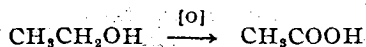


V. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ. ΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ ΚΑΙ ΑΝΥΔΡΙΤΑΙ

A. ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ

1. Όξικόν όξύ CH_3COOH



Εἰς 50 ccπ ὕδατος ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης 500 ccπ προστίθενται βραδέως καὶ ὑπὸ ἀνατάραξιν 33 ccπ (61 gr.) πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος, μετὰ ταῦτα δὲ 35 gr. λειοτριβημένου διχρωμικοῦ νατρίου ἢ καλίου καὶ μερικὰ τεμάχια πορῶδους πορσελλάνης. Τὸ διχρωμικόν ἄλας διαλύεται ὑπὸ ἐκλυσιν θερμοτήτος.

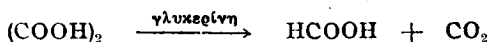
Ἀκολούθως ἡ φιάλη συνδέεται μὲ κάθετον ψυκτῆρα, εἰς τὸ ἄκρον τοῦ ὁποίου ἐφαρμόζεται σταγονομετρικὸν χωνίον τῇ βοήθειᾳ φελλοῦ φέροντος μίαν χαραγὴν (πρὸς ἐξίσωσιν τῆς ἀναπτυσσομένης πίεσεως). Διὰ τοῦ σταγονομετρικοῦ χωνίου ἀφίεται νὰ ἐκρέη στάγδην μίγμα ἐκ 15 ccπ (12 gr.) ἀλκοόλης καὶ 60 ccπ ὕδατος, ὁπότε λαμβάνει χώραν ζωηρὰ ἀντίδρασις, τὸ δὲ περιεχόμενον τῆς φιάλης χρωματίζεται πράσινον λόγῳ τοῦ σχηματισμοῦ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Μετὰ τὸ πέρας τῆς προσθήκης τῆς ὕδατικῆς ἀλκοόλης ἡ φιάλη θερμαίνεται ἐπὶ ὑδρολούτρου ἐπὶ 15 λεπτά, ἀκολούθως συνδέεται μὲ πλάγιον ψυκτῆρα καὶ τὸ περιεχόμενον αὐτῆς ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν διὰ θερμάνσεως ἐπὶ πλέγματος. Συλλέγονται περίπου 80 ccπ ἀποστάγματος, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ ὕδατικὸν διάλυμα ὀξικοῦ ὀξέος περιέχον μικρὰν ποσότητα ἀκεταλδεϋδης. Ἐπειδὴ τὸ ὀξικόν ὀξύ μετὰ τοῦ ὕδατος σχηματίζει ἄζεotropικὸν μίγμα (σελ. 108), δὲν εἶναι δυνατὸν ἐκ τοῦ διαλύματος αὐτοῦ νὰ ληφθῇ δι' ἀποστάξεως ἄνυδρον ὀξικόν ὀξύ. Ὡς ἐκ τούτου τὸ ὀξικόν ὀξύ ἀπομονώνεται ὡς ἄλας μετὰ νατρίου. Πρὸς τοῦτο εἰς τὸ ὕδατικὸν τοῦτο ἀπόσταγμα τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος προστίθεται ὑπὸ θέρμανσιν στερεὸν Na_2CO_3 , μέχρις ἐλαφροῦς ἀлкаλικῆς ἀντιδράσεως (δείκτης φαινολοφθαλεΐνη) καὶ κατόπιν ὀλίγα σταγόνες ὀξικοῦ ὀξέος, μέχρις ὅτου τὸ διάλυμα γίνῃ ἐλαφρῶς ὀξινον. Μετὰ ταῦτα τὸ διάλυμα θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ, διηθεῖται καὶ ἐξατμίζεται ἐντὸς κάψης ἐπὶ ἀτμολούτρου. Τὸ ἀποβληθὲν ὀξικόν νάτριον διηθεῖται ἐν ψυχρῷ καὶ ξηραίνεται εἰς τὸν ἀέρα ἐπὶ πλακὸς ἐκ πορῶδους πορσελλάνης. Τὸ ἀλόμολοιπον ἐξατμίζεται ἐπὶ ἀτμολούτρου, ὁπότε ἀποβάλλεται ἀκόμη μία μικρὰ ποσότης ὀξικοῦ νατρίου.

Τὸ οὕτω ληφθὲν ὀξικόν νάτριον περιέχει χρυσταλλικὸν ὕδωρ (CH_3COONa , 3 H_2O). Ἄνυδρον ὀξικόν νάτριον λαμβάνεται ἐκ τοῦ ἐνύδρου διὰ θερμάνσεως αὐτοῦ ἐπὶ πλέγματος ἐντὸς κάψης ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν. Κατ' ἀρχὰς τὸ ἄλας

τήκεται εις τὸ κρυσταλλικόν του ὕδαρ, συνεχιζομένης δὲ τῆς θερμάνσεως καὶ ἔξατμιζομένου τοῦ ὕδατος μετατρέπεται εἰς στερεὰν κρυσταλλικὴν μάζαν. Τὸ ἄνυδρον ἄλας φυλάσσεται ἐντὸς κλειστῶν δοχείων καὶ χρησιμεύει μεταξὺ ἄλλων διὰ τὴν παρασκευὴν ἀνύδρου ὀξεικοῦ ὀξέος.

Ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης 500 ccm φέρονται 150 gr. ἀνύδρου ὀξεικοῦ νατρίου καὶ ὑπὸ ψῦξιν μὲ πάγον προστίθενται διὰ σταγονομετρικοῦ χωνίου 150 gr. (97,2 ccml) πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος. Ἀκολούθως ἡ φιάλη συνδέεται μὲ πλάγιον ψυκτῆρα καὶ τὸ περιεχόμενον αὐτῆς ἀποσπάξεται διὰ θερμάνσεως ἐπὶ πλέγματος. Τὸ ἀποσταχθὲν ὑγρὸν ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν, συλλέγονται δὲ χωριστὰ τρία κλάσματα ζέοντα εἰς 112°, εἰς 112-117° καὶ εἰς 117-119°. Τὰ κλάσματα αὐτὰ κρυσταλλοῦνται διὰ ψύξεως καὶ διὰ τριβῆς τῶν ὑαλίνων τοιχωμάτων μὲ ῥάβδον. Τὸ μὴ κρυσταλλούμενον ὀξὺ ἀποχωρίζεται δι' ἀποχύσεως. Τὸ ἄνυδρον ὀξεικὸν ὀξὺ εἶναι ὑγροσκοπικὸν καὶ φυλάσσεται ἐντὸς κλειστῶν φιαλῶν.

2. Μυρμηκικὸν ὀξὺ HCOOH

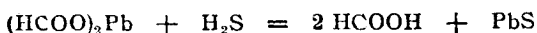


50 ccml (63 gr) ἀνύδρου γλυκερίνης καὶ 40 gr. κοκιοποιημένου κρυσταλλικοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος τίθενται ἐντὸς κλασματῆρος 250 ccml, ὁ ὁποῖος ἀφ' ἑνὸς μὲν συνδέεται μὲ πλάγιον ψυκτῆρα, ἀφ' ἑτέρου δὲ φέρει θερμομέτρον βυθιζόμενον ἐντὸς τοῦ μίγματος. Τὸ περιεχόμενον τοῦ κλασματῆρος θερμαίνεται προσεκτικῶς ἐπὶ πλέγματος οὕτως, ὥστε ἡ θερμοκρασία νὰ κυμαίνεται μεταξὺ 110-120°. Κατὰ τὴν θέρμανσιν ἐκλύεται διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ἀποσπάξεται δὲ ὕδατικὸν διάλυμα μυρμηκικοῦ ὀξέος (σελ. 154). Ὅταν παύσῃ ἡ ἀπόσταξις ἀφίεται νὰ κατέλθῃ ἡ θερμοκρασία τοῦ μίγματος εἰς τοὺς 70-80°, ὁπότε προστίθενται ἄλλα 40 gr. ὀξαλικοῦ ὀξέος καὶ ἡ ἐργασία συνεχίζεται ὡς προηγουμένως. Ἐν ὅλῳ συλλέγονται περίπου 25-30 ccml ἀποστάγματος εἰς διάστημα μιᾶς ὥρας. Τὸ μυρμηκικὸν ὀξὺ σχηματίζει μετὰ τοῦ ὕδατος ἀζετροπικὸν μίγμα καὶ διὰ τοῦτο δὲν δύναται νὰ ἀποχωρισθῇ αὐτοῦ διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως. Ὡς ἐκ τούτου ἀπομώνεται ὑπὸ μορφὴν τοῦ μετὰ μολύβδου ἄλατος αὐτοῦ.

Πρὸς τοῦτο προστίθενται εἰς τὸ ἀπόσταγμα 100 ccml ὕδατος καὶ ἀνθρακικὸς μολύβδος. Τὸ διάλυμα θερμαίνεται ἑλαφρῶς, ὁπότε ἐκλύεται ἀφθονον CO_2 . Μετὰ ταῦτα διηθεῖται καὶ τὸ διάλυμα ἔξατμίζεται εἰς 100°, μέχρις ὅτου ἀρχίσουν ν' ἀναφαίνωνται κρύσταλλοι ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ. Τὸ μετὰ τὴν ψῦξιν ἀποβληθὲν ἄλας διηθεῖται ἐν κενῷ καὶ ξηραίνεται. Ἀπόδοσις 6 gr.

Εἰς τὸ ἐντὸς τοῦ κλασματῆρος ὑπόλειμμα παραμένει σημαντικὴ ποσότης μυρμηκικοῦ ὀξέος ὑπὸ μορφὴν μὴ ὑδρολυθέντος μονομυρμηκικοῦ ἐστέρος τῆς γλυκερίνης.

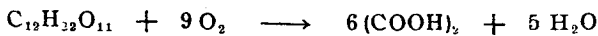
Τὸ ἄνυδρον μυρμηκικὸν ὀξὺ λαμβάνεται διὰ διαβίβασεως ξηροῦ H_2S εἰς κόνιν μυρμηκικοῦ μολύβδου.



