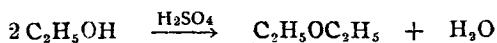


IV. ΑΙΘΕΡΕΣ ΚΑΙ ΑΚΟΡΕΣΤΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

A. ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ

1. Αιθήρ $C_2H_5OC_2H_5$



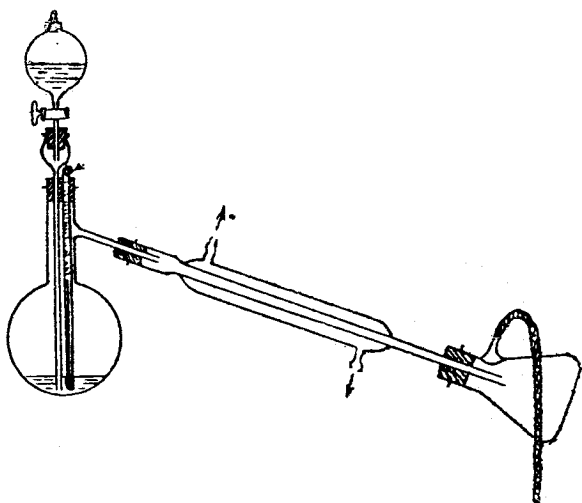
Είς τὸ πῶμα εὐρυλαίμου σφαιρικῆς φιάλης τῶν 500 cc^m ἐξ ὕαλου Jena, τὸ ὅποιον φέρει τρεῖς ὀπές, ἐφαρμόζεται σταγονομετρικὸν χωνίον, θερμοόμετρον καὶ κεκαμμένος σωλὴν συνδεόμενος μὲ πλάγιον ψυκτῆρα. Τὸ θερμοόμετρον βυθίζεται μέχρι τοῦ πυθμένος τῆς φιάλης. Ἡ φιάλη δύναται ν' ἀντικατασταθῆ διὰ κλασματῆρος Jena τῶν 500 cc^m. Τὸ ἄκρον τοῦ ψυκτῆρος συνδέεται μὲ φιάλην διηθήσεως ἐν κενῷ, ἐφωδιασμένην μὲ μακρὸν ἔλαστικὸν σωλῆνα πρὸς ἀπαγωγὴν τῶν μὴ συμπυκνουμένων βαρέων ἀτμῶν τοῦ αἰθέρος πρὸς τὸ ἔδαφος (σχῆμα 49).

Ἡ ὅλη συσκευὴ πρέπει νὰ εἶναι ὅσον τὸ δυνατόν στεγανή. Πρὸς τοῦτο τὰ πῶματα τοῦ φελλοῦ ἐπαλείφονται μὲ ἰσπανικὸν κηρὸν ἢ μὲ κολλῶδιον (διὰ τοὺς μικροὺς πόρους).

Ἐντὸς τῆς σφαιρικῆς φιάλης τίθενται 5 gr. λεπτοκόκκου καὶ δι' ὕδροχλωρι-

κοῦ ὀξέος ἐκπλυθείσης ξηρᾶς ἄμμου καὶ 45 cc^m (36 gr.) 96% ἄλκοόλης, ἀκολούθως δὲ ὑπὸ ψῦξιν καὶ ἀνατάραξιν μετὰ προσοχῆς 40 cc^m (74 gr.) πυκνοῦ θειϊκοῦ ὀξέος.

Ἡ σφαιρικὴ φιάλη θερμαίνεται ἐπὶ ἀμμολούτρου, ἕως ὅτου ἡ θερμοκρασία φθάσῃ τοὺς 145°, ὅποτε ἀρχίζει ζωηρὰ ἀντίδρασις καὶ ἡ θέρμανσις διακόπτεται. Οἱ ἀτμοὶ τοῦ παραγομένου αἰθέρος συμπυκνοῦνται ἐντὸς τοῦ ψυκτῆρος καὶ ἐντὸς τῆς φιάλης διηθήσεως, ἡ ὁποία ψύχεται ἐξωτερικῶς μὲ ἄφθονον πάγον.



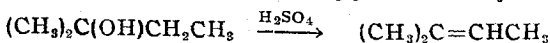
Σχῆμα 49.

Ἐν συνεχείᾳ ἀφίνεται νὰ ἐκρέουν ἐκ τοῦ σταγονομετρικοῦ χωνίου βραδέως εἰς διάστημα περίπου μιᾶς ὥρας 50 ccm (40 gr.) 96% ἀλκοόλης. Ἡ ταχύτης τῆς προσθήκης τῆς ἀλκοόλης κανονίζεται ἀναλόγως τῆς ταχύτητος παραγωγῆς τοῦ αἰθέρος. Κατὰ τὴν προσθήκην τῆς ἀλκοόλης ἡ θερμοκρασία κατέρχεται, διὰ θερμάνσεως ὅμως διατηρεῖται σταθερὰ εἰς τοὺς 140—145°. Ἡ θέρμανσις συνεχίζεται ἐπὶ 15 λεπτὰ ἀκόμη μετὰ τὸ πέρασ τῆς προσθήκης τῆς ἀλκοόλης δηλαδὴ μέχρις οὗτου παύση ἢ παραγωγή καὶ ἡ ἀπόσταξις αἰθέρος. Μακρὰν ἀπὸ κάθε φλόγα, τὸ ἀπόσταγμα μεταφέρεται εἰς διαχωριστὴν χοάνην καὶ ἀναταράσσεται ἰσχυρῶς μὲ ὕδατικὸν διάλυμα 10% NaOH πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ θειώδους ὀξέος καὶ τῆς τυχὸν ὑπαρχούσης ἀλκοόλης. Κατόπιν ἡ αἰθερικὴ στοιβὰς ἐκπλύνεται μὲ ἀραιὸν διάλυμα σόδας καὶ ἀκολούθως ξηραίνεται ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν διὰ προσθήκης CaCl₂. Τὸ ξηραντικὸν τοῦτο μέσον δεσμεύει ἐπίσης καὶ τὰ τυχὸν ὑπολείμματα ἀλκοόλης. Μετὰ ταῦτα ὁ αἰθὴρ διηθεῖται ἐντὸς κλασματῆρος τῶν 100 ccm συνδεομένου μὲ πλάγιον ψυκτῆρα, τὸ ἄκρον τοῦ ὁποίου συνδέεται μὲ φιάλην διηθησεως ἐν κενῷ. Ὁ ὑποδοχεὺς φέρει μακρὸν σωλῆνα ἐξ ἐλαστικοῦ, ὁ ὁποῖος χρησιμεύει πρὸς ἀπαγωγὴν τῶν ἀτμῶν τοῦ αἰθέρος (παράβαλε ἀνωτέρω). Ἡ συσκευὴ πρέπει νὰ εἶναι ἀπολύτως στεγανή. Ἡ ἀπόσταξις γίνεται ἐπὶ ὑδρολούτρου προθερμανθέντος εἰς θερμοκρασίαν τῶν 60°. Ἡ ἐμβάπτισις τοῦ κλασματῆρος ἐντὸς τοῦ ὑδρολούτρου ἔνθιμίζεται οὕτως, ὥστε ὁ αἰθὴρ ν' ἀποστάξῃ βραδέως. Συλλέγεται τὸ κλάσμα τὸ ζέον μεταξὺ 34—39°. Ἀπόδοσις περὶ τὰ 25 gr. (35 ccm).

Χημικῶς καθαρὸς αἰθὴρ ζεεῖ εἰς 35° καὶ ἔχει εἰδικὸν βάρους 0,720. Οἱ ἀτμοὶ τοῦ αἰθέρος εἶναι βαρύτεροι τοῦ ἀέρος καὶ σχηματίζουν μετ' αὐτοῦ ἐκρηκτικὰ μίγματα. Κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ αἰθέρος καθὼς καὶ κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν του ὡς διαλυτικοῦ μέσου κλπ. πρέπει νὰ λαμβάνωνται προφυλακτικὰ μέτρα, εἰδικῶς δὲ νὰ σβύνεται κάθε φλόξ εἰς ἀρκετὴν ἀπόστασιν.

Πρὸς παρασκευὴν ἀνύδρου αἰθέρος ἀπηλλαγμένου τελείως ὕδατος καὶ ἀλκοόλης προστίθεται εἰς ἐν λίτρον κοινοῦ αἰθέρος ἀρκετὴ ποσότης CaCl₂ καὶ τὸ μίγμα ἀφίεται ἐπὶ 2—3 ἡμέρας. Μετὰ ταῦτα διηθεῖται εἰς ξηρὰν φιάλην, εἰς τὴν ὁποίαν προστίθενται περίπου 25 gr. μεταλλικοῦ νατρίου ὑπὸ μορφὴν σφύματος. Τὸ πῶμα τῆς φιάλης φέρει ἀνοικτὸν σωλῆνα πλήρη CaCl₂. Ἰχνη ὕδατος ἢ ἀλκοόλης ἀντιδρῶντα μὲ τὸ νάτριον προκαλοῦν ἔκλυσιν ὑδρογόνου, συγχρόνως δὲ ἀποβάλλοντα τὰ εἰς τὸν αἰθὴρα ἀδιάλυτα NaOH ἢ NaOC₂H₅ κλπ. Τὸ μεταλλικὸν νάτριον πρέπει νὰ εὐρίσκειται πάντοτε ἐν περισσεΐᾳ διὰ τὴν συνεχῆ ἀπομάκρυνσιν τῆς ὑγρασίας καθὼς καὶ τοῦ ἐκρηκτικοῦ διαιθυλυπεροξειδίου (C₂H₅)₂O₂, τὸ ὁποῖον σχηματίζεται εἰς μικρὰς ποσότητας κατὰ τὴν παραμονὴν τοῦ αἰθέρος.

2. Ἀμυλένιον (CH₃)₂C=CHCH₃



Ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης περιεκτικότητος 200 ccm φέρονται 36 ccm ὕδατος

καὶ ὑπὸ ψῦξιν 18 ccм πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος. Ἀκολούθως προστίθενται 30 gr. (36 ccм) τριτοταγοῦς ἀμυλικῆς ἀλκοόλης κατὰ δόσεις. Ἐφ' ὅσον τὸ μίγμα ἀναταραχθῆ, ἡ φιάλη συνδέεται μὲ πλάγιον ψυκτῆρα, τὸ ἕτερον ἄκρον τοῦ ὀπίου καταλήγει τῇ βοθηεῖα κεκαμμένου σωλήνος ἐντὸς φιάλης διηθήσεως. Ἡ φιάλη διηθήσεως χρησιμεύει ὡς ὑποδοχεὺς καὶ ψύχεται ἔξωτερικῶς μὲ πάγον. Ἀκολούθως ἡ φιάλη θερμαίνεται ἐπὶ ἀμολούτρον, τὸ δὲ ἀποστάζον ἀμυλένιον συλλέγεται ἐντὸς τοῦ ὑποδοχέως. Ἡ θέρμανσις διακόπτεται, ὅταν μετὰ πάροδον 1—2 ὥρων παύσῃ ἡ παραγωγή ἀμυλενίου.

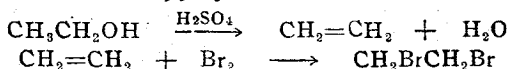
Ἡ ὅλη συσκευὴ πρέπει νὰ εἶναι στεγανὴ καὶ νὰ ἐξασφαλίζεται ἀφθονος ὀσὴ ὕδατος διὰ τοῦ ψυκτῆρος. Ἐπειδὴ τὸ ἀμυλένιον εἶναι εὐφλεκτον καὶ πτητικόν. Τὸ ἀπόσταγμα πλύνεται ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης δι' ἀναταράξεως μὲ 10 ccм 10% διαλύματος NaOH, ἡ δὲ ἄνω στοιβάς ἀποτελουμένη ἐξ ἀμυλενίου πλύνεται ἐκ νέου μὲ ὀλίγα κυβικὰ ὕδατος. Ἀκολούθως μεταφέρεται εἰς μικρὰν κωνικὴν φιάλην καὶ ξηραίνεται μὲ CaCl₂. Μετὰ τινα χρόνον τὸ ἀμυλένιον διηθεῖται διὰ μικροῦ πτυχωτοῦ ἠθμοῦ ἐντὸς μικροῦ κλασματῆρος καὶ ἀποστάζεται διὰ θερμάνσεως ἐπὶ ὕδρολούτρον. Ἡ συσκευὴ ἀποστάξεως πρέπει νὰ εἶναι στεγανὴ (παράβαλε ἄνωτέρω). Συλλέγεται τὸ μεταξὺ 37—43° ζέον κλάσμα. Καθαρὸν 2-μεθυλο-βουτένιον-2 ζεῖ εἰς τοὺς 38,4°. Ἀπόδοσις 50—80%.

Ἀντιδράσεις. Ἄραιον διάλυμα βρωμίου ἐντὸς CCl₄ ἢ CHCl₃ προστιθέμενον στάγδην ἐντὸς CCl₄ (ἢ CH₃COOH) περιέχοντος 2-3 σταγόνας ἀμυλενίου ἀποχρωματίζεται ἀμέσως.

Εἰς μίγμα ἀποτελούμενον ἀπὸ 1-2 ccм 1% διαλύματος KMnO₄ καὶ 1 ccм 10% διαλύματος σόδας προστίθεται μία σταγὼν ἀμυλενίου. Κατ' ἀρχὰς τὸ πορφυροῦν χρῶμα τοῦ διαλύματος γίνεται πράσινον (σχηματισμὸς K₂MnO₄), ἀκολούθως ὅμως ἀποβάλλεται φαιόχρουν ἕζημα ἐκ MnO₂. Ἀπουσίᾳ σόδας ἀλλὰ παρουσίᾳ ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξέος τὸ διάλυμα ἀπλῶς ἀποχρωματίζεται, διότι σχηματίζεται MnSO₄.

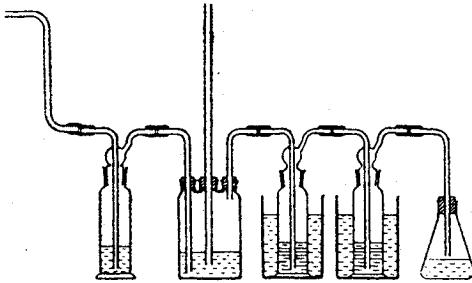
$2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}$
Εἰς δοκιμαστικὸν σωλῆνα περιέχοντα 1 ccм 68% θειικοῦ ὀξέος προστίθεται ὑπὸ ψῦξιν 1 ccм ἀμυλενίου. Κατὰ τὴν ἀνατάραξιν τὸ ἀμυλένιον διαλύεται. Τῇ προσθήκῃ ὕδατος ἀποβάλλεται ἀμυλικὴ ἀλκοόλη ἀναγνωριζομένη ἀμέσως ἐκ τῆς ἰδιαζούσης ὁσμῆς τῆς.

