερὰ ταχύτητος ὑδρολύσεως ἐντὸς ἀκετόνης-ὕδατος, sec}^{-1})$

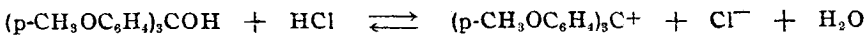
	$10^4 k_{20.5^\circ}$	$10^4 k_{30^\circ}$	ΔQ_e	$10^{-10} s$
$C_6H_5CH_2Cl$	2.25	46	20,60	1,24
o- $CH_3C_6H_4CH_2Cl$	9,80	189	20,20	2,88
m- $CH_3C_6H_4CH_2Cl$	2,70	55	20,38	1,07
p- $CH_3C_6H_4CH_2Cl$	17,30	400	21,44	38,40
p- $BrC_6H_4CH_2Cl$	1,10	23,4	20,87	0,95
p- $NO_2C_6H_4CH_2Cl$	0,19	4,6	21,21	0,70

Τὸ $C_6H_5CH_2Cl$ εἶναι τόσον «ἐνεργόν», ὥστε ὑπενθυμίζει τὴν ἀνάλογον συμπεριφορὰν τῶν ἀλλυλοχλωριδίων (πίναξ 21). Εἰσαγωγή ἀλογόνου ἢ καὶ νιτρομάδος εἰς θέσιν *p*-ἐπαυξάνει καταπληκτικῶς τὴν ταχύτητα ἀντικαταστάσεως τοῦ χλωρίου δι' ἰωδίου (πίναξ 21), ἀντιθέτως ὁμως ὑποβιβάζει τὴν ταχύτητα ὑδρολύσεως (ψευδομονομοριακὴ ἀντίδρασις πίναξ 23) :



Εἶναι περίεργον, ὅτι τὸ $p\text{-CH}_3C_6H_4CH_2Cl$ ὑδρολύεται ταχύτερον ὢλων τῶν ἄλλων, ἀκόμη δὲ περιεργότερον, ὅτι τοῦτο δὲν ὀφείλεται εἰς σημαντικὴν τινα ἐλάττωσιν τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως (ΔQ_e , σελ. 52), ἀλλὰ εἰς μεγάλην αὔξησιν τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς *s* (σελ. 52). Προφανῶς ἡ στερεοχημικὴ μορφή τοῦ $p\text{-CH}_3C_6H_4CH_2Cl$ εἶναι τοιαύτη, ὥστε διευκολύνει τὴν σύγκρουσιν τῶν δραστηκῶν ὁμάδων τῶν μορίων, π.χ. — CH_2Cl , καὶ ἐπαυξάνει τὸν ἀριθμὸν τῶν συγκρούσεων εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου.

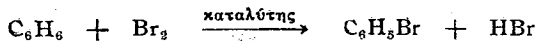
Ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ τοῦ $(C_6H_5)_3CCl$ εἶναι *τελείως διάφορος*. Τὸ τρίτοταγὲς τοῦτο ἀλογονίδιον ὑδρολύεται μὲν πολὺ ταχέως (παράβαλε ἐπίσης πίν. 21), διαλυόμενον ὁμως εἰς ἀνυδρὰ τινα διαλυτικὰ μέσα διίσταται ἐν μέρει εἰς ἰόντα καὶ σχηματίζει τὸ ἔγχρωμον ἰὸν $(C_6H_5)_3C^+$ καὶ τὸ ἰὸν Cl^- . Τὸ ἐπίσης ἔγχρωμον ἰὸν $(p\text{-CH}_3OC_6H_4)_3C^+$ σχηματίζεται ἀκόμη καὶ ἐντὸς ὕδατικῶν διαλυμάτων :



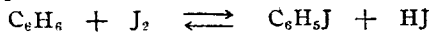
Γενικῶς ὅλαι αἱ ἀρωματικαὶ καρβινόλαι ἔχουν βασικὰς ἰδιότητες καὶ σχηματίζουν μὲ ἰσχυρὰ ὀξεᾶ ἔγχρωμα ἄλατα. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐκλήθη *ἄλλοχρωμία*. Ἐκ τῶν ἁλάτων αὐτῶν τὰ μετὰ ὑπερχλωρικοῦ ὀξέος λαμβάνονται εὐκόλως εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς καρβινόλης $(C_6H_5)_3COH$ πρέπει νὰ προστεθῇ πυκνὸν H_2SO_4 πρὸς τελείαν μετατροπὴν αὐτῆς εἰς ἄλλοχρωμικὸν ἄλας.

