

ΠΕΡΙ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΕΩΣ

Υπό ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Δ. ΖΕΓΓΕΛΗ

Μέλους τῆς Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν,

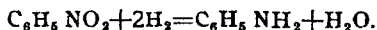
Καθηγητοῦ τῆς Ἀνορυ. Χημείας ἐν τῷ Πανεπιστημίῳ Ἀθηνῶν.

Ὁμιλία ἀναγραφομένη ἐν τῷ προγράμματι τῆς συνεδρίας τῆς 11ης Ἀπριλίου 1938.*

Τὸν ὄρον ὑδρογόνωσης, τὰ παλαιότερα ἔτη, δὲν τὸν μετεχειρίζομεθα πολὺ συχνά. Συχνότερα ὠμιλοῦσαμεν περὶ ἀναγωγῆς.

Δὲν εἶναι τὸ ἴδιον πρᾶγμα. Ἀναγωγή σημαίνει ἀποξείδωσιν, ἀφαίρεσιν ὀξυγόνου, ἢ καὶ ὕδροξυλίου, ἢ ὁποῖα δὲν γίνεται μόνον δι' ὑδρογόνου ἀλλὰ καὶ διὰ παντοίων ἀναγωγικῶν μέσων. Ἀ.χ. ἀνάγομεν τὰ ὀξειδια τῶν βαρέων μετάλλων εἰς τὴν μεταλλουργίαν δι' ἄνθρακος ἢ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος. Ἰδίως αἱ ἀναγωγαὶ ἔχουν μεγαλύτεραν σημασίαν εἰς τὴν ἀνόργανον χημείαν. Ὑδρογόνωσης ὁμῶς δὲν σημαίνει ἀναγωγήν ἀλλὰ προσθήκην ἀτόμων ὑδρογόνου εἰς μίαν ἔνωσιν.

Ἐπάρχουν οὐχ ἤττον περιστάσεις καθ' ἃς καὶ τὰ δύο φαινόμενα εἰς τὰς ἀντιδράσεις δι' ὑδρογόνου χωροῦν παραλλήλως. Π.χ. δι' ὑδρογόνου ἐν τῷ γεννᾶσθαι ἀνάγομεν τὸ νιτροβενζόλιον καὶ μετὰ τὸ ἥμισυ μὲν τῆς ποσότητος αὐτοῦ σχηματίζομεν ὕδωρ, ἐνῶ συγχρόνως τὸ ἕτερον ἥμισυ προστίθεται καὶ σχηματίζει ἀνιλίνην



Ὁ ὄρος ὑδρογόνωσης ἀπὸ τινῶν ἐτῶν κυριαρχεῖ εἰς τὴν ὀργανικὴν σύνθεσιν. Καὶ εὐλόγως. Πᾶσα ὀργανικὴ ἔνωσις δύο στοιχεῖα ἔχει πάντοτε ὡς ἀπαραίτητα συστατικά. Τὸν ἄνθρακα καὶ τὸ ὑδρογόνον. Αἱ γνωσταὶ ὀργανικαὶ ἔνωσεις σήμερον ὑπερβαίνουν τὰς τριακοσίας χιλιάδας. Μέγα πληθῆος αὐτῶν ἐπιδέχεται προσθήκην καὶ ἄλλων ὑδρογόνου. Νέας μυριάδας ἐπομένως ὀργανικῶν σωμάτων δυνάμεθα νὰ προσθέσωμεν διὰ τῆς ὑδρογονώσεως εἰς τὸν ὑπάρχοντα μέγαν ὄγκον αὐτῶν. Ἀλλὰ πῶς θὰ τὸ ἐπιτύχωμεν; Τὸ ὑδρογόνον εἰς ὄχι πολὺ ὑψηλὰς θερμοκρασίας εἶναι στοιχεῖον ἀδρανές. Πρέπει νὰ τὸ πλουτίσωμεν μετὰ περισσοτέραν ἐνέργειαν, νὰ τοῦ δώσωμεν νέαν ζωτικότητα, ἢ ὅπως λέγομεν εἰς τὴν χημείαν νὰ τὸ ἐνεργοποιήσωμεν.

Ὑδρογόνον, πολὺ περισσότερον τοῦ μοριακοῦ ὑδρογόνου, ἐνεργόν, δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν ὅταν τὸ ἐφαρμόσωμεν ἐν τῷ γεννᾶσθαι. Αὐτὸς ἦτο ὁ μόνος τρόπος τὸν ὁποῖον μέχρι περιπτου τοῦ τέλους τοῦ παρελθόντος αἰῶνος ἐφήρμοζεν ἡ χημεία.

Ἐκτοτε ὁμῶς ἐγνωρίσαμεν καὶ ἄλλους τρόπους πλεον ἀπλοῦς καὶ ἰδίως πλεον πρακτικοῦς ἐνεργοποιήσεως καὶ κυρίως δύο.

Τὴν χρησιμοποίησιν μετάλλων τινῶν ἐν λεπτοτάτῳ

διαμερισμῷ καταλλήλως λαμβανομένων, ὡς καταλυτῶν, καὶ τὴν χρησιμοποίησιν, ὡς καταλυτῶν πάλιν, ἄλλων μετάλλων, κυρίως τῶν εὐγενῶν μετάλλων, ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν.

Οἱ καταλύται, ὅπως γνωρίζομεν, προστιθέμενοι εἰς πολὺ μικρὰ ποσὰ εἰς μίαν ἀντίδρασιν, τὴν ἐπιταχύνουν ζωηρῶς ἢ καὶ τὴν προκαλοῦν κάποτε, χωρὶς αὐτοὶ νὰ πάθουν ἐν τέλει καταφανῆ τινα ἀλλοιώσιν.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον μετὰ μικρὰ ποσὰ οὐσιῶν τινῶν, τὰ ὁποῖα μάλιστα δυνάμεθα νὰ ἐπανακτήσωμεν, εἶναι δυνατὸν νὰ λάβωμεν μεγάλα ποσὰ, ὡς προϊόντα τῶν καταλυομένων ἀντιδράσεων, χωρὶς νὰ ἔχωμεν ἀνάγκην ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν, εἰς τὰς ὁποίας αἱ πλείσται ὀργανικαὶ ἔνωσεις ἀποσυντίθενται. Ἐνεργοποιούμενον οὕτω τὸ ὑδρογόνον δύναται εὐκόλως νὰ προσκολληθῆ εἰς ἔνωσεις ὀργανικὰς ὅπου ὑπάρχουν ἀκόμη διαθέσιμοι μονάδες συγγενείας. Τούτέστιν εἰς κυρίως ἀκέρειστους ἔνώσεις μετὰ διπλοῦ ἢ τριπλοῦ δεσμοῦ, ὅστις οὕτω λυόμενος μεταπίπτει εἰς διπλοῦ ἢ ἀπλοῦν καὶ καθιστᾷ ἐλευθέρας νέας μονάδας συγγενείας.

Ἐντεῦθεν ἡ διὰ καταλυτῶν ὑδρογόνωσης ἐφηρμόθη κατὰ τὰς τελευταίας ἰδίως δεκαετηρίδας καὶ ἐφαρμόζεται καθ' ἡμέραν μετὰ μεγάλην ἔντασιν, νέον δὲ πλήθος ὀργανικῶν οὐσιῶν προσκομίζεται, εἴτε γνωστῶν, αἴτινες ὁμῶς παράγονται εὐκολώτερον διὰ τῆς καταλυτικῆς μεθόδου, εἴτε καὶ νέων, πολλῶν ἐξ αὐτῶν σημαντικῆς χρησιμότητος.

Τὸ νικέλιον.