3. Αἰθυλενοβρωμίδιον $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$



Ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης περιεκτικότητος τριῶν λίτρων ἀναμιγνύονται 30ccм (25 gr.) αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ 90 ccм (150 gr.) πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος. Εἰς τὸ θερμὸν ἀκόμη μίγμα προστίθενται 60 gr. λεπτοκόκκου καὶ δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐκπλυθείσης ἄμμου (ὄχι χαλαζίου) ἢ τὸ αὐτὸ ποσὸν ἀφδατωθέντος θειικοῦ ἀργιλίου. Ἡ φιάλη πωματίζεται διὰ φελλοῦ φέρον-

τος τρεις όπας, διά τών οποίων διέρχονται θερμοόμετρον, σταγονομετρικόν χωνίον και πλάγιος κεκαμμένος σωλήν. Το θερμοόμετρον βυθίζεται έντός του μίγματος, ένφ ό πλάγιος σωλήν συνδέεται με τέσσαρας πλυντριδας (σχήμα 50) 'Η



Σχήμα 50.

πρώτη έξ αυτών περιέχει πυκνόν θειϊκόν όξιν διά την κατακράτησιν του αιθέρος και της αλκοόλης, ή δευτέρα διάλυμα 4 n-NaOH διά την απομάκρυνσιν του θειώδους όξέος, αι δε υπόλοιποι δύο από 25 ccm (8,3 gr.) βρωμίου έκάστη. Προς έλάττωσιν της τάσεως των ατμών του βρωμίου προστίθεται ανά έν ccm ύδατος εις έκάστην των δύο τελευταίων τούτων πλυντριδων, αι όποϊαι επί πλέον ψύχονται έξωτερι-

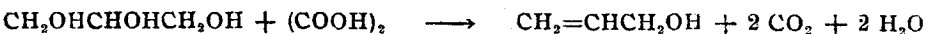
κώς διά ψυχροϋ ύδατος. 'Η συσκευή καταλήγει εις κεκαμμένον σωλήνα, ό όποϊος εισέρχεται έντός κωνικης φιάλης περιεχούσης 2n-NaOH και φθάνει όλίγον υπεράνω της επιφανείας του υγροϋ.

'Αφοϋ τα διάφορα μέρη της συσκευής συνδεθοϋν μετ' άλλήλων, τίθεται έντός του σταγονομετρικου χωνίου μίγμα αποτελούμενον από 150 gr. (190 ccm) αλκοόλης και 300 gr. (170 ccm) πυκνου θειϊκου όξέος. 'Ακολουθως ή σφαιρική φιάλη θερμαίνεται επί πλέγματος οϋτως, ώστε ή θερμοκρασία του μίγματος να μη υπερβή τους 160°. Πριν όμως άρχισή ή θέρμανσις άνοίγεται και κλείεται άποτόμως ή στρόφιγγη του σταγονομετρικου χωνίου οϋτως, ώστε ό σωλήν αυτου να πληρωθῆ με το μίγμα όξέος και αλκοόλης. 'Όταν ή θερμοκρασία του μίγματος φθάση τους 160° προστίθεται βραδέως και στάγδην το εις το σταγονομετρικόν χωνίον περιεχόμενον μίγμα με ρυθμόν επιτρέποντα μίαν ήπίαν παραγωγήν αιθυλενίου. Το παραγόμενον αιθυλένιον διερχόμενον διά των δύο τελευταίων πλυντριδων απορροφάται υπό του βρωμίου, το όποϊον τέλος αποχρωματίζεται. Μετά παρέλευσιν 2—3 ώρων δέν υπάρχει πλέον βρώμιον έντός των πλυντριδων.

Το σχηματισθέν αιθυλενοβρωμίδιον εκπλύνεται έντός διαχωριστικης χοάνης κατ' άρχης με ύδωρ, ακολουθως με αραιόν διάλυμα KOH και τέλος páλιν με ύδωρ. Μετά τον αποχωρισμόν του ξηραίνεται διά προσθήκης CaCl₂ και αποστάζεται.

Σημ. ζέσεως 130°. 'Απόδοσις 125—150 gr.

4. 'Αλλυλική αλκοόλη CH₂=CHCH₂OH



Εις σφαιρικήν φιάλην των 500 ccm αναμιγνύονται 200 gr. γλυκερίνης, 50 gr. κρυσταλλικου όξαλικου όξέος και 0,6 gr. NH₄Cl. 'Αφοϋ προστεθοϋν όλίγα

τεμάχια πορώδους προσελλάνης, ή φιάλη έφοδιάζεται με θερμοόμετρον βυθιζόμενον έντός του μίγματος και συνδέεται με πλάγιον ψυκτήρα. Το άκρον του ψυκτήρος συνδέεται δια κεκαμμένου σωλήνος με ύποδοχέα. Ακολουθως ή σφαιρική φιάλη θερμαίνεται επί άερολούτρον, όποτε το δξαλικόν δξύν διαλύεται όλοσχερώς. Το ύγρόν, το όποιον άποστάζει κατά την θέρμανσιν του μίγματος μέχρι 195°, άποτελείται κυρίως από μυρμηκικόν δξύν και συλλέγεται χωριστά. Κατά την αντίδρασιν παράγονται δηκτικά άέρια, τα όποια καταλλήλως άπάγονται. Ός εκ τούτου ή αντίδρασις γίνεται υπό την έστίαν.

Το κατά την θέρμανσιν του μίγματος εις 195°—240° άποστάζον ύγρόν άποτελείται κυρίως από άλλυλικήν άλκοόλην και συλλέγεται έντός άλλου ύποδοχέως. Η θερμοκρασία κατ' ούδένα λόγον δέν πρέπει να ύπερβή τους 240°, διότι κατά την περαιτέρω έργασίαν το μίγμα αφρίζει ισχυρώς. Όταν εις την θερμοκρασίαν αυτήν παύση ν' άποστάζει άλλυλική άλκοόλη, ή θέρμανσις διακόπτεται. Όταν ή θερμοκρασία του ύπολείμματος κατέλθη εις την συνήθη, τότε προστίθενται πάλιν 40 gr. δξαλικού δξέος και νέα τεμάχια πορσελλάνης. Ακολουθως ή φιάλη θερμαίνεται κατ' αρχάς ήπιως προς άποφυγήν αφρισμοϋ και έπαναλαμβάνεται ή αυτή άκριβώς έργασία ως άνω έξετέθη, συλλέγεται δέ το μεταξύ 195°—240° σχηματισθέν και άποστάζον ύγρόν.

Η προσθήκη του δξαλικού δξέος έπαναλαμβάνεται εις έκάστοτε μικροτέρας αναλογίας, μέχρις ότου δέν παραμένει πλέον ύπόλειμμα εκ γλυκερίνης. Έν όλω προστίθεται δξαλικόν δξύν εις έξ δόσεις και μάλιστα κατά σειράν 50, 40, 35, 30, 25 και 20 gr. Κατά τας τελευταίας προσθήκας ή θερμοκρασία δύναται να φθάση τους 260°. Τα μεταξύ 195°—240° σχηματισθέντα και άποσταχθέντα ύγρά ένοϋνται και υποβάλλονται εις άπόσταξιν. Το μέχρι 105° άποστάζον κλάσμα συλλέγεται χωριστά. Προς άπομάκρυνσιν του συναποσταχθέντος μυρμηκικού δξέος προστίθεται άρκετόν στερεόν K_2CO_3 , όποτε ή άλλυλική άλκοόλη επιπλέει ως έλαιώδης στοιβάς. Μετά τον διαχωρισμόν της ξεραίνεται τη προσθήκη στερεού KOH και κατόπιν υποβάλλεται εις άπόσταξιν παρουσιάζόντων ολίγων γραμμαρίων CaO . Απόδοσις 30 gr.

*Ανυδρος άλλυλική άλκοόλη ζέει εις 95—96° και έχει ειδικόν βάρος 0,857.

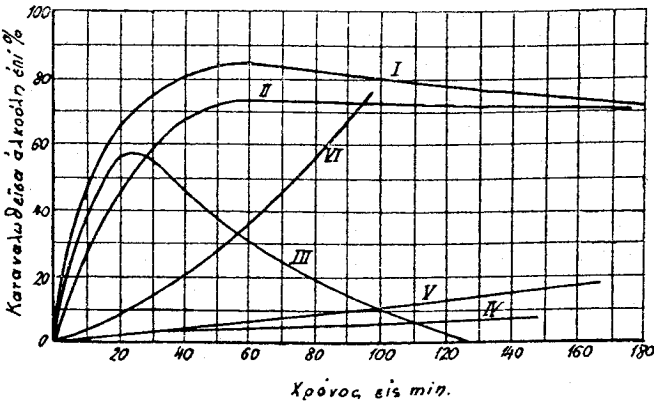
B. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

1. Αφυδάτωσις άλκοολών

Υπό την επίδρασιν αφυδατικών μέσων ή υπό συνθήκας έννοούσας αφυδάτωσιν αι άλκοόλαι μετατρέπονται εις αιθέρας ή άκορέστους ύδρογονάνθρακας.

Μία των πλέον άποτελεσματικών μεθόδων είναι ή καταλυτική αφυδάτωσις, κατά την όποιαν οι άτμοι της άλκοόλης διαβιβάζονται δια θερμαινομένου σωλήνος περιέχοντος καταλύτην, π.χ. Al_2O_3 . Αι έκάστοτε συνθήκαι (φύσις άλκοόλης, καταλύτης, θερμοκρασία, πίεσις, ταχύτης διαχύσεως) καθορίζουν την κυρίαν κατεύθυνσιν της αντιδράσεως. Το σχήμα 51 δεικνύει τας άποδόσεις εις αι-

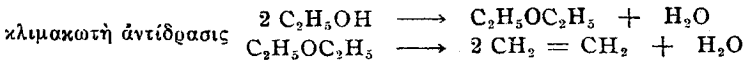
θέρρα και αιθυλένιον κατά την καταλυτικήν αφυδάτωσιν τῆς αιθυλικῆς ἀλκοόλης παρουσία Al_2O_3 ὑπὸ διαφόρους ταχύτητας ῥοῆς (διάρκεια καταλύσεως,



Σχῆμα 51.

σελ. 72) και εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Ἡ καμπύλη I δεικνύει τὴν ἀπόδοσιν εἰς αἰθέρρα εἰς 269°, II εἰς 300° και III εἰς 354°. Ἡ καμπύλη IV παριστᾷ τὴν ἀπόδοσιν εἰς αἰθυλένιον εἰς τοὺς 269°, V εἰς 300° και VI εἰς 354°.

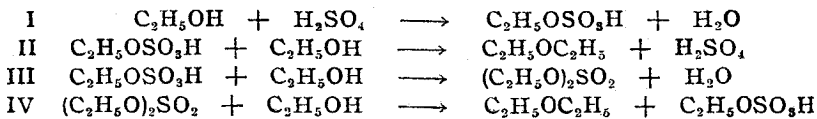
Ἐκ τῆς γραφικῆς ταύτης παραστάσεως συνάγεται, ὅτι κατὰ πρῶτον σχηματίζεται αἰθὴρ διασπώμενος ἀκολούθως εἰς αἰθυλένιον:



Μέχρι 300° ὁ αἰθὴρ πρακτικῶς δὲν διασπᾶται, αἱ δὲ ἀποδόσεις εἰς αἰθυλένιον παραμένουν μικραί. Εἰς τοὺς 354° και εἰς χρόνον μεγαλύτερον τῶν 25—30 λεπτῶν ἢ διάσπασις τοῦ αἰθέρου γίνεται σημαντικὴ ἀξανομένης ἀντιστοίχως τῆς ἀποδόσεως εἰς αἰθυλένιον. Εἶναι φανερόν, ὅτι CH_3OH ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς δίδει ἀποκλειστικῶς CH_3OCH_3 .

2. Αἰθέρρες

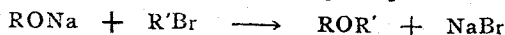
Οἱ αἰθέρρες δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν, ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, διὰ καταλυτικῆς αφυδατώσεως τῶν ἀλκοολῶν παρουσία Al_2O_3 . Ἐπὶ τὸ ἀπλούστερον ὄμως ἡ αφυδάτωσις γίνεται διὰ H_2SO_4 εἰς 130°-140°.



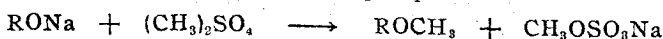
Κατ' ἀρχὰς σχηματίζεται ὁ ὄξινος ἐσθὴρ (I), ὁ ὁποῖος ἀντιδρῶν μὲ νέαν ποσότητα ἀλκοόλης ἢ δίδει ἀμέσως αἰθέρρα (II) ἢ μετατρέπεται εἰς οὐδέτερον ἐστέρα (III) ὑφιστάμενος ἀκολούθως ἀλκοόλυσιν. Συμφώνως πρὸς τὸν μηχανισμόν I-II ἀνασχηματίζεται θεικὸν ὄξύ, τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ ἔκ νέου μὲ ἀλκοόλην. Συμφώνως πρὸς τὸν μηχανισμόν III-IV, ὁ ὁποῖος εἶναι και πιθανώτερος, ἀνασχηματίζεται ἀλκυλοθεικὸν ὄξύ εἰσερχόμενον ἔκ νέου εἰς τὴν ἀντίδρασιν. Πάντως και εἰς τὰς δύο περιπτώσεις τὸ σχηματιζόμενον ὕδωρ παραμένει ἐντὸς τοῦ ἀντιδρῶντος συστήματος, εἰς συσκευᾶς δὲ συνεχοῦς παρασκευῆς αἰθέρου ἢ ποσότης τοῦ

ὕδατος μετὰ πάροδον χρόνου τινός αὐξάνει μέχρι τοιούτου σημείου, ὥστε λόγω τῆς ἀραιώσεως τοῦ H_2SO_4 ἡ ἀντίδρασις παύει. Εἰς καλῶς λειτουργούσας βιομηχανικὰς ἐγκαταστάσεις ἐν μέρος H_2SO_4 εἶναι ἀρκετὸν διὰ τὴν παρασκευὴν 200πλασίας ποσότητος αἰθέρος. Εἰς περιπτώσεις τινάς, π.χ. διὰ τὴν παρασκευὴν CH_3OCH_3 , ἢ $C_2H_5OC_2H_5$, κλπ., δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἀνυδρὸν H_3PO_4 ἀντὶ H_2SO_4 . Ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου ταύτης ἐπὶ μέσων καὶ ἀνωτέρων ἀλκοολῶν, ἰδίως δευτεροταγῶν καὶ τριτοταγῶν, προσκρούει εἰς δυσκολίας, διότι τὸν σχηματισμὸν τῶν αἰθέρων συναγωνίζεται αἰσθητῶς ἡ ἀφυδάτωσις πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς παραγωγῆς ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων. Ἐπίδρασις ἀφυδατικῶν μέσων ἐπὶ πολυσθενῶν ἀλκοολῶν καὶ ὀξυοξέων ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὸν ἀποκλειστικὸν σχηματισμὸν ἀκορέστων ἐνώσεων (σελ. 153).