Τὸ φαινόμενον τῆς ἄλλοχρωμίας ἀποτελεῖ μίαν ἐκ τῶν σπανίων περιπτώσεων, κατὰ τὰς ὁποίας ὁ ἀνθραξ ἐνοῦται ἐν μέρει ἑτεροπολικῶς.

Ἀρυλαλογονίδια. Ἰδιάζουσιν θέσιν μεταξὺ τῶν ἀλογονιδίων καταλαμβάνουν τὰ ἀρυλαλογονίδια, τὰ περιέχοντα δηλαδὴ τὸ ἀλογόνον ἐπὶ τοῦ ἀρωματικοῦ πυρήνος π.χ. C_6H_5Br , $BrC_6H_4CH_3$, κλπ. Τὰ ἀρυλαλογονίδια παρασκευάζονται σχεδὸν πάντοτε δι' ἐπιδράσεως ἀλογόνου (Cl, Br) ἐπὶ ἀρωματικοῦ ὑδρογονάνθρακος (βενζόλιον καὶ τὰ ὁμόλογα αὐτοῦ) *παρουσία καταλυτῶν*.



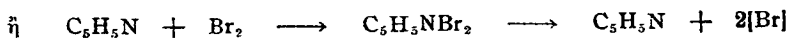
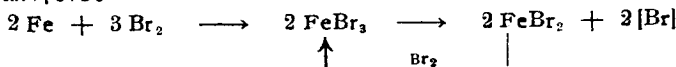
Ἡ δυσχέρεια τῆς κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν παρασκευῆς τοῦ ἰωδοβενζολίου ὀφείλεται εἰς τὸ HJ , τὸ ὁποῖον ἀνάγει τὸ σχηματιζόμενον ἰωδίδιον ἀποκαθισταμένης καταστάσεως ἰσορροπίας. Ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας ταύτης δὲν εἶναι εὐνοϊκὴ διὰ τὸ C_6H_5J



Παρουσία ὀξειδωτικῶν μέσων (π.χ. ἀραιὸν HNO_3), τὰ ὁποῖα ἀπομακρύνουν τὸ HJ , σχηματίζεται C_6H_5J εἰς μεγαλυτέραν ἀναλογίαν.

Ὡς κατάλληλοι καταλύται διὰ τὰς ἀλογονώσεις ἀρωματικῶν πυρήνων χρησι-

μόποιοῦνται ῥιπίσματα σιδήρου, μεταλλικὸν ἰώδιον, πυριδίνη κλπ. Τὰ σώματα ταῦτα ἐνοῦνται, ὡς γνωστὸν, ἀπ' εὐθείας μὲ μοριακὸν ἀλογόνον. Αἱ προκύπτουσαι ἐνδιάμεσοι ἐνώσεις εἶναι ἀσταθεῖς καὶ διασπῶνται εὐκόλως ἀποβαλλομένου «ἀτομικοῦ» ἀλογόνου



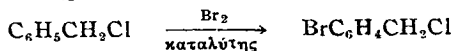
Ἐν συνεχείᾳ ὁ FeBr_2 προσλαμβάνει μοριακὸν βρώμιον σχηματιζομένου καὶ πάλιν FeBr_3 , ὁ ὁποῖος διασπᾶται ἐκ νέου, συνεχιζομένης οὕτω τῆς καταλύσεως (τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ μὲ τὴν πυριδίνην):



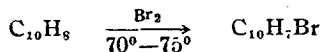
Ἀπουσία καταλυτῶν τὸ ἀλογόνον δὲν ἀντικαθιστᾷ πυρηνικὸν ὑδρογόνον.

