

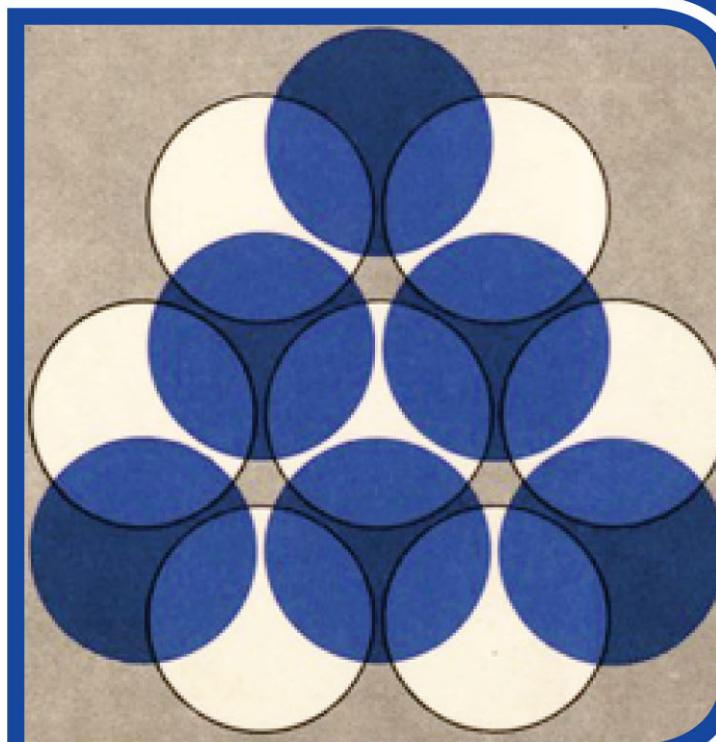


Β' ΤΑΞΗ ΛΥΚΕΙΟΥ

ΧΗΜΕΙΑ

Παύλου Οδ. Σακελλαρίδη

ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.





1954

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ο Ευγένιος Ευγενίδης, ο ιδρυτής και χορηγός του «Ιδρύματος Ευγενίδου», πολύ νωρίς πρόβλεψε και σχημάτισε την πεποίθηση ότι η άρτια κατάρτιση των τεχνικών μας, σε συνδυασμό με την εθνική αγωγή, θα ήταν αναγκαίος και αποφασιστικός παράγοντας της προόδου του Έθνους μας.

Την πεποίθησή του αυτή ο Ευγενίδης εκδήλωσε με τη γενναιόφρονα πράξη ευεργεσίας, να κληροδοτήσει σεβαστό ποσό για τη σύσταση Ιδρύματος που θα είχε σκοπό να συμβάλλει στην τεχνική εκπαίδευση των νέων της Ελλάδας.

Έτσι το Φεβρουάριο του 1956 συστήθηκε το «Ίδρυμα Ευγενίδου», του οποίου τη διοίκηση ανέλαβε η αδελφή του κυρία Μαριάνθη Σίμου, σύμφωνα με την επιθυμία του διαθέτη.

Από το 1956 μέχρι σήμερα η συμβολή του Ιδρύματος στην τεχνική εκπαίδευση πραγματοποιείται με διάφορες δραστηριότητες. Όμως απ' αυτές η σημαντικότερη, που κρίθηκε από την αρχή ως πρώτης ανάγκης, είναι η έκδοση βιβλίων για τους μαθητές των τεχνικών σχολών.

Μέχρι σήμερα εκδόθηκαν εκαποντάδες τόμοι βιβλίων, που έχουν διατεθεί σε πολλά εκατομμύρια τεύχη και καλύπτουν ανάγκες των Κατώτερων και Μέσων Τεχνικών Σχολών του Υπ. Παιδείας, των Σχολών του Οργανισμού Απασχολήσεως Εργατικού Δυναμικού (ΟΑΕΔ) και των Δημοσίων Σχολών Εμπορικού Ναυτικού.

Μοναδική φροντίδα του Ιδρύματος σ' αυτή την εκδοτική του προσπάθεια ήταν και είναι η ποιότητα των βιβλίων, από άποψη όχι μόνον επιστημονική, παιδαγωγική και γλωσσική, αλλά και από άποψη εμφανίσεως, ώστε το βιβλίο να αγαπηθεί από τους νέους.

Για την επιστημονική και παιδαγωγική ποιότητα των βιβλίων τα κείμενα υποβάλλονται σε πολλές επεξεργασίες και βελτιώνονται πριν από κάθε έκδοση.

Ιδιαίτερη σημασία απέδωσε το Ίδρυμα από την αρχή στην ποιότητα των βιβλίων από γλωσσική άποψη, γιατί πιστεύει ότι και τα τεχνικά βιβλία, όταν είναι γραμμένα σε γλώσσα άρτια και ομοιόμορφη αλλά και κατάλληλη για τη στάθμη των μαθητών, μπορούν να συμβάλλουν στη γλωσσική διαπαιδαγώγηση των μαθητών.

Έτσι με απόφαση που πάρθηκε ήδη από το 1956 όλα τα βιβλία της Βιβλιοθήκης του Τεχνίτη, δηλαδή τα βιβλία για τις Κατώτερες Τεχνικές Σχολές, όπως αργότερα και για τις Σχολές του ΟΑΕΔ, ήταν γραμμένα σε γλώσσα δημοτική με βάση τη γραμματική του Τριανταφυλλίδη, ενώ όλα τα άλλα βιβλία ήταν γραμμένα στην απλή καθαρεύουσα. Η γλωσσική επεξεργασία των βιβλίων γίνεται από φιλολόγους του Ιδρύματος και έτσι εξασφαλίζεται η ενιαία σύνταξη και ορολογία κάθε κατηγορίας βιβλίων.

Η ποιότητα του χαρτιού, το είδος των τυπογραφικών στοιχείων, τα σωστά σχήματα και η καλαίσθητη σελιδοποίηση, το εξώφυλλο και το μέγεθος του βιβλίου περιλαμβάνονται και αυτά στις φροντίδες του Ιδρύματος.

Το Ίδρυμα θεώρησε ότι είναι υποχρέωσή του, σύμφωνα με το πνεύμα του ιδρυτή του, να θέσει στην διάθεση του Κράτους όλη αυτή την πείρα του των 20 ετών, αναλαμβάνοντας την έκδοση των βιβλίων και για τις νέες Τεχνικές και Επαγγελματικές Σχολές και τα νέα Τεχνικά και Επαγγελματικά Λύκεια, σύμφωνα με τα Αναλυτικά Προγράμματα του Κ.Ε.Μ.Ε.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Χρυσόστομος Φ. Καβουνίδης, Διπλ. Μηχ.-Ηλ. ΕΜΠ, Επίτιμος Διοικητής ΟΤΕ, Πρόεδρος.
Μιχαήλ Γ. Αγγελόπουλος, Τακτικός Καθηγητής ΕΜΠ, τ. Διοικητής ΔΕΗ, Αντιπρόεδρος.

Αλέξανδρος Σταυρόπουλος, Καθηγητής ΕΜΠ.

Θεοδόσιος Παπαθεοδοσίου, Δρ. Μηχανολόγος Μηχανικός, Δ/ντής Εφ. Προγρ. και Μελετών Τεχν. κα Επαγγ. Εκπ. Υπ. Παιδείας.

Επιστημ. Σύμβουλος, Γ. Ρούσσος, Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ.

Σύμβουλος επί των εκδόσεων του Ιδρύματος Κ. Α. Μανάφης, Καθηγητής Φιλοσοφικής Σχολής Παν/μίου Αθηνών.

Γραμματεύς, Δ. Π. Μεγαρίτης.

Διατελέσαντα μέλη ή σύμβουλοι της Επιτροπής

Γεώργιος Κακριόδης † (1955 - 1959) Καθηγητής ΕΜΠ, Άγγελος Καλογεράς † (1957 - 1970) Καθηγητής ΕΜΠ, Δημήτριος Νιάνιας (1957 - 1965) Καθηγητής ΕΜΠ, Μιχαήλ Σπετσιέρης (1956 - 1959), Νικόλαος Βασιώτης (1960 - 1967), Θεόδωρος Κουζέλης (1968 - 1976) Μηχ.-Ηλ. ΕΜΠ, Παναγιώτης Χατζηιωάννου (1977 - 1982) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, Αλέξανδρος Ι. Παππάς (1955 - 1983) Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ.





Β' ΤΑΞΗ ΛΥΚΕΙΟΥ

ΧΗΜΕΙΑ

ΠΑΥΛΟΥ ΟΔ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ
1983



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Χημεία αποτελεί βασικό τμήμα της γενικής μορφώσεως. Είναι μια σημαντική επιστήμη και μάλιστα τόσο που μπορεί να λεχθεί πως είναι η επιστήμη «κλειδί» στη ζωή του σύγχρονου ανθρώπου. Πολλές από τις γνώσεις που παρέχει και πολλά από τα συμπεράσματά της πρέπει να γίνουν κτήμα του καθενός, γιατί είναι τελείως απαραίτητα στη ζωή. Ιδιαίτερα, η βασική συμβολή της στην πρόδος ενδέκαθλους επιστημών και προπαντός των θετικών, αποτελεί επαρκή δικαιολογία του γιατί είναι απαραίτητη η με κάποια πληρότητα μόρφωση στη Χημεία των μαθητών που θάθελαν να ακολουθήσουν τις επιστήμες αυτές. Πέρα δώμας απ' όλα αυτά η σύγχρονη Χημεία αποτελεί ένα θαυμάσιο παράδειγμα του πόσο μακριά μπορεί να φθάσει η ανθρώπινη διάνοια εξετάζοντας τον κόσμο που βρίσκεται πέρα από τις ανθρώπινες αισθήσεις με τη βοήθεια οργάνων μεγάλης ακρίβειας.

Χωρίς αμφιβολία η πιο κρίσιμη περίοδος της εκπαίδευσεως είναι εκείνη των τριών τάξεων του Λυκείου, όπου κυρίως πρόκειται να τεθούν οι βάσεις κάθε μελλοντικής μορφώσεως. Είναι η περίοδος που μια εμπνευσμένη εκπαίδευση μπορεί να δώσει στους νέους μια σωστή στάθμη γενικής πνευματικής συγκροτήσεως και ένα σωστό προσανατολισμό στην καλύτερη για τον καθένα μελλοντική επιστημονική εξέλιξη.

Η εκπλήρωση της αποστολής αυτής στηρίζεται βασικά στον ακούραστο και φωτισμένο «Δάσκαλο». Όμως το πρώτο παιδαγωγικό μέσο μετά το «Δάσκαλο» είναι το βιβλίο. Και δύο το βιβλίο είναι καλύτερο, τόσο μικρότερος είναι ο κόπος του μαθητή και τόσο μεγαλύτερη είναι η μορφωτική του απόδοση. Υποχρέωση λοιπόν και όχι φιλοδοξία του καθενός που ασχολείται με τη συγγραφή ενδέκαθλου βιβλίου είναι η προσπάθεια που καταβάλλει για να πλησιάσει δύο το δυνατό περισσότερο το τέλειο.

Ιδιαίτερη σημασία αποκτά ο ρόλος του βιβλίου, όταν αυτό καλείται να ανταποκριθεί στις ανάγκες μιας καινούργιας εκπαίδευτικής μεταρρυθμίσεως και μάλιστα όταν η μεταρρύθμιση αυτή αναθέτει στα Λύκεια την ευθύνη της επιλογής των μαθητών, που θα συνεχίσουν τις σπουδές τους στα Ανώτερα και Ανώτατα Εκπαίδευτικά Ιδρύματα της χώρας.

Τα βιβλία χημείας των τριών τάξεων του Λυκείου που διαδοχικά συμπληρώνουν το περιεχόμενο του μαθήματος της Χημείας θα πρέπει με βάση το εγκεκριμένο πρόγραμμα και αυστηρά μέσα στα πλαίσιά του, να παρέχουν με τη μεγαλύτερη δυνατή πληρότητα το σύνολο των γνώσεων που πρέπει να αποκτήσει ο μαθητής προκειμένου να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις αξιολογήσεως που καθορίζει το πνεύμα της εκπαίδευτικής μεταρρυθμίσεως.

Με το πνεύμα ακριβώς αυτό έγινε η συγγραφή του βιβλίου αυτού, ΧΗΜΕΙΑ Β, που ανταποκρίνεται στο Πρόγραμμα της δευτέρης τάξεως του Λυκείου.

Ευχαριστώ τους συνεργάτες μου Χημικούς κ. N. Σπυρέλη, Σ. Πολυμένη και Z. Λοΐζο για την πρόθυμη συμβολή τους στην άρτια παρουσίαση του κειμένου.

Ο συγγραφέας τέλος ευχαριστεί θερμά την Επιτροπή Εκδσεων του Ιδρύματος Ευγενίδου και το Τμήμα Εκδσεών του για τις προσπάθειες που κατέβαλαν για την άρτιότερη έκδοση του βιβλίου.

Ο συγγραφέας



*Να θυμάσαι πάντα ότι τα θαυμαστά πρόγραμμα που μαθαίνεις στο σχολείο σου είναι το αποτέλεσμα της προσπάθειας πολλών γενεών από κάθε χώρα της γης που έγινε με ενθουσιασμό και δύπειρο κόπο.
Όλα αυτά σου προσφέρονται σαν μια κληρονομιά που θα τη δεχθείς για να την τιμήσεις, να την πλουτίσεις και μια μέρα με πλοτή να την παραδώσεις στα παιδιά σου.*

Αλβέρτος Αϊστάν



ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ – ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

1.1 Αρχικές κατατάξεις των στοιχείων.

Οι προσπάθειες μιας συστηματικής ταξινομίσεως των στοιχείων άρχισαν κυρίως μετά τον υπολογισμό των ατομικών τους βαρών. Οι σπουδαιότερες δε από τις προσπάθειες αυτές, απέβλεπαν στη συσχέτιση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των στοιχείων με τα ατομικά βάρη, γεγονός που οφειλόταν στην ανακάλυψη διαφόρων νόμων (όπως ο νόμος των *Dulong* και *Petit*), οι οποίοι έδειχναν ότι οι φυσικές ιδιότητες των στοιχείων ευρίσκονται σε σχέση με τα ατομικά τους βάρη.

Η πιο σημαντική πάντως από τις προσπάθειες αυτές, η οποία και απετέλεσε τον πρόδρομο του σημερινού περιοδικού συστήματος, οφείλεται στον *Newlands*, ο οποίος το 1863 - 1866 πρότεινε την κατάταξη των στοιχείων κατ' αύξον ατομικό βάρος. Ο ίδιος διεπίστωσε ότι, με την αύξηση του ατομικού βάρους, οι ιδιότητες των στοιχείων είναι διαφορετικές στα πρώτα επτά στοιχεία, ενώ από το δύδος (την εποχή εκείνη τα στοιχεία των ευγενών αερίων δεν ήταν γνωστά) οι ιδιότητες των στοιχείων επαναλαμβάνονται κατά τον ίδιο τρόπο, δηλαδή: το δύδος στοιχείο έχει τις ίδιες ιδιότητες με το πρώτο, το ένατο με το δεύτερο, τό δέκατο με το τρίτο κ.ο.κ. Την περιοδικότητα, που παρουσιάζουν με αυτό τον τρόπο τα στοιχεία στις ιδιότητές τους κάθε οκτώ στοιχεία, ο *Newlands* την ονόμασε **Νόμο των οκτάδων**. Με τον τρόπο αυτό ο *Newlands* μπόρεσε να κατατάξει τα 17 πρώτα στοιχεία. Από το 17ο δύμας στοιχείο και πέρα οι ανωμαλίες, που είχε να αντιμετωπίσει, δεν του επέτρεψαν να ολοκληρώσει την κατάταξή τους.

1.2 Περιοδικό σύστημα των στοιχείων.

Η κατάταξη του συνόλου των στοιχείων με βάση το ατομικό τους βάρος και η διαπίστωση ότι οι φυσικές και χημικές ιδιότητές τους είναι περιοδική συνάρτησή του, οφείλεται κυρίως στις εργασίες του Ρώσου Χημικού *Dimitri Ivanovitch Mendelejeff* (1869) και του Γερμανού Χημικού *Luther Mayer* (1870). Οι εργασίες τους οδήγησαν στη σύνταξη του πίνακα του περιοδικού συστήματος για το σύνολο των τότε γνωστών στοιχείων. Το αρχικό περιοδικό σύστημα που παρουσίασε ο *Mendelejeff* φαίνεται στον πίνακα 1.2.1, όπου αναγράφονται και οι γενικοί χημικοί τύποι των ανωτέρων υδριδίων και οξειδίων των στοιχείων των ομάδων και όπου με το γράμμα R συμβολίζεται οποιοδήποτε στοιχείο του πίνακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2.1.**Περιοδικό σύστημα του *Mendelejeff***

Σειρά	Ομάδα I RH R ₂ O	Ομάδα II RH ₂ RO	Ομάδα III RH ₃ R ₂ O ₃	Ομάδα IV RH ₄ RO ₂	Ομάδα V RH ₃ R ₂ O ₅	Ομάδα VI RH ₂ RO ₃	Ομάδα VII RH R ₂ O ₇	Ομάδα VIII RO ₄
1	H							
2	Li	Ge	B	C	N	O	F	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni Cu
5	(Cu)	Zn	—	—	As	Se	Br	
6	Rb	Sr	;Yt	Zr	Nb	Mo	—	Ru Rh Pd Ag
7	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
8	Cs	Ba	;Di	;Ce	—	—	—	
9	—	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	;Er	;La	Ta	W	—	
11	(Au)	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	
12	—	—	—	Th	—	U	—	Os Ir Pt Au

Ο πίνακας αυτός, με μικρές μόνο αλλαγές και προσθήκες των στοιχείων που ανακαλύφθηκαν μετέπειτα, είναι ο ίδιος με τον πίνακα του περιοδικού συστήματος, που χρησιμοποιείται και σήμερα, με τη διαφορά ότι για την κατάταξη των στοιχείων δεν ακολουθείται η σειρά των ατομικών βαρών, αλλά των ατομικών αριθμών τους.

Το περιοδικό σύστημα του *Mendelejeff* παρουσίαζε ορισμένες ανωμαλίες, όπως π.χ. η τοποθέτηση του κοβαλτίου (ατομικό βάρος 58,94) πριν από το νίκελιο (ατομικό βάρος 58,69) και του τελουρίου (ατομικό βάρος 127,61) πριν από το ιώδιο (ατομικό βάρος 126,91). Οι ανωμαλίες αυτές έπαψαν να υπάρχουν ύστερα από τη διαπίστωση, η οποία έγινε από τον Άγγλο Χημικό *Moseley*, ότι ως βασική ιδιότητα για την κατάταξη των στοιχείων, πρέπει να ληφθεί όχι το ατομικό βάρος, αλλά ο **ατομικός αριθμός** τους, ο οποίος εκφράζει τον αριθμό των γύρω από τον πυρήνα ηλεκτρονίων του ατόμου ή τον αριθμό των πρωτονίων του πυρήνα του. Δηλαδή **οι ιδιότητες των στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού**.

Ο πίνακας 1.2.2 περιλαμβάνει την κατάταξη με βάση τον αύξοντα ατομικό αριθμό όλων των μέχρι σήμερα γνωστών στοιχείων και αποτελεί το **«περιοδικό σύστημα των στοιχείων»**.

Με βάση την κατάταξη αυτή, τα στοιχεία είναι τοποθετημένα σε κάθετες στήλες, οι οποίες ονομάζονται **ομάδες** και σε οριζόντιες σειρές, οι οποίες ονομάζονται **περίοδοι** του περιοδικού συστήματος.

Κάθε ομάδα διακρίνεται στην **κύρια ομάδα** και στη **δευτερεύουσα**. Τα στοιχεία της κύριας ομάδας μοιάζουν μεταξύ τους όπως επίσης μοιάζουν μεταξύ τους και τα στοιχεία της δευτερεύουσας ομάδας, ενώ μεταξύ των στοιχείων της κύριας και της δευτερεύουσας ομάδας υπάρχει αναλογία σθένους.

Οι τρεις πρώτες ομάδες (I - III) περιλαμβάνουν κυρίως μέταλλα, ενώ οι τέσσερις επόμενες (IV - VII) περιλαμβάνουν κυρίως αμέταλλα. Η όγδοη ομάδα (VIII) περιλαμβάνει τρεις τριάδες στοιχείων, τα οποία είναι μέταλλα με ανάλογες ιδιότητες.

Εκτός από τις οκτώ ομάδες, που αναφέρθηκαν, υπάρχει και μια μηδενική ομά-

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2.2.
Περιστοκτό σύστημα των στοχείων

	Ομάδα I α β	Ομάδα II α β	Ομάδα III α β	Ομάδα IV α β	Ομάδα V α β	Ομάδα VI α β	Ομάδα VII α β	Ομάδα VIII	Ομάδα Ο ευγενή αέρια
1	1 H 1,0080								2 He 4,003
2	3 Li 6,940	4 Be 9,013	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,0000	9 F 19,00		10 Ne 20,183
3	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,09	15 P 30,974	16 S 32,066	17 Cl 35,457		18 Ar 39,944
4	19 K 39,100	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85	27 Co 58,94
	29 Cu 63,542	30 Zn 65,377	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,916		36 Kr 83,80
5	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc 98,91	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91
	47 Ag 107,880	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 I 126,91		46 Pd 106,7
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 Tl **	72 Hf 178,6	73 Ta 180,88	74 W 183,92	75 Re 186,31	76 Os 190,2	77 Ir 193,1
	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po 210	85 At 210		78 Pt 195,23
7	87 Fr 221	88 Ra 226,05	89-103 **	104 Hf **	105 Ha **				86 Rn 222
<hr/>									
* Σειρά Ασυνθετικού ** Σειρά Ακτινίου									
	57 La 138,92	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm 145	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 159,2
	89 Ac 227	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np 239	94 Pu 239	95 Am 241	96 Cm 242	97 Bk 243
								98 Cf 244	99 Es 245
								100 Fm 253	101 Md 254
								102 No 255	103 Lw 256
									104 Ts 257

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2.3.

Ανεπιγυμένη μαρφή του περιοδικού συστήματος των στοιχείων

	Iα	IIα	IIIβ	IVβ	Vβ	VIβ	VIIβ	VIII	Iβ	IIβ	IIIα	IVα	Vα	VIα	VIIα	O	He
1	H 1																2
2	Li 3	Be 4															Ne 10
3	Na 11	Mg 12															Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	J 53
6	Cs 55	Ba 56	*	Hf 57-71	Ta 72	W 73	Re 74	Os 75	Ir 76	Pt 77	Au 78	Hg 79	Tl 80	Pb 81	Bi 82	Po 83	At 84
7	Fr 87	Ra 88	**	Rf 89-103	Ha 104	105											Rn 86
	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Cd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71		
*Σειρά Λανθανίου																	
**Σειρά Aktiniumou	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103		

δα, η οποία περιλαμβάνει τα στοιχεία των ευγενών αερίων. Η ομάδα αυτή προστέθηκε στο περιοδικό σύστημα, μετά την ανακάλυψη των στοιχείων αυτών (1894).

Οι περίοδοι, εξ άλλου, είναι επτά. Η πρώτη περιλαμβάνει δύο μόνο στοιχεία (πολύ μικρή περίοδος) η δεύτερη και τρίτη από οκτώ (μικρές περίοδοι), η τέταρτη και η πέμπτη από δεκαοκτώ, η έκτη τριάντα δύο (μεγάλες περίοδοι) και η έβδομη δεκαεννέα.

Στην έκτη περίοδο και μετά το δεύτερο στοιχείο της, το βάριο, ακολουθούν δεκαπέντε στοιχεία (τα στοιχεία των σπανίων γαιών), τα οποία, αν και έχουν συνεχώς αυξανόμενο ατομικό αριθμό, έχουν εντελώς ανάλογες ιδιότητες και, κατά συνέπεια, θα πρέπει να τοποθετηθούν στην ίδια (την τρίτη) ομάδα του περιοδικού συστήματος. Επειδή αυτό είναι πρακτικά αδύνατο, τα στοιχεία των σπανίων γαιών τοποθετούνται στο κάτω μέρος του περιοδικού συστήματος, σαν παράρτημα της τρίτης ομάδας. Από το πρώτο δε στοιχείο της, το λανθάνιο, η σειρά των σπανίων γαιών ονομάζεται και **σειρά του λανθανίου ή λανθανίδες**.

Κατά τρόπο ανάλογο, στην έβδομη περίοδο και μετά το δεύτερο στοιχείο της, το ράδιο, ακολουθεί σειρά από δεκαπέντε στοιχεία, τα οποία έχουν συνεχώς αυξανόμενο ατομικό αριθμό και εντελώς ανάλογες ιδιότητες. Θα έπρεπε επομένως τα στοιχεία αυτά να τοποθετηθούν στην ίδια ομάδα (την τρίτη) του περιοδικού συστήματος. Επειδή αυτό δεν είναι δυνατό, τοποθετούνται στο κάτω μέρος του περιοδικού συστήματος, σαν παράρτημα της τρίτης επίσης ομάδας. Από το πρώτο της στοιχείο, το ακτίνιο, η σειρά αυτή ονομάζεται **σειρά του ακτινίου ή ακτινίδες**.

Στη σειρά αυτή περιλαμβάνονται και τα πρώτα ένδεκα από τα στοιχεία που παρασκευάσθηκαν τεχνητά (ποσειδώνιο, πλούτινιο, αμερίκιο, κιούριο, μπερκέλιο, καλιφόρνιο, αϊνσταϊνιο, φέρμιο, μεντελέβιο, νομπέλιο και λωρέντσιο).

Στην έβδομη επίσης περίοδο περιλαμβάνονται και τα δύο στοιχεία, που παρασκευάσθηκαν τελευταία, το ραδερφόρντιο (Rf) ή κουρτσατόβιο (Ku) και το χάνιο (Ha).

Εκτός από τον πίνακα 1.2.2, έχει επίσης προταθεί η παρουσίαση του περιοδικού συστήματος και με διάφορες άλλες μορφές, που διευκολύνουν τη συγκριτική μελέτη των στοιχείων. Π.χ. στον πίνακα 1.2.3 έχει γίνει ανάπτυξη του μήκους των οριζόντιων σειρών, με αντίστοιχη αύξηση του πλήθους των ομάδων, ώστε τα μεταλλικά στοιχεία να βρίσκονται στο αριστερό και κάτω μέρος του πίνακα και τα αμέταλλα στο δεξιό και επάνω μέρος του. Οι δύο αυτές μεγάλες κατηγορίες στοιχείων διαχωρίζονται από την μπλε γραμμή του πίνακα.

1.3 Περιοδικότητα των ιδιοτήτων των στοιχείων.

a) Ηλεκτροχημικός χαρακτήρας των στοιχείων.

Από την πρώτη ομάδα προς την έβδομη (σε όλες τις περιόδους), τα στοιχεία παρουσιάζουν προοδευτική μεταβολή από τον ισχυρά ηλεκτροθετικό χαρακτήρα (των αλκαλίων της πρώτης ομάδας) στον ισχυρά ηλεκτροαρνητικό (των αλογόνων της έβδομης ομάδας). Στη μέση του περιοδικού συστήματος τα στοιχεία παρουσιάζουν ελάχιστα ηλεκτροθετικό ή ηλεκτροαρνητικό χαρακτήρα.

Σε κάθε ομάδα, εξ άλλου, από το πρώτο προς το τελευταίο της στοιχείο, παρου-

σιάζεται επίσης κανονική μεταβολή του ηλεκτροθετικού και του ηλεκτραρνητικού χαρακτήρα. Έτσι, στην πρώτη ομάδα, των αλκαλίων, ο ηλεκτροθετικός χαρακτήρας αυξάνεται από το λίθιο προς το καίσιο, ενώ στην έβδομη ομάδα, των αλογόνων, ο ηλεκτραρνητικός χαρακτήρας ελαττώνεται από το φθόριο προς το ιώδιο.

β) Περιοδικότητα του σθένους.

Όπως παρετήρησε ο *Mendelejeff*, το σθένος των στοιχείων ως προς οξυγόνο αντιστοιχεί στον αριθμό της ομάδας του περιοδικού συστήματος, στην οποία ανήκει το στοιχείο. Δηλαδή το σθένος αυτό μεταβάλλεται από την τιμή 1 (για τα στοιχεία της πρώτης ομάδας) στην τιμή 7 (για τα στοιχεία της έβδομης).

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η μεταβολή αυτή για τα οξείδια των στοιχείων της τρίτης περιόδου του περιοδικού συστήματος.

ΟΜΑΔΑ	I	II	III	IV	V	VI	VII
Σθένος ως προς οξυγόνο	1	2	3	4	5	6	7
Οξείδια	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7

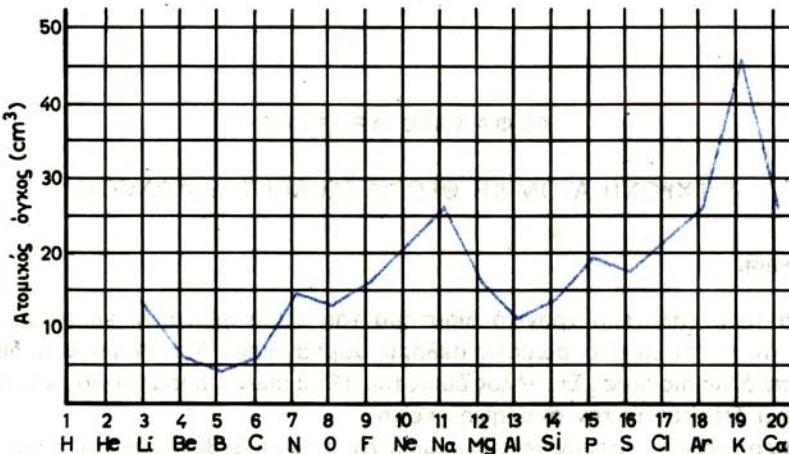
Διαφορετική είναι η μεταβολή του σθένους ως προς υδρογόνο μέσα σε μία περίοδο. Η τιμή του σθένους αυτού αυξάνεται από την τιμή 1 της πρώτης ομάδας, των αλκαλίων, μέχρι την τιμή 4 στην τέταρτη, του άνθρακα, και, στη συνέχεια, ελαττώνεται μέχρι την τιμή 1 στην έβδομη ομάδα, των αλογόνων. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η μεταβολή του σθένους αυτού στις υδρογονούχες ενώσεις των στοιχείων της πρώτης περιόδου.

ΟΜΑΔΑ	I	II	III	IV	V	VI	VII
Σθένος ως πρός υδρογόνο	1	2	3	4	3	2	1
Υδρογονούχες ενώσεις	LiH	BeH_2	BH_3	CH_4	NH_3	H_2O	HF

γ) Περιοδικότητα των φυσικών ιδιοτήτων.

Οι φυσικές ιδιότητες των στοιχείων παρουσιάζουν περιοδικότητα σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό, ανάλογα προς τις χημικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, η καμπύλη, η οποία παριστάνει τη μεταβολή του ατομικού όγκου των στοιχείων σε στερεά κατάσταση (δηλαδή του όγκου που καταλαμβάνει 1 γραμμοάτομο του στοιχείου σε στερεά κατάσταση), σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό, είναι ασυνεχής και παρουσιάζει περιοδικά μέγιστα και ελάχιστα (σχ. 1.3).

Στα μέγιστα της καμπύλης αντιστοιχούν τα μέταλλα των αλκαλίων και στα ελάχιστα τα στοιχεία με τη μικρότερη χημική δραστικότητα. Τα τρήματα της καμπύλης, που ανεβαίνουν, κατέχονται από τα ηλεκτραρνητικά στοιχεία, τα οποία είναι αμέ-



Στοιχεία και άτομικοί όρευμοι

Σχ. 1.3.

Καμπύλη μεταβολής του ατομικού δύκου των είκοσι πρώτων στοιχείων του περιοδικού συστήματος σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό.

ταλλα χαμηλού σημείου τήξεως και σε κανονικές συνθήκες είναι υγρά ή αέρια. Τα τμήματα της καμπύλης, που κατεβαίνουν, κατέχονται από τα μέταλλα, που έχουν υψηλά σημεία τήξεως.

Ανάλογη περιοδικότητα παρουσιάζουν και άλλες φυσικές ιδιότητες των στοιχείων, όπως το ειδικό βάρος, η σκληρότητα, η αγωγιμότητα, τα σημεία τήξεως, τα σημεία ζέσεως, η ππητικότητα κ.ά.

1.4 Ερωτήσεις.

- Σε ποια παρατήρηση στηρίχθηκαν οι πρώτες προσπάθειες ταξινομήσεως των χημικών στοιχείων;
- Τι ήταν ο «Νόμος των Οκτάδων» του Newlands;
- Πώς ξεπέρασθηκαν οι ανωμαλίες, που παρουσιάζε το Περιοδικό Σύστημα του Mendelejeff;
- Πόσες ομάδες και πόσες περιόδους περιλαμβάνει το Περιοδικό Σύστημα;
- Τι καλείται ομάδα και τι καλείται περίοδος του Περιοδικού Συστήματος;
- Τι είναι κυρία και τι δευτερεύουσα ομάδα και ποιες είναι οι σχέσεις των στοιχείων τους;
- Ποια είναι η μηδενική ομάδα του Περιοδικού Συστήματος; Πόσα στοιχεία περιλαμβάνει κάθε μία από τις περιόδους;
- Γιατί οι λανθανίδες και οι ακτινίδες τοποθετούνται συνήθως σε σειρές εκτός του Περιοδικού Συστήματος;
- Ποια είναι τα πλεονεκτήματα της ανεπυγμένης μορφής του Περιοδικού Συστήματος;
- Πώς μεταβάλλονται ο ηλεκτροθετικός χαρακτήρας και το σθένος των στοιχείων σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό τους;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΑΤΟΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ (ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ)

2.1 Γενικά.

Κατά το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα του 19ου αιώνα, οι επιστήμονες πίστευαν ότι τα άτομα είναι σωμάτια σκληρά, συμπαγή που δεν μπορούν να διασπαστούν σε άλλα πιο απλά. Στο τέλος δύναμης του 19ου αιώνα, πάρα πολλά πειραματικά δεδομένα διέψευσαν την αντίληψη εκείνη.

Ανάμεσα στις πιο σημαντικές ανακαλύψεις, που επιβεβαίωσαν την ύπαρξη των ατόμων και οδήγησαν στον καθορισμό της δομής τους, είναι η ανακάλυψη του ηλεκτρονίου (καθοδικών ακτίνων), των διαυλικών ακτίνων, των ακτίνων X, η μελέτη των φασμάτων του υδρογόνου, η ανακάλυψη των φαινομένων της ραδιενέργειας και των ακτινοβολιών α, β και γ, που εκπέμπουν τα ραδιενέργεια κ.ά.

Το πρώτο συμπέρασμα, στο οποίο οδήγησαν στην αρχή του 20ου αιώνα οι παραπάνω ανακαλύψεις, ήταν ότι τα άτομα των στοιχείων αποτελούνται από τρία είδη στοιχειωδών σωματίων: τα ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια και τα νετρόνια.

Το **ηλεκτρόνιο** έχει αρνητικό φορτίο ($-e$), ίσο με $-1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb και μάζα, σε ηρεμία, ίση με $9,108 \cdot 10^{-29}$ g.

Το **πρωτόνιο** έχει φορτίο θετικό ($+e$) ίσο με $1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb και μάζα ίση με $1,672 \cdot 10^{-24}$ g, δηλαδή 1836 φορές μεγαλύτερη από τη μάζα του ηλεκτρονίου.

Το **νετρόνιο** δεν έχει φορτίο και η μάζα του είναι ίση με $1,674 \cdot 10^{-24}$ g, δηλαδή 1836,6 φορές μεγαλύτερη από τη μάζα του ηλεκτρονίου.

Το επόμενο βήμα, μετά την ανακάλυψη των παραπάνω στοιχειωδών σωματίων, ήταν η εύρεση του τρόπου, με τον οποίο τα άτομα συγκροτούνται από τα σωμάτια αυτά. Με πειραματικές μεθόδους διαπιστώθηκε ότι τα άτομα αποτελούνται από το θετικά φορτισμένο πυρήνα, γύρω από τον οποίο περιστρέφονται τα ηλεκτρόνια και καθορίστηκαν οι διαστάσεις των ατόμων και των πυρήνων τους.

Έτσι, βρέθηκε ότι η διάμετρος των ατόμων των διαφόρων στοιχείων βρίσκεται μεταξύ 1 Å και 2 Å (δηλαδή μεταξύ $1 \cdot 10^{-8}$ cm και $2 \cdot 10^{-8}$ cm), ενώ η διάμετρος των πυρήνων των ατόμων είναι μικρότερη από 10^{-12} cm. Δηλαδή, η διάμετρος του πυρήνα είναι περίπου 10.000 φορές μικρότερη από τη διάμετρο του ατόμου. Από αυτό εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο δύκος του πυρήνα θα είναι $(10.000)^3 = 10^{12}$ φορές μικρότερος από τον δύκο του ατόμου. Γνωρίζομε δύναμης ότι η μάζα του ηλεκτρονίου είναι περίπου 1836 φορές μικρότερη από τη μάζα του πρωτονίου και του νετρονίου. Άρα το σύνολο σχεδόν της μάζας του ατόμου βρίσκεται στον πυρήνα του, με αποτέλεσμα η πυκνότητα του πυρήνα να είναι περίπου 10^{12} φορές μεγαλύτερη από την πυκνότητα του ατόμου.

Το πρόβλημα πάντως του καθορισμού της δομής του ατόμου ανάγεται στον τρόπο της διατάξεως των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα και στον τρόπο της κατασκευής του πυρήνα.

2.2 Τα διάφορα ατομικά πρότυπα.

Η πρώτη υπόθεση για τον τρόπο κατασκευής των στοιχείων οφείλεται στον *William Prout* (1815), ο οποίος, μετά τη διατύπωση της ατομικής θεωρίας από τον *Dalton* και τον υπολογισμό των ατομικών βαρών με βάση το υδρογόνο, παρετήρησε ότι τα ατομικά βάρη των περισσοτέρων στοιχείων ήταν σχεδόν ακέραιοι αριθμοί. Η παρατήρηση αυτή τον οδήγησε στη σκέψη ότι όλα τα στοιχεία είναι συγκροτήματα ενός και του αυτού απλού υλικού, που πρέπει να είναι το άτομο του υδρογόνου. Η υπόθεση αυτή αμφισβητήθηκε από τον *Stass*, ο οποίος, αφού προσδιόρισε με ακρίβεια τα ατομικά βάρη των περισσοτέρων στοιχείων, βρήκε ότι τα περισσότερα από αυτά είναι δεκαδικοί αριθμοί.

Αργότερα όμως διαπιστώθηκε από τον *Aston*, με τη βοήθεια του φασματογράφου μάζας, ότι τα στοιχεία με δεκαδικά ατομικά βάρη είναι μίγματα ισοτόπων, των οποίων τα βάρη είναι ακέραια πολλαπλάσια του βάρους του πρωτονίου. Αυτό, βέβαια, δικαίωσε σε ένα βαθμό τον *Prout*, με την έννοια ότι πρώτος αυτός είχε προβλέψει ότι τα άτομα είναι συγκροτήματα της ίδιας δομικής μονάδας, γεγονός που συμφωνεί, ως ένα σημείο, με τις σύγχρονες αντιλήψεις για τη δομή των ατόμων.

Οι πρώτες απόψεις, που διατυπώθηκαν στις αρχές του αιώνα μας, για τον τρόπο συγκροτήσεως των ατόμων, οφείλονται στον *J. Thomson* (1900) και στον *J. Perrin* (1901).

Η πρώτη σκέψη, ότι τα ηλεκτρόνια μετέχουν στην κατασκευή του ατόμου οφείλεται στον *J. Thomson*, ο οποίος διετύπωσε την άποψη ότι το άτομο αποτελείται από σφαίρα θετικού ηλεκτρισμού μέσα στην οποία είναι ενσωματωμένα τόσα ηλεκτρόνια, δύσα απαιτούνται για την εξουδετέρωση του θετικού φορτίου της σφαίρας. Η σταθερότητα του ατόμου αυτού κατά τον *J. Thomson* οφείλεται στην εξισορρόπηση των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των ηλεκτρονίων και των ελεκτικών δυνάμεων μεταξύ αυτών και του κέντρου της θετικά φορτισμένης σφαίρας.

Σύμφωνα με το πρότυπο του *Perrin*, τα άτομα θεωρούνται ότι είναι κατασκευασμένα από μία ή περισσότερες θετικά φορτισμένες μάζες (πρωτόνια), οι οποίες αποτελούν ένα είδος θετικά φορτισμένων ήλιων, και από ένα πλήθος αρνητικά φορτισμένων σωμάτων (ηλεκτρονίων), τα οποία, σαν μικροί πλανήτες, έλκονται από τους θετικούς ήλιους. Το σύνολο, βέβαια, των θετικών και αρνητικών φορτίων είναι ίσο, ώστε το άτομο να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο.

Πιο σαφή αντίληψη για τον τρόπο κατασκευής των ατόμων διετύπωσε ο *Rutherford* το 1911, ύστερα από μία σειρά πειραμάτων, κατά τα οποία βομβάρδιζε λεπτά φύλλα χρυσού (πάχους 10^{-4} cm) με σωμάτια α. Τα συμπεράσματα, στα οποία κατέληξε, είναι ότι το άτομο αποτελείται από το θετικά φορτισμένο πυρήνα, γύρω από τον οποίο περιστρέφονται τα ηλεκτρόνια. Το συνολικό αρνητικό φορτίο των ηλεκτρονίων είναι ίσο με το θετικό φορτίο του πυρήνα, ώστε το άτομο να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Από τα παραπάνω πειράματα, ο *Rutherford* πέτυχε επίσης να καθορίσει ότι η διάμετρος των ατόμων είναι της τάξεως των 10^{-8} cm, ενώ των πυρήνων των ατόμων της τάξεως των 10^{-12} cm.

Λίγο αργότερα (1913) ο *N. Bohr* διετύπωσε ατομικό πρότυπο, σύμφωνα με το οποίο περιγράφεται με μεγαλύτερη ακρίβεια η ενεργειακή κατάσταση των ηλεκτρονίων, που στρέφονται γύρω από τον πυρήνα. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα των φασμάτων εκπομπής του υδρογόνου και εφαρμόζοντας τη θεωρία των

κβάντα, που μόλις πριν από λίγα χρόνια είχε διατυπωθεί από τον *M. Planck*, το πρότυπο του *Bohr* περιγράφεται με τις δύο παρακάτω συνθήκες:

1η συνθήκη του Bohr: Τα ηλεκτρόνια στρέφονται σε καθορισμένες κυκλικές τροχιές γύρω από τον πυρήνα, στις οποίες η στροφορμή του ηλεκτρονίου είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της ποσότητας $\hbar/2\pi$. Είναι δηλαδή:

$$\text{m.u.r} = n \frac{\hbar}{2\pi}$$

όπου τη μάζα του ηλεκτρονίου, υ η ταχύτητά του, γ η ακτίνα της κυκλικής τροχιάς του γύρω από τον πυρήνα, η φυσικός αριθμός που παίρνει τίς ακέραιες τιμές 1, 2, 3, 4, 5... και που, όπως αναφέρεται παρακάτω, ονομάζεται κύριος κβαντικός αριθμός και \hbar η σταθερά του *Planck*. Οι παραπάνω τροχιές ονομάζονται **επιτρεπόμενες**.

2η συνθήκη του Bohr: Το άτομο ακτινοβολεί, μόνο όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδά από τροχιά ενέργειας $E_{\text{αρχ}}$ σε τροχιά χαμηλότερης ενέργειας $E_{\text{τελ}}$. Στην περίπτωση αυτή, η συχνότητα της ακτινοβολίας (v), που εκπέμπεται από το άτομο, δίνεται από τη σχέση:

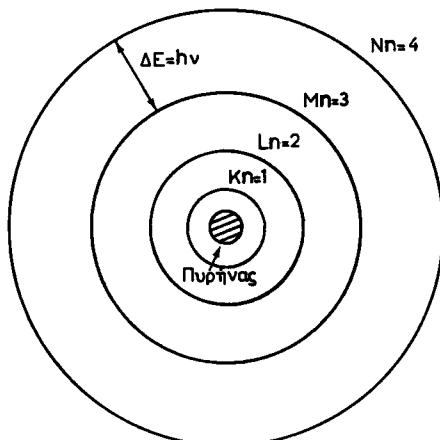
$$\Delta E = E_{\text{αρχ}} - E_{\text{τελ.}} = h\nu$$

Σύμφωνα με το πρότυπο του *Bohr*, ο αριθμός των ηλεκτρονίων και η ακτίνα περιστροφής τους γύρω από τον πυρήνα, είναι χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο.

Επίσης, η ενέργεια, που έχουν τα ηλεκτρόνια σε κάθε επιτρεπόμενη τροχιά, είναι σταθερή. Οι δυνατές τιμές ενέργειας, που μπορεί να πάρει το ηλεκτρόνιο του υδρογόνου και που αντιστοιχούν σε κάθε μία επιτρεπόμενη τροχιά, υπολογίσθηκαν από τον *Bohr* και δίνονται από τον τύπο:

$$E_n = - \frac{R\hbar}{n^2}$$

όπου R η σταθερά του *Rydberg* και n η ταχύτητα του φωτός. Οι διάφορες στάθμες ενέργειας (δηλαδή οι τροχιές που αντιστοιχούν στις τιμές του $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$) χαρακτηρίζονται με τα γράμματα K, L, M, N, O, ... αντίστοιχα, ενώ η αρίθμηση αρχίζει από την επιτρεπόμενη τροχιά, που είναι πιο κοντά στον πυρήνα και κατά συνέπεια έχει και τη μικρότερη ενέργεια (σχ. 2.2)



Σχ. 2.2α.
Διάγραμμα του άτομου του *Bohr*.

Το παραπάνω ατομικό πρότυπο του *Bohr*, με τις προβλεπόμενες κυκλικές τροχιές γύρω από τον πυρήνα, διαπιστώθηκε ότι δεν αποτελεί παρά μόνο μια πρώτη προσέγγιση της πραγματικής συγκροτήσεως των ατόμων. Οι παραπέρα προσπάθειες για τη μελέτη του προβλήματος της ατομικής δομής, οδήγησαν στη δημιουργία μιας νέας μηχανικής, της *Κυματομηχανικής* ή *Κβαντομηχανικής*, η οποία χρησιμοποιείται με επιτυχία για τη μελέτη των φαινομένων των σχετικών με τα πολύ μικρά σωμάτια, από τα οποία είναι κατασκευασμένη η ύλη.

Σύμφωνα με τη μηχανική αυτή, στα ηλεκτρόνια, που στρέφονται γύρω από τον πυρήνα, δεν είναι δυνατό να αποδώσουμε μία καθορισμένη τροχιά, ούτε να περιγράψουμε την κίνησή τους καθορίζοντας με ακρίβεια την ταχύτητα και τη θέση τους σε κάθε χρονική στιγμή. Μπορούμε να υπολογίσουμε μόνο την πιθανότητα της παρουσίας του ηλεκτρονίου, σε δεδομένο σημείο του χώρου του ατόμου. Ο υπολογισμός της πιθανότητας αυτής για τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το πρότυπο, το οποίο ανταποκρίνεται περισσότερο στη δομή του ατόμου, θα πρέπει να αποτελείται από ένα θετικό πυρήνα, που περιβάλλεται από ηλεκτρονικό νέφος. Η πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους σε ένα ορισμένο σημείο αντιπροσωπεύει την πιθανότητα παρουσίας ηλεκτρονίων στο θεωρούμενό σημείο. Πρέπει να τονισθεί ότι η αντικατάσταση της έννοιας της κυκλικής τροχιάς με την πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στο χώρο του ατόμου, δεν βρίσκεται σε πλήρη αντίθεση με το ατομικό πρότυπο του *Bohr*. Πραγματικά, η μεγαλύτερη πιθανότητα παρουσίας ηλεκτρονίων, δημιουργίζεται από την Κβαντομηχανική, αντιστοιχεί σε περιοχές, στις οποίες βρίσκονται οι επιτρεπόμενες τροχιές, δημιουργίζονται από τις συνθήκες του *Bohr*.

Οπωσδήποτε με βάση την Κβαντομηχανική είμαστε σε θέση να δώσουμε ικανοποιητική απάντηση για τον τρόπο, με τον οποίο έχουν κατανεμηθεί τα ηλεκτρόνια, που αποτελούν το ηλεκτρονικό νέφος γύρω από τον πυρήνα.

Η κατάσταση κάθε ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα, καθορίζεται από τέσσερις αριθμούς, οι οποίοι ονομάζονται *κβαντικοί αριθμοί* και είναι:

α) Ο *κύριος κβαντικός αριθμός* (n), που παίρνει, όπως είδαμε, τις ακέραιες τιμές 1, 2, 3, 4, 5, ...

β) Ο *αξιμουθιακός (δευτερεύων)* *κβαντικός αριθμός* (l), που για κάθε τιμή του παίρνει όλες τις ακέραιες τιμές 0, 1, 2, 3, 4, ..., $n - 1$.

γ) Ο *μαγνητικός κβαντικός αριθμός* (m_l), που για κάθε τιμή του l παίρνει όλες τις ακέραιες τιμές $-l, \dots, 0, \dots, +l$.

δ) Ο *κβαντικός αριθμός του spin* (m_s), που παίρνει μόνο δύο τιμές $-1/2$ και $+1/2$.

Όπως αναφέραμε παραπάνω, σε κάθε τιμή του n αντιστοιχεί και μία στιβάδα, που χαρακτηρίζεται με ένα από τα γράμματα K, L, M, N, O, ..., και στην οποία η πιθανότητα παρουσίας των ηλεκτρονίων είναι μέγιστη. Κατά συνέπεια, στιβάδα ηλεκτρονίων είναι το σύνολο των ηλεκτρονίων ενός ατόμου, τα οποία έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό n .

Η κατανομή των ηλεκτρονίων του ατόμου σε στιβάδα γύρω από τον πυρήνα του συντελείται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να συμπληρώνονται πρώτα οι στιβάδες που είναι πιο κοντά στον πυρήνα και, κατά συνέπεια, έχουν και τη μικρότερη ενέργεια. Η κατάταξη αυτή των ηλεκτρονίων αντιστοιχεί στη **θεμελιώδη κατάσταση**

του ατόμου (μη διεγερμένο άτομο), η οποία χαρακτηρίζεται από την ελάχιστη ολική ενέργεια. Γενικά, η κατανομή των ηλεκτρονίων του ατόμου καθορίζεται με βάση την **απαγορευτική αρχή** του *Pauli*, σύμφωνα με την οποία σε ένα άτομο δεν είναι δυνατό να υπάρξουν δύο ηλεκτρόνια, που να έχουν την ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών.

Με αυτό τον τρόπο, δημιουργείται ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων, που είναι δυνατό να υπάρξουν σε κάθε μία στιβάδα γύρω από τον πυρήνα. Ο αριθμός αυτός είναι ο $2n^2$, όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός της στιβάδας. Έτσι, η στιβάδα K ($n = 1$) μπορεί να περιλάβει το πολύ 2 ηλεκτρόνια, η στιβάδα L ($n = 2$) 8 ηλεκτρόνια, η στιβάδα M ($n = 3$) 18 ηλεκτρόνια, η στιβάδα N ($n = 4$) 32 ηλεκτρόνια κ.ο.κ.

Πρέπει να τονισθεί ότι δεν είναι γνωστά στοιχεία στα οποία να είναι συμπληρωμένες οι στιβάδες O, P, Q και ότι δεν υπάρχει ελεύθερο άτομο που να περιλαμβάνει στην εξώτατη στιβάδα του περισσότερα από 8 ηλεκτρόνια.

Στον πίνακα 2.2.1 δίνεται η ηλεκτρονική δομή των 20 πρώτων στοιχείων του περιοδικού συστήματος.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2.1.

Ηλεκτρονική δομή των είκοσι πρώτων στοιχείων του περιοδικού συστήματος

	Ομάδα I	Ομάδα II	Ομάδα III	Ομάδα IV	Ομάδα V	Ομάδα VI	Ομάδα VII	Ομάδα VIII
Πρώτη περιόδος	1 Ύδρογόνο K-- H=1							2 Ήλιο He=4
Δεύτερη περιόδος	3 Λίτιο K-L Li=7	4 Βηρύλλιο Be=9	5 Βόριο B=11	6 Άνθρακας C=12	7 Αίρωτο N=14	8 Ευγύδιο O=16	9 Φθόριο F=19	10 Νέο Ne=20
Τρίτη περιόδος	11 Νάτριο K-L-M Na=23	12 Μαγνήσιο Mg=24	13 Αργύριο Al=27	14 Πυρίττιο Si=28	15 Φώσφορο P=31	16 Θείο S=32	17 Χλώριο Cl=35,5	18 Αργό A=40
Τέταρτη περιόδος	19 Κάλιο K-M-N K=39	20 Αριθέττιο Ca=40						

Από τον πίνακα αυτό καθίσταται φανερό ότι η περιοδικότητα, η οποία παρουσιάζεται στις ιδιότητες των στοιχείων (όπως αυτά έχουν τοποθετηθεί στο περιοδικό σύστημα με αύξοντα ατομικό αριθμό), προέρχεται από ανάλογη περιοδικότητα, η οποία χαρακτηρίζει την κατανομή των ηλεκτρονίων στις επιτρεπόμενες στιβάδες γύρω από τον πυρήνα.

Όπως θα μάθομε πιο κάτω, όλες οι ιδιότητες των ατόμων (εκτός από τις πυρηνικές μεταβολές) έχουν άμεση σχέση με τα ηλεκτρόνια της εξώτατης στιβάδας, που ονομάζονται **ηλεκτρόνια σθένους**. Έτσι, στοιχεία με τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων στην εξώτατη στιβάδα, έχουν ανάλογες χημικές ιδιότητες.

Από τον πίνακα 2.2.1 διαπιστώνεται επίσης, ότι τα στοιχεία της πρώτης ομάδας έχουν όλα ένα ηλεκτρόνιο στην εξώτατη στιβάδα τους, της δεύτερης δύο, της τρίτης τρία κ.ο.κ. μέχρι τη μηδενική ομάδα των ευγενών αερίων, στα οποία η εξώτατη στιβάδα είναι συμπληρωμένη με οκτώ ηλεκτρόνια (εκτός από το ήλιο, που έχει μία μόνο στιβάδα, την Κ, την οποία συμπληρώνει φυσικά με δύο ηλεκτρόνια).

Κατά συνέπεια, αφού από την πρώτη προς την τελευταία ομάδα του περιοδικού συστήματος μεταβάλλεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων της εξώτατης στιβάδας, θα μεταβάλλονται και οι ιδιότητες των στοιχείων από την πρώτη προς την τελευταία ομάδα. Εφ' όσον δε τα στοιχεία της ίδιας ομάδας του περιοδικού συστήματος έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων στην εξώτατη στιβάδα τους, συμπεραίνουμε ότι τα στοιχεία αυτά θα έχουν ανάλογες χημικές ιδιότητες.

2.3 Κατασκευή των πυρήνων των ατόμων – Ισότοπα και ισοβαρή στοιχεία.

Η μελέτη των φαινομένων της ραδιενέργειας και, στη συνέχεια, τα πειραματικά δεδομένα, τα σχετικά με το βομβαρδίσμό των πυρήνων των ατόμων με στοιχειώδη σωμάτια, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι πυρήνες των ατόμων σχηματίζονται από τη συνένωση πρωτονίων και νετρονίων. Τα σωμάτια αυτά, τα οποία αποτελούνται των πυρήνα, ονομάζονται **νουκλεότια**. Ο αριθμός των πρωτονίων του πυρήνα (ο οποίος είναι ίσος με τον αριθμό των περιφερειακών ηλεκτρονίων) συμβολίζεται με το γράμμα Z και ονομάζεται **ατομικός αριθμός** του στοιχείου. Το σύνολο των σωματίων του πυρήνα, πρωτονίων και νετρονίων συμβολίζεται με το γράμμα A και ονομάζεται **μαζικός αριθμός** του στοιχείου. Δηλαδή, ο πυρήνας κάθε στοιχείου χαρακτηρίζεται από τους δύο αριθμούς A και Z. Έτσι, π.χ. για το οξυγόνο, έχουμε A = 16 και Z = 8, γεγονός που σημαίνει ότι ο πυρήνας του οξυγόνου αποτελείται από 8 πρωτόνια και 8 νετρόνια (16 – 8). Για να παραστήσουμε τους πυρήνες των στοιχείων, αναγράφομε το σύμβολο του στοιχείου και κάτω αριστερά του τον ατομικό του αριθμό, ενώ πάνω αριστερά του το μαζικό του. Έτσι, για το παραπάνω παράδειγμα του οξυγόνου, έχουμε ^{16}O . Όπως αναφέραμε, με τη βοήθεια του φασματογράφου μάζας, διαπιστώθηκε ότι τα περισσότερα στοιχεία αποτελούνται από διαφορετικά άτομα, τα οποία έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό (δηλαδή τον ίδιο αριθμό πρωτονίων), αλλά διαφορετικό μαζικό αριθμό (δηλαδή διαφορετικό αριθμό νετρονίων) και, κατά συνέπεια, διαφορετικό ατομικό βάρος. Επειδή τα στοιχεία αυτά έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό, θα πρέπει να έχουν την ίδια θέση στο περιοδικό σύστημα. Γ' αυτό το λόγο, ονομάζονται **ισότοπα**.

Για παράδειγμα, το αέριο χλώριο, που έχει ατομικό βάρος 35,45, αποτελείται από δύο διαφορετικά άτομα, με ατομικά βάρη 35 και 37 σε αναλογία 75,4% και 24,6% αντίστοιχα. Η αναλογία αυτή δίνει σαν μέση τιμή ατομικού βάρους για το φυσικό χλώριο 35,45.

Γενικά, κάθε στοιχείο, του οποίου το ατομικό βάρος δεν είναι ακέραιος αριθμός, αποτελείται από μίγμα ισοτόπων.

Τα ισότοπα στοιχεία παρουσιάζουν διαφορές στις φυσικές τους ιδιότητες, οι οποίες έχουν σχέση με τη διαφορετική μάζα του πυρήνα τους (πυκνότητα, ταχύτητα διαπιστώσεως κ.ά.). Τα ισότοπα, κυρίως τα ραδιενέργα, βρίσκουν πολλές εφαρμογές, ιδιαίτερα στη βιολογία, την ιατρική, την τεχνολογία κ.ά.

Εκτός από τα ισότοπα, είναι δυνατό να υπάρξουν άτομα με τον ίδιο μαζικό αριθ-

μό, δηλαδή το ίδιο ατομικό βάρος, αλλά διαφορετικό ατομικό αριθμό. Τα άτομα αυτά ονομάζονται **ισοβαρή**. Για παράδειγμα, το χρώμιο με μαζικό αριθμό 50, είναι ισοβαρές με το τιτάνιο με μαζικό αριθμό 50. Ο πυρήνας του πρώτου έχει 24 πρωτόνια και 26 νετρόνια, ενώ του δεύτερου 22 πρωτόνια και 28 νετρόνια.

2.4 Ερωτήσεις.

1. Ποιες σημαντικές ανακαλύψεις συνετέλεσαν στον καθορισμό της δομής των ατόμων κατά τις αρχές του αιώνα μας;
 2. Από ποια στοιχειώδη σωμάτια αποτελούνται τα άτομα και ποια είναι τα κύρια χαρακτηριστικά τους;
 3. Μετά από τι είδους πειράματα κατέληξε ο *Rutherford* στο ατομικό του πρότυπο; Πώς φαντάζεται τη δομή των ατόμων;
 4. Ποιες είναι οι δύο συνθήκες που περιγράφουν το ατομικό πρότυπο του *Bohr*; Πώς ο *Bohr* κατέληξε σ' αυτό; Τι ονομάζομε επιτρεπόμενες τροχιές;
 5. Ποιοι είναι οι κβαντικοί αριθμοί και τι τιμές μπορούν να πάρουν;
 6. Τι ονομάζεται θεμελιώδης κατάσταση του ατόμου;
 7. Ποια είναι η απαγορευτική αρχή του *Pauli* και τι καθορίζεται με βάση αυτήν;
 8. Κατά τρόπο ανάλογο με αυτόν του Πίνακα 2.2.1 να διατυπώσετε την ηλεκτρονική δομή των στοιχείων: *Br* (ατ. αρ. 35), και *Xe* (ατ. αρ. 54).
 9. Ποια είναι τα ηλεκτρόνια σθένους και ποια η σημασία τους;
 10. Ποιες είναι οι (οκτώ) τετράδες κβαντικών αριθμών, που χαρακτηρίζουν κάθε ένα από τα οκτώ ηλεκτρόνια του ατόμου του οξυγόνου;
 11. Τι ονομάζεται μαζικός αριθμός του ατόμου; Τι είναι τα ισότοπα και τι τα ισοβαρή άτομα; Γιατί τα βάρη των στοιχείων δεν είναι συνήθως ακέραιοι αριθμοί;
 12. Σε ποιες ιδιότητες διαφέρουν τα ισότοπα στοιχεία και γιατί;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΣ – ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΕΩΣ

3.1 Γενικά για τους μεταλλικούς αγωγούς και τους ηλεκτρολύτες.

Τους αγωγούς του ηλεκτρικού ρεύματος τους διακρίνομε σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- 1) Στους μεταλλικούς ή ηλεκτρονιακούς αγωγούς ή αγωγούς πρώτης τάξεως.
- 2) Στους ηλεκτρολύτες ή ηλεκτρολυτικούς αγωγούς ή αγωγούς δευτέρας τάξεως.

Οι παραπάνω δύο κατηγορίες διαφέρουν μεταξύ τους τόσο στη φύση των φορέων του ρεύματος, όσο και στην επίδραση, που έχει το ρεύμα στη σύστασή τους.

α) **Μεταλλικοί αγωγοί.** Η αγωγιμότητα των μεταλλικών αγωγών οφείλεται στην ύπαρξη ελευθέρων ηλεκτρονίων. Οι φορείς, δηλαδή, του ρεύματος είναι ηλεκτρόνια. Οι αγωγοί αυτοί, κατά τη δίοδο του ρεύματος μέσα από τη μάζα τους, δεν παθαίνουν καμιά αλλοίωση, εφ' όσον βέβαια δεν θερμαίνονται αρκετά από το ρεύμα, ώστε να οξειδωθούν από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο.

Στην κατηγορία των μεταλλικών αγωγών ανήκουν όλα τα μέταλλα και κράματα. Στην ίδια κατηγορία ανήκουν επίσης και διάφορες ενώσεις, όπως π.χ. ο γαληνίτης, καθώς επίσης και ορισμένα αμέταλλα, όπως ο γραφίτης, που είναι αλλοτροπική μορφή του άνθρακα.

Στην κατηγορία των αγωγών πρώτης τάξεως πρέπει να αναφέρομε και τους ημιαγωγούς. Έτσι, σημαντικός αριθμός σωμάτων όπως στοιχεία, χημικές ενώσεις (οξείδια, θειούχες, σεληνιούχες, τελλουριούχες κ.ά.), συστήματα στοιχείων και ανοργάνων ενώσεων, οργανικές ενώσεις κ.ά., παρουσιάζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία, σε αντίθεση με την αγωγιμότητα των μετάλλων, αυξάνεται σημαντικά με τη θερμοκρασία. Η αγωγιμότητα των σωμάτων αυτών, που ονομάζονται **ημιαγωγοί**, οφείλεται κυρίως σε ατέλειες της κρυσταλλικής δομής τους και ιδιαίτερα στην παρουσία ξένων προσμίξεων, σε πάρα πολύ μικρή αναλογία. Οι κυριότεροι από τους ημιαγωγούς, οι οποίοι και βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών, είναι το γερμάνιο και το πυρίτιο.

β) **Ηλεκτρολυτικοί αγωγοί.** Η αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτικών αγωγών οφείλεται στην ύπαρξη **ιόντων**, δηλαδή θετικά ή αρνητικά φορτισμένων ατόμων ή ριζών. Σε αντίθεση προς τους μεταλλικούς αγωγούς, οι ηλεκτρολυτικοί αγωγοί διασπώνται, όταν περάσει ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από τη μάζα τους. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **ηλεκτρόλυση** και θα το μελετήσουμε παρακάτω.

Στην κατηγορία των ηλεκτρολυτικών αγωγών ανήκουν γενικά όλοι οι αγωγοί, που βρίσκονται σε υγρή φάση, εκτός από τα τηγμένα μέταλλα και κράματα.

Οι ηλεκτρολυτικοί αγωγοί αποτελούνται από διαλύματα οξέων, βάσεων και αλάτων ή από τήγματα βάσεων και αλάτων (τα υγρά καθαρά οξέα, ως ομοιοπολικές ενώσεις, δεν είναι ηλεκτρολύτες).

Η αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της κινητικής ενέργειας των ιόντων και, επομένως, την αύξηση της ταχύτητας κινήσεώς τους.

3.2 Θεωρία της ηλεκτρολυτικής διαστάσεως του *Arrhenius*.

Η ερμηνεία του φαινομένου της αγωγιμότητας των ηλεκτρολυτών οφείλεται στο Σουηδό Χημικό *Svante Arrhenius* (1887). Ο *Arrhenius* διετύπωσε την άποψη ότι για να είναι σε θέση οι ηλεκτρολύτες να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, θα πρέπει άτομα ή μόρια των διαλυμένων σωμάτων να έχουν κάποιο ηλεκτρικό φορτίο.

Η αγωγιμότητα δηλαδή των ηλεκτρολυτών, πρέπει να οφείλεται στο ότι υπάρχουν μέσα σε αυτούς ιόντα, τα οποία είναι άτομα ή ρίζες ηλεκτρικά φορτισμένα. Τα ιόντα σχηματίζονται, σύμφωνα με τον *Arrhenius*, κατά τη διάλυση των οξέων, βάσεων ή αλάτων, λόγω της διαστάσεως σε μικρό ή μεγάλο βαθμό των ενώσεων αυτών μέσα στο διαλυτικό μέσο. Εδώ, πρέπει να παρατηρήσουμε ότι στους ετεροπολικούς ηλεκτρολύτες (υδροξυλικές βάσεις και άλατα) τα ιόντα δεν δημιουργούνται κατά τη διάλυση των ενώσεων, αλλά προϋπήρχαν στο κρυσταλλικό πλέγμα. Εκείνο, που συμβαίνει κατά τη διάλυση (καθώς επίσης και κατά την τήξη) των ενώσεων αυτών, είναι η καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος και η απελευθέρωση των ιόντων, που προϋπήρχαν στον κρύσταλλο, αλλά δεν μπορούσαν να κινηθούν ελεύθερα.

Με κάποιο γενικό τρόπο, μπορούμε να συνοψίσουμε όπως παρακάτω, τις βασικές σκέψεις του *Arrhenius*, οι οποίες αποτελούν τη **Θεωρία της ηλεκτρολυτικής διαστάσεως ή ιονική θεωρία**.

Κατά τη διάλυση ορισμένων σωμάτων, λαμβάνει χώρα **ηλεκτρολυτική διάσταση**, κατά την οποία τα μόρια του διαλυμένου σώματος διίστανται σε δύο αντίθετα φορτισμένα τμήματα, που ονομάζονται **ιόντα**.

Από τα ιόντα αυτά, τα θετικά φορτισμένα ονομάζονται **κατιόντα** και τα αρνητικά φορτισμένα **ανιόντα**.

Στο διάλυμα που προκύπτει με αυτό τον τρόπο, ο συνολικός αριθμός των θετικών φορτίων των κατιόντων είναι ίσος με το συνολικό αριθμό των αρνητικών φορτίων των ανιόντων.

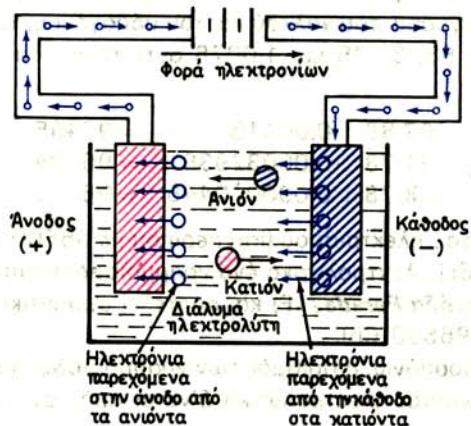
Πρέπει να τονισθεί, ότι η ηλεκτρολυτική διάσταση είναι ανεξάρτητη από την ύπαρξη ηλεκτρικού πεδίου. Με βάση τις απόψεις αυτές η αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού αγωγού οφείλεται στο γεγονός ότι, κατά την εφαρμογή τάσεως μεταξύ δύο ηλεκτροδίων βυθισμένων μέσα στο διάλυμα ή το τήγμα του ηλεκτρολύτη, τα προϋπάρχοντα ιόντα κινούνται προς τους αντίθετα φορτισμένους πόλους. Απόδειξη της θεωρίας της ηλεκτρολυτικής διαστάσεως, αποτελεί το γεγονός ότι τα διαλύματα των ηλεκτρολυτών δεν ακολουθούν τους νόμους οι οποίοι περιγράφουν τις μεταβολές των προσθετικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων (τάση ατμών, ωσμωτική

πίεση, ανύψωση του σημείου ζέσεως, ταπείνωση του σημείου πήξεως). Οι νόμοι αυτοί ισχύουν μόνο για τα μοριακά διαλύματα, δηλαδή εκείνα στα οποία η διαλυμένη ουσία βρίσκεται σε μορφή μορίων.

3.3 Ηλεκτρόλυση. Νόμοι της ηλεκτρολύσεως.

Ηλεκτρόλυση ονομάζεται η διάσπαση του ηλεκτρολύτη, που λαμβάνει χώρα όταν περνά ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από διάλυμα ή τίγμα ηλεκτρολύτη.

Όπως αναφέραμε, κατά την ηλεκτρόλυση τα θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα) κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδο) ενώ τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα (ανιόντα) προς το θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδο), όπου και αποφορτίζονται (σχ. 3.3). Τα ηλεκτρικά ουδέτερα άτομα ή ρίζες, που προκύπτουν από την αποφόρτιση των ιόντων, είτε συνενώνονται προς μόρια είτε αντιδρούν με το νερό ή με την ύλη των ηλεκτροδίων. Αποτέλεσμα των παραπάνω αντιδράσεων είναι να σχηματίζονται δευτερεύοντα προϊόντα ηλεκτρολύσεως.



Σχ. 3.3.
Μηχανισμός ηλεκτρολύσεως.

Από τη συστηματική μελέτη των φαινομένων της ηλεκτρολύσεως ο Faraday κατέληξε στα παρακάτω συμπεράσματα, τα οποία αποτελούν τους νόμους της ηλεκτρολύσεως.

1) **Ta ποσά των σωμάτων, ta οποία, κατά την ηλεκτρόλυση ελευθερώνονται στην άνοδο ή την κάθοδο, είναι ανάλογα προς την ποσότητα του ηλεκτρισμού, η οποία περνά μέσα από το διάλυμα ή το τίγμα του ηλεκτρολύτη.**

Ο νόμος αυτός είναι γνωστός σαν **πρώτος νόμος** της ηλεκτρολύσεως του Faraday.

2) **An περάσει η ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού μέσα από διαφορετικά διαλύματα ή τίγματα ηλεκτρολυτών, ta βάρη των διαφόρων σωμάτων, ta οποία ελευθερώνον-**

ται στην άνοδο ή την κάθοδο είναι ισοδύναμα, δηλαδή είναι ανάλογα προς τα χημικά τους ισοδύναμα.

Ο νόμος αυτός είναι γνωστός σαν **δεύτερος νόμος της ηλεκτρολύσεως** του *Faraday*. Σύμφωνα με αυτόν, αν ποσότητα ηλεκτρισμού 1 Cb (δηλαδή ρεύμα 1A επί 1 sec) περάσει μέσα από διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα, π.χ. νιτρικού αργύρου, θειικού χαλκού και αραιού θειικού οξέος, τα ποσά του αργύρου, χαλκού και υδρογόνου που θα ελευθερώθονται αντίστοιχα και που θα είναι ίσα με 0,00118 g Ag, 0,00032935 g Cu, και 0,000010446 gr H₂, θα πρέπει να είναι ανάλογα προς τα χημικά ισοδύναμα των στοιχείων αυτών.

Τα ποσά αυτά των παραπάνω στοιχείων που ελευθερώνονται από 1 Cb, ονομάζονται **ηλεκτροχημικά ισοδύναμα των στοιχείων**. Σύμφωνα με το δεύτερο νόμο της ηλεκτρολύσεως, τα ηλεκτροχημικά ισοδύναμα των στοιχείων είναι ανάλογα προς τα χημικά τους ισοδύναμα.

Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι, αν το χημικό ισοδύναμο οποιουδήποτε στοιχείου διαιρεθεί με το ηλεκτροχημικό του ισοδύναμο, θα προκύψει ένας σταθερός αριθμός, ο οποίος εκφράζει τα Cb που απαιτούνται, για να ελευθερωθεί ηλεκτρολυτικά ένα γραμμοϊσοδύναμο οποιουδήποτε στοιχείου. Πραγματικά στην παραπάνω περίπτωση του αργύρου, του χαλκού και του υδρογόνου, των οποίων τα χημικά ισοδύναμα είναι 107,88, 31,78 και 1,0078 αντίστοιχα, θα έχομε:

$$\begin{array}{lll} \text{Ag} & 107,88 : 0,00118 & = 96495 \\ \text{Cu} & 31,78 : 0,00032935 & = 96494 \\ \text{H} & 1,0078 : 0,000010446 & = 96496 \end{array}$$

Η ποσότητα αυτή του ηλεκτρισμού (ίση περίπου με 96500 Cb), η οποία απαιτείται για να ελευθερωθεί ηλεκτρολυτικά ένα γραμμοϊσοδύναμο οποιουδήποτε στοιχείου, ονομάζεται **μονάδα Faraday** (F) και αποτελεί σημαντική μονάδα ποσότητας ηλεκτρισμού (1F = 96500 Cb).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο αριθμός των γραμμοϊσοδυνάμων (n) του ηλεκτρολύτη που ελευθερώνονται ηλεκτρολυτικά δίνεται από τον τύπο:

$$n = \frac{I \cdot t}{F}$$

όπου I η ένταση του ρεύματος σε Ampères, t ο χρόνος, κατά τον οποίο πέρασε το ρεύμα μέσα από το διάλυμα ή το τίγμα του ηλεκτρολύτη σε sec και F η μονάδα *Faraday* (96500 Cb).

3.4 Μηχανισμός της ηλεκτρολύσεως.

Η αντίδραση, που γίνεται στην κάθοδο κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολύσεως, είναι **αναγωγή**, ενώ στην άνοδο γίνεται **οξείδωση**. Κατά την εκφόρτιση, δηλαδή, των κατιόντων στην κάθοδο, ελαπτώνεται το θετικό τους σθένος σε μηδέν, άρα **ανάγονται**. Αντίθετα, κατά την εκφόρτιση των ανιόντων στην άνοδο, αυξάνεται αλγεβρικά το αρνητικό τους σθένος σε μηδέν, άρα **οξειδώνονται**. Επομένως, **κατά την**

ηλεκτρόλυση, γίνεται στην κάθοδο αναγωγή των κατιόντων του διαλύματος, ενώ στην άνοδο οξείδωση των ανιόντων.

Πρέπει να τονιστεί ότι, αν κατά την ηλεκτρόλυση περιέχονται στο διάλυμα περισσότερα από ένα διαφορετικά κατιόντα ή ανιόντα, μπορούμε να ρυθμίσομε τις συνθήκες έτσι, ώστε να μη γίνεται ταυτόχρονα αναγωγή δλων των κατιόντων ή οξείδωση δλων των ανιόντων του διαλύματος. Το ποια ίόντα θα αποφορτισθούν πρώτα σε κάθε περίπτωση ηλεκτρολύσεως, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι το δυναμικό οξειδαναγωγής των ίόντων (που θα αναφέρομε παρακάτω στο κεφάλαιο για την οξείδωση και την αναγωγή), η σφετική συγκέντρωση των ίόντων του διαλύματος κ.ά.

Μόνο η γνώση των ειδικών συνθηκών, στις οποίες γίνεται η ηλεκτρόλυση, μας επιτρέπει να προβλέψουμε τις αντιδράσεις οι οποίες θα πραγματοποιηθούν κατά κύριο λόγο.

3.5 Ερώτησεις.

1. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνομε τους αγωγούς του ηλεκτρικού ρεύματος και σε τι διαφέρουν μεταξύ τους;
 2. Τι είναι ημιαγωγοί και πού βρίσκουν εφαρμογή;
 3. Πού οφείλεται η αγωγιμότητα σε κάθε κατηγορία αγωγών και ποια σώματα ανήκουν σε κάθε μια από τις κατηγορίες αυτές;
 4. Ποια είναι τα βασικά σημεία της θεωρία της ηλεκτρολυτικής διαστάσεως του *Arrhenius*;
 5. Τι ονομάζεται ηλεκτρόλυση, τι ηλεκτρολυτική διάσταση και ποια είναι η διαφορά μεταξύ τους;
 6. Ποιοι είναι οι νόμοι της ηλεκτρολύσεως του *Faraday*; Τι ονομάζεται σταθερά του *Faraday* και τι ηλεκτροχημικό ισοδύναμο στοιχείου;
 7. Ποια ποσότητα ηλεκτρισμού (Cb) απαιτείται για να ελευθερωθεί ηλεκτρολυτικά 1 mole O₂;
 8. Τι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο κατά την ηλεκτρόλυση και γιατί;
 9. Ποιοι παράγοντες καθορίζουν ποια ίόντα θα αποφορτισθούν πρώτα σε περίπτωση ηλεκτρολύσεως διαλύματος με περισσότερα κατιόντα και ανιόντα;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΟΞΕΑ – ΒΑΣΕΙΣ – ΑΛΑΤΑ

4.1 Οξέα και βάσεις.

Όπως αναφέραμε στους ηλεκτρολυτικούς αγωγούς, τα σώματα, των οποίων τα διαλύματα επιτρέπουν τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: **τα οξέα, τις βάσεις και τα άλατα.**

Αρχικά, τα οξέα χαρακτηρίσθηκαν ως ορισμένη κατηγορία ενώσεων, λόγω των κοινών χαρακτηριστικών ιδιοτήτων τους, οι οποίες είναι οι παρακάτω:

- Έχουν όξινη γεύση.
- Διαλύουν τα πιο δραστικά από τα μέταλλα, ενώ ταυτόχρονα ελευθερώνουν υδρογόνο.
- Άλλαζουν το χρώμα των δεικτών, όπως π.χ. ερυθραίνουν το κυανό βάρμα του ήλιοτροπίου.
- Αντιδρούν με τις βάσεις και με τα περισσότερα βασικά οξείδια και σχηματίζουν άλατα.
- Κατά την ηλεκτρόλυση των διαλυμάτων τους ελευθερώνουν πάντοτε αέριο υδρογόνο στην κάθοδο.

Το σύνολο των παραπάνω ιδιοτήτων αποτελεί τον **όξινο χαρακτήρα**.

Με ανάλογο τρόπο, ως βάσεις χαρακτηρίστηκαν αρχικά τα σώματα, με τις παρακάτω κοινές χαρακτηριστικές ιδιότητες:

- Έχουν σαπωνοειδή γεύση.
- Αντιδρούν με τα οξέα και με τα περισσότερα όξινα οξείδια και σχηματίζουν άλατα.
- Μεταβάλλουν το χρώμα των δεικτών, όπως π.χ. δίνουν κυανό χρώμα στο ερυθρό βάρμα του ήλιοτροπίου.
- Κατά την ηλεκτρόλυση των διαλυμάτων ή των τηγμάτων τους, ελευθερώνουν πάντα αέριο οξυγόνο στην άνοδο.

Οι κοινές αυτές ιδιότητες των βάσεων αποτελούν το **βασικό χαρακτήρα**.

Αργότερα, η διατύπωση της θεωρίας της ηλεκτρολυτικής διαστάσεως του *Arrhenius*, έδωσε τη δυνατότητα να ορισθούν με γενικό τρόπο τα οξέα και οι βάσεις. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

Οξέα ονομάζονται γενικά τα σώματα, τα οποία, όταν διαλυθούν, παρέχουν καπιόντα υδρογόνου. Είναι σώματα, δηλαδή, που περιέχουν στο μόριό τους υδρογόνο, το οποίο μπορεί σε διάλυμα να πάρει τη μορφή καπιόντος.

Σύμφωνα με αυτό τον ορισμό οι κοινές ιδιότητες των οξέων, δηλαδή ο **όξινος χαρακτήρας**, οφείλονται στο κατιόν υδρογόνο (H^+).

Βάσεις ονομάζονται τα σώματα τα οποία, όταν διαλυθούν ή τακούν, παρέχουν ανίστημα υδροξυλίου. Είναι σώματα, δηλαδή, που περιέχουν υδροξύλιο, το οποίο σε διάλυμα ή τήγμα μπορεί να πάρει μορφή ανιόντος.

Σύμφωνα με αυτό τον ορισμό, οι κοινές ιδιότητες των βάσεων, δηλαδή ο **βασικός χαρακτήρας**, οφείλονται στο ανιόν υδροξύλιο (OH^-).

Ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων υδρογόνου, που περιέχονται στο μόριό τους και τα οποία μπορούν σε διάλυμα να πάρουν τη μορφή κατιόντος, τα οξέα διακρίνονται σε **μονοπρωτικά** ή **μονοβασικά**, όπως π.χ. το HCl , το HNO_3 , το CH_3COOH κ.ά., σε **διπρωτικά** ή **διβασικά**, όπως το H_2SO_4 , το H_2CO_3 κ.ά., σε **τριπρωτικά** ή **τριβασικά**, όπως το H_3PO_4 , σε **τετραπρωτικά** ή **τετραβασικά** και γενικά σε **πολυπρωτικά** ή **πολυβασικά** οξέα.

Με παρόμοιο τρόπο, ανάλογα με τον αριθμό των ανιόντων υδροξυλίων, που παρέχουν σε διάλυμα ή τήγμα, οι βάσεις διακρίνονται σε **μονοϋδροξυλικές** ή **μονόβινες** όπως π.χ. το KOH , το NaOH κ.ά., σε **διυδροξυλικές** ή **δισόδινες** όπως π.χ. τα $\text{Ca}(\text{OH})_2$, το $\text{Ba}(\text{OH})_2$ κ.ά.

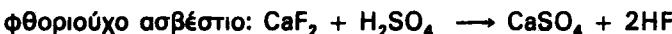
4.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής οξέων και βάσεων.

Οι κοινές μέθοδοι παρασκευής οξέων είναι οι παρακάτω:

α) Επίδραση νερού σε οξείδια. Όξινα οξείδια είναι συνήθως τα οξείδια των αμετάλλων. Επειδή τα οξείδια αυτά μπορούν να προέλθουν από τα οξέα με αφαίρεση νερού, ονομάζονται και **ανυδρίτες οξέων**. Π.χ. τα SO_2 , SO_3 , CO_2 είναι αντίστοιχα ανυδρίτες του θειώδους οξέος ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$), του θειικού οξέος ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$) και του ανθρακικού οξέος ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$).

β) Απ' ευθείας ένωση του υδρογόνου με ορισμένα από τα αμέταλλα, όπως π.χ. τα αλογόνα ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$).

γ) Επίδραση ενός μη πτητικού οξέος σε άλας του οξέος που πρόκειται να παρασκευασθεί. Με αυτό τον τρόπο παρασκευάζονται π.χ. το υδροφθόριο, το υδροχλώριο και το νιτρικό οξύ, με επίδραση πυκνού θειικού οξέος αντίστοιχα σε:



Οι κοινές μέθοδοι παρασκευής των βάσεων είναι οι παρακάτω:

α) Επίδραση νερού σε βασικά οξείδια. Τα βασικά οξείδια είναι οξείδια μετάλλων. Επειδή τα οξείδια αυτά μπορούν να προέλθουν από τις βάσεις με αφαίρεση νερού, ονομάζονται και **ανυδρίτες βάσεων**. Π.χ. τα Na_2O , K_2O , CaO είναι ανυδρίτες αντίστοιχα του υδροξειδίου του νατρίου ($\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$), του υδροξειδίου του καλίου ($\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH}$) και του υδροξειδίου του ασβεστίου: $[\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2]$.

β) Επίδραση νερού σε πολύ δραστικά μέταλλα, όπως είναι π.χ. τα αλκάλια ($2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH} + \text{H}_2$).

γ) Επίδραση βάσεως σε άλας του μετάλλου, του οποίου το υδροξείδιο θέλουμε

να παρασκευάσουμε. Π.χ. τα υδροξείδια των αλκαλίων μπορούν να παρασκευασθούν, με επίδραση υδροξειδίου του ασβεστίου σε ανθρακικό άλας του αλκαλίου ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3 \downarrow$).

4.3 Άλατα.

Η τρίτη κατηγορία ενώσεων, οι οποίες είναι ηλεκτρολύτες τόσο σε διάλυμα, όσο και σε τήγμα, είναι τα **άλατα**. Γενικά ονομάζομε άλατα τις ενώσεις που αποτελούνται από κατιόν μετάλλου ή ηλεκτροθετικής ρίζας και ανιόν αμετάλλου ή ηλεκτραρνητικής ρίζας.

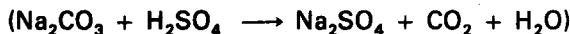
Τα άλατα είναι σώματα κατά κανόνα στερεά, κρυσταλλικά και με υψηλά σημεία τήξεως. Πολλά άλατα, κατά την κρυστάλλωσή τους από υδατικά διαλύματα, προσλαμβάνουν μόρια νερού και σχηματίζουν ένυδρα κρυσταλλικά άλατα, όπως π.χ. ο θειικός χαλκός ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Οι κοινές μέθοδοι παρασκευής των αλάτων είναι οι παρακάτω:

α) Επίδραση οξέος σε βάση. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται **εξουδετέρωση**, διότι τα H^+ του οξέος, στα οποία οφείλεται ο δινιός χαρακτήρας του και τα OH^- της βάσεως, στα οποία οφείλεται ο βασικός χαρακτήρας της, ενώνονται και εξουδετερώνονται μεταξύ τους προς σχέδιν αδιάστατα μόρια νερού.

β) Επίδραση οξέος σε μέταλλο. Τα περισσότερα μέταλλα αντιδρούν με πυκνά ή αραιά διαλύματα οξέων και δίνουν άλατα. Π.χ. ο ψευδάργυρος διαλύεται στο αραιό θειικό οξύ και δίνει θειικό ψευδάργυρο ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$).

γ) Επίδραση οξέος σε ανθρακικό άλας. Τα περισσότερα οξέα διασπούν εύκολα τα ανθρακικά άλατα και σχηματίζουν τα δικά τους άλατα. Π.χ. είναι δυνατό να παρασκευασθούν χλωριούχα, θειικά, νιτρικά κ.ά. άλατα, με επίδραση υδροχλωρικού, θειικού ή νιτρικού οξέος αντίστοιχα σε ανθρακικά άλατα:



δ) Ένωση δινιού οξείδιου με βασικό οξείδιο. Έτσι τα οξείδια πολλών μετάλλων αντιδρούν με οξείδια αμετάλλων και δίνουν άλατα. Π.χ. το οξείδιο του ασβεστίου αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα και δίνει ανθρακικό ασβέστιο ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3$).

ε) Απ' ευθείας ένωση μετάλλου με αμέταλλο. Τα μέταλλα, κάτω από κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας, αντιδρούν με ορισμένα αμέταλλα και δίνουν άλατα. Έτσι, τα αλκάλια αντιδρούν εν ψυχρώ με τα αλογόνα και δίνουν αλογονούχα άλατα ($2\text{Na} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NaCl}$).

Ανάλογες αντιδράσεις δίνουν και τα λιγότερο δραστικά μέταλλα, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

στ) Διπλή αντικατάσταση. Σε πολλές περιπτώσεις δυσδιάλυτα άλατα (π.χ. AgCl) μπορούν να παρασκευασθούν με προσθήκη διαλύματος, που περιέχει το ανιόν του άλατος, σε διάλυμα που περιέχει το κατιόν του. Έτσι, ο AgCl παρασκευάζεται με προσθήκη διαλύματος HCl ή NaCl σε διάλυμα άλατος του αργύρου: ($\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$).

4.4 Κανονικά, δξινα και βασικά άλατα.

Ανάλογα με το βαθμό εξουδετερώσεως των πολυπρωτικών οξέων από βάση και των πολυυδροξυλιακών βάσεων από οξύ, διακρίνομε τα άλατα στις παρακάτω κατηγορίες:

1) Τα **κανονικά ή ουδέτερα**. Προέρχονται από την πλήρη εξουδετέρωση των οξέων από βάση. Πρόκειται, δηλαδή, για πλήρη αντικατάσταση των υδρογόνων του οξέος από μέταλλο ή ηλεκτροθετική ρίζα, όπως π.χ. το Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, το Na_3PO_4 κ.ά.

2) Τα **δξινα** (μονόδξινα, δισόδξινα κ.ο.κ.). Προέρχονται από μερική εξουδετέρωση του οξέος από βάση. Πρόκειται, δηλαδή, για μερική αντικατάσταση των υδρογόνων του οξέος από μέταλλο ή ηλεκτροθετική ρίζα, όπως το δξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3), το δισόδξινο φωσφορικό κάλιο (KH_2PO_4) κ.ά.

3) Τα **βασικά** (μονοβασικά, διβασικά κ.ο.κ.). Προέρχονται από μερική εξουδετέρωση των πολυυδροξυλιακών βάσεων από οξύ. Πρόκειται, δηλαδή, για μερική αντικατάσταση των υδροξυλίων της βάσεως από αμέταλλο στοιχείο ή ρίζα ηλεκτραρνητική, όπως το μονοβασικό νιτρικό βισμούθιο $[\text{Bi(OH)}(\text{NO}_3)_2]$, το διβασικό χλωριούχο αργίλιο $[\text{Al(OH)}_2\text{Cl}]$ κ.ά.

4.5 Διπλά άλατα. Μικτά άλατα.

Σε πολλές περιπτώσεις, είναι δυνατό να γίνει συγκρυστάλλωση δύο διαφορετικών αλάτων σε ορισμένη αναλογία, σε διάλυμα που περιέχει τα δύο αυτά άλατα. Τα άλατα, που σχηματίζονται με τον παραπάνω τρόπο, ονομάζονται **διπλά άλατα**. Έτσι, κατά την κρυστάλλωση του θαλασσινού νερού και αφού απομακρυνθούν τα δυσδιάλυτα άλατά του (π.χ. CaSO_4 και το NaCl), παραλαμβάνονται κρύσταλλοι καρναλλίτη. Αυτό είναι διπλό άλας, που προέρχεται από τη συγκρυστάλλωση του χλωριούχου καλίου και του χλωριούχου μαγνήσιου του θαλασσινού νερού σε αναλογία: $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Είναι επίσης δυνατό, σε περιπτώσεις πολυπρωτικών οξέων, να λάβει χώρα αντικατάσταση των υδρογόνων του οξέος από διαφορετικά κατιόντα μετάλλων ή ηλεκτροθετικών ριζών.

Τα άλατα, που σχηματίζονται με αυτό τον τρόπο ονομάζονται **μικτά άλατα**. Π.χ. από την αντικατάσταση των υδρογόνων του ανθρακικού οξέος από κάλιο και νάτριο, προκύπτει το μικτό άλας ανθρακικό καλιονάτριο KNaCO_3 . Επίσης, από την αντικατάσταση των υδρογόνων του φωσφορικού οξέος από μαγνήσιο και αμμώνιο, προκύπτει το μικτό άλας φωσφορικό αμμωνιομαγνήσιο MgNH_4PO_4 .

Μικτά άλατα μπορούν να προέλθουν και από πολυυδροξυλιακές βάσεις, με αντικατάσταση των υδροξυλίων της βάσεως από διαφορετικά ανιόντα αμετάλλων ή ηλεκτραρνητικών ριζών.

4.6 Σύμπλοκα ιόντα. Σύμπλοκα άλατα.

Μέχρι τώρα έχομε αναφερθεί μόνο σε απλά ιόντα. Εκτός δώμας από αυτά, υπάρχουν και τα **σύμπλοκα ιόντα**, τα οποία συνήθως αποτελούνται από ένα κεντρικό μεταλλικό κατιόν, ενωμένο με ένα καθορισμένο αριθμό ανιόντων (Cl^- , CN^- κ.ά.) ή

μικρών ουδετέρων μορίων (NH_3 , H_2O κ.ά.). Παραδείγματα συμπλόκων ιόντων είναι το σιδηροκυανιούχο ιόν $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, το εξα-χλωρο-λευκοχρυσικό ιόν $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, το ιόν του εναμμώνιου χαλκού $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ κ.ά.

Τα ανιόντα ή ουδέτερα μόρια, που περιβάλλουν το κεντρικό μεταλλικό κατίον στα σύμπλοκα ιόντα, ονομάζονται **υποκαταστάτες**. Ο αριθμός των υποκαταστατών αυτών ονομάζεται **αριθμός μοριακής συντάξεως** του συμπλόκου και παίρνει συνήθως τις τιμές 2,4 ή 6 και, σπανιότερα, τις τιμές 3,5,8 ή 12. Είναι φανερό ότι το φορτίο του συμπλόκου ιόντος θα είναι το αλγεβρικό άθροισμα των φορτίων του κεντρικού κατίοντος και των υποκαταστατών του. Έτσι π.χ. το φορτίο του σιδηροκυανιούχου ιόντος $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ είναι 4—, διότι το φορτίο του κατίοντος σιδήρου εδώ είναι +2 και το συνολικό φορτίο των 6 CN^- είναι 6 —. Επίσης το φορτίο του ιόντος του εναμμώνιου χαλκού είναι +2, διότι το φορτίο του κατίοντος χαλκού εδώ είναι +2 ενώ της αρμωνίας είναι μηδέν, αφού είναι ουδέτερο μόριο.

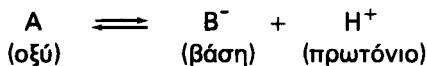
Τα άλατα, που περιέχουν σύμπλοκα ιόντα, ονομάζονται **σύμπλοκα άλατα**, όπως π.χ. το σιδηροκυανιούχο κάλιο $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, το εξα-χλωρο-λευκοχρυσικό νάτριο $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, ο εναμμώνιος θειικός χαλκός $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ κ.ά.

4.7 Γενίκευση των αντιλήψεων για τα οξέα και τις βάσεις.

Μέχρι τώρα, και με βάση τις αντιλήψεις του *Arrhenius* για την ηλεκτρολυτική διάσταση, ορίσαμε ως οξέα, τις ενώσεις, που σε υδατικό διάλυμα δίνουν κατιόντα υδρογόνου και ως βάσεις, τις ενώσεις, που δίνουν ανιόντα υδροξυλίου. Παρόλο που ο ορισμός αυτός ισχύει γενικά στα υδατικά διαλύματα, είναι φανερό ότι δεν μπορεί να έχει γενική εφαρμογή στα μη υδατικά διαλύματα. Για παράδειγμα κατά τη διάλυση αιθοξειδίου του καλίου ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$) σε αλκοόλη, παίρνομε διάλυμα με ισχυρά βασικό χαρακτήρα, αν και δεν περιέχει ανιόντα OH^- , αλλά $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (αιθοξύλια). Τα ιόντα αυτά σχηματίζονται επίσης κατά τη διάλυση της NH_3 στην αλκοόλη. Άρα στα αλκοολικά διαλύματα ο βασικός χαρακτήρας καθορίζεται από τα ανιόντα $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ και όχι από τα OH^- . Αντίστοιχα φαινόμενα παρατηρούνται και σε άλλους διαλύτες, π.χ. ο ισχυρά βασικός χαρακτήρας των διαλυμάτων των αμιδίων των μετάλλων (π.χ. του νατραμιδίου NaNH_2) στην υγρή αμφωνία, οφείλεται στο ανιόν NH_2^- .

Μέσα στα διαλύματα οξέων, αποδείχθηκε ότι δεν υπάρχουν ελεύθερα κατιόντα υδρογόνου, αλλά ενωμένα με μόρια των διαλυτών. Έτσι, στο νερό βρίσκονται με μορφή ιόντων οξωνίου H_3O^+ , στην αλκοόλη με μορφή $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ κ.ο.κ.

Τα παραπάνω οδήγησαν τους *Brönsted* και *Lowry* (1923) στη διατύπωση μιας νέας θεωρίας για τα οξέα και τις βάσεις. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, ο όξινος και βασικός χαρακτήρας δεν αποδίδονται σε κάποιο ιόν, αλλά σε μια αντίδραση της μορφής:



Η αντίδραση αυτή είναι ανεξάρτητη από το διαλυτικό μέσο, μέσα στο οποίο λαμβάνει χώρα. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή τα οξέα και οι βάσεις υπάρχουν ταυτόχρονα σε μία αντίδραση και διαφέρουν μεταξύ τους κατά ένα πρωτόνιο. Από αυ-

τό, προκύπτει και ο παρακάτω ορισμός γενικής μορφής για τα οξέα και τις βάσεις:

Οξύ είναι κάθε σώμα, που παρουσιάζει τάση να παρέχει πρωτόνια.

Βάση είναι κάθε σώμα, που παρουσιάζει τάση να προσλαμβάνει πρωτόνια.

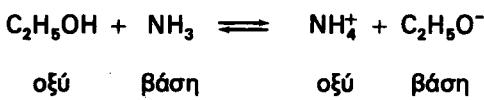
Βέβαια, οι παραπάνω ορισμοί μεταβάλλουν ριζικά τις μέχρι τώρα αντιλήψεις μας για τα οξέα και τις βάσεις. Έτσι, κατά τη διάλυση του οξικού οξέος στο νερό, έχομε:



Στην αντίδραση αυτή, το CH_3COOH δίνει ένα πρωτόνιο, άρα είναι οξύ, ενώ το νερό παίρνει ένα πρωτόνιο, άρα είναι βάση.

Από την άλλη μεριά, το οξώνιο H_3O^+ είναι οξύ, διότι κατά την αντίδραση από δεξιά προς τα αριστερά δίνει ένα πρωτόνιο, ενώ το ιόν CH_3COO^- είναι βάση, διότι παίρνει ένα πρωτόνιο.

Ανάλογα, βέβαια, ισχύουν και για μη υδατικά διαλύματα. Π.χ. κατά τη διάλυση αμμωνίας σε αλκοόλη, έχομε:

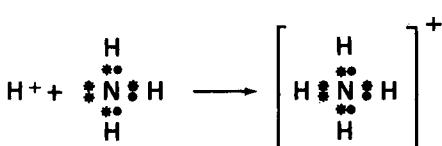


Η $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ είναι οξύ, διότι δίνει ένα πρωτόνιο, ενώ η NH_3 βάση, διότι παίρνει το πρωτόνιο. Στην αντίδραση από δεξιά προς τα αριστερά, το NH_4^+ είναι οξύ, διότι δίνει ένα πρωτόνιο, ενώ το $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ βάση, διότι παίρνει το πρωτόνιο.