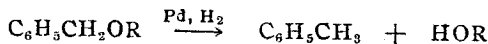
Μία γενικὴ μέθοδος παρασκευῆς ἀπλῶν ὡς καὶ μικτῶν αἰθέρων συνίσταται εἰς τὴν ἐπίδρασιν ἀλκυλαλογονιδίων ἐπὶ νατραλκοξειδίων.



Τὸ ἀλκυλαλογονίδιον χρησιμεύει ὡς μέσον ἀλκυλίωσης, δύναται δὲ ν' ἀντικατασταθῇ δι' οὐδετέρων ἐστέρων τοῦ H_2SO_4 .

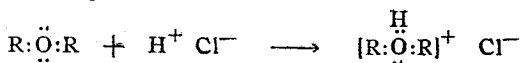


Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν αὐτῶν ὡς ἄνω μεθόδων, παρασκευάζονται ἐπίσης αἰθέρες τοῦ τύπου $C_6H_5CH_2OCH_2C_6H_5$ ἢ τοῦ τύπου $C_6H_5CH_2OCH_2R$. Αἰθέρες τοῦ τελευταίου τύπου ὡς καὶ γενικῶς ἐνώσεις περιέχουσαι τὴν ρίζαν $C_6H_5CH_2O-$, ὑδρογονοῦνται εὐκόλως καταλυτικῶς (σελ. 144) :



Οἱ φαινολαιθέρες θὰ μᾶς ἀπασχολήσουν ἀργότερον.

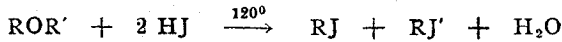
Οἱ αἰθέρες κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τοὺς ἐστέρας πρακτικῶς δὲν ὑδρολύονται, τοῦτο δὲ ἀποτελεῖ χαρακτηριστικὴν αὐτῶν ιδιότητα. Πυκνὰ ἰσχυρὰ ἀνόργανα ὀξεᾶ διαλύουν ἐν ψυχρῷ τοὺς ἄλλως δυσδιαλύτους εἰς τὸ ὕδωρ αἰθέρας. Ἡ περιέργος αὕτη ιδιότης, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀπομόνωσιν τῶν αἰθέρων ἐκ μιγμάτων αὐτῶν μεθ' ὑδρογονανθράκων καὶ ἀλκυλαλογονιδίων ἐξηγεῖται πλήρως ὑπὸ τῶν ἠλεκτρονιακῶν τύπων :



Τὸ ἰὸν τοῦ ὀξωνίου εἶναι σταθερὸν μόνον εἰς ἰσχυρῶς ὀξινον περιβάλλον. Κατὰ τὴν ἀραιώσιν δι' ὕδατος τὸ ἄλας τοῦ ὀξωνίου διασπᾶται τελείως ἀποβαλλομένου τοῦ αἰθέρος.

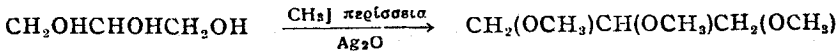
Ἀραιὰ ὀξεᾶ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν ἐπιταχύνουν τὴν ὑδρόλυσιν τῶν αἰθέρων τόσον ὀλίγον, ὥστε *πρακτικῶς* δὲν ἔχουν οὐδεμίαν ἐπίδρασιν ἐπ' αὐτῶν. Ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος τῆς ὑδρολύσεως τοῦ αἰθυλαιθέρος παρουσιάζει πολὺ ἀραιῶν ὀξέων εἰς 25° εἶναι περίπου $k = 14 \times 10^{-11} \text{ min.}^{-1}$. Ἀλκάλια δὲν ἐπιδρῶν ἐπὶ τῶν αἰθέρων οὔτε εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Εἰς τὸ ἐπόμενον κεφάλαιον καὶ συγκεκριμένως κατὰ τὴν περιγραφὴν τῶν ὀρθοεστέρων θὰ ἐπανέλθωμεν ἐπὶ τοῦ ζητήματος τῆς συμπεριφορᾶς τῶν αἰθέρων ἐναντι H^+ καὶ OH^- .

Πυκνά ύδραλογονικά δξέα διασπούν εν θερμῷ τοὺς αἰθέρας σχηματίζοντα ἄλκυλαλογονίδια. Τὸ HJ εἶναι πολὺ δραστικώτερον καὶ χρησιμοποιεῖται εὐρέως πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτόν :

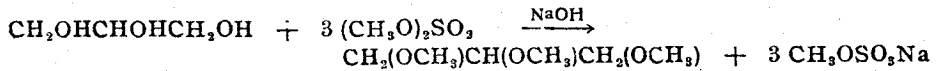


Ἐὰν μία ἔνωσις περιέχῃ μίαν ἢ περισσοτέρας μεθοξυλικὰς ομάδας, ὄχι ὅμως ἄλλας ἄλκοξυλικὰς μὲ μικρὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος (π.χ. μεθυλαίθρες σακχάρων, φαινολῶν κλπ.), τότε τὸ μόνον πτητικὸν προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ταύτης εἶναι τὸ CH₃J. Διαβιβαζόμενον τοῦτο ἐντὸς ἄλκοολικοῦ διαλύματος AgNO₃ δίδει AgJ, ἐκ τῆς ποσότητος τοῦ ὁποίου δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν εἰς τὴν ἀρχικὴν οὐσίαν περιεχομένων μεθοξυλικῶν ομάδων (CH₃O—), ἐφ' ὅσον βεβαίως τὸ μοριακὸν βᾶρος τῆς οὐσίας εἶναι γνωστὸν (μέθοδος Zeissel).

Ἡ παρασκευὴ μικτῶν αἰθέρων ἐκ πολυσθενῶν καὶ μονοσθενῶν ἄλκοολῶν ἐπιτυγχάνεται ὡς ἑξῆς :



Ἐντὶ ἄλκυλαλογονιδίων δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς οὐδέτεροι ἑστέρες τοῦ H₂SO₄.



Ἡ ἄλκυλίωσις γίνεται εἰς 50—70° ἐντὸς ὕδατικοῦ διαλύματος, εἰς τὸ ὁποῖον προστίθενται αἱ ἀντιδρῶσαι οὐσίαι κατὰ δόσεις διατηρουμένου ὅμως πάντοτε ἀσθενοῦς ἀλκαλικοῦ περιβάλλοντος.

Ἐκ τῶν αἰθέρων ὁ διαιθυλαιθὴρ ἔχει εὐρυτάτην χρῆσιν ὡς ἀναισθητικὸν καὶ ὡς διαλυτικὸν μέσον. Ὁ διίσοπροπυλαιθὴρ [(CH₃)₂CH]₂O χρησιμοποιεῖται εὐρέως ἀντὶ τοῦ τετρααιθυλομολύβδου (σελ. 130).

Ἡ βιομηχανία παρασκευάζει τέλος μεγάλης ποσότητος αἰθεροαλκοολῶν δι' ἐπιδράσεως ἄλκοολῶν CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₇OH ἐπὶ αἰθυλενοξειδίου.

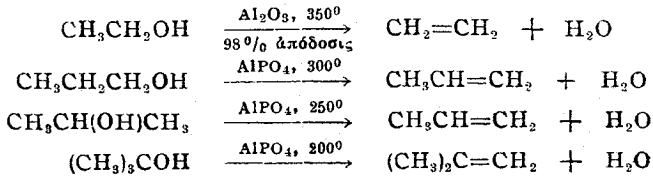


Αἱ αἰθεροαλκοόλαι αὐταὶ διαλύονται εἰς τὸ ὕδωρ λόγω τῆς ὑπάρξεως ὑδροξυλίου εἰς τὸ μόριον. Ἀφ' ἑτέρου τὰ ὕδατικά αὐτῶν διαλύματα διαλύουν εὐκόλως ὀργανικὰς ἐνώσεις ἀδιαλύτους εἰς ὕδωρ. Ὡς ἐκ τούτου εὐρίσκουν εὐρείαν ἐφαρμογὴν ὡς εἰδικὰ διαλυτικά μέσα, π.χ. διὰ τὰς λάκκας μὲ βᾶσιν τὴν κυτταρίνην κλπ.

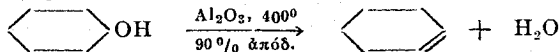
3. Ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες

Ἡ ἁπλοστέρα καὶ πλέον εὐχρηστος μέθοδος παρασκευῆς ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων συνίσταται εἰς τὴν καταλυτικὴν ἀφυστάδασι τῶν ἄλκοολῶν (σελ. 149). Οἱ ἀτμοὶ τῆς ἄλκοόλης διαβιβάζονται εἰς σωλῆνα πλήρη Al₂O₃ ἢ AlPO₄ ἢ εἰς πυργίσκον περιέχοντα ὀπτάνθρακα ἐμπεποτισμένον μὲ ἄνυδρον φωσφορικὸν ὀξὺ ὑπὸ κατάλληλον ταχύτητα ῥοῆς καὶ θέρμανσιν. Πρὸς ἀποφυγὴν δευτερογενῶν μεταβολῶν εἶναι πολλάκις ἀναγκαῖα ἡ ταχεῖα ἀπομάκρυνσις

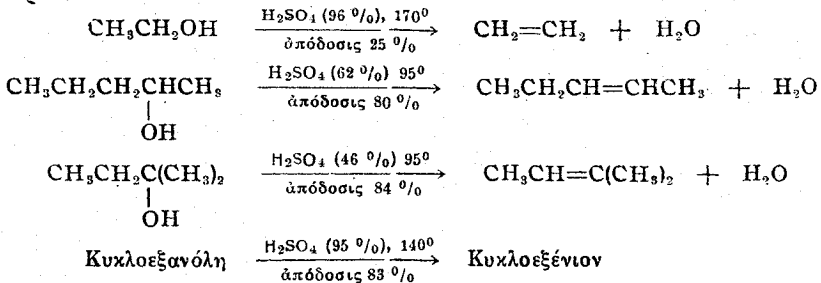
τῆς ὀλεφίνης ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας καὶ τοῦ καταλύτου. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἡ ἀντίδρασις γίνεται ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν. Τριτοταγεῖς ἀλκοόλαι ἀφυδατοῦνται συνήθως εὐκολώτερον τῶν πρωτοταγῶν :



Κατὰ τὴν αὐτὴν μέθοδον δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν καὶ ἀκόρεστοι ἀλεικυκλικοί ὑδρογονάνθρακες.

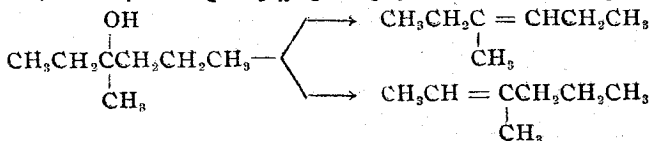


Ἀφυδατικά μέσα, ὡς ὁ ZnCl_2 ἢ καλλίτερον H_2SO_4 , ἀφυδατώνουν τὰς ἀλκοόλας εἰς χαμηλότερας θερμοκρασίας. Ὡς ὑποπροϊόντα σχηματίζονται μικραὶ ποσότητες αἰθέρος. Ἀλκοόλαι μετὰ διακλαδουμένης ἀλύσου ἀφυδατοῦνται εὐκολώτερον.

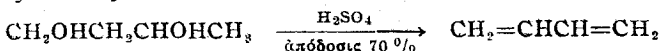


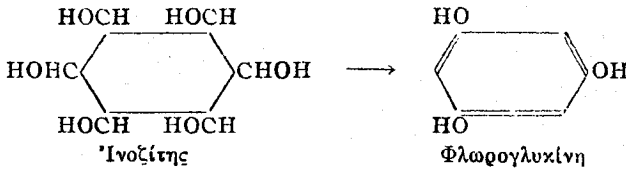
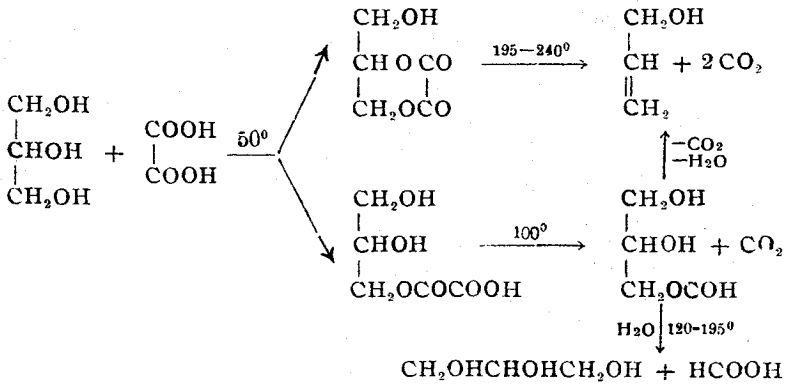
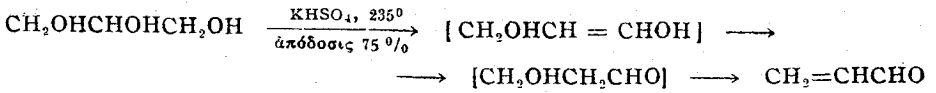
Πρῶτον προϊόν τῆς ἀλληλεπιδράσεως ταύτης εἶναι οἱ ὀξινοὶ θειϊκοὶ ἐστέρες διασπώμενοι ἀκολούθως εἰς τὰς ἀναγραφομένας θερμοκρασίας πρὸς ὀλεφίνην καὶ ὀξύ. Εἰς περιπτώσεις τινάς, ὡς εἰς τὴν τῆς $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, προτιμᾶται ἡ θερμικὴ διάσπασις φωσφορικῶν ἢ ἄλλων ἐστέρων, ὅποτε ἀποφεύγεται ἡ μερικὴ ἀπανθράκωσις τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ὑπὸ τοῦ θειϊκοῦ ὀξέος.

Εἰς τὰς περιπτώσεις δευτεροταγῶν καὶ τριτοταγῶν ἀλκοολῶν τὸ διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ ὕδατος ἀναγκαῖον ὑδρογόνον λαμβάνεται ἐκ τοῦ γειτονικοῦ ἀτόμου ἄνθρακος τοῦ περιέχοντος τὸν μικρότερον ἀριθμὸν ὑδρογόνων (παράβαλε ἀνωτέρω). Ὄταν τὰ γειτονικά ἀτομα ἄνθρακος περιέχουν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ὑδρογόνου, τότε ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ πρὸς δύο κατευθύνσεις :

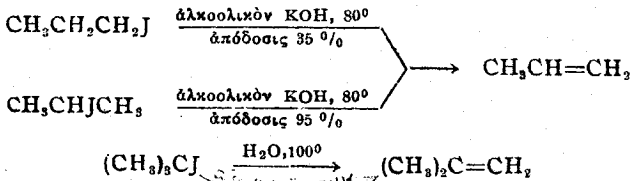


Πολυσθενεῖς ἀλκοόλαι ἀφυδατοῦμεναι δίδουν ἀναλόγως τῆς συντάξεώς των ἀκορέστους ἐνώσεις :





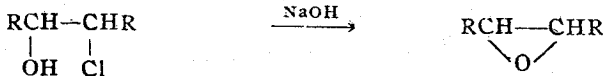
Ολεφίναι και άκορεστοι άλεικυκλικοί υδρογονάνθρακες δύνανται να παρασκευασθοῦν επίσης από άλκυλαλογονίδια :



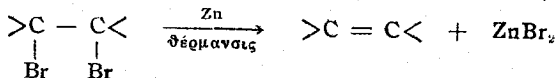
Ἡ ἀπόσπασις υδραλογόνου επιτυγχάνεται επίσης δι' ἐπιδράσεως τριτοταγοῦς βάσεως (παράβαλε διάσπασιν τῶν τεταρτοταγῶν βάσεων τοῦ ἀμμωνίου).