Ἀντιδράσεις :

Τὸ μυρμηκικὸν δξὺ ἀνάγει ἀμμωνιακὸν διάλυμα AgNO_3 , φερίγγειον ὑγρὸν καὶ ἀποχρωματίζει διάλυμα ὑπερμαγγανικοῦ καλίου.

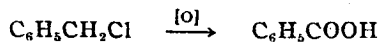
3. Ὄξαλικὸν δξὺ HOOC COOH



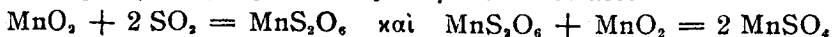
Μίγμα ἐκ 30 gr. καλαμοσακχάρου καὶ 150 ccπ πυκνοῦ νιτρικοῦ δξέος ἐντὸς φιάλης 750 ccπ θερμαίνεται ἐπὶ ὑδρολούτρου ὑπὸ τὴν ἐστίαν. Εὐθὺς ὡς τὸ μίγμα θερμανθῆ τὸ σάκχαρον διαλύεται, λαμβάνει δὲ χώραν ζωηρὰ ἀντίδρασις ὑπὸ ἀθρόαν ἐκλυσιν νιτροδῶν ἀτμῶν. Ἡ φιάλη ἀπομακρύνεται τότε ἐκ τοῦ ὑδρολούτρου καὶ τοποθετεῖται ἐπὶ τεμαχίου ξύλου (ὑπὸ τὴν ἐστίαν). Μετὰ 15 περίπου λεπτά, ὅταν δηλαδὴ ἡ ἀντίδρασις γίνῃ ἡρεμωτέρα, τὸ θερμὸν μίγμα μεταφέρεται ἐντὸς κάψης ἐκ πορσελλάνης, ἡ δὲ φιάλη ἐκπλύνεται μὲ 20 ccπ νιτρικοῦ δξέος, τὰ ὅποια προστίθενται εἰς τὸ περιεχόμενον τῆς κάψης. Τὸ δξινον διάλυμα ἐξατμίζεται ἐπὶ ὑδρολούτρου, μέχρις ὅτου ὁ ὄγκος γίνῃ περίπου 25 ccπ. Ἀκολούθως προστίθενται 50 ccπ ὕδατος καὶ τὸ διάλυμα συμπυκνοῦται ἄλλιν μέχρις 25 ccπ. Τὸ σιροπιῶδες ὑπόλειμμα ψύχεται μὲ παγωμένον ὕδωρ, τὸ δὲ ἀποβαλλόμενον κρυσταλλικὸν ὀξαλικὸν δξὺ ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, 2 H_2O) διηθεῖται καὶ ἀνακρυσταλλώνεται ἀπὸ ὀλίγον θερμὸν ὕδωρ. Ἀπόδοσις 10–11 gr. Σημ. τήξεως 101° . Ἄνυδρον ὀξαλικὸν δξὺ θερμαινόμενον ἀποσυντίθεται.

Κατὰ τὴν ἀνωτέρω δξειδωσιν δύναται νὰ προστεθῆ 0,1 gr. βαναδικὸν ἀμμόνιον, τὸ ὁποῖον δρᾷ ὡς καταλύτης. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὁμοῦς αὐτὴν ἡ θερμοκρασία τοῦ μίγματος δὲν πρέπει νὰ ὑπερβῆ τοὺς $45\text{--}50^\circ$, διότι ἄλλως τὸ νιτρικὸν δξὺ κατακαίει τὸ σάκχαρον πρὸς CO_2 .

4. Βενζοϊκὸν δξὺ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

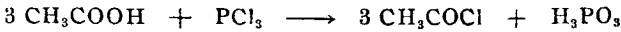


Εἰς σφαιρικὴν φιάλην 500 ccπ φέρονται 200 ccπ διαλύματος 2,5% Na_2CO_3 , 10 gr. ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ 5 ccπ (5,5 gr) βενζυλοχλωριδίου καὶ τὸ μίγμα θερμαίνεται μὲ κάθετον ψυκτῆρα ἐπὶ $1\text{--}1\frac{1}{2}$ ὥραν οὕτως, ὥστε νὰ βράζῃ ἡπίως. Ἡ δξειδωσις ἔχει περατωθῆ, ὅταν τὰ εἰς τὸν ψυκτῆρα συμπυκνούμενα ὑγρά δὲν περιέχουν ἐλαιώδεις σταγόνas ἐκ βενζυλοχλωριδίου. Τὸ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον ἀνάγεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν πρὸς διοξειδίου τοῦ μαγγανίου, τὸ ὁποῖον ἀποβάλλεται ὡς καστανόχρουν ἴζημα. Ἀκολούθως ἡ φιάλη ψύχεται καὶ προστίθεται πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν δξὺ (περίπου 50 ccπ), μέχρις ὅτου τὸ διάλυμα γίνῃ ἰσχυρῶς δξινον, ὅποτε τὸ παραχθὲν βενζοϊκὸν δξὺ ἀποβάλλεται ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν μεμιγμένον μετὰ τοῦ MnO_2 . Διὰ βαθμιαίας προσθήκης διαλύματος 20% Na_2SO_3 τὸ MnO_2 ἀνάγεται καὶ διαλύεται.



παραμένει δὲ λευκὸν ἕζημα ἐκ βενζοϊκοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον ἀφοῦ ψυχθῆ διηθεῖται ἐν κενῷ καὶ πλύνεται καλῶς μὲ ψυχρὸν ὕδωρ. Ἀπόδοσις 4,5 gr. Σημεῖον τήξεως 121°.

5. Ἀκετυλοχλωρίδιον CH_3COCl



Ἐντὸς κλασματῆρος 500 ccм ψυχομένου ἔξωτερικῶς μὲ παγόνερον τίθενται 62 ccм (62,5 gr) ἀνύδρου ὀξικοῦ ὀξέος. Ὁ κλασματῆρ φέρει σταγονομετρικὸν χωνίον καὶ συνδέεται μὲ πλάγιον ψυκτῆρα. Τὸ ἄκρον τοῦ ψυκτῆρος εἶναι συνδεμένον μὲ φιάλην διηθήσεως ἐν κενῷ, ἣ ὁποία φέρει σωλῆνα πλήρη ἀνύδρου CaCl_2 .

Εἰς τὸ ψυχρὸν ὀξικὸν ὀξὺν προστίθενται βραδέως διὰ τοῦ σταγονομετρικοῦ χωνίου 50 gr. PCl_3 . Ὄταν περατωθῆ ἡ προσθήκη τοῦ PCl_3 , ὁ κλασματῆρ θερμαίνεται ἐπὶ ὑδρολούτρου, τοῦ ὁποίου ἡ θερμοκρασία διατηρεῖται εἰς 40—50°. Κατὰ τὴν θέρμανσιν ἐκλύεται ἄφθονον ὑδροχλώριον, ὡς ἐκ τούτου ἡ ἐργασία διεξάγεται ὑπὸ τὴν ἐστίαν. Ὄταν κοπάσῃ ἡ ἐκλυσίς τοῦ HCl καὶ τὸ μίγμα τοῦ κλασματῆρος χωρισθῆ εἰς δύο στοιβάδας, τότε ἐντείνεται ἡ θέρμανσις τοῦ ὑδρολούτρου μέχρι 100°, ὅποτε τὸ ἀκετυλοχλωρίδιον ἀρχίζει ν' ἀποστάξῃ.

Τὸ ἀπόσταγμα ὑποβάλλεται ἐκ νέου εἰς ἀπόσταξιν ἐντὸς ξηρᾶς συσκευῆς. Συλλέγεται τὸ κλάσμα τὸ ζέον μεταξὺ 48°—53°. Ἀπόδοσις 50—60 gr.

Ἵδρόλυσις :

Εἰς 10 ccм ὕδατος προστίθενται 7—8 σταγόνες ἀκετυλοχλωριδίου. Κατὰ τὴν ἀνατάραξιν τὸ ἀκετυλοχλωρίδιον διαλύεται ὑπὸ ἐκλυσιν θερμοτήτος καὶ ὑδρολύεται.

6. Βενζοῦλοχλωρίδιον $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$



Ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης συνδεομένης μὲ κάθετον ψυκτῆρα τίθενται 20 gr. ξηροῦ κονιοποιημένου βενζοϊκοῦ ὀξέος καὶ 15 ccм (25 gr. περίσσεια 30%) θειονυλοχλωριδίου καὶ θερμαίνονται ἐπὶ ζέοντος ἀτμολούτρου ἐπὶ 1 ὥραν. Εἰς τὸ ἄκρον τοῦ ψυκτῆρος τοποθετεῖται σωλῆν πλήρης CaCl_2 πρὸς ἀποκλεισμὸν τῆς ἀτμοσφαιρικῆς ὑγρασίας. Κατὰ τὸ διάστημα τῆς θερμάνσεως τὸ βενζοϊκὸν ὀξὺν διαλύεται, ἐκλύονται δὲ SO_2 καὶ HCl . Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀντίδρασις διεξάγεται ὑπὸ τὴν ἐστίαν.

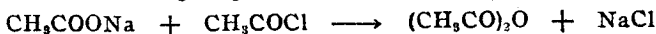
Ἀκολούθως τὸ περιεχόμενον τῆς φιάλης μεταφέρεται ταχέως ἐντὸς κλασματῆρος φέροντος θερμόμετρον καὶ συνδεομένου μὲ πλάγιον ψυκτῆρα. Τὸ ἄκρον τοῦ ψυκτῆρος συνδέεται μὲ φιάλην διηθήσεως ἐν κενῷ, ἣ ὁποία φέρει σωλῆνα πλήρη CaCl_2 . Κατὰ τὴν θέρμανσιν ἐπὶ πλέγματος ἀποστάζει κατ' ἀρχὰς εἰς τοὺς 78—80° μὴ ἀντιδράσαν θειονυλοχλωρίδιον. Ἀποτόμως ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται εἰς τοὺς 194° περίπου, ὅποτε διακόπτεται πρὸς στιγμὴν ἡ θέρμανσις, ἀντικαθίσταται ὁ κοινὸς ψυκτῆρ διὰ ἀεροψυκτῆρος καὶ γίνεται ἀλλαγὴ ὑποδο-

χέως. Συνεχιζομένης τῆς ἀποστάξεως συλλέγεται τὸ μεταξὺ 194—198° ἀποστάζον κλάσμα, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ βενζοϋλοχλωριδίου. Ἀπόδοσις 19 gr. Εἰς τὸν κλασματῆρα παραμένει μικρὰ ποσότης τοῦ ὡς ὑποπροϊόντος σχηματισθέντος κρυσταλλικοῦ βενζοϊκοῦ ἀνυδρίτου.