Εκτός από τον παραπάνω ορισμό για τα οξέα και τις βάσεις, διατυπώθηκε και ένας ακόμα ευρύτερος ορισμός. Σύμφωνα με αυτόν:

Οξύ είναι κάθε σώμα, που παρουσιάζει τάση να προσλαμβάνει ζεύγος ηλεκτρονίων.

Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, που οφείλεται στον Lewis, κατά την αντίδραση:



το H^+ είναι οξύ, διότι προσλαμβάνει ζεύγος ηλεκτρονίων, ενώ η NH_3 βάση, διότι προσφέρει το ζεύγος των ηλεκτρονίων.

4.8 Γραμμοϊσοδύναμο οξέων, βάσεων και αλάτων.

Όπως είναι γνωστό, το γραμμοϊσοδύναμο ενός στοιχείου είναι το πηλίκο του γραμμοαστόμου του διά του σθένους του. Με ανάλογο τρόπο, το γραμμοϊσοδύναμο ιόντος θα είναι ίσο με το πηλίκο του γραμμοίσοντος του διά του φορτίου του. Για

παράδειγμα το γραμμοϊσοδύναμο των ιόντων Cl^- , NO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$, $\text{PO}_4^{=}$ θα είναι αντίστοιχα:

$$\frac{\text{γραμμοϊόν } \text{Cl}^-}{1}, \quad \frac{\text{γραμμοϊόν } \text{NO}_3^-}{1}, \quad \frac{\text{γραμμοϊόν } \text{SO}_4^{=}}{2}, \quad \frac{\text{γραμμοϊόν } \text{PO}_4^{=}}{3}$$

Είναι γνωστό ότι ένα γραμμοϊόν οποιουδήποτε στοιχείου ή ρίζας περιέχει $6,023 \cdot 10^{23}$ ιόντα (όσα δηλαδή άτομα περιέχει το γραμμοάτομο ενός στοιχείου ή όσα μόρια περιέχει το γραμμομόριο ενός στοιχείου ή ενώσεως). Άρα ο συνολικός αριθμός των στοιχειωδών φορτίων, που περιέχονται σε ένα γραμμοϊόν, θα είναι ίσος με το γινόμενο του $6,023 \cdot 10^{23}$ επί το φορτίο του ιόντος. Έτσι, ο συνολικός αριθμός στοιχειωδών φορτίων του γραμμοϊόντος Cl^- θα είναι $6,023 \cdot 10^{23}$, του NO_3^- $6,023 \cdot 10^{23}$, του $\text{SO}_4^{=}$ $2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$ και του $\text{PO}_4^{=}$ $3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$. Επομένως, αν διαιρέσουμε το γραμμοϊόν ενός ιόντος διά του φορτίου του ιόντος, η ποσότητα που παίρνουμε, δηλαδή το γραμμοϊσοδύναμο του ιόντος, θα περιέχει συνολικά $6,023 \cdot 10^{23}$ στοιχειώδη φορτία θετικά (αν είναι κατιόν) ή αρνητικά (αν είναι ανιόν).

Με βάση τα παραπάνω, μπορούμε να ορίσουμε το γραμμοϊσοδύναμο ιόντος έτσι:

Γραμμοϊσοδύναμο ιόντος είναι η ποσότητα σε g από το ιόν, η οποία περιέχει $6,023 \cdot 10^{23}$ στοιχειώδη φορτία.

Τα ισοδύναμα βάρη των οξέων και των βάσεων πρέπει να καθορίζονται με βάση την ποσότητα των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου αντίστοιχα, τα οποία μπορούν να δώσουν κατά τη διάλυσή τους.

Επομένως, το γραμμοϊσοδύναμο οξέος θα είναι η ποσότητα του οξέος, που μπορεί να δώσει, δταν διαλυθεί ένα γραμμοϊσοδύναμο ιόντων υδρογόνου, δηλαδή ένα γραμμοϊόν υδρογόνου. Άρα θα είναι ίσο με το πηλίκο του mole του οξέος διά του αριθμού των γραμμοϊόντων υδρογόνου, που δίνει ένα mole του οξέος. Έτσι, το γραμμοϊσοδύναμο του HCl , H_2SO_4 και H_3PO_4 σε αντιδράσεις πλήρους εξουδετερώσεως θα είναι αντίστοιχα:

$$\frac{\text{mole HCl}}{1} = 36,5 \text{ g}, \quad \frac{\text{mole H}_2\text{SO}_4}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ g},$$

$$\text{και} \quad \frac{\text{mole H}_3\text{PO}_4}{3} = \frac{98}{3} = 32,6 \text{ g.}$$

Με ανάλογο τρόπο, το γραμμοϊσοδύναμο βάσεως θα είναι η ποσότητα της βάσεως, που μπορεί να δώσει σε διάλυμα ή τήγμα ένα γραμμοϊσοδύναμο ιόντων υδροξυλίου, δηλαδή ένα γραμμοϊόν υδροξυλίου. Άρα θα είναι ίσο με το πηλίκο του mole της βάσεως διά του αριθμού των γραμμοϊόντων υδροξυλίου, που δίνει ένα mole της βάσεως. Έτσι το γραμμοϊσοδύναμο του KOH και του Ba(OH)_2 θα είναι αντίστοιχα:

$$\frac{\text{mole KOH}}{1} = 56 \text{ g}, \quad \frac{\text{mole Ba(OH)}_2}{2} = \frac{171,36}{2} = 85,68 \text{ g.}$$

Το γραμμοϊσοδύναμο των αλάτων πρέπει να καθορίζεται με βάση το ποσό του

κατιόντος ή ανιόντος, που μπορούν να δώσουν σε διάλυμα ή τήγμα. Επομένως, το γραμμοϊσοδύναμο άλατος θα είναι η ποσότητα του άλατος, που μπορεί να δώσει σε διάλυμα ή τήγμα ένα γραμμοϊσοδύναμο του κατιόντος ή του ανιόντος του. Άρα θα είναι ίσο με το πηλίκο του τοίχου του άλατος διά του αριθμού των γραμμοϊσοδύναμων του κατιόντος ή ανιόντος, που παρέχει ένα τοίχο του άλατος. Έτσι, το γραμμοϊσοδύναμο του NaCl , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ θα είναι αντίστοιχα:

$$\frac{\text{mole NaCl}}{1} = 58,5 \text{ g.}$$

$$\frac{\text{mole Na}_2\text{CO}_3}{2} = 41,5 \text{ g.}$$

$$\frac{\text{mole Na}_3\text{PO}_4}{3} = 54,7 \text{ g.}$$

$$\frac{\text{mole Al}_2(\text{SO}_4)_3}{6} = 57 \text{ g.}$$

4.9 Κανονικά διαλύματα.

Η περιεκτικότητα των διαλυμάτων των ηλεκτρολυτών εκφράζεται συνήθως σε γραμμοϊσοδύναμα του ηλεκτρολύτη ανά λίτρο διαλύματός του. Η έκφραση αυτή της περιεκτικότητας των διαλυμάτων ονομάζεται **κανονικότητα** και συμβολίζεται με το γράμμα N (από τη λέξη *Normal*).

Έτσι, διάλυμα, που περιέχει 1 γραμμοϊσοδύναμο ηλεκτρολύτη ανά λίτρο διαλύματος, ονομάζεται **κανονικό διάλυμα** και συμβολίζεται με το N .

Αντίστοιχα, διάλυμα οποιουδήποτε ηλεκτρολύτη κανονικότητας π.χ. $2N$ ή $0,3N$ ή $0,01 N$, θα περιέχει αντίστοιχα 2 ή 0,3 ή 0,01 γραμμοϊσοδύναμα του ηλεκτρολύτη ανά λίτρο διαλύματός του.

Επειδή όμως το γραμμοϊσοδύναμο κάθε ιόντος περιέχει σταθερό αριθμό φορτίων, συμπεραίνομε ότι διαλύματα της ίδιας κανονικότητας θα περιέχουν τον ίδιο αριθμό φορτίων. Το γεγονός αυτό διευκολύνει πάρα πολύ τους ποσοτικούς προσδιορισμούς των αντιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρολυτών, οι οποίες, όπως είναι γνωστό, είναι αντιδράσεις εξουδετερώσεως φορτίων. Έτσι π.χ. ορισμένος δύκος διαλύματος οξέος θα εξουδετερώνεται εντελώς από τον ίδιο δύκο βάσεως, της ίδιας κανονικότητας με το διάλυμα του οξέος.

Το ίδιο, βέβαια, ισχύει και για τις αντιδράσεις μεταξύ διαλυμάτων αλάτων. Ορισμένος δηλαδή δύκος διαλύματος άλατος π.χ. AgNO_3 θα αντιδρά πλήρως με ίσο δύκο διαλύματος άλλου άλατος π.χ. NaCl της ίδιας κανονικότητας. Π.χ. $0,5 \text{ cm}^3$ διαλύματος AgNO_3 , $0,1 N$ απαιτούν $0,5 \text{ cm}^3$ οποιουδήποτε διαλύματος χλωριούχου άλατος, κανονικότητας $0,1 N$ (π.χ. NaCl , KCl , BaCl_2 κ.ο.κ.), για την πλήρη καταβύθιση του αργύρου ως αδιάλυτου AgCl .

Στις περιπτώσεις αλάτων, τα οποία σε διάλυμα δίνουν περισσότερα από δύο διαφορετικά ιόντα, όταν πρόκειται να καθορίσουμε την κανονικότητα του διαλύματος, θα πρέπει να ορίζομε σε ποιο από τα ιόντα αναφέρεται η κανονικότητα. Έτσι, π.χ. κατά τη διάλυση 1 τοίχου φωσφορικού αμμωνιονατρίου ($\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$), μετά την πλήρη διάστασή του, προκύπτει διάλυμα, που είναι $1 N$ ως προς το ιόν NH_4^+ , $2 N$ ως προς το Na^+ και $3 N$ ως προς το PO_4^{3-} . Κατά την αραίωση των διαλυμάτων των ηλεκτρολυτών, λαμβάνει χώρα μεταβολή της κανονικότητας, που υπολογίζεται από τη σχέση:

$$(όγκος \text{ διαλύματος}) \cdot (\text{κανονικότητα}) = (\όγκος \text{ διαλύματος}) \cdot (\text{κανονικότητα}) \\ (\text{πριν από την αραίωση}) \qquad \qquad \qquad (\text{μετά την αραίωση})$$

4.10 Ισχύς των οξέων και βάσεων. Βαθμός ιονισμού (ή διαστάσεως).

Ένα οξύ χαρακτηρίζεται τόσο περισσότερο ισχυρό, όσο πιο έντονα παρουσιάζει τον δύνινο χαρακτήρα κάτω από τις ίδιες συνθήκες συγκεντρώσεως του διαλύματός του και της θερμοκρασίας. Ο δύνινος χαρακτήρας, όπως αναφέραμε, οφείλεται στα κατιόντα υδρογόνου, που προέρχονται από τη διάσταση του οξέος. Άρα, λοιπόν, όσο περισσότερο κάτω από τις ίδιες συνθήκες συγκεντρώσεως και θερμοκρασίας ένα οξύ παρέχει μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου, τόσο περισσότερο ισχυρό θα είναι. Για παράδειγμα, αν συγκρίνουμε διάλυμα HCl και διάλυμα CH_3COOH της ίδιας συγκεντρώσεως, π.χ. 1 M, θα διαπιστώσουμε ότι, ενώ το HCl , κάτω από τις συνθήκες αυτές, έχει στο διάλυμα το σύνολο των ατόμων υδρογόνου του σε μορφή H^+ , στο CH_3COOH μόλις το 5% των ατόμων υδρογόνου του βρίσκεται σε μορφή ιόντος. Λέμε, λοιπόν, ότι το υδροχλωρικό οξύ είναι ισχυρό οξύ και δίσταται πλήρως σε ιόντα υδρογόνου, κατά τη διάλυσή του στο νερό, ενώ, αντίθετα, το οξικό οξύ είναι ασθενές, διότι ένα μικρό μόνο ποσοστό του γραμμομορίου δίσταται σε ιόντα υδρογόνου, κατά τη διάλυσή του. Είναι φανερό ότι ένα οξύ θα είναι τόσο περισσότερο ασθενές, όσο μικρότερο είναι το ποσοστό του γραμμομορίου του, που δίσταται σε ιόντα υδρογόνου, και τη διάλυσή του.

Με ανάλογο τρόπο, καθορίζεται και η ισχύς των βάσεων. Τόσο περισσότερο δηλαδή ισχυρή θα είναι μια βάση, όσο μεγαλύτερο ποσοστό του πολε της δίσταται σε ιόντα, κατά τη διάλυσή της.

Το HCl , το HNO_3 , το H_2SO_4 κ.ά. είναι ισχυρά οξέα, ενώ το HF , το HCN , το H_2S , το H_2CO_3 , τα οργανικά οξέα κ.ά. είναι ασθενή.

Τα υδροξείδια των αλκαλίων είναι ισχυρές βάσεις και δίστανται πλήρως, ενώ η NH_3 , οι αμίνες κ.ά. είναι ασθενείς βάσεις. Για να εκφράζουμε και να συγκρίνουμε την ισχύ των οξέων και των βάσεων χρησιμοποιούμε το βαθμό **διαστάσεως ή ιονισμού**, που είναι το κλάσμα του πολε του οξέος ή της βάσεως, το οποίο βρίσκεται στο διάλυμα σε μορφή ιόντων, και πο το σύνολο των moles του οξέος ή της βάσεως. Είναι φανερό ότι η τιμή $a=1$ αντιστοιχεί στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες, οι οποίοι δίστανται πλήρως. Γενικά ως ισχυρούς ηλεκτρολύτες θεωρούμε εκείνους, των οποίων ο βαθμός διαστάσεως είναι μεγαλύτερος του 0,6 ($a>0,6$), δηλαδή αυτούς που δίστανται περισσότερο από 60%. Αν είναι $0,1 < a < 0,6$, τότε λέμε ότι ο ηλεκτρολύτης έχει μέση ισχύ. Τέλος, αν $a < 0,1$ δηλαδή ο ηλεκτρολύτης δίσταται λιγότερο από 10%, τότε χαρακτηρίζεται σαν ασθενής.

Ο βαθμός διαστάσεως ενός ηλεκτρολύτη εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και από τη θερμοκρασία του. Έτσι αύξηση της συγκεντρώσεως του διαλύματος του ηλεκτρολύτη, προκαλεί ελάττωση του βαθμού διαστάσεως. Αντίθετα, αύξηση της θερμοκρασίας, προκαλεί αύξηση του βαθμού διαστάσεως.

4.11 Ερωτήσεις.

1. Τι ονομάζονται οξέα και βάσεις σύμφωνα με τη θεωρία του *Arrhenius*; Τι είναι όξινος και τι βασικός χαρακτήρας;
2. Σε τι κατηγορίες διακρίνονται τα οξέα και οι βάσεις ανάλογα με τον αριθμό ιόντων H^+ και ιόντων OH^- που παρέχουν αντίστοιχα;
3. Ποιες είναι οι γενικές μέθοδοι παρασκευής των οξέων και των βάσεων;
4. Ποιες ενώσεις ονομάζονται ανυδρίτες των οξέων και των βάσεων;
5. Ποιες ενώσεις ονομάζονται άλατα; Ποιες είναι οι διάφορες κατηγορίες αλάτων; Να αναφέρετε ένα παράδειγμα για κάθε περίπτωση.
6. Ποια ιόντα ονομάζονται σύμπλοκα; Τι ονομάζονται υποκαταστάτες και τι αριθμός μοριακής συντάξεως συμπλόκου ιόντος;
7. Αναφέρετε δύο παραδείγματα συμπλόκων αλάτων, ένα με υποκαταστάτες ανιόντα και ένα με ουδέτερα μόρια.
8. Τι ονομάζονται οξέα και βάσεις κατά *Brönsted* και *Lowry*; Τι είναι το ιόν του οξωνίου;
9. Στην αντίδραση $H_2O + NH_3 = NH_4^+ + OH^-$ ποια είναι οξέα και ποιες είναι οι βάσεις κατά *Brönsted - Lowry* και γιατί;
10. Τι ονομάζονται οξέα και βάσεις κατά *Lewis*; Στην αντίδραση $BF_3 + NH_3 \rightarrow BF_3 \cdot NH_3$ ποιο είναι το οξύ και ποια είναι η βάση κατά *Lewis*;
11. Πώς ορίζεται το γραμμοίσοδύναμο: ιόντος, οξέος, βάσεως και άλατος;
12. Ποια είναι η σχέση ενός γραμμοίσοδύναμου H_3PO_4 και ενός τοισθινού H_3PO_4 και η σχέση ενός τοισθινού Na_2CO_3 και ενός γραμμοίσοδύναμου Na_2CO_3 ;
13. Τι ονομάζεται κανονικό διάλυμα ηλεκτρολύτη και τι κανονικότητα διαλύματος ηλεκτρολύτη;
14. Πόσα λίτρα νερού πρέπει να προστεθούν σε 100 ml διαλύματος $NaOH$ 1N για να προκύψει διάλυμα $NaOH$ 0,01N;
15. Τι ονομάζονται ισχυρά και τι ασθενή οξέα; Να αναφέρετε από ένα παράδειγμα. Να αναφέρετε και ένα παράδειγμα ασθενούς βάσεως.
16. Τι ονομάζεται βαθμός διαστάσεως ή ιονισμού ηλεκτρολύτη και από ποιους παράγοντες επηρεάζεται;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ

5.1 Γενικές ιδιότητες των μετάλλων.

Η αρχική κατάταξη των στοιχείων με βάση τις κοινές ιδιότητές τους, υπήρξε ο διαχωρισμός τους σε μέταλλα και αμέταλλα. Αν και ο διαχωρισμός αυτός, τόσο με βάση τις φυσικές όσο και τις χημικές ιδιότητες των στοιχείων, δεν είναι απόλυτος, τα στοιχεία που αναφέρονται ως μέταλλα παρουσιάζουν σειρά από κοινές χαρακτηριστικές ιδιότητες, που συνθέτουν το μεταλλικό χαρακτήρα, ο οποίος κατά τρόπο γενικό, είναι συνυφασμένος με τον ηλεκτροθετικό χαρακτήρα. Η ομοιότητα που παρουσιάζουν μεταξύ τους τα μέταλλα, είναι περισσότερο σαφής από όσο η ομοιότητα μεταξύ των αμετάλλων.

Οι κυριότερες κοινές ιδιότητες των μετάλλων είναι οι παρακάτω:

Παρουσιάζουν γενικά μεταλλική λάμψη. Με εξαίρεση το χρυσό και το χαλκό είναι όλα αργυρόχροα. Σε κατάσταση λεπτού διαμερισμού, μπορούν να πάρουν τη μορφή μελανής σκόνης, εκτός από το αργίλιο και μαγνήσιο, που στις ίδιες συνθήκες γίνονται σταχτόχροα.

Τα μέταλλα είναι ελατά (μπορούν δηλαδή να δώσουν με σφυρηλάτηση λεπτά ελάσματα) και όλκιμα (μπορούν δηλαδή να μετατραπούν σε λεπτά σύρματα). Περισσότερο ελατά μέταλλα είναι κατά σειρά ο χρυσός, ο όργυρος, ο χαλκός, το αργίλιο, ο κασσίτερος, ο λευκόχρυσος, ο ψευδάργυρος, ο σίδηρος και περισσότερο όλκημα ο χρυσός, ο όργυρος, ο λευκόχρυσος, το αργίλιο, ο σίδηρος, το νικέλιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, ο κασσίτερος.

Όταν βρίσκονται σε στερεά ή υγρή κατάσταση, τα μέταλλα είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Περισσότερο αγώγιμα είναι κατά σειρά ο όργυρος, ο χαλκός, ο χρυσός, το αργίλιο, ο ψευδάργυρος, ο σίδηρος, το νικέλιο, ο μόλυβδος, ο υδραργύρος.

Τα μέταλλα είναι αδιάλυτα στο νερό και τους άλλους διαλύτες και διαλύονται μόνο μέσα στα τήγματα άλλων μετάλλων.

Η πυκνότητα, το σημείο τήξεως και η σκληρότητα των μετάλλων κυμαίνονται μέσα σε μεγάλα όρια. Έτσι, η πυκνότητά τους κυμαίνεται ανάμεσα στην πυκνότητα του λιθίου και των άλλων αλκαλίων, που είναι ελαφρότερα από το νερό, και του οσμίου, που είναι 22,5 φορές πιο βαρύ από το νερό. Το σημείο τήξεως κυμαίνεται ανάμεσα στο σημείο τήξεως του υδραργύρου ($-38,5^{\circ}\text{C}$) και του βολφραμίου (3400°C), ενώ η σκληρότητα ανάμεσα στη σκληρότητα του υδραργύρου, που είναι υγρός και του νατρίου και καλίου, που είναι τόσο μαλακά, ώστε μπορούν να κοπούν, και του ιριδίου και χρωμίου, που είναι τόσο σκληρά, ώστε χαράζουν το γυαλί.

5.2 Γενικές μέθοδοι εξαγωγής των μετάλλων.

Ορισμένα από τα μέταλλα, τα περισσότερο αδρανή, απαντούν και ελεύθερα στη φύση, όπως ο χρυσός, ο λευκόχρυσος, ο όργυρος, ο χαλκός, το βισμούθιο κ.ά. Τα πιο παλιά γνωστά μέταλλα υπήρχαν στη σειρά ο χρυσός, ο όργυρος, ο χαλκός και στη συνέχεια ο σίδηρος, ο μόλυβδος, ο καστίτερος και ο υδρόργυρος, επειδή αυτά απαντούν και ελεύθερα ή εξάγονται εύκολα από τα ορυκτά τους.

Οι κυριότερες ενώσεις - ορυκτά, από τις οποίες εξάγονται τα μέταλλα είναι τα οξείδια, τα θειούχα, τα ανθρακικά, τα θειικά και σε μικρότερο βαθμό, τα χλωριούχα άλατά τους.

Επειδή τα ορυκτά συνοδεύονται από γαιώδεις προσμίξεις, πριν χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή των μετάλλων, υφίστανται εμπλοιτισμός, που αποβλέπει στην απομάκρυνση των γαιωδών προσμίξεων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο εμπλοιτισμός γίνεται με επίπλευση που στηρίζεται στη διαφορά ειδικού βάρους του ορυκτού και των γαιωδών προσμίξεων και επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση υγρών κατάληλης πυκνότητας.

Οι κυριότερες μέθοδοι εξαγωγής των μετάλλων είναι:

1) Με αναγωγή των οξειδίων τους, που πραγματοποιείται με τους παρακάτω συνήθως τρόπους:

α) Με αναγωγή από άνθρακα.

Είναι η πιο παλιά μέθοδος αναγωγής με την οποία και σήμερα ακόμα εξάγονται πάρα πολλά μέταλλα, όπως ο σίδηρος, ο χαλκός, ο μόλυβδος, το κοβάλτιο, το νικέλιο, ο ψευδόργυρος, ο καστίτερος, το βισμούθιο. Ο άνθρακας που χρησιμοποιείται για την αναγωγή είναι το μεταλλουργικό κωκ. Η αναγωγή πραγματοποιείται συνήθως μέσα σε ειδικές καμίνους, από τη βάση των οποίων εισάγεται θερμός αέρας, οπότε καίεται ο άνθρακας σε μονοξείδιο του άνθρακα και παράγεται η απαραίτητη για την αντίδραση υψηλή θερμοκρασία. Η αναγωγή του μεταλλικού οξειδίου πραγματοποιείται τόσο από τον άνθρακα, όσο και από το μονοξείδιο του άνθρακα. Έτσι, στην περίπτωση π.χ. του σιδήρου, πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις:



β) Με αναγωγή από υδρογόνο.

Πάρα πολλά μέταλλα είναι δυνατό να αναχθούν από τα οξείδιά τους με θέρμανση παρουσία υδρογόνου. Με αυτό τον τρόπο π.χ. είναι δυνατή η παρασκευή σιδήρου σε πάρα πολύ λεπτό διαμερισμό από το οξειδίο του:



γ) Με αναγωγή από αργίλιο (μέθοδος Goldschmidt 1903).

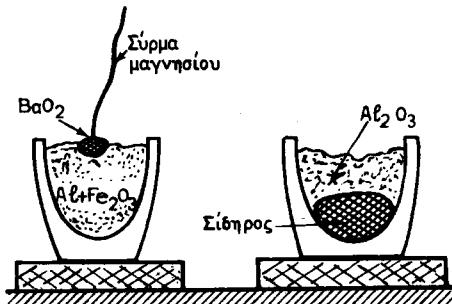
Λεπτά διαμερισμένο αργίλιο, μπορεί να αναγάγει τα οξείδια πάρα πολλών μετάλλων. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως στις περιπτώσεις που δεν είναι δυνατή η αναγωγή με άνθρακα, επειδή σχηματίζονται καρβίδια, δηλαδή ενώσεις μετάλλων με άνθρακα. Μεταξύ των μετάλλων, που λαμβάνονται με αυτή τη μέθο-

δο, είναι το μαγγάνιο, το χρώμιο, το μολυβδαίνιο, το βολφράμιο, το τιτάνιο και το βαννάδιο, π.χ.:



Η μέθοδος ονομάζεται **αργιλιοθερμική**, επειδή σ' αυτήν ελευθερώνεται μεγάλο ποσό θερμότητας, το δε μίγμα του αργιλίου μαζί με το προς αναγωγή μεταλλικό οξείδιο ονομάζεται **θερμίτης**.

Η αντίδραση της αναγωγής πραγματοποιείται με ανάμιξη του οξειδίου με την απαιτούμενη ποσότητα ρινισμάτων αργιλίου μέσα σε χωνευτήριο από πυρίμαχο υλικό και ανάφλεξη με ειδικό έναυσμα από σύρμα μαγνησίου, που καταλήγει μέσα στο μίγμα του θερμίτη. Στο σημείο του θερμίτη, όπου καταλήγει το σύρμα του μαγνησίου, έχει προστεθεί μίγμα από σκόνη μαγνησίου και υπεροξείδιου του βαρίου (σχ. 5.2).

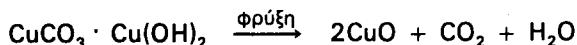


Σχ. 5.2.

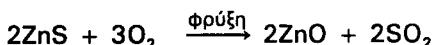
Αναγωγή οξειδίου του σιδήρου σε μεταλλικό σίδηρο αργιλιοθερμικά.

2) Με φρύξη και στη συνέχεια αναγωγή με άνθρακα.

Τα ανθρακικά και θειούχα ορυκτά πάρα πολλών μετάλλων, όπως του χαλκού ψευδαργύρου, μολύβδου, νικελίου, καδμίου, αντιμονίου, κοβαλτίου κ.ά. αρχικά υφίστανται φρύξη, οπότε το ανθρακικό ή θειούχο ορυκτό μετατρέπεται σε οξείδιο, το οποίο στη συνέχεια ανάγεται από τον άνθρακα. Με αυτό τον τρόπο μπορεί π.χ. να εξαχθεί ο χαλκός από το μαλαχίτη ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$. Cu(OH)_2):



και ο ψευδάργυρος από το σφαλερίτη (ZnS):



3) Με ηλεκτρολυτική αναγωγή.

Κατά τη μέθοδο αυτή ηλεκτρολύονται συνήθως τίγματα των αλάτων ή των υδροξειδίων των μετάλλων. Αποκλειστικά με ηλεκτρόλυση λαμβάνονται τα ελα-

φρά μέταλλα, όπως το νάτριο, το κάλιο, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το αργύλιο. Με την ηλεκτρολυτική, επίσης, μέθοδο καθαρίζονται τα βαριά μέταλλα, τα οποία λαμβάνονται με αναγωγή, όπως ο χαλκός, ο άργυρος, το νικέλιο, ο κασσίτερος, ο ψευδάργυρος κ.ά.

Εκτός από τις πιο πάνω γενικές μεθόδους για την εξαγωγή μετάλλων, χρησιμοποιούνται και άλλες ειδικές μέθοδοι (π.χ. η μέθοδος κυανιούχων για το χρυσό, η καθίζηση χαλκού από το σίδηρο από διαλύματα των αλάτων του κ.ά.), που περιγράφονται ξεχωριστά στα μέταλλα, όπου και εφαρμόζονται.

5.3 Γενικά για τα κράματα.

Όταν τήκονται μαζί δύο ή περισσότερα μέταλλα, λαμβάνεται συνήθως ομογενές τήγμα, που, όταν στερεοποιείται, παρέχει κράμα. Ως **κράμα**, δηλαδή, μπορούμε να θεωρήσουμε κάθε μεταλλικό σώμα, που αποτελείται από περισσότερα από ένα μέταλλα, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις, στην κατασκευή του κράματος συμμετέχουν και αμέταλλα στοιχεία (π.χ. ο άνθρακας στο χάλυβα).

Τα κράματα του υδραργύρου ονομάζονται γενικά **αμαλγάματα**.

Η μελέτη της κατασκευής της μεταλλικής καταστάσεως πραγματοποιείται κυρίως με τις πιο κάτω μεθόδους:

a) Της θερμικής αναλύσεως, που συνίσταται στην τήξη του μετάλλου ή κράματος και στην παρακολούθηση της μεταβολής της θερμοκρασίας του στη διάρκεια της ψύξεως, σε συνάρτηση με το χρόνο. Από τη μορφή των καμπυλών, που παίρνουμε, μπορούμε να αποφανθούμε για τη σύνθεση του μεταλλικού σώματος.

b) Της μικροσκοπικής εξετάσεως, κατά την οποία επιδρούμε επάνω σε στιλπνή επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος με διάφορα αντιδραστήρια, οπότε εμφανίζονται οι μεταλλικοί κρύσταλλοι, τους οποίους και παρατηρούμε με ειδικά μικροσκόπια. Από το είδος των κρυστάλλων που παρατηρούμε, εξάγομε συμπεράσματα για τη σύνθεση και τις ιδιότητες του μεταλλικού σώματος.

c) Της έρευνας με ακτίνες X, κατά την οποία μελετούμε τα φάσματα ακτίνων X, που παρέχονται από το μεταλλικό σώμα. Από αυτή τη μελέτη μπορούμε να διαπιστώσουμε τον τρόπο κατασκευής του μεταλλικού στερεού.

Η μελέτη των κραμάτων, με βάση τις πιο πάνω μεθόδους, απέδειξε ότι τα κράματα μπορούν να είναι: I) μίγματα, II) στερεά διαλύματα και III) ενώσεις καθορισμένης συστάσεως.

Στην περίπτωση του μίγματος, κατά τη στερεοποίηση του τήγματος των συστατικών του κράματος, αυτά δεν αντιδρούν μεταξύ τους, αλλά σχηματίζουν λεπτόκοκκο μίγμα των μετάλλων.

Στην περίπτωση του στερεού διαλύματος, το κράμα που λαμβάνεται αποτελείται από μικτούς κρυστάλλους.

Τέλος, στην περίπτωση σχηματισμού ενώσεως καθορισμένης συστάσεως, τα συστατικά του κράματος σχηματίζουν, με ορισμένες αναλογίες, καθορισμένη διαμεταλλική ένωση, όπως π.χ. το μαγνήσιο και ο ψευδάργυρος ($MgZn_2$). Ανάλογα με τις ποσότητες που ελήφθησαν από τα συστατικά του κράματος, αυτό αποτελείται ή από την καθαρή διαμεταλλική ένωση ή από μίγμα της διαμεταλλικής ενώσεως με το συστατικό του κράματος που ελήφθη σε περίσσεια.

5.4 Ερωτήσεις.

1. Ποιες είναι οι κυριότερες κοινές ιδιότητες των μετάλλων;
2. Ποιες είναι οι κυριότερες ενώσεις - ορυκτά, από τις οποίες εξάγονται τα μέταλλα;
3. Τι είναι ο εμπλουτισμός των ορυκτών κατά την εξαγωγή των μετάλλων και πώς γίνεται;
4. Πώς μπορεί να εξαχθεί ο σίδηρος από το οξείδιό του με αναγωγή με C ή με H₂; Να αναφέρετε τις σχετικές αντιδράσεις. Πώς μπορεί με τις μεθόδους αυτές να εξαχθεί ο Cu από το CuO;
5. Τι είναι η αργιλοθερμική μέθοδος και τι ο θερμίτης; Πώς με τη μέθοδο αυτή μπορούν να εξαχθούν το Mn και το Cr από το MnO₂ και Cr₂O₃ αντίστοιχα;
6. Πώς μπορούν να εξαχθούν ο χαλκός και ο ψευδάργυρος από τα θειούχα και ανθρακικά ορυκτά τους με τη μέθοδο της φρύξεως και αναγωγής με C; Να αναφέρετε τις σχετικές αντιδράσεις.
7. Τι είναι η ηλεκτρολυτική αναγωγή και πότε χρησιμοποιείται;
8. Τι είναι κράμα και τι αμάλγαμα; Ποιες είναι οι διάφορες κατηγορίες κραμάτων;
9. Με ποιες μεθόδους μπορεί να μελετηθεί η κατασκευή της μεταλλικής καταστάσεως;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΜΕΤΑΛΛΑ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΩΝ (ΝΑΤΡΙΟ - ΚΑΛΙΟ)

6.1 Γενικά για τα μέταλλα των αλκαλίων.

Τα στοιχεία της πρώτης κύριας ομάδας του περιοδικού συστήματος, που αποτελούν την ομάδα των αλκαλίων, είναι τα λίθιο, νάτριο, κάλιο, ρουβίδιο, καίσιο και φράγκιο.

Τα αλκάλια απαντούν μαζί στη φύση, ιδιαίτερα το νάτριο και το κάλιο. Είναι μέταλλα μονοσθενή, μαλακά, ελαφρά (τα λίθιο, νάτριο και κάλιο είναι ελαφρότερα από το νερό), με χαμηλό σημείο τήξεως. Τα σημεία τήξεως και ζέσεως των αλκαλίων μειούνται, ενώ η πυκνότητά τους αυξάνεται, όταν αυξάνεται το ατομικό τους βάρος.

Τα αλκάλια είναι τα πιο ηλεκτροθετικά στοιχεία. Η ηλεκτροθετικότητά τους αυξάνεται με το ατομικό τους βάρος. Στον αέρα οξειδώνονται εύκολα, χάνουν τη μεταλλική λάμψη τους και σκεπάζονται με στρώμα οξειδίου και ανθρακικού άλατος. Για το λόγο αυτό φυλάγονται μέσα σε πετρέλαιο. Διασπούν εν ψυχρώ το νερό (εκτός από το λίθιο), οπότε σχηματίζονται τα υδροξείδιά τους (που είναι πολύ ισχυρές βάσεις) και ελευθερώνεται υδρογόνο.

Τα αλκάλια είναι ισχυρά αναγωγικά στοιχεία.

Εκτός από λίγες εξαιρέσεις, τα άλατα των αλκαλίων είναι ευδιάλυτα στο νερό.

Οι κοινές μέθοδοι παρασκευής των μετάλλων των αλκαλίων είναι:

α) Η ηλεκτρόλυση τηγμένων υδροξειδίων ή χλωριούχων ή κυανιούχων αλάτων τους και β) η αναγωγή των ανθρακικών αλάτων τους από άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες.

Από τα αλκάλια, τα σημαντικότερα είναι το νάτριο και κάλιο, ενώ τα άλλα είναι μάλλον στοιχεία σπάνια.

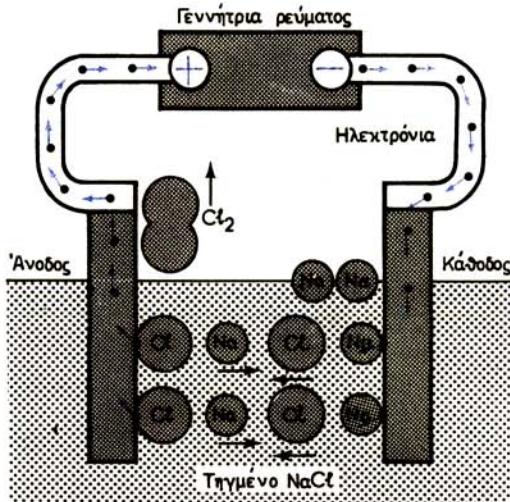
6.2 Νάτριο (Na).

Προέλευση. Το νάτριο αποτελεί το 2,6% του στερεού φλοιού της γης. Τα κυριότερα από τα άλατά του είναι το χλωριούχο νάτριο, που απαντά στο θαλάσσιο νερό (2,5 έως 3%) και ως «ορυκτό άλας», που προήλθε από την εξάτμιση θαλασσών ή λιμνών, ο κρυδόλιθος ($AlF_3 \cdot 3NaF$), το νιτρικό νάτριο (νίτρο Χιλής: $NaNO_3$), το θειικό νάτριο (Na_2SO_4), το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), ο βόρακας ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) και διάφορα πολύπλοκα πυριτικά ορυκτά, όπως π.χ. η μίκα.

Περιέχεται επίσης με τη μορφή του οξίνου ανθρακικού νατρίου (NaHCO_3) στα αλκαλικά μεταλλικά νερά. Τέλος, τα θαλάσσια φυτά περιέχουν σημαντικά ποσά αλάτων του νατρίου με οργανικά οξέα, ιδιαίτερα του οξαλικού. Ο ορρός επίσης του αίματος περιέχει χλωριούχο νάτριο.

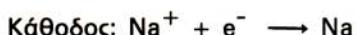
Παρασκευή. Το μεταλλικό νάτριο παρασκευάζεται αποκλειστικά με ηλεκτρόλυση τηγμένου υδροξειδίου του νατρίου και κυρίως τηγμένου χλωριούχου νατρίου (σχ. 6.2a).

Η ηλεκτρόλυση τηγμένου υδροξειδίου του νατρίου πραγματοποιείται κατά τη μέθοδο *Castner*. Ως κάθοδος χρησιμοποιείται σίδηρος και ως άνοδος νικέλιο.

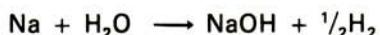


Σχ. 6.2a.
Ηλεκτρόλυση τηγμένου χλωριούχου νατρίου.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Το νερό όμως που σχηματίζεται, διαχέεται και έρχεται σε επαφή με το μεταλλικό νάτριο, που αποτίθεται στην κάθοδο, με αποτέλεσμα τη διάσπαση του νερού και την απώλεια του μεταλλικού νατρίου, που μετατρέπεται σε υδροξείδιο του νατρίου:

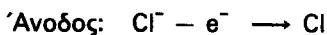
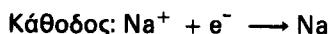


Στη μέθοδο *Castner*, για περιορισμό της παραπάνω δευτερεύουσας αντιδράσεως, που έχει σαν αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της καταναλώσεως ηλεκτρικής ενέργειας, η άνοδος χωρίζεται από την κάθοδο με πλέγμα από νικέλιο.

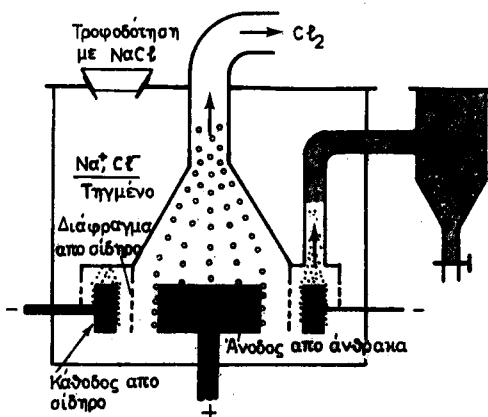
Το μεγαλύτερο ποσό του μεταλλικού νατρίου παρασκευάζεται με ηλεκτρόλυση

τηγμένου χλωριούχου νατρίου, επειδή η μέθοδος αυτή είναι πολύ οικονομικότερη από την προηγούμενη.

Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται μέσα σε χαλύβδινα δοχεία με άνοδο γραφίτη και κάθοδο χάλυβα (σχ. 6.2β). Επειδή το σημείο τήξεως του χλωριούχου νατρίου είναι υψηλό (800°C), δεν ηλεκτρολύεται τήγμα καθαρού χλωριούχου νατρίου αλλά τήγμα, που αποτελείται κατά 40% από χλωριούχο νάτριο και 60% από χλωριούχο ασβέστιο, που τήκεται στους 600°C . Επειδή δε το δυναμικό αποθέσεως των ιόντων ασβεστίου είναι πολύ μεγαλύτερο από όσο απαιτείται για την απόθεση των ιόντων νατρίου, τα ιόντα ασβεστίου παραμένουν στο τήγμα και το μεταλλικό νάτριο που λαμβάνεται, περιέχει ελάχιστα μόνο ποσά ασβεστίου σαν πρόσμιξη. Οι αντιδράσεις, που πραγματοποιούνται στη διάρκεια της ηλεκτρολύσεως, είναι:



και



Σχ. 6.2β.

Βιομηχανική παρασκευή του μεταλλικού νατρίου με ηλεκτρόλυση τηγμένου χλωριούχου νατρίου.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Το νάτριο είναι μέταλλο αργυρόλευκο. Είναι πολύ μαλακό στη συνθισμένη θερμοκρασία (σκληρότητα $0,4$ στην κλίμακα *Mohs*), ενώ στους 0°C γίνεται σκληρό και εύθραυστο. Το ειδικό βάρος του είναι $0,97$. Τήκεται στους $97,5^{\circ}\text{C}$ και ζέει στους 883°C .

β) **Χημικές.** Ενώνεται με το υδρογόνο στους 360° έως 430°C , σχηματίζοντας υδρογονούχο νάτριο (NaH). Με το φθόριο ενώνεται εν ψυχρώ, ενώ με το χλώριο εν θερμώ. Ενώνεται ζωηρά με πάρα πολλά αμέταλλα στοιχεία όπως το θείο, σελήνιο, τελούριο, φωσφόρο, αρσενικό, αντιμόνιο.

Στον αέρα οξειδώνεται παρουσία υγρασίας και καλύπτεται πολύ γρήγορα από υδροξείδιο του νατρίου. Για το λόγο αυτό το μεταλλικό νάτριο φυλάγεται μέσα σε πετρέλαιο. Δεν οξειδώνεται εν ψυχρώ στον ξηρό αέρα. Όταν θερμαίνεται άμως στον αέρα ή το οξυγόνο, μετατρέπεται σε οξείδιο (Na_2O) ή υπεροξείδιο (Na_2O_2).

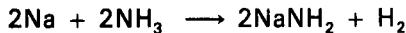
Διασπά το νερό εν ψυχρώ και παρέχει οξυγόνο:



Με αλκοόλη, παρέχει αλκοολικό άλας:



Το νάτριο αντικαθιστά το υδρογόνο πολλών ενώσεων, που δεν είναι οξέα. Έτσι, κατά τη διαβίβαση ξηρής αμμωνίας πάνω από νάτριο, θερμαινόμενο στους 300° έως 400°C , σχηματίζεται νατραμίδιο:



που διασπάται ζωηρά από το νερό και παρέχει αμμωνία και υδροξείδιο του νατρίου.

Ανάγει πάρα πολλά οξείδια, όπως του βαρίου και πυριτίου εν θερμώ. Ανάγει επίσης και ορισμένα μέταλλα από τα χλωριούχα άλατά τους, όπως το αργίλιο και μαγνήσιο, π.χ.:



Το νάτριο διαλύεται στον υδράργυρο και σχηματίζει υγρό αμάλγαμα νατρίου. Σχηματίζει επίσης στερεές ενώσεις με τον υδράργυρο όπως η NaHg_2 η οποία τήκεται στους 360°C .

Χρήσεις. Το νάτριο χρησιμοποιείται ως αναγωγικό στη μεταλλουργία (π.χ. στην εξαγωγή τιτανίου) και στα εργαστήρια. Χρησιμοποιείται επίσης για την παρασκευή πάρα πολλών ενώσεων, όπως ο τετρααιθυλικός μόλυβδος, το ινδικό, τα κυανιούχα, η αντιπυρίνη, το συνθετικό καουτσούκ, το υπεροξείδιο του νατρίου (Na_2O_2) κ.ά.

Το μεταλλικό νάτριο χρησιμοποιείται επίσης μέσα σε χαλύβδινους σωλήνες ως αγωγός για ρεύματα μεγάλης εντάσεως.

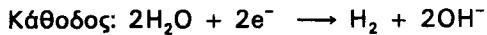
6.3 Υδροξείδιο του νατρίου (NaOH - καυστικό νάτριο).

Παρασκευή. Το καυστικό νάτριο παρασκευάζεται βιομηχανικά με δύο μεθόδους:

α) Με απλή διάσπαση μεταξύ ανθρακικού νατρίου και υδροξειδίου του ασβεστίου (καυστικοποίηση του ανθρακικού νατρίου):



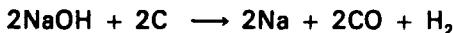
β) Με ηλεκτρόλυση διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Κατά την ηλεκτρόλυση αυτή, στην κάθοδο εκλύεται υδρογόνο με ταυτόχρονο σχηματισμό ιόντων OH^- και στην άνοδο χλώριο:



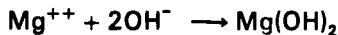
Το χλώριο, που σχηματίζεται στην άνοδο, αντιδρά με τα ίόντα OH^- (δηλαδή πρακτικά με το διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου) και σχηματίζει υποχλωριώδη (ClO_2^-) ή και χλωρικά (ClO_3^-) ίόντα, ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του διαλύματος. Για να αποφευχθεί αυτό, χωρίζεται η άνοδος από την κάθοδο με διάφραγμα ή κώδωνα, ή ενεργείται ηλεκτρόλυση με κάθοδο από υδράργυρο. Κατά την ηλεκτρόλυση γίνεται εκφόρτιση των ίόντων νατρίου και σχηματίζεται υγρό αμάλγαμα νατρίου, το οποίο με κατάλληλη κυκλοφορία, βγαίνει από το ηλεκτρολυτικό δοχείο, διασπάται από νερό και σχηματίζεται το υδροξείδιο του νατρίου.

Ιδιότητες. Το υδροξείδιο του νατρίου αποτελεί λευκό κρυσταλλικό στερεό, που τίκεται στους 318°C και είναι πολύ ευδιάλυτο στο νερό. Διαρρέει στον αέρα παρουσία υγρασίας και μετατρέπεται αργά σε ανθρακικό νάτριο επειδή απορροφά διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Το υδροξείδιο του νατρίου διαλύεται επίσης στη μεθυλική και την αιθυλική αλκοόλη.

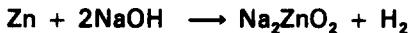
Είναι πολύ σταθερή ένωση και δεν μετατρέπεται με θέρμανση σε οξείδιο. Όταν θερμαίνεται ζωηρά με άνθρακα, παρέχει μεταλλικό νάτριο, μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο:



Καταβυθίζει πάρα πολλά μεταλλικά ίόντα σε υδροξείδια, επειδή παρέχει OH^- , π.χ.:



Ορισμένα μέταλλα, όπως το αργίλιο και ο ψευδάργυρος, διαλύονται από θερμά διαλύματα καυστικού νατρίου σε αργιλικά και ψευδαργυρικά άλατα:



Άλλα μέταλλα προσβάλλονται από τηγμένο καυστικό νάτριο παρουσία οξυγόνου, ενώ το νικέλιο και τα ευγενή μέταλλα δεν προσβάλλονται από αυτό.

Με το χλώριο, τα διαλύματα του καυστικού νατρίου, όπως αναφέρθηκε, παρέχουν υποχλωριώδη ή χλωρικά άλατα, ανάλογα με τη συγκέντρωση του διαλύματος και τη θερμοκρασία. Κατά τρόπο ανάλογο αντιδρούν με το βρώμιο και ιώδιο.

Τα πικνά διαλύματα του υδροξειδίου του νατρίου είναι πάρα πολύ καυστικά υγρά και προσβάλλουν γρήγορα τους ζωικούς και φυτικούς ιστούς. Στο γεγονός αυτό οφείλεται και η ονομασία του καυστικό νάτριο (ή καυστική σόδα). Τα διαλύματα αυτά προσβάλλουν επίσης αργά το γυαλί και την πορσελάνη.

Χρήσεις. Το υδροξείδιο του νατρίου χρησιμοποιείται στην παρασκευή των σκληρών σαπουνιών, την παρασκευή μεταλλικού νατρίου, τη βιομηχανία της βισκόζης και των συνθετικών χρωμάτων, την κατεργασία του βαμβακιού, τον καθαρισμό του πετρελαίου, την εξαγωγή του οξειδίου του αργιλίου από το βωξίτη, την παρασκευή πάρα πολλών χημικών προϊόντων. Χρησιμοποιείται επίσης και ως αντιδραστήριο στην Αναλυτική Χημεία.

6.4 Ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3 - σόδα).

Το ανθρακικό νάτριο περιέχεται στην τέφρα θαλασσίων φυτών, κυρίως στα φύκη. Απαντά επίσης σαν όξινο ανθρακικό άλας σε μεταλλικές πηγές.

Παρασκευή. Η παρασκευή του ανθρακικού νατρίου αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές βιομηχανίες.

Μέχρι το τέλος του 18ου αιώνα, το ανθρακικό νάτριο προερχόταν από φυσικά κοιτάσματα, ή από την τέφρα των θαλασσίων φυτών. Από την αρχή του 19ου αιώνα, άρχισε να παρασκευάζεται σε μεγάλη κλίμακα με τη μέθοδο *Leblanc*, ενώ σήμερα παρασκευάζεται αποκλειστικά με τη μέθοδο *Solvay*. Η μέθοδος *Leblanc*, στο πρώτο στάδιο, περιλαμβάνει μετατροπή του χλωριούχου νατρίου σε θειικό νάτριο, με την επίδραση θειικού οξέος:

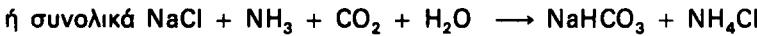
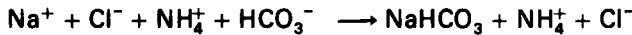
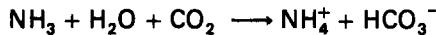


Στη συνέχεια, το θειικό νάτριο ανάγεται από τον άνθρακα προς θειούχο νάτριο (Na_2S), που μετατρέπεται σε ανθρακικό νάτριο με διπλή διάσπαση με ανθρακικό ασβέστιο:



Το ανθρακικό νάτριο που σχηματίζεται, αποχωρίζεται με νερό και τελικά με κρυστάλλωση λαμβάνεται ένυδρο ανθρακικό νάτριο, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Η μέθοδος *Solvay* (ή μέθοδος αμμωνίας) στηρίζεται στο γεγονός ότι κατά τη διαβίβαση διοξειδίου του άνθρακα σε περίσσεια μέσα από διάλυμα χλωριούχου νατρίου, που περέχει αμμωνία, το όξινο ανθρακικό αμμώνιο, που σχηματίζεται αρχικά, αντιδρά με το χλωριούχο νάτριο και παρέχει το δυσδιάλυτο στο αλατούχο διάλυμα όξινο ανθρακικό νάτριο. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Στην πράξη, η παρασκευή αυτή πραγματοποιείται με κορεσμό διαλύματος χλωριούχου νατρίου με αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα.

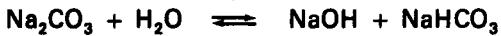
Το όξινο ανθρακικό νάτριο που λαμβάνεται εάν θερμανθεί παρέχει το κανονικό άλας:



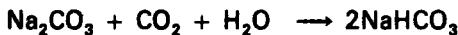
Όπως αναφέρθηκε, η μέθοδος αμμωνίας σήμερα χρησιμοποιείται αποκλειστικά, λόγω του μικρού κόστους και της καθαρότητας του προϊόντος που παρέχει.

Ιδιότητες. Το άνυδρο ανθρακικό νάτριο είναι λευκή κόνις, που τήκεται στους

860°C. Με το νερό παρέχει τρία ένυδρα κρυσταλλικά με ένα, εππά και δέκα μόρια νερού αντίστοιχα. Το τελευταίο ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) είναι το κρυσταλλικό ανθρακικό νάτριο του εμπορίου, το οποίο τήκεται στους 32,5°C. Τα διαλύματα του ανθρακικού νατρίου παρέχουν αλκαλική αντίδραση, λόγω υδρολύσεως:



Με έκθεση στον αέρα, τα διαλύματά του απορροφούν διοξείδιο του άνθρακα και μετατρέπονται σε δξινα ανθρακικά:



Χρήσεις. Το ανθρακικό νάτριο χρησιμοποιείται στην παρασκευή του γυαλιού, των σπαουνιών, στη βαφική, στη χαρτοποίια και στην παρασκευή νατρίου και άλλων αλάτων του νατρίου. Επίσης χρησιμοποιείται στην αποσκλήρυνση νερών, ως μέσο καθαρισμού κ.ά.

6.5 Όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3).

Λαμβάνεται όπως αναφέρθηκε σαν αρχικό προϊόν κατά την παρασκευή του ανθρακικού νατρίου με τη μέθοδο Solvay. Σε μικρά ποσά μπορεί να παρασκευασθεί στο εργαστήριο, με διαβίβαση διοξειδίου του άνθρακα μέσα από κορεσμένο διάλυμα κρυσταλλικού ανθρακικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), οπότε αποβάλλεται το περισσότερο δυσδιάλυτο δξινό ανθρακικό νάτριο.

Το δξινό ανθρακικό νάτριο είναι λευκό κρυσταλλικό. Τα υδατικά του διαλύματα παρέχουν, λόγω υδρολύσεως, ασθενή αλκαλική αντίδραση, θερμαινόμενα δε αποβάλλουν διοξείδιο του άνθρακα και παρέχουν το κανονικό ανθρακικό άλας του νατρίου:



Το στερεό δξινό ανθρακικό νάτριο διασπάται θερμαινόμενο πάνω από 100°C. Μεταξύ 250°C και 270°C μετατρέπεται σε καθαρό άνυδρο ανθρακικό νάτριο.

Το δξινό ανθρακικό νάτριο χρησιμοποιείται στην αρτοποιία και κυρίως στην ιατρική (για εξουδετέρωση των υγρών του στομαχιού).

6.6 Χλωριούχο νάτριο (NaCl).

Το χλωριούχο νάτριο απαντά στο θαλάσσιο νερό (2,5 έως 3% και σε μεγαλύτερη αναλογία σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως η Νεκρή θάλασσα, που περιέχει 20%) και ως ορυκτό άλας. Σε μικρή αναλογία, το χλωριούχο νάτριο συναντάται στα φυτά και τα ζωικά υγρά.

Εξάγεται ή από το θαλάσσιο νερό με εξάτμιση, ή από το ορυκτό άλας με όρυξη και καθάρισμα.

Για την εξαγωγή του χλωριούχου νατρίου, το θαλάσσιο νερό φέρεται διαδοχικά

σε σειρά αλυκών, όπου συμπυκνώνεται προσδευτικά με εξάτμιση από την επίδραση της ηλιακής θερμότητας και του ανέμου. Σε μία πρώτη αλυκή αποβάλλονται τα αδιάλυτα συστατικά (άμμος και άργιλος). Στη συνέχεια αποβάλλεται θειικό ασβέστιο (CaSO_4) (σχ. 6.6a) και, με περισσότερη συμπύκνωση, λαμβάνεται άλας, που περιέχει 96% χλωριούχο νάτριο. Το αλμόλοιπο που παραμένει με κρυστάλλωση, παρέχει άλας πλούσιο σε θειικό μαγνήσιο (MgSO_4) και τελικά παρέχει καρναλλίτη ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Στα πολύ ψυχρά κλίματα το χλωριούχο νάτριο εξάγεται από το θαλάσσιο νερό με πήξη, οπότε αρχικά αποβάλλεται πάγος, και το νερό, που παραμένει, πλουτίζεται σε χλωριούχο νάτριο. Τελικά το χλωριούχο νάτριο λαμβάνεται από το πυκνό αυτό διάλυμα με εξάτμιση.

Το ορυκτό άλας, όταν το κοίτασμα είναι επιφανειακό, εξάγεται με απλή όρυξη, κονιοποίηση και ανακρυστάλλωση. Αν το κοίτασμα βρίσκεται σε βάθος, τότε εξά-



Σχ. 6.6a.

Αποβολή των διαλυμένων στο νερό αλάτων κατά την εξάτμισή του.

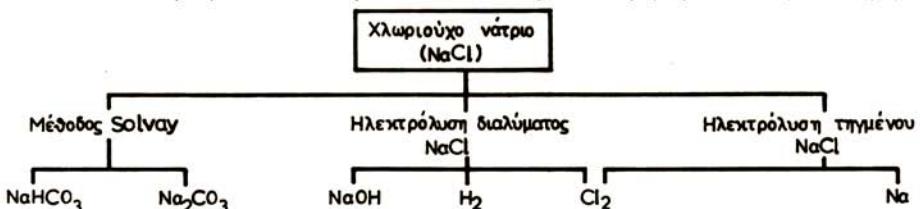
γεται ύστερα από διάλυσή του με νερό, που φέρεται μέχρι το κοίτασμα και με αναρρόφηση με αντλίες του διαλύματος που προκύπτει. Από το διάλυμα αυτό λαμβάνεται το χλωριούχο νάτριο με εξάτμιση. Καθαρό χλωριούχο νάτριο μπορεί να ληφθεί με διοχέτευση υδροχλωρίου σε κορεσμένο διάλυμα ακαθάρτου χλωριούχου νατρίου.

Ιδιότητες. Το χλωριούχο νάτριο κρυσταλλώνεται σε άχρους διαφανείς κύβους. Τήκεται στους 801°C και ζέει στους 1418°C . Διαλύεται στο νερό (35,7% σε 0°C). Παρουσιάζει μικρή υγροσκοπικότητα που οφείλεται σε ξένες προσμίξεις και κυρίως στο χλωριούχο μαγνήσιο.

Σε κατάσταση ερυθροπυρώσεως, επιδρά στο διοξείδιο του πυριτίου, σχηματίζοντας πυριτικά άλατα:



Χρήσεις. Το χλωριούχο νάτριο αποτελεί την πρώτη ύλη παρασκευής του χλωρίου, του υδροχλωρίου και σχεδόν όλων των αλάτων του νατρίου. Είναι βασικό συστατικό των τροφών του ανθρώπου και των ζώων. Χρησιμεύει στη συντήρηση



Σχ. 6.6b.

Κυριότερα προϊόντα που παίρνονται από χλωριούχο νάτριο.

ψαριών και τροφίμων και γενικά αποτελεί απαραίτητο συστατικό κάθε ζωντανού οργανισμού. Η κατανάλωση χλωριούχου νατρίου από φυσιολογικό ενήλικο άνθρωπο ανέρχεται σε 8 kg κάθε χρόνο. Στο διάγραμμα του σχήματος 6.6β αναφέρονται τα κυριότερα προϊόντα, που λαμβάνονται από πρώτη ύλη το χλωριούχο νάτριο.

6.7 Νιτρικό νάτριο (NaNO_3).

Το νιτρικό γάτριο απαντά σε αφθονία κατά μήκος των ακτών της Χιλής και του Περού και γι' αυτό ονομάζεται και νίτρο της Χιλής.

Το νιτρικό νάτριο λαμβάνεται από το ορυκτό νίτρο με διάλυση και ανακρυστάλλωση.

Αποτελεί λευκούς υγροσκοπικούς κρυστάλλους ευδιάλυτους στο νερό. Με ισχυρή θέρμανση, αποβάλλει οξυγόνο και μετατρέπεται σε νιτρώδες νάτριο:



Χρήσεις. Το νιτρικό νάτριο χρησιμοποιείται σαν αζωτούχο λίπασμα. Χρησιμοποιείται επίσης στην παρασκευή του νιτρικού οξέος, του νιτρώδους νατρίου και του νιτρικού καλίου, καθώς και στην παρασκευή νιτροπαραγώγων, στην παρασκευή πυροτεχνημάτων κ.ά.

6.8 Το κάλιο (K) και οι ενώσεις του.

Το κάλιο, όπως και το νάτριο, είναι στοιχείο πολύ διαδεδομένο στη φύση. Απαντά κυρίως ως συστατικό πάρα πολλών πετρωμάτων, στα αλατούχα κοιτάσματα και σε μικρή αναλογία στο θαλάσσιο νερό: αποτελεί δε απαραίτητο συστατικό των φυτικών οργανισμών. Η περιεκτικότητά του στο στερεό φλοιό της γης είναι περίπου 2%.

Το κάλιο παρασκευάζεται με ηλεκτρόλιση τηγμένου καυστικού καλίου (KOH) σε θερμοκρασία $330 - 396^\circ\text{C}$ και σε ηλεκτρολυτικές διατάξεις ανάλογες με εκείνες της ηλεκτρολυτικής παρασκευής του νατρίου. Οι ποσότητες όμως του μεταλλικού καλίου που παρασκευάζονται είναι περιορισμένες, γιατί στις περισσότερες χρήσεις του αντικαθίσταται από το νάτριο.

Στις φυσικές και χημικές ιδιότητές του το κάλιο μοιάζει με το νάτριο, είναι όμως δραστικότερο από αυτό.

Οι κυριότερες ενώσεις του καλίου είναι:

Το υδροξείδιο του καλίου (KOH - καυστικό κάλιο): Παρασκευάζεται με ηλεκτρόλιση διαλύματος χλωριούχου καλίου, κατά τρόπο ανάλογο με το υδροξείδιο του νατρίου. Οι ιδιότητες και οι χρήσεις του καυστικού καλίου είναι ανάλογες με εκείνες του καυστικού νατρίου.

Το ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3 - ποτάσσιο): Παρασκευάζεται από το χλωριούχο κάλιο με τη μέθοδο του *Léblanc* όπως το Na_2CO_3 . Οι ιδιότητές του και οι χρήσεις του είναι ανάλογες με εκείνες του Na_2CO_3 .

Το όξινο ανθρακικό κάλιο (KHCO_3): Παρασκευάζεται με διοχέτευση διοξειδίου του άνθρακα σε πυκνό διάλυμα ανθρακικού καλίου και έχει ανάλογες ιδιότητες με το NaHCO_3 .

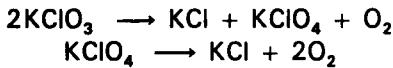
Το χλωριούχο κάλιο (KCl): Απαντά ως συλβίνης (KCl) και ως καρναλίτης ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Είναι λευκό κρυσταλλικό, με ιδιότητες ανάλογες του χλω-

ριούχου νατρίου. Χρησιμοποιείται ως λίπασμα και για την παρασκευή άλλων ενώσεων του καλίου.

Το χλωρικό κάλιο ($KClO_3$): Παρασκευάζεται συνήθως με διαβίβαση περίσσειας χλωρίου μέσα σε πυκνό, θερμό διάλυμα KOH:



Είναι λευκό κρυσταλλικό, τήκεται στους 368,4°C και διασπάται στους 400°C περίπου, σε O_2 και KCl με ενδιάμεσο σχηματισμό υπερχλωρικού καλίου ($KClO_4$):



Είναι ισχυρό οξειδωτικό και χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή εκρηκτικών υλών, σπίρτων κ.λ.π.

Το νιτρικό κάλιο (KNO_3 - νίτρο): Παρασκευάζεται σε μεγάλα ποσά, με μετατροπή του χλωριούχου καλίου σε νιτρικό κάλιο από το νιτρικό νάτριο (νίτρο Χιλής):



Είναι άχρουν κρυσταλλικό στερεό, έχει οξειδωτικές ιδιότητες και θερμαινόμενο διασπάται σε νιτρώδες κάλιο (KNO_2) και O_2 .

Χρησιμοποιείται σαν λίπασμα και για την παρασκευή εκρηκτικών υλών, όπως η **μαύρη πυρίτιδα** που είναι μίγμα KNO_3 (62 - 75%), ξυλάνθρακα (12,5 - 18) και θείου (12,5 - 20%), και κατά την έκρηξή της παρέχει αέριο μίγμα από CO, CO_2 και N_2 και αφήνει υπόλειμμα από θειούχο κάλιο, θειικό κάλιο και ανθρακικό κάλιο. Ο όγκος των αερίων, που παρέχει η μαύρη πυρίτιδα μετρημένος σε κανονικές συνθήκες είναι 250 λίτρα ανά kg, η θερμότητα που ελευθερώνεται κατά την έκρηξη 700 kcal/kg, η δε θερμοκρασία μπορεί να ανέβει στους 3000°C.

6.9 Ερωτήσεις.

- Ποια μέταλλα ανήκουν στα αλκάλια; Ποιες είναι οι σπουδαιότερες κοινές μέθοδοι παρασκευής και οι σπουδαιότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες των αλκαλίων;
- Σε ποια ορυκτά απαντά το νάτριο; Με ποιες μεθόδους μπορεί να παρασκευασθεί ηλεκτρολυτικά το νάτριο; Να αναφέρετε τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται. Ποια προβλήματα παρουσιάζει η κάθε μία από τις μεθόδους αυτές και πώς αυτά αντιμετωπίζονται;
- Ποιες είναι οι κυριότερες χημικές ιδιότητες του Na; Να αναφέρετε από μια αντίδραση ενδεικτική για την κάθε περίπτωση.
- Πώς μπορεί να παρασκευασθεί βιομηχανικά το NaOH; Τι προβλήματα παρουσιάζονται κατά την ηλεκτρολυτική μέθοδο και πώς αντιμετωπίζονται;
- Ποιες είναι οι κυριότερες χημικές ιδιότητες του NaOH;
- Πώς παρασκευάζεται το Na_2CO_3 : α) Με τη μέθοδο Leblanc; β) Με τη μέθοδο Solvay; Να αναφέρετε και τις σχετικές χημικές αντιδράσεις. Ποια από τις δύο μεθόδους προτιμάται και γιατί;
- Τι αντίδραση (όξινη, ουδέτερη, αλκαλική) παρέχουν τα υδατικά διαλύματα του Na_2CO_3 και γιατί; Να το δείξετε με τις απαιτούμενες χημικές εξισώσεις.
- Με ποιους τρόπους εξάγεται το NaCl από το θαλάσσιο νερό και το ορυκτό άλας; Ποιες είναι οι κυριότερες χημικές του ιδιότητες;
- Ποια είναι τα σπουδαιότερα σώματα που μπορούν να παρασκευασθούν από πρώτη ύλη το χλωριούχο νάτριο;
- Ποιες είναι οι σπουδαιότερες χρήσεις του NaOH και Na_2CO_3 και του $NaNO_3$;
- Να αναφέρετε τις αντιδράσεις θερμικής διασπάσεως του $NaHCO_3$ του $NaNO_3$ και του $KClO_3$.
- Πώς παρασκευάζονται και πού χρησιμοποιούνται το $KClO_3$ και το KNO_3 ; Τι είναι η μαύρη πυρίτιδα και τι προϊόντα παρέχει κατά τη διάσπασή της;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΜΕΤΑΛΛΑ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΓΑΙΩΝ (ΜΑΓΝΗΣΙΟ – ΑΣΒΕΣΤΙΟ)

7.1 Γενικά για τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών.

Η δεύτερη κύρια ομάδα του περιοδικού συστήματος περιλαμβάνει τα στοιχεία βηρύλλιο (Be), μαγνήσιο (Mg), ασβέστιο (Ca), στρόντιο (Sr), βάριο (Ba) και ράδιο (Ra). Με εξαίρεση το βηρύλλιο, τα στοιχεία αυτά είναι γνωστά και σαν **μέταλλα των αλκαλικών γαιών**, λόγω του ότι τα οξείδιά τους παρουσιάζουν ενδιάμεσες ιδιότητες των οξειδίων των αλκαλίων και των «γαιών». Παλαιότερα οι χημικοί χαρακτήριζαν ως «**γαίες**» τα αδιάλυτα και δύστηκτα οξείδια, όπως του αργιλίου, του σιδήρου κ.ά.

Με εξαίρεση το ράδιο, που έχει ειδικό βάρος 5, τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών είναι ελαφρά (ειδ. βάρη 1,55 μέχρι 3,5). Τα σημεία τήξεως και ζέσεως τους είναι πολύ υψηλότερα από τα αντίστοιχα σημεία τήξεως και ζέσεως των αλκαλίων. Είναι επίσης μέταλλα μαλακά και απαντούν μαζί στη φύση.

Τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών είναι τα περισσότερο ηλεκτροθετικά στοιχεία, μετά τα αλκάλια. Είναι όλα δισθενή και η δραστικότητά τους αυξάνεται από το βηρύλλιο προς το ράδιο. Σχηματίζουν σταθερά οξείδια και υδροξείδια του τύπου MO και M(OH)₂ αντίστοιχα.

Τα άλατά τους με αλογόνα (εκτός από το φθόριο) καθώς και τα νιτρικά άλατά τους, είναι ευδιάλυτα στο νερό. Τα φθοριούχα, θειικά, φωσφορικά και ανθρακικά άλατά τους είναι αδιάλυτα ή διαλύνονται ελάχιστα στο νερό ενώ η διαλυτότητά τους ελαττώνεται με την αύξηση του ατομικού βάρους του μετάλλου.

Τα υδροξείδια και τα ανθρακικά τους άλατα διασπώνται με θέρμανση.

Με τον άνθρακα σχηματίζουν καρβίδια του τύπου MC₂, τα οποία αντιδρούν με το νερό και δίνουν υδρογονάνθρακες.

Ενώνονται με το υδρογόνο σε μέτρια υψηλές θερμοκρασίες προς υδρίδια του τύπου MH₂ και με το άζωτο σε υψηλότερες θερμοκρασίες προς νιτρίδια του τύπου M₃N₂.

Γενικά, τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών παρασκευάζονται με ηλεκτρόλυση τηγμάτων των χλωριούχων ή φθοριούχων αλάτων τους, ή των υδροξειδίων τους.

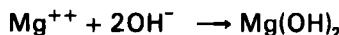
7.2 Μαγνήσιο (Mg).

Προέλευση. Το μαγνήσιο απαντά στη φύση, κυρίως σε μορφή ανθρακικών και

πυριτικών αλάτων. Αποτελεί το 2,24% του στερεού φλοιού της γης. Τα κυριότερα των ανθρακικών ορυκτών του είναι ο μαγνησίτης ($MgCO_3$) και ο δολομίτης [$MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ή $MgCa(CO_3)_2$], ενώ από τα πυριτικά ορυκτά του σπουδαιότερα είναι ο τάλκης [$Mg_3H_2(SiO_3)_4$] και ο αμίαντος [$CaMg_3(SiO_4)_4$]. Το μαγνήσιο βρίσκεται επίσης και σε μορφή θειικών και χλωριούχων αλάτων, όπως ο καϊνίτης ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$), ο καρναλλίτης ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), ο κιζερίτης ($MgSO_4 \cdot H_2O$) κ.ά. Άλατα του μαγνησίου βρίσκονται επίσης διαλυμένα στο θαλάσσιο νερό και στα νερά μεταλλικών πηγών.

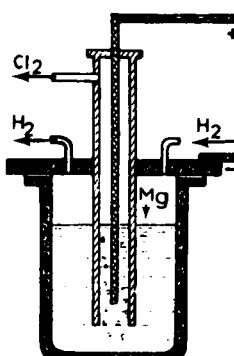
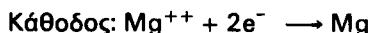
Τέλος, το μαγνήσιο είναι στοιχείο απαραίτητο για τους ζώντες οργανισμούς. Αποτελεί συστατικό της χλωροφύλλης, ενώ η τέφρα των πράσινων μερών των φυτών μπορεί να περιέχει μέχρι 15% μαγνήσιο. Σε μικρά ποσά βρίσκεται και στους ιστούς των ζώων.

Παρασκευή. Παρασκευάζεται με ηλεκτρόλυση τηγμένου χλωριούχου μαγνησίου, που λαμβάνεται από το θαλάσσιο νερό ή από τον καρναλλίτη. Ειδικά, η παραλαβή του μαγνησίου από το θαλάσσιο νερό, που περιέχει 0,127% μαγνήσιο σε μορφή ιόντων Mg^{++} , έχει αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία τα τελευταία χρόνια και γίνεται με τον ακόλουθο τρόπο: Στην αρχή, προστίθεται στο θαλάσσιο νερό μικρή περίσσεια υδροξειδίου του ασβεστίου. Αυτό καταβυθίζει τα ιόντα Mg^{++} με μορφή υδροξειδίου:



το οποίο αποχωρίζεται με διήθηση. Στη συνέχεια προστίθεται με υδροχλωρικό οξύ, οπότε σχηματίζεται χλωριούχο μαγνήσιο, το οποίο καθαρίζεται, ξηραίνεται και ηλεκτρολύνεται.

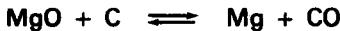
Η ηλεκτρόλυση γίνεται μέσα σε σιδηρά δοχεία με άνοδο από άνθρακα και κάθοδο από σίδηρο (σχ. 7.2). Οι αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρόλυση, είναι:



Σχ. 7.2.

Ηλεκτρολυτική παρασκευή του μαγνησίου.

Το μαγνήσιο μπορεί επίσης να παρασκευασθεί με θέρμανση του οξειδίου του με άνθρακα στους 2000°C:



και ταχεία συμπύκνωση των ατμών του μαγνησίου, που σχηματίζεται μέσα σε ατμόσφαιρα αερίου υδρογόνου, ώστε να αποφύγομε την επανοξείδωσή του. Η μέθοδος δύμας αυτή είναι πολύ περισσότερο δαπανηρή από την ηλεκτρολυτική.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Το μαγνήσιο είναι μέταλλο αργυρόλευκο, γυαλιστερό, μαλακό. Γίνεται εύκολα σύρμα στους 450°C, έχει ειδ. βάρος 1,74, τήκεται στους 650°C και ζέει στους 1100°C. Χρησιμοποιείται σε κράματα, λόγω του μικρού του ειδ. βάρους.

β) **Χημικές.** Το μαγνήσιο καίεται στον αέρα προς οξείδιο, εκλύοντας λευκό φως, πολύ λαμπρό και πλούσιο σε ιώδεις και υπεριώδεις ακτινοβολίες.

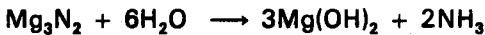
Επειδή εκλύονται πολύ μεγάλα ποσά θερμότητας κατά το σχηματισμό του οξειδίου του, το μαγνήσιο είναι ισχυρό αναγωγικό μέσο και χρησιμοποιείται στην εξαγωγή στοιχείων από τα οξειδιά τους, όπως π.χ. το πυρίτιο:



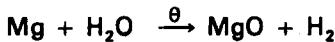
Η χημική συγγένεια του μαγνησίου προς το οξυγόνο είναι τόσο μεγάλη, ώστε όταν αναφλεγεί συνεχίζει να καίεται και σε ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα:



Κατά την καύση του στον αέρα, σχηματίζεται ταυτόχρονα με το οξείδιό του και νιτρίδιο (Mg_3N_2) σε μικρά ποσά. Το νιτρίδιο του μαγνησίου σχηματίζεται κανονικά με διαβίβαση αζώτου επάνω από θερμαινόμενο μαγνήσιο και διασπάται από το νερό προς υδροξείδιο του μαγνησίου και αμμωνία:

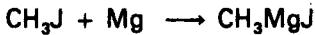


Σε συνήθη θερμοκρασία, το μαγνήσιο δεν προσβάλλεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα, λόγω σχηματισμού επιφανειακού προστατευτικού στρώματος από MgO . Επίσης, δεν προσβάλλεται από το νερό σε συνήθη θερμοκρασία, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες διασπάται ζωηρά τους υδρατμούς:



Κατά την επίδραση οξέων (ακόμα και αραιού νιτρικού), ελευθερώνει υδρογόνο, ενώ με τα καυστικά αλκάλια δεν αντιδρά.

Το μεταλλικό μαγνήσιο διαλύεται στα άνυδρα αιθερικά διαλύματα των αλκυλογονιδίων (όπως π.χ. το μεθυλοϊωδίδιο CH_3J) και δίνει ενώσεις *Grignard*, π.χ.:



οι οποίες έχουν μεγάλη σημασία για την Οργανική Χημεία.

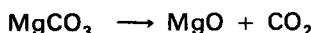
Χρήσεις. Λόγω του μικρού του ειδ. βάρους χρησιμοποιείται για την κατασκευή ελαφρών κραμάτων (αεροπλάνων κ.ά.). Τα κράματα αυτά περιέχουν, εκτός από μαγνήσιο, 3 έως 10% αργίλιο και μικρά ποσά ψευδαργύρου και άλλων μετάλλων. Τα περισσότερα από τα κράματα αυτά είναι πολύ ανθεκτικά στη διάβρωση από την ατμόσφαιρα και τα αλατούχα νερά, ιδιαίτερα όταν επικαλύπτονται από λεπτό προστατευτικό στρώμα οξειδίου με ηλεκτρολυτική οξείδωση ή χημική κατεργασία.

Το μαγνήσιο χρησιμοποιείται επίσης ως αναγωγικό, καθώς και στα πυροτεχνήματα και τη φωτογραφική, για την κατασκευή των «φλας». Έτσι, κόνις μαγνησίου σε μίγμα με χλωρικό κάλιο ή υπεροξείδιο του βαρίου, αναφλέγεται με κρούση και παράγει λευκό φως. Για τον ίδιο σκοπό μπορεί να χρησιμοποιηθεί μίγμα μαγνησίου και διοξειδίου του πυριτίου. Τέλος, χρησιμοποιείται για την εξαγωγή σημαντικών μετάλλων, όπως το τιτάνιο και το ουράνιο.

7.3 Οξείδιο του μαγνησίου (MgO - μαγνησία).

Σχηματίζεται κατά την καύση μεταλλικού μαγνησίου.

Παρασκευάζεται με πύρωση του ανθρακικού μαγνησίου (μαγνησίτη):



καθώς επίσης και με πύρωση του υδροξειδίου του μαγνησίου ή του νιτρικού μαγνησίου.

Είναι άσπρη, ελαφριά κόνις, που δεν διαλύεται στο νερό και δεν αντιδρά με αυτό σε συνήθεις συνθήκες. Τήκεται πολύ δύσκολα και, για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται στην κατασκευή πυριμάχων πλίνθων για την επένδυση ηλεκτρικών καμίνων κ.ά. Όταν πυρωθεί σε οξυαδρική φλόγα, εκπέμπει πολύ ζωηρό φως.

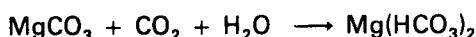
Υδατικό αιώρημα του οξειδίου του μαγνησίου χρησιμοποιείται στη θεραπευτική εσωτερικά, σαν ήπιο καθαρτικό, στην εξουδετέρωση περίσσειας οξέων του στομάχου και σαν αντίδοτο στις δηλητηριάσεις από οξέα και ορισμένα μέταλλα.

Κατά την προσθήκη καυστικού νατρίου σε διάλυμα άλατος μαγνησίου, που περιέχει υπεροξείδιο του υδρογόνου, σχηματίζεται λευκό ένυδρο υπεροξείδιο του μαγνησίου ($MgO_2 \cdot 2H_2O$), που χρησιμοποιείται σαν αποχρωστικό και απολυμαντικό μέσο, ιδιαίτερα στην κατασκευή οδοντοκρεμών.

7.4 Ανθρακικό μαγνήσιο ($MgCO_3$).

Το ανθρακικό μαγνήσιο απαντά σε μεγάλες ποσότητες στη φύση, ως μαγνησίτης. Στην Ελλάδα απαντά στην Εύβοια σε πολύ καθαρή κατάσταση ως λευκόλιθος. Απαντά επίσης μαζί με το ανθρακικό ασβέστιο ως δολομίτης ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$).

Μπορεί να σχηματισθεί κατά την προσθήκη οξίνου ανθρακικού νατρίου σε διάλυμα άλατος μαγνησίου. Αντίθετα, κατά τη προσθήκη ανθρακικού νατρίου, αποβάλλεται βασικό άλας του μαγνησίου με μεταβλητή σύσταση ($xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot H_2O$). Το κανονικό ανθρακικό μαγνήσιο μετατρέπεται σε όξινο άλας από διάλυμα διοξειδίου του άνθρακα:



Με θέρμανση των διαλυμάτων του οξίνου ανθρακικού μαγνησίου, αποβάλλεται πάλι ως ίζημα το κανονικό ανθρακικό άλας του.

Τα βασικά ανθρακικά άλατα του μαγνησίου χρησιμοποιούνται πολύ στη φαρμακευτική (εξουδετέρωση της περίσσειας οξέων του στομάχου, κατασκευή οδοντοκρεμών).

7.5 Χλωριούχο μαγνήσιο ($MgCl_2$).

Παρασκευάζεται άνυδρο κατά τη θέρμανση μεταλλικού μαγνησίου σε χλώριο ή σε ξηρό υδροχλώριο. Με επίδραση διαλύματος αραιού υδροχλωρικού οξέος σε ανθρακικό μαγνήσιο και κρυστάλλωση του διαλύματος που θα προκύψει, λαμβάνεται το ένυδρο άλας $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Βιομηχανικά το χλωριούχο μαγνήσιο λαμβάνεται ως παραπροϊόν κατά την εξαγωγή του χλωριούχου καλίου από τον καρναλίτη.

Με προσθήκη οξειδίου του μαγνησίου σε πυκνό διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου, σχηματίζεται αρχικά πλαστική μάζα, η οποία προσδευτικά σκληρύνεται προς άσπρη, γυαλιστερή ύλη, με σύνθεση $MgCl_2 \cdot 5MgO \cdot 17H_2O$. Η ύλη αυτή ονομάζεται κονίαμα Sorel και χρησιμοποιείται στην οδοντοτεχνική, στην κατασκευή λευκοπλαστών κ.ά. Με ανάμιξη της ύλης αυτής με πριονίδια ξύλου ή απορρίμματα φελλού κατασκευάζεται ο ξυλόλιθος, που χρησιμοποιείται για την επίστρωση πατωμάτων κ.ά, ενώ με προσθήκη ξυλαλεύρου ή ινών από μαλλί λαμβάνεται ύλη καλύτερης ποιότητας η οποία μοιάζει με έλεφαντόδοντο.

7.6 Θειικό μαγνήσιο ($MgSO_4$).

Βρίσκεται στη φύση ως ορυκτό κιζερίτης ($MgSO_4 \cdot H_2O$). Είναι το σημαντικότερο από τα άλατα του μαγνησίου. Εργαστηριακά, παρασκευάζεται με διάλυση του οξειδίου του μαγνησίου, ή του βασικού ανθρακικού άλατός του, σε αραιό θειικό οξύ και εξάτμιση του διαλύματος που προκύπτει. Σε βιομηχανική κλίμακα η παρασκευή του γίνεται με θέρμανση μαγνησίτη ή δολομίτη με αραιό θειικό οξύ· διήθηση του θειικού ασβεστίου (στην περίπτωση του δολομίτη) και εξάτμιση και ψύξη του διαλύματος, οπότε αποβάλλονται κρύσταλλοι του ενύδρου άλατος $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, και ονομάζεται άλας του Epsom ή πικρό άλας. Το άλας αυτό μπορεί επίσης να παρασκευασθεί από το φυσικό κιζερίτη, με διάλυσή του σε ζεστό νερό και κρυστάλλωση του διαλύματος, που θα προκύψει.

Το θειικό μαγνήσιο απαντά ως συστατικό πολλών ιαματικών πηγών στο νερό των οποίων δίνει πικρή γεύση και καθαρτικές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται ως καθαρτικό, ως πρόστυμμα στη βαφική, στη χαρτοποίηση, στην κατασκευή σμάλτων κ.ά.

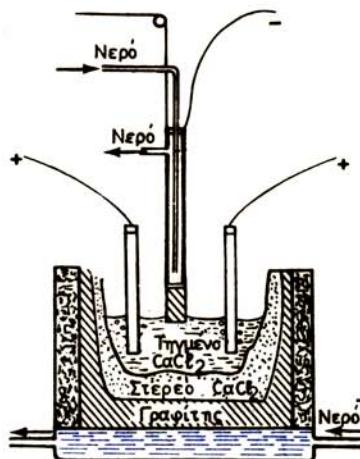
7.7 Ασβέστιο (Ca).

Προέλευση. Το ασβέστιο δεν απαντά ελεύθερο στη φύση αν και ενωμένο υπάρχει άφθονο στο στερεό φλοιό της γης σε μορφή κυρίως ανθρακικών, θειικών, φωσφορικών και φθοριούχων αλάτων. Ως ανθρακικό ασβέστιο απαντά σε μορφή ασβεστολίθων, μαρμάρων, κιμωλίας, αραγωνίτη, ασβεστίτη και, μαζί με το ανθρακικό μαγνήσιο, σε μορφή δολομίτη ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$). Ως θειικό ασβέστιο, με τη

μορφή του ανυδρίτη (CaSO_4) και του γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ως φωσφορικό ασβέστιο απαντά κυρίως σαν φωσφορίτης $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ και απατίτης $[\text{3Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2]$. Τέλος ως φθοριούχο ασβέστιο, απαντά με τη μορφή του φθορίτη (CaF_2).

Τα άλατα του ασβεστίου έχουν εξαιρετική σημασία για τους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς, διότι αποτελούν βασικά συστατικά των σκελετών. Έτσι, τα οστά αποτελούνται από φωσφορικό ασβέστιο, ενώ τα κελύφη των αιγών, τα δοτράκα, τα κοράλια, κ.ά. αποτελούνται από ανθρακικό ασβέστιο. Επίσης τα διάφορα φυσικά νερά περιέχουν διαλυμένα άλατα του ασβεστίου.

Παρασκευή. Το μεταλλικό ασβέστιο παρασκευάζεται αποκλειστικά με ηλεκτρόλυση τήγματος χλωριούχου ασβεστίου με φθοριούχο ασβέστιο στους 700°C . Η ηλεκτρόλυση γίνεται μέσα σε δοχείο από γραφίτη. Η άνοδος αποτελείται από πλάκες γραφίτη και η κάθοδος από κενή σίδηρα ράβδο, η οποία μόλις αγγίζει την επιφάνεια του τήγματος, ενώ στο εσωτερικό της κυκλοφορεί νερό, για να την ψύχει. Το μεταλλικό ασβέστιο, που αποβάλλεται κατά την ηλεκτρόλυση, μαζεύεται στην άκρη της καθόδου, όπου και στερεοποιείται (σχ. 7.7).



Σχ. 7.7.
Ηλεκτρολυτική παρασκευή μεταλλικού ασβεστίου.

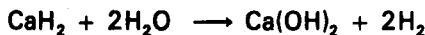
Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολύσεως, η κάθοδος ανυψώνεται μηχανικά με βραδύ ρυθμό, έτσι ώστε στη βάση της να σχηματίζεται με συνεχή απόθεση ράβδος μεταλλικού ασβεστίου, της οποίας η άκρη βρίσκεται σε συνεχή επαφή με την επιφάνεια του τήγματος. Το ασβέστιο, που λαμβάνεται έτσι έχει καθαρότητα 99%, και προσμίξει 1% από πυρίτιο, αργίλιο, σίδηρο. Ο παραπέρα καθαρισμός του ασβεστίου γίνεται με την τήξη του στους 900°C , μαζί με φθοριούχο ασβέστιο.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Το ασβέστιο είναι αργυρόλευκο λαμπρό μέταλλο, ειδ. βάρους 1.55, μαλακό, με σημείο τήξεως 810°C .

β) **Χημικές.** Είναι πολύ δραστικό μέταλλο. Ενώνεται με το υδρογόνο στους $300^{\circ}-400^{\circ}\text{C}$ και δίνει υδρογονούχο ασβέστιο (υδρογενίτης ή υδρόλιθος), το οποίο

διασπάται από το νερό και δίνει υδρογόνο:



Σε συνήθη θερμοκρασία δεν προσβάλλεται από τον ξηρό αέρα. Παρουσία όμως υγρασίας μαυρίζει κατά την παραμονή του στον αέρα.

Διασπά το κρύο νερό και εκλύεται υδρογόνο:



Αν θερμανθεί στον αέρα, καίεται προς μίγμα οξειδίου και νιτριδίου του (Ca_3N_2), το οποίο κατά τρόπο ανάλογο με το νιτρίδιο του μαγνησίου διασπάται από το νερό με έκλυση αμμωνίας. Το νιτρίδιο του ασβεστίου σχηματίζεται κατά τη διαβίβαση αζώτου πάνω από θερμαινόμενο ασβέστιο. Επειδή το ασβέστιο ενώνεται με τον άνθρακα προς ανθρακασβέστιο (CaC_2), δεν είναι δυνατή η παρασκευή ανθρακικού ασβεστίου με αναγωγή του οξειδίου του από άνθρακα.

Ανάγει τα περισσότερα από τα οξείδια των μετάλλων και των αμετάλλων καθώς επίσης και τις χλωριούχες και φθοριούχες ενώσεις των αλκαλίων. Με ισχυρή θέρμανση σε ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα, δίνει οξείδιο του ασβεστίου και ανθρακασβέστιο. Διαλύεται εύκολα στα οξέα και δίνει άλατα, ενώ δεν αντιδρά με καυστικά αλκαλία.

Χρήσεις. Το ασβέστιο χρησιμοποιείται στα εργαστήρια ως αναγωγικό και αφυδατικό μέσο (π.χ. απομάκρυνση της υγρασίας από την αλκοόλη). Χρησιμοποιείται επίσης για την παρασκευή του υδρολίθου, στην παραλαβή του αργού από τον ατμοσφαιρικό αέρα και στη δημιουργία υψηλού κενού. Σε πολλές περιπτώσεις το προσθέτομε σε μέταλλα και κράματα, πριν το χύσομε σε καλούπια (μήτρες), για την απομάκρυνση των φυσαλίδων του αέρα.

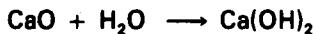
7.8 Οξείδιο του ασβεστίου (CaO - ασβεστος).

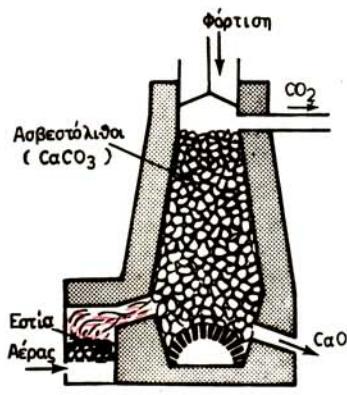
Στο εργαστήριο μπορεί να παρασκευασθεί σε καθαρή μορφή από την πύρωση ανθρακικού ασβεστίου:



Η νιτρικού ασβεστίου ή υδροξειδίου του ασβεστίου.

Στη βιομηχανία παρασκευάζεται σε μεγάλη κλίμακα από την πύρωση των ασβεστολίθων (CaCO_3) μέσα σε ασβεστοκαμίνους (σχ. 7.8), ή μέσα σε περιστροφικές καμίνους όμοιες με εκείνες που χρησιμοποιούμε στη βιομηχανία του τσιμέντου. Για να ολοκληρωθεί η μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου σε οξείδιο του ασβεστίου, πρέπει η θερμοκρασία να ανεβεί στους 1000°C περίπου. Ταυτόχρονα πρέπει να απομακρυνθεί το διοξείδιο του άνθρακα με τη βοήθεια ρεύματος αέρα. Το οξείδιο του ασβεστίου είναι διστροφή μόρφη κόνις, που τήκεται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (2570°C) και έχει ειδ. βάρος 3,3. Με πύρωση σε οξυυδρική φλόγα, δίνει διστροφό λαμπρό φως. Αντιδρά ζωηρά με το νερό και σχηματίζει υδροξείδιο του ασβεστίου, ενώ εκλύεται θερμότητα:





Σχ. 7.8.
Ασβεστοκάμινος.

Το υδροξείδιο του ασβεστίου είναι επίσης άσπρη κόνις, η οποία διαλύεται λίγο στο νερό και δίνει το γάλα της ασβέστου (ασβεστόνερο). Το οξείδιο του ασβεστίου, αν εκτεθεί στον αέρα, αντιδρά τόσο με το νερό όσο και με το διοξείδιο του άνθρακα και δίνει ανθρακικό ασβέστιο. Ενώνεται με το διοξείδιο του θείου προς θειώδες ασβέστιο (CaSO_3) και με το χλώριο προς χλωράσβεστο (CaOCl_2). Αν δυμας είναι εντελώς ξηρό, το οξείδιο του ασβεστίου δεν αντιδρά με τα παραπάνω αέρια.

Το οξείδιο του ασβεστίου βρίσκεται πολλές εφαρμογές, όπως την παρασκευή της χλωρασβέστου και της σόδας, καυστικής και ανθρακικής, στην κάθαρση του φωταερίου και του καλαμοσακχάρου, στην υαλουργία, στη γεωργία και ιδιαίτερα στην παρασκευή τσιμέντου και ασβεστοκονιαμάτων.

7.9 Υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)_2 - σβησμένη άσβεστος).

Όπως αναφέραμε παραπάνω παρασκευάζεται με προσθήκη νερού σε οξείδιο του ασβεστίου.

Είναι άσπρη, άμορφη κόνις, λίγο διαλυτή στο νερό (0,17% κατά βάρος στους 10°C). Δίνει αλκαλικό διάλυμα και η διαλυτότητά της ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αν εκτεθούν τα διαλύματά της στον αέρα, αποβάλλεται αδιάλυτο ανθρακικό ασβέστιο, λόγω απορροφήσεως διοξειδίου του άνθρακα:



Αν πυρωθεί πάνω από 400°C, μετατρέπεται σε οξείδιο του ασβεστίου.

Ανάλογα προς το οξείδιο του ασβεστίου αντιδρά με πολλά άλινα οξείδια και δίνει άλατα, ενώ με το χλώριο δίνει χλωράσβεστο.

Βρίσκεται χρήσεις ανάλογες με το οξείδιο του ασβεστίου.

7.10 Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3).

Είναι το αφθονότερο ορυκτό του ασβεστίου. Σαν κρυσταλλικό βρίσκεται με δύο μορφές: σαν αραγωνίτης, που κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα (ειδ. βάρους 2,93) και σαν ασβεστίτης, που κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα (ειδ. βάρους 2,71) του οποίου πολύ καθαρή διαφανής μορφή είναι η ισλανδική κρύσταλ-

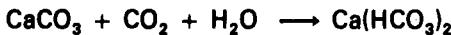
λος, που χρησιμοποιείται στην κατασκευή οπτικών οργάνων. Το μάρμαρο και οι ασβεστόλιθοι αποτελούνται επίσης από ανθρακικό ασβέστιο.

Καθαρό ανθρακικό ασβέστιο μπορούμε να πάρομε αν διαλύσομε μάρμαρο σε αραιό υδροχλωρικό οξύ, απομακρύνομε το σίδηρο και τις άλλες μεταλλικές προσμίξεις με αμμωνία και στη συνέχεια προσθέσομε ανθρακικό αμμώνιο:



Επίσης, αν διαβιβάσομε διοξείδιο του άνθρακα σε διάλυμα υδροξειδίου του ασβέστιου.

Το ανθρακικό ασβέστιο είναι πολύ δυσδιάλυτο στο νερό (πρακτικά αδιάλυτο), διαλύεται όμως σε νερό κορεσμένο σε διοξείδιο του άνθρακα, λόγω σχηματισμού του ευδιάλυτου οξίνου ανθρακικού ασβέστιου:



Ο σχηματισμός εξ άλλου των σταλακτιτών και των σταλαγμιτών σε σπήλαια, οφείλεται στην απόθεση ανθρακικού ασβέστιου από σκληρά νερά, που περιέχουν δξιό ανθρακικό ασβέστιο, λόγω αποβολής διοξείδιου του άνθρακα.

Όπως είναι γνωστό, η ποσότητα των οξίνων ανθρακικών αλάτων του ασβέστιου και του μαγνησίου, η οποία αποβάλλεται κατά τη ζέση του νερού ως αδιάλυτα ανθρακικά άλατα, αποτελεί την παροδική σκληρότητα του νερού.

Το ανθρακικό ασβέστιο βρίσκεται πάρα πολλές εφαρμογές. Σαν μάρμαρο χρησιμοποιείται από την αρχαία ακόμα εποχή ως οικοδομικό υλικό. Χρησιμοποιείται επίσης ως κιμωλία, με μορφή ασβεστίτη στην κατασκευή οπτικών οργάνων και ως ασβεστόλιθος στην παρασκευή ασβέστου. Χρησιμοποιείται επίσης στην υαλουργία, στη μεταλλουργία ως συλλίπασμα, στην παρασκευή καυστικών αλκαλίων κ.ά.

7.11 Θειικό ασβέστιο (CaSO_4).

Το θειικό ασβέστιο απαντά στη φύση ως ανυδρίτης (CaSO_4) και ως γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Πολύ καθαρή μορφή του γύψου είναι το αλάβαστρο. Το θειικό ασβέστιο απαντά επίσης διαλυμένο στα φυσικά νερά και σ' αυτό βασικά οφείλεται η μόνιμη σκληρότητα του νερού.

Θειικό ασβέστιο μπορεί να παρασκευασθεί με προσθήκη θειικού οξέος ή διαλύματος θειικού άλατος σε διάλυμα άλατος του ασβέστιου.

Όταν ο γύψος θερμανθεί στους 130°C περίπου αποβάλλει ένα μέρος από το κρυσταλλικό νερό του και μετατρέπεται σε πλαστικό γύψο ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ο πλαστικός γύψος, αν διαβραχεί με νερό, δίνει πολτό ο οποίος γρήγορα σκληρύνεται. Ταυτόχρονα διογκώνεται η μάζα του, η δε θερμοκρασία του ανεβαίνει, λόγω του ότι απορροφά νερό και μετατρέπεται σε διένυδρο κρυσταλλικό άλας. Λόγω της ιδιότητάς του αυτής, ο πλαστικός γύψος χρησιμοποιείται στην κατασκευή καλουπιών, στην ιατρική για την κατασκευή επιδέσμων κ.ά.

Αν ο γύψος θερμανθεί πάνω από 200°C , μετατρέπεται σε νεκρό γύψο (CaSO_4), ο οποίος έχει χάσει πια την ιδιότητά του να μετατρέπεται, παίρνοντας νερό, σε ένυδρο κρυσταλλικό θειικό ασβέστιο.

Ο γύψος προστίθεται στο τσιμέντο για να διευκολύνει τη σκλήρυνσή του.

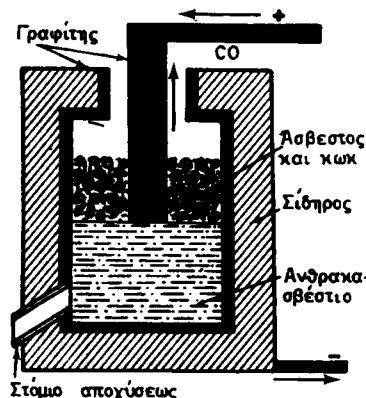
7.12 Χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2).