Ὡς φυσικόν, ἡ παρασκευὴ ἀκορέστων ἐνώσεων ἐκ τῶν ἀλογονιδίων ἔχει σημασίαν κυρίως εἰς τὰς περιπτώσεις εἰδικῶν ἀλογονοπαραγῶγων σχηματιζομένων δι' ἀπ' εὐθείας ἀλογονώσεως κεκορεσμένης ἀλύσου (παράβαλε σχηματισμὸν ἀκορέστων κετονῶν, ὀξέων κλπ. ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλογονοπαραγῶγων).

Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀλκαλίων ἐπὶ ἀλογονοϋδριῶν τοῦ ἐπομένου τύπου σχηματίζονται κυρίως τὰ τεχνικῶς πολὺ χρήσιμα ἀλκυλενοξείδια (σελ. 152, 159):

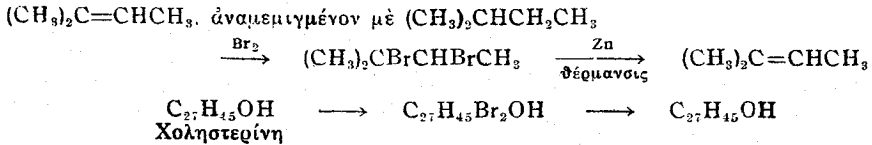


Ἀκορεστοι ἐνώσεις προκύπτουν επίσης ἐκ τῶν κάτωθι διαλογονιδίων :

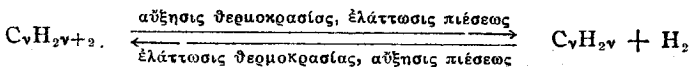


Ἡ μέθοδος αὕτη συνήθως δὲν ἔχει πρακτικὴν σημασίαν, διότι ἡ παρασκευὴ

τοιούτων άλογονιδίων προϋποθέτει την ύπαρξιν τών αντίστοιχών άκορέστων ένώσεων. Ως έκ τούτου χρησιμοποιείται κυρίως διά την άπομόνωσιν τών άκορέστων ένώσεων εις καθαράν κατάστασιν έκ μιγμάτων των με άλλας κεκορεσμένες ένώσεις π.χ.

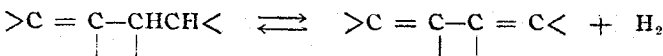


Όλεφίνας και γενικώς άκόρεστοι ένώσεις δύνανται νά παρασκευασθοϋν διά θερμάνσεως τών αντίστοιχων κεκορεσμένων οϋσιών έντός ώς επί τὸ πλείστον σιδηρῶν δοχείων. Γενικώς ή άφυδρογόνωσις είναι μία ισχυρῶς ένδόθερμος αντίδρασις, είναι δέ θερμοδυναμικῶς δυνατή μόνον εις ύψηλὰς θερμοκρασίας. Αϋξησης τῆς θερμοκρασίας μετατοπίζει την θέσιν τῆς χημικῆς ίσορροπίας πρὸς την κατεύθυνσιν τῆς ένδοθέρμης χωρούσης άφυδρογονώσεως. Ἐφ' ετέρου, επειδή ή άφυδρογόνωσις συνοδεύεται ἀπὸ αϋξησην τών μορίων και συνεπῶς ἀπὸ αϋξησην τοῦ ὄγκου, ἐλάττωσις τῆς πίεσεως συνεπάγεται αϋξησην τῆς άποδόσεως εις ὄλεφίνην :

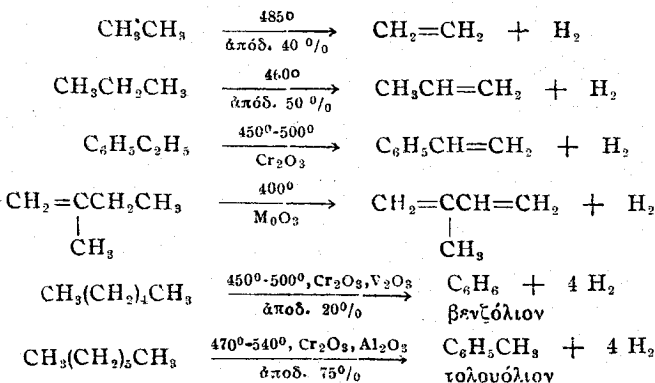


Τὰ τοιχώματα τών δοχείων, έντός τών ὁποίων γίνεται ή θέρμανσις, ἔξασκοϋν την γνωστήν επίδρασιν των ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς αντίδράσεως, ή ὁποία ἄλλως τε δύνανται νά ἐπιταχυνθῆ ὑπὸ ειδικῶν καταλυτῶν.

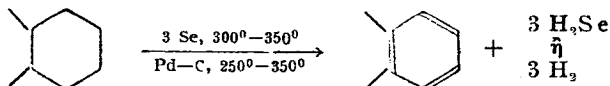
Διά την άφυδρογόνωσιν π.χ. τών παραφινῶν εϋρέθη, ὅτι αἱ εϋνοϊκότεραι συνθῆκαι είναι θερμοκρασία 450°—600° και πίεσις 0,25 ἀτμ. ή και μικροτέρα, επίσης ή χρησιμοποιήσις ὡς καταλυτῶν ὀξειδίων χρωμίου, μολυβδαινίου, βανναδίου, άναμειγμένων με ἄργιλλον. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς μία ὄλεφίνη δύνανται ν' άφυδρογονωθῆ πρὸς διολεφίνην :



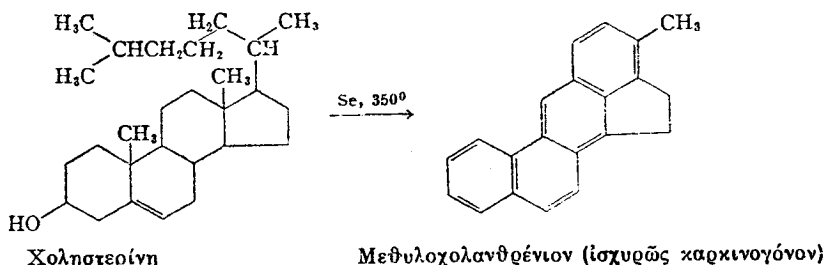
Ἐναλόγως τῆς συντάξεως τοῦ ὕδρογονάνθρακος αἱ άποδόσεις κυμαίνονται μεταξὺ εϋρυνάτων ὀρίων :



Ἡ παρασκευὴ ὀλεφινῶν καὶ ἐν γένει ἀκορέστων ἐνώσεων κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην εἶναι ἀπὸ ἐργαστηριακῆς ἀπόψεως ἄνευ πρακτικῆς σημασίας. Ἀπὸ καθαρᾶς ἐπιστημονικῆς ἀπόψεως ἰδιαιτέραν σημασίαν ἔχει ἡ ἀφυδρογόνωσις ἀλεικυκλικῶν ὑδρογονανθράκων ἢ παραγῶγων αὐτῶν περιεχόντων ἑξαμελεῖς δακτυλίου :

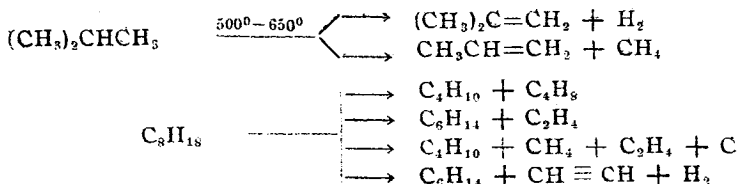


Ἡ μέθοδος αὕτη χρησιμοποιεῖται πρὸς εὔρεσιν τῆς συντάξεως ἀλεικυκλικῶν ἐνώσεων, καθ' ὅτι αἱ ἀντίστοιχοι ἀρωματικοὶ ἐνώσεις εἶναι συνήθως γνωσταί. Πλευρικοὶ ἀλύσεις ὡς καὶ χαρακτηριστικαὶ ὁμάδες (π.χ. κετονικαί, ἀλκοολικαὶ κλπ.) συνήθως ἐξαφανίζονται ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτάς :



Ἀπὸ βιομηχανικῆς ἀπόψεως τὸ πρόβλημα τῆς ἀφυδρογόνωσης εἶναι διάφορον, διότι ἡ βιομηχανία ἔχει ἀπόλυτον ἀνάγκην μεγάλων ποσοτήτων ὠρισμένων ὑδρογονανθράκων. Οὕτω ἡ βιομηχανία παρασκευάζει προπυλένιον, βουταδιένιον, τολουόλιον δι' ἀφυδρογόνωσης καταλλήλων παραφινῶν (σελ. 155), αἱ ὁποῖαι λαμβάνονται καὶ τὴν ἀπόσταξιν τῶν πετρελαίων. Ἀλλὰ καὶ ἀπὸ ἄλλης ἀπόψεως ἡ ἀφυδρογόνωσις τῶν ὑδρογονανθράκων ἔχει μεγάλην σημασίαν.

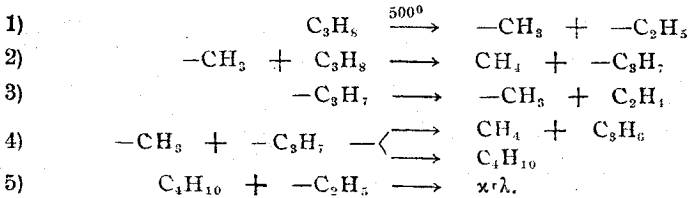
Γενικῶς αἱ ὀλεφίνοι εἶναι σταθερώτεροι εἰς ὑψηλὰ θερμοκρασίας ἢ αἱ ἀντίστοιχοι παραφίνοι, ἡ σταθερότης δὲ ἔναντι αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας αὐξάνει, ἐφ' ὅσον ὁ διπλοῦς δεσμὸς κεῖται πλησιέστερον πρὸς τὸ κέντρον τοῦ μορίου, ἐλαττοῦται ὁμοῦς ἐφ' ὅσον ἡ ἄλυσσος γίνεται μακροτέρα ἢ ἔχει διακλαδώσεις. Εἰς τὰς ὑψηλὰς ὁμοῦς τῆς θερμοκρασίας δὲν λαμβάνουν χώραν μόνον ἀφυδρογόνώσεις, ἀλλὰ συγχρόνως καὶ σχάσεις δεσμῶν μεταξὺ ἀτόμων ἄνθρακος (πυρόλυσις), πολυμερισμοὶ καὶ ἰσομεριώσεις :



Κατὰ τὴν πυρόλυσιν π.χ. τοῦ ἀπλουστάτου ὑδρογονάνθρακος αἰθανίου ἢ αἰθυλενίου ἀπεμονώθησαν προϊόντα ὡς ὁ ἄνθραξ, ἀκετυλένιον, προπυλένιον, βου-

τένιον, βουταδιένιον, κυκλοεξάνιον, κυκλοεξένιον, βενζόλιον, κυκλοπεντάνιον κλπ. Διά ρυθμίσεως τῆς θερμοκρασίας καὶ πιέσεως, χρησιμοποίησεως καταλλήλων καταλυτῶν καὶ προσθήκης ἢ μὴ ὑδρογόνου ἢ βιομηχανία πυρολύει ὑδρογονάνθρακας πρὸς πολυτιμότερα καύσιμα ὑγρά, τὰ ὁποῖα ἔχουν χαμηλότερον σημεῖον ζέσεως.

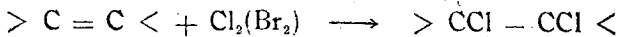
Γενικῶς κατὰ τὴν πυρόλυσιν ὑδρογονανθράκων πάσης φύσεως καθὼς καὶ ἄλλων ὀργανικῶν ἐνώσεων σχηματίζονται κατ' ἀρχὰς βραχύβιοι ἐλεύθεροι ρίζαι, π.χ. $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, H κλπ., αἰθιοῦται ὡς πολὺ ἐνεργὰ σώματα ἀποτελοῦν τὴν ἀπαρχὴν σειρᾶς ὅλης ἀλυσιδιωτῶν ἀντιδράσεων (σελ. 69) :



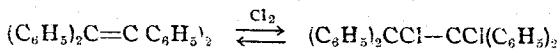
4. Ἀντιδράσεις διπλοῦ δεσμοῦ

Κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τοὺς κεκορεσμένους ὑδρογονάνθρακας αἱ ὀλεφίναι καὶ οἱ ἀκόρεστοι ἀλεικυκλικοὶ ὑδρογονάνθρακες καὶ τὰ παράγωγα αὐτῶν ἀντιδρῶν εὐκόλως μὲ διαφόρους χημικὰς ἐνώσεις ἢ στοιχεῖα σχηματίζομένων προϊόντων, τὰ ὁποῖα εἶναι πλέον παράγωγα τῶν ἀντιστοίχων κεκορεσμένων ἐνώσεων.

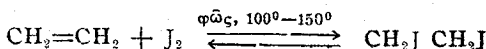
Προσθήκη ἀλογόνων :



Ἡ ἀντίδρασις αὕτη χωρεῖ πρακτικῶς μέχρι τέλους, χρησιμοποιεῖται δὲ διὰ παρασκευαστικοῦ καὶ ἀναλυτικοῦ σκοποῦς. Ἡ ἀντίδρασις ἐκτελεῖται συνήθως ἐντὸς ἀδρανοῦς διαλυτικοῦ μέσου, π.χ. CCl_4 , CHCl_3 κλπ., ἢ ἐξαφανίσις δὲ τῆς ἐρυθρᾶς χροιάς τοῦ βρωμίου προδίδει τὴν ὑπαρξίν διπλοῦ δεσμοῦ. Ἐκτὸς σπανίων τινῶν περιπτώσεων ὀλεφινῶν εἰδικῆς συντάξεως, π.χ. τοῦ τετραφαινυλαιθυλενίου, τὸ ὁποῖον προσλαμβάνει μόνον τὸ πλέον δραστικὸν χλώριον (οὐχὶ ὅμως καὶ τὸ βρώμιον) καὶ τοῦτο εἰς μικρὰν ἀναλογίαν

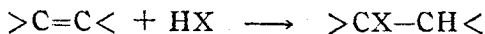


ἢ προσθήκη ἀλογόνου χωρεῖ συνήθως μετὰ μεγάλης ταχύτητος ἀνευ ἐπιδράσεως φωτεινῆς ἐνεργείας ἢ εἰδικοῦ καταλύτου. Ἐὰν ὅμως τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου τῆς ἀντιδράσεως ἐπικαλυφθοῦν ἐσωτερικῶς, π.χ. μὲ παραφίνην, ἢ πρόσληψις ἀλογόνου εἶναι πρακτικῶς ἀδύνατος. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἡ ἐπιφάνεια τῶν τοιχωμάτων ἐξασκεῖ εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἰσχυρὰν καταλυτικὴν δράσιν (σελ. 70). Ἡ προσθήκη ἰωδίου χωρεῖ πολὺ βραδέως, ἐπιταχύνεται ὅμως ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ὑπεριωδῶν ἀκτίνων.