Ἵδρόλυσις :

Εἰς 10 ccм ὕδατος προστίθενται 5—6 σταγόνες χλωριδίου. Μόνον μετὰ παρέλευσιν ὥρων τινῶν ἀποβάλλονται κρυσταλλοὶ βενζοϊκοῦ δξέος. Ἀλκαλικά διαλύματα ὑδρολύουν τὸ βενζοϋλοχλωρίδιον ταχύτερον.

7. Ὁξικός ἀνυδρίτης (CH₃CO)₂O



Εἰς 21 gr. κονιοποιημένου ἀνύδρου ὀξεικοῦ νατρίου εὑρισκόμενα εἰς κλασματῆρα 100 ccм προστίθενται διὰ σταγονομετρικοῦ χωνίου ὑπὸ ψῦξιν καὶ ἀνατάραξιν 15 ccм (16,5 gr) ἀκετυλοχλωριδίου. Μετὰ ταῦτα ὁ κλασματῆρ πωματίζεται καλῶς, συνδέεται μὲ πλάγιον ἀεροψυκτῆρα καὶ θερμαίνεται ἀπ' εὐθείας διὰ λύχνου Bunsen. Ἡ θέρμανσις γίνεται μετὰ προσοχῆς καὶ καθ' ὄλην τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ κλασματῆρος, διακόπτεται δὲ ὅταν παύσῃ ἡ ἀπόσταξις τοῦ σχηματισθέντος ἀνυδρίτου. Τὸ ἀπόσταγμα ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν. Μεταξὺ 130—135° ἀποστάζει μίγμα ἀνυδρίτου καὶ ὀξεικοῦ δξέος, τὸ ὁποῖον ἀπορρίπτεται. Συλλέγεται τὸ μεταξὺ 135—140° ζέον κλάσμα. Χημικῶς καθαρὸς ἀνυδρίτης ζέει εἰς 138°. Ἀπόδοσις 18 gr.

Ἀντιδράσεις :

Εἰς 3 ccм ὕδατος προστίθεται 1/2 ccм ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου καὶ τὸ μίγμα ἀναδέυεται ἰσχυρῶς. Ὁ ἀνυδρίτης δὲν διαλύεται. Ὅταν ὅμως τὸ μίγμα θερμανθῇ, τότε ὁ ἀνυδρίτης ὑδρολύεται καὶ ἀναμιγνύεται μὲ τὸ ὕδωρ. Ἀλκάλια δρῶν καταλυτικῶς ἐπιταχύνοντα τὴν ὑδρόλυσιν.

8. Χλωρομυρμηκικός βενζυλεστήρ (Καρβοβενζοξυχλωρίδιον)

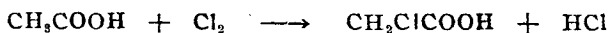


Ἐντὸς φιάλης διηθήσεως ἐν κενῷ φέρονται 240 gr. διαλύματος 20% φωσγενίου εἰς τολουόλιον. Ἡ φιάλη, ἡ ὁποία φέρει εἰς τὸ πλευρικὸν στόμιον σωλῆνα πλήρη CaCl₂, ψύχεται καλῶς μὲ ψυκτικὸν μίγμα (πάγος—NaCl). Ἀκολούθως προστίθενται διὰ μιᾶς 45 ccм (44,5 gr) βενζυλικῆς ἀλκοόλης, ἡ φιάλη πωματίζεται καὶ ἀφίεται κατ' ἀρχὰς ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν εἰς 0°, κατόπιν δὲ ἐπὶ δύο ὥρας εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Μετὰ ταῦτα διαβιβάζεται διὰ τοῦ ὑγροῦ ξηρὸν ρεῦμα διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς περισεείας τοῦ αερίου φωσγενίου, ἀκολούθως δὲ ἀποστάζεται τὸ τολουόλιον ἐν κενῷ ὑπὸ πίεσιν 12-16 mm καὶ εἰς θερμοκρασίαν ὑδρολύτρου μὴ ὑπερβαίνουσαν τοὺς 60°.

Εἰς τὸν κλασματῆρα παραμένον περιῖπου 60 gr. καρβοβενζοξυχλωριδίου τὸ

ὅποιον εἶναι σχετικῶς καθαρὸν καὶ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς ἔχει διὰ περαιτέρω συνθέσεις. Τὸ χημικῶς καθαρὸν χλωριδίου λαμβάνεται δι' ἀποστάξεως ἐν κενῷ. Σημεῖον ζέσεως 103° / 20 mm. Ἀποσταζόμενον εἰς συνήθη πίεσιν ἀποσπντίζεται πρὸς C₆H₅CH₂Cl καὶ CO₂.

9. Χλωροξικὸν ὀξύ CH₂ClCOOH



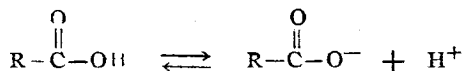
Εἰς μίγμα 150 gr. ὀξικοῦ ὀξέος καὶ 12 gr. ἐρυθροῦ φωσφόρου εὐρισκόμενον ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης συνδεδεμένης μετὰ πλάγιον πρὸς τ' ἄνω κατευθυνόμενον ψυκτῆρα (σχῆμα 47) διαβιβάζεται ξηρὸν χλωρίον ἀέριον, ἐνῶ συγχρόνως ἡ φιάλη θερμαίνεται ἐπὶ ζωηρῶς ζέοντος ὑδρολούτρου. Λαμβάνεται πρόνοια, ὥστε ἡ φιάλη νὰ εὐρίσκεται ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἡλιακῶν ἀκτίνων. Ἡ ταχύτης τῆς χλωριώσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἔντασιν τοῦ προσπίπτοντος ἡλιακοῦ φωτός. Ἡ ἀντίδρασις περατοῦται καὶ ἡ διαβίβασις τοῦ χλωρίου διακόπτεται, ὅταν μικρὸν μέρος τοῦ μίγματος διὰ ψύξεως καὶ τριβῆς μετὰ ὑαλίνην ράβδον στερεοποιεῖται. Συνήθως ἡ διάρκεια τῆς ἀντιδράσεως κυμαίνεται μεταξὺ 24—40 ὥρων.

Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως τὸ μίγμα ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν καὶ συλλέγεται τὸ κλάσμα τὸ ζέον μεταξὺ 150—200°. Τὸ συλλεγὲν ἀπόσταγμα ψύχεται καὶ διὰ τριβῆς μετὰ ὑαλίνην ράβδον κρυσταλλώνεται. Ἡ κρυσταλλικὴ μάζα διηθεῖται ταχέως ἐν κενῷ καὶ συμπιέζεται ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ μετὰ τὴν βοήθειαν σπαθίδος ἐκ πορσελλάνης. Ἡ στερεὰ μάζα μετὰ παρέλευσιν ὀλίγης ὥρας ὑγροποιεῖται ἐκ νέου καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ διήθησις πρέπει νὰ γίνῃ ταχέως. Τὸ ἀλόμολιπον ὑποβάλλεται ἐκ νέου εἰς ἀπόσταξιν, ὅποτε συλλέγεται τὸ μεταξὺ 170—200° ζέον κλάσμα, τὸ ὅποιον ψυχόμενον κρυσταλλοῦται καὶ διηθεῖται.

Τὸ ληφθὲν χλωροξικὸν ὀξύ ὑποβάλλεται ἐκ νέου εἰς ἀπόσταξιν καὶ συλλέγεται τὸ κλάσμα τὸ ζέον εἰς 186°. Σημ. τήξεως 63°. Ἀπόδοσις 80—125 gr.

B. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Ἡ πλέον χαρακτηριστικὴ ιδιότης τῶν ὀργανικῶν ὀξέων εἶναι ὁ ἰονισμὸς αὐτῶν :



καὶ ὁ σχηματισμὸς ἀλάτων, τὰ ὅποια εἶναι στερεὰ κρυσταλλικὰ σώματα, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ.

Ἡ ὀξίνος αὕτη ιδιότης τῶν καρβονικῶν ὀξέων ὀφείλεται εἰς τὴν ὑπαρξιν ὑδροξυλίου συνδεδεμένου μετὰ ἄνθρακα περιέχοντα διπλοῦν δεσμόν. Ὡς ἐκ τούτου κοινὰ ἀλκοόλαι δὲν δεικνύουν τὰς τυπικὰς ιδιότητας τῶν ὀξέων.

Τὰ ὀργανικὰ ὀξέα εἶναι ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύται. Τὰ εἰς μικρὰν συγκέντρωσιν εὐρισκόμενα ἰόντα δὲν ἐξασκοῦν ἐπ' ἀλλήλων ἀξιδιολογόν τινα ἐπίδρασιν (π.χ.

ήλεκτροστατικήν δράσιν), ή δέ χημική ίσορροπία τής διαστάσεως ύπακούει εις τόν νόμον τής δράσεως τών μαζών.

$$K_A = \frac{C_{H^+} \times C_{RCOO^-}}{C_{RCOOH}}$$

Αί συγκεντρώσεις του άνιόντος, του κατιόντος και τών άδιαστάτων μορίων τών όξέων δύναται νά εύρεθούν επί τή βάσει του βαθμού διαστάσεως α , ό όποιος ώς γνωστόν προσδιορίζεται τή βοηθεία τής ήλεκτρικής άγωγιμότητος

$$\text{βαθμός διαστάσεως } \alpha = \frac{\text{άριθ. διύσταμένων μορίων}}{\text{άριθ. μη διύσταμένων μορίων}} = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

Έάν ή όλική συγκέντρωσις του όξέος είναι C , τότε ή συγκέντρωσις τών H^+ και του άνιόντος είναι $C\alpha$, τών δέ μη διύσταμένων μορίων του όξέος $C(1-\alpha)$. Είς τήν περίπτωσιν λοιπόν άσθενών ήλεκτρολυτών ή σταθερά τής διαστάσεως του όξέος K_A δίδεται ύπό τής σχέσεως:

$$K_A = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda)} C$$

Μεγάλη σχετικώς τιμή τής σταθεράς K_A άντιστοιχεί εις μεγάλην συγκέντρωσιν H^+ ήτοι εις ισχυρά όξέα.

