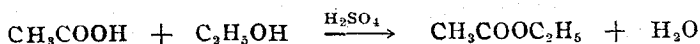


VI. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ. ΕΣΤΕΡΕΣ, ΑΜΙΔΙΑ, ΝΙΤΡΙΛΙΑ

A. ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ

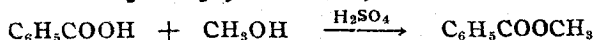
1. Ώξικός αιθυλεστήρ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$



Είς κλασματήρα 250 ccsm συνδεόμενον με πλάγιον ψυκτήρα αναμιγνύονται μετά προσοχής 10 ccsm (8 gr) αιθυλικής αλκοόλης και 10 ccsm (18,5 gr) πυκνούθεικού οξέος. Ὁ κλασματῆρ φέρει σταγονομετρικὸν χωνίον, τοῦ ὀπείου τὸ ἄκρον φθάνει κάτω τοῦ πλαιγίου σωλήνος τοῦ κλασματῆρος. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐντὸς ἐλαιολούτρου μέχρι 140°, ὁπότε διὰ τοῦ σταγονομετρικοῦ χωνίου προστίθεται βραδέως μίγμα 35 ccsm (28 gr) αλκοόλης και 35 ccsm (37 gr) ἀνύδρου ὀξεικοῦ οξέος. Ἡ ταχύτης τῆς προσθήκης εἶναι 3 σταγόνες κατὰ δευτερόλεπτον και ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν ταχύτητα ἀποστάξεως τοῦ παραγομένου ἐστέρος. Ἡ θέρμανσις εἰς 140° συνεχίζεται ἐπὶ 5 λεπτά ἀκόμη μετά τὸ πέρας τῆς προσθήκης τοῦ μίγματος.

Ἀκολούθως τὸ ἀπόσταγμα μεταφέρεται εἰς διαχωριστικὴν χοάνην, ὅπου ἐκπλύνεται δι' ἀναταράξεως με 25 ccsm 30% διαλύματος Na_2CO_3 . Κατὰ τὴν ἀνατάραξιν ἀνοίγεται ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν ἡ στρόφιγξ τῆς χοάνης διὰ νὰ ἐκφεύγῃ τὸ παραγόμενον CO_2 . Ἀκολούθως ἡ στοιβὰς τοῦ ὀξεικοῦ αιθυλεστέρος πλύνεται με κεκορεσμένον διάλυμα CaCl_2 (1:1) πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ἀναλλοιώτου αλκοόλης, κατόπιν δὲ με καθαρὸν ὕδωρ. Ὁ ἐστέρ ξηραίνεται με τετηγμένον CaCl_2 ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν και ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν. Συλλέγεται τὸ κλάσμα τὸ ζέον εἰς 74-79°. Ἀπόδοσις 38 gr. Εἰδικὸν βῆρος τοῦ ἐστέρος 0,92.

2. Βενζοϊκός μεθυλεστήρ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$



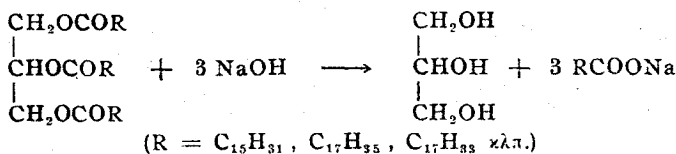
24,4 gr. βενζοϊκοῦ οξέος, 70 ccsm μεθυλικῆς αλκοόλης και 7 ccsm πυκνούθεικού οξέος θερμαίνονται ἐντὸς φιάλης συνδεομένης με κάθετον ψυκτήρα ἐπὶ ζέοντος ὕδρολούτρου. Μετὰ μίαν ὥραν ἀπομακρύνεται ὁ κάθετος ψυκτῆρ, ἡ φιάλη συνδέεται με πλάγιον ψυκτῆρα και ἀποστάζεται ἡ περίσσεια τῆς μεθυλικῆς αλκοόλης. Τὸ ὑπόλειμμα προστίθεται εἰς 100 ccsm ψυχροῦ ὕδατος και τὸ μίγμα μεταφέρεται ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης, ὅπου δι' ἐπανειλημμένων ἐκχυλίσεων με αἰθέρα (περίπου 70 ccsm) παραλαμβάνεται ὁ ἐστέρ. Ἡ αἰθερικὴ στοιβὰς ἐκ-

πλύνεται με 50 ccм διαλύματος 10 % NaHCO₃ προς απομάκρυνσιν και των τελευταίων ίχνων του θειϊκού οξέος και του αναλλοιώτου βενζοϊκού οξέος, ακολουθως δε ξηραίνεται με περίπου 5 gr. άνυδρου K₂CO₃. Το αιθερικόν διάλυμα μεταφέρεται εις κλασματήρα συνδεόμενον με πλάγιον ψυκτήρα και αποστάζεται ο αιθήρ κατά τα γνωστά.

Μετά την τελείαν απομάκρυνσιν του αιθέρος, ο υδροψυκτήρ αντικαθίσταται με πλάγιον αεροψυκτήρα και το υδρολόουτρον με πλέγμα. Συνεχιζομένης της θερμάνσεως αποστάζεται ο έσθηρ και συλλέγεται το κλάσμα το ζέον εις 190-196°. *Απόδοσις εις έστέρα 20 gr.

Υδρολύσις: 1 ccм έστέρος προστίθεται εις 3 ccм άραιού διαλύματος NaOH και το μίγμα αναταράσσεται. Μετά τινα χρόνον διανυγάζεται το διάλυμα σαπωνοποιουμένου του έστέρος. Διά προσθήκης υδροχλωρικού οξέος αποβάλλεται κρυσταλλικόν βενζοϊκόν οξύ.

3. Παρασκευή σάπωνος



50 ccм 5n-NaOH και 50 ccм ύδατος θερμαίνονται εντός κάψης εκ πορσελάνης και εις το θερμόν αυτό διάλυμα φέρονται 300 gr. τετηγμένον λίπους ή έλαιου. Το μίγμα θερμαίνεται χωρίς διακοπήν ούτως, ώστε να βράζη έλαφρως και από καιρού εις καιρόν αναδεύεται καλως.

Μετά μιαν ώραν προστίθενται 75 ccм 5n-NaOH και μετά παρέλευσιν άλλης μιās ώρας 100 ccм ύδατος. Τέλος άφου ο βρασμός διατηρηθή επί τέσσαρας ώρας προστίθενται άλλα 175 ccм 5n NaOH και κατά διαστήματα μικραί ποσότητες ύδατος προς αντικατάστασιν του κατά την θέρμανσιν εξαμιζομένου.

Μετά την τελευταίαν προσθήκην του NaOH το μίγμα θερμαίνεται επί μιαν ακόμη ώραν και τότε προστίθενται 250 ccм ύδατος. Το σύνολον θερμαίνεται πάλιν μέχρι βρασμού συνεχιζομένου μέχρις οτου γίνη μία ομογενής πυκνόρρευστος μάζα, δηλαδή περίπου 2-3 ώρας. Τότε προστίθενται 2-2 1/2 λίτρα θερμου ύδατος και η πυκνόρρευστος μάζα μεταβάλλεται εις ζελατινώδη. Ακολουθως ο σάπων έξαλατοῦται έν βρασμῶ τη προσθήκη 100 gr. NaCl και το μίγμα άφίνεται έν ηρεμίᾳ επί πολλὰς ώρας.

Ο στερεοποιηθείς σάπων αποχωρίζεται από τα αλκαλικά ύδατικά διαλύματα, τα όποια εύρίσκονται εις τον πυθμένα της κάψης. Προς τελείαν απομάκρυνσιν του αλάλεος, ο σάπων διαλύεται εις ζέον ύδωρ και άφίνεται να στερεοποιηθή. Το διάλυμα του ληφθέντος σάπωνος πρέπει να είναι αλκαλικόν ως προς χάρτην ηλιοτροπίου όχι όμως και ως προς φαινολοφθαλείνην.

4. Αιθυλενογλυκόλη $\text{HOCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$



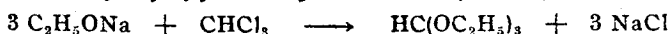
Διοξικός γλυκολεστήρ. Είς φιάλην 500 ccm φέρεται μίγμα 63 gr. ($\frac{1}{3}$ Mol) αιθυλενοβρωμιδίου, 20 gr. κρυσταλλικού δξικου δξέος² και 60 gr. προσφάτως τηχθέντος και λεπτῶς κονιοποιηθέντος CH_3COOK . Ἡ φιάλη συνδέεται με κάθετον ψυκτῆρα, και τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ πλέγματος ἢ ἐπὶ ἀμμολούτρου ἐπὶ δύο ὥρας, κατὰ τὰς ὁποίας τὸ μίγμα πρέπει νὰ βράζη ζωηρῶς. Κατόπιν ἡ φιάλη συνδέεται με πλάγιον ψυκτῆρα και ἀποστάζεται τὸ προῖον τῆς ἀντιδράσεως δι' ἀπ' εὐθείας θερμάνσεως με φλόγα Bunsen, ἡ ὁποία σὺν τῇ προόδῳ τῆς ἀποστάξεως ἐνδυναμοῦται. Τὸ ἀπόσταγμα ἀναμιγνύεται με ἄλλα 60 gr. αιθυλενοβρωμιδίου και 80 gr. CH_3COOK , θερμαίνεται ὅπως προηγουμένως ἐξετέθη ἐπὶ 2—3 ὥρας και ἀποστάζεται ἐκ νέου. Τὸ ἀπόσταγμα ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν με τὴν βοήθειαν ἐπιθέματος (σελ. 107). Συλλέγονται χωριστὰ τρία κλάσματα 1) μέχρι 140° 2) ἀπὸ $140\text{—}175^\circ$ και 3) ἀπὸ 175° και ἄνω. Τὸ δεύτερον και τὸ τρίτον κλάσμα ὑποβάλλονται ἐκ νέου εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν, συλλέγεται δὲ τὸ μεταξὺ $180\text{—}186^\circ$ ἀποστάζον κλάσμα. Καθαρὸς ἐστέρ ζέει εἰς 186° . Ἀπόδοσις 70 gr. Ἡ ἀπόδοσις δύναται ν' αὐξηθῇ κατὰ 15 gr. ἀκόμη διὰ θερμάνσεως τῶν κάτω 180° ζεόντων κλασμάτων με ἴσην ποσότητα δξικου καλίου ἐπὶ τρεῖς ὥρας ὡς ἀνωτέρω.

Αιθυλενογλυκόλη. Ἡ παρασκευὴ τῆς γλυκόλης ἀπὸ τὸν διοξικὸν γλυκολεστέρα στηρίζεται εἰς μετεστεροποίησιν διὰ θερμάνσεως διαλύματος τοῦ ἄνω ἐστέρος με ἀπόλυτον μεθυλικὴν ἀλκοόλην παρουσίᾳ καταλύτου HCl . Πρὸς τοῦτο διαβιβάζεται ξηρὸν ἀέριον HCl ὑπὸ ψῦξιν και ὑπὸ τέλειον ἀποκλεισμόν τῆς ὑγρασίας εἰς ἀπόλυτον μεθυλικὴν ἀλκοόλην. Ἡ διαβίβασις τοῦ ἀερίου ἐξακολουθεῖ, μέχρις ὅτου τὸ διάλυμα γίνῃ περίπου 3%. Τοῦτο δύναται νὰ ἐξακριβωθῇ διὰ ζυγίσεως τῇ βοηθείᾳ κοινοῦ ζυγοῦ. Εἰς 60 ccml τοῦ διαλύματος τούτου ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης συνδεομένης με κάθετον ψυκτῆρα προστίθενται 49 gr. ($\frac{1}{3}$ Mol) ἐστέρος και τὸ μίγμα βράζεται ἐπὶ ἡμισίαν ὥραν ἐπὶ ἀτμολούτρου. Ἀκολουθῶς ἡ φιάλη συνδέεται με πλάγιον ψυκτῆρα και ἀποστάζεται ὁ σχηματισθεὶς δξικὸς μεθυλεστήρ και ἡ περίσσεια τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης. Τὰ τελευταῖα ἴχνη αὐτῶν ἀπομακρύνονται ἀπ' εὐθείας εἰς πίεσιν 12—20 mm και εἰς 50° .

Τὸ ὑπόλειμμα ἀποτελεῖται κυρίως ἀπὸ γλυκόλην ἀναμεμιγμένην με μικρὰν ποσότητα ἀναλλοιώτου διοξικου γλυκολεστέρος. Πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ τελευταίου τὸ ὑπόλειμμα ἐκχυλίζεται 3 φορὰς με ἐκάστοτε 25 ccml ἀνύδρου αἰθέρος, εἰς τὸν ὁποῖον ἡ γλυκόλη εἶναι σχεδὸν ἀδιάλυτος.

Ἡ γλυκόλη ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν, ἀφοῦ προηγουμένως ἀπομακρυνθοῦν και τὰ τελευταῖα ἴχνη τοῦ αἰθέρος διὰ θερμάνσεως ἐπὶ ἀτμολούτρου, συλλέγεται δὲ τὸ κλάσμα τὸ ζέον εἰς 195° . Ἀπόδοσις 17-18 gr. Σημ. ζέσεως καθαρῆς γλυκόλης $197\text{—}198^\circ$.

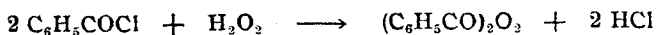
5. Ὁρθομυρμηκικός αιθυλεστήρ $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,



Εἰς μίγμα 150 gr. (100 ccm) ἀνύδρου χλωροφορμίου καὶ 390 gr. (500 ccm) ἀπολύτου αἰθυλικῆς ἀλκοόλης προστίθενται ὑπὸ ψύξιν μὲ πάγον ἐν ὄλῳ 69 gr. μεταλλικὸν νάτριον κατὰ δόσεις καὶ εἰς διάστημα περίπου δύο ὥρων. Τὸ πῶμα τῆς φιάλης, ἐντὸς τῆς ὁποίας γίνεται ἡ ἀντίδρασις, φέρει ἀνοικτὸν ὑάλινον σωλῆνα πλήρη CaCl_2 πρὸς ἀποκλεισμὸν τῆς ἀτμοσφαιρικῆς ὑγρασίας. Τὸ ἀποβληθὲν NaCl διηθεῖται καὶ τὸ μίγμα ὑποβάλλεται εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν. Συλλέγεται τὸ κλάσμα τὸ ζέον μεταξὺ 145° - 146° . Ἀπόδοσις ἄνω τῶν 30% .

Ὑπενθυμίζεται, ὅτι μεταλλικὸν νάτριον ἢ κάλιον ἀντιδρᾷ μετὰ χλωροφορμίου ὑπὸ ἔκρηξιν. Ὡς ἐκ τούτου κατὰ τὴν διεξαγωγὴν τοῦ ἄνω πειράματος πρέπει ἀπαραιτήτως νὰ προστίθεται τὸ νάτριον εἰς μίγμα ἀλκοόλης καὶ χλωροφορμίου.

6. Βενζοϋλοϋπεροξειδίου $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$,



Εἰς κωνικὴν φιάλην 150 ccm πωματιζομένην καλῶς φέρονται 50 ccm 10% ὕδατικοῦ διαλύματος H_2O_2 καὶ ὑπὸ καλὴν ψύξιν καὶ ἀνάδευσιν ἐν ὄλῳ 30 ccm $4n$ - NaOH καὶ 15 gr. (12,5 ccm) βενζοϋλοχλωριδίου. Ἡ προσθήκη τοῦ ἀλκάλειος καὶ τοῦ χλωριδίου γίνεται κατὰ μικρὰς δόσεις οὕτως, ὥστε τὸ διάλυμα νὰ εἶναι πάντοτε ἐλαφρῶς ἀλκαλικὸν καὶ νὰ μὴ ὑπάρχη περίσσεια χλωριδίου, τὸ ὁποῖον ἀναγνωρίζεται εὐκόλως ἐκ τῆς ὁσμῆς του. Τὸ προῖον τῆς ἀντιδράσεως ἀποβάλλεται ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν, διηθεῖται ἐν κενῷ, ἐκπλύνεται μὲ ὕδωρ, καὶ ξηραίνεται. Ἀπόδοσις 10-12 gr. Τὸ βενζοϋλοϋπεροξειδίου μετὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν ἀπὸ μίγμα ἀλκοόλης-ὑδατος (10:1) τήκεται εἰς 106 - 108° . Τὸ ὑπεροξειδίου εἰς ξηρὰν κατάστασιν εἶναι ἀσταθὲς καὶ ἐκρηγνυται ἐνίστε ἰδίως διὰ κρούσεως. Ὡς ἐκ τούτου χρησιμοποιεῖται ἅμα τῇ παρασκευῇ του περαιτέρω.

