

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

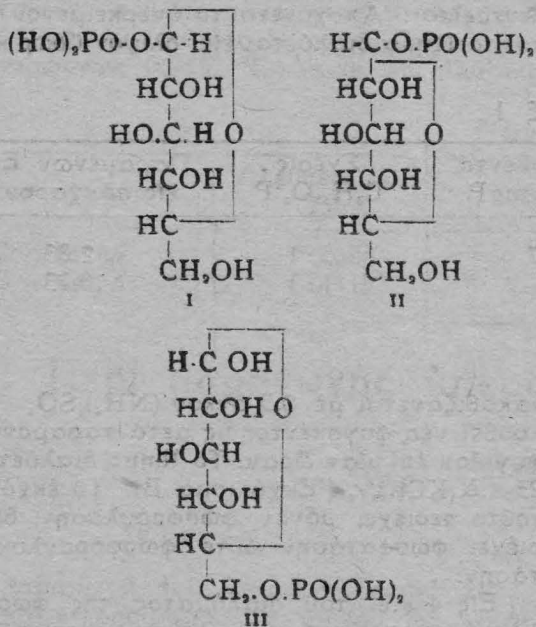
Διοικούσα Έπιτροπή:  
Λεωνίδας Ζέρβας, Γ. Μ. Δρίκος, Εύαγ. Μπόμπος, Μιχ. Δέφνερ, Χρ. Σταμίδης, Γ. Αθανασόπουλος, Α. Παπαδημητρίου

## Φυραματική συμπεριφορά φωσφορογλυκοζιτών

Υπό ΛΕΩΝΙΔΑ Θ. ΖΕΡΒΑ και ΚΙΜΩΝΟΣ Α. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΥ,

Έκ του Έργαστηρίου Οργανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών και του Βιοχημικού Έργαστηρίου «ΕΥΑΓΓΕΛΙΣΜΟΣ».

Πρό όλιγων έτων άνεκοινώσαμεν μίαν νέαν μέθοδον φωσφορυλίωσης όργανικών ούσιών, ώς πρώτην δέ έφαρμογήν ταύτης περιεγράψαμεν τήν σύνθεσιν τής β-1 φωσφορογλυκόζης (\*).



Η συνθετική παρασκευή μίως τοιαύτης ένωσης και μάλιστα έντελώς καθορισμένου συντακτικού και στερεοχημικού τύπου έχει κατά τουτό ένδιαφέρον, καθ' όσον έστέρες του φωσφορικού όξέος με σάκχαρα παίζουν σπουδαίον ρόλον ώς ένδιάμεσα προϊόντα κατά τάς βιολογικάς μεταβολάς των σακχάρων. Ίδιαιτέρως εις τήν προκειμένην περίπτωση έχει ένδιαφέρον ή σύγκρισις του άνω έστέρος (I) με τον όνομαζόμενον Cori-έστέρα (II) ό όποιος διαφέρει άπό τον ύφ' ήμων συνθετικώς παρασκευασθέντα μόνον ώς προς τήν στερεοχημικήν διάταξιν εις τό I-άτομον άνθρακος, είναι δηλαδή

α φωσφορογλυκοζίτης. Ο Cori έστήρ (II) αποτελεί τό πρώτον προϊόν τής μετατροπής του άμύλου και του γλυκογόνου εις γαλακτικόν όξύ, όφείλει δέ τον σχηματισμόν του εις ειδικόν ένζυμον τήν φωσφορυλάσιν (\*). Ακολούθως ό Cori-έστήρ μετατρέπεται εις 6-έστέρα τής γλυκόζης τον όνομαζόμενον Robinson-έστέρα (III) τής αντίδράσεως καταλυομένης υπό έτέρου ειδικού ένζυμου τής φωσφορογλυκομουτάσης (\*). Η περαιτέρω φυραματική μετατροπή του έστέρος—Robinson εις γαλακτικόν όξύ δέν μας ένδιαφέρει εις τήν παρούσαν έργασίαν. Αφ' έτέρου όλοι οι άνω έστέρες έργαται νά υδρολυθοδν προς γλυκόζην και φωσφορικόν όξύ τής αντίδράσεως ταύτης καταλυομένης υπό ειδικού ένζυμου τής φωσφατάσης, ή όποία συνυπάρχει μετά των άλλων ένζυμων εις τά κύτταρα (\*).

Αποτέλεσμα των ήμετέρων φυραματικών έρευνών είναι ή διαπίστωσις, ότι ό ύφ' ήμων παρασκευασθείς έστήρ (I) έν άντιδιαστολή προς τον Cori-έστέρα (II) δέν μεταβάλλεται υπό τήν επίδρασιν του ένζυμου φωσφορογλυκομουτάσης εις έστέρα Robinson ούτε μετατρέπεται υπό τήν επίδρασιν τής φωσφορυλάσης εις πολυσακχαρίτην, έχομεν δηλαδή πρό ήμων ένα νέον παράδειγμα μίως άπολύτου φυραματικής ειδικεύσεως. Με άλλους λόγους ό καταλόγης αυτός δρσ, όταν τό υπόστρωμα έχει όχι μόνον ώρισμένην σύνταξιν αλλά και μίαν έντελώς καθορισμένην στερεοχημικήν διάταξιν και δη τήν α-γλυκοζιτικήν διάταξιν εις τό I-άτομον άνθρακος. Έκ τής έν γένει φυραματικής συμπεριφοράς του ήμετέρου έστέρος δυνάμεθα περαιτέρω νά συνάγωμεν, ότι ή ύπαρξις β-γλυκοζιτικού δεσμού εις τό άμυλον και γλυκογόνον είναι πλέον τελείως άπίθανος.

2. G. Cori, C. Cori, J. Biol. Chem. 135, 733. 1940.  
3. C. Cori, P. Colowick, G. Cori J. Biol. Chem. 124, 543. 1938.

4. Η συμπεριφορά των φωσφορογλυκοζιτών άπέναντι φωσφατάσων είναι άντικείμενον ιδιαίτερας έρεύνης του ένός εξ ήμων (Κ.Π.) Χημ. Χρονικά 7-17-1942.

1. Παραβαλ. L. Zervas Naturwissenschaften 27, 317. 1939 επίσης Κ. Παναγοπούλου Οργανικοί Έστέρες του φωσφορικού όξέος διδακτορική διατριβή Αθηναι 1940.

## Πειραματικόν μέρος

## Α' Επίδρασις μυϊκού έκχυλίσματος

Είς τὰ πειράματα ταῦτα μετεχειρίσθημεν μυϊκὸν έκχύλισμα μετὰ τριῶρον αὐτόλυσιν εἰς 15°, τὸ ὁποῖον ὡς γνωστὸν περιλαμβάνει φωσφορυλάση, φωσφορογλυκομουτάση καὶ τὰ λοιπὰ ἔνζυμα τῆς γλυκογονόλυσεως. Πρὸς τοῦτο εἰς 5 κ.έ. ἑνὸς μίγματος ἀποτελουμένου ἐκ μυϊκοῦ έκχυλίσματος καὶ κανονιστικοῦ διαλύματος Βερονάλης  $\text{PH}=7$  (2:1) προσετέθησαν 5 κ.έ. διαλύματος ὑποστρώματος μοριακῆς συγκεντρώσεως 0.015 Mol. Τὸ μίγμα τοῦτο περιέχει ἐν συνόλῳ 13,5 mg ἐξόζης καὶ 2,32 mg P. Ἐπώασις ἐπὶ 120' εἰς 25°. Τὸ σάκχαρον προσδιορίζεται κατὰ Willstätter-Schudel, τὰ ἀνόργανα φωσφορικά κατὰ Fiske Subbarow. Ὁ παραμένων ἀναλλοίωτος ἔσθῃρ, ὑδρολύεται ἀκόλouthως μὲ π- $\text{H}_2\text{SO}_4$  ἐπὶ 10' εἰς 100°, ἀκόλouthως δὲ προσδιορίζεται τὸ ἐλευθερούμενον σάκχαρον καὶ τὰ φωσφορικά.

500 κ.έ. μυϊκοῦ έκχυλίσματος ὑποβάλλονται εἰς διαπίδυσιν διὰ περγαμηνοῦ χόρτου ἐπὶ 12 ὥρας καὶ εἰς θερμοκρασίαν 5° ἔναντι ἀπεσταγμένου ὕδατος. Κατὰ τὴν διαπύδυσιν παρατηρεῖται αἰσθητὴ πτώσις τῆς φυραματικῆς ἱκανότητος ἐνῶ ταυτόχρονως ἐμφανίζεται ἴζημα ἐκ γλοβουλίνης. Τοῦτο ἀπομακρύνεται διὰ φυγοκεντρήσεως.

Τὸ παραμένον ἐντὸς τοῦ διαπυδητήρος ὕγρον κατεργάζεται διὰ 200 κ.έ. αἰωρήματος Al(OH)<sub>3</sub> Cy, ἀφίεται ἐπὶ 30' καὶ φυγοκεντρεῖται. Τὸ ἴζημα πλύνεται μὲ ὕδωρ καὶ ἐκλούεται διὰ 60 κ.έ. 0.3 Mol  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ἀκόλouthως δὲ φυγοκεντρεῖται. Εἰς τὸ ὑπερκείμενον ὕγρον προστίθεται διάλυμα  $\text{H}_3\text{PO}_4$  25% μέχρις οὐδετέρας ἀντιδράσεως ἡλιοτροπίου. Εἰς τὸ μίγμα προστίθεται τριπλάσιος ὄγκος διαλύματος κεκορεσμένου ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> καὶ τίθεται εἰς ψυγεῖον. Καθίζανει πρωτεϊνικὸν ἴζημα τὸ ὁποῖον φυγοκεντρεῖται. Ἀποχύνεται τὸ ὑπερκείμενον ὕγρον καὶ τὸ ἴζημα διαλύεται εἰς ὀλίγον ὕδωρ καὶ ἀ-

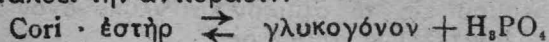
Πίναξ I

Ἵποστρώματα	Ἀναγωγή εἰς Σάκχαρον	Ἐλευθερωθέντα $\text{PO}_4^{3-}$ εἰς mgP	Σχέσις $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6:\text{P}$	Παραμένων Ἐσθῃρ εἰς σάκχαρον mg
α—Ἐσθῃρ	0.59	0.0677	1,5:1	2.83
β—Ἐσθῃρ	0.897	0.149	1:1	10.73
α—γλυκερινοφωσφορικὸς ἔσθῃρ	—	0.322	—	—

Ἐκ τῶν ἄνω ἀποτελεσμάτων, συνάγεται ὅτι ὁ ἡμέτερος ἔσθῃρ ὑφίσταται μόνον τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὑδρολυτικοῦ ἐνζύμου φωσφατάσης καθὸς ἡ σχέσηις τοῦ ἐλευθερουμένου σακχάρου πρὸς τὸ φωσφορικὸν ὀξύ εἶναι 1:1. Ὁ Cori ἔσθῃρ ἐπὶ πλέον, ἐκτὸς τῆς ὑδρολυτικῆς διασπάσεως του, μετατρέπεται προφανῶς εἰς Robinson-ἔστέρα, ὁ ὁποῖος ὡς γνωστὸν ἐξακολουθεῖ νὰ ἔχη ἀναγωγικὰς ἰδιότητες ἐπίσης καὶ ὀργανικῶς συνδεδεμένον P, ὡς ἐκ τούτου δὲ δὲν ὑπάρχει ἀνολογία 1:1 μετὰξὺ ἀναγωγικῆς ἱκανότητος καὶ ἐλευθερουμένου P.

## Β'. Επίδρασις φωσφορυλάσης

Εἰς τὰ πειράματα ταῦτα μετεχειρίσθημεν διάλυμα φωσφορυλάσης, ἡ ὁποία ὡς γνωστὸν καταλύει τὴν ἀντίδρασιν.



Ὁ χωρισμὸς καθαρῶς φωσφορυλάσης ἀπὸ τὸ φυραματικὸν μίγμα τοῦ μυϊκοῦ έκχυλίσματος ἐπετεύχθη διὰ συνδυασμοῦ τῶν μεθόδων Cori et al. (6) καὶ Kiessling (7)

νακαθίζανεται μὲ 0,5 ὄγκον ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ἀκολουθεῖ νέα φυγοκέντρησις μετὰ παραμονὴν εἰς ψυγεῖον ἐπὶ μίαν ὥραν. Τὸ ἴζημα διαλύεται εἰς 25 κ.έ. KCl 1% (Ἐκχύλισμα Β). Τὸ έκχύλισμα τοῦτο περιέχει μόνον φωσφορυλάσην, δὲν περιέχει φωσφατάσην οὔτε φωσφορογλυκομουτάσην.

Εἰς 4 κ.έ. τοῦ διαλύματος τῆς φωσφορυλάσης προστίθενται 3 κ.έ. κανονιστικοῦ διαλύματος Βερονάλης  $\text{PH}=7,5$ , 1 mg ἀδενυλικὸν ὀξύ, 0.2 mg γλυκογόνον (1) 1 κ.έ. Mg Cl<sub>2</sub> M/30 ποικίλλουσαι ποσότητες ὑποστρωμάτων πυκνότητος πάντων 0,025 Mol τὸ ὄλον δὲ συμπληροῦται μὲ ὕδωρ 15 κ.έ. Ἐπώασις ἐπὶ 60' εἰς 37°.

Τὸ γλυκογόνον προσδιορίζεται κατὰ Good, Kramer, Somogyi (8).

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ πίνακος τούτου συνάγεται ὅτι μόνον ὁ Cori ἔσθῃρ μετατρέπεται εἰς γλυκογόνον (ἢ ἀντίστροφως) καὶ ὅτι τὸ φύραμα εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην εἶναι ἐλεύθερον φωσφορογλυκομουτάσης καὶ φωσφατάσης.

5. C. Cori, G. Cori, G. Schmidt, J. Biol. Chem. 129, 629, 1939.

6. W. Kiessling, Biochem. Zeit. 302.50.1939.

7. G. Cori, C. Cori J. Biol. Chem. 135.733.1940.

8. Good, Kramer, Somogyi. J. Biol. Chem. 100.485. 1933.

Πίναξ 2

Υποστρώματα	Υπολογισθέν εις mg εξόζης		Μετά την επώαση		
			Pmg	εξόζη mg	γλυκογόνο mg
Cοrι — έστηρ	1 κ.έ.	4.5	0.52	0,011	2.9
	2 »	9.0	0.96	0,013	6.07
	4 »	18.0	1.903	0.011	11.2
B — Έστηρ	2 »	9.0	—	—	—
	4 »	18.0	0.007	0.002	—

Γ'. Επίδρασις φωσφορογλυκομουτάσης

Εις τὰ πειράματα ἐλήφθησαν 20 κ.έ. τοῦ μετὰ τὴν φυγοκέντησιν μίγματος ἐκχυλίματος + Al(OH)<sub>3</sub> λαμβανομένου ὑπερκειμένου ὑγροῦ (παράβαλε παρασκευὴν φωσφορυλάσης κλπ.) εἰς τὸ ὁποῖον προσετέθησαν 10 κ.έ. κανονιστικοῦ διαλύματος Βερνάλης ΡΗ=7.1 καὶ 5 κ.έ. MgCl<sub>2</sub> Μ/20.

Εἰς 5 κ.έ. τοῦ μίγματος τούτου προσετέθησαν 5 κ.έ. διαλύματος ὑποστρωμάτων μορ. συγκεντρώσεως 0,015. Ἐπώασις ἐπὶ 120' εἰς

37°. Τὰ 10 κ.έ. τοῦ μίγματος περιέχουν 13.5 mg σακχάρου καὶ 2,32 mg Ρ.

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ πίνακος τούτου συνάγεται, ὅτι ὁ ἡμέτερος ἔστηρ ὑφίσταται ἀπλῶς τὴν ὑδρολυτικὴν ἐπίδρασιν τῆς φωσφατάσης, ἐξ οὗ ἡ ἀναλογία σακχάρου πρὸς Ρ εὐρέθη 1:1.

Τουναντιὸν ὁ Cοrι ἔστηρ μετατρέπεται εἰς μεγάλην κλίμακα εἰς 6-έστερα, ὁ ὁποῖος ἔχει ἀναγωγικὰς ἰδιότητας καὶ ὄργανικῶς συνδεδεμένον Ρ ἐκφεύγοντα ὁμοῦς τοῦ προσδιορισμοῦ ὡς φωσφορικοῦ ὀξέος.

Πίναξ III

Υποστρώματα	Ἐλευθερωθέντα Pmg	Σάκχαρον mg	Σχέσις C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> :P	Παραμένον ἔστηρ εις mg C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
Cοrι ἔστηρ	0.086	2.05	4.5:1	9.56
B — ἔστηρ	0.115	0.66	1:1	12.92

Περὶ παραγωγῆς ὑπερφωσφορικῶν λιπασμάτων

ὑπὸ ἈΝΤΩΝΙΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΥ, Χημικοῦ - Μηχανικοῦ.

Ἰνστιτούτον Χημείας καὶ Γεωργίας «ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΣ»

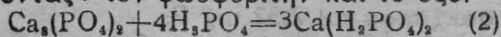
Εἰσαγωγή.

Ἡ παραγωγή τοῦ ὑπερφωσφορικοῦ ἄβεστιου καὶ ἡ χρησιμοποίησις τούτου ὡς λιπάσματος, ὀφείλεται εἰς ἐφευρέσιν τοῦ μεγάλου χημικοῦ Justus von Liebig καὶ ἐφηρμόσθη ἀπὸ τῶν μέσων τοῦ 19ου αἰῶνος κατὰ πρῶτον ἐν Ἀγγλίᾳ καὶ ὀλίγον ἀργότερον ἐν Γερμανίᾳ, τῇ ὑποδείξει τοῦ ἰδίου ἐφευρέτου καὶ μαθητῶν αὐτοῦ.