Έπί τή βάσει τής σχέσεως ταύτης δύναται νά ύπολογισθῆ εύκόλως ή εις κάθε όλικήν συγκέντρωσιν C του όξέος άντιστοιχοῦσα συγκέντρωσις H^+ . Προκειμένου περι άσθενών ήλεκτρολυτών (π.χ. $K_A = 10^{-4} - 10^{-5}$) τό α δύναται ν' άπαλειφθῆ έκ του παρονομαστοῦ τής άνωτέρω σχέσεως ώς πολύ μικρόν έναντι τής μονάδος, όποτε ή σχέσις αύτη γίνεται

$$K_A = \alpha^2 C$$

Άφ' έτέρου, ή συγκέντρωσις H^+ εις τούς άσθενείς αυτούς ήλεκτρολύτας (α μικρόν) είναι

$$C_{H^+} = \sqrt{CK_A}$$

ή ώς άνωτέρω έλέχθη

$$C_{H^+} = \alpha C = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} C$$

Ό προσδιορισμός του C_{H^+} δύναται νά γίνη έπίσης δια μετρήσεως τής ταχύτητος μιās αντιδράσεως καταλυομένης ύπό H^+ (σελ. 64), άκριβέστερον όμως, και συνθηδέστερον δια μετρήσεως τής ήλεκτρογεωγικής δυνάμεως.

Ός γνωστόν, ή συγκέντρωσις τών H^+ έκφράζεται δια τής λογαριθμικής κλίμακος του Sörensen (P_H , έκ του άρχικοῦ γράμματος τών λέξεων puissance, power, potenz, αί όποια σημαίνουν όλαι δύναμιν, έκθέτην):

$$P_H = -\log C_{H^+}$$

Έάν π.χ. $C_{H^+} = 5 \times 10^{-7}$ τότε $\log C_{H^+} = -6,3$ και $P_H = 6,3$.

$P_H=7$ σημαίνει ούδετέραν αντίδρασιν, καθ' ότι άντιστοιχεί εις $C_{H^+}=1 \times 10^{-7}$, εις συγκέντρωσιν δηλαδή H^+ διδομένην ύπό καθαροῦ ύδατος (25°), δια τó όποιον ώς γνωστόν ισχύει ή σχέσις:

$$\frac{C_{H^+} \times C_{OH^-}}{C_{H_2O}} = K_A \quad \text{και} \quad C_{H^+} \times C_{OH^-} = K_w$$

Ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὕδατος, λόγῳ τοῦ ἐλαχίστου ἰονισμοῦ, παραμένει πρακτικῶς σταθερά. Ὡς ἐκ τούτου ἡ σταθερὰ αὐτοῦ συγκέντρωσις περιλαμβάνεται εἰς τὴν τιμὴν τῆς σταθερᾶς K . Τὸ σταθερὸν γινόμενον ἰόντων τοῦ ὕδατος, δηλαδὴ τὸ K_w , ἔχει τὴν τιμὴν 1×10^{-14} (25°).

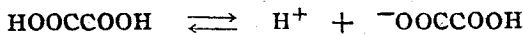
Π Ι Ν Α Κ 24.

K_A ΜΟΝΟΚΑΡΒΟΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ εἰς 25°C .

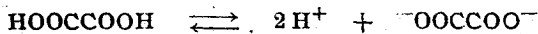
HCOOH	$21 \cdot 10^{-5}$	CH ₃ CHClCOOH	$160 \cdot 10^{-5}$
CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH ₂ ClCH ₂ COOH	$8,4 \cdot 10^{-5}$
CH ₃ CH ₂ COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$	p-BrC ₆ H ₄ COOH	$9,3 \cdot 10^{-5}$
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	$1,5 \cdot 10^{-5}$	o-BrC ₆ H ₄ COOH	$150 \cdot 10^{-5}$
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	$1,1 \cdot 10^{-5}$	p-NO ₂ C ₆ H ₄ COOH	$40 \cdot 10^{-5}$
C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	$5,6 \cdot 10^{-5}$	o-NO ₂ C ₆ H ₄ COOH	$620 \cdot 10^{-5}$
C ₆ H ₅ COOH	$6,8 \cdot 10^{-5}$	p-HOC ₆ H ₄ COOH	$2,9 \cdot 10^{-5}$
CH ₂ ClCOOH	$150 \cdot 10^{-5}$	o-HOC ₆ H ₄ COOH	$100 \cdot 10^{-5}$
CHCl ₂ COOH	$5100 \cdot 10^{-5}$	CH ₃ CHOHCOOH	$15 \cdot 10^{-5}$
CCl ₃ COOH	$20000 \cdot 10^{-5}$	H ₂ CO ₃ → HCO ₃ ⁻ + H ⁺	$1 \cdot 10^{-7}$

Ἐκ τοῦ πίνακος ἐμφαίνεται, ὅτι τὸ μυρμηκικὸν δξὺ εἶναι τὸ ἰσχυρότερον ὄλων τῶν ἄλλων ὀξέων. Εἰσαγωγή ἀλογόνου, ὡς καὶ ἄλλων ἠλεκτραρρητικῶν στοιχείων ἢ ριζῶν (Br, CN, OH, C₆H₅, κλπ.) εἰς θέσιν α ἐπαυξάνει τὴν διάστασιν, ἐνῶ ἀντικατάστασις εἰς θέσιν β δὲν ἔχει ἀξιόλογόν τινα ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ ἰονισμοῦ τοῦ καρβοξυλίου. Δι' εἰσαγωγῆς δευτέρου καὶ τρίτου ἀλογόνου εἰς θέσιν α ὁ ἰονισμὸς ἐπαυξάνεται τόσον πολὺ, ὥστε π.χ. τὸ τριχλωροξικὸν δξὺ εἶναι ἕξ ἴσου ἰσχυρόν, ὡς τὰ ἀνόργανα ὀξέα HCl, H₂SO₄, κλπ. Ἀναλόγως ἀντικατάστασις πυρηνικοῦ ὑδρογόνου διὰ OH, Cl, Br ἢ NO₂ συνεπάγεται αὔξησιν τῆς ἰσχύος τοῦ ἀρωματικοῦ ὀξέος, ἐφ' ὅσον ἡ ἀντικατάστασις γίνεται εἰς θέσιν ο— καὶ οὐχὶ εἰς θέσιν m— ἢ p—.

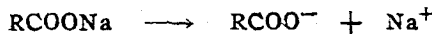
Εἰς τὴν περιπτώσιν πολυβασικῶν ὀξέων ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς K_A εἰς διάφορους συγκεντρώσεις κυμαίνεται μεταξὺ πολὺ εὐρέων ὁρίων. Ἡ τιμὴ K_A π.χ. τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος εἰς συγκεντρώσεις 10^{-2} ἕως 10^{-4} εἶναι κατὰ μέσον ὄρον 3×10^{-4} , ἐνῶ εἰς συγκεντρώσεις 1 ἕως 10^{-2} περίπου 2×10^{-3} . Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι εἰς πυκνὰ διαλύματα τὸ ὀξαλικὸν δξὺ ἀποδίδει μόνον ἓν H⁺,



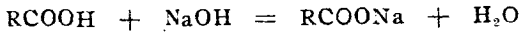
ἐνῶ εἰς ἀραιὰ διαλύματα διίστανται ἀμφότερα τὰ καρβοξύλια



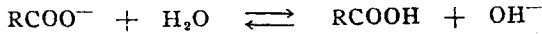
Ὡς ἀντιῶτερῳ ἐλέχθη, τὰ μονοκαρβονικὰ ὀξέα εἶναι ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύται. Τὰ ἄλατα ὁμῶς αὐτῶν διίστανται τελείως εἰς ἰόντα. Κατὰ τὴν διάλυσιν ἐντὸς ὕδατος τῶν μετ' ἰσχυρῶν ἀλκαλίων ἁλάτων



τὰ σχηματιζόμενα ἀνιόντια RCOO⁻ δεσμεύουν μέρος τῶν εἰς τὸ ὕδρω εὕρισκομένων H⁺ (σελ. 176) καὶ σχηματίζουν μὴ διϊστάμενα μόρια RCOOH (ἀσθενῆ ὀξέα) οὕτως, ὥστε τὸ διάλυμα δεικνύει παρὰ τὴν στοιχειομετρικὴν ἀναλογίαν



άλκαλικήν αντίδρασιν :



Τὸ φαινόμενον, κατὰ τὸ ὁποῖον ὕδατικὸν διάλυμα ἄλατος ἔχει ἀλκαλικήν ἢ ὀξινὸν ἀντίδρασιν καλεῖται *ὕδρολύσις*, ἐμφανίζεται δὲ εἰς τὰ ἄλατα ἀσθενῶν ὀξέων ἢ βάσεων.