Τὸ βενζοϋλοϋπεροξειδίου διαλύεται εἰς ἀνύδρον αἰθέρα ἢ καλύτερον εἰς βενζόλιον καὶ διασπᾶται τῇ προσθήκῃ νατραλκοξειδίου πρὸς ὑπεροξὲν ὡς ἑξῆς:

Εἰς διάλυμα 4,8 gr $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ ἐντὸς ἀνύδρου αἰθέρος προστίθενται 8 ccm $2,5 n$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. Τὸ ἀποβληθὲν ἄλας τοῦ βενζοϋπεροξέος διηθεῖται καὶ κατόπιν διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ. Τὸ ὕδατικὸν διάλυμα πλύνεται δις μὲ αἰθέρα, ὁ ὁποῖος καὶ ἀπορρίπτεται, κατόπιν δὲ ὀξεινίζεται μὲ H_2SO_4 . Τὸ ὑπεροξὲν παραλαμβάνεται ἄμέσως εἰς αἰθέρα ἢ χλωροφόρμιον, τὸ διάλυμα δὲ τοῦτο χρησιμοποιεῖται περαιτέρω ὡς ἀντιδραστήριον τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ.

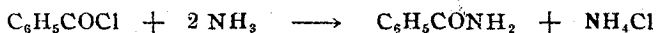
Τὸ βενζοϋπεροξὲν εἶναι ἀσταθὲς καὶ πολὺ ἀσθενὲς ὀξύ, ἀσθενέστερον ἀκόμη καὶ τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος.

7. Ἀκεταμίδιον CH_3CONH_2



Εἰς εὐρύλαιμον σφαιρικὴν φιάλην 250 ccπ συνδεομένην μὲ κάθετον ψυκτῆρα φέρονται 40 gr. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ καὶ 30 ccπ ἀνύδρου CH_3COOH . Ἀκολούθως τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐπὶ πλέγματος μέχρι βρασμοῦ, ὁ βρασμὸς δὲ διατηρεῖται ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν. Κατὰ τὸ χρονικὸν αὐτὸ διάστημα ἀποκαθίσταται ἤδη ἡ κατάστασις ἰσορροπίας τῆς ἀντιδράσεως. Πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος καὶ τοῦ ὕδατος ἡ φιάλη συνδέεται μὲ ἐπίθεμα κλασματώσεως (σελ. 107) καὶ πλάγιον ψυκτῆρα καὶ θερμαίνεται ἐπὶ πλέγματος. Ἡ ἀπόσταξις γίνεται βραδέως (1—2 σταγόνες κατὰ 5 δευτερόλεπτα) καὶ συνεχίζεται μέχρις ὅτου ἀποσταχθῶν περίπου 40 ccπ, χωρὶς ὅμως ἡ θερμοκρασία νὰ ὑπερβῇ τοὺς 170° . Τὸ ἀπόσταγμα ἀποτελεῖται κυρίως ἀπὸ ὀξικὸν ὀξὺ καὶ ὕδωρ καὶ μικρὰν ποσότητα ἀκεταμίδιου. Τὸ θερμὸν ἀκόμη τετηγμένον ὑπόλειμμα χύνεται εἰς κλασματῆρα 50 ccπ συνδεόμενον μὲ βραχὺν ὑάλινον σωλῆνα διαμέτρου περίπου 12mm καὶ ἀποστάζεται. Κατ' ἀρχὰς ἡ ἀπόσταξις πρέπει νὰ γίνεται πολὺ βραδέως καὶ τοῦτο πρὸς τελείαν ἀπομάκρυνσιν καὶ τοῦ ὑπολοίπου CH_3COOH . Τὸ μεταξὺ 215 — 225° ζέον κλάσμα συλλέγεται ἐντὸς παχυτοίχου ποτηρίου καὶ κρυσταλλοῦται διὰ ψύξεως καὶ τριβῆς δι' ὑαλίνης ράβδου. Ἀκολούθως τὸ ἀκεταμίδιον διηθεῖται ἐν κενῷ καὶ ξηραίνεται μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου ἢ ἐπὶ πορώδους πορσελλάνης. Ἀπόδοσις 25—30 gr. Σημεῖον τήξεως 80° — 82° . Σημεῖον ζέσεως 223° .

8. Βενζαμίδιον $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$

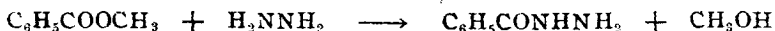


Εἰς κωνικὴν φιάλην πωματιζομένην καλῶς φέρονται 50 ccπ ἀμμωνίας 25% (εἶδ. βάρους 0,88), 50 ccπ ὕδατος καὶ ἐν ὄλῳ 10 ccπ (12,1 gr.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ εἰς δύο-τρεῖς δόσεις ὑπὸ ἰσχυρὰν ἀνατάραξιν. Ἡ ἀνατάραξις συνεχίζεται περίπου ἐπὶ 15 λεπτά, ὅποτε ἐξαφανίζονται αἱ ἐλαιώδεις σταγόνες τοῦ χλωριδίου καὶ ἀποβάλλεται τὸ βενζαμίδιον ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν. Μετὰ παραμονὴν ὀλίγων ὥρων εἰς 0° τὸ βενζαμίδιον διηθεῖται ἐν κενῷ καὶ πλύνεται ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ μὲ ὀλίγον ψυχρὸν ὕδωρ. Ἀπόδοσις 7,5 gr. Μετὰ τὴν ἀνάκρυστάλλωσιν ἐκ θερμοῦ ὕδατος τὸ βενζαμίδιον τήκεται εἰς 130° .

Υδρολύσις. 3 gr. βενζαμίδιου μὲ 50 ccπ 10% διαλύματος NaOH βράζονται εἰς σφαιρικὴν φιάλην συνδεομένην μὲ κάθετον ψυκτῆρα ἐπὶ 30 λεπτά. Κατὰ τὴν ὑδρολύσιν αὐτὴν ἐλευθερώνεται ἀμμωνία. Διὰ προσθήκης ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος μέχρις ὀξίνου ἀντιδράσεως ἀποβάλλεται τὸ βενζοϊκὸν ὀξὺ.

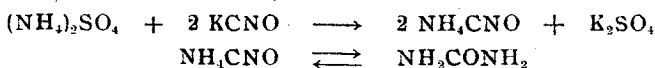
Ἡ ὑδρολύσις ἐπιτυγχάνεται ἐπίσης διὰ βρασμοῦ τοῦ ἀμίδιου μὲ 20% HCl .

9. Βενζοϋλυδραζίδιον



20,3 gr βενζοϊκού μεθυλεστέρος θερμαίνονται με 9 gr. ύδριτου τῆς υδραζίνης ἐπὶ ἕξ ὥρας ἐπὶ υδρολούτρου ἐντὸς φιάλης συνδεδεμένης με κάθετον ψυκτῆρα. Μετὰ τὴν ψύξιν εἰς 0° τὸ ἀποβληθὲν υδραζίδιον διηθεῖται ἐν κενῷ καὶ πλύνεται ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ με δλίγην παγωμένην μεθυλικὴν ἀλκοόλην. Ἀπόδοσις 16—17 gr. Ἐὰν ἡ ἀπόδοσις εἶναι πολὺ μικρά, τότε τὸ ἀλμόλοιπον συμπυκνοῦται καὶ θερμαίνεται ἐκ νέου. Τὸ υδραζίδιον ἀνακρυσταλλοῦται ἐξ ὕδατος ἢ ἀλκοόλης. Σημεῖον τήξεως 112°.

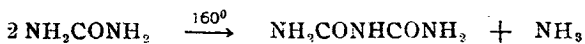
10. Οὐρία NH₂CONH₂



10 gr. (NH₄)₂SO₄ καὶ 12 gr. KCNO διαλύονται ἐκ 75 ccπ ὕδατος καὶ τὸ διάλυμα ἑξατμίζεται ἐντὸς κάψης ἐκ πορσελλάνης ἐπὶ υδρολούτρου μέχρι ξηροῦ.

Τὸ ξηρὸν ὑπόλειμμα μεταφέρεται εἰς σφαιρικὴν φιάλην 100 ccπ, ἐντὸς τῆς ὁποίας εὐρίσκονται 40 ccπ ἀπολύτου ἀλκοόλης. Ἀκολούθως συνδέεται ἡ φιάλη με κάθετον ψυκτῆρα καὶ τὸ μίγμα βράζεται ἡπίως ἐπὶ 5-10 λεπτά. Τὸ θερμὸν διάλυμα διηθεῖται διὰ πτυχωτοῦ ἠθμοῦ καὶ τὸ διήθημα ψύχεται με πάγον, ὅποτε ἡ οὐρία ἀποβάλλεται ὑπὸ μορφὴν ἀχρόων κρυστάλλων, οἱ ὁποῖοι διηθοῦνται ἐν κενῷ καὶ ξηραίνονται. Ἀπόδοσις 4 gr. Σημεῖον τήξεως 132°.

Ἀντίδρασις διουρίας. 0,2 gr. οὐρίας θερμαίνονται ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος ἐλαφρῶς. Κατ' ἀρχὰς ἡ οὐρία τήχεται ἐκλυομένης NH₃,



Μετὰ 1-2 λεπτά τὸ ὑγρὸν στερεοποιεῖται ἀποτόμως σχηματιζομένης διουρίας. Τὸ στερεὸν τοῦτο ὑπόλειμμα διαλύεται εἰς ὀλίγα ccπ θερμοῦ διαλύματος NaOH 10% καὶ ὑπὸ ψύξιν προστίθεται μία σταγὼν πολὺ ἀραιοῦ διαλύματος CuSO₄, ὅποτε ἐμφανίζεται χαρακτηριστικὴ ἰωδέρουθρος χρῶσις.

Οὐρία καὶ οὐρικὸν ὀξὺ ἐξ οὐρων.

Ἐντὸς κάψης ἐκ πορσελλάνης ἑξατμίζονται ἐπὶ υδρολούτρου 500 ccπ προσφάτως συλλεχθέντων οὐρων μέχρι σιροπιώδους συστάσεως. Τὸ θερμὸν ἀκόμη ὑπόλειμμα ἀναμιγνύεται καλῶς με 100 ccπ ἀλκοόλης καὶ θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου μέχρι βρασμοῦ. Τὸ ἀλκοολικὸν ἐκχύλισμα ἀποχωρίζεται δι' ἀποχύσεως ἀπὸ τοῦ ἀδιάλυτου, τὸ ὁποῖον ἐκχυλίζεται ἐκ νέου με 100 ccπ θερμοῦς ἀλκοόλης. Τὸ ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα περιέχει τὸ οὐρικὸν ὀξὺ (παράβαλε κατωτέρω). Τὰ ἀλκοολικὰ ἐκχυλίσματα ἐνοῦνται καὶ ἀποχρωματίζονται διὰ προσθήκης 1 gr. ζωικοῦ ἀνθρακος καὶ θερμάνσεως ἐπὶ ζέοντος υδρολούτρου ἐπὶ 10 λεπτά. Ἀκολούθως τὸ ὑγρὸν διηθεῖται εἰς κάψην καὶ ἑξατμίζεται ἐπὶ ἀτμολούτρου, μέχρις ὅτου σχηματισθῇ μία καχύρρευστος καστανόχρους μᾶζα. Ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν καὶ

ἔξωτερικὴν ψῦξιν μὲ ψυκτικὸν μίγμα (πάγος-NaCl) προστίθενται βραδέως 25 ccπ καθαροῦ, πυκνοῦ HNO₃. Τὸ σχηματισθὲν κρυσταλλικὸν ἕζημα τοῦ νιτρικοῦ ἄλατος τῆς οὐρίας διατηρεῖται ἐπὶ 15 λεπτὰ εἰς τὴν ταπεινὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ ἀκολούθως διηθεῖται ἐν κενῷ, πλύνεται κατ' ἀρχὰς μὲ παγωμένον HNO₃ (1 : 1) καὶ κατόπιν μὲ μίγμα 5 ccπ ἀλκοόλης καὶ 15 ccπ αἰθέρος. Ἀπόδοσις εἰς ξηρὰν οὐσίαν 8-11 gr.

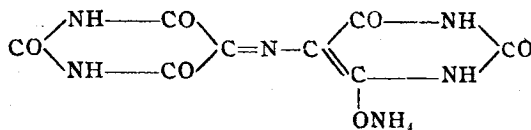
. Πρὸς ἀνακρυστάλλωσιν τὸ νιτρικὸν ἄλας τῆς οὐρίας διαλύεται εἰς περίπου 25 ccπ θερμοῦ ὕδατος, ἀποχρωματίζεται μὲ 0,5 gr. ζωάνθρακος, διηθεῖται καὶ ἔξατμίζεται μέχρις οὔτου ὃ ὄγκος τοῦ διαλύματος γίνῃ περίπου 20 ccπ. Ἀκολούθως προστίθενται 20 ccπ πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, ὁπότε μετὰ ψῦξιν ἀποβάλλεται τὸ ἄλας εἰς καθαρὰν κατάστασιν καὶ παραλαμβάνεται ὡς ἀνωτέρω. Ἀπόδοσις 7-10 gr.

Πρὸς ἀπομόνωσιν τῆς ἐλευθέρως οὐρίας προστίθεται ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν εἰς τὸ ὕδατικὸν διάλυμα τῆς νιτρικῆς οὐρίας ἀνθρακικὸν βάριον εἰς τοιαύτην ποσότητα, ὥστε εἰς κάθε γραμμαρίον νιτρικῆς οὐρίας ν' ἀντιστοιχῇ 0,9 gr. BaCO₃. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἑλαφρῶς, λαμβάνεται δὲ πρόνοια ὥστε νὰ ὑπάρχη πάντοτε μικρὰ περίσσεια BaCO₃. Ἀκολούθως τὸ μίγμα διηθεῖται ἐν θερμῷ καὶ τὸ διήθημα ἔξατμίζεται ἐπὶ ὑδρολούτρου μέχρι ξηροῦ. Τὸ στερεὸν ὑπόλειμμα ἐκχυλίζεται δύο ἢ τρεῖς φορές μὲ 10—15 ccπ ἑκάστοτε θερμῆς ἀλκοόλης. Τὰ ἀλκοολικὰ ἐκχυλίσματα ἔξατμίζονται ἐπὶ ὑδρολούτρου μέχρι ξηροῦ, ὁπότε τὸ ὑπόλειμμα ψυχόμενον κρυσταλλοῦται. Ἀπόδοσις εἰς ἐλευθέρω οὐρίαν 3—5 gr. Σημεῖον τήξεως τῆς οὐρίας 132°.

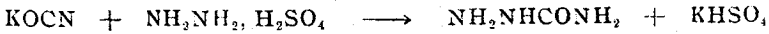
Τὸ εἰς τὰ ἀρχικὰ ἀλκοολικὰ ἐκχυλίσματα (σελ. 192) ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα χρησιμεύει διὰ τὴν ἀπομόνωσιν τοῦ οὐρικοῦ ὀξέος. Πρὸς τοῦτο τὸ ὑπόλειμμα (ἐκ δύο λίτρων οὐρων) θερμαίνεται ἐπὶ ὑδρολούτρου μέχρις οὔτου ἀπομακρυνθοῦν καὶ τὰ τελευταῖα ἕζημα τῆς ἀλκοόλης, ἀκολούθως δὲ προστίθενται 50 ccπ πυκνοῦ HCl. Κατὰ τὴν παραμονὴν ἐπὶ πολλὰς ὥρας ἢ καὶ ἡμέρας ἀποβάλλονται 0,3—0,5 gr. οὐρικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον καθαρίζεται διὰ διαλύσεως ἐντὸς 150 ccπ θερμοῦ διαλύματος n-Na₂CO₃, ἀποχρωματισμοῦ ἐν θερμῷ μὲ 0,4 gr. ζωάνθρακος καὶ προσθήκης εἰς τὸ θερμὸν διάλυμα 150 ccπ 2n-HCl. Ἢδη ἐν θερμῷ ἀποβάλλεται τὸ οὐρικὸν ὀξύ ὑπὸ λεπτόκοκκον κρυσταλλικὴν μορφήν.

Ἀντίδρασις μουρεξιδίου.