Ἡ χρησιμοποίησις τῶν καταλυτῶν πρὸς ὑδρογονώσεις ἤρχισε κυρίως φθίνοντος τοῦ παρελθόντος αἰῶνος διὰ τῶν ἐρευνῶν τῶν Sabatier et Senderens ἐπὶ τοῦ νικελίου. Οἱ τοὶ παρεσκεύασαν τὸ νικέλιον δι' ἀναγωγῆς ὑπὸ ὄρισμένης συνθήκας εἰς λεπτόν διαμερισμὸν καὶ τὸ ἐχρησιμοποίησαν κυρίως δι' ὑδρογονώσεις ἀερίων καὶ ἐξαερωσίμων ὀργανικῶν ἐνώσεων. Δευτερευόντως ἐχρησιμοποίησαν ἐπίσης καὶ ἄλλα τινὰ μέταλλα ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ ὡς τὸν λευκόχρυσον, τὸ κοβάλτιον, τὸν χαλκόν, τὸν ὀδηρον, ὀλιγώτερον ὁμῶς κατάλληλα ἀποδειχθέντα.

Ἡ μέθοδος αὐτῶν συνίσταται εἰς τὴν διοχέτησιν τοῦ πρὸς ὑδρογόνωσιν ἀερίου μετὰ τοῦ ὑδρογόνου διὰ στήλης περιεχούσης τὸν καταλύτην, θερμαινόμενης εἰς κατάλληλον θερμοκρασίαν ἢ ὁποῖα συνθήκας ποικίλλει μετὰξὺ 150 - 200°.

Αἱ σπουδαιότεραι ὑδρογονώσεις καὶ μάλιστα αἱ

* Ἡ ὁμιλία αὕτη κατετέθη ἐν χειρογράφῳ χωρὶς νὰ καταστή δυνατὴ, λόγῳ ἀφαιρέσεως ἀσθενείας τοῦ ὁμιλητοῦ, ἢ ἀνάπτυξίς τῆς κατὰ τὴν ἐν τῷ προγράμματι τοῦ Συνεδρίου ὀριζομένην ἡμέραν.

τυχοῦσαι βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς, ὡς θὰ ἴδωμεν εὐρυτάτης, ἐπετεύχθησαν διὰ τῆς μεθόδου ταύτης, κυρίως διότι δι' αὐτῆς δυνάμεθα νὰ ἐργασθῶμεν καὶ εἰς θερμοκρασίας ὑπερβαίνουσας κατὰ πολὺ τοὺς 100°.

Τῷ 1904 ὁ Ipatieff ἐφαρμόζει πρὸς ἐπίτευξιν ὑδρογονώσεων ὑψηλὰς πίεσεις ἄνω τῶν 100 ἀτμοσφαιρῶν εἰς συσκευὰς ἐκ χάλυβος ἠλεκτρικῶς θερμαινόμενας· ὡς ἐπόμενον αἱ ὑδρογονώσεις κατὰ κανόνα γίνονται ταχύτερον ὑπὸ πίεσιν.

Εὐγενῆ μέταλλα κολλοειδῆ ὡς καταλύται.

Τὸ ἐπόμενον ἔτος οἱ Paal καὶ Amberger μετεχειρίσθησαν πρὸς ὑδρογονώσεις σωμάτων ἐν ὑγρῷ καταστάσει ἢ ἐν διαλύσει μέταλλα ἐκ τῆς ομάδος τῶν εὐγενῶν καὶ δὴ λευκόχρυσον, παλλάδιον, ἰρίδιον καὶ ὄσμιον ἐν κολλοειδεῖ καταστάσει.

Τὴν κολλοειδῆ μορφήν ἐπετύχχανον χρησιμοποιοῦντες ὡς προστατευτικὸν κολλοειδὲς ὀξέα, ἐξαγόμενα ἐκ τοῦ λευκάματος τῶν ὠδῶν, ἥτοι τοῦ πρωταλβινοῦ καὶ λυσαλβινοῦ, καὶ ἀνάγοντες δι' ὑδραζίνης.

Ἐπίσης βραδύτερον μεταχειριζόμενος ὡς προστατευτικὸν κολλοειδὲς ἀραβικὸν κόμμι ἢ ζελατίναν ἐπιτυγχάνει ὅμοια κολλοειδῆ, σταθερότερα εἰς τὰ ὀξέα.

Διὰ τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων καθίσταται δυνατὴ ἡ ὑδρογόνωσις ὀργανικῶν σωμάτων εὐδιασπαστων, τὰ ὅποια δὲν δύνανται νὰ ληφθῶσιν εἰς ἀέριον μορφήν.

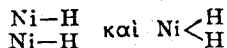
Τῷ 1906 ὁ Fokin ἐπιτυγχάνει τὴν ὑδρογόνωσιν λιπῶν ἰχθυελαίων διὰ νικελίου, λευκοχρῶσου ἢ παλλάδιου ἐν λεπτῷ διαμερισμῷ.

Ἐπίσης κατὰ τὴν αὐτὴν περίπου ἐποχὴν οἱ Willstädter καὶ Meyer χρησιμοποιοῦν ἐπιτυχῶς ὡς καταλύτας δι' ὑδρογονώσεις τὸν μέλανα λευκόχρυσον.

Ἵδρογονώσεις διὰ νικελίου.

Δὲν θὰ εἰσέλθωμεν εἰς λεπτομερεῖας πρὸς ἐξήγησιν τοῦ μηχανισμοῦ τῆς καταλύσεως. Ὅτι πολλαὶ καὶ διαφορώτατοι θεωρίαι πρὸς τοῦτο ἐπρωτάθησαν εἶνε δηλωτικῶν τοῦ γεγονότος ὅτι οὐδεμία εἶναι ἐπαρκὴς πρὸς γενίκευσιν τῶν φαινομένων τῆς καταλύσεως καὶ ἐνιαίαν αὐτῶν ἐξήγησιν, εἶναι δὲ πιθανώτερον ὅτι δι' ἑλας τὰς περιστάσεις δὲν εἶναι δυνατόν νὰ δοθῇ ἡ αὐτὴ ἐξήγησις.

Ἐπίσης δέχεται ὅτι ἡ καταλυτικὴ ἐνέργεια τοῦ ὑπ' αὐτοῦ χρησιμοποιηθέντος νικελίου ὀφείλεται εἰς τὸν ἐνδιάμεσον σχηματισμὸν ἀσταθῶν ἐνώσεων νικελίου καὶ ὑδρογόνου, συγκεκριμένως ἀποσυντιθεμένων καὶ ἀποδιδόντων τὸ ὑδρογόνον ἐνεργοποιημένον δηλ. τῶν δύο ἀκολουθῶν ἐνώσεων:



Τὰ δύο ταῦτα σώματα κατῶρθωσαν ὄντως ν' ἀπομονώσῃ πολὺ βραδύτερον, τῷ 1923, οἱ Γερμανοὶ Schlenk καὶ Weichelfelder.

Εἰς ἄλλας περιπτώσεις καὶ μάλιστα εἰς τοὺς κολλοειδεῖς καταλύτας ἀποδίδεται ἡ καταλυτικὴ ἰκανότης αὐτῶν πρὸς μεγάλην προσροφητικὴν δύναμιν, καὶ συνεπῶς ἀνάπτυξιν ἐνεργείας, τὴν ὁποῖαν ἀποκτῶσιν ὡς ἐκ τῆς ἀναπτυσσομένης, μεγίστης ἐπιφα-

νείας αὐτῶν καὶ ἐπομένως τῆς δρώσης μάξης.

Ὁὕτως ἐν γραμμάριον νικελίου συμπαγοῦς, διαμερισμένον ἐξόχως λεπτῶς, ἀναπτύσσει ἐπιφάνειαν κατὰ δέκα χιλιάδας φορές μεγαλύτεραν. Ἀκόμη μεγαλύτεραν ἐπιφάνειαν ἐμφανίζουν τὰ μέταλλα εἰς κολλοειδῆ κατάστασιν, ἐν δὲ Μοί Νι ἀναπτύσσει κατὰ τὴν προσρόφησιν ὑδρογόνου ἐνέργειαν 15 - 25 χιλιάδων θερμίδων.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν καταλυτικὴν δρασίν τοῦ νικελίου πρὸς ὑδρογονώσεις δὲν πιστεύομεν νὰ κάμωμεν λάθος ἂν εἴπωμεν ὅτι ἐπέτυχεν ἡ ὑδρογόνωσις ὅλων τῶν ομάδων τὰς ὁποίας ἐπεχείρησαν ὁ Sabatier καὶ οἱ συνεργάται του νὰ ὑδρογονώσουν, ἄλλων εὐκολώτερον καὶ ἄλλων δυσκολώτερον. Γενικῶς εὐκολώτερον εἰς τὰς λιπαρὰς καὶ δυσκολώτερον εἰς τὰς ἀρωματικὰς ἐνώσεις.