Ὁ Liebig κατόπιν μελετῶν του διέγνωσε τὴν βασικὴν σημασίαν τοῦ φωσφόρου εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῶν φυτῶν, ἰδίᾳ διὰ τὴν κάρπισίν των καὶ ἔκαμε τὴν διαπίστωσιν ὅτι ἡ καλύτερα μορφή, ὑπὸ τὴν ὁποίαν ἀπορροφᾶται ὁ φωσφόρος εἶναι τὰ ἄλατα τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος, ἐκ τούτων δὲ καλύτερον ὄλων τὸ μονοβασικόν φωσφορικόν ἄβεστιον, ἀποτελοῦν τὸ μᾶλλον ὕδατοδιαλυτὸν φωσφορικόν ἄλας τοῦ ἄβεστιου, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Τὸ ἄλας τοῦτο παρήγετο ἀρχικῶς δι' ἐπενεργείας τοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ

ὀστεαλεύρου, ἀργότερα ὁμοῦς ἤρχισαν ἀντὶ ὀστεαλεύρου χρησιμοποιούμενα τὰ διάφορα φυσικὰ κοιτάσματα φωσφοριτῶν. Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ θειικοῦ ὀξέος μέρος τοῦ ἄβεστιου ἀπεσπᾶτο ἐκ τοῦ τριβασικοῦ φωσφορικοῦ ἄβεστιου Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> τῶν ὀστέων ἢ τῶν φωσφοριτῶν, σχηματιζομένου θειικοῦ ἄβεστιου καὶ ὀξίνου μονοβασικοῦ φωσφορικοῦ ἄβεστιου Ca<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + CaSO<sub>4</sub>(1). Ἐπειδὴ δὲ ἀμφότεραι αἱ δύο αὐταὶ οὐσίαι σχηματίζουν διὰ χημικῆς δεσμεύσεως μορίων ὕδατος κρυστάλλους, τὸ ἀρχικῶς ρευστὸν μίγμα θειικοῦ ὀξέος καὶ φωσφορούχου οὐσίας ἔστερεοποιεῖτο ὑπὸ ἔκκλισιν θερμότητος εἰς πορώδη μάζαν, δυναμένην νὰ κονιοποιηθῇ καὶ συσκευασθῇ. Εἰς τὴν ἰδιότητα ταύτην ὀφείλεται, ὅτι καὶ σήμερον ἀκόμη τὸ φωσφοροῦχον τοῦτο λίπασμα ἀποτελεῖ τὸ ἀπλούστερον καὶ ταχύτερον παρασκευαζόμενον. Λόγω δὲ τοῦ ὅτι τὸ μονοβασικόν φωσφορικόν ἄβεστιον περιέχει περισσότερον φωσφορικόν ὀξύ ἀφ' ὅτι εἰς τὸ οὐδέτερον τριβασι-

κόν φωσφορικών ασβέστιον αντίστοιχει, επεκράτησεν ή χρήσις του ήρου «υπερφωσφορικών λίπασμα» διά πάν λίπασμα περιέχον ως κύριον συστατικόν αυτό το υπερφωσφορικών ασβέστιον, προερχόμενον εξ επιδράσεως ενός όξέος επί φωσφοριτου. Ούτω παρήχθη μεταγενεστέρως υπερφωσφορικών λίπασμα με την επίδρασιν έλευθέρου φωσφορικού όξέος επί τριφωσφορικού ασβεστίου. Το υπερφωσφορικών αυτό απέκλήθη διεθνώς «διπλούν», διότι όφείλει την εις φωσφορικών όξύ περιεκτικότητα εις δύο παράγοντας: τον φωσφοριτην και το όξύ.



Παρήχθη επίσης κατά καιρούς, αν και εις μικροτέραν κλίμακα, υπερφωσφορικών λίπασμα επιδράσει νιτρικού όξέος επί φωσφοριτου, όποτε το παραγόμενον λίπασμα ήτο άζωτοδύχον.

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \quad (3)$$

### Θεωρία και χημισμός της παραγωγής

Η παραγωγή του υπερφωσφορικού, προελθουσα εκ πρακτικής διαπιστώσεως της επιδράσεως τουθειικού όξέος επί των όστων, διετήρησεν επί πολλάς δεκαετηρίδας τον πρακτικόν αυτης χαρακτηρη, ή δε επιστήμη περιωρίσθη εις την βιομηχανικήν έρευναν προς έπίτευξιν των καλύτερων τεχνικών αποτελεσμάτων.

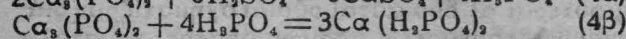
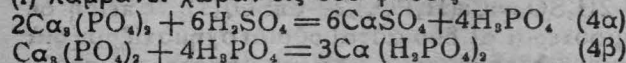
Αι επιδιώξεις δε αυται ήσαν:

1) Η έπίτευξις του μεγαλυτέρου δυνατού ποσοστού διαλυτου εις ύδωρ μονοφωσφορικού ασβεστίου.

2) Η παραγωγή προϊόντος ξηρου, με μικρόν έλευθέραν όξύτητα, εύθριπτου και εύκόλως διασπειρομένου εις το έδαφος.

3) Η άποφυγή κατά το δυνατόν της εργατικής χειρός, τόσον διά λόγους οικονομίας της εργασίας, όσον και πρός μείωσιν της δυσμενοϋς επί της υγείας επιδράσεως των αναπτυσσομένων κατά την αντίδρασιν βλαβερών φθοριούχων αερίων.

Από καθαράς επιστημονικής πλευράς, ή συνεχής ανεύρεσις έλευθέρου φωσφορικού όξέος εις το τελικόν προϊόν, το υπερφωσφορικών, ώδήγησεν εις την υπόθεσιν, ότι ή αντίδρασις (I) λαμβάνει χώραν εις δύο φάσεις:



Επειδή δε τόσον ή γύψος, όσον και το φωσφορικών ασβέστιον σχηματίζουν ύδριτας διά χημικής προσδέσεως μορίων ύδατος ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), έξηγεϊτο εύλόγως το φαινόμενον της ταχείας πήξεως του μίγματος της αντίδράσεως.

Εις περίπτωσιν άνεπαρκείας τουθειικού όξέος, ή όσάκις το παραγόμενον υπερφωσφορικών άποθηκεύεται εις ποσότητα και επί άρκιόν χρόνον, παρατηρείται βαθμιαία μείωσις της εκατοστιαίας αναλογίας του ύδατοδιαλυ-

του φωσφορικού όξέος εν τώ τελικώ προϊόντι κατά  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = 4\text{CaHPO}_4$  (5) Το φαινόμενον αυτό, γνωστότατον εις την βιομηχανίαν, καλείται «άναστροφή» του υπερφωσφορικού και δέον ν' άποφεύγεται, όσάκις άποδίδεται σημασία εις ύψηλήν περιεκτικότητα εις ύδατοδιαλυτόν φωσφορικών όξύ.

Εις τας τρεις άνωτέρω αντιδράσεις σχεδόν μόνον περιωρίσθη μέχρι πρό 15 έτών ή δλη έρευνα περι του χημισμού της παραγωγής και όφείλομεν να όμολογήσωμεν ότι αυτη, παρ' ότι συνεπληρώθη αίων από της αρχικής άνακαλύψεως του Justus von Liebig, όλίγας μόνον προόδους έπετέλεσεν.

Αι πρώται άμφιβολίαι περι της όρθότητος των άνωτέρω άπόψεων ήρχισαν διατυπούμεναι άφ' ης ή θεωρία των κολλοειδών σωμάτων εις σήχη εις την έξέτασιν των φαινομένων της διαλύσεως και της καθιζήσεως. Πρός τούτοις παρατηρείτο, ότι υπό τας συνθήκας παραγωγής του υπερφωσφορικού, λόγω ύψηλης θερμοκρασίας άφ' ενός και μεγάλης όξύτητος άφ' έτέρου, δέν είναι δυνατός ό σχηματισμός γύψου,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , αλλά τοθειικόν ασβέστιον εύρίσκεται ως άνυδρίτης. Όσαύτως άκτινολογική έξέτασις του υπερφωσφορικού τόσον προσφάτου παραγωγής, όσον και κατόπιν άποθηκεύσεως κατέδειξεν, ότι τοθειικόν ασβέστιον εύρίσκεται εις άμφοτέρας τας περιπτώσεις κατά μέγιστον αυτόμ μέρος ως άνυδρίτης. Αι άνωτέρω διαπιστώσεις κλονίζουν την παλαιάν αντίληψιν, ότι ή στερεοποίησις του υπερφωσφορικού όφείλεται εις τον αρχικόν σχηματισμόν γύψου. Έπικρατεστέρα άποψις σήμερον είναι ή χωρίζουσα τας αντιδράσεις της παραγωγής εις διαφόρους φάσεις, αι όποται έξετάζονται όχι πλέον με στερεοτύπου χημικάς έξιώσεις, αλλά με γνώμονα την θεωρίαν των φάσεων και την κολλοειδή χημείαν.

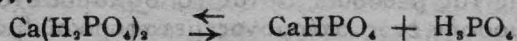
1) Κατά την πρώτην φάσιν της παραγωγής του υπερφωσφορικού λαμβάνουν χώραν σειραι αντιδράσεων, αιτινες συνεπάγονται ταχείαν έξουδετέρωσιν τουθειικού όξέος. Πρώτον έλευθεροϋται από μέρους του φωσφοριτου έλευθερον φωσφορικών όξύ κατά την έξιωσιν 4α. Δεύτερον έξουδετεροϋνται άλλα άλατα του ασβεστίου, άνθρακικόν και φθοριούχον, σχηματιζομένης όσαύτως ποσότητοςθειικού ασβεστίου. Το τελευταίον τουτο εύρίσκεται υπό την μορφήν του άνυδρίτου  $\text{CaSO}_4$  άποκλειστικώς. Τρίτον τα αναπτυχθέντα άέρια  $\text{CO}_2$  και  $\text{HF}$  μαζύ με ποσότητά τινα ύδρατμών και άζωτοξειδίων (εκ του βιομηχανικούθειικού όξέος προεαχομένων), μερικώς μόν διεκφεύγουν ως έχουν, μερικώς δε (το  $\text{HF}$ ) επιδροϋν επί του διοξειδίου του πυριτίου, αναποσπάστου συστατικού ολουδήποτε φωσφοριτου, αναπτύσσοντα το πτητικόν  $\text{SiF}_4$  εις την άνάπτυξιν των αερίων αυτών όφείλεται ή πορώδης ύφή του μετέπειτα στερε-

οποιομένου υπερφωσφορικού. Αι άνωτέρω άντιδράσεις είναι όλαι έξώθερμοι. Τέταρτον, τó θειϊκόν όξύ μετατρέπει ύπαρχούσας τυχόν ποσότητας σιδήρου, άργιλλίου και ψευδαργύρου, εις θειϊκά άλατα διαλυτά εις τó ύδαρές μίγμα.

2) Έν συνεχεία τó έλεύθερον φωσφορϊκόν όξύ έπιδρξ επί τού άδιαλύτου μέρους τού φωσφορίτου κατά την άντιδρασιν 4β, παραγομένου μονοβασϊκού φωσφορϊκού άσβεστίου, καταπίπτοντος ως κολλοειδοϋς ίζήματος. Τó τελευταϊον τούτο δίδει βαθμιαίως κρυστάλλους  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Κατ' αυτό ώσαύτως μετατρέπονται τά θειϊκά άλατα τού σιδήρου, άργιλλίου, ψευδαργύρου κλπ. εις φωσφορικά, έπιδράσει τού έλευθέρου φωσφορϊκού όξέος.

3) Αι άνωτέρω άντιδράσεις τής δευτέρας φάσεως αποπερατοϋνται κατά την άποθήκευσιν τού υπερφωσφορϊκού. Δηλαδή σημαντική ποσότης τού έλευθέρου φωσφορϊκού όξέος, μη άντιδράσασα άκόμη μετά τού φωσφορίτου, έξακολουθει βραδέως μόν άλλα κατά τόν αυτόν τρόπον, την άντιδρασιν. Έλαττουμένης όμως τής περιεκτικότητος τού έλευθέρου φωσφορϊκού όξέος, λαμβάνει χώραν ύδρόλυσις τών φωσφορϊκών άλάτων, σιδήρου και άργιλλίου, έλευθερουμένης ούτω νέας ποσότητος φωσφορϊκού όξέος, έπιδρώντος πάλιν επί φωσφορίτου και μέχρις ότου αποκατασταθί ίσορροπία χαρακτηριστιζομένη από μόνιμον όξύτητα. "Όταν οι φωσφορίται περιέχουν σημαντικάς ποσότητας σιδήρου και άργιλλίου, ή ύδρόλυσις και καθίζησις τών άντιστοιχων φωσφορϊκών άλάτων δύναται νά γίνη εις τοιαύτην κλίμακα, ώστε έν τώ συνόλω, παρά την συνεχιζομένην άκόμη άντιδρασιν 4β, νά προκύπη συνολικώς έλάττωσις τού ύδατοδιαλυτού και αύξησις τού άδιαλύτου φωσφορϊκού όξέος. Τó φαινόμενον τούτο, γνωστόν από έτών εις την Βιομηχανίαν ως «άνατροφή» τού υπερφωσφορϊκού, παρατηρείται μετά μακροχρόνιον άποθήκευσιν τούτου ίδιου όταν ή πρώτη ύλη περιείχε μεγάλας ποσότητας σιδήρου και άργιλλίου.

Η άντιδρασις 5, προϋποθέτουσα έλαχίστην ποσότητα έλευθέρου φωσφορϊκού όξέος, δέν λαμβάνεται πλέον ύπ' όψιν ύπό τών νεωτέρων έρευνητών, ούδέ και ένδεχομένη ύδρόλυσις τού μονοβασϊκού εις διβασϊκόν φωσφορϊκόν άσβέστιον :



διότι ή συνήθης περιεκτικότης τού υπερφωσφορϊκού εις έλεύθερον φωσφορϊκόν όξύ, μετακινεί την χημικην ίσορροπϊαν προς την πλευράν τού ύδατοδιαλυτού  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Η μικρά περιεκτικότης οϊουδήποτε υπερφωσφορϊκού λιπάσματος εις κίτρικοδιαλυτόν  $\text{CaHPO}_4$  (συνήθως 1—1,5%), όφείλεται κατά νεωτέραν άποψιν εις τόν σχηματισμόν μικτο-κρυστάλλων  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  τή βοηθεία τής μικράς μόνον εις γύψον  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  περιεκτικότητος, ως άρ-

κούντως άνωτέρω έξετέθη, τού έν λόγω λιπάσματος.

### Βιομηχανική παραγωγή — νεώτεροι μέθοδοι

Κατά τ' άνωτέρω έκτεθέντα, κατά την βιομηχανικην παραγωγήν τού υπερφωσφορϊκού διακρίνομεν τρεις φάσεις :

1) Τήν άνάμιξιν τού φωσφορίτου (έν λεπτοτάτω καταμερισμῳ) μετά τού θειϊκού όξέος (εις ώρισμένην πυκνότητα), όποτε ύπό έκλυσιν θερμότητος έλευθεροϋται ίσοδύναμον προς τó θειϊκόν μέρος τού φωσφορϊκού όξέος και τó μεγαλύτερον μέρος τών αερίων τού φωσφορίτου, τού μίγματος παραμένουτος επί άρκετά λεπτά τής ώρας ρευστού.

2) Τήν στερεοποίησιν τού παχυρρεύστου μίγματος εις συνεκτικην πορώδη μάζαν, ύπό νέαν έκλυσιν θερμότητος και αερίων.

3) Τήν ώρίμανσιν τού υπερφωσφορϊκού έν άποθήκη (έν σωρῳ), όποτε αποπερατοϋται ή διαλυτοποίησις τού φωσφορϊκού όξέος. Τεχνολογικώς διεχωρίσθη ανέκαθεν ή παραγωγή εις τά τρία έκτεθέντα στάδια. Κατά τó πρώτον στάδιον ή άνάμιξις έγινετο άρχικώς εις άνοικτά δοχεία, άργότερον, προς προστασίαν ανθρώπων και έγκαταστάσεων, εις κλειστά. Τά κλειστά δοχεία συνήθως είχον τάρακτρον περιστρεφόμενον περί κατακόρυφον άξονα και μετά άνάμιξιν 2—4 λεπτόν ή ήμίρρευστος μάζα άφήνετο νά έκρεύση δι' άνοίγματος εύρισκόμενου εις τó κάτω μέρος τού άναμικτηρίου έντός κενού χώρου, θαλάμου καλουμένου, όπου έντός 1—2 ώρων συνεπληροϋτο ή στερεοποίησις. Τά παραγόμενα άέρια άπερροφώντο συνεχώς ύπό άνεμιστήρος τόσοσιν κατά την άνάμιξιν, όσον και κατά την παραμονήν τού μίγματος έν τῳ θαλάμῳ. Μετά την στερεοποίησιν ή μάζα τού υπερφωσφορϊκού ήτο έτοιμη προς έξαγωγήν. Η έξαγωγή τού υπεσφωσφορϊκού έγινετο άρχικώς διά χειρός έργατών βοηθεία πτύων και άλλων όμοίων εργαλείων, άπετέλει δέ, λόγω τής συνεχιζομένης αναθυμιάσεως φθοριοϋχων αερίων, μίαν τών πλέον έπιβλαβών έργασιών τής χημικής Βιομηχανίας. Ένεκα τούτου έφηρμόσθησαν βαθμιαίως μηχανικά μέσα έκκενώσεως τών θαλάμων αύτών. Παρά την ποικιλίαν τών δημιουργηθέντων τύπων, ών κυρία μεταβλητή ήτο ό τρόπος τής μηχανικής έκκενώσεως (θάλαμοι Bescow, Milch κ. ά.), ύπάρχει εις τάς μεθόδους τάς μέχρι τού 1930 έφαρμοζόμενας έν κοινόν γνώρισμα : "Ητοι κατά τó στάδιον τής πληρώσεως ό θάλαμος παραμένει κλειστός και πληροϋται, λόγω τής ρευστότητος τού είσαγομένου μίγματος κατ' όριζόντια στρώματα. Κατά τó στάδιον τής έκκενώσεως άνοίγει μία πλευρά του θαλάμου, διά τής όποίας γίνεται ή μηχανική έκκένωσις, έν τῳ ή πληρώσις τού θαλάμου έχει πρό πολλού στα-

ματήσει. Μετά την συντελεσθείσαν έκκένωσιν ὁ θάλαμος παραδίδεται ἐκ νέου πρὸς πλήρωσιν διὰ νέου μίγματος, ὁπότε ἀρχίζει ὁ αὐτὸς ὡς καὶ πρὶν κύκλος ἐργασιῶν. Ἡ διαλείπουσα ἢ περιοδικὴ αὕτη μέθοδος ἐργασίας συνεπάγεται ὠρισμένα μειονεκτήματα, ὧν τὰ κυριώτερα εἶναι τὰ ἑξῆς: 1) Τὸ ἐκ τοῦ θαλάμου ἐξερχόμενον ὑπερφωσφορικὸν εὐρίσκεται εἰς διάφορα στάδια ὠριμότητος, διότι τὸ κατώτερον στρώμα ὡς εἰσαχθέν κατὰ πρῶτον ἐντὸς τοῦ θαλάμου, περιέχει λόγῳ προόδου τῆς ἀντιδράσεως περισσότερον διαλυτοποιημένον φωσφορικὸν ὀξύ ἢ τὸ ἀνώτατον στρώμα. Τὸ προϊόν ἐπομένως ἀποτελεῖ ἓν μίγμα στρωμάτων διαφόρου ὀξύτητος καὶ ἀντιστοίχως ἢ ποσότης τοῦ ἀδιαλύτου  $P_2O_5$  εἶναι σημαντικὴ. 2) Αἱ συσκευαὶ καὶ τὰ ἐξαρτήματα, αὐτῶν, θερμαινόμενα καὶ ψυχόμενα ἀλληλοδιαδόχως, ὑφίστανται μεγαλυτέραν φθοράν. 3) Τὸ προσωπικὸν προσβάλλεται παρ' ὅλας τὰς προφυλάξεις, λόγῳ τῶν ἀλληλοδιαδόχων μετακινήσεων τῶν θυρῶν τοῦ θαλάμου, τῶν κλειστῶν τροφοδοτησεως καὶ τῆς ἀποτόμου ἀναπτύξεως τῶν φθοριούχων ἀερίων. 4) Ἡ ἀπόδοσις κατὰ μονάδα χρόνου καὶ κατὰ κυβικὸν μέτρον θαλάμου εἶναι λόγῳ τῶν ἐναλλαγῶν μικρά, τοῦ ἀνοίγματος καὶ κλεισίματος τοῦ θαλάμου ἀποτελοῦντος ἓνα νεκρὸν χρονικὸν διάστημα. 5) Πρὸς ἐκμετάλλευσιν τοῦ μεσολαβοῦντος μεταξύ δύο πληρώσεων χρόνου, τοποθετοῦνται συνήθως εἰς τὰς βιομηχανίας δύο συζυγεῖς θάλαμοι, πληρούμενοι καὶ κενούμενοι ἐναλλάξ. Τοῦτο ὁμῶς συνεπάγεται διπλὰ ἔξοδα ἐγκαταστάσεως.