Ὀλίγα δέκατα τοῦ γραμμαρίου οὐρικοῦ ὀξέος θερμαίνονται ἐντὸς κάψης μὲ ὀλίγας σταγόνας ἀραιοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἐπὶ ἀμμολούτρου καὶ τὸ μίγμα ἔξατμίζεται μέχρι ξηροῦ. Κατὰ τὴν προσθήκην ἀμμωνίας εἰς τὸ ὑπόλειμμα ἐμφανίζεται χαρακτηριστικὴ πορφυρὰ χροῶσις. Κατὰ πᾶσαν πιθανότητα ὁ τύπος τοῦ σχηματιζομένου μουρεξιδίου εἶναι ὁ ἑξῆς :



11. Σεμικαρβαζίδιον $\text{H}_2\text{NNHCONH}_2$,



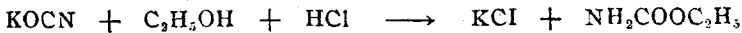
Εἰς ποτήριον ζέσεως διαλύονται 52 gr. θεικῆς ὑδραζίνης εἰς 200 ccm ζέοντος ὕδατος τῇ προσθήκῃ 21 gr. ἀνύδρου σόδας. Τὸ διάλυμα ψύχεται εἰς 50° καὶ προστίθεται εἰς διάλυμα 35 gr. κυανικοῦ καλίου εἰς 100 ccm ὕδατος καὶ ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 12—15 ὥρας. Μετὰ τὴν διήθησιν τοῦ εἰς μικρὰς ποσότητος σχηματισθέντος παραπροϊόντος ὑδραζωκαρβαμιδίου



προστίθενται εἰς τὸ διήθημα 60 ccm ἀκετόνης. Τὸ μίγμα ἀναδεύεται καλῶς καὶ ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 24 ὥρας. Ἡ ἀποβληθεῖσα σεμικαρβαζὼν τῆς ἀκετόνης ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NNHCONH}_2$) διηθεῖται ἐν κενῷ, πλύνεται μὲ ὀλίγον ὕδωρ καὶ ξηραίνεται ἐπὶ πλακῶς ἢ ἐν κενῷ. Εἰς 8 ccm πυκνοῦ HCl διαλύονται 10 gr. σεμικαρβαζίνης ὑπὸ ἑλαφρὰν θέρμανσιν, ὅποτε αὕτη διασπᾶται πρὸς σεμικαρβαζίδιον καὶ ἀκετόνην. Μετὰ τὴν ψύξιν τοῦ διαλύματος ἀποβάλλεται ὑπὸ κρυσταλλικὴν μορφήν τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας τοῦ σεμικαρβαζιδίου, τὸ ὁποῖον διηθεῖται, ἐκπλύνεται μὲ ὀλίγον παγωμένον ὑδροχλωρικὸν ὀξὺ (1:1) καὶ τέλος δύο φορὰς μὲ 3—5 ccm ψυχρᾶς ἀλκοόλης. Τὸ ἄλας ξηραίνεται ἐντὸς ξηραντήρος κενοῦ. Ἀπόδοσις 22—25 gr.

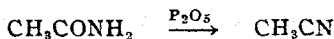
Ἀντιδράσεις. Τὸ σεμικαρβαζίδιον ἀνάγει τὸ φελίγγειον ὑγρὸν καὶ ἀμμωνιακὸν διάλυμα ἀργύρου. Μὲ ἀλδεύδας καὶ κετόνας δίδει χαρακτηριστικὰς ἐνώσεις, τὰς σεμικαρβαζόνας.

12. Αἰθυλοουρεθάνη $\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$



20 gr. κυανικοῦ καλίου διαλύονται εἰς τὴν ἀπαιτουμένην ποσότητα θερμοῦ ὕδατικοῦ διαλύματος 50% αἰθυλικῆς ἀλκοόλης. Ἐὰν τὸ διάλυμα δὲν εἶναι ἀρκετὰ διανγὲς διηθεῖται διὰ πυχωτοῦ ἡθμοῦ καὶ προστίθενται 50 ccm ἀλκοόλης κεκορεσμένης μὲ ἀέριον HCl . Τὸ μίγμα ἀφίεται ἐπὶ 24 ὥρας, ἐξουδετερώνεται μὲ BaCO_3 , διηθεῖται καὶ ἡ περίσσεια τῆς ἀλκοόλης ἐξατμίζεται ἐπὶ ὑδρολούτρου. Τὸ ὑπόλειμμα ξηραίνεται τελείως ἐντὸς ξηραντήρος κενοῦ περιέχοντος CaCl_2 . Τὸ ξηρὸν πλεόν ὑπόλειμμα ἐκχυλίζεται μὲ αἰθέρα, ὁ ὁποῖος παραλαμβάνει τὴν οὐρεθάνην. Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα ξηραίνεται μὲ Na_2SO_4 καὶ ὁ αἰθὴρ ἀπομακρύνεται δι' ἀποστάξεως κατὰ τὰ γνωστά. Ἡ οὐρεθάνη ἀνακρυσταλλοῦται ἀπὸ μίγμα βενζολίου καὶ λιγροΐνης. Ἀπόδοσις 12—13 gr.

13. Ἀκετονιτρίλιον CH_3CN

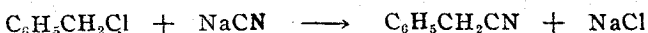


Εἰς μικρὸν ξηρὸν κλασματῆρα ἀναμιγνύονται καλῶς 10 gr. πεντοξειδίου τοῦ φωσφόρου καὶ 6 gr. ξηροῦ ἀκεταμιδίου. Ἡ εἰσαγωγή τοῦ P_2O_5 καὶ τοῦ

CH_3CONH_2 γίνεται μετὰ προσοχῆς τῇ βοηθείᾳ κυλίνδρου ἐκ χάρτου οὔτως, ὥστε νὰ μὴ ἐπικολλῶνται αἱ οὐσίαι εἰς τὰς παρεῖας τοῦ κλασματῆρος. Ἐφοῦ ὁ κλασματῆρ πωματισθῆ διὰ φελλοῦ καὶ συνδεθῆ μετὰ πλάγιον ψυκτῆρα θερμαίνεται ἀπ' εὐθείας προσεκτικῶς μετὰ φωτιστικὴν φλόγαν λύχνου Bunsen, ὁπότε ὑπὸ ἀναβρασμὸν λαμβάνει χῶραν ζωηρὰ ἀντίδρασις. Μετ' ὀλίγα λεπτὰ συνεχιζομένης τῆς θερμάνσεως ἀρχίζει ν' ἀποστάξῃ τὸ ἀκετονιτρίλιον, τὸ ὁποῖον συλλέγεται ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος. Εἰς τὸ ἀπόσταγμα προστίθεται ὕδωρ, περιπίου ἴσον μετὰ τὸ ἥμισυ τῆς ποσότητος τοῦ νιτριλίου, καὶ ἀκολούθως στερεὸν K_2CO_3 μέχρι κορεσμοῦ τῆς ὑδατικῆς στοιβάδος. Κατὰ τὴν ἀνατάραξιν ἀποχωρίζεται τὸ ἀκετονιτρίλιον, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ τὴν ἄνω στοιβάδα. Μετὰ τὸν ἀποχωρισμὸν του διὰ διαχωριστικῆς χοάνης μεταφέρεται εἰς μικρὸν κλασματῆρα καὶ ἀποστάζεται ὑπεράνω μικρᾶς ποσότητος P_2O_5 . Ἀπόδοσις 3 gr. Σημεῖον ζέσεως 82° .

Ἵδρόλυσις. Μίγμα ἐκ 5 ccm (4 gr.) ἀκετονιτρίλιου καὶ 75 ccm 10% ὑδατικοῦ διαλύματος NaOH θερμαίνονται ἐπὶ 30 λεπτὰ μετὰ κάθετον ψυκτῆρα. Ἐφοῦ ἀφαιρεθῆ ὁ ψυκτῆρ τὸ διάλυμα βράζεται ὀλίγα ἀκόμη λεπτὰ πρὸς τελείαν ἐκδίωξιν τῆς ἀμμωνίας. Ἀκολούθως προστίθεται ἀραιὸν διάλυμα H_2SO_4 μέχρις ἰσχυρᾶς δέξινου ἀντιδράσεως (χάρτης ἐρυθροῦ τοῦ Κονγκο) καὶ ἀποστάζεται. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν λαμβάνεται ὑδατικὸν διάλυμα δέξικου δέξος.

14. Βενζυλονιτρίλιον $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$

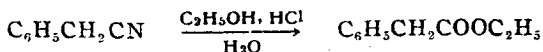


Εἰς σφαιρικὴν φιάλην 500 ccm διαλύονται 30 gr. NaCN εἰς 35 ccm θερμοῦ ὕδατος καὶ εἰς τὸ διάλυμα προστίθενται 50 ccm ἀλκοόλης. Ἡ φιάλη συνδέεται ἀπ' ἑνὸς μὲν μετὰ κάθετον ψυκτῆρα, ἀπ' ἑτέρου δὲ μετὰ σταγονομετρικὸν χωνίον, ἐντὸς τοῦ ὁποίου φέρονται 63 gr. (57,5 ccm) καθαροῦ βενζυλοχλωριδίου καὶ ἀκολούθως θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ. Τότε ἀφίνεται νὰ προστεθῆ βραδέως καὶ εἰς διάστημα 10 λεπτῶν ἐντὸς τοῦ ζέοντος διαλύματος τὸ βενζυλοχλωρίδιον. Ὁ βρασμὸς διατηρεῖται ἐπὶ τρεῖς περίπου ὥρας. Μετὰ τὴν ψύξιν τὸ μίγμα διηθεῖται, ἐκ δὲ τοῦ διηθήματος ἀπομακρύνεται ἡ ἀλκοόλη δι' ἀποστάξεως ἐν κενῷ (θερμοκρασία λουτροῦ $40-50^\circ$).

Τὸ ἀποβαλλόμενον ὑγρὸν βενζυλονιτρίλιον ἀποχωρίζεται διὰ διαχωριστικῆς χοάνης, ξηραίνεται τῇ προσθήκῃ CaCl_2 καὶ ἀποστάζεται ἐν κενῷ. Σημ. ζέσεως $105-109^\circ/12$ mm. Σημεῖον ζέσεως ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν 232° . Ἀπόδοσις 45 gr.

Ἵδρόλυσις πρὸς ἀμίδιον. 2 gr. νιτριλίου ἀναμιγνύονται μετὰ 2 ccm πυκνοῦθεικοῦ δέξος εἰς $60-65^\circ$. Ἀκολούθως τὸ μίγμα ψύχεται καὶ προστίθεται ὑπὸ ἀνάδευσιν εἰς ὀλίγα μικρὰ τεμάχια πάγου, ὁπότε τηχομένου τοῦ πάγου ἀποβάλλεται τὸ δυσδιάλυτον φαινυλακεταμίδιον $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONH}_2$. Σημεῖον τήξεως 157° .

15. Φαινυλοξικός αιθυλεστήρ $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$



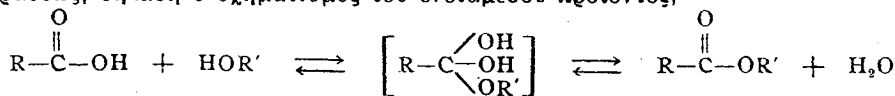
Εἰς διάλυμα 25 gr. βενζυλονιτριλίου εἰς 50 gr. (64 cc) αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ 5 cc ὕδατος διαβιβάζεται ἀέριον ὑδροχλωρίον μέχρι κορεσμοῦ, ὅποτε ἐκλύεται θερμότης. Ἐν συνεχείᾳ τὸ διάλυμα ψύχεται εἰς 0° καὶ συνεχίζεται ἡ διαβίβασις τοῦ ὑδροχλωρίου μέχρι κορεσμοῦ. Μετὰ παραμονὴν ἐπὶ τινὰς ὥρας τὸ διάλυμα θερμαίνεται ἐπὶ ὑδρολούτρου ἐπὶ μίαν ὥραν. Μετὰ ταῦτα ἡ φιάλη ψύχεται καὶ τὸ περιεχόμενον αὐτῆς φέρεται εἰς διαχωριστικὴν χοάνην περιέχουσαν 75 cc αἰθέρος καὶ μικρὰν ποσότητα ὕδατος πρὸς διαλύσιν τοῦ ἀποβληθέντος NH_4Cl . Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα πλύνεται μὲ ἀραιὸν διάλυμα σόδας, κατόπιν μὲ ὕδωρ καὶ τέλος ξηραίνεται μὲ $CaCl_2$. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ αἰθέρος λαμβάνεται δι' ἀποστάξεως καθαρὸς φαινυλοξικός αἰθυλεστήρ. Ἀπόδοσις 20—22 gr. Σημ. ζέσεως 227°.

Ἀμινόλυσις. 5 gr. ἑστέρος διαλύονται ἐντὸς 15 cc μεθανόλης κεκορεσμένης εἰς 0° μὲ ἀέριον ἀμμωνίαν. Τὸ διάλυμα παραμένει ἐπὶ 12 περίπου ὥρας ἐντὸς κλειστῆς φιάλης (σχῆμα 43) εἰς συνήθη θερμοκρασίαν. Ἀκολούθως ἡ φιάλη ψύχεται εἰς 0°, ἀνοίγεται καὶ τὸ περιεχόμενον αὐτῆς ξατμίζεται μετὰ προσοχῆς μέχρι ξηροῦ. Τὸ παραμένον φαινυλοακεταμίδιον ἀνακρυσταλλοῦται ἐξ ὕδατος. Σημεῖον τήξεως 157°.

B. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

1. Ἑστέρες

Ἡ ἑστεροποίησης τῶν ὀργανικῶν ὀξέων ἐξητάσθη εἰς τὰ κεφάλαια τῆς Χημικῆς ἰσορροπίας, Κινητικῆς καὶ Καταλύσεως. Τὸ πρῶτον στάδιον τῆς ἀντιδράσεως, δηλαδὴ ὁ σχηματισμὸς τοῦ ἐνδιαμέσου προϊόντος,

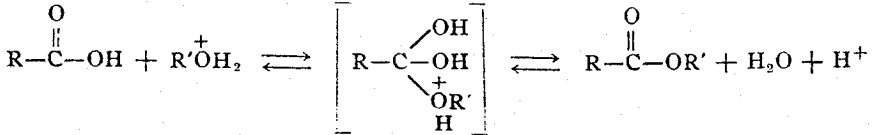


χωρεῖ ἐν συγκρίσει μὲ τὴν διάσπασιν αὐτοῦ πρὸς τὰ τελικὰ προϊόντα μετὰ μικροτέρας ταχύτητος καὶ καθορίζει ὡς ἐκ τούτου κινητικῶς τὴν τάξιν τῆς ἀντιδράσεως.

Ἀπουσία καταλυτῶν ἢ ταχύτης, μετὰ τῆς ὁποίας ἀποκαθίσταται ἡ χημικὴ ἰσορροπία, εἶναι πολὺ μικρὰ (σελ. 47). Ἐπειδὴ ὁμοῦ ἐν καρβονικὸν ὀξὺ καταλύει τὴν ἰδίαν αὐτοῦ ἑστεροποίησιν μὲ ταχύτητα ἀνάλογον πρὸς τὴν ἔκτασιν τοῦ ἰονισμοῦ του, εἶναι δυνατὴ ἡ παρασκευὴ ἑστέρων δι' ἀπλῆς θερμάνσεως ὀξέος μὲ ἀλκοόλην. Ἡ μέθοδος αὕτη ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν διὰ τὴν μερικὴν ἑστεροποίησιν δι- ἢ πολυκαρβονικῶν ὀξέων καὶ διὰ τὸν σχηματισμὸν ἑστέρων πολυθενῶν ἀλκοολῶν, ἰδίως γλυκερίνης.

Τὰ H^+ , εἰς ἱκανὴν συγκέντρωσιν, ἐπιταχύνουν σημαντικῶς τὴν ἀντίδρασιν.

Ὡς πλέον δραστικοὶ καταλύται χρησιμοποιοῦνται ὡς ἐκ τούτου ἰσχυρὰ ὀξεῖα, π.χ. HCl , H_2SO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ κλπ. Κατὰ τὴν κατάλυσιν ταύτην τὸ ὑπόστρωμα ἀλκοόλη προσλαμβάνει ἓν πρωτόνιον, ἢ προκύπτουσα δὲ ἔνωσις ROH_2^+ (σελ. 67) ἀντιδρῶσα μετὰ τοῦ ὀξέος σχηματίζει ἐνδιάμεσον προϊόν,

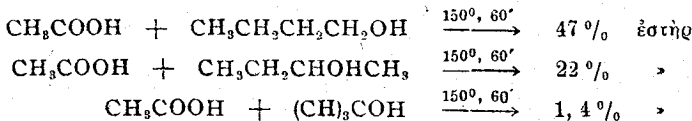


τὸ ὁποῖον ἀκολούθως διασπᾶται πρὸς ἑστέρα καὶ ὕδωρ ἐλευθερουμένου H^+ . Ὑδροξυλιόντα ἐπιταχύνουν ἐπίσης τὴν ἀντίδρασιν τῆς ἑστεροποιήσεως, ἢ παρουσία ὅμως αὐτῶν ἔχει συγχρόνως ὡς ἀποτέλεσμα τὴν δέσμευσιν τοῦ ὀξέος ὑπὸ μορφὴν ἄλατος καὶ διατάραξιν τῆς ἰσορροπίας (παράβαλε κατωτέρω).

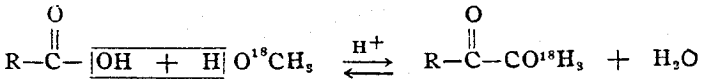
Ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας εἰς περίπτωσιν ἰσομοριακῶν ποσοτήτων CH_3COOH καὶ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ εἶναι τοιαύτη, ὥστε σχηματίζονται μόνον 66% ἑστέρος. Ἀνώτερα ἀλειφατικά καθὼς καὶ ἀρωματικά ὀξεῖα μετατρέπονται πληρέστερον εἰς ἑστέρας. Ἡ ἀπόδοσις δύναται ν' ἀυξηθῇ διὰ καταλλήλων ἐπεμβάσεων, π.χ. διὰ χρησιμοποίησεως περισσείας ἀλκοόλης ἢ δι' ἀπομακρύνσεως τοῦ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν σχηματιζομένου ὕδατος (σελ. 29). Οὕτω ἡ συνηθεσττέρα μέθοδος ἑστεροποιήσεως συνίσταται εἰς θέρμανσιν τοῦ ὀξέος μετὰ περισσεύσεως ἀλκοόλης παρουσίᾳ περίπου 3% ἀνύδρου HCl ἢ H_2SO_4 ἐντὸς δοχείου μὲ κἀθετον ψυκτῆρα. Ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ ὕδατος γίνεται διὰ δεσμεύσεως αὐτοῦ ὑπὸ H_2SO_4 ἢ δι' ἀποστάξεως κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως, ἔφ' ὅσον ὁ ἑστέρις ζέει ὑπὲρ τοὺς 100° . Ἡ ἀπόσταξις τοῦ ὕδατος δύναται νὰ γίνῃ καὶ ἀξεοτροπικῶς, διὰ προσθήκης π.χ. εἰς τὸ ἀντιδρῶν σύστημα βενζολίου, τὸ ὁποῖον ἀποστάζει μεθ' ὕδατος πολὺ κάτω τῶν 100° (σελ. 108).