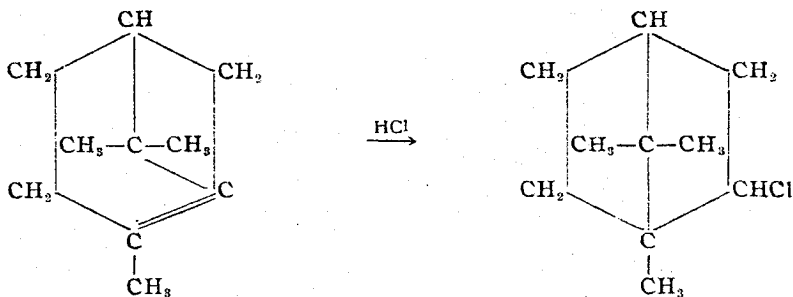
Ἡ θέσις ἐν τούτοις τῆς χημικῆς ἰσορροπίας δὲν εἶναι εὐνοϊκὴ ὅσον ἀφορᾷ τὸ διωδιδίου.

Προσθήκη ὑδραλογόνων :



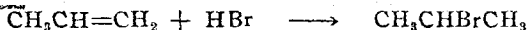
Ἡ σειρά τῆς δρατικότητος τῶν ὑδραλογόνων εἶναι $HJ > HBr > HCl$, δηλαδὴ ἀντίστροφος πρὸς τὴν τῶν ἀντιστοιχῶν ἐλευθέρων ἀλογόνων. Τὸ πλεόν δραστικὸν χλώριον σχηματίζει σταθερὰν ἔνωσιν μὲ τὸ ὑδρογόνον, ὡς ἐκ τούτου ὁ δεσμὸς μεταξὺ αὐτῶν διασπᾶται δυσκόλως. Οὕτω αἰθυλένιον δὲν ἀπορροφᾷται σχεδὸν καθόλου ὑπὸ πυκνοῦ HCl , εὐκόλως ὁμως ὑπὸ πυκνοῦ HBr καὶ HJ . Αἱ ἀνωτέραι ὀλεφίνας προσλαμβάνουν εὐκολώτερον ὑδραλογόνα.

Πινένιον προσλαμβάνει εὐκόλως HCl , ἢ προσθήκη ὁμως αὕτη συνοδεύεται ἀπὸ ἐνδομοριακὴν μετάθεσιν :

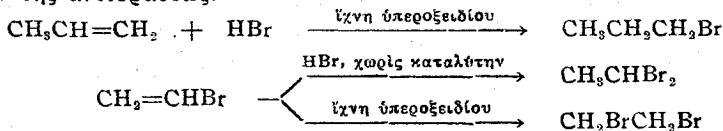


Βορνυλοχλωρίδιον (ἐνδιάμεσον προϊόν συνθετικῆς παρασκευῆς καφουράς).

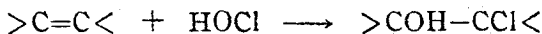
Εἰς περιπτώσεις ἀσυμμέτρων ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων καὶ ἀπουσία καταλυτῶν τὸ ἀλογόνον προστίθεται κυρίως εἰς τὸ ἄτομον ἄνθρακος τὸ περιέχον τὰ ὀλιγώτερα ὑδρογόνα (κανὼν Markownikow) :



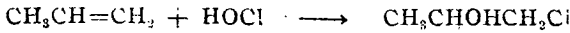
Παραπλεύρως χωρεῖ μετὰ πολὺ μικρᾶς ταχύτητος ἢ θερμοδυναμικῶς ἐπίσης δυνατὴ ἀντίδρασις προσθήκης ὑδραλογόνου κατ' ἀντίστροφον τρόπον. Ἡ τελευταία αὕτη ἀντίδρασις καταλύεται τόσο σημαντικῶς ὑπὸ ὄρισμένων καταλυτῶν, ὡς $C_6H_5CO.O.O.COC_6H_5$, ὥστε δύναται νὰ ἀποτελέσῃ τὴν κυρίαν πορεῖαν τῆς ἀντιδράσεως.



Προσθήκη ὑποχλωριώδους ὀξέος :



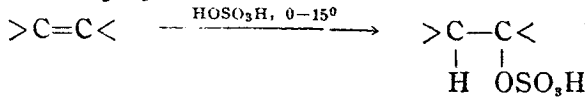
Εἰς τὰς ἀσυμμέτρους ὀλεφίνας τὸ ὑδροξύλιον (ἀντιστοιχοῦν ἑνταῦθα πρὸς τὸ ὑδρογόνον τῶν ὑδραλογόνων) προστίθεται εἰς τὸν ἄνθρακα τὸν περιέχοντα τὰ ὀλιγώτερα ὑδρογόνα :



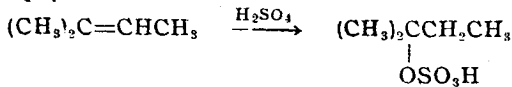
Ἡ ἀντίδρασις γίνεται εἴτε μὲ ὑποχλωριούχα ἄλατα εἴτε μὲ ὕδατικὸν διάλυμα χλωρίου ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{HCl}$).

Αἱ ἄλογονοῦδρινα ἔχουν μεγάλην βιομηχανικὴν σημασίαν, διότι χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν ἀλκυλενοξειδίων (σελ. 154).

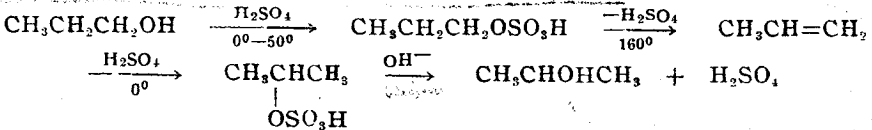
Προσθήκη θειικοῦ ὀξέος :



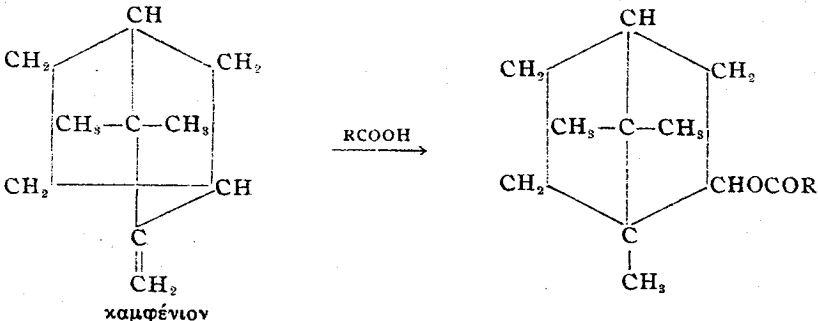
Οἱ ἀέριοι ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες διαβιβάζονται ὑπὸ ψῦξιν ἐντὸς πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος. Ἀντιστρόφως, αἱ ἕγραι ἀκόρεστοι ἐνώσεις μετατρέπονται εἰς ἐστέρας διὰ βραδείας προσθήκης εἰς αὐτὰς πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος, ἐπίσης ὑπὸ ψῦξιν. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων ἐκ μίγματος αὐτῶν μὲ κεκορεσμένους. Εἰς τὰς ἀσυμμέτρους ὀλεφίνυς ἢ ρίζα $-\text{OSO}_3\text{H}$ προστίθεται εἰς τὸ ἄτομον ἀνθρακος τὸ φέρον τὰ ὀλιγώτερα ὑδρογόνα.



Ἐπειδὴ οἱ ὀξινοὶ ἐστέρες ὑδρολύονται εὐκόλως (σελ. 142), ἡ μέθοδος αὕτη ἐπιτρέπει τὴν σύνθεσιν ἀλκοολῶν ἐξ ἀκορέστων ἐνώσεων καθὼς καὶ τὴν ἰσομερίωσιν μιᾶς πρωτοταγοῦς εἰς δευτεροταγῆ ἀλκοόλην :

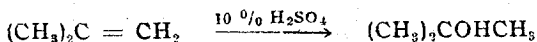


Εἰς περιπτώσεις τινὰς ἐπιτυγχάνεται καὶ ἡ προσθήκη ὀργανικῶν ὀξέων. Οὕτω καμφένιον, σχηματιζόμενον ἐκ τοῦ βορνυλοχλωριδίου τῇ ἐπιδράσει ἀλκαλίων ὑπὸ ἐνδομοριακῆν μετάθεσιν, ἀντιδρᾷ μὲ CH_3COOH ἢ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ κλπ. καὶ δίδει ἐστέρας τῆς βορνεόλης (νέα ἐνδομοριακῆ μετάθεσις).

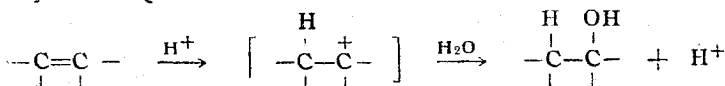


Ἡ ἐκ τοῦ ἐστέρος δι' ὑδρολύσεως λαμβανομένη βορνεόλη ὀξειδοῦται ἀκολούθως πρὸς καφουράν.

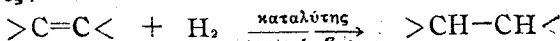
Ἐλεφίναι τινές, ἰδίως τοῦ τύπου $(\text{R})_2\text{C}=\text{CH}_2$ ἢ $(\text{R})_2\text{C}=\text{CHR}$, προσλαμβάνουν παρουσίαν ἀραιῶν ὀξέων ὕδαρ καὶ μετατρέπονται ἀπ' εὐθείας εἰς ἀλκοόλας.



Ἡ ἀντίδρασις εἶναι πρώτης τάξεως ἐν σχέσει πρὸς τὸν ὑδρογονάνθρακα. Ἡ ταχύτης αὐτῆς εἶναι ἐπίσης ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τῶν H^+ . Εἶναι φανερόν, ὅτι πρόκειται περὶ τυπικῆς καταλυτικῆς δράσεως τῶν H^+ , τὰ ὁποῖα λόγῳ τῆς ὑπὸ τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ προκαλουμένης πολώσεως τοῦ μορίου προστίθενται εἰς τὸν ἄνθρακα :

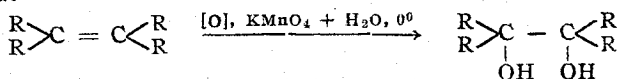


Ὑδρογόνωσις :

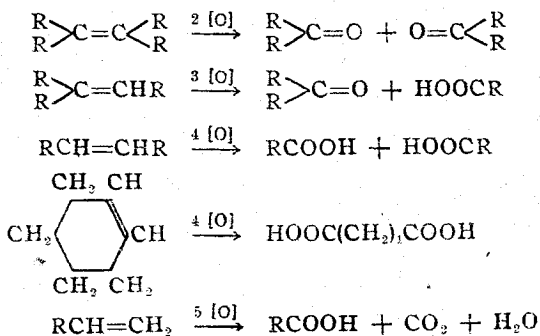


Ἐπουσία καταλυτῶν πρακτικῶς δὲν λαμβάνει χώραν προσθήκη H_2 . Ἡ ἀκόρεστος ἔνωσις ἀναταράσσεται ὡς ἐκ τούτου μεθ' ὑδρογόνου παρουσίᾳ ἐνεργῶν, π.χ. κολλοειδῶν, μορφῶν παλλαδίου ἢ λευκοχρύσου. Εἰς τὴν βιομηχανίαν χρησιμοποιεῖται κυρίως λεπτῶς μοιρασμένον νικέλιον, τὸ ὁποῖον ὅμως ἀπαιτεῖ σχετικῶς ὑψηλὰ θερμοκρασίαι καὶ πιέσεις. Ἡ ὑδρογόνωσις εἶναι ἐξώθερμος ἀντίδρασις (σελ. 155). Κατὰ τὴν προσθήκην H_2 εἰς αἰθυλενικὸν δεσμὸν ἢ εἰς διπλοῦν δεσμὸν μιᾶς ἀλεικυκλικῆς ἀλύσου ἐκλύονται περίπου 28—30 kcal.

Ὄξειδωσις. Αἱ ἀκόρεστοι ἔνωσεις εἶναι ἰδιαιτέρως εὐπαθεῖς ἐναντι ὀξειδωτικῶν σωμάτων. Ἄραιον ὄξινον ἢ ἀλκαλικὸν διάλυμα KMnO_4 ἀποχρωματίζεται ταχέως παρουσίᾳ ἀκορέστων ἔνωσεων. Τὸ πρῶτον προϊόν τῆς ὀξειδώσεως εἶναι γλυκόλαι

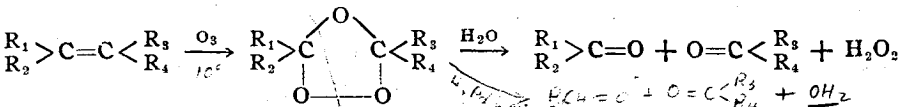


αἱ ὁποῖαι εἰς πολλὰς περιπτώσεις δύνανται νὰ ἀπομονωθοῦν εἰς καλὴν ἀπόδοσιν. Εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, ἰδιαιτέρως ὑπὸ θέρμανσιν, ὄξινον ἢ ἀλκαλικὸν διάλυμα KMnO_4 , διάλυμα CrO_3 ἐντὸς ὀξεικοῦ ὀξέος ἢ διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ὀξειδώνουν τὴν ἀρχικῶς σχηματιζομένην γλυκόλην περαιτέρω, ὅποτε ἀναλόγως τῆς συντάξεως τῆς ἀκορέστου ἔνωσεως προκύπτουν διάφορα προϊόντα, π.χ. ὀξέα, κετόνια ἢ καὶ ἀμφότερα. Εἰς πολὺ πικρὰ διαλύματα καὶ εἰς ἀνωτέρας θερμοκρασίας, π.χ. $80^\circ-100^\circ$, τὸ KMnO_4 δύνανται νὰ ὀξειδώσῃ περαιτέρω καὶ τὰς κετόνας πρὸς ὀξέα :



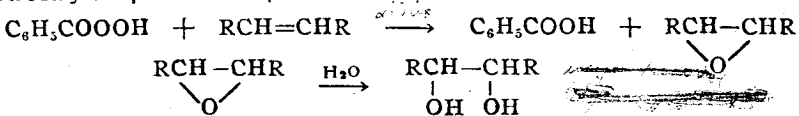
Ἡ μέθοδος αὕτη δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ πάντοτε μετ' ἐπιτυχίας διὰ τὴν εὑρεσιν τῶν συντακτικῶν τύπων ἀκορέστων ἐνώσεων, διότι καὶ ἄλλα σώματα π.χ. ἀλδεῦδαί, πρωτοταγεῖς, δευτεροταγεῖς καθὼς καὶ τριτοταγεῖς ἀλκοόλαι ὀξειδοῦνται ἐπίσης ὑπὸ τῶν ὀξειδωτικῶν τούτων μέσων.