Οἱ ἀνωτέρω ἀναφερόμενοι καταλύται ἐπιταχύνουν τόσον πολὺ τὴν ἀντίδρασιν καὶ εἶναι δραστικοὶ εἰς τόσον χαμηλὴν θερμοκρασίαν, ὥστε τὸ τολουόλιον ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἀλογονοῦται σχεδὸν ἀποκλειστικῶς μόνον εἰς τὸν πυρῆνα σχηματιζομένου μίγματος ο- καὶ p- βρωμοτολουολίου.

Ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη ἀπουσία καταλυτῶν οἱ ὑδρογονάνθρακες τοῦ τύπου $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ἀλογονοῦνται ἀποκλειστικῶς εἰς τὴν πλευρικὴν ἄλυσσον. Διὰ καταλλήλου λοιπὸν ἐκλογῆς τῶν συνθηκῶν δυνάμεθα ν' ἀντικαταστήσωμεν πυρηνικὰ ὑδρογόνα ἢ ὑδρογόνα τῆς ἀλύσσου ἢ καὶ ἀμφότερα.

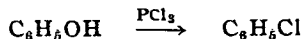


Ὡς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω, ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ τῶν πολυπυρηνικῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων εἶναι ἐν πολλοῖς διάφορος τῆς τοῦ βενζολίου. Τοῦτο καθίσταται ἐκδηλον καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀλογονώσεως. Δι' ἐπιδράσεως βρωμίου ἐντὸς ἀδρανοῦς διαλυτικοῦ μέσου ἐπὶ ναφθαλίνης, διφαινυλίου κλπ. ἀπουσία καταλύτου ἀντικαθίστανται ἐν ἡ περισσότερα πυρηνικὰ ὑδρογόνα.



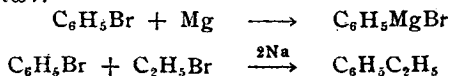
Ἡ ἀντικατάστασις εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς γίνεται μετὰ μεγαλυτέρας ταχύτητος ἢ ἡ ἀλογόνωσις τῆς πλευρικῆς ἀλύσσου τοῦ βενζολίου.

Τὰ ἀρυλαλογονίδια παρασκευάζονται ἐπίσης ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν διαζωνιακῶν ἀλάτων, τέλος δὲ ἐκ τῶν φαινολῶν τῇ ἐπιδράσει ἀλογονιδίων τοῦ φωσφόρου

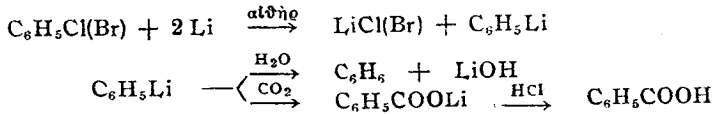


Εἶναι εὐνόητον, ὅτι ἡ τελευταία αὕτη μέθοδος εἶναι ἀσύμφορος.

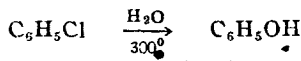
Τὸ ἐπὶ τοῦ ἀρωματικοῦ πυρῆνος εὐρισκόμενον ἀλογόνον εἶναι στερεῶς συνδεδεμένον καὶ δὲν ἀντικαθίσταται εὐκόλως δι' ἄλλου στοιχείου ἢ οἴζης. Ἐξ ὅλων τῶν χαρακτηριστικῶν ἀντιδράσεων τῶν ἀρυλαλογονιδίων, μόνον αἱ ἀντιδράσεις Grignard καὶ Fittig ἔχουν ἐφαρμογὴν καὶ ἐπὶ τῶν τυπικῶν ἀρωματικῶν ἀλογονιδίων.



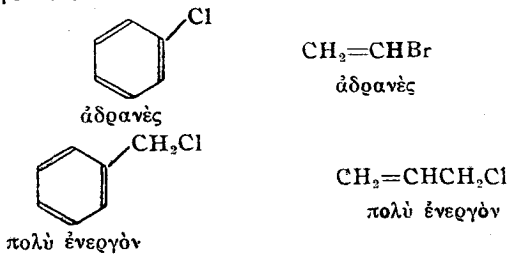
Ἐν τούτοις τὸ C_6H_5Cl δὲν ἀντιδρᾷ μὲ μαγνήσιον. Ἐπὶ πλέον τὰ ἀρυλαλογονίδια ἀντιδρῶν γενικῶς μὲ μεταλλικὸν λίθιον ἐντὸς ἀδραγοῦς διαλυτικῆς μέσου, π.χ. αἰθέρος, καὶ σχηματίζουν ὄργανομεταλλικὰς ἐνώσεις χρησιμοποιουμένας ἐνίοτε ἀντὶ τῶν ἀντιδραστηρίων Grignard πρὸς παρασκευὴν ἄλλων ἐνώσεων π.χ. δξέων