Εἶναι φανερόν, ὅτι ὅλαι αἱ μέθοδοι μετατοπίσεως τῆς ἰσορροπίας ἔχουν τότε μόνον πρακτικὴν σημασίαν, ὅταν ἐφαρμόζονται ὑπὸ συνθήκας, αἱ ὁποῖαι ἐξασφαλίζουν μεγάλην ταχύτητα ἀντιδράσεως.

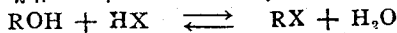
Ἐκ τῶν ἀλκοολῶν αἱ πρωτοταγεῖς ἀντιδρῶν ταχύτερον, ἀκολουθοῦν αἱ δευτεροταγεῖς, ἔπονται δὲ αἱ τριτοταγεῖς :



Τὸ ἀντίστροφον συμβαίνει προκειμένου περὶ σχηματισμοῦ ἀλκυλαλογονιδίων (σελ. 126). Ἡ κατ' ἀρχὴν περίεργος αὕτη συμπεριφορὰ τῶν ἀλκοολῶν ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ ὅτι ὁ μηχανισμὸς τῆς ἑστεροποιήσεως τῶν ὀργανικῶν ὀξεῶν εἶναι διάφορος τοῦ τῶν ἀνοργάνων (σελ. 143). Τοῦτο ἀπεδείχθη διὰ πειραμάτων μὲ ἀλκοόλας ἀποτελουμένας ἀπὸ ἰσότοπα στοιχεῖα. Κατὰ τὴν ἑστεροποίησιν ὀξέος μὲ $\text{CH}_3\text{O}^{18}\text{H}$ τὸ σχηματιζόμενον H_2O δὲν ἔχει O^{18} ἀλλὰ κοινὸν ὀξυγόνον. Ἡ ἑστεροποίησις καὶ ἡ ὑδρόλυσις χωρεῖ λοιπὸν εἰς τὰς προκειμένας περιπτώσεις ὡς ἑξῆς :

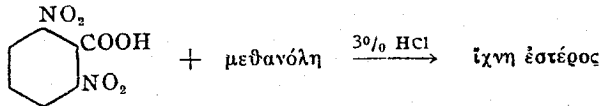
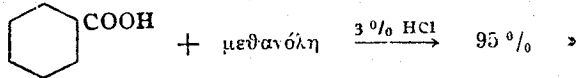
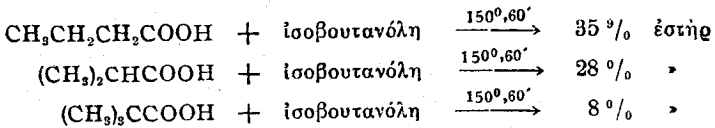


Ἀντιθέτως, κατὰ τὸν σχηματισμὸν ἀλκυλαλογονιδίων

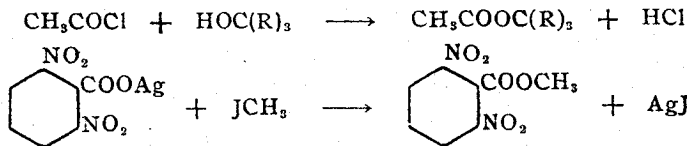


καὶ ἐστέρων ἀνοργάνων ὀξέων τὸ προκύπτον ὕδωρ σχηματίζεται δι' ἐνώσεως τοῦ ὑδροξυλίου τῆς ἀλκοόλης μετὰ τοῦ ὑδρογόνου τῶν ὀξέων.

Ἡ ἀδράνεια τῶν τριτοταγῶν ἀλκοολῶν ὀφείλεται προφανῶς εἰς στερεοχημικὴν παρεμπόδισιν κατὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ ἐνδιαμέσου προϊόντος. Τὸ αὐτὸ φαινόμενον παρατηρεῖται κατὰ τὴν ἐστεροποίησιν ἀλειφατικῶν ὀξέων μὲ διακλαδουμένην ἄλυσσον εἰς θέσιν α ὡς πρὸς τὸ καρβοξύλιον καθὼς καὶ ἀρωμακῶν, τὰ ὁποῖα περιέχουν ὑποκαταστάτας εἰς θέσιν ο—.

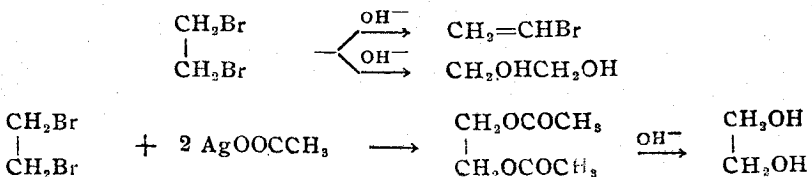


Αἱ ἀνωτέρω στερεοχημικαὶ παρεμπόδισεις ἀμβλύνονται κατὰ πολὺ, ὅταν ἡ ἐστεροποίησις γίνῃ κατ' ἄλλας μεθόδους, αἱ ὁποῖαι ἀκολουθοῦν διάφορον μηχανισμόν :

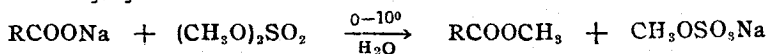


Ἀπαξ ὁμως σχηματισθοῦν ἐστέρες τοιαύτης φύσεως, τότε εἶναι σταθεροὶ καὶ ὑδρολύονται δυσκόλως. Ἐπειδὴ τὸ κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν σχηματιζόμενον ἐνδιάμεσον προϊόν εἶναι τὸ αὐτὸ μὲ τὸ τῆς ἐστεροποιήσεως (παράβαλε ἀνωτέρω), ἡ ὑδρόλυσις τῶν ἐστέρων τούτων παρεμποδίζεται διὰ στερεοχημικοὺς λόγους.

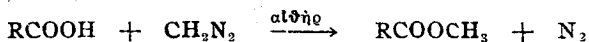
Ἡ παρασκευὴ ἐστέρων δι' ἐπιδράσεως ἀλογονιδίων ἐπὶ ἀλάτων τῶν ὀξέων ἐφαρμόζεται κυρίως εἰς τὰς περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποῖας ἡ ὑδρόλυσις τῶν ἀλογονιδίων προσκρούει εἰς δυσχερείας ὀφειλομένης εἰς παραπλεύρως χωρούσας ἀντιδράσεις (π.χ. ἀπόσπασις ὑδραλογόνου)



Ἐντὶ τῶν ἀλκυλαλογονιδίων δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν οὐδέτεροι ἑστέρες τοῦ θειικοῦ ὀξέος :

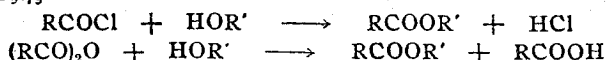


Προκειμένου περὶ ἑστεροποιήσεως μικρῶν ποσοτήτων ὀξέων χρησιμοποιεῖται διαζωμεθάνιον :



Ἡ μέθοδος αὕτη ἔχει, ὡς φυσικόν, μόνον ἐπισημονικὸν ἐνδιαφέρον.

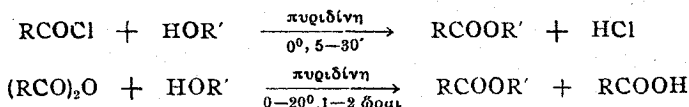
Οἱ ἑστέρες, ἰδίως οἱ τῶν πολυσθενῶν ἀλκοολῶν, παρασκευάζονται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὡς ἑξῆς :



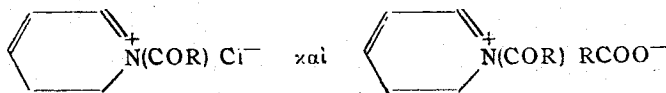
Εἰδικῶς τὸ $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ ὡς σχηματίζον στερεοῦς κρυσταλλικοῦς ἑστέρας χρησιμοποιεῖται εὐρέως διὰ τὴν ἀπομόνωσιν καὶ τὸν χαρακτηρισμὸν διαφόρων ἀλκοολῶν. Τὰ κατώτερα ἀλειφατικά ἀκυλοχλωρίδια ἀντιδρῶν ταχύτερον τῶν ἀπλῶν ἀρωματικῶν. Ἀντικατάστασις εἰς τὰ τελευταῖα πυρηνικῶν ὑδρογόνων διὰ $\text{CH}_3, \text{Cl}, \text{NO}_2$ ἐπιφέρει τὸ ἀντίστροφον ἀποτέλεσμα παρὰ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ (σελ. 132). Οὕτω ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως k μεταξὺ τῶν κάτωθι χλωριδίων καὶ ἰσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης (ψευδομονομοριακὴ ἀντίδρασις, μεγάλη συγκέντρωσις ἀλκοόλης) εἶναι :

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	$k = 0,0036 \text{ sec}^{-1}$
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	$> = 0,0056 \text{ } >$
$o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	$> = 0,0069 \text{ } >$
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	$> = 0,0360 \text{ } >$
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	$> = 0,0023 \text{ } >$

Κατὰ τὴν πρακτικὴν διεξαγωγὴν τῆς ἑστεροποιήσεως εἰς ἐργαστηριακὴν κλίμακα τῇ βοηθειᾷ ἀκυλοχλωριδίων καὶ ἀνυδριτῶν προστίθεται συνήθως πυριδίνη



Τὰ ἀλκυλαλογονίδια καὶ οἱ ἀνυδρίται σχηματίζουν μετὰ τῆς πυριδίνης ἐνδιάμεσους ἀσταθεῖς ἐνώσεις,



(ἄλατα τῆς τεταρτοταγοῦς βάσεως), αἱ ὁποῖα ἀντιδρῶν μετὰ τῆς ἀλκοόλης ὑπὸ σχηματισμὸν ἑστέρων καὶ ὑδροχλωρικῆς ἢ ὀξικῆς πυριδίνης, π.χ. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl}$.

Ἡ πυριδίνη καθὼς καὶ αἱ ὑπὸ ἑστεροποίησιν ἀλκοόλαι πρέπει νὰ εἶναι τελειῶς ἀνυδροί. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως προστίθεται ὕδωρ, ὅποτε ἀποβάλλεται ὁ ἑσθῆρ, ἐνῶ τὸ ἄλας τῆς πυριδίνης καθὼς καὶ ἡ περίσσεια αὐτῆς παραμένουν ἐν διαλύσει. Αἱ ἀποδόσεις εἶναι πολὺ καλάι, πολλάκις δὲ σχεδὸν ποσοτικά. Κατὰ τὰς δύο τελευταίας ταύτας μεθόδους, παρασκευάζονται καὶ οἱ

ἑστέρες τῶν φαινολῶν, αἱ ὁποῖαι κατ' οὐδένα ἄλλον τρόπον δύνανται νὰ ἑστεροποιηθῶν.

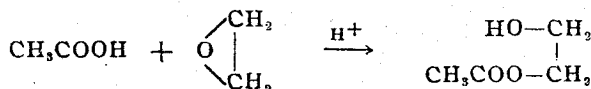
Εἰς τὴν περίπτωσιν χρησιμοποίησεως ἀνυδριτῶν δύνανται νὰ προστεθῇ ἄνυδρον ὀξικὸν νάτριον ἀντὶ πυριδίνης, ὁπότε ἀπαιτεῖται θέρμανσις, ἢ ὄξινοι καταλύται π.χ. σταγόνες πυκνοῦ H_2SO_4 . Ἡ ἀκυλίωσις τῶν ἀλκοολικῶν καὶ φαινολικῶν ὑδροξυλίων ὑπὸ $RCOCl$ ἢ $(RCO)_2O$ δύνανται νὰ γίνῃ καὶ εἰς ὑδατικὰ διαλύματα εἰς θερμοκρασίαν $0-5^\circ$, παρουσίᾳ ὁμως τῆς πρὸς δέσμευσιν τοῦ σχηματιζομένου ὑδραλογόνου ἢ $RCOOH$ ἀπαιτουμένης ποσότητος ἀλκάλεος. Κατὰ τὸν τελευταῖον αὐτὸν τρόπον (μέθοδος Schotten-Baumann) ἐπιτυγχάνεται καὶ ἡ ἀκυλίωσις τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου :

$2 C_6H_5COCl + H_2O_2 + 2 NaOH \longrightarrow C_6H_5COOOCOC_6H_5 + 2 NaCl + 2 H_2O$
 Τὸ σχηματιζόμενον βενζοῦπεροξειδίου διασπᾶται ἀκολουθῶς ὑπὸ νατραλκοξειδίων εἰς ἑστέρα καὶ ἄλας τοῦ βενζοῦπεροξέος

$C_6H_5COOOCOC_6H_5 + C_2H_5ONa \xrightarrow{\text{βενζόλιον}} C_6H_5COOC_2H_5 + C_6H_5COONa$
 ἐκ τοῦ ὁποίου τῇ ἐπιδράσει ἰσχυρῶν ὀξέων λαμβάνεται τὸ ἐλεύθερον ὑπεροξύ.

Οἱ ἑστέρες τῶν κατωτέρων ἀλειφατικῶν ὀξέων εἶναι ὑγρὰ εὐαρέστου ὁσμῆς δυσδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ, οἱ δὲ τῶν ἀνωτέρων καθὼς καὶ τῶν ἀρωματικῶν ὀξέων συνήθως κρυσταλλικὰ σώματα. Οἱ μεθυλεστέρες καθὼς καὶ οἱ αἰθυλεστέρες ζέουν εἰς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας παρὰ τὰ ἀντίστοιχα ἐλεύθερα ὀξέα. Οἱ κρυσταλλικοὶ μεθυλεστέρες ἔχουν ὑψηλότερον σημεῖον τήξεως τῶν ἀντιστοίχων αἰθυλεστέρων.

Οἱ ἑστέρες χρησιμοποιοῦνται γενικῶς ὡς διαλυτικὰ μέσα, μερικοὶ δὲ ἐξ αὐτῶν εἰς τὴν ἀρωματοποιίαν. Ἰδιαιτέραν σημασίαν ἔχουν οἱ μονοεστέρες τῆς γλυκόλης μετὰ κατωτέρων ὀξέων, οἱ ὁποῖοι παρασκευάζονται εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα ὡς ἑξῆς :

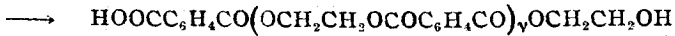
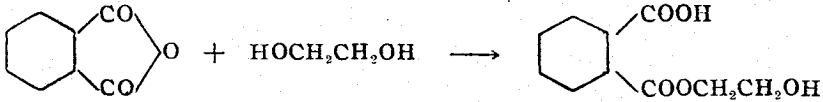
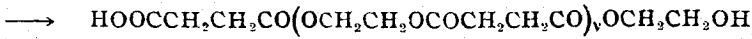
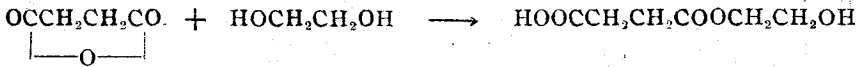


Ἐστέρες τοῦ τύπου τούτου ὡς περιέχοντες εἰς τὸ μόριον αὐτῶν ἐλεύθερα ἀλκοολικὰ ὑδροξύλια ἀναμιγνύονται μετὰ τοῦ ὕδατος εἰς πᾶσαν ἀναλογίαν, ἀφ' ἑτέρου ὁμως ἔχουν τὴν ἱκανότητα νὰ διαλύουν ὀργανικὰς ἐνώσεις, π.χ. χρώματα, αἱ ὁποῖαι ἄλλως εἶναι ἀδιάλυτοι εἰς τὸ ὕδωρ.

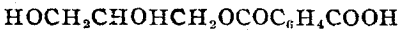
Οἱ ἑστέρες χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης διὰ τὴν παρασκευὴν ἀμιδίων, ἀμινῶν, ἀλκοολῶν, κετονοξέων κλπ.

Αἱ ἀνωτέρω περιγραφόμεναι μέθοδοι δύνανται νὰ χρησιμοποιηθῶν ἐπίσης διὰ τὴν ἑστεροποίησιν πολυκαρβονικῶν ὀξέων καθὼς καὶ διὰ τὴν ἀκυλίωσιν πολυσθενῶν ἀλκοολῶν : $CH_2(COOR)_2$, $CH_2(OCOR)CH(OCOR)CH_2(OCOR)$

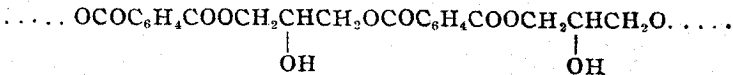
Κατὰ τὴν ἑστεροποίησιν ὁμως δικαρβονικῶν ὀξέων μετὰ γλυκόλης καὶ ἐφ' ὅσον δὲν εἶναι δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς πενταμελοῦς ἢ ἑξαμελοῦς δακτυλίου, λαμβάνονται ὄχι μονομερῆ ἀλλὰ πολυμερῆ προϊόντα (πάράβαλε ἀνάλογον περίπτωσιν σελ. 184).