Ἀπὸ μακρῶν ἤδη δεκαετηρίδων εἶχον ἐπιτευχθῆ ἐν μικρῷ καὶ πρὸς σκοπὸν ἀποκλειστικῶς θεωρητικῶν ὑδρογονώσεις τῶν ἀπλουστέρων ἐνδεῶν εἰς ὑδρογόνον ὑδρογονανθράκων, τοῦ αἰθυλενίου καὶ τοῦ ἀκετυλενίου (ἀσετυλίνης).

Ἡδὴ ὁ Faraday τῷ 1844 ἐπέτυχε τὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ αἰθυλενίου πρὸς αἰθάνιον διὰ τῆς χρησιμοποίησεως μέλανος λευκοχρῶσου ὡς καταλύτου. Ὁ Berthelot εὗρεν ὅτι τοῦτο ἐπιτυγχάνεται καὶ ἄνευ καταλύτου εἰς θερμοκρασίαν πολὺ ὑψηλὴν καὶ εἰς πολὺ μικρὰν πάντοτε ποσότητα.

Ἐπίσης εἶχε παρατηρηθῆ (Wilde 1874) καὶ ἡ ὑδρογόνωσις τῆς ἀσετυλίνης μὲ μέλανα λευκόχρυσον, τὴν ὁποῖαν ἐπέτυχεν ὁ Billitzer (1902), ἀμέσως, δι' ἠλεκτρολυτικῶν ὑδρογόνου, πρὸς αἰθυλένιον καὶ αἰθάνιον.

Διὰ νικελίου αἱ ὑδρογονώσεις αὐτὰ γίνονται λίαν εὐχερῶς. Ὁὕτω τὸ αἰθυλένιον εἰς θερμοκρασίαν μόνον 30° ὑδρογονοῦται πρὸς αἰθάνιον



Αἱ ἀλκοόλαι διπλοῦ δεσμοῦ ὑδρογονοῦνται πρὸς ἀλκοόλας ἀπλοῦ δεσμοῦ, ὡς ἡ ἀλλυλικὴ πρὸς προπυλικὴν κ.λ. Ὁμοίως καὶ αἱ ἀλδεῦδαι, ὧν ἡ ὑδρογόνωσις τελεῖται εἰς δύο στάδια.

Κατὰ τὸ πρῶτον στάδιον λύεται ὁ διπλοῦς δεσμός καὶ μεταπίπτει εἰς ἀπλοῦν καὶ κατὰ τὸ δεύτερον ἡ ἀλδεῦδη ὑδρογονοῦται πρὸς ἀλκοόλην.

ἀκρολεῖνη, προπυλ-αλδεῦδη, προπυλ-αλκοόλη
 $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH}.$

Ὁμοίως καὶ ἐκ τῶν ὀξέων διπλοῦ δεσμοῦ, λαμβάνονται ὀξέα ἀπλοῦ δεσμοῦ.

Ἀκόμη ζωηρότερα γίνεται ἡ ὑδρογόνωσις εἰς τὸν τριπλοῦν δεσμὸν καὶ δὴ τὸ ἀκετυλένιον ἢ ἀσετυλίνην. Εὐκόλως ἐπιτυγχάνεται ἐπίσης ἡ ὑδρογόνωσις τῆς ρίζης κυανίου —C : N— ἐνθα ὑπάρχει ἐπίσης τριπλοῦς δεσμός εἰς τὰ νιτρίλια ἐξ ὧν οὕτω λαμβάνονται πρωτοταγεῖς ἀμίαινα



Ἐπίσης καὶ εἰς τὴν ρίζαν καρβονύλιον ἐνθα τὸ ὀξυγόνον εὐρίσκεται ἠνωμένον μετὰ τοῦ ἀνθράκος διὰ διπλοῦ δεσμοῦ, ἐπιτυγχάνεται ἡ σύγχρονος ἀνάγωγη μὲν διὰ τοῦ σχηματισμοῦ ὑδροξυλλοῦ, ὑδρογόνωσις δὲ κατόπιν λύσεως τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ.

Ὁὕτως ἡ φορμαλδεῦδη μεταβάλλεται εἰς μεθανό-

λην, ή αιθυλάλη εις αιθυλικήν αλκοόλην, από τὰς άρωματικάς δέ άλδευδάς λαμβάνονται συνήθως ύδρογονάνθρακες. Από τήν βενζυλικήν άλδευδήν λαμβάνεται βενζόλιον και τουλούλιον

$C_6H_5 \cdot CO \cdot H + 2H_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 + H_2O$ και συγχρόνως
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot H = C_6H_5 + CO$.

*Αναλόγως λαμβάνονται και από τὰς κετόνας δευτερογενή πνεύματα.

Ευκόλως διά του νικελίου έπιτυγχάνεται και ή ύδρογόνωση του βενζολικού πυρήνος, ή άλλως τόσον δυσκόλως έπιτυγχανομένη.

Ούτως εις θερμοκρασίαν κατωτέραν ήδη τών 70° λαμβάνεται έκ του βενζολίου τó έξαυδροβενζόλιον



*Ανάλογα συμβαίνουν και εις τὰ παράγωγα του βενζολίου. Η φαινόλη ύδρογονούται εις 180° πρός έξαυδροφαινόλην, ή θυμόλη εις έξαυδροθυμόλην και ή άνιλίνη εις 190° ύδρογονουμένη παράγει έν μικρῶ άμμωνίαν, κυκλοεξάνιον και ύδρογονούχους ένώσεις αúτης, ώς κυκλοεξυλαμίνην $C_6H_{11} \cdot NH_2$, (C_6H_{11})₂NH κ.λ. Ώσαύτως ύδρογονούνται αι τερπέναι, ή ναφθαλίνη, τó αυθρακένιον και πλείσται άλλα άρωματικά ένώσεις.

Υδρογόνώσεις

διά κολλοειδών μετάλλων.

Κολλοειδή μέταλλα δυνάμενα νά χρησιμεύσουν έπιτυχῶς δι' ύδρογόνώσεις είναι τὰ κατά τήν μέθοδον του Paal και είτα του Skita, ώς έρρέθη, παρασκευασθέντα ευγενή μέταλλα, ό λευκόχρυσος και τó παλλάδιον κατά πρώτον λόγον και είτα τó δσμιον και ίρίδιον. Επίσης τó βραδύτερον έν τῷ ήμετέρῳ εργαστηρίῳ τó πρώτον παρασκευασθέν έν κολλοειδεί μορφῇ μέταλλον τῆς αúτης ομάδος ρόδιον.

Πλεονέκτημα τῆς μεθόδου αúτης είναι, ώς έρρέθη, ή δυνατότης τῆς έφαρμογῆς επί σωμάτων τὰ όποια θερμαίνόμενα εις ύψηλοτέραν θερμοκρασίαν άποσυντίθενται. Μειονέκτημα είναι ή ευαισθησία τών κολλοειδών εις όξέα ίδίως και αλκάλια και πρό παντός εις θερμοκρασίας ύψηλοτέρας τών 60-70° βαθμῶν. Επίσης μειονεκτεί ή μέθοδος δι' έφαρμογάς, λόγω ίδίως τῆς άκριβείας του ύλικου τών καταλυτῶν, καιτοι όστοι παραμένουν αναλλοίωτοι, και τῆς δυσκολίας έπομένως τῆς έν εύρεία κλίμακι χρησιμοποίησεως τῆς μεθόδου. Τούναντίον πλεονεκτεί, ώς θα ίδωμεν, από άπόψεως καθαρῶς θεωρητικῆς

Μέθοδος P a a l. Γενικῶς έκ τών τεσσάρων μνημονευθέντων μετάλλων καταλληλότερα έδειχθησαν ό λευκόχρυσος και τó παλλάδιον. Κατά τήν άναγωγήν και ύδρογόνωσιν του νιτροβενζολίου έγέγοντο λεπτομερέστεροι επί τούτου προσδιορισμοί. Η ύδρογόνωση χωρεί ταχύτερον με τó παλλάδιον και βραδύτερον με τόν λευκόχρυσον. Τó ίρίδιον ύστερεί τούτων. Με τó δσμιον ώς και τόν κολλοειδή άργυρον εις έξόχως έλάχιστον ποσόν, μόνον ποιοτικῶς έλεγχόμενον, παράγεται άνιλίνη* άλλα μέταλλα κολλοειδή ώς ό χρυσός και ό χαλκός ούδεμίαν άπολύτως άσκοῦν ύδρογονικήν επίδρασιν.