Τὰ ἀνωτέρω μειονεκτήματα προσεπάθησαν νεώτεροι ἐφευρέται νὰ παραμερίσουν, δημιουργοῦντες μέθοδον ἀποκλείουσιν τὰ ἀπαριθμηθέντα μειονεκτήματα. Οὕτω ἀνεπτύχθη νέα πάλιν σειρά τύπων, μεθόδων καὶ θαλάμων, ὧν τὰ κοινὰ γνωρίσματα εἶναι κυρίως δύο:

1) Ἡ ἀνάμιξις γίνεται ἐπιμελεστέρα, δηλαδή ὁ φωσφορίτης κονιοποιεῖται εἰς λεπτοτέραν σκόνην, τὸ θεϊκὸν ὀξύ χρησιμοποιεῖται εἰς μεγαλυτέραν πυκνότητα, ἢ δόσις καὶ τῶν δύο παρακολουθεῖται δι' αὐτομάτων μηχανημάτων ἐπακριβῶς καὶ, τὸ σπουδαιότερον, ἡ ἀνάμιξις διαρκεῖ χάρις εἰς κατάλληλον διασκευὴν τοῦ ἀναμικτηρίου περισσότερον χρόνον, εἰς τρόπον ὥστε τὸ μίγμα τῆς ἀντιδράσεως ἀφήνον τὸ ἀναμικτηρίον, νὰ ἀποτελῇ πλέον παχύρρευστον μᾶζαν, διότι εἰσέρχεται ἀκριβῶς εἰς τὸ στάδιον τῆς στερεοποιήσεως.

2) Λόγῳ τῆς ἡμιστερεᾶς καταστάσεως τοῦ μίγματος, τοῦτο δὲν πληροῖ τὸν κάτωθεν αὐτοῦ θαλάμιον χώρον εἰς ὀριζόντια στρώματα, ἀλλ' ὑπὸ κλίσιν μὲ μίαν γωνίαν πτώσεως, ἀνάλογον πρὸς τὴν σύστασίν του. Ὁ οὕτω παραγόμενος σωρὸς μετακινεῖται πλέον διὰ μετακινήσεως τοῦ πυθμένου τοῦ θαλάμου πρὸς συσκευὴν ἐκκενώσεως, ἀκολουθοῦντος συνεχῶς

νέου σωροῦ εἰς ἀτελεύτητον σειρὰν πρὸς τὸν αὐτὸν σκοπὸν. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον, χάρις εἰς τὴν καλυτέραν ἀνάμιξιν, εἶναι δυνατὴ ἢ συντόμευσις τοῦ χρόνου τῆς παραμονῆς τοῦ μίγματος ἐν τῷ θαλάμῳ καὶ, τὸ κυριώτερον, ἡ παρασκευὴ τοῦ ὑπερφωσφορικοῦ λαμβάνει τὴν μορφήν συνεχοῦς καὶ ἀτελευτήτου παραγωγῆς, ἐκάστου μέρους τῆς συσκευῆς ἐπιτελοῦντος πάντοτε τὸ αὐτὸ ἔργον καὶ εὐρισκομένου διαρκῶς ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας. Τὰ πλεονεκτήματα τῶν μεθόδων εἶναι προφανῆ. Συνίστανται κατὰ πρῶτον ἀρνητικῶς εἰς τὴν ἄρσιν ὄλων τῶν μειονεκτημάτων τῆς ἀσυνεχοῦς παραγωγῆς, ὡς ἀπηριθμήθησαν προηγουμένως. Ἀλλὰ πλέον τῶν ἀνωτέρω, ὅ,τι καὶ βασικῶς ἐνδιαφέρει τὴν Βιομηχανίαν, ἐπιτρέπουν μὲ τὰ μικρότερα δυνατὰ ἔξοδα εἰς ἐγκαταστάσεις καὶ εἰς ἐργασίαν ἐπιβλέψεως, τὴν παρασκευὴν ὑπερφωσφορικοῦ εἰς μεγάλην ποσότητα καὶ ἐξαιρετον ποιότητα, μὲ μικρὰν ὕγρασιαν εἰς τὸν ἐλάχιστον δυνατόν χώρον. Οἱ τύποι τῶν διαφόρων μεθόδων καθορίζονται πλέον ἐκ τῆς μορφῆς, ἢν λαμβάνουν τὰ ἀναμικτήρια καὶ οἱ θάλαμοι. Ἐκ τῶν εἰς ἡμᾶς μέχρις ἐνάρξεως τοῦ δευτέρου παγκοσμίου πολέμου γνωστῶν τύπων, περιγράφονται κατωτέρω οἱ κυριώτεροι ὡς ἑξῆς:

#### 1) Μέθοδοι κυκλικῆς κινήσεως.

Κατ' αὐτὰς οἱ θάλαμοι λαμβάνουν τὴν μορφήν δακτυλλοῦ, περιστρεφομένου ἄλλοτε μὲν περὶ κατακόρυφον ἄξονα (μέθοδος Moritz-Standaert), ἄλλοτε περὶ ὀριζόντιον (μέθοδος Maxwell). Κοινὸν χαρακτηριστικὸν τῶν δύο μορφῶν τοῦ τύπου τούτου εἶναι, ὅτι μετὰ τὴν εἰσαγωγὴν τοῦ μίγματος τῆς ἀντιδράσεως εἰς ἓν σημεῖον τοῦ κυκλικῆς θαλάμου, τίθεται οὗτος εἰς βραδείαν περιστρεφομένην κίνησιν καὶ ὁ σχηματιζόμενος σωρὸς λαμβάνει τὴν μορφήν δακτυλλίου. Εἰς ἄλλο σημεῖον τοῦ κύκλου εὐρίσκειται ἐγκατεστημένον μηχανήμα ἐξαγωγῆς τοῦ ὑπερφωσφορικοῦ. Ὁ θάλαμος, ἐκκενούμενος εἰς τὸ σημεῖον αὐτό, ἐξακολουθεῖ (κενός) τὴν κυκλικὴν του πορείαν, διὰ νὰ δεχθῇ νέον προϊόν ἀκολουθοῦν τὴν αὐτὴν διαδρομὴν κ.ο.κ. ἀκαταπαύστως.

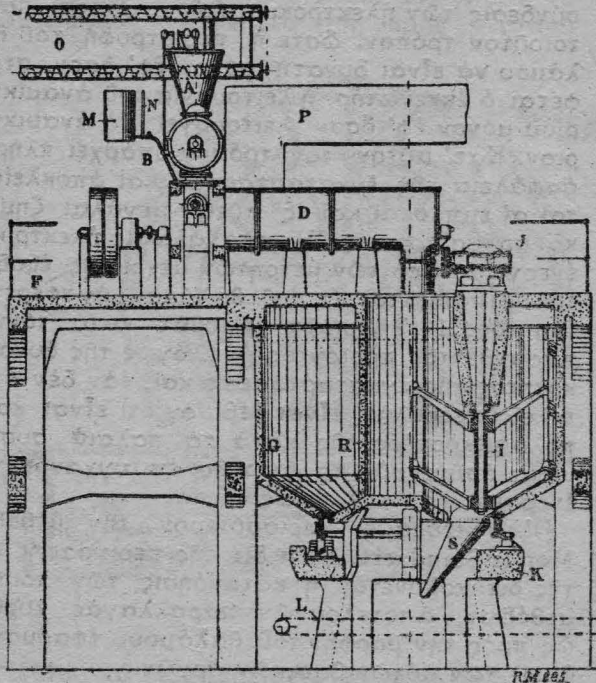
#### 2) Μέθοδοι εὐθείας μετακινήσεως.

Εἰς τὰς μεθόδους αὐτὰς οἱ θάλαμοι ἔχουν τὴν μορφήν ἐνός ἀτέρμονος μεταφορικοῦ ἱμάντος, μεταφέροντος τὸ στερεοποιηθὲν ὑπερφωσφορικὸν ἀπὸ τοῦ σημείου τῆς εἰσόδου τοῦ μέχρι τοῦ μηχανήματος τῆς τεμαχίσεώς του. Ἡ ἀπ' εὐθείας μεταφορὰ αὕτη ἐπιτυγχάνεται διὰ τῆς μετακινήσεως τοῦ πυθμένου καὶ τῶν πλαγίων τοιχωμάτων τοῦ θαλάμου (μέθοδος Broadfield), ἢ διὰ τῆς ἀντικαταστάσεως τοῦ θαλάμου διὰ πραγματικῆς μεταφορικῆς ταινίας, καταλλήλως διεσκευασμένης (μέθοδος Kuhlmann).

**Περιγραφή τῶν μεθόδων.**

**Α' Μέθοδος Moritz-Standaert.**

Ἡ μέθοδος αὕτη στηρίζεται ἐπὶ παρατηρήσεων τοῦ γιουγκοσλαύου μηχανικοῦ Velic, εἰς ὄνομα τοῦ ὁποίου ἐξεδόθησαν τὰ σχετικά πρόνομια εὐρεσιτεχνίας, ἐκχωρηθέντα πρὸς ἐκμε-



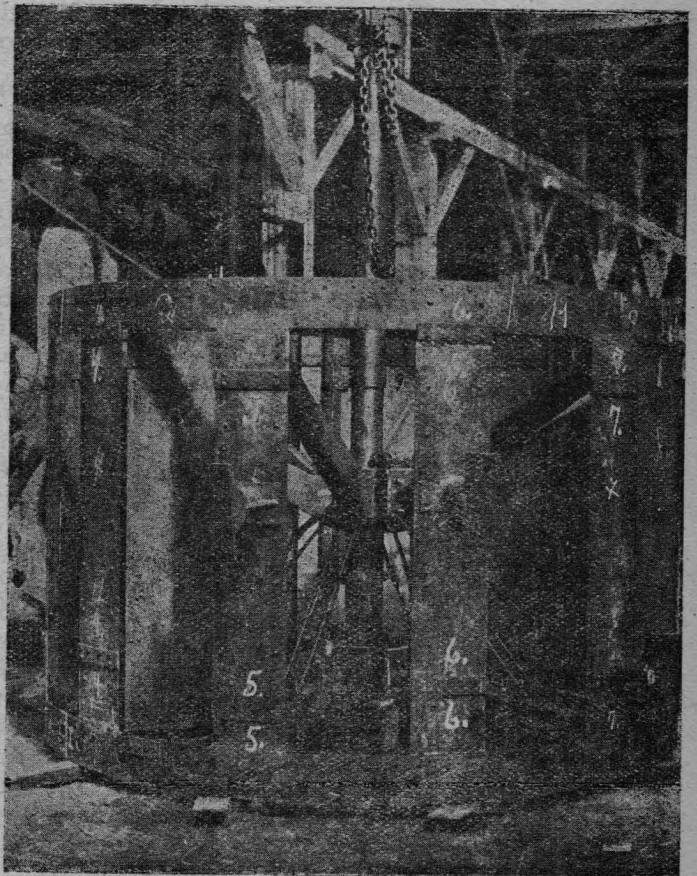
Εἰκ. 1.

τάλλουσιν εἰς τὸν γαλλο-βελγικὸν οἶκον Moritz-Standaert.

Ἐν γενικαῖς γραμμαῖς ἡ ἐγκατάστασις κατὰ τὴν ἀνωτέρω μέθοδον ἀποτελεῖται ἐκ θαλάμου κυλινδρικοῦ σχήματος, στρεφομένου περὶ τὸν κατακόρυφον ἄξονά του με βραδείαν, ρυθμιζομένην ταχύτητα. Ὁ θάλαμος οὗτος εἶναι κατεσκευασμένος ἐκ μπετόν ἐσωτερικῶς ἐπενδεδυμένου δι' ὄξυμάχου ἐπιστρώσεως καὶ ἐδράζεται ἐπὶ τροχαλιῶν κυκλικῶς διατεταγμένων (εἰκὼν ἀριθ. 1).

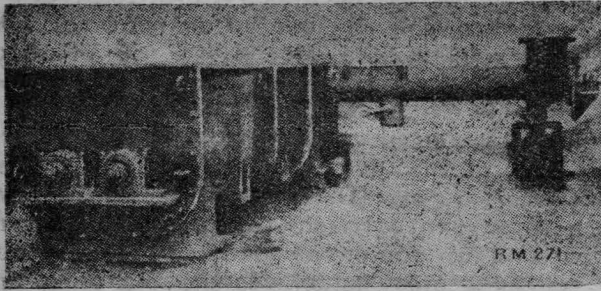
Ἐπὶ τῶν τροχαλιῶν τούτων ὀλισθαίνει βραδέως κατὰ τὴν περιστροφικὴν του κίνησιν, παρασυρόμενος ὑπὸ μεγάλης ὀδοντωτῆς στεφάνης, στερεωμένης ἐπὶ τοῦ ἐξωτερικοῦ τοιχώματος τοῦ πυθμένος καὶ μετακινουμένης βοηθεῖα ὀδοντοτροχοῦ. Εἰς τὸ κέντρον τοῦ κυκλικοῦ θαλάμου εὐρίσκεται ἕτερος κύλινδρος ἐκ τοῦ αὐτοῦ ὕλικου καὶ χρησιμεύει ὡς ἀκίνητον ἐσωτερικὸν περιτείχισμα τοῦ θαλάμου καὶ στηριξίς τῆς ὀροφῆς αὐτοῦ, ἐπὶ τῆς ὁποίας εὐρίσκονται τὰ μηχανήματα ἀναμίξεως καὶ ἐκκενώσεως. Διὰ τῆς διατάξεως ταύτης χωρίζεται ἡ ἐγκατάστασις εἰς δύο μέρη, τὸ περιστροφικῶς κινητόν, περιλαμβάνον πυθμένα καὶ ἐξω-

τερικὸν τοίχωμα καὶ τὸ ἀκίνητον, ἀποτελούμενον ἀπὸ τοῦ ἐσωτερικοῦ τοίχωμα, τὴν ὀροφήν καὶ τὰ ἐπ' αὐτῆς τοποθετημένα μηχανήματα τοῦ θαλάμου. Δι' εἰδικῆς διατάξεως ἐξασφαλίζεται ἡ στεγανότης μεταξὺ τοῦ στρεφομένου καὶ τοῦ ἀκινήτου μέρους, ὥστε ν' ἀποφεύγεται οἰαδήποτε διαρροὴ ὑπερφωσφορικοῦ ἢ διαφυγὴ ἀερίων. Ἐπὶ τῆς ἀκινήτου ὀροφῆς εὐρίσκεται τὸ ἀναμικτήριον μετὰ τῶν μετρητῶν τοῦ θειικοῦ ὀξέος καὶ τοῦ φωσφορίτου. Δι' αὐτῶν ἐξασφαλίζεται πλήρης καὶ ἀκριβὴς ἀνάμιξις τῶν δύο πρώτων ὕλων εἰς τρόπον ὥστε, ὅταν ἐκ τοῦ ἑτέρου ἄκρου ἐκρῆθ τὸ μίγμα, νὰ ἔχη τοῦτο ἤδη ἀρχίσει νὰ σκληρύνεται. Πλησίον τοῦ σημείου εἰσαγωγῆς τοῦ μίγματος, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ὀροφῆς ὁ μηχανισμὸς τῆς κοπῆς τοῦ ὑπερφωσφορικοῦ, ἀποτελούμενος ἐκ περιστρεφομένου κυλίνδρου, φέροντος εἰς τὰς ἀκμὰς αὐτοῦ λεπίδας (εἰκὼν ἀριθ. 2). Ὁ ἐκκενωτὴρ αὐτὸς (Decaveuse), περιστρεφόμενος μετὰ ταχύτητος χωρίζεται πρὸς τὸ μέρος τῆς εἰσαγωγῆς τοῦ ὑπερφωσφορικοῦ διὰ χωρίσματος ἐκ μπετόν, ἡμικυλινδρικής διατομῆς, προσηλωμένου ἐπὶ τοῦ ἀκινήτου ἐσωτερικοῦ τοιχώματος τοῦ θαλάμου. Τὸ κοπὲν ὑπερφωσφο-



Εἰκ. 2.

ρικών, πίπτουν έντός του κενού θαλαμίου χώρου, παρεμποδίζεται από της μιας πλευράς υπό του ήμικυλινδρικού τούτου διαχωρίσματος να συναντήση τόν έκκενωτήρα, παρασυρόμενον όμως υπό της βραδείας περιστροφικής κινήσεως του θαλάμου προς αντίθετον κατεύθυνσιν, συναντᾷ τοῦτον μετά πλήρη περιστροφήν, διαρκούσαν αναλόγως της ρυθμίσεως 4 ἕως 8 ὥρας καὶ ἐξέρχεται τοῦ θαλάμου ὡς τεμαχισμένον πλέον ὑπερφωσφορικόν δι' ἀνοίγματος εὐρισκομένου λοξῶς κάτωθεν τοῦ ἐκκε-



Εἰκ. 3.

νωτήρος. Μετά ἀερισμόν καὶ τριβὴν τῶν τεμαχίων εἰς κόνιν ἢ κόκκους, μεταφέρεται βοηθεῖα μεταφορικοῦ ἀτέρμονος ἱμάντος κατ' εὐθείαν εἰς σωρὸν.