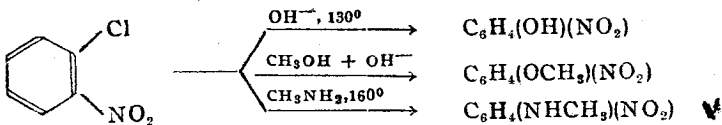
Ἀντικατάστασις πυρηνικῶν ἀλογόνων διὰ $-SH, -CN, -NH_2, -NO_2$ κλπ. εἶναι πρακτικῶς ἀδύνατος. Πρὸ τινος ὅμως ἡ βιομηχανία ἐπέτυχεν τὴν ὑδρόλυσιν αὐτῶν χρησιμοποιοῦσα ὑψηλὰς πιέσεις, ὑψηλὰς θερμοκρασίας ὡς καὶ ἐιδι-
κοὺς καταλύτας.



Ἡ ἐκ πρώτης ὄψεως περιεργος αὐτῆ ἰδιότητος τοῦ ἐπὶ ἀρωματικῶν πυρηνῶν εὐρισκομένου ἀλογόνου ἐνθυμίζει τὴν ἀνάλογον συμπεριφορὰν τοῦ ἀλογόνου εἰς τὸ βινυλοαλογονίδιον



Εἰς ἀμφοτέρως τὰς περιπτώσεις ἡ θέσις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ ἐν σχέσει πρὸς τὸ ἀλογόνον ἔνθυμίζει τὴν δραστηριότητα τοῦ ἀλογόνου. Νιτρομάδες (ἢ ἄλλοι ὑποκαταστάται περιέχοντες διπλοὺς δεσμούς) εἰς θέσιν ο-ἢ p-, ὅχι ὅμως εἰς θέσιν m-, ἐλαττώνουν κατὰ πολὺ τὴν ἀδράνειαν τοῦ ἀλογόνου.

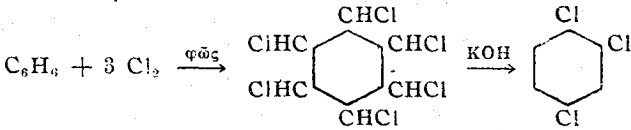


2. Πολυαλογονίδια

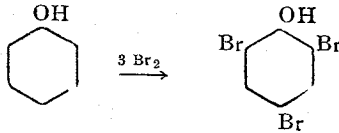
Εἰς τὰ πολυαλογονίδια τὰ ἀλογόνα δύνανται νὰ εἶναι κατανεμημένα εἰς τὰ διάφορα ἄτομα ἄνθρακος τοῦ μορίου ἢ νὰ εἶναι ἠνωμένα μὲ τὸ αὐτὸ ἄτομον ἄνθρακος.

Ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ τῶν πολυαλογονιδίων τοῦ τύπου $RCHCl_2$ κλπ. εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν τῶν μονοαλογονιδίων. Ἐκ τῶν ἀλογονιδίων τούτων προκύπτουν π.χ. πολυσθενεῖς ἀλκοόλαι, πολυσθενεῖς ἀμῖναι κλπ. Ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ τῶν πολυαλογονιδίων τοῦ δευτέρου τύπου, π.χ. $RCHCl_2$, εἶναι διάφορος.