Τó μειονέκτημα τῆς εύπαθείας τών κολλοειδών του Paal εις όξέα και αλκάλια άντισταθμίζεται έκ

του γεγονότος ότι έν ούδετέρῳ διαλύματι δύνανται νά έκτελώνται ύδρογόνώσεις επί άκορέστων ένώσεων, εύπαθῶν εις όξέα ή αλκάλια, άνευ φόβου μετακινήσεως τών ομάδων ώς πολλακίς συμβαίνει εις τοιαύτας ένώσεις εις ίσχυρῶς όξινον ή αλκαλικόν διάλυμα. Έντεϋθεν ή μέθοδος έχρησιμοποιήθη πολλαχῶς πρός λύσιν του προβλήματος τῆς θέσεως διαφόρων ριζῶν εις άρωματικάς ίδίως ένώσεις, ώς π.χ. ύπό του Wallach εις τὰς τερπένας και καθεξῆς.

Κατά τήν μέθοδον του Paal ειργάσθησαν βραδύτερον πολλοί, έπιτυχόντες πλείστας όσας ύδρογόνώσεις, επί τῆς όλότητος σχεδόν τών όργανικῶν ριζῶν είτε επί λιπαρῶν ένώσεων έπιτυχέστερον, είτε επί άρωματικῶν. Η ύδρογόνωση διετῆς μεθόδου αúτης δέν κατέστη δυνατή επί τῆς ρίζης καρβονυλίου ώς και επί του βενζολικού πυρήνος.

Επί άνοργάνων σωμάτων ό Paal έλάχιστα ειργάσθη. Έφαρμογήν έκαμε μόνον επί άναγωγῆς ύδροξειδίων χαλκού, νικελίου και κοβαλτίου, δι' ης αúτα έλήφθησαν εις κολλοειδή κατάστασιν, ώς και άναγωγῆς μολυβδαινικῶν χρωμικῶν και βαναδικῶν αλάτων.

Τόσον τó κολλοειδές παλλάδιον όσον και τόν κολλοειδή λευκόχρυσον, έχρησιμοποίησαμεν άλλοτε έπιτυχῶς πρός ύδρογόνωσιν του άζώτου και συνθετικήν παρασκευήν τῆς άμμωνίας έκ τών συστατικῶν αúτης*.

Μέθοδος S k i t a. Τὰ κατά τήν μέθοδον του Skita, περί ης άνωτέρῳ είπομεν, παρασκευασθέντα εις κολλοειδή κατάστασιν ευγενή μέταλλα ένεργοῦν γενικῶς ταχύτερον ύδρογόνώσεις και έντονώτερον, άντέχουν δέ και εις τήν παρουσίαν όξεικου όξέος 50%ο. Δι' αúτων πλήν τών δια τών κολλοειδῶν του Paal έπιτευχθεισῶν ύδρογόνώσεων έπιτυγχάνει ή ύδρογόνωση και εις έτεροκυκλικάς ένώσεις, ύδρογονούνται δέ και ή ρίζα καρβονύλιον ώς και ό βενζολικός πυρήν πρός παραγωγήν κυκλοεξανίου ή και παραγωγῶν τούτου. Ο Skita κυρίως εργάζεται δια του λευκοχρύσου.

Υδρογόνώσεις διά κολλοειδούς ροδίου.

Τό ρόδιον μέχρι του 1919 δέν είχε παρασκευασθῆ εις μορφῇν κολλοειδή. Διά τῆς μεθόδου του Paal δέν ήδύνατο νά ληφθῆ εις κολλοειδή μορφῇν. Διά τρσποποίησεως όμως αúτης και χρησιμοποίησεως ώς άναγωγικου μέσου άντι τῆς ύδραζίνης τῆς φορμάλης έπετύχομεν τήν παρασκευήν τοιούτου, έν συνεργασία μετὰ του κ. Β. Παπακωνσταντίνου**. Τό κολλοειδές τούτο ρόδιον άπορροφεί μέγιστα ποσά ύδρογόνου (2500-2700 όγκους), τó δέ ύδρογόνον τούτο ένεργεί δραστικώτατα. Ούτω λ. χ. εις θερμοκρασίαν 90° τó άζωτον μετὰ του ύδρογόνου ένουνται πρός άμμωνίαν και καθεξῆς.

Έκ τούτου όρμώμενοι ή κυρία Αικατ. Στάθη και ήμείς έξετελέσαμεν κατά τó παρελθόν έτος συγκριτικά πειράματα ύδρογόνώσεως τών ομάδων άκριβῶς επί τών όποιῶν ειργάσθησαν ό Paal και οι συνεργάται αúτου.

*) Com. Rend. Ιούνιος 1916.

**) Com. Rendus T. 170 σελ. 1058 και T. 170 σελ. 799 (1919).

Καταλήγω άμέσως εις τὸ συμπέρασμα καθ' ὅσον ἡ ἔργασία αὕτη ἔχει πρό τινας δημοσιευθῆ*.

Διὰ τοῦ κολλοειδοῦς ροδίου ἐπιτυγχάνουν αἱ ὑδρογονώσεις ταχύτερον ἢ διὰ τοῦ Paal ἐπὶ τῶν αὐτῶν ὀργανικῶν ὁμάδων. Ὑδρογονοῦται τῶν καταλυτῶν εὐκόλως ἡ καρβονυλικὴ ὁμάς παραγομένης τῆς ἀντιστοιχοῦ ἀλκοόλης, ἐνῶ διὰ τῶν κολλοειδῶν τοῦ Paal δὲν κατορθοῦται τοῦτο, μόνον δὲ ὑπὸ πίεσιν 2-3 ἀτμοσφαιρῶν εἰς ὄξινον διάλυμα ἐπετεύχθη ὑπὸ τοῦ Skita.

*Ἐπισης ἐπιτυγχάνεται ἡ ὑδρογόνωσις τοῦ βενζολικοῦ πυρῆνος, ἥτις δὲν κατορθοῦται διὰ τῶν κολλοειδῶν τοῦ Paal, τὸ δὲ νιτροβενζόλιον τελικῶς ἀνάγεται πρὸς ἐξαϋδροβενζόλιον καὶ ἀμμωνίαν.

Ἐκ τούτων ἐξάγεται ὅτι τὸ κολλοειδὲς ρόδιον ὑπερέχει ὄλων τῶν ἄλλων κολλοειδῶν μετάλλων ὡς καταλύτης ὑδρογονώσεως.

Βιομηχανικαὶ ἐφαρμογαί.

Εἰς τὴν περιληπτικὴν αὐτὴν ἔκθεσιν περιωρίσθημεν εἰς τὸ καθ' αὐτὸ ἐπιστημονικὸν μέρος καὶ ἐτονίσασαμεν ἀπλῶς τὰς μεγάλας ἐκδουλεύσεις τὰς ὁποίας αἱ διάφοροι μέθοδοι ὑδρογονώσεως παρέσχον εἰς τὴν χημικὴν βιομηχανίαν.

Ἡ ἀνάπτυξις καὶ αὐτῶν, γινομένη ἔστω καὶ ὑπὸ τὴν περιωρισμένην κλίμακα ὑπὸ τὴν ὁποίαν ἐπεξεργάσθημεν τὸ θεωρητικὸν μέρος, ἤθελε μᾶς φέρει εἰς μακροτάτην σειρὰν περιγραφῶν.