Ὁ ἀναμικτήρ (εἰκὼν ἀριθ. 3), ἀποτελεῖται ἀπὸ ὀριζόντιον ἐπίμηκες κλειστὸν δοχεῖον. φέρον διπλοῦν σύστημα ταρακτρῶν, περιστρεφόμενων περὶ ὀριζοντίου ἀξονος κατ' ἀντίθετον ἕκαστος φοράν. Εἰς τὸ ἓν ἄκρον τοῦ ἀναμικτηρίου εἰσάγονται ἡ λεπτή κόνις τοῦ φωσφορίτου καὶ τὸ θεϊκὸν ὀξύ χωριστά, συνεχῶς καὶ συγχρόνως. Ἡ τριβὴ τοῦ φωσφορίτου, ἡ ἀραιώσις τοῦ θεϊκοῦ ὀξέος μέχρι τοῦ προσήκοντος βαθμοῦ καὶ ἡ ἀκριβὴς μέτρησις της δόσεως αὐτῶν, ἐπιτελεῖται διὰ καταλλήλων μηχανημάτων ἀποτελούντων οὐσιώδη μέρη της ἐγκαταστάσεως, ὧν τὴν περιγραφὴν διὰ συντομίαν ἀντιπαρέρχομεθα. Ἐκ τοῦ ἑτέρου ἄκρου ἐξέρχεται διὰ τοῦ πυθμένου συνεχῶς τὸ μίγμα της ἀντιδράσεως. Τὸ ἰδιαίτερον χαρακτηριστικὸν τοῦ ἀναμικτηρίου ὀφείλεται εἰς τὴν διπλὴν διάταξιν καὶ τὴν μορφήν τῶν πτερυγίων της ἀναδέυσεως. Διακρίνεται δὲ ἡ ἀνάδευσις εἰς τρία στάδια. Τὸ πρῶτον ἐπιτελεῖ τὴν ζύμωσιν τῶν δύο πρώτων ὑλῶν μετ' ἀλλήλων πρὸς ἐπίτευξιν καλῆς ἀντιδράσεως, τὸ δεύτερον στάδιον ἐπιδικαίει διὰ ζωηρᾶς ἀναταράξεως τὸν καλύτερον ἐξαερισμόν τοῦ μίγματος της ἀντιδράσεως. Τὰ ἀέρια ἀπάγονται ὑπὸ ἀνεμιστήρος, λειτουργοῦντος χωριστά καὶ συνδεομένου μετ' τὸ ἕτερον ἄκρον τοῦ καλύματος τοῦ ἀναμικτηρίου διὰ καταλλήλου ἀγωγοῦ. Ὁ ἰσχυρὸς ἐξαερισμὸς τοῦ μίγματος ἐπιταχύνει τὴν στερεοποίησιν αὐτοῦ. Ἐν ᾧ κατὰ τὰ δύο πρῶτα στάδια

τὸ μίγμα συγκρατῆται ἐπὶ δυνατόν μακρότερον χρονικὸν διάστημα πρὸς ἀποπεράτωσιν της ἀντιδράσεως εἰς τὸ τελευταῖον μέρος τοῦ ἀναμικτηρίου, τὸ προωστικόν, τὰ πτερυγία ἐνεργοῦν ὡς μεταφορικὸς κοχλίας καὶ ὠθοῦν τὴν ἡμίρευστον μάζαν εἰς τὸν κάτωθεν αὐτῆς συνεχῶς περιστροφικῶς μετακινούμενον θάλαμον, ὅπου ἀκολουθεῖ τὴν ἤδη περιγραφείσαν πορείαν. Ἡ σύνδεσις τῶν ἠλεκτροκινητήρων γίνεται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἡ περιστροφή τοῦ θαλάμου νὰ εἶναι δυνατὴ μόνον ἐφ' ὅσον στρέφεται ὁ ἐκκενωτήρ, ἡ λειτουργία τοῦ ἀναμικτηρίου μόνον ἐφ' ὅσον λειτουργεῖ τὸ ἀναμικτήριον. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ὑπάρχει πλήρης ἀσφάλεια της ἐγκαταστάσεως καὶ ἀποκλείονται αἱ ἐμπλοκαὶ καὶ ἐξ αὐτῶν μεγάλαι ζημίαι καὶ καθυστερήσεις. Ἡ κατανάλωσις ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας ἀπὸ τῶν μετρητῶν μέχρι της ἐξόδου τοῦ λιπάσματος ἐκ τοῦ θαλάμου, ἀναφέρεται ἴση πρὸς 1—2 ὥριατα χιλιοβάττι κατὰ τόννον παραχθέντος προϊόντος ἀναλόγως της δυναμικότητος της ἐγκαταστάσεως καὶ, ἐὰν δὲν ἀποτελεῖ ὑπερβολὴν, εἶναι βέβαιον ὅτι εἶναι κατὰ πολὺ μικρότερα της κατὰ τὰ παλαιὰ συστήματα ἀσυνεχοῦς παραγωγῆς ἐπιτυγχανομένης ἐνεργειακῆς ἀναλώσεως.

Ἀνεπτύξαμεν περισσότερον τὴν μέθοδον Moritz-Standaert, διότι διὰ της περιγραφῆς αὐτῆς διευκολύνεται ἡ κατανόησις τῶν λοιπῶν μεθόδων, ἀποτελουσῶν παραλλαγὰς κυρίως ὡς πρὸς τὴν μορφήν τοῦ θαλάμου, ἐφαρμογὴν ὁμοῦ τῶν αὐτῶν βασικῶν ἀρχῶν.

## B. Μέθοδος Maxwell

Ἡ μέθοδος αὕτη ἀνεπτύχθη ἐν τῷ ἀγγλικῷ ἐργοστασίῳ λιπασμάτων J. καὶ W. Maxwell Ltd., τὸ δὲ προνόμιον εὑρεσιτεχνίας ἐκμεταλλεῖται ὁ οἶκος L. A. Mitchell, Ltd, Manchester. Χαρακτηρίζεται ὑπὸ τῶν αὐτῶν ἰδιοτήτων, ὅπως καὶ ἡ προηγουμένη. Ἡ διαφορὰ ἔγκειται εἰς τὸ σχῆμα καὶ τὴν διάταξιν τοῦ θαλάμου. Εἰς τὴν μέθοδον ταύτην ὁ θάλαμος ἔχει τὴν μορφήν μεγάλου ἐλαστικοῦ αὐτοκινήτων (εἰκὼν ἀριθ. 4), ἐξωτερικῆς διαμέτρου 7—12 μέτρων, ἐδραζομένου ἐπὶ τροχαλιῶν κατὰ τὴν ἐξωτερικὴν του περίμετρον καὶ στρεφόμενου περὶ ὀριζόντιον ἀξονα, ὡς ἐὰν ὁ τροχὸς τοῦ αὐτοκινήτου ἐστρέφετο. Εἰς τὸ κέντρον τοῦ τροχοῦ καὶ καθέτως πρὸς αὐτὸν εὐρίσκεται τὸ ἀναμικτήριον ὀξέος καὶ φωσφορίτου, λειτουργοῦν ὡς ἤδη ἐκτενῶς περιεγράφη. Τὸ ἡμίρευστον μίγμα πίπτει εἰς τὸ κατώτατον μέρος τοῦ τροχοῦ καὶ στερεοποιούμενον παρασύρεται πρὸς τὰ ἄνω καὶ μετὰ ἡμίσειαν περιστροφὴν, ἦτοι εἰς τὸ ἀνώτατον σημεῖον τοῦ τροχοῦ, συναντᾷ συνεχῶς λειτουργοῦντα ἐκκενωτήρα ἔχοντα μορφήν τροχοῦ μετὰ κοπτήρων, διαμέτρου ἴσης πρὸς τὴν διατομὴν τοῦ θαλάμου. Τὸ ὑπερφωσφορικὸν κονιοποιούμενον πίπτει ἐπὶ

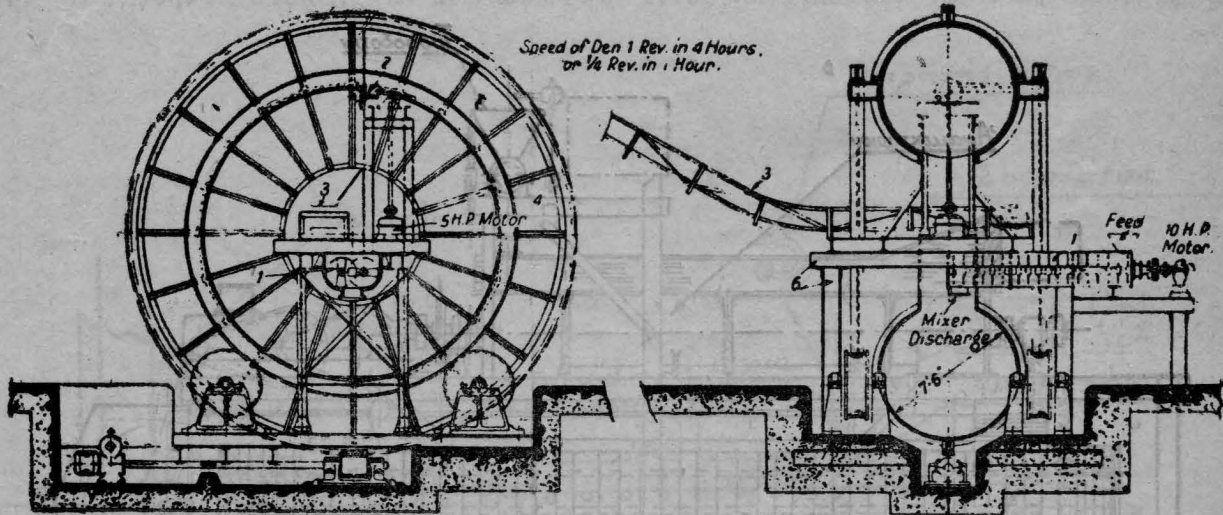


μεταφορικής ταινίας εις τὸ κέντρον τοῦ τροχοῦ καὶ πρὸς τὴν ἑτέραν πλευρὰν τοῦ θαλάμου καὶ μεταφέρεται πρὸς ἀποθήκευσιν. Ἡ κίνησις θαλάμου, ἀναμικτηρίου καὶ ἐκκενωτήρος, ἐξασφαλίζεται διὰ κινήσεων μὲ μειωτήρας στροφῶν καταλλήλως διατεταγμένων καὶ μὲ ἀνάλογα μέτρα ἀσφαλείας, ὡς καὶ κατὰ τὴν προηγουμένην μέθοδον. Ἡ ἀπαιτούμενη ἰσχύς πρὸς κίνησιν τοῦ θαλάμου παραγωγῆς 10 τόνων ὠριαίως ἀναφέρεται ἴση πρὸς 3 ἵππους.

ἡ ὁποία, ὡς ἐκ τῆς διατάξεως τοῦ θαλάμου, δεόν νὰ εἶναι ἐξαιρετικῶς ἰσχυρά.

### Γ') Μέθοδος Broadfield.

Ἡ ἀνωτέρω μέθοδος ὀφείλεται εἰς τὸν τεχνολόγον Broadfield ἐργοστασίου λιπασμάτων τῆς Ἀμερικῆς, ὅπου καὶ τὸ πρῶτον ἐφηρμόσθη μεταφερθεῖσα ὁμῶς ταχέως περισσότερον πάσης ἄλλης εἰς ὅλα τὰ Βιομηχανικὰ κράτη τῆς γῆς, οὕτως ὥστε ἀπο τοῦ 1931 ὅτε ἐλειτούργη-



Εικ. 4.

Παρά τὰ διαφημιζόμενα πλεονεκτήματα τῆς ἐν λόγω μεθόδου, παρατηροῦμεν ἀμέσως τὰ ἐξῆς μειονεκτήματα, ἐμποδίσαντα τὴν μεγαλύτεραν ἐξάπλωσιν ταύτης :

1) Λόγω τῆς ὀριζοντίου διατάξεως τοῦ ἄξονος περιστροφῆς τοῦ θαλάμου τῆς εἰσαγωγῆς τοῦ μίγματος εἰς τὸ κατώτατον καὶ τῆς ἐκκενώσεως εἰς τὸ ἀνώτατον σημεῖον αὐτοῦ, χρησιμοποιεῖται μόνον τὸ ἥμισυ τοῦ κυκλικοῦ θαλάμου, τοῦ κατιόντος σκέλους διατηρουμένου συνεχῶς κενοῦ.

2) Συνεπείᾳ τῆς ἑτερομεροῦς φορτίσεως τοῦ θαλάμου, ἡ κατανάλωσις ἐνεργείας πρὸς συνεχῆ ἀνύψωσιν τοῦ περιεχομένου τοῦ θαλάμου εἶναι πολλαπλασία τῆς ὀριζοντίου μετακινήσεως αὐτοῦ, ὡς εἰς τὰς ἄλλας μεθόδους.

3) Ἐξ αἰτίας τῆς αὐτῆς πάλιν κατακορύφου ἀνυψώσεως οἱ κίνδυνοι τῆς κικῆς στεγανότητος εἶναι μεγαλύτεροι, ὡσαύτως τὸ μίγμα τῆς ἀντιδράσεως δεόν εἰσερχόμενον εἰς τὸν θάλαμον νὰ λαμβάνη ἀπαραιτήτως στερεὰν σύστασιν, ἄλλως δὲν ἀκολουθεῖ τὴν ἀνιοῦσαν πορείαν τοῦ θαλάμου.

4) Τεχνικῶς ὁ θάλαμος ἀποτελεῖται ἀπὸ ἡρμολογημένους τομεῖς ἐκ σιδηρολαμορίνης, συγκρατούμενους ὑπὸ δύο μεγάλων στεφανῶν ἀμφοτέρωθεν τοῦ θαλάμου, ἐπὶ τῶν ὁποίων ἐδράζεται καὶ στρέφεται ἡ ὅλη κατασκευὴ καὶ

σεν ἡ πρώτη ἐγκατάστασις ἐν Γεωργίᾳ τῶν Ἠνωμένων Πολιτειῶν τῆς Ἀμερικῆς μέχρι τοῦ Μαΐου 1939 νὰ ἔχουν τεθῆ ἐν λειτουργίᾳ 31 ἐγκαταστάσεις, παράγουσαι τοῦλάχιστον 340 τόννους ὑπερφωσφορικοῦ ὠριαίως. Τὰ προνόμια Broadfield ἐκμεταλλεῦεται ἡ ἐταιρεία Phosphate Acidulating Co ἐν Νέα Ὑόρκη.

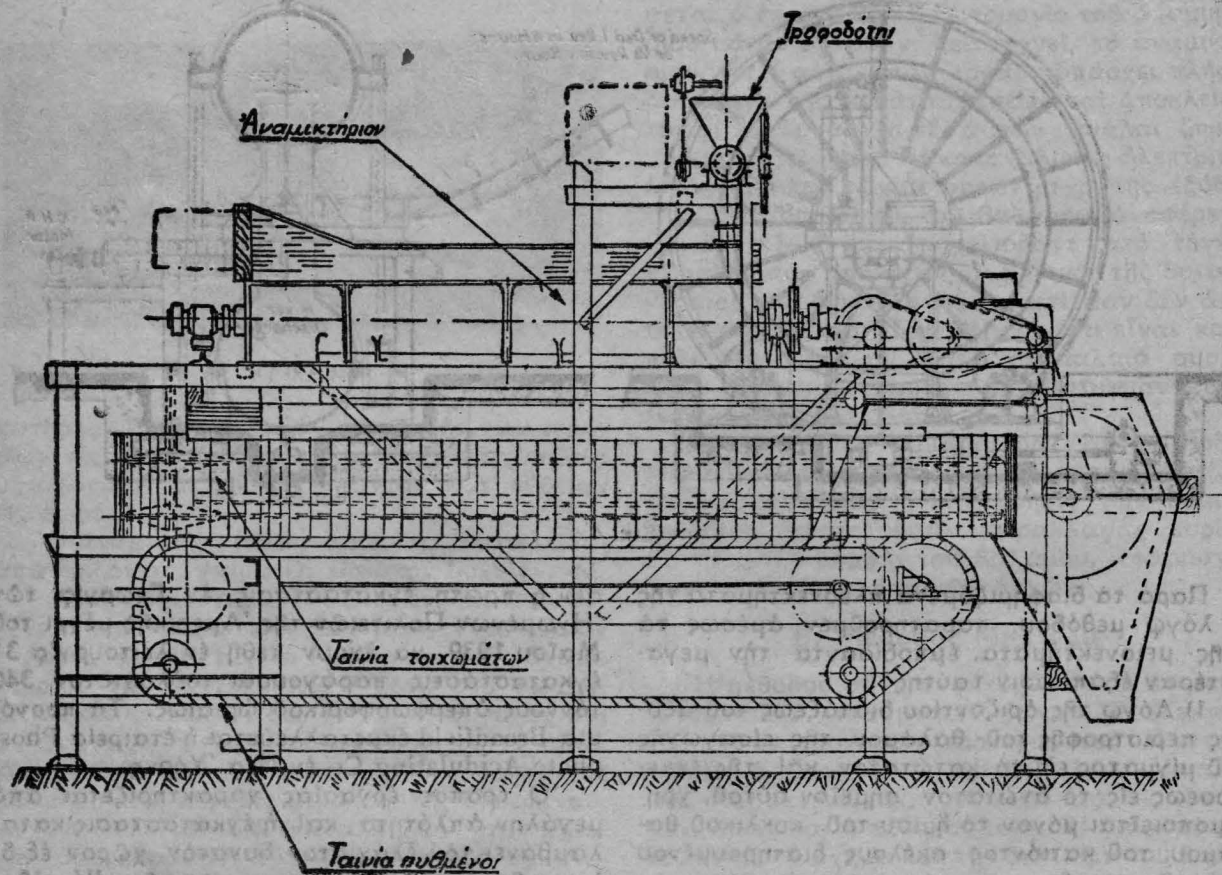
Ὁ τρόπος ἐργασίας χαρακτηρίζεται ἀπὸ μεγάλην ἀπλότητα καὶ ἡ ἐγκατάστασις καταλαμβάνει τὸν ἐλάχιστον δυνατὸν χῶρον ἐξ ὅλων τῶν μέχρι τοῦδε περιγραφεισῶν. Ἡ μέθοδος αὕτη, ὅπως καὶ ἡ ἐπομένῃ, ἀνήκουν, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς ἐκτεθεισὰς μεθόδους Moritz - Standaert καὶ Maxwell - Mitchell, αἱ ὁποῖαι μετακινοῦν τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἐπὶ κυκλικῷ τόξῳ, λόγῳ τῆς δακτυλικῆς μορφῆς τοῦ θαλάμου.

Ὁ θάλαμος τῆς μεθόδου Broadfield (εἰκὼν ἀριθ. 5), ἀποτελεῖται ἐξ ἑνὸς ἐπιμήκου ὀρθογώνιου παραλληλεπίπεδου, τοῦ ὁποῦ ἡ ὀροφή καὶ ἡ μία τῶν μικρῶν ἐδρῶν εἶναι σταθεραὶ καὶ ἐδράζονται ἐπὶ σιδηροδοκῶν. Ὁ πυθμὴν καὶ αἱ δύο ἐπιμήκεις πλάγιαὶ πλευραὶ σχηματίζονται ὑπὸ σειρᾶς πρισμάτων μετ' ἀλλήλων ἀρθρωτῶς συνδεδεμένων, ἀποτελούντων δὲ ἐν τῷ συνόλῳ αὐτῶν μεταφορικὴν ταινίαν. Εἰδικῶς τοποθετημένος κινητὴρ παρασύρει εἰς βραδείαν κίνησιν τὸν πυθμὴν τοῦ θαλάμου καὶ

ἀναγκαστικῶς τὰς ἐπ' αὐτοῦ εἰς εἰδικὸν ἀλλακὰ στεγανότητος ἐδραζομένης δύο πλευρᾶς ταινίας, ὑποχρεουμένης οὕτω εἰς αὐτόματον ἀνέλιξιν.