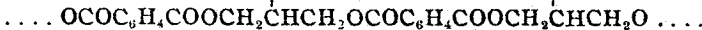
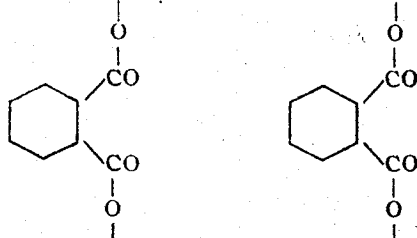
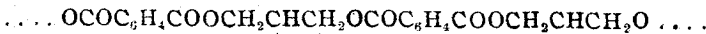
Οί πολυμερείς αυτοί εστέρες παρασκευάζονται εις βιομηχανικήν κλίμακα και χρησιμοποιούνται ώς τεχνητάι θηταί. Κατά την εστεροποίησιν τής γλυκερίνης ή αντίδρασις γίνεται πλέον πολύπλοκος. Κατά την επίδρασιν 3 Mol φθαλικού δξέος επί 2 Mol γλυκερίνης σχηματίζεται κατ' αρχάς ταχέως μίγμα μονοβασικού και διβασικού γλυκεριδίου



Ακολουθώς ή εστεροποίησις χωρεί βραδέως και σχηματίζεται μακρά άλυσσος πολυμερούς εστέρος (γραμμική συμπύκνωσις).

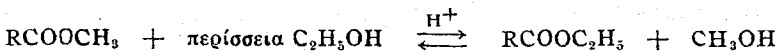


Τέλος λαμβάνουν μέρος εις την εστεροποίησιν και τὰ δευτεροταγή υδροξύλια, όποτε ο πολυμερισμός επεκτείνεται εις τὰς τρεις διαστάσεις



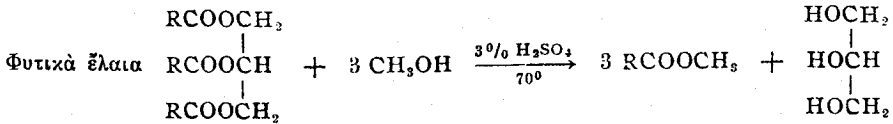
Τὰ πολυμερή του τελευταίου τούτου τύπου είναι ουσία εύκαμπτοι και θερμοπλαστικοί, εύρισκουν δὲ εύρειαν εφαρμογήν.

Άλκοόλυσις. Κατά την θέρμανσιν μίγματος εστέρος και άλκοόλης παρουσία δξίνων ή άλκαλικών καταλυτών π.χ. (HCl, CH₃ONa, KOH), ἀποκαθίσταται χημική ισορροπία, ή θέσις τής οποίας εξαρτᾶται ἐκ τής σχετικής ποσότητος τής χρησιμοποιηθείσης άλκοόλης :



Υπό τὰς συνθήκας αὐτὰς π.χ. μεθυλεστέρες παρουσία περισσείας αιθυλικῆς άλκοόλης μετατρέπονται εις αιθυλεστέρας και ἀντιστρόφως αιθυλεστέρες παρου-

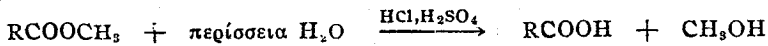
σία περισσείας μεθανόλης εις μεθυλεστέρας. Ἡ μέθοδος ἔχει καὶ βιομηχανικὴν σημασίαν :



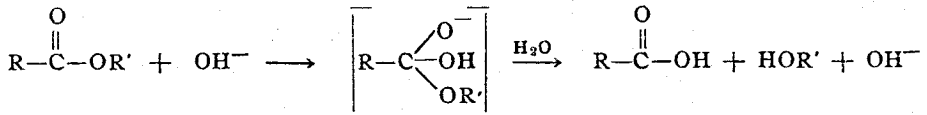
Ἡ μετεστεροποίησης τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων γίνεται ἐπίσης ὡς ἑξῆς. Τὸ ἄνυδρον, πρακτικῶς οὐδέτερον καὶ εἰς 80° προθερμανθέν ἔλαιον ἢ λίπος προστίθεται ὑπὸ ἀνάδευσιν εἰς τὴν διπλασίαν τῆς θεωρητικῆς ποσότητα μεθανόλης, ἢ ὅποια περιέχει 0,1-0,5% ΚΟΗ. Ἐντὸς μιᾶς ὥρας ἡ ἀντίδρασις ἔχει περατωθῆ, σχηματίζονται δὲ δύο στοιβάδες, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μὲν ἄνω ἀποτελεῖται ἀπὸ τοὺς μεθυλεστέρας τῶν λιπαρῶν ὀξέων (ἀπόδοσις 98%), ἡ δὲ κάτω στοιβάς ἀπὸ γλυκερίνην (ἀπόδοσις 90%).

Ἵδρόλυσις. Οἱ ἔστερες ὑδρολύονται πρὸς ὀξέα καὶ ἀλκοόλας, τοῦτο δὲ ἀποτελεῖ τὴν πλέον χαρακτηριστικὴν αὐτῶν ιδιότητα. Ἡ ὑδρόλυσις ἑνὸς ἔστερος εἶναι μία τυπικὴ ἀμφίδρομος ἀντίδρασις.

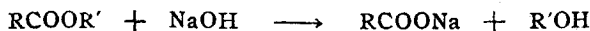
Οἱ αὐτοὶ καταλύται, οἱ ὅποιοι ἐπιταχύνουν τὴν ἔστεροποίησην, καταλύουν ἐπίσης καὶ τὴν ὑδρόλυσιν τῶν ἔστερων (σελ. 58). Οὕτω μία μέθοδος ὑδρολύσεως συνίσταται εἰς θέρμανσιν τοῦ ἔστερος μὲ μεγάλην περισσειαν ὕδατος παρουσῆς H^+



Ὡς φυσικόν, τὸ ἐνδιάμεσον προϊόν τῆς ὑδρολύσεως καθὼς καὶ ὁ μηχανισμὸς αὐτῆς εἶναι ὁ αὐτὸς μὲ τὸν τῆς ἔστεροποίησεως (παράβαλε ἄνωτέρω). Ὑδροξύλιόντα καταλύουν ἐπίσης τὴν ὑδρόλυσιν (καὶ τὴν ἔστεροποίησην)



Ἡ δι' ἀλκαλίων ἐπιτυγχανομένη ὑδρόλυσις τῶν ἔστερων (**σαπωνοποίησης**) ἔχει μεγάλην σημασίαν καὶ ἀποτελεῖ τὴν πλέον ἐν χρήσει μέθοδον διασπάσεως τῶν ἔστερων. Οἱ ἀλκαλικοὶ καταλύται προστίθενται εἰς ποσότητας ὀλίγον μεγαλύτερας ἐκείνων, αἱ ὁποῖαι ἀπαιτοῦνται ὑπὸ τῆς στοιχειομετρικῆς ἑξισώσεως, ὁπότε ὄχι μόνον ἐπιταχύνουν σημαντικῶς τὴν ὑδρόλυσιν, ἀλλὰ δεσμεύοντες τὸ σχηματιζόμενον ὀξύ διαταράσσουν τὴν ἰσορροπίαν καὶ καθιστοῦν τὴν ἀπόδοσιν πρακτικῶς ποσοτικὴν :



Ὁ πίναξ 25 περιέχει τὰς σταθερὰς τῶν ταχυτήτων τῆς ἀλκαλικῆς ὑδρολύσεως αἰθυλεστέρων διαφόρων ὀξέων εἰς θερμοκρασίας 25° καὶ 50° προσδιορισθείσας ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας καθὼς καὶ τὰς τιμὰς τῶν σταθερῶν (σελ. 52) ΔQε καὶ s (μονὰς χρόνου sec).

Π Ι Ν Α Ξ 25.

ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΙΣ ΕΣΤΕΡΩΝ

Έσθη	10 ³ /k _{25°}	10 ³ /k _{50°}	ΔQε	10 ³ s
CH ₃ COOC ₂ H ₅	6,21	38,7	14,02	1,2
CH ₃ CH ₂ COOC ₂ H ₅	3,63	24,7	14,69	2,1
n-C ₃ H ₇ COOC ₂ H ₅	1,72	12,2	15,01	1,7
n-C ₄ H ₉ COOC ₂ H ₅	1,92	13,3	14,83	1,4
n-C ₆ H ₁₃ COOC ₂ H ₅	1,79	12,7	15,01	1,8
n-C ₇ H ₁₅ COOC ₂ H ₅	1,24	13,3	15,16	2,3

Είς την όμολογον αυτήν σειράν ή ταχύτης τής ύδρολύσεως κατ' άρχάς μειούται, άπό τοϋ βουτυρικού όμως έστέρος και πέραν παραμένει περίπου σταθερά. Έκ τοϋ πίνακος τούτου προκύπτει περαιτέρω, ότι ή άρχική μείωσις τής ταχύτητος όφείλεται είς αύξησιν τής ένεργείας ένεργοποιήσεως (ΔQε). Κατ' άνάλογον τρόπον μειούται συνεχώς ή ταχύτης τής ύδρολύσεως μέχρι τοϋ βουτυλεστέρος είς την έξης όμολογον σειράν :



Από τοϋ n-βουτυλεστέρος και πέραν ή ταχύτης παραμένει πρακτικώς σταθερά.

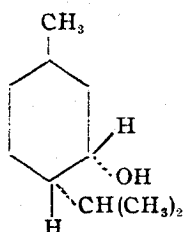
Η επίδρασις τής χημικής συντάξεως τοϋ όξέος και τής άλκοόλης επί τής ταχύτητος τής αντιδράσεως είναι περισσότερον έκδηλος είς την άλκαλικήν παρά είς την όξινην ύδρολύσιν (και έστεροποίησιν). Τοϋτο είναι εύνόητον, εάν ληφθῆ ύπ' όψιν, ότι ή μετρούμένη ταχύτης αντιδράσεως άφορα την προσθήκην ύδροξυλιόντος είς τὸ άτομον άνθρακος τοϋ καρβονυλίου, τὸ όποιον γειτονεύει τόσον με την άλκοολικήν ρίζαν R' όσον και με την ρίζαν R τοϋ όξέος (σελ. 202). Διακλάδωσις τής άλύσσου είς R και R' έχει ως συνέπειάν στερεοχημικήν παρεμπίδισιν, δηλαδή έλάττωσιν τής ταχύτητος τής ύδρολύσεως (πίναξ 26).

Π Ι Ν Α Ξ 26.

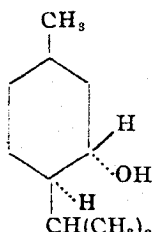
ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΙΣ ΕΣΤΕΡΩΝ

Έσθη	10 ³ /k _{25°}	10 ³ /k _{50°}	ΔQε	10 ³ s
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	1,72	12,2	15,01	1,7
(CH ₃) ₂ CHCOOC ₂ H ₅	0,80	5,72	15,06	0,86
(C ₂ H ₅) ₂ CHCOOC ₂ H ₅	0,308	2,36	15,60	0,82
(CH ₃) ₃ CCOOC ₂ H ₅	0,025	0,241	17,24	1,1
(C ₂ H ₅) ₂ CHCOOC ₂ H ₅	0,016	0,157	17,49	1,0

Ανάλογα άποτελέσματα λαμβάνονται είς την περίπτωσιν διακλαδώσεως τής άλύσσου τής άλκοόλης. Έστέρες τριτοταγών άλκοολών ύδρολύονται πολύ βραδέως. Η μείωσις τής ταχύτητος όφείλεται είτε είς αύξησιν τής τιμής τής σταθεράς ΔQε, είτε είς έλάττωσιν τής τιμής s, είτε είς άμφότερα. Έστέρες στεροϊσομερών άλεικυκλικών άλκοολών π.χ.



cis (νεομινθόλη)



trans (μινθόλη)

υδρολύονται με διάφορον ταχύτητα. Ούτω ή σταθερά της ταχύτητος της υδρολύσεως του δξίνου ηλεκτρικού εστέρος του cis-ισομερούς εις 0° είναι $k=0,0068$, του δὲ trans-ισομερούς 0,46. Τὸ γεγονός τοῦτο χρησιμεύει πολλάκις διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς στερεοχημικῆς διατάξεως ἀλεικυκλικῶν ἀλκοολῶν.

Κατὰ τὴν πρακτικὴν διεξαγωγὴν τῆς υδρολύσεως ὁ ἐσθὴρ θερμαίνεται με 10—20%, ἐπὶ πλεόν τῆς θεωρητικῆς ποσότητος ὕδατικοῦ ἢ ἀλκοολικοῦ διαλύματος ἀλάλεος. Εἰς περίπτωσιν εὐπαθῶν δξέων καὶ ἀλκοολῶν ἡ υδρολύσις δύναται νὰ γίνῃ καὶ ἐν ψυχρῷ. Μετὰ τὸ πέρας τῆς υδρολύσεως προστίθεται ἡ ἰσοδύναμος ποσότης ἀνοργάνου δξέος, ὅποτε ἐλευθεροῦται τὸ ὄργανικὸν δξύ. Ἡ ἐκλογή τῆς καταλλήλου μεθόδου διὰ τὴν ἀπομόνωσιν τοῦ ὄργανικοῦ δξέος ἢ τῆς ἀλκοόλης ἐξαργτάται ἐκ τῶν φυσικῶν τῶν ἰδιοτήτων.

Ἐντὶ NaOH ἢ KOH χρησιμοποιοεῖται πολλάκις Ba(OH)₂. Μετὰ τὸ πέρας τῆς υδρολύσεως διὰ προσθήκης ἰσοδυναμίου ποσότητος H₂SO₄, κατακρημνίζονται ποσοτικῶς τὰ Ba⁺⁺ ὑπὸ μορφήν BaSO₄, τὸ προκύπτον δὲ διάλυμα εἶναι ἐλεύθερον ἀνοργάνων οὐσιῶν. Οὔτω διευκολύνεται ἡ ἀπομόνωσις τοῦ δξέος καὶ τῆς ἀλκοόλης.

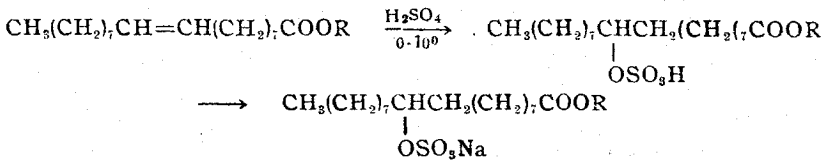
Ἡ παρασκευὴ σαπῶνων ἀπὸ λίπη καὶ ἔλαια ἀποτελεῖ ἐν κατ' ἐξοχὴν παράδειγμα ἀλκαλικῆς υδρολύσεως ἐστέρων. Ὡς γνωστὸν, λίπη καὶ ἔλαια καθὼς καὶ φωσφατιδία εἶναι ἐστέρες τῆς γλυκερίνης μετ' ἀνωτέρων κεκορεσμένων καὶ ἀκορεστων δξέων, κυρίως παλμιτικοῦ, στεατικοῦ, ἐλαϊκοῦ, λινολικοῦ κλπ.

Εἰς τὰ λίπη καὶ ἔλαια ἀπαντῶνται κυρίως δξέα με κανονικὴν ἄλυσσον καὶ ἄρτιον ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθρακος. Τὰ ἔλαια περιέχουν περίπου 75-90% ἀκόρεστα δξέα, κυρίως ἐλαϊκόν, ἐνῷ ἀντιθέτως τὰ λίπη ἀποτελοῦνται ἀπὸ περίπου 50% καὶ πλεόν ἀνώτερα κεκορεσμένα δξέα. Τὰ ξηραίνόμενα ἔλαια (π.χ. λινέλαιον) περιέχουν περίπου 7—10% κεκορεσμένα δξέα, ἐνῷ τὸ ὑπόλοιπον ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀκόρεστα δξέα, κυρίως ἐλαϊκόν, λινολικόν καὶ λινολενικόν. Τὰ εἰδικὰ συγγράμματα Ὄργανικῆς καὶ Βιολογικῆς Χημείας καθὼς καὶ Χημείας Τροφίμων ἀναφέρουν λεπτομερείας διὰ τὴν σύστασιν, τὴν ἀνάλυσιν, τὴν υδρολύσιν ὑπὸ εἰδικῶν φυραμάτων (λιπάσαι) καὶ τὴν φυσιολογικὴν σημασίαν τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων καθὼς καὶ τῶν φωσφατιδίων.