Τὴν ἐξαιρετικὴν ἔκτασιν τὴν ὁποίαν ἔλαβεν ἡ μέθοδος τῆς ὑδρογονώσεως εἰς τὴν βιομηχανίαν δυνάμεθα ν' ἀποδώσωμεν εἰς τρεῖς λόγους.

1ον) Διὰ τῆς ὑδρογονώσεως εἰς ἡπλιέστας περιπτώσεις κατωρθώθη ἡ κατὰ τρόπον ἀπλούστερον καὶ πολλακίς εὐθηνότερον ἢ διὰ τῶν ἐν χρήσει μεθόδων, παρασκευῆ σωμάτων βιομηχανικῆς ἀξίας.

2ον) Ὡς ἐκ τῆς μεγάλης θερμοαντικῆς ἀποδόσεως τοῦ ὑδρογόνου παρέχει ἡ ὑδρογονωσις τὸ μέσον συνθέσεως πολυτίμων καυσίμων ὕλων.

3ον) Ὡς ἐκ τοῦ εὐκόλου πολυμερισμοῦ πολλῶν ὑδρογονανθράκων καὶ ἰδίως ἀλδεϋδῶν, τὸν ὁποῖον ἐπιταχύνουν οὐσιωδῶς οἱ καταλύται, ἡ μέθοδος τῆς καταλυτικῆς ὑδρογονώσεως ἐχρησίμωσε πρὸς σύνθεσιν τοιούτων ὑδρογονανθράκων καὶ ἀλδεϋδῶν καὶ πολυμερισμὸν αὐτῶν, ἐξ ὧν παράγονται πλεῖστα σώματα, μεγάλῃ τριβῆς ὑγρὰ, καθημερινῆς χρήσεως, προϊόντα ὡς αἱ ρητίναι, τὸ συνθετικὸν ἐλαστικὸν κ.λ.

Ἐκ τῶν τοιούτων ποικιλωτάτων ἐφαρμογῶν θέλομεν περιορισθῆ εἰς τὴν ἔκθεσιν, δι' ὀλίγων τινῶν λέξεων, τῶν σπουδαιωτάτων.

Σκλήρυνσις μαλακῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων.

Διὰ τῆς ὑδρογονώσεως τούτων, ἄτινα εἶναι ἐστέρες λιπαρῶν ὀξέων ἀκορέστων, ἥτιο ἐνδεῶν ὑδρογόνου, ἀπολαμβάνομεν ἐστέρας κεκορεσμένων ἢ ὅπως δὴποτε μᾶλλον ὑδρογονωμένων λιπαρῶν ὀξέων, ἥτιο λιπῶν τὰ ὁποία ἔχουν σύστασιν στερεάν. Οὕτω κατορθώνομεν ἐξ ἐλαίων καὶ μαλακῶν λιπῶν νὰ παρα-

σκευάζωμεν προϊόντα προσόμοια πρὸς τὸ βούτυρον, εὐγευστα, καὶ οὐχὶ ὀλιγώτερον θρεπτικά καὶ νὰ ἐπαρκῶμεν εἰς τὰς θρεπτικὰς ἀνάγκας τοῦ ὑπερπληθυνομένου κόσμου.

Διάφοροι μέθοδοι ἀπὸ δεκαετηρίδων ἐπεχειρήθησαν πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον. Τὸ ζήτημα ἔλυσε ἀπὸ εἰκοσαετίας περίπου ἡ ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου τοῦ Sabatier διὰ χρησιμοποίησεως ὡς καταλύτου τοῦ νικελίου ἢ ὀξειδίου αὐτοῦ.

Ὁ καταλύτης ἐνσωματοῦται εἰς ἄδρανὴ πορώδη οὐσίαν ὅπως αὐξήση ἡ ἐπιφάνεια τῆς ἐπαφῆς μετὰ τῶν ἐλαίων ὡς τοιαῦται οὐσίαι ἐχρησιμοποίηθησαν πολλαί, ὡς ἡ γῆ τῶν διατόμων ἐμποτισμένη διὰ νικελίου, κίσσηρις ἢ ἀμίαντος νικελωμένη κ.λ.

Καὶ ἄλλα μετὰλλα ἐδοκιμάσθησαν μὲ ὀλιγωτέραν ἐπιτυχίαν. Μὲ ἐπιτυχίαν χρησιμοποιεῖται καὶ τὸ παλλάδιον παρὰ τὴν μεγάλην αὐτοῦ τιμὴν, καθ' ὅσον εἰς θερμοκρασίαν ἥδη κατωτέραν τῶν 100° δυνάμεθα νὰ ὑδρογονώσωμεν δι' αὐτοῦ δεκάκις χιλιαπλασίαν ποσότητα.

Ἡ θερμοκρασία τῆς ἀντιδράσεως μὲ τὸ νικέλιον κυμαίνεται περὶ τοὺς 180°. Ἐφαρμογὴ πιέσεως αὐξάνει τὴν ἀπόδοσιν.

Διὰ τῆς οὕτω ἐπιτυχανομένης σκληρύνσεως εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ μεταβάλλωμεν κατὰ τὸ δοκοῦν τὰς φυσικὰς σταθερὰς τοῦ λίπους. Ἐφ' ὅσον προχωρῶμεν εἰς τὴν ὑδρογόνωσιν αὐξάνει τὸ εἶδ. βάρος καὶ τὸ ἴζημιον τήξεως καὶ ἐλαττοῦται ὁ συντελεστὴς διαθλάσεως. Τουναντίον ὀλίγον ἀλλοιοῦται ὁ βαθμὸς σαπωνοποιήσεως.

Τὰ μαλακὰ καὶ ἡμιμαλακὰ προϊόντα, τὰ ὁποία εἶναι καὶ εὐπεπτότερα, ὁμοιάζουν κατὰ τὴν σύστασιν καὶ τὸ χρῶμα καὶ ἐν μέρει τὴν ὄσμην καὶ τὴν γεῦσιν πρὸς τὸ χοίρειον λίπος, τὰ σκληρότερα πρὸς τὸ βόειον ἢ τὸ πρόβειον.

Ὅλαι ἐν γένει αἱ σταθεραὶ ὀλίγον διαφέρουν πρὸς τὰς τῶν φυσικῶν προϊόντων καὶ δυσκόλως διακρίνονται χημικῶς αὐτῶν, ἰδίως ὅταν ταῦτα εἶναι ἐν μέρει προσμειγμένα μετὰ φυσικῶν. Οὐχ ἦττον τὰ φυτικῆς προελεύσεως διακρίνονται ἀπὸ τῶν ζωϊκῆς προελεύσεως ἐκ τῆς φυτοστερίνης τὴν ὁποίαν περιέχουν.

Οἰαδήποτε ἔλαια χρησιμοποιοῦνται πρὸς σκλήρυνσιν, οὐχ ἦττον τὰ ἐξ ἰχθυελαιῶν κητῶν παραγόμενα δὲν εἶναι πολὺ κατάλληλα πρὸς βρῶσιν. Ἐν τούτοις χρησιμοποιοῦνται καὶ πρὸς βρῶσιν, κυρίως ὅμως χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν σαπωνοποιίαν.

Τὸ σοβαρότερον μειονέκτημα τῆς μεθόδου εἶναι ὁ ἀπαιτούμενος τέλειος ἀποχωρισμὸς τοῦ νικελίου, τὸ ὁποῖον εἶναι δηλητηριῶδες.

Οὐχ ἦττον ποσότητες ἐλάχισται δεκάτων τινῶν τοῦ χιλιοστογράμμου, ἀνὰ χιλιογράμμον σκληροῦ λίπους, θεωροῦνται ἀβλαβεῖς.

Ἄστυλινη.