Ἐπὶ τῆς ἀκινήτου ὀροφῆς εὐρίσκονται τὰ γνωστά ἤδη μηχανήματα τῆς ἀναμίξεως, ἧτοι μετρηταὶ ὀξέος, φωσφορίτου, ἀναμικτήριον, κινητήρες κλπ. Τὸ σχηματιζόμενον ἡμίρρευστον ὑπερφωσφορικόν, πίπτει εἰς τὸ ἐν κλειστὸν ἄκρον τοῦ θαλάμου στερεοποιεῖται καὶ

συνίστανται καὶ δυσχέρειαι τῆς λειτουργίας τοῦ θαλάμου. Ὡς πρὸς τὸ ὕλικόν, τὸ ἀποτελοῦν τὰ στοιχεῖα τῶν ταινιομόρφων πλευρῶν, μετὰ χρησιμοποίησιν ἀρχικῶς εἰδικῆς ποιότητος ξύλου, οἱ κατασκευασταὶ μετέστησαν εἰς τὴν χρῆσιν ὀξυμάχου χάλυβος. Τὰ κινητὰ τοιχώματα ἀποτελοῦνται ὅθεν ἀπὸ σειρᾶν πρισμάτων ἐξ εἰδικοῦ χάλυβος, συνδεδεμένων δι' ἀρθρώσεων καὶ ἐπικαλυπτομένων κατὰ τὴν ἀκμὴν τῆς ἐπαφῆς των κατὰ τοιοῦτον τρόπον



Εἰκ. 5.

τείνει νὰ καταλάβῃ ὀλόκληρον τὴν διατομὴν τοῦ θαλάμου. Ἄλλὰ ἡ βραδεία προωστικὴ κίνησις τοῦ πυθμένος παρασύρει τὸν σχηματιζόμενον σωρὸν εἰς μετακίνησιν πρὸς τὸ ἕτερον ἄκρον, ὅπου εὐρίσκεται ἐν συνεχῇ λειτουργίᾳ περιστροφικὸς ἐκκενωτήρ, στρεφόμενος περὶ ὀριζόντιον ἄξονα καὶ καταρρίπτων τὸ τεμαχιζόμενον ὑπερφωσφορικόν ἐπὶ μεταφορέως.

Αἱ μετακινήσεις τοῦ ὑπερφωσφορικοῦ εἶναι αἰ ἐλάχισται καὶ ἡ ὄλη διάταξις ἐνθυμίζει κατὰ πολὺ τὴν τῶν μεθόδων ἀσυνεχοῦς λειτουργίας Beskow καὶ Milch. Τὸ ἰδιότυπον ὅμως ἔγκειται εἰς τὴν διαμόρφωσιν τοῦ θαλάμου καὶ τὴν εἰσαγωγὴν ἀντὶ σταθερῶν τοιχωμάτων τοῦ κινητοῦ πυθμένος καὶ πλευρῶν. Εἰς τοῦτο ὅμως

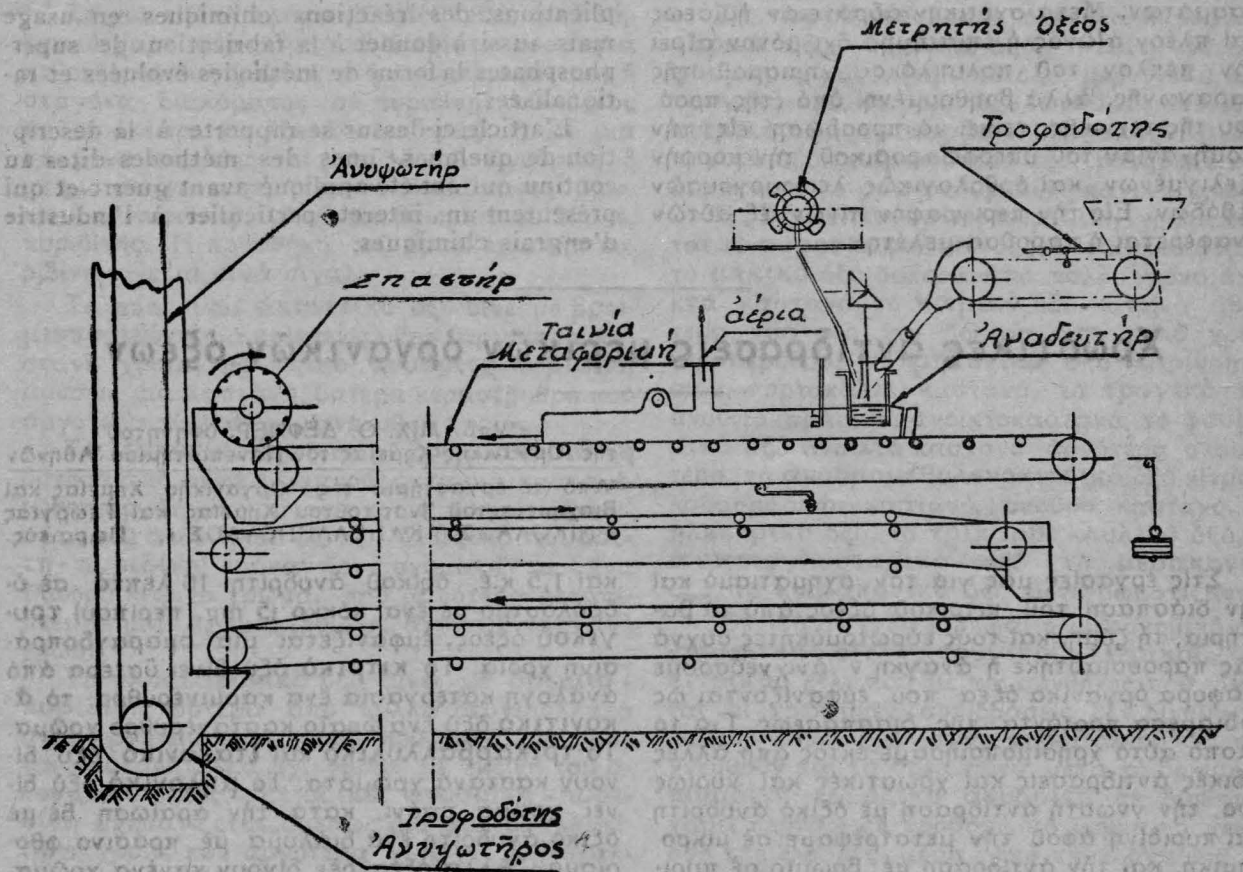
ὥστε νὰ ἐξασφαλιστεῖ στεγανότης πυθμένος καὶ τοιχωμάτων καὶ ν' ἀποφεύγονται ἐπιζήμιοι διαρροαί. Ἡ κατασκευὴ ὅμως τῶν μεγάλων τμημάτων τοῦ θαλάμου ἐξ ὀξυμάχου χάλυβος καθιστᾷ τὴν ἐγκατάστασιν δαπανηράν, ἐναντι τοῦ σιδηροελάσματος τῆς μεθόδου Maxwell καὶ τοῦ μπετόν τῆς μεθόδου Moritz. Ὡς πρὸς τὴν στεγανότητα ὑπολείπεται ἡ μέθοδος αὕτη σημαντικὰ ὄλων τῶν ἄλλων. Διότι ἀφ' ἑνὸς ἀποτελεῖται ἀπὸ πολλὰς ἑκατοντάδας μέτρων ἀρμῶν, ἐπομένως ἐστιὼν πιθανῆς διαφυγῆς, κατὰ δὲ τὴν ἀναστροφήν τοῦ ταινιοειδοῦς πυθμένος εἰς τὸ ἄκρον τῆς ἐκκενώσεως, ὁπότε φυσικὰ ἀνοίγουν οἱ ἄρμοι ἐπαφῆς, εἶναι πρακτικῶς ἀδύνατον νὰ μὴ παρεμβληθῇ σκόνῃ ὑπερφω-

σφορικού μεταξύ των στοιχείων, όποτε δυσχεραίνεται ή στεγανότης κατά την προσεχρή αναστροφήν προς παραλαβήν νέου λιπάσματος. Τοποθέτησις ειδικού συστήματος ψυκτρών ως και άλλα τεχνάσματα, φέρουν τας δυσχερείας ως κατά τα τελευταία έτη υπερνικηθείσας.

**Δ'. Μέθοδος Kuhlmann**

Η μέθοδος αυτή αποτελεί την νεωτάτην εξέλιξιν της τεχνικής των υπερφωσφορικών λιπασμάτων πρό του πολέμου, εξαπλουστεύσασα την παραγωγήν εις ανάμειξιν των πρώτων υλών

λιστού (Agitateur) ειδικής κατασκευής, με πτερύγιον στρεφόμενον περί κατακόρυφον άξονα. Η προσβολή του φωσφορίτου έν αύτῳ γίνεται τόσον τελεία, ώστε έν 5 εις τας άλλας μεθόδους μέχρις αποπερατώσεως της αντίδράσεως και κοπής του υπερφωσφορικού απαιτείται χρόνος περίπου 3 ώρων, έπομένως θάλαμος οίασδήποτε μορφής, δυνάμενος νά περιλάβη την παραγωγήν του χρονικού τούτου διαστήματος, κατά την παρούσαν μέθοδον τό υπερφωσφορικόν περατώνει τας αντίδράσεις του έντός 10-15 λεπτών της ώρας, όσον περίπου



Εικ. 6.

(θειϊκό οξέος και φωσφορίτου) και μεταφοράν του προϊόντος της αντίδράσεως εις αποθήκην. Ο κλασικός «θάλαμος», υπό οίανδήποτε τών μέχρι τουδε μορφών του, εξαλείφεται.

Η έφεύρεσις όφείλεται εις τὰ μεγάλα χημικά έργοστάσια της Γαλλίας Etablissements Kuhlmann και τὰ προνόμια εύρεσιτεχνίας έλήφθησαν παρ' αυτής. Η πρώτη έν λειτουργία εγκατάστασις κατά την μέθοδον ταύτην εύρισκετο έν Rieme του Βελγίου κατά τό 1939.

Κατά την περιγραφήν της μεθόδου αναφέρεται, ότι τό μέχρι τουδε χρησιμοποιούμενον άναμικτήριον αντικαθίσταται υπό ένός στροβι-

άπαιτεί προς σκλήρυνσιν ή κοινή γύψος! Τά άποτελέσματα είναι έκπληκτικά. Δέν απαιτείται θάλαμος. Τό προϊόν της αντίδράσεως πίπτει έκ του στροβιλισμού άλληλοδιαδόχως επί τριών άλλεπαλλήλως τοποθετημένων ταινιών (είκων άριθ. 6). Έκ τούτων μόνον μέρος της πρώτης είναι στεγανώς κεκαλυμένον και εξαερίζεται υπό άνεμιστήρος. Κατά την πρώσιν έκ της πρώτης εις την δευτέραν ταινίαν, τό στρώμα του υπερφωσφορικού τεμαχίζεται υπό περιστροφικού μύλου εις μικρούς κόκκους. Επί των έπομένων δύο ταινιών γίνεται άπλή ώρίμανσις. Εις τό τέλος της τελευταίας ταινίας αι

άντιδράσεις έχουν τόσοσ αποπερατωθή, ώστε τὸ ὑπερφωσφορικὸν μεταφέρεται εἰς τὴν ἀποθήκην καὶ δύναται μάλιστα ν' ἀποθηκευθῆ εἰς σωρὸν μέχρι 10 μ. ὕψους. Λεπτομέρειαι περὶ τῆς συστάσεως τοῦ ὑπερφωσφορικοῦ, ἀναλώσεως ἐνεργείας κλπ. κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἐλλείπουν.

**Ἀνακεφαλαίωσις :** Ἡ τεχνικὴ μέθοδος παραγωγῆς ὑπερφωσφορικῶν λιπασμάτων, ἡ ὁποία ἤρχισεν πρὸ ἑκατονταετίας διὰ τῆς κλασσικῆς ἐφευρέσεως τοῦ Liebig, ἀπετέλει ἀρχικῶς μίαν ἀπὸ τὰς πλέον ἐπαχθεῖς ὅσον καὶ χρήσιμους μεθόδους παρασκευῆς χημικῶν λιπασμάτων. Μετὰ σχετικὴν ἀδράνειαν ἡμίσεως καὶ πλέον αἰῶνος ἡ ἐπιστήμη, ὄχι μόνον αἴρει τὸν πέπλον τοῦ πολυπλόκου χημισμού τῆς παραγωγῆς, ἀλλὰ βοηθουμένη ὑπὸ τῆς προόδου τῆς τεχνικῆς, τείνει νὰ προσδώσῃ εἰς τὴν βιομηχανίαν τοῦ ὑπερφωσφορικοῦ τὴν μορφήν ἐξελιγμένων καὶ ὀρθολογικῶς λειτουργουσῶν μεθόδων. Εἰς τὴν περιγραφὴν τινῶν ἐξ αὐτῶν ἀναφέρεται ἡ παρούσα μελέτη.

## Χρωστικές ἀντιδράσεις μερικῶν ὀργανικῶν ὀξέων

### RÉSUMÉ SUR LA PRODUCTION D'ENGRAIS PHOSPHATÉS

Par A. GEORGIU

La fabrication de superphosphates réalisée il y a un siècle d'après l'invention de Liebig fut d'abord un des travaux les plus nuisibles à la santé autant qu'utile à la production d'engrais chimiques.

Or, après une inactivité de plus d'un demi-siècle, la science avec l'aide des progrès techniques, non seulement tend à éclaircir les complications des réactions chimiques en usage mais aussi à donner à la fabrication de superphosphates la forme de méthodes évoluées et rationalisées.

L'article ci-dessus se rapporte à la description de quelques unes des méthodes dites au continu qui ont été appliquées avant guerre et qui présentent un intérêt particulier à l'industrie d'engrais chimiques.

Ὑπὸ ΜΙΧ. Ο. ΔΕΦΝΕΡ, ὀφηγητοῦ  
τῆς Ὄργανικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν  
Ἀπὸ τὸ ἐργαστήριον τῆς Ὄργανικῆς Χημείας καὶ Γεωργίας  
Βιοχημείας τοῦ Ἰνστιτούτου Χημείας καὶ Γεωργίας  
« ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΣ », Πειραιεύς.

Στὶς ἐργασίαι μας γιὰ τὸν σχηματισμὸ καὶ τὴν διάσπαση τοῦ κίτρικου ὀξέος ἀπὸ τὰ βακτήρια, τὴ ζύμη, καὶ τοὺς εὐρωτομύκητες συχνὰ μᾶς παρουσιάστηκε ἡ ἀνάγκη ν' ἀνιχνεύσουμε διάφορα ὀργανικὰ ὀξέα ποὺ ἐμφανίζονται ὡς ἐνδιάμεσα προϊόντα τῆς διασπάσεως. Γιὰ τὸ σκοπὸ αὐτὸ χρησιμοποιήσαμε ἐκτὸς ἀπὸ ἄλλες εἰδικές ἀντιδράσεις καὶ χρωστικές καὶ κυρίως δύο, τὴν γνωστὴ ἀντίδραση μὲ ὀξικὸ ἀνυδρίτη καὶ πυριδίνην ἀφοῦ τὴν μετατρέψαμε σὲ μικροχημικὴ, καὶ τὴν ἀντίδραση μὲ βρώμιον σὲ πυριδίνην ποὺ τυχαῖα βρῆκα μαζὶ μὲ τὴν συνεργάτιδά μου δίδα Ἀλίκη Ἰσιδωρίδη<sup>(1)</sup>.

Ἐπειδὴ οἱ χρωστικὲς αὐτὲς ἀντιδράσεις παρουσιάζουν γενικώτερον ἀναλυτικὸ ἐνδιαφέρον, γι' αὐτὸ ἐκτὸς ἀπὸ τὶς νεώτερες ἀδημοσίευτες παρατηρήσεις μου τὶς σχετικὲς μὲ τὶς χρωστικὲς αὐτὲς ἀντιδράσεις ἀναφέρω καὶ τὶς παλαιότερες ἂν καὶ ἔχουν ἤδη δημοσιευθῆ σὲ ξένα περιοδικά.

Κατὰ τοὺς Ο. Fürth καὶ Η. Herrmann<sup>(2)</sup> ἂν θερμάνουμε ἓνα μίγμα 3,5 κ.έ. πυριδίνης

καὶ 1,5 κ.έ. ὀξικὸ ἀνυδρίτη 10 λεπτὰ σὲ ὀδρόλουτρο μὲ ἓνα κόκκο (5 mg. περίπου) τρυγικοῦ ὀξέος, ἐμφανίζεται μία σμαραγδοπράσινη χροιά. Τὸ κίτρικὸ ὀξὺ δίνει ὕστερα ἀπὸ ἀνάλογη κατεργασία ἓνα καρμινέρυθρον, τὸ ἀκονιτικὸ ὀξὺ ἓνα ὠραῖο καστανέρυθρον χρῶμα. Τὸ τρικαρβαλλυλικὸ καὶ ἰτακονικὸ ὀξὺ δίνουν καστανά χρώματα. Τὸ μηλονικὸ ὀξὺ δίνει χρῶμα μαόνι, κατὰ τὴν ἀραίωση δὲ μὲ ὀξικὸ ἀνυδρίτη ἓνα διάλυμα μὲ πράσινον φθορισμὸ. Ἄλλα ὀξέα δὲν δίνουν κανένα χρῶμα.

Τὸ ἀγαριζινικὸ ὀξὺ  $C_{12}H_{16}(OH)(COOH)$ ,  $1\frac{1}{2} H_2O$  δίνει μὲ ὀξικὸ ἀνυδρίτη καὶ μὲ πυριδίνην μίαν καστανοῖώδη ὡς κερασέρυθρον χροιά μὲ χαρακτηριστικὸν πράσινον φθορισμὸ.

Ἡ Δις Ἀλίκη Ἰσιδωρίδη καὶ ἐγὼ παρατηρήσαμε τυχαίως ὅτι ἂν ἐπιδράσουμε σὲ στερεὸν trans ἢ cis ἀκονιτικὸ ὀξὺ  $HOOC.CH:C(COOH).CH_2.COOH$  μὲ διάλυμα βρώμιου σὲ πυριδίνην χωρὶς νὰ θερμάνουμε, ἐμφανίζεται στὴν ἀρχὴ ἓνας καστανέρυθρος καὶ ὕστερα ἓνας καστανὸς χρωματισμὸς ἐνῶ συγχρόνως τὸ διάλυμα θερμαίνεται καὶ ἐκλύεται  $CO_2$ .

Ἐπειδὴ τὸ ἰτακονικὸ ὀξὺ  $CH_2:C(COOH).CH_2.COOH$ , τὸ trans ἢ cis γλουτακονικὸ ὀξὺ  $(HOOC.CH:CH.CH_2.COOH)$ , τὸ μεσακονικὸ

1. M. Deffner καὶ ΑΙ. Issidoridis, Biochem. Z. 314 307 (1943).

2. Ο. Fürth καὶ Η. Herrmann, Biochem. Z. 280, 448 (1935).