— Ἐν πλεόν ἐκλεκτικὸν μέσον ὀξειδώσεως αἰθυλενικοῦ δεσμοῦ εἶναι τὸ **ὄζον**, τὸ ὁποῖον δὲν προσβάλλει ἀλκοόλας. Ρεῦμα ὄζοντος (6—8%) διαβιβάζεται εἰς συνήθη θερμοκρασίαν εἰς διάλυμα περιέχον τὴν ἀκόρεστον ἔνωσησιν. Τὸ ταχέως σχηματιζόμενον ὄζονίδιον δὲν ἀπομονοῦται (ἐκρηκτικόν), ἀλλὰ ὑδρόλυται δι' ὕδατος, ὅποτε ἀναλόγως τῆς συντάξεως τῆς ἀκόρεστον ἐνώσεως σχηματίζονται ἀλδεῦδαί ἢ κετόναι ἢ καὶ ἀμφότεραι :

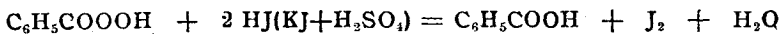


Πρὸς ἀποφυγὴν ὀξειδώσεως τῶν ἀλδευδῶν ὑπὸ τοῦ H₂O₂ ἡ ὑδρόλυσις γίνεται παρουσία Pt ἢ κόνεως Zn, ὅποτε τὸ H₂O₂ ἀποσυντίθεται ἀκαριαίως. Ἡ ὀξείδωσις λοιπὸν δι' ὄζοντος ἀποτελεῖ σπουδαίαν μέθοδον διὰ τὴν εὑρεσιν τῆς συντάξεως τῶν ἀκορέστων ἐνώσεων. Αἱ σχηματιζόμεναι ἀλδεῦδαί καὶ κετόναι ἀπομονοῦνται ἐνκόλως ἢ χαρακτηρίζονται διὰ σχηματισμοῦ τῶν ἀντιστοιχῶν ὀξιμῶν, ὑδραζονῶν κλπ.

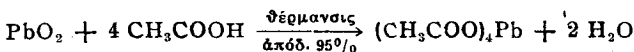
Τὸ **βενζοῦπεροξὲν** δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ἐπίσης ὡς μέσον ἐκλεκτικῆς ὀξειδώσεως ὀλεφινικῶν δεσμῶν :



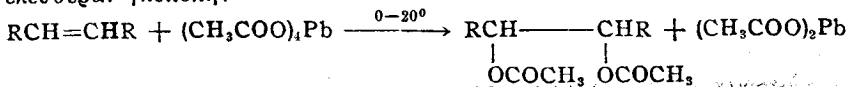
Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ πρακτικῶς μέχρι τέλους καὶ χρησιμεύει πολλάκις διὰ προσοτικὸν προσδιορισμὸν τῆς ἀκόρεστον ἐνώσεως. Πρὸς τοῦτο εἰς τὸ διάλυμα τῆς ὑπὸ ὀξείδωσιν οὐσίας ἐντὸς ἀδρανοῦς διαλυτικοῦ μέσου (CHCl₃, C₆H₆, κλπ.) προστίθεται διάλυμα βενζοῦπεροξέος γνωστῆς περιεκτικότητος, μετὰ πάροδον δὲ ὀλίγων ὥρων ὑπολογίζεται ἡ ποσότης τοῦ μὴ ἀντιδράσαντος ὀξέος



διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ κατὰ τὴν ἄνω ἀντίδρασιν ἐλευθερουμένου ἰωδίου (τιτλοποίησης μεθ' ἰωδοθεικῶν νάτριον). Ἀναλόγως δορᾷ ὁ τετραοξικός μόλυβδος

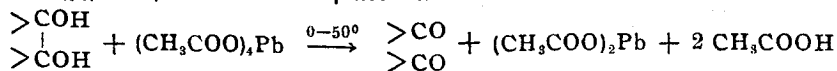


Pb₂O₄ (μίμινον) + 8CH₃COOH $\xrightarrow{\text{θέρμανσις}}$ (CH₃COO)₄Pb + 2(CH₃COO)₂Pb + 4H₂O ὅποτε σχηματίζεται ἀκετυλιωμένη γλυκόλη, ἡ ὁποία διὰ σαπωνοποίησεως δίδει ἐλευθέραν γλυκόλην.



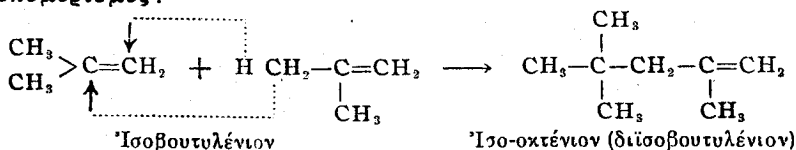
Ἐπίδρασις τοῦ ἀντιδραστηρίου τούτου ἢ ὑπεριωδικοῦ ὀξέος HJO₄ ἐπὶ

ἐλευθέρας γλυκόλης με γειτονικά ὑδροξύλια ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα διάσπασιν αὐ-
τῆς καὶ σχηματισμὸν ἀλδεϋδῶν ἢ κετονῶν :

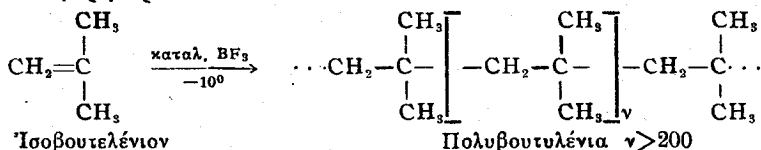


Αἱ ἀντιδράσεις με τετραοξικὸν μόλυβδον διεξάγονται συνήθως ἐντὸς ὀξεικοῦ
ὀξέος ὡς διαλυτικοῦ μέσου, εἶναι δὲ σχεδὸν ποσοτικαί. Ἡ παρακολούθησις
τῆς πορείας τῆς ὀξειδώσεως γίνεται ἐπίσης δι' ἰωδομετρικοῦ προσδιορισμοῦ
(παράβαλε ὀξειδωσιν με βενζοῦπεροξύ).

Πολυμερισμός :

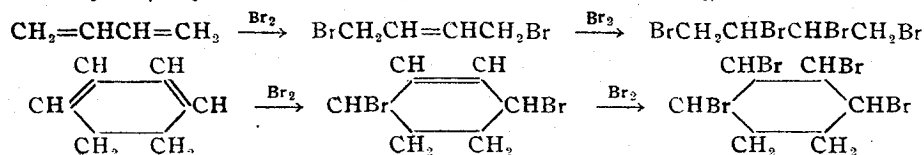


Αἱ ὁμόλογοι πρὸς τὸ αἰθυλένιον ὀλεφῖναι πολυμερίζονται εἰς ὑψηλὰς θερμο-
κρασίας καὶ πιέσεις καὶ σχηματίζουν κυρίως διμερῆ προϊόντα. Πρακτικῶς, ὁ
πολυμερισμὸς διεξάγεται εἰς μετρίας θερμοκρασίας παρουσίᾳ καταλυτῶν, ὅπως
 H_2PO_4 , H_2SO_4 περιεκτικότητος 60–70%. Τὸ H_2SO_4 π.χ. ἀπορροφᾷ εἰς 25°
σχεδὸν ποσοτικῶς ἰσοβουτυλένιον, ἢ μετὰ τοῦ ὀξέος δὲ αὕτη ἔνωσις θερμαίνεται
ἀκολούθως εἰς 100°, ὅποτε ἐντὸς ἐνὸς λεπτοῦ σχηματίζεται τὸ διμερὲς προϊόν.
Τὸ ἰσο-οκτένιον ὑδρογονούμενον χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν ἀεροπορίαν ὡς βεν-
ζίνη ἐκλεκτῆς ποιότητος, ἐπειδὴ κατὰ τὴν καύσιν τοῦ ἰσο-οκτανίου δὲν προκα-
λεῖται «κτύπημα» τῆς μηχανῆς (σελ. 70). Παρουσίᾳ ἄλλων καταλυτῶν σχηματί-
ζονται πολυμερῆ προϊόντα :



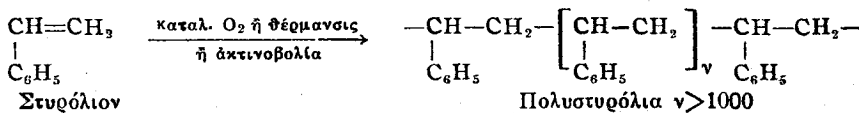
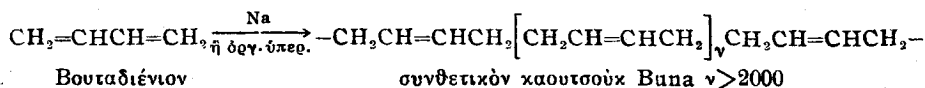
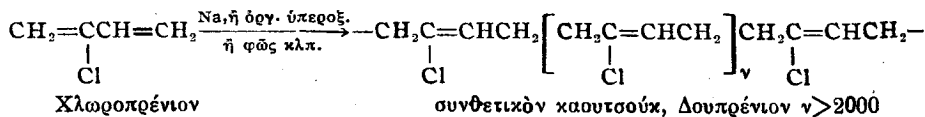
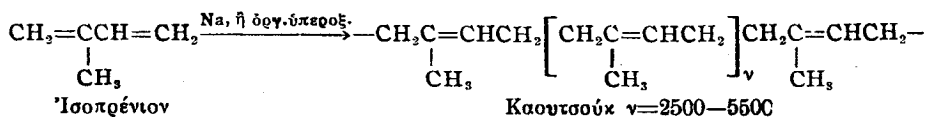
5. Ἀντιδράσεις ὑδρογονανθράκων με συζυγιακοὺς διπλοὺς δεσμούς.

Γενικῶς αἱ ὀλεφῖναι ἢ αἱ ἀλεικυκλικαὶ ἐνώσεις με δύο ἢ περισσοτέρους δι-
πλοὺς δεσμοὺς δίδουν ὅλας τὰς ἄνω ἀντιδράσεις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, ἤτοι ὀξει-
δοῦνται εὐκόλως, προσλαμβάνουν ἀναλόγως τῆς συντάξεώς των δύο ἢ καὶ πε-
ρισσότερα μόρια ἀλογόνου, ὑδρογόνου κλπ. καὶ μετατρέπονται εἰς κεκορεσμέ-
νας ἐνώσεις. Ἰδιαιτέραν σημασίαν ἔχουν οἱ ὑδρογονάνθρακες με συζυγιακοὺς
διπλοὺς δεσμοὺς, οἱ ὅποιοι ἀντιδροῦν ὡς ἓν κλειστὸν σύστημα :



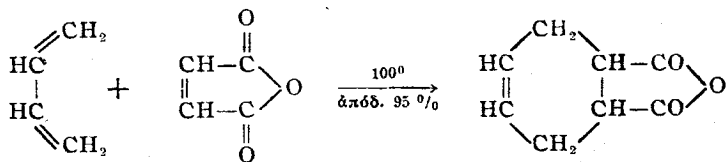
Ἡ ταχύτης τῆς προσλήψεως τοῦ ἑνὸς μορίου βρωμίου (1—4 προσθήκη) εἶναι τὸσονπολὺν μεγαλυτέρα τῆς τοῦ δευτέρου, ὥστε ἀπομονώνεται πολλάκις εὐχερῶς τὸ διὰ μετατοπίσεως τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ σχηματιζόμενον παράγωγον.

Οἱ ὑδρογονάνθρακες μὲ συζυγιακοὺς διπλοὺς δεσμοὺς πολυμερίζονται πολὺ εὐκόλως καὶ δίδουν κυρίως ὑψιμοριακὰ προϊόντα :

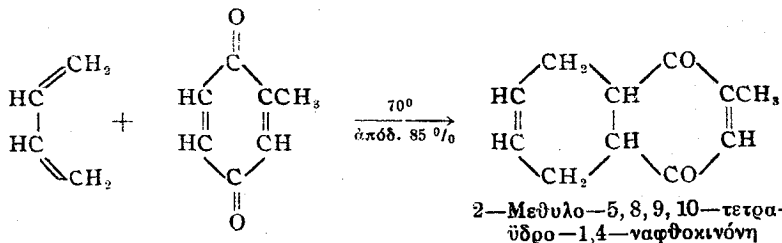


Τὸ χλωροπρένιον πολυμερίζεται ἑπτακοσίας φορὰς ταχύτερον τῶν ἄλλων. Ὁ πολυμερισμὸς λαμβάνει χώραν ὡς ἄλυσιδωτὴ ἀντίδρασις, ἡ ὁποία χωρεῖ διὰ βαθμιαίας 1,4—προσθήκης τοῦ μονομεροῦς εἰς τὸ ἀξανάμενον μόριον τοῦ πολυμεροῦς. Τὸ μῆκος τῆς ἀλύσσου εἶναι ἀρκετὰ μέγαλον. Ἡ ἄλυσος διακόπτεται εἰς χρόνον τινὰ λόγῳ παραπλεύρως χωρουσῶν ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι δεσμεύουν τὸν ὑποκινητὴν τῆς παραγωγῆς τῆς ἀλύσσου, δηλαδὴ τὸν κατ'ἀλύτην (σελ. 69).