Τὸ φῶν τοῦ Berthelot, ἡ συσκευή διὰ τῆς ὁποίας συντεθῆ ἐκ τῶν στοιχείων του ὁ πρῶτος ὑδρογονάνθραξ, ἡ ἀστυλινη, μᾶς ἐνθυμίζει διὰ τὴν ἀπλότητα τῆς ἐπινοήσεως τὸ φῶν τοῦ Κολόμβου, ὅπως μᾶς ἐνθυμίζει τὴν ἀνακάλυψιν ἀγνώστου νέου κόσμου. σή

* Com. Rend. Φεβρ. 1938. Λεπτομερέστερον βλέπε εἰς τὴν διατριβὴν ἐπὶ διδακτορία τῆς Κας Αἰκ. Στάθη: Καταλυτικαὶ ὑδρογονώσεις διὰ κολλοειδοῦς ροδίου.

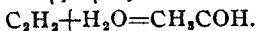
μερον, τὸ ἀπέραντον πεδῖον συνθέσεως νέων σωμάτων καὶ ἐφαρμογῶν, αἵτινες προέκυψαν ἐκ τῆς ἀνακάλυψως ἐκείνης.

Ἡ ἀσετυλίνη σήμερον μὲ τὰς τελειοποιήσεις τῆς ἠλεκτροθερμικῆς παρασκευῆς τοῦ ἀνθρακασβεστίου, εἰς τὸ ὁποῖον κατεδείχθη ὅτι εἰς ἐξόχως ὑψηλὴν θερμοκρασίαν παράγεται ἡ ρίζα— $C\equiv C-$, τῆς εὐκόλου ἐναποθηκεύσεως καὶ χρησιμοποίησεως αὐτῆς διαλελυμένης εἰς ἀκετόνην ἐμποτιζούσαν πορώδη σώματα, ἐπὶ πλεόν ἢ εὐχερῆς, ὡς εἶδομεν, ὑδρογόνωσις τῆς ἀσετυλίνης ἐκ παραλλήλου πρὸς τὴν εὐθνήν αὐτῆς παραγωγὴν, κατέστησαν αὐτὴν σήμερον τὴν σημαντικωτέραν πρώτην ὕλην τῆς ὀργανικῆς συνθέσεως.

Ὁ παρατιθέμενος πίναξ ἐν τῷ ὁποίῳ, ὡς ἀπὸ ρίζης τῆς ἀσετυλίνης, ἀναπτύσσεται πολὺ κλαδὸν τὸ δένδρον τῶν ποικιλωμάτων ἐκ ταύτης συνθεμάτων, μᾶς παρέχει συνοπτικὴν εἰκόνα τῆς σπουδαιότητος αὐτῆς εἰς τὴν βιομηχανικὴν χημεῖαν.

Ἀπὸ τὴν ἀσετυλίνην ἐκ τῶν πρώτων συνθετικῶν προϊόντων παρεσκευάσθησαν, διὰ χλωρίσεως, διάφορα ἄριστα διαλυτικὰ μέσα, ὡς τὸ γνωστότερον ὑπὸ τὸ ὄνομα «Τρι», τριχλωρακετυλένιον, καὶ τὸ ἀκετοσόλ.

Κατὰ τὴν ἐποχὴν τοῦ πολέμου ἔλαβεν ἡ συνθετικὴ χημεῖα τῆς ἀσετυλίνης ἐξαιρετικὴν ἀνάπτυξιν διὰ τῆς ἐνυδατώσεως τῆς ἀσετυλίνης πρὸς ἀκεταλδεῦδην



Αὕτη κατορθοῦται κατὰ διαφόρους μεθόδους, χρησιμοποιουμένου ὡς καταλύτου ὑδραργυρικῶν ἁλάτων. Ἡ ἀκεταλδεῦδὴ ὀλίγον χρησιμοποιεῖται ὡς τοιαύτη. Πλεῖστα ὅμως χρησιμώτατα προϊόντα, ἐνώσεις μὲ C_2 καὶ C_4 παράγονται ἐκ ταύτης. Ἡ ἀκεταλδεῦδὴ, παρασκευάζεται σήμερον ἀποκλειστικῶς ἐξ ἀσετυλίνης.

Δι' ὀξειδώσεως αὐτῆς λαμβάνεται τὸ ὀξεικὸν ὀξύ, καθημερινῶς ἐκτοπιζομένης τῆς μεθόδου τῆς ἐκ ξύλου παραγωγῆς αὐτοῦ. Ἐκ τοῦ ἀνυδρίτου τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος, δι' ἐπιδράσεως τούτου ἐπὶ κυτταρίνης λαμβάνεται τεχνητὴ μέταξα (ὀξεικυτταρική μέταξα Acetatseide). Τελευταίως δὲ χρησιμοποιεῖται ὡς ἐκ τοῦ δυσφλέκτου αὐτῆς διὰ φιλμ καὶ λάκκας.

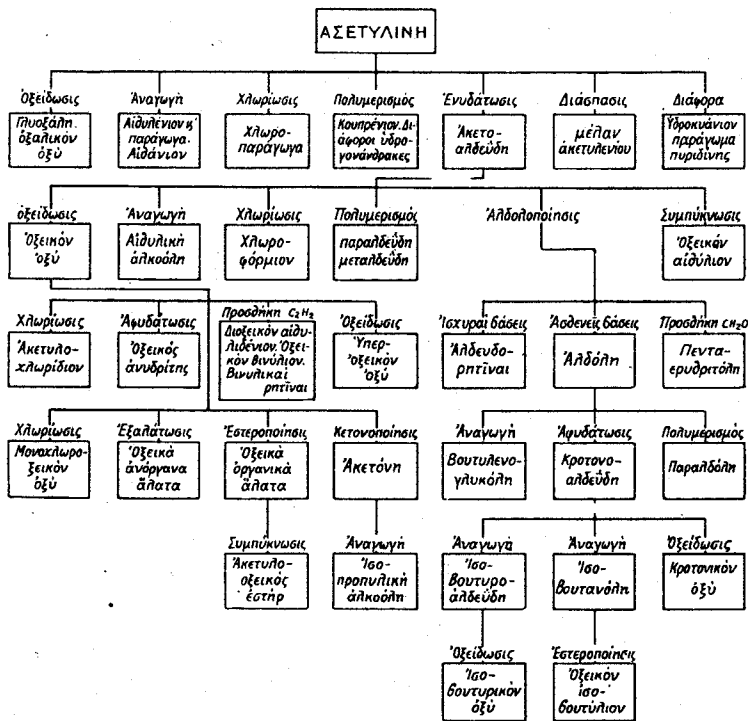
Νέον εὐρύτατον στάδιον ἤνοιξε διὰ τὴν χημεῖαν τῆς ἀσετυλίνης ἀπὸ τοῦ 1930, διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τοῦ πολυμερισμοῦ αὐτῆς καὶ ἀπλῶν τινῶν ἐξ αὐτῆς παραγῶγων.

Τινὰ προϊόντα πολυμερισμοῦ εἶχον ἐπιτευχθῆ καὶ πρὸ τοῦ 1930 ἐξ ὧν ἐφαρμογὰς εἶχεν εὐρεῖ τὸ κουπρένιον παρασκευαζόμενον διὰ θερμάνσεως εἰς 250° ὑπεράνω σπογγώδους διαμορφώσεως, κόνεως χαλκοῦ. Τοῦτο ἀποτελεῖ μίγμα ὑδρογονανθράκων βαρέων τοῦ τύπου $(C_{11}H_{10})_n \rightarrow (C_{15}H_{10})_n$ ἀρωματικῶν, ὁμοιάζον πρὸς τὸν φελλόν, ὃν καὶ ἀντικαθιστᾷ εἰς τὴν κατασκευὴν λινελαίου, διαφόρων πλαστικῶν ὕλων' χρησιμοποιεῖται ὡς ἀπορροφητικὸν ὕλικόν διὰ συγκράτησιν

νιτρογλυκερίνης ἢ διαπότησιν δι' ἀκετόνης καὶ ὡς ἐκρηκτικὸν μὲ ὑγρὸν ὀξυγόνον κ.λ. Κυρίως ὅμως ἡ νέα κατεύθυνσις αὐτῆς τῆς χημεῖας τῆς ἀσετυλίνης, πλουτίζουσα ὀσημέραι αὐτὴν μὲ νέα προϊόντα βιομηχανικά, συστάσεως ρητινῶν καὶ βαλασάμων μέχρι καὶ τοῦ ἐξόχως πολυμεροῦς ἐλαστικοῦ, ἐτέθη διὰ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Ἀμερικανοῦ Newland (1931). Οὗτος καὶ θεωρητικῶς ἐμελέτησε τὰ τοῦ πολυμερισμοῦ καὶ πρακτικῶς ἐπέτυχε τοιαύτας ἐνώσεις.