όξυ και το κιτρακονικό όξυ (trans και cis  $\text{HOOC.CH:C(CH}_3\text{).COOH}$ ) σχηματίζονται από το άκονιτικό όξυ με απόσπαση  $\text{CO}_2$  ήτανεπιθανό και αυτά τα όξέα να δίνουν με βρωμιοπυριδίνη ανάλογες αντιδράσεις.

Πράγματι το Ιτακονικό και το γλουτακονικό όξυ δίνουν ανάλογες χρωστικές αντιδράσεις ενώ το μεσακονικό και κιτρακονικό όξυ δέν δίνουν κανένα χρώμα.

Τόσο την αντίδραση με όξικό άνυδρίτη και πυριδίνη όσο και την με βρώμιο σε πυριδίνη μετατρέψαμε σε μικροχημικές χρωστικές αντιδράσεις για διάφορα όργανικά όξέα.

Σε μία ειδική πλάκα (Tüpfelplatte) ή σε διηθητικό χαρτί φέρνουμε μία ελάχιστη ποσότητα στερεής ουσίας (μερικά γ ή και περισσότερο) ή σταγόνα διαλύματος σε πυριδίνη του όξέος που πρόκειται να εξετάσουμε μαζί ή με μία σταγόνα πυριδίνη και μία όξικού άνυδρίτη ή με μία σταγόνα πρόσφατου διαλύματος βρωμίου σε πυριδίνη (0,3--1 κ.έ βρωμίου σε 20 κ.έ. πυριδίνης. Η προσθήκη του βρωμίου στην πυριδίνη γίνεται σιγά σιγά).

Το trans ή cis άκονιτικό όξυ δίνει με βρωμιοπυριδίνη μία καστανέρυθη, αργότερα καστανή χροιά, με όξικό άνυδρίτη-πυριδίνη άμέσως μία καστανή, ύστερα κερασέρυθη που αργότερα γίνεται φουξινέρυθη χροιά.

Το Ιτακονικό όξυ δίνει με βρωμιοπυριδίνη ύστερα από μερικά δευτερόλεπτα μία καστανέρυθη, αργότερα καστανή χροιά που μοιάζει με αυτή του άκονιτικού όξέος. Με όξικό άνυδρίτη-πυριδίνη τούναντίον σχηματίζεται ένα έλαφρό κίτρινο χρώμα, που αργότερα μεταπίπτει σε μία άχαρακτήριστη άνοικτη καστανή χρώση.

Το γλουτακονικό όξυ δίνει με βρωμιοπυριδίνη ύστερα από πολλά δευτερόλεπτα στην αρχή μία ίωδη χροιά, που αργότερα γίνεται καστανή αλλά όχι όμοια με εκείνη του άκονιτικού όξέος. Με όξικό άνυδρίτη-πυριδίνη σχηματίζεται άμέσως μία πορτοκαλλοκίτρινη χροιά που αργότερα γίνεται πορτοκαλλοκαστανή. Κατά την εξέταση εμφανίζεται συχνά ένα κόκκινο χρώμα.

Πιο εύαισθητη γίνεται η αντίδραση όταν φέρουμε μία σταγόνα βρωμιοπυριδίνης ή όξικού άνυδρίτη και πυριδίνης σε ίχνος στερεής ουσίας (έλεύθερο όξυ) επάνω σε διηθητικό χαρτί όποτε με την αντίδραση του όξικού άνυδρίτη-πυριδίνης άνιχνεύονται ακόμα και 1γ γλουτακονικού όξέος και 5γ άκονιτικού όξέος σε 0,02 κ.έ. πυριδίνης και με την αντίδραση της βρωμιοπυριδίνης λιγώτερο από 0,03 mg. Ιτακονικού, άκονιτικού και γλουτακονικού όξέος. Ειδικώς για το γλουτακονικό όξυ για να είναι ή αντίδραση πιο εύαισθητη χρησιμοποιούμε διάλυμα 0,3 κ.έ. βρωμίου σε 20 κ.έ. πυριδίνης.

Τις αντιδράσεις αυτές δοκιμάσαμε και σε

άλλα όξέα που παρουσιάζουν βιολογικό ένδιαφέρον.

Το όξαλοξικό όξυ δίνει με βρωμιοπυριδίνη με έκλυση  $\text{CO}_2$  μία άνοικτη καστανή χροιά. Με όξικό άνυδρίτη-πυριδίνη παρουσιάζεται στην αρχή μία λαδοπράσινη και ύστερα μία καστανή χροιά, ουνήθως όμως σχηματίζεται άμέσως ή καστανή χροιά. Το άκετονοδικαρβονικό όξυ άποχρωματίζει στην αρχή το διάλυμα της βρωμιοπυριδίνης και ύστερα σχηματίζεται μία έλαφρή καστανή χροιά. Με όξικό άνυδρίτη-πυριδίνη γίνεται άνοικτό καστανό.

Τα πυροσταφυλικό όξυ, α-κετογλουταρικό όξυ, όξαλικό όξυ, ήλεκτρικό όξυ, φουμαρικό όξυ, μηλικό όξυ, μηλονικό όξυ, τρυγικό όξυ, κιτρικό όξυ, άνυδρομεθυλενοκιτρικό όξυ, τρικαρβαλλυλικό όξυ, μεσακονικό όξυ, κιτρακονικό όξυ, βενζοϊκό όξυ, δέν δίνουν με βρωμιοπυριδίνη κανένα χρώμα.

Με όξικό άνυδρίτη-πυριδίνη χρωματίζεται το πυροσταφυλικό όξυ άνοικτά καστανό, το μηλικό όξυ ύστερα από πολύ χρόνο άνοικτά καστανό, το κιτρικό όξυ, κίτρινο άργότερα, καστανό και ύστερα από πολύ χρόνο κερασέρυθο, το μηλονικό όξυ κίτρινοπράσινο, πορτοκαλλί, καστανό, το τρυγικό όξυ άνοικτό πράσινο, άνοικτοκαστανό, το φουμαρικό όξυ άνοικτά καστανό αργότερα σκουρότερο, το άνυδρομεθυλενοκιτρικό όξυ κίτρινο, λαδοπράσινο, καστανό, σκούρο καστανό. Το ήλεκτρικό όξυ, το τρικαρβαλλυλικό όξυ, το α-κετογλουταρικό όξυ, το μεσακονικό όξυ, το κιτρακονικό όξυ δέν χρωματίζονται.

Έπειδή με ένδιέφερε και ή μικροχημική άνιχνευση των όξέων, τρυγικού, κιτρικού, ίσοκιτρικού κτλ. που με τις συνθήκες που γίνονται οι χρωστικές αντιδράσεις δέν δίνουν χαρακτηριστικά χρώματα, προκειμένου ν' άνιχνευθούν και τα όξέα αυτά, μετά τη δοκιμή με πυριδίνη και όξικό άνυδρίτη σε διηθητικό χαρτί περνάω με προσοχή το διηθητικό χαρτί δυό τρεις φορές μέσα από τη φλόγα του λύχνου Bunsen όποτε αν υπάρχει κιτρικό ή ίσοκιτρικό όξυ χρωματίζεται έντονα φουξινέρυθο και αν υπάρχει τρυγικό πρασινοκίτρινο έως σκούρο πράσινο. Το γλουτακονικό όξυ ήδη χωρίς θέρμανση δίνει πορτοκαλλί χρώμα, με τη θέρμανση γίνεται έντονο κοκκινοκαστανό.

Πάντοτε σχεδόν σχηματίζεται και χωρίς όξέα ένα άνοικτό ρόζ χρώμα. Τα άλλα όξέα που έδοκίμασα δίνουν χρώματα όχι χαρακτηριστικά. Πάντως χρειάζεται προσοχή για να ξεχωρίση ανάμεσα σ' αυτά τα χρώματα το χαρακτηριστικό φουξινέρυθο χρώμα που όφείλεται στο κιτρικό όξυ. Το πράσινο του τρυγικού και το κόκκινο καστανό του γλουτακονικού όξέος ξεχωρίζουν εύκολα. Η αντίδραση αυτή είναι έξαιρετικά εύαισθητη και

μ' αὐτὴν ἀνιχνεύονται καὶ λιγώτερο ἀπὸ 1γ κίτριου, γλουτακονικοῦ ἢ τρυγικοῦ ὀξέος σὲ 0,1 κ.έ. πυριδίνης. Στὴ περίπτωση ποὺ ἡ ἀντίδραση μὲ πυριδίνη-ὀξικό ἀνυδρίτη γίνεται σὲ διηθητικό χαρτί ποὺ περνιέται ἀπὸ τὴ φλόγα καλὰ εἶναι τὸ ὀξύ ποὺ πρόκειται νὰ ἀνιχνευθῆ νὰ ἔχη διαλυθεῖ στὴν πυριδίνη.

Οἱ W. Dieterle καὶ F. Wenzel \*) παρακινούμενοι ἀπὸ τὴν ἀντίδρασή μας μετέτρεψαν τὴν ἀντίδραση ποὺ δίνει ἡ τετραῦδροκινολίνη—N—προπενάλη μασὶ μὲ ὀξικό ὀξύ καὶ ὀξικό ἀνυδρίτη μὲ τὸ μηλονικό καὶ τὸ γλουτακονικό ὀξύ σὲ εἰδικές χρωστικές ἀντιδράσεις γιὰ τὰ ὀξέα αὐτά.

Τὸ ἀντιδραστήριο παρασκευάζεται ὡς ἑξῆς: 0,1g τετραῦδροκινολίνη—N—προπενάλη σὲ μικρὸ δοκιμαστικὸ σωληνίσκο διαλύονται σὲ 1,5 κ.έ. ἀνυδρο ὀξικό ὀξύ. Μετὰ τὴ διάλυση προσθέτουμε καὶ 0,8 κ.έ. ὀξικό ἀνυδρίτη. Τὸ ἀσθενῶς κίτρινο διάλυμα, τοποθετεῖται σὲ παγωμένο νερὸ καὶ διατηρεῖται στοὺς 0° λίγες ὥρες.

Μὲ καθαρὰ ὀξέα ἡ ἀντίδραση γίνεται ἔτσι: σὲ 0,5 mg μηλονικό ἢ γλουτακονικό ὀξύ σὲ μικρὸ δοκιμαστικὸ σωληνίσκο.

\*) W. Dieterle καὶ F. Wenzel, Biochem Z. 316, 357 (1944).

κρὸ δοκιμαστικὸ σωληνίσκο προσθέτουμε 0,1 κ.έ. τοῦ ἀντιδραστηρίου. Πωματίζεται ὁ σωληνίσκος καὶ τοποθετεῖται σὲ ὑδρόλουτρο 45°. Μὲ μηλονικό ὀξύ χρωματίζεται ὕστερα ἀπὸ 1—2 λεπτά ἰσῶδες, μὲ γλουτακονικό ὀξύ στὴν ἀρχὴ καστανό, ὕστερα καστανοπράσινο. Μετὰ ἀπὸ 5—10 λεπτά βγάζουμε τὸ δείγμα ἀπὸ τὸ ὑδρόλουτρο. Ψύχεται μὲ παγωμένο νερὸ καὶ ἀραιώνεται μὲ σταγόνες παγωμένης ἀλκοόλης. Τὰ διαλύματα τὰ βλέπουμε σὲ φασματοσκόπιο. Ὅταν ὑπάρχει μηλονικό ὀξύ παρουσιάζεται ἀπορρόφηση στὰ 6000 ΑΕ, δταν ὑπάρχει γλουτακονικό ὀξύ στὰ 7000 ΑΕ.

Ὅλες αὐτὲς οἱ χρωστικὲς ἀντιδράσεις \*) πρέπει νὰ γίνουιν μὲ ἐλεύθερα ὀξέα. Ἐάν στὴ διάθεσή μας ὑπάρχουν ἄλλατα ὀξέων πρέπει νὰ τὰ διασπᾶσουμε μὲθεικὸ ὀξύ, νὰ συμπυκνώσουμε σὲ κενὸ καὶ νὰ τὰ ἐκχυλίσουμε μὲ ἓνα κατάλληλο ὀργανικὸ μέσο, αἰθέρα, ὀξικό αἰθυλεστέρα κτλ. Ἐάν ὑπάρχουν ὑδατικά διαλύματα πρέπει νὰ τὰ ἐξατμίσουμε μέχρι ξηροῦ σὲ κενὸ.

Γιὰ τὶς ἐνώσεις ποὺ σχηματίζονται στὶς χρωστικὲς αὐτὲς ἀντιδράσεις οἱ γνώσεις μας δὲν εἶναι πλήρεις καὶ θὰ πρέπει οἱ ἐνδιαφερόμενοι νὰ δοῦν τὶς σχετικὲς ἐργασίες \*)).

## Περὶ τῆς ἐκλεκτικότητος ἀνοργάνων καταλυτῶν τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου

\*Υπὸ G.—M. SCHWAB καὶ ΖΩΗΣ ΞΕΝΑΚΗ

(Ἐκ τοῦ Τμήματος Ἀνοργάνου—Φυσικῆς—καὶ Καταλυτικῆς Χημείας τοῦ Ἰνστιτούτου «Νικόλαος Κανελλόπουλος» ἐν Ἀθῆναις καὶ Πειραιεῖ)

### Εἰσαγωγή.

Εἰς σειράν ἐργασιῶν ὁ Krause ἔκανε πρὸ ἐτῶν τινῶν μίαν θεωρίαν ἐπὶ τῆς καταλυτικῆς καὶ ὑπεροξειδατικῆς δράσεως ὀρισμένων ὑδροξειδίων σιδήρου, χαλκοῦ ὡς καὶ μιγμάτων αὐτῶν, παρασκευασθέντων ὑπ' αὐτοῦ. Κατὰ τὴν θεωρίαν αὐτὴν πρῶτον διὰ προσθέσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου εἰς ἐπιφανειακὰς ομάδας ὑδροξυλίου, αἱ ὁποῖαι ἔχουν «ἐνεργὸν ὑδρογόνον», σχηματίζεται ὑπεροξειδίου τοῦ μετάλλου, καὶ τοῦτο ὀξειδοῖ εἴτε δεύτερον μόριον ὑπεροξειδίου ὑδρογόνου (καταλυτικὴ δράσις) εἴτε μόριον ἀναγωγικοῦ μέσου, λ.χ. ὀργανικοῦ ὀξέος (ὑπεροξειδατικὴ δράσις). Ὁ συναγωνισμὸς αὐτὸς τῶν δύο δευτερευουσῶν ἀντιδράσεων θὰ ἦγαγε εἰς κάποιαν ἀμοιβαίαν ἀντιστάθμισιν τῶν δύο δράσεων τοῦ καταλύτου, ὡς συμβαίνει καὶ εἰς ὀρισμένα φυράματα. Ἡ παραδοχὴ, ὅτι ἡ ἀρχικὴ ἀντίδρασις εἶναι ἡ αὐτὴ καὶ διὰ τὰς δύο περιπτώσεις, εἶναι κοι-

νὸν σημεῖον τῆς ὡς ἄνω θεωρίας καὶ τῆς εὐρυτέρας τῶν Haber καὶ Willstätter (2) περὶ ἀλυσσῶτων ἀντιδράσεων. Αὐτὴ δέχεται ὡς ἀπαρχὴν πάσης ἀλύσεως τὴν ἀποξυγόνωσιν τοῦ φυράματος ἢ τοῦ ἄλατος τοῦ σιδήρου. Ἐνῶ ὁμοίως ἡ θεωρία αὕτη λόγῳ τῆς γενικότητος τῶν φορέων ἀλύσεως δὲν ἀνταποκρίνεται πρὸς τὴν παρατηρηθεῖσαν πρὸς δηλητήρια εἰδικὴν εὐαισθησίαν διαφόρων καταλυτῶν (εἶδε Schwab, Rosenfeld καὶ Rudolph (3), ἡ θεωρία τοῦ Krause ἀντιθέτως ἐντὸς τοῦ πεδίου ἰσχύος τῆς, ἀποδίδει καὶ τὰ γεγυνότα αὐτά, ἐπειδὴ δέχεται ὅτι ὁ καταλύτης λαμβάνει μέρος εἰς κάθε σειράν ἐπαναλαμβανόμενων ἀντιδράσεων. Εἰδικῶς τὴν δηλητηρίασιν τῆς ὑπεροξειδατικῆς καὶ μόνον ἀντιδράσεως ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν καταλυτικὴν τὴν ἐξηγεῖ ἱκανοποιητικῶς διὰ καλύψεως τοῦ ἐνδιαμέσου ὑπεροξειδίου, τὸ ὁποῖον δύναται μὲν ἀκόμη νὰ ἀποδώσῃ ὀξυγόνον, ὄχι ὁμοίως καὶ νὰ ὀξειδώσῃ ἄλλα σώματα. Ἀναχωροῦντες ἀπὸ

τὴν ἡμετέραν παρατήρησιν, ὅτι ὁ σιδηροπυρίτης  $FeS_2$ , εἶναι δυνατὸς καταλατικὸς καταλύτης ( $Schwaab$  καὶ **Καρατζᾶς** (4)), ἀπεφασίσαμεν νὰ ἐξετάσωμεν, πῶς ἔχει ἡ ἐκλεκτικότης ὡς πρὸς τὰς δύο δράσεις τοῦ σιδηροπυρίτου καὶ ἄλλων καταλυτῶν σιδηρούχων ἄνευ ὀμάδων ὕδροξυλίου. Ὡς πρὸς τοῦτο ἐμετρήσαμεν τὴν καταλατικὴν καὶ ὑπεροξειδατικὴν ἐρᾶσιν τοιοῦτων καταλυτῶν ἀπουσίᾳ καὶ παρουσίᾳ ὀρισμένων προσθέτων οὐσιῶν, ἐκ τῶν ὁποίων ἄλλαι ἐπιταχύνουν— $CuSO_4$  κατὰ κλασσικὰς ἐργασίας τῆς σχολῆς τοῦ **Bredig** (5), ἄλλαι ἐπιβραδύνουν—ἡ πυρογαλλόλη, τὸ μόνον «ἀντιοξυγόνον» ποῦ διαθέταμε καὶ τὸ κυανοῦχον κάλιον ὡς τυπικὸν δηλητήριο σιδηρούχων καταλυτῶν.

**Υλικά.** Τὸ ὑπεροξειδίου ὕδρογόνου ἦτο **Perhydrol Merck** ἀραιούμενον μέχρι  $n/10$  περίπου καὶ ἐλεγχόμενον καθημερινῶς ὡς πρὸς τὴν σταθερότητα τοῦ τίτλου του ἢ ἀνανεούμενον.

Τὸ μυρμηκικὸν ὀξύ χρησιμοποιηθὲν ὡς ὑπόστρωμα τῆς ὑπεροξειδατικῆς ἀντιδράσεως παρεσκευάσθη δι' ἀραιώσεως μόλις ἀποσταχθέντος ὀξέος 98% μέχρι 0,12  $n$ . Ὁ τίτλος παρέμεινε σταθερότατος.

Ὁ σιδηροπυρίτης ἦτο ὀρυκτὸν—ἀναλυτικῶς σχεδὸν καθαρὸν—τοῦ ὀρυχείου **Κασσάνδρας** (Χαλκιδικῆς) μὲ κοσκινισθὲν μέγεθος κόκκων 0,01  $\mu$ . εἶδε **Schwaab** καὶ **Φιλίνης** (6).