Παρασκευάζεται σε μεγάλα ποσά ως παραπροϊόν της βιομηχανίας παρασκευής σόδας, κατά τη μέθοδο *Solvay*. Μπορεί επίσης να παρασκευασθεί με διάλυση οξείδιου του ασβεστίου ή ανθρακικού ασβεστίου σε αραιό υδροχλωρικό οξύ. Με την εξάτμιση του διαλύματος που προκύπτει, αποβάλλονται ένυδροι κρύσταλλοι $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, οι οποίοι είναι πολύ υγροσκοπικοί και τήκονται στους 30°C. Με θέρμανση στους 200°C, μετατρέπονται σε διένυδρο άλας: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ενώ με παραπέρα θέρμανση μετατρέπονται σε άνυδρο χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2).

Το άνυδρο χλωριούχο ασβέστιο είναι εξαιρετικά υγροσκοπικό και χρησιμοποιείται πολύ ως ξηραντικό μέσο στα εργαστήρια. Δεν μπορεί πάντως να χρησιμοποιηθεί για την ξήρανση αμμωνίας και αλκοόλης, διότι σχηματίζει με αυτά προϊόντα προσθήκης του τύπου $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ και $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ αντίστοιχα.

7.13 Ανθρακασβέστιο (CaC_2).

Παρασκευάζεται σε μεγάλα ποσά με θέρμανση μίγματος ασβέστου και κωκ σε κόνη, μέσα σε ηλεκτρικές καμίνους (1800°C) (σχ. 7.13):

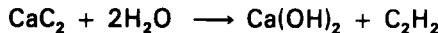


Σχ. 7.13.

Ηλεκτρική κάμινος παρασκευής ανθρακασβέστιου.

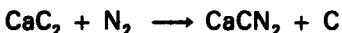
Το προϊόν που λαμβάνεται, περιέχει ως προσμίξεις οξείδιο του ασβεστίου, άνθρακα, φωσφόρο και θείο. Σε καθαρή κατάσταση το ανθρακασβέστιο αποτελείται από άχρονους διαφανείς κρυστάλλους, ενώ αυτό που λαμβάνεται βιομηχανικά, έχει χρώμα γκρίζο και αποτελείται από χονδρούς κόκκους.

Αντιδρά με το νερό και δίνει ακετυλένιο:

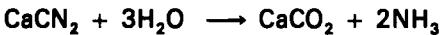


Η παραπάνω παρασκευή αποτελεί και μία από τις κυριότερες χρήσεις του ανθρακασβέστιου. Μια άλλη χρήση του, είναι η παρασκευή ασβεστοκυαναμίδιου

(CaCN₂), κατά τη θέρμανσή του σε ρεύμα αζώτου στους 1000°C περίπου:



Το ασβεστοκυαναμίδιο χρησιμοποιείται ως λίπασμα, γιατί κατά την επίδραση νερού ελευθερώνει στο έδαφος αμμωνία:



Την ίδια αντίδραση χρησιμοποιούσαν παλαιότερα για την παρασκευή αμμωνίας αλλά με διαβίβαση υπερθέρμων υδρατμών (180°C) σε ασβεστοκυαναμίδιο, οπότε η ταχύτητα της αντιδράσεως αυξάνεται σημαντικά.

7.14 Κονιάματα.

Γενικά τα κονιάματα είναι μίγματα, που χρησιμεύουν ως συνδετικές ύλες τεχνικών κατασκευών, σκληρύνονται γρήγορα ή αργά και διακρίνονται σε αεροπαγή και υδατοπαγή. Στα αεροπαγή κονιάματα ανήκει το **κοινό κονίαμα** των οικοδομών, που είναι πολτώδες μίγμα ασβέστου, λεπτής άμμου και νερού. Το κονίαμα αυτό έχει την ιδιότητα να σκληρύνεται με την πάροδο του χρόνου. Έτσι, συνδέει στερεά τους λίθους των οικοδομών, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται στη διάρκεια του κτισμάτος. Η σκλήρυνση του κοινού κονιάματος οφείλεται στην απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα από τον αέρα και μετατροπή του υδροξειδίου του ασβεστίου σε κρυσταλλικό ανθρακικό ασβέστιο, με ταυτόχρονη αποβολή νερού:



Η σκλήρυνση του κονιάματος γίνεται αργά και προχωρεί από το εξωτερικό των τοίχων προς το εσωτερικό τους, ενώ το νερό που σχηματίζεται, αποβάλλεται επάνω στους τοίχους και καθιστά τα νεόκτιστα οικοδομήματα υγρά.

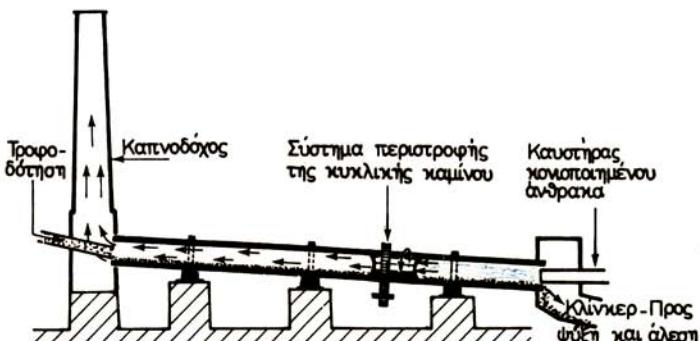
Η άμμος, που προστίθεται στο κονίαμα δεν παίρνει μέρος στο χημικό φαινόμενο της σκληρύνσεως. Η προσθήκη της αποβλέπει στη διευκόλυνση της εισχωρήσεως του αέρα μέσα στη μάζα του κονιάματος, ώστε το διοξείδιο του άνθρακα να έλθει σε επαφή με δόλη την ποσότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου του κονιάματος. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται γενική σκλήρυνση του κονιάματος, ενώ οι κόκκοι της άμμου ενσωματώνονται μέσα στο ανθρακικό ασβέστιο.

Σε αντίθεση με το κοινό κονίαμα, το οποίο σκληρύνεται κατά την επαφή του με τον αέρα (αεροπαγές), τα υδατοπαγή κονιάματα που ονομάζονται και **υδραυλικά κονιάματα** σκληρύνονται όταν έλθουν σε επαφή με το νερό. Κύριο συστατικό των υδραυλικών κονιαμάτων είναι το **τσιμέντο**.

Μεγάλη χρήση βρίσκεται το **τσιμέντο τύπου Πόρτλαντ**. Αυτό παρασκευάζεται με πύρωση μίγματος, που αποτελείται από 75% ανθρακικό ασβέστιο και 25% άργιλο στους 1550°C, μέσα σε κυκλική περιστρεφόμενη κάμινο μήκους 30 έως 150 m και διαμέτρου 2,5 έως 4,5 m (σχ. 7.14).

Το προϊόν, που εξέρχεται από την κάμινο ονομάζεται **κλίνερ**. Αυτό, στη συνέχεια αλέθεται σε πολύ λεπτούς κόκκους και του προστίθεται μικρή ποσότητα γύψου (3% περίπου), για τη διευκόλυνση της πήξεως του μίγματος.

Το τσιμέντο Πόρτλαντ αποτελείται από μίγμα ανύδρων πυριτικών και αργιλικών αλάτων του ασβεστίου, στο οποίο περιέχονται μικρές ποσότητες ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου, τριοξειδίου του σιδήρου και οξειδίων των αλκαλίων.



Σχ. 7.14.
Κάμινος παρασκευής τσιμέντου.

Η σκλήρυνση του τσιμέντου, με την προσθήκη νερού οφείλεται στο σχηματισμό ενύδρων κρυσταλλικών αργιλικών και πυριτικών αλάτων του ασβεστίου.

Μίγμα τσιμέντου, άμμου, χαλικίων (σκύρων) και νερού αποτελεί το **σκυροκονίαμα** (beton). Αν τοποθετηθεί μέσα στη μάζα του σκυροκονιάματος οπλισμός από σίδηρο, λαμβάνεται το **σιδηροπαγές σκυροκονίαμα ή οπλισμένο σκυρόδεμα** (beton armé). Τα υδραυλικά αυτά κονιάματα αποτελούν τα σημαντικότερα κατασκευαστικά υλικά της σύγχρονης εποχής. Επειδή για την πήξη και σκλήρυνση των υδραυλικών κονιαμάτων δεν απαιτείται το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας αλλά νερό, χρησιμοποιούνται και για κατασκευές μέσα στο νερό, όπως τα λιμενικά έργα.

Ένα άλλο υλικό, που έχει ως βάση το τσιμέντο και βρίσκει σήμερα πολλές εφαρμογές είναι το **αμιαντοτσιμέντο**. Αυτό παρασκευάζεται κατά την ανάμιξη τσιμέντου και αμιάντου (20%) μαζί με νερό. Παρουσιάζει σημαντική αντοχή στις χημικές διαβρώσεις και τις καιρικές επιδράσεις. Γι' αυτό το λόγο, χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή πλακών για την επικάλυψη στεγών (ετερνίτ) και στην κατασκευή σωλήνων αποχετεύσεως.

7.15 Ερωτήσεις.

- Ποια μέταλλα ανήκουν στην ομάδα των αλκαλικών γαιών; Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές τους ιδιότητες και ποια είναι η γενική μέθοδος παρασκευής τους;
- Σε ποια ορυκτά απαντούν κυρίως το Ca και το Mg; Ποιος είναι ο ρόλος των στοιχείων αυτών στους ζώντες (φυτικούς ή ζωικούς) οργανισμούς;
- Να περιγράψετε (με χημικές αντιδράσεις και σχεδιασμό των σχετικών διατάξεων) την ηλεκτρολυτική μέθοδο παρασκευής του Mg και του Ca. Πώς αλλοιώς μπορεί να παρασκευασθεί το Mg; Ποια μέθοδος από τις δύο είναι συμφερότερη και γιατί;
- Δείστε με χημικές αντιδράσεις τις αναγωγικές ιδιότητες του Mg και του Ca.
- Πώς σχηματίζονται τα νιτρίδια του Ca και του Mg και ποιες είναι οι αντιδράσεις υδρολύσεως τους; Τι είναι τα αντιδράστηρια Grignard και πώς παρασκευάζονται;
- Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις του Mg και του MgO; Τι ονομάζομε κονίαμα *sorel* και πού χρησιμοποιείται;

7. Πώς παρασκευάζεται βιομηχανικά το οξείδιο του ασβεστίου; Πώς γίνεται η μετατροπή του CaO σε Ca(OH)_2 ; Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές των CaO και Ca(OH)_2 ;
 8. Σε ποιες μορφές απαντά στη φύση το CaCO_3 ; Τι είναι οι σταλακτίτες και σταλαγμίτες και ποιος είναι ο μηχανισμός σχηματισμού τους;
 9. Πού οφείλεται η μόνιμη και η παροδική σκληρότητα του νερού και πώς αντιμετωπίζεται η τελευταία; Ποιες είναι οι σπουδαιότερες εφαρμογές του CaCO_3 ;
 10. Ποιες μορφές παίρνει ο γύψος ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε νερό; Τι είναι το αλάβαστρο και ο ανυδρίτης;
 11. Πώς παρασκευάζεται το CaCl_2 ; Ποιες είναι οι κρυσταλλικές μορφές του CaCl_2 ; Γιατί το άνυδρο CaCl_2 δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αφυδάτωση της NH_3 και της αιθυλικής αλκοόλης;
 12. Πώς παρασκευάζεται το CaC_2 και ποια αντίδραση παρέχει με το νερό;
 13. Πώς παρασκευάζεται το ασβεστοκυαναμίδιο; Πού οφείλεται η χρησιμοποίησή του σαν λίπασμα;
 14. Σε τι διαφέρουν τα αεροπαγή από τα υδατοπαγή κονιάματα; Από τι αποτελείται το κοινό κονιάμα και πού οφείλεται η σκλήρυνσή του;
 15. Ποια είναι η διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου *Portland*; Ποια είναι τα συστατικά του τσιμέντου και πώς επέρχεται η σκλήρυνσή τους;
 16. Τι είναι το σκυροκονίαμα και τι το σιδηροπαγές σκυρόδεμα; Τι είναι το αμιαντοτσιμέντο και πού χρησιμοποιείται;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ο ΓΔΟΟ

ΑΡΓΙΛΙΟ (ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ) – ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΣ – ΜΟΛΥΒΔΟΣ

8.1 Αργίλιο (Al).

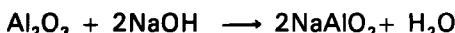
Προέλευση. Είναι το μέταλλο, που έχει τη μεγαλύτερη διάδοση στο στερεό φλοιό της γης (7,3%). Στη σειρά διαδόσεως των στοιχείων στη φύση, έρχεται τρίτο μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Δεν απαντά ελεύθερο. Είναι συστατικό πολλών πυριτικών πετρωμάτων, ιδιαίτερα των αστρίων και των μαρμαρυγιών. Από την αποσάθρωση των αργιλούχων πετρωμάτων προήλθαν τα ένυδρα πυριτικά άλατα του αργιλίου, όπως η άργιλος ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), της οποίας καθαρότερη μορφή είναι ο καολίνης. Γενικά, τα πυριτικά άλατα, που είναι το κυριότερο συστατικό των αργιλωδών εκτάσεων, αποτελούνται βασικά από οξείδια του πυριτίου και του αργιλίου, που συνοδεύονται από μικρές ποσότητες οξειδίων του ασβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου και αλκαλίων.

Το κορούνδιο είναι καθαρό κρυσταλλικό οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), ενώ ορισμένοι πολύτιμοι λίθοι, όπως το ρουμπίνι, το ζαφείρι και το τοπάζιο, αποτελούνται από οξείδιο του αργιλίου, χρωματισμένο από ίχνη οξειδίων του σιδήρου, κοβαλτίου, χρωμίου και τιτανίου. Το τυρκουάζ είναι βασικό φωσφορικό αργίλιο χρωματισμένο κυανούν από θειικό χαλκό.

Το πιο σημαντικό ορυκτό του αργιλίου, από το οποίο και εξάγεται αποκλειστικά το μέταλλο, είναι ο βωξίτης. Αποτελείται από τα ένυδρα οξείδια του αργιλίου, διάσπορο ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) και υδραργιλίτη ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), με προσμίξεις οξειδίων του σιδήρου, τιτανίου και πυριτίου. Στην παρασκευή του αργιλίου χρησιμοποιείται επίσης και το ορυκτό κρυδλίθιος, φθοριούχο άλας του νατρίου και αργιλίου (Na_3AlF_6).

Παρασκευή. Μέχρι σήμερα δεν έχει επιτευχθεί οικονομική μέθοδος εξαγωγής του αργιλίου από τα πυριτικά ορυκτά του, που βρίσκονται σε αφθονία στη φύση. Το μεταλλικό αργίλιο, παρασκευάζεται αποκλειστικά από ηλεκτρόλαυση τήγματος κρυολίθου με καθαρό οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3 αλουμίνια). Η αλουμίνια λαμβάνεται από το βωξίτη με απομάκρυνση των οξειδίων του πυριτίου και σιδήρου, που περιέχονται σ' αυτόν, κατά τη μέθοδο Bayeler.

Για το σκοπό αυτό, ο βωξίτης αφού κονιοποιηθεί, θερμαίνεται υπό πίεση 5 έως 6 Atm στους $150^{\circ}C$ με πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, οπότε το οξείδιο αργιλίου του βωξίτη μετατρέπεται σε ευδιάλυτο αργιλικό άλας ($NaAlO_2$ - μεταργιλικό νάτριο):



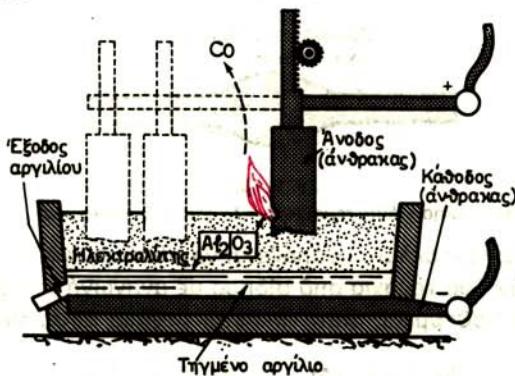
Διαλύεται επίσης και το οξείδιο του πυριτίου (ως όξινο οξείδιο) σε ευδιάλυτο πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3), ενώ το τριοξείδιο του σιδήρου, που είναι βασικό οξείδιο παραμένει αδιάλυτο. Το δίήθημα, που περιέχει τα ευδιάλυτα αργιλικά και πυριτικά άλατα, αραιώνεται και αναταράζεται με αέρα. Σ' αυτό προστίθεται μικρή ποσότητα κρυσταλλικού οξειδίου του αργιλίου, οπότε αποβάλλεται το δυσδιάλυτο υδροξείδιο του αργιλίου:



ενώ στο δίήθημα παραμένει το πυριτικό νάτριο.

Το υδροξείδιο που σχηματίσθηκε, πυρώνεται στους 200° έως 300°C , οπότε αφυδατώνεται και παρέχει καθαρή αλουμίνια (Al_2O_3), που περιέχει μικρά ποσά οξειδίου του πυριτίου (λιγότερο από 0,2%) και τριοξείδιου του σιδήρου (λιγότερο από 0,04%). Αυτή αποτελεί την πρώτη ύλη για την ηλεκτρολυτική παρασκευή του αργιλίου.

Η ηλεκτρόλυση, στη συνέχεια, γίνεται μέσα σε σιδηρά δοχεία με εσωτερική επένδυση από άνθρακα, που χρησιμεύει ως κάθοδος (σχ. 8.1α). Ως άνοδος, χρησιμοποιούνται ράβδοι από άνθρακα, που βυθίζονται μέσα στο τήγμα. Το ηλεκτρολυτικό τήγμα αποτελείται από κρυόλιθο, που περιέχει 10 έως 20% περίπου αλουμίνια. Η θερμοκρασία της ηλεκτρολύσεως είναι περίπου 800° έως 900°C και η πυκνότητα του τήγματος μικρότερη από την πυκνότητα του αργιλίου (2,7). Το διερχόμενο ρεύμα αρχικά θερμαίνει το μήγμα μέχρι τήξεως και στη συνέχεια γίνεται η ηλεκτρόλυση, σε τάση 5 V και ένταση 50.000 έως 100.000 A. Κατά την ηλεκτρόλυση, στην κάθοδο ελευθερώνεται το αργίλιο, που συλλέγεται υγρό στον πυθμένα του δοχείου.



Σχ. 8.1α.
Ηλεκτρολυτική παρασκευή αργιλίου.

Στην άνοδο ελευθερώνεται οξυγόνο, που καίει τις ράβδους του άνθρακα και έτσι διατηρείται η θερμοκρασία του τήγματος. Επειδή καταστρέφονται οι ράβδοι του άνθρακα, αναπληρώνονται συνεχώς. Λόγω του μικρού ισοδυνάμου βάρους του αργιλίου, η κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας για την παρασκευή του, είναι πολύ υψηλή.

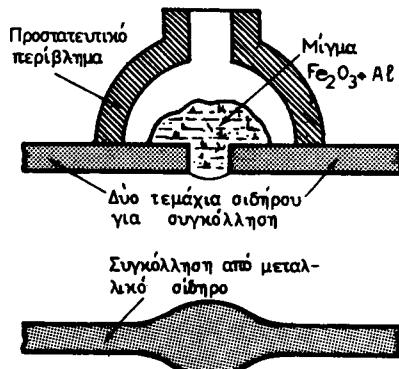
Το αργίλιο, που παίρνομε ηλεκτρολυτικά, έχει καθαρότητα 99%, με κυριότερες

προσμίξεις σίδηρο, χαλκό, οξείδιο του αργιλίου και του πυριτίου. Με νέα ηλεκτρόλυση μπορεί να καθαρισθεί μέχρι 99,99%.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Το αργίλιο είναι μέταλλο αργυρόλευκο, λαμπρό, πολύ ελαφρό (ειδ. βάρος 2,7), τήκεται στους 659,7°C και ζέει στους 1800°C. Μπορεί πολύ εύκολα να γίνει σύρματα και λεπτά φύλλα στους 100° - 150°C. Η ηλεκτρική του αγωγιμότητα είναι πολύ μεγάλη και μπορεί να συγκριθεί με την αγωγιμότητα του χαλκού. Γ' αυτό το λόγο, χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στην κατασκευή ηλεκτρικών αγωγών.

β) **Χημικές.** Το αργίλιο είναι αναλλοίωτο στον ξηρό αέρα, διότι σχηματίζει προστατευτικό οξείδιο. Σε θερμοκρασία ανώτερη από 800°C, καίεται στον αέρα και δίνει το οξείδιο και το νιτρίδιο του (AlN). Παρουσιάζει εξαιρετικά μεγάλη χημική συγγένεια προς το οξυγόνο και γι' αυτό το λόγο δρα σαν ισχυρό αναγωγικό σε υψηλές θερμοκρασίες. Μπορεί να αναγάγει πολλά από τα οξείδια, που ανάγονται δύσκολα, όπως του χρωμίου, μαγγανίου, σιδήρου κ.ά., καθώς επίσης και θειούχα μέταλλα προς μέταλλα. Η μέθοδος, που χρησιμοποιείται, όπως αναφέραμε, στις γενικές με-



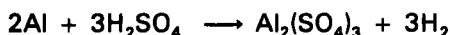
Σχ. 8.1β.
Συγκόλληση δύο τεμάχιων σιδήρου αργιλοθερμικά.

θόδους εξαγωγής των μετάλλων, ονομάζεται **αργιλοθερμική**. Έτσι π.χ. είναι δυνατό να συγκολληθούν δύο τεμάχια από σίδηρο με αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου (σχ. 8.1β) αργιλοθερμικά, διότι εκλύεται μεγάλο ποσό θερμότητας:



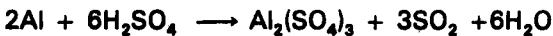
Το καθαρό νερό προσβάλλει μόνο επιφανειακά το αργίλιο, ενώ το θαλάσσιο νερό το διαβρώνει, αλλά όχι σε βαθμό, που να αποκλείει τη χρήση του στη θάλασσα.

Το αργίλιο αντιδρά με το υδροχλωρικό οξύ και το θειικό οξύ 60% με έκλιση υδρογόνου:

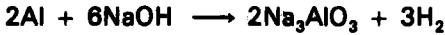


Το αραιό θειικό οξύ και το πυκνό νιτρικό οξύ δεν αντιδρούν με το αργίλιο (πάθητική κατάσταση). Η παθητικοποίηση του αργιλίου οφείλεται στο ότι δημιουργείται πολύ λεπτό προστατευτικό στρώμα από οξείδιό του, το οποίο στρώμα, από τα ανόργανα οξέα, διαλύεται μόνο από το υδροχλωρικό και το σχετικά πυκνό θειικό οξύ.

Το πυκνό και ιδιαίτερα το πυκνό και θερμό θειικό οξύ, διαλύει το αργίλιο με έκλυση διοξειδίου του θείου:



Το αργίλιο επίσης, διαλύεται ακόμα και σε αραία διαλύματα καυστικών αλκαλίων και δίνει ευδιάλυτα αργιλικά άλατα:



Ενώνεται απ' ευθείας με το θείο και το χλώριο. Σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώνεται με το άζωτο προς νιτρίδιο (AlN), που διασπάται από το νερό προς αμμωνία, και με άνθρακα ενώνεται προς ανθρακαργίλιο (Al_4C_3), το οποίο με θερμό νερό, δίνει μεθάνιο:



Χρήσεις. Το μεταλλικό αργίλιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή ηλεκτρικών καλωδίων και λεπτών φύλλων (πάχους 0,1 - 0,01 mm), που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων. Λόγω του μικρού του ειδικού βάρους, χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα για την κατασκευή ελαφρών κραμάτων, στη βιομηχανία των αεροπλάνων και γενικά των οχημάτων. Επίσης λόγω της αντοχής του στην ατμοσφαιρική διάβρωση, χρησιμοποιείται σε μεγάλη έκταση στην οικοδομική (στέγες, πλαίσια παραθύρων κ.ά).

Τα κυριότερα από τα κράματά του, που βρίσκουν πολλές εφαρμογές, είναι το μαγνάλιο, το ντουραλουμίνιο, ο μπρούντζος αλουμινίου κ.ά.

Τέλος, χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα απην κατασκευή οικιακών σκευών. Κόνις αργιλίου, διασπαρμένη μέσα σε τερεβινθέλαιο (νέφτι), χρησιμοποιείται στην προστατευτική επικάλυψη μεταλλικών επιφανειών.

8.2 Οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3 - αλουμίνια).

Απαντά στη φύση ως κουρούνδιο, ζαφείρι, ρουμπίνι και τοπάζιο σε μορφή κρυστάλλων χρωματισμένων από προσμίξεις μεταλλικών οξειδίων. Οι πολύτιμοι αυτοί λίθοι παρασκευάζονται και συνθετικά από το οξείδιο του αργιλίου και τα αντίστοιχα μεταλλικά οξειδία. Έτσι, τα τεχνητά ρουμπίνια παρασκευάζονται με τήξη στην οξυδρική φλόγα, οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) με οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3) σε αναλογία 2,5% περίπου, ενώ τα τεχνητά ζαφείρια παρασκευάζονται με σύντηξη οξειδίου του αργιλίου με τριοξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) σε αναλογία 1% και διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) σε αναλογία 0,5%. Το οξείδιο του αργιλίου

απαντά και σε μορφή σμύριδας (στη Νάξο), η οποία είναι κοκκώδης παραλλαγή και περιέχει προσμίξεις τριοξειδίου του σιδήρου και οξειδίου του πυριτίου.

Το κορούνδιο λαμβάνεται τεχνητά ως παραπροϊόν της μεταλλουργίας όταν χρησιμοποιούμε την αργιλιοθερμική μέθοδο. Τόσο το τεχνητό αυτό κορούνδιο όσο και η σμύριδα χρησιμοποιούνται σαν λειαντικά λόγω της μεγάλης σκληρότητάς τους.

Το ορυκτό οξείδιο του αργιλίου παρουσιάζει μεγάλη σκληρότητα (9 στην κλίμακα του Mohs).

Το οξείδιο του αργιλίου μπορεί να παρασκευασθεί από διαλύματα αλάτων του αργιλίου, στα οποία προσθέτομε υδροξείδιο αλκαλίου (όχι σε περίσσεια), οπότε καταβυθίζεται υδροξείδιο $[Al(OH)_3]$. Αυτό στη συνέχεια πυρώνεται, οπότε μετατρέπεται διαδοχικά στους 80°C σε $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, στους 230°C σε $Al_2O_3 \cdot H_2O$ και τελικά, σε υψηλότερη θερμοκρασία, δίνει το καθαρό οξείδιο (Al_2O_3).

Το οξείδιο του αργιλίου είναι επαμφοτερίζον, αντιδρά, δηλαδή, και με οξέα και με διαλύματα καυστικών αλκαλίων, διπώς έχομε αναφέρει παραπάνω. Με τα διαλύματα των καυστικών αλκαλίων δίνει αργιλικά άλατα, τα οποία υδρολύνονται εύκολα. Διαλύεται επίσης σε τηγμένα αλκάλια. Το οξείδιο του αργιλίου έχει πολύ υψηλό σημείο τήξεως (2050°C). Παρουσιάζει καταλυτικές ιδιότητες, που εξαρτώνται από τον τρόπο παρασκευής του.

8.3 Θειικό αργίλιο $[Al_2(SO_4)_3]$

Το θειικό αργίλιο μπορεί να παρασκευασθεί, αν διαλυθεί οξείδιο του αργιλίου σε πυκνό και θερμό θειικό οξύ, και το διάλυμα ψυχθεί, οπότε αποβάλλονται ένυδροι κρύσταλλοι $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Στη βιομηχανία, παρασκευάζεται με κατεργασία αργίλου ή βωξίτη με πυκνό θειικό οξύ. Στη συνέχεια προστίθεται νερό, που διαλύει το θειικό αργίλιο, όχι όμως και το οξείδιο του πυριτίου ή τις άλλες προσμίξεις.

Το θειικό αργίλιο χρησιμοποιείται σε μεγάλα ποσά στη βιομηχανία του χαρτιού, για τη στίλβωσή του και στην παρασκευή τεχνητού κρυολίθου (με σύντηξή του μαζί με φθοριούχο νάτριο). Χρησιμοποιείται επίσης και σαν πρόστυμμα στη βαφική, επειδή το υδατικό του διάλυμα υδρολύεται και δίνει υδροξείδιο του αργιλίου σε πολύ λεπτό διαμερισμό το οποίο επικάθεται στις ίνες του υφάσματος και σχηματίζει με το χρώμα της βαφής χρωστική λάκκα. Με τον τρόπο αυτό στερεώνονται τα χρώματα προστύψεως επάνω στις ίνες του υφάσματος.

8.4 Στυπτηρίες.

Ο όρος στυπτηρία δόθηκε αρχικά στο διπλό θειικό άλας καλίου - αργιλίου του τύπου $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ή $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, το οποίο αποτελεί την κοινή στυπτηρία (στύψη). Ως στυπτηρίες γενικά χαρακτηρίζονται διπλά θειικά άλατα του τύπου $M_2SO_4 \cdot M'_{2'}(SO_4)_{3'} \cdot 24H_2O$ (ή $MM'(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), όπου M και M' είναι μονοσθενές και τρισθενές μέταλλο αντίστοιχα. Οι στυπτηρίες είναι σώματα ισόμορφα, που κρυσταλλώνονται σε οκτάεδρα.

Η στυπτηρία καλίου - αργιλίου είναι γνωστή από πολύ παλιά και χρησιμοποιείται στη βαφική (ως πρόστυμμα), στη βυρσοδεψία (ως δεψική ύλη) και στη θεραπευτι-

κή (ως αιμοστατικό, λόγω των στυπτικών ιδιοτήτων της). Απαντά σε ηφαίστειογενείς περιοχές, διπου είναι πολύ πιθανό να προήλθε από την επίδραση των θειωδών ατμών των ηφαιστείων σε άστριους (πυριτικά πετρώματα του K, Na, Ca, Al κ.ά.)

8.5 Πυριτικά άλατα του αργιλίου – Κεραμευτική.

Όπως αναφέραμε, τα πυριτικά άλατα του αργιλίου μαζί με μέταλλα των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, απαντούν σε αφθονία στη φύση σαν άστριοι μαρμαρύγιες, γρανίτες κ.ά.

Η μακροχρόνια επίδραση του νερού και του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας στα πετρώματα αυτά, προκαλεί τήν αποσύνθεσή τους προς κύριο προϊόν, το ένυδρο πυριτικό αργίλιο. Αυτό, με διάφορες προσμίξεις, αποτελεί την άργιλο. Πολύ καθαρή μορφή της αργίλου είναι ο καολίνης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ενώ πολύ ακάθαρτο είδος της είναι ο πηλός, που περιέχει προσμίξεις οξειδίων του σιδήρου, άμμου και ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου και μαγνησίου.

Η παρασκευή των διαφόρων αντικειμένων αργιλοπλαστικής και κεραμεικής, στηρίζεται στην ιδιότητα που έχουν τα διάφορα είδη αργίλου, να δίνουν με το νερό πλαστική μάζα, η οποία μπορεί να διαμορφωθεί σε διάφορα αντικείμενα. Αυτά ψήνονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τους 600°C , οπότε σκληρύνονται και γίνονται ανθεκτικά στην επίδραση του νερού.

Ανάλογα με τη θερμοκρασία, στην οποία θα ψηθούν, τα αντικείμενα που προκύπτουν είναι ή πορώδη (οι πόροι δημιουργούνται από τη διαφυγή του νερού) ή συμπαγή, αν η θερμοκρασία ανυψωθεί μέχρι να αρχίσει η Τήξη (1400°C), οπότε τα πιο εύτηκτα συστατικά του μίγματος τήκονται και γεμίζουν τους πόρους.

Τα είδη πορσελάνης προέρχονται από καθαρό καολίνη, λευκή άμμο και άστριο. Η θερμοκρασία, που ψήνονται, ανεβαίνει στους 1400°C και το προϊόν, που προκύπτει, είναι συμπαγές, ημιδιαφανές και πολύ σκληρό.

Τα φαγεντιανά είδη (Faience) λαμβάνουν σε χαμηλότερη θερμοκρασία και γι' αυτό είναι πορώδη. Αφού καλυφθεί το συνθήκη τους από εύτηκτο μίγμα οξειδίων (συνήθως του μολύβδου, ψευδοπλαστικούς ρακούς στόχερους), ψήνονται άλλη μια φορά, οπότε το μίγμα αυτό μετατρέπεται σε συμπαγή υαλώδη μάζα επάνω στην επιφάνεια του αντικειμένου. Έτσι το αντικείμενο καθίσταται σκληρό και αδιαπέραστο από το νερό.

Τα αντικείμενα της κοινής αγγειοπλαστικής κατασκευάζονται από κοινή άργιλο και η θερμοκρασία που ψήνονται δεν υπερβαίνει τους 900°C . Συνήθως είναι πορώδη και η επικάλυψη της επιφάνειάς τους με υαλώδη μάζα πραγματοποιείται με προσθήκη χλωριούχου νατρίου στο αντικείμενο κατά την πύρωσή του. Έτσι σχηματίζεται επάνω στην επιφάνειά του στρώμα συμπαγούς αργιλοπυριτικού νατρίου.

Τέλος, τα διάφορα είδη οικοδομικής, τούβλα, κεραμίδια κ.ά. κατασκευάζονται επίσης από κοινή άργιλο, η οποία, λόγω των προσμίξεών της ποικίλλει σε χρώμα από ερυθρό έως κίτρινο. Η θερμοκρασία, που ψήνονται, είναι 1000°C περίπου και τα προϊόντα που λαμβάνονται είναι πορώδη.

8.6 Κασσίτερος (Sn).

Προέλευση. Ο κασσίτερος απαντά πολύ σπάνια ελεύθερος στη φύση (Σιβηρία,

Γουϊάνα, Νιγηρία κ.ά.). Το κυριότερο ορυκτό του είναι ο κασσιτερίτης (SnO_2). Πιο σπάνια βρίσκεται και σαν σταννίτης ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$).

Παρασκευή. Η εξαγωγή του κασσιτέρου γίνεται από μεταλλεύματα του κασσιτέρητη, που περιέχουν διοξείδιο του κασσιτέρου σε ποσοστό μεγαλύτερο από 1%. Στο πρώτο στάδιο, το ορυκτό αλέθεται και εμπλουτίζεται με επίπλευση. Το προϊόν της επιπλεύσεως, αφού απαλλαγεί από τις γαιώδεις προσμίξεις, υποβάλλεται σε φρύξη μέσα σε περιστροφικές καμίνους, για να απομακρυνθούν το θείο και το αρσενικό υπό μορφή πτητικών οξειδίων. Στη συνέχεια υποβάλλεται σε μαγνητικό διαχωρισμό, για να απομακρυνθεί το βολφράμιο και τυχόν άλλες μαγνητικές προσμίξεις και πλένεται με νερό, για να απομακρυνθούν τα διάφορα ευδιάλυτα προϊόντα της οξειδώσεως, όπως π.χ. ο θειικός χαλκός. Διάφορα άλλα οξείδια, που τυχόν υπάρχουν, απομακρύνονται ύστερα από κατεργασία με υδροχλωρικό ή θειικό οξύ.

Το προϊόν δόλων των παραπάνω κατεργασιών, γνωστό ως μέλας κασσίτερος, αναμιγνύεται με ανθρακίτη και ανάγεται μέσα σε περιστροφικές καμίνους, σε θερμοκρασία $750^\circ - 1000^\circ\text{C}$:



Το μέταλλο που λαμβάνεται, έχει καθαρότητα $90 - 97\%$. Καθαρίζεται παραπέρα με τήξη, οπότε ο κασσίτερος, σαν περισσότερο εύτηκτος από τις μεταλλικές προσμίξεις, τήκεται πρώτος και απομακρύνεται. Πολύ καθαρό κασσίτερο παίρνομε με ηλεκτρολυτική κάθαρση.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Ο κασσίτερος είναι αργυρόλευκο, λαμπρό, μαλακό μέταλλο, που τήκεται στους 232°C και ζέει στους 2270°C . Μπορεί πολύ εύκολα να γίνει λεπτό σύρμα και πάρα πολύ λεπτό φύλλο. Είναι στοιχείο αλλοτροπικό. Κάτω από $13,2^\circ\text{C}$, η πιο σταθερή μορφή του είναι τεφρόχρους κόνις (α-κασσίτερος). Μεταξύ $13,2^\circ\text{C}$ και 161°C , παρουσιάζεται, όπως αναφέραμε, με μορφή αργυρολεύκου μετάλλου (β-κασσίτερος), ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποκτά εύθυρη μορφή (γ-κασσίτερος).

β) **Χημικές.** Παραμένει αμετάβλητος τόσο στον ξερό αέρα όσο και παρουσία υγρασίας. Όταν θερμανθεί στον αέρα σε θερμοκρασία πάνω από 200°C , μετατρέπεται σε διοξείδιο του κασσιτέρου. Ενώνεται απ' ευθείας με το χλώριο προς τετραχλωριούχο κασσίτερο. Δεν ενώνεται απ' ευθείας με το άζωτο και τον άνθρακα.

Διαλύεται στο υδροχλωρικό και αραιό θειικό οξύ με έκλυση υδρογόνου:

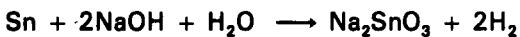


Με το πυκνό θειικό οξύ δίνει δισθενή θειικό κασσίτερο, ενώ με το πυκνό και θερμό θειικό οξύ δίνει τετρασθενή θειικό κασσίτερο:



Με το νιτρικό οξύ δίνει διάφορα προϊόντα, ανάλογα με τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία του διαλύματος του οξέος. Έτσι, με αραιό νιτρικό οξύ δίνει νιτρικό δισθενή κασσίτερο, ενώ με πυκνό νιτρικό οξύ αποβάλλει αδιάλυτο ένυδρο διοξείδιο $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, στο οποίο αποδίδεται και ο τύπος H_2SnO_3 (μετακασσίτερικό οξύ).

Διαλύεται από τα πυκνά καυστικά αλκάλια προς κασσίτερικά άλατα με έκλυση υδρογόνου:



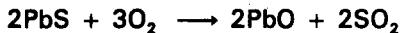
Χρήσεις. Ο κασσίτερος χρησιμοποιείται ευρύτατα, λόγω της αντοχής του στον αέρα και επειδή γενικά δεν οξειδώνεται εύκολα. Έτσι, μεγάλα ποσά του χρησιμοποιούνται για την επικασσίτερωση του σιδήρου, η οποία συνήθως γίνεται με εμβάπτιση του σιδήρου μέσα σε τηγμένο κασσίτερο. Ο επικασσίτερωμένος σίδηρος ονομάζεται λευκοσίδηρος (τενεκές). Διακρίνεται για τη μεγάλη του αντοχή στον αέρα, την υγρασία και το νερό και χρησιμεύει για την κατασκευή δοχείων και κουτιών για κονσέρβες, συρμάτων κ.ά. Εκτός από το σίδηρο, επικασσίτερώνονται και άλλα μέταλλα, όπως π.χ. ο χαλκός στα χάλκινα μαγειρικά σκεύη και στα χάλκινα σύρματα.

Ο κασσίτερος αποτελεί συστατικό πολλών κραμάτων, όπως ο μπρούντζος (Cu και 8-10% Zn), το συγκολλητικό κράμα (καλάι 30 - 70% Sn και 70 - 30% Pb), το μέταλλο Britannia (Sn - Sb - Cu) κ.ά. Σημαντικές ποσότητες κασσίτερου χρησιμοποιούνται σε μορφή λεπτών φύλλων, στη συσκευασία των τροφίμων και στην κατασκευή ηλεκτρικών πυκνωτών.

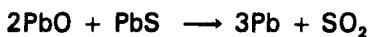
8.7 Μόλυβδος (Pb).

Προέλευση. Απαντά σπάνια ελεύθερος στή φύση. Το σπουδαιότερο ορυκτό του είναι ο γαληνίτης (PbS), από τον οποίο και εξάγεται. Στην Ελλάδα γαληνίτης υπάρχει στο Λαύριο. Άλλα ορυκτά του μολύβδου είναι ο αγγλεζίτης (PbSO_4), ο ψιμμυθίτης (PbCO_3), ο κροκοΐτης (PbCrO_4), ο βουλφενίτης (PbMoO_4), ο πυρομορφίτης ($3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$), κ.ά.

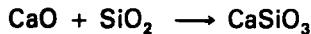
Παρασκευή. Ο μόλυβδος εξάγεται αποκλειστικά από το γαληνίτη. Σε μεταλλεύματα πλούσια σε μόλυβδο και μικρής περιεκτικότητας σε πυριτικά άλατα, εφαρμόζεται η φρύξη, κατά την οποία μέρος του γαληνίτη μετατρέπεται σε μονοξείδιο του μολύβδου και σε θειικό μόλυβδο, ενώ το θείο οξειδώνεται σε διοξείδιο του θείου:



Όταν τελειώσει η φρύξη, ελαστάνεται το ρεύμα του αέρα και αυξάνεται η θερμοκρασία. Έτσι, το μονοξείδιο του μολύβδου και ο θειικός μόλυβδος αντιδρούν με τον υπόλοιπο γαληνίτη και δίνουν μεταλλικό μόλυβδο:



Με προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου, σχηματίζεται με τις πυριτικές προσμίξεις εύτηκτη πυριτική σκωρία:



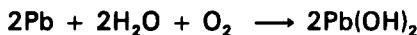
η οποία επιπλέει στο τηγμένο μέταλλο και απομακρύνεται.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Ο μόλυβδος είναι μέταλλο αργυρόλευκο, με λάμψη που υποκυανίζει σε πρόσφατη τομή. Είναι πολύ μαλακό, ώστε να μπορεί να κοπεί με μαχαίρι και πολύ εύκολα μετατρέπεται σε φύλλα. Έχει μεγάλο ειδικό βάρος (11,34), χαμηλό σημείο τήξεως (327,4°C) και ζέει στους 1750°C.

β) **Χημικές.** Οξειδώνεται εύκολα στον αέρα. Η λαμπερή του επιφάνεια θαμπώνει αν εκτεθεί στον αέρα, διότι καλύπτεται από πολύ λεπτό στρώμα μονοξειδίου και ανθρακικού μολύβδου, που προστατεύει το μέταλλο από την παραπέρα προσβολή του. Το τηγμένο μέταλλο οξειδώνεται αργά στον αέρα προς λιθάργυρο (PbO), ο οποίος με παραπέρα πύρωση μετατρέπεται σε μίνιο (Pb_3O_4).

Ο μόλυβδος δεν προσβάλλεται από το καθαρό νερό, ενώ παρουσία αέρα μετατρέπεται αργά προς υδροξείδιο:



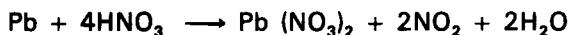
το οποίο, παρουσία και διοξειδίου του άνθρακα από τον αέρα, μετατρέπεται σε ευδιάλυτο ανθρακικό δισθενή μόλυβδο $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$.

Αντίθετα, η παρουσία στο νερό ευδιαλύτων ανθρακικών ή θεϊκών αλάτων, οδηγεί στο σχηματισμό δισθενούς ανθρακικού ή θεϊκού μολύβδου (PbCO_3 ή PbSO_4), που είναι αδιάλυτοι στο νερό και έτσι παρεμποδίζουν την παραπέρα προσβολή του μολύβδου από το νερό.

Απουσία αέρα δεν προσβάλλεται από μη οξειδωτικά οξέα. Αντίθετα, παρουσία αέρα προσβάλλεται ακόμα και από ασθενή οξέα, όπως το ανθρακικό, το οξικό και άλλα οργανικά οξέα.

Αντιδρά με το πυκνό και θερμό υδροχλωρικό οξύ με έκλυση υδρογόνου. Από το αραιό θεϊκό οξύ προσβάλλεται επιφανειακά προς θεϊκό δισθενή μόλυβδο (PbSO_4), που είναι αδιάλυτος στο αραιό θεϊκό οξύ και έτσι παρεμποδίζεται η παραπέρα προσβολή του μολύβδου. Αντίθετα, ο θεϊκός δισθενής μόλυβδος είναι ευδιάλυτος στο πυκνό θεϊκό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα το πυκνό και θερμό θεϊκό οξύ να διαλύει το μόλυβδο με έκλυση διοξειδίου του θείου.

Τόσο το αραιό, όσο και το πυκνό νιτρικό οξύ διαλύουν το μόλυβδο προς νιτρικό δισθενή μόλυβδο, με έκλυση οξειδίων του αζώτου:



Προσβάλλεται επίσης από πυκνά διαλύματα καυστικών αλκαλίων και δίνει μολυβδώδη άλατα με έκλυση υδρογόνου:



Οι ενώσεις του μολύβδου είναι γενικά δηλητηριώδεις. Όταν λαμβάνονται σε μικρά ποσά, είτε με συνεχή εσωτερική λήψη, είτε με συνεχή εισπνοή αέρα, που περιέχει σε αιώρημα ενώσεως του μολύβδου, οδηγεί σε χρόνιες δηλητηριάσεις. Αυτό συμβαίνει π.χ. στις βιομηχανίες μεταλλουργίας ή χρωμάτων του μολύβδου.

Χρήσεις. Ο μεταλλικός μόλυβδος χρησιμοποιείται πολύ στην κατασκευή σωλήνων (παροχής μη ποσίμου νερού, αποχετεύσεως, προστασίας ηλεκτρικών αγωγών κ.ά.), συσσωρευτών μολύβδου και στην κατασκευή βλημάτων των πυραβόλων όπλων. Χρησιμοποιείται επίσης στην παρασκευή διαφόρων ενώσεων του και ιδιαίτερα του λιθαργύρου, μίνιου, ανθρακικού μολύβδου και τετρααιθυλιούχου μολύβδου (για την αύξηση του αριθμού οκτανίων της βενζίνης), καθώς και στην παρασκευή των διαφόρων κραμάτων του.

Τα κυριότερα κράματα του μολύβδου είναι το συγκολλητικό κράμα (καλά: 30 - 70% Pb και 70 - 30% Sn), το κράμα τυπογραφικών στοιχείων (Pb - Sn - Sb) και τα ευτηκτικά κράματα, όπως π.χ. το κράμα *Newton* (Bi - Pb - Sn) με σημ. τήξεως 94,5°C, το κράμα *Roose* (Bi - Pb - Sn) με σημ. τήξεως 93,7°C και το κράμα *Wood* (Bi - Pb - Sn - Cd) με σημ. τήξεως 60°C. Τα σκάγια είναι κατασκευασμένα από μόλυβδο που περιέχει 1% αρσενικό.

8.8 Οξείδια του μολύβδου.

Τα κυριότερα οξείδια του μολύβδου είναι το μονοξείδιο (λιθάργυρος PbO), το επιπτεταρτοξείδιο (μίνιο Pb₃O₄) και το διοξείδιο (PbO₂).

Μονοξείδιο του μολύβδου (λιθάργυρος PbO).

Το οξείδιο αυτό του μολύβδου μπορεί να παρασκευασθεί από την πύρωση του ανθρακικού ή του νιτρικού μολύβδου:



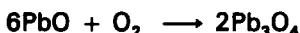
Στη βιομηχανία, παρασκευάζεται με θέρμανση του μολύβδου σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημ. τήξεώς του (περίπου στους 600°C) παρουσία αέρα.

Το μονοξείδιο του μολύβδου είναι δίμορφο. Πάνω από 489°C, είναι σταθερή κίτρινη κρυσταλλική κόνις, που ονομάζεται *Massicot*, ενώ κάτω από τη θερμοκρασία αυτή είναι ερυθρή σταθερή κρυσταλλική κόνις.

Ο εμπορικός λιθάργυρος είναι συνήθως μίγμα των δύο αυτών μορφών, επειδή κατά την ψύξη δεν έχει προλάβει να ολοκληρωθεί η μετατροπή της μιας μορφής στην άλλη. Χρησιμοποιείται στην υαλουργία, στην κεραμευτική (κατασκευή υαλωμάτων), στην αγγειοπλαστική, καθώς και στη ζωγραφική σαν χρώμα.

Επιπτεταρτοξείδιο του μολύβδου (μίνιο Pb₃O₄).

Είναι κόνις με λαμπρό ερυθρό χρώμα και σχηματίζεται κατά την οξείδωση του λιθαργύρου από τον αέρα, στους 430°C:



Μπορεί να παρασκευασθεί και με θέρμανση μεταλλικού μολύβδου στην ίδια θερμοκρασία. Κατά τη θέρμανση του μίνιου με αραιό νιτρικό οξύ, αποβάλλεται αδιάλυτο διοξείδιο του μολύβδου.

Χρησιμοποιείται σαν ερυθρό χρώμα σε μίγμα με λινέλαιο, στη βαφή του σιδήρου, για την προστασία του από τη σκουριά. Επίσης χρησιμοποιείται στην υαλουργία.

Διοξείδιο του μολύβδου (PbO_2).

Είναι κόνις με καστανό χρώμα και μπορεί να παρασκευασθεί κατά την επίδραση νιτρικού οξέος σε μίνιο:



ή κατά την επίδραση υποχλωριωδών αλάτων ή χλωρασβέστου, σε διαλύματα αλάτων δισθενούς μολύβδου.

Καθαρό διοξείδιο του μολύβδου μπορεί να ληφθεί στην άνοδο, κατά την ηλεκτρόλυση οξίνου διαλύματος άλατος του μολύβδου, με ηλεκτρόδια από λευκόχρυσο.

Είναι ισχυρό οξειδωτικό. Οξειδώνει τα υδραλογόνα (εκτός από το υδροφθόριο) σε ελεύθερα αλογόνα. Κατά τη θέρμανσή του, διασπάται σε μονοξείδιο του μολύβδου και οξυγόνο.

Το διοξείδιο του μολύβδου χρησιμοποιείται στην κατασκευή σπίρτων, σαν οξειδωτικό, και την παρασκευή των συσσωρευτών μολύβδου.

8.9 Ανθρακικός μόλυβδος $[(Pb(CO_3)]$.

Απαντά στη φύση σαν ψιμμυθίτης. Μπορεί να παρασκευασθεί, αν διαβιβασθεί διοξείδιο του άνθρακα μέσα σε διάλυμα οξικού μολύβδου, ή αν προστεθεί οξικός ή νιτρικός μόλυβδος σε διάλυμα ανθρακικού αλκαλίου.

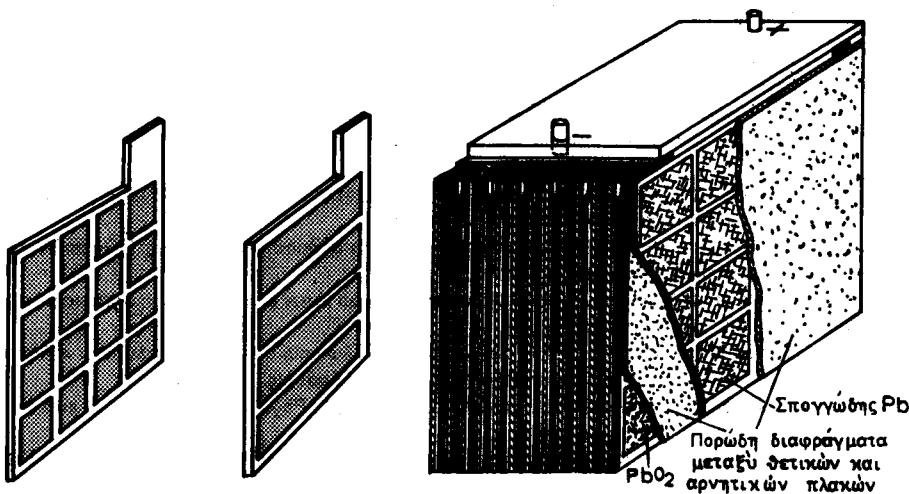
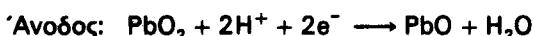
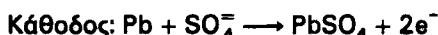
Κατά την προσθήκη ευδιαλύτου ανθρακικού άλατος (π.χ. Na_2CO_3) σε διάλυμα άλατος του μολύβδου εν θερμώ, αποβάλλεται δυσδιάλυτος βασικός ανθρακικός μόλυβδος, ο οποίος σε καθαρή κατάσταση έχει τη σύσταση $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Ονομάζεται λευκό του μολύβδου (στουπέτσι) και χρησιμοποιείται σαν ελαιόχρωμα μεγάλης καλυπτικής ικανότητας.

Στη βιομηχανία, ο βασικός ανθρακικός μόλυβδος παρασκευάζεται σε μεγάλα ποσά κατά την επίδραση οξικού οξέος και διοξείδιου του άνθρακα σε λεπτά φύλλα μολύβδου.

Το λευκό του μολύβδου πλεονεκτεί από τα άλλα χρώματα, λόγω της μεγαλύτερης επικαλυπτικής ικανότητάς του. Μειονεκτεί όμως κατά το ότι είναι τοξικό και επειδή προσβάλλεται εύκολα από το υδρόθειο, το οποίο το μαυρίζει, λόγω σχηματισμού μαύρου θειούχου μολύβδου (PbS). Για τους λόγους αυτούς, εκτός από το λευκό του μολύβδου, χρησιμοποιούνται και άλλα χρώματα, τα κυριότερα από τα οποία είναι το λευκό του ψευδαργύρου (ZnO), το λευκό του τιτανίου (TiO_2) και το λιθοπόνιο ($ZnS + BaSO_4$). Τα χρώματα αυτά έχουν βέβαια μικρότερη επικαλυπτική ικανότητα από το λευκό του μολύβδου, δεν παρουσιάζουν όμως τα μειονεκτήματά του.

8.10 Συσσωρευτές μολύβδου.

Οι ηλεκτρικοί συσσωρευτές είναι μέσα μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Σε αντίθεση προς τα γαλβανικά στοιχεία, τα οποία καταστρέφονται όσο παρέχουν ηλεκτρική ενέργεια λόγω φθοράς των ηλεκτροδίων τους, οι συσσωρευτές μπορούν να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση μετά την εκφόρτισή τους. Αυτό επιτυγχάνεται με αναστροφή της χημικής αντιδράσεως, που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους. Οι συσσωρευτές μολύβδου (σχ. 8.10α και 8.10β) αποτελούνται από δύο διάτρητες πλάκες από μόλυβδο. Η μία είναι γεμάτη με σπογγώδη μόλυβδο και η άλλη με διοξείδιο του μολύβδου. Και οι δύο πλάκες ευρίσκονται μέσα σε διάλυμα θειικού οξέος, περιεκτικότητας 30% κατά βάρος (πυκνότητα 1,24). Η τάση, που παρουσιάζει ένας τέτοιος συσσωρευτής, είναι ίση προς 2V περίπου. Αν ο συσσωρευτής συνδεθεί σε κύκλωμα, τότε παρέχει ηλεκτρικό ρεύμα, μέχρις ότου εκφορτισθεί. Κατά τη διάρκεια της εκφορτίσεώς του, τα ιόντα $\text{SO}_4^{=}$ του θειικού οξέος κινούνται προς το ηλεκτρόδιο με το σπογγώδη μόλυβδο, τον οποίο και μετατρέπουν σε θειικό μόλυβδο. Τα ιόντα του υδρογόνου, εξ άλλου, κινούνται προς το ηλεκτρόδιο με το διοξείδιο του μολύβδου, το οποίο και ανάγουν προς μονοξείδιο του μολύβδου, που τελικά, με την επίδραση του θειικού οξέος μετατρέπεται σε θειικό μόλυβδο. Επομένως, κατά την εκφόρτιση, λαμβάνουν χώρα οι εξής χημικές αντιδράσεις:



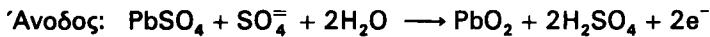
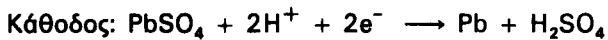
Σχ. 8.10α.

Θειική ή αρνητική πλάκα συσσωρευτή μολύβδου.

Σχ. 8.10β.

Συσσωρευτής μολύβδου.

Για τη φόρτιση του συσσωρευτή και την επαναφορά του στην αρχική του κατάσταση διαβιβάζεται σ' αυτόν ηλεκτρικό ρεύμα με αντίθετη φορά. Δηλαδή η άνοδος του συσσωρευτή συνδέεται με το θετικό πόλο ηλεκτρικής μηχανής και η κάθοδός του με τον αρνητικό. Οι αντιδράσεις κατά τη φόρτιση, είναι οι εξής:



Με τις αντιδράσεις αυτές, οι πλάκες του συσσωρευτή επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση και ο συσσωρευτής είναι και πάλι έτοιμος για λειτουργία. Επομένως, κατά τη φόρτιση του συσσωρευτή, η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική και αποθηκεύεται σ' αυτόν. Κατά την εκφόρτιση, η αποθηκευμένη ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική.

8.11 Ερωτήσεις.

- Ποια είναι τα σημαντικότερα ορυκτά του Al; Να περιγράψετε την ηλεκτρολυτική μέθοδο παραγωγής του Al.
- Να περιγράψετε χρησιμοποιώντας και τις απαραίτητες χημικές αντιδράσεις τη συμπεριφορά του Al στα οξέα.
- Ποια είναι η συμπεριφορά του Al στο καθαρό νερό, στο θαλάσσιο νερό και στα διαλύματα των καυστικών αλκαλίων;
- Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του Al, του Al_2O_3 και του $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- Πώς παρασκευάζεται το ανθρακαργύλιο και ποια είναι η εφαρμογή του;
- Τι είναι οι στυπτηρίες και πού χρησιμοποιούνται; Ποια είναι η κοινή στυπτηρία;
- Τι είναι άργιλος; Σε ποια αρχή στηρίζεται η αργιλοπλαστική και η κεραμευτική;
- Τι διαφέρει η προσελάνη από την Faiience; Τι είναι η αγγειοπλαστική; Πώς κατασκευάζονται τα τούβλα;
- Ποια είναι η διαδικασία παραγωγής του Sn; Ποιες είναι οι αλλοτροπικές μορφές του Sn και του PbO;
- Πώς συμπεριφέρεται ο Sn στα οξέα και στα πυκνά διαλύματα των καυστικών αλκαλίων; Να αναφέρετε τις σχετικές χημικές αντιδράσεις.
- Τι είναι: ο λευκοσίδηρος, το καλάι και το μέταλλο *Britannia*;
- Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του Sn και του Pb; Τι είναι τα κράματα: *Newton*, *Roose* και *Wood*;
- Από ποιο υλικό κατασκευάζονται τα σκάγια; Σε τι χρησιμοποιείται ο τετρααιθυλιούχος μόλυβδος;
- Ποια είναι τα κυριότερα ορυκτά του Sn και του Pb;
- Να περιγράψετε τη διαδικασία παραγωγής του Pb με τη μέθοδο της φρύξεως. Πώς απαλλάσσεται από τις πυρητικές προσμίξεις;
- Ποια είναι η συμπεριφορά του Pb στον αέρα και στο νερό (όταν είναι καθαρό ή όταν περιέχει ανθρακικά ή θειικά άλατα);
- Ποια είναι η συμπεριφορά του Pb στα διαλύματα των οξέων και στα πυκνά διαλύματα καυστικών αλκαλίων; Να αναγράψετε και τις σχετικές χημικές αντιδράσεις.
- Πώς παρασκευάζονται τα οξείδια του μολύβδου (PbO , PbO_2 , Pb_3O_4) και ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές τους;
- Τι είναι το λευκό του μολύβδου και τι ο ψιμμυθίτης; Πώς παρασκευάζεται ο $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$ και ποιες είναι οι εφαρμογές του;
- Ποια είναι τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του λευκού του μολύβδου ως χρωστικής ουσίας;
- Πώς είναι κατασκευασμένοι οι συσσωρευτές Pb και σε τι χρησιμεύουν; Ποιες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση του συσσωρευτή;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

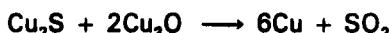
ΧΑΛΚΟΣ – ΑΡΓΥΡΟΣ – ΧΡΥΣΟΣ

9.1 Χαλκός (Cu).

Προέλευση. Ο χαλκός απαντά ελεύθερος στη φύση στη Σιβηρία, Β. Αμερική κ.ά. Σε μορφή ορυκτών απαντά σε πολλές χώρες και ιδιαίτερα στην Αμερική, Κογκό, Σιβηρία, Ιαπωνία. Τα κυριότερα από τα ορυκτά του είναι ο κυπρίτης (Cu_2O), ο μαλαχίτης [$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$] ο χαλκοπυρίτης ($Cu_2S \cdot Fe_2S_3$), ο χαλκοσίνης (Cu_2S) και ο αζουρίτης [$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$]. Ο χαλκός συντελεί στη βιολογική ανάπτυξη ορισμένων ειδών του ζωικού και φυτικού βασιλείου, όπου απαντά επίσης. Έτσι, απαντά στο αίμα των μαλακίων, στη χρωστική ουσία των ερυθρών πτερών ορισμένων πτηνών, καθώς επίσης και σε διάφορα φυτά, ιδιαίτερα σε χαλκούχες περιοχές.

Παρασκευή. Η εξαγωγή του χαλκού από τα ορυκτά του, πραγματοποιείται με δύο μεθόδους, την ξηρά και την υγρά.

Κατά την ξηρά μέθοδο, τα μεταλλεύματα του χαλκού, λόγω της μικρής περιεκτικότητάς τους, υποβάλλονται στην αρχή σε εμπλουτισμό, κυρίως με επίπλευση. Στη συνέχεια, αν πρόκειται για θειούχο ορυκτό (συνήθως χαλκοπυρίτη) υποβάλλεται σε ατελή φρύξη, για να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο ποσοστό του θείου και να μετατραπεί ο σίδηρος σε τριοξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3), ενώ ο χαλκός παραμένει ως Cu_2S . Το προϊόν, που παίρνομε από τη φρύξη, θερμαίνεται κατόπιν σε υψηλή θερμοκρασία μέσα σε ειδική φλογοβόλο κάμινο, με λίγο άνθρακα και συλλιπάσματα πλούσια σε οξείδιο του πυριτίου, με αποτέλεσμα το τριοξείδιο του σιδήρου να μετατρέπεται σε εύτηκτη σκωρία πυριτικού σιδήρου, η οποία και απομακρύνεται. Έτσι, παραμένει ο Cu_2S , ο οποίος περιέχει λίγο σίδηρο (σε μορφή FeS) και ονομάζεται **χαλκόλιθος**. Ο χαλκόλιθος υποβάλλεται και πάλι σε οξειδωτική τήξη, και πάρεχει σχετικά καθαρό Cu_2S , ο οποίος θερμαίνεται άλλη μια φορά σε κάμινο (μετατροπέα *Bessemer*), με ρεύμα αέρα. Κατά την τελευταία αυτή θέρμανση, ένα μέρος του Cu_2S οξειδώνεται προς οξείδιο Cu_2O , το οποίο αντιδρά με τον υπόλοιπο χαλκόλιθο, που δεν έχει οξειδωθεί, και δίνει μεταλλικό χαλκό:



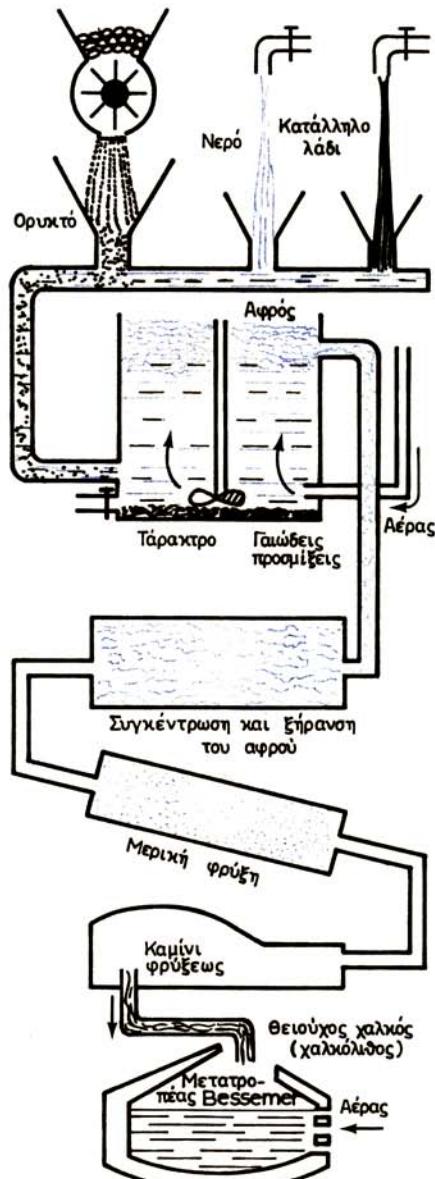
Το σχήμα 9.1 δείχνει τα διάφορα στάδια της μεταλλουργίας του χαλκού.

Η υγρά μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως σε μεταλλεύματα, που είναι πτωχά σε χαλκό.

Ο χαλκός που λαμβάνεται με την ξηρά μέθοδο περιέχει 2 - 3% περίπου ακαθαρ-

σίες, κυρίως θείο και σίδηρο. Ο παραπέρα καθαρισμός του επιτυγχάνεται κυρίως με ηλεκτρόλυση από διάλυμα θειικού χαλκού (15 - 20%, που περιέχει και H_2SO_4 5 - 10%) με κάθοδο πλάκα από καθαρό χαλκό και άνοδο τον ακάθαρτο.

Ο ηλεκτρολυτικά καθαρός χαλκός, που παίρνομε με αυτό τον τρόπο, είναι καθαρότητας 99,96 - 99,99% και χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή ηλεκτρικών αγωγών.



Σχ. 9.1.
Διάγραμμα μεταλλουργίας χαλκού.

Iδιότητες.

α) Φυσικές. Ο χαλκός είναι ερυθρό μέταλλο με ισχυρά μεταλλική λάμψη και μπορεί πολύ εύκολα να γίνει λεπτό φύλλο ή σύρμα. Έχει ειδ. βάρος 8,93, τήκεται στους 1083°C και ζέει στους 2310°C . Έχει τη μεγαλύτερη ειδική θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα μετά τον άργυρο, ενώ μικρές προσμίξεις, ιδιαίτερα του πυριτίου και αρσενικού, ελαττώνουν αισθητά την αγωγιμότητά του.

Γ' αυτό ακριβώς το λόγο, για την κατασκευή ηλεκτρικών αγωγών χρησιμοποιείται χαλκός ηλεκτρολυτικά καθαρός.

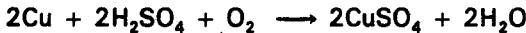
β) Χημικές. Ο χαλκός είναι σταθερός στον ξηρό αέρα, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες. Παρουσία δύναμης υγρασίας και με την επίδραση του οξυγόνου και του διοξειδίου του άνθρακα του αέρα, καλύπτεται από βασικό ανθρακικό χαλκό $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$.

Όταν θερμανθεί στον αέρα, δίνει οξείδιο του δισθενή χαλκού (CuO), ενώ, σε θερμοκρασία υψηλότερη από 1100°C υποξείδιο του χαλκού (Cu_2O).

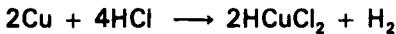
Ο χαλκός δεν ενώνεται απ' ευθείας με το υδρογόνο. Από τους υδρατμούς, προσβάλλεται μόνο σε θερμοκρασία λευκοπυρώσεως, οπότε προκαλείται ελαφριά οξείδωσή του, πιθανώς σαν αποτέλεσμα της διασπάσεως του νερού, στη θερμοκρασία αυτή, προς υδρογόνο και οξυγόνο.

Ενώνεται απ' ευθείας με τα αλογόνα, το φωσφόρο, το θείο, το αρσενικό και το πυρίτιο. Λόγω του ασθενούς ηλεκτροθετικού χαρακτήρα του, δεν αντικαθιστά το υδρογόνο των οξέων.

Το αραιό θειικό οξύ και το αραιό υδροχλωρικό δεν επιδρούν στο χαλκό. Παρουσία δύναμης αέρα, το μέταλλο διαλύεται αργά στο αραιό θειικό οξύ και σχηματίζει νερό αντί υδρογόνου:



Διαλύεται επίσης αργά στο πυκνό και θερμό υδροχλωρικό οξύ, προς οξύ του τύπου HCuCl_2 :



Το πυκνό θειικό οξύ διαλύει το χαλκό, με έκλυση διοξειδίου του θείου:



ενώ, ταυτόχρονα με το θειικό χαλκό, σχηματίζονται και μικρά ποσά θειούχου χαλκού.

Το αραιό νιτρικό οξύ διαλύει το χαλκό, με έκλυση μονοξειδίου του αζώτου:



ενώ, κατά την επίδραση πυκνού νιτρικού οξέος, σχηματίζεται διοξείδιο του αζώτου:



Παρουσία αέρα, ο χαλκός προσβάλλεται και από ασθενή οξέα, όπως π.χ. το οξικό οξύ.

Χρήσεις. Ο χαλκός είναι από τα πιο σημαντικά μέταλλα. Χάρη στην άριστη ηλεκτρική του αγωγιμότητα, την αντοχή του στον ατμοσφαιρικό αέρα και την ιδιότητά του να παρέχει μεγάλο αριθμό ανθεκτικών κραμάτων, ο χαλκός βρίσκει πολλές εφαρμογές τόσο στις ηλεκτρικές, όσο και σε κάθε είδους μεταλλικές κατασκευές.

Τα κυριότερα κράματα του χαλκού είναι:

α) Ο μπρούντζος (κρατέρωμα): Αποτελείται κυρίως από χαλκό και κασσίτερο, με μικρό ποσό ψευδαργύρου και είναι κράμα πολύ σκληρό και ανθεκτικό.

β) Ο μπρούντζος αργιλίου: Περιέχει μέχρι 10% αργίλιο και είναι χρυσοκίτρινο κράμα, πολύ ανθεκτικό στις κρούσεις και τις ατμοσφαιρικές διαβρώσεις.

γ) Ο ορείχαλκος: Είναι κράμα χαλκού και ψευδαργύρου.

δ) Το μέταλλο *Delta*: Είναι κράμα χαλκού, ψευδαργύρου (σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα από όσο στον ορείχαλκο) και σιδήρου. Είναι πολύ ανθεκτικό στη διάβρωση του θαλασσινού νερού.

ε) Το μέταλλο *Monei* (Cu - Ni - Fe), ο γερμανικός άργυρος (Cu - Zn - Fe), το μέταλλο *Muntz* (Cu - Zn), το μέταλλο *Constantan* (Cu - Ni - Mn) κ.ά.

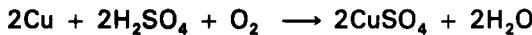
Ο χαλκός χρησιμοποιείται επίσης στην κατασκευή κραμάτων για νομίσματα (χάλκινα, νικέλινα, ασημένια, χρυσά). Τέλος, χρησιμοποιείται για την κατασκευή των αλάτων του.

9.2 Θειικός χαλκός (CuSO4).

Ο θειικός χαλκός απαντά στη φύση με τη μορφή πενταενύδρου άλατος, της χαλκάνθης (CuSO4 · 5H2O). Είναι το πιο σημαντικό από τα άλατα του χαλκού.

Παρασκευάζεται με διάλυση χαλκού σε πυκνό θειικό οξύ ή οξειδίου του χαλκού σε αραιό θειικό οξύ.

Βιομηχανικά, ο θειικός χαλκός παρασκευάζεται σε μεγάλη κλίμακα με θέρμανση χαλκού σε αραιό θειικό οξύ, παρουσία αέρα:



Από τα υδατικά του διαλύματα αποβάλλονται, κατά τη συμπύκνωση, κυανοί κρύσταλλοι του πενταενύδρου άλατος (γαλαζόπετρα CuSO4 · 5H2O). Με θέρμανση, οι κρύσταλλοι αυτοί αποβάλλουν προοδευτικά το κρυσταλλικό νερό τους. Έτσι μεταβάλλονται διαδοχικά σε τριένυδρο (CuSO4 · 3H2O), μονοένυδρο (CuSO4 · H2O) και τελικά, σε θερμοκρασία υψηλότερη από 250°C, σε άνυδρο άλας (CuSO4), που είναι άχρους κόνις. Σε πιο υψηλές θερμοκρασίες (650 - 700°C), ο θειικός χαλκός διασπάται σε οξείδιο του χαλκού (CuO), οξείδια του θείου και οξυγόνο.

Ο άνυδρος θειικός χαλκός χρησιμοποιείται για την ανίχνευση του νερού, επειδή απορροφά νερό αμέσως και μετατρέπεται στο κυανό πενταένυδρο άλας του.

Ο θειικός χαλκός χρησιμοποιείται στη βαφική ως πρόστυμμα και για την παρασκευή ανοργάνων χρωμάτων καθώς και στη διαπότιση ξυλίνων στύλων (κατά της ευρωπιάσεως). Σε μίγμα με άσβεστο (βορδιγάλλειος πολτός), ο θειικός χαλκός χρησιμοποιείται στην αμπελουργία για την καταπολέμηση του περονόσπορου. Χρησιμοποιείται επίσης στη γαλβανοπλαστική για λουτρά επιχαλκώσεως, στη βυρσοδε-

ψία, στην κτηνιατρική, στη γεωπονία (διαχάλκωση των σιτηρών για την ανάπτυξη της ικανότητας του φύτρου) κ.ά.

9.3 Άργυρος (Ag).

Προέλευση. Ο άργυρος απαντά ελεύθερος στη φύση, άλλοτε καθαρός και άλλοτε με προσμίξεις χαλκού και χρυσού (Ουράλια, Μεξικό, Χιλή, Περού, Καλιφάρνια κ.ά.).

Τα κυριότερα ορυκτά του είναι ο αργυρίτης (Ag_2S), ο πυραργυρίτης ($Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$), ο προυστίτης ($3Ag_2S \cdot As_2S_3$) και ο κεραργυρίτης ($AgCl$). Ο θειούχος άργυρος συνοδεύει πάντοτε το γαληνίτη (PbS), με τον οποίο είναι ισόμορφος. Σε πολλές περιπτώσεις συναντάμε γαληνίτες, που περιέχουν 2 - 3 kg αργύρου ανά τόννο γαληνίτη. Τα ορυκτά αυτά αποτελούν την κυριότερη πηγή εξαγωγής του αργύρου.

Οι κυριότερες χώρες παραγωγής αργύρου είναι οι Η.Π.Α., το Μεξικό, το Περού, η Νορβηγία, η Βολιβία κ.ά. Μικρά ποσά αργύρου απαντούν επίσης στους σιδηροπυρίτες και τους χαλκοπυρίτες. Τέλος, σε πολύ μικρά ποσά, ο άργυρος περιέχεται στο θαλάσσιο νερό ($10^{-5} g/l$), στο ορυκτό χλωριούχο νάτριο, σε ορισμένα είδη φυκιών και φυτών και στο βαρυτίτη της Μήλου.

Παρασκευή. Ο άργυρος εξάγεται με την ξηρά και υγρά μέθοδο καθώς και ηλεκτρολυτικά.

α) Ξηρά μέθοδος.

Είναι γνωστή και ως **μέθοδος του μολύβδου**, επειδή σαν πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται κυρίως οι γαληνίτες. Στηρίζεται στην αναγωγή των μεταλλευμάτων του μολύβδου, κατά την οποία, ο άργυρος που περιέχεται σ' αυτά, λαμβάνεται σε κράμα με το μόλυβδο. Από το κράμα αυτό, αφού το εμπλουτίσουμε σε άργυρο, εξάγεται καθαρός άργυρος με κυπέλλωση (βλ. παρακάτω).

Ο εμπλουτισμός σε άργυρο του κράματος, που παίρνομε αρχικά, γίνεται με δύο τρόπους: με τη μέθοδο *Pattinson* και με τη μέθοδο *Parkes* (ή του ψευδαργύρου).

1) **Μέθοδος Pattinson.** Είναι μια κλασματική κρυστάλλωση. Κατ' αυτήν τήκεται το αρχικό κράμα του μολύβδου-αργύρου και αφήνεται να κρυσταλλώθει αργά. Έτσι αποβάλλονται αρχικά κρύσταλλοι μολύβδου, οι οποίοι απομακρύνονται. Η κλασματική αυτή κρυστάλλωση επαναλαμβάνεται εφ' όσον οι κρύσταλλοι του μολύβδου, που αποχωρίζονται, περιέχουν άργυρο λιγότερο από 0,001%. Με αυτό τον τρόπο, το κράμα μολύβδου-αργύρου, που παραμένει, εμπλουτίζεται μέχρι 3% σε άργυρο, που είναι η μέγιστη δυνατή περιεκτικότητα. Ο μόλυβδος και ο άργυρος, σ' αυτή την αναλογία, αποτελούν ευτηκτικό κράμα. Στη συνέχεια, το κράμα υποβάλλεται σε κυπέλλωση.

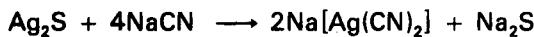
2) **Μέθοδος Parkes** (ή μέθοδος ψευδαργύρου). Είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο. Στηρίζεται στο γεγονός ότι ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος ελάχιστα αναμιγνύονται σε κατάσταση τήγματος, ενώ ο άργυρος διαλύεται περισσότερο στον ψευδάργυρο παρά στο μόλυβδο. Κατά τη μέθοδο αυτή, τήκεται ο αργυρούχος μόλυβδος και προστίθεται στο τήγμα (στους $500^{\circ}C$) περίπου 10% μεταλλικός ψευδάργυρος. Κατά την ψύξη του μίγματος, δημιουργούνται δύο στοιβάδες. Η ανώτερη και έλαφρότερη αποτελείται από το κράμα μολύβδου-ψευδαργύ-

ρου-αργύρου, που περιέχει το σύνολο σχεδόν του αργύρου του αρχικού κράματος, ενώ η κατώτερη αποτελείται από μόλυβδο με ελάχιστο άργυρο. Με απόσταξη της επάνω στοιβάδας, αποστάζει ο ψευδάργυρος και παραμένει κράμα μολύβδου και αργύρου περιεκτικότητας 10 - 12% σε άργυρο. Στη συνέχεια, το κράμα αυτό υποβάλλεται σε κυπέλλωση.

Κυπέλλωση. Είναι η αρχαιότερη μέθοδος εξαγωγής αργύρου και αναφέρεται στη Βίβλο. Κατ' αυτή, 10 έως 15 τόννοι κράματος μολύβδου εμπλουτισμένου σε άργυρο, υποβάλλονται σε οξειδωτική τήξη μέσα σε ειδικές καμίνους. Τα τοιχώματα του χώρου της καμίνου, όπου τοποθετείται το κράμα (χώρος κυπελλώσεως) αποτελούνται από πορώδες υλικό (αργιλούχος άσβεστος, τέφρα οστών κ.ά.). Η τήξη του κράματος πραγματοποιείται με εμφύσηση ρεύματος αέρα, το οποίο κατευθύνει τις φλόγες της εστίας επάνω από το τήγμα. Ο μόλυβδος οξειδώνεται προς μονοξείδιο του μολύβδου (PbO), το οποίο τήκεται και, παρασύροντας και τα τυχόν οξείδια των άλλων μετάλλων, ρέει και απομακρύνεται έξω από την κάμινο ή απορροφάται από τα τοιχώματα του χώρου κυπελλώσεως. Ο άργυρος παραμένει αμετάβλητος. Η κυπέλλωση θεωρείται ότι ολοκληρώθηκε, όταν, μετά την πλήρη απομάκρυνση του μολύβδου, εμφανίζεται στον πυθμένα του χώρου κυπελλώσεως η λαμπερή μεταλλική επιφάνεια του τηγμένου καθαρού αργύρου, που ονομάζεται **βασιλίσκος**. Το μέταλλο, που παίρνομε, έχει καθαρότητα 99,7 - 99,8% σε άργυρο και μπορεί να καθαρισθεί ακόμα πιο πολύ με κυπέλλωση σε υψηλή θερμοκρασία. Έτσι τα μέταλλα, που υπάρχουν σε μικρά ποσά (χαλκός, μόλυβδος, βισμούθιο κ.ά.), οξειδώνονται και παίρνομε άργυρο περιεκτικότητας μεγαλύτερης από 99,9%.

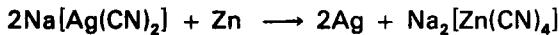
β) Υγρά μέθοδος.

Ονομάζεται και **μέθοδος των κυανιούχων** και είναι η σημαντικότερη μέθοδος εξαγωγής του αργύρου. Κατ' αυτή, τα αργυρούχα ορυκτά κονιοποιούνται και στη συνέχεια κατεργάζονται με πολύ αραιό διάλυμα (0,5%) κυανιούχου νατρίου. Έτσι, ο θειούχος ή χλωριούχος άργυρος των ορυκτών διαλύεται και μετατρέπεται σε ευδιάλυτο σύμπλοκο άλας, το αργυροκυανιούχο νάτριο:



Στο μίγμα, που παίρνομε, διαβιβάζεται αέρας για πολλές μέρες, ώστε να διαλυθεί και να μετατραπεί σε αργυροκυανιούχο άλας και ο ελεύθερος άργυρος.

Στη συνέχεια, ακολουθεί διήθηση, οπότε παίρνομε στο διήθημα το ευδιάλυτο αργυροκυανιούχο άλας, από το οποίο καταβυθίζεται ο άργυρος, με προσθήκη μεταλλικού ψευδαργύρου ή αργιλίου:



Ο άργυρος, που καταβυθίστηκε, αποχωρίζεται με διήθηση, ξηραίνεται και τήκεται παρουσία νιτρικού καλίου, ώστε να οξειδωθούν οι ακαθαρσίες από μόλυβδο ή ψευδάργυρο. Στη συνέχεια, ο άργυρος καθαρίζεται ηλεκτρολυτικά από διάλυμα νιτρικού αργύρου, που έχει οξυνισθεί με νιτρικό οξύ, με κάθοδο πλάκα από καθαρό άργυρο και άνοδο τον ακάθαρτο άργυρο.

γ) Ηλεκτρολυτικά.

Σημαντικά ποσά αργύρου λαμβάνονται από τη λάσπη, που συγκεντρώνεται στην άνοδο κατά την ηλεκτρολυτική κάθαρση του χαλκού. Η λάσπη τίκεται μέσα σε μήτρες και, στη συνέχεια, υποβάλλεται σε κατεργασία με πυκνό θειικό οξύ. Έτσι διαλύεται ο άργυρος, ενώ παραμένει αδιάλυτος ο χρυσός. Ο μεταλλικός άργυρος παραλαμβάνεται από το διάλυμα με καταβύθιση από μεταλλικό σίδηρο ή χαλκό:



Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Ο άργυρος είναι λευκό μέταλλο με ισχυρά μεταλλική λάμψη. Είναι μαλακό (σκληρότητα 2,7), τίκεται στους 960,5°C και ζέει στους 1927°C. Πολύ εύκολα μπορεί να μετατραπεί σε λεπτά ημιδιαφανή φύλλα πάχους 0,0003 mm και σε πολύ λεπτά σύρματα (1 g αργύρου μπορεί να δώσει σύρμα μήκους μεγαλύτερου από 2000 m). Είναι από όλα τα μέταλλα, ο καλύτερος αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Κατά την αναγωγή διαλυμάτων αλάτων του, από μέταλλα περισσότερο ηλεκτροθετικά, λαμβάνεται σε μορφή κρυσταλλικής κόνεως, με χρώμα καστανό ή μαύρο.

Κατά την τάξη του, ο άργυρος απορροφά σημαντικά ποσά οξυγόνου, χωρίς να αντιδρά με αυτό. Κατά την πήξη του, ξαναδίνει το οξυγόνο με ταυτόχρονη εκτίναξη μικρών σταγόνων από το τήγμα. Για το λόγο αυτό, ο άργυρος είναι ακατάλληλος για την κατασκευή χυτών αντικειμένων.

β) **Χημικές.** Ο άργυρος είναι σταθερός στον αέρα. Προσβάλλεται εύκολα από τα αλογόνα.

Δεν αντιδρά με αραιά μη οξειδωτικά οξέα, διότι, ως λιγότερο ηλεκτροθετικό από το υδρογόνο, δεν μπορεί να το αντικαταστήσει στο μόριο των οξέων.

Μαυρίζει κατά την επίδραση υδροθείου ή θειούχων αλκαλίων, λόγω σχηματισμού θειούχου αργύρου (Ag_2S). Σ' αυτό το γεγονός οφείλεται και το μαύρισμα των ασημένιων αντικειμένων με την πάροδο του χρόνου.

Τόσο το νιτρικό οξύ (αραιό και πυκνό), δύσκολα και το πυκνό θειικό οξύ, διαλύουν τον άργυρο:



Ο άργυρος είναι απρόσβλητος από την αμμωνία, τα διαλύματα, καθώς και τα τήγματα των καυστικών αλκαλίων.

Χρήσεις. Ο μεταλλικός άργυρος χρησιμοποιείται στην κατασκευή νομισμάτων, κοσμημάτων, αντικειμένων τέχνης και οικιακών σκευών. Ο άργυρος, που χρησιμοποιείται γι' αυτά, δεν είναι ποτέ καθαρός, αλλά πάντοτε σε κράμα με χαλκό, νικέλιο ή ψευδάργυρο. Έτσι, το συνηθισμένο κράμα των νομισμάτων αποτελείται από 50% Ag, 40% Cu, 5% Ni, 5% Zn, ενώ το κράμα των κοσμημάτων από 92,5% Ag και 7,5% Cu. Η προσθήκη χαλκού στον άργυρο τον καθιστά πιο σκληρό, εύτηκτο και εύχυτο. Η περιεκτικότητα σε άργυρο εκφράζεται επί τοις χιλίοις. Έτσι, τα αστ-

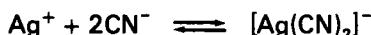
μένια νομίσματα είναι περιεκτικότητας 900 - 950%, ενώ τα ασημένια σκεύη 800% σε άργυρο.

Ο άργυρος χρησιμοποιείται επίσης στην κατασκευή καθρεφτών, στη γαλβανοπλαστική για επαργυρώσεις και στην παρασκευή ορισμένων αλάτων του, που χρησιμοποιούνται στη φωτογραφική. Τέλος, στην ιατρική, χρησιμοποιούνται διάφορα παρασκευάσματα κολλοειδούς αργύρου, με τα ονόματα *Protargol*, *Collargol*, *Argol* κ.ά., ως αντισηπτικά.

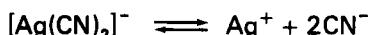
Κατασκευή καθρεφτών αργύρου. Αμμωνιακά διαλύματα νιτρικού αργύρου (AgNO_3), που περιέχουν σε διάλυση τον άργυρο με μορφή αμμωνιακών συμπλόκων ιόντων $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, μπορούν να οξειδώσουν πολλές οργανικές ενώσεις, όπως π.χ. τη γλυκόδζη, τη φρουκτόζη κ.ά. Κατά τις οξειδώσεις αυτές, ο άργυρος ανάγεται σε μεταλλικό άργυρο. Αν η αναγωγή του διαλύματος εναμμωνίου αργύρου συντελεσθεί μέσα σε γυάλινο δοχείο ή σε επαφή με γυάλινη πλάκα, ο μεταλλικός άργυρος επικάθεται σε αυτά και παίρνουμε καθρέφτη από λαμπρό μεταλλικό άργυρο.

Επαργύρωση (γαλβανοπλαστική). Η επικάλυψη μεταλλικών αντικειμένων (από χαλικό, ορείχαλκο κ.ά.) από πολύ λεπτό στρώμα αργύρου, επιτυγχάνεται σήμερα με γαλβανική επαργύρωση.

Κατά την ηλεκτρολυτική εναπόθεση μεταλλικού αργύρου από διαλύματα νιτρικού αργύρου, ο άργυρος επικάθεται σε ανώμαλη επίστρωση με χονδρούς κόκκους. Αντίθετα, αν η εναπόθεση πραγματοποιείται από διαλύματα, που περιέχουν ελάχιστη συγκέντρωση ιόντων αργύρου, τότε αυτή είναι λαμπρή και πολύ συνεκτική. Η πολύ μικρή συγκέντρωση ιόντων αργύρου μπορεί να πραγματοποιηθεί, αν κατά την επαργύρωση χρησιμοποιηθεί διάλυμα, προερχόμενο από την προσθήκη περίσσειας κυανιούχου καλίου (KCN) σε διάλυμα νιτρικού αργύρου, οπότε ο άργυρος μετατρέπεται στο σταθερό αργυροκυανιούχο σύμπλοκό του:



που διίσταται ελάχιστα σε ιόντα αργύρου και ιόντα κυανίου:



με αποτέλεσμα, η συγκέντρωση των ελευθέρων ιόντων αργύρου στο διάλυμα, να είναι πάρα πολύ μικρή.

Τα αντικείμενα, που πρόκειται να επαργυρωθούν, τοποθετούνται στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, ενώ ως άνοδος χρησιμοποιούνται πλάκες καθαρού αργύρου. Όταν διέρχεται ρεύμα μέσα από το διάλυμα, τα ιόντα του αργύρου αποφορτίζονται και επικαλύπτουν την κάθοδο, ενώ τα ιόντα του κυανίου αποφορτίζονται στην άνοδο, με την οποία αντιδρούν προς κυανιούχο άργυρο. Αυτός μετατρέπεται από την περίσσεια των ιόντων κυανίου σε αργυροκυανιούχο σύμπλοκο ιόν. Έτσι διατηρείται σταθερή και περιορισμένη η συγκέντρωση των ιόντων αργύρου, σε όλη τη διάρκεια της ηλεκτρολύσεως.

9.4 Νιτρικός άργυρος (AgNO_3).

Είναι το σπουδαιότερο από τα άλατα του αργύρου. Παρασκευάζεται κατά τη

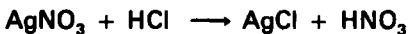
διάλυση μεταλλικού αργύρου σε αραιό νιτρικό οξύ και κρυστάλλωση του διαλύματος. Τήκεται στους 210°C . Οι κρύσταλλοι του φυλάγονται μέσα σε καστανόχρωμες ή μαύρες φιάλες, διότι, όπως όλα τα άλατα του αργύρου, προσβάλλεται και αυτός από το φως και μαυρίζει.

Μίγμα 10 μερών AgNO_3 και 1 μέρους KNO_3 , αποτελεί την «πέτρα της κολάσεως», η οποία χρησιμοποιείται στην ιατρική για καυτηριάσεις, διότι πήζει το λεύκωμα.

Τόσο ο στερεός AgNO_3 , δύσις και τα διαλύματά του, όταν έλθουν σε επαφή με το δέρμα ή με ασπρόρουχα ή με άλλες οργανικές ενώσεις, σχηματίζουν, με την επίδραση του φωτός, μαύρες κηλίδες, επειδή τα ίόντα του αργύρου ανάγονται σε μαύρο μεταλλικό δργυρό. Λόγω αυτής της ιδιότητάς του, χρησιμοποιείται στην παρασκευή μαύρης ανεξίτηλης μελάνης, που αποτελείται από διάλυμα νιτρικού αργύρου, αραβικό κόμμι και σινική μελάνη.

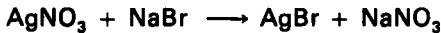
9.5 Αλογονούχες ενώσεις του αργύρου.

Χλωριούχος άργυρος (AgCl). Είναι από τα σπουδαιότερα ορυκτά του αργύρου (κεραργυρίτης). Σχηματίζεται σαν άσπρο ίζημα, κατά την προσθήκη υδροχλωρικού οξέος ή ευδιάλυτου χλωριούχου άλατος σε διάλυμα νιτρικού αργύρου:



Αν εκτεθεί σε φως, μαυρίζει. Είναι πολύ δυσδιάλυτος στο νερό, ενώ διαλύεται στην αρμωνία. Χρησιμοποιείται στη φωτογραφική.

Βρωμιούχος άργυρος (AgBr). Σχηματίζεται σαν κιτρινωπό ίζημα, κατά την επίδραση υδροβρωμικού οξέος, ή ευδιάλυτου βρωμιούχου άλατος σε διάλυμα νιτρικού αργύρου:



Χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή φωτογραφικών πλακών (φιλμς). Είναι ελάχιστα διαλυτός σε αρμωνιακά διαλύματα, ενώ διαλύεται εύκολα από διάλυμα θειοθειικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Ιωδιούχος άργυρος (AgJ). Σχηματίζεται σαν κίτρινο ίζημα, κατά την προσθήκη υδροϊωδικού οξέος, ή ευδιάλυτου ιωδιούχου άλατος σε διάλυμα νιτρικού αργύρου:



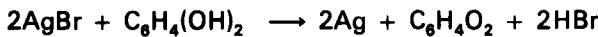
Είναι αδιάλυτος σε αρμωνιακά διαλύματα, τα οποία μεταβάλλουν το χρώμα του σε λευκό. Είναι σώμα δίμορφο και χρησιμοποιείται και αυτός στη φωτογραφική.

9.6 Φωτογραφική.

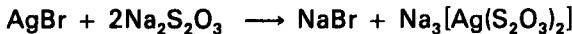
Στηρίζεται στην ευαισθησία, που παρουσιάζουν στο φως, ορισμένα μεταλλικά άλατα και ιδιαίτερα τα αλογονούχα άλατα του αργύρου.

Τα συνηθισμένα φωτογραφικά φίλμς περιέχουν αιώρημα βρωμιούχου αργύρου επάνω σε ζελατίνα. Όταν εκτεθούν στο φως, σχηματίζεται επάνω τους μία αόρατη

εικόνα, λόγω της αναγωγής των ιόντων αργύρου σε μεταλλικό άργυρο, στα σημεία, όπου έπεσε το φως. Η αδρατη αυτή εικόνα, στη συνέχεια, εμφανίζεται με εμβάπτιση του φιλμ μέσα σε αναγωγικό διάλυμα, π.χ. υδροκινόνης $[C_6H_4(OH)_2]$, το οποίο μπορεί να αναγάγει σε μεταλλικό άργυρο, μόνο τις περιοχές του βρωμιούχου αργύρου, στις οποίες έχει ήδη αρχίσει η αναγωγή, λόγω της επιδράσεως του φωτός:

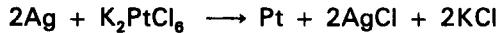
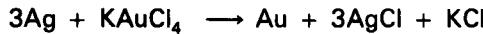


Έτσι, δημιουργείται μία αρνητική εικόνα, η οποία σταθεροποιείται στο φως με **στερέωσή** της, δηλαδή διάλυση του βρωμιούχου αργύρου, που δεν έχει αναχθεί και εξακολουθεί να είναι ευπαθής στο φως, από διάλυμα θειοθεικού νατρίου ($Na_2S_2O_3$):



Το φιλμ στη συνέχεια πλένεται καλά, ώστε να απομακρυνθεί εντελώς το θειοθεικό νάτριο και στεγνώνεται.

Η θετική εικόνα λαμβάνεται με έκθεση στο φως του αρνητικού φιλμ, αφού προηγουμένως καλυφθεί με κατάλληλο φωτογραφικό χαρτί. Το φωτογραφικό χαρτί έχει επίστρωση βρωμιούχου αργύρου (ή χλωριούχου αργύρου, που έχει ευαισθητοποιηθεί με κιτρικό άργυρο). Μετά την έκθεση στο φως, η θετική εικόνα που παίρνομε, πλένεται με διάλυμα θειοθεικού νατρίου, για να διαλυθεί ο βρωμιούχος άργυρος που δεν έχει προσβληθεί από το φως. Επειδή η εικόνα, που λαμβάνεται με αυτό τον τρόπο, έχει δυσάρεστο στην δραστηρασμένη χρώμα, εμβαπτίζεται σε διάλυμα χλωριούχου χρυσού ($AuCl_3$), ή χλωριοχρυσικού καλίου ($KAuCl_4 \cdot 2H_2O$), ή χλωριολευκοχρυσικού καλίου (K_2PtCl_6). Έτσι, η φωτογραφία αποκτά ευχάριστο καστανό ή τεφρό χρώμα, διότι ο άργυρος της εικόνας επικαλύπτεται από χρυσό ή λευκόχρυσο:



Με νέες εκπλύσεις της φωτογραφίας με διάλυμα θειοθεικού νατρίου, αποκρύνεται ο χλωριούχος άργυρος που είχε σχηματισθεί.

9.7 Χρυσός (Au).

Προέλευση. Ο χρυσός απαντά κατά κανόνα ελεύθερος στη φύση, με περιεκτικότητα σε άργυρο από 0,4 έως 35%. Ο ελεύθερος χρυσός απαντά κυρίως σε μορφή πολύ μικρών κόκκων μέσα σε χαλαζιακά πετρώματα, κατά την αποσάθρωση των οποίων μεταφέρεται από το νερό και αποτίθεται λόγω του βάρους του μέσα στην άμμο των ποταμών. Ο χρυσός απαντά επίσης σαν πρόσμιξη σε άλλα μέταλλα, όπως π.χ. το χαλκό και το μόλυβδο, λόγω της παρουσίας του στα θειούχα ορυκτά, από τα οποία εξάγονται τα μέταλλα αυτά. Έτσι, λαμβάνεται σαν παραπροϊόν, κατά την ηλεκτρολυτική κάθαρση των μετάλλων αυτών.

Απαντά επίσης, πολύ σπάνια και σε μορφή τελλουριούχων ενώσεων, διπώς ο συλβανίτης ($AuAgTe_2$). Τέλος, σημαντικές ποσότητες χρυσού μεταφέρονται μέσα από τους ποταμούς στη Θάλασσα, το νερό της οποίας περιέχει 0,01 - 0,05 mg Au ανά m^3 νερού.

Εξαγωγή. Ο χρυσός εξάγεται με τις παρακάτω μεθόδους:

α) **Με μηχανική κατεργασία.** Κατά τη μέθοδο αυτή, τα χώματα των χρυσοφόρων προσχώσεων συντρίβονται και εξακοντίζεται σε αυτά νερό, το οποίο παρασύρει τους κόκκους του χρυσού μαζί με άμμο. Διαβιβάζεται στη συνέχεια ρεύμα νερού μέσα από κατάλληλες ξύλινες σκάφες, οπότε ο χρυσός, σαν βαρύτερος, επικάθεται στον πυθμένα, ενώ η άμμος, σαν ελαφρύτερη, παρασύρεται. Ο χρυσός, στη συνέχεια, αποχωρίζεται από τις ακαθαρσίες του με αμαλγάμωση. Η μέθοδος αυτή είναι αντιοκονομική, επειδή το ρεύμα του νερού παρασύρει, μαζί με την άμμο και τους πολύ λεπτούς κόκκους του χρυσού.

β) **Με αμαλγάμωση.** Τα χρυσοφόρα πετρώματα συντρίβονται και υποβάλλονται σε κατεργασία με υδράργυρο, οπότε το μεγαλύτερο μέρος του χρυσού μετατρέπεται σε αμάλγαμα, από το οποίο απομακρύνεται ο υδράργυρος με απόσταξη και παραμένει ο μεταλλικός χρυσός. Η διεργασία της αμαλγάμώσεως επαναλαμβάνεται συνήθως για δεύτερη και τρίτη φορά, ώστε να παραληφθεί η συνολική ποσότητα του χρυσού.