Πολλὰ προϊόντα τῆς ἀσετυλίνης πολυμερίζονται ἀφ' ἑαυτῶν, ὡς λ.χ. αἱ ἀλδεῦδαι. Ὁ πολυμερισμὸς ὅμως οὗτος ἐπιταχύνεται ἢ εἰς πολλὰς περιπτώσεις λαμβάνει καὶ ὠρισμένας κατευθύνσεις διὰ πιέσεως, ὑψηλῆς θερμοκρασίας καὶ τῶν ἐκάστοτε καταλλήλων καταλυτῶν.

Κατὰ τὴν πρόδωον τοῦ πολυμερισμοῦ εὐδρεν ὁ Newland ὅτι ἐκ τῆς ἀσετυλίνης παράγεται βοηθεῖα καταλύτου διὰ μεταθέσεως τοῦ H ἢ ἐνεργὸς δισθενῆς ὁμάς $=C=CH_2$, ἡ ὁποία συντίθεται πρὸς μονοβινυλακετυλένιον $HC\equiv C-CH=CH_2$, διβινυλακετυλένιον καὶ τετραβινυλακετυλένιον. Ἐκ τοῦ βινυλακετυλενίου διὰ πολυμερισμοῦ παράγονται πλεῖστα ρητῖναι ἐξ ὧν βρῖθῃ σήμερον ἡ χημικὴ ἀγορὰ, δι' ὑδρογόνωσεως παράγεται τὸ βουταδιένιον $CH_2=CH-CH=CH_2$, ἡ βᾶσις τῆς παραγωγῆς συνθετικοῦ ἐλαστικοῦ ὡς θὰ ἴδωμεν (Βούνα), δι' ἐνυδατώσεως παράγεται ἡ βινυλο-μεθυλο-κετόνη, διὰ πολυμερισμοῦ τῆς ὁποίας παράγεται ἄλλη σειρὰ τεχνητῶν ρητινῶν' δι'



υδροχλωρικού οξέος παράγεται τὸ χλωροπρένιον
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}=\text{CH}_2$
 ἐξ οὗ πάλιν διὰ πολυμερισμοῦ παράγεται ἄλλο εἶδος
 συνθετικοῦ ἐλαστικοῦ (δουπρένιον) καὶ καθεξῆς.

Συνθετικὸν ἐλαστικὸν (καουτσούκ).

Πρὸ 30 ἐτῶν εἶχε γίνεи προσπάθεια παρασκευῆς
 συνθετικοῦ ἐλαστικοῦ. Τρεῖς εἶναι οἱ ὑδρογονάνθρα-
 κες διὰ τοῦ πολυμερισμοῦ τῶν ὁποίων ἤχθησαν εἰς τὴν
 παρασκευὴν προϊόντων ἀναλόγων πρὸς τὸ φυσικόν.

Τὸ βουταδιένιον ἢ καὶ ἄλλως ἐρυθραίνιον ἢ διβυ-
 νίλιον καλούμενον



τὸ διμεθυλοβουταδιένιον (2:3) καὶ τὸ μεθυλοβουτα-
 διένιον ἢ ἰσοπρέπιον



Διὰ πολυμερισμοῦ τοῦ βουταδιενίου παρήχθη
 τῷ 1909 τὸ πρῶτον προϊόν Νογ Κ. Τότε ἐπίσης παρή-
 χθη ἐν Ρωσίᾳ τὸ ὑπὸ τὰ ψηφία S.K.B. καὶ ἐν Ἀμε-
 ρικῇ S.K.A. συνθετικὸν ἐλαστικόν.

Ὅταν ἐξερράγη ὁ πόλεμος οἱ Γερμανοὶ ἐνέτει-
 ναν τὰς προσπάθειάς των διὰ τὴν ἐν μεγάλῃ παρα-
 σκευῇ καὶ ἐπέτυχον ἀνωτέρας ποιότητος ἐλαστικόν,
 τὸ Μέθυλο Κ, ἐξ ἀρχικῆς οὐσίας τῆς ἀκετόνης.

Ἀκετόνη—Πινακόνη — Διμεθυλο-βουταδιένιον—
 Μέθυλο Κ.

Κατεσκευάζον δύο εἰδῶν ἐλαστικόν, μαλακὸν W
 καὶ σκληρὸν H. Μετὰ τινα ἔτη μετὰ τὸν πόλεμον, ἀ-
 γόμενοι ἐκ τῆς ἐπιβεβλημένης ἀνάγκης τῆς ἐξ ὑλῶν
 ἐν τῷ τόπῳ εὑρισκομένων συνθέσεως ἐλαστικοῦ
 ὁμοίου μὲ τὸ φυσικόν, κατέληξαν εἰς τὸ περίφημον
 Buna ὁμοίωτον μὲ τὸ φυσικόν καὶ εἰς πολλὰ μά-
 λιστα σημεῖα ἀνώτερον αὐτοῦ.

Τοῦτο εἶναι διάφορον τοῦ κατὰ τὸν πόλεμον πα-
 ρασκευασθέντος καὶ λαμβάνεται διὰ πολυμερισμοῦ
 τοῦ βουταδιενίου δι' ἀλκαλίων διὰ δύο ὁδῶν. Εἴτε
 διὰ μεταβολῆς τῆς ἀσετυλίνης, ὡς εἶδομεν, εἰς ἀκε-
 τοβινύλιον καὶ ὑδρογονώσεως αὐτοῦ

$$3\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$$

ἢ διὰ τῆς ἐνυδατώσεως τῆς ἀσετυλίνης πρὸς ἀκεταλ-
 δεϋδην καὶ συμπυκνώσεως πρὸς ἀλδῶλην.

$$2\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CHO}$$

$$\rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2.$$

Κατεϋθύνοντες καταλλῆλως τὸν πολυμερισμὸν
 δυνάμεθα ἐκ τοῦ βουταδιενίου νὰ παρασκευάσωμεν
 κατ' ἀρέσκειαν πέντε διαφόρους ποιότητος, μεγαλυ-
 τέρης ἢ μικροτέρας ἐλαστικότητος, διαλυτότητος κ.λ.

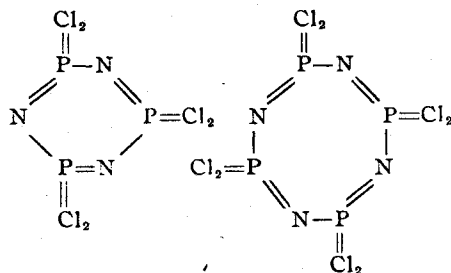
Πρὶν ἢ συγκρίνομεν τὸ συνθετικὸν τοῦτο ἐλαστι-
 κὸν Buna πρὸς τὸ φυσικόν ὀφείλομεν νὰ κάμωμεν
 μίαν ἐνδιαφέρουσαν παρέκβασιν.

Τελευταίως (1936) ὁ Κ. Meyer διὰ πολυμερισμοῦ
 εἰς 300° ἐνώσεως ἀνοργάνου, μὴ ἀνθρακούχου, τοῦ
 φωσφόρο-νιτρίλιο-χλωριδίου ἔλαβε προϊόν ἀνάλογον
 κατὰ τὰς ἰδιότητας πρὸς τὸ ἐλαστικόν.

Τὸ ἄκρως περιεργον εἶναι ὅτι ἡ ἐσωτερικὴ του
 ἀρχιτεκτονικὴ ἐρευνηθεῖσα διὰ τῶν ἀκτίνων Röntgen
 εὑρέθη προσομοία μὲ τὴν τοῦ φυσικοῦ ἐλαστικοῦ.