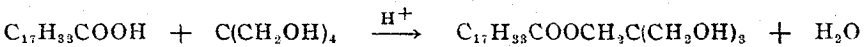
Οἱ κοινοὶ σάπωνες εἶναι τὰ μετὰ νατρίου ἄλατα τῶν ἀνωτέρων λιπαρῶν δξέων καὶ ἀνήκουν εἰς μίαν μεγάλην κατηγορίαν ὄργανικῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι ἐλαττώνουν σημαντικῶς τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν (ἄεριον-ὑγρὸν σύστημα), ἢ τὴν ἐνδοφασικὴν τάσιν (ὑγρὸν-ὑγρὸν σύστημα). Ὡς ἐκ τούτου οἱ σάπωνες ὑποβοη-

θοῦν τὴν διασπορὰν ἐλαίου ἢ αἰωρημάτων στερεῶν σωμάτων ἐντὸς ἐλαίου εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν (emulsion) καὶ χρησιμεύουν ὡς ἀπορρυπαντικά. Οὐσίαι ὑποβιβάζουσαι τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης εὐθέρως εἰς τὴν βαφικὴν, διότι διευκολύνουν τὴν διείδυσιν τῆς χρωστικῆς ἐντὸς τῶν ἰνῶν. Ἡ ἱκανότης τῶν ἐν λόγῳ οὐσιῶν πρὸς ἀπορρύπανσιν καὶ «διαβροχὴν» ὀφείλεται εἰς τὴν παρουσίαν ἐντὸς τῶν μορίων αὐτῶν μιᾶς ὑδροφίλου ὁμάδος (π.χ. —COOH, —SO₃H κλπ) καὶ μιᾶς ὑδροφόβου, ἢ ὁποῖα δύναται νὰ εἶναι μία μακρὰ ἀλειφατικὴ ἄλυσσος, ὡς εἰς τοὺς σάπωνας, ἢ πολύπλοκον κυκλικὸν σύστημα, ὡς εἰς τὸ κολοφώνιον καὶ τὰ χολικά ὀξεῖα.

Οἱ σάπωνες ἀποτελοῦν τὰ πλέον ἐν χρήσει ἀπορρυπαντικά μέσα, ἔχουν ὅμως τὸ μειονέκτημα, ὅτι δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθοῦν εἰς ὄξινον διάλυμα καὶ εἰς σκληρὸν ὕδωρ, διότι εἰς μὲν τὸ πρῶτον διασπῶνται, εἰς δὲ τὸ δευτέρον δίδουν ἀδιάλυτα μετὰ Mg καὶ Ca ἄλατα. Ὡς ἐκ τούτου ἡ βιομηχανία παρασκευάζει συνθετικῶς εἰς διαρκῶς ἀῤῃξανόμενας ποσότητες οὐσίας, αἱ ὁποῖαι ἐλαττώνουν εἰς καταπληκτικὸν βαθμὸν τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν τοῦ ὕδατος χωρὶς νὰ παρουσιάζουν τὰ μειονεκτήματα τῶν κοινῶν σαπῶνων. Οὕτω εἰς τὰ ἀπὸ πολλοῦ γνωστὰ «σουλφονωμένα» ἔλαια, π.χ.

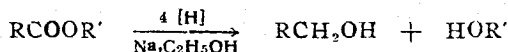


προσετέθησαν ἀπὸ τινος οἱ ὄξινοι θειϊκοὶ ἐστέρες ἀνωτέρων ἀλκοολῶν (π.χ. CH₃(CH₂)₁₂CH₂OSO₃Na), προϊόντα συμπυκνώσεως λιπαρῶν ὀξέων μετὰ ἀμινοσουλφονικῶν ὀξέων (π.χ. CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CONHCH₂CH₂SO₃Na Igeron T), τὰ ὁποῖα ὡς ἄλατα ἰσχυρῶν ὀξέων εἶναι σταθερὰ εἰς ὄξινα διαλύματα (τὸ Igeron T περισσότερον τῶν ἄλλων) καὶ δὲν δίδουν δυσδιάλυτα ἄλατα με Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ κλπ. Εἰς ἄλλος τύπος νεωτέρων συνθετικῶν προϊόντων ἀποτελεῖται ἀπὸ μονοεστέρας πολυσθενῶν ἀλκοολῶν, π.χ. τοῦ πενταερυθρίτου

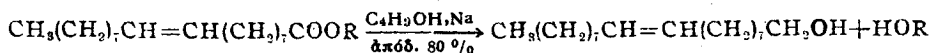


Εἰς τὴν τελευταίαν αὐτὴν περίπτωσιν τὰ ἀλκοολικά ὑδροξέλια ἀποτελοῦν τὰς ὑδροφίλους ὁμάδας, αἱ ὁποῖαι καὶ καθιστοῦν τὸ προϊόν ὕδατοδιαλυτόν.

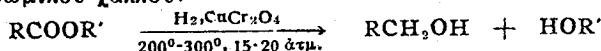
Ἀναγωγὴ. Κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰ ὀξεῖα οἱ ἐστέρες ἀνάγονται εὐκόλως πρὸς πρωτοταγεῖς ἀλκοόλας :



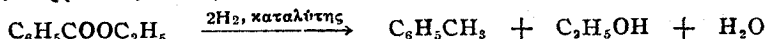
Ἡ ὑδρογόνωσις διεξάγεται διὰ θερμάνσεως ἀλκοολικοῦ διαλύματος ἐστέρος ἐντὸς φιάλης συνδεομένης μετὰ κάθετον ψυκτῆρα καὶ προσθήκης μεταλλικοῦ νατρίου. Διὰ τοὺς κατωτέρους ἐστέρας χρησιμοποιεῖται ὡς διαλυτικὸν μέσον καὶ ὡς «πηγὴ» ὑδρογόνου αἰθανόλη, διὰ τοὺς ἀνωτέρους καὶ πρὸς ἐπίτευξιν ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας συνήθως βουτανόλη :



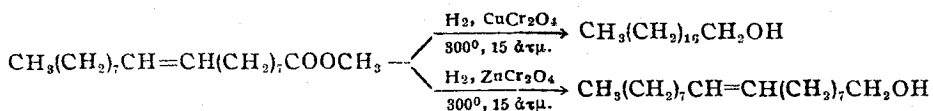
Ἡ ἀναγωγή τῶν ἐστέρων εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα γίνεται καταλυτικῶς παρουσία ὑποχρωμικοῦ χαλκοῦ.



Ἡ ἀντίδρασις ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς χωρεῖ πρὸς τὴν κατεύθυνσιν αὐτὴν σχεδὸν ποσοτικῶς, ὅταν τὸ R εἶναι ἀλειφατική ἄλυσσος. Ὄταν τὸ R εἶναι φαινύλιον (ἢ πυρρόλιον) τότε ἡ καταλυτικὴ ὑδρογόνωσις χωρεῖ περαιτέρω (σελ. 144)

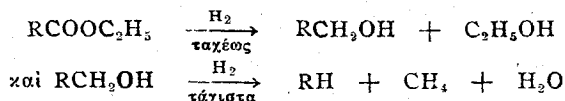


Ἐὰν ἡ ἄλυσσος R περιέχη ἀκορεστοὺς ἢ κετονικὰς ὁμάδας, τότε ὑδρογονῶνται καὶ αὐταὶ καὶ μάλιστα ταχύτερον τῆς ἐστερικῆς. Τὸ ἀντίστροφον συμβαίνει παρουσία ὑποχρωμικοῦ ψευδαργύρου ὡς καταλύτου.

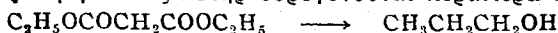


Κατὰ τὴν καταλυτικὴν ὑδρογόνωσιν ἐλαίων ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς λαμβάνονται ἀνώτεροι ἀλκοόλαι, αἱ ὁποῖαι εὐρίσκουν εὐρείαν χρῆσιν διὰ τὴν παρασκευὴν συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν μέσων (σελ. 205), συγχρόνως ὅμως ὑδρογονοῦται καὶ ἡ πολυτιμὸς γλυκερίνη πρὸς ἰσοπροπυλικὴν ἀλκοόλην. Ὡς ἐκ τούτου πολλάκις τὰ ἔλαια μετεστεροποιοῦνται προηγουμένως πρὸς μεθυλο-ἢ αἰθυλεστέρας (σελ. 201) καὶ ἀκολούθως ὑδρογονοῦνται.

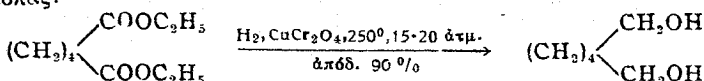
Προκειμένου περὶ ὑδρογόνωσης τῶν ἐλαίων καὶ μετατροπῆς αὐτῶν πρὸς λίπη χρησιμοποιεῖται ὡς καταλύτης λεπτῶς μοιρασμένον Νί μετὰ ἢ ἄνευ φορέως, ὁπότε ὑδρογονοῦνται μόνον οἱ διπλοὶ δεσμοὶ τοῦ ἐλαϊκοῦ κλπ. ὀξέος, ἐνῶ αἱ ἐστερικαὶ ὁμάδες παραμένουν ἀμετάβλητοι. Ἐν τούτοις νικέλιον παρασκευαζόμενον κατὰ Raney ἐξ εἰδικοῦ κράματος, τοῦ AlNi, δι' ἐπιδράσεως ἐπ' αὐτοῦ καυστικοῦ νατρίου καταλύει τὴν ὑδρογόνωσιν μέχρι τοῦ σχηματισμοῦ ὑδρογονανθράκων :



Τῇ ἐπιδράσει μεταλλικοῦ νατρίου καὶ ἀλκοόλης ἐπὶ ἐστέρων δικαρθονικῶν ὀξέων σχηματίζονται γλυκόλαι. Κατὰ τὴν καταλυτικὴν ὅμως ὑδρογόνωσιν παρουσία CuCr_2O_4 ὁ μηλονικὸς ἐστέρ ὑδρογονοῦται περαιτέρω :

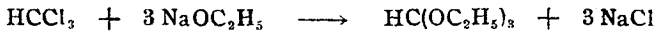


ἐνῶ τὰ ὁμόλογα αὐτοῦ ἠλεκτρικόν, γλουταρικόν, κλπ. ὀξῶ, δίδουν ἀποκλειστικῶς γλυκόλας.



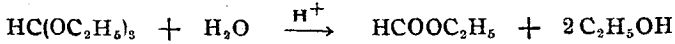
Αἱ ἀνωτέρω ὑδρογόνώσεις ἀποτελοῦν κλασικὰ παραδείγματα εἰδικῆς καταλυτικῆς δράσεως ὠρισμένων ἀνοργάνων καταλυτῶν (σελ. 75).

Ὄρθοεστέρες. Οἱ ὀρθοεστέρες παρασκευάζονται εἴτε ἐξ ἀλογονιδίων τοῦ τύπου RCX_3 ἢ ἐκ τῶν φορμιμινοεστέρων (παράβαλε κατωτέρω).



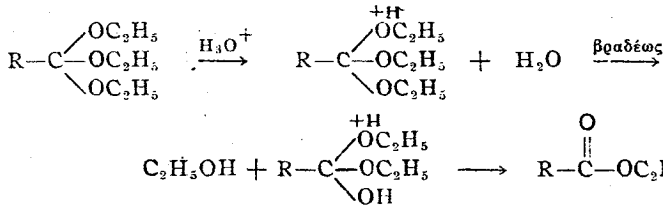
καὶ χρησιμεύουν κυρίως διὰ τὴν μετατροπὴν τῶν ἀλδευδῶν εἰς ἀκετάλας.

Κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τοὺς κοινούς ἐστέρας οἱ ὀρθοεστέρες εἶναι σταθεροὶ εἰς ἀλκαλικά διαλύματα. Ἡ ὑδρόλυσις αὐτῶν δὲν καταλύεται ὑπὸ OH^- ἀλλὰ μόνον ὑπὸ H^+



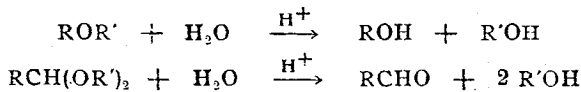
Εἰς ὄξινα διαλύματα ἢ ὑδρόλυσις εἶναι πολὺ ταχεῖα καὶ περατοῦται, πρὶν ἢ ὑδρόλυσις τοῦ σχηματιζομένου κοινοῦ ἐστέρος λάβῃ ὑπολογίσιμον ἔκτασιν.

Ἡ συμπεριφορὰ τῶν ὀρθοεστέρων ἐναντι H^+ καὶ OH^- ἀποτελεῖ τὴν καλλίτεραν ἀπόδειξιν διὰ τὴν ὀρθότητα τῶν ἀντιλήψεων περὶ καταλύσεως δι' ὀξέων καὶ βάσεων (σελ. 67, 68). Τὰ ὑδροξυλιόντα δὲν εὐρίσκουν εἰς τοὺς ὀρθοεστέρας πρόσφορον «ὄξινον» μέρος διὰ τὴν πρόσληψιν ὑδροξυλιόντος ἢ ἀφαίρεσιν ἐξ αὐτῆς πρωτονίου, ἐνῶ τὰ H^+ , ὅπως καὶ εἰς τὴν ὄξινον ὑδρόλυσιν τῶν ἐστέρων, δύναται νὰ προσκολληθῶν εἰς τὸ «βασικόν» ὀξυγονόν τῶν ἀλκοξυλικῶν ὁμάδων (σελ. 197) καὶ νὰ σχηματίσων ἐνδιάμεσον ἔνωσιν μὲ τὸ ὑπόστρωμα :



Ἡ ἀντίδρασις μεταξὺ τοῦ ἐνδιαμέσου προϊόντος καὶ τοῦ ὕδατος ὡς βραδυτέρα καθορίζει κινητικῶς τὴν ἀντίδρασιν ὡς διμοριακὴν, λόγῳ ὅμως τῆς μεγάλης περισεύας τοῦ ὕδατος ἐμφανίζεται αὕτη ὡς ἀντίδρασις πρώτης τάξεως.

Διὰ τοὺς αὐτοὺς ὡς ἄνω λόγους ἢ ὑδρόλυσις τῶν αἰθέρων (σελ. 151) καὶ τῶν ἀκεταλῶν δὲν ἐπιταχύνεται ὑπὸ OH^- , ἀλλὰ μόνον ὑπὸ H^+



Ἡ προοδευτικὴ ἀντικατάστασις ὑδρογόνων δι' ἀλκοξυλικῶν ὁμάδων καθιστᾷ ἀπὸ ἀπόψεως χημικῆς συντάξεως τὰς προϋποθέσεις δι' ὄξινον κατάλυσιν περισσότερον εὐνοϊκᾶς. Ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος k (χρόνος εἰς min., θερμοκρασία 25°), μεταβάλλεται π.χ. ὡς ἑξῆς :

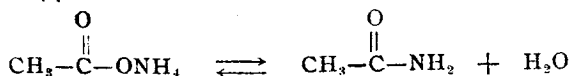
*Υδρόλυσις αἰθέρος	$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$k = 6 \times 10^{-7}$
*Υδρόλυσις ἀκετάλης	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$> = 4.7 \times 10^{-3}$
*Υδρόλυσις ὀρθοεστέρος	$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$> = 2.3 \times 10^1$
>	$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$> = 3.0 \times 10^3$

Ἡ ταχύτης ὑδρολύσεως τῶν ἀκεταλῶν εἶναι πολὺ μικρότερα τῆς τῶν ὀρθοεστέρων, μεγαλυτέρα ὅμως τῆς τῶν αἰθέρων. Ἡ μικρὰ πτώσις τῆς ταχύτητος τῆς ὑδρολύσεως τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀρθοαιθυλεστέρος ἐν σχέσει πρὸς τὸ μυρμηκι-

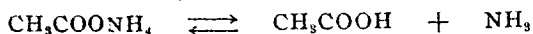
κόν ὀρθοεστέρα ὀφείλεται προφανῶς εἰς στερεοχημικὴν παρεμπόδισιν καὶ εἰς τὴν συμμετρίαν τοῦ ὀρθοανθρακικοῦ ἐστέρος $C(OC_2H_5)_2$ συνεπαγομένην μεγαλύτεραν σταθερότητα τοῦ μορίου.

2. Ἀμίδια

Τὰ ἀμίδια πῶν κατωτέρων ὀξέων δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν δι' ἀπλῆς θερμάνσεως τῶν ἀμμωνιακῶν ἀλάτων.

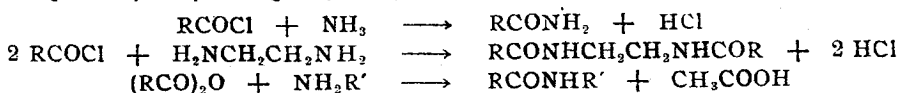


Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀμφίδρομος, ἡ δὲ θέσις τῆς ἰσορροπίας δὲν εἶναι εὐνοϊκὴ ὅσον ἀφορᾷ τὸ ἀμίδιον. Κατὰ τὴν θέρμανσιν ὅμως ἐντὸς ἀνοικτῶν δοχείων ἀπομακρύνεται συνεχῶς τὸ σχηματιζόμενον ὕδωρ οὕτως, ὥστε αἱ ἀποδόσεις εἰς ἀμίδιον καθίστανται ἱκανοποιητικαί. Τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν συναγωνίζεται ἡ παραπλεύρως χωροῦσα ἀντίδρασις καὶ ἔκλυσις ἀμμωνίας :



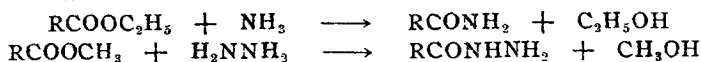
Προσθήκη ἐλευθέρου ὀξέος, CH_3COOH , ἀναστέλλει τελείως τὴν τελευταίαν ταύτην ἀντίδρασιν.