γ) **Με χλωρίωση.** Εφαρμόζεται κυρίως σε μεταλλεύματα, που έχουν υποστεί φρύξη. Συνίσταται στη διαβίβαση αερίου χλωρίου, οπότε ο περιεχόμενος χρυσός μετατρέπεται σε τριχλωριούχο χρυσό ($AuCl_3$). Αυτός απομακρύνεται με διάλυσή του στο νερό και, στη συνέχεια, ανάγεται από δισθενή θειικό σίδηρο:



δ) **Με κατεργασία με κυανιούχα.** Κατά τη μέθοδο αυτή, με την οποία εξάγεται και το μεγαλύτερο ποσοστό του χρυσού, τα χρυσοφόρα ορυκτά, αφού κονιοποιηθούν καλά υποβάλλονται σε κατεργασία με αραιό διάλυμα (0,35%) κυανιούχου καλίου ή νατρίου, παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Έτσι, ο χρυσός διαλύεται και σχηματίζει κυανιούχο σύμπλοκο:



Το διάλυμα, που προκύπτει, διαβιβάζεται μέσα από ξύλινα δοχεία, που περιέχουν λεπτά ελάσματα ψευδαργύρου, οπότε καταβυθίζεται μεταλλικός χρυσός:



Ο ψευδάργυρος, που δεν αντέδρασε, διαλύεται με αραιό θειικό οξύ και απομακρύνεται. Παραμένει ο χρυσός, που πλένεται, ξηραίνεται και τήκεται, ώστε να μετατραπεί σε μεταλλικό χρυσό περιεκτικότητας 85 - 90%.

Καθαρισμός του χρυσού. Ο χρυσός που λαμβάνεται με τις παραπάνω μεθόδους, περιέχει συνήθως σημαντικά ποσά αργύρου και μικρές ποσότητες από άλλα μέταλλα. Μπορεί να καθαρισθεί πιο πολύ με ηλεκτρόλυση ή με κατεργασία με χλώριο.

Κατά την ηλεκτρολυτική μέθοδο, ο χρυσός, που πρόκειται να καθαρισθεί, αποτελεί την άνοδο, ενώ ως κάθοδος τοποθετείται πλάκα από καθαρό χρυσό. Σαν ηλεκτρολυτικό λουτρό, χρησιμοποιείται διάλυμα (2,5 έως 6%) τριχλωριούχου χρυσού και αραιού (2 έως 5%) υδροχλωρικού οξέος.

Κατά τη χλωρίωση, διαβιβάζεται χλώριο μέσα από το τήγμα του μετάλλου, που πρόκειται να καθαρισθεί. Ο περιεχόμενος άργυρος και οι άλλες μεταλλικές προσμίξεις μετατρέπονται σε χλωριούχες ενώσεις, οι οποίες ή είναι ππητικές, ή επιπλέουν στο τηγμένο μέταλλο (όπως ο χλωριούχος άργυρος) και απομακρύνονται. Ο μεταλλικός χρυσός παραμένει αμετάβλητος κατά τη χλωρίωση, διότι οι χλωριούχες ενώσεις του διασπώνται στη θερμοκρασία τήξεως του χρυσού (1100°C περίπου).

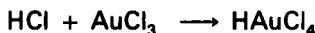
Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Ο χρυσός είναι λαμπρό κίτρινο μέταλλο. Έχει ειδ. βάρος 19,3, τήκεται στους 1063°C και ζέει στους 2160°C. Είναι τόσο πολύ ελατός και όλκιμος, που μπορεί πολύ εύκολα να μετατραπεί σε πολύ λεπτά φύλλα με πάχος μόλις 0,0001 mm, μέσα από τα οποία περνά το φως με πράσινη απόχρωση και σε πολύ λεπτά σύρματα (1 g χρυσού μπορεί να μετατραπεί σε σύρμα με μήκος μεγαλύτερο από 3000 m).

β) **Χημικές.** Ο χρυσός δεν προσβάλλεται από το οξυγόνο, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Δεν διαλύεται από τα οξέα. Μόνο το βασιλικό νερό τον διαλύει προς τριχλωριούχο χρυσό:



και, αν υπάρχει περίσσεια υδροχλωρικού οξέος, ο τριχλωριούχος χρυσός μετατρέπεται σε χλωριοχρυσικό οξύ:



Είναι απρόσβλητος από το θείο, ενώ προσβάλλεται από τα τήγματα καυστικών αλκαλίων και τηγμένων νιτρικών αλάτων. Προσβάλλεται με μεγάλη ταχύτητα από το χλώριο και το βρώμιο σε συνήθη θερμοκρασία και διαλύεται από τα διαλύματα κυανιούχων αλκαλίων παρουσία αέρα.

Ο χρυσός σχηματίζει δύο σειρές ενώσεων, του μονοσθενούς και του τρισθενούς χρυσού. Ο μονοσθενής χρυσός είναι ασταθής και συναντάται σχεδόν αποκλειστικά σε σύμπλοκες ενώσεις.

Χρήσεις. Επειδή είναι σχετικά μαλακός (σκληρότητα 2,5), χρησιμοποιείται σχεδόν πάντοτε σε μορφή κραμάτων. Καθαρός χρυσός χρησιμοποιείται για την κατασκευή φύλλων χρυσού, την παρασκευή των αλάτων του και για επιχρυσώσεις, που πραγματοποιούνται με τρόπο ανάλογο προς τις επαργυρώσεις. Η αναλογία του χρυσού μέσα στα κράματά του (κυρίως του χαλκού και του αργύρου), εκφράζεται με **καράτια**. Ο καθαρός χρυσός είναι 24 καρατίων. Τα καράτια δηλαδή αντιπροσωπεύουν τα μέρη βάρους του καθαρού χρυσού, που περιέχονται σε 24 μέρη βάρους του κράματος. Έτσι χρυσός 12, 14, 18 και 22 καρατίων περιέχει αντίστοιχα 50%, 58,3%, 75% και 90% κατά βάρος καθαρό χρυσό. Τα κράματα του χρυσού είναι

σκληρότερα από τον καθαρό χρυσό και παρουσιάζουν ποικιλία από χρώματα, ανάλογα με το άλλο μέταλλο του κράματος. Έτσι, ο άργυρος καθιστά το κίτρινο χρώμα του χρυσού ανοικτότερο, ενώ ο χαλκός περισσότερο ερυθρό. Η περιεκτικότητα σε χρυσό των κραμάτων βρίσκεται εμπειρικά με παρατήρηση της επιδράσεως, που έχει διάλυμα νιτρικού οξέος (πυκνότητας 1,36) στη γραμμή την οποία αφήνει το κράμα του χρυσού, όταν προστριβεί σε μια ορισμένη σκληρή μαύρη πέτρα που ονομάζεται λυδία λίθος.

Το μισό περίπου της παγκόσμιας παραγωγής χρυσού (περίπου 1000 τόννοι κάθε χρόνο) καταλήγει στα θησαυροφυλάκια των τραπεζών ως αντίκρυσμα των χαρτονομισμάτων που κυκλοφορούν. Η υπόλοιπη ποσότητα του χρυσού χρησιμοποιείται, κυρίως στην κοσμηματοποιία, την κατασκευή νομισμάτων, την οδοντοτεχνική και την παρασκευή των αλάτων του που χρησιμοποιούνται κυρίως στη γαλβανοπλαστική, τη φωτογραφική και το χρωματισμό του γυαλιού.

9.8 Ερωτήσεις.

- Ποια είναι τα σπουδαιότερα ορικτέα του χαλκού και του αργύρου;
- Ποιος είναι ο ρόλος του Cu στους ζώντες οργανισμούς;
- Να περιγράψετε την ξηρά μέθοδο παραγωγής του Cu.
- Δείξτε αναγράφοντας τις απαραίτητες χημικές αντιδράσεις τη συμπεριφορά του Cu στα οξέα.
- Ποια είναι τα κυριότερα κράματα του χαλκού; Ποια όλα μέταλλα εκτός από το χαλκό περιέχουν τα κράματα αυτά και ποιες είναι οι χαρακτηριστικές τους ιδιότητες;
- Πώς παρασκευάζεται ο θειικός χαλκός; Σε ποιες κρυσταλλικές μορφές (ένυδρες) υπάρχει; Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις του;
- Σε τι συνίσταται η μέθοδος Pb για την εξαγωγή του Ag; Με ποιους τρόπους γίνεται ο εμπλουτισμός του κράματος Pb - Ag κατά τη μέθοδο αυτή;
- Πώς γίνεται η διαδικασία της κυπελλώσεως; Τι είναι ο βασιλίσκος;
- Περιγράψτε χρησιμοποιώντας τις απαραίτητες χημικές αντιδράσεις την υγρά μέθοδο παραγωγής του Ag.
- Πώς παραλαμβάνεται ο Ag κατά την ηλεκτρολυτική κάθαρση του Cu;
- Γιατί ο Ag δεν είναι κατάλληλος για την κατασκευή χυτών αντικειμένων;
- Ποια είναι η συμπεριφορά του Ag στον αέρα και σε ατμόσφαιρες που περιέχουν αλογόνα και υδρόθειο;
- Ποια είναι η συμπεριφορά του αργύρου στα διαλύματα των οξέων και των βάσεων;
- Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του Ag; Από τι συνίστανται τα κράματα του Ag που χρησιμοποιούνται για κοσμήματα και νομίσματα;
- Πώς κατασκευάζονται τα κάτοπτρα του Ag; Σε ποια αρχή στηρίζεται η επαργύρωση (γαλβανοπλαστική) και ποια τεχνική ακολουθεί;
- Τι είναι η επέτρα της κολάσεως και πώς γίνεται το μαύρο ανεξίτηλο μελάνι;
- Πώς παρασκευάζονται οι αλογονούχες ενώσεις του Ag; Ποιες είναι οι χαρακτηριστικές τους ιδιότητες και ποιες οι εφαρμογές τους;
- Σε ποια αρχή στηρίζεται η φωτογραφική; Πώς λαμβάνεται η αρνητική εικόνα και πώς γίνεται η στερέωσή της; Πώς λαμβάνεται η θετική εικόνα και πώς βελτιώνεται ο χρωματισμός της;
- Με ποιες μεθόδους γίνεται η εξαγωγή του Au και πώς γίνεται ο καθαρισμός του;
- Ποια είναι η συμπεριφορά του Au στα οξέα και ιδιαίτερα στο βασιλικό νερό;
- Ποια είναι η συμπεριφορά του Au στο O₂, το S, τα αλογόνα και στα τήγματα των καυστικών αλκαλίων και των νιτρικών αλάτων;
- Ποια είναι η συμπεριφορά του Au στα διαλύματα των κυανιούχων αλάτων;
- Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του Au; Τι είναι τα «καράτια», και τι είναι η «λυδία λίθος»;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ – ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ – ΧΡΩΜΙΟ – ΜΑΓΓΑΝΙΟ

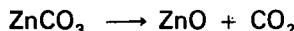
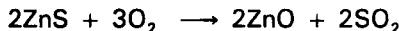
10.1 Ψευδάργυρος (Ζn).

Προέλευση. Ο ψευδάργυρος δεν απαντά ελεύθερος στη φύση. Τα κυριότερα ορυκτά του είναι ο σφαλερίτης (ZnS), που παρουσιάζεται με χρώμα ερυθρό, κίτρινο ή τεφρό λόγω προσμίξεων σιδήρου, ο σμιθσονίτης ή καλαμίνα ($ZnCO_3$), ο ζιγκίτης (ZnO), ο βιλλεμίτης (Zn_2SiO_4) κ.ά.

Τα σημαντικότερα κοιτάσματα ψευδαργύρου απαντούν στις Η.Π.Α., Βέλγιο, Σιλεσία, Καναδά, Ρωδεσία κ.ά.

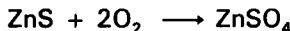
Παρασκευή. Ο ψευδάργυρος εξάγεται από τα ορυκτά του με τη μέθοδο της αποστάξεως και με την ηλεκτρολυτική μέθοδο.

α) **Μέθοδος αποστάξεως.** Κατ' αυτή, τα ορυκτά του ψευδαργύρου, κυρίως ο σφαλερίτης και σμιθσονίτης, μετά τον εμπλουτισμό τους με επίπλευση, υποβάλλονται σε φρύξη. Παράλληλα, τηρούνται οι κατάλληλες συνθήκες, ώστε να σχηματισθεί μόνο οξείδιο του ψευδαργύρου και όχι θειικός ψευδάργυρος (για την περίπτωση του σφαλερίτη):

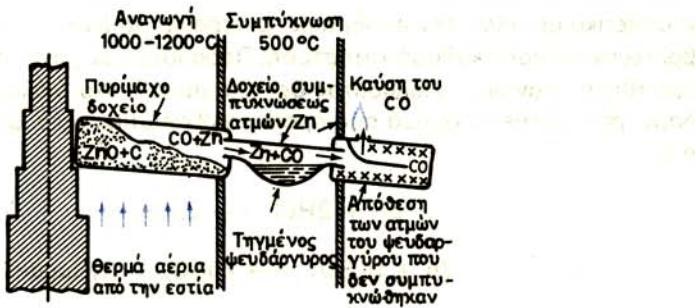


Το οξείδιο του ψευδαργύρου, που σχηματίζεται, αναμιγνύεται με άνθρακα και θερμαίνεται στους $1200^{\circ}C$ μέσα σε σωλήνες. Έτσι, το οξείδιο του ψευδαργύρου ανάγεται σε μεταλλικό ψευδάργυρο, ο οποίος αποστάζει και συμπυκνώνεται μέσα σε υποδοχείς είτε προς υγρό ψευδάργυρο, είτε προς κόνη ψευδαργύρου, ανάλογα με τη θερμοκρασία συμπυκνώσεως (σχ. 10.1α).

β) **Ηλεκτρολυτική μέθοδος.** Κατά τη μέθοδο αυτή, αν πρόκειται για σφαλερίτη, υποβάλλεται σε φρύξη υπό συνθήκες κατάλληλες, ώστε να μετατραπεί σε θειικό ψευδάργυρο στο μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό:

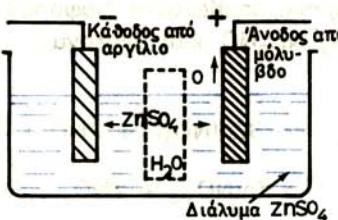


Το προϊόν της φρύξεως διαλύεται στη συνέχεια σε αραιό θειικό οξύ. Έτσι, μετατρέπεται σε θειικό άλας και το τυχόν οξείδιο του ψευδαργύρου, που σχηματίστηκε κατά τη φρύξη. Το προϊόν της διαλύσεως εξουδετερώνεται με την προσθήκη γάλακτος αισβέστου, το οποίο καταβυθίζει το σίδηρο και αργίλιο (που είναι οι κύριες προσμίξεις στο ορυκτό) σαν υδροξείδια. Στη συνέχεια, απομακρύνονται από το διά-



Σχ. 10.1α.

Τμήμα καμίνου εξαγωγής ψευδαργύρου, από οξείδιο του ψευδαργύρου με αναγωγή με άνθρακα.



Σχ. 10.1β.

Ηλεκτρολυτική εξαγωγή του ψευδαργύρου.

λυμα τα ευγενή μέταλλα (άργυρος, χρυσός) και ο χαλκός, με προσθήκη ψευδαργύρου, οπότε τα μέταλλα αυτά καθίζανουν. Η ηλεκτρόλυση του καθαρού πια διαλύματος θειικού ψευδαργύρου πραγματοποιείται με τη χρησιμοποίηση πλακών από αργύριο για κάθοδο και από μόλυβδο για άνοδο (σχ. 10.1β).

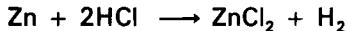
Η ηλεκτρολυτική μέθοδος χρησιμοποιείται πολύ σήμερα, διότι παρέχει ψευδάργυρο εξαιρετικής καθαρότητας (99,999%), η οποία δεν μπορεί να επιτευχθεί για άλλα μέταλλα σε βιομηχανική κλίμακα.

Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Ο ψευδάργυρος είναι λευκοκυανίζον μέταλλο με ειδ. βάρος 7,14. Τήκεται στους 419,4°C και ζέει στους 907°C. Στη συνήθη θερμοκρασία είναι σκληρός και εύθραυστος. Μεταξύ 100 - 150°C μπορεί εύκολα να σφυρηλατηθεί και να μετατραπεί σε φύλλα. Σε υψηλότερη θερμοκρασία (200 - 300°C) γίνεται πάλι σκληρός και τόσο πολύ εύθραυστος, ώστε μπορεί να κονιοποιηθεί.

β) Χημικές. Ο αέρας προσβάλλει ελάχιστα τον ψευδάργυρο επειδή σχηματίζεται αρχικά ένα προστατευτικό επίστρωμα από βασικό ανθρακικό ψευδάργυρο $[ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2]$, που παρεμποδίζει την παραπέρα προσβολή του. Ο ξηρός αέρας, όταν είναι απαλλαγμένος από διοξείδιο του άνθρακα, δεν τον προσβάλλει. Με ισχυρή θέρμανση στον αέρα, καίεται με υποπράσινη λευκή φλόγα και δίνει ένα νέφος από οξείδιο του ψευδαργύρου. Το οξείδιο του ψευδαργύρου σχηματίζεται επίσης με θέρμανση ψευδαργύρου σε ρεύμα υδρατμών. Αν και είναι πάρα πολύ ηλε-

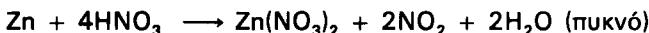
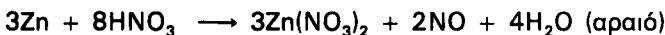
κτροθετικό μέταλλο, δεν αντιδρά με το νερό και τα διαλύματα αραιών οξέων, όταν βρίσκεται σε πολύ καθαρή κατάσταση. Παρουσία όμως ακαθαρσιών σε αυτόν ή με προσθήκη σταγόνων διαλύματος θειικού χαλκού στο διάλυμα του οξέος, ο ψευδάργυρος διαλύεται ζωηρά από αραιά μη οξειδωτικά οξέα, με έκλυση υδρογόνου, π.χ.:



Από το πυκνό θειικό οξύ διαλύεται με έκλυση διοξειδίου του θείου:



Τόσο το αραιό δσο και το πυκνό νιτρικό οξύ διαλύουν τον ψευδάργυρο προς νιτρικό ψευδάργυρο. Ταυτόχρονα, λαμβάνονται διάφορα προϊόντα αναγωγής του νιτρικού οξέος (N_2O , NO , NO_2 , NH_3NO_3 κ.ά), ανάλογα με την περιεκτικότητά του και τις συνθήκες, π.χ.:



Ο ψευδάργυρος διαλύεται σε θερμά διαλύματα καυστικών αλκαλίων και δίνει ψευδαργυρικά άλατα με έκλυση υδρογόνου:



Εν θερμώ ενώνεται απ' ευθείας με το χλώριο προς χλωριούχο ψευδάργυρο και με το θείο προς θειούχο ψευδάργυρο. Δεν ενώνεται απ' ευθείας με το υδρογόνο, τον άνθρακα και το άζωτο.

Χρήσεις. Η πιο σημαντική χρήση του ψευδαργύρου είναι η επιψευδαργύρωση σιδηρών φύλλων **(γαλβανισμένες λαμπρίνες)**. Αυτή πραγματοποιείται με βύθιση των φύλλων ή συρμάτων από σίδηρο μέσα σε τηγμένο ψευδάργυρο ή ηλεκτρολυτικά. Κατά την ηλεκτρόλυση, ο ψευδάργυρος τοποθετείται στην άνοδο, ο σίδηρος που πρόκειται να γαλβανιστεί στην κάθοδο, το δε ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι διάλυμα θειικού ψευδαργύρου. Ο γαλβανισμός του σιδήρου αποβλέπει στο να τον προφυλάξει από τη σκουριά, διότι, όπως αναφέρθηκε, ο ψευδάργυρος είναι σταθερός απέναντι στις ατμοσφαιρικές επιδράσεις.

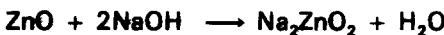
Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται και στη μεταλλουργία του αργύρου (για την παραλαβή του από το κράμα $\text{Pb} - \text{Ag}$) και του χρυσού (για την ανάκτησή του από το σύμπλοκό του με κυανιούχα). Επίσης, στην κατασκευή ηλεκτρικών στοιχείων, στην καθοδική προστασία μεταλλικών κατασκευών και στην κατασκευή διαφόρων κραμάτων του, όπως ο ορείχαλκος ($\text{Zn} - \text{Cu}$), ο γερμανικός άργυρος ($\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Ni}$) κ.ά. Σημαντικές ποσότητες, τέλος, ψευδαργύρου μετατρέπονται στο οξειδίο του, που χρησιμοποιείται πολύ σαν λευκό χρώμα.

10.2 Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO).

Απαντά στη φύση ως το ορυκτό ζιγκίτης. Παρασκευάζεται βιομηχανικά σε μεγάλες ποσότητες, από ισχυρή θέρμανση του ψευδαργύρου στον αέρα. Μπορεί επίσης να παρασκευασθεί με τις γενικές μεθόδους παρασκευής των μεταλλικών οξειδίων (πύρωση ανθρακικών, νιτρικών, θειούχων, υδροξειδίων κ.ά.)

Είναι άσπρη άμορφη κόνις που μετατρέπεται σε κίτρινη, όταν θερμανθεί, αλλά γίνεται πάλι άσπρη κατά την ψύξη.

Είναι επαμφοτερίζον οξείδιο και, κατά συνέπεια, αντιδρά και με τα οξέα προς άλατα ψευδαργύρου και με καυστικά αλκάλια προς ψευδαργυρικά άλατα:

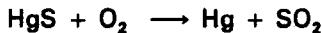


Χρησιμοποιείται πολύ σαν λευκό χρώμα, σε αντικατάσταση του λευκού του μολύβδου, από το οποίο πλεονεκτεί κατά το ότι δεν μαυρίζει στην ατμόσφαιρα και δεν είναι δηλητηριώδες. Χρησιμοποιείται επίσης σαν επιβαρυντικό της μάζας πολλών πλαστικών και στην ιατρική για την κατασκευή επιδέσμων (elastoplaste).

10.3 Υδράργυρος (Hg).

Προέλευση. Ο υδράργυρος απαντά ελεύθερος στη φύση σε μικρά ποσά, συνήθως σε μορφή σταγόνων μέσα σε ορυκτά, καθώς και σε μορφή αμαλγαμάτων. Το κυριότερο από τα ορυκτά του, από το οποίο και εξάγεται αποκλειστικά, είναι το κιννάβαρι (HgS) που απαντά στην Ισπανία, Ιταλία, Καλιφόρνια, Μεξικό, Περού, Κίνα, Ιαπωνία. Σε μικρά ποσά, απαντούν επίσης και αλογονούχες ενώσεις του υφιδραργύρου (Hg_2Cl_2 , Hg_2J_2).

Παρασκευή. Για την εξαγωγή του υδραργύρου, το κιννάβαρι υποβάλλεται σε φρύξη με συνεχή διαβίβαση αέρα, οπότε δίνει υδράργυρο και διοξείδιο του θείου:



Παλαιότερα, η αναγωγή του υδραργύρου από το κιννάβαρι γινόταν με θέρμανσή του, παρουσία μεταλλικού σιδήρου ή οξειδίου του ασβεστίου.

Σήμερα, για την αναγωγή του υδραργύρου θέρμανεται λεπτά κονιοποιημένο μίγμα από κιννάβαρι και άνθρακα μέσα σε φρεατοκαμίνους, από τη βάση των οποίων διαβιβάζεται αέρας. Οι ατμοί του παραγόμενου υδραργύρου διαβιβάζονται μέσα σε νερό, οπότε συμπυκνώνονται.

Στη συνέχεια, ο υδράργυρος καθαρίζεται με απόσταξη μέσα σε δοχεία από σίδηρο και με την προσθήκη λίγης κιμωλίας ή σιδήρου, για τη διάσπαση των ενώσεων του υδραργύρου, που τυχόν υπάρχουν. Τελικά διηθείται μέσα από δέρμα.

Στο εργαστήριο, μπορεί να καθαρισθεί από τις μεταλλικές προσμίξεις του (Pb , Bi , Zn , Cu κ.ά.), με διαβίβασή του κατά σταγόνες μέσα από σωλήνα που περιέχει αραιό νιτρικό οξύ (5%). Στο οξύ διαλύονται οι παραπάνω προσμίξεις, όχι δημαρχίας και ο υδράργυρος. Η πιο αποτελεσματική πάντως μέθοδος καθορισμού του υδραργύρου είναι η απόσταξή του σε κενό.

Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Ο υδράργυρος είναι αργυρόχρουν μέταλλο, υγρό σε συνήθη θερμοκρασία. Έχει ειδ. βάρος 13,59 και είναι το βαρύτερο γνωστό υγρό σε συνήθη θερμοκρασία. Έχει σημείο τήξεως $-38,85^{\circ}\text{C}$ και σημείο ζέσεως $357,25^{\circ}\text{C}$. Οι ατμοί του είναι μονατομικοί και δηλητηριώδεις.

β) Χημικές. Στον αέρα, ο υδράργυρος παραμένει αναλλοίωτος. Όταν όμως θερμανθεί κοντά στο σημείο ζέσεώς του, δίνει ερυθρό οξείδιο του υδραργύρου (HgO), το οποίο, με παραπέρα θέρμανση, διασπάται προς μεταλλικό υδράργυρο. Από το όζον προσβάλλεται μόνο επιφανειακά σε συνήθη θερμοκρασία.

Είναι απρόσβλητος από τα αραιά μη οξειδωτικά οξέα και τα διαλύματα καυστικών αλκαλίων, ενώ διαλύεται εύκολα στο θερμό και πυκνό θειικό οξύ:



Διαλύεται στο αραιό νιτρικό οξύ προς νιτρικό υφυδράργυρο $[\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2]$, στο πυκνό νιτρικό οξύ προς νιτρικό υδράργυρο $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ και πολύ εύκολα στο βασιλικό νερό προς διχλωριούχο υδράργυρο (HgCl_2).

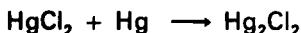
Αντιδρά εύκολα με τα αλογόνα και το θείο. Επίσης, πάρα πολλά μέταλλα διαλύονται στον υδράργυρο και σχηματίζουν αμαλγάματα, που πολλές φορές είναι ενώσεις του υδραργύρου και του διαλυμένου μετάλλου (**διμεταλλικές ενώσεις**). Ορισμένα αμαλγάματα είναι υγρά, ενώ άλλα είναι στερεά και σκληρά. Ο σίδηρος δεν σχηματίζει απ' ευθείας αμάλγαμα με τον υδράργυρο, γι' αυτό και ο υδράργυρος φυλάγεται μέσα σε δοχεία από σίδηρο. Το αμάλγαμα σιδήρου παρασκευάζεται κατά την κατεργασία μεταλλικού σιδήρου με χλωριούχο υδράργυρο.

Χρήσεις. Ο υδράργυρος χρησιμοποιείται στην εξαγωγή του αργύρου και του χρυσού (με τη μέθοδο της αμαλγαμώσεως). Χρησιμοποιείται στην κατασκευή οργάνων και συσκευών, στις οποίες απαιτείται υγρό με μεγάλη πυκνότητα, καλή θερμική αγωγιμότητα και χαμηλή τάση ατμών (βαρόμετρα, θερμόμετρα, αντλίες κενού κλπ.), καθώς και στην κατασκευή ηλεκτρικών λυχνιών (φωτός πλουσίου σε υπεριώδεις ακτίνες). Επίσης χρησιμοποιείται για την παρασκευή αμαλγαμάτων διαφόρων μετάλλων και κροτικού υδραργύρου $[\text{Hg}(\text{ONC})_2]$ (για την κατασκευή καψулλών). Ο υδράργυρος χρησιμοποιείται και για την παρασκευή διαφόρων άλλων ενώσεων του, μερικές από τις οποίες χρησιμοποιούνται στην ιατρική (π.χ. HgO , Hg_2Cl_2 , HgCl_2). Τέλος, από υδράργυρο παρασκευάζεται καθαρό κιννάβαρι για χρώματα.

10.4 Χλωριούχες ενώσεις του υδραργύρου.

Ο υδράργυρος σχηματίζει δύο σειρές ενώσεων, μία ως μονοσθενής (υφυδράργυρος) και μία ως δισθενής. Από αυτές, κυριότερες είναι οι χλωριούχες (Hg_2Cl_2 και HgCl_2).

Χλωριούχος υφυδράργυρος ή καλομέλας (Hg_2Cl_2). Απαντά σε μικρά ποσά στη φύση. Παρασκευάζεται με θέρμανση διχλωριούχου υδραργύρου και μεταλλικού υδραργύρου, σε δοχεία από σίδηρο:



Επίσης με απόσταξη μίγματος θειικού υδραργύρου, μεταλλικού υδραργύρου και χλωριούχου νατρίου:



καθώς και με επίδραση χλωρίου σε περίσσεια υδραργύρου ή επίδραση υδροχλωρικού οξέος, είτε διαλυμάτων χλωριούχων αλάτων, σε διαλύματα αλάτων του υδραργύρου.

Είναι λευκή κρυσταλλική κόνις, σχεδόν αδιάλυτη στο νερό και τα περισσότερα οξέα. Διαλύεται στο πυκνό νιτρικό οξύ και στο βασιλικό νερό.

Χρησιμοποιείται στην κατασκευή ηλεκτροδίων σταθερής διαφοράς δυναμικού (ηλεκτρόδια αναφοράς).

Διχλωριούχος υδράργυρος (HgCl_2). Ονομάζεται και άχνη του υδραργύρου (Sublimé corrosif). Παρασκευάζεται με απ' ευθείας ένωση του μεταλλικού υδραργύρου με περίσσεια χλωρίου, ή με διάλυση του μεταλλικού υδραργύρου στο βασιλικό νερό. Στη βιομηχανία, παρασκευάζεται κυρίως με διάλυση υδραργύρου σε θερμό πυκνό θειικό οξύ και θέρμανση του σχηματίζομενου θειικού υδραργύρου με χλωριούχο νάτριο. Έτσι, ο χλωριούχος υδράργυρος εξαχνώνεται:



Είναι λευκό κρυσταλλικό στερεό, που εξαχνώνεται εύκολα. Έχει ειδ. βάρος 5,41, τήκεται στους 277°C και ζέει στους 303°C. Είναι ευδιάλυτος στο νερό και την αλκοόλη. Ανάγεται από το διοξείδιο του θείου καθώς και από το διχλωριούχο κασσίτερο, προς χλωριούχο υφιδράργυρο. Είναι ισχυρό δηλητήριο. Η θανατηφόρος δόση του είναι 0,2g και σαν αντίδοτο χρησιμοποιείται το ασπράδι των αυγών, μαζί με κάποιο εμετικό. Αραιά διαλύματα του, χρησιμοποιούνται ως απολυμαντικά.

10.5 Χρώμιο (Cr).

Προέλευση. Το χρώμιο δεν απαντά ελεύθερο στη φύση. Το κυριότερο από τα ορυκτά του είναι ο χρωμίτης ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ή FeCr_2O_4), που απαντά στη Ρωσία, N. Αφρική, Τουρκία, Νορβηγία κ.ά. Στην Ελλάδα χρωμίτης απαντά στην Εύβοια, Θεσσαλία και Χαλκιδική. Σπανιότερα ορυκτά χρωμίου είναι η ώχρα του χρωμίου (Cr_2O_3) και ο κροκούτης (PbCrO_4).

Παρασκευή. Για την εξαγωγή του χρωμίου, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη κυρίως ο χρωμίτης. Από το χρωμίτη, ύστερα από κατεργασία με καυστικά ή ανθρακικά αλκάλια παρουσία οξυγόνου και στη συνέχεια με οξύ, παραλαμβάνεται διχρωμικό άλας. Αυτό ανάγεται από άνθρακα προς οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3).

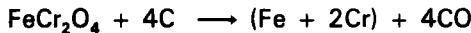
Το οξείδιο αυτό ανάγεται από το αργίλιο, κατά την αργιλοθερμική μέθοδο και δίνει καθαρό χρώμιο:



Η αναγωγή του οξειδίου από άνθρακα δεν χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα,

διότι σχηματίζεται καρβίδιο του χρωμίου (Cr_3C_2). Στις περιπτώσεις όμως που χρησιμοποιείται, μετά την αναγωγή, ακολουθεί σύντηξη του καρβίδιου με το οξείδιο του χρωμίου, οπότε απομακρύνεται ο άνθρακας, με μορφή μονοξειδίου του άνθρακα.

Κράμα σιδήρου και χρωμίου, γνωστό με το όνομα σιδηροχρώμιο, παρασκευάζεται σε μεγάλη κλίμακα, με αναγωγή του χρωμίτη από άνθρακα, σε ηλεκτρική κάμινο:



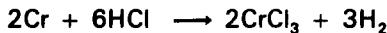
Το κράμα περιέχει μεγάλες ποσότητες από άνθρακα, ενωμένο σε μορφή καρβίδιων. Αν το κράμα τακεί και πάλι, απομακρύνεται το μεγαλύτερο ποσό του άνθρακα. Από το σιδηροχρώμιο παρασκευάζονται, με προσθήκη καθαρού σιδήρου, οι χρωμοχάλυβες.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Το χρώμι ρόλευκο, βαρύ μέταλλο (ειδ. βάρους 7,14) με υψηλό σημείο τήξεως (1800°C). Είναι πολύ σκληρό, ιδιαίτερα σε κράμα με άνθρακα (σκληρότητα 9 στην κλίμακα του Mohs).

β) **Χημικές.** Το χρώμιο είναι απρόσβλητο από τον ατμοσφαιρικό αέρα, το νερό και τα περισσότερα διαβρωτικά μέσα.

Αντιδρά με πολύ μικρή ταχύτητα με το αραιό θειικό και το υδροχλωρικό οξύ και δίνει άλατα του τρισθενούς χρωμίου με έκλυση υδρογόνου:



Αν η παραπάνω αντίδραση γίνει με εξαιρετικά καθαρό χρώμιο και απουσία αέρα, λαμβάνονται άλατα του δισθενούς χρωμίου.

Με πυκνό θειικό οξύ, δίνει θειικό τρισθενές χρώμιο [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$] με έκλυση διοξειδίου του θείου. Αντίθετα δεν προσβάλλεται ούτε από το νιτρικό οξύ ούτε από το βασιλικό νερό, διότι μεταπίπτει σε παθητική κατάσταση. Η παθητική κατάσταση του χρωμίου οφείλεται στο σχηματισμό λεπτού προστατευτικού στρώματος από οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3), το οποίο εμποδίζει την παραπέρα προσβολή του μετάλλου.

Χρήσεις. Το χρώμιο χρησιμοποιείται κυρίως στην παρασκευή ανοξειδώτων χαλύβων (χρωμοχάλυβες) και για την επιχρωμίωση μετάλλων, λόγω της μεγάλης του αντοχής στις ατμοσφαιρικές επιδράσεις και της ικανότητάς του να αποτίθεται στα μέταλλα σε πολύ λεπτά λαμπερά στρώματα (πάχους 0,005 mm). Η επιχρωμίωση γίνεται ηλεκτρολυτικά από διαλύματα τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου.

Τα άλατα του τρισθενούς χρωμίου χρησιμοποιούνται στη βυρσοδεψία και την τυποβαφική (ως προστύμματα), ενώ τα χρωμικά και διχρωμικά άλατα χρησιμοποιούνται σαν οξειδωτικά μέσα.

10.6 Ενώσεις χρωμίου.

Το χρώμιο σχηματίζει τρεις σειρές ενώσεων ως δισθενές, τρισθενές και εξα-

σθενές. Οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου δίνουν σε διάλυμα το κυανό ίον του Cr^{++} , το οποίο είναι ασταθές και οξειδώνεται εύκολα, ακόμα και από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, προς το πράσινο ίον του τρισθενούς χρωμίου (Cr^{+++}). Κατά συνέπεια, οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου είναι αναγωγικά μέσα. Παρασκευάζονται είτε με διάλυση εξαιρετικά καθαρού χρωμίου σε αραιά, μη οξειδωτικά οξέα, απουσία αέρα, είτε με αναγωγή χρωμικών ή διχρωμικών αλάτων από ψευδάργυρο και υδροχλωρικό οξύ, σε ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα.

Οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου είναι οι σταθερές ενώσεις του μετάλλου αυτού. Στην κρυσταλλική κατάσταση, τα άλατα του τρισθενούς χρωμίου εμφανίζονται σε δύο μορφές, ως ιώδεις και ως πράσινοι ένυδροι κρύσταλλοι.

Στις ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου ενίκουν το εξείδιο του εξασθενούς χρωμίου (CrO_3), που είναι ο ανιδρίτης του χρωμικού οξέος (H_2CrO_4), τα χρωμικά άλατα (π.χ. NaCrO_4) και τα διχρωμικά άλατα (π.χ. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Τόσο το οξείδιο, όσο και τα άλατα του εξασθενούς χρωμίου, είναι κυρίως οξειδωτικά ~~και~~ υδροχρωμοποιούνται πάρα πολύ.

10.7 Μαγγάνιο (Mn).

Προσέλευση. Το μαγγάνιο δεν απαντά ελεύθερο στη φύση. Τα κυριότερα από τα ορυκτά του είναι ο πυρολουσίτης (MnO_2), ο βρασούντης (Mn_2O_3), ο μαγγανίτης ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ο αουσμανίτης (Mn_3O_4), ο ροδοχρόιτης (MnCO_3), ο ροδονίτης (MnSiO_3) κ.ά. Ο πυρολουσίτης περιέχει πάντα προσμίξεις σιδήρου και βρίσκεται στη Ρωσία, Ινδία, Βρετανία, Χιλή κ.α.

Παρασκευή. Το μαγγάνιο παρασκευάζεται με την αργιλιοθερμική μέθοδο, από τον πυρολουσίτη. Επειδή, όμως, κατά την εν θερμών αναγωγή του πυρολουσίτη από το αργίλιο, προκαλείται έκρηκη, πυρώνεται στην αρχή ο πυρολουσίτης στους 900°C προς επιτεταρτοξείδιο, το οποίο, στη συνέχεια, ανάγεται αργιλιοθερμικά:



Το μεγαλύτερο όμως ποσοστό της παιγκόσμιας παραγωγής του μαγγανίου, παρασκευάζεται σε μορφή κράματος με σίδηρο, το σιδηρομαγγάνιο. Αυτό λαμβάνεται από την αναγωγή μικτών μεταλλευμάτων σιδήρου και μαγγανίου μέσα σε υψηλαμίνους, με τρόπο ανάλογο προς τη μεταλλαγρία του οιδήρου. Στο μετάλλευμα, δηλαδή, γίνεται προσθήκη κωκ και συλλιπισθέματων (CaCO_3) και διαβιθάζεται θερμός αέρας. Ο άνθρακας καίεται προς το διοξείδιο, που ανάγεται από την περίσσεια του άνθρακα προς μονοξείδιο του άνθρακα. Αυτό ανάγει τα οξείδια και του σιδήρου και του μαγγανίου:



Η παραπάνω μέθοδος γίνεται και σε ηλεκτρικές καμίνους.

Τέλος, πολύ καθαρό μαγγάνιο μπορεί να παρασκευασθεί με ηλεκτρόλυση ψυχρού πυκνού διαλύματος διχλωριούχου μαγγανίου ($MnCl_2$), που περιέχει χλωριούχο αιμώνιο και υδροχλωρικό οξύ.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Το μαγγάνιο είναι τεφρό, μαλακό μέταλλο, που μοιάζει με το σίδηρο. Έχει ειδ. βάρος 7,4, σημείο τήξεως $1242^{\circ}C$ και ζέσεως $2027^{\circ}C$. Το μέταλλο, που παραλαμβάνεται με βιομηχανικές μεθόδους, είναι εύθραυστο και σκληρό (χαράζει το γυαλί) λόγω προσμίξεων (κυρίως άνθρακα).

β) **Χημικές.** Το μαγγάνιο, σε κανονικές συνθήκες, δεν οξειδώνεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Όταν όμως θερμανθεί στον αέρα, καίεται προς επιτεταρτοξείδιο του μαγγανίου (Mn_3O_4). Η φλόγα που παράγεται, είναι καστανόχρους. Σε υψηλή θερμοκρασία, ενώνεται απ' ευθείας με το βόριο, τον άνθρακα, το άζωτο, το θείο, το χλώριο και άλλα στοιχεία.

Το νερό και η υγρασία δεν έχουν καμιά επίδραση στο μαγγάνιο, όταν είναι εντελώς καθαρό. Παρουσία όμως προσμίξεων, προσβάλλεται τόσο από το νερό, όσο και από την υγρασία της ατμόσφαιρας. Με υπέρθερμους υδρατμούς, δίνει επιτεταρτοξείδιο του μαγγανίου (Mn_3O_4). Διαλύεται στα αραιά μη οξειδωτικά οξέα και δίνει άλατα του δισθενούς μαγγανίου με έκλυση υδρογόνου:



Με τα τήγματα των νιτρικών και χλωρικών αλάτων του καλίου, δίνει μαγγανικά (K_2MnO_4) και υπερμαγγανικά άλατα ($KMnO_4$).

Χρήσεις. Το μαγγάνιο χρησιμοποιείται με τη μορφή των κραμάτων του, ιδιαίτερα του σιδηρομαγγανίου και του πυριτομαγγανίου, ως μέσο απομακρύνσεως του οξυγόνου και του θείου από το χάλυβα, κατά την παρασκευή του:



Το σιδηρομαγγάνιο χρησιμοποιείται κυρίως στην παρασκευή μαγγανιοχαλύβων (περιεκτικότητας 12 - 15% σε Mn) και κραμάτων μεγάλης αντοχής στις κρούσεις και τις τριβές, που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή σιδηροτροχιών και ειδικών μηχανημάτων. Άλλα κράματα του μαγγανίου είναι ο μπρούντζος του μαγγανίου (95% Cu και 5% Mn), που χρησιμοποιείται στη ναυπηγική για την κατασκευή ελίκων και άλλων τμημάτων των πλοίων, επειδή είναι απρόσβλητος από το θαλάσσιο νερό, και το κράμα χαλκού - μαγγανίου - νικελίου (Maganin), που χρησιμοποιείται στην ηλεκτροτεχνία, λόγω της σταθερότητας της ηλεκτρικής αντιστάσεώς του, απέναντι στις μεταβολές της θερμοκρασίας.

Το μαγγάνιο χρησιμεύει στην παρασκευή των αλάτων του και κυρίως των υπερμαγγανικών, που χρησιμοποιούνται πολύ ως οξειδωτικά.

10.8 Ενώσεις του μαγγανίου.

Το μαγγάνιο σχηματίζει σειρές ενώσεων, ως δισθενές, τρισθενές, τετρασθενές,

εξασθενές και επτασθενές. Περισσότερο σταθερές είναι οι ενώσεις του δισθενούς μαγγανίου. Σχηματίζει πέντε οξείδια: μονοξείδιο (MnO), επιτεταρτοξείδιο (Mn_3O_4), τριοξείδιο (Mn_2O_3), διοξείδιο (MnO_2) και επτοξείδιο (Mn_2O_7).

Από αυτά, το μονοξείδιο ή οξείδιο του δισθενούς μαγγανίου (MnO) είναι βασικό με ελαφρά επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα, το δε τριοξείδιο ή οξείδιο του τρισθενούς μαγγανίου (Mn_2O_3) είναι επαμφοτερίζον. Το επτοξείδιο ή οξείδιο του επτασθενούς μαγγανίου (Mn_2O_7) είναι δίξινο, ανυδρίτης του υπερμαγγανικού οξέος ($HMnO_4$). Οξείδιο του εξασθενούς μαγγανίου (MnO_3) δεν είναι γνωστό. Το εξασθενές μαγγάνιο υπάρχει μόνο στα μαγγανικά άλατα (π.χ. K_2MnO_4), που είναι σώματα οξειδωτικά.

Οι πιο σημαντικές από τις ενώσεις του μαγγανίου είναι τα υπερμαγγανικά άλατα (π.χ. $KMnO_4$), σώματα ισχυρά οξειδωτικά, που χρησιμοποιούνται πολύ στην Αναλυτική Χημεία, τα Χημικά εργαστήρια και την ιατρική.

10.9 Ερωτήσεις.

- Ποια είναι τα κυριότερα ορυκτά του Zn και του Mn ; Τι είναι το κιννάβαρι κι ο χρωμίτης;
- Ποιες μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή του Zn ; Ποια απ' αυτές χρησιμοποιείται περισσότερο και γιατί;
- Ποια είναι η συμπεριφορά του Zn στον αέρα, το χλώριο, το υδρογόνο και το άζωτο; Γιατί γίνεται επιφευδργύρωση των σιδηρών φύλλων;
- Ποια είναι η συμπεριφορά του Zn στα διαλύματα των οξέων και των καυστικών αλκαλίων; Να αναγράψετε τις σχετικές χημικές αντιδράσεις.
- Δείξτε χρησιμοποιώντας δύο χημικές αντιδράσεις τον επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα του ZnO .
- Πώς γίνεται η εξαγωγή και ο καθαρισμός του Hg ; Περιγράψε χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες χημικές αντιδράσεις τη συμπεριφορά του Hg στα οξέα.
- Τι είναι τα αμαλγάματα; Πώς παρασκευάζεται το αμάλγαμα του σιδήρου;
- Πώς παρασκευάζονται οι χλωριούχες ενώσεις του Hg και ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές τους;
- Από ποια ορυκτά και με ποιο τρόπο εξάγεται το χρώμιο; Τι είναι το σιδηροχρώμιο και πώς παρασκευάζεται;
- Ποια είναι η συμπεριφορά του χρωμίου στα οξέα;
- Ποιες σειρές ενώσεων σχηματίζουν το Cr και το Mn ; Ποιες από τις ενώσεις αυτές του Cr και του Mn έχουν εντονότερο οξειδωτικό χαρακτήρα και γιατί;
- Πώς εξάγεται το Mn και πώς μπορούμε να το πάρομε σε πολύ καθαρή μορφή; Τι είναι το σιδηρομαγγάνιο και πώς παρασκευάζεται;
- Με ποια αμέταλλα στοιχεία αντιδρά το Mn και σε ποιες συνθήκες;
- Πώς συμπεριφέρεται το Mn στον ατμοσφαιρικό αέρα και πώς στα οξέα;
- Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του Cr και του Mn ;
- Πότε εμφανίζεται η παθητική κατάσταση του Cr και πού οφείλεται;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

ΣΙΔΗΡΟΣ – ΚΟΒΑΛΤΙΟ – ΝΙΚΕΛΙΟ – ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΣ

11.1 Σίδηρος (Fe).

Προέλευση. Ο σίδηρος απαντά σπάνια ελεύθερος στους μετεωρίτες (κυρίως στη Γροιλανδία), ενώ είναι πολύ διαδεδομένος σε μορφή διαφόρων ορυκτών. Μεταξύ των μετάλλων, είναι το περισσότερο διαδεδομένο μετά το αργίλιο και αποτελεί το 5,46% του στερεού φλοιού της γης. *

Τα κυριότερα ορυκτά του σιδήρου είναι ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), ο λειμωνάτης ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$), ο σιδηρίτης ($FeCO_3$), ο σιδηροπυρίτης (FeS_2), ο χαλκοπυρίτης ($FeCuS_2$) κ.ά.

Ο σίδηρος απαντά με μορφή ευδιαλύτων αλάτων του σε πολλές ιαματικές πηγές και σε άλλα φυσικά νερά.

Από βιολογική άποψη, ο σίδηρος ανήκει στα απαραίτητα για τη ζωή στοιχεία. Αποτελεί συστατικό της χρωστικής του αίματος (αιμογλοβίνης) και η έλλειψη σιδήρου στον οργανισμό, έχει σαν συνέπεια την εμφάνιση αναιμίας.

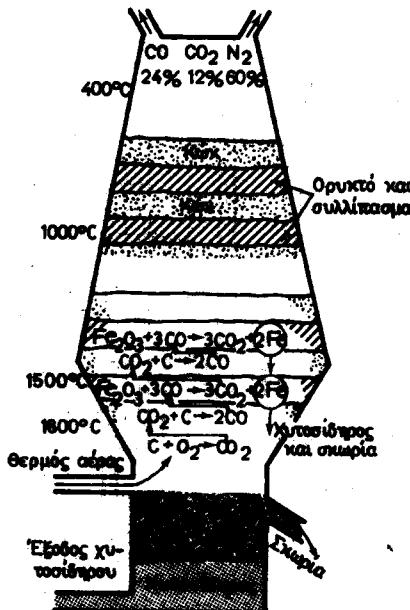
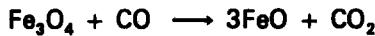
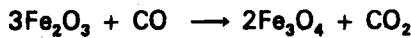
Παρασκευή. Ως πρώτη ύλη για την παρασκευή του σιδήρου, χρησιμοποιούνται αποκλειστικά τα οξειδία του. Ορυκτά σιδήρου, τα οποία περιέχουν σημαντικές ποσότητες θείου, φωσφόρου ή αρσενικού, είναι ακατάλληλα για την παρασκευή του σιδήρου. Η μεταλλουργία του σιδήρου στηρίζεται στην αναγωγή των οξειδίων του από μονοξείδιο τούν άνθρακα, μέσα σε ειδικές καμίνους, τις υψικαμίνους (σχ. 11.1a). Αυτές έχουν ύψος 25 περίπου μέτρα, γεμίζονται από το επάνω μέρος τους με διαδοχικά στρώματα μεταλλεύματος, σε μίγμα με κατάλληλα συλλιπάσματα (ασβεστόλιθοι - $CaCO_3$) και μεταλλουργικό κωκ. Από το κάτω μέρος της υψικαμίνου διαβιβάζεται θερμός αέρας, με τον οποίο καίεται ο άνθρακας προς διοξείδιο του άνθρακα. Έτσι, ανεβαίνει η θερμοκρασία. Καθώς καίεται ο άνθρακας, κατέρχεται αργά το περιεχόμενο της υψικαμίνου, το οποίο και συμπληρώνεται με προσθήκη νέου μεταλλεύματος και κωκ, ώστε η υψικάμινος να λειτουργεί συνέχεια.

Οι αντιδράσεις, που γίνονται μέσα στην υψικάμινο, είναι οι παρακάτω:

Το διοξείδιο του άνθρακα, που σχηματίζεται κατά την καύση του άνθρακα από τον εισαγόμενο αέρα, ανάγεται προς μονοξείδιο από τους διάπυρους άνθρακες:



Καθώς αυτό ανεβαίνει προς τα επάνω ανάγει το τριοξείδιο του σιδήρου προσευτικά προς επιτεταρτοξείδιο (Fe_3O_4), μονοξείδιο (FeO) και, τελικά, προς μεταλλικό σίδηρο:



Σχ. 11.1α.
Υψηλόμινος σιδήρου.

Η αναγωγή λαμβάνει χώρα στην ανώτερη και μέση περιοχή της υψηλαμίνου, αλλά δεν συμπληρώνεται παρά μόνο κοντά στον πυθμένα της. Έκει, η θερμοκρασία φθάνει μέχρι 1400°C , όπου το μέταλλο τήκεται.

Οι γαιώδεις προσμίξεις (κυρίως διαξείδιο του πυρίτιου και πυριτικά άλατα) του μεταλλεύματος αντιδρούν με τους ασβεστόλιθους και σχηματίζουν εύτηκτα πυριτικά άλατα του ασβεστίου, τα οποία επιπλέουν στο τίγμα του μετάλλου και απομακρύνονται σαν σκωρία:



Τα αέρια, τα οποία εξέρχονται από την υψηλαμίνο, περιέχουν σημαντικά ποσά μονοξειδίου του άνθρακα μαζί με άζωτο, διαξείδιο του άνθρακα, μικρές ποσότητες υδρογόνου και υδρογενανθράκων. Η μέση σύσταση των αερίων αυτών είναι περίπου η παρακάτω:

$$\text{N}_2 = 58,1\%$$

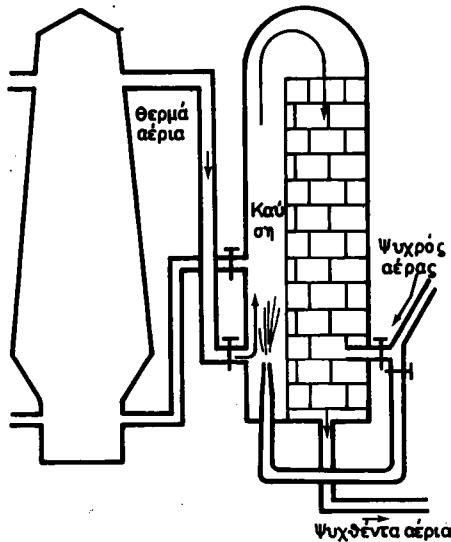
$$\text{H}_2 = 4,2\%$$

$\text{CO} = 25,3\%$

υδρογονάνθρακες = 1,6%

$\text{CO}_2 = 10,5\%$

Τα αέρια αυτά χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση του αέρα, που εισάγεται από τη βάση της υψηλαμβάνουσας (σχ. 11.1β).



Σχ. 11.1β.

Χρησιμοποίηση των αερίων της υψηλαμβάνουσας για τη θέρμανση του χρησιμοποιούμενου αέρα.

Χυτοσίδηρος. Το τήγμα, που παραλαμβάνεται από την υψηλαμβάνουσα, αποτελεί το χυτοσίδηρο, ο οποίος περιέχει 10% περίπου ξένες προσμίξεις από άνθρακα (3 - 4%), πυρίτιο, θείο, φωσφόρο, μαγγάνιο κ.ά. Σημαντικό μέρος του άνθρακα, που περιέχεται στο χυτοσίδηρο, βρίσκεται ενωμένο σε μορφή του καρβιδίου του σιδήρου, του σεμεντίτη (Fe_3C). Ο χυτοσίδηρος τήκεται στους $1050 - 1200^\circ\text{C}$, είναι σκληρός, εύθραυστος και δεν μπορεί να σφυρηλατηθεί. Διακρίνεται στον τεφρό και το λευκό χυτοσίδηρο. Ο τεφρός λαμβάνεται με βραδεία ψύξη του χυτοσίδηρου. Έτσι ο άνθρακας, που περιέχεται σε αυτόν, αποβάλλεται σχεδόν όλος σε μορφή γραφίτη, με αποτέλεσμα να αποκτά ο σίδηρος τεφρό χρώμα. Αντίθετα, ο λευκός χυτοσίδηρος λαμβάνεται κατά την απότομη ψύξη του χυτοσίδηρου, οπότε η μεγαλύτερη ποσότητα από τον περιεχόμενο άνθρακα μετατρέπεται σε σεμεντίτη (Fe_3C). Έτσι, διατηρείται το χρώμα του μεταλλικού σιδήρου.

Σφυρήλατος σίδηρος. Λαμβάνεται από το χυτοσίδηρο με απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού του περιεχομένου άνθρακα και των υπολοίπων προσμίξεων, ώστε να περιέχει τελικά $0,12 - 0,25\%$ άνθρακα και λιγότερο από $0,5\%$ συνολικές άλλες προσμίξεις. Η απομάκρυνση αυτή του άνθρακα και των άλλων προσμίξεων πραγματοποιείται με την ανάμιξη του χυτοσίδηρου με αιματίτη (Fe_2O_3) και τη θέρ-

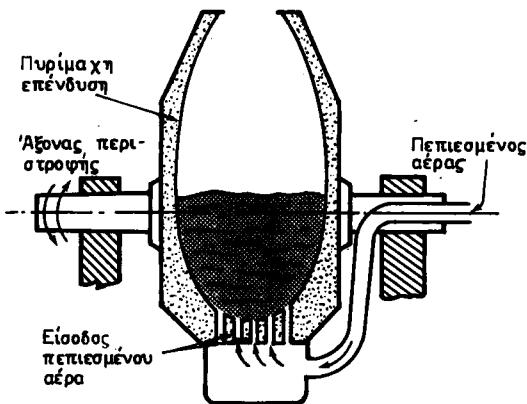
μανση μέσα σε ειδικές καμίνους, με συνεχή ανάδευση. Έτσι, ο φωσφόρος, το θείο και το πυρίτιο οξειδώνονται και απομακρύνονται σαν σκωρία, ενώ ο άνθρακας οξειδώνεται από το τριοξείδιο του σιδήρου προς μονοξείδιο του άνθρακα:



Ο σφυρήλατος σίδηρος τήκεται στους 1500°C , είναι συνεκτικός, δεν είναι εύ-θραυστος, αλλά ελαστικός και σχετικά μαλακός, ώστε να μπορεί να υποστεί σφυρηλάτηση και να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή συρμάτων, αλυσίδων κ.ά.

Χάλυβας. Είναι σίδηρος, που περιέχει $0,15 - 1,5\%$ άνθρακα. Παρασκευάζεται από το χυτοσίδηρο με τις παρακάτω μεθόδους:

a) **Μέθοδος Bessemer.** Κατ' αυτή, ο χυτοσίδηρος σε ρευστή κατάσταση χύνεται μέσα σε ειδικό μετατροπέα (στρόμβο), που έχει σχήμα αχλαδιού (άπιο Bessemer) (σχ. 11.1γ). Από τον πυθμένα του μετατροπέα διαβιβάζεται θερμός αέρας. Κατά τη διέλευση του οξυγόνου μέσα από τη μάζα του ρευστού σιδήρου, ο άνθρακας καίεται προς μονοξείδιο του άνθρακα, το πυρίτιο προς οξείδιο του πυριτίου, ο φωσφόρος προς πεντοξείδιο του φωσφόρου και το μαγγάνιο προς επιτεταρτοξείδιο του μαγγανίου.

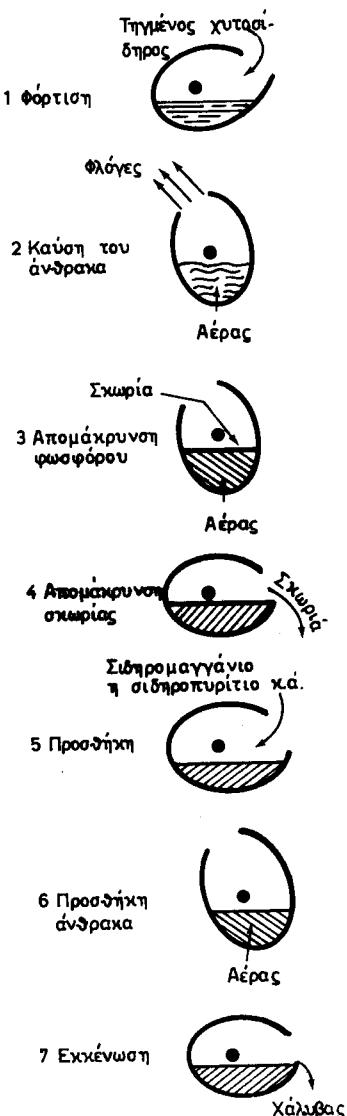


Σχ. 11.1γ.
Τομή μετατροπέα Bessemer.

Ελάττωση της φλόγας (του μονοξειδίου), που εξέρχεται από το μετατροπέα, σημαίνει ότι έχει καεί εντελώς ο άνθρακας. Τότε διακόπτεται η παραπέρα διοχέτευση του αέρα, για να αποφευχθεί η οξείδωση του σιδήρου. Στη συνέχεια, προστίθεται στο σίδηρο η απαιτούμενη ποσότητα κράματος σιδήρου πλούσιου σε άνθρακα, ώστε να μετατραπεί ο σίδηρος σε χάλυβα. Ακολουθεί απόχυση του χάλυβα με κλίση του μετατροπέα, ο οποίος, για το σκοπό αυτό στηρίζεται σε οριζόντιο άξονα, ώστε να μπορεί να ανατρέπεται.

Ανάλογα με τις προσミξεις, που περιέχονται στο χυτοσίδηρο, ο μετατροπέας Bessemer έχει κατάλληλη επένδυση, δίξινη ή βασική. Αυτή έχει σκοπό να απορροφήσει ή να σχηματίσει εύτηκτη σκωρία με τα προϊόντα οξειδώσεως των προσμίξεων. Έτσι, αν πρόκειται για χυτοσίδηρο πτωχό σε φωσφόρο, ο μετατροπέας

επενδύεται με πυρίμαχο υλικό, που αποτελείται από άργιλο σε μίγμα με πυριτική άμμο. Αντίθετα, αν πρόκειται για χυτοσίδηρο πλούσιο σε φωσφόρο, στο μετατροπέα τοποθετείται βασική επένδυση. Αυτή επινοήθηκε από τον Thomas και αποτελείται από ισχυρά πυρωμένο δολομίτη, που αντιδρά με το πεντοξείδιο του φωσφόρου και σχηματίζει βασικό φωσφορικό άλας του ασβεστίου $[Ca_4P_2O_9 \text{ ή } Ca_3(PO_4)_2 \text{ CaO}]$. Αυτό αλέθεται και χρησιμοποιείται ως φωσφορικό λίπασμα, με την ονομασία *άλευρο του Thomas*. Το διάγραμμα του σχήματος 11.1δ περιγράφει τα διάφορα στάδια της λειτουργίας του μετατροπέα *Bessemer*.



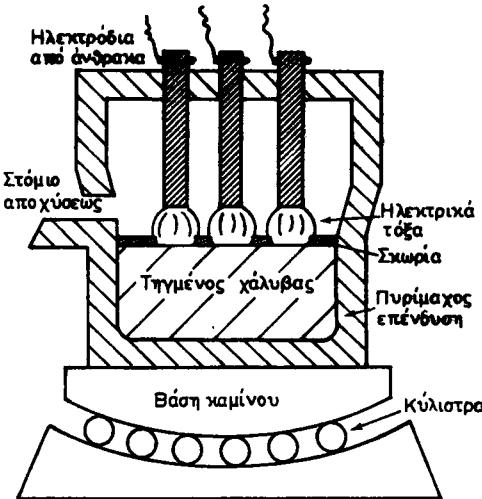
Σχ. 11.1δ.
Διάγραμμα λειτουργίας του μετατροπέα Bessemer.

β) Μέθοδος Siemens - Martin. Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζεται το μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής του χάλυβα. Κατ' αυτή, θερμαίνεται στους 1500°C , μέσα σε ειδικά φλογοβόλα καμίνια, μίγμα από χυτοσίδηρο, απορρίματα σφυρήλατου σιδήρου ή χάλυβα και μικρή ποσότητα τριοξειδίου του σιδήρου (Fe_2O_3) για την οξείδωση του άνθρακα. Κατά τη θέρμανση, λαμβάνει χώρα βραδεία οξείδωση των προσμίξεων σε σκωρία, που απομακρύνεται. Και στην περιπτωση αυτή, η κάμινος έχει κατάλληλη επένδυση, για την απορρόφηση των προϊόντων της οξειδώσεως, που προέρχονται από τις προσμίξεις.

Όταν διαπιστωθεί με αναλύσεις ότι απομακρύνθηκε τελείως ο άνθρακας, τότε, για την παρασκευή του χάλυβα, προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα άνθρακα είτε υπό μορφή κωκ, είτε υπό μορφή χυτοσίδηρου, που περιέχει περισσότερο άνθρακα.

Συνήθως, κατά την ψύξη του τήγματος του χάλυβα, σχηματίζονται φυσαλίδες αέρα και άλλων αερίων, που είχαν απορροφηθεί στην κάμινο. Για να αποφευχθεί η εμφάνιση των φυσαλίδων αυτών, προστίθεται στο χάλυβα (τόσο στη μέθοδο Bessemer, όσο και στη Siemens - Martin) σιδηρομαγγάνιο, ή σιδηροπυρίτιο, ή κράματα αργιλίου, βανναδίου, ασβεστίου κ.ά. Τα στοιχεία αυτά ενώνονται με το άζωτο και το οξυγόνο του αέρα των φυσαλίδων και έτσι εμποδίζεται η εμφάνισή τους. Με την προσθήκη αυτών των αποξειδωτικών σωμάτων, ανάγεται και η μικρή ποσότητα των οξειδίων του σιδήρου, που τυχόν σχηματίσθηκαν.

γ) **Μέθοδος της ηλεκτρικής καμίνου.** Κατ' αυτή, ο τηγμένος χυτοσίδηρος ή ο χάλυβας κακής ποιότητας χύνεται μέσα σε ηλεκτρική κάμινο με επένδυση από πυρωμένο δολομίτη. Το μέταλλο τίκεται με τη βοήθεια βολταϊκού τόξου, που σχηματίζεται ανάμεσα στο μέταλλο και σε τρία ηλεκτρόδια από άνθρακα (σχ. 11.1ε). Με



Σχ. 11.1ε.
Ηλεκτρική κάμινος παρασκευής χάλυβα.

συνεχείς αναλύσεις, παρακολουθείται η σύσταση του τήγματος και προστίθενται οι απαιτούμενες ποσότητες συλλιπασμάτων, για το σχηματισμό της σκωρίας με τα

προϊόντα οξειδώσεως των προσμίξεων. Επίσης προστίθενται και οι απαιτούμενες ποσότητες διαφόρων στοιχείων (πυριτίου, μαγγανίου, χρωμίου, νικελίου, κοβαλτίου, βολφραμίου κλπ.), για την παρασκευή ειδικών χαλύβων.

Η μέθοδος αυτή δίνει χάλυβα εξαιρετικής ποιότητας και συνήθως χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των χαλύβων *Bessemer* και *Siemens - Martin*, καθώς και για την παρασκευή ειδικών χαλύβων.

Ιδιότητες του χάλυβα. Οι ιδιότητες του χάλυβα εξαρτώνται κυρίως από το ποσοστό του άνθρακα, που περιέχει. Όσο υψηλότερο είναι αυτό το ποσοστό, τόσο ο χάλυβας είναι σκληρότερος και λιγότερο ελαστικός. Με θέρμανση του χάλυβα στη θερμοκρασία της ερυθροπυρώσεως και απότομη ψύξη του μέσα σε νερό ή λάδι (βαφή του χάλυβα), αυτός αποκτά μεγάλη σκληρότητα και αντοχή στη διάβρωση, καθίσταται όμως εύθραυστος. Αν θερμανθεί πάλι, σε χαμηλότερη όμως θερμοκρασία (250° - 300°C), πάνει να είναι εύθραυστος, ενώ διατηρεί τις άλλες ιδιότητές του (ανόπτηση του χάλυβα).

Ειδικοί χάλυβες. Με προσθήκη διαφόρων στοιχείων (ιδιαίτερα χρωμίου, νικελίου, βολφραμίου, μαγγανίου, μολυβδαινίου, βανναδίου, τιτανίου, πυριτίου) στο χάλυβα, λαμβάνονται ειδικοί χάλυβες με μεγάλη αντοχή και χαρακτηριστικές για κάθε είδος φυσικές ιδιότητες, οι οποίοι έχουν ειδικές εφαρμογές. Οι κυριότεροι ειδικοί χάλυβες είναι ο νικελοχάλυβας ($2,5\%$ - 5% Ni), σκληρός, ελαστικός και ανθεκτικός στις διαβρώσεις, ο χρωμοχάλυβας (2 - 5% Cr), εξαιρετικά σκληρός, ο μαγγανιοχάλυβας (12 - 14% Mn), εξαιρετικά σκληρός και ανθεκτικός στις κρούσεις, ο πυριτιοχάλυβας (16% Si), πολύ ανθεκτικός στα ανόργανα οξέα, ο βανναδιοχάλυβας, ο βολφραμιοχάλυβας κ.ά. Ειδικά, το νικέλιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή πολλών ειδών χαλύβων. Άναμεσα σε αυτούς είναι και το κράμα Invar (63% Fe, 36% Ni, $0,5\%$ C, $0,5\%$ Mn), το οποίο έχει πάρα πολύ μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής και χρησιμοποιείται στην κατασκευή επιστημονικών οργάνων και ρολογιών ακριβείας. Χρησιμοποιήθηκε και στην κατασκευή του πρότυπου μέτρου, που φυλαγόται στο Ινστιτούτο μέτρων και σταθμών στη Γαλλία (Sèvres).

Οι ανοξείδωτοι χάλυβες περιέχουν χρώμιο και νικέλιο, όπως ο χάλυβας V2A (18% Cr και 8% Ni) και ο χάλυβας V4A (18% Cr, 8% Ni, 2% Mo) και είναι πολύ ανθεκτικοί στο νιτρικό οξύ και γενικά στα διαβρωτικά μέσα.

Ιδιότητες του σιδήρου.

α) Φυσικές. Ο χημικά καθαρός σίδηρος, που λαμβάνεται είτε με ηλεκτρόλυση χλωριούχου σιδήρου, είτε με αναγωγή του οξειδίου του σε ρεύμα υδρογόνου, είναι τεφρό μέταλλο, μαλακό, με ειδ. βάρος $7,86$ και σημείο τήξεως 1530°C . Είναι από τα μέταλλα, που έχουν εξαιρετικά μεγάλη τιμή μαγνητικής επιδεκτικότητας. Χάνει τις μαγνητικές του ιδιότητες στους 760°C .

β) Χημικές. Ο σίδηρος οξειδώνεται εύκολα στον αέρα. Όταν λαμβάνεται από την αναγωγή των ενώσεων του σε χαμηλή θερμοκρασία, είναι μαύρη κόνις, η οποία οξειδώνεται ζωηρά και ονομάζεται *πυροφορικός σίδηρος*. Ο σίδηρος διασπά τους υδρατμούς στη θερμοκρασία της ερυθροπυρώσεως και σχηματίζει επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου και υδρογόνο:



Ενώνεται απ' ευθείας με πολλά στοιχεία, όπως τα αλογόνα, ο φωσφόρος, το βόριο, το πυρίτιο κ.ά.

Αντιδρά με τα αραιά μη οξειδωτικά οξέα και δίνει άλατα του δισθενούς σιδήρου με έκλιση υδρογόνου.

Το πυκνό νιτρικό οξύ προκαλεί στο σίδηρο παθητική κατάσταση, η οποία οφείλεται πιθανώς στο σχηματισμό λεπτού προστατευτικού στρώματος από επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου. Παθητική κατάσταση προκαλούν επίσης στο σίδηρο και άλλα οξειδωτικά σώματα, όπως το πυκνό θειικό οξύ, το χρωμικό οξύ (H_2CrO_4) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου.

Σε παθητική κατάσταση, ο σίδηρος δεν αντιδρά ούτε με τα αραιά οξέα, δεν οξειδώνεται από τον αέρα και δεν αντικαθιστά το χαλκό από διαλύματα θειικού χαλκού.

Ο σίδηρος δεν προσβάλλεται από διαλύματα καυστικών αλκαλίων. Από τη σύντηξή του δύναται με καυστικά αλκάλια παρουσία οξειδωτικών σωμάτων, σχηματίζονται σιδηρικά άλατα (π.χ. $K_2Fe_2O_4$).

Σκουριασμα του σιδήρου. Όταν ο σίδηρος εκτεθεί στον αέρα παρουσία υγρασίας, σκουριάζει. Η σκουριά του σιδήρου είναι ένυδρο τριοξείδιο του $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ με το x μεταβλητό, αλλά πάντα μικρότερο του 3.

Χρήσεις. Ο σίδηρος (κυρίως σαν χάλυβας) είναι το μέταλλο, που έχει τις περισσότερες εφαρμογές. Η ετήσια παραγωγή του είναι υψηλότερη από τη συνολική παραγωγή όλων των άλλων μετάλλων. Ένας από τους δείκτες εκβιομηχανίσεως μιας χώρας είναι και η ετήσια παραγωγή χάλυβα. Αποτελεί το βασικό στοιχείο όλων των μηχανικών και οικοδομικών κατασκευών.

11.2 Κοβάλτιο (Co).

Προέλευση. Το κοβάλτιο απαντά με το νικέλιο στους μετεωρίτες σιδήρου καθώς επίσης και σε θειούχα και αρσενικούχα ορυκτά. Τα κυριότερα ορυκτά κοβαλτίου είναι ο σμαλτίνης ($CoAs_2$), ο κοβαλτίνης ($CoSAs$) και ο λιννεΐτης ($CoS \cdot Co_2S_3$). Οι κυριότερες χώρες, στις οποίες απαντά το κοβάλτιο, είναι ο Καναδάς, το Κογκό και η Αυστραλία.

Παρασκευή. Το κοβάλτιο εξάγεται κυρίως από τα θειούχα και αρσενικούχα ορυκτά του. Αυτά υποβάλλονται σε φρύξη, κατά την οποία απομακρύνεται το μεγαλύτερο μέρος του θείου και του αρσενικού. Στη συνέχεια, το προϊόν της φρύξεως τήκεται με ασβεστολίθους και άμμο σε ειδικές καμίνους, οπότε απομακρύνεται κυρίως ο σίδηρος με μορφή πυριτικής σκωρίας. Το προϊόν που παραμένει, υποβάλλεται πάλι σε φρύξη μαζί με $NaCl$ και σε κατεργασία με νερό. Τέλος προστίθεται υποχλωριώδες νάτριο ή χλωράσβεστος στο διάλυμα, οπότε καταβιθίζεται υδροξείδιο του τρισθενούς κοβαλτίου $[Co(OH)_3]$. Αυτό μετατρέπεται με πύρωση σε οξείδιο, που ανάγεται από ξυλάνθρακα, ή αργιλιοθερμικά προς μεταλλικό κοβάλτιο.

Καθαρό κοβάλτιο μπορούμε να πάρομε και με ηλεκτρόλυση ή πύρωση του οξαλικού άλατός του (CoC_2O_4).

Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Το κοβάλτιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο, που γίνεται εύκολα σύρμα ή λεπτό φύλλο. Έχει ειδ. βάρος 8,9 και σημείο τήξεως 1492°C. Μέχρι τη θερμο-

κρασία των 1120°C , είναι σιδηρομαγνητικό.

β) Χημικές. Παραμένει αναλλοίωτο στον αέρα και το νερό. Όταν θερμανθεί, καίεται προς επιτεταρτοξείδιο (Co_3O_4). Σε κατάσταση ερυθροπυρώσεως, διασπά τους υδρατμούς και σχηματίζει μονοξείδιο του κοβαλτίου (CoO) και υδρογόνο. Αντιδρά εν θερμώ με τα αλογόνα. Με το υδρόθειο, αντιδρά στους 100°C προς θειούχο δισθενές κοβάλτιο (CoS), ενώ από το διοξείδιο του άνθρακα οξειδώνεται στους 900°C . Διαλύεται δύσκολα σε αραιά μη οξειδωτικά οξέα και δίνει άλατα του δισθενούς κοβαλτίου και υδρογόνο. Ευκολότερα διαλύεται στο αραιό νιτρικό οξύ, με έκλυση οξειδίων του αζώτου και κυρίως μονοξειδίου. Τέλος, το πυκνό νιτρικό οξύ το μετατρέπει σε παθητική κατάσταση, ενώ το βασιλικό νερό το διαλύει εν ψυχρώ.

Από τη θέρμανση μεταλλικού κοβαλτίου μαζί με μονοξείδιο του άνθρακα, σχηματίζεται το καρβονύλιο του κοβαλτίου [$\text{Co}_2(\text{CO})_8$], που τίκεται στους 51°C , ενώ, σε υψηλότερη θερμοκρασία, διασπάται σε κοβάλτιο και μονοξείδιο του άνθρακα.

Χρήσεις. Το κοβάλτιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή πολλών ειδικών κραμάτων, όπως το κράμα Stellite (55% Co, 25% W, 15% Cr, 5% Mo), πολύ ανθεκτικό στις χημικές επιδράσεις και ο χάλυβας κοβαλτίου (35% Co), ο οποίος διατηρεί τις μαγνητικές του ιδιότητες και χρησιμοποιείται στην κατασκευή μαγνητών.

Το κοβάλτιο χρησιμοποιείται επίσης σαν καταλύτης σε υδρογονώσεις (π.χ. στη σύνθεση βενζίνης, κατά τη μέθοδο Fischer - Tropsch).

Ενώσεις, τέλος, του κοβαλτίου χρησιμοποιούνται ως χρώματα.

11.3 Νικέλιο (Ni).

Προέλευση. Μεταλλικό νικέλιο απαντά στους μετεωρίτες σιδήρου, σε αναλογία 8%. Σε ελάχιστα ποσά απαντά στον αυτοφυή λευκόχρυσο και στον αιματίτη. Τα κυριότερα ορυκτά του νικελίου είναι ο γαρνιερίτης ($\text{NiMgH}_2\text{SiO}_4$), ο νικελίνης (NiAs), ο νικελιοπυρίτης ή μιλλερίτης (NiS), ο πεντλανδίτης (FeNiS), ο αροιβίτης ($\text{Ni}_2\text{S}_2\text{As}$) και η ώχρα του νικελίου [$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]. Τα πιο σημαντικά κοιτάσματα του νικελίου υπάρχουν στον Καναδά, όπου και παράγεται το μεγαλύτερο ποσοστό του νικελίου.

Παρασκευή. Αν πρόκειται για θειούχα ορυκτά, για την εξαγωγή του νικελίου από αυτά εφαρμόζεται η κατεργασία της ξηράς μεθόδου.

Με τη μέθοδο αυτή, επιδιώκεται ο αποχωρισμός του νικελίου σε μορφή θειούχου νικελίου με τρόπο ανάλογο προς την ξηρά μέθοδο της μεταλλουργίας του χαλκού. Έτσι, το θειούχο ορυκτό υποβάλλεται σε φρύξη και στη συνέχεια τίκεται με ασβεστολίθους, κωκ και άμμο, μέσα σε μικρές υψηλαρίες. Με την κατεργασία αυτή, μέρος του σιδήρου απομακρύνεται σαν πυριτική σκωρία, ενώ παραμένει θειούχο νικέλιο με προσμίξεις χαλκού και σιδήρου. Το προϊόν αυτό υποβάλλεται σε κατεργασία μέσα σε μετατροπέα *Bessemer* με βασική επένδυση. Έτσι απομακρύνεται το μεγαλύτερο μέρος θείου και σιδήρου. Ακολουθεί φρύξη, οπότε λαμβάνεται μίγμα οξειδίων του νικελίου, χαλκού και σιδήρου.

Με αναγωγή των οξειδίων αυτών από άνθρακα σε γλεκτρικές καμίνους, ή αργιλοθερμικά, λαμβάνεται κράμα νικελίου - χαλκού - σιδήρου. Αν επιδιώκεται η παρασκευή καθαρού νικελίου, χρησιμοποιείται μία από τις δύο παρακάτω μεθόδους.

a) **Μέθοδος Mond** (ή του *καρβονυλίου*). Το μίγμα των οξειδίων νικελίου, χαλκού

και σιδήρου ανάγεται από υδραέριο και στο προϊόν της αναγωγής διαβιβάζεται μονοξείδιο του άνθρακα στους 60°C . Το νικέλιο μετατρέπεται σε πητητικό καρβονύλιο $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, που με παραπέρα θέρμανση στους $150^{\circ} - 180^{\circ}\text{C}$, διασπάται και αφήνει καθαρό μεταλλικό νικέλιο (99,8%).

β) **Μέθοδος Oxford.** Το μήγα της αρχικής φρύξεως συντίκεται με θειούχο νάτριο και άνθρακα, οπότε ο σίδηρος και ο χαλκός προσλαμβάνονται από το θειούχο νάτριο στην ανώτερη στοιβάδα, ενώ στην κατώτερη παραμένει το θειούχο νικέλιο. Αυτό αποχωρίζεται και υποβάλλεται σε φρύξη. Το οξείδιο, που προκύπτει, ανάγεται από άνθρακα σε μεταλλικό νικέλιο.

Το νικέλιο καθαρίζεται ηλεκτρολυτικά από διάλυμα διπλού θειικού άλατος νικελίου - αμρωνίου, με άνοδο το νικέλιο, που πρόκειται να καθαρισθεί και κάθοδο πλάκα από σίδηρο ή αργίλιο με επίστρωση από νικέλιο.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Το νικέλιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο με ισχυρή μεταλλική λάμψη. Είναι σκληρό, μπορεί όμως να μετατραπεί σε σύρματα και λεπτά φύλλα. Έχει ειδ. βάρος $8,9$ και σημείο τήξεως 1452°C . Διατηρεί τις μαγνητικές του ιδιότητες μέχρι τους 340°C .

β) **Χημικές.** Παραμένει απρόσβλητο από τις ατμοσφαιρικές επιδράσεις του αέρα και της υγρασίας και στην ιδιότητά του αυτή στηρίζονται οι περισσότερες εφαρμογές του. Αν θερμανθεί στους 660°C , δίνει μονοξείδιο του νικελίου (NiO).

Εν θερμώ ενώνεται ζωηρά με τα αλογόνα. Απ' ευθείας ενώνεται επίσης με το θείο, το φωσφόρο, το αρσενικό, το πυρίτιο κ.ά. Από το νερό δεν προσβάλλεται ούτε και στους 1100°C .

Προσβάλλεται με μικρή ταχύτητα από τα αραιά μη οξειδωτικά οξέα προς άλατα του δισθενούς νικελίου, με έκλιση υδρογόνου, καθώς και από το αραιό νιτρικό οξύ, με έκλιση μονοξείδιου του αζώτου. Μετατρέπεται σε παθητική κατάσταση από το πυκνό θειικό οξύ και το πυκνό νιτρικό οξύ, ενώ διαλύεται από το βασιλικό νερό. Είναι απρόσβλητο τόσο από τα διαλύματα, όσο και από τα τήγματα των καυστικών αλκαλίων. Λόγω της ιδιότητάς του αυτής, χρησιμοποιείται στην κατασκευή χωνευτηρίων αλκαλικής συντήξεως.

Το νικέλιο, που παρασκευάζεται από την αναγωγή του οξειδίου του, σε χαμηλή θερμοκρασία παρουσιάζει σημαντικές καταλυτικές ιδιότητες. Στο μεγαλύτερο ποσοτό των ενώσεων του το νικέλιο είναι δισθενές.

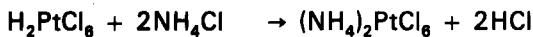
Χρήσεις. Το νικέλιο χρησιμοποιείται πολύ για επινικελώσεις μεταλλικών επιφανειών, με σκοπό την προστασία τους από τη διάβρωση. Επίσης χρησιμοποιείται στην παρασκευή πολλών κραμάτων, κυριότερα από τα οποία είναι ο νικελοχάλυβας ($2,5\% - 5\% \text{ Ni}$), οι ανοξείδωτοι χάλυβες και το μέταλλο Invar (που αναφέρθηκαν στο χάλυβα), η χρωμιονικελίνη ($60\% \text{ Ni}, 25\% \text{ Fe}, 15\% \text{ Cr}$), που χρησιμοποιείται σε ηλεκτρικές αντιστάσεις, το κράμα Constantan, επίσης για ηλεκτρικές αντιστάσεις, ο γερμανικός άργυρος κ.ά.

11.4 Λευκόχρυσος (Pt).

Προέλευση. Όπως ο χρυσός, έτσι και ο λευκόχρυσος απαντά σε μεταλλική κατάσταση (μαζί με άλλα μέταλλα της ομάδας του) στην άμμο των ποταμών. Απαντά

επίσης ως αρσενικούχος πρόσμιξη (PtAs_2) σε ορυκτό του νικελίου (τον πεντλαγδίτη FeNiS).

Παρασκευή. Παλαιότερα, τα μεγαλύτερα ποσά λευκοχρύσου προέρχονταν από τα Ουράλια (Ρωσία). Σήμερα, η κυριότερη χώρα παραγωγής του είναι ο Καναδάς, όπου παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού του νικελίου και του χαλκού. Όταν ο λευκόχρυσος απαντά ελεύθερος σε μεταλλική μορφή, είναι συνήθως σε κράμα μαζί με χρυσό. Για να διαχωρισθεί ο λευκόχρυσος, το κράμα διαλύεται σε βασιλικό νερό με περίσσεια υδροχλωρικού οξέος, οπότε σχηματίζεται εξα-χλωρο-λευκοχρυσικό οξύ (H_2PtCl_6). Με προσθήκη χλωριούχου αμμωνίου στο διάλυμα, που προέκυψε, καταβυθίζεται ο λευκόχρυσος ως δύσδιαλυτό χλωριολευκοχρυσικό αμμώνιο:



Με πύρωση, το εξα-χλωρο-λευκοχρυσικό αμμώνιο διασπάται και δίνει λευκόχρυσο σε μορφή σπογγώδους μάζας, που στη συνέχεια τήκεται σε ηλεκτρική κάμινο προς μεταλλική συμπαγή μορφή.

Όπως αναφέραμε, η κυριότερη πηγή του λευκοχρύσου είναι τα υπολείμματα του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού του νικελίου και χαλκού. Σε αυτά περιέχεται λευκόχρυσος (μαζί με άλλα μέταλλα της ομάδας του) σε ποσοστό 4% περίπου και άργυρος σε ποσοστό 15%. Για τον αποχωρισμό τού λευκοχρύσου, τα υπολείμματα υποβάλλονται σε κατέργασία με κωκ, λιθάργυρο και σόδα. Έτσι, λαμβάνεται κράμα μολύβδου - αργύρου - λευκοχρύσου. Το κράμα αυτό υφίσταται κυπέλλωση, οπότε απομακρύνεται ο μόλυβδος ως οξείδιο. Στη συνέχεια, το κράμα αργύρου - λευκοχρύσου, που παρέμεινε, κατέργαζεται με θειικό οξύ, το οποίο διαλύει τον άργυρο. Άπο το υπόλειμμα, που παραμένει, ο λευκόχρυσος αποχωρίζεται με τη μέθοδο, που αναφέρθηκε δηλαδή με διάλυση στο βασιλικό νερό, προσθήκη χλωριούχου αμμωνίου στο διάλυμα και πύρωση του χλωριολευκοχρυσικού αμμωνίου που αποβάλλεται.

Ιδιότητες.

a) **Φυσικές.** Ο λευκόχρυσος είναι λαμπρό αργυρόλευκο μέταλλο, πάρα πολύ ελατό και όλκιμο. Έχει ειδ. βάρος 21,45 και σημείο τήξεως 1775°C . Σε κατάσταση πολύ λεπτού διαμερισμού, απορροφά μεγάλα ποσά αερίων.

b) **Χημικές.** Τόσο εν ψυχρώ όσο και εν θερμώ ο λευκόχρυσος είναι απρόσβλητος από τα οξέα. Προσβάλλεται από το βασιλικό νερό προς τετραχλωριούχο λευκόχρυσο (PtCl_4) και, εφ' όσον υπάρχει περίσσεια υδροχλωρικού οξέος, προς χλωριολευκοχρυσικό οξύ (H_2PtCl_6). Προσβάλλεται επίσης από τα τήγματα των υδροξειδίων και νιτρικών αλάτων των αλκαλίων και από το χλώριο, θείο, φωσφόρο, αρσενικό κ.ά. Στις ενώσεις του, απαντά συνήθως ως δισθενής και τετρασθενής.

Ο λευκόχρυσος παρουσιάζει αξιόλογες καταλυτικές ιδιότητες για πολύ μεγάλο αριθμό χημικών αντιδράσεων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται συνήθως σε πολύ λεπτό διαμερισμό και επάνω σε κάποιο αδρανή φορέα (π.χ. αμίαντο). Έτσι, ο λευκόχρυσοι ως αμίαντος λαμβάνεται με διαπότιση αμιάντου από διάλυμα χλωριολευκοχρυσικού οξέος και, στη συνέχεια, με πύρωση, διασπάται το οξύ και δίνει μεταλλικό λευκόχρυσο, σε πολύ λεπτή διασπορά μέσα στον αμίαντο.

Χρήσεις. Ο λευκόχρυσος χρησιμοποιείται στην κοσμηματοποιία. Λόγω του υψηλού σημείου τήξεώς του και της χημικής αδράνειάς του χρησιμοποιείται και στην κατασκευή εργαστηριακών οργάνων, όπως κάψες, σύρματα, λαβίδες, χωνευτήρια, ηλεκτρόδια, καθώς και στην κατασκευή καμίνων υψηλών θερμοκρασιών. Τέλος, όπως αναφέρθηκε, ο λευκόχρυσος χρησιμοποιείται ως καταλύτης σε βιομηχανικές αντιδράσεις (π.χ. σύνθεση του θειικού οξέος, υδρογονώσεις οργανικών οξέων, οξειδωση αιμμωνίας κ.ά.).

11.5 Ερωτήσεις.

1. Ποια είναι τα κυριότερα ορυκτά του Fe και ποια είναι η βιολογική του σημασία;
2. Πώς λειτουργεί η υψικάρινος; Ποιες αντιδράσεις γίνονται μέσα σ' αυτήν κατά την παραγωγή του σιδήρου;
3. Πώς αντιμετωπίζονται οι πυριτικές ενώσεις που βρίσκονται ως προσμίξεις στις πρώτες ύλες παραγωγής του Fe;
4. Ποια είναι η σύσταση των αερίων που εξέρχονται από την υψικάρινο και πού χρησιμοποιούνται; Τι είναι ο σφυρήλατος Fe και πώς παρασκευάζεται;
5. Τι είναι ο χυτοσίδηρος και τι ο χάλυβας; Με ποιες μεθόδους μπορούμε να παρασκευάσομε χάλυβα; Ποια απ' αυτές δίνει την καλύτερη ποιότητα και ποια χρησιμοποιείται περισσότερο;
6. Πώς με τη βοήθεια του μετατροπέα *Bessemer* εκτός από τον άνθρακα απομακρύνονται οι άλλες προσμίξεις που περιέχονται στο Fe; Τι είναι το «άλευρο του Thomas»;
7. Πώς αντιμετωπίζονται οι φυσαλίδες αερίων κατά την ψύξη των τηγμένων χαλύβων; Ποια είναι η σημασία της περιεκτικότητας σε C στις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων;
8. Τι είναι η βαθή του χάλυβα; Ποιοι είναι οι σπουδαιότεροι «ειδικοί» χάλυβες και ποιες είναι οι χαρακτηριστικές ιδιότητες και εφαρμογές τους;
9. Από τι αποτελούνται οι ανοξείδωτοι χάλυβες;
10. Ποια είναι η συμπεριφορά του Fe στα διαλύματα των οξέων; Να αναφέρετε τις σχετικές χημικές αντιδράσεις.
11. Τι είναι ο πυροφορικός Fe; Με ποια μέταλλα ενώνεται απ' ευθείας ο Fe;
12. Πώς συμπεριφέρεται ο Fe παρουσία υδρατμών και καυστικών αλκαλίων;
13. Ποια είναι τα κυριότερα ορυκτά του Co και του Ni;
14. Πώς εξάγονται το Co και το Ni; Πώς επιτυγχάνεται η παρασκευή καθαρού Co;
15. Πώς συμπεριφέρονται το Co και το Ni όταν θερμαίνονται στον αέρα;
16. Πώς συμπεριφέρονται το Co και το Ni στα διαλύματα των οξέων και των καυστικών αλκαλίων;
17. Πώς αντιδρά το Co όταν θερμανθεί με μονοξείδιο του άνθρακα;
18. Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του Ni και του Co;
19. Πώς διαχωρίζεται ο Pt από τον Au; Πώς παραλαμβάνεται ο Pt από τα υπολείμματα ηλεκτρολυτικού καθαρισμού του Ni και του Cu;
20. Από ποιες ουσίες μπορεί να προσβληθεί ο Pt; Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του Pt;
21. Με ποια μορφή συνήθως χρησιμοποιείται ο Pt ως καταλύτης;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

ΡΑΔΙΟ — ΟΥΡΑΝΙΟ

12.1 Ραδιενέργα στοιχεία.

Ορισμένα από τα στοιχεία, που απαντούν στη φύση, αποτελούνται από άτομα, των οποίων οι πυρήνες είναι ασταθείς και διασπώνται σε απλούστερους με εκπομπή ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **ραδιενέργεια** και τα στοιχεία, στα οποία παρουσιάζεται, ονομάζονται **ραδιενέργα στοιχεία**. Τα κυριότερα από τα στοιχεία αυτά είναι το ράδιο, το ουράνιο, το ακτίνιο, το θόριο και το πρωτακτίνιο.

12.2 Ράδιο (Ra).

Προέλευση. Το ράδιο ανακαλύφθηκε από το ζεύγος *Curie* μετά την ανακάλυψη του φαινομένου της ραδιενέργειας των ενώσεων του ουρανίου από τον *Becquerel* (1896).

Συνοδεύει, σε μικρά ποσά, τα ορυκτά του ουρανίου και κυρίως τον πισσουρανίτη και τον καρνοτίτη. Η περιεκτικότητα σε ράδιο των ορυκτών αυτών δεν υπερβαίνει τα 0,2 g ανά τόννο. Για την παραλαβή 1 g ραδίου, η *Curie* υπέβαλε σε πολύπλοκη κατεργασία 500 περίπου τόννους πισσουρανίτη. Σε πάρα πολύ μικρές ποσότητες, το ράδιο απαντά μέσα σε πολλά πετρώματα, καθώς και στο θαλάσσιο νερό.

Παρασκευή. Το ράδιο εξάγεται από τα ορυκτά του ουρανίου με πολύπλοκη χημική κατεργασία. Έτσι, στην περίπτωση του πισσουρανίτη η κατεργασία αυτή περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

Αρχικά, το ορυκτό υποβάλλεται σε κατεργασία με θειικό οξύ, οπότε αποχωρίζεται μίγμα θειικών αλάτων (του ραδίου, μολύβδου, ασβεστίου, βαρίου) μαζί με οξείδια του πυριτίου, αργιλίου, σιδήρου κ.ά. Στη συνέχεια, με διαδοχική κατεργασία από ανθρακικό νάτριο, υδροβρώμιο και αμμωνία, αποχωρίζεται μίγμα βρωμιούχων αλάτων του ραδίου, ασβεστίου και βαρίου, από το οποίο αποχωρίζεται με κλασματική κρυστάλλωση το βρωμιούχο ράδιο ($RaBr_2$), ως πιο δυσδιάλυτο.

Το μεταλλικό ράδιο παρασκευάσθηκε από την *Curie* και τον *Debierne* (1910) με ηλεκτρόλυση βρωμιούχου ραδίου με κάθοδο από υδράργυρο. Το αμάλγαμα, που σχηματίζεται, υποβάλλεται σε απόσταξη υπό κενό, οπότε ο υδράργυρος αποστάζει και παραμένει το μεταλλικό ράδιο.

Ιδιότητες. Το ράδιο είναι λευκό μέταλλο με σημείο τήξεως $960^{\circ}C$ και ζέσεως $1400^{\circ}C$. Από χημική άποψη, είναι ανάλογο με τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών, στην ομάδα των οποίων και ανήκει. Μαυρίζει στον αέρα, πιθανώς λόγω σχηματι-

σμού νιτριδίου του. Διαλύεται στο αραιό υδροχλωρικό οξύ και διασπά το νερό με έκλυση υδρογόνου. Τα άλατα του μοιάζουν με τα άλατα του βαρίου.

Χρήσεις. Λόγω της ραδιενέργειας, που εκπέμπει, το ράδιο χρησιμοποιείται στη θεραπεία του καρκίνου.

12.3 Ουράνιο (U).

Προέλευση. Το ουράνιο ανακαλύφθηκε από τον *Klaproth* (1789) στον πισσουρανίτη. Απέκτησε ιδιαίτερη σημασία, από τη στιγμή που ανακαλύφθηκε σε αυτό το ράδιο. Παλαιότερα, χρησιμοποιούσαν τις ενώσεις του ουρανίου αποκλειστικά ως χρωστικές ύλες στην υαλουργία και την κεραμευτική.

Σήμερα, είναι γνωστά πολλά ορυκτά του ουρανίου, όλα οξυγονούχα. Τα κυριότερα από τα ορυκτά αυτά είναι ο πισσουρανίτης (μίγμα οξειδίου του ουρανίου U_3O_8 με άλλα μεταλλοειδή), ο ουρανινίτης (που περιέχει UO_2) και ο καρνοτίτης $[KUO_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O]$.

Τα κυριότερα κοιτάσματα ουρανίου απαντούν στο Ζαΐρ (Κογκό), ΗΠΑ, Καναδά, Νορβηγία, Ινδίες, Αυστραλία, Ρωσία και Γαλλία.

Το θαλάσσιο νερό περιέχει μικρά ποσά ουρανίου ($0,002 \text{ g/ton}$). Ουράνιο επίσης περιέχεται στα πετρέλαια, στους θαλάσσιους οργανισμούς και στη λάσπη των θαλασσών. Γενικά, η περιεκτικότητα του στερεού φλοιού της γης σε ουράνιο είναι $2 \cdot 10^{-5} \%$.

Παρασκευή. Αρχικά, το ουράνιο παρασκευαζόταν με αναγωγή του οξειδίου του από υδρογόνο, από άνθρακα ή από αργίλιο. Σε καθαρή κατάσταση παρασκευάζεται κυρίως με μετατροπή του οξειδίου του σε τετραφθοριούχο ουράνιο (UF_4), (με επίδραση υδροφθορίου στους 550°C) και αναγωγή του τετραφθοριούχου ουρανίου από μεταλλικό ασβέστιο σε μεταλλικό ουράνιο.

Ιδιότητες. Το ουράνιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο με ειδ. βάρος 18,7 και σημείο τήξεως 1850°C . Είναι πολύ ανθεκτικό στον αέρα. Όταν θερμανθεί καίεται προς το οξείδιο U_3O_8 . Αντιδρά με τα αλογόνα και σχηματίζει τετραλογονούχες ενώσεις. Διαλύεται στα αραιά μη οξειδωτικά οξέα, με έκλυση υδρογόνου. Σχηματίζει ενώσεις τρι-, τετρα-, πεντα- και εξασθενείς. Σταθερότερες είναι οι ενώσεις του τετρασθενούς και εξασθενούς ουρανίου.

Χρήσεις. Οι ενώσεις του ουρανίου χρησιμοποιούνται στο χρωματισμό της πορσελάνης και του γυαλιού, στη φωτογραφική και ως χημικά αντιδραστήρια. Από τότε, που επιτεύχθηκε η πυρηνική σχάση, το ουράνιο απέκτησε μεγάλη σημασία σαν πυρηνικό καύσιμο.

12.4 Ερωτήσεις.

- Τι είναι ο ραδιενέργεια και σε ποια στοιχεία εμφανίζεται;
- Σε ποια ορυκτά βρίσκεται το Ra και πώς παραλαμβάνεται; Πώς παρασκευάζεται η λεκτρολυτικά καθαρό Ra; Με ποια στοιχεία παρουσιάζει ανάλογες ιδιότητες το Ra;
- Ποια είναι τα κυριότερα ορυκτά του U και πώς παρασκευάζεται το U;
- Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες και εφαρμογές του U;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

ΥΠΕΡΟΥΡΑΝΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ — AKTINIΔΕΣ

Από το 1940 έως το 1961, παρασκευάσθηκαν τεχνητά, με πυρηνικές αντιδράσεις και με στοιχείο εκκινήσεως το ουράνιο, ένδεκα νέα στοιχεία με ατομικούς αριθμούς μεγαλύτερους από του ουρανίου (93 μέχρι 103). Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται **υπερουράνια στοιχεία** και είναι ραδιενεργά. Έχουν ανάλογες χημικές ιδιότητες με τα τέσσερα στοιχεία, που προηγούνται από αυτά, δηλαδή το ακτίνιο (89), το θόριο (90), το πρωτακτίνιο (91) και το ουράνιο (92). Το σύνολο των 14 στοιχείων, από το ακτίνιο (89) μέχρι το στοιχείο ατομικού αριθμού 103, τα οποία αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα, αποτελούν την ομάδα του ακτινίου (ακτινίδες).