Τὸ συνθετικὸν ἐλαστικὸν Buna ὑπερτερεῖ εἰς πολ-
 λά σημεῖα τοῦ φυσικοῦ καὶ ἰδιαίτερος ὡς πρὸς τὴν
 μικρὰν διαλυτότητα εἰς ἔλαια λιπάνσεως καὶ δια-

λυτικὰ μέσα τοῦ ἐλαστικοῦ. Τοῦτο εἶναι σημαντικὸν
 πρὸς τὴν χρῆσιν αὐτοῦ εἰς τὰς μηχανάς. Ἐπίσης
 ὑπερτερεῖ ὡς πρὸς τὴν ἀντοχὴν καὶ τὴν βραδυτέραν
 παλαιώσιν, ὡς καὶ τὴν ἐπίδρασιν θερμότητος, μόνον εἰς
 θερμοκρασίαν 80-100° καθιστάμενον μαλακόν, καὶ δύνα-
 ται εἰς ὄλας τὰς περιστάσεις ν' ἀντικαθιστᾷ τὸ φυσικόν.
 Τὸ σοβαρὸν αὐτοῦ μειονέκτημα εἶναι ἡ πολὺ ὑψηλότε-
 ρα τιμὴ αὐτοῦ. Διὰ τοῦτο μόνον διὰ κρατικῆς χρηματι-
 κῆς προστασίας δύναται νὰ συναγωνίζεταί, σήμερον
 τοῦλάχιστον, τὸ φυσικόν.



Συνθετικὴ βενζίνη.

Οἱ αὐτοὶ λόγοι, καὶ κατὰ μείζονα βαθμόν, οἱ
 ὁποῖοι ἐνέτειναν τὰς προσπάθειάς τῶν χημικῶν καὶ
 μάλιστα τῶν Γερμανῶν πρὸς ἀντικατάστασιν τοῦ
 φυσικοῦ ἐλαστικοῦ διὰ προϊόντος τεχνητοῦ, ὤθησαν
 τοὺς ἰδίους εἰς τὴν παρασκευὴν ὑγρῶν καυσίμων
 ὑλῶν πρὸς ἀντικατάστασιν τῆς ἐκ τοῦ ἀκαθάρτου
 πετρελαίου παρασκευαζομένης βενζίνης.

Τὸ βιομηχανικόν τοῦτο πρόβλημα ἐλύθη ἀρκούν-
 τως ἱκανοποιητικῶς διὰ δύο τρόπων. Τὴν μέθοδον τοῦ
 Bergius καὶ τὴν μέθοδον τοῦ Fischer-Trops.

Περὶ ἀμφοτέρων ἐγένετο ἐκτενὴς λόγος τὰ τελευ-
 ταῖα ἔτη καὶ εἰς τὰ ἡμέτερα περιοδικά, διὰ τοῦτο ἐν
 συνόψει θὰ περιορισθῶμεν εἰς τὴν ἐκθεσιν τῶν κυ-
 ρίων γραμμῶν τῶν μεθόδων καὶ τῆς ἐφαρμογῆς των.

1ον) Μέθοδος Bergius.

Ἡ παρασκευὴ συνθετικῆς βενζίνης ἐπιτυχάνεται
 δι' ὑδρογονώσεως τοῦ ἀνθρακος μετὰ βαρέων πισσε-
 λαίων. Πρὸς τοῦτο σχηματίζεται πολτὸς ἐκ λεπτο-
 τάτου ἀνθρακος μετὰ πισσελαίων ὑψηλοῦ βᾶθμοῦ ἀ-
 ποστάξεως (ἄνω τῶν 320°) καὶ ὑπὸ πίεσιν 200 ἀτμοσφ.
 καὶ θερμοκρασίαν 450°, ὑδρογονοῦται τῇ βοήθειᾳ, δια-
 φόρων καταλυτῶν μεταλλικῶν ἢ ὀξειδίων, ὡς ὑδρο-
 ξειδίου τοῦ κασιτέρου καὶ πολλῶν ἄλλων κα-
 τωχυρωμένων διὰ προνομίων εὑρεσιτεχνίας, χωρὶς ἐν
 τῇ πραγματικότητι νὰ εἶναι ἀκριβῶς γνωστὰ τὰ πε-
 ρισσότερον ἐκ τούτων κατάλληλα καταδειχθέντα πρὸς
 τοῦτο σώματα. Ὁ χημισμὸς τῶν ἀντιδράσεων κατὰ τὴν
 ὑδρογόνωσιν τόσοσιν πολυσυνθέτων πρώτων ὑλῶν εἶ-
 ναι πολύπλοκος. Αἱ συσκευαὶ πρὸς τοῦτο εἶναι δαπα-
 νηαὶ καθ' ὅσον χρησιμοποιοῦνται εἰδικοὶ χάλυβες
 μεγάλης χημικῆς ἀντοχῆς.

Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἐκ 1000 χλγρ. ἀνθρακος
 λαμβάνονται ἐξακόσια τριάκοντα λίτρα βενζίνης καὶ
 58.5 λίτρα βαρυτέρων ἐλαίων.

2ον) Μέθοδος Fischer - Trops.

Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην λαμβάνεται ὑδραέ-
 ριον παραγόμενον διὰ διοχετεύσεως ὑδρατῶν ὑπὲρ
 διαπύρους ἀνθρακος ἐμποτιζομένων, μετὰ χημικόν

καθαρισμόν δι' ύδρογόνου, δι' οδ' ύφίσταται τὸ CO ἀναγωγὴν καὶ ύδρογόνωσιν καὶ λαμβάνεται προϊόν συριστάμενον κατὰ τὸ πλεῖστον ἐκ βενζίνης καὶ κατὰ τὸ λοιπὸν μέρος ἐκ βαρυτέρων καὶ ἑλαφροτέρων τῆς βενζίνης ύγρῶν ύδρογονανθράκων καὶ στερεῶν παραφινῶν. Ὡς καταλύτης χρησιμοποιεῖται σίδηρος ἢ καὶ ὀξειδία σιδήρου.

Ἀπὸ θερμαντικῆς ἀποδόσεως ἡ μέθοδος τοῦ Bergius ύπερτερεῖ καθ' ὅσον διὰ τῶν προϊόντων αὐτῆς λαμβάνονται τὰ 43 % τῶν θερμίδων τῶν ἀρχικῶν ύλῶν, ἐνῶ διὰ τῆς μεθόδου Fischer μόλις τὰ 35 %.

Ἡ μέθοδος Bergius εὐρίσκεται ἐν μεγάλῃ ἐφαρμογῇ ἐν Γερμανίᾳ εἰς τὰ ἔργοστάσια τῆς I. G. Far-

benindustrie ἐνθα παράγονται περὶ τὸ ἐν ἑκατομμύριον τόννων ἑτησίως συνθετικῆς βενζίνης, ἥτις χάρις εἰς ἰσχυρὰν κρατικὴν οἰκονομικὴν προστασίαν ἀνταγωνίζεται τὴν ἐκ τοῦ πετρελαίου.

Οὐχ ἦττον παρὰ τὴν ὕψηλοτέραν τιμὴν οὐχὶ μόνον ἐν Γερμανίᾳ ἥτις στερεῖται πετρελαίων, ἀλλὰ καὶ εἰς ἄλλας χώρας, ὅπως κυρίως ἐν Ἀγγλίᾳ, γίνονται ἐπίσης μικροτέρας ἐκτάσεως ἐγκαταστάσεις, δοκιμαστικῶς, λόγῳ τῆς ἀνάγκης εὐρυτέρας χρησιμοποίησεως τῶν γαιανθράκων καὶ πισσασφαλτῶδῶν φυσικῶν προϊόντων ἐπὶ τῇ ἐλπίδι πάντοτε βελτιώσεως τοῦ κόστους καὶ ἐν τῷ μέλλοντι, διὰ βελτιώσεως τῶν ὀρων καὶ τελειοποιήσεως τῶν μεθόδων.