Ἡ κυρία μέθοδος παρασκευῆς ἀμιδίων συνίσταται εἰς ἀκυλίωσιν ἀμμωνίας καὶ πρωτοταγῶν ἢ δευτεροταγῶν ἀμινῶν :



Ὡς καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἐστέρων ἡ ἀκυλίωσις δύνатаи νὰ γίνῃ ἢ παρῴσια ἀνύδρου πυριδίνης ὑπὸ ψύξιν ἢ καὶ εἰς ὕδαρῃ διαλύματα, ὅπότε ἀπαιτεῖται εἴτε περίσσεια ἀμμωνίας ἢ ἀμίνης εἴτε προσθήκη ἰσοδυνάμου ποσότητος ἀλκάλειος πρὸς δέσμευσιν τοῦ ὕδροχλωρίου (σελ. 200).

Ἀμίδια σχηματίζονται ἐπίσης δι' ἀμινολύσεως τῶν ἐστέρων

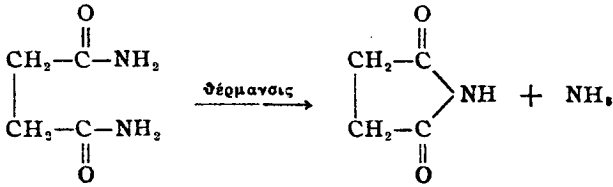


Πρὸς τοῦτο οἱ ἐστέρες διαλύονται ἐντὸς ἀλκοόλης κεκορεσμένης εἰς O° μετ' ἀέριον ἀμμωνίαν, ὅπότε ἐντὸς ὀλίγων ὥρῶν ἡ ἀντίδρασις ἔχει περατωθῆ. Ἀπομακρυνόμενου τοῦ διαλυτικοῦ μέσου δι' ἀποστάξεως λαμβάνονται τὰ ἀμίδια εἰς καλὴν ἀπόδοσιν. Γενικῶς ὅλα τὰ ἀμίδια εἶναι στερεὰ κρυσταλλικὰ σώματα ἐκτὸς τοῦ φορμαμιδίου, $HCONH_2$, τὸ ὁποῖον εἶναι ὑγρόν. Τὰ ἀμίδια ἀποτελοῦν, ὡς θὰ ἴδωμεν εἰς τὸ ἐπόμενον κεφάλαιον, τὴν ἀφετηρίαν διὰ τὴν ἀποικοδόμησιν τῶν ὀξέων πρὸς ἀμίνης.

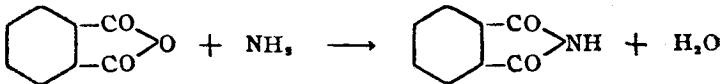
Κατὰ τὴν ἀκυλίωσιν τῆς ἀμμωνίας καὶ τῶν ἀμινῶν ἐξαφανίζονται αἱ ἀλκαλικαὶ ιδιότητες αὐτῶν οὕτως, ὥστε τὰ προκύπτοντα ἀμίδια εἶναι πρακτικῶς οὐδέτερα σώματα.

Κατὰ τὰς αὐτὰς ὡς ἄνω μεθόδους παρασκευάζονται καὶ τὰ ἀμίδια τῶν πολυκαρβονικῶν ὀξέων ὡς καὶ τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος. Τὰ διαμίδια ὅμως τῶν δι-

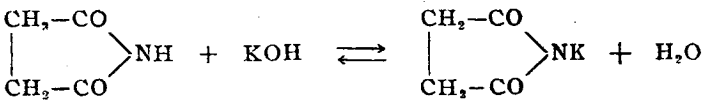
καρβονικῶν ὀξέων τύπου ἠλεκτρικοῦ ἢ φθαλικοῦ ὀξέος μετατρέπονται εὐκόλως διὰ θερμάνσεως εἰς κυκλικά διακυλοπαράγωγα τῆς ἀμμωνίας, εἰς **ιμίδια**.



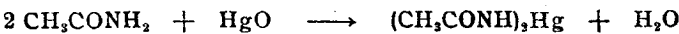
Ἴμίδια σχηματίζονται ἐπίσης κατὰ τὴν θέρμανσιν τῶν μοναμιδίων ἢ τῶν ἀνδριτῶν τῶν ἄνω ὀξέων μετ' ἀμμωνίας.



Τὰ κυκλικά αὐτὰ ἱμίδια ἔχουν ιδιότητες ἀσθενῶν ὀξέων (π.χ. K_A τοῦ ἱμιδίου τοῦ ἠλεκτρικοῦ ὀξέος 3×10^{-11}) καὶ σχηματίζουν ἄλατα μετ' ἀλκαλιῶν. Αἱ δύο ἀκυλομάδες ὄχι μόνον ἐξουδετερῶνουν τὸν ἀλκαλικὸν χαρακτήρα τοῦ τρισθενοῦς ἄζωτου, ἀλλ' ἐνεργοποιοῦν τὸ ὑδρογόνον τοῦ ἱμιδίου, τὸ ὁποῖον ἀποχωρίζεται ὡς πρωτόνιον :



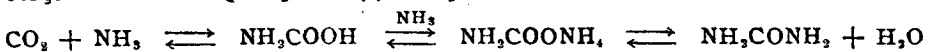
Τὰ ἀπλᾶ ἀμίδια ἀντιδρῶν μὲν μετὰ μεταλλικὸν νάτριον ἐντὸς ἀδρανῶν καὶ ἀνύδρων διαλυμάτων, αἱ προκύπτουσαι ὅμως ἐνώσεις ὑδρολύονται εὐκόλως. Αἱ μετὰ Hg ἐνώσεις εἶναι περισσότερον σταθεραί.



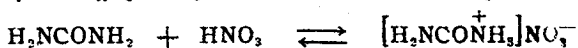
Κατὰ τὴν ἀλληλεπίδρασιν δικαρβονικῶν ὀξέων ἢ τῶν χλωριδίων αὐτῶν καὶ διαμινῶν καὶ ἐφ' ὅσον δὲν εἶναι δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς πενταμελῶν ἢ ἑξαμελῶν δακτυλίων σχηματίζονται διὰ τοὺς προηγουμένως (σελ. 201) ἐκτεθέντας λόγους πολυμερῆ ἀμιδικὰ προϊόντα. Οὕτω ἡ συνθετικὴ ὑφάνσιμος ὕλη Nylon εἶναι πολυμερὲς ἀμίδιον σχηματιζόμενον κατὰ τὴν θέρμανσιν ἀδιπτικοῦ ὀξέος μετὰ ἑξαμεθυλενοδιαμίνης ἐντὸς αὐτοκλείστων.



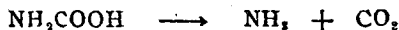
Ἄμίδια ἀνθρακικοῦ ὀξέος. Τὸ διαμίδιον τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος, ἡ **οὐρία**, δύναται νὰ παρασκευασθῇ ἐκ φωσγενίου καὶ ἀμμωνίας ἢ διὰ θερμάνσεως διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ἀμμωνίας ὑπὸ πίεσιν.



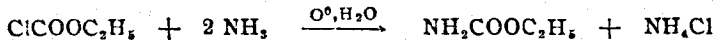
Κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰ λοιπὰ ἀμίδια ἡ οὐρία ἔχει ἀσθενεῖς βασικὰς ιδιότητες καὶ σχηματίζει μετ' ἰσχυρῶν ὀξέων ἄλατα, τὰ ὁποῖα ὑδρολύονται εὐκόλως :



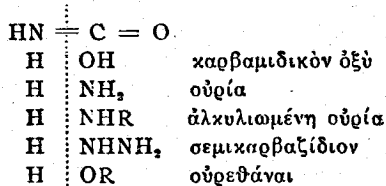
Τὸ μοναμίδιον τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος, τὸ *καρβαμιδικὸν ὀξύ*, εἶναι εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν ἢ εἰς ὄξινα διαλύματα ἀσταθῆς καὶ διασπᾶται πρὸς διοξειδίον τοῦ ἀνθρακος καὶ ἀμμωνίαν :



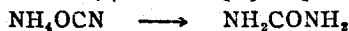
Οἱ ἐστέρες ὁμως τοῦ ὀξέος τούτου, αἱ *οὐρεθάναι*, εἶναι σταθερὰ σώματα χρησιμοποιούμενα εὐθρῶς εἰς τὴν φαρμακευτικὴν, παρασκευάζονται δὲ ἐκ τῶν ἀντιστοίχων χλωρομυρμηκικῶν ἐστέρων (σελ. 182) καὶ ἀμμωνίας:



Διὰ τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τῆς οὐρίας καὶ τῶν παραγῶγων αὐτῆς καθὼς καὶ τῶν οὐρεθανῶν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς ἀφετηρία κυανικὸν ὀξύ. Τὸ ὀξύ τοῦτο εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν καὶ ἰδίως εἰς ὄξινα διαλύματα ὑδρολύεται βραδέως πρὸς καρβαμιδικὸν ὀξύ καὶ περαιτέρω πρὸς CO_2 καὶ NH_3 . Παρουσίᾳ ὁμως ἀμμωνίας, ἀμινῶν ἢ ἀλκοολῶν ἀντὶ ὑδρολύσεως λαμβάνει χόραν κυρίως προσθήκη τῶν ἐνώσεων τούτων καὶ σχηματισμὸς ἀμιδίων ἢ οὐρεθανῶν



Ἡ ἰσομερείωσις τοῦ κυανικοῦ ἀμμωνίου πρὸς οὐρίαν (Wöhler)

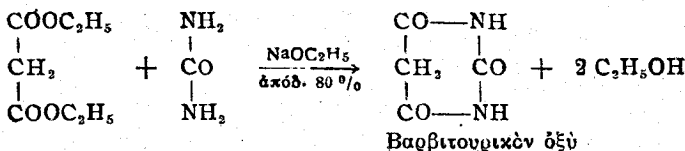
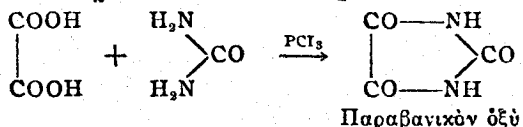


ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι κατὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ ἄλατος τούτου λαμβάνει χόραν κατ' ἀρχὰς διάσπασις πρὸς κυανικὸν ὀξύ καὶ ἀμμωνίαν, ἡ ὁποία ἀκολουθῶς προστίθεται εἰς τὸ ὀξύ κατὰ τὰ ἀνωτέρω. Κατὰ τὴν πρακτικὴν διεξαγωγὴν τῶν ἄνω ἀντιδράσεων χρησιμοποιεῖται πυκνὸν ὑδατικὸν διάλυμα κυανικοῦ καλίου καὶ τῶν ἀντιστοίχων ἀμινῶν ἢ ἀλκοολῶν, εἰς τὸ ὁποῖον προστίθεται ἡ ἀπαιτουμένη ποσότης HCl ἢ H_2SO_4 πρὸς ἐλευθέρωσιν τοῦ κυανικοῦ ὀξέος ἐκ τοῦ ἄλατος αὐτοῦ :

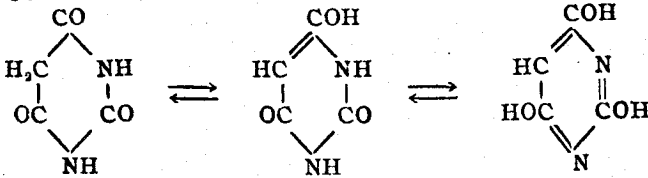


Ἡ οὐρία ὡς καὶ γενικῶς τὰ ἀμίδια δύναται νὰ ἀλκυιωθῶν, ἂν καὶ ὄχι τόσο εὐκόλως, αἱ προκύπτουσαι δὲ ἐνώσεις καλοῦνται οὐρεΐδια.

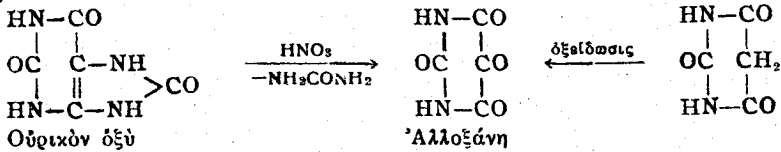
$\text{NH}_2\text{CONH}_2 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \xrightarrow{\text{θέρμανσις}} \text{NH}_2\text{CONHCOCH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$
 Μεγαλυτέραν σημασίαν ἔχουν τὰ *κυκλικὰ οὐρεΐδια* τῶν δικαρβονικῶν ὀξέων



Τὰ κυκλικά οὐρείδια ἔχουν ὀξίνους ιδιότητες ἀφειλομένας εἰς τὸν σχηματισμὸν ἐνολικῶν μορφῶν :

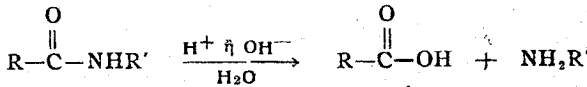


Τὸ βαρβιτουρικὸν ὄξύ εἶναι ὀλίγον ἰσχυρότερον τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος ($K_A = 1 \times 10^{-4}$). Τὸ σπουδαιότερον κυκλικὸν οὐρείδιον εἶναι τὸ οὐρικὸν ὄξύ, τὸ ὁποῖον δι' ὀξειδῶσεως μὲ HNO_3 δίδει ἀλλοξάνην, δηλαδή τὸ οὐρείδιον τοῦ μεσοξαλικοῦ ὀξέος. Ἡ ἀλλοξάνη σχηματίζεται ἐπίσης κατὰ τὴν ὀξειδῶσιν τοῦ βαρβιτουρικοῦ ὀξέος.



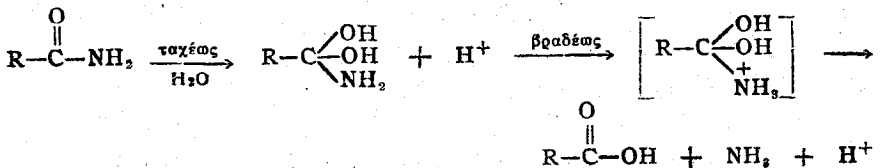
Παράγωγα τοῦ βαρβιτουρικοῦ ὀξέος (π.χ. διαιθυλοβαρβιτουρικὸν ὄξύ, βερονάλη) χρησιμοποιοῦνται εὐρέως εἰς τὴν φαρμακευτικὴν ὡς ὑπνωτικά. Τὸ οὐρικὸν ὄξύ, εἶναι τὸ σπουδαιότερον κυκλικὸν οὐρείδιον, ἀπὸ συστηματικῆς δὲ ἀπόψεως κατατάσσεται εἰς τὰς *πουρίνας*. Διὰ λεπτομερείας παραπέμπομεν εἰς τὰ εἰδικὰ συγγράμματα Ὁργανικῆς Χημείας.

Ὑδρολύσις. Ἡ πλέον χαρακτηριστικὴ ιδιότης τοῦ ἀμιδοειδοῦς δεσμοῦ εἶναι, ὅτι ὑδρολύεται εὐκόλως παρούσα H^+ καὶ OH^- δρῶντων καταλυτικῶς :

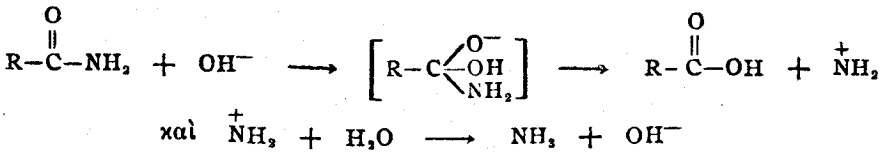


Τὰ OH^- εἶναι δραστικώτερος καταλύτης ἢ τὰ H^+ . Οὕτω ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος τῆς ὑδρολύσεως 10% τοῦ βενζαμιδίου ἐλαττοῦται συνεχῶς ἀπὸ 3,8 εἰς 0,054 κατὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ P_H ἀπὸ 0,54 μέχρι 2,20, αἰξάνει δὲ συνεχῶς ἀπὸ 0,061 εἰς 10,0 κατὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ P_H ἀπὸ 9,4 μέχρι 11,2.