Στοιχεία της ομάδας του ακτινίου.

Ονομασία	Σύμβολο	Άτομ. αριθμός	Ατομ. μάζα σταθεροτέρου ισοτόπου
Ακτίνιο	Ac	89	227
Θόριο	Th	90	232
Πρωτακτίνιο	Pa	91	231
Ουράνιο	U	92	238
Ποσειδώνιο	Np	93	239
Πλουτώνιο	Pu	94	239
Αμερίκιο	Am	95	241
Κιούριο	Cm	96	242
Μπέρκελιο	Bk	97	243
Καλιφόρνιο	Cf	98	244
Αινστάινιο	Es	99	254
Φέρμιο	Fm	100	253
Μεντελέβιο	Md	101	256
Νομπέλιο	No	102	253
Λωρέντσιο	Lw	103	257

Το πρώτο από τα υπερουράνια στοιχεία, το ποσειδώνιο, παρασκευάσθηκε το 1940 από τους *Mc Millan* και *Aberton* με βομβαρδισμό του ουρανίου από νετρόνια. Το δεύτερο κατά σειρά, το πλουτώνιο, παρασκευάσθηκε επίσης το 1940 από τους *Seaborg* και *Mc Millan* με βομβαρδισμό του ουρανίου με πυρήνες δευτερίου. Τα υπόλοιπα υπερουράνια στοιχεία παρασκευάσθηκαν μεταξύ του 1944 και 1961.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Όνομασία	Σύμβολο	Ατομικό βάρος	Ατομικός αριθμός	Όνομασία	Σύμβολο	Ατομικό βάρος	Ατομικός αριθμός
Άζωτο	N	14,008	7	Μολυβδάνιο	Mo	95,95	42
Αϊνσταινίο	Es	254	99	Μόλυβδος	Pb	207,21	82
Ακτίνιο	Ac	227	89	Μπερκέλιο	Bk	243	97
Αμερίκιο	Am	241	95	Νάτριο	Na	22,997	11
Άνθρακας	C	12,01	6	Νέο	Ne	20,183	10
Αντιμόνιο	Sb	121,76	51	Νεοδύμιο	Nd	144,27	60
Αργίλιο	Al	26,97	13	Νεππούνιο	Np	239	93
Αργό	Ar	39,994	18	Νικέλιο	Ni	58,69	28
Άργυρος	Ag	107,880	47	Νιόβιο	Nb	92,91	41
Αρσενικό	As	74,91	33	Νομπέλιο	No	253	102
Ασβέστιο	Ca	40,08	20	Ξένο	Xe	131,3	54
Άστατο	At	210	85	Όλμιο	Ho	164,94	67
Άφνιο	Hf	178,6	72	Οξυγόνο	O	16,000	8
Βανάδιο	V	50,95	23	Οσμιο	Os	190,2	76
Βάριος	Ba	137,36	56	Ουράνιο	U	238,07	92
Βηρύλλιο	Be	9,013	4	Παλλάδιο	Pd	106,7	46
Βισμούθιο	Bi	209,00	83	Πολώνιο	Po	210	84
Βολφράμιο	W	183,92	74	Πλουτώνιο	Pu	239	94
Βόριο	B	10,82	5	Πρασεοδύμιο	Pr	140,92	59
Βρώμιο	Br	79,916	35	Προμήθειο	Pm	145	61
Γαδολίνιο	Gd	156,9	64	Πρωτακτίνιο	Pa	231	91
Γάλλιο	Ga	69,72	31	Πυρίτιο	Si	28,09	14
Γερμάνιο	Ge	72,60	32	Ράδιο	Ra	226,05	88
Δημήτριο	Ce	140,13	58	Ραδόνιο	Rn	222	86
Δυστρόπσιο	Dy	162,46	66	Ρήνιο	Re	186,31	75
Έρβιο	Er	167,2	68	Ρόδιο	Rh	102,91	45
Ευρώπιο	Eu	152,0	63	Ρουβίδιο	Rb	85,48	37
Ζιρκόνιο	Zr	91,22	40	Ρουθήνιο	Ru	101,7	44
Ηλίο	He	4,003	2	Σαμάριο	Sm	150,43	62
Θάλιο	Tl	204,39	81	Σελήνιο	Se	78,96	34
Θείο	S	32,08	16	Σίδηρος	Fe	55,85	26
Θόριο	Th	232,12	90	Σκάνδιο	Sc	44,96	21
Θούλιο	Tm	169,4	69	Στρόντιο	Sr	87,63	38
Ινδιο	In	114,76	49	Ταντάλιο	Ta	180,88	73
Ιρίδιο	Ir	193,1	77	Τελλούριο	Te	127,61	52
Ιώδιο	I	126,91	53	Τέρβιο	Tb	159,20	65
Κάδμιο	Cd	112,41	48	Τεχνήτιο	Te	98,91	43
Καίσιο	Cs	132,91	55	Τιτάνιο	Ti	47,90	22
Κάλιο	K	39,100	19	Υδράργυρος	Hg	200,61	80
Καλιφόρνιο	Cf	244	98	Υδρογόνο	H	1,008	1
Κασσίτερος	Sn	118,70	50	Υπτέρβιο	Yb	173,04	70
Κιούριο	Cm	242	96	Υττριο	Y	88,92	39
Κοβάλτιο	Co	58,94	27	Φέρμιο	Fm	253	100
Κρυπτό	Kr	83,80	36	Φθόριο	F	19,000	9
Λανθάνιο	La	136,92	57	Φράγκιο	Fr	221	87
Λευκόχρυσος	Pt	195,23	78	Φωσφόρος	P	30,97	15
Λίθιο	Li	6,940	3	Χαλκός	Cu	63,542	29
Λουτέτσιο	Lu	175,00	71	Χλώριο	Cl	35,457	17
Λωρέντσιο	Lr	257	103	Χρυσός	Au	197,2	79
Μαγγάνιο	Mn	54,93	25	Χρώμιο	Cr	52,01	24
Μαγνήσιο	Mg	24,32	12	Ψευδάργυρος	Zn	65,38	30
Μεντελέβιο	Md	256	101				

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Κατά τη λύση των ασκήσεων, όπου απαιτούνται ατομικά βάρη να χρησιμοποιούνται τα ατομικά βάρη των στοιχείων που αναγράφονται στον πίνακα των στοιχείων (με ακρίβεια πρώτου δεκαδικού ψηφίου). Επίσης εάν απαιτούνται άλλες σταθερές να χρησιμοποιούνται οι τιμές που δίδονται σ' αυτές στα αντίστοιχα κεφάλαια όπου αναφέρονται:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

1. Να υπολογισθεί η ποσότητα ηλεκτρισμού που απαιτείται για την παραγωγή 16 g χαλκού κατά την ηλεκτρόλυση άλατος δισθενούς χαλκού.
2. Να υπολογισθεί το βάρος του αργύρου που παράγεται κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος νιτρικού αργύρου όταν διέλθει ρεύμα 0,1 A επί 30 min.
3. Κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος άλατος μετάλλου x αποτίθενται στην κάθοδο 0,594 g μετάλλου όταν διέλθει ρεύμα 0,54 A επί 60 min. Να υπολογισθεί το βάρος του μετάλλου που θα αποτεθεί όταν διέλθει ρεύμα 0,4 A επί 40 min.
4. Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος σχηματίζονται στην κάθοδο 50 cm^3 υδρογόνου μετρημένα σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογισθεί το βάρος του χλωρίου που σχηματίζεται στην άνοδο.
5. Πόσα Faradays πρέπει να διέλθουν από ηλεκτρολυτική συσκευή κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου ώστε να ελευθερωθούν στην άνοδο 0,015 moles χλωρίου;
6. Να υπολογισθεί το βάρος των μετάλλων που αποτίθενται κατά τις παρακάτω ηλεκτρολύσεις:
 - α) Χαλκού κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος δισθενούς άλατός του όταν διέλθει ρεύμα 9,15 A επί 60 min.
 - β) Νικελίου κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος δισθενούς άλατός του όταν διέλθει ρεύμα 0,1 A επί 2 h.
7. Ηλεκτρολυτική συσκευή περιέχει διάλυμα άλατος δισθενούς χαλκού και είναι συνδεδεμένη εν σειρά με άλλη, περιέχει υδατικό διάλυμα άλατος του αργύρου. Μετά τη διέλευση ποσότητας ηλεκτρισμού από τις ηλεκτρολυτικές κυψέλες αποτέθηκαν 0,108 g αργύρου. Να υπολογισθεί η ποσότητα του χαλκού που αποτέθηκε.
8. Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος άλατος δισθενούς χαλκού χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια χαλκού και διέρχεται ρεύμα 0,1 A επί 100 min. Το αρχικό βάρος της καθόδου είναι 12,05 g και της ανόδου 10,26 g. Να υπολογισθεί το τελικό βάρος της ανόδου και της καθόδου.
9. Ηλεκτρολυτική συσκευή περιέχει διάλυμα νιτρικού αργύρου και είναι συνδεδεμένη εν σειρά με άλλη που περιέχει διάλυμα άλατος μετάλλου x. Από την παραπάνω διάταξη διέρχεται ορισμένη ποσότητα ηλεκτρισμού και αποτίθενται 0,54 g αργύρου και 0,28 g του μετάλλου x. Να υπολογισθεί το σθένος του μετάλλου x διοθέντος ότι το ατομικό του βάρος είναι 112.
10. Μέσα από ένα διάλυμα άλατος χρυσού διέρχεται η ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού που απαιτείται για την απόθεση 2,158 g αργύρου και αποθέτει 1,314 g χρυσού. Να υπολογισθεί το γραμμοσδούναμο του χρυσού.
11. Για την παρασκευή ηλεκτρολυτικού αποθέματος νικελίου από διάλυμα θειικού νικελίου χρησιμοποιείται ρεύμα 15 A. Στην κάθοδο αποτίθεται νικέλιο και ταυτόχρονα ελευθερώνεται και υδρογόνο. Το 60% της διερχόμενης ποσότητας ηλεκτρισμού καταναλώνεται για την απόθεση νικελίου. α) Πόσα γραμμάρια νικελίου αποτίθενται σε μία ώρα; β) Ποιο το πάχος του αποθέματος εάν η κάθοδος αποτελείται από τετράγωνο μεταλλικό φύλλο πλευράς 4 cm και η απόθεση γίνεται και από τις δύο πλευρές; (η πυκνότητα του νικελίου είναι $8,9 \text{ g/cm}^3$). γ) Ποιος ο δύκος του υδρογόνου, σε κανονικές συνθήκες που ελευθερώνται σε μία ώρα;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

- Για την εξουδετέρωση 10 ml διαλύματος υδροχλωρίου απαιτούνται 15 ml κανονικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου. Να υπολογισθεί η μάζα του υδροχλωρίου που είναι διαλυμένη σε ένα λίτρο του παραπάνω διαλύματος.
- 13 g καθαρού ψευδαργύρου αντιδρούν με περίσσεια διαλύματος υδροχλωρικού οξέος. Να υπολογισθεί ο δύγκος του παραγόμενου αερίου, σε κανονικές συνθήκες.
- Να υπολογισθεί η κανονικότητα των παρακάτω διαλυμάτων:
 - 4 g υδροξειδίου του νατρίου σε 1 lt διαλύματος.
 - 7 g υδροξειδίου του καλίου σε 1 lt διαλύματος.
 - 98 g θειικού οξέος σε 1 lt διαλύματος.
 - 3,65 g υδροχλωρίου σε 1 lt διαλύματος.
- Να υπολογισθεί η περιεκτικότητα σε g/lt των παρακάτω διαλυμάτων:
 - 0,1 N νιτρικό οξύ.
 - 3 N θειικό οξύ.
 - 0,09 N υδροξειδίου του νατρίου.
- Να υπολογισθεί η μάζα της διαλυμένης ουσίας στον αντίστοιχο όγκο των παρακάτω διαλυμάτων:
 - Σε 200 ml διαλύματος N υδροξειδίου του νατρίου.
 - Σε 50 ml διαλύματος N θειικού οξέος.
 - Σε 2500 ml διαλύματος N νιτρικού οξέος.
 - Σε 100 ml διαλύματος 2N ανθρακικού νατρίου.
 - Σε 2 lt διαλύματος 0,1 N υδροχλωρικού οξέος.
- Να υπολογισθεί ο δύγκος διαλύματος N/5 οξέος που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με 25 ml διαλύματος που περιέχει 6,4 g/lt υδροξειδίου του νατρίου.
- Να υπολογισθεί ο δύγκος διαλύματος N/5 υδροξειδίου του νατρίου που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με 4,0 g οξίνου ανθρακικού νετρίου.
- 1,96 g ανθρακικού άλατος διαλύνονται σε νερό και το διάλυμα αραιώνεται μέχρις δύκου 250 ml. Για την πλήρη αντίδραση 25 ml του αραιώμενου διαλύματος που προέκυψε απαιτούνται 27 ml διαλύματος 0,1 N οξέος. Να υπολογισθεί το γραμμοϊσοδόναμο του παραπάνω ανθρακικού άλατος σε αυτή την αντίδραση.
- Να υπολογισθεί: α) Ο δύγκος διαξειδίου του άνθρακας, σε κανονικές συνθήκες, που πρέπει να αντιδράσει με νερό για την παρασκευή 0,2 moles ανθρακικού οξέος. β) Η μάζα πεντοξειδίου του αζώτου που αντιδρά με νερό για την παρασκευή 63 g νιτρικού οξέος.
- Πόσα γραμμάρια ίζηματος σχηματίζονται κατά τη διαβίβαση 11,2 lt διοξειδίου του άνθρακα, σε κανονικές συνθήκες, σε περίσσεια διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου;
- Πόσα γραμμάρια διοξειδίου του θείου απαιτούνται για να αντιδράσουν πλήρως με 11,29 g υδροξειδίου του καλίου;
- Μίγμα βάρους 2 g αποτελείται από υδροξειδίου του καλίου και υδροξειδίου του βαρίου. Για την πλήρη εξουδετέρωση του μίγματος απαιτούνται 0,0281 γραμμοϊσοδόναμα υδροχλωρικού οξέος. Ζητείται η σύσταση του μίγματος.
- Να υπολογισθεί ο δύγκος διαλύματος υδροξειδίου του καλίου περιεκτικότητας 35% κατά βάρος και πυκνότητας 1,34 g/ml που απαιτείται για την παρασκευή 1 lt διαλύματος υδροξειδίου του καλίου 0,6 N.
- Να υπολογισθούν οι δύκοι διαλυμάτων N/2 και N/10 υδροχλωρικού οξέος που πρέπει να αναμιχθούν για τη παρασκευή 2 lt διαλύματος N/5 υδροχλωρικού οξέος.
- Για την πλήρη εξουδετέρωση 1,2 g ακάθαρτου οξειδίου του ασβεστίου απαιτούνται 21 ml διαλύματος οξέος 0,8 N. Να υπολογισθεί η καθαρότητα του οξειδίου του ασβεστίου.
- 10 ml ενός διαλύματος θειικού αρμωνίου κατεργάζονται με περίσσεια υδροξειδίου του νατρίου. Η αέριος αρμωνία που ελευθερώνεται, διαβιβάζεται σε 50 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 0,1 N. Για την πλήρη εξουδετέρωση του υδροχλωρικού οξέος, μετά τη διαβίβαση της αρμωνίας, απαιτούνται 21,5 ml διαλύματος 0,098 N υδροξειδίου του νατρίου. Να υπολογισθεί η κανονικότητα του διαλύματος του θειικού αρμωνίου.
- Κατά την επίδραση 400 ml διαλύματος οξέος σε περίσσεια ψευδαργύρου ελευθερώνονται 2,430 ml υδρογόνου σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογισθεί η κανονικότητα του διαλύματος του οξέος.

ΚΕΦΑΛΑΙΑ 5 - 12

1. Να υπολογισθεί η μάζα του αργιλίου που απαιτείται για την πλήρη αναγωγή 16 g καθαρού οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου.
2. Κατά την κατεργασία 9 g ελαφρού κράματος με θερμό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου παράγονται 10,08 lt υδρογόνου μετρημένα σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογισθεί η περιεκτικότητα του κράματος σε αργίλιο. (Τα υπόλοιπα συστατικά του κράματος δεν αντιδρούν με το υδροξείδιο του νατρίου).
3. Κατά τη διαβιβαση υδρατμών πάνω από ερυθροπυρώμενο σίδηρο παράγονται 50 cm³ υδρογόνου σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογισθεί ο όγκος του μονοξειδίου του άνθρακα, σε κανονικές συνθήκες, που απαιτείται για την αναγωγή του επιτεταρτοξειδίου του σιδήρου που σχηματίσθηκε στο παραπάνω πείραμα.
4. Κατά την επίδραση αραιού νιτρικού οξέος σε χαλκό παράγεται 1 lt μονοξειδίου του αζώτου, μετρημένο σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογισθεί η μάζα του χαλκού που αντέδρασε.
5. Κατά την επίδραση πυκνού θερμού διαλύματος θειικού οξέος σε χαλκό παράγονται 1,12 lt αερίου σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογισθεί η μάζα του χαλκού που αντέδρασε.
6. Μίγμα δύνιου ανθρακικού νατρίου και δύνιου ανθρακικού καλίου βάρους 9 g πυρώνεται οπότε σχηματίζονται 1,06 lt αερίου σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογιστεί η σύσταση του μίγματος.
7. Πυρωμένο χαλύβδινο σύρμα βάρους 5 g καίεται πλήρως σε ρεύμα οξυγόνου. Το παραγόμενο αέριο διαβιβάζεται σε περίσσεια διαλύματος υδροξειδίου του καλίου, όπου απορροφώνται 145 cm³ αερίου μετρημένα σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογισθεί η περιεκτικότητα του χάλυβα σε άνθρακα.
8. Μίγμα οξειδίου του δισθενούς χαλκού και οξειδίου του σιδήρου εάν αναχθεί πλήρως με υδρογόνο, υφίσταται μείωση της μάζας του κατά 3,6 g. Το μίγμα που προκύπτει μετά την αναγωγή θερμαίνεται μέχρις ερυθροπυρώσεως και σε αυτό διαβιβάζεται ρεύμα υδρατμών μέχρι πλήρους αντιδράσεως του σιδήρου, οπότε παρατηρείται αύξηση του βάρους του κατά 1,6 g. Δοθέντος ότι στη θερμοκρασία ερυθροπυρώσεως ο χαλκός δεν αντιδρά με τους υδρατμούς, να υπολογισθούν οι μάζες των συστατικών του αρχικού μίγματος.
9. Σε διάλυμα που περιέχει 25 g άνυδρου θειικού χαλκού προστίθενται 5 g μεταλλικό σιδήρου. Να υπολογισθεί η μάζα του παραγόμενου χαλκού.
10. 1 g κράματος αργύρου και χαλκού διαλύεται σε νιτρικό οξύ. Στο διάλυμα που προκύπτει προστίθεται περίσσεια υδροχλωρικού οξέος, οπότε καθιζάνει ίζημα βάρους 1,06 g. Να υπολογισθεί η σύσταση του μίγματος.
11. 20 g κράματος χαλκού και αργύρου διαλύονται πλήρως σε πυκνό θερμό θειικό οξύ. Το παραγόμενο αέριο διαβιβάζεται σε περίσσεια χλωριούχου νερού. Το διάλυμα που προκύπτει αραιώνεται και προστίθεται χλωριούχο βάριο, οπότε καθιζάνει ίζημα βάρους 47,2 g. Να υπολογισθεί η σύσταση του κράματος.
12. Να υπολογισθεί το βάρος του άνθρακα που απαιτείται για την αναγωγή σε μεταλλικό σίδηρο 1000 g αιματήτη που περιέχει 60% οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου. Εάν το αέριο που σχηματίζεται κατά την αναγωγή διαβιβάσθει σε διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου να υπολογισθεί η αύξηση του βάρους του διαλύματος.
13. 1000 lt διαλύματος χλωριούχου νατρίου πυκνότητας 1,187 g/ml και περιεκτικότητας 26% κ.β. χρησιμοποιούνται για την παρασκευή σόδας με τη μέθοδο Solvay. Να υπολογισθεί ο απαιτούμενος όγκος αμμωνίας, σε κανονικές συνθήκες, όταν η απόδοση της παρασκευής είναι 90%.
14. Διοξείδιο του μολύβδου κατεργάζεται με περίσσεια υδροχλωρικού οξέος. Το αέριο που ελευθερώνεται κατά την αντιδραση διαβιβάζεται σε θερμό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου. Να υπολογισθεί το βάρος του διοξείδιου του μολύβδου που απαιτείται για την παρασκευή, με αυτό τον τρόπο, 25 kg χλωρικού καλίου.
15. α) g μίγματος χλωριούχου νατρίου και βρωμιούχου νατρίου μετατρέπονται σε άλατα αργύρου. Κατά την αναγωγή τους με υδρογόνο παράγουν 8 g μεταλλικού αργύρου. Να υπολογισθεί η σύσταση του μίγματος.
16. Νόμισμα βάρους 5 g που αποτελείται από 83,5% αργύρο και 16,5% χαλκό, κατεργάζεται με περίσσεια θερμού νιτρικού οξέος. Στο προϊόν της κατεργασίας προστίθεται διάλυμα υδροξειδίου του καλίου. α) Ποια είναι η σύσταση και το βάρος των προϊόντων που σχηματίσθηκαν; β) Ποια

- Θα είναι τα βάρη των προϊόντων μετά την ξήρανση και πύρωσή τους; γ) Εάν τα προϊόντα αυτά θερμανθούν σε ρέυμα υδρογόνου τι θα λάβομε τελικά;
17. Να υπολογισθεί το βάρος του κρυσταλλικού ανθρακικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) που απαιτείται για την μετατροπή 15 g κρυσταλλικού χλωριούχου βαρίου ($\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) σε ανθρακικό βάριο.
 18. Να υπολογισθεί το βάρος ασβεστολίθου που απαιτείται για να δώσει κατά την πύρωσή του τόσο οξείδιο του ασβεστίου ώστε το βάρος του σε εκατοστά του γραμμαρίου και η εκατοστιαία αναλογία του ασβεστίου στον ασβεστόλιθο να έχουν λόγο 7 : 5.
 19. Να υπολογισθεί το βάρος του άνθρακα περιεκτικότητας 90% σε C, που απαιτείται για την αναγωγή σε μεταλλικό σίδηρο 1000 g αιματίτη που περιέχει 60% οξείδιο του τρισθεναύς σιδήρου. Εάν το αέριο που σχηματίζεται κατά την αναγωγή διαβιβασθεί σε διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου, να υπολογισθεί η αύξηση του βάρους του διαλύματος. Το ανθρακικό ασβέστιο που σχηματίζεται διασπάται από διάλυμα υδροχλωρίου 10% κατά βάρος σε καθαρό υδροχλώριο. Να υπολογισθεί το βάρος του διαλύματος υδροχλωρίου που απαιτείται για τη πλήρη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου.
 20. Η ανάλυση δείγματος δολομίτη έδειξε ότι περιέχονται σε αυτό 0,05 g οξείδιο του δισθενούς σιδήρου και 0,808 οξείδιου του ασβεστίου. Το μαγνήσιο, που επίσης περιέχεται στο δείγμα, μπορεί να δώσει 0,1505 g ενώσεως που έχει τον τύπο $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Εάν ο σίδηρος, το ασβέστιο και το μαγνήσιο βρίσκονται στο δείγμα με τη μορφή FeCO_3 , CaCO_3 και MgCO_3 , νά υπολογισθεί ο αριθμός των cm^3 του διοξειδίου του άνθρακα, μετρημένος στους 20°C και 780 mm Hg πίεση, που θα ελευθερωθεί από δείγμα δολομίτη του ίδιου βάρους με το αρχικό δείγμα.
 21. 13,5 g ένυδρου κρυσταλλικού χαλκού θερμαίνονται στους 260°C , οπότε απομακρύνεται όλο το κρυσταλλικό τους νερό. Το ένυδρο όλας που παραμένει είναι 8,636 g. Ποιος είναι ο τύπος του ένυδρου όλατος; Βρέθηκε επίσης ότι το ένυδρο όλας με θέρμανση μέχρι τους 100°C χάνει το 80% του κρυσταλλικού του νερού. Ποιος είναι ο τύπος αυτού του κρυσταλλικού όλατος;
 22. 0,42 g όλατος σιδήρου που περιέχουν 20,3% σιδηρού μετατρέπονται σε τριχλωριούχο σίδηρο. Να υπολογισθεί ο όγκος σε cm^3 του διαλύματος αμμωνίας (πυκνότητας $0,95 \text{ g/cm}^3$ και περιεκτικότητας 11,6% κατά βάρος σε NH_3) που απαιτούνται για τη μετατροπή του τριχλωριούχου σιδήρου σε υδροξειδίο του σιδήρου.
 23. 10 g μεταλλικού αργύρου διαλύνονται σε νιτρικό οξύ πυκνότητας $1,26 \text{ g/ml}$ που περιέχει 41,3% κατά βάρος καθαρό HNO_3 . Να υπολογισθεί ο όγκος σε ml του διαλύματος που απαιτείται για τη διάλυση του αργύρου.
 24. 0,5180 g κράματος που περιέχει μεταξύ των συστατικών του κασσίτερο και αντιμόνιο παρέχει με κατάλληλη κατεργασία 0,161 g μίγματος των οξειδίων $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$. Εάν η περιεκτικότητα του κράματος σε αντιμόνιο είναι 10,12% να ευρεθεί η περιεκτικότητα του κράματος σε κασσίτερο.



ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Οργανική Χημεία – Οργανικές ενώσεις.

Οργανική Χημεία είναι η χημεία των ενώσεων του άνθρακα. Παλιότεραι η Οργανική Χημεία μελετούσε αποκλειστικά τις ιδιότητες των ενώσεων, που βρίσκονται στους ζώντες οργανισμούς. Αυτό συνέβαινε γιατί επικρατούσε η αντίληψη ότι η παρασκευή των οργανικών ενώσεων ήταν αδύνατη στο εργαστήριο, επειδή η σύνθεσή τους απαιτούσε κάποια μυστηριώδη και υπεράνθρωπη δύναμη, τη *ζωική δύναμη* (*vis vitalis*). Η αντίληψη αυτή κατέπεσε και άρχισε η πρόδοση της Οργανικής Χημείας, όταν το 1828 παρασκεύασθηκε τυχαία, από τον Wöhler, στο εργαστήριο η πρώτη οργανική ένωση, η ουρία ($H_2N.CO.NH_2$), που προήλθε από εξάτμιση διαλύματος ανόργανης ενώσεως του κυανικού αμμωνίου ($NH_4.OCN$). Από τότε η σύνθεση των οργανικών ενώσεων έγινε ο κυριότερος σκοπός της Οργανικής Χημείας. Έτσι το 1865 οι γνωστές οργανικές ενώσεις ήταν 4000, το 1910 150000, το 1940 800000 και σήμερα είναι περίπου 2000000.

Σήμερα η Οργανική Χημεία ασχολείται γενικά με τις ενώσεις του άνθρακα (σύνθεση, δομή, ιδιότητες κλπ.) εκτός από το μονοξείδιο (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το διθειάνθρακα (CS_2), τα καρβίδια, τα κυανιούχα άλατα και τα άλατα του ανθρακικού οξέος, που εξετάζονται από την Ανόργανη Χημεία. Για τις ενώσεις αυτές ισχύουν οι ίδιοι νόμοι της Χημείας και της Φυσικής, που ισχύουν και για τις ανόργανες ενώσεις τόσο ως προς τις μεθόδους παρασκευής τους όσο και ως προς τις ιδιότητές τους. Πολλές φορές όμως αυτό που είναι κανόνας για την Ανόργανη Χημεία αποτελεί εξαίρεση για την Οργανική και αντίστροφα.

Έτσι, οι ανόργανες ενώσεις είναι σταθερές και ανθεκτικές στις μεγάλες θερμοκρασίες και τα χημικά αντιδραστήρια, ενώ οι οργανικές ενώσεις είναι ευαίσθητες στους παράγοντες αυτούς. Οι περισσότερες ανόργανες ενώσεις αποτελούνται από ίόντα και οι αντιδράσεις τους είναι ιοντικές δηλαδή ταχείες και ποσοτικές, ενώ οι περισσότερες οργανικές ενώσεις δεν είναι ηλεκτρολύτες και οι αντιδράσεις τους είναι μοριακές, δηλαδή βραδείες και μη ποσοτικές. Οι ανόργανες ενώσεις έχουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό και μικρή στους οργανικούς διαλύτες, ενώ με τις οργανικές ενώσεις συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο. Το M.B. των οργανικών ενώσεων

είναι συνήθως μεγαλύτερο από αυτό των ανοργάνων. Τέλος, στις οργανικές ενώσεις εμφανίζονται συχνότερα τα φαινόμενα της ισομέρειας και της πολυμέρειας, που σπάνια συναντώνται στις ανόργανες.

Οι διαφορές, που παρατηρούνται ανάμεσα στην Ανόργανη και την Οργανική Χημεία, είναι κατά κανόνα ποσοτικής φύσεως. Ο μεγάλος όμως αριθμός των οργανικών ενώσεων και η ιδιαίτερη σημασία τους οδήγησαν, από την εποχή του Kekulé (1859), στη διάκριση της Οργανικής Χημείας από την Ανόργανη, διάκριση που παραμένει μέχρι σήμερα και για λόγους διδακτικής σκοπιμότητας. Η Ανόργανη, δηλαδή, και η Οργανική Χημεία είναι κλάδοι της ίδιας επιστήμης, της Χημείας.

1.2 Προέλευση και διάδοση των οργανικών ενώσεων.

Πολλές από τις οργανικές ενώσεις είναι πάρα πολύ διαδεδομένες στη φύση είτε με τη μορφή αποθεμάτων, όπως τα πετρέλαια και τα φυσικά αέρια, είτε ως συστατικά των ζωικών και φυτικών οργανισμών, όπως οι υδατάνθρακες, τα λίπη, τα έλαια, τα λευκώματα, οι χρωστικές, οι βιταμίνες, οι ορμόνες, τα ένζυμα και άλλες ενώσεις, που έχουν μεγάλη βιολογική σημασία.

Πολλές από τις ενώσεις αυτές, που απαντούν στη φύση, έχουν μεγάλη βιομηχανική σημασία. Σήμερα όμως η Οργανική Χημική Βιομηχανία παράγει συνθετικά μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων, όπως οι υδρογονάνθρακες, διαλύτες, πλαστικά, συνθετικές υφάνσιμες ύλες, απορρυπαντικά, εντομοκτόνα, χρώματα, αρώματα κ.ά. που καλύπτουν τις πολυποίκιλες ανθρώπινες ανάγκες.

1.3 Ερωτήσεις.

1. Πώς πραγματοποιήθηκε η παρασκευή της πρώτης οργανικής ενώσεως;
 2. Τι ονόμαζαν «ζωική δύναμη»;
 3. Ποιο είναι το αντικείμενο της Οργανικής Χημείας;
 4. Ποιες είναι οι κυριότερες διαφορές μεταξύ οργανικών και ανόργανων χημικών ενώσεων;
 5. Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές των οργανικών ενώσεων;
 6. Ποιες είναι οι κυριότερες κατηγορίες οργανικών ενώσεων, που έχουν βιομηχανική σημασία;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

2.1 Γενικά.

Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις, που βρίσκονται στη φύση, περιέχουν εκτός από τον άνθρακα, και υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο· λιγότερες ενώσεις περιέχουν θείο, φωσφόρο, αλογόνα, αρσενικό, σίδηρο, μαγνήσιο και άλλα μέταλλα.

Η διαδικασία που ακολουθείται για το καθαρισμό της συστάσεως μιας οργανικής ενώσεως περιλαμβάνει τα τρία παρακάτω στάδια:

1) **Καθαρισμός της ουσίας από ξένα σώματα.** Επιτυγχάνεται με διάφορες φυσικές μεθόδους, ανάλογα με τη φυσική κατάσταση της ουσίας. Αν η ουσία είναι στερεά, ο καθαρισμός γίνεται με κρυστάλλωση ή με εξάχνωση, με εκχύλιση και σπάνια με απόσταξη. Όταν πρόκειται για υγρό σώμα, χρησιμοποιείται αποκλειστικά η απόσταξη. Μία οργανική ουσία είναι καθαρή, δηλαδή δεν περιέχει ξένα σώματα, δηταν μετά από πολλούς διαδοχικούς καθαρισμούς έχει σταθερά σημείο ζέσεως, σημείο τήξεως, πυκνότητα και δείκτη διαθλάσεως.

2) **Στοιχειακή, ποιοτική και ποσοτική ανάλυση.** Με την ποιοτική ανάλυση ανιχνεύονται τα στοιχεία, από τα οποία αποτελείται η ένωση. Με την ποσοτική ανάλυση υπολογίζεται το βάρος κάθε στοιχείου, που υπάρχει σε μια ορισμένη ποσότητα της ενώσεως, και έτσι βρίσκεται η εκατοστιαία σύσταση της ουσίας.

Εκατοστιαία σύσταση μιας οργανικής ενώσεως είναι το ποσό στα εκατό κάθε στοιχείου από τα οποία αποτελείται η ένωση. Ο υπολογισμός της γίνεται εύκολα, αν είναι γνωστός ο μοριακός τύπος της ενώσεως, με την ακόλουθη σχέση:

Εκατοστιαία αναλογία στοιχείου σε μια ένωση =

$$= \frac{\text{Αριθμός ατόμων του στοιχείου στο μόριο της ενώσεως} \times \text{Ατομικό βάρος στοιχείου}}{\text{Μοριακό βάρος της ενώσεως}} \times 100$$

Παράδειγμα: Να βρεθεί η εκατοστιαία σύσταση της ενώσεως $C_2H_4O_2$.

Επειδή τα ατομικά βάρη (Α.Β.) των στοιχείων είναι C = 12, H = 1, O = 16 το μοριακό της βάρος (Μ.Β.) θα είναι: $2 \times 12 + 4 \times 1 + 2 \times 16 = 60$.

Κατά συνέπεια η εκατοστιαία αναλογία των στοιχείων της ενώσεως θα είναι:

$$C = \frac{2 \times 12}{60} \times 100 = 40\%$$

$$H = \frac{4 \times 1}{60} \times 100 = 6,7\%$$

$$\text{και } O = \frac{2 \times 16}{60} \times 100 = 53,3\%$$

Η εκατοστιαία σύσταση μιας ενώσεως μπορεί να βρεθεί και από τα σχετικά βάρη των στοιχείων από τα οποία αποτελείται η ένωση.

3) Προσδιορισμός του μοριακού και συντακτικού τύπου της ενώσεως. Μετά την εύρεση της εκατοστιαίας συστάσεως της οργανικής ενώσεως υπολογίζεται το μοριακό της βάρος. Ο υπολογισμός αυτός γίνεται ανάλογα με τη φύση της οργανικής ενώσεως, με μια από τις γνωστές μεθόδους ευρέσεως του μοριακού βάρους (ΧΗΜΕΙΑ Α΄ ΛΥΚΕΙΟΥ παραγρ. 4.5). Από την εκατοστιαία σύσταση και το μοριακό βάρος βρίσκεται ο μοριακός τύπος της ενώσεως (ΧΗΜΕΙΑ Α΄ ΛΥΚΕΙΟΥ παραγρ. 7.4) και στη συνέχεια με ειδικές αντιδράσεις προσδιορίζεται και η σύνταξη του μορίου της ενώσεως, δηλαδή ο συντακτικός της τύπος.

2.2 Ερωτήσεις.

1. Ποια χημικά στοιχεία περιέχονται συνήθως στις οργανικές ενώσεις;
 2. Ποια στάδια περιλαμβάνει η διαδικασία που αποβλέπει στον προσδιορισμό της συστάσεως μιας οργανικής ενώσεως;
 3. Πώς πραγματοποιείται ο καθαρισμός μιας οργανικής ουσίας από τις ξένες προσμίξεις;
 4. Τι είδους πληροφορίες μας παρέχουν η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση των οργανικών ενώσεων;
 5. Πώς προσδιορίζεται η εκατοστιαία σύσταση μιας οργανικής ενώσεως;
-

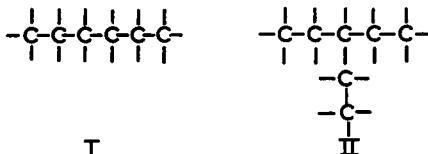
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

3.1 Γενικά.

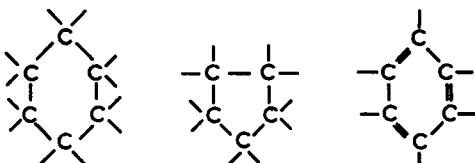
Τις οργανικές ενώσεις ανάλογα με τη σύνταξή τους τις κατατάσσουμε στις εξής κατηγορίες:

1) **Άκυκλες ή αλειφατικές ή λιπαρές:** Οι ενώσεις αυτές περιέχουν στο μόριό τους ανοικτή αλυσίδα απόμων άνθρακα που μπορεί να είναι ευθεία (I) ή διακλαδιζόμενη (II).



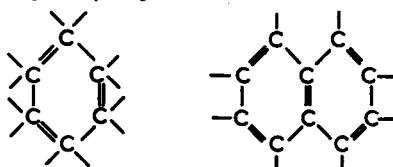
2) **Κυκλικές:** Οι ενώσεις αυτές έχουν στο μόριό τους κλειστή αλυσίδα, δηλαδή δακτύλιο. Ανάλογα με το είδος του δακτυλίου διακρίνονται σε:

A) **Ισοκυκλικές ή καρβοκυκλικές:** Ο δακτύλιος τους αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα:



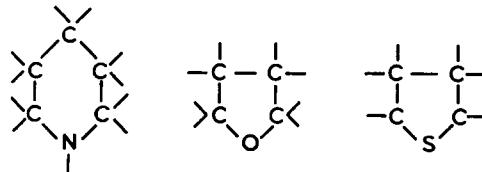
Οι ισοκυκλικές ή καρβοκυκλικές ενώσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

α) Στις **αρωματικές**, που περιέχουν ένα τουλάχιστον εξαμελή δακτύλιο ανθράκων, οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους με τρεις διπλούς δεσμούς, που εναλλάσσονται με απλούς δεσμούς.

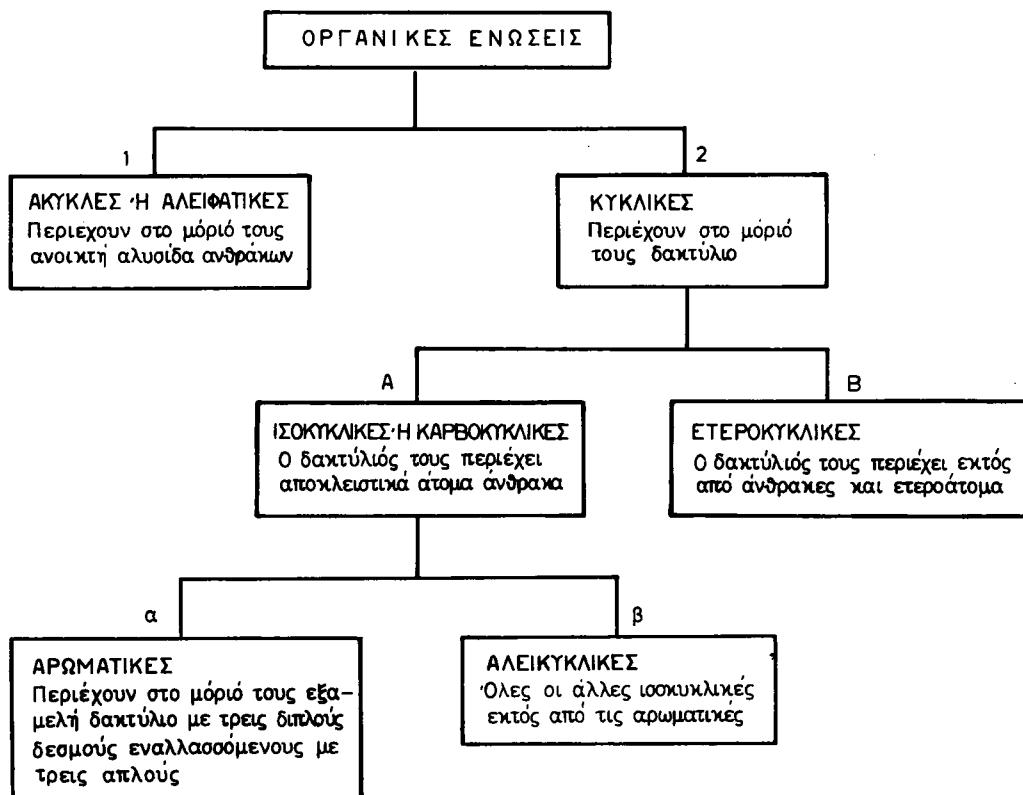


β) Στις **αλεικυκλικές**, στις οποίες υπάγονται όλες οι άλλες ισοκυκλικές, εκτός από τις αρωματικές. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν ανάλογες ιδιότητες με τις άκυκλες ενώσεις. Στην ομοιότητα αυτή οφείλεται και η ονομασία τους (**αλειφατικές-κυκλικές**).

B) Ετεροκυκλικές: Ο δακτύλιος τους περιέχει εκτός από άνθρακα και άλλα άτομα, όπως οξυγόνο, άζωτο και θείο, που ονομάζονται **ετεροάτομα**.



Διαγραμματικά η κατάταξη των οργανικών ενώσεων παριστάνεται ως εξής:



3.2 Ερωτήσεις.

- Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι οργανικές ενώσεις;
- Σε τι διαφέρουν οι άκυκλες από τις κυκλικές ενώσεις;
- Τι μορφή είναι δυνατόν να έχει η αλυσίδα των ατόμων άνθρακα στις άκυκλες οργανικές ενώσεις;
- Σε τι διαφέρουν οι ισοκυκλικές από τις ετεροκυκλικές ενώσεις;
- Τι χαρακτηρίζει τις αρωματικές ενώσεις;
- Ποιό είναι το κύριο χαρακτηριστικό των αλεικυκλικών ενώσεων;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

4.1 Γενικά.

Ο εξαιρετικά μεγάλος αριθμός των οργανικών ενώσεων καθώς και το γεγονός ότι οι περισσότερες απ' αυτές παρουσιάζουν σχετικά πολύπλοκη και ιδιόμορφη σύνταξη, αν συγκριθούν με τις ενώσεις της Ανόργανης Χημείας, επέβαλαν τον καθορισμό **συστηματικής ονοματολογίας** τους για να διακρίνονται ευκολότερα μεταξύ τους.

Η ονοματολογία λοιπόν, που χρησιμοποιείται σήμερα για το σύνολο των οργανικών ενώσεων, στηρίζεται στη λεγόμενη «Όνοματολογία Γενεύης», που αποφασίστηκε στο Διεθνές Συνέδριο Χημείας, που συγκλίθηκε στην πόλη αυτή το 1892, καθώς και στους συμπληρωματικούς κανόνες, τους οποίους καθόρισε ειδικό συνέδριο, που οργανώθηκε από τη «Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας» (I.U.P.A.C. — International Union of Pure and Applied Chemistry) στο Amsterdam το 1949.

Η συστηματική αυτή κατάταξη και ονοματολογία αποσκοπεί στο να αποκαλύπτει τη **σύσταση** και τη **σύνταξη** των οργανικών ενώσεων. Με τη λέξη **σύνταξη** υπονοείται η μορφή της ανθρακικής αλυσίδας για κάθε οργανική χημική ένωση, καθώς και ο τρόπος, με τον οποίο ενώνονται τα διάφορα άτομα μέσα στο μόριό της.

Εκτός από τη συστηματική κατάταξη του προηγούμενου κεφαλαίου οι οργανικές ενώσεις διακρίνονται επίσης και:

- 1) Σε **κορεσμένες**, αν δεν έχουν κανένα διπλό ή τριπλό δεσμό μεταξύ των ατόμων C.
- 2) Σε **ακόρεστες**, αν έχουν τουλάχιστον ένα διπλό ($>C = C<$) ή τριπλό ($-C \equiv C-$) δεσμό μεταξύ των ατόμων C.

Οι απλούστερες από τις οργανικές ενώσεις είναι οι **υδρογονάνθρακες**, δηλαδή οι ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους αλυσίδες ή και δακτύλιους αποτελούμενους μόνο από άτομα C και H.

Από τους υδρογονάνθρακες, που μπορεί να θεωρηθεί ότι έχουν το γενικό τύπο $C_x H_y$, είναι δυνατό να προκύψουν όλες οι άλλες οργανικές ενώσεις, αν υποτεθεί ότι αντικαθίστανται ένα, δύο ή και περισσότερα άτομα H του υδρογονάνθρακα από άτομα άλλων στοιχείων ή από ρίζες· τότε έχουμε αντίστοιχα τα λεγόμενα **μονο-παράγωγα**, **διπαράγωγα** και γενικά τα **πολυπαράγωγα** των υδρογονανθράκων.

4.2 Ομόλογες σειρές των οργανικών ενώσεων. Υποκαταστάτες και χαρακτηριστικές ομάδες.

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, όλες οι οργανικές ενώσεις

μπορούν θεωρητικά να προέλθουν από τους υδρογονάνθρακες: Έτσι, αν πάρομε τον απλούστερο υδρογονάνθρακα, το **μεθάνιο** (CH_4), και αφαιρέσουμε ένα άτομο H, προκύπτει η ρίζα CH_3 — με μια ελεύθερη μονάδα συγγένειας, που λέγεται **μεθύλιο**. Αν επομένως, αντικατασταθεί ένα από τα τέσσερα άτομα H του CH_4 από το μεθύλιο, προκύπτει ένας καινούργιος υδρογονάνθρακας, που έχει τον τύπο $\text{CH}_3\text{—CH}_3$. Απ' αυτόν με αντικατάσταση ενός ατόμου H του από το μεθύλιο προκύπτει ένας τρίτος με τύπο $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ κοκ. Έτσι προκύπτει μια σειρά από χημικές ενώσεις που διαφέρουν μεταξύ τους κατά την ποσότητα $-\text{CH}_2-$ που ονομάζεται **μεθυλένιο**. Οι ενώσεις που προκύπτουν με τον τρόπο αυτό, δηλαδή τη διαδοχική αντικατάσταση ατόμων H από CH_3 — ονομάζονται **ομόλογες** και όλες μαζί αποτελούν μια ομόλογη σειρά: επομένως:

Ομόλογη σειρά είναι ένα σύνολο από οργανικές ενώσεις, ταξινομημένες κατά αύξοντα αριθμό ατόμων C, όπου η κάθε μια διαφέρει από τη γειτονική της (προηγούμενη ή επόμενη) κατά την ποσότητα $-\text{CH}_2-$.

Κατά τρόπο ανάλογο, αντικαθιστώντας δηλαδή ένα άτομο H του CH_4 με άλλο άτομο ή ρίζα, από το μονοπαράγωγο που θα προκύψει μπορεί να δημιουργηθεί μία νέα ομόλογη σειρά, προσθέτοντας διαδοχικά την ποσότητα $-\text{CH}_2-$. Έτσι, π.χ. αντικαθιστώντας ένα άτομο H του CH_4 από τη ρίζα $-\text{OH}$ (υδροξείλιο) προκύπτει η ένωση CH_3OH (μεθανόλη), που είναι το πρώτο μέλος μιας ομόλογης σειράς ενώσεων (των αλκοολών), της οποίας κάθε άλλο μέλος μπορεί να προκύψει από το προηγούμενό του πάλι με προσθήκη της ποσότητας $-\text{CH}_2-$.

Στις ομόλογες σειρές αποδίδεται μια γενική ονομασία, όπως π.χ. **ομόλογη σειρά των κορεσμένων υδρογονανθράκων ή ομόλογη σειρά του μεθανίου** (από το πρώτο μέλος της), **ομόλογη σειρά των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών κλπ.**

Υποκαταστάτης ονομάζεται κάθε άτομο ή ρίζα που μπορεί να θεωρηθεί ότι αντικαθιστά άτομα H ενός υδρογονάνθρακα, ώστε να προκύψει μία καινούργια οργανική ένωση. Ο υποκαταστάτης μπορεί να φέρει μία, δύο κλπ. ελεύθερες μονάδες συγγένειας, οπότε αντικαθιστά ένα, δύο κλπ. άτομα H. Σε περίπτωση που ο υποκαταστάτης δεν είναι στοιχείο (π.χ. $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ κλπ.), ονομάζεται και **χαρακτηριστική ομάδα** της οργανικής ενώσεως.

Οι χημικές ενώσεις, που ανήκουν σε μια ομόλογη σειρά, παρουσιάζουν τα παρακάτω κοινά χαρακτηριστικά:

- Έχουν όλες τον ίδιο γενικό τύπο.
- Έχουν όλες την ίδια χαρακτηριστική ομάδα.
- Έχουν ανάλογες χημικές ιδιότητες, που οφείλονται στη χαρακτηριστική ομάδα της ομόλογης σειράς και που εκφράζονται περισσότερο ή λιγότερο έντονα για κάθε μέλος της σειράς.
- Οι φυσικές τους ιδιότητες μεταβάλλονται κανονικά από τα πρώτα προς τα ανώτερα μέλη της σειράς και είναι κατά κάποιο τρόπο συνάρτηση του μοριακού βάρους τους.
- Έχουν ανάλογες μεθόδους παρασκευής.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η ύπαρξη των ομολόγων σειρών βοηθά πάρα πολύ στη μελέτη των οργανικών ενώσεων. Μελετώντας δηλαδή τους τρόπους παρασκευής και τις ιδιότητες ενός μέλους της σειράς, είμαστε σε θέση να γνωρίζομε τόσο τις μεθόδους παρασκευής, όσο και τις χημικές ιδιότητες των υπολοίπων μελών της σειράς.

Στη συνέχεια αναφέρομε τις κυριότερες ομόλογες σειρές που θα συναντήσομε στα επόμενα κεφάλαια κατά την εξέταση των οργανικών ενώσεων:

1) **Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες ή αλκάνια.** Έχουν το γενικό τύπο $C_v H_{2v+2}$. Αν από κάθε έναν απ' αυτούς αφαιρεθεί ένα άτομο Η προκύπτει μια μονοσθενής ρίζα, που λέγεται **αλκύλιο**, έχει το γενικό τύπο $C_v H_{2v+1}$ — και παριστάνεται με το σύμβολο R—. Επομένως και ολόκληρη η ομόλογη σειρά των κορεσμένων υδρογονάνθρακων μπορεί να παρασταθεί με τον τύπο R—H.

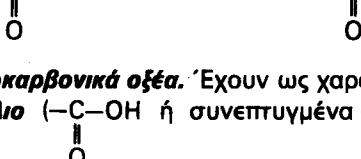
2) **Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό ή αλκένια.** Έχουν το γενικό τύπο $C_v H_{2v}$.

3) **Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα τριπλό δεσμό ή αλκίνια.** Έχουν το γενικό τύπο $C_v H_{2v-2}$.

4) **Αλκοόλες.** Έχουν χαρακτηριστική ομάδα τη ρίζα υδροξύλιο ($-OH$). Οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες (μονοπαράγωγα) έχουν το γενικό τύπο $C_v H_{2v+1} OH$ ή $C_v H_{2v+2} O$ ή $R-OH$.

5) **Αιθέρες.** Έχουν ως χαρακτηριστική ομάδα άτομο O, που οι δύο μονάδες συγγένειάς του συνδέονται με αλκύλια: $R-O-R$ (απλοί αιθέρες) ή $R-O-R'$ (μικτοί αιθέρες). Ο γενικός τους τύπος είναι $C_v H_{2v+2} O$ (με $v \geq 2$).

6) **Καρβονυλικές ενώσεις: αλδεύδες και κετόνες.** Έχουν χαρακτηριστική ομάδα τη δισθενή ρίζα **καρβονύλιο** ($>C=O$) και γενικό τύπο $C_v H_{2v} O$ ($v \geq 1$). Αν η μία τουλάχιστον από τις δύο ελεύθερες μονάδες συγγένειας του ατόμου C του καρβονύλιου συνδέεται με άτομο Η, τότε έχομε τις αλδεύδες $R-C-H$ (ή συνεπτυγμένα $\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$ O), όπου η μονοσθενής ρίζα $-CHO$ ονομάζεται αλδεύδομάδα. Αν και οι δύο μονάδες συγγένειας του ατόμου C του καρβονυλίου συνδέονται με αλκύλια, τότε έχομε τις κετόνες: $R-C-R$ (απλές κετόνες) και $R-C-R'$ (μικτές κετόνες).



7) **Κορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα.** Έχουν ως χαρακτηριστική ομάδα τη μονοσθενή ρίζα **καρβοξύλιο** ($-C-OH$ ή συνεπτυγμένα $-COOH$) και γενικό τύπο

$C_v H_{2v+1} COOH$. Το v μπορεί να πάρει και την τιμή μηδέν, οπότε προκύπτει το πρώτο μέλος της σειράς $HCOOH$ (μυρμηκικό οξύ).

8) **Εστέρες των κορεσμένων μονοκαρβονικών οξέων.** Προκύπτουν θεωρητικά από τα κορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα, αν αντικατασταθεί το άτομο Η του καρβοξυλίου τους από αλκύλια. Επομένως έχουν το γενικό τύπο $C_v H_{2v} O_2$ ($v \geq 2$) ή $RCOOR'$.

9) **Αλκυλαλογονίδια ή Μονοαλογονοπαράγωγα των κορεσμένων υδρογονανθράκων.** Έχουν το γενικό τύπο $C_v H_{2v+1} X$ ή $R-X$, όπου ο υποκαταστάτης X είναι άτομο αλογόνου (F, Cl, Br, I).

10) **Μονονιτροπαράγωγα των κορεσμένων υδρογονανθράκων.** Έχουν γενικό τύπο $C_v H_{2v+1} NO_2$ ή $R-NO_2$, με χαρακτηριστική ομάδα τη νιτρο-ομάδα ($-NO_2$).

11) **Νιτρίλια.** Έχουν ως χαρακτηριστική ομάδα τη ρίζα **κυάνιο** ($-CN$). Τα κορεσμένα μονονιτρίλια έχουν γενικό τύπο $C_v H_{2v+1} CN$ ή $R-CN$.

12) **Αμίνες.** Είναι αζωτούχες ενώσεις, που προκύπτουν θεωρητικά από την αμμωνία (NH_3), αν αντικατασταθούν ένα, δύο ή τρία άτομα Η αυτής από αλκύλια όμοια ή και διαφορετικά μεταξύ τους (RNH_2 : πρωτοταγείς αμίνες, $\text{R}_1\text{--NH--R}_2$: δευτεροταγείς αμίνες, $\text{R}_1\text{--N--R}_2$: τριτοταγείς αμίνες). Η ρίζα $-\text{NH}_2$ των πρω-

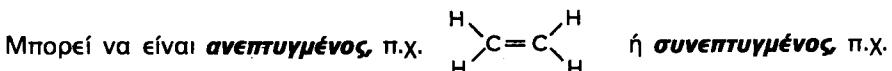


τοταγών αμινών λέγεται **αμινομάδα**.

4.3 Ισομέρειες των οργανικών ενώσεων.

Όπως είναι γνωστό και από την Ανόργανη Χημεία, μια ένωση μπορεί να παρασταθεί:

- 1) Από τον **εμπειρικό τύπο**, που αποκαλύπτει μόνο την **ποιοτική** και την **ποσοτική σύστασή** της, δηλαδή από ποια χημικά στοιχεία αποτελείται και ποια είναι η αναλογία τους μέσα στο μόριο, π.χ. $(\text{CH}_2)_v$.
- 2) Από το **μοριακό τύπο**, που δείχνει τα ίδια με τον εμπειρικό τύπο και επί πλέον τον ακριβή αριθμό των ατόμων που αποτελούν το μόριο της ενώσεως, π.χ. C_2H_4 .
- 3) Από το **συντακτικό τύπο**, ο οποίος, εκτός από αυτά που δείχνει ο μοριακός τύπος, φανερώνει επί πλέον και τη **σχετική θέση των ατόμων στο επίπεδο** καθώς επίσης και το είδος των δεσμών, που υπάρχουν στο μόριο της οργανικής ενώσεως.



- 4) Από το **στερεοχημικό τύπο**, ο οποίος εκτός από αυτά που δείχνει ο συντακτικός τύπος, φανερώνει και τη **σχετική θέση των ατόμων στο χώρο**.
- 5) Από τον **ηλεκτρονικό τύπο**, που φανερώνει την ηλεκτρονική δομή της εξώτατης στιβάδας των ατόμων στο μόριο της χημικής ενώσεως.

Αντίθετα με αυτό που συμβαίνει στις ανόργανες ενώσεις, όπου ο μοριακός τύπος αντιστοιχεί κατά κανόνα σε μία και μόνη ένωση, στην Οργανική Χημεία είναι πολύ συνηθισμένο ένας μοριακός τύπος να αντιστοιχεί σε περισσότερες από μία χημικές ενώσεις, γιατί υπάρχει η δυνατότητα διαφορετικών διατάξεων των ατόμων στο επίπεδο ή και στο χώρο. Οι ενώσεις αυτές έχουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και διακρίνονται με τη βοήθεια των συντακτικών ή στερεοχημικών τύπων τους.

Έτσι το φαινόμενο, κατά το οποίο δύο ή και περισσότερες οργανικές ενώσεις ενώ έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο, τα άτομα των μορίων τους διατάσσονται κατά διαφορετικούς τρόπους στο επίπεδο ή στο χώρο, ονομάζεται **ισομέρεια** και οι σχετικές ενώσεις **ισομερείς**. Οι ισομερείς ενώσεις έχουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Η ισομέρεια επομένως διακρίνεται:

- 1) Στη **συντακτική ισομέρεια**, όταν τα άτομα που συγκροτούν τα μόρια των ισομερών έχουν διαφορετική διάταξη και μπορεί να θεωρηθούν ότι είναι τοποθετημένα πάνω σε ένα επίπεδο, οπότε μπορούμε να τα διακρίνουμε μόνο αν τα παραστήσουμε με το συντακτικό τους τύπο.

2) Στη **στερεοϊσομέρεια**, όταν τα άτομα που συγκροτούν τα μόρια των ισομερών, παρ' όλο που μπορεί να έχουν την ίδια διάταξη, αν τοποθετηθούν πάνω σε ένα επίπεδο, διατάσσονται κατά διαφορετικό τρόπο στο χώρο, οπότε μπορούμε να τα διακρίνουμε περιγράφοντάς τα μόνο με το στερεοχημικό τους τύπο.

4.4 Πολυμέρεια.

Πολυμέρεια είναι το φαινόμενο, κατά το οποίο δύο ή περισσότερες ενώσεις έχουν την ίδια ποιοτική και ποσοτική σύσταση, δηλαδή τον ίδιο εμπειρικό τύπο, αλλά διαφορετικό μοριακό βάρος και επομένως διαφορετικό μοριακό τύπο. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται **πολυμερείς**. Π.χ. στον εμπειρικό τύπο (CH_x)_x αντιστοιχούν οι τύποι C_2H_2 ($x = 2$) του ακετυλενίου και C_6H_6 ($x = 6$) του βενζολίου.

4.5 Ερωτήσεις.

1. Ποιες ανάγκες επεβαλαν τη συστηματοποίηση της ονοματολογίας των οργανικών ενώσεων;
2. Σε τι αποβλέπει η συστηματική κατάταξη των οργανικών ενώσεων;
3. Τι ονομάζεται σύνταξη των οργανικών ενώσεων;
4. Πώς διακρίνονται οι οργανικές ενώσεις ανάλογα με τη φύση των χημικών δεσμών ανάμεσα στα άτομα άνθρακα αυτών;
5. Ποιες είναι οι απλούστερες οργανικές ενώσεις;
6. Ποιες οργανικές ενώσεις χαρακτηρίζονται μονοπαράγωγα, διπαράγωγα και γενικά πολυπαράγωγα των υδρογονανθράκων;
7. Τι είναι το μεθυλίο και τι το μεθυλένιο;
8. Τι ονομάζονται ομόλογες ενώσεις; Πώς προκύπτουν θεωρητικά οι ομόλογες ενώσεις του μεθανίου;
9. Τι ονομάζεται ομόλογη σειρά οργανικών ενώσεων;
10. Πώς προκύπτουν θεωρητικά τα διάφορα μέλη της ομόλογης σειράς των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών;
11. Τι ονομάζεται υποκαταστάτης και τι χαρακτηριστική ομάδα μιας οργανικής ενώσεως;
12. Ποια είναι τα κοινά χαρακτηριστικά των ομόλογων ενώσεων;
13. Ποια είναι η σημασία της κατατάξεως των οργανικών ενώσεων σε ομόλογες σειρές;
14. Ποιες είναι οι κυριότερες ομόλογες σειρές των οργανικών ενώσεων; Ποιοι είναι οι γενικοί τύποι, που αντιστοιχούν σε κάθε μία απ' αυτές; Ποιές είναι οι χαρακτηριστικές τους ομάδες;
15. Τι είναι τα αλκύλια και πώς συμβολίζονται;
16. Σε τι διαφέρουν μεταξύ τους οι ομόλογες σειρές των υδρογονανθράκων;
17. Σε τι διαφέρουν α) οι αλκοόλες από τους αιθέρες; β) Οι αλδεϋδες από τις κετόνες και γ) τα οξέα από τους εστέρες;
18. Τι ονομάζομε μικτούς αιθέρες και μικτές κετόνες;
19. Σε ποιες επί μέρους κατηγορίες διακρίνονται οι αιμίνες;
20. Ποιοι είναι οι τύποι, με τους οποίους παριστάνονται οι χημικές ενώσεις;
21. Τι πληροφορίες μιας δίνει ο συντακτικός τύπος και τι ο στερεοχημικός τύπος μιας ενώσεως;
22. Τι ονομάζεται ισομέρεια και τι ισομερείς ενώσεις;
23. Ποια είναι τα είδη της ισομέρειας; Σε τι διαφέρουν μεταξύ τους;
24. Τι ονομάζεται πολυμέρεια; Αναφέρετε ένα παράδειγμα πολυμερών ενώσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΚΟΡΕΣΜΕΝΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

5.1 Γενικά για τους υδρογονάνθρακες.

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενά, οι υδρογονάνθρακες είναι οργανικές ενώσεις, που αποτελούνται αποκλειστικά από άνθρακα και υδρογόνο. Οι υδρογονάνθρακες χωρίζονται σε **άκυκλους** ή **αλειφατικούς**, σε **αρωματικούς** και σε **αλεικυκλικούς**.

Οι άκυκλοι υδρογονάνθρακες διακρίνονται σε κορεσμένους, όταν στο μόριό τους έχουν μόνο απλούς δεσμούς, και σε ακόρεστους, όταν περιέχουν στο μόριό τους διπλούς ή τριπλούς δεσμούς. Όλοι οι άκυκλοι υδρογονάνθρακες, κορεσμένοι ή ακόρεστοι, έχουν ανοικτή αλυσίδα ανθράκων και συμβολίζονται γενικά C_xH_y . Υπάρχουν αρκετές ομόλογες σειρές υδρογονανθράκων, από τις οποίες οι σπουδαιότερες έχουν τους εξής γενικούς τύπους: C_vH_{2v+2} , C_vH_{2v} , C_vH_{2v-2} .

Στο μόριο όλων των υδρογονανθράκων περιέχεται πάντοτε άρτιος αριθμός ατόμων υδρογόνου.

Ο πρώτος από τους παραπάνω τύπους (C_vH_{2v+2}) αντιστοιχεί στην ομόλογη σειρά των κορεσμένων υδρογονανθράκων, ενώ οι δυο επόμενοι (C_vH_{2v} και C_vH_{2v-2}) στις σειρές των ακόρεστων.

Οι ομόλογες σειρές των υδρογονανθράκων ονομάζονται ή με βάση το σύστημα της Γενεύης ή από το πρώτο μέλος της σειράς ή με βάση το κορεσμένο ή ακόρεστο χαρακτήρα ή εμπειρικά. Έτσι έχουμε:

C_vH_{2v+2} : Αλκάνια ή σειρά του μεθανίου ή κορεσμένοι υδρογονάνθρακες ή παραφίνες.

C_vH_{2v} : Αλκένια ή σειρά του αιθυλενίου ή ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό ή ολεφίνες.

C_vH_{2v-2} : Αλκίνια ή σειρά του ακετυλενίου ή ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα τριπλό δεσμό.

C_vH_{2v-2} : Αλκαδιένια ή ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με δυο διπλούς δεσμούς.

5.2 Ονοματολογία κορεσμένων υδρογονανθράκων – Ισομέρειες.

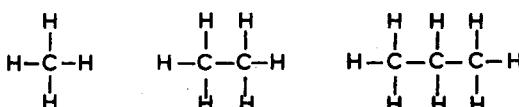
Σύμφωνα με το σύστημα της Γενεύης οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες ονομάζονται **αλκάνια**. Ονομάζονται επίσης, όπως αναφέρθηκε, και υδρογονάνθρακες της **σειράς του μεθανίου** και **παραφίνες** (από το *parum-affinis*, που σημαίνει μικρή χημική συγγένεια) γιατί είναι ενώσεις χημικά αδρανείς.

Κατά τη γενική ονοματολογία των υδρογονανθράκων τα ονόματα όλων των μελών της σειράς των κορεσμένων υδρογονανθράκων αποτελούνται από τρία τμήματα. Το πρώτο τμήμα δείχνει τον αριθμό των ατόμων του άνθρακα, το δεύτερο τμή-

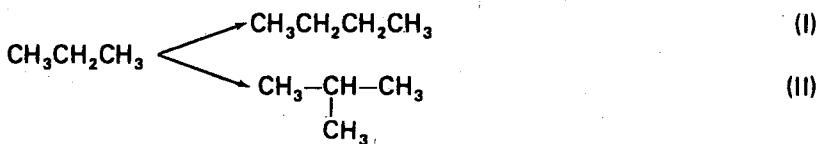
μα που είναι **αν** δηλώνει τον κορεσμένο χαρακτήρα της ενώσεως και το τρίτο είναι η κατάληξη **-ιο**, που είναι χαρακτηριστική των υδρογονανθράκων. Το πρώτο τμήμα, που δείχνει τον αριθμό των ανθράκων, ειδικά για τα τέσσερα πρώτα μέλη είναι αντίστοιχα **μεθ-**, **αιθ-**, **προπ-** και **βουτ-**. Έτσι οι τέσσερις πρώτοι λέγονται:

Τύπος	όνομα	αρ. C	κορ. χαρακτ.	υδρ/ακας
CH_4	μεθάνιο	μεθ-	αν-	ΙΟ
C_2H_6	αιθάνιο	αιθ-	αν-	ΙΟ
C_3H_8	προπάνιο	προπ-	αν-	ΙΟ
C_4H_{10}	βουτάνιο	βουτ-	αν-	ΙΟ
Τα επόμενα μέλη ονομάζονται κανονικά:				
C_5H_{12}	πεντάνιο	πεντ-	αν-	ΙΟ
C_6H_{14}	εξάνιο	εξ-	αν-	ΙΟ
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	δωδεκάνιο	δωδεκ-	αν-	ΙΟ

Για τα τρία πρώτα μέλη της σειράς των αλκανίων είναι δυνατός ένας μόνο συντακτικός τύπος



ενώ για τα επόμενα μέλη είναι δυνατοί περισσότεροι. Έτσι το βουτάνιο π.χ. μπορεί να σχηματισθεί από το προπάνιο, αν ένα από τα υδρογόνα του αντικατασταθεί από μεθύλιο οπότε έχομε δύο ισομερή:



Το (I) προκύπτει αν αντικατασταθεί υδρογόνο σ' ένα από τα ακραία άτομα άνθρακα, ενώ το (II) από την αντικατάσταση υδρογόνου του μεσαίου άνθρακα. Βλέπομε ότι τα δύο βουτάνια είναι διαφορετικά, το (I) έχει ευθεία αλυσίδα και το (II) διακλαδιζόμενη. Τα ισομερή βουτάνια (I) και (II) χαρακτηρίζονται ως **ισομερή αλυσίδας** και ονομάζονται με διαφορετικό τρόπο. Το (I) λέγεται **κανονικό βουτάνιο**, και το (II) **ισοβουτάνιο ή 2, μεθυλοπροπάνιο**, γιατί η διακλάδωση μεθύλιο είναι στο δεύτερο άνθρακα.

Πολλές φορές διάφοροι ισομερείς υδρογονάνθρακες ονομάζονται σαν παράγωγα του μεθανίου. Έτσι το $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$ λέγεται και **τριμεθυλομεθάνιο** για-



τί μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από το μεθάνιο με αντικατάσταση τριών

ατόμων υδρογόνου του από μεθύλια.

Ο αριθμός των ισομερών αυξάνεται ανάλογα με τα άτομα του άνθρακα που υπάρχουν στο μέριο του υδρογονάνθρακα. Έτσι το πεντάνιο (C_5H_{12}) έχει 3 ισομερή, το εξάνιο (C_6H_{14}) έχει 6 ισομερή, το οκτάνιο (C_8H_{18}) έχει 18 ισομερή, το εννεάνιο (C_9H_{20}) έχει 35, ενώ τα πιθανά ισομερή εικοσάνια ($C_{20}H_{42}$) είναι 366,319.

5.3 Προέλευση.

Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες είναι πολύ διαδεδομένοι στη φύση. Τα κατώτερα μέλη, που είναι αέρια, εκλύονται σε διάφορα μέρη της γης. Τα μεσαία μέλη της ομόλογης σειράς των αλκανίων είναι υγρά και αποτελούν το κύριο συστατικό των πετρελαίων. Τέλος, τα ανώτερα και ανώτατα μέλη αποτελούν το κύριο συστατικό του ορυκτού **οξοηρίτη**.

Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες σχηματίζονται κατά την ξηρή απόσταξη πολλών φυτικών υλών, όπως π.χ. ξύλων, λιγνιτών, τύρφης, ξυλανθράκων.

Παρά τη μεγάλη διάδοσή τους στη φύση, όταν θέλομε ένα μέλος της σειράς σε καθαρή κατάσταση, καταφεύγομε στην παρασκευή του με συνθετικές μεθόδους.

5.4 Γενικές ιδιότητες.

· Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες είναι σώματα άχρωμα. Τα κατώτερα μέλη μέχρι το βουτάνιο είναι αέρια, τα μεσαία μέχρι το δεκαπεντάνιο είναι υγρά, τα δε ανώτερα στερεά. Τα κατώτερα αέρια μέλη, όπως και τα ανώτερα στερεά, είναι άσμα, όταν βρίσκονται σε καθαρή κατάσταση, ενώ τα μεσαία έχουν τη χαρακτηριστική μυρωδιά της βενζίνης. Όλοι οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες είναι ελαφρότεροι από το νερό και αδιάλυτοι σ' αυτό. Τα μεσαία μέλη διαλύονται εύκολα στην αλκοόλη και τον αιθέρα, ενώ τα ανώτερα διαλύονται δύσκολα στους διαλύτες αυτούς. Με την αύξηση του μοριακού τους βάρους αυξάνονται η πυκνότητα, το σημείο τήξεως και το σημείο ζέσεως των κορεσμένων υδρογονανθράκων.

Οι παραφίνες, αν και χαρακτηρίζονται γενικά από χημική αδράνεια, δύνουν αντιδράσεις αντικαταστάσεως. Έτσι αντιδρούν απ' ευθείας με χλώριο και βρώμιο παρουσία φωτός. Τα άτομα του αλογόνου αντικαθιστούν ένα ή περισσότερα άτομα υδρογόνου από το μέριο του υδρογονάνθρακα, οπότε προκύπτουν μονοαλογονοπαράγωγα ή πολυαλογονοπαράγωγα αντίστοιχα. Η αντίδραση είναι αντίδραση αντικαταστάσεως και λέγεται **αλογνωση** (χλωρίωση ή βρωμίωση).



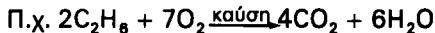
Οι μεσαίοι και οι ανώτεροι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες προκαλούν αντιδράσεις αντικαταστάσεως με πυκνό HNO_3 και πυκνό H_2SO_4 . Οι αντιδράσεις αυτές λέγονται αντίστοιχα **νίτρωση** και **σουλφούρωση** των παραφινών. Στις αντιδράσεις αυτές ένα ή περισσότερα υδρογόνα του υδρογονάνθρακα αντικαθίστανται από τη ρίζα $-NO_2$ του νιτρικού οξέος ή τη ρίζα $-SO_3H$ του θειικού. Τα προϊόντα της νιτρώσεως καλούνται **νιτροπαραφίνες** και τα προϊόντα της σουλφουρώσεως είναι αλκυλοσουλφοξέα και καλούνται **σουλφοπαράγωγα**:



Άλλη ιδιότητα των κορεσμένων υδρογονανθράκων είναι ότι πυρολύνονται. Γενικά **πυρόλιση** ονομάζεται η διάσπαση των υδρογονανθράκων κατά τη θέρμανσή τους χωρίς αέρα σε 400-500°C, σε μικρότερου μοριακού βάρους κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες.

Τα ανώτερα μέλη της σειράς, όταν θερμαίνονται σε υψηλή θερμοκρασία με οξυγόνο του αέρα χωρίς καταλύτη, **οξειδώνονται** προς λιπαρά οξέα του τύπου RCOOH, που είναι συστατικά των λιπών και των ελαίων.

Τέλος οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, όπως και όλοι οι υδρογονάνθρακες, **καίγονται** με οξυγόνο και δίνουν CO₂, H₂O και εκλύουν θερμότητα:



5.5 Χρήσεις.

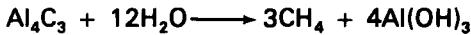
Τα κατώτερα και μεσαία μέλη χρησιμοποιούνται ως καύσιμα και διαλυτικά τα δε ανώτερα ως λιπαντικά (ορυκτέλαια). Μεγάλα ποσά κορεσμένων υδρογονανθράκων χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία των πετροχημικών.

5.6 Μεθάνιο CH₄.

Προέλευση: Είναι το κύριο συστατικό των φυσικών αερίων (γαιαερίων), που εκλύονται από τις πετρελαιοπηγές ή βρίσκονται σ' άλλα μέρη. Συναντάται επίσης στα ανθρακωρυχεία. Το μεθάνιο σχηματίζεται και στα έλη από τη σήψη, με τη βοήθεια μικροοργανισμών της κυτταρίνης των φυτών και για το λόγο αυτό ονομάζεται «ελειογενές αέριο» (βιαέριο). Κατά τρόπο ανάλογο, από την κυτταρίνη, το μεθάνιο σχηματίζεται στα αέρια του στομάχου του ανθρώπου και των ζώων κατά την πέψη των φυτικών τροφών. Τέλος, το μεθάνιο περιέχεται σε σημαντικά ποσά στα καύσιμα αέρια που προκύπτουν από την ξηρή απόσταξη των ξύλων και των λιθανθράκων (φωταέριο).

Παρασκευή: Παρασκευάζεται με όλες τις γενικές μεθόδους παρασκευής των κορεσμένων υδρογονανθράκων. Παρασκευάζεται όμως και με ειδικές μεθόδους όπως:

- 1) Με την επίδραση νερού σε ανθρακαργίλιο, Al₄C₃:

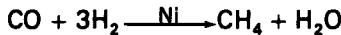


Η μέθοδος είναι εύκολη αλλά το μεθάνιο δεν είναι απόλυτα καθαρό.

2) Συνθετικά, από την ένωση του άνθρακα με υδρογόνο σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (1000°-1200°C) και με καταλύτη νικέλιο ή παλλάδιο.



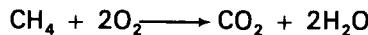
3) Άλλη παρασκευή του μεθανίου είναι από το υδραέριο (CO + H₂) εμπλουτισμένο με υδρογόνο και καταλύτη νικέλιο:



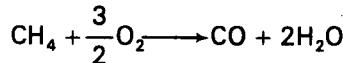
Φυσικές ιδιότητες: Είναι αέριο άχρωμο, άσμο και πολύ ελαφρό. Διαλύεται πολύ λίγο στο νερό και περισσότερο στους οργανικούς διαλύτες. Με τον αέρα σχη-

ματίζει εκρηκτικά μίγματα.

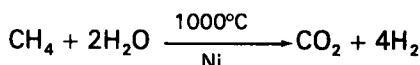
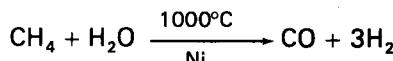
Χημικές ιδιότητες: Όταν καίγεται μετατρέπεται σε CO_2 και νερό:



Όταν όμως δεν υπάρχει αρκετό οξυγόνο η καύση δεν είναι πλήρης και δίνει CO :



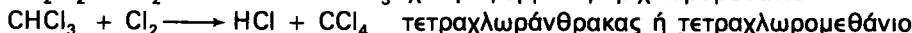
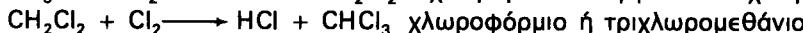
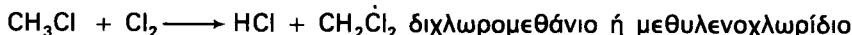
Η θέρμανση του μεθανίου με υδρατμούς στους 1000°C και με καταλύτη νικέλιο έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωσή του και μετατροπή του σε CO και H_2 ή CO_2 και H_2 .



Τα υδρογόνα του μεθανίου με τη βοήθεια του φωτός μπορούν να αντικατασταθούν σταδιακά από άτομα χλωρίου και έτσι να προκύψει μίγμα **χλωροπαραγώγων**. Τα κυριότερα χλωροπαράγωγα είναι το **χλωροφόρμιο**, CHCl_3 , και ο **τετραχλωράνθρακας**, CCl_4 .



Η αντίδραση δεν σταματά και συνεχίζεται η αντικατάσταση:



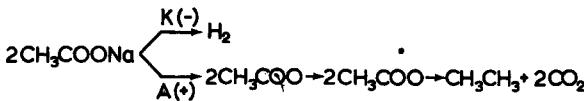
Όταν όμως τόμιγμα μεθανίου και χλωρίου εκτεθεί σε άπλετο φως προκαλείται έκρηξη και το μεθάνιο μετατρέπεται σε αιθάλη:



Χρήσεις: Χρησιμοποιείται ως καύσιμο (φωταέριο, φυσικό αέριο). Σε πολλές εφαρμογές χρησιμοποιούνται τα χλωροπαράγωγά του, όπως το χλωρομεθάνιο (CH_3Cl) στη βιομηχανία χρωμάτων, το διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) και ο τετραχλωράνθρακας (CCl_4) ως διαλυτικά μέσα και το χλωροφόρμιο (CHCl_3) ως αναισθητικό. Τα χλωροφθοροπαράγωγα του μεθανίου, όπως το Freon, CF_2Cl_2 (διφθοροδιχλωρομεθάνιο) χρησιμοποιούνται ως ψυκτικά. Μεγάλα ποσά μεθανίου χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υδρογόνου, ακετυλενίου και αιθάλης.

5.7 Αιθάνιο C_2H_6 .

Το αιθάνιο βρίσκεται συνήθως όπου και το μεθάνιο αλλά σε μικρές ποσότητες. Παρασκευάζεται με τις γενικές μεθόδους παρασκευής των κορεσμένων υδρογονανθράκων, αλλά αυτή που χρησιμοποιείται περισσότερο είναι η μέθοδος Kolbe, δηλαδή η ηλεκτρόλυση διαλύματος οξικού νατρίου (CH_3COONa).



Το αιθάνιο έχει φυσικές και χημικές ιδιότητες ανάλογες με αυτές του μεθανίου.

5.8 Φωταέριο.

Φωταέριο είναι το αέριο μίγμα που προκύπτει από την ξηρή απόσταξη των λιθανθράκων. Η ξηρή απόσταξη γίνεται με θέρμανση στους 1200°C - 1300°C χωρίς αέρα. Τα προϊόντα της ξηρής αποστάξεως είναι:

a) **To κωκ.** Είναι το υπόλειμμα στον αποστακτήρα. Είναι δύστηκτος συμπαγής άνθρακας με μεγάλη θερμαντική ικανότητα. Χρησιμοποιείται ως καύσιμο, ως αναγωγικό στη μεταλλουργία και στην παρασκευή άνθρακασβεστίου.

b) **To ακάθαρτο φωταέριο.** Είναι μίγμα αερίων σωμάτων από το οποίο πρέπει να αποχωρισθούν τα πολύτιμα προϊόντα (λιθανθρακόπισσα) και να απομακρυνθούν τα βλαβερά και δηλητηριώδη σώματα (υδρόθειο, υδροκυάνιο κλπ.). Για το λόγο αυτό επιβάλλεται φυσικός και χημικός καθαρισμός του φωταέρου. Κατά το φυσικό καθαρισμό το φωταέριο ψύχεται και τα σώματα που συμπυκνώνονται απομακρύνονται σαν παχύρρευστη σκοτεινόχρωμη μάζα. Αυτή είναι η λιθανθρακόπισσα ή απλά πίσσα, που έχει μεγάλη βιομηχανική αξία γιατί είναι η κυριότερη πηγή των αρωματικών ενώσεων. Μετά το φυσικό καθαρισμό το φωταέριο καθαρίζεται χημικά με ειδική μάζα καθαρισμού, που περιέχει ένυδρα οξείδια του σιδήρου και κατακρατεί το υδρόθειο και το υδροκυάνιο.

Το καθαρό πλέον φωταέριο είναι κατάλληλο για χρήση και φυλάγεται σε ειδικά μεγάλα αεροφυλάκια. Το καθαρό φωταέριο είναι μίγμα κυρίως υδρογόνου (49%) και μεθανίου (34%), περιέχει όμως σε μικρότερα ποσά μονοξείδιο (8%) και διοξείδιο (1%) του άνθρακα, άζωτο (4%) και άλλους υδρογονάνθρακες (4%). Το φωταέριο είναι αέριο άχρωμο, πολύ ελαφρό, με χαρακτηριστική μυρωδιά (που οφείλεται στην παρουσία ακετυλενίου και ιχνών θειούχων οργανικών ενώσεων) και δηλητηριώδες (εξαιτίας του περιεχομένου CO). Με τον αέρα, όταν το φωταέριο βρεθεί σε αναλογία 7-40%, σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα. Χρησιμοποιείται ως καύσιμο.

Σε αντικατάσταση του φωταέρου χρησιμοποιείται το **υγραέριο**, που φέρεται στο εμπόριο με διάφορα ονόματα. Έχει μεγάλη θερμαντική ικανότητα, λαμβάνεται από την πυρόλιση του πετρελαίου και αποτελείται από μίγμα κορεσμένων και ακόρεστων υδρογοναθράκων με κύριο συστατικό το βουτάνιο.

5.9 Πετρέλαιο.

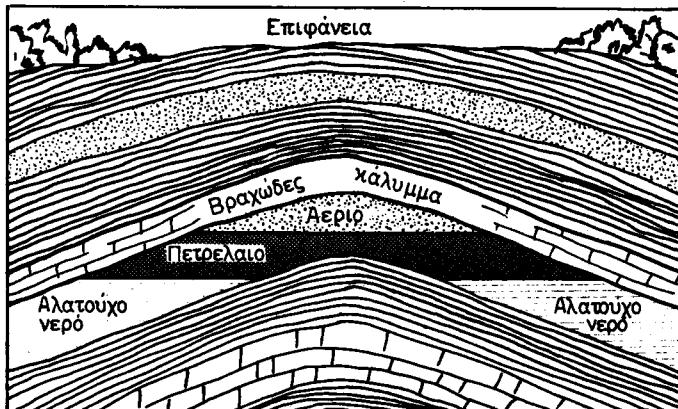
Το πετρέλαιο ήταν γνωστό από πολύ παλιά. Η βιομηχανική του όμως εξαγωγή άρχισε το 1859 στην Πενσυλβανία των Η.Π.Αμερικής. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα πετρελαίου βρίσκονται στις χώρες της Μέσης Ανατολής (Σαουδική Αραβία, Κουβέιτ, Ιράκ, Ιράν), τη Σοβιετική Ένωση, τις Η.Π.Α, το Μεξικό, τη Ρουμανία, τη Βόρειο Θάλασσα, την Ινδονησία κ.ά. Πετρέλαιο βρέθηκε πρόσφατα και στην Ελλάδα. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή πετρελαίου που το 1860 ήταν 67 εκατομμύρια τόνοι, το 1980 είχε ξεπεράσει τα 3 δισεκατομμύρια τόνους.

Το πετρέλαιο είναι πολύπλοκο μίγμα υδρογονανθράκων, περιέχει, όμως πάντοτε και άλλες οργανικές ενώσεις σε μικρή αναλογία, κυρίως θειούχες, αζωτούχες και οξυγονούχες. Από αυτές πάντως σπουδαιότερες είναι οι ενώσεις του θείου, που σε ορισμένα πετρέλαια η περιεκτικότητά τους φθάνει μέχρι 5%.

Οι υδρογονάνθρακες, που αποτελούν το πετρέλαιο, ανήκουν σε τρεις κατηγορίες: τους **παραφινικούς** (κορεσμένους αλειφατικούς), τους **ναφθενικούς** (κορεσμένους κυκλικούς) και τους **αρωματικούς**. Η ονομασία των πετρελαίων καθορίζεται ανάλογα με το εάν σ' αυτά κυριαρχούν οι παραφινικοί, ναφθενικοί ή αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Έτσι π.χ. τα πετρέλαια της Πενσυλβανίας είναι παραφινικά, του Μεξικού ναφθενικά, της Ινδονησίας αρωματικά κ.ά.

Το πετρέλαιο σχηματίσθηκε από ζωικές και φυτικές πρώτες ύλες και ιδιαίτερα από το **πλαγκτόν**, σε πολύ παλιές γεωλογικές εποχές με την επίδραση μεγάλων πιέσεων και μέτρια υψηλών θερμοκρασιών. Το πλαγκτόν είναι πρώτη ύλη πλούσια σε ζωικά και φυτικά λίπη και υπάρχει σε εδάφη, όπου προϋπήρχαν θάλασσες.

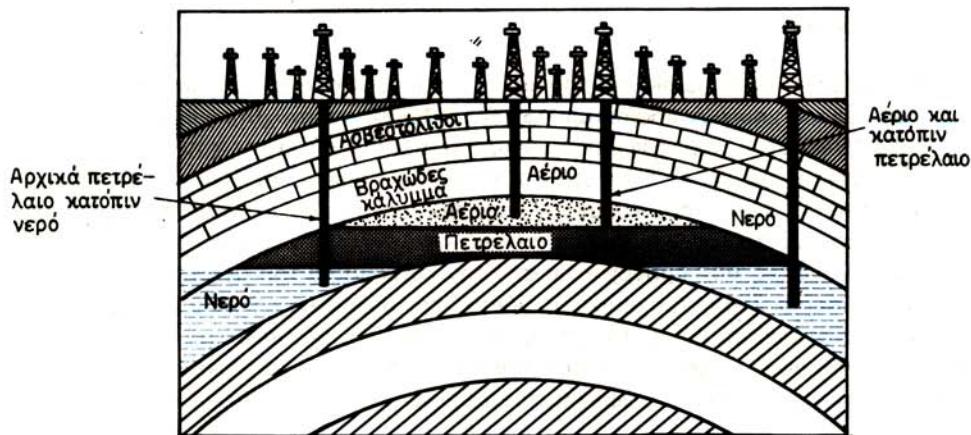
Τα κοιτάσματα του πετρελαίου βρίσκονται σε κοιλότητες (θύλακες) μέσα στη γη με διαφορετικά βάθη. Συνήθως το κοίτασμα του πετρελαίου βρίσκεται πάνω από στρώμα αλατούχου νερού, ενώ πάνω από το στρώμα του πετρελαίου υπάρχει φυσικό αέριο (γαιέριο) (σχ. 5.9α). Μετά τον εντοπισμό του κοιτάσματος με διάφορες μεθόδους (που στηρίζονται στη μεταβολή της βαρύτητας, στην ανάκλαση των ηχητικών κυμάτων κ.α.), η εξαγωγή του πετρελαίου γίνεται με γεωτρήσεις και στη συνέχεια η αντλησή του είτε απευθείας είτε ύστερα από διοχέτευση νερού στην πετρελαιοπηγή (σχ. 5.9β).



Σχ. 5.9α.
Σχηματική παράσταση κοιτάσματος πετρελαίου.

Το πετρέλαιο, όπως το πάρνομε από τη γεώτρηση, είναι υγρό καστανόμαυρο ή καστανόκίτρινο, με χαρακτηριστική μυρωδιά, αδιάλυτο στο νερό και ελαφρότερο (ειδ. βαρ. 0,79-0,94) απ' αυτό. Το πετρέλαιο αυτό ονομάζεται ακάθαρτο ή **αργό πετρέλαιο**.

Το αργό πετρέλαιο υφίσταται κατεργασία πρώτα με H_2SO_4 ή υγρό SO_2 , οπότε απομακρύνονται τα αλκαλικά του συστατικά, στη συνέχεια με νερό και με διάλυμα $NaOH$ για να απομακρυνθούν τα δίξινα συστατικά του και τελικά με επανειλημμένο



Σχ. 5.9β.

πλύσιμο με νερό. Το πετρέλαιο, που καθαρίζεται μ' αυτό τον τρόπο, χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε πλοία, αυτοκίνητα και μηχανές Diesel.

Για να διαχωρισθούν τα διάφορα συστατικά του πετρελαίου, γίνεται **κλασματική απόσταξη** ή **διύλιση**. Η κλασματική απόσταξη πραγματοποιείται σε ειδικές εγκαταστάσεις, που λέγονται διυλιστήρια, και ο διαχωρισμός των συστατικών βασίζεται στο διαφορετικό σημείο βρασμού τους. Από τη διύλιση του πετρελαίου παίρνομε τα παρακάτω προϊόντα:

	Αποστάγματα	Ειδ. βάρος (υδρογονάνθρακες με)	Χημική σύσταση
Ακάθαρτο πετρέλαιο	40°-70° Πετρελαϊκός αιθέρας 70°-100° Ελαφρά βενζίνη 100°-120° Λιγροίνη 120°-150° Βαριά βενζίνη 150°-300° Πετρέλαιο 300°-360° Ορυκτέλαια Υπόλοιπα στον αποστακτήρα	0,65 0,70 0,75 0,78 0,82 0,93 Βαζελίνη Παραφίνη Άσφαλτος	C ₅ - C ₈ C ₈ - C ₈ C ₉ - C ₁₆ C ₂₂ - C ₂₈

5.10 Βενζίνη.

Η ποσότητα της βενζίνης που λαμβάνομε από το πετρέλαιο ανέρχεται περίπου στο 10% της ποσότητας του αργού πετρελαίου και δεν επαρκεί να καλύψει τις μεγάλες σημερινές ανάγκες. Ο λόγος αυτός σε συνδυασμό με το ενδεχόμενο μελλοντικής εξαντλήσεως των αποθεμάτων πετρελαίου οδήγησε στην αναζήτηση μεθόδων παρασκευής συνθετικής βενζίνης ή στη μετατροπή με πυρόλυση των βαρύτερων κλασμάτων του πετρελαίου σε βενζίνη. Έτσι σήμερα παρασκευάζονται με τις μεθόδους αυτές μεγάλα ποσά βενζίνης (περισσότερο από το μισό της παγκόσμιας καταναλώσεως).

5.11 Πετροχημικά.

Η χρησιμοποίηση του πετρελαίου και των φυσικών αερίων ως πρώτης ύλης για την παρασκευή χημικών προϊόντων άρχισε το 1920, αναπτύχθηκε όμως ταχύτατα μετά το 1940 με τη διαμόρφωση ενός σημαντικού κλάδου της χημικής βιομηχανίας της **πετροχημείας**. Η βιομηχανία αυτή παράγει μεγάλο αριθμό χημικών προϊόντων τόσο οργανικών όσο και ανοργάνων, για των οποίων την παρασκευή χρησιμοποιούνται, ως πρώτη ύλη, μερικά ή ολικά κατώτεροι κορεσμένοι και ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, που προέρχονται από την κατεργασία του πετρελαίου και από τα φυσικά αέρια. Στα πετροχημικά προϊόντα περιλαμβάνονται πολλά με πάρα πολύ μεγάλη κατανάλωση, όπως π.χ. αλκοόλες, γλυκερίνη, αλογονούχες ενώσεις των υδρογονανθράκων, διαλύτες, απορρυπαντικά, λιπάσματα, εκρηκτικά, εντομοκτόνα, παρασιτοκτόνα, συνθετικές υφάνσιμες ύλες, καουτσούκ, πλαστικά κ.ά.

5.12 Ερωτήσεις

- Σε ποιες κατηγορίες χωρίζονται οι υδρογονάνθρακες;
- Ποιοι είναι γενικοί τύποι των διάφορων ομόλογων σειρών των υδρογονανθράκων;
- Γιατί οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες ονομάζονται και παραφίνες;
- Πώς ονοματίζονται οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες σύμφωνα με τους γενικούς κανόνες ονοματολογίας;
- Τι ονομάζονται ισομερή αλυσίδας;
- Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι των ισομερών βουτανίων και πεντανίων;
- Πού απαντούν οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες; Ποιες είναι οι γενικές ιδιότητές τους.
- Τι είναι ο οζοκρήπτης;
- Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές των κορεσμένων υδρογονανθράκων;
- Πού απαντά το CH_4 ; Γιατί χαρακτηρίζεται «κελειογενές αέριο»;
- Πώς παρασκευάζεται και πού χρησιμοποιείται το CH_4 ;
- Ποιες είναι οι σημαντικότερες ιδιότητες του CH_4 ;
- Ποια είναι τα κυριότερα αλογονοπαράγωγα του CH_4 , πώς ονομάζονται και πού χρησιμοποιούνται;
- Τι είναι το FeO και πού χρησιμοποιείται;
- Πού απαντά και πώς παρασκευάζεται το αιθάνιο;
- Από τι αποτελείται το φωταέριο, πώς παρασκευάζεται και πού χρησιμοποιείται; Τι είναι το υγραέριο;
- Ποια είναι τα κυριότερα παραπροϊόντα της βιομηχανίας του φωταερίου; Πού βρίσκονται αυτά εφαρμογή;
- Πού βρίσκονται τα σπουδαιότερα κοιτάσματα πετρελαίου;
- Ποια είναι η σύσταση του πετρελαίου;
- Σε ποιες κατηγορίες ανήκουν οι υδρογονάνθρακες που αποτελούν συστικά του πετρελαίου; Έχουν όλα τα πετρέλαια την ίδια σύσταση ανεξάρτητα από την προέλευσή τους;
- Τι είναι το πλαγκτό;
- Πώς είναι τοποθετημένα συνήθως τα κοιτάσματα πετρελαίου μέσα στο υπέδαφος; Πώς εντοπίζονται;
- Πώς πραγματοποιείται η εξαγωγή του πετρελαίου;
- Ποιες είναι οι φυσικές ιδιότητες του αργού πετρέλαιου;
- Ποιες κατεργασίες υφίστανται το αργό πετρέλαιο;
- Πού αποβλέπει η κλασματική απόσταξη του αργού πετρελαίου;
- Ποια είναι τα κυριότερα κλάσματα του πετρελαίου; Από τι συνίστανται αυτά;
- Τι είναι η συνθετική βενζίνη;
- Τι είναι η Πετροχημεία;
- Ποια είναι τα σπουδαιότερα προϊόντα της βιομηχανίας του πετρελαίου;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΑΚΟΡΕΣΤΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

6.1 Γενικά.

Ακόρεστοι είναι οι υδρογονάνθρακες που περιέχουν στο μόριό τους διπλούς ή τριπλούς δεσμούς. Οι κυριότερες ομόλογες σειρές ακόρεστων υδρογονανθράκων είναι:

Αλκένια	C_vH_{2v}	ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με 1 διπλό δεσμό
Αλκίνια	C_vH_{2v-2}	ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με 1 τριπλό δεσμό
Αλκαδιένια	C_vH_{2v-2}	ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με 2 διπλούς δεσμούς

Οι δύο τελευταίες ομόλογες σειρές είναι συντακτικά ισομερείς.

6.2 Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό.

Η ομόλογη σειρά των ακόρεστων υδρογονανθράκων με ένα διπλό δεσμό ονομάζεται, κατά το σύστημα της Γενεύης, **αλκένια** ή **σειρά του αιθυλενίου**, από το πρώτο της μέλος: ονομάζεται επίσης και **ολεφίνες**, γιατί τα πρώτα μέλη της σειράς όταν αντιδρούν με Cl_2 ή Br_2 δίνουν ελαιώδη σώματα (οιευτ = λάδι, fio = γίνομαι). Ο γενικός τύπος της σειράς C_vH_{2v} , όπως και τα διάφορα μέλη της, θεωρητικά προέρχονται από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες με αφαίρεση δύο ατόμων υδρογόνου.

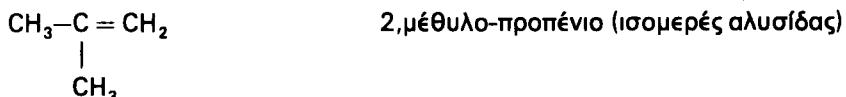
6.2.1 Ονοματολογία – Ισομέρειες.

Η ονομασία των διάφορων μελών της σειράς είναι ανάλογη με των κορεσμένων υδρογονανθράκων, διαφέρει μόνο το δεύτερο τμήμα που είναι -εν- ή -υλέν- (αντί -αν- στους κορεσμένους). Και εδώ τα πρώτα μέλη έχουν ιδιαίτερη ονομασία.

Το πρώτο μέλος της σειράς, που αντιστοιχεί στο μεθάνιο, θα πρέπει να έχει τύπο $-CH_2-$ και σύμφωνα με τα παραπάνω ονομάζεται **μεθυλένιο**. Το μεθυλένιο είναι ρίζα και δε βρίσκεται σε ελεύθερη κατάσταση στη φύση. Το επόμενο μέλος, που στην πραγματικότητα είναι και το πρώτο μέλος της σειράς, είναι το αιθυλένιο C_2H_4 . Τα πρώτα μέλη λοιπόν της σειράς είναι:

C_2H_4 αιθένιο	ή αιθυλένιο
C_3H_6 προπένιο	ή προπυλένιο
C_4H_8 βουτένιο	ή βουτυλένιο
C_5H_{10} πεντένιο	ή πεντυλένιο
κλπ.	