Τὸ ὀξειδίου τοῦ σιδήρου ἦτο ἐρυθρὸν ἀμόρφου ἐμφανίσεως.

Ὁ σίδηρος ἦτο ὑπὸ μορφὴν ρηνισμάτων πλυθέντων μὲ καυστικὸν νάτριον καὶ ξηραθέντων κατόπιν.

Ὅλοι οἱ καταλύται πρὸ τῆς χρήσεως ἐξηραίνοντο εἰς 80°.

**Τρόπος ἐργασίας.** Ἡ καταλατικὴ ἀντίδρασις (ἐξαιρουμένης τῆς περιπτώσεως τοῦ σιδηροπυρίτου) παρουσίαζε τόσας ἀνωμαλίας τῆς κινητικῆς, ὥστε ἀριθμητικὴ σύγκρισις μὲ τὴν ὑπεροξειδατικὴν τοιαύτην ὄψιν ἀδύνατος. Ὡς ἐκ τούτου παρὰ τὴν ἀῤῥησιν τῶν μαθηματικῶν δυσκολιῶν προετιμήσαμεν νὰ μετρήσωμεν συγχρόνως εἰς τὸ αὐτὸ δοχεῖον τὴν καταλατικὴν καὶ τὴν ὑπεροξειδατικὴν ἀντίδρασιν, δηλαδὴ τὴν μείωσιν συγκεντρώσεως τοῦ ὑπεροξειδίου ὕδρογόνου καὶ τοῦ παρόντος μυρμηκικοῦ ὀξέος. Οὕτω ἡ μετρηθεῖσα καταλατικὴ σταθερὰ ἀφορᾷ τὸ  $P_H$  τῶν 3,25 περίπου παρεχόμενον ὑπὸ τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος.

Εἰς τέσσαρας κωνικὰς φιάλας (Ἔρλενμαϊερ) τῶν 25 κ.έμ. ἐζυγίζοντο ἀπὸ 80  $\chi\gamma$ . τοῦ στερεοῦ καταλύτου καὶ προσετίθεντο εἰς σημειούμενην στιγμὴν 5 κ.έμ. τοῦ διαλύματος ὑπεροξειδίου ὕδρογόνου καὶ 5 κ.έμ. τοῦ διαλύματος μυρμηκικοῦ ὀξέος. Ἄλλο ἓνα κ.έμ. ἦταν διάλυμα τῆς προσθέτου οὐσίας ἦτοι ἢ  $n/10CuSO_4$  ἢ  $n/1000KCN$  ἢ  $n/330$  πυρογαλλόλης. Εἰς τὴν

περίπτωσιν τοῦ ὀξειδίου καὶ σιδήρου δέον νὰ ἐξασφαλισθῇ καλὴ ἀνάδευσις καὶ διάβρεξις τῆς κόνεως (7). (Ἡ πειραματικὴ μέθοδος εἶναι ὀσισαστικῶς ἡ περιγραφεῖσα ὑπὸ τῶν **Schwaab** καὶ **Καρατζᾶ** (4). Μετὰ ταῦτα αἱ φιάλαι ἐτοποθετοῦντο μαζὶ (εἰς θερμοκρασίαν δωματίου περί 20°—30°, μὴ μετρηθεῖσαν ἰδιαιτέρως) εἰς βραδείαν κούνιαν ὀριζοντίου κινήσεως καὶ μετὰ 15 λεπτά ἀπὸ τὴν πρώτην, μετὰ 30 λεπτά ἀπὸ τὴν δευτέραν, μετὰ 60 ἢ 75—120 λεπτά ἀπὸ τὰς ἄλλας φιάλας ἐλαμβάνοντο δείγματα τῶν 10 κ.έμ. Ταῦτα ἀπηλάσσοντο τοῦ στερεοῦ καταλύτου διὰ φυγοκεντρώσεως, καὶ ἀπὸ τὸ ἀπομένον ὕγρον ὠγκομετροῦντο ἐκάστοτε 7 κ.έμ., πρῶτον παρουσίᾳ ἐρυθροῦ τοῦ μεθυλίου μὲ  $n/10NaOH$ , πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ  $HCOOH$  καὶ κατόπιν, ὄφου προσετίθετο ἀρκετὸν  $0,3nH_2SO_4$ , μὲ  $n/10KMnO_4$ , πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ  $H_2O_2$ . Εἰς τὸ χρῶμα τοῦ ὀξίνου ἐρυθροῦ τοῦ μεθυλίου ἢ πρώτη μετὰ τὴν τελείαν ὀξειδωσιν τοῦ  $H_2O_2$  σταγῶν τοῦ  $KMnO_4$ , διακρίνεται εὐκόλως. Ἐν τῷ μεταξὺ ὠγκομετρεῖτο καὶ ἐν μίγμα ἄνευ καταλύτου κατὰ τὸν αὐτὸν ἐντελῶς τρόπον πρὸς μέτρησιν τῶν ἀρχικῶν συγκεντρώσεων. Κατὰ τὸν ἴδιον ἐπίσης τρόπον ὠγκομετρεῖτο τὸ μίγμα μὲ μόνον τὰς προσθέτους οὐσίας (ἐκάστην τῶν τριῶν χωριστὰ) ἄνευ καταλύτου, διὰ νὰ ἐχῶμεν τὴν ἴδιαν ἐκάστης ἐπίδρασιν.

**Υπολογισμός.** Ἡ περιγραφεῖσα μέθοδος ἀκολουθεῖ τὴν ἀρχὴν «κουνελιῶν» τοῦ **Bodenstein**, δηλαδὴ χρησιμοποιεῖ χωριστὸν δοχεῖον διὰ ἐκάστην χρονικὴν διάρκειαν πειράματος. Ὡς ἐκ τούτου δὲν παρέχει ἀρκετὴν ἀκρίβειαν διὰ νὰ ἐξακριβώσωμεν τὴν τάξιν τῆς ἀντιδράσεως, πρᾶγμα ὅμως τὸ ὁποῖον δὲν ἐμποδίζει τὴν σύγκρισιν τῆς εὐαισθησίας τῶν διαφόρων καταλυτῶν ὡς πρὸς τὰς προσθέτους οὐσίας.

Ὁ **Krause** ἀναφέρει ὅτι ἐπὶ τῶν ὕδροξειδίων του καὶ ἡ διάσπασις τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου καὶ ἡ ὀξειδωσις τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος χωροῦν κατὰ τὴν  $A'$  τάξιν. Αὐτὸ θὰ ἐσήμαινε, ὅτι τὸ ἐνδιάμεσον ὑπεροξειδίου τοῦ μετάλλου ὑπάρχει εἰς ἐκάστην συγκέντρωσιν  $H_2O_2$  εἰς τὸ αὐτὸ σταθερὸν ποσὸν (κορεσμὸς προσροφήσεως τῶν ἐνεργῶν κέντρων), καὶ ὅτι ἀντιδρᾷ μὲ ἄλλο  $H_2O_2$  ἢ μὲ μυρμηκικὸν ὀξύ ἀναλόγως πρὸς τὰς ἐν τῷ διαλύματι συγκεντρώσεις αὐτῶν. Εἰς τὸ ἐξῆς θὰ καλοῦμεν τὴν ἀρχικὴν συγκέντρωσιν τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου  $a$ , τὴν τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος  $b$ , τὸ ποσὸν τῆς καταλατικῆς ἀντιδράσεως  $x$ , τὸ τῆς ὑπεροξειδατικῆς  $y$  (ἡ ὀλικὴ μείωσις συγκεντρώσεως τοῦ  $H_2O_2$  εἶναι τότε  $x+y$ ). Ὅλα αὐτὰ τὰ ποσὰ ἐκφράζονται εἰς κ.έμ.  $n/10$  ὠγκομετρικοῦ διαλύματος ἀνὰ τὰ χρησιμοποιηθέντα 7 κ.έμ. ἀντιδρώντος διαλύματος. Μὲ τὰς προϋποθέσεις αὐτάς ἡ κινητικὴ τοῦ **Krause** θὰ μᾶς ἐβίδη τὰς ἐξῆς διαφορικὰς ἐξισώσεις:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x-y) \text{ και } \frac{dy}{dt} = k_2 (b-y).$$

Δυστυχώς αυτό το σύστημα ταυτόχρονων διαφορικών εξισώσεων κατά τον *Wegscheider* (8) δεν δύναται κατ' ούδένα τρόπον να ολοκληρωθῆ εἰς κεκλεισμένην τινα μορφήν, ἐνῶ μόνον ἡ ὀλοκλήρωσις προσαρμόζεται πρὸς τὴν ἡμετέραν πειραματικὴν μέθοδον, ἡ ὁποία θὰ ἐπέτρεπε τὸν σχηματισμὸν παραγῶγων μόνον μεταξὺ διαφόρων δοχείων, δηλαδὴ μὲ μεγάλα σφάλματα.

Ὡς ἐκ τούτου προτιμοῦμεν ἕτερον σύστημα ἐξισώσεων, τὸ ἐξῆς:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x-y) \text{ και } \frac{dy}{dt} = k_2 (a-x-y)(b-y).$$

Ἡ ἐκλογὴ αὕτη δὲν εἶναι ἀδικοιολόγητος. Τοῦλάχιστον δὲν ὑφίσταται πειραματικὴ ἀντίρρησης ἐναντίον μίας τοιαύτης κινητικῆς ὑποθέσεως. Οἱ εἰδικοί μας καταλύται δὲν ἐξητάσθησαν εἰσέτι, καὶ εἰς τὰ ἀναφερθέντα πειράματα τοῦ *Krause* πάντοτε περίσσευε πολὺ τὸ  $H_2O_2$ , ὁπότε τὸ  $(a-x-y)$  δύναται νὰ θεωρηθῆ σταθερὸν καὶ τὰ συστήματα ἐξισώσεων δὲν διαφέρουν. Εἰς τὰ δύο ἡμέτερα πειράματα, καθὼς θὰ ἴδωμεν, αἱ σταθεραὶ ὑπολογισθεῖσαι κατὰ τὰς δευτέρας ἐξισώσεις δὲν παρουσιάζουν ἀναπαραγωγίσιμον πῶσιν ἢ ἀνύψωσιν, ἀλλὰ μόνον διακυμάνσεις. Τὸ προτέρημα αὐτοῦ τοῦ συστήματος ἐξισώσεων εἶναι, ὅτι τοῦλάχιστον ἓνα μερικὸν ἀποτελεσμα δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ δι' ἀμέσου ὀλοκληρώσεως:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k_2}{k_1} (b-y)$$

καὶ ἐκ τούτου δι' ὀλοκληρώσεως:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln \frac{b}{b-y}}{x}$$

Ὄπως τὸ  $\frac{k_2}{k_1}$  τὸ μέτρον τῆς ἐκλεκτικότητος, δίδεται ἀπὸ ἕκαστον δοχεῖον χωριστά. Ὁ συνδυασμὸς τοῦ ἀποτελέσματος τούτου μὲ μίαν τῶν ἀρχικῶν διαφορικῶν ἐξισώσεων θὰ ἔπρεπε νὰ μᾶς ἐπιτρέψῃ τὸν ὑπολογισμὸν μᾶς τῶνδύο

σταθερῶν ταχύτητος καὶ οὕτω καὶ τῆς ἄλλης. Ἄλλὰ καὶ εἰς τὰς δύο ὑπαρχούσας περιπτώσεις λαμβάνονται καὶ πάλιν ἐκφράσεις μὴ δυνάμεναι νὰ ὀλοκληρωθοῦν κεκλεισμένως. Ἡ ἀπλουστερά τῶν δύο εἶναι:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[ a-x-b \left( 1-e^{-\frac{k_2}{k_1}x} \right) \right]$$

Τῆς ἐκφράσεως αὐτῆς ἠναγκάσθημεν νὰ ἐκτελέσωμεν γραφικὴν ὀλοκλήρωσιν.

Ἐμετρήσαμεν δηλαδὴ γραφικῶς τὸ ποσὸν

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x-b \left( 1-e^{-\frac{k_2}{k_1}x} \right)} = k_1 t$$

διὰ διαφόρους τιμὰς τοῦ  $a$  καὶ τοῦ  $\frac{k_2}{k_1}$  (ἡ στα-

θερὰ τῆς ὀλοκληρώσεως, ὅπως διαπιστώνει κανεὶς εὐκόλως, ἰσοῦται μὲ τὸ μηδέν). Οὕτως ἀπὸ τὰς χαραχθεῖσας ομάδας καμπυλῶν ἠδυνήθημεν νὰ λάβωμεν δι' ἑκάστην μετρηθεῖσαν ἀντίδρασιν  $x$  τὸ συντεταγμένον  $k_1 t$  καὶ, διαιρούντες διὰ τὸν χρόνον τοῦ πειράματος  $t$ , τὴν σταθερὰν  $k_1$ . Ἀποφεύγομεν ἐδῶ νὰ ἀποδώσωμεν τὰς ὡς ἄνω ομάδας καμπυλῶν.

Ἀποτελέσματα. Πρῶτα δίδομεν ἓν παράδειγμα διαδρομῆς καὶ ἐκμεταλλεύσεως μίας πλήρους σειρᾶς πειραμάτων (Πίναξ 1).

Καθὼς βλέπει κανεὶς, ἡ ἀντίδρασις φαίνεται ἐνίοτε χωροῦσα πρὸς τὰ ὀπίσω· διὰ τοῦτο ἀκριβῶς συμφέρει ὁ ὑποδειχθεὶς ὑπολογισμὸς, κατὰ τὸν ὁποῖον ἕκαστον μίγμα λαμβάνεται ὡς ἀνεξάρτητον πείραμα διὰ τὸ ἀντιστοιχοῦν χρονικὸν ὀλοκλήρωμα καὶ δὲν συνδυάζεται μὲ ἄλλα μίγματα, τυχαίως παρουσιάζοντα διαφορετικὴν ἀπόλυτον ταχύτητα. Πράγματι αἱ σταθεραὶ  $\frac{k_2}{k_1}$  καὶ  $k_1$  παρουσιάζουν τὰς δεούσας

διακυμάνσεις, ἀλλὰ καμμίαν συστηματικὴν τάσιν. Τὰ ἀναφερόμενα λάθη εἶναι τὰ μέσα λά-

Πίναξ 1.

Σύστασις: 0,08 γρ.  $Fe_2O_3$ , 5 κ.έμ. 0,16n  $H_2O_2$ , 5 κ.έμ. 0,12  $HCOOH$ , 1 κ.έμ. n/10  $CuSO_4$ .

t λεπτά	$H_2O_2$ a-x-y	$HCOOH$ b-y	x	$\frac{k_2}{k_1}$	$k_1 t$	$k_1$ (ᾠραι) <sup>-1</sup>	$k_2$
0	5,61	4,25	0	—	0	—	—
15	2,51	2,42	1,97	0,44	0,70	0,28	—
30	2,07	1,90	1,19	0,67	0,60	1,20	0,84
60	1,60	2,08	1,84	0,39	1,20	1,20	+0,22
75	1,99	2,03	1,40	0,53	0,85	0,68	+0,14



θη του μέσου δρου και αντιπροσωπεύουν περίπου την ακρίβειαν όλων των αποτελεσμάτων.

Εις τον πίνακα 2 συγκεντρώνομεν τὰς σταθεράς όλων των ούτως ἐκτελεσθέντων πειραμάτων. Αἱ γραμμαὶ ἀφοροῦν ὠρισμένον καταλύτην, αἱ σιῆλαι ὠρισμένην πρόσθεσιν. Κάθε τετράγωνον περιέχει τρεῖς ἀριθμούς: Ἄνω  $k_1$ , εἰς τὸ μέσον  $\frac{k_2}{k_1}$  καὶ κάτω τὸ γινόμενον τῶν δύο ἤτοι  $k_2$ . Ἡ  $k_1$  ἔχει διαστάσεις (δραι)<sup>-1</sup>, ἡ  $k_2$  (δραι)<sup>-1</sup> (κέμ. π/10)<sup>-1</sup>.

Πίναξ 2.

	—	CuSO <sub>4</sub>	Πυρογαλλόλη	KCN
		0,08	0,00	0,51
		0,21	—	0,02
		0,017	0,00	0,01
Fe	3,8 0,10 0,38		2,61 0,20 0,52	3,73 0,15 0,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25 0,54 0,14	0,84 0,51 0,43	1,09 0,65 0,71	0,30 0,53 0,16
Fe S <sub>2</sub>	2,9 0,07 0,20	2,95 0,10 0,29	0,93 0,20 0,19	1,40 0,32 0,45

**Συζήτησις ἐπὶ τῶν ἀποτελεσμάτων.** Ἡ σύγκρισις πρῶτον τῶν τριῶν καταλυτῶν δεικνύει, ὅτι ὁ σιδήρου καὶ ὁ σιδηροπυρίτης, δηλαδὴ οἱ δύο καταλύται μετὰ μεταλλικὴν ἀγωγιμότητα, εἶναι καλὰ καταλάσαι μετὰ σχετικῶς ἀσθενῆ ὑπεροξειδατικὴν δρᾶσιν, ἐνῶ τὸ ἐνταῦθα χρησιμοποιηθὲν ὀξειδίου σιδήρου ἀντιθέτως ἐξασκεῖ μικρὰν μόνον καταλατικὴν, συγκριτικῶς ὁμῶς καλυτέραν ὑπεροξειδατικὴν δρᾶσιν.

Αἱ τρεῖς πρόσθετοι οὐσίαι πάλιν διαφέρουν μετὰξὺ τῶν. Ἡ πυρογαλλόλη, δὲν ἐπιφέρει καμμίαν κατάλυσιν. Ὁ θειϊκὸς χαλκὸς ἔχει τὴν ἤδη γνωστὴν (5) καταλατικὴν καὶ μέτριαν ὑπεροξειδατικὴν δρᾶσιν. Τὸ κυανιοῦχον κάλιον εἶναι μετρία καταλάση ἄνευ οἰασθήποτε ὑπεροξειδατικῆς δρᾶσεως.