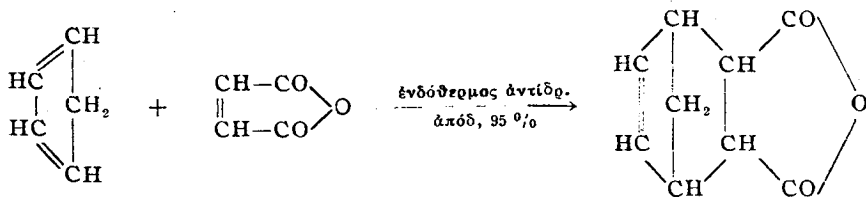
Ἄλλο σπουδαῖον παράδειγμα 1,4—προσθήκης εἶναι ἡ ὀνομαζομένη **διενικὴ σύνθεσις** (Diels—Alder). Διένια προστίθενται εὐκόλως εἰς αἰθυλενικοὺς δεσμοὺς, οἱ ὁποῖοι εὐρίσκονται εἰς συζυγιακὴν θέσιν πρὸς καρβονύλια



Ἀνυδρίτης τοῦ cis-τετραῦδροφθαλλικοῦ ὀξέος



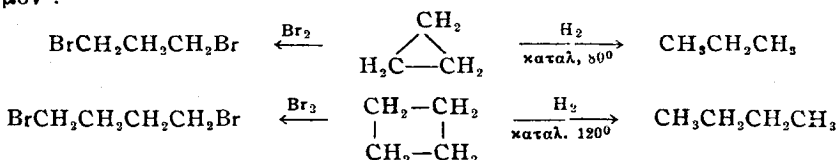
Ἡ ἀντίδρασις αὕτη χρησιμεύει διὰ τὴν παρασκευὴν ὑδραρωματικῶν ἐνώσεων. Ὁρισμένοι κυκλικοὶ ὑδρογονάνθρακες, ὡς τὸ κυκλοπενταδιένιον, ἀντιδρῶν ὡς γνήσια διένια.



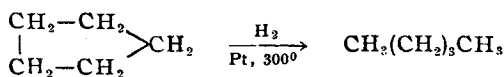
Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς μεθόδου ταύτης παρασκευάζονται συνθετικῶς πολλὰ τέρεπικὰ σώματα.

6. Ἄλεικυκλικοὶ καὶ Ἀρωματικοὶ Ὑδρογονάνθρακες.

Ἡ χημικὴ συμπεριφορὰ τῶν ἀκορέστων ἀλεικυκλικῶν ὑδρογονανθράκων ἐξετέθη ἀνωτέρω. Μερικοὶ ὅμως ἀλεικυκλικοὶ κεχορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες καὶ συγκεκριμένως τὸ κυκλοπροπάνιον καὶ τὸ κυκλοβουτάνιον ὡς καὶ τὰ παράγωγα αὐτῶν δίδουν εὐκόλως ἀντιδράσεις προσθήκης, ἂν καὶ δὲν περιέχουν διπλοῦν δεσμόν :

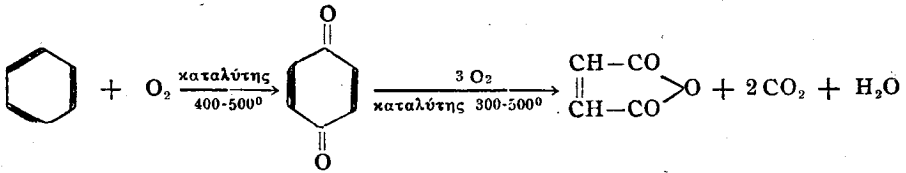


Ἡ ὑδρογόνωσις τοῦ κυκλοπεντανίου ἐπιτυγχάνεται μόνον εἰς ὑψηλὰ θερμοκρασίας καὶ παρουσίᾳ δραστικῶν καταλυτῶν

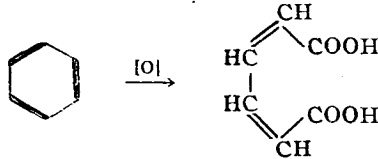


ἐνῶ κυκλοεξάνιον κλπ., τὰ παράγωγα αὐτοῦ καθὼς καὶ ἀνοικτὰ ἀλύσεις, π.χ. $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}$ δὲν δύναται νὰ ὑδρογονωθοῦν ἀπ' εὐθείας.

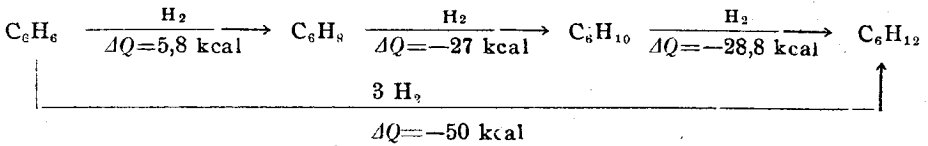
Ἀντιστρόφως, οἱ ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες καὶ τὰ παράγωγα αὐτῶν, ἂν καὶ περιέχουν τρεῖς συζυγιακοὺς διπλοὺς δεσμούς, δίδουν εὐκολώτερον ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως παρὰ προσθήκης. Χλώριον καὶ βρώμιον προσλαμβάνεται ὑπὸ τοῦ βενζολίου βραδέως καὶ τοῦτο μόνον παρουσίᾳ φωτὸς, (σελ. 137), ἐνῶ παρῶσι καταλύτου ἀντικαθίστανται ἀπλῶς πυρηνικὰ ὑδρογόνα (σελ. 136). Συνήθη ὀξειδωτικὰ μέσα δὲν ἐπιδρῶν ἐπὶ τοῦ βενζολίου, ἂν καὶ ὄξον ὀξειδῶνει βραδέως βενζόλιον πρὸς τὸ τριοξονίδιον δυνάμενον ἀκολούθως νὰ ὑδρολυθῇ πρὸς τρία μόρια γλυοξάλης. Εἰς ὑψηλὰ θερμοκρασίας καὶ παρουσίᾳ ὀρισμένων μεταλλοξειδίων δρῶντων καταλυτικῶς τὸ βενζόλιον ὀξειδοῦται πρὸς ἀνυδρίτην τοῦ μηλεϊνικοῦ ὀξέος. Ἡ ἀντίδρασις εἶναι κλιμακωτή, ὡς ἐνδιάμεσον δὲ προϊόν σχηματίζεται κινόνη :



Κατά την βιολογικήν οξειδωσιν τοῦ βενζολίου σχηματίζεται μουκονικόν οξύ :



Ἡ τελεία ὑδρογόνωσις τοῦ βενζολίου εἰς μετρίας θερμοκρασίας ἀπαιτεῖ δρα-
στικωτάτους καταλύτας (κολλοειδῆ λευκόχρυσον κλπ.), συμβαίνει δὲ τὸ περιε-
ργον φαινόμενον, ὅτι ἡ ὑδρογόνωσις τοῦ πρώτου διπλοῦ δεσμοῦ χωρεῖ ὑπὸ ἀπορ-
ρόφησιν θερμότητος, ἐνῶ ἀκολουθῶς ἡ ὑδρογόνωσις τῶν ὑπολοίπων δύο δε-
σμῶν χωρεῖ κανονικῶς ὑπὸ ἔκλυσιν θερμότητος :



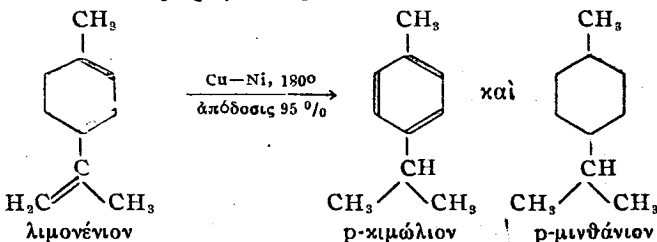
Μὲ ἄλλους λόγους τὸ βενζόλιον ἔχει τόσον ὀλίγην τάσιν νὰ ἐνωθῆ μετ' ἓν μόριον
ὑδρογόνου, ὥστε ὑπὸ συνθήκεις συνθήκας πίεσεως καὶ θερμοκρασίας ἡ ἀντίδρασις



χωρεῖ κυρίως ἀντιστρόφως, τὸ κυκλοεξαδιένιον εἶναι δηλαδὴ ἀσταθὲς ἐν σχέσει
μετ' τὸ σύστημα $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$. Πράγματι, παρουσία καταλυτῶν τὸ κυκλοεξαδιένιον
μετατρέπεται εἰς βενζόλιον, τὸ δὲ ἐλευθερούμενον ὑδρογόνον ὑδρογονώνει μέρος
τοῦ ὑπολοίπου κυκλοεξαδιενίου πρὸς κυκλοεξένιον :

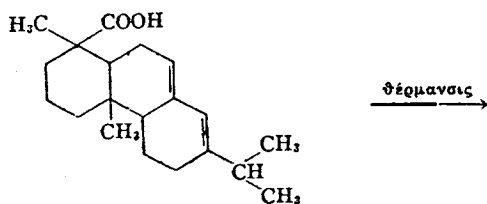


Οὕτω ἐξηγεῖται ἡ οὐχὶ σπανίως παρατηρουμένη μετατροπὴ μερικῶς ἀκορεστών
ἀλεικυκλικῶν ἐνώσεων εἰς ἀρωματικές :

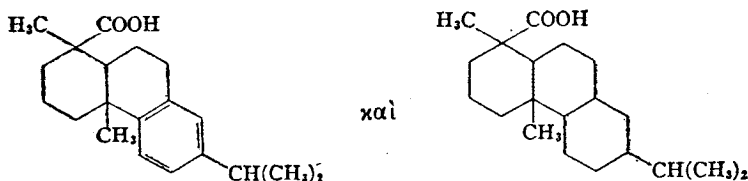


Τὸ πρῶτον προϊόν μετασχηματισμοῦ τοῦ λιμονένιου εἶναι ἰσομερῆς ἐνώσις πε-
ριέχουσα τὸν διπλοῦν δεσμόν οὐχὶ εἰς τὴν πλευρικήν ἀλυσον ἀλλὰ ἐντὸς τοῦ δα-

κτυλίου. Τὸ σχηματιζόμενον παράγωγον τοῦ κυκλοεξαδιενίου μετατρέπεται ἀκολούθως εἰς κιμώλιον καὶ μινθάνιον.

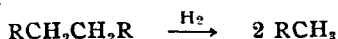


Ἄβιετικὸν ὄξύ (κύριον συστατικὸν τοῦ κολοφωνίου)



Ἡ χρησιμοποίησις τοῦ κολοφωνίου διὰ τὴν παρασκευὴν συνθετικῶν τινῶν ὑλῶν, προσκρούει πολλάκις εἰς τὴν εὐπάθειαν αὐτοῦ ἔναντι τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος (ὀξειδωσις διπλῶν δεσμῶν). Ἡ τελευταία αὕτη ἀντίδρασις χρησιμεύει διὰ τὴν «σταθεροποίησιν» τοῦ κολοφωνίου.

Ἡ κατ' ἀρχὴν περιεργὸς συμπεριφορὰ τοῦ κυκλοπροπανίου καὶ τοῦ κυκλοβουτανίου καθὼς καὶ τῶν παραγῶγων αὐτῶν εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς τάσεως, τὴν ὁποίαν ἔχουν οἱ δακτύλιοι οὗτοι (ἀπόκλισις ἐκ τῆς συνήθους γωνίας $109^{\circ} 28'$ τῆς σχηματιζομένης ὑπὸ δύο μονάδων συγγενείας τοῦ ἀνθρακὸς εἰς τοὺς τριμελεῖς δακτυλίους $24^{\circ} 44'$, εἰς τοὺς τετραμελεῖς $9^{\circ} 44'$, εἰς δὲ τοὺς ἀνωτέρους καμμία ἢ ἐλαχίστη). Ἡ διὰ ὑδρογόνωσης διάσπασις τοῦ τριμελοῦς καὶ τετραμελοῦς δακτυλίου χωρεῖ ἐξωθέρμας, ὃ δὲ τόνος τῆς ἀντιδράσεως, 25—30 kcal, ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν τῆς ὑδρογόνωσης ὀλεφινικοῦ διπλοῦ δεσμοῦ. Ἀπὸ ἐνεργειακῆς λοιπὸν ἀπόψεως δὲν ὑπάρχει διαφορὰ μεταξὺ διπλοῦ δεσμοῦ καὶ ἀπλοῦ δεσμοῦ τριμελοῦς καὶ τετραμελοῦς δακτυλίου. Δὲν συμβαίνει ὁμοίως τὸ ἴδιον προκειμένου περὶ πενταμελῶν καὶ ἑξαμελῶν δακτυλίων, οἱ ὁποῖοι σχεδὸν δὲν ἔχουν τάσιν. Δι' ὑπολογισμοῦ ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν θερμοτήτων σχηματισμοῦ ἢ καύσεως (σελ. 9) εὐρίσκεται, ὅτι πιθανῶς ὑδρογόνωσις πενταμελῶν, ἑξαμελῶν κλπ. ἀλεικυκλικῶν δακτυλίων θὰ συνοδεύεται ἀπὸ ἔκλυσιν μόνον 14 kcal. Ἀκριβῶς τὸ αὐτὸ ποσὸν θερμοτήτος θὰ ἠλευθερώνητο, ἐὰν ἦτο δυνατὴ ἢ ἀπ' εὐθείας ὑδρογόνωσις ἀλειφατικῆς ἀλύσσου, π.χ.



Οἱ δεσμοὶ οἱ συνδέοντες τοὺς ἀνθρακὰς εἰς τοὺς ἀλεικυκλικὸς πενταμελεῖς κλπ. δακτυλίους εἶναι οἱ αὐτοὶ μὲ τοὺς τῆς ἀλειφατικῆς σειρᾶς.

Ἡ ἐξήγησις τῆς ἰδιορρυθμίας τοῦ βενζολίου καὶ τῶν παραγῶγων αὐτοῦ ἐβασίζετο μέχρι πρό τινος ἐπὶ τῆς θεωρίας τῶν *μερικῶν μονάδων συγγενείας*

(Thiele), η οποία είχε δώσει μίαν διὰ τὴν ἐποχὴν ἐκείνην ἱκανοποιητικὴν ἀπάντησιν διὰ τὴν περιεργον συμπεριφορὰν τῶν συζυγιακῶν διπλῶν δεσμῶν (1,4 προσθήκη).



Ἡ μερικὴ χημικὴ συγγένεια, ὡς συσσωρευομένη εἰς τὰ ἄκρα τοῦ συζυγιακοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, κατανέμεται εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ βενζολίου ἐξ ἴσου εἰς τὰ ἕξ ἄτομα ἄνθρακος τῆς κλειστῆς ἀλύσου με ἀποτέλεσμα τὴν ἀμοιβαίαν αὐτῆς ἐξουδετέρωσιν καὶ τὸν σχηματισμὸν ἑνὸς συστήματος ἀποτελουμένου ἀπὸ ἕξ παρομοίους ἄδρανεις δεσμούς (σελ. 164).

Ἡ ἔννοια τῆς *μεσομερείας*, ἡ ὁποία βασίζεται ἐπὶ τῆς ἐφαρμογῆς κβαντομηχανικῶν ἀντιλήψεων εἰς τὴν ἠλεκτρονιακὴν θεωρίαν τοῦ σθένους, ἔδωσε μίαν πλεον συγκεκριμμένην καὶ φυσικὴν ἐξήγησιν διὰ τὴν ἰδιορρυθμίαν τοῦ βενζολίου καὶ γενικῶς τῶν ἐνώσεων, τῶν ὁποίων οἱ κοινοὶ συντακτικοὶ τύποι δὲν ἀποδίδουν καλῶς τὸν χημικὸν αὐτῶν χαρακτήρα.