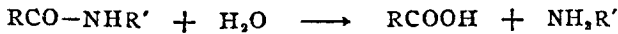
Ἡ σύνταξις τῶν ἀμιδίων εἶναι τοιαύτη ὥστε τόσον τὰ H^+ ὅσον καὶ τὰ OH^- εὐρίσκουν εἰς τὸ ὑπόστρωμα πρόσφορον μέρος πρὸς ἔνωσιν, τὰ μὲν H^+ τὴν ἀσθενῶς βασικὴν ὁμάδα $-\text{NH}_2$, τὰ δὲ OH^- τὸ καρβονύλιον $>\text{C}=\text{O}$. Ὡς ἐκ τούτου ὁ μηχανισμὸς τῆς καταλύσεως ταύτης ἀντιστοιχεῖ πλήρως πρὸς τὸν τῶν ἑστέρων. Ἐπειδὴ, ὡς εὐρέθη, ἡ ταχύτης τῆς ὑδρολύσεως τῶν ἀμιδίων παρούσα ἀραιῶν ὀξέων εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀμιδίων καὶ τῶν H^+ , ἢ δι' ὀξέων καταλυομένη ἀντίδρασις χωρεῖ ὡς ἑξῆς :



Κατ' αναλογίαν παρουσία αλκαλίων ο μηχανισμός της υδρολύσεως έχει ως εξής :



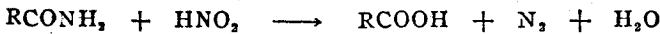
Εἶναι φανερόν, ὅτι τὰ ἀμίδια καὶ ἐν γένει οἱ ἀμιδοεἰδεῖς δεσμοὶ



υδρολύονται μόνον εἰς ἰσχυρῶς ὄξινον ἢ ἀλκαλικόν περιβάλλον, ἐνῶ εἰς οὐδέτερα διαλύματα εἶναι πρακτικῶς σταθερά. Εἰδικὰ φυράματα, ἀπαντῶντα εἰς τὰ ζωϊκὰ καὶ φυτικὰ κύτταρα, καταλύουν τὴν υδρολύσιν ταύτην καὶ εἰς $P_H = 7$ ἢ ὀλίγον ἀπέχον αὐτοῦ. Ἡ εἰδικὴ δρασις τῶν φυραμάτων αὐτῶν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν σύνταξιν τοῦ R καὶ R'. Κλασικὸν παράδειγμα τοιούτων φυραμάτων ἀποτελοῦν τὰ *πρωτεολυτικὰ φυράματα*, τὰ ὁποῖα καταλύουν τὴν υδρολύσιν πρωτεϊνῶν καὶ πολυπεπτιδίων καθῶς καὶ τὸ φύραμα *σφράση* ἢ ὁποῖα καταλύει τὴν ἀντίδρασιν

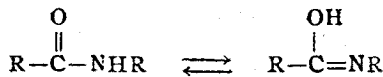


Ἡ διάσπασις τῶν ἀμιδίων πρὸς ὄξεα δύναται νὰ γίνῃ καὶ ὧ. ἐξῆς :

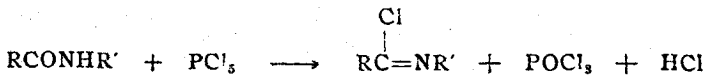


Ἡ ἀντίδρασις διεξάγεται συνήθως ἐντὸς ὀξεικοῦ ὄξεος ὡς διαλυτικοῦ μέσου, ἀπαιτεῖται δὲ ἐλαφρὰ θέρμανσις τοῦ μίγματος.

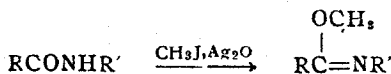
Ταυτομέρεια ἀμιδίων. Τὰ ἀμίδια δεικνύουν τὸ φαινόμενον τῆς ταυτομερείας :



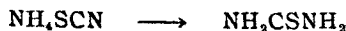
Οὕτω κατὰ τὴν ἐπίδρασιν PCl_5 ἐπὶ ἀμιδίων σχηματίζονται *ιμιδοχλωρίδια*,



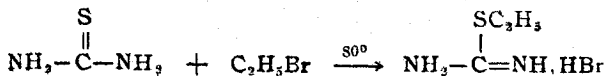
κατὰ δὲ τὴν ἀκκυλίωσιν αὐτῶν ὑπὸ ὠμισμένης συνθήκας O-ἀκκυλοπαράγωγα



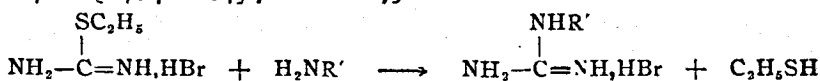
Περισσότερον ἐκδηλον εἶναι τὸ φαινόμενον τῆς ταυτομερείας εἰς τὰ θειαμίδια. Οὕτω ἡ *θειουρία*, παρασκευαζομένη διὰ ἰσομερειώσεως τοῦ θειοκυανικοῦ ἀμμωνίου



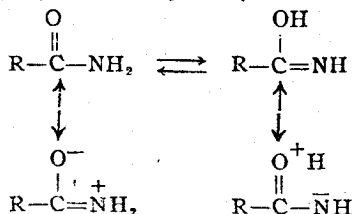
μετατρέπεται διὰ θερμάνσεως μὲ ἀλλυλαλογονίδια σχεδὸν ποσοτικῶς εἰς ἅλατα τῆς ἀντιστοίχου ἀμιδίνης



Τὰ S ἀλκυλοπαράγωγα τῆς θειουρίας χρησιμεύουν διὰ τὴν συνθετικὴν πἀρασκευὴν παραγῶγων τῆς *γουανιδίνης*.



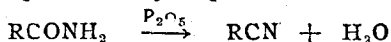
Ἐκτὸς τῆς ταυτομερείας ὑφίσταται εἰς τὰ ἀμίδια καὶ μεσομέρεια :



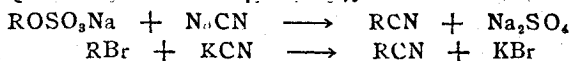
Πολλὰ ἀντιδράσεις τῶν ἀμιδίων ἐξηγοῦνται πληρέστερον ἐπὶ τῇ βάσει τῶν νέων αὐτῶν ἀντιλήψεων. Διὰ περισσοτέρας λεπτομερείας παραπέμπομεν εἰς τὰ εἰδικὰ συγγράμματα Ὀργανικῆς Χημείας.

3. Νιτρίλια

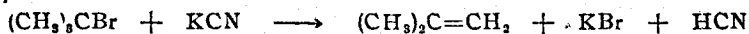
Ἀμίδια καθὼς καὶ μετ' ἀμμωνίας ἄλατα τῶν ὀξέων θερμαινόμενα μὲ ἰσχυρὰ ἀφυδάτικα μέσα μετατρέπονται εἰς νιτρίλια



Τὰ νιτρίλια παρασκευάζονται ἐπίσης ὡς ἑξῆς :

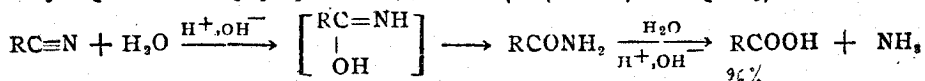


Ἡ τελευταία μέθοδος εἶναι ἡ πλέον ἐν χρήσει, ἐφαρμόζεται δὲ ἰδίως προκειμένου περὶ πρωτοταγῶν ἀλκυλαλογονιδίων. Παραπλεύρως ὅμως πρὸς τὴν κυρίαν ταύτην ἀντίδρασιν καὶ λόγῳ τῆς ἰσχυρᾶς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως τοῦ KCN χωρεῖ εἰς πολὺ μικρὰν κλίμακα καὶ ὁ σχηματισμὸς δλεφινῶν, ὁ ὁποῖος εἰς περίπτωσιν χρησιμοποίησεως δευτεροταγῶν καὶ τριτοταγῶν ἀλογονιδίων λαμβάνει μεγάλας διαστάσεις. Οὕτω τὸ (CH₃)₂CBr μετατρέπεται κυρίως εἰς δλεφίνην.



Αἱ δύο πρῶται μέθοδοι ἐφαρμόζονται καὶ ἐπὶ ἀρωματικῶν νιτρίλιων τὰ ὁποῖα ἐπὶ πλέον δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν καὶ ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν διαζωνιακῶν ἀλάτων.

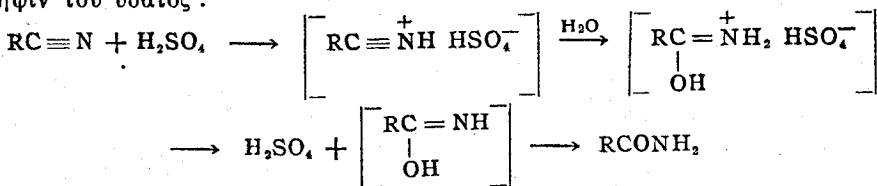
Ἵδρόλυσις. Παρουσία H⁺ ἢ OH⁻ δρώντων καταλυτικῶς τὰ νιτρίλια προσλαμβάνουν ὕδρω καὶ μετατρέπονται κατ' ἀρχᾶς εἰς ἀμίδια, τὰ ὁποῖα ἀκολούθως ὑδρολύονται πρὸς ὀξέα καὶ ἀμμωνίαν (κλιμακωτὴ ἀντίδρασις)



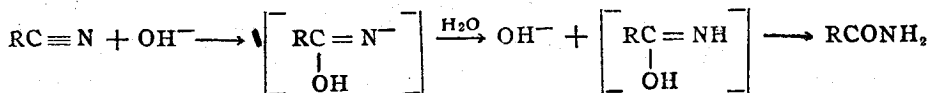
Οὕτω κατὰ τὴν διάλυσιν τῶν νιτρίλιων ἐντὸς πυκνοῦ θειϊκοῦ ἢ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐν *ψυχρῷ* καὶ ἄμεσον ἐξουδετέρωσιν τοῦ ὀξέος λαμβάνονται ἀμίδια

εις καλήν απόδοσιν. Θέρμανσις τῶν νιτριλίων με ἀραιὰ ὀξεᾶ ἢ πυκνὰ ἀλκάλια ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν περαιτέρω ὑδρολύσιν τῶν σχηματιζομένων ἀμιδίων πρὸς ὄργανικὰ ὀξεᾶ. Παρουσία HCl ἢ H_2SO_4 σχηματίζονται ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἐλεύθερα ὄργανικὰ ὀξεᾶ, ἐνῶ παρουσία ἀλκαλίων σχηματίζονται τὰ ἄλατα τῶν ὄργανικῶν ὀξέων ἐλευθερουμένης συγχρόνως ἀμμωνίας. Ἡ ὑδρολύσις δι' ἀλκαλίων χωρεῖ σχετικῶς βραδέως καὶ ἀπαιτεῖ πυκνὰ ἀλκοολικὰ διαλύματα KOH .

Ὁ ῥόλος τῶν ἰσχυρῶν ὀξέων ὡς καταλυτῶν συνίσταται κατ' ἀρχὰς εἰς τὸν σχηματισμὸν νιτριλικῶν ἀλάτων. Τὸ θετικὸν φορτίον τοῦ κατιόντος τοῦ ἄλατος τούτου ἐπιφέρει πόλωσιν τοῦ τριπλοῦ δεσμοῦ καὶ οὕτω διευκολύνει τὴν πρόσληψιν τοῦ ὕδατος :

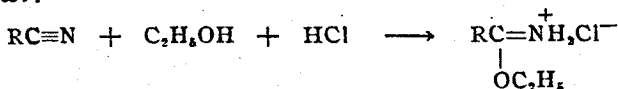


Ἡ κατάλυσις διὰ OH^- χωρεῖ ὡς ἑξῆς :

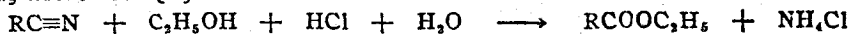


Ἡ ἐνολικὴ μορφή τῶν ἀμιδίων μετατρέπεται ταχέως καὶ σχεδὸν ποσοτικῶς εἰς τὴν συνήθη μορφήν RCONH_2 .

Ἀλκοόλυσις. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀλκοολικοῦ διαλύματος ἀερίου ὑδροχλωρίου ἐν ψυχρῷ καὶ ἀπουσίᾳ ὕδατος ἐπὶ νιτριλίων λαμβάνονται εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν παράγωγα τῆς ἐνολικῆς μορφῆς, τὰ ἄλατα τῶν ὀνομαζομένων **ἱμινοεστέρων**.

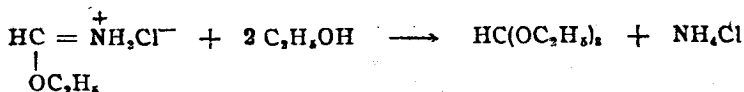


Τὰ ἄλατα ταῦτα ὑδρολύονται ταχέως πρὸς κοινὸς ἐστέρας καὶ ἀμμωνιακὸν ἄλας. Ὡς ἐκ τούτου κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀλκοολικοῦ διαλύματος ὑδροχλωρίου ἐπὶ νιτριλίων παρουσίᾳ τῆς ἀπαιτουμένης ποσότητος ὕδατος σχηματίζονται ἀπ' εὐθείας κοινὸι ἐστέρες.

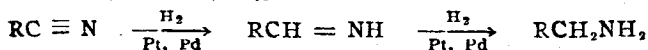


Ἐπίσης ἐστέρες λαμβάνονται καὶ κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ νιτριλίου μίγματος θεϊκοῦ ὀξέος καὶ ἀλκοόλης.

Τὸ ἀπλούστερον νιτρίλιον εἶναι τὸ ὑδροκυάνιον τὸ ὁποῖον ὑδρολύμενον δίδει φορμαμίδιον καὶ περαιτέρω μυρμηκικὸν ὀξὺν καὶ ἀμμωνίαν. Κατὰ τὴν διαβίβασιν ξηροῦ ὑδροχλωρίου εἰς ἰσομοριακὰς ποσότητας ὑδροκυανίου καὶ ἀλκοόλης διαλελυμένας ἐντὸς ξηροῦ αἰθέρος λαμβάνεται τὸ ὑδροχλωρικὸν ἄλας τοῦ ἀντιστοίχου ἱμινοεστέρος, τὸ ὁποῖον παρουσίᾳ ἀλκοόλης μετατρέπεται εἰς ὀρθοεστέρα καὶ χλωριούχον ἀμμώνιον.



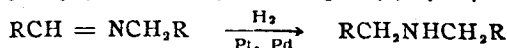
Υδρογόνωσις. Κατὰ τὴν καταλυτικὴν ὑδρογόνωσιν τῶν νιτριλίων εἰς συνήθη θερμοκρασίαν καὶ εἰς οὐδέτερα διαλύματα λαμβάνεται μίγμα πρωτοταγῶν καὶ δευτεροταγῶν ἀμινῶν. Ἡ ὑδρογόνωσις χωρεῖ προφανῶς κατὰ στάδια ὑπὸ ἐνδιάμεσον σχηματισμὸν ἀλδιμίνης.



Ἐν μέρος τῆς ἀλδιμίνης ἀντιδρᾷ μετὰ τῆς πρωτοταγοῦς ἀμίνης σχηματιζομένης μιᾶς βάσεως Schiff

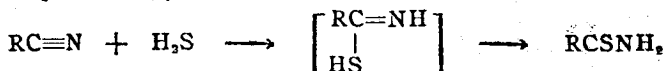


ἢ ὁποῖα ἀκολουθῶς ὑδρογονοῦται πρὸς δευτεροταγῆ ἀμίνην.



Κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν ὀξείων διαλυτικῶν μέσων, π.χ. ὕδατος περιέχοντος ἐν ἰσοδύναμον ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, λαμβάνονται σχεδὸν ἀποκλειστικῶς πρωτοταγεῖς ἀμῖναι, καθότι εἶναι ἀδύνατος ὁ σχηματισμὸς βάσεως Schiff εἰς ὄξινα διαλύματα.

Λόγω τῆς ὑπάρξεως τριπλοῦ δεσμοῦ τὰ νιτρίλια δίδουν ἐκτὸς τῶν ἄνω ἀντιδράσεων καὶ ἄλλας, ἰδίως ἀντιδράσεις προσθήκης. Οὕτω τῇ ἐπιδράσει ὕδροθειοῦ ἐπὶ νιτριλίων λαμβάνονται θειαμίδια :



Τέλος μεγάλης σημασίας ἔχουν αἱ ἐνώσεις αἱ προερχόμεναι ἐκ τῆς προσθήκης εἰς νιτρίλια ἀντιδραστηρίων Gignard. Ἀρχικὸν προϊόν εἶναι τὸ $\text{RR}'\text{C} \equiv \text{NMgJ}$, τὸ ὁποῖον εὐκόλως ὑδρολύεται πρὸς κετόνας. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀντίδρασις αὕτη χρησιμοποιεῖται εἰς πολλὰς περιπτώσεις διὰ τὴν παρασκευὴν κετονῶν.

Τὰ νιτρίλια εἶναι ἰσομερεῖς ἐνώσεις πρὸς τὰ ἰσονιτρίλια, τὰ ὁποῖα ἔχουν τὴν σύνταξιν RNC . Ἐνῶ εἰς τὰ νιτρίλια τὸ ἄζωτον ἐνοῦται δι' ἐνὸς τριπλοῦ δεσμοῦ μὲ τὸν ἄνθρακα εἰς τὰ ἰσονιτρίλια ἐνοῦται δι' ἐνὸς διπλοῦ καὶ ἐνὸς ἡμιπολικοῦ δεσμοῦ $\text{RN}^+ \equiv \text{C}^-$. Αἱ ἰσομερεῖς αὐταὶ ἐνώσεις ἔχουν βασικὰς διαφοράς. Οὕτω τὰ ἰσονιτρίλια εἶναι δύσοσμα, δι' ἀναγωγῆς δίδουν δευτεροταγεῖς ἀμῖνας καὶ ὑδρολύονται πρὸς μυρμηκικὸν ὄξυ καὶ δευτεροταγῆ ἀμίνην.