Ἐφαρμόζοντες τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν εἰς τὸ φαινόμενον τοῦτο τῆς ὑδρολύσεως ἔχομεν δύο καταστάσεις ἰσορροπίας ἀφ' ἑνὸς μὲν

$$C_{\text{H}^+} \times C_{\text{OH}^-} = K_v = \text{σταθερὸν}$$

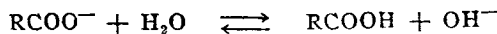
ἀφ' ἑτέρου δὲ

$$\frac{C_{\text{H}^+} \times C_{\text{RCOO}^-}}{C_{\text{RCOOH}}} = K_A$$

Ἐπειδὴ τὸ ποσὸν C_{H^+} πρέπει νὰ ἔχη τὴν αὐτὴν τιμὴν εἰς ἀμφοτέρας τὰς ἐξισώσεις, λαμβάνομεν τὴν ἀκόλουθον σχέσιν, ἡ ὁποία παρήχθη ἀπὸ τὸν συνδυασμὸν τῶν δύο ἄνω ἐξισώσεων :

$$\frac{C_{\text{RCOOH}} \times C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{RCOO}^-}} = \frac{K_v}{K_A}$$

Ἡ τελευταία αὕτη σχέσις ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας τῆς ἄνω ἐκτεθείσης χημικῆς ἐξισώσεως τῆς ὑδρολύσεως :



Ἐπειδὴ $C_{\text{OH}^-} = C_{\text{RCOOH}}$

τότε τὸ C_{OH^-} ὑπολογίζεται ὡς ἐξῆς: $C_{\text{OH}^-} = \sqrt{\frac{K_v \times C_{\text{RCOO}^-}}{K_A}}$

Διὰ κανονικὸν π.χ. διάλυμα CH_3COONa εἰς 25° ἔχομεν

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{\frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}}}$$

ἦτοι $C_{\text{OH}^-} = 2,3 \times 10^{-5}$ καὶ $C_{\text{H}^+} = 4,3 \times 10^{-10}$

Τὸ διάλυμα τοῦτο ἔχει $P_{\text{H}} = 9,4$, εἶναι δηλαδὴ ἑλαφρῶς ἀλκαλικόν. Παρόμοιοι ὑπολογισμοὶ δύνανται νὰ γίνουν προκειμένου περὶ τοῦ P_{H} τοῦ διαλύματος τῶν ἀλάτων ἰσχυρῶν ὀξέων μὲ ἀσθενεῖς βάσεις. Διὰ τοὺς ἀνωτέρω λόγους κατὰ τὸν ὀγκομετρικὸν προσδιορισμὸν ὀργανικῶν ὀξέων πρέπει νὰ χρησιμοποιῶνται ὡς δεῖκται οὐσίαι, αἱ ὁποῖαι ἀλλάζουν χρῶμα εἰς ἑλαφρῶς ἀλκαλικὸν περιβάλλον, π.χ. εἰς $P_{\text{H}} = 9$ (φαινολοφθαλεΐνη).

Τὰ ὀργανικὰ ὀξέα παραλαμβάνονται ἐκ τῶν ἀλάτων αὐτῶν διὰ προσθήκης ἰσχυρῶν ἀνοργάνων ὀξέων :

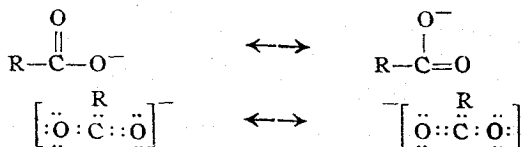


Ἐὰν τὸ ἐλεύθερον ὄξυ εἶναι στερεὸν καὶ δυσδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ ἀποχωρίζεται διὰ διηθήσεως, ἐὰν δὲ ὑγρὸν δι' ἐκχυλίσεως. Τὰ εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ ὑγρά ὀξέα σχηματίζουν συνήθως μετ' αὐτοῦ ἄζεοτροπικὰ μίγματα (σελ. 108).

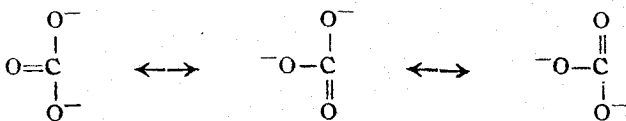
Τὰ ὀξέα καὶ τὰ ἄλατα αὐτῶν, ἐν ἀντιθέσει μὲ τὰς ἀλδεύδας καὶ κετόνας, ἂν

καὶ περιέχουν καρβονύλιον, δὲν δίδουν ἀντιδράσεις προσθήκης, δηλαδή δὲν ὑδρογονοῦνται, δὲν προσλαμβάνουν ἀντιδραστήριον Grignard κλπ.

Ἡ ἀδράνεια αὕτη τοῦ ὀξέος ὑπὸ μορφὴν ἰόντος ἢ ἀλατος ὀφείλεται συμφῶνως πρὸς τὴν θεωρίαν περὶ μεσομερείας (σελ. 167) εἰς τὸ γεγονός, ὅτι τοῦτο περιέχει ἓνα δεσμὸν ὃ ὁποῖος δὲν εἶναι οὔτε ἀπλοῦς, οὔτε διπλοῦς, ἀλλὰ ἔχει τὰς ιδιότητες ἀμφοτέρων. Τὸ ἰὸν τοῦ ὀξέος εἰς τὴν πραγματικότητα ἀποτελεῖ μίαν ἐνδιάμεσον κατάστασιν μεταξύ τῶν δύο μεσομερῶν τύπων :

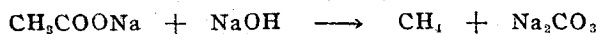


μὲ ἀποτέλεσμα τὴν οὐσιώδη μείωσιν τῆς δραστικότητος τῶν ὀξέων εἰς ἀντιδράσεις συνεπαγομένης προσθήκην εἰς τὸ καρβονύλιον. Περισσότερον ἀδρανές, καὶ ὡς ἐκ τούτου πλέον σταθερὸν, εἶναι τὸ ἰὸν CO_3^{--} , τὸ ὁποῖον ἔχει τρεῖς δυνατὰς μεσομερεῖς μορφάς.

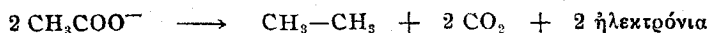


Εἶναι φανερόν ὅτι οἱ ἑστέρες $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$ δὲν δύνανται νὰ δώσουν μεσομερεῖς μορφάς καὶ συμπεριφέρονται ὡς ἐκ τούτου ὡς τυπικὰ καρβονυλικὰ σώματα.

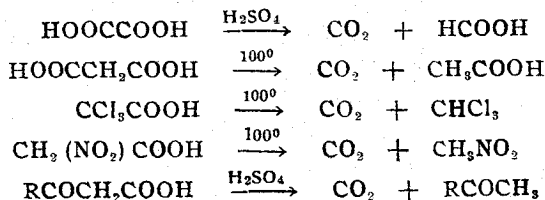
Ὁ δεσμὸς $\text{>C}-\text{COOH}$ εἶναι γενικῶς σταθερός. Ἀπόσπασις CO_2 λαμβάνει χώραν διὰ συντήξεως



ἢ διὰ ἠλεκτρολύσεως τῶν ἀλάτων, ὅποτε εἰς τὴν ἀνοδὸν λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις



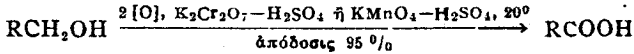
Εἰς ὀξέα τινὰ εἰδικῆς συντάξεως ἡ ἀπόσπασις τοῦ CO_2 γίνεται δι' ἀπλῆς θερμάνσεως :



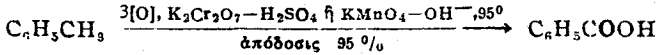
1. Παρασκευὴ ὀξέων.

Πολλὰ ὀργανικὰ ὀξέα ἀπαντοῦν εἰς τὰ ζῶϊκά καὶ τὰ φυτικὰ κύτταρα, κυ-

ρίως ὑπὸ μορφὴν ἐστέρων. Μία γενικὴ μέθοδος συνθετικῆς παρασκευῆς ἀλειφατικῶν ὀξέων, συνίσταται εἰς ὀξειδῶσιν πρωτοταγῶν ἀλκοολῶν ἢ ἀλδεϋδῶν,



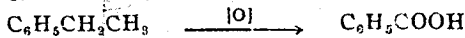
τῶν δὲ ἀρωματικῶν εἰς ὀξειδῶσιν τῶν ὁμολόγων τοῦ βενζολίου



Ἡ ὀξειδῶσις τῆς πλευρικῆς ἀλύσου διευκολύνεται διὰ χρησιμοποίησεως ὡς ἀρχικῆς οὐσίας ἀντὶ ὑδρογονάνθρακος ἀλογονοπαραγώγου τοῦ τύπου $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$. Εἰς τὸ ἀλκαλικὸν διάλυμα τὸ χλωρίδιον ὑδρολύεται πρὸς ἀλκοόλην, ἡ ὁποία ἀκολουθῶς ὀξειδοῦται ταχέως.

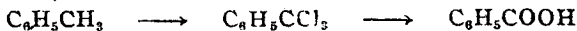
Διπρωτοταγεῖς ἀλκοόλαι δι' ὀξειδώσεως δίδουν δικαρβονικὰ ὀξέα. Ὡς ἐνδιάμεσα προϊόντα τῆς ὀξειδώσεως σχηματίζονται ἀλδεϋδαί. Ἀναλόγως ο, m- ἢ p-ξυλόλιον ὀξειδοῦται πρὸς τὰ ἀντίστοιχα ο-, m- ἢ p-δικαρβονικὰ ὀξέα.

Κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων προσβάλλονται κατ' ἀρχὰς τὰ ὑδρογόνα τοῦ ἀνθρακος τοῦ ἠνωμένου ἀπ' εὐθείας μετὰ τὸν πυρῆνα. Ὡς ἐκ τούτου ὁσονδήποτε καὶ ἂν εἶναι τὸ μῆκος τῆς πλευρικῆς ἀλύσου σχηματίζεται πάντοτε βενζολοκαρβονικὸν ὀξὺ

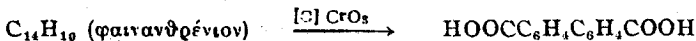
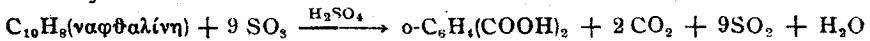


ἐνῶ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ὑπὸ τὰς ἄνω συνθήκας δὲν ὑπόκειται εἰς ὀξειδῶσιν.