Τα ισομερή των διάφορων μελών της σειράς εδώ είναι περισσότερα απ' όσο στους κορεσμένους, γιατί εκτός από τα ισομερή με διακλάδωση, δηλαδή **ισομερή αλυσίδας**, έχουμε και τα ισομερή ανάλογα με τη θέση του διπλού δεσμού, που χαρακτηρίζονται ως **ισομερή θέσεως**. Έτσι, αν πάρομε για παράδειγμα το βουτένιο (C_4H_8), που είναι το αντίστοιχο αλκένιο του βουτανίου, θα δούμε ότι έχει τρία ισομερή αντί για δύο που έχει το βουτάνιο:



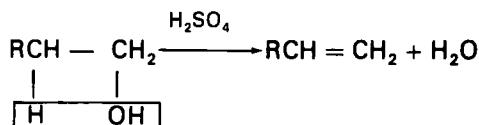
6.2.2 Προέλευση.

Οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό είναι πολύ λίγο διαδομένοι στη φύση. Ορισμένα μόνο μέλη της σειράς βρίσκονται στα πετρέλαια, το φωταέριο και την πίσσα.

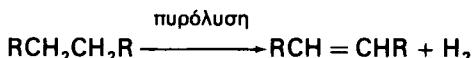
6.2.3 Γενικές μέθοδοι παρασκευής.

Τα αλκένια μπορούν να παρασκευασθούν:

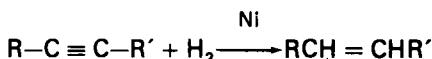
- 1) Με αφαίρεση νερού από τις αλκοόλες. Για την αφυδάτωση χρησιμοποιούνται H_2SO_4 στο εργαστήριο και Al_2O_3 στη βιομηχανία.



- 2) Με πυρόλυση κορεσμένων υδρογονανθράκων, οπότε αφαιρείται υδρογόνο:



- 3) Με προσθήκη υδρογόνου στα αλκίνια παρουσία Ni ως καταλύτη:

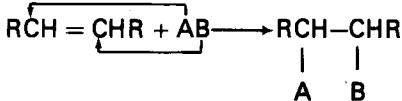


6.2.4 Γενικές ιδιότητες.

Στη συνηθισμένη θερμοκρασία τα τρία πρώτα μέλη της σειράς των αλκενίων είναι αέρια, τα μεσαία υγρά και τα ανώτερα στερεά. Οι περισσότερες ολεφίνες είναι ευδιάλυτες στους οργανικούς διαλύτες και αδιάλυτες στο νερό.

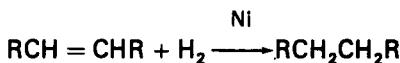
Αντίθετα από τις παραφίνες, οι ολεφίνες παρουσιάζουν μεγάλη τάση για χημικές

αντιδράσεις. Έτσι σχηματίζουν εύκολα προϊόντα προσθήκης, προσλαμβάνουν δηλαδή διάφορα άτομα, ρίζες ή μόρια και ο διπλός δεσμός διασπάται και γίνεται απλός. Αυτό λέγεται **ανόρθωση του διπλού δεσμού**. Οι αντιδράσεις αυτές είναι αντιδράσεις προσθήκης στο διπλό δεσμό και γίνονται σύμφωνα με το σχήμα:

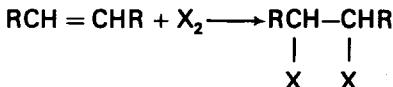


Έτσι τα αλκένια προσλαμβάνουν:

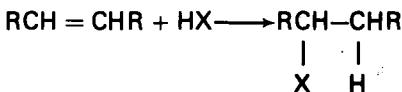
a) **Υδρογόνο**, με τη βοήθεια καταλυτών και δίνουν **αλκάνια**.



b) **Αλογόνα** και δίνουν **διαλογονοπαράγωγα**.



γ) **Υδραλογόνα** και δίνουν **μονοαλογονοπαράγωγα**.

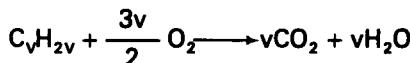


Τα αλκένια μπορούν επίσης να προσλάβουν έμμεσα νερό και να δώσουν αλκοόλες, γεγονός που έχει μεγάλη σημασία στην παρασκευή αιθυλικής αλκοόλης από αιθυλένιο.

Εκτός από τα αλκένια αυτές τις αντιδράσεις προσθήκης τις δίνουν δλες οι ακόρεστες ενώσεις.

Μία άλλη σημαντική ιδιότητα των αλκενίων είναι ότι **πολυμερίζονται**, δηλαδή πολλά μόρια ενώνονται και σχηματίζουν μία νέα ένωση χωρίς διπλό δεσμό, που έχει την ίδια ποσοτική σύσταση αλλά πολλαπλάσιο μοριακό βάρος.

Τέλος οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό καίγονται και δίνουν CO_2 και H_2O :



Με τον αέρα τα κατώτερα μέλη της σειράς σχηματίζουν εκρητικά μίγματα.

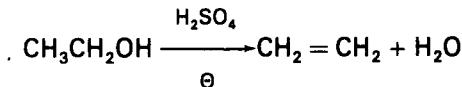
6.2.5 Χρήσεις.

Χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία των πετροχημικών και τα πολυμερή τους στη βιομηχανία των πλαστικών.

6.2.6 Αιθυλένιο C_2H_4 ($CH_2 = CH_2$).

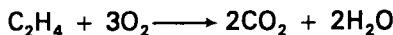
Προέλευση: Βρίσκεται στο φωταέριο και στα αέρια των πετρελαιοπηγών.

Παρασκευή: Παρασκευάζεται από την αιθυλική αλκοόλη CH_3CH_2OH με αφαίρεση νερού, όταν αυτή θερμαίνεται με περίσσεια H_2SO_4 :



Στη βιομηχανία, συνήθως το αιθυλένιο παρασκευάζεται με πυρόλυση πετρελαίων.

Ιδιότητες: Είναι αέριο άχρωμο και σχεδόν άοσμο. Δίνει όλες τις αντιδράσεις προσθήκης του διπλού δεσμού που αναφέρθηκαν στις γενικές χημικές ιδιότητες της σειράς. Πολυμερίζεται σε κατάλληλες συνθήκες (θέρμανση, καταλύτες, πίεση) και δίνει **πολυαιθυλένιο** ($-CH_2-CH_2-$)_v. Καίγεται και δίνει CO_2 και H_2O :



Χρήσεις: Η κυριότερη χρήση του αιθυλενίου παρατηρείται στη βιομηχανία των πλαστικών, κυρίως σαν πολυαιθυλένιο ($-CH_2-CH_2-$)_v για την κατασκευή καλωδίων, σωλήνων, ειδών συσκευασίας κλπ. Ένα άλλο παράγωγο του αιθυλενίου, το πολυμερές του τετραφθοροαιθυλενίου ($-CF_2-CF_2-$)_v ή τεφλόν, χρησιμοποιείται ανάλογα με το πολυαιθυλένιο, αλλά είναι πολύ πιο ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες, χημικά αντιδραστήρια κλπ.

Τέλος, το αιθυλένιο χρησιμοποιείται για τη συνθετική παρασκευή διάφορων οργανικών ενώσεων, όπως η αιθυλική αλκοόλη, η γλυκόλη κ.α.

6.3 Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα τριπλό δεσμό.

Οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα τριπλό δεσμό ονομάζονται **αλκίνια**, κατά το σύστημα της Γενεύης, ή **ομόλογη σειρά του ακετυλενίου** από το πρώτο μέλος.

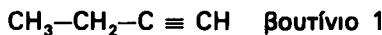
6.3.1 Ονοματολογία – Ισομέρειες.

Τα διάφορα μέλη της σειράς των αλκινίων ονομάζονται όπως και οι άλλες ομόλογες σειρές των υδρογονανθράκων, με τη διαφορά ότι το δεύτερο τμήμα του ονόματός τους είναι **-iv-**, που αποτελεί χαρακτηριστικό του τριπλού δεσμού. Ο γενικός τύπος της σειράς είναι C_vH_{2v-2} . Έτσι, τα πρώτα μέλη της σειράς είναι:

- C_2H_2 αιθίνιο ή ακετυλένιο
- C_3H_4 προπίνιο
- C_4H_6 βουτίνιο
- C_5H_8 πεντίνιο

Τα ισομερή που εμφανίζονται στους υδρογονάνθρακες της σειράς του ακετυλενίου είναι ισομερή λόγω θέσεως του τριπλού δεσμού και ισομερή αλυσίδας. Είδαμε λοιπόν ότι το βουτάνιο έχει δύο ισομερή, το βουτένιο έχει 3 ισομερή (2 λόγω

θέσεως του διπλού δεσμού και 1 λόγω διακλαδώσεως). Το βουτίνιο όμως έχει μόνο δύο ισομερή λόγω θέσεως του τριπλού δεσμού, ενώ δεν μπορεί να έχει ισομερές διακλαδώσεως:

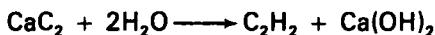


Τα ισομερή διακλαδώσεως στα αλκίνια εμφανίζονται από το πεντίνιο και μετά.

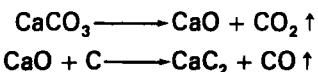
6.3.2 Ακετυλένιο C_2H_2 ($\text{CH} \equiv \text{CH}$) ή αιθίνιο ή ασετυλίνη.

Προέλευση: Βρίσκεται σε μικρά ποσά στο φωταέριο. Επίσης σχηματίζεται κατά την πυρόλυση οργανικών ενώσεων και κατά την ατελή καύση των υδρογονανθράκων.

Παρασκευή: Παρασκευάζεται από τη διάσπαση του ανθρακασβεστίου CaC_2 που γίνεται με νερό:

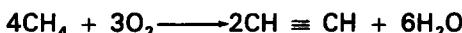


Το ανθρακασβέστιο λαμβάνεται εύκολα από άσβεστο CaO και άνθρακα με πύρωση σε 3000°C . Την άσβεστο την παίρνομε με πύρωση ασβεστόλιθου CaCO_3 :



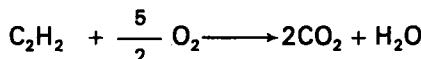
Αυτή είναι η κύρια μέθοδος παρασκευής του ακετυλενίου στη βιομηχανία.

Παρασκευάζεται επίσης με ατελή καύση του μεθανίου:

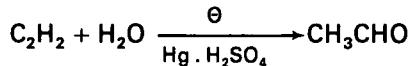
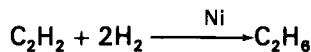
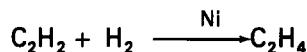


Ιδιότητες: Είναι αέριο άχρωμο και άσομο όταν είναι καθαρό. Διαλύεται λίγο στο νερό και περισσότερο σε οργανικούς διαλύτες, όπως η αλκοόλη και κυρίως η ακετόνη. Με τον αέρα σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα.

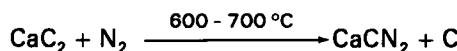
Όπως όλοι οι υδρογονάνθρακες το ακετυλένιο καίγεται προς CO_2 και H_2O με λαμπρή φωτιστική φλόγα. Όταν καίγεται σε συσκευή οξυδρικής φλόγας με τον αέρα δίνει θερμοκρασία περίπου $3000\text{-}3500^{\circ}\text{C}$ γι' αυτό και χρησιμοποιείται για τη συγκόλληση των μετάλλων και το κόψιμο του σιδήρου:



Ως ακόρεστη ένωση παρέχει όλες τις αντιδράσεις προσθήκης και έτσι μπορεί να δώσει προϊόντα με ένα διπλό δεσμό ή παράγωγα των κορεσμένων υδρογονανθράκων. Έτσι με προσθήκη ενός μορίου υδρογόνου το ακετυλένιο δίνει αιθυλένιο, ενώ με δύο μόρια υδρογόνου παίρνομε αιθάνιο. Η προσθήκη ενός μορίου νερού στο ακετυλένιο δίνει ακεταλδεύδη CH_3CHO . Οι σχετικές αντιδράσεις είναι αντίστοιχα οι παρακάτω:

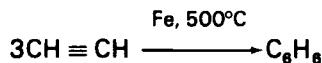


Δίνει επίσης και αντιδράσεις αντικαταστάσεως, γιατί τα υδρογόνα του εύκολα μπορούν να αντικατασταθούν από μέταλλα λόγω του όξινου χαρακτήρα τους. Οι ενώσεις που προκύπτουν λέγονται **καρβίδια** (ακετυλενίδια). Το σπουδαιότερο από τα καρβίδια του ακετυλενίου είναι το ανθρακασβέστιο, που αποτελείται από σκληρούς κρυστάλλους με σταχτί χρώμα. Ο τρόπος παρασκευής του αναφέρθηκε στην παρασκευή του ακετυλενίου. Εκτός δύναμης από την παρασκευή του ακετυλενίου το ανθρακασβέστιο χρησιμοποιείται και για τη δέσμευση του αζώτου από την ατμόσφαιρα κατά τη θέρμανσή του στους 600-700 °C, οπότε σχηματίζεται **ασβεστοκυαναμίδιο**:



Άλλο σημαντικό καρβίδιο είναι το εκρηκτικό χαλκοκαρβίδιο, Cu_2C_2 , με καστανέ-ρυθρό χρώμα που σχηματίζεται από ακετυλένιο και άλατα του μονοσθενούς χαλκού και του οποίου ο σχηματισμός χρησιμοποιείται στην ανίχνευση του ακετυλενίου.

Μία σημαντική ιδιότητα του ακετυλενίου είναι ο **πολυμερισμός**. Έτσι κατά τη διαβίβασή του μέσα από σιδερένιους σωλήνες στους 500 °C το ακετυλένιο πολυμερίζεται και παράγει βενζόλιο, που είναι η μητρική ένωση των αρωματικών ενώσεων:

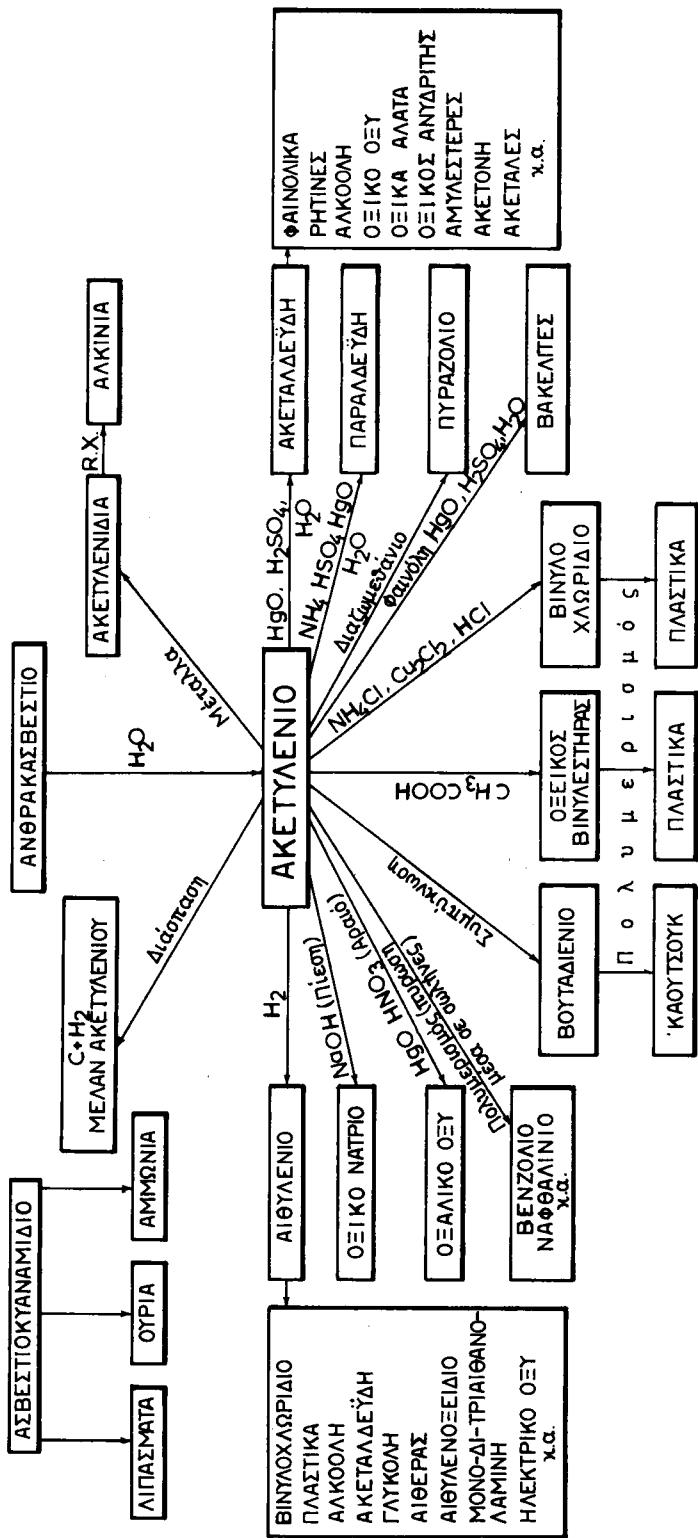


Το ακετυλένιο χρησιμοποιείται πολύ ως πρώτη ύλη για την παρασκευή άλλων οργανικών σωμάτων, από τα οποία τα κυριότερα αναφέρονται στον πίνακα. Χρησιμοποιείται ακόμα, όπως αναφέρθηκε, για την παραγωγή φλόγας υψηλής θερμοκρασίας και σε περιορισμένη κλίμακα ως φωτιστικό μέσο (σχ. 6.3a).

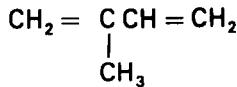
6.4 Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με δύο διπλούς δεσμούς.

6.4.1 Αλκαδιένια.

Είναι οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες που στο μόριό τους έχουν δύο διπλούς δεσμούς. Ο γενικός τους τύπος είναι $\text{C}_v\text{H}_{2v-2}$ και είναι ισομερείς ενώσεις των αλκινίων. Ορισμένοι τέτοιοι υδρογονάνθρακες βρίσκονται στη φύση ή παρασκευάζονται συνθετικά μπορούν όμως να παραχθούν και ως προϊόντα πυρολύσεως των κορεσμένων υδρογονανθράκων. Τα σημαντικότερα αλκαδιένια είναι το βουταδιένιο $1,3-(\text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CH}_2)$ και το ισοπρένιο:



Σχ. 6.3.
Κυριότερες χρήσεις του ανθρακασθεντίου και ακετυλενίου.



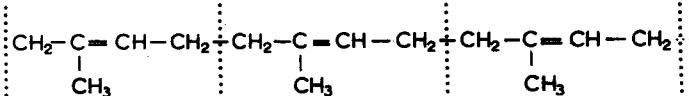
που είναι μεθυλοπαράγωγο του πρώτου.

Βουταδιένιο. Βρίσκεται σε ίχνη στο φωταέριο και τη λιθανθρακόπισσα. Συνθετικά παρασκευάζεται από το ακετυλένιο. Είναι άχρωμο αέριο και πολυμερίζεται πολύ εύκολα. Το πολυμερές του έχει ιδιότητες που μοιάζουν με του φυσικού καουτσούκ και λέγεται **Βυνα ή τεχνητό καουτσούκ**.

Ισοπρένιο. Το πάρνομε από την ξηρή απόσταξη του καουτσούκ. Συνθετικά παρασκευάζεται στη βιομηχανία από ακετυλένιο και ακετόνη. Είναι άχρωμο υγρό και πολυμερίζεται πολύ εύκολα. Το πολυμερές του είναι **το συνθετικό καουτσούκ**. Το φυσικό καουτσούκ είναι και αυτό πολυμερές του ισοπρενίου.

6.4.2 Καουτσούκ.

Είναι η στερεά μάζα που λαμβάνομε με χημικά και μηχανικά μέσα από το γαλακτώδη οπό τροπικών δέντρων (καουτσουκόδεντρα), που λέγεται latex. Τα δέντρα χαράζονται και ο οπός που συλλέγεται είναι κολλοειδές διάλυμα καουτσούκ, ρητίνων, πρωτεΐνων, σακχάρων κλπ. Το ακατέργαστο καουτσούκ, που προκύπτει μετά την απομάκρυνση των άλλων συστατικών με διάφορες μεθόδους (θέρμανση, επίδραση οξέων κλπ.) έχει εμπειρικό τύπο (C_5H_8)_n. Αποτελείται δηλαδή από πολλές ισοπρενικές ρίζες και έχει πολύ μεγάλο μοριακό βάρος.



Οι ιδιότητες του ακατέργαστου καουτσούκ δεν είναι κατάλληλες για τεχνολογικές εφαρμογές, δηλαδή δεν παρουσιάζει μεγάλη ελαστικότητα. Όταν ψυχθεί γίνεται εύθραυστο, ενώ όταν θερμανθεί μαλακό και τέλος προσβάλλεται εύκολα από χημικά αντιδραστήρια. Οι παραπάνω ιδιότητες βελτιώνονται με ειδικές κατεργασίες που καλούνται **θερμός** και **ψυχρός βουλκανισμός**. Κατά το βουλκανισμό γίνεται κυρίως θείωση του καουτσούκ, δηλαδή επιδρά το θείο ή ενώσεις θείου στο καουτσούκ, οπότε αυτό γίνεται ανθεκτικό, ελαστικό, αποκτά σκληρότητα και έχει μεγαλύτερο μοριακό βάρος από το ακατέργαστο. Το θειωμένο καουτσούκ με 30% θείο, είναι πολύ σκληρό μονωτικό υλικό και λέγεται **εβονίτης**. Κατά το βουλκανισμό προστίθενται και άλλες ύλες (Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , χρώματα, πίσσα κλπ.) για τεχνολογικούς και οικονομικούς λόγους. Σήμερα ο βουλκανισμός πραγματοποιείται και με άλλες μεθόδους εκτός από τη θείωση. Η μεγάλη εφαρμογή του καουτσούκ και η περιορισμένη του παραγωγή οδήγησαν στη χρήση του τεχνητού και συνθετικού καουτσούκ.

6.4.3 Γουταπέρκα.

Είναι σώμα ανάλογο με το καουτσούκ με το οποίο έχει τον ίδιο εμπειρικό τύπο

(C₅H₈) αλλά διαφορετικό συντακτικό τύπο. Παράγεται και αυτή από τον οπό τροπικών δένδρων. Παρουσιάζει άριστες μονωτικές ιδιότητες και είναι αδιάβροχη και πολύ ελαστική. Χρησιμοποιείται για τη μόνωση ηλεκτροφόρων καλωδίων.

6.5 Ερωτήσεις.

1. Ποιες είναι οι κυριότερες ομόλογες σειρές των ακόρεστων υδρογονανθράκων; Από ποιους γενικούς τύπους περιγράφονται;
2. Γιατί τα αλκένια ονομάζονται και «ολεφίνες»;
3. Πώς ονομάζονται τα αλκένια;
4. Τι είδους ισομέρειες εμφανίζονται στα αλκένια; Τι είναι η ισομέρεια θέσεως;
5. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι των ισομερών βουτενίων και των ισομερών πεντενίων;
6. Πού απαντούν τα αλκένια; Ποιες είναι οι κυριότερες μέθοδοι παρασκευής τους και οι γενικές τους ιδιότητες;
7. Πού οφείλεται η μεγαλύτερη χημική δραστικότητα των αλκενίων σε σύγκριση με τα αλκάνια;
8. Τι είναι η ανόρθωση του διπλού δεσμού; Αναφέρετε μερικά παραδείγματα.
9. Πώς θα μπορούσαμε να διακρίνουμε αν ένα αέριο είναι αιθανό ή αιθυλένιο; Ποιες είναι οι κυριότεροι διαφορές ανάμεσα στις χημικές ιδιότητες αυτών των δύο ενώσεων;
10. Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές των αλκενίων;
11. Πού βρίσκεται και πώς παρασκευάζεται το αιθυλένιο;
12. Τι είναι το πολυαιθυλένιο και τι το τεφλόν; Πώς παρασκευάζονται αυτά τα υλικά;
13. Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του αιθυλενίου;
14. Πώς ονοματίζονται τα αλκίνια;
15. Τι είδους ισομέρειες πορατηρούνται στα αλκίνια;
16. Ποιοι είναι οι συστακτικοί τύποι των ισομερών βουτινίων και των ισομερών πεντινίων;
17. Πού απαντά και πώς παρασκευάζεται το ακετυλένιο;
18. Ποιες είναι οι σημαντικότερες ιδιότητες του ακετυλενίου;
19. Πώς παρασκευάζεται ακεταλδεύδη από πρώτες ύλες ασβεστόλιθους, κωκ και νερό;
20. Τι είναι τα ακετυλενίδια;
21. Τι είναι το ασβεστοκυαναμίδιο και πώς παρασκευάζεται;
22. Πώς θα μπορούσαμε να διακρίνουμε αν ένα αέριο είναι αιθυλένιο ή ακετυλένιο;
23. Πώς πραγματοποιείται ο πολυμερισμός του ακετυλενίου και πού οδηγεί;
24. Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του ακετυλενίου;
25. Ποια είναι τα σπουδαιότερα αλκαδίνια; Ποιοι είναι οι χημικοί τύποι τους; Πού χρησιμοποιούνται;
26. Πώς παράγεται το φυσικό καουτσούκ; Ποιος είναι ο χημικός του τύπος;
27. Τι είναι ο βουλκανισμός του καουτσούκ; Ποια είναι τα είδη του βουλκανισμού και σε πι αποβλέπει;
28. Τι είναι το συνθετικό και τι το τεχνητό καουτσούκ;
29. Τι είναι ο εβονίτης και που χρησιμοποιείται;
30. Τι είναι η γουταπέρκα; Σε τι διαφέρει από το καουτσούκ και πού χρησιμοποιείται;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΑΛΚΟΟΛΕΣ

7.1 Γενικά.

Αλκοόλες ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις, που μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από τους υδρογονάνθρακες με αντικατάσταση ενός υδρογόνου από τη μονοσθενή ρίζα υδροξύλιο ($-OH$). Αποτελούν ομόλογη σειρά, της οποίας ο γενικός τύπος είναι $C_v H_{2v+1} OH$ ή ROH , και ονομάζεται ομόλογη σειρά των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών. Σύμφωνα με το σύστημα της Γενεύης οι αλκοόλες ονομάζονται με την προσθήκη της καταλήξεως **-ολη** στη ρίζα της ονομασίας του αντίστοιχου υδρογονάνθρακα. Έτσι τα πρώτα μέλη της σειράς είναι:

CH_3OH	μεθανόλη	ή μεθυλική αλκοόλη
C_2H_5OH	αιθανόλη	ή αιθυλική αλκοόλη
C_3H_7OH	προπανόλη	ή προπολική αλκοόλη
C_4H_9OH	βουτανόλη	ή βουτυλική αλκοόλη

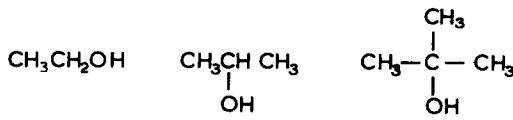
Αλκοόλες μπορεί επίσης να προέλθουν από τους υδρογονάνθρακες με αντικατάσταση δύο ή τριών ή και περισσότερων ατόμων υδρογόνου από υδροξύλια: οι αλκοόλες όμως που προκύπτουν ονομάζονται αντίστοιχα **διοσθενείς**, **τριοσθενείς** ή **πολυσθενείς** αλκοόλες.

Τις αλκοόλες τις διακρίνομε σε **πρωτοταγείς**, **δευτεροταγείς** και **τριτοταγείς**.

Πρωτοταγείς ονομάζονται οι αλκοόλες, των οποίων το $-OH$ είναι ενωμένο με πρωτοταγές άτομο άνθρακα, δηλαδή με άτομο άνθρακα, του οποίου μια μόνο μονάδα συγγένειας είναι απευθείας ενωμένη με άλλο άτομο άνθρακα.

Δευτεροταγείς ονομάζονται οι αλκοόλες, των οποίων το $-OH$ είναι ενωμένο με δευτεροταγές άτομο άνθρακα.

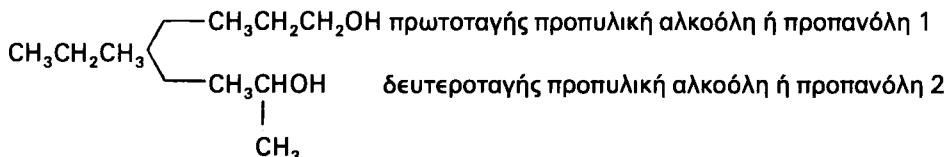
Τριτοταγείς ονομάζονται οι αλκοόλες, των οποίων το $-OH$ είναι ενωμένο με τριτοταγές άτομο άνθρακα, δηλαδή με άτομο άνθρακα του οποίου τρεις μονάδες συγγένειας είναι απευθείας ενωμένες με τρία άτομα άνθρακα. Παραδείγματα πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών αλκοολών είναι:



Η ομάδα $C_v H_{2v+1} O-$ ή $RO-$ που προκύπτει από την αφαίρεση του H του OH

της αλκοόλης ονομάζεται **αλκοξύλιο**.

Οι ισομέρειες στις αλκοόλες είναι περισσότερες από ότι στους αντίστοιχους κορεσμένους υδρογονάνθρακες, επειδή εκτός από την ισομέρεια αλυσίδας έχουμε και ισομέρεια θέσεως του —OH. Έτσι π.χ. ενώ το προπάνιο ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) είναι ένα, απ' αυτό προκύπτουν δύο ισομερείς προπυλικές αλκοόλες:



7.2 Προέλευση.

Τα κατώτερα μέλη των αλκοολών βρίσκονται ελεύθερα στα φυτά. Τα μέσα και ανώτερα μέλη απαντούν με μορφή εστέρων (π.χ. κηροί).

7.3 Γενικές μέθοδοι παρασκευής.

Οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες μπορούν να παρασκευασθούν:

- Από τα αλκυλαγονίδια ($R-X$) με αντικατάσταση του αλογόνου τους —X από υδροξύλιο· αυτό επιτυγχάνεται πρακτικά με επίδραση υδατικού διαλύματος NaOH ή με επίδραση υδροξείδιου του αργύρου (AgOH) που δίνει αδιάλυτο ίζημα AgX .
- Από τις αλδεύδες ή τις κετόνες με αναγωγή ή με καταλυτική υδρογόνωση, οπότε προκύπτουν αντίστοιχα πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αλκοόλες.
- Από τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό (αλκίνια) με προσθήκη νερού, παρουσία H_2SO_4 ως καταλύτη.
- Από τους εστέρες των οργανικών οξέων με υδρόλυση σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον.

7.4 Γενικές ιδιότητες.

Όπως όλα τα μέλη των ομόλογων σειρών έτσι και οι αλκοόλες παρουσιάζουν ομοιότητες στις χημικές τους ιδιότητες, από τις οποίες οι πιο βασικές είναι οι παρακάτω:

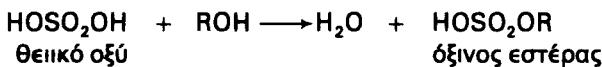
Αντιδρούν με Na ή K , που αντικαθιστά το υδρογόνο του —OH τους, σχηματίζοντας **αλκοξείδια** (ανάλογα προς το υδροξείδιο) με παράλληλη έκλυση H_2 :



Τα αλκοξείδια είναι ενώσεις ισχυρά αλκαλικές και διασπώνται από το νερό (προς αλκοόλες και υδροξείδιο).

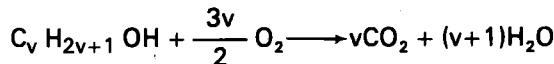
Αφυδατώνονται παρουσία H_2SO_4 ή Al_2O_3 και δίνουν ανάλογα με τις συνθήκες αλκένια ή αιθέρες.

Αντιδρούν με τα οξέα, ανόργανα ή οργανικά, και σχηματίζουν εστέρες:

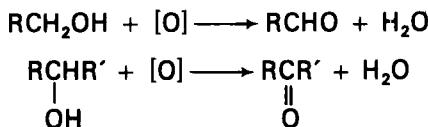




Καίγονται:



Οξειδώνονται οι πρωτοταγείς προς αλδεύδες και οι δευτεροταγείς προς κετόνες: οι τριτοταγείς δεν οξειδώνονται με ήπια τουλάχιστον οξειδωτικά μέσα:



7.5 Χρήσεις.

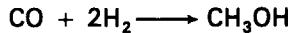
Τα κατώτερα μέλη χρησιμοποιούνται ως διαλύτες. Γενικά οι αλκοόλες βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία των καλλυντικών και των απορρυπαντικών υλών.

7.6 Μεθυλική αλκοόλη ή μεθανόλη ή ξυλόπνευμα (CH_3OH).

Η μεθυλική αλκοόλη ανακαλύφθηκε το 1661 από τον Βούλε στο απόσταγμα των ξύλων, γι' αυτό ονομάζεται και **ξυλόπνευμα**. Απαντάται ελεύθερη στη φύση σε μικρά ποσά, π.χ. ως συστατικό μερικών αιθέριων ελαίων.

Παρασκευή: Η μεθανόλη παρασκευάζεται βιομηχανικά:

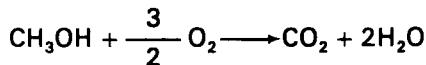
α) Από το **υδραέριο**, εμπλουτισμένο δώμας σε H_2 και με θέρμανση στους $300^{\circ}\text{--}400^{\circ}\text{C}$, σε πίεση μεγαλύτερη από 200 atm και παρουσία καταλυτών, οξειδίων του Cr και του Zn, κατά την αντίδραση:



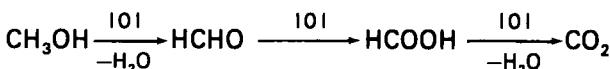
β) Με ξηρή απόσταξη των έλων, οπότε προκύπτει ένα απόσταγμα, που καλείται **ξύλοξος** και που εκτός από CH_3OH περιέχει **ακετόνη** (προπανόνη: CH_3COCH_3) και **οξικό οξύ** (αιθανικό οξύ: CH_3COOH). Αν το παραπάνω μίγμα κατεργασθεί με διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ απομακρύνεται το CH_3COOH , οπότε η μεθανόλη διαχωρίζεται από την ακετόνη με απόσταξη.

Ιδιότητες: Είναι υγρό άχρωμο, ευκίνητο, που βράζει στους 64,7°C. Είναι ισχυρά δηλητηριώδης γιατί μπορεί να προκαλέσει σοβαρές βλάβες στον οργανισμό (π.χ. τύφλωση).

Kaíyetai:



Οξειδώνεται προς φορμαλδεύδη (μεθανάλη HCHO), στη συνέχεια σε μυρμηκί-
κό οξύ (μεθανικό οξύ: HCOOH) και τέλος σε CO₂:



Επίσης δίνει τις υπόλοιπες γενικές αντιδράσεις των αλκοολών, π.χ.:

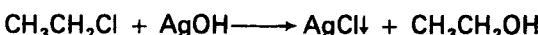


Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως διαλύτης, στη μετουσίωση του οινοπνεύματος (αιθανόλης), στη βιομηχανία χρωμάτων, βερνικιών κλπ.

7.7 Αιθυλική αλκοόλη ή αιθανόλη ή οινόπνευμα ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

Η αιθυλική αλκοόλη είναι η σπουδαιότερη απ' όλες τις αλκοόλες. Βρίσκεται σε μικρά ποσά στο φυτικό και ζωικό βασίλειο, π.χ. στο αίμα, στους ζωικούς και φυτικούς ιστούς, σε ζωικά έλαια, στη λιθανθρακόπισσα κλπ. Αποτελεί το κύριο συστατικό του κρασιού, της μπύρας και των άλλων αλκοολούχων ποτών. Σημαντικά ποσά αιθανόλης σχηματίζονται επίσης κατά τη διάσπαση των σακχάρων.

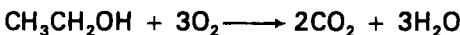
Παρασκευή: Μπορεί να παρασκευασθεί εφαρμόζοντας όλες τις γενικές μεθόδους παρασκευής των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών, π.χ.:



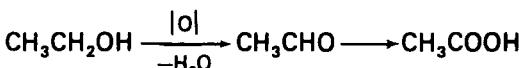
Βιομηχανικά η αιθυλική αλκοόλη παρασκευάζεται από το αιθυλένιο, το ακετυλένιο και από τα σάκχαρα. Η παραγόμενη από τα δύο πρώτα αιθυλική αλκοόλη λέγεται και **συνθετικό οινόπνευμα**. Από το αιθυλένιο λαμβάνεται με άμεση ή έμμεση προσθήκη σ' αυτό νερού. Από το ακετυλένιο λαμβάνεται με προσθήκη αρχικά H_2O , οπότε σχηματίζεται ακεταλδεύδη, η οποία στη συνέχεια με καταλυτική υδρογόνωση μετατρέπεται σε αιθυλική αλκοόλη. Από τα σάκχαρα η αιθυλική αλκοόλη παρασκευάζεται με **αλκοολική ζύμωση** (που αναφέρεται αναλυτικά σε επόμενη παράγραφο) και αποτελεί τη σημαντικότερη βιομηχανική μέθοδο παρασκευής της.

Ιδιότητες: Είναι υγρό άχρωμο, ευκίνητο με ευχάριστη χαρακτηριστική οσμή και σχετικά πτητικό (βράζει στους $78,4^\circ\text{C}$ σε ατμοσφαιρική πίεση). Αναμιγνύεται με το νερό σε οποιαδήποτε αναλογία. Τα αλκοολικά αυτά διαλύματα εκφράζονται με τον αριθμό των ml της καθαρής αιθυλικής αλκοόλης, που περιέχονται σε 100 ml διαλύματος, που αποτελούν τους **αλκοολικούς βαθμούς**. Η μέτρηση των βαθμών αυτών γίνεται με ειδικά αραιόμετρα τα **αλκοολόμετρα**. Διαλύει μεγάλο αριθμό από οργανικές και ανόργανες ουσίες, γι' αυτό και αποτελεί το πιο συνηθισμένο διαλυτικό των εργαστηρίων και των εργοστασίων.

Έχει όλες τις γενικές χημικές ιδιότητες των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών. Π.χ. καίγεται:



οξειδώνεται προς ακεταλδεύδη και στη συνέχεια προς οξικό οξύ:



Αντιδρά με αλκάλια με σύγχρονη έκλυση H_2 :



και αφυδατώνεται παρουσία H_2SO_4 ή Al_2O_3 είτε προς αιθυλένιο είτε προς διαιθυλαιθέρα κλπ.

Φυσιολογική δράση της αιθυλικής αλκοόλης: Η αιθυλική αλκοόλη σε μικρές ποσότητες προκαλεί διεγερτική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό. Όταν λαμβάνεται σε μεγαλύτερες ποσότητες προκαλεί μέθη, ενώ σε ακόμα μεγαλύτερες ποσότητες ενεργεί σαν δηλητήριο και μπορεί να προκαλέσει το θάνατο. Από την άλλη μεριά η συνεχής χρήση της σε μέτριες ποσότητες προκαλεί σοβαρές βλάβες στον οργανισμό (αλκοολισμός). Η αιθυλική αλκοόλη στον οργανισμό καίγεται προς CO_2 και H_2O . Η εισαγωγή της στο αίμα με ενδοφλέβιες ενέσεις προκαλεί το θάνατο.

Χρήσεις: Η αιθυλική αλκοόλη χρησιμοποιείται για την παρασκευή αλκοολούχων ποτών, για φωτισμό και θέρμανση, ως διαλύτης και ως πρώτη ύλη για την παρασκευή άλλων οργανικών ενώσεων, όπως είναι ο διαιθυλαιθέρας, το αιθυλένιο, το οξικό οξύ, οι διάφοροι αιθυλεστέρες κλπ. Επίσης χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες χρωμάτων, καλλυντικών, στην κατασκευή θερμομέτρων χαμηλών θερμοκρασιών, στην ιατρική κλπ.

Η αιθυλική αλκοόλη κυκλοφορεί κυρίως στο εμπόριο ως υδατικό διάλυμα 95 αλκοολικών βαθμών. Τελείως άνυδρη αιθυλική αλκοόλη (100°), δηλαδή τη λεγόμενη **απόλυτη αλκοόλη**, δε μπορούμε να πάρομε με απόσταξη γιατί το μίγμα από 95 μέρη αλκοόλης και 5 μέρη νερού βράζει χαμηλότερα από την καθαρή αιθυλική αλκοόλη (αζεστροποικό μίγμα). Έτσι, για την απομάκρυνση του νερού χρησιμοποιούμε υγροσκοπικά σώματα, όπως CaO , άνυδρο $CaCl_2$, άνυδρο $CuSO_4$ κλπ.

Η αιθυλική αλκοόλη συχνά υφίσταται **μετουσίωση**, δηλαδή αναμιγνύεται με μικρά ποσά από άλλες ουσίες, όπως η πυριδίνη, η μεθυλική αλκοόλη, χρώμα κλπ. ώστε να μη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ποτών, αλλά να είναι κατάλληλη για οποιαδήποτε άλλη χρήση (καύσιμο κλπ.). Αυτό γίνεται γιατί η αιθυλική αλκοόλη που χρησιμοποιείται ειδικά για την παρασκευή ποτών, επιβαρύνεται με μεγάλη φορολογία, πράγμα που δεν έχει λόγο να συμβαίνει, όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί διαφορετικά.

7.8 Ζυμώσεις – Αλκοολική ζύμωση.

Ζυμώσεις ονομάζονται γενικά οι διασπάσεις πολύπλοκων οργανικών ουσιών προς άλλα απλούστερα σώματα, με τη βοήθεια ορισμένων υλικών που δρουν καταλυτικά και που ονομάζονται **ένζυμα** (τα οποία παλαιότερα είχαν και την ονομασία φυράματα).

Τα ένζυμα είναι σώματα συνήθως με κολλοειδείς διαστάσεις πρωτεΐνικής φύσεως και με μεγάλο επομένως μοριακό βάρος. Παράγονται είτε από μικροοργανισμούς είτε από αδένες μέσα στους ζωντανούς οργανισμούς. Η δράση τους είναι ανάλογη με εκείνη των καταλυτών της Ανόργανης Χημείας, γι' αυτό και ονομάζονται **οργανικοί καταλύτες**.

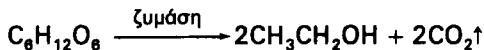
Τα ένζυμα έχουν τις παρακάτω ομοιότητες και διαφορές σε σχέση με τους ανόργανους καταλύτες:

a) **Ομοιότητες:** Δρουν καταλυτικά σε πολύ μικρές ποσότητες. Ανενεργοποιούνται («δηλητηριάζονται») και σταματά η δράση τους από διάφορα σώματα, που σε πολλές περιπτώσεις είναι τα ίδια και για τις δύο κατηγορίες (π.χ. HCN , θειούχες ενώσεις).

β) Διαφορές: Κάθε ένζυμο παρουσιάζει απόλυτη ειδίκευση σε μία καθορισμένη χημική αντίδραση, ενώ οι ανόργανης φύσεως καταλύτες μπορούν να επηρεάσουν την ταχύτητα μεγάλου αριθμού χημικών αντίδρασεων. Τα ένζυμα είναι πολύ ευαίσθητα και στις πολύ μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας ή της οξύτητας του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο δρούν.

Από πειράματα τέλος που έχουν γίνει, διαπιστώθηκε ότι τα ένζυμα είναι σε θέση να δράσουν ανεξάρτητα από τη ζωή ή το θάνατο των μικροοργανισμών που τα δημιούργησαν.

Αλκοολική ζύμωση είναι η μετατροπή των υδρανθράκων (σακχάρων) του γενικού τύπου $C_6H_{12}O_6$ (εζόνες), όπως π.χ. είναι η γλυκόζη και η φρουκτόζη, σε αιθυλική αλκοόλη και CO_2 , με τη βοήθεια ειδικού ενζύμου, της **ζυμάσης**. Η αλκοολική ζύμωση μπορεί να παρασταθεί από την απλή χημική εξίσωση:



Με τη βοήθεια της αλκοολικής ζυμώσεως παράγεται η μεγαλύτερη ποσότητα οινοπνεύματος στον κόσμο. Τα σακχαρούχα διαλύματα προκύπτουν συνήθως από υδρόλυση παρουσία ειδικών ενζύμων αμυλούχων προϊόντων. Στην Ελλάδα ειδικά ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται η **σταφίδα**, από την οποία με εκχύλιση με ζεστό νερό προκύπτει ένα είδος μούστου (γλεύκους), που στη συνέχεια υποβάλλεται σε ζύμωση. Το οινόπνευμα μετά το τέλος της ζυμώσεως βρίσκεται σε διάλυμα που περιέχει 12-14% αιθυλική αλκοόλη και αντιστοιχεί σε διάσπαση του 95% της αρχικής ποσότητας του σακχάρου. Σχηματίζονται επίσης και μικρά ποσά γλυκερίνης, ακεταλδεύδης, ηλεκτρικού οξέος καθώς και μίγματος ανώτερων αλκοολών, που λέγονται **ζυμέλαια**. Με διαδοχικές αποστάξεις σε ειδικές **στήλες** παίρνομε αλκοόλη 95°. Αυτό που απομένει στις αποστακτικές στήλες λέγεται **βινάσσα**.

7.9 Αλκοολούχα ποτά.

Η παρασκευή των αλκοολούχων ποτών ήταν γνωστή από τα πολύ παλιά χρόνια. Υπάρχουν πολλά είδη αλκοολούχων ποτών ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή τους, την περιεκτικότητά τους σε οινόπνευμα και των ξένων προσμίξεων που προστίθενται σ' αυτά. Γενικά διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

Τα μη αποσταζόμενα, αυτά δηλαδή που λαμβάνονται απευθείας από την αλκοολική ζύμωση σακχαρούχων χυμών, όπως είναι το κρασί και η μπύρα.

Τα αποσταζόμενα, που προέρχονται από την απόσταξη αλκοολικών διαλυμάτων, όπου προστίθενται και διάφορες αρωματικές ουσίες, Π.χ. κονιάκ, ούζο, ουίσκι, τζίν, βότκα, ρακί, ψωμί κλπ.

Τα ηδύποτα (λικέρ), που προέρχονται μετά από κατεργασία χυμών από φρούτα κλπ. με οινόπνευμα και προσθήκη ζάχαρης, νερού και αιθέριων ελαίων, π.χ. μαστίχα, τσέρυ κλπ.

7.10 Πολυσθενείς αλκοόλες.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι πολυσθενείς αλκοόλες έχουν στο μόριό τους περισσότερα από ένα υδροξύλια. Οι σπουδαιότερες απ' αυτές είναι η αιθανοδιόλη

1,2 ή **γλυκόλη** CH_2OH που είναι και η πιο απλή δισθενής αλκοόλη και η προπανο-

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

τριόλη 1,2,3 ή **γλυκερίνη** CH_2OH που είναι η πιο απλή τρισθενής αλκοόλη.

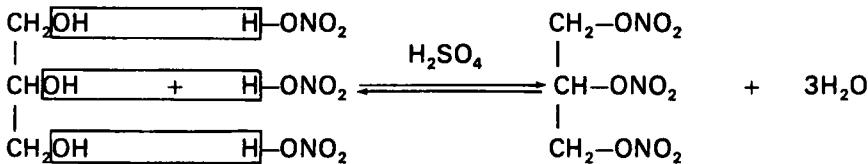
$$\begin{array}{c} | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

Η **γλυκερίνη** οφείλει το όνομά της στη γλυκιά γεύση της. Αποτελεί το κύριο συστατικό των λιπών και των ελαίων, τα οποία είναι εστέρες της με ανώτερα λιπαρά οξέα (**γλυκερίδια**). Βρίσκεται ελεύθερη σε μικρά ποσά στο αίμα και σε μεγαλύτερα στα μη αποσταζόμενα αλκοολούχα ποτά. Μπορεί να παρασκευασθεί συνθετικά από το ακετυλένιο, από τα λίπη και τα έλαια με υδρόλυση και τέλος κατά την αλκοολική ζύμωση των σακχάρων, όπου σχηματίζεται σε ποσοστό 3%. Εντεύτοις, το ποσοστό αυτό μπορεί να φθάσει παρουσία Na_2SO_3 το 25%.

Είναι υγρό παχύρρευστο, άχρωμο και άγευστο, διαλυτό στο νερό και την αιθανόλη σε κάθε αναλογία, αλλά δυσδιάλυτο στον αιθέρα και το χλωροφόριο. Παρουσιάζει όλες τις χημικές ιδιότητες των αλκοολών και μάλιστα στο τριπλάσιο, αφού περιέχει 3 υδροξύλια στο μέριό της. Έχει ελαφρά δίνεις ιδιότητες και σχηματίζει τρεις σειρές εστέρων (μονο-, δι-, και τρι- εστέρες). Με απόσταξη παρουσία αφιδατικών μέσων δίνει $\text{CH}_2 = \text{CHCHO}$ (προπενάλη ή **ακρολεΐνη**). Δεν ξηραίνεται στον αέρα, δεν αλλοιώνεται και ούτε προσβάλλει τα μέταλλα. Με επίδραση ειδικών μυκήτων, υφίσταται ζύμωση, που οδηγεί σε διάφορα προϊόντα (όπως CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, H_2 , CO_2 , κατώτερα οργανικά οξέα κλπ.).

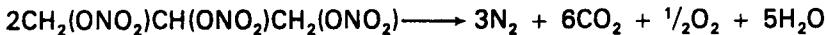
Χρησιμοποιείται στην ποτοποιία, στις βιομηχανίες κονσερβών και καλλυντικών, στην τυπογραφία για παραγωγή μελανιού, στην αργιλοπλαστική και κυρίως στην παραγωγή της **νιτρογλυκερίνης**.

Η **νιτρογλυκερίνη**, $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$, δηλαδή ο τρινιτροεστέρας της γλυκερίνης, παρασκευάζεται από τη γλυκερίνη με επίδραση μίγματος πυκνών HNO_3 και H_2SO_4 σε θερμοκρασία 10°C κατά το σχήμα:



Το πυκνό H_2SO_4 , σαν ισχυρό αφιδατικό μέσο που είναι, δεσμεύει το νερό που σχηματίζεται και μετατοπίζει τη θέση της χημικής ισορροπίας προς τα δεξιά, αυξάνοντας την απόδοση σε νιτρογλυκερίνη.

Είναι υγρό κιτρινωπό, ελαιώδες, με γεύση που γλυκίζει. Είναι αδιάλυτη στο νερό και βαρύτερη απ' αυτό και οι ατμοί της είναι δηλητηριώδεις. Είναι ισχυρή εκρηκτική ύλη και αρκεί ένα κτύπημα, άσκηση πιέσεως, γρήγορη θέρμανση, ή να μην είναι απόλυτα καθαρή, για να εκραγεί σύμφωνα με την αντίδραση:



Έτσι, ένας όγκος νιτρογλυκερίνης παράγει όταν εκραγεί, περίπου 1300 όγκους αερίων, που στη θερμοκρασία της εκρήξεως ισοδυναμούν με 10000 όγκους. Η αύξηση αυτή των όγκων των αερίων της αντιδράσεως κατά 10000 φορές δημιουργεί μεγάλες πιέσεις, στις οποίες οφείλεται η μεγάλη καταστροφική δύναμη της εκρήξεως.

Επειδή η χρήση καθαρής νιτρογλυκερίνης είναι επικίνδυνη, συνήθως χρησιμοποιείται ροφημένη πάνω σε αδρανές υλικό (π.χ. γη διατόμων, πριονίδια κλπ.) οπότε πάρινομε τις διάφορες **δυναμίτιδες**, των οποίων η χρήση είναι ακίνδυνη. Η **κοινή δυναμίτιδα** ανακαλύφθηκε από το Σουηδό Alfred Nobel (που καθιέρωσε τα γνωστά «Βραβεία Nobel») και αποτελείται από 75% νιτρογλυκερίνη ροφημένη πάνω σε γη των διατόμων, που αποτελεί το υπόλοιπο 25% του μίγματος. Είναι στερεή πλαστική μάζα, που αναφλέγεται ήρεμα χωρίς έκρηξη. Μπορεί να εκραγεί μόνο με καψούλι ή πυροκροτητή και παρουσιάζει μεγάλη ασφάλεια στα κτυπήματα και τις τριβές.

7.11 Ερωτήσεις

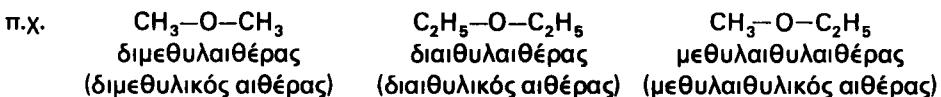
- Ποιος είναι ο γενικός τύπος της ομόλογης σειράς των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών και ποια είναι τα πρώτα μέλη της;
- Ποιες αλκοόλες ονομάζονται μονοσθενείς; Ποιες δισθενείς και ποιες γενικότερα πολυσθενείς;
- Ποιες αλκοόλες ονομάζονται πρωτοταγείς ποιες δευτεροταγείς και ποιες τριτοταγείς; Αναφέρετε από ένα παράδειγμα, που να αντιστοιχεί σε κάθε περίπτωση.
- Τι είδους ισομέρειες εμφανίζονται στις κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες;
- Ποιοι είναι συστακτικοί τύποι των ισομερών προπανολών και βουτανολών.
- Πού απαντούν οι αλκοόλες στη φύση; Ποιες είναι οι γενικές μέθοδοι παρασκευής τους και ποιες γενικές τους ιδιότητες;
- Τι είναι τα αλκοείδια και πώς σχηματίζονται;
- Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις των αλκοολών;
- Πού απαντά η μεθυλική αλκοόλη και πώς παρασκευάζεται;
- Τι είναι το ξύλοξος και ποια είναι τα συστατικά του;
- Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες και εφαρμογές της μεθυλικής αλκοόλης
- Που απαντά η αιθυλική αλκοόλη και πώς παρασκευάζεται;
- Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες αιθυλικής αλκοόλης;
- Πώς ορίζονται οι αλκοολικοί βαθμοί; Τι είναι τα αλκοολόμετρα;
- Ποια είναι η φυσιολογική δράση της αιθυλικής αλκοόλης;
- Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές της αιθυλικής αλκοόλης;
- Τι ονομάζομε «καπόλυτη» αλκοόλη; Πώς μπορεί να παρασκευασθεί αυτή;
- Τι είναι η μετσουσιωση του οινοπνεύματος και πού αποβλέπει;
- Τι ονομάζονται ζυμώσεις και τι ένζυμα; Ποια είναι τα κυριότερα χαρακτηριστικά των ενζύμων;
- Σε τι μοιάζουν και σε τι διαφέρουν τα ένζυμα από τους καταλύτες της Ανδργανής Χημείας;
- Τι είναι η αλκοολική ζύμωση και πώς πραγματοποιείται;
- Τι είναι τα ζυμέλαια και τι η βινάσσα;
- Ποιες είναι οι κατηγορίες των αλκοολούχων ποτών; Αναφέρετε παραδείγματα ποτών που να ανήκουν σ' αυτές τις κατηγορίες.
- Ποιες είναι οι σπουδαιότερες πολυσθενείς αλκοόλες; Ποιοι είναι οι χημικοί τους τύποι;
- Πού απαντά η γλυκερίνη; Πώς παρασκευάζεται; Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες και εφαρμογές της;
- Ποιος είναι ο τύπος της ακρολεΐνης; Πώς παρασκευάζεται;
- Ποιος είναι ο τύπος της νιτρογλυκερίνης; Πώς παρασκευάζεται και πού χρησιμοποιείται;
- Ποια χημική αντιδράση περιγράφει την εκρηκτική διάσπαση της νιτρογλυκερίνης;
- Τι είναι δυναμίτιδα; Πώς παρασκευάζεται και πού χρησιμοποιείται;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

ΑΙΘΕΡΕΣ

8.1 Γενικά.

Οι αιθέρες είναι οργανικές ενώσεις που μπορεί να θεωρηθούν ότι προέρχονται από τις αλκοόλες με αντικατάσταση του υδρογόνου του υδροξυλίου τους από αλκύλιο. Μπορεί ακόμα να θεωρηθεί ότι προέρχονται από το νερό με αντικατάσταση των δύο ατόμων υδρογόνου του από αλκύλια. Οι αιθέρες δηλαδή είναι ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους ένα άτομο οξυγόνου ενωμένο με δύο αλκύλια:



Αν και τα δύο αλκύλια του αιθέρα είναι δόμια (όπως συμβαίνει στους δύο πρώτους από τους παραπάνω αιθέρες), τότε ο αιθέρας ονομάζεται **απλός**. Αντίθετα, αν τα δύο αλκύλια είναι διαφορετικά (όπως συμβαίνει στον τρίτο), τότε ο αιθέρας ονομάζεται **μικτός**.

Οι αιθέρες σχηματίζονται αν από δύο μόρια αλκοολών αφαιρεθεί ένα μόριο νερού (με τη βοήθεια ενός αφυδατικού μέσου) π.χ.:



Οι αιθέρες αποτελούν ομόλογη σειρά του γενικού εμπειρικού τύπου $\text{C}_v\text{H}_{2v+2}\text{O}$. Είναι επομένως ενώσεις ισομερείς με τις αλκοόλες. Έτσι το πρώτο μέλος της σειράς των αιθέρων, ο διμεθυλαιθέρας CH_3OCH_3 (ή $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) είναι ισομερής με την αιθυλική αλκοόλη $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ή $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

Τα δύο πρώτα μέλη της σειράς δηλαδή ο διμεθυλαιθέρας και ο μεθυλαιθυλαιθέρας (δηλαδή για $v = 2$ και $v = 3$) είναι αέρια, τα επόμενα είναι υγρά και τα ανώτερα στερεά.

Από τους αιθέρες ο σπουδαιότερος είναι ο διαιθυλαιθέρας ($\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$) ο οποίος είναι ο κοινός αιθέρας και χρησιμοποιείται ως διαλυτικό και ως αναισθητικό.

8.2 Ερωτήσεις.

1. Ποια είναι τα κυριότερα μέλη της ομόλογης σειράς των αιθέρων;
2. Ποιοι αιθέρες χαρακτηρίζονται απλοί και ποιοι μικτοί;
3. Ποιος είναι ο γενικός τύπος της ομόλογης σειράς των αιθέρων; Με ποιες ενώσεις είναι ισομερείς οι αιθέρες; Αναφέρετε ένα παράδειγμα.
4. Πώς παρασκευάζονται οι αιθέρες;
5. Ποιος είναι ο κοινός αιθέρας και πού χρησιμοποίεται;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΑΛΔΕΪΔΕΣ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΕΣ)

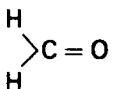
9.1 Γενικά.

Οι αλδεΰδες και οι κετόνες είναι οργανικές ενώσεις που έχουν στο μοριό τους τη δισθενή ρίζα $\text{C}=\text{O}$, η οποία λέγεται **καρβονύλιο**. γι' αυτό και οι ενώσεις αυτές ονομάζονται **καρβονυλικές ενώσεις**. Η διαφορά μεταξύ των αλδεΰδων και των κετονών είναι η εξής:

Αλδεΰδες είναι οι ενώσεις στις οποίες από τις δύο ελεύθερες μονάδες συγγένειας του καρβονυλίου η μία είναι ενωμένη με υδρογόνο και η άλλη με αλκύλιο (R). Επομένως οι κορεσμένες αλδεΰδες έχουν τον τύπο:



Εξαίρεση αποτελεί το πρώτο μέλος της σειράς των αλδεΰδων, η φορμαλδεΰδη ή μυρμηκική αλδεΰδη, που έχει το καρβονυλίο της ενωμένο με δύο άτομα υδρογόνου.



Σύμφωνα με το σύστημα της IUPAC οι αλδεΰδες ονομάζονται με το όνομα του υδρογονάνθρακα που έχει τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα με αυτές και την κατάληξη **-άλη**, ενώ συνήθως χρησιμοποιούνται και άλλες κοινές ονομασίες. Έτσι για τα πρώτα μέλη της σειράς των αλδεΰδων έχομε:

HCHO μεθανάλη ή φορμαλδεΰδη ή μυρμηκική αλδεΰδη

CH_3CHO αιθανάλη ή ακεταλδεΰδη ή οξική αλδεΰδη

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ προπανάλη ή προπιονική αλδεΰδη

Κετόνες είναι οι ενώσεις στις οποίες το καρβονύλιο είναι ενωμένο με δύο αλκύλια. Αν τα δύο αλκύλια είναι όμοια, οι κετόνες ονομάζονται **απλές**, ενώ αν τα δύο αλκύλια είναι διαφορετικά, οι κετόνες ονομάζονται **μικτές**. Οι κετόνες ονομάζονται ή κατά το σύστημα IUPAC από το όνομα του υδρογονάνθρακα, που έχει τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα με την κετόνη, και την κατάληξη **-ονη** ή από το όνομα των αλκυλίων που έχουν και τη λέξη **κετόνη**, π.χ. για τα πρώτα μέλη της σειράς των κετονών θα έχομε:

CH_3COCH_3 προπανόνη ή διμεθυλοκετόνη ή ακετόνη (απλή)

$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ βουτανόνη ή μεθυλαιθυλοκετόνη (μικτή)

Οι αλδεΰδες και οι κετόνες έχουν τον ίδιο εμπειρικό τύπο $\text{C}_v\text{H}_{2v}\text{O}$. Από τις

αλδεύδες σπουδαιότερες είναι η φορμαλδεύδη και η ακεταλδεύδη, ενώ από τις κετόνες η ακετόνη.

Οι αλδεύδες και οι κετόνες χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσα προϊόντα για την σύνθεση άλλων οργανικών ενώσεων. Οι κετόνες χρησιμοποιούνται κυρίως ως διαλυτικά, π.χ. στα βερνίκια.

9.2 Ερωτήσεις.

1. Ποιες ενώσεις χαρακτηρίζονται καρβονυλικές; Τι είναι το καρβονύλιο;
 2. Ποια είναι η διαφορά στη σύνταξη ανάμεσα στις αλδεύδες και τις κετόνες;
 3. Πως ονοματίζονται οι αλδεύδες και οι κετόνες κατά το σύστημα IUPAC;
 4. Ποιος είναι ο γενικός τύπος των καρβονυλικών ενώσεων; Αναφέρετε ένα παράδειγμα μιας αλδεύδης και μιάς κετόνης, που να είναι ισομερείς;
 5. Ποιες κετόνες χαρακτηρίζονται απλές και ποιές μικτές;
 6. Ποιοι είναι οι χημικοί τύποι των κυριοτέρων αλδεύδων και κετονών;
 7. Ποιες είναι οι κυριώτερες χρήσεις των αλδεύδων και κετονών;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ (ΚΑΡΒΟΝΙΚΑ ΟΞΕΑ)

10.1 Γενικά.

Οργανικά ή καρβονικά οξέα καλούνται εκείνες οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν στο μοριό τους τη μονοσθενή ομάδα **καρβοξύλιο** $\text{--C}(\text{OH})\text{OH}$ ενωμένη απευθείας με ατομο άνθρακα.

Τα καρβονικά οξέα επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από τους υδρογονάνθρακες, αν αντικατασταθούν ένα, δύο ή και περισσότερα άτομα υδρογόνου από καρβοξύλια, οπότε έχομε αντίστοιχα **μονοκαρβονικά, δικαρβονικά** και γενικά **πολυκαρβονικά** οξέα.

Υπάρχουν οργανικά οξέα τα οποία εκτός από το καρβοξύλιο περιέχουν στο μοριό τους και άλλες ομάδες ή υποκαταστάτες, όπως π.χ. αλογόνο, υδροξύλιο, αμινομάδα και τα οποία ονομάζονται αντίστοιχα **αλογονοξέα, οξυοξέα** και **αμινοξέα**.

10.2 Κορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα ή λιπαρά οξέα.

Τα κορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα αποτελούν ομάλογη σειρά με γενικό τύπο $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Επειδή μερικά από τα ανώτερα μέλη της σειράς (π.χ. το παλμιτικό και στεατικό) αποτελούν συστατικά των λιπών, τα μονοκαρβονικά οξέα ονομάζονται και **λιπαρά οξέα**.

Τα μονοκαρβονικά οξέα ονομάζονται είτε από την ονομασία του υδρογονάνθρακα που έχει τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα και τη λέξη οξύ, είτε ανάλογα με τη προέλευσή τους. Έτσι για τα πρώτα μέλη της σειράς των κορεσμένων μονοκαρβονικών οξέων θα έχομε:

HCOOH	μεθανικό οξύ	ή	μυρμηκικό οξύ
CH_3COOH	αιθανικό οξύ	ή	οξικό οξύ
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	προπανικό οξύ	ή	προπονικό οξύ
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	βουτανικό οξύ	ή	βουτυρικό οξύ

Από τα κορεσμένα ανώτερα οργανικά οξέα παρουσιάζουν ενδιαφέρον τα:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	δεκαεξανικό οξύ ή παλμιτικό οξύ και
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	δεκαοκτανικό οξύ ή στεατικό οξύ

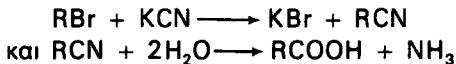
Τα δύο αυτά οξέα μαζί με το ακόρεστο ανώτερο μονοκαρβονικό οξύ, το **ελαϊκό**

οξύ ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$) αποτελούν με τη μορφή εστέρων τους με τη γλυκερίνη, συστατικά των λιπών και των ελαίων.

Τα κορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα μπορούν να παρασκευασθούν, εκτός από τις ειδικές για τα διάφορα μέλη μεθόδους, και με τις ακόλουθες γενικές μεθόδους:

1) Με οξείδωση των αντίστοιχων πρωτοταγών αλκοολών και των αλδεϋδών με τον αέρα με καταλύτη ή χωρίς καταλύτη, ή με υπερμαγγανικό κάλι (KMnO₄) ή διχρωμικό κάλι (K₂Cr₂O₇) και θειικό οξύ.

2) Από τα αλκυλαλογονίδια με την επίδραση κυανούχου καλίου και υδρόλυση του νιτριλίου που σχηματίζεται:

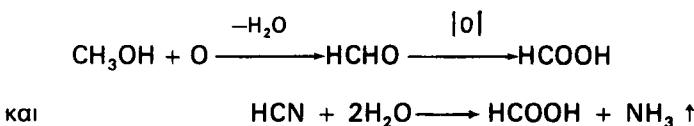


Τα κατώτερα μέλη της σειράς των κορεσμένων μονοκαρβονικών οξέων είναι υγρά άχρωμα, ευκίνητα, διαπεραστικής οσμής και αναμιγνύονται με το νερό σε κάθε αναλογία. Τα μεσαία μέλη είναι υγρά ελαϊώδη, δύσοσμα, ελάχιστα διαλυτά στο νερό. Τέλος τα ανώτερα μέλη είναι στερεά κρυσταλλικά σώματα άσομα και αδιάλυτα στο νερό. Όλα τα λιπαρά οξέα διαλύονται στην αλκοόλη και τον αιθέρα. Σε σύγκριση με τα ισχυρά ανόργανα οξέα (H₂SO₄, HCl, HNO₃) τα λιπαρά οξέα είναι ασθενή οξέα.

10.3 Μυρμηκικό ή Μεθανικό οξύ: HCOOH

Προέλευση: Βρέθηκε σε ένα είδος κόκκινων μυρμηγκιών, απ' όπου πήρε την εμπειρική του ονομασία. Βρίσκεται επίσης στο αίμα, το γάλα, τον ιδρώτα, τα ούρα καθώς και σε άλλους ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς.

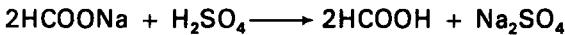
Παρασκευή: Παρασκευάζεται σύμφωνα με τις γενικές μεθόδους παρασκευής με οξείδωση της μεθανόλης ή της φορμαλδεΰδης (μεθανάλη) ή με υδρόλυση του HCN (υδροκυανίου):



Στη βιομηχανία παρασκευάζεται από επίδραση CO σε NaOH στους 160°C και πίεση 6 – 10 Atm:



Για τη παραλαβή του HCOOH από το παραπάνω άλας του προστίθεται η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα οξεός:



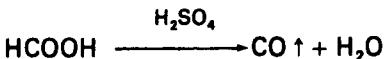
Ιδιότητες: Είναι υγρό άχρωμο, καυστικό και ατμίζει ελαφρά στον αέρα. Διαλύεται στο νερό σε κάθε αναλογία. Είναι το ισχυρότερο από τα μονοκαρβονικά οξέα και δίνει όλες τις χαρακτηριστικές αντιδράσεις των οξέων.

Είναι το μόνο μέλος της σειράς του που οξειδώνεται από τα συνήθη οξειδωτικά

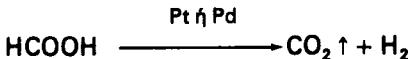
μέσα σύμφωνα με το σχήμα:



Αφυδατώνεται από το πυκνό H_2SO_4 , σχηματίζοντας CO :



Διασπάται καταλυτικά από Pt ή Pd σε κολλοειδή διασπορά:



Χρήσεις: Χρησιμοποιείται στη βαφική και τη τυπογραφία, ως αντισηπτικό και ως μέσο συντηρήσεως χυμών κτλ.

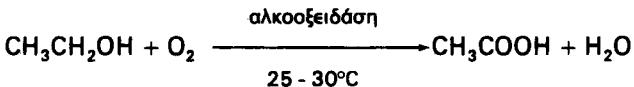
10.4 Οξικό ή Αιθανικό οξύ: CH_3COOH .

Προέλευση: Είναι το κυριότερο συστατικό του ξυδιού (όξους), που ήταν γνωστό από τα αρχαιότατα χρόνια και που δεν είναι παρά αραιό υδατικό διάλυμα του CH_3COOH . Βρίσκεται επίσης ελεύθερο ή σε μορφή αλάτων στους χυμούς και τα πράσινα μέρη των φυτών, σε διάφορα ζωικά εκκρίματα (ούρα, χολή, ιδρώτας), ως προϊόν ζυμώσεως π.χ. στο γάλα, που έχει ξυνίσει, το τυρί και τέλος στο ξύλοξος.

Παρασκευή: Το CH_3COOH μπορεί να παρασκευασθεί σύμφωνα με τις γενικές μεθόδους παρασκευής των μονοκαρβονικών οξέων. Απ' αυτές ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η οξείδωση της ακεταλδεύδης, που προκύπτει από την προσθήκη νερού στο ακετυλένιο. Έτσι μπορούμε να πάρομε οξικό οξύ, ξεκινώντας από φτηνές ανόργανες ύλες κατά το σχήμα:



Οξικό οξύ σχηματίζεται κατά την **οξοποίηση**, δηλαδή τη μετατροπή σε όξος αλκοολούχων ποτών, που δεν περιέχουν περισσότερο από 10% οινόπνευμα, και κυρίως του κρασιού. Η ζύμωση γίνεται παρουσία του αέρα (O_2) και με τη βοήθεια ειδικού ενζύμου της **αλκοοξειδάσης**, που εκκρίνεται από ειδικούς μικροοργανισμούς, όπως το *vacterium acetii*, *mycoderma acetii* και το *micrococcus acetii*. Η οξοποίηση προχωρεί κατά την αντίδραση:



Η οξοποίηση γίνεται: α) Με τη **μέθοδο της Ορλεάνης**, κατά την οποία ρίχνουν στο κρασί καλλιέργεια των παραπάνω μυκήτων ή κατακάθι παλιού κρασιού και το αφήνουν σε θερμό μέρος και σε επαφή με τον αέρα για αρκετές μέρες. β) Με τη **μέθοδο ταχείας οξοποίησεως**, όπου το μίγμα κρασιού-μυκήτων τοποθετείται σε βαρέλια με ροκανίδια, που περιστρέφονται, ενώ από το κάτω μέρος διοχετεύεται αέρας. Έτσι το διάλυμα παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια στον αέρα και η

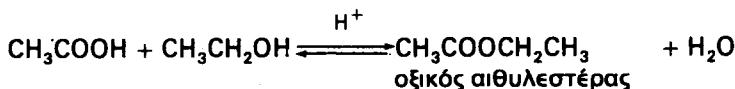
οξοποίηση συντελείται γρηγορότερα.

Επίσης παρασκευάζεται από το ξύλοξος, του οποίου είναι συστατικό, με προσθήκη διαλύματος $\text{Ca}(\text{OH})_2$, με το οποίο σχηματίζει το άλας $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$. Από το άλας παίρνουμε το CH_3COOH με κατεργασία με οξύ, π.χ. H_2SO_4 .

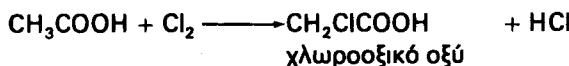
Ιδιότητες: Το άνυδρο CH_3COOH είναι υγρό άχρωμο, καυστικό και έχει διαπεραστική οσμή. Στους $16,6^\circ\text{C}$ πήζει προς στερεό παρόμοιο με τον πάγο και γι' αυτό το καθαρό οξικό οξύ λέγεται και *παγόμορφο* (glacial). Είναι υγροσκοπικό και αναμιγνύεται σε οποιαδήποτε αναλογία με το νερό με σύγχρονη μείωση του δύκου και έκλιση θερμότητας διαλύσεως. Διαλύει το S , τον P και αρκετές οργανικές ενώσεις.

Είναι ασθενές οξύ και δίνει επομένως όλες τις χαρακτηριστικές αντιδράσεις των οξέων. Έτσι αντιδρά με βάσεις καθώς και με μέταλλα ηλεκτροθετικότερα από το H_2 , παρέχοντας οξικά άλατα. Απ' αυτά τα άλατα με Al , Pb και Fe χρησιμοποιούνται στη βαφική και τη φαρμακευτική.

Αντιδρά με τις αλκοόλες και παρέχει με αφαίρεση νερού **οξικούς εστέρες**, όπως π.χ.



Με επίδραση Cl_2 δίνει προϊόντα υποκαταστάσεως των ατόμων H του μεθυλίου (**αλογονοξέα**), που είναι οξέα ισχυρότερα από το ίδιο το CH_3COOH όπως π.χ.:



Δίνει με μέσα αλογονώσεως όπως π.χ.:

με PCl_5 το **ακετυλοχλωρίδιο** (CH_3COCl),

με NH_3 το **ακεταμίδιο** (CH_3CONH_2) και

με αφιδάτωση τον **οξικό ανυδρίτη** ($\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$).

Χρήσεις: Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε μορφή άξους (ξυδιού) στη μαγειρική και τη συντήρηση λαχανικών, ως διαλυτικό, στην παρασκευή φαρμάκων (π.χ. ασπιρίνης), αρωμάτων, άλλων οργανικών ενώσεων και στη βαφική και τη βιρσοδεψία.

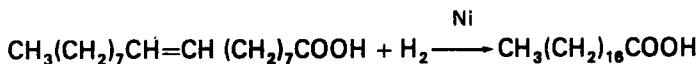
10.5 Παλμιτικό [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$], Στεατικό [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$] και Ελαιικό Οξύ [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$].

Τα δύο πρώτα βρίσκονται πάντα μαζί ως συστατικά των κεριών και τα τρία οξέα είναι συστατικά των **λιπών** και των **ελαιών**, τα οποία μαζί με άυτά είναι μικτοί εστέρες της γλυκερίνης. Παραλαμβάνονται από τα λίπη και τα έλαια με **σαπωνοποίηση** (επίδραση διαλύματος ισχυρής ανόργανης βάσεως). Με ψύξη και συμπίεση του λαμβανόμενου μίγματος αποχωρίζεται το ελαιικό οξύ, που είναι υγρό στη συνηθισμένη θερμοκρασία, και απομένει μίγμα παλμιτικού και στεατικού οξέος, που λέγεται **στεαρίνη** και που χρησιμοποιείται στην παρασκευή κεριών.

Το **παλμιτικό** και το **στεατικό οξύ** είναι στερά (τήκονται αντίστοιχα στους 63° και στους 72°C), κρυσταλλικά, αδιάλυτα στο νερό αλλά διαλυτά στους οργανικούς διαλύτες. Είναι ελαφρότερα από το νερό και έχουν πολύ εξασθενημένες άξινες ιδιότητες. Το άλας με Na του στεατικού οξέος (στεατικό νάτριο) αποτελεί το κύριο συ-

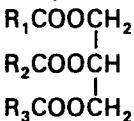
στατικό των σπουδιών.

Το ελαιϊκό οξύ είναι υγρό άχρωμο, άοσμο και άγευστο. Σε πολύ καθαρή μορφή λαμβάνεται με σπινωνοποίηση του λινελαίου. Με ψύξη στεροποιείται σε λευκές βελόνες που τήκονται στους 14°C. Άλλοι ώνται γρήγορα στον αέρα παίρνοντας κίτρινο χρώμα και αποκτώντας δυσάρεστη οσμή και γεύση. Είναι πολύ ασθενές οξύ. Επειδή είναι ακόρεστη ένωση με ένα διπλό δεσμό, δίνει αντίδραση προσθήκης με H₂ και μετατρέπεται σε στεατικό οξύ:

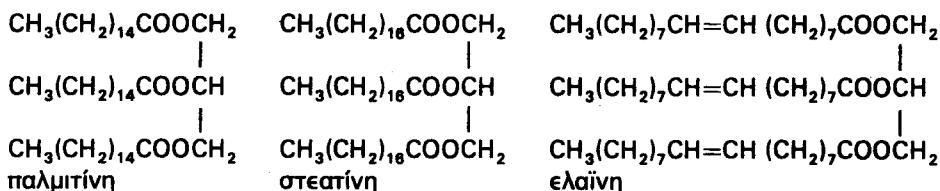


10.6 Λίπη και έλαια.

Τα λίπη και τα έλαια είναι ευρύτατα διαδομένα στο ζωικό και φυτικό βασίλειο. Είναι τριεστέρες της γλυκερίνης τόσο με κορεσμένα όσο και με ακόρεστα μονοκαρβονικά οξέα και κυρίως τα ανώτερα οξέα παλμιτικό, στεατικό και ελαιϊκό. Οι εστέρες αυτοί καλούνται **γλυκερίδια**, ονομάζονται από το όνομα του οξέος (απλά) ή των οξέων (μικτά) και τη κατάληξη **-νη**, και έχουν το γενικό τύπο:



Τα απλά γλυκερίδια είναι επομένως:



Παράδειγμα μικτού γλυκερίδιου είναι η στεατοπαλμιτίνη στην οποία η γλυκερίνη έχει εστεροποιηθεί ταυτόχρονα με στεατικό και παλμιτικό οξύ.

Όσες από τις παραπάνω ενώσεις είναι στη συνηθισμένη θερμοκρασία υγρά ονομάζονται **έλαια**, ενώ όσες είναι στερεά **λίπη** ή **στέατα** (κατ' επέκταση ο δρός έλαια χρησιμοποιείται και για υγρά ελαιώδους συστάσεως, που δεν είναι γλυκερίδια, όπως π.χ. ορυκτέλαια, αιθέρια έλαια κτλ.). Από τα απλά γλυκερίδια μόνο η ελαΐνη είναι υγρό στη συνηθισμένη θερμοκρασία, ενώ η παλμιτίνη και η στεατίνη είναι στερεά. Επομένως τα έλαια, που είναι υγρά στη συνηθισμένη θερμοκρασία, περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα ελαΐνης σε σχέση με παλμιτίνη και στεατίνη, που πλεονάζουν, αντίθετα, στα λίπη. Όσο πιο μεγάλο σημείο τήξεως έχει το λίπος, τόσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία του σε στεατίνη.

Γενικά τα λίπη και τα έλαια είναι ελαφρότερα από το νερό, με ειδικά βάρη που κυμαίνονται μεταξύ 0,90 και 0,97. Είναι αδιάλυτα στο νερό, ελάχιστα διαλυτά στην αιθανόλη και ευδιάλυτα σε άλλους οργανικούς διαλύτες, όπως είναι ο αιθέρας, το χλωροφόρμιο, το βενζόλιο και ο διθειάνθρακας. Είναι άοσμα ή έχουν οσμή ασθενή, έχουν ουδέτερη αντίδραση και χαρακτηριστική λιπαρή γεύση. Όταν θερμαί-

νονται αποσυντίθενται σε διάφορα προϊόντα, από τα οποία σπουδαιότερο είναι η **ακρολείνη** (προπενάλη: $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$), που αναγνωρίζεται από τη χαρακτηριστική δηκτική οσμή της. Με τη πάροδο του χρόνου και με επίδραση του αέρα, του φωτός και της υγρασίας, παθαίνουν μία χαρακτηριστική αλλοίωση, **το τάγγισμα**, αποκτούν δηλαδή δυσάρεστη γεύση. Το φαινόμενο αυτό, που γίνεται πιο έντονο όταν τα λίπη και τα έλαια δεν έχουν καθαρισθεί καλά, οφείλεται σε μερική διάσπαση των εστέρων και στη μερική οξείδωση των σχηματιζόμενων οξέων από το ατμοσφαιρικό O_2 προς πηκτικά σώματα με δυσάρεστη οσμή και γεύση.

Τα λίπη και τα έλαια υδρολύνονται προς γλυκερίνη και λιπαρά οξέα με επίδραση βάσεων, αραιών διαλυμάτων ανοργάνων οξέων ή υπέρθερμων ατμών. Ειδικότερα, με επίδραση καυστικών αλκαλίων (σαπωνοποίηση) παίρνομε μίγμα αλάτων λιπαρών οξέων, **τα σαπούνια**. Στους ζωντανούς οργανισμούς, τέλος, η υδρόλυση των λιπών και των ελαίων γίνεται με τη βοήθεια ειδικών ενζύμων που λέγονται **λιπάσεις**.

Ανάλογα με τη προέλευσή τους τα λίπη και τα έλαια διακρίνονται σε φυσικά και ζωικά. Μερικά απ' αυτά που είναι ισχυρά ακόρεστα, όταν παραμείνουν στον αέρα, γίνονται σιγά-σιγά πυκνόρευστα και μετατρέπονται τελικά σε μία στερεή μάζα, σαν βερνίκι. Αυτά είναι τα λεγόμενα **ξηραινόμενα έλαια**, με κύριο εκπρόσωπο το **λινέλαιο**, που χρησιμοποιούνται κυρίως στη παρασκευή βερνικιών και ελαιοχρωμάτων.

Τα λίπη και τα έλαια έχουν μεγάλη θρεπτική αξία και μαζί με τους υδατάνθρακες (σάκχαρα) και τις πρωτεΐνες (λευκώματα) αποτελούν τις τρεις βασικές τάξεις θρεπτικών υλών που εξασφαλίζουν τη διατροφή του ανθρώπου και των ζώων.

Βιομηχανικές κατεργασίες των λιπών και των ελαίων: Τα έλαια, αφού παραληφθούν από τις ελαιούχες πρώτες ύλες τους, υποβάλλονται σε μία σειρά από κατεργασίες που αποσκοπούν στη διαύγαση, τον αποχρωματισμό τους, την αφαίρεση δυσάρεστων οσμών και την εξουδετέρωση των ελεύθερων οξέων, που τυχόν υπάρχουν σ' αυτά. Το σύνολο αυτών των διεργασιών ονομάζεται **ραφινάρισμα** των ελαίων.

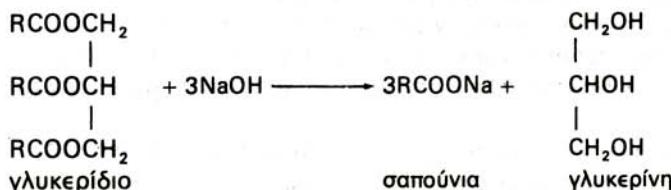
Ενδιαφέρον ακόμη παρουσιάζει η μετατροπή των ελαίων σε λίπη που επιτυγχάνεται με **υδρογόνωση**, που γίνεται καταλυτικά παρουσία Ni στους 200°C . Έτσι τα ακόρεστα γλυκερίδια μετατρέπονται σε κορεσμένα, με αποτέλεσμα να παρασκευάζονται λίπη με μεγαλύτερη εμπορική αξία από τα έλαια από τα οποία προήλθαν (**μαγειρικά λίπη**), γίνεται δηλαδή αξιοποίηση ελαίων (π.χ. ιχθυέλαια) που εξαιτίας της δυσάρεστης οσμής τους είναι ακατάλληλα για διατροφή ή ακόμα και για βιομηχανική χρήση.

Στα μαγειρικά λίπη υπάγεται και η **μαργαρίνη**, που αναπληρώνει το βούτυρο. Ως πρώτη ύλη για τη παρασκευή της μαργαρίνης χρησιμοποιείται η **ελαιομαργαρίνη**, που λαμβάνεται από το βοδινό λίπος, αν αφαιρεθεί μέρος της στεατίνης και παλμιτίνης με κατεργασία τήξεως και στη συνέχεια αργής ψύξεως. Από το προϊόν αυτό λαμβάνεται η μαργαρίνη μετά από επεξεργασία με αποβούτυρωμένο γάλα και πρόσθεση βιταμινών, έτσι ώστε να μοιάζει με το βούτυρο.

10.7 Σαπούνια.

Σαπούνια ονομάζονται γενικά τα άλατα των ανώτερων λιπαρών οξέων. Τα συνηθισμένα σαπούνια του εμπορίου είναι μίγματα σε διάφορες αναλογίες των αλάτων του Na και του K με το παλμιτικό, το στεατικό και το ελαιικό οξύ.

Τα σαπούνια διακρίνονται σε **σκληρά** και σε **μαλακά**: τα σκληρά είναι άλατα του Na, ενώ τα μαλακά του K. Τα σκληρά σαπούνια παρασκευάζονται με παρατεταμένη θέρμανση των ελαίων με πυκνό διάλυμα NaOH, οπότε γίνεται **σαπωνοποίηση** τους, δηλαδή σχηματισμός παλμιτικού, στεατικού και ελαιϊκού νατρίου με σύγχρονη απελευθέρωση γλυκερίνης, σύμφωνα με τη γενική αντίδραση:



Ανάλογα με το είδος του ελαίου που χρησιμοποιείται, προκύπτουν διάφορα σαπούνια. Ετσι από το ελαιόλαδο παρασκευάζονται τα λευκά σαπούνια, από το πυρηνέλαιο τα πράσινα κλπ. Ακόμα μπορούν αντί των ελαίων να χρησιμοποιηθούν και λίπη (π.χ. βοδινό λίπος κλπ.).

Μετά τη σαπωνοποίηση λαμβάνεται διάλυμα σαπουνιού και γλυκερίνης, από το οποίο το σαπούνι αποχωρίζεται με προσθήκη, όσο είναι ακόμα ζεστό, κορεσμένου διαλύματος NaCl. Το σαπούνι, επειδή είναι αδιάλυτο στο κορεσμένο διάλυμα του NaCl, επιπλέει και απομακρύνεται. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **εξαλάτωση**.

Τα μαλακά σαπούνια, παρασκευάζονται με θέρμανση των λιπών και ελαίων με πυκνό διάλυμα KOH. Δεν γίνεται προφανώς, εξαλάτωση με NaCl (γιατί τα ιόντα Na^+ μπορεί να τα μετατρέψουν σε σκληρά), αλλά παραλαμβάνονται με εξάτμιση, για αυτό και έχουν πολτώδη υφή επειδή περιέχουν γλυκερίνη. Η χρήση τους είναι περιορισμένη (στην ιατρική για παθήσεις του δέρματος).

Η απορρυπαντική δράση των σαπουνιών, σε ό,τι αφορά την απομάκρυνση (καθαρισμό) των λιπών, οφείλεται στο σχηματισμό γαλάκτωματος από το λίπος και το σαπούνι, που στη συνέχεια απομακρύνεται εύκολα με το νερό. Το γαλάκτωμα σχηματίζεται επειδή από το μόριο του σαπουνιού (RCOONa) το ένα τμήμα του (το R-) διαλύεται στα λίπη, ενώ το υπόλοιπο (το —COONa) στο νερό. Γί' αυτό και το αλκύλιο R- χαρακτηρίζεται ως **λιπόφιλη** ενώ το καρβοξύλιο ως **υδρόφιλη** ομάδα. Μετά το λίπος καλύπτεται τελείως από μόρια σαπουνιού, όπου η ανθρακική αλυσίδα βρίσκεται διαλυμένη στο λίπος, ενώ η ομάδα —COONa στο νερό. Έτσι ελαττώνεται η επιφανειακή τάση, οπότε το στρώμα του λίπους και του νερού περνά στο διάλυμα του σαπουνιού και μπορεί εύκολα ν' απομακρυνθεί από το νερό (σχ. 10.7a).



Σχ. 10.7a.
Απορρυπαντική δράση του σαπουνιού.

Η χρήση των σαπουνιών εντούτοις παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα:

- 1) Δεν μπορούν να δράσουν στο σκληρό νερό, γιατί τα ανθρακικά άλατα τα Ca και του Mg, που περιέχει, δημιουργούν αντίστοιχα άλατα με τα λιπαρά οξέα, που είναι τελείως αδιάλυτα στο νερό και επομένως χωρίς απορρυπαντική δράση.
- 2) Δεν μπορούν να δράσουν σε όξινο περιβάλλον, γιατί μετατρέπονται στα αντίστοιχα ελεύθερα οξέα, που δεν έχουν απορρυπαντική δράση.
- 3) Για να παρασκευασθούν χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες λίπη και έλαια που είναι πολύτιμα στον άνθρωπο, αφού μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως τρόφιμα.

Τα παραπάνω μειονεκτήματα των σαπουνιών και οι αυξημένες ανάγκες οδήγησαν στην αναζήτηση νέων σωμάτων με απορρυπαντικές ιδιότητες. Έτσι οδηγηθήκαμε στην παρασκευή **συνθετικών απορρυπαντικών**.

10.8 Συνθετικά απορρυπαντικά.

Τα συνθετικά απορρυπαντικά, που παρασκευάζονται από φθηνότερες πρώτες ύλες σε σχέση με τα κοινά σαπούνια, αποτελούνται κι αυτά από μόρια που φέρουν μια λιπόφιλη ομάδα R— (ανθρακική αλυσίδα με 11 έως 18 άτομα C, που μπορεί να συνδυάζεται και με αρωματικούς δακτυλίους), και μια υδρόφιλη ομάδα, όπως —COONa, —SO₃Na, —OSO₃Na, —CONH₂, —O(OH)₂PO, —OH κτλ. Ανάλογα με το είδος του ενεργού μέρους που περιέχουν στο μόριό τους διακρίνονται σε:

1) **Ανιοντικά**, όταν το δραστικό μέρος τους είναι ανιόν, π.χ. με υδρόφιλες ομάδες —SO₃Na⁺ και —OSO₃Na⁺.

2) **Κατιοντικά**, όταν το δραστικό μέρος τους είναι κατιόν, π.χ. ενώσεις του τύπου [NR₄]⁺A⁻ (όπου A είναι συνήθως Cl⁻ ή SO₄²⁻), δηλαδή ενώσεις που θεωρητικά μπορούν να προέλθουν από τα αμμωνιακά άλατα, με αντικατάσταση των 4 ατόμων H της ρίζας του αμμωνίου από αλκύλια.

3) **Μη ιοντικά**, όταν το δραστικό μέρος είναι όλο το μόριο (ομοιοπολικές ενώσεις), π.χ. μονοεστέρες της γλυκερίνης κλπ.

Τα συνθετικά απορρυπαντικά μπορούν να δράσουν σε σκληρό νερό, δεν υδρολύονται (παρουσιάζουν ουδέτερη αντίδραση), επομένως μπορούν να δράσουν τόσο σε όξινο, όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον και είναι πιο ευδιάλυτα από τα σαπούνια. Για την παρασκευή τους ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται κυρίως το πετρέλαιο. Τα συνθετικά απορρυπαντικά είναι **επιφανειακά ενεργά**, γιατί ελαστώνουν την επιφανειακή τάση του νερού. Για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα, προστίθενται σ' αυτά διάφορες ουσίες ανόργανες ή οργανικές και μάλιστα σε αναλογία 60-70% της συνολικής ποσότητας του απορρυπαντικού. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως φωσφορικά, υπερβορικά και μεταπυριτικά άλατα.

10.9 Ερωτήσεις.

1. Τι είναι τα καρβονικά οξέα και σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται;
2. Ποια είναι τα σπουδαιότερα μονοκαρβονικά οξέα;
3. Ποιες είναι οι γενικές μεθόδοι παρασκευής των μονοκαρβονικών οξέων;
4. Πώς παρασκευάζεται το HCOOH και ποιες είναι οι σπουδαιότερες ιδιότητές του;
5. Γιατί το CO μπορεί να θεωρηθεί σαν ανυδρίτης του HCOOH;
6. Ποιες διαφορές παρουσιάζει το HCOOH από τα υπόλοιπα μέλη της σειράς των μονοκαρβονικών οξέων και πού οφείλονται οι διαφορές αυτές;

7. Πώς μπορούν να παρασκευαστούν το CH_3COOH και το $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ σύμφωνα με τις γενικές μεθόδους παρασκευής των μονοκαρβονικών οξέων;
 8. Πώς παρασκευάζεται το CH_3COOH με τη μέθοδο της οξοποιήσεως; Τι είναι η αλκοολοξειδάση;
 9. Ποιες είναι οι σπουδαιότερες χημικές ιδιότητες του CH_3COOH .
 10. Πού απαντούν πώς παραλαμβάνονται και ποιες είναι οι σπουδαιότερες ιδιότητες του παλμιτικού του στεατικού και του ελαιϊκού οξέος;
 11. Ποιο είναι το προϊόν της καταλυτικής υδρογονώσεως του ελαιϊκού οξέος;
 12. Τι είναι τα γλυκερίδια, σε τι διακρίνονται και πώς ονομάζονται;
 13. Ποιοι είναι οι χημικοί τύποι τις παλμιτίνης, της στεατίνης και της ελαΐνης;
 14. Τι είναι από χημικής απόψεως, τα λίπη τα έλαια και τα σαπούνια;
 15. Ποιες είναι οι σπουδαιότερες ιδιότητες των λίπων και ελαίων; Ποια είναι τα προϊόντα υδρολύσεως των; Τι είναι οι λιπάσεις;
 16. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται τα λίπη και τα έλαια; Τι είναι τα ξηραινόμενα έλαια;
 17. Ποιες βιομηχανικές κατηγορίες εφαρμόζονται στα λίπη και τα έλαια;
 18. Τι είναι η μαργαρίνη, πώς παράγεται και σε τι χρησιμεύει; Τι είναι η ελαιομοργαρίνη;
 19. Τι είναι τα σαπούνια ; Πώς παράγονται και σε τι διακρίνονται;
 20. Τι είναι η εξαλάτωση κατά την παραγωγή των σαπουνιών και σε τι χρησιμεύει;
 21. Ποια είναι η απορρυπαντική δράση των σαπουνιών;
 22. Ποια είναι τα μειονεκτήματα των σαπουνιών;
 23. Ποια είναι η σύσταση των συνθετικών απορρυπαντικών και σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται;
 24. Ποια είναι η δράση των συνθετικών απορρυπαντικών;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

ΑΜΙΝΟΞΕΑ ΚΑΙ ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ

11.1 Αμινοξέα.

Αμινοξέα ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους τις χαρακτηριστικές ομάδες : καρβοξύλιο ($-COOH$) και αμινομάδα ($-NH_2$), είναι δηλαδή συγχρόνως καρβονικά οξέα και αμίνες. Υπάρχουν αμινοξέα που περιέχουν στο μόριό τους περισσότερες από μία ομάδες $-COOH$ ή $-NH_2$, αλλά τα απλούστερα και σπουδαιότερα είναι τα μονοαμινομονοκαρβονικά οξέα, με ένα δηλαδή $-COOH$ και μία $-NH_2$. Ανάλογα με τη θέση της αμινομάδας ως προς το καρβοξύλιο τα αμινοξέα χαρακτηρίζονται ως α-αμινοξέα, β-αμινοξέα κτλ. εφόσον η αμινομάδα βρίσκεται αντίστοιχα στο πρώτο, το δεύτερο κτλ. άτομο C μετά το καρβοξύλιο.

Τα αμινοξέα είναι ενώσεις πολύ σπουδαίες από βιοχημική άποψη επειδή αποτελούν τους δομικούς λίθους των πρωτεΐνων. Έχουν απομονωθεί γύρω στα 30 διαφορετικά αμινοξέα, από τα προϊόντα υδρολύσεως των πρωτεΐνων. Από αυτά

το απλούστερο είναι η **γλυκίνη** (CH_3COOH) που είναι και το πρώτο μέλος της ομόλογης σειράς, η **αλανίνη**
$$\begin{array}{c} | \\ CH_3CHCOOH \end{array}$$
 που είναι και το πρώτο μέλος της ομό-

λογης σειράς, η **β-αλανίνη**
$$\begin{array}{c} | \\ CH_2CH_2COOH \end{array}$$
 κλπ.
$$\begin{array}{c} | \\ NH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} | \\ NH_2 \end{array}$$

Όλα τα φυσικά αμινοξέα, με εξαίρεση τη β-αλανίνη, ανήκουν στα α-αμινοξέα.

Τα αμινοξέα μπορούν να παρασκευασθούν με επίδραση NH_3 σε αλογονοξέα ή με υδρόλυση των πρωτεΐνων, που μπορεί να γίνει είτε με θέρμανση παρουσία πυκνού διαλύματος HCl , είτε παρουσία ειδικών ενζύμων, που λέγονται **πρωτεάσες**. Στη συνέχεια πρέπει να γίνει διαχωρισμός του μίγματος των αμινοξέων που προκύπτει. Αυτό είναι επίπονη εργασία και επιτυγχάνεται με τη βοήθεια της **χρωματογραφίας**. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι τα αμινοξέα μπορούν να ροφθούν πάνω σε κατάλληλα προσροφητικά μέσα, και στη συνέχεια να εκροφηθούν απ' αυτά με προσθήκη κατάλληλου αντιδραστηρίου· η εκρόφηση γίνεται με διαφορετική ταχύτητα για κάθε αμινοξύ και έτσι επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός τους.

Τα αμινοξέα είναι σώματα στερεά, κρυσταλλικά έχουν ελαφρά γλυκιά γεύση, είναι ευδιάλυτα στο νερό, δυσδιάλυτα στην αλκοόλη και αδιάλυτα στον αιθέρα. Τήκονται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και στη συνέχεια αποσυντίθενται. Επειδή περιέχουν στο μοριό τους και καρβοξύλιο και αμινομάδα μπορούν να δράσουν και σαν οξέα και σαν βάσεις **ιαμφολύτες**.

11.2 Πρωτεΐνες ή λευκώματα.