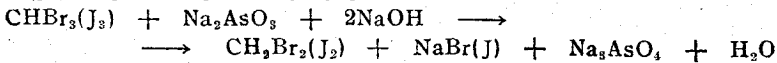
ἐκ τῶν στερεοϊσομερῶν ἑξαχλωροκυκλοεξανίων τῇ ἐπίδρασει καυστικοῦ καλίου. Μίγμα τῶν ἰσομερῶν αὐτῶν σχηματίζεται κατὰ τὴν ἐπίδρασιν χλωρίου ἐπὶ βενζολίου ὑπὸ ἀπλετοῦ ἥλιακόν φῶς (ἀντίδρασις προσθήκης). Ἐν ἐκ τῶν στερεοϊσομερῶν $C_6H_4Cl_6$, τὸ ὀνομαζόμενον γ-ἰσομερές, εἶναι τὸ δραστικὸν συστατικὸν τοῦ ἰσχυροτάτου ἐντομοκτόνου «666».



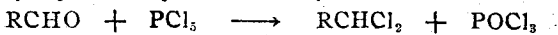
Ὅταν ὁ ἀρωματικὸς ὑδρογονάνθραξ περιέχει πολικὰς ομάδας, ἡ ἀντικατάστασις πυρηνικοῦ ὑδρογόνου χωρεῖ μετὰ μεγάλης ταχύτητος. Οὕτω φαίνονται ἀνιλίνη κλπ. βρωμοῦνται ἀκόμη καὶ ἐντὸς ἀραιοῦ ὕδατικοῦ διαλύματος εἰς συνήθη θερμοκρασίαν σχηματιζομένων σχεδὸν ποσοτικῶς τριβρωμοπαραγῶγων.



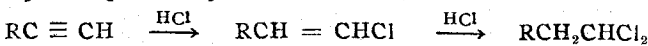
Πολυαλογονίδια περιέχοντα τὰ ἀλογόνα εἰς τὸ αὐτὸ ἄτομον ἄνθρακος. Τὰ ἀλογονίδια τὰ περιέχοντα εἰς τὸ αὐτὸ ἄτομον ἄνθρακος δύο ἀλογόνα δὲν ἔχουν εὐρείαν χρῆσιν. Τὸ ἀπλούστερον, τὸ μεθυλενοχλωρίδιον (CH_2Cl_2 σημ. ζέσεως 41°), εὐρίσκεται μεταξὺ τῶν προϊόντων τῆς χλωρίωσης τοῦ CH_4 , τὸ δὲ $CH_2Br_2(J_2)$ παρασκευάζεται ὡς ἑξῆς :



Τὰ ἀνώτερα παρασκευάζονται ἐκ τῶν ἀλδεϋδῶν καὶ κετονῶν δι' ἐπίδρασεως ἐπ' αὐτῶν PCl_5 , συνήθως ἀπουσία διαλυτικοῦ μέσου

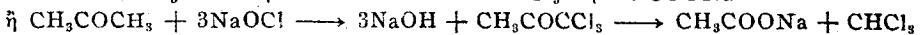
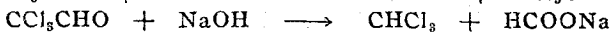
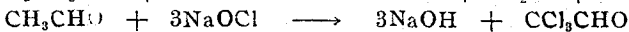
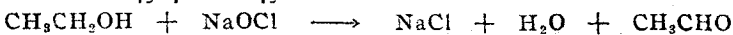


εἰς ὠρισμένας δὲ περιπτώσεις



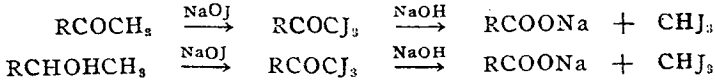
Διαλογονίδια ὡς τὸ $C_6H_5CHCl_2$ παρασκευάζονται, ὡς ἄνω ἐλέχθη, διὰ περαιτέρω χλωρίωσης τοῦ $C_6H_5CH_2Cl$. Τὰ διαλογονίδια τοῦ τύπου τούτου ὑδρολύονται εὐκόλως παρουσία ἀλκαλίων πρὸς τὰς ἀντιστοίχους ἀλδεϋδας ἢ κετόνας.