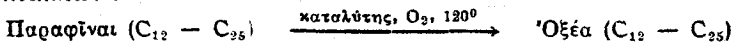
Ἡ παρασκευὴ τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα γίνεται συνήθως διὰ χλωρίωσης τῆς πλευρικῆς ἀλύσου καὶ ὑδρολύσεως τοῦ τριχλωροπαραγώγου (σελ. 131).



Ἡ ὀξειδῶσις συμπεπυκνωμένων πολυπυρηνικῶν ὑδρογονανθράκων (σελ. 168), ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀποικοδόμησιν ἑνὸς πυρῆνος καὶ σχηματισμὸν δικαρβονικῶν ὀξέων :



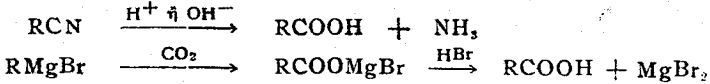
Ἐκ τῶν κεκορεσμένων ἀλειφατικῶν ὑδρογονανθράκων μόνον οἱ τριτοταγεῖς τοιοῦτοι, π.χ. $(\text{R})_3\text{CH}$, προσβάλλονται ὑπὸ χημικῶν ὀξειδωτικῶν μέσων σχηματιζομένων κυρίως $(\text{R})_2\text{COH}$. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη δὲν ἔχει πρακτικὸν ἐνδιαφέρον. Ἡ ὀξειδῶσις ὁμοῦς ὀρυκτελαίων ὑψηλοῦ σημείου ζέσεως πρὸς μίγματα ἀνωτέρων καρβονικῶν ὀξέων παρομοίων πρὸς τὰ εἰς τὰ λίπη ἢ ἔλαια περιεχόμενα ἀποτελεῖ πρόβλημα σημαντικῆς πρακτικῆς σημασίας. Ἡ ὀξειδῶσις ἐπιτελεῖται δι' ὀξυγόνου παρουσίᾳ καταλυτῶν, π.χ. ἀλάτων τοῦ στεατικοῦ ἢ παλμιτικοῦ ὀξέος μετὰ χαλκοῦ, σιδήρου ἢ μαγγανίου, τὰ ὁποῖα διαλύονται ἐντὸς τῶν ὀρυκτελαίων :



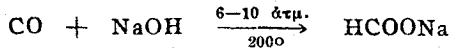
Ἡ ταχύτης τῆς καταλυομένης ταύτης ἀντιδράσεως εἶναι πέραν μιᾶς ὄρισμένης τιμῆς ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως τοῦ καταλύτου. Μετὰ ἄλλους λόγους πρόκειται περὶ ἀλυσιδωτῆς ἀντιδράσεως (σελ. 69), ἡ ὁποία πρακτικῶς ἀρχίζει διὰ τῆς

ἐπιδράσεως τοῦ καταλύτου. Ἡ ὀξειδωσις τῶν ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων ἐξετέθη εἰς προηγούμενον κεφάλαιον.

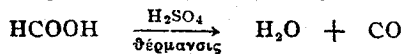
Ἡ παρασκευὴ ὀξέων εἰς ἐργαστηριακὴν κλίμακα γίνεται συνήθως δι' ὑδρολύσεως τῶν ἀντιστοιχῶν νιτριλίων ἢ δι' ἐπιδράσεως CO₂ ἐπὶ ἀντιδραστηρίων Grignard (ιδεὲ κατωτέρω).



Εἰδικῶς τὸ μυρμηκικὸν ὀξύ παρασκευάζεται ὡς ἑξῆς :



Κατὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ ἄλατος μετὰ τὴν ὑπολογισθεῖσαν ποσότητα H₂SO₄ ἀποστάζει ἐλεύθερον ὀξύ. Περίσσεια ὅμως H₂SO₄ ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα διάσπασιν,

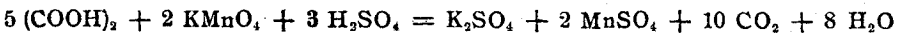


οὕτω δὲ ἐξηγοῦνται αἱ γνωσταὶ ἀναγωγικαὶ ιδιότητες τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος.

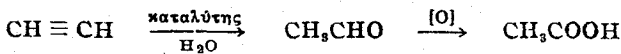
Διὰ θερμάνσεως τοῦ μυρμηκικοῦ νατρίου σχηματίζεται ὀξαλικὸν νάτριον,



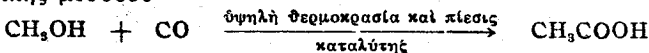
ἐκ τοῦ ὁποίου τῇ προσθήκῃ τῆς ἀναγκαίας ποσότητος H₂SO₄ λαμβάνεται ἐλεύθερον ὀξαλικὸν ὀξύ. Περίσσεια H₂SO₄ ἐπιφέρει ἐπίσης διάσπασιν τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος πρὸς CO₂, CO καὶ H₂O (παράβαλε ἀνωτέρω). Οὕτω ἐξηγοῦνται ἐπίσης αἱ ἀναγωγικαὶ ιδιότητες τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος, αἱ ὁποῖαι εὐρίσκουν ἐφαρμογὴν εἰς τὴν ὀγκομετρίαν.



Αἱ μεγάλαι ποσότητες ὀξικοῦ ὀξέος, τῶν ὁποίων ἔχει ἀνάγκη ἡ βιομηχανία, παρασκευάζονται κυρίως εἴτε ἐκ τοῦ ἀκετυλενίου (σελ. 169).

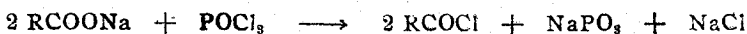
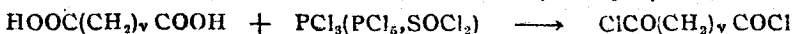
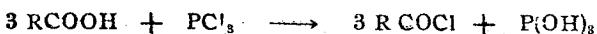


εἴτε δι' εἰδικῆς μεθόδου



2. Χλωρίδια

Πολλοὶ μέθοδοι ἀντικαταστάσεως ἀλκοολικοῦ ὑδροξυλίου δι' ἀλογόνου εὐρίσκουν ἐφαρμογὴν ἐπίσης καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὀργανικῶν ὀξέων :



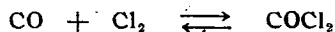
Ἐὰν ἡ ἀντίδρασις εἶναι ὀρμητικὴ προστίθενται ἀδρανῆ διαλυτικὰ μέσα (βενζόλιον, αἰθέρ κλπ.) πρὸς ἀραιώσεις. Κατ' ἀνάλογον τρόπον δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν τὰ ἀκυλοβρωμίδια.

Τὰ άκυλοχλωρίδια, ιδίως τὰ ύγρά, διασπώνται τόσον εύκόλως ύπό τοϋ ύδατος (άτμίζουσι ήδη εις τόν άέρα), ώστε είναι άδύνατος ό άποχωρισμός αυτών εκ τών άνοργάνων προϊόντων τής αντίδράσεως δι' εκπλύσεως μεθ' ύδατος. 'Ως εκ τούτου ή άπομόνωσις και ό καθαρισμός αυτών γίνεται δι' άποστάξεως.

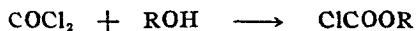
'Η εκλογή τοϋ καταλλήλου άνοργάνου άλογονωτικοϋ μέσου έξαρτάται κυρίως εκ τοϋ σημείου ζέσεως τοϋ σχηματιζόμενου άκυλοχλωριδίου. Εις τήν περίπτωσιν τοϋ δεξικου δξέος χρησιμοποιείται PCl_3 , διότι τό άκετυλοχλωρίδιον ώς έχον χαμηλόν σημείον ζέσεως άποχωρίζεται εύκόλως εκ τοϋ φωσφορώδους δξέος δι' άποστάξεως. 'Εν τούτοις και ύπό τās συνθήκας αυτās δέν είναι δυνατόν γά άποφενχθή τελείως μία παραπλεύρως χωρούσα αντίδρασις, ή επίδρασις δηλαδή τοϋ φωσφορώδους δξέος επί τοϋ άκετυλοχλωριδίου ή και τοϋ PCl_3 , ώς μαρτυρεί ή εκλυσις HCl κατά τήν διάρκειαν τής παρασκευής τοϋ άκετυλοχλωριδίου.

Εις τήν περίπτωσιν τοϋ βενζοϊκου δξέος χρησιμοποιείται PCl_5 , διότι τό σχηματιζόμενον $POCl_3$ (σημ. ζέσεως $105,5^\circ$) άπομακρύνεται τελείως δι' άποστάξεως και άποχωρίζεται τοϋ βενζοϋλοχλωριδίου (σημ. ζέσεως 197°). Χρησιμοποίησις PCl_3 δέν θά έδιδε καλά άποτελέσματα, καθότι ή άπόσπαιξις τοϋ βενζοϋλοχλωριδίου γίνεται εις θερμοκρασίαν κατά τήν όποίαν άρχίζει ή άποσύνθεσις τοϋ H_3PO_3 .