Πολλὰ χημικὰ ἐνώσεις, ὡς τὸ βενζόλιον, καθὼς καὶ πολλὰ πολυατομικὰ ἰόντα δύνανται νὰ παρασταθοῦν διὰ δύο ἢ περισσοτέρων ἠλεκτρονιακῶν τύπων, οἱ ὁποῖοι διαφέρουν μόνον ὡς πρὸς τὴν θέσιν τῶν ἠλεκτρονίων, ἐνῶ ἡ ἀμοιβαία θέσις τῶν πυρήνων παραμένει ἡ αὐτή. Ἐὰν τὸ ἐνεργειακὸν περιεχόμενον τῶν ἠλεκτρονιακῶν αὐτῶν τύπων εἶναι τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους, τότε τὸ μέγιστον τῆς σταθερότητος δὲν θὰ ἔχη μία οἰαδήποτε ἐκ τῶν μορφῶν αὐτῶν, ἀλλὰ εἰς συνδυασμὸς ὄλων.



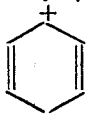
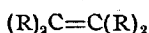
Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἡ σταθερότης τοῦ μορίου εἶναι μεγαλλίτερα ἐκείνης, ἡ ὁποία θ' ἀνεμένετο ἀπὸ οἰονδήποτε ἐκ τῶν ἠλεκτρονιακῶς ἰσομερῶν τούτων τύπων. Οἱ τύποι αὐτοὶ εἶναι ἀπλῶς ὀριακαὶ καταστάσεις μὴ ἔχουσαι πραγματικὴν ὑπόστασιν. *Τὸ μόριον θεωρεῖται, ὅτι εἰς τὴν πραγματικότητα ἔχει μίαν ἐνδιάμεσον ἠλεκτρονιακὴν διάταξιν, ἡ ὁποία εὐρίσκεται μεταξὺ τῶν ὀριακῶν διατάξεων* καὶ ἡ ὁποία δὲν δύναται νὰ συμβολισθῇ διὰ τῶν συνήθων συντακτικῶν τύπων. Τὸ φαινόμενον τοῦτο καλεῖται *μεσομέρεια*, ἡ διαφορὰ δὲ μεταξὺ τῆς ἐνεργείας τῆς μεσομεροῦς καταστάσεως καὶ τῶν ὀριακῶν τύπων εἶναι γνωστὴ ὡς *ἐνέργεια μεσομερείας* (ἢ συντονισμοῦ, resonance). Ἡ ἐνέργεια μεσομερείας εἶναι ἐκείνη, ἡ ὁποία ἐπλευξάνει τὴν σταθερότητα τοῦ μορίου.

Εἶναι φανερόν, ὅτι δὲν πρόκειται περὶ συνήθους καταστάσεως ἰσορροπίας. Ἐκάστη ὀριακὴ ἠλεκτρονιακὴ διάταξις, ἐὰν πράγματι ὑφίσταται, θὰ ἔχη ἐλάχιστον μόνον χρόνον ζωῆς, περίπου 10^{-15} sec, θ' ἀντιστοιχῇ δηλαδὴ γενικῶς εἰς τὴν ταχύτητα μεταφορᾶς ἑνὸς ἠλεκτρονίου.

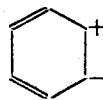
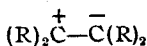
Τὸ φαινόμενον τῆς μεσομερείας εἶναι πλήρες καὶ ἐμφανίζεται εἰς τὸν μέγιστον δυνατὸν βαθμὸν, ὅταν οἱ δυνατοὶ ὀριακοὶ ἠλεκτρονιακοὶ τύποι ἔχουν τὸ αὐτὸ ἐνεργειακὸν περιεχόμενον (καὶ τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἐλευθέρων ζευγῶν ἠλεκτρονίων). Τὸ βενζόλιον ὡς πληροῦν τὰς συνθήκας ταύτας εἶναι πολὺ σταθερόν, οἱ δὲ ἀνωτέρω ἀναγραφόμενοι ὀριακοὶ τύποι συμβάλλουν *ἐξ ἴσου* εἰς τὴν «σύν-

ταξιν» τοῦ μορίου. Οἱ διπλοὶ δεσμοὶ εἶναι ἄδρανεῖς καὶ εἰς τὴν πραγματικότητα δὲν εἶναι ἄπλοιοι, οὔτε διπλοὶ, ἀλλὰ ἐνδιάμεσοι ὁμοιόμορφοι τινὲς δεσμοί. Εὐρέθη πράγματι, ὅτι ἡ ἀπόστασις μεταξὺ δύο γειτονικῶν ἀτόμων ἀνθρακος εἰς τὸ βενζόλιον εἶναι 1,39 Å, ἀντὶ 1,54 Å εἰς τὸν ἄπλοῦν καὶ 1,34 Å εἰς τὸν διπλοῦν ὀλεφινικὸν δεσμόν. Ἡ ὁμοιομορφία τῶν ἑξ δεσμῶν τοῦ ἀρωματικοῦ πυρῆνος ἐξηγεῖ πλήρως, ὅτι οἱ ἀνωτέρω ὄριακοὶ τύποι δὲν ἔχουν πραγματικὴν ὄντιότητα.

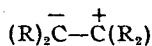
Γενικῶς εἰς τὰς μεσομερεῖς ἐνώσεις παρατηρεῖται σμίκρυνσις τῶν ἀποστάσεων μεταξὺ τῶν ἀτόμων. Εὐρέθη ἐπίσης, ὅτι αἱ πειραματικῶς προσδιοριζόμεναι θερμοότητες σχηματισμοῦ εἶναι μεγαλλίτεραι, αἱ θερμοότητες καύσεως μικρότεραι τῶν ἐπὶ τῇ βάσει τῶν κοινῶν συντακτικῶν τύπων θεωρητικῶς ὑπολογιζομένων. **Ἡ ἐπὶ πλέον διαφορὰ τῶν θερμοτήτων σχηματισμοῦ, χρησιμοποιουμένη διὰ τὴν αὐξησιν τῆς σταθερότητος τοῦ μορίου, θεωρεῖται ὡς μία ἐμπειρικὴ τιμὴ τῆς ἐνεργείας μεσομερείας.** Ἡ ἐνέργεια μεσομερείας τοῦ βενζολίου εἶναι περίπου 39400 cal/Mol. Ὅσον μεγαλύτερος ἀριθμὸς ὄριακῶν, ἀλλὰ ἐνεργειακῶς ἰσοδυνάμων τύπων εἶναι δυνατός, τόσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ ἐνέργεια μεσομερείας καὶ ἡ σταθερότης τοῦ μορίου. Εἰς τὸ βενζόλιον, καὶ γενικῶς εἰς ἐνώσεις μὲ διπλοὺς δεσμούς, προκύπτουν ἐπίσης διὰ μετακινήσεως ἤλεκτρονίων διάφοροι ἄλλοι **ἠλεκτρονιακῶς** ἰσομερεῖς τύποι, οἱ ὁποῖοι ὅμως **δὲν εἶναι ἐνεργειακῶς ἰσοδύναμοι ἢ ἐμφανίζουσι πολικότητα.**



κ.λ.π.

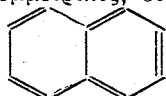
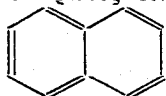
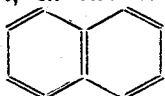


κ.λ.π.



Ἡ συμβολὴ τοιούτων ὄριακῶν διατάξεων εἰς τὴν ἠϋξημένην σταθερότητα τοῦ μορίου θὰ εἶναι μικρά, ἡ δὲ ὑπαρξίς των ἑξ ἴσου προβληματικὴ ἢ βραχύβιος, ὅπως καὶ τῶν ἰσοδυνάμων ὄριακῶν διατάξεων. Εἰδικῶς οἱ πολικοὶ αὐτοὶ ὄριακοὶ τύποι ἐξηγοῦν πολλάκις καλῶς τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις τοῦ μορίου καὶ προσδίδουν εἰς αὐτὰς **ἓνα κρυπτοῦντικὸν χαρακτήρα.** Διὰ περισσοτέρας λεπτομερείας παραπέμπομεν εἰς εἰδικὰ συγγράμματα.

Εἰς τὴν μεσομερῇ κατάστασιν τῆς ναφθαλίνης συμβάλλουν **κυρίως** τρεῖς ὄριακοὶ τύποι, ἐκ τῶν ὁποίων ὁ πρῶτος εἶναι συμμετρικός, οἱ δὲ δύο ἄλλοι

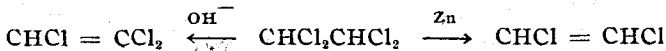
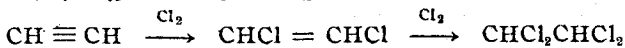


ἔχουν ο-κινουεῖδη σύνταξιν. Ἡ ἐνέργεια μεσομερείας εἶναι μεγαλυτέρα τῆς τοῦ βενζολίου, 72000 cal/Mol, αἱ ἀρωματικαὶ ὅμως ιδιότητες εἶναι ἐξησθενημέναι. Ἡ βρωμίωσις, ἡ ὀξειδωσις κ.λ.π. τῆς ναφθαλίνης γίνονται σχετικῶς εὐκόλως, ἡ δὲ ὑδρογόνωσις πρὸς διϋδροένωσιν συνοδεύεται ἀπὸ ἔκλυσιν θερμότητος, 6—8 kcal/Mol. Ἡ ἐξήγησις εὐρίσκεται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι ἡ ἐνέργεια μεσομερείας τῆς ναφθαλίνης χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν σταθεροποίησιν (ἀδρανοποίησιν) 5 «διπλῶν» δεσμῶν μεταξὺ 3 ὄριακῶν οὐχὶ συμμετρικῶν τύπων, ἔναντι 3 διπλῶν δεσμῶν μεταξὺ δύο συμμετρικῶν τύπων εἰς τὸ βενζόλιον. Διὰ παρομοίους λόγους αἱ ἀρωματικαὶ ιδιότητες τοῦ ἀνθρακενίου, φαινανθρενίου κ.λ.π. εἶναι ἀκόμη περισσότερον ἐξησθενημέναι.

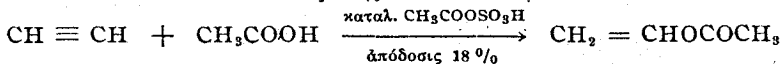
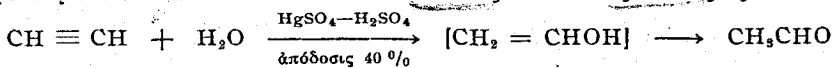
7. Άκετυλένιον

Ἐξ ὄλων τῶν ὑδρογονανθράκων τῶν περιεχόντων τριπλοῦν δεσμόν σημασίαν ἔχει κυρίως τὸ ἀκετυλένιον, τὸ ὁποῖον χρησιμεύει ὡς ἀφετηρία διὰ τὴν παρασκευὴν σπουδαιοτάτων καὶ χρησιμοτάτων προϊόντων. Τὸ ἀκετυλένιον εἶναι μία ἰσχυρῶς ἐνδόθερμος ἔνωση (2 C + H, → C₂H₂, ΔQ = 55 kcal)

CaO + 3C $\xrightarrow{2500^{\circ}-3000^{\circ}}$ CO + CaC₂, CaC₂ + 2H₂O → Ca(OH)₂ + CH≡CH
καὶ δίδει μετὰ μεγάλης εὐκολίας ἀντιδράσεις προσθήκης.

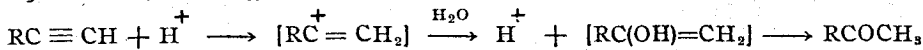


Κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰς ὀλεφίνας τὸ ἀκετυλένιον προσλαμβάνει εὐχερῶς παρουσίᾳ καταλυτῶν τὰ συστατικὰ τοῦ ὕδατος καὶ τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος.

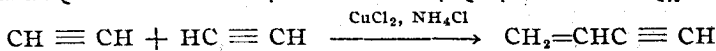


CH ≡ CH + 2CH₃COOH → CH₃CH(OCOCCH₃)₂ (διεστὴρ τῆς αἰθυλιδενογλυκόλης)
Τυπικῶς ἡ ἐφυδάτωσις τοῦ ἀκετυλενίου χωρεῖ ὡς ἡ τῶν ὀλεφινῶν (σελ. 159), διαφέρει ὁμως ταύτης κατὰ τοῦτο, ὅτι ἡ καταλυτικὴ δρασὶς τῶν ἀραιῶν ὀξέων ἐπαυξάνεται διὰ τῆς παρουσίας Hg⁺⁺. Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην σχηματίζεται ἐνδιάμεσος ἔνωσης μεταξὺ ἀκετυλενίου καὶ βασικῶν ἀλάτων τοῦ ὕδραργύρου, ἡ ὁποία δύναται ν' ἀπομονωθῆ. Διὰ τὴν συνεχῆ ἀπορρόφησιν τοῦ ἀκετυλενίου καὶ τὴν ταχεῖαν μετατροπὴν του εἰς ἀκεταλδεϋδην εἶναι ἀναγκαῖον, ὅπως ἡ σχηματιζομένη ἐνδιάμεσος αὕτη ἔνωσης διαλύεται πλήρως εἰς τὸ χρησιμοποιούμενον διαλυτικὸν μέσον, ἄλλως ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ πολὺ βραδέως.

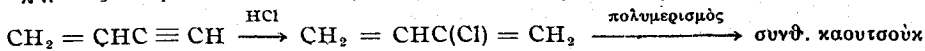
Ἡ καταλυτικὴ ἐφυδάτωσις τῶν μονο- καὶ διαλκκυλιωμένων ἀκετυλενίων ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν κετονῶν καὶ ὄχι ἀλδεϋδῶν.



Παρουσία εἰδικῶν καταλυτῶν τὸ ἀκετυλένιον δύναται νὰ πολυμερισθῆ πρὸς ὑψιμοριακὰ προϊόντα. Διακοπτομένου τοῦ πολυμερισμοῦ κατὰ τὸ ἀρχικὸν στάδιον



σχηματίζεται βινυλακετυλένιον, ἐκ τοῦ ὁποίου λαμβάνεται χλωροπρένιον (σελ. 163)



Ἡ συσώρευσις μεγάλων ποσοτήτων ἐνεργείας ἐντὸς τοῦ μορίου τοῦ ἀκετυλενίου καθιστᾷ αὐτὸ ἀσταθές. Ὑγροποιημένον ἀκετυλένιον ἐκρήγνυται δι' ἀπλῆς κρούσεως. Ἀφ' ἑτέρου τὸ ἀκετυλένιον καὶ τὰ μοναλκκυλιωμένα παράγωγα αὐτοῦ ἔχουν ἀσθενεῖς ὀξίνους ιδιότητες, τὸ δὲ ὑδρογόνον τοῦ τριπλῶς συνδεδεμένου ἀνθρακος ἀντικαθίσταται ὑπὸ μετάλλων :