Οι **πρωτεΐνες ή λευκώματα** αποτελούν μία κατηγορία μεγαλομοριακών χημικών ενώσεων, που έχουν πολύ μεγάλη βιολογική σημασία. Βρίσκονται σε αφθονία είτε σε στερεή μορφή, είτε διαλυμένες στα υγρά των ζώων ή στους χυμούς των φυτών. Αποτελούν το κύριο συστατικό του πρωτοπλάσματος των ζωικών και φυτικών κυττάρων καθώς επίσης και των υλικών που βρίσκονται ανάμεσα στα κύτταρα. Οι πρωτεΐνες είναι προϊόντα συνενώσεως των αμινοξέων και τα μόριά τους, που έχουν εξαιρετικά μεγάλα μοριακά βάρη, αποτελούνται συνήθως από C, H, O και N και σπανιότερα περιέχουν S, P, Fe ή I. Το N των πρωτεΐνων τα μεν φυτά το παίρνουν από ανόργανες ουσίες, ενώ τα ζώα από έτοιμες πρωτεΐνες. Ειδικότερα ο οργανισμός των ανθρώπων και των ζώων υδρολύει τις πρωτεΐνες που παίρνει με τη τροφή του με τη βοήθεια ειδικών ενζύμων, των **πρωτεασών** (π.χ. **πεψίνη** στο στομάχι, **θρυψίνη** και **ερεψίνη** στα έντερα), σε απλά αμινοξέα, και στη συνέχεια συνθέτει τις πρωτεΐνες εκείνες που ακριβώς χρειάζεται.

Οι πρωτεΐνες διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

1. **Στις απλές πρωτεΐνες**, που με υδρόλυσή τους δίνουν μόνο αμινοξέα.
2. **Στις σύνθετες πρωτεΐνες ή πρωτεΐδια**, που με υδρόλυση δίνουν εκτός από αμινοξέα και άλλα σώματα (π.χ. H_3PO_4 , χρωστικές κλπ.) που λέγονται **προθετικές ομάδες**.

Στις απλές πρωτεΐνες ανήκουν:

Οι **αλβουμίνες** (ή **λευκωματίνες**), πρωτεΐνες κυρίως ζωικής προελεύσεως, που είναι ευδιάλυτες στο νερό και που πήζουν μετά από θέρμανση.

Οι **σφαιρίνες** (ή **γλαβουλίνες**), ζωικής ή φυτικής προελεύσεως, που είναι αδιάλυτες στο νερό και διαλυτές μόνο σε διαλύματα αλάτων.

Οι **πρωταμίνες**, ισχυρές βάσεις και οι **ιστόνες** βάσεις ασθενέστερες από τις πρωταμίνες, και οι δύο ζωικής προελεύσεως.

Οι **πρωτεΐνες του σκελετού** των ζώων (π.χ. κολλαγόνο, κερατίνη κτλ) που είναι αδιάλυτες σε όλα τα διαλυτικά μέσα.

Στα πρωτεΐδια ανήκουν:

Τα **φωσφοροπρωτεΐδια** που περιέχουν ως προσθετική ομάδα φωσφορικό οξύ, όπως είναι π.χ. η **καζεΐνη**, η κύρια πρωτεϊνική ύλη του γάλατος.

Τα **νουκλεοπρωτεΐδια**, που αποτελούνται από πρωτεΐνες και **νουκλεϊνικά οξέα**. Τα νουκλεϊνικά οξέα (RNA: ριβοζονουκλεϊνικό οξύ και DNA δεσοξυριβοζονουκλεϊνικό οξύ) είναι ενώσεις μεγαλομοριακές με τεράστια βιολογική σημασία και τα μόριά τους αποτελούνται από τρία βασικά είδη επί μέρους συστατικών, το H_3PO_4 , ένα υδατάνθρακα (ριβόζη ή δεσοξυριβόζη) και μία σειρά από οργανικές βάσεις, η διαδοχή των οποίων στο μεγαλομόριο του νουκλεϊνικού οξέος καθορίζει τις χαρακτηριστικές του ιδιότητες.

Τα **χρωμοπρωτεΐδια**, όπως είναι η **αιμοσφαιρίνη**, που με το O_2 σχηματίζει την **οξυαιμοσφαιρίνη**, που αποτελεί το φορέα του O_2 στον οργανισμό των ζώων.

Τα **γλυκοπρωτεΐδια**, που περιέχουν στο μόριό τους υδατάνθρακες.

11.3 Ερωτήσεις.

1. Τι είναι τα αμινοξέα, σε τι διακρίνονται και ποια είναι τα σπουδαιοτέρα από αυτά;
2. Πώς παρασκευάζονται τα αμινοξέα και με ποιο τρόπο διαχωρίζονται μεταξύ τους;

3. Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες των αμινοξέων και ποια είναι η βιολογική σημασία τους;
 4. Τι είναι οι πρωτείνες πού απαντούν και ποια είναι η βιολογική σημασία τους;
 5. Τι είναι οι πρωτεάσες και ποιες είναι οι σπουδαιότερες από αυτές;
 6. Ποιες είναι οι δύο βασικές κατηγορίες των πρωτεΐνών και με ποιο κριτήριο γίνεται η καταταξή τους σ' αυτές;
 7. Ποιες είναι οι κυριότερες απλές πρωτείνες και ποιες οι κυριότερες σύνθετες πρωτείνες. Τι είναι η καζεΐνη;
 8. Τι είναι τα νουκλεϊνικά οξέα και ποια είναι η βιολογική τους σημασία;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

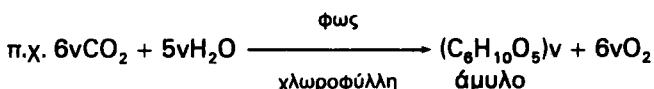
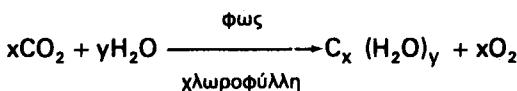
ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ (ΣΑΚΧΑΡΑ)

12.1 Γενικά.

Οι **υδατάνθρακες** ή **σάκχαρα** είναι οργανικές ενώσεις, που είναι σε πάρα πολύ μεγάλο βαθμό διαδομένες στη φύση και αποτελούν την κυριότερη θρεπτική ύλη για τον άνθρωπο και τα ζώα. Αποτελούνται από C, H και O. Η ονομασία τους **σάκχαρα** οφείλεται στη γλυκιά γεύση που παρουσιάζουν μερικές απ' αυτές τις ενώσεις. Από την άλλη μεριά, η ονομασία **υδατάνθρακες** προέρχεται από το γεγονός ότι οι περισσότερες απ' αυτές τις ενώσεις, και μάλιστα δλες εκείνες με τις οποίες θα ασχοληθούμε εδώ, περιέχουν το H και το O στο μόριό τους σε αναλογία απόμων ίση με εκείνη στο νερό ($H : O = 2 : 1$), έτσι ώστε να μπορούμε να τους αποδώσουμε το γενικό τύπο $C_x (H_2O)_y$. Δηλαδή, Θεωρητικά μπορεί να λεχθεί ότι οι υδατάνθρακες δεν είναι παρά ενώσεις του C με το H_2O . Έτσι π.χ. η ένωση $C_8H_{12}O_6$ μπορεί να θεωρηθεί ένωση 6 απόμων C με 6 μόρια H_2O .

Στην πραγματικότητα οι υδατάνθρακες είναι **πολυυδρόξυλαδεύδες** και **πολυυδροξυκετόνες** καθώς και τα σώματα εκείνα, που με υδρόλυσή τους δίνουν τις παραπάνω ενώσεις.

Οι υδατάνθρακες σχηματίζονται στα φυτά με συνένωση του CO_2 , που παίρνουν από την ατμόσφαιρα, και του νερού, που απορροφούν από το έδαφος. Η μετατροπή αυτή ονομάζεται **φωτοσύνθεση**, και για να γίνει είναι απαραίτητη η παρουσία του ηλιακού φωτός. Η φωτοσύνθεση καταλύεται από τη **χλωροφύλλη**, την πράσινη χρωστική ουσία των φυτών και προχωρεί κατά την αντίδραση:



Οι υδατάνθρακες διαιρούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

α) Στους **μονοσακχαρίτες** (ή **μονοσάκχαρα** ή **απλά σάκχαρα**), που είναι σώματα κρυσταλλικά, άχρωμα, ευδιάλυτα στο νερό, με γλυκιά γεύση και δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερα σάκχαρα. Σ' αυτά ανήκουν η **γλυκόζη** (σταφυλοσάκχαρο), η **φρουκτόζη** (οπωροσάκχαρο), η **γαλακτόζη**, η **ριβόζη**, (που είναι συστατικό του νουκλεϊνικού οξέος RNA), κ.ά.

β) Στους **πολυσακχαρίτες** (ή **διασπώμενα σάκχαρα**). Τα σώματα αυτά διασπώνται είτε σε όξινο περιβάλλον είτε με τη βοήθεια ειδικών ενζύμων προς μονοσακχαρίτες. Μπορεί να θεωρηθεί ότι πρόερχονται από τους μονοσακχαρίτες με συμπύκνωση η μορίων απ' αυτούς και με ταυτόχρονη αφαίρεση π-1 μορίων H_2O . Οι πολυσακχαρίτες με τη σειρά τους διακρίνονται:

— **Στους σακχαροειδείς πολυσακχαρίτες ή ολιγοσακχαρίτες.** Αυτοί μοιάζουν με τους μονοσακχαρίτες, δηλαδή είναι σώματα κρυσταλλικά, άχρωμα, ευδιάλυτα στο νερό και με γλυκιά γεύση. Υδρολύονται σε όξινο περιβάλλον ή με τη βοήθεια ενζύμων προς μονοσακχαρίτες. Στην κατηγορία αυτή ανήκει το **καλαμοσάκχαρο** (**ζάχαρη**), το **γαλακτοσάκχαρο** (**λακτόζη**), η **μαλτόζη** (προϊόν της υδρολύσεως του αμύλου), η **κελλοβιθίζη** (προϊόν υδρολύσεως της κυτταρίνης) κ.ά.

— **Στους μη σακχαροειδείς πολυσακχαρίτες.** Αυτοί δεν μοιάζουν με τους υδατάνθρακες των προηγούμενων κατηγοριών. Είναι σώματα πολυμερή με μεγάλα μοριακά βάρη, άχρωμα, παρουσιάζονται σαν άμορφα, δεν έχουν γλυκιά γεύση και είναι αδιάλυτα στο νερό ή δίνουν κολλοειδή διαλύματα σ' αυτό. Υδρολύονται σε όξινο περιβάλλον ή με τη βοήθεια ενζύμων προς μονοσακχαρίτες. Σ' αυτά ανήκουν το **άμυλο**, η **κυτταρίνη**, το **γλυκογόνο** ή **ινουλίνη** κ.ά.

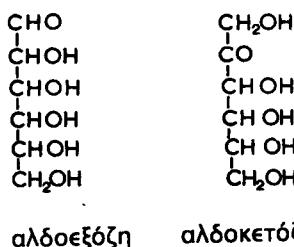
12.2 Μονοσακχαρίτες ή απλά σάκχαρα.

Προέλευση, Ονοματολογία: Βρίσκονται σε μεγάλα ποσά ελεύθερα στη φύση και αποτελούν το γλυκό συστατικό διάφορων φρούτων. Είναι όμως ακόμα περισσότερο διαδομένα στη φύση ως συστατικά των φυσικών πολυσακχαριτών και γλυκοζιτών. Σχηματίζονται στα φυτά ως δευτερογενή προϊόντα της αφομοιώσεως.

Από χημικής πλευράς οι μονοσακχαρίτες είναι ενώσεις που περιέχουν πολλά αλκοολικά υδροξύλια και μία καρβονυλική ομάδα. Αν αυτή έχει τη μορφή αλδεϋδομάδας ($-\text{C}-\text{H}$) ονομάζονται **αλδόζες**, ενώ αν έχει τη μορφή κετονομάδας ($-\text{C}-$



ονομάζονται **κετόζες**. Γενικά για τους μονοσακχαρίτες, όπως και για όλους τους υδατάνθρακες χρησιμοποιούνται συνήθως εμπειρικές ονομασίες, που έχουν τη κατάληξη **-όζη**. Έτσι ανάλογα με τον αριθμό ατόμων οξυγόνου που περιέχουν στο μοριό τους διακρίνονται σε τριόζες, τετρόζες, πεντόζες, εξόζες, εφόσον περιέχουν 3, 4, 5 ή 6 άτομα οξυγόνου αντίστοιχα. Π.χ.



Ιδιότητες: Είναι σώματα ουδέτερα, με γλυκιά γεύση, άχρωμα και άοσμα, κρυσταλλικά, ευδιάλυτα στο νερό, δυσδιάλυτα στην αιθανόλη και αδιάλυτα στον αιθέρα.

Οι χημικές τους ιδιότητες είναι συνδυασμός ιδιοτήτων πολυσθενών αλκοολών και καρβονυλικών ενώσεων. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι παρουσιάζουν έντονες αναγωγικές ιδιότητες, στις οποίες στηρίζεται και η ανίχνευσή τους. Έτσι ανάγουν τα άλατα του Ag προς μεταλλικό Ag καθώς και τα άλατα του Cu^{2+} προς αδιάλυτο κεραμέρυθρο ίζημα Cu_2O , του οποίου ο σχηματισμός αποτελεί ανίχνευση των σακχάρων (**αντίδραση Fehling**). Η αντίδραση αυτή γίνεται ως εξής: Αναμιγνύεται διάλυμα $CuSO_4$ με διάλυμα τρυγικού καλιονατρίου και NaOH, οπότε προκύπτει διάλυμα με βαθύ μπλε χρώμα, που περιέχει το Cu^{2+} με τη μορφή σύμπλοκου ιόντος. Αν στο διάλυμα αυτό (**φελίγγειο υγρό**) προστεθεί ποσότητα μονοσακχαρίτη, καταβιθίζεται το παραπάνω χαρακτηριστικό ίζημα του Cu_2O .

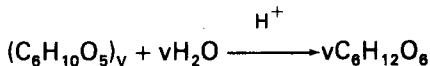
Κατά τη θέρμανσή τους οι μονοσακχαρίτες αρχικά χρωματίζονται καστανοκίτρινοι και στη συνέχεια απανθρακώνονται. Με αραιά διαλύματα καυστικών αλκαλίων υφίστανται στερεοχημικές μεταβολές, ενώ με πυκνά χρωματίζονται καστανοκίτρινα και παράγουν μεγάλες ποσότητες γαλακτικού οξέος. Με αναγωγικά μέσα δίνουν πολυσθενείς αλκοόλες, ενώ με οξειδωτικά μέσα διάφορα προϊόντα οξειδώσεως που εξαρτώνται από τη φύση των οξειδωτικών μέσων, των συνθηκών οξειδώσεως και του είδους του μονοσακχαρίτη.

Από τους μονοσακχαρίτες οι εξόζες εύκολα υφίστανται ζύμωση και δίνουν διάφορα προϊόντα (π.χ. CO_2 , CH_3CH_2OH , CH_3COCH_3 , γαλακτικό οξύ, γλυκερίνη κ.ά) ανάλογα με το είδος των ενζύμων που χρησιμοποιούνται και τις συνθήκες που γίνεται η ζύμωση. Πάντως οι ζυμώσεις αυτές έχουν μεγάλη σημασία γιατί εφαρμόζονται σε βιομηχανική κλίμακα αλλά και γιατί γίνονται και στους οργανισμούς. -

12.3 Γλυκόζη ή σταφυλοσάκχαρο: $CH_2OH(CHOH)_4CHO$ ή $C_6H_{12}O_6$.

Προέλευση: Είναι ο σπουδαιότερος από τους μονοσακχαρίτες. Βρίσκεται στα σταφύλια, απ' όπου πήρε και το όνομα **σταφυλοσάκχαρο**, σε άλλα φρούτα, στο μέλι (μόνη ή μαζί με τη φρουκτόζη) και το καλαμοσάκχαρο. Αποτελεί επίσης κανονικό συστατικό του αίματος, του εγκεφαλονωτισμού μυελού κλπ. και σε παθολογικές καταστάσεις των ούρων (σακχαροδιαβήτης). Ενωμένη βρίσκεται σε πολλούς πολυσακχαρίτες (π.χ. καλαμοσάκχαρο, γαλακτοσάκχαρο, μαλτόζη, κυτταρίνη, άμυλο).

Παρασκευή: Βιομηχανικά η γλυκόζη παρασκευάζεται με υδρόλυση των πολυσακχαρίτων και κυρίως του αμύλου με τη βοήθεια αραιών οξέων, σύμφωνα με την αντίδραση:

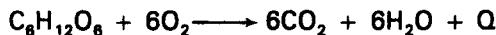


Η παραπάνω υδρόλυση γίνεται με σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων, που λέγονται **δεξτρίνες**. Η παραπάνω υδρόλυση μπορεί να γίνει και με τη βοήθεια ειδικών ενζύμων, που λέγονται **διαστάσεις** (αμυλάση και διαστάση) και που προέρχονται από το κριθάρι που μόλις αρχίζει να βλασταίνει (**βύνη**).

Ιδιότητες: Η γλυκόζη έχει γλυκιά γεύση, είναι ευδιάλυτη στο νερό και δυσδιάλυτη στην αλκοόλη. Με θέρμανση στους $220^\circ C$ χάνει νερό και μετατρέπεται σε **καραμέλα**. Με παραπάνω θέρμανση αποσυντίθεται προς C, CO_2 και υδρογονάνθρακες.

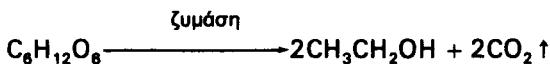
Είναι σωμα αναγωγικό, έτσι ανάγει το φελλίγειο υγρό και τα άλατα του Ag προς μεταλλικό Ag. Με τη βοήθεια αυτών των αντιδράσεων μπορεί να ανιχνευθεί, πράγμα που εφαρμόζεται συνήθως στην ιατρική, επειδή βρίσκεται στα ούρα σε παθολογικές καταστάσεις. Πράγματι λόγω κακής λειτουργίας του παγκρέατος και του ήπατος η γλυκόζη δεν απορροφάται από τον οργανισμό, αλλά απομακρύνεται με τα ούρα. Έτσι δεν χρησιμεύει πια ως θρεπτικό συστατικό, πράγμα που οδηγεί στην εξασθένηση του οργανισμού του αρρώστου. Σ' αυτή την περίπτωση ως φάρμακο χρησιμοποιείται η ορμόνη ίνσουλίνη.

Κατά τη φυσιολογική λειτουργία του οργανισμού η γλυκόζη είτε οξειδώνεται προς CO_2 και H_2O με σύγχρονη απελευθέρωση ποσοτήτων θερμότητας (Q):



είτε παθαίνει μία πολύπλοκη ζύμωση, τη **γλυκόλιση**, της οποίας τελικό προϊόν είναι το γαλακτικό οξύ. Και οι δύο παραπάνω μετατροπές προσφέρουν στον ανθρώπινο οργανισμό μεγάλα ποσά ενέργειας.

Όπως γνωρίσαμε και στο κεφάλαιο περί αλκοολών, η γλυκόζη, με επίδραση του ενζύμου **ζυμάση** υφίσταται αλκοολική ζύμωση και δίνει $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ μαζί με μικρά ποσά γλυκερίνης:



Εξάλλου σε κατάλληλες συνθήκες μπορεί να υποστεί γαλακτική ζύμωση, δίνοντας γαλακτικό οξύ:

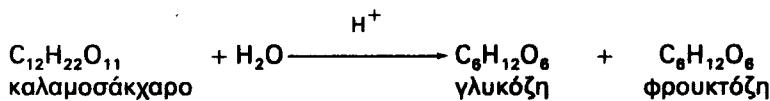


Χρήσεις: Η γλυκόζη χρησιμοποιείται στην παρασκευή του οινοπνεύματος, οινοπνευματώδων ποτών, σιροπιών, γλυκισμάτων, καραμέλας κτλ., καθώς επίσης και για τη παρασκευή γλυκερίνης και ακετόνης.

12.4 Φρουκτόζη ή οπωροσάκχαρο: $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{COCH}_2\text{OH}$ ή $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Βρίσκεται ελεύθερη στη φύση στα διάφορα φρούτα (π.χ. σταφύλια) μαζί με τη γλυκόζη. Ενωμένη αποτελεί συστατικό πολυσακχαριτών, όπως το καλαμοσάκχαρο, η ίνσουλίνη κ.α.

Παρασκευάζεται με υδρόλυση σε όξινο περιβάλλον της ίνσουλίνης ή με υδρόλυση του καλαμοσακχάρου με θέρμανση σε όξινο περιβάλλον (π.χ. αραιό H_2SO_4) κατά την αντίδραση:



και έτσι λαμβάνεται ισομοριακό μίγμα γλυκόζης και φρουκτόζης, που λέγεται **ιμβερτοσάκχαρο**.

Βιομηχανικά παρασκευάζεται από το εκχύλισμα της σταφίδας μετά την απομά-

κρυνση της γλυκόζης με κρυστάλωση.

Η φρουκτόζη είναι στερεό που κρυσταλλώνεται δύσκολα, είναι ευδιάλυτη στο νερό και έχει έντονη γλυκιά γεύση γι' αυτό και χρησιμοποιείται ως γλυκαντική ύλη. Παρουσιάζει όλες τις ιδιότητες των μονοσακχαριτών (π.χ. ανάγει το φελίγγειο υγρό) και ζυμώνεται κατά τρόπο ανάλογο με τη γλυκόζη.

12.5 Καλαμοσάκχαρο (ζάχαρη): $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Γενικά – Προέλευση: Το καλαμοσάκχαρο ανήκει στην κατηγορία των ολιγοσακχαριτών και ειδικότερα στους **δισακχαρίτες**, δηλαδή στους υδατάνθρακες, που προκύπτουν από τη συμπύκνωση δύο μορίων μονοσακχαριτών με απόσπαση ενός μορίου νερού. Έτσι έχει προκύψει με συμπύκνωση ενός μορίου γλυκόζης και ενός μορίου φρουκτόζης με απόσπαση ενός μορίου νερού.

Είναι ο σπουδαιότερος και ο πιο διαδομένος στη φύση δισακχαρίτης. Βρίσκεται στο ζαχαροκάλαμο και στα ζαχαρότευτλα, απ' όπου και παραλαμβάνεται.

Παρασκευή (παραλαβή): Το καλαμοσάκχαρο βιομηχανικά παραλαμβάνεται από τα ζαχαροκάλαμα ή τα ζαχαρότευτλα με την ακόλουθη διαδικασία: Με κατάλληλη κατεργασία (συμπίεση για τα ζαχαροκάλαμα ή εκχύλιση και για τα ζαχαροκάλαμα και για τα ζαχαρότευτλα) προκύπτει ζαχαρούχο διάλυμα που περιέχει 12-15% καλαμοσάκχαρο μαζί με άλλα υδατοδιαλυτά συστατικά όπως οξέα, πρωτεΐνες, χρωστικές κτλ. Το διάλυμα αυτό υφίσταται κατεργασία με $Ca(OH)_2$, οπότε καθίζανοντα οξέα σε μορφή αδιάλυτων αλάτων καθώς και ένα μεγάλο μέρος από τα υπόλοιπα συστατικά, ενώ το καλαμοσάκχαρο σχηματίζει τη **σακχαράσβεστο** ($C_{12}H_{22}O_{11}.CaO$), που είναι άλας ευδιάλυτο εν ψυχρώ στο νερό. Ακολουθεί διήθηση του μίγματος και στο διήθημα που περιέχει τη σακχαράσβεστο διοχετεύεται αέριο CO_2 . Έτσι διασπάται η σακχαράσβεστος προς καλαμοσάκχαρο και αδιάλυτο $CaCO_3$, που απομακρύνεται με διήθηση. Στο διήθημα προστίθεται θειώδες ασβέστιο ($CaSO_4$), που συμπληρώνει τη καταβύθιση των οξέων και συντελεί με το εκλυόμενο SO_2 στον αποχρωματισμό του διαλύματος. Αν χρειαστεί επιπλέον αποχρωματισμός, γίνεται με ζωικό άνθρακα. Ακολουθεί νέα διήθηση και στη συνέχεια απόσταξη σε ελαττωμένη πίεση μέχρι να κρυσταλλωθεί το καλαμοσάκχαρο, οπότε απομακρύνεται με φυγοκέντριση.

Το υπόλειμμα, που παραμένει μετά τη παραλαβή του καλαμοσακχάρου ονομάζεται **μελάσσα**. Αυτή είναι παχύρευστο υγρό, σκοτεινού χρώματος, που περιέχει ακόμα σημαντικά ποσά καλαμοσακχάρου, που δεν μπορούν δύναμη να κρυσταλλώθουν και έτσι να παραληφθούν. Η μελάσσα περιέχει ακόμα αζωτούχες ενώσεις, οργανικά οξέα και άλατα του Κ. Χρησιμοποιείται για την παρασκευή της αλκοόλης, επειδή περιέχει καλαμοσάκχαρο, που μπορεί να υδρολυθεί και στη συνέχεια να υποστεί αλκοολική ζύμωση, ως ζωστροφή και ως λίπασμα λόγω των αλάτων του καλίου που περιέχει.

Ιδιότητες: Το καλαμοσάκχαρο είναι σώμα στερεό, κρυσταλλικό, άχρωμο, με έντονη γλυκιά γεύση, ευδιάλυτο στο νερό και δυσδιάλυτο στην αλκοόλη. Τήκεται στους $160^{\circ}C$.

Με θέρμανση παίρνει καστανό χρώμα και δίνει την **καραμέλα** που χρησιμοποιείται στη ζαχαροπλαστική. Με εντονότερη θέρμανση δίνει τη **χρωστική καραμέλα** ή **σακχαρόχρωμα**, που αποτελεί αβλαβή χρωστική τροφίμων και ποτών. Σε

ακόμη υψηλότερη θερμοκρασία αποσυντίθεται τελείως.

Δεν έχει αναγωγικές ιδιότητες, έτσι δεν ανάγει το φελίγγιο υγρό, ούτε τα άλατα του Άγ και έτσι μπορεί να διακριθεί π.χ. από τη γλυκόζη.

Υδρολύεται με επίδραση είτε αραιών οξέων είτε ειδικού ενζύμου, που λέγεται **ιμβερτάση** (ενζυματική υδρόλυση) προς ισομοριακό μίγμα γλυκόζης και φρουκτόζης, όπως είδαμε στη προηγούμενη παράγραφο, που λέγεται **ιμβερτοσάκχαρο**. Φυσικό ιμβερτοσάκχαρο είναι το μέλι.

Χρήσεις: Το καλαμοσάκχαρο είναι η σημαντικότερη γλυκαντική ύλη. Χρησιμοποιείται στη ζαχαροπλαστική καθώς και σε μορφή σακχαροχρώματος σε τρόφιμα και ποτά.

12.6 Άμυλο: ($C_6H_{10}O_5$)_n.

Γενικά – Προέλευση: Το άμυλο είναι σώμα πολύ μεγάλου μοριακού βάρους της τάξεως του 1000000 και ανήκει στους μη σακχαροειδής πολυσακχαρίτες. Προκύπτει από συμπύκνωση π μορίων γλυκόζης με σύγχρονη απόσπαση π-1 μορίων H_2O .

Βρίσκεται στα φυτά, όπου σχηματίζεται με **φωτοσύνθεση**, όπως αναφέρθηκε, από το CO_2 της ατμόσφαιρας και το H_2O .

Το άμυλο αποτίθεται ως εφεδρική ύλη στα διάφορα μέρη του φυτού (ρίζες, κόνδυλοι, σπέρματα κτλ.) σε μορφή **αμυλοκόκκων**. Αυτοί ανάλογα με το είδος του φυτού διαφέρουν ως προς το σχήμα και μέγεθος. Το αποθηκευμένο άμυλο μπορεί να μετατραπεί με τη βοήθεια ενζύμων σε διαλυτούς υδατάνθρακες, που κυκλοφορούν μέσα στο φυτικό οργανισμό και ή χρησιμοποιούνται απ' αυτόν για διάφορους λειτουργικούς σκοπούς, είτε μετατρέπονται σε άμυλο, που αποθηκεύεται και πάλι.

Παρασκευή (παραλαβή): Ως πρώτες ύλες για την εξαγωγή του αμύλου χρησιμοποιούνται συνήθως οι πατάτες, το καλαμπόκι και άλλα δημητριακά.

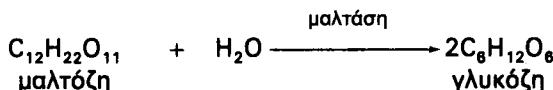
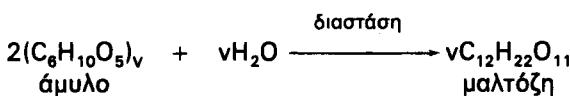
Για την εξαγωγή του αμύλου αλέθεται η πρώτη ύλη και με τη βοήθεια κοσκίνων απομακρύνονται τα πίτουρα των κυτταρικών μεμβρανών. Το αλεύρι που προκύπτει μ' αυτό το τρόπο μαλάσσεται σε ήρεμο ρεύμα νερού. Κατά τη διάρκεια της μαλάξεως το άμυλο παρασύρεται από το νερό, ενώ παραμένει μία μάζα μαλακή και πλαστική, που ονομάζεται **γλουτένη**, που αποτελείται από φυτικές πρωτεΐνες. Το νερό που περιέχει το άμυλο σε μορφή αιωρήματος, παραμένει σε ηρεμία μέσα σε δεξαμενή, ώστε να καταβυθίστεί το άμυλο, που παραλαμβάνεται και υποβάλλεται σε ξήρανση.

Το άμυλο αποτελείται από δύο διαφορετικά συστατικά: την **αμυλοπηκτίνη** και την **αμυλόζη**. Η αμυλοπηκτίνη είναι το περίβλημα των αμυλοκόκκων και βρίσκεται σε αναλογία 80-90% στη μάζα του αμύλου. Το μοριακό της βάρος είναι περίπου 1000000. Αναμιγνύεται με το νερό και σχηματίζει την **αμυλόκολλα**, που χρησιμοποιείται ως συγκολλητική ύλη. Με ίωδιο χρωματίζεται ιωδοκυανή. Η αμυλόζη είναι το εσωτερικό των αμυλοκόκκων και βρίσκεται σε αναλογία 10-20% στη μάζα του αμύλου. Έχει σχετικά μικρό μοριακό βάρος, περίπου 10000-50000. Με το ίωδιο χρωματίζεται κυανή.

Ιδιότητες: Το άμυλο είναι σκόνη λευκή, άμορφη και υγροσκοπική χωρίς γλυκιά γεύση. Είναι αδιάλυτο στο ψυχρό νερό, ενώ με θερμό νερό σχηματίζει, όπως ήδη αναφέρθηκε την αμυλόκολλα. Με παρατεταμένη επίδραση αραιών οξέων μετατρέ-

πεται σε **διαλυτό άμυλο**, που διαλύεται το νερό σχηματίζοντας διαυγές διάλυμα. Με επίδραση I_2 χρωματίζεται κυανό, πράγμα που οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα σε προσρόφηση του I_2 από το άμυλο. Επειδή η αντίδραση αυτή είναι πολύ ευαίσθητη, χρησιμοποιείται ανάλογα με τις περιστάσεις, τόσο για την ανίχνευση του I_2 όσο και του αμύλου.

Το άμυλο υδρολύεται εύκολα με τη βοήθεια οξέων ή ενζύμων προς τελικό προϊόν τη γλυκόζη. Κατά την ενζυματική υδρόλυση του αμύλου, που γίνεται παρουσία ειδικών ενζύμων, όπως είναι η **διαστάση**, μπορεί να απομονωθεί ως ενδιάμεσο προϊόν η **μαλτόζη**, που είναι δισακχαρίτης και που αποτελείται από δύο ενωμένα μόρια γλυκόζης από τα οποία έχει αποσπασθεί ένα μόριο H_2O . Η υδρόλυση στη συνέχεια της μαλτόζης γίνεται με το ένζυμο **μαλτάση**. Δηλαδή έχομε τις αντιδράσεις:



Η διαστάση βρίσκεται στη βύνη, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Το άμυλο υδρολύεται επίσης και από το ένζυμο **πτυαλίνη**, που βρίσκεται στο σάλιο του ανθρώπου. Στα έντερα από την άλλη μεριά υπάρχουν και η διαστάση και η μαλτάση. Έτσι το άμυλο που παραλαμβάνεται με τις τροφές τελικά μετατρέπεται μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό σε γλυκόζη.

Το άμυλο δεν έχει αναγωγικές ιδιότητες, επειδή όμως, έχει ελεύθερα αλκοολικά υδροξύλια σχηματίζει αιθέρες, εστέρες και άλλα παράγωγα.

Δεξτρίνες: Οι δεξτρίνες είναι ενδιάμεσα προϊόντα που λαμβάνονται κατά την υδρόλυση (με ένζυμα ή αραιά οξέα) του αμύλου. Παρατεταμένη όμως θέρμανση με οξέα, μετατρέπει τελικά τις δεξτρίνες σε γλυκόζη.

Οι δεξτρίνες είναι σώματα ευδιάλυτα στο νερό αλλά αδιάλυτα στην αλκοόλη. Διακρίνονται στις **αμυλοδεξτρίνες**, που χρωματίζονται κυανές από το I_2 , στις **ερυθροδεξτρίνες**, που χρωματίζονται κόκκινες με I_2 , και στις **αχροδεξτρίνες** που δεν χρωματίζονται από το I_2 .

Χρήσεις: Το άμυλο αποτελεί σημαντική θρεπτική ύλη για τον άνθρωπο. Χρησιμοποιείται στην παρασκευή γλυκόζης, αλκοόλης, δεξτρινών κτλ. Οι δεξτρίνες χρησιμοποιούνται στη χαρτοποιία, την αρτοποιία, ως συγκολλητικές ύλες κ.α.

12.7 Γλυκογόνο ($C_6H_{10}O_5$)_v.

Ο πολυσακχαρίτης αυτός παρουσιάζει μεγάλη αναλογία με το άμυλο στη σύνταξη και στις ιδιότητες. Βρίσκεται στους ζωικούς οργανισμούς (στο σηκώτι και στους μυς των ζώων) και αποτελεί τον απόθετο υδατάνθρακα των ζωικών οργανισμών, όπως ακριβώς το άμυλο των φυτικών οργανισμών, για αυτό και ονομάζεται και **ζωικό άμυλο**.

Είναι λευκή άμορφη σκόνη, που με το νερό δίνει κολλοειδές διάλυμα. Με υδρόλυση δίνει τελικά γλυκόζη, σχηματίζοντας ως ενδιάμεσα προϊόντα δεξτρίνες.

Στο ζωικό οργανισμό το γλυκογόνο υφίσταται ειδική ζύμωση, που ονομάζεται **γλυκόλυση**, κατά την οποία μετατρέπεται αρχικά σε **γλυκόζη** και στη συνέχεια σε **γαλακτικό οξύ**. Η ενέργεια που αναπτύσσεται κατά τη διάσπαση αυτή χρησιμοποιείται από τον οργανισμό για τη κίνηση των μυών. Ένα μέρος απ' αυτό το γαλακτικό οξύ καίγεται και δίνει στον οργανισμό ενέργεια, ενώ το υπόλοιπο ξανασχηματίζει γλυκόζη και μετά γλυκογόνο.

12.8 Κυτταρίνη ($C_6H_{10}O_5$)_n

Γενικά – Προέλευση: Η κυτταρίνη, όπως το άμυλο και το γλυκογόνο, είναι σώμα πολύ μεγάλου μοριακού βάρους (300000 - 500000) και ανήκει στους μη σακχαροειδής πολυσακχαρίτες. Είναι προϊόν συμπυκνώσεως π μορίων γλυκόζης, με σύγχρονη απόσπαση n-1 μορίων H_2O .

Είναι ο περισσότερο διαδομένος στη φύση υδατάνθρακας. Αποτελεί το κύριο συστατικό των τοιχωμάτων των φυτικών κυττάρων και συνοδεύεται και από άλλες ουσίες, όπως είναι η **λιγνίνη**, η **ξυλίνη**, το **πυρητικό οξύ** (H_2SiO_3) κλπ. Καθαρή κυτταρίνη βρίσκεται στα τοιχώματα νεαρών κυττάρων και κυρίως στο μπαμπάκι.

Παρασκευή (παραλαβή): Βιομηχανικά η κυτταρίνη παραλαμβάνεται από το μπαμπάκι και τα ξύλα. Το μπαμπάκι είναι σχεδόν καθαρή κυτταρίνη. Οι προσμίξεις που τυχόν υπάρχουν σ' αυτό (λίπη, κεριά, πηκτίνες κλπ.), απομακρύνονται με εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες (π.χ. αλκοόλη, αιθέρας) και με κατεργασία αραιών διαλυμάτων καυστικών αλκαλίων ή υποχλωριωδών αλάτων.

Η κυτταρίνη, όμως, κυρίως παραλαμβάνεται από το ξύλο. Έτσι το ξύλο πολτοποιείται και υφίσταται επίδραση πυκνού διαλύματος $NaOH$ με πίεση. Μ' αυτό τον τρόπο απομακρύνεται η λιγνίνη και παραμένει η κυτταρίνη. Ακόμα η κυτταρίνη μπορεί να εξαχθεί και με επεξεργασία του ξύλου, που έχει μετατραπεί σε ροκανίδια, με διάλυμα $NaHSO_3$, ή $Ca(HSO_3)_2$ και SO_2 . Τα ροκανίδια βράζονται για μεγάλο χρονικό διάστημα με τα διαλύματα αυτά, έτσι ώστε να διαλυθούν η λιγνίνη και οι άλλες ξένες προσμίξεις.

Ιδιότητες: Η κυτταρίνη είναι σώμα άσπρο, άμορφο, με χαρακτηριστική ινώδη υφή, άγευστο, αδιάλυτο στο νερό και στους διάφορους οργανικούς διαλύτες. Διαλύεται στο **αντιδραστήριο Σβάλτσερ**, που είναι αιμωνιακό διάλυμα $CuSO_4$. Με επίδραση διαλύματος I_2 χρωματίζεται καστανή (διαφορά από το άμυλο).

Με επίδραση οξέων και θέρμανση ή με τη βοήθεια ειδικών ενζύμων που ονομάζονται **κυττάσες** υδρολύεται προς γλυκόζη. Ως ενδιάμεσο προϊόντα κατά την υδρόλυση της κυτταρίνης σχηματίζεται ο δισακχαρίτης **κελλοβιόζη**, που είναι ανάλογος με τη μαλτόζη, προέρχεται δηλαδή από συμπύκνωση δύο μορίων γλυκόζης.

Η κυτταρίνη δεν είναι θρεπτική ύλη για τον άνθρωπο και τα σαρκοφάγα ζώα γιατί ο οργανισμός τους δε διαθέτει τα κατάλληλα ένζυμα (κυττάσες) για την υδρόλυσή της. Έτσι η κυτταρίνη που τυχόν λαμβάνεται, είτε αποβάλλεται αυτούσια είτε διασπάται στα έντερα προς CH_4 , CO_2 και H_2O . Η κυτταρίνη αφομοιώνεται από τα φυτοφάγα ζώα και αποτελεί τροφή γι' αυτά.

Δεν έχει αναγωγικές ιδιότητες. Επειδή διαθέτει ελεύθερα αλκοολικά OH, όπως και το άμυλο, δίνει διάφορα παράγωγα, όπως εστέρες, αιθέρες κτλ. που βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές.

Με επίδραση διαλυμάτων καυστικών αλκαλίων προκύπτουν οι λεγόμενες **αλλοιωμένες κυτταρίνες**, από τις οποίες πιο σημαντική είναι η **μερσερισμένη κυτταρίνη**. Αυτή έχει μεγαλύτερη λάμψη και μεγαλύτερη ικανότητα βαφής από τη φυσική κυτταρίνη είναι, όμως μικρότερης αντοχής. Γενικά η διαδικασία του μερσερισμού χρησιμοποιείται σαν προεργασία για τη βαφή των βαμβακερών ειδών και για να παρασκευασθεί το τεχνητό μετάξι.

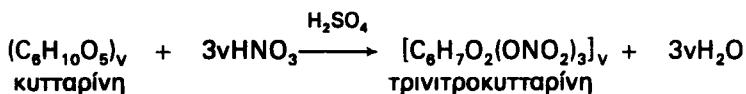
Χρήσεις: Η κυτταρίνη χρησιμοποιείται ευρύτατα ως καύσιμη ύλη. Ακόμα αποτελεί την κυριότερη υφαντική πρώτη ύλη (μπαμπάκι, λινάρι κλπ.). Αποτελεί επίσης την πρώτη ύλη για να παρασκευασθεί τεχνητό μετάξι, χαρτί, τεχνητό μαλλί, νιτροκυτταρίνη κλπ.

12.9 Παράγωγα και προϊόντα της κυτταρίνης.

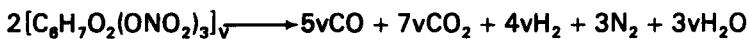
Εστέρες της κυτταρίνης: Η συνένωση των μορίων της γλυκόζης, ώστε να σχηματισθεί η κυτταρίνη γίνεται έτσι, ώστε στο μόριο της κυτταρίνης κάθε μόριο γλυκόζης να διατηρεί 3 ελεύθερα αλκοολικά υδροξύλια. Έτσι με επίδραση οξέων η κυτταρίνη σχηματίζει εστέρες (νιτρικούς, οξικούς κτλ.)

Οι **νιτρικοί εστέρες της κυτταρίνης**, που ονομάζονται κακώς και **νιτροκυτταρίνες** παρασκευάζονται με επίδραση μίγματος HNO_3 και H_2SO_4 πάνω σε μπαμπάκι. Ανάλογα με τις συνθήκες μπορούμε να πάρομε μονο-, δι- και τρι- νιτρωμένη κυτταρίνη.

Η **νιτροκυτταρίνη** (ή τρινιτροκυτταρίνη) είναι η περισσότερο «νιτρωμένη» κυτταρίνη και σχηματίζεται κατά την αντίδραση:



Είναι ισχυρή εκρηκτική ύλη, γι' αυτό ονομάζεται και **βαμβακοπυρίδα**. Δεν διαλύεται στην αλκοόλη και στον αιθέρα, παρά μόνο στην ακετόνη, όπου σχηματίζει ζελατινώδη πλαστική και ημιδιαφανή μάζα, που εύκολα μετατρέπεται σε φύλλα, και αποτελεί τη βάση για την παρασκευή της **άκαπτης πυρόπτειας**. Αυτή σε αντίθεση με τη μαύρη πυρίπιδα δεν αφήνει κατά την έκρηξή της στερεό υπόλειμμα. Η τρινιτροκυτταρίνη εκρήγνυται σύμφωνα με την εξίσωση:



Ο **κολλωδιοβάμβακας**, που είναι λιγότερο «νιτρωμένη» κυτταρίνη, δεν έχει εκρηκτικές ιδιότητες και είναι διαλυτός σε μίγμα αιθέρα και αλκοόλης σε κατάλληλες αναλογίες. Το διάλυμα που προκύπτει κατ' αυτό τον τρόπο ονομάζεται **κολλώδιο** και χρησιμοποιείται ως μέσο στεγανοποιήσεως εργαστηριακών συσκευών, στην ιατρική και για τη κατασκευή τεχνητού μεταξιού. Με διάλυση του κολλωδιοβάμβακα σε αλκοολικό διάλυμα καμφουράς παρασκευάζεται ο **κελλουλοίτης**. Πρόκειται για ελαστική, κερατοειδή μάζα που με θέρμανση και συμπίεση σε καλούπια μπορεί να πάρει διάφορα σχήματα. Έτσι ο κελλουλοίτης ανήκει στα **θερμοπλαστικά υλικά** και χρησιμοποιείται για την κατασκευή αντικειμένων κοινής χρήσεως (χτένες, κουμπιά), παιχνιδιών, κινηματογραφικών ταινιών κλπ. και αποτελεί υποκατάστατο του ελεφαντοστού. Είναι, όμως πολύ εύφλεκτος.

Η **οξική κυτταρίνη** είναι τριεστέρας της κυτταρίνης με CH_3COOH , δηλαδή έχει τρεις οξικές ρίζες ανά μόριο γλυκόζης. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στη παρασκευή τεχνητού μεταξιού, πλαστικών υλικών, κινηματογραφικών ταινιών και φωτογραφικών πλακών κλπ.

Το **τεχνητό μετάξι (ραιγιόν)** είναι η πρώτη τεχνητή υφάνσιμη ύλη. Επιτυγχάνεται αν διάλυμα κυτταρίνης ή ορισμένων παραγώγων της περάσει με ισχυρή πίεση μέσα από πολύ λεπτές οπές, οπότε δημιουργούνται ίνες. Οι ίνες στη συνέχεια περνάνε μέσα από ειδικά λουτρά, όπου αναγεννάται η κυτταρίνη και παρουσιάζει όψη γιαλυστερή (μεταξένια).

Οι σπουδαιότερες μέθοδοι, με βάση τις οποίες μπορεί να παρασκευασθεί το τεχνητό μετάξι είναι:

1) Με διάλυση της κυτταρίνης σε **αντιδραστήριο Σβάιτσερ** (αμμωνιακό διάλυμα θεϊκού χαλκού) και συμπίεση του διαλύματος μέσα από πολύ λεπτές οπές. Μετά την έξodo οι ίνες περνούν σε λουτρό αραιού οξέος, όπου και η κυτταρίνη αναγεννάται.

2) Με τη **μέθοδο της βισκόζης**, που σήμερα χρησιμοποιείται περισσότερο. Η κυτταρίνη κατεργάζεται με διάλυμα NaOH και CS_2 , οπότε σχηματίζονται **ξανθογονικοί εστέρες** της. Προκύπτει κατ' αυτόν το τρόπο παχύρρευστο διάλυμα που ονομάζεται **βισκόζη**, εξαιτίας του μεγάλου ιξώδους του. Από τη βισκόζη με συμπίεση μέσα από πολύ λεπτές οπές σχηματίζονται ίνες, στις οποίες η κυτταρίνη αναγεννάται, όταν περάσουν μέσα από λουτρό $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και αραιού H_2SO_4 .

3) Με τη **μέθοδο της οξικής κυτταρίνης**. Με επίδραση οξικού ανυδρίτη $(\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3)$ σε πολτό κυτταρίνης προκύπτει η οξική κυτταρίνη, που στη συνέχεια με την ίδια κατεργασία που υφίσταται η βισκόζη προκύπτουν ίνες από οξική κυτταρίνη.

4) Με τη **μέθοδο της νιτροκυτταρίνης**. Η κυτταρίνη μετατρέπεται σε μίγμα δι- και τρι- νιτροκυτταρίνης και διαλύεται σε μίγμα αιθέρα και αλκοόλης. Ακολουθεί συμπίεση με το γνωστό τρόπο μέσα από πολύ λεπτές οπές, στις ίνες δε που δημιουργούνται αναγεννάται η κυτταρίνη με τη βοήθεια αναγωγικών μέσων.

Το τεχνητό μετάξι παρουσιάζει λάμψη, απαλότητα, ευκαμψία και εξαιρετική ικανότητα βαφής, μοιάζοντας έτσι με το φυσικό μετάξι, αν και από χημικής πλευράς είναι δύο τελείως διαφορετικά σώματα: το φυσικό μετάξι είναι πρωτεΐνικής συστάσεως, ενώ το τεχνητό είναι υδατάνθρακας. Πάντως το φυσικό μετάξι υπερτερεί σε σχέση με το τεχνητό ως προς την αντοχή και την ευπάθεια στο φως και στον αέρα.

Αν το τεχνητό μετάξι κοπεί σε μικρά κομμάτια και νηματοποιηθεί όπως το μαλλί, προκύπτει το **τεχνητό μαλλί (τσελβόλ)**, που προφανώς από χημικής πλευράς δεν έχει καμιά σχέση με το φυσικό μαλλί. Χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο του φυσικού μαλλιού αν και είναι μικρότερης αντοχής και γενικά υστερεί πολύ σε σχέση μ' αυτό.

Η **κελλοφάνη (σελλοφάνη)**. Από χημικής απόψεως είναι ανάλογη προς το τεχνητό μετάξι. Παρασκευάζεται με συμπίεση διαλυμάτων κυτταρίνης, συνήθως σε μορφή βισκόζης μέσα από λεπτή σχισμή σε κατάλληλο λουτρό αναγεννήσεως. Έτσι η κυτταρίνη λαμβάνεται με τη μορφή λεπτών διαφανών φύλλων. Αυτά μπορούν εύκολα να χρωματισθούν και χρησιμοποιούνται ως μέσα συσκευασίας.

12.10 Χαρτί.

Παλιότερα το χαρτί παρασκευαζόταν από ράκη μπαμπακιού ή λιναριού. Σήμερα, όμως για την κατασκευή του χρησιμοποιούνται αποκλειστικά τα ξύλα και τα άχυρα. Έτσι τα ξύλα κόβονται σε μικρά κομμάτια (ροκανίδια) και υφίστανται κατεργασία εν θερμώ με διάλυμα θειώδους ασβεστίου (CaSO_3), ενώ τα άχυρα επίσης εν θερμώ και υπό πίεση με διάλυμα NaOH . Έτσι απομακρύνονται από την πρώτη ύλη οι προσμίξεις, όπως είναι κυρίως η λιγνίνη. Η κυτταρίνη που προκύπτει μ' αυτό τον τρόπο, δεν είναι απόλυτα καθαρή. Υφίσταται λεύκανση και αποκτά πορώδη μορφή, όπως είναι το στυπόχαρτο. Για να μετατραπεί στο συνηθισμένο χαρτί γραψίματος προστίθενται διάφορες επιβαρυντικές ενώσεις όπως π.χ. καιολίνης, θειικό βάριο, κολοφώνιο κ.ά.

Με στιγμιαίο βούτηγμα του ακολλάριστου χαρτιού σε πυκνό διάλυμα H_2SO_4 (75%) και άμεσο πλύσιμο, προκύπτει το **περγαμηνό χαρτί** που είναι αδιάβροχο και μοιάζει με περγαμηνή.

12.11 Ερωτήσεις.

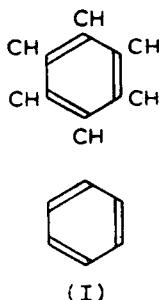
- Ποιες οργανικές ενώσεις ονομάζονται υδατάνθρακες ή σάκχαρα; Πού οφείλουν αυτές τους τις ονομασίες;
- Πώς σχηματίζονται οι υδατάνθρακες στα φυτά; Τι είναι η φωτοσύνθεση;
- Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι υδατάνθρακες; Ποια είναι τα γενικά χαρακτηριστικά κάθε κατηγορίας;
- Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι μονοσακχαρίτες; Τι ενώσεις είναι από χημική πλευρά;
- Ποιες είναι οι σπουδαιότερες ιδιότητες των μονοσακχαριτών;
- Τι είναι και πώς αντιδρά το φελιγγείο υγρό;
- Που απαντά και πώς παρασκευάζεται η γλυκόζη; Τι είναι οι διαστάσες;
- Ποιες είναι οι σπουδαιότερες ιδιότητες της γλυκόζης;
- Τι είναι η ζυμάση, η γλυκόλυση και η γαλακτική ζύμωση;
- Πού βρίσκεται και πώς παρασκευάζεται η φρουκτόζη; Τι είναι το ιμβερτοσάκχαρο;
- Πώς παραλαμβάνεται η ζάχαρη; Τι είναι η σακχαράσθεστος και τι η μελάσσα;
- Ποιες είναι οι σπουδαιότερες ιδιότητες της ζάχαρης; Τι είναι η καραμέλα;
- Ποια είναι τα προϊόντα υδρολύσεως της ζάχαρης και πώς γίνεται αυτή;
- Πού χρησιμοποιούνται η γλυκόζη, η φρουκτόζη και το καλαμοσάκχαρο;
- Ποιος είναι ο χημικός τύπος του αμύλου, που απαντά και πώς συντίθεται στη φύση; Τι είναι η αφομοίωση. Τι είναι οι αμυλόκοκκοι;
- Πώς παραλαμβάνεται το άμυλο; Τι είναι η γλουτένη;
- Τι είναι η αμυλόζη, η αμυλοπηκτίνη και η αμυλόκολλα; Τι είναι το διαλυτό άμυλο;
- Πώς επιδρά το J_2 στο άμυλο; Σε τι χρησιμεύει το φαινόμενο αυτό;
- Πώς γίνεται η υδρόλυση του αμύλου; Τι είναι η μαλτόζη, η μάλταση και η πτυαλίνη;
- Τι είναι οι δεστρίνες, πώς παραλαμβάνονται και σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται;
- Τι είναι το γλυκογόνο και ποια είναι η λειτουργία του στον οργανισμό;
- Ποιες είναι οι τύπος της κυτταρίνης; Πού βρίσκεται και πώς παραλαμβάνεται;
- Ποιες είναι οι σπουδαιότερες ιδιότητες της κυτταρίνης; Πώς επιδρά σ' αυτήν το J_2 ;
- Πώς υδρολύεται η κυτταρίνη; Τι είναι οι κυττάσες και τι η κελλοβιόζη;
- Τι είναι οι αλλοιωμένες κυτταρίνες και σε τι αποβλέπει η διαδικασία του μερσερισμού;
- Ποιοι είναι οι κυριότεροι νιτρικοί εστέρες της κυτταρίνης και πού χρησιμοποιείται ο καθένας; Τι είναι η οξική κυτταρίνη;
- Ποια είναι η αντιδραση διασπάσεως της τρινιτροκυτταρίνης; Τι είναι η άκαπνη πυρίτιδα;
- Με ποιους τρόπους παρασκευάζεται το τεχνητό μετάξι και ποιά είναι τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του σε σχέση με το φυσικό μετάξι;
- Τι είναι και πώς γίνεται το τεχνητό μαλλί;
- Τι είναι και σε τι χρησιμεύει η κελλοφάνη (σελλοφάνη);
- Πώς γίνεται το χαρτί; Τι είναι το περγαμηνό χαρτί;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

13.1 Γενικά.

Οι αρωματικές ενώσεις ανήκουν στις κυκλικές ενώσεις και χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι περιλαμβάνουν στο μόριό τους δακτύλιους με έξι άτομα άνθρακα, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με τρεις διπλούς δεσμούς, που εναλλάσσονται με άλλους τρεις απλούς. Οι δακτύλιοι αυτοί ονομάζονται **αρωματικοί δακτύλιοι** ή **αρωματικοί πυρήνες** η ακόμη και **βενζολικοί πυρήνες**, από την απλούστερη αρωματική ένωση, που είναι το **βενζόλιο** (τύπος I).



Η ονομασία των αρωματικών ενώσεων οφείλεται στο γεγονός ότι οι ουσίες αυτές βρέθηκαν για πρώτη φορά σαν συστατικά υλικών φυτικής προελεύσεως, όπως είναι τα βάλσαμα, οι ρητίνες κ.ά., που έχουν αρκετά ευχάριστη μυρωδιά. Οι αρωματικές ενώσεις σε σχέση με τις υπόλοιπες κυκλικές και άκυκλες οργανικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από μία σειρά από ειδικές χημικές ιδιότητες, που αποδίδονται από τον όρο **αρωματικός χαρακτήρας**. Συγκεκριμένα ο αρωματικός δακτύλιος παρά το γεγονός ότι περιέχει πολύ λιγότερα άτομα υδρογόνου από όσα περιέχουν οι κορεσμένες ενώσεις με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα και επαμένως θα έπρεπε να ήταν έντονα ακόρεστος, εμφανίζεται κορεσμένος και ιδιαίτερα σταθερός, κυρίως στα οξειδωτικά μέσα. Έτσι, οι αρωματικές ενώσεις σε σύγκριση με τις ακόρεστες άκυκλες ενώσεις έχουν πολύ μεγαλύτερη τάση να δώσουν προϊόντα υποκαταστάσεως των ατόμων υδρογόνου των αρωματικών δακτυλίων τους από άλλους υποκαταστάτες, ενώ δύσκολα παρέχουν αντιδράσεις προσθήκης. Ακόμη, τα υδροξυλιωμένα παράγωγα του βενζολίου, οι φαινόλες, αντίθετα με τις ουδέτερες αλκοόλες, δείχνουν δίχιο χαρακτήρα, ενώ οι αρωματικές αρίνες είναι λιγότερο βασικές από αντίστοιχες άκυκλες ενώσεις.

Όλες οι αρωματικές ενώσεις είναι δυνατό να προκύψουν θεωρητικά από το βενζόλιο (C_6H_6) με αντικατάσταση ατόμων υδρογόνου από οποιουσδήποτε άλλους

υποκαταστάτες. Οι αρωματικές ενώσεις, που περιέχουν στο μόριό τους μόνο άτομα άνθρακα και υδρογόνου, αποτελούν τους **αρωματικούς υδρογονάνθρακες**.

Οι αρωματικές ενώσεις άρχισαν να αποκτούν βιομηχανικό ενδιαφέρον μετά το 1850. Σήμερα έχουν αποκτήσει τεράστια τεχνολογική σημασία, αφού αποτελούν τις πρώτες ύλες στις βιομηχανίες χρωμάτων, φαρμάκων, αρωμάτων κλπ.

13.2 Η Λιθανθρακόπισσα.

Σημαντική πηγή για την παρασκευή των αρωματικών ενώσεων και κυρίως των αρωματικών υδρογονανθράκων είναι η **λιθανθρακόπισσα**, που αποτελεί παραπροϊόν της ξηρής αποστάξεως των λιθανθράκων για την παραγωγή φωταερίου ή μεταλλουργικού κώκ. Παραλαμβάνεται με ψύξη του ακάθαρτου φωταερίου, επειδή αποτελείται κυρίως από μη πιπητικά συστατικά, που υγροποιούνται πολύ εύκολα. Η ποιότητά της εξαρτάται τόσο από την ποιότητα των λιθανθράκων, όσο και από τις συνθήκες της διαδικασίας της ξηρής αποστάξεως, που υποβάλλονται αυτοί. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η λιθανθρακόπισσα περιέχει διάφορα συστατικά, που δεν προϋπάρχουν στους λιθάνθρακες, αλλά σχηματίζονται από την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας και της επαφής τους με τα διάπυρα τοιχώματα των δοχείων, μέσα στα οποία πραγματοποιείται η απόσταξη.

Η λιθανθρακόπισσα είναι παχύρρευστο, καστανόμαυρο υγρό με ειδικό βάρος, που κυμαίνεται μεταξύ 1,1 και 1,3. Αποτελεί μίγμα μεγάλου αριθμού συστατικών (περισσοτέρων από 250), από τα οποία περίπου 40 βρίσκονται σε εκμεταλλεύσιμες ποσότητες· τα περισσότερα απ' αυτά ανήκουν στην κατηγορία των αρωματικών ενώσεων.

Ο διαχωρισμός των συστατικών της λιθανθρακόπισσας πραγματοποιείται με συνδυασμό κλασματικής αποστάξεως και χημικής κατεργασίας. Η πρώτη αποβλέπει στο διαχωρισμό των συστατικών της πίσσας σε κλάσματα, ανάλογα με το σημείο βρασμού τους. Στη συνέχεια από το κάθε κλάσμα αποχωρίζονται τα όξινα συστατικά (π.χ. οι φαινόλες) με κατεργασία με διαλύματα καυστικών αλκαλίων και τα βασικά (π.χ. ανιλίνη) με κατεργασία με οξέα. Μετά τη χημική επεξεργασία των κλασμάτων της λιθανθρακόπισσας, παραμένουν τα ουδέτερα συστατικά, που είναι κατά βάση αρωματικοί υδρογονάνθρακες, όπως είναι το βενζόλιο, το ανθρακένιο κ.ά.

Τα κυριότερα κλάσματα, που λαμβάνονται κατά την κλασματική απόσταξη της λιθανθρακόπισσας, είναι:

1) **Το ελαφρό έλαιο**, που περιέχει συστατικά, που αποστάζουν σε θερμοκρασίες μικρότερες από 160°C. Έχει ειδικό βάρος 0,9 έως 1, και αποτελεί το 0,5%-3% της πίσσας. Περιέχει κυρίως βενζόλιο (1,6%) και τις ομόλογες ενώσεις του, τολουούλιο (0,25%) και ξυλόλιο (0,03%), καθώς και φαινόλη, πυριδινικές βάσεις κ.ά.

2) **Το μέσο έλαιο**, που περιέχει συστατικά, που αποστάζουν σε θερμοκρασίες μεταξύ 160° και 230°C. Έχει ειδικό βάρος 1 έως 1,02 και αποτελεί το 10-12% της πίσσας. Περιέχει κυρίως ναφθαλίνιο (4-6%), φαινόλες κ.ά.

3) **Το βαρύ έλαιο**, που περιέχει συστατικά, που αποστάζουν σε θερμοκρασίες μεταξύ 230° και 270°C. Έχει ειδικό βάρος 1 έως 1,1 και αποτελεί το 8-10% της πίσσας. Περιέχει ναφθαλίνιο, συμπυκνωμένους υδρογονάνθρακες, φαινόλες, πυριδίνη, κινολίνη κ.ά.

4) **Το πράσινο έλαιο ή ανθρακινό έλαιο**, που περιέχει συστατικά, που αποστάζουν

σε θερμοκρασίες μεταξύ 270° και 360°C. Έχει ειδικό βάρος 1,1 και αποτελεί το 18-20% της πίσσας. Έχει πράσινο χρώμα και φθορίζει. Με την παραπάνω απόσταξη αποχωρίζεται καθαρό ανθρακένιο.

5) Το **υπόλειμμα**, της κλασματικής αποστάσεως, που αποτελεί το 56-60% της πίσσας. Χρησιμοποιείται για την επίστρωση των δρόμων, την κατασκευή πισσόχαρτου και ασφαλτοσωλήνων και για τη στεγανοποίηση ξυλίνων στύλων με σκοπό την προφύλαξη τους από την υγρασία.

Από την επεξεργασία της λιθανθρακόπισσας προκύπτει τελικά ένα μεγάλο πλήθος χρησίμων προϊόντων συγκεκριμένα:

1) **Βενζόλιο**, που είναι πρώτη ύλη για την παρασκευή νιτροβενζολίου και αιθυλοβενζολίου. Από το πρώτο παράγεται η ανιλίνη και απ' αυτήν τα χρώματα της ανιλίνης, ενώ από το δεύτερο το στυρόλιο, με πολυμερισμό του οποίου προκύπτουν χρήσιμα πλαστικά υλικά (πολυστυρόλια).

2) **Τολουόλιο**, που είναι πρώτη ύλη για την παρασκευή τρινιτροτολουολίου (TNT-εκρηκτική ύλη), της σακχαρίνης (τεχνητού γλυκαντικού μέσου), της βενζαλδεΰδης και του βενζοϊκού οξέος (συντηρητικού τροφίμων).

3) **Φαινόλη**, που είναι πρώτη ύλη για την παρασκευή του πικρικού οξέος (εκρηκτικό υλικό, κίτρινο χρώμα, αντιφλογιστικό) και του σαλικιλικού οξέος, από το οποίο παράγεται η ασπιρίνη. Με πολυμερισμό της με φορμαλδεΰδη δίνει το βακελίτη, χρήσιμο θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές υλικό.

4) Το **ναφθαλίνιο** και το **ανθρακένιο**, που είναι πολυπυρηνικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Από το ναφθαλένιο, παράγονται το φθαλικό οξύ, πρώτη ύλη για την παρασκευή πλαστικών υλικών.

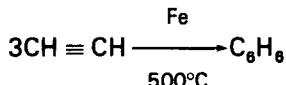
Εκτός από τη λιθανθρακόπισσα υπάρχουν και άλλες πηγές από τις οποίες λαμβάνονται αρωματικές ενώσεις. Έτσι, μερικά είδη πετρελαίων (π.χ. πετρέλαια του Βόρνεο) είναι δυνατόν να χρησιμεύσουν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή του βενζολίου και των παραγώγων του. Τέλος, κατά τη μέθοδο παρασκευής της βενζίνης από τη διάσπαση των πετρελαίων σχηματίζονται σημαντικές ποσότητες βενζολίου και τολουολίου.

13.3 Το Βενζόλιο και τα παράγωγά του.

Το **βενζόλιο** ή **βενζένιο**, είναι ο απλούστερος αρωματικός υδρογονάνθρακας, που αποτελείται από ένα μοναδικό αρωματικό δακτύλιο (τύπος I). Αποτελεί το πρώτο μέλος μιας ομόλογης σειράς, που περιγράφεται από το γενικό τύπο C_nH_{2n-6} , τα μέλη της οποίας προκύπτουν με αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου του βενζολίου από αλκύλια ([π.χ. τολουόλιο: $C_6H_5CH_3$, ξυλόλιο $C_6H_4(CH_3)_2$ κλπ].

Το βενζόλιο ανακαλύφθηκε το 1825 από τον Faraday στο φωταέριο. 25 χρόνια αργότερα ο Hoffmann το απομόνωσε στη λιθανθρακόπισσα και το μελέτησε από χημικής απόψεως.

Παράγεται από τη λιθανθρακόπισσα με κλασματική απόσταξη, αλλά μπορεί να παρασκευασθεί και συνθετικά με τη μέθοδο Berthelot, που συνίσταται σε διαβίβαση αερίου ακετυλενίου μέσα από σιδερένιους σωλήνες σε θερμοκρασία της τάξεως των 500°C, που πολυμερίζεται προς βενζόλιο κατά την αντίδραση:

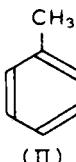


Το βενζόλιο είναι υγρό άχρωμο, πολύ έυκίνητο, αδιάλυτο στο νερό και με χαρακτηριστική μυρωδιά. Βράζει στους $80,4^\circ\text{C}$ και πήζει στους $5,4^\circ\text{C}$, είναι ελαφρότερο από το νερό (έχει ειδικό βάρος 0,9 στους 0°C) και είναι ππητικό. Έχει έντονα εκφρασμένο τον αρωματικό χαρακτήρα, έτσι δίνει εύκολα αντιδράσεις υποκαταστάσεως των ατόμων υδρογόνων του από άλλα άτομα (π.χ. αλογόνα) ή χαρακτηριστικές ομάδες (π.χ. $-\text{NO}_2$), παρέχοντας μεγάλο αριθμό παραγώγων, ενώ δίνει δύσκολα αντιδράσεις προσθήκης, π.χ. υδρογονώνεται κάτω από ειδικές συνθήκες προς κυκλοεξάνιο. Καίγεται με φωτιστική, «αιθαλίζουσα» φλόγα προς CO_2 και H_2O .

Το βενζόλιο αποτελεί άριστο διαλυτικό μέσον για πολλά οργανικά και ανόργανα σώματα, π.χ. S , I_2 , P , καουτσούκ, λίπη, ρητίνες κ.ά.

Τα ομόλογα του Βενζόλιου. Οι υπόλοιποι υδρογονάνθρακες της ομόλογης σειράς του βενζόλιου είναι επίσης σώματα άχρωμα, με χαρακτηριστική μυρωδιά και αδιάλυτα στο νερό. Αποστάζουν χωρίς να αποσυντίθενται και καίγονται με φωτιστική, «αιθαλίζουσα» φλόγα. Έχουν επίσης εκφρασμένο τον αρωματικό χαρακτήρα.

Το **τολουόλιο** (ή μεθυλοβενζόλιο) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (τύπος II), αποτελεί συστατικό του



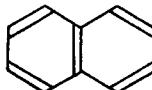
(II)

ελαφρού ελαίου της λιθανθρακόπισσας, όπου και ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1837. Σχηματίζεται ακόμη και κατά την ξηρή απόσταξη ορισμένων ρητινών, όπως είναι το «έλαιο του Τολού», στο οποίο οφείλει και την ονομασία του. Παράγεται από τη λιθανθρακόπισσα, αλλά και συνθετικά από το βενζόλιο με κατάλληλη αντίδραση υποκαταστάσεως (μεθυλίωση). Είναι υγρό άχρωμο, που βράζει στους 110°C και πήζει στους $-94,5^\circ\text{C}$, γι' αυτό και χρησιμοποιείται για την κατασκευή θερμομέτρων καταλλήλων για τη μέτρηση χαμηλών θερμοκρασιών. Παρουσία HNO_3 οξειδώνεται προς βενζοϊκό οξύ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$). Χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία για την παρασκευή άλλων αρωματικών ενώσεων, σακχαρίνης, χρωμάτων, φαρμάκων, αρωματικών και εκρηκτικών υλών, όπως είναι το TNT.

Το **ξυλόλιο** (ή διμεθυλοβενζόλιο): $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ βρέθηκε ανάμεσα στα προϊόντα της ξηρής αποστάξεως των ξύλων αλλά αποτελεί και συστατικό της λιθανθρακόπισσας. Στην πραγματικότητα αποτελεί μίγμα τριών ισομερών, που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη σχετική θέση των δύο μεθυλομάδων. Αποχωρίζεται από το ελαφρό έλαιο της λιθανθρακόπισσας αλλά και από διάφορα πετρέλαια. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή πρώτων υλών της βιομηχανίας χρωμάτων.

Οι πολυπρηνικοί υδρογονάνθρακες, περιλαμβάνουν δύο ή και περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους κατάλληλα ενωμένους μεταξύ τους. Οι κυριότεροι απ' αυτούς είναι:

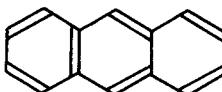
Το ναφθαλίνιο (ή ναφθαλίνη): $C_{10}H_8$ (τύπος III). Ανακαλύφθηκε από τον Garden στη λιθανθρακόπισσα, της οποίας αποτελεί ένα από τα κυριότερα συστατικά. Προέρχεται από τή συνένωση δύο βενζολικών πυρήνων.



(III)

Αποχωρίζεται από το μέσο έλαιο της λιθανθρακόπισσας και κρυσταλλώνεται σε μεγάλα, στιλπνά φύλλα με χαρακτηριστική μυρωδιά πίσσας. Εξαχνώνεται πολύ εύκολα και διαλύεται στον αιθέρα και τη θερμή αιθανόλη, ενώ είναι αδιάλυτο στο νερό. Διαλύει πολλά δυσδιάλυτα σώματα, όπως είναι το ινδικό, ο R και το S. Καίγεται με φωτιστική, «αιθαλίζουσα» φλόγα. Χρησιμοποιείται για την παρασκευή άλλων αρωματικών ενώσεων (π.χ. φθαλικό οξύ), για την καταστροφή του σκόρου και ως αντισηπτικό. Ακόμη, χρησιμεύει για την παρασκευή βερνικιών και αιθάλης καθώς και στη βιομηχανία χρωμάτων. Με καταλυτική υδρογόνωση του ναφθαλινίου παράγονται άχρωμα υγρά, η **τετραλίνη** και η **δεκαλίνη**, που χρησιμοποιούνται ως διαλύτες ή ως καύσιμα, υποκατάστατα της βενζίνης.

Το ανθρακένιο: $C_{14}H_{10}$ (τύπος IV). Ανακαλύφθηκε επίσης στη λιθανθρακόπισ-



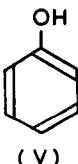
(IV)

σα. Παράγεται από το ανθρακινέλαιο με απόσταξη και ψύξη. Προέρχεται από τη συνένωση τριών βενζολικών πυρήνων. Αποτελείται από ελαφρά, άχρωμα φυλλίδια. Είναι αδιάλυτο στα συνηθισμένα διαλυτικά μέσα. Χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στην παρασκευή χρωμάτων από τα οποία σπουδαιότερο είναι η **αλιζαρίνη**.

Εκτός από το ναφθαλίνιο και το ανθρακένιο υπάρχουν και άλλοι αρωματικοί πολυπυρηνικοί υδρογονάνθρακες με συμπυκνωμένους περισσότερους από τρεις βενζολικούς δακτυλίους. Αυτοί έχουν εξασθενημένο τον αρωματικό χαρακτήρα, ενώ έχει αποδεχθεί ότι έχουν καρκινογόνες ιδιότητες (π.χ. **βενζοπυρένιο**, που αποτελείται από πέντε αρωματικούς δακτυλίους).

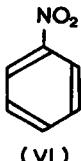
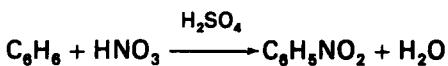
Τα παράγωγα του βενζολίου προκύπτουν θεωρητικά από υποκατάσταση των ατόμων υδρογόνου του βενζολίου από διάφορα άτομα ή χαρακτηριστικές ομάδες. Έτσι, προκύπτουν μονο-, δι-, τρι- κλπ. παράγωγα του βενζολίου, που μπορεί να είναι ανάλογα με τη φύση του υποκαταστάτη, π.χ. αλογονοπαράγωγα, φαινόλες (υποκαταστάτες υδροξύλια απ' ευθείας ενωμένα με τον αρωματικό δακτύλιο), αλκοόλες (παράγωγα του βενζολίου με πλευρικές αλυσίδες, που φέρουν υδροξύλια), καρβονυλικές ενώσεις, οξέα, αμίνες, νιτροπαράγωγα κλπ. Τα σπουδαιότερα απ' αυτά είναι:

Η φαινόλη: C_6H_5OH (τύπος V). Αποτελεί συστατικό της λιθανθρακόπισσας αλλά είναι δυνατή και συνθετική παρασκευή της από πρώτη ύλη το βενζόλιο. Είναι άχρωμο, κρυσταλλικό σώμα με έντονη χαρακτηριστική οσμή και καυστική γεύση. Είναι δυσδιάλυτη στο νερό, ενώ διαλύεται σε οργανικούς διαλύτες. Έχει ασθενή



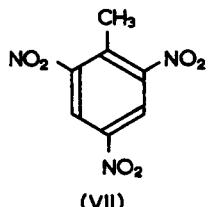
δξινη συμπεριφορά, έτσι, αντιδρά με διαλύματα καυστικών αλκαλίων, σχηματίζοντας φαινολικά άλατα. Είναι υγροσκοπική, δηλητηριώδης και προσβάλλει το δέρμα, προκαλώντας εγκαύματα. Χρησιμοποιείται ως ισχυρό αντισηπτικό, γνωστό σαν **φαινικό οξύ**, καθώς και για την παρασκευή χρωμάτων, πλαστικών και άλλων αρωματικών ενώσεων.

Το **νιτροβενζόλιο** $C_6H_5NO_2$ (τύπος VI). Παράγεται με επίδραση ατμίζοντος HNO_3 σε βενζόλιο, παρουσία ατμίζοντος H_2SO_4 , που προστίθεται για να δεσμεύει το νερό, που παράγεται κατά τη νίτρωση:

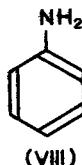


Είναι υγρό κιτρινωπό, δυσδιάλυτο στο νερό, ευδιάλυτο στην αιθανόλη και ισχυρά φωτοθλαστικό. Βράζει στους $216^{\circ}C$ και πήζει στους $5^{\circ}C$. Έχει μυρωδιά πικρα-μυγδάλων και είναι — ιδιαίτερα οι ατμοί του — αρκετά τοξικό. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή ανιλίνης καθώς επίσης και για τον αρωματισμό — φτηνών συνήθως — προϊόντων (σαπούνια, βερνίκια κ.ά.).

Με υποκατάσταση δύο ή τριών ατόμων υδρογόνου του βενζολίου από νιτρομάδες προκύπτουν το δι- και το τρινιτροβενζόλιο αντίστοιχα, που είναι σώματα εκρηκτικά και γι' αυτό χρησιμοποιούνται, όπως και η νιτρογλυκερίνη, για την παρασκευή εκρηκτικών υγρών. Έχουν το πλεονέκτημα ότι παρουσιάζουν μεγάλη ασφάλεια κατά το χειρισμό τους, γιατί δεν μπορούν να εκραγούν με κτύπημα ή με θέρμανση παρά μόνο με τη βοήθεια ειδικής διατάξεως του πυροκροτητή. Η σπουδαιότερη από τις εκρηκτικές ύλες αυτού του τύπου είναι το τρινιτροπαράγωγο του τολουολίου ή **τρινιτροτολουόδιο (TNT)**, που είναι γνωστό και με το εμπορικό όνομα **«τροτύλη»**, και το οποίο χρησιμοποιείται για το γέμισμα ναρκών, τορπιλλών, οβίδων κλπ. (τύπος VII).



Η ανιλίνη $C_6H_5NH_2$ (τύπος VIII) αποτελεί επίσης συστατικό της λιθανθρακόπισσας, από την οποία και εξάγεται. Συνθετικά παρασκευάζεται με αναγωγή του νιτροβενζολίου με υδρογόνο «εν τω γεννάσθαι» σύμφωνα με την αντίδραση:



Η ανιλίνη είναι η σπουδαιότερη από τις αρωματικές αμίνες. Είναι υγρό άχρωμο, ελαιώδες, αιδιάλυτο στο νερό, δηλητηριώδες, με αισθενή βασική αντίδραση. Έτσι αντιδρά με τα οξέα σχηματίζοντας άλατα. Κατά την παραμονή της στον αέρα αποκτά κόκκινο χρώμα. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή χρωμάτων, που είναι γνωστά σαν **χρώματα της ανιλίνης**. Αυτά ανήκουν στην κατηγορία των **αξωχρωμάτων** και είναι τα πρώτα συνθετικά οργανικά χρώματα. Σήμερα, πάντως, παράγονται χρωστικές ύλες από πολλές τάξεις ισοκυκλικών και ετεροκυκλικών οργανικών ενώσεων.

13.4 Ερωτήσεις.

- Ποιες οργανικές ενώσεις ονομάζονται αρωματικές; Ποια είναι η κατασκευή του αρωματικού δακτυλίου;
- Πού οφείλεται η ονομασία των αρωματικών ενώσεων;
- Τι είναι ο «**αρωματικός χαρακτήρας**»;
- Τι είναι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες; Ποια είναι η απλούστερη αρωματική ένωση;
- Τι είναι η λιθανθρακόπισσα; Από τι εξαρτάται η ποιότητά της;
- Πώς πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των συστατικών της λιθανθρακόπισσας;
- Ποια είναι τα κυριότερα κλάσματα που λαμβάνονται κατά την κλασματική απόσταση της λιθανθρακόπισσας; Ποια είναι τα επί μέρους συστατικά τους;
- Πού χρησιμοποιείται το υπόλειμμα αποστάξεως της λιθανθρακόπισσας;
- Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές προελεύσεως των αρωματικών ενώσεων;
- Ποιος είναι ο γενικός τύπος της ομόλογης σειράς του βενζολίου; Ποια είναι τα πρώτα μέλη της; Γράψτε και τους συντακτικούς τους τύπους.
- Πώς παρασκευάζεται το βενζόλιο, ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες και εφαρμογές του;
- Ποιες είναι οι πιο σημαντικές ιδιότητες των ομόλογων του βενζολίου;
- Ποιες είναι οι πηγές προελεύσεως του τολουολίου; Πώς παρασκευάζεται; Πού χρησιμοποιείται;
- Τι είναι το ξυλόλιο; Από πού παράγεται και πού χρησιμοποιείται;
- Ποιοι είναι οι κυριότεροι πολυυπρηνικοί υδρογονάνθρακες; Γράψτε τους χημικούς τους τύπους; Ποιες είναι οι πηγές προέλευσεώς τους;
- Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες του ναφθαλίνιου και του ανθρακενίου;
- Πού χρησιμοποιούνται το ναφθαλίνιο και το ανθρακένιο;
- Τι είναι η τετραλίνη και η δεκαλίνη; Πού χρησιμοποιούνται; Τι είναι η αλιζαρίνη;
- Ποιες ενώσεις χαρακτηρίζονται ως καρκινογόνες;
- Πώς προκύπτουν θεωρητικά τα παράγωγα του βενζολίου; Ποια είναι τα σημαντικότερα απ' αυτά;
- Πώς παράγονται, τι ιδιότητες έχουν και πού χρησιμοποιούνται η φαινόλη, το νιτροβενζόλιο και η ανιλίνη;
- Πώς προκύπτουν τα πολυνιτροπαράγωγα του βενζολίου; Τι ιδιότητες έχουν;
- Τι είναι το TNT και πού χρησιμοποιείται;
- Πού χρησιμοποιείται κυρίως η ανιλίνη;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΔΕΨΙΚΕΣ ΥΛΕΣ – ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑ

14.1 Δεψικές ύλες.

Οι δεψικές ύλες είναι σώματα πολύ διαδομένα στη φύση, που έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν το ακατέργαστο δέρμα των ζώων, στο γνωστό μας συνηθισμένο κατεργασμένο δέρμα. Είναι σώματα ευδιάλυτα στο νερό, έχουν γεύση στυφή, καταβυθίζονται από τα διαλύματά τους με επίδραση αλκοόλης, πρωτεϊνών η αλκαλοειδών. Ακόμη, δίνουν πράσινες ή μελανές αποχρώσεις όταν έρχονται σε επαφή με άλατα του τρισθενούς σιδήρου. Έτσι, είναι χαρακτηριστικό το μαύρισμα των μαχαιριών κατά την κοπή ορισμένων φρούτων, όπως είναι τα αχλάδια και τα μήλα, που περιέχουν δεψικές ύλες.

Οι δεψικές ύλες διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

α) Στις **υδρολιούδες**, που διασπώνται εύκολα προς τα απλά συστατικά τους (σάκχαρα, φαινόλες, αρωματικά οξέα) και

β) στις **συμπυκνωμένες**, που διασπώνται στα απλά συστατικά τους μόνο με τήξη με καυστικά αλκαλία.

Η σπουδαιότερη δεψική ύλη είναι η **ταννίνη** ($C_{14}H_{10}O_9$), που βρίσκεται στα φρούτα, στο μαύρο κρασί, στο τσάι και κυρίως στις κοκίδες της βελανιδιάς, που προκαλούνται από τη δραστηριότητα ορισμένων εντόμων, και από τις οποίες λαμβάνεται με κατάλληλη επεξεργασία (εκχύλιση). Είναι άμορφη, στιλπνή, άχρωμη μάζα, στυφή σε γεύση ευδιάλυτη στο νερό, δυσδιάλυτη στο οινόπνευμα και αδιάλυτη στον αιθέρα. Εμφανίζει ασθενή δίξινο συμπεριφορά, έτσι, σχηματίζει άλας με το δισθενή σίδηρο, που είναι αρχικά άχρωμο αλλά αποκτά κυανόμαυρο χρώμα εξαιτίας της οξειδώσεως του δισθενούς σίδηρου προς τρισθενή από το ατμοσφαιρικό O_2 . Στην ιδιότητα αυτή οφείλετο η χρησιμοποίηση της ταννίνης για την παρασκευή μελανιού (σήμερα πάντως τα μελάνια είναι απλά διαλύματα οργανικών χρωμάτων).

Η ταννίνη χρησιμοποιείται ακόμη σαν πρόστυμα στη βαφή των βαμβακερών και μεταξωτών υφασμάτων, στην ιατρική σαν στυπτικό μέσο και στη βυρσοδεψία.

14.2 Η Βυρσοδεψία.

Βυρσοδεψία είναι η κατεργασία των δερμάτων, η οποία αποβλέπει στο να μετατρέψει τα ακατέργαστα δέρματα, που είναι σκληρά, εύθραυστα και προσβάλλονται εύκολα από τους μικροοργανισμούς, σε κατεργασμένα δέρματα, που είναι μαλακά, εύκαμπτα και ανθεκτικά στην υγρασία και τη σήψη.

Αρχικό στάδιο της βυρσοδεψίας είναι η απομάκρυνση από το δέρμα τόσο της επιδερμίδας με τις τρίχες δύσο και του συνδετικού ιστού. Στη συνέχεια τα δέρματα τοποθετούνται απλωμένα μέσα σε δεξαμενές, που μετά την τοποθέτηση της δεψι-

κής ύλης συμπληρώνονται με νερό. Η κατεργασία αυτή των δερμάτων ονομάζεται **δέψη** και διαρκεί από λίγες βδομάδες μέχρι 2 χρόνια. Η δέψη μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμη και με εκχυλίσματα δεψικών υλών (δεψικά εκχυλίσματα) ή με τεχνητές δεψικές ύλες (π.χ. νεραδόλη, συντάνη). Γρήγορη δέψη, που εφαρμόζεται κυρίως στα επανωδέρματα, μπορεί να πραγματοποιηθεί με άλατα αργιλίου η χρωμίου. Η βιρσοδεψία πάντως, αποτελεί σημαντική βιομηχανική δραστηριότητα στη χώρα μας.

14.3 Ερωτήσεις.

1. Τι ονομάζονται γενικά δεψικές ύλες; Ποιες είναι οι γενικές του ιδιότητες;
 2. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι δεψικές ύλες;
 3. Ποιες είναι οι πηγές προελεύσεως της ταννίνης; Τι ιδιότητες έχει αυτή και πού χρησιμοποιείται;
 4. Τι είναι η δέψη των δερμάτων και πώς επιτυγχάνεται;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΥΔΡΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

15.1 Γενικά.

Οι υδραρωματικές ενώσεις προκύπτουν από τη μερική ή την πλήρη υδρογόνωση των αρωματικών ενώσεων. Έτσι, υπάρχουν αντίστοιχα ακόρεστες η κορεσμένες υδραρωματικές ενώσεις, που, όπως είναι προφανές, έχουν χάσει τον αρωματικό τους χαρακτήρα και μοιάζουν με τις ακόρεστες ή τις κορεσμένες αλειφατικές οργανικές ενώσεις (αλεικυκλικές ενώσεις).

Οι υδραρωματικές ενώσεις βρίσκονται σε φυσικά προϊόντα φυτικής κυρίως προελεύσεως, όπως είναι π.χ. το τερεβινθέλαιο και η καμφουρά, που ανήκουν στις τερπενικές ενώσεις, τα αιθέρια έλαια, οι ρητίνες κλπ.

15.2 Τερπενικές ενώσεις.

Οι τερπενικές ενώσεις αποτελούνται διάφορα ανθρακα και είναι είτε υδρογονάνθρακες με γενικό τύπο $C_{10}H_{18}$ (τερπένια) είτε οξυγονούχες ενώσεις, δηλαδή αλκοόλες ή καρβονυλικές ενώσεις με γενικούς τύπους $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{18}O_2$, $C_{10}H_{20}O$ (καμφουρές). Υπάρχουν ακόμη και άκυκλα τερπένια, που είναι ορισμένα ισομερή δεκάνια.

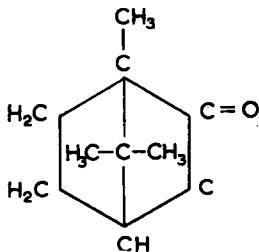
Τα τερπένια είναι πολύ διαδεδομένα στο φυτικό βασίλειο και απότελούν τα κύρια συστατικά των αιθερίων έλαιων. Είναι σώματα κυρίως υγρά — υπάρχουν και μερικά στερεά τερπένια — με ευχάριστη συνήθως μυρωδιά, που αλλοιώνονται εύκολα από την επίδραση των χημικών αντιδραστηρίων και ακόμη και από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Χαρακτηρίζονται συνήθως από τα ονόματα των φυτών, που παράγουν αιθέρια έλαια, των οποίων είναι συστατικά.

Οι καμφουρές είναι σώματα στερεά, πολύ πτητικά, με χαρακτηριστική μυρωδιά και απότελούν κατά πάσα πιθανότητα προϊόντα οξειδώσεως των τερπενίων.

Το τερεβινθέλαιο (νέφτη) $C_{10}H_{18}$. Είναι το αιθέριο έλαιο, που προκύπτει από την απόσταξη της τερεβινθής, η οποία είναι ρητίνη, που παράγεται από τα διάφορα κωνοφόρα δένδρα και κυρίως από τα πεύκα. Συλλέγεται από τομές, που γίνονται στους κορμούς τους, από τις οποίες βγαίνει αρχικά με τη μορφή παχύρευστου υγρού, που γρήγορα ξεραίνεται με την παραμονή του στον αέρα. Η απόσταξη πραγματοποιείται με υδρατμούς μέσα σε σιδερένιους λέβητες. Το υπόλειμμα, που παραμένει μέσα στον αποστακτήρα μετά την απομάκρυνση και του νερού αποτελεί το κολοφώνιο. Το απόσταγμα, αφού αποχωρισθεί από το νερό, με το οποίο δεν αναμιγνύεται, καθαρίζεται από τα οξέα, τις ρητίνες και τις χρωστικές ύλες, που περιέχει, με νέα απόσταξη με νερό, στο οποίο έχει προστεθεί και μικρή ποσότητα CaO .

Το καθαρό τερεβινθέλαιο είναι υγρό άχρωμο, ελαφρό, πολύ πτητικό με έντονη χαρακτηριστική οσμή και καυστική γεύση· καίγεται με φλόγα, που δημιουργεί αιθάλη. Είναι ευδιάλυτο στον αιθέρα και σε άλλους οργανικούς διαλύτες. Βράζει ανάμεσα στους 155°-165°C. Αποτελεί άριστο διαλυτικό πολλών οργανικών αλλά και ανοργάνων υλικών, όπως είναι το S και ο P. Έτσι, αναμιγνύεται με τα αιθέρια και τα λιπαρά έλαια και με τα βερνίκια, γι' αυτό και χρησιμοποιείται για την παρασκευή και την αραίωση βερνικιών, την αραίωση ελαιοχρωμάτων, ως διαλυτικό μέσο, στη φαρμακευτική κλπ.

Η καμφουρά $C_{10}H_{16}O$. Είναι κυκλική κετόνη και αποτελεί το κύριο συστατικό του καμφουρόδεντρου, που βρίσκεται στον κορμό τα κλαδιά και τα φύλλα του δέντρου (φαρμακευτικής καμφουράς), ενός φυτού, που ευδοκιμεί στη Φορμόζα. Εξάγεται από το καμφουρέλαιο είτε παράγεται συνθετικά από το τερεβινθέλαιο.



Η καθαρή καμφουρά είναι λευκό κρυσταλλικό σώμα με έντονη χαρακτηριστική μυρωδιά και με καυστική πικρή γεύση. Είναι πολύ πτητική και εξαχνώνεται εύκολα. Διαλύεται ελάχιστα στο νερό, ενώ είναι ευδιάλυτη σε οργανικούς διαλύτες. Καίγεται με φλόγα που αφήνει αιθάλη. Τήκεται στους 175°C και ζέει στους 204°C.

Η καμφουρά χρησιμοποιείται στη φαρμακευτική ως φάρμακο αντισπασμαδικό, διεγερτικό της λειτουργίας της καρδιάς, αντισηπτικό και καταπραϋντικό. Ακόμη, χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες για την παρασκευή του κελλουλοίτη καθώς επίσης και κατά του σκώρου.

15.3 Αιθέρια έλαια.

Τα αιθέρια έλαια είναι σώματα με ελαιώδη σύσταση και συνήθως με ευχάριστη μυρωδιά, που αφθονούν στο φυτικό βασίλειο, είτε μόνα τους, είτε μαζί με ρητίνες ως βάλσαμα. Βρίσκονται στα διάφορα μέρη των φυτών, όπως είναι τα άνθη, τα φύλλα, οι καρποί, το ξύλο, οι σπόροι και οι ρίζες. Ακόμη παράγονται και ως προϊόντα αποσυνθέσεως ορισμένων ενώσεων φυτικής προελεύσεως. Παραλαμβάνονται με πίεση, εκχύλιση με κατάλληλα εκχυλιστικά μέσα ή με απόσταξη με υδρατμούς.

Τα αιθέρια έλαια είναι μίγματα ενώσεων, οι περισσότερες από τις οποίες περιλαμβάνουν 10 άτομα C, ή είναι οξυγονούχα παράγωγα των τερπενίων. Έτσι, έχουν παρόμοια σύσταση και παραπλήσιες ιδιότητες, γεγονός που δυσχεραίνει το διαχωρισμό τους. Είναι πολύ πτητικά, παρά το γεγονός ότι ζέουν σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, πράγμα που τα κάνει να διακρίνονται από τα συνηθισμένα έλαια. Έτσι, η κηλίδα που αφήνουν πάνω σ' ένα φύλλο χαρτιού, εξαφανίζεται με την πάροδο του χρόνου ή με ελαφρά θέρμανση, γεγονός που δεν συμβαίνει με τα συ-

νηθισμένα έλαια των οποίων οι κηλίδες είναι μόνιμες. Είναι ευαίσθητα στο φως και το ατμοσφαιρικό O_2 , από την επίδραση των οποίων γίνονται πυκνόρρευστα και ρητινοποιούνται. Έτσι, διατηρούνται σε δροσερό χώρο και μέσα σε σκοτεινόχρωμες φιάλες.

Τα κυριότερα αιθέρια έλαια είναι του Θυμαριού, της δάφνης, του δεντρολίβανου, του ευκαλύπτου, των πικραμυγδάλων, το κιτρέλαιο, το πορτοκαλέλαιο, το ροδέλαιο κ.ά. Χρησιμοποιούνται στην αρωματοποιία (σαπούνια, κολώνιες κλπ.), για τον αρωματισμό των ποτών και των τροφίμων καθώς και στη φαρμακευτική.

15.4 Οι ρητίνες.

Οι ρητίνες είναι ημίρρευστα ή στερεά φυτικά εκκρίματα, τα οποία είναι άμορφα με υαλώδη λάμψη και με ωχροκίτρινο ή καστανό χρώμα. Είναι αδιάλυτες στο νερό, ενώ διαλύονται σε πολλούς οργανικούς διαλύτες, σχηματίζοντας παχύρρευστα διαλύματα, με εξάτμιση των οποίων παράγεται διαφανής, βερυκοειδής μεμβράνη.

Οι ρητίνες είναι προϊόντα οξειδώσεως των τερπενίων και των αιθερίων ελαίων. Από χημικής απόψεως είναι πολυσύνθετα μίγματα διαφόρων οργανικών ουσιών, που αποτελούνται από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Οι ρητίνες αφθονούν στη φύση. Οι κυριότερες απ' αυτές είναι:

1) Το **καλοφύνιο**, που είναι το υπόλειμμα της αποστάξεως της τερεβινθίνης. Είναι ρητίνη συμπαγής και διαφανής και χρησιμοποιείται για τη στεγανοποίηση και εναντίον της φθοράς από την υγρασία των ξυλίνων μερών των πλοίων, για την επάλειψη των τόξων των εγχόρδων μουσικών οργάνων και για την κατασκευή βερνικιών, σαπουνιών και άλλων προϊόντων.

2) Η **γοραλάνα (κλάκκενον κόρμιν)**, είναι ρητίνη με σκούρο κόκκινο ή καστανό χρώμα. Μ' αυτή παρασκευάζεται το βουλοκέρι. Με τη μορφή διαλύματος σε οινόπνευμα χρησιμοποιείται για τη στίλβωση των επίπλων.

3) Η **μαστίχα**, είναι ρητίνη που παράγεται από ένα φυτό τη «σχίνο τη μαστιχοφόρο», που ευδοκιμεί στη Χίο. Έχει ευχάριστη οσμή και χρησιμοποιείται για την παρασκευή βερνικιών του ομώνυμου ηδύποτου και απλά για μάσημα.

4) Το **ήλεκτρο (κεχριμπάρι)**, είναι ρητίνη, που παράγεται από κονοφόρα δέντρα, που φυτρώνουν κυρίως στις ακτές της Βόρειας Θάλασσας. Περιέχει 0,5% S. Χρησιμοποιείται στην κατασκευή κοσμημάτων, κουμπιών κλπ.

5) Η **βενζόη** είναι παθολογικό έκκριμα μικρού δέντρου που φυτρώνει σε μερικές χώρες της Άπω Ανατολής. Είναι σώμα στερεό και εύοσμο και αποτελεί συστατικό του **μοσχολίβανου**.

Οι **κομμεορητίνες** είναι φυτικά προϊόντα, μίγματα που αποτελούνται από ρητίνες και κόμμεα καθώς και άλλα οργανικά προϊόντα. Παράγονται από ορισμένα τροπικά φυτά. Είναι αδιάλυτες στο νερό και την αλκοόλη, ενώ διαλύονται σε θερμό μίγμα τους. Είναι ουσίες διεγερτικές και βρίσκουν εφαρμογή στη θεραπευτική. Η πιο γνωστή κομμεορητίνη είναι το **λιβάνι**.

Τα **βάλσαμα** τέλος είναι διαλύματα φυσικών ρητίνων σε τερπένια ή σε αιθέρια έλαια. Βρίσκονται συνήθως σε ρευστή κατάσταση και έχουν συνήθως έντονη χαρακτηριστική οσμή. Αποτελούν εκκρίματα διαφόρων φυτών. Το σπουδαιότερο απ' αυτά είναι το **βάλσαμο του Καναδά**, που εκκρίνεται από διάφορες ποικιλίες ελάτου ή άλλων κωνοφόρων δέντρων. Χρησιμοποιείται για τη συγκόλληση οπικών φακών καθώς και για την παρασκευή μονίμων μικροσκοπικών παρασκευασμάτων.

Άλλα γνωστά βάλσαμα είναι το βάλσαμο του Περού, το βάλσαμο του Τολού, από το οποίο εξάγεται το τολουόλιο, κ.ά.

15.5 Τα Βερνίκια.

Βερνίκια ονομάζονται γενικά διάφορα επιχρίσματα, που χρησιμεύουν για την προστασία και τη μόνωση διαφόρων αντικειμένων από την επίδραση των καιρικών μεταβολών ή των χημικών επιδράσεων ή απλά για να αποκτήσουν αυτά μεγαλύτερη στιλπνότητα και καλύτερη όψη. Τα βερνίκια τοποθετούνται πάνω στο αντικείμενο ρευστά και σε λεπτά φτρώματα. Όταν μετά από λίγο χρόνο στεγνώσουν κάνουν την επιφάνεια σκληρή και στιλπνή.

Τα βερνίκια διακρίνονται σε **λιπαρά**, που είναι διαλύματα ρητινών σε ξηραινόμενα έλαια, όπως το λινέλαιο, και σε **πηγικά**, που είναι διαλύματα ρητινών ή ασφάλτου ή εστέρων της κυτταρίνης σε πηγικούς διαλύτες, όπως είναι το οινόπνευμα, το τερεβινθέλαιο, η βενζίνη, η ακετόνη κ.ά.

15.6 Ερωτήσεις.

- Ποιες ενώσεις χαρακτηρίζονται υδραρωματικές; Σε τι διαφέρουν από τις αρωματικές ενώσεις;
 - Ποια είναι τα τερπενικά σώματα και σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται; Ποιοι είναι οι αντίστοιχοι μοριακοί τους τύποι;
 - Ποια είναι τα χαρακτηριστικά των τερπενίων και ποια των καρφουρών;
 - Πού απαντά, πώς εξάγεται και πού χρησιμοποιείται το τερεβινθέλαιο; Τι είναι το κολοφώνιο;
 - Πώς παράγεται η καρφουρά; Ποιος είναι ο συντακτικός της τύπος; Ποιες είναι οι φυσικές της ιδιότητες; Πού χρησιμοποιείται;
 - Ποιες ενώσεις ονομάζονται αιθέρια έλαια; Ποιες είναι οι ιδιότητες τους; Ποια είναι τα πιο γνωστά απ' αυτά;
 - Ποιες ουσίες ονομάζονται ρητίνες; Από πού προέρχονται; Ποιες είναι οι σπουδαιότερες απ' αυτές και πού χρησιμοποιούνται;
 - Τι είναι τα βάλσαμα και τι οι κομμεορητίνες; Πού χρησιμοποιείται το βάλσαμο του Καναδά;
 - Τι είναι τα βερνίκια; Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται και πού χρησιμοποιούνται;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ

ΑΛΚΑΛΟΕΙΔΗ

16.1 Γενικά.