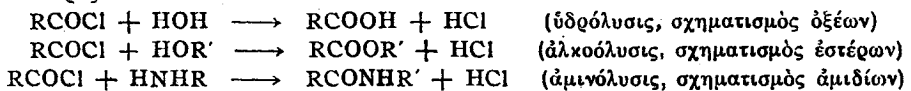
Τό θειονυλοχλωρίδιον, προστιθέμενον συνήθως έν περισσειρά, άποτελεί έν εύχρηστον μέσον χλωρίωσεως εις τās περιπτώσεις εκείνας, κατά τās όποιας, τό σημείον ζέσεως τοϋ άκυλοχλωριδίου είναι πολύ ύψηλότερον ή πολύ χαμηλότερον τοϋ θειονυλοχλωριδίου. Τά δικαυβονικά κλπ. δξέα σχηματίζουν ύπό τās άνωτέρω συνθήκας δι- κλπ. άκυλοχλωρίδια. Εις ταϋτα συγκαταλέγεται και τό φωσγένιον



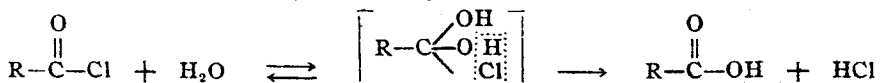
'Εκ τοϋ φωσγενίου δι' επίδράσεως ίσομοριακής ποσότητος άλκοόλης εις 0° λαμβάνονται μονοχλωρίδια, *οί χλωρομυρμηκικοί έστερες* :



Γενικώς τὰ άκυλοχλωρίδια είναι πολύ δραστικώτερα τών άκλυαλογονιδίων, άκόμη και τοϋ CH_3J , τό άλογόνον δέ αυτών αντικαθίσταται εύκόλως ύπό άλλων διζών :



'Η εύκολία μετά τής όποίας αντικαθίσταται τό άλογόνον δέν σημαίνει, ότι τοϋτο είναι χαλαρως ήνωμένον μετά τοϋ άνθρακος. 'Η ταχεία αντικατάστασις όφείλεται εις τό γεγονός, ότι τὰ αντιδραστήρια H_2O , HOR' , H_2NR προστίθενται εις τόν διπλοϋν δεσμόν τοϋ καρβονυλίου



τό σχηματιζόμενον δέ προϊόν διασπάται ύπό έλευθέρωσιν HCl . Και εις τήν περίπτωσιν, κατά τήν όποίαν ή προσθήκη τοϋ ύδατος άποτελεί άμφίδρομον

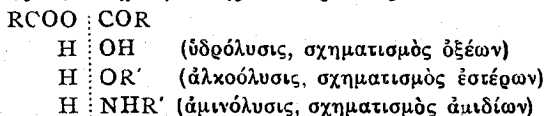
ἀντιδρασιν, τῆς ὁποίας ἡ κατάστασις ἰσορροπίας δὲν εὐνοεῖ τὸν σχηματισμὸν τοῦ προϊόντος προσθήκης, ἀκόμη καὶ τότε ἢ μὴ ἀντιστρεπτὴ ἀποσύνθεσις τοῦ ἐνδιαμέσου προϊόντος διαταράσσει συνεχῶς τὴν ἰσορροπίαν ἐπιφέρουσα οὕτω τελείαν διάσπασιν τοῦ ἀκυλοχλωριδίου.

3. Ἀνυδρίται

Ἡ συνθεστέρα ἐργαστηριακὴ μέθοδος παρασκευῆς ἀνυδριτῶν συνίσταται εἰς ἀλληλεπίδρασιν ἀκυλοχλωριδίων καὶ ἀλάτων τῶν ὀξέων :

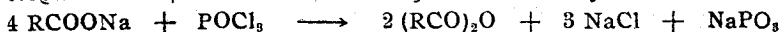


Οἱ ἀνυδρίται ἀντιδρῶν μὲ ὕδωρ, ἀλκοόλας καὶ ἀμίνας κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον, ὅπως τὰ ἀντίστοιχα ἀκυλοχλωρίδια, ἀλλὰ μὲ ἡλαττωμένην ταχύτητα. Οὕτω ὀξικὸς ἀνυδρίτης ὑδρολύεται ἐντὸς ὀλίγων λεπτῶν ὑπὸ ζέοντος ὕδατος ἄνευ χρησιμοποίησεως καταλύτου. Προσθήκη ἀλκαλικῶν οὐσιῶν ἐπιταχύνει δι' εὐνοήτους λόγους σημαντικῶς τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως.

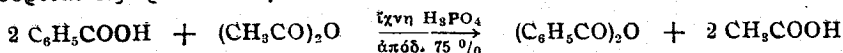


Οἱ ἀνυδρίται τῶν ἀλειφατικῶν κατωτέρων ὀξέων εἶναι ὑγρὰ χαρακτηριστικῆς ἐντόνου ὀσμῆς, διαλύονται μόνον εἰς ὀργανικὰ διαλυτικὰ μέσα καὶ ζέουν ὑψηλότερον τῶν ἀντιστοιχῶν ὀξέων. Οἱ ἀνυδρίται τῶν ἀνωτέρων ὀξέων, πρέπει νὰ ἀποστάζωνται ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν, διότι ἀποσυντίθενται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου ζέσεως ὑπὸ πίεσιν 760 mm.

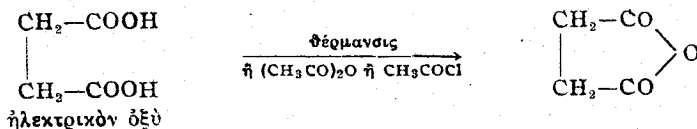
Ἡ παρασκευὴ τῶν ἀνυδριτῶν δύναται νὰ ἀπλοποιηθῇ χρησιμοποιουμένων ὡς ἀντιδρῶντων σωμάτων ἀλάτων τῶν ὀξέων καὶ POCl_3 ,

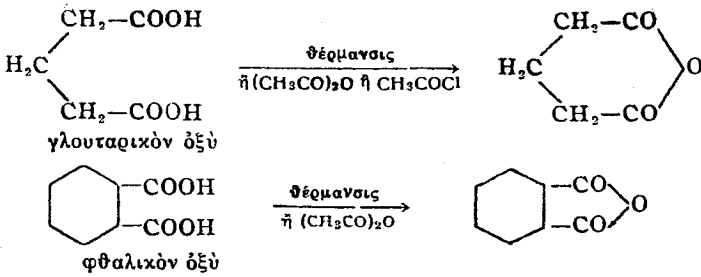


Τὸ κατ' ἀρχὰς σχηματιζόμενον χλωρίδιον (παράβαλε ἀνωτέρω) ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ ἐν περισσειᾷ εὐρισκομένου ἀλατος, οὕτω δὲ σχηματίζεται ὁ ἀνυδρίτης. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐφαρμόζεται κυρίως εἰς τὴν βιομηχανίαν. Ἀνυδρίται τῶν ἀνωτέρων ἢ ἀρωματικῶν ὀξέων παρασκευάζονται ἐπὶ τὸ ἀπλούστερον διὰ θερμάνσεως αὐτῶν μὲ ὀξικὸν ἀνυδρίτην ἢ ἀκετυλοχλωρίδιον, ὅποτε τὸ σχηματιζόμενον ὀξικὸν δεῦν χρησιμεύει ὡς διαλυτικὸν μέσον. Κατὰ τὴν ψύξιν ἀποβάλλονται οἱ ἀνυδρίται εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν :



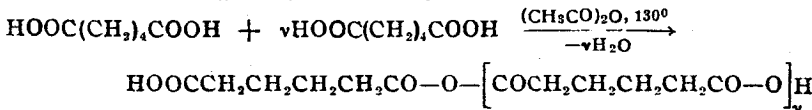
Δικαρβονικὰ ὀξέα σχηματίζουν ἐσωτερικοὺς ἀνυδρίτας δι' ἐνδομοριακῆς ἀποσπάσεως ὕδατος, ἐφ' ὅσον στερεοχημικοὶ λόγοι ἐπιτρέπουν τοῦτο, δηλαδὴ ἐφ' ὅσον εἶναι δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς πενταμελῶν ἢ ἑξαμελῶν δακτυλίων.



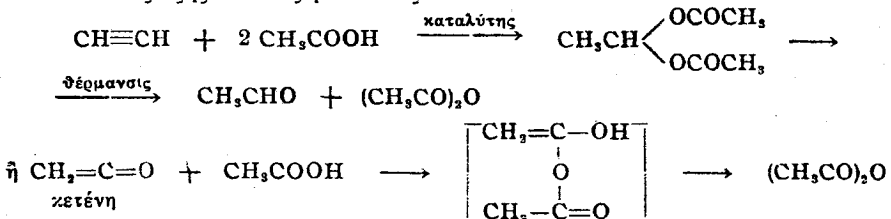


Ἐπειδὴ ὡς γνωστὸν τὰ άτομα τοῦ ἀνθρακος εἰς τὸν βενζολικὸν πυρῆνα κεῖνται ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου, τὸ m-βενζολοδικαρβονικὸν ὄξύ (ἰσοφθαλικὸν) δὲν δύναται νὰ σχηματίσῃ ἀνυδρίτην, ἂν καὶ ὁ δακτύλιος εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην θὰ ἦτο ἑξαμελής. Ὑδρογόνωσις τοῦ βενζολικοῦ πυρῆνος καθιστᾷ δυνατόν τὸν σχηματισμὸν ἀνυδρίτου τόσον εἰς τὸ m-, ὅσον καὶ εἰς τὸ p-δικαρβονικὸν ὄξύ.

Τὰ ὁμόλογα τοῦ γλουταρικοῦ ὀξέος δὲν σχηματίζουν εὐχερῶς ἑσωτερικοὺς ἀνυδρίτας, ὄχι διότι ὁ δακτύλιος θὰ εἶχεν ἀξιόλογόν τινα τάσιν (τὰ άτομα τοῦ ἀνθρακος εἰς ἑξαμελεῖς, ἑπταμελεῖς κλπ. ἀλεικυκλικοὺς δακτυλίους δὲν κεῖνται ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου), ἀλλὰ διότι ἡ πιθανότης τῆς προσεγγίσεως τῶν δύο καρβοξυλίων εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας εἶναι πολὺ μικρά. Προσέγγισις τῶν καρβοξυλίων ἀποτελεῖ προϋπόθεσιν διὰ μίαν ἀλληλεπίδρασιν αὐτῶν. Ὡς ἐκ τούτου εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ κυρία κατεύθυνσις τῆς ἀντιδράσεως συνίσταται εἰς τὸν σχηματισμὸν πολυμεροῦς ἀνυδρίτου :

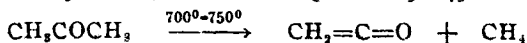


Ἐκ τῶν ἀνυδριτῶν ὁ ὀξικός ἀνυδρίτης ἔχει μεγάλην βιομηχανικὴν σημασίαν, διότι χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν ἀκετυλοπαραγῶν, π.χ. τριακετυλοκυτταρίνης. Ὁ ὀξικός ἀνυδρίτης παρασκευάζεται εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα κατὰ τὰς ἐξῆς εἰδικὰς μεθόδους :



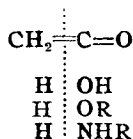
Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις τὸ χρησιμοποιούμενον ὀξικὸν ὄξύ λαμβάνεται δι' ὀξειδώσεως τῆς ἀκεταλδεϋδης, ἢ ὁποία σχηματίζεται ἐκ τοῦ ἀκετυλενίου διὰ προσλήψεως ὕδατος ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν εἰδικῶν καταλυτῶν (σελ. 169).