Ἐκ τῶν τριαλογονιδίων, τὰ ὁποῖα περιέχουν τρία ἀλογόνα εἰς τὸ αὐτὸ ἄτομον ἄνθρακος, πρακτικὴν σημασίαν ἔχουν κυρίως τὰ $CHCl_3$ καὶ CHJ_3 , τὰ ὁποῖα ὡς καὶ τὸ $CHBr_3$ παρασκευάζονται εὐκόλως δι' ἐπίδρασεως ὑποαλογονούχων ἀλάτων ἐπὶ ἀλκοόλης ἢ κετόνης :



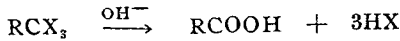
Τὸ $NaOBr$ καὶ $NaOJ$ ἀντιδρῶν παρομοίως καὶ δίδουν $CHBr_3$ καὶ CHJ_3 . Ἀκόμη καὶ ἔζη ἀλκοόλης δύνανται ν' ἀνιχνευθοῦν διὰ μετατροπῆς εἰς τὸ δυσδιάλυτον CHJ_3 .

Γενικῶς τὸ ἰσοφορμίον σχηματίζεται ἀπὸ ἀκεταλδεύδην καὶ μεθυλοκετόνας καθὼς ἐπίσης ἀπὸ ἀλκοόλας, αἱ ὁποῖαι δι' ὀξειδώσεως δίδουν ἀκεταλδεύδην ἢ μεθυλοκετόνην.



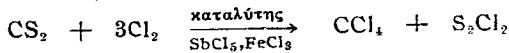
Ἡ ἀντίδρασις αὕτη χρησιμεύει ὡς ἐκ τούτου καὶ διὰ προσδιορισμὸν συντακτικῶν τύπων.

Ἄλογονίδια τοῦ τύπου RCX_3 , ὑδρολύονται πολὺ βραδέως πρὸς τὰ ἀντίστοιχα ὀργανικά ὀξεῖα



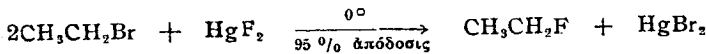
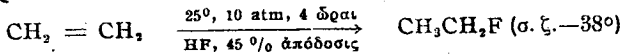
Τοῦναντίον τὸ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$, προτὶν ἐντατικῆς χλωρίωσεως τοῦ τολουολίου (ἴδε ἄνωτέρω), ὑδρολύεται παρουσίᾳ ἀλκαλίων σχεδὸν ἀκαριαίως πρὸς βενζοϊκὸν ἄλας.

Τέλος ὁ τετραχλωράνθραξ CCl_4 , εἶναι ἐν ἐκ τῶν σπανίων ὀργανικῶν σωμάτων, τὰ ὁποῖα δὲν καίονται, παρασκευάζεται δὲ ὡς ἑξῆς :



3. Φθοροπαράγωγα

Φθοροπαράγωγα τῶν ὑδρογονανθράκων συνήθως δὲν παρασκευάζονται ἐκ τῶν ἀλκοολῶν δι' ἐπιδράσεως HF , διότι ἡ θέσις τῆς χημικῆς ἰσορροπίας εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εὐνοεῖ τὴν ὑδρόλυσιν, παρεμβολὴ δὲ π.χ. H_2SO_4 , ὡς ἀφυστικῶς μέσου ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων ἐκ τῶν φθοριδίων. Ὡς ἐκ τούτου παρασκευάζονται εἴτε δι' ἐπιδράσεως HF ἐπὶ ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων εἴτε δι' ἀντικαταστάσεως ἐτέρου ἀλογόνου διὰ φθορίου



Τὸ CCl_2F_2 (Freon, σημ. ζέσεως -30°) εἶναι ἐν φθοροπαράγωγον, τὸ ὁποῖον ἔχει βιομηχανικὴν σημασίαν, καὶ χρησιμοποιεῖται εὐρέως διὰ τὴν λειτουργίαν τῶν διαφόρων ψυκτικῶν μηχανῶν ἀντὶ SO_2 , NH_3 , CH_3Cl κλπ. Εἶναι ἄοσμον μὴ τοξικόν, οὐκ εὐφλεκτόν, ἄδρανές ἐναντι μετάλλων, παρασκευάζεται δὲ εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα δι' ἐπιδράσεως ὑγροῦ ὑδροφθορίου ἐπὶ CCl_4 παρουσίᾳ μικρᾶς ποσότητος SbF_5 , ἀνασχηματιζομένης κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ὡς καὶ παρουσίᾳ SbCl_5 ,