Τα **αλκαλοειδή** είναι αιζωτούχες οργανικές ενώσεις, φυτικής κυρίως προελεύσεως. Είναι αισθενείς βάσεις, γεγονός στο οποίο οφείλουν και την ονομασία τους. Οι ενώσεις αυτές έχουν συνήθως ισχυρή φυσιολογική και τοξική ενέργεια, δημιούργος π.χ. η μορφίνη, η πρωίνη η ατροπίνη κ.ά. Είναι πολύ διαδεδομένα στο φυτικό βασιλείο, ενώ ελάχιστα απ' αυτά απομονώθηκαν σε ζωικούς οργανισμούς. Η ποσότητα πάντως με την οποία απαντούν στα φυτά είναι πολύ μικρή (περίπου 0,1%) και βρίσκονται κυρίως στις ρίζες, τους καρπούς, τους φλοιούς και τους σπόρους συνήθως όχι ελεύθερα αλλά με τη μορφή αλάτων. Τα περισσότερα αλκαλοειδή είναι στερεά κρυσταλλικά σώματα, μερικά είναι άμορφα, ενώ λίγα είναι υγρά (π.χ. η νικοτίνη). Είναι ως επί το πλείστον αδιάλυτα στο νερό, ενώ διαλύνονται σε οργανικούς διαλύτες. Είναι άσμα και τα διαλύματά τους έχουν των μεν στερεών πικρή γεύση των δε υγρών δριμεία και καυστική.

Για τά περισσότερα και τα πιο σπουδαία από τα αλκαλοειδή έχει ήδη καθορισθεί η χημική τους σύνταξη: πρόκειται πιθανόν για προϊόντα αποσυνθέσεως περισσότερο πολύπλοκων υλικών, που σχηματίζονται κατά την εναλλαγή της ύλης στα φυτά. Τα περισσότερα από τα αλκαλοειδή είναι ετεροκυκλικές οργανικές ενώσεις, που περιέχουν άνθρακα, υδρογόνο, διζωτο, το οποίο μάλιστα συμμετέχει σαν ετεροάτομο στο σχηματισμό των ετεροκυκλικών δακτυλίων τους, και στις περισσότερες περιπτώσεις οξυγόνο. Τα αλκαλοειδή αντιδρούν με τα οξέα και σχηματίζουν άλατα, πολλά από τα οποία είναι υδατοδιαλυτά και χρησιμοποιούνται στη φαρμακευτική: Σε μεγάλες ποσότητες τα αλκαλοειδή επιδρούν ως δηλητήρια και προκαλούν ασθενές βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό.

Στον πίνακα 16.1.1 περιλαμβάνονται μερικά από τα πιο γνωστά αλκαλοειδή.

Τα πιο γνωστά φυτικά προϊόντα, που περιέχουν αλκαλοειδή είναι:

1) **To όποιο:** Πρόκειται για αποξηραμένο χυμό, που παράγεται από σπέρματα του φυτού «μήκων η υπνοφόρος» (rapaver somniferum), που είναι γνωστό και σαν «αφιόνι», πριν αυτά ωριμάσουν τελείωσις. Είναι μίγμα κόμμεων, ρητινών, καουτσούκ, πρωτεΐνων, υδατανθράκων, λιπαρών οργανικών οξέων και ανοργάνων αλάτων που περιέχει γύρω στα 20 διαφορετικά αλκαλοειδή, από τα οποία σπουδαιότερα είναι η μορφίνη, η κωδείνη, η ναρκωτίνη, η παπαβερίνη και η θηβαΐνη. Έτσι, αποτελεί πολύ σπουδαία πηγή αλκαλοειδών και κυρίως της μορφίνης.

Το όπιο χρησιμοποιείται από τα πολύ παλιά χρόνια σαν ναρκωτικό, ιδιαίτερα στις χώρες της Άπω Ανατολής. Παρατεταμένη χρήση του προκαλεί σωματική και ψυχική κατάπτωση και άλλες βαριές βλάβες του οργανισμού, γι' αυτό η χρήση του καθώς και η καλλιέργεια του φυτού, από το οποίο παράγεται, διώκονται αυστηρά

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.1.1.

Αλκαλοειδές	Προέλευση	Ιδιότητες	Χρήσεις	Τοξική Δράση Κίνδυνοι
Κινίνη (C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂)	Κίννα (φλοιός)	Λευκή, κρυσταλλική, άσσμη, πικρή σ.τ. 177°C	Φάρμακο αντιπυρετικό και ανθελονοσιακό	Δηλητήριο σε μεγάλες δόσεις
Μορφίνη [C ₁₇ H ₁₇ NO(OH) ₂]	Όπιο	Κρυσταλλική, βελονοειδής, αδιάλυτη στο νερό, CHCl ₃ , βενζίνη	Φάρμακο αναλγητικό και κατευναστικό	Δηλητήριο σε μεγάλες δόσεις Κίνδυνος εθισμού Ναρκωτικό
Ηρωίνη [C ₁₇ H ₁₇ NO(OCOCH ₃) ₂]	Συνθετικά από τη μορφίνη	Λευκή, κρυσταλλική, λίγο πικρή, ευδιάλυτη στο νερό	Παυσίπονο, αντιβηχικό (απαγορεύεται η χρήση της).	Ισχυρό δηλητήριο Άμεσος κίνδυνος εθισμού Ναρκωτικό («σκληρός»)
Κωδεΐνη [C ₁₇ H ₁₇ NO(OH)(OCH ₃)]	Όπιο	Άχρωμη, κρυσταλλική δυσδιάλυτη στο νερό, αιθέρα, ευδιάλυτη, CH ₃ COOH, CHCl ₃	Φάρμακο παυσίπονο, αντιβηχικό, υπνωτικό	Ναρκωτικό
Νικοτίνη (C ₁₀ H ₁₄ N ₂)	Καπνός (φύλλα)	Άχρωμη, ελαιώδες υγρό, σ.τ. 217°C, ευδιάλυτη στο νερό, CH ₃ COOH, αιθέρα	Αντιπαρασιτικό εντομοκτόνο	Ισχυρό δηλητήριο
Ατροπίνη (C ₁₁ H ₂₃ O ₃ N)	Στραμένιο (φύλλα, σπέρματα) άτροπος (μανδραγόρας) (ριζες)	Άχρωμη, κρυσταλλική, πικρή, σ.τ. 114°C, δυσδιάλυτη στο νερό, διαλυτή στο CHCl ₃	Φάρμακο οφθαλμιατρικό	Ισχυρό δηλητήριο Διαστολή κόρης οφθαλμών (μυδρίση)
Πιλοκαρπίνη (C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₂)	Πιλόκαρπο (φύλλα)	Λευκή, κρυσταλλική, ευδιάλυτη στο νερό και την αλκοόλη	Φάρμακο οφθαλμιατρικό, εφιδρωτικό	Δηλητήριο σε μεγάλες δόσεις Συστολή κόρης οφθαλμών
Κοκκαΐνη (C ₁₇ H ₂₁ O ₄ N)	Κόκκα (φύλλα)	Άχρωμη, κρυσταλλική, δυσδιάλυτη στο νερό, ευδιάλυτη στην CH ₃ CH ₂ OH, αιθέρα, CHCl ₃ σ.τ. 98°C.	Φάρμακο τοπικό αναισθητικό, αναλγητικό	Ναρκωτικό Κίνδυνος εθισμού
Στρυχνίνη (C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₂)	Στρυχνός (σπέρματα)	Άχρωμη, κρυσταλλική, δυσδιάλυτη στο νερό, πικρή σ.τ. 265°C	Διεγερτικό του νευρικού συστήματος, τονωτικό, δηλητήριο κατά των ποντικών	Ισχυρό δηλητήριο
Καφεΐνη (Τείνη) (C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂)	Τσάι, καφές	Άχρωμη, κρυσταλλική, ευδιάλυτη στο νερό, CHCl ₃ , βενζίνη, CH ₃ CH ₂ OH, αδιάλυτη στον αιθέρα	Φάρμακο καρδιοτονωτικό, διουρητικό, νευροτονωτικό	Δηλητήριο σε μεγάλες δόσεις

σε όλες τις χώρες του κόσμου. Εκχύλισμα του οπίου με αραιό διάλυμα αλκοόλης αποτελεί το **λαύδανο**, που χρησιμοποιείται ως παυσίπονο.

2) Το κουράριο (curare): Είναι το συμπτυκνωμένο εκχύλισμα διαφόρων φυτών της N. Αμερικής, που περιέχει σημαντικό αριθμό αλκαλοειδών. Χρησιμοποιήθηκε από τους ιθαγενείς σαν δηλητήριο για τα βέλη τους, γιατί προκαλεί παράλυση των μυών και θάνατο από παράλυση του αναπνευστικού συστήματος. Χρησιμοποιείται στην ιατρική για θεραπεία σπαστικών και παραλυτικών καταστάσεων. Προκαλεί ελαφρά αναισθησία, που συνοδεύεται από πλήρη χαλάρωση.

Άλλα γνωστά αλκαλοειδή, τέλος, είναι η **εφεδρίνη**, που παράγεται από το φυτό εφέδρα και χρησιμοποιείται σαν μυδριαστικό και συμπαθομιμητικό φάρμακο, η **θεοφυλλίνη**, που παράγεται από το κακάο και χρησιμοποιείται σαν φάρμακο διεγερτικό και καρδιοαναπνευστικό, η **εμετίνη**, που παράγεται από το φυτό ιπεκακουάνα και χρησιμοποιείται σαν φάρμακο εμετικό και αντιδμσεντερικό και η **σολανίνη**, που δημιουργείται στις πράσινες (άγουρες) πατάτες και είναι ισχυρότατο δηλητήριο.

16.2 Τα ναρκωτικά και η φυσιολογική τους δράση.

Η φυσιολογική δράση των αλκαλοειδών έχει ιδιαίτερη σημασία, επειδή αφενός μεν χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την παρασκευή μεγάλου πλήθους φαρμάκων (αναλγητικά, καρδιοτονωτικά, διεγερτικά του αναπνευστικού συστήματος, αγγειοδιασταλτικά, τοπικά αναισθητικά, μυοχαλαρωτικά κ.α.), και αφετέρου για την ναρκωτική τους δράση. Πράγματι η ναρκομανία και η χρήση των αλκαλοειδών ως παραισθησιογόνων, που σήμερα έχουν πάρει επικίνδυνες διαστάσεις, αποτελούν σοβαρά κοινωνικά προβλήματα. Έτσι, πολλά από τα λεγόμενα **ψυχεδελικά φάρμακα** είναι αλκαλοειδή ή παράγωγά τους. Ένα από τα πιό γνωστά απ' αυτά είναι η **μεσκαλίνη**, που παράγεται από ορισμένους κάκτους που φυτρώνουν στη N. Αμερική και που σήμερα παρασκευάζεται συνθετικά, προκαλεί οπτικές παραισθήσεις και τελικά σχιζοφρένεια. Περισσότερο δραστικό ψυχεδελικό φάρμακο είναι το LSD (το διαιθυλαμίδιο του λυσεργικού οξέος, που είναι ένα αλκαλοειδές που παράγεται από ένα μύκητα του Claviceps Purpurea) που παρασκευάζεται συνθετικά και όταν εισάγεται στον οργανισμό προκαλεί τελικά κασταστάσεις ανάλογες με τη σχιζοφρένεια.

Ο ανθρώπινος οργανισμός αντιμετωπίζει κατ' αρχήν τα αλκαλοειδή που εισάγονται σ' αυτόν είτε αποβάλλοντάς τα αμετάβλητα με την αναπνοή, τα ούρα ή τα κόπρανα είτε μετατρέποντάς τα σε άλλες λιγότερο τοξικές ενώσεις: ακόμη είναι δυνατόν να συζευχθούν με άλλες ουσίες, δίνοντας προϊόντα που μπορούν να αποβληθούν ευκολότερα ή που είναι περισσότερο ανεκτά. Πάντως, η παρατεταμένη λήψη ναρκωτικών και ιδιαίτερα των πιο «σκληρών» απ' αυτά (π.χ. ηρωίνη, LSD, μεσκαλίνη, κοκκαΐνη), που είναι αναπόφευκτη συνέπεια του εθισμού που προκαλούν τα περισσότερα απ' αυτά, οδηγεί τελικά σε ανεπανόρθωτες βλάβες του οργανισμού και επιφέρει τελικά το θάνατο.

16.3 Ερωτήσεις.

1. Ποιες ενώσεις ονομάζονται αλκαλοειδή; Πού οφείλουν το ονομά τους;
2. Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές προελεύσεως των αλκαλοειδών; Ποιες είναι οι γενικές τους ιδιότητες και πού χρησιμοποιούνται;
3. Τι είναι το όπιο και ποια είναι η σύστασή του; Ποια είναι τα αλκαλοειδή του οπίου;
4. Τι είναι το κουράριο; Ποια είναι η φυσιολογική του δράση;
5. Ποια είναι τα σπουδαιότερα αλκαλοειδή; Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις τους; Τι κινδύνους συνεπάγεται η αλόγιστη χρήση τους;
6. Τι είναι η μεσκαλίνη και το LSD; Τι επιπτώσεις συνεπάγεται για τον οργανισμό η χρήση τους;

7. Πώς αντιμετωπίζει ο οργανισμός τις λήψη των αλκαλοειδών; Ποια είναι η φυσιολογική τους δράση;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΒΙΤΑΜΙΝΕΣ – ΟΡΜΟΝΕΣ – ΕΝΖΥΜΑ

17.1 Γενικά.

Οι ζωικοί οργανισμοί έχουν συνεχή ανάγκη από θρεπτικές ύλες (λίπη, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες). Η ποσότητα των θρεπτικών υλών που χρειάζεται ο οργανισμός εξασφαλίζεται με την τροφή. Ένα μέρος από τις θρεπτικές ύλες, με καύση, παρέχει στον οργανισμό την απαραίτητη ενέργεια για την κίνηση των οργάνων του, και τη διατήρηση της θερμοκρασίας του σταθερής. Το υπόλοιπο, παρέχει τις απαιτούμενες ύλες για τη σύνθεση άλλων ενώσεων του οργανισμού και την ανάπτυξη του σώματος. Στον ανθρώπινο οργανισμό, για όλα αυτά απαιτείται ένα ποσό 2500-3000 kcal την ημέρα κατά μέσο όρο που παρέχεται από τις θρεπτικές ύλες (1 g πρωτεΐνες ή υδατάνθρακες δίνουν 4,1 kcal και 1 g λίπη δίνουν 9,3 kcal). Εκτός όμως από τις θρεπτικές ύλες, οι ζωικοί οργανισμοί έχουν ανάγκη και από ορισμένες οργανικές ενώσεις που δεν έχουν θρεπτική σημασία, αλλά είναι απαραίτητες για την κανονική ανάπτυξη, λειτουργία και αναπαραγωγή των ζώντων οργανισμών. Οι ενώσεις αυτές προσλαμβάνονται στον οργανισμό με την τροφή ή σχηματίζονται στους αδένες του. Η έλλειψη των ενώσεων αυτών προκαλεί διαταραχές στην κανονική λειτουργία και βλάβες στον οργανισμό. Οι ενώσεις αυτές διακρίνονται σε τρεις μεγάλες τάξεις που ονομάζονται **βιταμίνες, ορμόνες, και ένζυμα**. Οι τρεις αυτές τάξεις των οργανικών ενώσεων καλούνται βιοκαταλύτες.

17.2 Βιταμίνες.

Οι βιταμίνες περιέχονται στα διάφορα τρόφιμα. Οι ζωικοί οργανισμοί δεν μπορούν να συνθέσουν τις βιταμίνες αλλά τις προσλαμβάνουν με την τροφή. Η ονομασία τους οφείλεται στον Funk (1912) από τις λέξεις vita = ζωή και amīn = αμίνη. Η ονομασία αυτή διατηρήθηκε μέχρι σήμερα αν και πολύ λίγες από αυτές περιέχουν άζωτο.

Οι διαταραχές που παρατηρήθηκαν και που οδήγησαν στην ανακάλυψη των βιταμινών ήταν η ασθένεια beri-beri που εμφανίστηκε σε λαούς της Άπω Ανατολής όταν άρχισαν να τρώνε το ρύζι, που αποτελεί τη βασική τους τροφή, αποφλοιωμένο. Η ασθένεια αυτή θεραπεύεταν ή δεν εμφανίζοταν καθόλου όταν έτρωγαν το ρύζι με το φλοιό του. Άλλη περίπτωση ήταν το σκορβούτο που εμφανίζοταν σε ανθρώπους που έτρωγαν διατηρημένα τρόφιμα για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Κάθε βιταμίνη έχει τη δική της βιολογική ενέργεια που δεν μπορεί νά αντικατασταθεί από άλλες βιταμίνες. Η έλλειψη μιας βιταμίνης, εκτός από το κοινό φαινόμενο, για όλες τις βιταμίνες, διακοπής της αυξήσεως του οργανισμού προκαλεί σ' αυτόν ειδικές χαρακτηριστικές βλάβες. Οι χαρακτηριστικές αυτές βλάβες ονομάζονται γενικά **αβιταμινώσεις**.

Σήμερα είναι γνωστές περισσότερες από 15 βιταμίνες. Από χημική άποψη έχουν πολύπλοκους συντακτικούς τύπους. Έχουν απομονωθεί σε καθαρή κατάσταση, έχει διευκρινισθεί η σύνταξή τους και οι περισσότερες από αυτές έχουν παρασκευασθεί συνθετικά. Ενώ δύναται από χημική πλευρά οι γνώσεις μας για τις βιταμίνες είναι πλήρεις, δεν έχει ακόμα τελείως διευκρινισθεί η φυσιολογική τους δράση.

Οι βιταμίνες διακρίνονται με γράμματα του λατινικού αλφαβήτου και αριθμητικούς δείκτες. Έτσι έχομε τις ακόλουθες βιταμίνες: A, A₂, B, B₁, B₂, B₆, B₁₂, C, D, D₂, D₃, D₄, D₅, E, K κ.ά. Συχνά δύναται να ονομάζονται και με ιδιαίτερα ονόματα που δηλώνουν την αβιταμίνωση που προκαλεί η έλλειψή τους. Για παράδειγμα η βιταμίνη C, που η έλλειψή της προκαλεί το σκορβούτο, λέγεται και ασκορβικό οξύ. Ανάλογα, η βιταμίνη D₂ ή D₃, που η έλλειψή της προκαλεί ραχίτιδα, ονομάζεται αντιρραχιτική βιταμίνη. Ανάλογα δε με τη διαλυτότητά τους διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τις υδατοδιαλυτές και τις λιποδιαλυτές.

Η ημερήσια ποσότητα που χρειάζεται ο ανθρώπινος οργανισμός, ανάλογα με τη βιταμίνη, κυμαίνεται μεταξύ 0,002-100 mg. Οι θρεπτικές ύλες που είναι πλούσιότερες σε βιταμίνες είναι τα ηπατέλαια των ψαριών, ο φλοιός του ρυζιού, τα αυγά, το γάλα, τα εσπεριδοειδή, η πιπεριά, τα καρότα κ.ά. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σήμερα κυκλοφορούν στο εμπόριο συνθετικές βιταμίνες και έτσι μπορούν να χορηγηθούν σε περιπτώσεις που ο οργανισμός έχει ανάγκη μεγαλυτέρων ποσοτήτων βιταμινών (ανάρρωση, εγκυμοσύνη, κ.ά.).

Οπωσδήποτε δύναται, με κανονική διατροφή οι ανάγκες του ανθρώπινου οργανισμού καλύπτονται από τις βιταμίνες που περιέχονται στις τροφές. Στον πίνακα 17.2 περιέχονται οι κυριότερες βιταμίνες.

17.3 Ορμόνες.

Οι ορμόνες σχηματίζονται από αδένες που βρίσκονται μέσα στον οργανισμό, τους ενδοκρινείς αδένες ή αδένες ήσω εκκρίσεως. Στη συνέχεια προσλαμβάνονται από το αίμα και μεταφέρονται στα διάφορα σημεία του σώματος, όπου και εκδηλώνουν τη δράση τους. Γενικά, δηλαδή, οι ορμόνες δρουν μέσα στον οργανισμό μακριά από τον αδένα που τις παράγει. Αντίθετα με τις βιταμίνες που ο οργανισμός τις προσλαμβάνει με τις τροφές, οι ορμόνες παρασκευάζονται από τον ίδιο τον οργανισμό. Όμως, αυτή δεν είναι σαφής διάκριση ανάμεσα στις βιταμίνες και τις ορμόνες γιατί είναι γνωστές πολλές περιπτώσεις όπου η ίδια η ένωση σε άλλους οργανισμούς παίζει το ρόλο της βιταμίνης και σε άλλους της ορμόνης. Έτσι π.χ. η βιταμίνη C είναι βιταμίνη για τον άνθρωπο, τους πιθήκους και τα ινδικά χοιρίδια ενώ για τα άλλα είδη των ζώων είναι ορμόνη και μπορεί να παρασκευασθεί στον οργανισμό τους.

Όπως οι βιταμίνες έτσι και οι ορμόνες έχουν ειδικευμένη βιολογική ενέργεια και η έλλειψη μιας ορμόνης, λόγω ανεπάρκειας ή κακής λειτουργίας των αδένων, προκαλεί χαρακτηριστικές βλάβες ανάλογες με τις αβιταμινώσεις.

Οι κυριότεροι αδένες του ανθρώπου που παράγουν ορμόνες είναι η υπόφυση, ο θυροειδής αδένας, οι παραθυρεοειδείς αδένες, τα επινεφρίδια, το πάγκρεας και οι αδένες του γεννητικού συστήματος. Οι ορμόνες της υποφύσεως είναι πολύ σημαντικές γιατί ρυθμίζουν τη λειτουργία πολλών ενδοκρινών αδένων.

Από χημική άποψη και βιολογική δράση, η μελέτη των ορμονών έχει σημειώσει σημαντικές προόδους. Σήμερα γνωρίζομε τους χημικούς συντακτικούς τύπους των

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.2*(Οι κυριότερες βιταμίνες)*

Βιταμίνη	Κυριότερες φυσικές πηγές	Ιδιότητες – Χαρακτηριστική αβιταμίνωση
A Αξηροφθόλη	Ιχθυέλαια, ηπατέλαια, γάλα αυγά, βούτυρο, καρότα, τομάτες	Λιποδιαλυτή, καταστρέφεται με ισχυρή θέρμανση — Ξηροφθαλμία κερατομαλακία (βλάβες των ματιών)
B ₁ (Θειαρίνη — Ανευρίνη)	Ζύμη, φλοιός ρυζιού, μαύρο ψωμί, γάλα, κρόκος αυγών	Υδατοδιαλυτή — Απαραίτητη για την δρεζη — Πολυνευρίτις beri-beri.
B ₂ (G) (Ρηβοφλαβίνη — Λακτοφλαβίνη)	Γάλα, ζύμη, ήπαρ, μαύρο ψωμί, αναερόβιοι μικροοργανισμοί	Υδατοδιαλυτή — Διακοπή αυξήσεως, φωτοφοβία
B ₆ (Πυριδοξίνη — Αδερμίνη)	Ζύμη, ήπαρ, ρύζι, πίτουρα καλαμπόκι, φύτρα	Υδατοδιαλυτή — Δερματίτιδες, Ακρωδυνία
B ₁₂ (Κυανοκοβαλαμίνη)	Ήπαρ (100 τόνοι περιέχουν 1g)	Υδατοδιαλυτή — Κακοήθης αναιμία
C (Ασκορβικό οξύ)	Πορτοκάλια, λεμόνια, κλπ. εσπεριδοειδή, πιπεριές, πατάτες	Υδατοδιάλυτη — Σκορβούντο
D Αντιρραχιτική)	Ηπατέλαια, γάλα, βούτυρο	Λιποδιαλυτή — Ραχίτιδα
E Τοκοφερόλη	Ήπαρ - φύτρα	Λιποδιαλυτή — Βλάβες γεννητικών οργάνων
H Βιοτίνη	Ζύμη, αυγά	Υδατοδιαλυτή — Δερματικές παθήσεις
K Φυλλοκινόνη	Φύλλα, μικροοργανισμοί	Λιποδιαλυτή — Αιμορραγίες

περισσοτέρων ορμονών και εκτός από τις ορμόνες της υποφύσεως που έχουν πρωτεϊνική φύση, οι περισσότερες έχουν παρασκευασθεί συνθετικά. Οι κυριότερες από τις ορμόνες που έχουν μελετηθεί πλήρως είναι η θυροξίνη, η αδρεναλίνη, η κορτικοστερόνη, οι σεξουαλικές ορμόνες και οι αιυνίνες (φυτικές ορμόνες). Το κοινό χαρακτηριστικό όλων των ορμονών είναι η απόλυτη εξειδίκευσή τους.

Οι επιστήμονες έχουν πετύχει την παρασκευή χημικών ενώσεων, σε αντικατάσταση των φυσικών, οι οποίες δεν έχουν μεν τη χημική σύνταξη των φυσικών ορμονών, αλλά έχουν την ίδια φυσιολογική δράση. Οι ενώσεις αυτές ονομάσθηκαν τεχνητές ορμόνες και έχουν το πλεονέκτημα ότι παρασκευάζονται ευκολότερα από τις φυσικές και σε πολλές περιπτώσεις είναι δραστικότερες από αυτές. Στον πίνακα 17.3 περιέχονται οι κυριότερες ορμόνες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.3

(Οι κυριότερες ορμόνες)

Ενδοκρινής αδένας — Ορμόνες	Φυσιολογική λειτουργία — Ασθένεια
1. Ορμόνες επινεφριδίων α) Φλοιού των επινεφριδίων Κορτικοστερόνες Κορτιζόνη β) Μιελώδους ουσίας των επινεφριδίων Αδρεναλίνη	Ρυθμίζουν την πίεση του αίματος. Η έλλειψή τους προκαλεί τη νόσο του Addison που τα συμπτώματά της είναι: μυϊκή αδυναμία, πτώση της πίεσεως του αίματος.
2. Σεξουαλικές ορμόνες α) Αρρένων — φρχείς: Τεστοστερόνη, ανδροστερόνη β) Θηλέων — ωοθήκες: Οιστρόνη, οιστρόλη — ωχρό σωμάτιο: Προγεστερόνη	Είναι απαραίτητες για τη λειτουργία του γεννητικού συστήματος και την αναπαραγωγή, καθώς επίσης και για την καλή ανάπτυξη του οργανισμού.
3. Ορμόνες υποφύσεως α) Προσθίου λοβού: Αυξήσεως, θυρεοτροπική, αδρενοκορτι- κότροπος προλακτίνη, γοναδότροπος β) Μεσαίου λοβού Ιντερμεδίνη γ) Οπίσθιου λοβού Ωκυτοκίνη, βαλοπρεσσίνη	Ρυθμίζουν τη λειτουργία άλλων ενδοκρινών αδένων. Κυκλοφορούν στον οργανισμό από το εγκεφαλονωπαία υγρό και το αίμα. Η έλλειψη ή υπερέκρι- ση τους προκαλεί βλάβες λόγω της διαταραχής της λειτουργίας των άλλων ενδοκρινών αδένων.
4. Ορμόνες θυρεοειδούς Θυροξίνη	Ρυθμίζουν το μεταβολισμό. Η έλλειψή της προκαλεί κρετνισμό και μυξοίδημα, ενώ η υπερέκρισή τους τις νόσους Grave και Basedow.
5. Ορμόνες παγκρέατος Ινσουλίνη	Ρυθμίζουν την περιεκτικότητα του αίματος σε σάκχαρο, καθώς επίσης και το σχηματισμό και απόθεση του γλυκογόνου. Η έλλειψή τους προκαλεί διαβήτη.

17.4 Φυτοορμόνες ή αυξίνες.

Όπως οι ζωικοί οργανισμοί έτσι και οι φυτικοί έχουν ανάγκη για την κανονική τους ανάπτυξη ορμόνες, που ονομάζονται φυτοορμόνες ή αυξίνες. Οι σπουδαιότερες από τις αυξίνες είναι το τραυματικό οξύ, η ετεροαυξίνη, το γιββερελικό οξύ, η αυξίνη A και η αυξίνη B. Εκτός από τις φυσικές ορμόνες σήμερα παρασκευάζονται συνθετικά ορμόνες για τα φυτά και χρησιμοποιούνται στη γεωργία, π.χ. για να μη πέφτουν πρόωρα τα μήλα και τα αχλάδια, για να μη βλαστήσουν οι αποθηκευμένες πατάτες, για την καταπολέμηση άγριων χόρτων σε καλλιεργημένους αγρούς κ.ά.

17.5 Ένζυμα.

Η δράση των ενζύμων είναι ανάλογη με τη δράση των καταλυτών της Ανόργανης Χημείας και γι' αυτό συχνά ονομάζονται «οργανικοί καταλύτες». Τα ένζυμα δ-

μως παρουσιάζουν μεγάλη ειδίκευση και συνήθως το κάθε ένα από αυτά καταλύει μόνο μία αντίδραση.

Τα ένζυμα βρίσκονται σε δλους τους ζώντες οργανισμούς και παίρνουν μέρος σε κάθε χημική μεταβολή που γίνεται σε αυτούς. Κατά μία άποψη τα ένζυμα αποτελούνται από δύο συστατικά: το απένζυμο, που είναι πρωτεΐνικής φύσεως και το συνένζυμο, που είναι μία προσθετική ομάδα. Το απένζυμο έχει συνήθως μεγάλο μοριακό βάρος και είναι ευαίσθητο στη μεταβολή της θερμοκρασίας και του pH. Το συνένζυμο έχει μικρό μοριακό βάρος. Με το απένζυμο προσροφάται το ένζυμο στο σώμα που θα εκδηλωθεί η ενζυματική δράση, το υπόστρωμα, και το συνένζυμο εξασκεί αυτή την ειδική δράση. Σύμφωνα με άλλη άποψη τα συνένζυμα είναι οργανικές ενώσεις που δεν αποτελούν μέρος του ενζύμου αλλά πρέπει να παρευρίσκονται για να εκδηλωθεί η δράση του και αυτά που χαρακτηρίζονται συνένζυμα παραπάνω λέγονται ενεργά κέντρα του ενζύμου.

Τα ένζυμα μπορούν να λάβουν την ονομασία τους από το όνομα του υποστρώματος, το είδος της δράσεως τους ή από το προϊόν της ενζυματικής δράσεως και την κατάληξη -άση ή -ίνη. Π.χ. οξειδάσες λέγονται τα ένζυμα που προκαλούν οξειδώσεις, πρωτεΐνάσες τα ένζυμα που διασπούν πρωτεΐνες, ζυμάση το ένζυμο που προκαλεί αλκοολική ζύμωση, κλπ.

17.6 Ερωτήσεις.

1. Ποια σώματα χαρακτηρίζονται βιοκαταλύτες; Ποια είναι η δράση τους;
2. Πού απαντούν οι βιταμίνες; Ποιες είναι οι σπουδαιότερες απ' αυτές; Τι είναι η αβιταμίνωση;
3. Ποια είναι η διαφορά ανάμεσα στις βιταμίνες και τις ορμόνες; Ποιοι είναι οι σπουδαιότεροι αδένες, που παράγουν ορμόνες; Τι είναι οι τεχνητές ορμόνες;
4. Τι είναι οι φυτοόρμόνες; Ποια είναι η δράση τους στους φυτικούς οργανισμούς;
5. Ποια είναι η σημασία των ενζύμων; Ποια είναι η χημική κατασκευή τους;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΟΓΔΟΟ

ΧΗΜΕΙΟΘΕΡΑΠΕΙΑ

18.1 Χημειοθεραπευτικά.

Η χημειοθεραπεία ασχολείται με την ανακάλυψη και χρησιμοποίηση χημικών ενώσεων οι οποίες μπορούν να ληφθούν από τον οργανισμό για την εκλεκτική καταστροφή φορέων (μικρόβια, βακτήρια κλπ.) των διαφόρων ασθενειών.

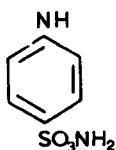
Η ανακάλυψη ότι πολλές από τις ασθένειες οφείλονται σε ζώντες μικροοργανισμούς έγινε κυρίως από το Γάλλο χημικό Louis Pasteur. Η ανακάλυψη αυτή αποτέλεσε τη βάση πάνω στην οποία στηρίχθηκαν οι έρευνες του Άγγλου χειρουργού Joseph Lister, ιδρυτή της αντισηπτικής χειρουργικής και του Γερμανού Robert Koch, στον οποίο οφείλεται η επιστημονική βάση της βακτηριολογίας. Οι πρώτες πάντως αξιόλογες πρόοδοι έγιναν στην αρχή του αιώνα μας με την ανακάλυψη της σαλβαρσάνης ή 606, (ήταν η 606 ένωση που δοκιμάστηκε) του πρώτου χημειοθεραπευτικού φαρμάκου, από τον Ehrlich ο οποίος τιμήθηκε το 1909 με το βραβείο Nobel. Σε αντίθεση με τα διάφορα αντισηπτικά φάρμακα τα οποία ήταν γνωστά την εποχή εκείνη και μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν μόνο εξωτερικά γιατί τα περισσότερα ήταν δηλητηριώδη, η σαλβαρσάνη χρησιμοποιήθηκε ακίνδυνα εσωτερικά για την καταστροφή των σπειροχετών της σύφιλης μέσα στους ιστούς. Από τα γνωστά φάρμακα της εποχής εκείνης μόνο δύο αλκαλοειδή, η κινίνη και η εμετίνη και τα άλατα του υδραργύρου ήταν ικανά να δρουν με παρόμιο τρόπο σε ορισμένους μικροοργανισμούς. Από τότε ανακαλύφθηκαν πολλά χημειοθεραπευτικά για την καταπολέμηση διαφόρων παθογόνων μικροοργανισμών. Τα σπουδαιότερα από τα χημειοθεραπευτικά είναι η πλασμοκίνη και ατεβρίνη (ανθελονοσιακά), η γερμανίνη (εναντίον της ασθένειας του ύπνου), διάφορα αμοιβαδοκτόνα και παρασιτοκτόνα, όπως το βιοφόρμιο, η κινοφόνη κ.ά.

Σημαντική πρόοδο στη χημειοθεραπεία αποτελεί η ανακάλυψη των σουλφοναμίδων και των αντιβιοτικών φαρμάκων.

Σουλφοναμίδια (σουλφαριδες).

Τα σουλφοναμίδια χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά το 1934. Η αντιμικροβιακή δράση των ενώσεων αυτών οφείλεται στην ομάδα $-SO_2NH_2$, που περιέχουν στα μόριά τους ή στα παράγωγα της ομάδας αυτής. Τα σουλφοναμίδια που χρησιμοποιούνται στη θεραπευτική είναι κυρίως παράγωγα της ανιλίνης.

Το απλούστερο παράγωγο είναι το σουλφανιλαμίδιο, που είναι από τα πρώτα σουλφοναμίδια που χρησιμοποιήθηκε εναντίον των γονοκόκκων, πνευμονιόκκων και μηνιγγιόκκων. Σήμερα έχει: παρασκευασθεί μεγάλος αριθμός παρομοίων ενώσεων από τις οποίες χρησιμοποιούνται στη θεραπευτική αυτές που παρουσιάζουν μεγαλύτερη θεραπευτική δράση και ελάχιστη τοξικότητα. Οι σπουδαιότερες από αυτές, εκτός από το σουλφανιλαμίδιο είναι, η σουλφαγουαν:δίνη εναντίον εντερι-



κών μολύνσεων, η σουλφαδιαζίνη, εναντίον των σταφυλοκόκκων και πνευμονοκόκκων, το σουλφαθειαζόλιο, εναντίον σταφυλοκόκκων κ.ά.

18.2 Αντιβιοτικά.

Μετά τα σουλφοναμίδια ανακαλύφθηκε από τον Fleming **η πενικιλίνη** (1929), η οποία αποδείχθηκε ότι έχει μεγάλη επίδραση στη θεραπεία της πνέυμονίας, βλενόρροιας, μηνιγγίτιδας, οστεομυελίτιδας, γάγγραινας και των μολύνσεων που προκαλούνται από στρεπτόκοκκους και σταφυλόκοκκους. Η πενικιλίνη αποδείχθηκε θαυμάσιο φάρμακο που έχει όλα τα πλεονεκτήματα των σουλφοναμιδιών χωρίς δυμάς να έχει τα μειονεκτήματά τους και ονομάσθηκε αντιβιοτικό φάρμακο.

Έτσι με την ανακάλυψη της πενικιλίνης πρόεκυψε μία νέα κατηγορία φαρμάκων, τα αντιβιοτικά φάρμακα, τα οποία είτε εμποδίζουν τη δράση ή προκαλούν το θάνατο των μικροοργανισμών. Τελικά, η παρατήρηση ότι ορισμένα είδη μούχλας, όταν τοποθετηθούν σε κατάλληλο περιβάλλον, εκκρίνουν ουσίες οι οποίες είναι καταστρεπτικές για τα μικρόβια οδήγησε στην ανακάλυψη των αντιβιοτικών φαρμάκων.

Ειδικά, η ανακάλυψη της πενικιλίνης οφείλεται στην παρατήρηση του Fleming ότι καλλιέργεια σταφυλοκόκκων η οποία μολύνθηκε με ευρωτομήκυτες παρουσίασε διακοπή της αυξήσεως των σταφυλοκόκκων. Απόδειξε μετά, πως αυτό ήταν αποτέλεσμα μιας υδατοδιαλυτής ουσίας που προερχόταν από τους ευρωτομύκητες *Penicillium Notatum*, και γι' αυτό ονόμασε την ουσία πενικιλίνη. Η χρησιμοποίηση της πενικιλίνης για θεραπευτικούς λόγους έγινε μετά 10 χρόνια.

Υπάρχουν πολλές ενώσεις ανάλογες με την πενικιλίνη οι οποίες ονομάζονται γενικά πενικιλίνες. Μεταξύ όμως αυτών η αρχική πενικιλίνη εξακολουθεί να έχει τη σπουδαιότερη θέση. Οι πενικιλίνες έχουν μελετηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια και έχει διευκρινισθεί η χρημική τους σύνταξη. Συμπεριφέρονται σαν μονοβασικά οξέα, ενώ με τα αλκάλια σχηματίζουν άλατα τα οποία χρησιμοποιούνται στη θεραπευτική. Κύρια πηγή για την παρασκευή πενικιλών εξακολουθούν να είναι μέχρι σήμερα οι ευρωτομύκητες. Τα τελευταία χρόνια πενικιλίνες που παρασκευάσθηκαν εν μέρει συνθετικά, οι ημισυνθετικές πενικιλίνες (αμπικιλίνη, αμοξυκιλίνη), έχουν αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία.

Εκτός από τις πενικιλίνες είναι σήμερα γνωστά και άλλα αντιβιοτικά φάρμακα τα οποία πολλές φορές υπερέχουν της πενικιλίνης και παρουσιάζουν αντιβιοτική δράση σε περιπτώσεις που η πενικιλίνη δεν δρα. Τα σπουδαιότερα αντιβιοτικά είναι:

Η στρεπτομυκίνη. Παρασκευάσθηκε το 1944 από τον Selman Waksman (Βραβείο Nobel 1952) και τόμης Schatz και Bugie από καλλιέργεια του *Streptomyces Griseus*. Είναι σώμα κρυσταλλικό και με οξέα παρέχει άλατα. Είναι γλυκοζίτης και παρουσιάζει πολλαπλή αντιβιοτική δράση εναντίον μικροοργανισμών και εναντίον του βακίλλου του Κώχ (βάκιλλος της φυματιώσεως).

H χρισομυκίνη. Παρασκευάσθηκε από τον Duggar (1948) από καλλιέργεια του μύκητα *Streptomyces Aureofaciens*. Το υδροχλωρικό της áλας είναι κίτρινη κρυσταλλική σκόνη. Χρησιμοποιείται θεραπευτικά σε μεγάλη κλίμακα.

H τερραμυκίνη. Παρασκευάσθηκε από τους Sabin και Finlay (1950). Είναι μία κίτρινη κρυσταλλική σκόνη με πολλές θεραπευτικές εφαρμογές.

H χλωρομυκτίνη. Παρασκευάσθηκε από τον Burkholder (1947) από καλλιέργεια στρεπτομυκήτων του εδάφους. Είναι σώμα κρυσταλλικό και από χημική κατασκευή το πιο απλό αντιβιοτικό. Περιέχει στο μέριό του χλώριο και νιτροομάδα.

Επίσης υπάρχουν διάφορα άλλα αντιβιοτικά όπως η ερυθρομυκίνη, η γραμικιδίνη, η λαττερίνη, η φλαβορυγίνη, η λιχερινοφορμίνη κ.ά. τα οποία χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση διάφορων αρθενειών.

18.3 Ερωτήσεις.

1. Τι ονομάζεται γενικά χημειοθεραπεία; Ποια ήταν η ιστορική της εξέλιξη;
 2. Ποια είναι τα κυριότερα χημειοθεραπευτικά σώματα;
 3. Ποιες ενώσεις ονομάζονται σουλφοναμίδια (σουλφαμίδες); Ποια είναι τα σπουδαιότερα απ' αυτά;
 4. Ποια είναι τα σπουδαιότερα αντιβιοτικά;
 5. Πώς ανακαλύφθηκε η πενικιλίνη; Ποιες είναι οι ημισυνθετικές πενικιλίνες;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΝΑΤΟ

ENTOMOKTONA

19.1 Εντομοκτόνα.

Τα εντομοκτόνα είναι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως φάρμακα εναντίον παρασίτων και εντόμων τα οποία προκαλούν στον άνθρωπο σοβαρές ασθένειες και οικονομικές ζημιές. Είναι γνωστό ότι πολλές ασθένειες όπως η ελονοσία, η ασθένεια του ύπνου, η πανώλη, κ.ά. μεταδίδονται με τα έντομα, ενώ οι ζημιές που προκαλούν στη γεωργία τα έντομα και τα παράσιτα είναι τεράστιες.

Η χρησιμοποίηση των εντομοκτόνων είναι παλιά. Από τα πρώτα εντομοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν είναι το ακάθαρτο πετρέλαιο, ενώσεις αρσενικού, όπως το αρσενικικό ασβέστιο και ο αρσενικικός μόλυβδος, η νικοτίνη και το εκχύλισμα του πύρεθρου (φυτό που ευδοκιμεί στις Μεσογειακές χώρες).

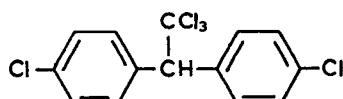
Σήμερα έχουν αντικατασταθεί από νέα εντομοκτόνα με μεγαλύτερη δραστικότητα. Τα περισσότερα από αυτά λόγω της μεγάλης τους δραστικότητας χρησιμοποιούνται μετά από αραίωση έτσι ώστε να καλύπτονται μεγαλύτερες επιφάνειες με δυσο το δυνατόν μικρότερες ποσότητες εντομοκτόνου. Συνήθως τα στερεά εντομοκτόνα αραιώνονται με ταλκ, άργιλλο, οξείδιο του ασβεστίου κ.ά. ενώ τα υγρά διαλύονται σε κατάλληλα διαλυτικά υγρά. Τελευταία χρησιμοποιούνται αεροζόλ, δηλαδή αιωρήματα του εντομοκτόνου μέσα σε αέρια που βρίσκονται υπό πίεση, συνήθως Feon-12, και διοξείδιο του άνθρακα.

Η δράση των εντομοκτόνων γίνεται κατά τέσσερις διαφορετικούς τρόπους:

- 1) Εξ επαφής. Τα εντομοκτόνα σκοτώνουν τα έντομα όταν έρθουν σε επαφή με αυτό, όπως π.χ. δρα το DDT και το πύρεθρο.
- 2) Το εντομοκτόνο δηλητηριάζει το έντομο από το στομάχι. Με αυτό τον τρόπο δρουν τα ανόργανα εντομοκτόνα.
- 3) Σε αέρια φάση. Όπως δρα π.χ. ο διθειάνθρακας.
- 4) Τα εντομοκτόνα απορροφώνται από τους φυτικούς ιστούς και οι χυμοί του φυτού γίνονται δηλητηριώδεις για τα έντομα.

Τα σπουδαιότερα από τα εντομοκτόνα που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι:

- 1) Το **DDT**. Παρασκευάσθηκε το 1874 αλλά οι ιδιότητές του σαν εντομοκτόνο ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά το 1939 από τον Ελβετό χημικό Müller (βραβείο Nobel 1947). Το DDT χρησιμοποιείται σε διάφορες μορφές, όπως σαν διάλυμα σε πετρέλαιο για ψεκασμούς, σαν σκόνη περιεκτικότητας 3-5% για άμεση χρήση, ή 50% για διασπορά σε νερό για γεωργικές χρήσεις. Το DDT προστίθεται επίσης σε ελαιοχρώματα, βερνίκια, παρκετίνες κ.ά.



2) Το **γαμεξάνιο** (BHC ή 666). Είναι, από χημική πλευρά, εξαχλωροκυκλοεξάνιο και παρασκευάσθηκε από τον Faraday το 1825. Οι ιδιότητές του σαν εντομοκτόνο ανακαλύφθηκαν το 1941. Είναι αντίστοιχο με το DDT και έχει το πλεονέκτημα ότι δρα ταχύτερα και όχι μόνο εξ επαφής ή από το στορμάχι αλλά και στην αέρια φάση, ενώ έχει το μειονέκτημα ότι έχει μικρότερη διάρκεια εντομοκτόνου δράσεως.

3) Η **αλδρίνη**. Έχει το πλεονέκτημα ότι δεν αποτελεί κίνδυνο μολύνσεως της συγκομιδής ή του εδάφους.

4) Η **διελδρίνη**. Αντίστοιχη του DDT με μεγαλύτερη δύναμη δυναμικότητα.

5) Η **ενδρίνη**. Είναι δραστική εναντίον των εντόμων τα οποία δεν προσβάλλονται από το DDT και το γαμεξάνιο.

6) Το **παραθείο**. Είναι οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο με μεγάλη τοξικότητα και γι' αυτό η χρήση του γίνεται με μεγάλη προφύλαξη.

7) Το **TEPP** (τετρααιθυλοπυροφωσφορικός εστέρας). Είναι πολύ δραστικό και δεν χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα γιατί είναι επικίνδυνο για τα θερμόαιμα ζώα και τον άνθρωπο. (Το αντίδοτό του σε δηλητηριάσεις είναι η ατροπίνη).

Τα χημικά εντομοκτόνα παρουσιάζουν δύο μεγάλα μειονεκτήματα. Πρώτο, ότι καταστρέφουν αδιάκριτα τα βλαβερά και τα ωφέλιμα έντομα (π.χ. μέλισσες) και δεύτερο ότι τα έντομα αποκτούν ανοσία και δεν προσβάλλονται από αυτά. Π.χ. το DDT, το εντομοκτόνο που χρησιμοποιήθηκε περισσότερο, δε έχει καμία επίδραση πλέον στα κουνούπια.

Για τους λόγους αυτούς γίνονται προσπάθειες τα εντομοκτόνα που παρασκευάζονται να μην είναι δηλητήρια για τα ανώτερα ζώα, τον άνθρωπο, να μη βλάπτουν τα ωφέλιμα έντομα, να μην είναι δηλητηριώδη για τα φυτά και να μην αλλάζουν τη γεύση και οσμή των φυτών. Επίσης για να μην συνηθίζουν τα έντομα τα διάφορα εντομοκτόνα γίνονται προσπάθειες για την παρασκευή εντομοκτόνων ορμονών, δηλαδή για την ανακάλυψη ορμονών που εμποδίζουν ή περιορίζουν την ανάπτυξη των εντόμων. Είναι γνωστό ότι κανένας οργανισμός δεν μπορεί να αποκτήσει ανοσία στις ίδιες του τις ορμόνες.

19.2 Ερωτήσεις.

1. Ποια είναι τα κυριότερα εντομοκτόνα;
2. Ποιος είναι ο χημικός τύπος του DDT?
3. Πώς εκδηλώνεται η δράση των εντομοκτόνων;
4. Ποια είναι τα κυριότερα χαρακτηριστικά των εντομοκτόνων;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ

ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΥΦΑΝΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ

20.1 Φυσικές υφαντικές ύλες.

Ο άνθρωπος από πολύ παλιά μέχρι και την αρχή αυτού του αιώνα χρησιμοποιούσε φυσικές υφάνσιμες ύλες μετά από μια γενική και εμπειρική κατεργασία. Αργότερα, η πρόδος του πολιτισμού επέτρεψε την καλύτερη κατεργασία τους και τη μετατροπή τους σε νέες ύλες.

Το συστατικό των ινών φυτικής προελεύσεως είναι η κυτταρίνη από την οποία αποτελείται η σπουδαιότερη υφαντική ύλη, το βαμβάκι. Όπως γνωρίζομε ήδη η κυτταρίνη αποτελείται από μόρια γλυκόζης από τα οποία το καθένα από αυτά διατηρεί, στο μόριο της κυτταρίνης, τρία αλκοολικά υδροξύλια ελεύθερα που επιτρέπουν τη δημιουργία παραγώγων όπως είναι οι αιθέρες και οι εστέρες της κυτταρίνης. Όπως θα δούμε παρακάτω τα παράγωγα αυτά αποτέλεσαν τη βάση για την παρασκευή τεχνητών υφαντικών υλών.

Ζωικής προελεύσεως υφαντικές ύλες είναι το μετάξι και το μαλλί. Το μετάξι είναι σώμα πρωτεΐνικό και το κύριο συστατικό του είναι η φιβροίνη που η κατασκευή της είναι πιο πολύπλοκη από της κυτταρίνης. Από υδρόλυση της φιβροίνης προκύπτει ότι αποτελείται από συνένωση αμινοξέων από τα οποία τα σπουδαιότερα είναι η γλυκίνη ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) και η αλανίνη $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Το μαλλί είναι η σπουδαιότερη υφαντική ύλη ζωικής προελεύσεως. Η κατασκευή του είναι πολύπλοκη. Το κύριο συστατικό του μαλλιού είναι η κερατίνη, η οποία είναι και το κύριο συστατικό των τριχών, κεράτων, νυχιών, φτερών κλπ.

20.2 Τεχνητές και συνθετικές υφαντικές ύλες.

Η σκέψη ν' αντικατασταθούν το βαμβάκι, το μαλλί και το μετάξι από τεχνητές ύλες με καλύτερες ιδιότητες είναι παλιά, αλλά μόνο από την αρχή του αιώνα μας άρχισε να δημιουργείται μία σειρά από συνθετικές και τεχνητές υφαντικές ύλες με μεγαλύτερη αντοχή, δυνατότητα βαφής, και καλύτερη εμφάνιση. Οι τεχνητές ύλες παρασκευάζονται από φυσικές πρώτες ύλες με κατάλληλη κατεργασία. Η τεχνική παρασκευής τεχνητών υλών βασίζεται στην παρασκευή ενός ιξώδους διαλύματος το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε νήματα διερχόμενο από κατάλληλο ηθιμό με λεπτές οπές, στη συνέχεια τα νήματα αυτά στερεοποιούνται με την απομάκρυνση του διαλύτη ή με τη στερεοποίηση της διαλυμένης ουσίας από κατάλληλο αντιδραστήριο (δηλαδή τα νήματα βαπτίζονται σε κατάλληλο λουτρό). Οι συνθετικές υφαντικές ύλες είναι σώματα μεγάλου μοριακού βάρους των οποίων η παρασκευή ανάγεται σε πρώτες ύλες που τις παίρνομε από το ακετυλένιο ή το πετρέλαιο.

Στις τεχνητές υφαντικές ύλες ανήκουν το ραϊγιόν (τεχνητό μετάξι) και το τσελ-

βόλ (τεχνητό μαλλί) τα οποία παρασκευάζονται από κυτταρίνη, και η λανιτάλη, με ιδιότητες παρόμοιες του μαλλιού, που παρασκευάζεται από την καζεύνη.

Στις συνθετικές υφαντικές ύλες ανήκουν το Nylon, το Dacron και Terylene (πολυεστέρες), το Orlon και το Acrilan (ακρυλονιτρίλια), το Perlon U (πολυουρεθάνη), το Vinylon (πολυβινυλοχλωρίδιο) κ.ά.

20.3 Ερωτήσεις.

1. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι υφάνσιμες ύλες;
 2. Ποιες είναι οι τεχνητές και ποιες οι συνθετικές υφάνσιμες ύλες;
 3. Ποιες είναι οι κυριότερες τεχνητές υφάνσιμες ύλες και ποια είναι η χημική τους σύσταση;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΠΡΩΤΟ

ΠΛΑΣΤΙΚΑ – ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΥΛΕΣ – ΡΗΤΙΝΕΣ

Υποκατάστατα. Η ανάγκη που δημιουργήθηκε κατά τους δύο τελευταίους παγκόσμιους πολέμους για διάφορες χρήσιμες πρώτες ύλες οδήγησε στην προσπάθεια για την ανακάλυψη σωμάτων που θα μπορούσαν να αναπληρώσουν αυτές τις πρώτες ύλες. Μετά τους πολέμους, στην ειρηνική περίοδο, οι προσπάθειες αυτές έγιναν μεγαλύτερες με σκοπό να παρασκευασθούν νέα σώματα που δεν υπάρχουν στη φύση, περισσότερες και καλύτερης ποιότητας πρώτες ύλες και να αξιοποιηθούν φτηνές πρώτες ύλες και απορρίμματα. Έτσι, δημιουργήθηκε σήμερα η βιομηχανία τεχνητών υλών, πλαστικών και ρητινών η οποία αποτέλεσε αληθινή επανάσταση στην Οργανική χημεία. Τα σώματα που παρασκευάζονταν και ήταν απομιμήσεις των φυσικών ονομάσθηκαν **υποκατάστατα** (Ersatz).

Στα νέα αυτά προϊόντα δόθηκαν διάφορες ονομασίες όπως τεχνητές ύλες, ρητίνες, πλαστικά. Οι τεχνητές ύλες παρασκευάζονται όπως ξέρομε από φυσικά σώματα μεγάλου μοριακού βάρους, όπως η κυτταρίνη, η καζεΐνη κ.ά., με κατάλληλη κατεργασία. Οι πλαστικές ύλες και οι ρητίνες παρασκευάζονται από φυσικές ή συνθετικές οργανικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, τα μονομερή, με πολυμερισμό ή συμπύκνωση. Γι' αυτό τα πλαστικά ή ρητίνες ονομάζονται σήμερα **πολυμερή**.

Τα μονομερή αυτά σώματα είναι συνήθως υδρογονάθρακες, αλκοόλες, φαινόλες, οξέα, αμίνες κ.ά. και περιέχουν στο μόριο τους ή διπλούς δεσμούς ή ορισμένες χαρακτηριστικές ομάδες όπως – COOH, –OH, –NH₂ κ.ά. που παρέχουν τη δυνατότητα πολυμερισμού για το σχηματισμό ενώσεων με μεγάλο μοριακό βάρος.

Τα πολυμερή διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληραινόμενα ή θερμοστατικά.

Τα **θερμοπλαστικά πολυμερή** με θέρμανση μαλακώνουν και μπορούν να αποκτήσουν οποιαδήποτε μορφή. Μετά σκληραίνουν και αυτό μπορεί να επαναληφθεί χωρίς περιορισμό. Στα θερμοπλαστικά ανήκουν ο κελλουλούτης, ο γαλάλιθος, οι πολυβινυλικές ρητίνες, τα πολυστυρόλια, οι πολυακρυλικές ρητίνες κ.ά.

Τα **θερμοσκληραινόμενα** ή **θερμοστατικά πολυμερή** συμπεριφέρονται διαφορετικά. Είναι προϊόντα ατελούς πολυμερισμού τα οποία με θέρμανση στην αρχή μαλακώνουν και όταν συνεχιστεί η θέρμανση συνεχίζεται και ο πολυμερισμός τους με αποτέλεσμα να σκληραίνουν οριστικά. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι φαινολοπλάστες, κύριος εκπρόσωπος των οποίων είναι ο βακελίτης και οι αμινοπλάστες.

Μερικά από τα σπουδαιότερα πολυμερή είναι το νάυλον, το Orlon, το PVC, το Teflon και η φορμάικα.

Σιλικόνες. Προέρχονται από τον πολυμερισμό οργανοπυριτικών ενώσεων ανάλογων προς τις αλκοόλες, δηλαδή οργανικών ενώσεων στις οποίες έχουν αντικατασταθεί άτομα C από πυρίτιο. Τα σώματα αυτά αντέχουν σε ψηλές θερμοκρασίες,

δεν διαβρέχονται από το νερό, δεν προσβάλλονται από τα χημικά αντιδραστήρια και είναι σώματα μονωτικά. Παρασκευάζονται και στις τρεις καταστάσεις, στερεή, υγρή και αέρια. Τα στερεά χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πλαστικών υλών, καουτσούκ, μονωτικών κ.ά. Τα υγρά σαν λιπαντικά, τα οποία αντέχουν σε ψηλές θερμοκρασίες και διατηρούνται ρευστά σε χαμηλές και τέλος τα αέρια χρησιμοποιούνται για να κάνουν διάφορα αντικείμενα, υφάσματα, αδιάβροχα κλπ.

21. Ερωτήσεις.

1. Ποιες ουσίες χαρακτηρίζονται ως συνθετικά υποκατάστατα;
 2. Τι είναι τα πολυμερή και πώς παρασκευάζονται;
 3. Ποιες είναι οι τάξεις των πολυμερών και ποιες είναι οι ιδιότητές τους;
 4. Ποια είναι τα περισσότερο γνωστά πολυμερή;
 5. Τι είναι οι σιλικόνες και πού χρησιμοποιούνται;
-

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

1. Ένας κορεσμένος υδρογονάνθρακας έχει μοριακό βάρος ίσο προς 58. Να προσδιορισθεί ο μοριακός του τύπος και οι δυνατοί συντακτικοί του τύποι.
2. Κατά την καύση 5 g ενός κορεσμένου υδρογονάνθρακα σχηματίζονται 9 g νερού. Να προσδιορισθεί ο μοριακός του τύπος.
3. Για την τέλεια καύση ορισμένου όγκου ενός κορεσμένου υδρογονάνθρακα απαιτείται ενδεκαπλάσιος όγκος O_2 , ενώ παράγεται οκταπλάσιος όγκος υδρατμών. Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος του υδρογονάνθρακα. (Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως).
4. Μίγμα ενός κορεσμένου υδρογονάνθρακα και CO , όγκου 10 cm^3 αναμιγνύεται με $50 \text{ cm}^3 O_2$ και αναφλέγεται. Ο τελικός όγκος μετά την καύση και την ψύξη στη συνήθη θερμοκρασία είναι ίσος προς 45 cm^3 . Με κατεργασία με διάλυμα KOH ο όγκος αυτός μειώνεται κατά 18 cm^3 . Να προσδιορισθούν: α) ο μοριακός τύπος του υδρογονάνθρακα και β) η κατ' όγκο σύσταση του μίγματος. (Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως).
5. Μίγμα, που αποτελείται από $100 \text{ cm}^3 CH_4$ και από $400 \text{ cm}^3 O_2$ αναφλέγεται. Να προσδιορισθούν: α) ο όγκος του μίγματος μετά την καύση και β) η κατ' όγκο σύσταση του μίγματος μετά την καύση, αν υποτεθεί ότι η θερμοκρασία παραμένει σταθερή στους $100^\circ C$ και η πίεση στα 760 mmHg . (Οι αρχικοί όγκοι έχουν υπολογισθεί στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως: $100^\circ C$ και 760 mmHg).
6. Πόσος όγκος CO_2 παράγεται από την καύση 1 lt καθαρού CH_4 ; Ποιό είναι το βάρος του νερού, που σχηματίζεται; Πόσος είναι ο όγκος του αέρα, που καταναλώθηκε για την πραγματοποίηση της καύσεως; Οι όγκοι των αερίων μετρήθηκαν στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως. Η κατ' όγκο σύσταση του αέρα είναι: $20\% O_2$ και $80\% N_2$.
7. Μίγμα μεθανίου και αιθανίου που καταλαμβάνει όγκο ίσο προς 18 cm^3 σε θερμοκρασία $54,6^\circ C$ και πίεση ίση προς 2 Atm , διαβιβάζεται μέσα από ένα σωλήνα, που περιέχει 50 g ερυθροπυρωμένου CuO . Διαπιστώθηκε ότι σχηματίσθηκαν $64,285 \text{ mg}$ νερού. Να βρεθούν: α) Η κατ' όγκο σύσταση του μίγματος και β) η μείωση του βάρους, που υπέστη η ποσότητα του CuO .
8. Τα προϊόντα της καύσεως (σε περίσσεια αέρα) μίγματος προπανίου και βουτανίου αποτελούνται, μετά τη ξήρανσή τους, από $11,112\% CO_2$, $3,174\% O_2$ και $85,714\% N_2$ κ.ο. Να υπολογισθεί ο όγκος του αέρα που χρησιμοποιήθηκε κατά την καύση του μίγματος και η κ.ο. σύσταση του αρχικού μίγματος προπανίου - βουτανίου. Όλοι οι όγκοι μετρήθηκαν στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως. Σύσταση κ.ο. του αέρα $80\% N_2$ και $20\% O_2$.
9. Ποια πρέπει να είναι η αναλογία γραμμομορίων αιθανίου - προπανίου σε μίγμα τους, ώστε κατά την καύση του μίγματος ο όγκος των σχηματιζόμενων υδρατμών να είναι $1,4$ φορές μεγαλύτερος από τον όγκο του σχηματιζόμενου διοξειδίου του άνθρακα.
10. Ποιο είναι το βάρος του ανθρακαργιλίου, που πρέπει να αντιδράσει με νερό για να παραχθούν $5 \text{ lt } CH_4$, υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως;
11. Ποια είναι η μάζα του προϊόντος, που παράγεται κατά την αντίδραση πλήρους μποκαταστάσεως των ατόμων υδρογόνου από άτομα χλωρίου σε $22,4 \text{ lt } CH_4$ μετρημένα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως;
12. Ποιος είναι ο μοριακός τύπος ενός αλκυλοϊωδίδιου, που περιέχει $64,1\%$ ιωδίου;
13. Μέσα σε μια φάιλη τοποθετείται μίγμα χλωρίου και κορεσμένου υδρογονάνθρακα σε τέτοια αναλογία, ώστε η αντίδραση να είναι πλήρης, οπότε σχηματίζονται $1,2 \text{ g C}$ και $14,6 \text{ g}$ αερίου HCl . Να

- προσδιορισθεί: α) Ο μοριακός τύπος του υδρογονάνθρακα και β) ο όγκος, υπό κανονικές συνθήκες, του μίγματος Cl_2 και υδρογονάνθρακα.
14. Πόσα 1t Cl_2 μετρημένα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως απαιτούνται για να μετατρέψουν πλήρως σε τετραχλωράνθρακα 16 g μεθανίου; Πόσος τετραχλωράνθρακας θα σχηματισθεί;
15. Με χλωρίωση του μεθανίου παίρνομε ένα μοναδικό χλωροπαράγωγο, που περιέχει $92,2\%$ χλώριο. Να βρεθεί: α) ο μοριακός τύπος του χλωροπαραγώγου και β) ο όγκος του μεθανίου που πρέπει να χλωριωθεί υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, για να παραχθεί 1 kg από το χλωροπαράγωγο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

1. Αέριος υδρογονάνθρακας όγκου 10 cm^3 αναμιγνύεται με $50\text{ cm}^3 \text{O}_2$ και το μίγμα, που δημιουργείται, αναφλέγεται. Ο όγκος των προϊόντων της καύσεως μετά την ψύξη τους στη συνήθη θερμοκρασία Bréthique ίσος προς 40 cm^3 , από τα οποία τα 20 cm^3 απορροφούνται κατά την κατεργασία τους με διάλυμα NaOH , ενώ τα υπόλοιπα δεσμεύονται από φωσφόρο. Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος του υδρογονάνθρακα. Όλοι οι όγκοι έχουν υπολογισθεί στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.
2. Πραγματοποιείται πλήρης καύση 1t αιθυλενίου από αέρα. Να προσδιορισθούν: α) Ο όγκος του CO_2 και η μάζα του νερού, που σχηματίζονται και β) ο όγκος του αέρα, που χρησιμοποιήθηκε για την καύση. Οι όγκοι μετρήθηκαν στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως. Η κατ' όγκο σύσταση του αέρα είναι $20\% \text{O}_2$ και $80\% \text{N}_2$.
3. Μέσα σ' ένα ευδίόμετρο τοποθετούνται 200 cm^3 μίγματος μεθανίου και αιθυλενίου και $600\text{ cm}^3 \text{O}_2$. Μετά τη δημιουργία ηλεκτρικού σπινθήρα ο όγκος του μίγματος γίνεται ίσος προς 400 cm^3 , από τα οποία τα 280 cm^3 απορροφούνται από διάλυμα NaOH . Να προσδιορισθεί η σύσταση του αρχικού μίγματος. Οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.
4. Να προσδιορισθεί η εκατοσταία κατ' όγκο σύσταση μίγματος μεθανίου, αιθυλενίου και μονοξείδιου του άνθρακα από τα παρακάτω δεδομένα: α) $13,7\text{ cm}^3$ από το μίγμα καίγονται με περίσσεια O_2 ίση προς 40 cm^3 . β) Με ψύξη των προϊόντων της αντιδράσεως στη συνήθη θερμοκρασία παρατηρείται μείωση του όγκου τους κατά $24,1\text{ cm}^3$. γ) Με κατεργασία τους με διάλυμα NaOH παρατηρείται επί πλέον μείωση του δύκου τους κατά $19,9\text{ cm}^3$. Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.
5. Ποιο είναι το βάρος της αιθυλικής αλκοόλης, που απαιτείται για την παρασκευή 14 g αιθυλενίου; Πόσος όγκος O_2 , μετρημένος σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, χρειάζεται για να κάψει την παραπάνω ποσότητα του αιθυλενίου; Αν η ίδια ποσότητα αιθυλενίου απορροφηθεί από Br_2 , ποιό θα είναι το βάρος της ενώσεως, που θα προκύψει;
6. Μέσα σ' ένα ευδίόμετρο τοποθετούνται 100 cm^3 μίγματος υδρογόνου, μεθανίου, αιθυλενίου και αζώτου μαζί με 250 cm^3 οξυγόνου. Δημιουργείται ηλεκτρικός σπινθήρας, όπότε παρατηρείται ότι μετά την ψύξη ο όγκος των αερίων μέσα στο σωλήνα μειώνεται κατά 190 cm^3 . Στη συνέχεια τα αέρια καύσεως διαβιβάζονται μέσα από διάλυμα NaOH , που απορροφά 105 cm^3 απ' αυτά και από μάζα P , που απορροφά άλλα 70 cm^3 . Να προσδιορισθεί η κατ' όγκο σύσταση του αρχικού μίγματος. Όλοι οι όγκοι των αερίων έχουν μετρηθεί στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.
7. Κατά την καύση 5 lt αερίου υδρογονάνθρακα της ομόλογης σειράς των αλκανίων σχηματίζονται 8 g νερού. Να βρεθεί ο μοριακός τύπος του υδρογονάνθρακα. Οι όγκοι μετρήθηκαν στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.
8. Ποσότητα αερίου υδρογονάνθρακα ίση προς 10 cm^3 αναφλέγεται με περίσσεια O_2 . Με ψύξη των προϊόντων της καύσεως στη συνήθη θερμοκρασία παρατηρείται μείωση του όγκου τους κατά 10 cm^3 . Με κατεργασία στη συνέχεια των παραπάνω αερίων με διάλυμα KOH προκαλείται νέα μείωση του όγκου τους κατά 20 cm^3 . Να βρεθεί ο μοριακός τύπος του υδρογονάνθρακα. Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.
9. Μια λάμπα «ασετυλίνη» καίει 100 lt αιθυλενίου την ώρα, μετρημένα στις κανονικές συνθήκες

- θερμοκρασίας και πιέσεως. Να βρεθεί: α) Πόση ώρα θα παραμείνει η λάμπα αναμμένη, αν τροφοδοτηθεί με 1 kg ανθρακασβεστίου και β) ο όγκος του αέρα, που απαιτείται για την καύση του ακετυλενίου, που παράγεται. Η κατ' όγκο σύσταση του αέρα είναι 20% O₂ και 80% N₂.
10. Η χημική ανάλυση ενός φωταερίου έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα (κ.ο.): H₂: 52%, CH₄: 41%, C₂H₂: 4%, CO: 2% και CO₂: 1%. Να βρεθούν: α) Τα βάρη του νερού και του CO₂, που θα παραχθούν κατά την καύση 1 m³ φωταερίου, μετρημένου στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως και β) το βάρος του ανθρακικού ασβεστίου, που θα προκύψει κατά τη διαβίβαση του CO₂, που σχηματίζεται μέσα από διάλυμα Ca(OH)₂.
11. Μέσα σ' ένα ευδίμετρο τοποθετούνται 145 cm³ οξυγόνου και ορισμένος όγκος αερίου μίγματος, που προέρχεται από την επίδραση νερού σε μίγμα μεταλλικού νατρίου και ανθρακασβεστίου. Δημιουργείται ηλεκτρικός σπινθήρας και μετά την ψύξη στους 10°C παραμένουν στο σωλήνα 89,2 cm³ αερίου, που απορροφούνται τελείως από διάλυμα NaOH. Να προσδιορισθεί η σύσταση του μίγματος Na και CaC₂. Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις κανονικές συνθήκες.
12. Με κατεργασία με νερό μίγματος ανθρακαργίλου και ανθρακασβεστίου παράγεται αέριο, το οποίο: α) Όταν διαβιβάζεται μέσα από μάζα βρωμίου προκαλεί αύξηση του βάρους της κατά 5,2 g. β) Μετά τη διέλευση του από τη μάζα του βρωμίου καταλαμβάνει όγκο ίσο προς 19,42 l σε θερμοκρασία 15°C και πίεση 740 mmHg. Να προσδιορισθεί: α) η σύσταση του αρχικού μίγματος των καρβιδίων, β) η μάζα του Br₂, που δεσμεύτηκε, και του βρωμοπαραγώγου, που σχηματίσθηκε, γ) η ποσότητα του οξικού νατρίου, που θα έδινε τον ίδιο όγκο αερίου με εκείνο, που δεν συγκρατήθηκε από τη μάζα του βρωμίου, αν η σχετική αντίδραση παρασκευής του έχει απόδοση 80%.
13. Να υπολογισθούν οι μάζες του χλωρίου, που απαιτούνται για τη μετατροπή 1 l ακετυλενίου, μετρημένου σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως: α) σε 1,2 διχλωροαιθυλένιο και β) σε 1,1,2,2 τετραχλωροαιθύνιο.
14. Να υπολογισθεί η μάζα του αιθανίου, που παράγεται από πλήρη υδρογόνωση 500 cm³ ακετυλενίου, μετρημένων στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως. Σχηματίζεται κάποιο ενδιάμεσο προϊόν; αν ναι, ποια είναι η μάζα του;
15. Πόσος όγκος ακετυλενίου, μετρημένος στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, απαιτείται για την παρασκευή 22 g ακεταλδεύδης;
16. Κατά τη διαβίβαση 6 l φωταερίου, μετρημένων στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, μέσα από αμμυνικό διάλυμα χλωριούχου χαλκού I (CuCl) σχηματίζονται 0,65 g Ιζήματος χαλκοκαρβίδιου Cu₂C₂. Ποιά είναι η επί τοις εκατό κ.ο. περιεκτικότητα του φωταερίου σε ακετυλενίο;
17. Ποιος όγκος αέρα, μετρημένος σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, περιεκτικότητας κ.ο. 20% O₂ και 80% N₂, απαιτείται για την πλήρη καύση 1 kg: α) βουταδιενίου και β) ισοπρενίου;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

1. Με καύση 0,6 g μιάς πρωτοταγούς, κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης παράγονται 1,32 g CO₂. Να βρεθεί ο μοριακός τύπος της αλκοόλης καθώς και οι συντακτικοί τύποι των δυνατών ισομερών, που αντιστοιχούν σ' αυτό το μοριακό τύπο.
2. Με επίδραση «καπόλυτης» αιθυλικής αλκοόλης σε περίσσεια μεταλλικού νατρίου παράγονται 1,68 l αερίου υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως. Πόση μάζα αλκοόλης αντέδρασε; Πόση είναι η μάζα του νερού, που θα έδινε την ίδια ποσότητα αυτού του αερίου με αντίστοιχη αντίδραση;
3. Πόσος όγκος αέρα απαιτείται στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως για την πλήρη καύση 4,6 g αιθυλικής αλκοόλης: H (%) κ.ο. σύσταση του αέρα είναι 20% O₂ και 80% N₂.
4. Πόση μάζα οξείδιος παράγεται με οξείδωση 1 l αιθυλικής αλκοόλης, της οποίας η πυκνότητα είναι ίση προς 0,8 g/ml;
5. Πόσος όγκος αιθυλενίου, μετρημένος στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως παράγεται με πλήρη αφυδάτωση 34,5 g αιθυλικής αλκοόλης;
6. Καίγεται ορισμένη ποσότητα αιθυλικής αλκοόλης και τα αέρια της καύσεως μετά την ψύξη τους

- διαβιβάζονται μέσα από διαλύμα NaOH , του οποίου αυξάνουν το βάρος κατά 2,2 g. Να προσδιορισθούν: α) Το βάρος της αλκοόλης, του κάπηκε και β) ο όγκος υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως του οξυγόνου, που καταναλώθηκε.
7. Ποσότητα μούστου όγκου 1100 lt περιέχει 90 g γλυκόζης ανά lt. Ζητούνται: α) Το βάρος και ο όγκος υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως του CO_2 , που θα παραχθεί κατά τη ζύμωση της παραπάνω ποσότητας μούστου. β) Το βάρος και ο όγκος της αιθυλικής αλκοόλης, που θα σχηματισθεί, δεδομένου ότι η πυκνότητά της είναι ίση προς 0,8 g/ml. γ) Η περιεκτικότητα σε αιθυλική αλκοόλη (σε αλκοολικούς βαθμούς) του κρασιού, που θα παραχθεί, του οποίου ο όγκος υποτίθεται ότι είναι επίσης ίσος προς 1100 lt.
8. Μέσα από ερυθροπυρωμένο σωλήνα, που περιέχει CuO , περνάει μίγμα ατμών μεθυλικής και αιθυλικής αλκοόλης. Τα αέρια της καύσεως περνούν, μετά την έξοδό τους από το σωλήνα, από δοχείο, που περιέχει πυκνό διάλυμα H_2SO_4 , του οποίου αυξάνουν το βάρος κατά 22,5 g. Στη συνέχεια περνούν από δοχείο, που περιέχει «ασβέστιο ύδωρ», του οποίου αυξάνουν το βάρος κατά 33 g. Να υπολογισθούν: α) Η κατά βάρος σύσταση του μίγματος των αλκοολών και β) η ελάπτωση του βάρους του σωλήνα, που περιέχει το CuO .
9. Ποσότητα καθαρής γλυκερίνης, ίσης προς 13,8 g, αντιδρά με περίσσεια πυκνού HNO_3 παρουσία πυκνού H_2SO_4 και δίνουν νιτρογλυκερίνη. Να προσδιορισθούν: α) Πόσο βάρος νιτρογλυκερίνης παράγεται, αν υποτεθεί ότι η αντίδραση νιτρώσεως της γλυκερίνης έχει απόδοση 80%. β) Πόσος όγκος αερίων προκύπτει από την έκρηξη δόλης της παραπάνω ποσότητας της νιτρογλυκερίνης στη θερμοκρασία των 500°C και σε πίεση 760 mm Hg. γ) Ποιος είναι ο όγκος των αερίων μετά την ψύξη τους στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

- Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος ενός αιθέρα, που έχει σχετική πυκνότητα στρών ως προς το υδρογόνο ίση προς 79, και ενός άλλου, που περιέχει 15,7% οξυγόνο.
- Ποιος είναι ο όγκος του αιθέρα, που είναι δυνατό να παρασκευασθεί από 1 lt διαλύματος αιθυλικής αλκοόλης 70 αλκοολικών βαθμών; Δίνονται οι πυκνότητες του αιθέρα: 0,74 g/ml και της αιθυλικής αλκοόλης 0,8 g/ml.
- Πώς μπορεί να παρασκευασθεί διαιθυλαιθέρας από πρώτη ύλη γλυκόζη; Να γραφούν οι σχετικές αντιδράσεις και να υπολογισθεί η μάζα του αιθέρα, που παράγεται από 1 kg γλυκόζης. Υποτίθεται ότι όλες οι αντιδράσεις έχουν απόδοση 100%.
- Πώς μπορεί να παρασκευασθεί διαιθυλαιθέρας από πρώτες ύλες ανθρακασβέστιο και νερό; Να γραφούν οι σχετικές αντιδράσεις και να υπολογισθεί η μάζα του ανθρακασβέστιου καθαρότητας 90%, που απαιτείται για να παραχθούν 111 g αιθέρα.
- Ποσότητα στρών αιθέρα όγκου $6,8 \text{ cm}^3$ αναμιγνύονται με $32,3 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ και το μίγμα αναφλέγεται. Μετά την καύση ο όγκος του μίγματος των αερίων της καύσεως είναι ίσος προς $25,5 \text{ cm}^3$ και μετά από διέλευσή τους μέσα από διάλυμα KOH παραμένουν τελικά $11,9 \text{ cm}^3$ αερίου. Να βρεθεί ο μοριακός τύπος του αιθέρα. Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί υπό ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία ενδιάμεση των σημείων ζέσεως του αιθέρα και του νερού.
- Πόσος όγκος αιθυλικής αλκοόλης, περιεκτικότητας 95% κ.ο., πρέπει να υποστεί κατεργασία με περίσσεια πυκνού διαλύματος H_2SO_4 για να παραχθούν 2 lt αιθυλενίου, μετρημένα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, αν υποτεθεί ότι στη θερμοκρασία, που πραγματοποιείται το πείραμα, τα 60% της αλκοόλης μετατρέπονται σε αιθυλένιο και τα 40% σε αιθέρα. Ποια είναι η μάζα του αιθέρα, που θα παραχθεί;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

- Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος κορεσμένου μονοκαρβονικού οξέος, του οποίου το άλας με κάλιο περιέχει 34,82% K.
- Διαλύονται 11 g κορεσμένου μονοκαρβονικού οξέος σε 100 cm^3 νερού. Για την πλήρη εξουδετέρωση 10 cm^3 από το διάλυμα, που προκύπτει μ' αυτόν τον τρόπο, απαιτούνται $12,5 \text{ cm}^3$ κανονι-

- κού διαλύματος NaOH. Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος του οξέος.
3. Ποια είναι η περιεκτικότητα κ.ο. όξους σε θηκό' οξύ, αν η πυκνότητα είναι ίση προς 1,01 g/ml και αν με επιδραση 0,9 g όξους σε περίσσεια όξνου ανθρακικού νατρίου ελευθερώνονται $30 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ μετρημένα υπό πίεση 770 mmHg και θερμοκρασία 45°C;
 4. Για την εξουδετέρωση 10 cm^3 όξους απαιτούνται 12 cm^3 κανονικού διαλύματος NaOH. Να προσδιορισθούν: α) Το βάρος του οξικού οξέος, που περιέχεται σε 1 lt όξους. β) Το βάρος και ο δύνας της αιθυλικής αλκοόλης από την οποία προήλθε το 1 lt του παραπάνω όξους, αν η πυκνότητά της είναι ίση προς 0,8 g/l.
 5. Για την εξουδετέρωση ορισμένης ποσότητας NaOH, διαλυμένης μέσα σε 500 g νερού, προστίθενται διαδοχικά μέσα στο διάλυμα 18 g οξικού οξέος, 25,2 g νιτρικού οξέος και 29,4 g θειικού οξέος χημικά καθαρών. Να προσδιορισθούν η ποσότητα του NaOH, που εξουδετερώθηκε, και το βάρος του νερού που περιέχεται στο ουδέτερο διάλυμα, που σχηματίσθηκε μετά την εξουδετέρωση.
 6. Ποσότητα κρασιού 8 αλκοολικών βαθμών και δύκου 1 lt ζυμώνεται προς όξος. Να προσδιορισθούν: α) Η μάζα του παραγόμενου οξικού οξέος και β) ο δύκος του O_2 , στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως, που καταναλώνεται, αν υποτεθεί ότι η ασφοποίηση ήταν ποσοτική. Δίνεται η πυκνότητα της αιθυλικής αλκοόλης ίση προς 0,8 g/ml.
 7. Πόσος όγκος υδρογόνου παράγεται στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως κατά την επιδραση περίσσειας οξικού οξέος σε 11,2 g στόχρου;
 8. Δείγμα ασβεστολίθου βάρους 5 g διαλυτοποιείται σε περίσσεια οξικού οξέος, όποτε σχηματίζονται $800 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, μετρημένα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως. Ποιά είναι η περιεκτικότητα του ασβεστολίθου σε καθαρό ανθρακικό ασβέστιο;
 9. Πώς μπορεί να παρασκευασθεί οξικό οξύ από πρώτες ύλες ασβεστόλιθους, κωκ και νερό; Πόσο βάρος κωκ απαιτείται για την παρασκευή 300 g οξικού οξέος;
 10. Ένα ισομοριακό μίγμα από δύο πρωτοταγείς κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες έχει συνολική μάζα 106 g. Το μίγμα αυτό οξειδώνεται προς τα αντίστοιχα οξέα, για την πλήρη εξουδετέρωση των οποίων απαιτούνται 2 lt κανονικού διαλύματος NaOH. Να προσδιορισθούν οι μοριακοί τύποι των δύο αλκοολών, αν είναι γνωστό ότι οι αριθμοί απόμνων άνθρακα των μορίων τους διαφέρουν κατά 3.
 11. Να προσδιορισθεί ο όγκος του μονοξειδίου του άνθρακα, μετρημένος στους 160°C και υπό πίεση 8 Atm, που απαιτείται για την παραγωγή 1 lt διαλύματος μυρμηκικού οξέος συγκεντρώσεως 1 M.
 12. Να βρεθεί το βάρος του σαπουνιού περιεκτικότητας 72% σε καθαρά μετά νατρίου άλατα λιπαρών οξέων, που παρασκευάζεται από 10 kg λίπους, που αποτελείται κατά 30% από ελαΐνη και 70% από στεατίνη.
 13. Να γραφεί η εξίσωση καύσεως κεριού που αποτελείται αποκλειστικά από στεατικό οξύ. Αν καούν 62,5 g απ' αυτό το κερί να βρεθούν: α) Το βάρος του καθαρού οξυγόνου και ο όγκος του αέρα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως, που απαιτήθηκαν για την καύση, δεδομένου ότι ο αέρας αποτελείται κατά 20% κ.ο. από O_2 και κατά 80% κ.ο. από N_2 . β) Το βάρος και ο όγκος, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως, του CO_2 και το βάρος του νερού που σχηματίζονται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

1. Ποσότητα ακετυλενίου, που καταλαμβάνει όγκο ίσο προς 100 cm^3 σε θερμοκρασία 10°C και πίεση 750 mmHg, μετατρέπεται σε βενζόλιο. Το βενζόλιο, που σχηματίζεται, μετατρέπεται ποσοτικά σε νιτροβενζόλιο κι' αυτό στη συνέχεια σε ανιλίνη. Ζητούνται: α) Οι χημικές αντιδράσεις, που πραγματοποιούνται και β) τα βάρη του καθενός από τα τρία παραπάνω σώματα (βενζόλιο, νιτροβενζόλιο, ανιλίνη).
2. Να υπολογισθούν: α) Η μάζα του νιτροβενζόλιου του παράγεται ανά kg βενζολίου, όταν η αντιδραση νιτρώσεως έχει απόδοση 95%, καθώς και η ποσότητα του ατμίζοντος HNO_3 , περιεκτικότητας 90% κ.β., που απαιτείται για το σκοπό αυτό και β) η μάζα του χλωροβενζολίου, που σχηματίζεται κατά τη χλωρίωση του βενζολίου, αν καταναλώθηκαν 1,2 lt Cl_2 , μετρημένα στις κανονικές

συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.

3. Ποσότητα βενζολίου υδρογονώνεται παρουσία Ni ως καταλύτη και σε θερμοκρασία 300°C και μετατρέπεται σε κάποιον αλεικυκλικό υδρογονάνθρακα βάρους $0,42 \text{ g}$, ο οποίος στη συνέχεια καίγεται. Τα αέρια της καύσεως διαβιβάζονται αρχικά μέσα από σωλήνα, που περιέχει πυκνό H_2SO_4 , του οποίου αυξάνουν το βάρος κατά $0,54 \text{ g}$ και στη συνέχεια από διάλυμα KOH , του οποίου επίσης αυξάνουν το βάρος κατά $1,32 \text{ g}$. Να προσδιορισθούν: α) Ο μοριακός τύπος και η εκατοστιαία σύσταση του παραγόμενου υδρογονάνθρακα και β) η αρχική ποσότητα του βενζολίου.
 4. Μίγμα βενζολίου και διαιθυλαιθέρα βάρους $0,425 \text{ g}$ διαβιβάζεται μέσα από σωλήνα, που περιέχει ερυθροπυρωμένο CuO . Τα παραγόμενα αέρια της καύσεως, μετά την ψύξη τους, διαβιβάζονται μέσα από διάλυμα KOH του οποίου αυξάνουν το βάρος κατά $1,132 \text{ g}$. Να προσδιορισθεί η σύσταση του αρχικού μίγματος.
 5. Ένα υγρό καύσιμο πυκνότητας $0,8 \text{ g/ml}$ αποτελείται από αιθυλική αλκοόλη και βενζόλιο, των οποίων οι πυκνότητες είναι αντίστοιχα $0,78 \text{ g/ml}$ και $0,88 \text{ g/ml}$. Υποτίθεται ότι κατά την ανάμιξη της αλκοόλης και του βενζολίου δεν πραγματοποιείται μεταβολή του όγκου. Ζητούνται: α) Ο δγκος του αέρα, που έχει σύσταση $20\% \text{ k.o. } \text{O}_2$ και $80\% \text{ k.o. } \text{N}_2$, ο οποίος απαιτείται για την πλήρη καύση των ατμών που προέρχονται από την εξαέρωση 1 l από το παραπάνω καύσιμο στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως και β) η εκατοστιαία κατ' όγκο σύσταση του αερίου μίγματος των προϊόντων της καύσεως μετά την ψύξη τους.
-

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

Κατάταξη των στοιχείων — Περιοδικό σύστημα

1.1 Αρχικές κατατάξεις των στοιχείων	1
1.2 Περιοδικό σύστημα των στοιχείων	1
1.3 Περιοδικότητα των ιδιοτήτων των στοιχείων	5
1.4 Ερωτήσεις	7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

Σύγχρονη ατομική θεωρία (δομή του ατόμου)

2.1 Γενικά	8
2.2 Τα διάφορα ατομικά πρότυπα	9
2.3 Κατασκευή των πυρήνων των ατόμων — Ισότοπα και ισοβαρή στοιχεία	13
2.4 Ερωτήσεις	14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

Θεωρία της ηλεκτρολυτικής διαστάσεως — Ηλεκτρόλυση Νόμοι της ηλεκτρολύσεως

3.1 Γενικά για τους μεταλλικούς αγωγούς και τους ηλεκτρολύτες	15
3.2 Θεωρία της ηλεκτρολυτικής διαστάσεως του <i>Αργηνίου</i>	16
3.3 Ηλεκτρόλυση. Νόμοι της ηλεκτρολύσεως	17
3.4 Μηχανισμός της ηλεκτρολύσεως	18
3.5 Ερωτήσεις	19

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Οξέα — Βάσεις — Άλατα

4.1 Οξέα και βάσεις	20
4.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής οξέων και βάσεων	21
4.3 Άλατα	22
4.4 Κανονικά, οξινά και βασικά άλατα	22

4.5 Διπλά άλατα	23
4.6 Σύμπλοκα ιόντα. Σύμπλοκα άλατα	23
4.7 Γενίκευση των αντιλήψεων για τα οξέα και τις βάσεις	24
4.8 Γραμμοίσοδοναμο οξέων, βάσεων και αλάτων	25
4.9 Κανονικά διαλύματα	27
4.10 Ισχύς των οξέων και βάσεων. Βαθμός ιοντισμού (ή διαστάσεως)	27
4.11 Ερωτήσεις	28

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

Γενικά για τα μέταλλα και κράματα

5.1 Γενικές ιδιότητες των μετάλλων	30
5.2 Γενικές μέθοδοι εξαγωγής των μετάλλων	31
5.3 Γενικά για τα κράματα	33
5.4 Ερωτήσεις	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

Μέταλλα των αλκαλίων (Νάτριο – Κάλιο)

6.1 Γενικά για τα μέταλλα των αλκαλίων	35
6.2 Νάτριο (Na)	35
6.3 Υδροξείδιο του νατρίου (NaOH – καυστικό νάτριο)	38
6.4 Ανθρακικό νάτριο (Na ₂ CO ₃ – σόδα)	40
6.5 Όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO ₃)	41
6.6 Χλωριούχο νάτριο (NaCl)	41
6.7 Νιτρικό νάτριο (NaNO ₃)	43
6.8 Το κάλιο (K) και οι ενώσεις του	43
6.9 Ερωτήσεις	44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

Μέταλλα των αλκαλικών γαιών (Μαγνήσιο – Ασβέστιο)

7.1 Γενικά για τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών	45
7.2 Μαγνήσιο	45
7.3 Οξείδιο του μαγνησίου (MgO – μαγνησία)	48
7.4 Ανθρακικό μαγνήσιο (MgCO ₃)	48
7.5 Χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl ₂)	49
7.6 Θειικό μαγνήσιο (MgSO ₄)	49
7.7 Ασβέστιο	49
7.8 Οξείδιο του ασβεστίου (CaO – ασβεστος)	51
7.9 Υδροξείδιο του ασβεστίου ([Ca(OH) ₂] – σημαντική ασβεστος)	52
7.10 Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO ₃)	52
7.11 Θειικό ασβέστιο (CaSO ₄)	53
7.12 Χλωριούχο ασβέστιο (CaCl ₂)	54
7.13 Ανθρακασβέστιο (CaC ₂)	54
7.14 Κονιάματα	55
7.15 Ερωτήσεις	56

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

Αργίλιο (αλουμίνιο) – Κασσίτερος – Μόλυβδος

8.1 Αργίλιο	58
8.2 Οξείδιο του αργιλίου (Al ₂ O ₃ – αλουμίνια)	61



8.3 Θεικό αργίλιο $[Al_2(SO_4)_3]$	62
8.4 Στυπτηρίες	62
8.5 Πυριτικά άλατα του αργιλίου – Κεραμευτική	62
8.6 Κασσίτερος (Sn)	63
8.7 Μόλυβδος (Pb)	65
8.8 Οξείδιο του μολύβδου	67
8.9 Ανθρακικός δισθενής μόλυβδος $Pb(CO_3)_2$	68
8.10 Συστωρευτές μολύβδου	68
8.11 Ερωτήσεις	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

Χαλκός – Άργυρος – Χρυσός

9.1 Χαλκός (Cu)	71
9.2 Θεικός χαλκός ($CuSO_4$)	74
9.3 Άργυρος (Ag)	75
9.4 Νιτρικός άργυρος ($AgNO_3$)	78
9.5 Αλογονούχες ενώσεις του αργύρου	79
9.6 Φωτογραφική	79
9.7 Χρυσός (Au)	80
9.8 Ερωτήσεις	83

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

Ψευδάργυρος – Υδράργυρος – Χρώμιο – Μαγγάνιο

10.1 Ψευδάργυρος (Zn)	84
10.2 Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)	87
10.3 Υδράργυρος (Hg)	87
10.4 Χλωριούχες ενώσεις του υδραργύρου	88
10.5 Χρώμιο (Cr)	89
10.6 Ενώσεις χρωμίου	90
10.7 Μαγγάνιο (Mn)	91
10.8 Ενώσεις του μαγγανίου	92
10.9 Ερωτήσεις	93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

Σίδηρος – Κοβάλτιο – Νικέλιο – Λευκόχρυσος

11.1 Σίδηρος (Fe)	94
11.2 Κοβάλτιο (Co)	101
11.3 Νικέλιο (Ni)	102
11.4 Λευκόχρυσος (Pt)	103
11.5 Ερωτήσεις	105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

Ράδιο – Ουράνιο

12.1 Ραδιενεργά στοιχεία	106
12.2 Ράδιο (Ra)	106
12.3 Ουράνιο (U)	107
12.4 Ερωτήσεις	107

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

Υπερουράνια στοιχεία – Ακτινίδες	108
Ασκήσεις	110

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

	Σελ.
1.1 Οργανική Χημεία – Οργανικές Ενώσεις	115
1.2 Προέλευση και διάδωση των οργανικών ενώσεων	116

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

Σύσταση των οργανικών ενώσεων

	117
2.1 Γενικά	117
2.2 Ερωτήσεις	118

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

Κατάταξη των οργανικών ενώσεων

	119
3.1 Γενικά	119

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Ονοματολογία των οργανικών ενώσεων

	121
4.1 Γενικά	121
4.2 Ομόλογες σαιρές των οργανικών ενώσεων. Υποκαταστάτες και χαρακτηριστικές ομάδες ..	121
4.3 Ισομέρεις των οργανικών ενώσεων	124
4.4 Πολυμέρεια	125
4.5 Ερωτήσεις	125

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες

	126
5.1 Γενικά για τους υδρογονάνθρακες	126
5.2 Ονοματολογία κορεσμένων υδρογονανθράκων - Ισομέρειες	126
5.3 Προέλευση	128
5.4 Γενικές ιδιότητες	128
5.5 Χρήσεις	129
5.6 Μεθάνιο CH_4	129
5.7 Αιθάνιο C_2H_6	130
5.8 Φωταέριο	131

5.9 Πετρέλαιο	131
5.10 Βενζίνη	133
5.11 Πετροχημικά	134
5.12 Ερωτήσεις	134

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες

6.1 Γενικά	135
6.2 Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό	135
6.2.1 Ονοματολογία - Ισομέρειες	135
6.2.2 Προέλευση	136
6.2.3 Γενικές μέθοδοι παρασκευής	136
6.2.4 Γενικές ιδιότητες	136
6.2.5 Χρήσεις	137
6.2.6 Αιθυλένιο C_2H_4 ($CH_2 = CH_2$)	138
6.3 Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με ένα τριπλό δεσμό	138
6.3.1 Ονοματολογία – Ισομέρειες	138
6.3.2 Ακετυλένιο C_2H_2 ($CH = CH$) ή αιθινό ή ασετυλίνη	139
6.4 Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με δύο διπλούς δεσμούς	140
6.4.1 Αλκαδένια	140
6.4.2 Καουτσούκ	142
6.4.3 Γουταπέρκα	142
6.5 Ερωτήσεις	143

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

Αλκοόλες

7.1 Γενικά	144
7.2 Προέλευση	145
7.3 Γενικές μέθοδοι παρασκευής	145
7.4 Γενικές ιδιότητες	146
7.5 Χρήσεις	146
7.6 Μεθυλική αλκοόλη ή μεθανόλη ή ξυλόπνευμα (CH_3OH)	146
7.7 Αιθυλική αλκοόλη ή αιθανόλη ή οινόπνευμα (CH_3CH_2OH)	147
7.8 Συμώσεις – Αλκοολική ζύμωση	148
7.9 Αλκοολούχα ποτά	149
7.10 Πολυσθενείς αλκοόλες	149
7.11 Ερωτήσεις	151

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

Αιθέρες

8.1 Γενικά	152
8.2 Ερωτήσεις	152

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

Καρβονυλικές ενώσεις (Αλδεύδες και κετόνες)

9.1 Γενικά	153
9.2 Ερωτήσεις	154

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

Οργανικά οξέα (Καρβονικά οξέα)

10.1 Γενικά	155
10.2 Κορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα ή λιπαρά οξέα	155
10.3 Μυρμηκικό ή Μεθανικό οξύ: HCOOH	156
10.4 Οξικό ή Αιθανικό οξύ: CH ₃ COOH	157
10.5 Παλμιτικό, Στεατικό και Ελαιϊκό Οξύ	158
10.6 Λίπη και έλαια	159
10.7 Σαπούνια	160
10.8 Συνθετικά απορρυπαντικά	162
10.9 Ερωτήσεις	162

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

Αμινοξέα και πρωτεΐνες

11.1 Αμινοξέα	164
11.2 Πρωτεΐνες ή λευκώματα	165
11.3 Ερωτήσεις	165

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

Υδατάνθρακες (Σάκχαρα)

12.1 Γενικά	167
12.2 Μονοσακχαρίτες ή απλά σάκχαρα	168
12.3 Γλυκόζη ή σταφυλοσάκχαρο	169
12.4 Φρουκτόζη ή οπωροσάκχαρο	170
12.5 Καλαμοσάκχαρο (ζάχαρη)	171
12.6 Άμυλο	172
12.7 Γλυκογόνο	173
12.8 Κυτταρίνη	174
12.9 Παράγωγα και προϊόντα της κυτταρίνης	175
12.10 Χαρτί	177
12.11 Ερωτήσεις	177

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Αρωματικές ενώσεις

13.1 Γενικά	178
13.2 Η Λιθανθρακόπισσα	179
13.3 Το Βενζόλιο και τα παράγωγά του	180
13.4 Ερωτήσεις	184

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Δευτικές ύλες – Βιρσοδεψία

14.1 Δευτικές ύλες	185
14.2 Η Βιρσοδεψία	185
14.3 Ερωτήσεις	186

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

Υδραρωματικές ενώσεις

15.1 Γενικά	187
15.2 Τερπενικές ενώσεις	187
15.3 Αιθέρια έλαια	188
15.4 Οι ρητίνες	189
15.5 Τα βερνίκια	190
15.6 Ερωτήσεις	190

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ

Αλκαλοειδή

16.1 Γενικά	191
16.2 Τα ναρκωτικά και η φυσιολογική τους δράση	193
16.3 Ερωτήσεις	194

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

Βιταμίνες – Ορμόνες – Ένζυμα

17.1 Γενικά	195
17.2 Βιταμίνες	195
17.3 Ορμόνες	196
17.4 Φυτοορμόνες ή αυξίνες	198
17.5 Ένζυμα	198
17.6 Ερωτήσεις	199

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΟΓΔΟΟ

Χημειοθεραπεία

18.1 Χημειοθεραπεία	200
18.2 Αντιβιοτικά	201
18.3 Ερωτήσεις	202

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΝΑΤΟ

Εντομοκτόνα

19.1 Εντομοκτόνα	203
19.2 Ερωτήσεις	204

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ

Συνθετικές υφαντικές ύλες

20.1 Φυσικές υφαντικές ύλες	205
20.2 Τεχνητές και συνθετικές υφαντικές ύλες	205
20.3 Ερωτήσεις	206

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΙΚΟΣΤΟ ΠΡΩΤΟ

Πλαστικά – Τεχνητές ύλες – Ρητίνες

21. Ερωτήσεις	208
Ασκήσεις	209

COPYRIGHT ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