Ἡ κετένη εἶναι ἑσωτερικὸς ἀνυδρίτης τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, δὲν παρασκευάζεται ὁμως δι' ἀφυδατώσεως αὐτοῦ, ἀλλὰ διὰ πυρολύσεως τῆς ἀκετόνης.

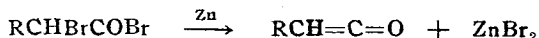


Οἱ ἄτμοι τῆς ἀκετόνης ἔρχονται εἰς ἐπαφήν μὲ πυρακτωμένον σύρμα ἤλεκτρι-
κῆς ἀντιστάσεως. Οἱ ἄτμοι οἱ μὴ ὑποσάντες πυρόλυσιν συμπυκνοῦνται ὑπὸ
ψυκτῆρος καὶ ἐπανερχονται ὑγροποιημένοι εἰς τὸ θερμαινόμενον δοχεῖον τὸ πε-
ριέχον τὴν ὑγρὰν ἀκετόνην. Ἡ σχηματιζομένη κετένη (ὁμοῦ μὲ τὸ ἀδρανὲς
μεθάνιον) διαβιβάζεται εἰς τὸ ὑγρὸν, μετὰ τοῦ ὁποίου πρόκειται νὰ ἀντιδράσῃ.

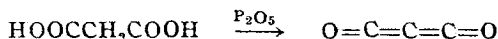
Ἡ κετένη εἶναι δηλητηριῶδες ἀέριον, δίδει δὲ τὰς αὐτὰς μὲ τοὺς ἀνυδρίτας
καὶ μὲ τὰ χλωρίδια ἀντιδράσεις :



Μία γενικὴ μέθοδος παρασκευῆς κετενῶν συνίσταται εἰς τὴν ἀφαίρεσιν τοῦ
ἀλογόνου ἐκ τῶν ἀλογονιδίων τῶν α-ἀλογονοξέων.



Μηλονικὸν ὀξὺ θερμαινόμενον μὲ P_2O_5 δίδει τὸ ἀντίστοιχον δικετένιον :

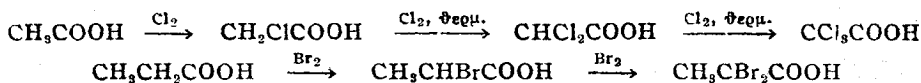


ἥτοι ὑποξειδιον τοῦ ἄνθρακος, τὸ ὁποῖον παρουσίᾳ ὕδατος μετατρέπεται ἐκ
νέου εἰς μηλονικὸν ὀξὺ.

4. Ἀλογόνωσις ὀξέων.

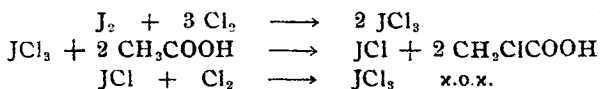
163.

Χλώριον καὶ βρώμιον ἀντιδρῶν σχετικῶς εὐκόλως μὲ τὰ ὀργανικὰ ὀξέα τῆς
ἀλειφατικῆς σειρᾶς σχηματιζομένων ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν μονο- ἢ διαλογο-
νοξέων, εἰς τὴν περίπτωσιν δὲ τοῦ ὀξικικοῦ ὀξέος καὶ τριαλογονοξικικοῦ ὀξέος.



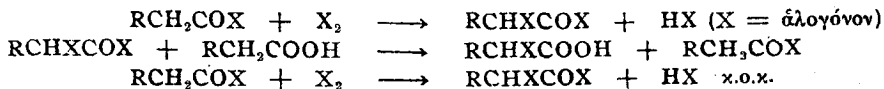
Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν ἀντικαθίστανται ἀποκλειστικῶς τὰ ὑδρογόνα τὰ
εὐρισκόμενα εἰς θέσιν α ἐν σχέσει πρὸς τὸ καρβοξύλιον. Ἡ πείρα ἀπέδειξεν,
ὅτι τὸ καρβονύλιον ἐνεργοποιεῖ τὰ ὑδρογόνα τοῦ γειτονικοῦ πρὸς αὐτὸ ἀτόμου
ἄνθρακος καὶ καθιστᾷ αὐτὰ ἱκανὰ πρὸς ἀντίδρασιν. Εἶναι φανερόν, ὅτι ὀξέα
τοῦ τύπου $(\text{CH}_3)_2\text{CCOOH}$ δὲν ἀλογονοῦνται.

Ἡ ἀντίδρασις ἐπιταχύνεται ὑπὸ ἡλιακοῦ φωτός. Κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὴν
φωτοχημικὴν ἀλογόνωσιν τοῦ μεθανίου ἢ ἀλογόνωσις τῶν ὀξέων, ὅπως καὶ ἡ
τοῦ τολουολίου (σελ. 131), γίνεται κατὰ στάδια, οὕτως ὥστε εἶναι δυνατὴ ἡ
παρασκευὴ μονο- ἢ διαλογονοπαραγῶγων. Ἰχνη PCl_5 ἢ J_2

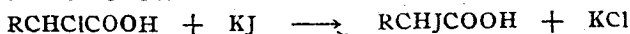


Ἰδίως ὅμως ἀκυαλογονίδια καταλύουν ἐπίσης τὴν ἀλογόνωσιν τῶν ὀξέων εἰς
α θέσιν. Εἰς τὴν τελευταίαν ταύτην περίπτωσιν ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως

είναι ανάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ἀκυλαλογονιδίου καὶ τοῦ ἀλογόνου, ὁ δὲ μηχανισμὸς τῆς ἀλογονώσεως ἔχει ὡς ἑξῆς :

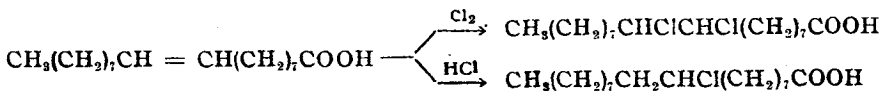


Εἰς πολλὰς περιπτώσεις τὰ ὀξέα, ἰδίως τ' ἀνώτερα, μετατρέπονται κατὰ πρῶτον εἰς ἀκυλοβρωμίδια τὰ ὁποῖα ἀλογονοῦνται μετὰ πολὺ μεγαλύτερας ταχύτητος παρὰ τὰ ἐλεύθερα ὀξέα. Τὰ προκύπτοντα σώματα, π.χ. RCHXCOX, ὑδρολυόμενα μεθ' ὕδατος δίδουν ποσοτικῶς α-ἀλογονοξέα. Τὰ ἰωδοξέα παρασκευάζονται πάντοτε ἐμμέσως ὡς ἑξῆς :

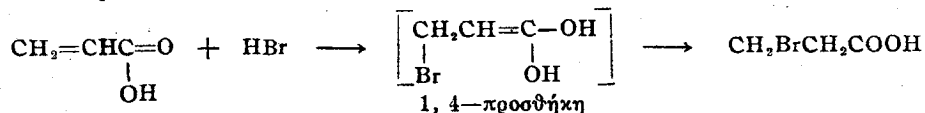


Τὰ α-ἀλογονοξέα καὶ οἱ ἐστέρες αὐτῶν δίδουν ὅλας τὰς ἄλλας ἀντιδράσεις τῶν ἀκυλαγονιδίων (σελ. 129) ἔκτος τῆς ἀντιδράσεως Grignard καὶ χρησιμοποιοῦνται ὡς ἐκ τούτου διὰ τὴν παρασκευὴν δξυοξέων, ἀμινοξέων κλπ.

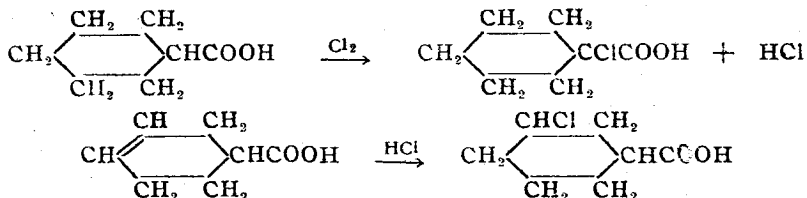
Ἄλογονοξέα περιέχοντα τ' ἀλογόνα εἰς θέσιν β, γ, δ κλπ. παρασκευάζονται ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν δξυοξέων ἢ ἀκορέστων ὀξέων :



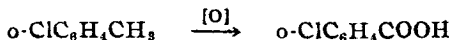
Ἄκορεστα ὀξέα τῶν ὁποίων ὁ διπλοῦς δεσμὸς εὐρίσκεται εἰς συζυγιακὴν θέσιν πρὸς τὸν διπλοῦν δεσμὸν τοῦ καρβονυλίου, προσλαμβάνουν ὑδραλογόνα κατ' ἀντίθετον πρὸς τὸν ὑπὸ τοῦ κανόνος Markownikow (σελ. 158) προβλεπόμενον τρόπον,



Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν αὐτῶν ὡς ἄνω μεθόδων παρασκευάζονται ἐπίσης ἀλογονοπαράγωγα ἀλειφατικῶν δικαρβονικῶν καὶ ἀλεικυκλικῶν ὀξέων



ἐνῶ τὰ ἀρωματικά ἀλογονοξέα λαμβάνονται δι' ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου Sandmeyer ἐπὶ ἀρωματικῶν ἀμινοξέων (παράβαλε ἀντιδράσεις διαζωνώσεων), δι' ὀξειδώσεως τῶν ἀντιστοιχῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων



ἢ δι' ἀπ' εὐθείας ἀντικαταστάσεως πυρηνικοῦ ὑδρογόνου μὲ χλώριον ἢ βρώμιον παρουσία καταλυτῶν (σελ. 133).