Αἱ δρᾶσις αὐταὶ παρουσιάζουν τῶν στερεῶν καταλυτῶν δὲν προστίθενται ἀπλῶς εἰς ἐκείνας τούτων. Μόνον διὰ τὸν συνδυασμὸν CuSC<sub>2</sub>—FeS<sub>2</sub> δύναται τις νὰ παραδεχθῆ τοῦτο. Ἐπὶ τοῦ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ὁ CuSO<sub>4</sub> δρᾶ περισσότερον ἀπὸ ὅτι δίδει ἡ ἀριθμητικὴ πρόσθεσις τῶν ἐπὶ μέρους δρᾶσεων, πρᾶγμα γνωστὸν καὶ μετὰ ἰόντα σιδήρου. Ἡ ἐνίσχυσις οὕτη ὀφορᾶ ἐξ ἴσου τὴν καταλατικὴν καὶ ὑπεροξειδατικὴν δρᾶσιν. Ἡ ἐπίδρασις τοῦ CuSO<sub>4</sub> ἐπὶ τοῦ μεταλλικοῦ σιδήρου εἶναι φυσικὸν ὅτι δὲν δύναται νὰ μετρηθῆ λόγῳ τῆς ἀποθέσεως χαλκοῦ. Ἡ πυρογαλλόλη, ἡ ὁποία ὡς ἀντιοξυγόνος, πολυφαινόλη ἔπρεπε

νὰ ἐπιβραδύνη τὴν ἀντίδρασιν, δρᾶ οὕτως μόνον ἐπὶ τοῦ FeS<sub>2</sub>. Ἐπὶ τοῦ σιδήρου δὲν ἔχει καμμίαν ἐπίδρασιν, ἐπὶ τοῦ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μάλιστα δρᾶ ἐνίσχυτικῶς. Γενικῶς ὁμῶς ἡ πυρογαλλόλη δὲν μεταβάλλει τὴν ἐκλεκτικότητα  $\frac{k_2}{k_1}$  τῶν καταλυτῶν. Τὸ κυανιοῦχον κάλιον τέλος, γνωστὸν ὡς τυπικὸν δηλητήριο σιδήρου, ἀκόμη καὶ μετὰ τὰ ὑδροξειδία τοῦ K r a u s e, ἐδῶ εἶναι τελείως ἀδρανὲς ἀπέναντι τοῦ σιδήρου καὶ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Εἰς τοὺς συνδυασμοὺς αὐτοὺς ἐξαφανίζεται ἀκόμη καὶ ἡ ἰδική του δρᾶσις. Μόνον τὸν σιδηροπυρίτην, τὸν δηλητηριάζει μετρίως, καὶ τοῦτο μόνον ὡς πρὸς τὴν καταλατικὴν καὶ ὄχι ὡς πρὸς τὴν ὑπεροξειδατικὴν δρᾶσιν.

Τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ ἀποδεικνύουν, ὅτι οἱ ἡμέτεροι καταλύται δὲν ἔχουν οὐδεμίαν γενικὴν σθένει οὔτε μετὰ ἰόντα σιδήρου διαλελυμένα, οὔτε μετὰ τὰ ὑδροξειδία τοῦ K r a u s e, καὶ ὅτι ἡ ἐπίδρασις προσθέτου οὐσίας, εἰδικῆ δι' ἐκάστην περίπτωσιν, ἄλλοτε ἄφορᾶ καὶ τὰς δύο ἀντιδράσεις καὶ ἄλλοτε μόνον τὴν μίαν. Γενικῶς μεταβολαὶ τῆς ἐκλεκτικότητος σχεδὸν δὲν ἐμφανίζονται, καὶ τοῦτο δεικνύει, ὅτι καὶ αἱ δύο ἀντιδράσεις προχωροῦν ἐπὶ τοῦ ἴδιου εἴδους ἐνεργὰ κέντρα, συναγωνιζόμεναι ἐκεῖ κατὰ τρόπον, ὥστε ἡ ὑπεροξειδατικὴ δρᾶσις μόνον ἐπὶ τοῦ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δύναται νὰ ἀποκτήσῃ ὀξισομειῶτον ταχύτητα. Μόνον ὁ σιδηροπυρίτης παρουσιάζει μεταβολὰς ἐκλεκτικότητος ἴσως μόνον διὰ τοῦτον δύναται νὰ ὑποθεθῆ συμμετοχὴ τῶν ἀτόμων σιδήρου μετὰ ἐνδιάμεσον ἀλλανθὴν σθένους, ἐνῶ οἱ ἄλλοι δύο καταλύται φαίνεται ὅτι εἶναι ἀπλῶς καταλύται προσροφήσεως μετὰ διάφορον ἱκανότητα προσροφήσεως διὰ τὰς διαφόρους οὐσίας. Αἱ ἀλληλεπιδράσεις Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CuSO<sub>4</sub> καὶ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—πυρογαλλόλη ἴσως ὀφείλονται εἰς τὸν σχηματισμὸν μικτῶν καταλυτικῶν κέντρων.

Ἐπιθυμοῦμεν νὰ ἐκφράσωμεν τὴν βαθυτάτην μας εὐγνωμοσύνην πρὸς τὸν καθηγητὴν κ. Γ. Ματθαίουπουλον καὶ τὸν κ. Κ. Μακρῆν, οἱ ὅποιοι φιλοξενούντες τὸ βουβόπληκτον Τμήμα μας εἰς χῶρον τοῦ Ἰνστιτούτου τῶν, κατέστησαν δυνατὴν τὴν ἐκτέλεσιν τῆς παρούσης μελέτης.

Ἀθῆναι, τῆ 6.12.1944.

**Περίληψις.** Ἐξετάζεται ἡ καταλατικὴ διάσπασις τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου καὶ ἡ ὑπεροξειδατικὴ του ἐπίδρασις ἐπὶ τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος, καταλυόμεναι ὑπὸ Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ἢ FeS, μετὰ ἢ ἄνευ παρουσίας τῶν CuSO<sub>4</sub>, KCN καὶ πυρογαλλόλης. Οἱ κινητικοὶ ὑπολογισμοὶ τῶν ἀποτελεσμάτων ἀποδεικνύουν, ὅτι αἱ καταλύσεις αὐταὶ δὲν ὁμοιάζουν μετὰ τὴν δρᾶσιν οὔτε διαλελυμένων ἰόντων σιδήρου οὔτε ὑδροξειδίου σιδήρου, ἐξαιρέσει ἴσως τῆς περιπτώσεως τοῦ σιδηροπυρίτου. Ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον

ή έκλεκτικότης δὲν μεταβάλλεται, ὥστε συμπεραίνομεν ὅτι καὶ αἱ δύο ἀντιδράσεις προχωροῦν τῇ ἐπιδράσει ἑνὸς εἴδους ἐνεργῶν κέντρων.

#### BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

1) *A. Krause und Mitarbeiter*: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **70** (1937) 439, 443, 1744, **71** (1938) 1033, 1229, 1296, 2392, **72** (1939) 161.

2) *F. Haber und R. Willstätter*, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **64** (1931) 2844.

3) *G.-M. Schwab, B. Rosenfeld und L. Rudolph*, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **66** (1933) 661.

4) *G. M. Schwab und A. Karatzas*, Koll. Ztschr. **106** (1944) 128.

5) *J. Brode*, Ztschr. f. physik. Chem. **37** (1901) 257.

6) *G.-M. Schwab und J. Philinis*, Ztschr. f. Anorgan. Chem. **1944** ὑπὸ ἐκτύπωσιν.

7) *R. Wegscheider*, Ztschr. f. physik. Chem. **30** (1899) 593.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΚΑΙ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

### ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ & ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ

**Στερίναι κατωτέρων θαλασσίων ζώων I.** Ὑπὸ Μιχ. Δέφνερ, Hoppe-Seyler's Z. f. phys. Ch. **278**, 165—168 (1943).

Εἶναι ἡ πρώτη ἐργασία μιᾶς σειρᾶς ἐργασιῶν θέμα τῶν ὁποίων εἶναι ἡ ἀνεύρεσις εἰς θαλάσσια κατώτερα ζῶα στερινῶν, ἡ μελέτη τῆς συντάξεως καὶ τῆς βιολογικῆς σημασίας αὐτῶν. Εἰς τὴν παρούσαν ἐργασίαν μελετῶνται αἱ στερίναι τῆς *Seria officinalis*, τῆς *Rhallusia mammilata* καὶ τῆς *Anemonia sulcata*. Εἰς τὴν πρώτην ἀνευρέθη καὶ ἀπεμονώθη ἐκ τοῦ ἥπατος μιὰ μόνον στερίνη ἢ χοληστερίνη. Εἰς τὴν δευτέραν δὲν κατορθώθη ἡ ἀνεύρεσις οὐδεμιᾶς στερίνης ἢ χολικοῦ ὀξέος.

Ἐκτενέστερον ἐμελετήθη ἡ ἀκτινιοστερίνη, ἡ ὁποία εἶχεν εὑρεθῆ εἰς τὸ ἥπαρ τῆς *Anemonia sulcata* ὑπὸ τῶν Klein καὶ Diebold. Οἱ τοὶ παρεδέχθησαν ὅτι πρόκειται περὶ μιᾶς νέας στερίνης μετὰ δύο διπλῶν δεσμῶν τοῦ τύπου  $C_{27}H_{44}O$ . Ὁ συγγραφεὺς διὰ χρωματογραφικῆς ἀναλύσεως τοῦ ἀσαπνωποιοῦ του μέρους τοῦ λίπους τῆς *Anemonia sulcata* κατόρθωσε νὰ ἀπομονώσῃ μιάν ἀλκοόλην τοῦ τύπου  $C_{28}H_{46}O$ , διαφόρους ὕδρογονάνθρακας καὶ μίγμα στερινῶν. Διὰ κλασματικῆς κρυσταλλώσεως τῶν βρωμιδίων τοῦ μίγματος τῶν στερινῶν κατορθώθη νὰ ληφθῆ κλάσμα τοῦ ὁποίου τὸ μεγαλύτερον μέρος ἀποτελεῖται ἀπὸ στερίνην περιέχουσαν μόνον ἓνα διπλοῦν δεσμόν. Ἄρα ἡ ἀκτινιοστερίνη δὲν εἶναι μία ἐνιαῖα στερίνη ἀλλὰ μίγμα τοῦλάχιστον δύο στερινῶν μιᾶς μεθ' ἑνὸς δυναμένου νὰ ὕδρογονωθῆ διπλοῦ δεσμοῦ καὶ ἑτέρας μετὰ δύο. Ἡ μελέτη τῆς ἀκτινιοστερίνης θὰ συνεχισθῆ.

**Περὶ τῆς καλουμένης γλυκοζο-οξειδάσης III.** Ὑπὸ Wil. Franke, Lieb. Ann. d. Ch. **555**, 111—132 (1944).

Οἱ Franke καὶ Δέφνερ κατόρθωσαν νὰ ἐμπλουτίσουν τὸ φύραμα γλυκοζο-οξειδάση κατὰ 600 φορές καὶ νὰ ἀποδείξουν ὅτι πρέπει νὰ καταταχθῆ εἰς τὰ λεγόμενα, «κίτρινα φύραματα». Ὁ Müller (1941) παραδέχεται ὅτι ἡ γλυκοζο-οξειδάση εἶναι μίγμα δύο φυραμάτων μιᾶς γλυκοζο-οξειδάσης καὶ μιᾶς ἀνοξυτρόπου γλυκοζο-δεϋδράσης.

Ὁ Ogura (1939) ἀπεμόνωσε ἀπὸ τὸν *Aspergillus oryzae* μιὰ γλυκοζο-δεϋδράση ἡ ὁποία ἐν ἀντιθέσει

μὲ τὴν τοῦ *Aspergillus niger*, *Pen. glaucum* κτλ. δὲν ἀντιδρᾷ ἀπ' εὐθείας μετὰ  $O_2$ .

Ὁ Franke στὴν ἐργασία του ταύτην ἀποδεικνύει ὅτι εἰς τοὺς *Asp. niger* καὶ *Pen. glaucum* ὑπάρχει μόνον μιὰ γλυκοζο-αεροδεϋδράση (ὀξειδάση) καὶ ὅτι αἱ ὑπὸ τοῦ Müller παρατηρηθεῖσαι ποσοτικαὶ εἰδικότητες ὀφείλονται εἰς δευτερευούσας αἰτίας τοῦ φυραματικοῦ συστήματος.

Ὁ Müller δὲν κατόρθωσε νὰ ἐπιβεβαιώσῃ τὴν ἀνεύρεσιν εἰς τὸν *Asp. oryzae* τῆς γλυκοζο-αεριοδεϋδράσης. Τὰ πειράματα τοῦ Franke ἀποδεικνύουν ὅτι οὔτε τὰ ἐπιχειρήματα τοῦ Müller οὔτε τοῦ Ogura ἀρκοῦν διὰ νὰ ἀποδείξουν τὴν ὑπαρξιν εἰς τοὺς εὐρωτομύκητας περισσοτέρων τῆς μιᾶς γλυκοζο-αεριοδεϋδράσης.

Εἰς παρόσχημα τῆς ἐργασίας του ὁ συγγραφεὺς μελετᾷ τὴν βακτηριοστατικὴν δράσιν τῆς γλυκοζο-οξειδάσης.

Ἐπικαιρότητα ἀπέκτησε τελευταίως ἡ γλυκοζο-οξειδάση μετὰ τὴν ἀπομόνωσιν ἀπὸ ἀγγλοῦς ἐρευνητᾶς (1942) μιᾶς φλαβοπρωτεΐδος τῆς «Νοτατίνης» ἀπὸ τὸ *Pen. notatum* Westl., τὸ ὁποῖον παρουσιάζει  $O_2$  καὶ γλυκόζη καὶ ἀπουσία καταλάσης χαρακτηρίζεται ἀπὸ μεγάλην ἀντιβακτηριακὴν δράσιν. Κατὰ τοὺς ἀγγλοῦς συγγραφεῖς ἡ Νοτατίνη εἶναι ἓνα φύραμα ἀνάλογον ἀλλὰ πολὺ δραστικώτερον ἀπὸ τὴν γλυκοζο-οξειδάσιν τοῦ *Asp. niger*. Οἱ ἐρευνηταὶ ἔλαβον τὴν νοτατίνην ἀπὸ συμπεπυκνωμένα διηθήματα καλλεργίας διὰ κατακρημνίσεως μετὰ ἀκετόνην, ἢ διὰ διασπάσεως τῆς καταβυθίσεως μετὰ ταννίνην ὑπὸ ἀκετόνης.

Ὁ Franke ἀνεῦρε καὶ εἰς τὴν γλυκοζο-οξειδάσιν βακτηριοστατικὴν δράσιν ἣτις ὅμως εἶναι μικροτέρα ἀπὸ τὴν δράσιν τῆς «Νοτατίνης».

M. ΔΕΦΝΕΡ

### ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Ταχεία μέθοδος προσδιορισμοῦ τῶν λιπαρῶν ὀξέων εἰς σάπωνας.** Ὑπὸ S. Ssemenov καὶ N. Salioro. Βιοχημικὰ ἐλαίων καὶ λιπῶν (Μόσχα) **16**, Nr. 2, 22-23 (1940).

Αἱ ἐν χρήσει μέθοδοι τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν λιπαρῶν ὀξέων εἰς σάπωνας ἀπαιτοῦν πολὺν χρόνον καὶ τοῦτο ἔχει σημασίαν διὰ τὸν καθημερινὸν βιομηχανικὸν ἔλεγχον. Ὄταν ἡ σύνθεσις τῶν ὑποβαλλομένων εἰς σαπυνοποίησιν ἐλαίων καὶ λιπῶν εἶναι σταθερὰ καὶ γνωστὴ τότε δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ἢ ὑπὸ τῶν συγγραφέων ὑποδεικνυόμενῃ ἀκόλουθος μέθοδος:

5 γραμ. σάπωνος διαλύονται διά θερμάνσεως εις 40-50 κ.έ. ύδατος, προστίθενται 15 κ.έ. κηροζίνης, όλίγαι σταγόνες ήλιανθίνης και έξουδετεροΐνται αμέσως με Ν/2 ΗCl μέχρις ότου επέλθη ή μεταβολή του χρωματισμού. Εις τό θερμόν διάλυμα, άποτελοΐμενον από όχι πειρισσότερα τών 60-65 κ.έκ. προστίθενται 90 κ.έκ. άλκοόλης έξουδετερωμένης περιεχοΐσης 15-16 σταγόνας διαλύματος 1% φαινολαφθαλείνης και όγκομετρείται με Ν/2 ΚΟΗ ύδαρές μέχρις έξουθροΐ χρωματισμού. Η περιεκτικότητα εις λιπαρά όξέα δίδεται διά του τύπου  $\frac{A \cdot 28.100}{Z \cdot g}$  ένθα Α = κ.έκ.

Ν/2 ΚΟΗ, Ζ=άριθμός έξουδετερώσεως τών εις τό έξετασθέν δείγμα ύπαρχόντων λιπαρών (έκφραζόμενος εις χιλιοστόγραμμα ΚΟΗ διά 1 γραμ. λιπαρών όξέων) και g=ληφθείσα ποσότης σάπωνος. Η μέθοδος είναι έξαρμώσιμος δι' όλους τούς σάπωνος, κόνεις σαπώνων και ρευστούς σάπωνας. Οι λαμβανόμενοι άριθμοί συμφωνοΐν καλώς με τούς λαμβανόμενους διά τής μεθόδου του αϊθέρου.

ΑΝΑΣΤ. ΚΟΝΣΤΑΣ

Περί μιός ειδικής χρωστικής αντίδράσεως του Βερικού όξέος. Ύπό F. Mischel: Mikrochem. 29, 63-71 (1941).

Εις ίγνη βορικού όξέος ή εις ίγνη, δι' ΗCl όξινοσθέντος βόρακος προσθέτομεν 1-2 σταγόνας άλκοολικού διαλύματος 0,1% Curcumin, μερικάς σταγόνας καθαράς άλκοόλης και ίγνη Σαλικυλικού όξέος, άναδεΐομεν προσθέτοντες μιαν σταγό α ΗCl (d=1,10) και έξατμίζομεν μέχρι ξηροΐ. Παρουσία Β2Ο3 σχηματίζεται μιá κηλίς χρώματος έξυθροΐ έωσίνης ήτις διαλύεται εις άλκοόλην και ήτις ύπό προσθήκην άραιάς άμμωνίας σχηματίζει ένα κυανοΐν γράμμα. Η αντίδρασις είναι ειδική διά τό βορικόν όξύ. Εις τήν θέσιν του Σαλικυλικού όξέος δύναται να χρησιμοποιηθί β-Ναφθονικόν όξύ.

Η αντίδρασις χρησιμοποιείται επίσης αντίστροφως διά τήν άπόδειξιν τής κουργουμίνης.

Γ. ΔΡΙΚΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ

Κράμα Μολύβδου-Νατρίου ως ξηραντικόν μέσον. Ύπό H. Soroos, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 11, 657 (1939)

Κράματα του Μολύβδου μετά Νατρίου άντιδοοΐν βραδέως μετά ύδρατμών ή ύδατος άλλα ξηραίνουσι πλήρως αϊθέρα όπως τό σύνηθες σύρμα Νατρίου και έχουσι τό πλεονέκτημα ότι ή χρησιμοποίησις, μάλιστα κατά τήν μη πλήρη άπομάκρυνσιν του διαβρωθέντος μετάλλου καθίσταται ολιγώτερον επικύνδυνος παρουσία καυσίμων ύγρών ή άτμών. Ύπολείματα τούτων δύναται δι' ύδατος να καταστραφωσιν χωρίς να λαμβάνη ή αντίδρασις τήν ζωηρότητα τής του Νατοΐου. Έν κατάλληλον προϊόν λαμβάνεται δι' άναδεΐσεως 90 μερών Μολύβδου και 10,5 μερών Νατρίου εις έν κλειστόν σιδηροΐν χωνευτήριον με άναδευτήρα, όπου τό περιεχόμενον θερμαίνεται μέχρι ρευστοποιήσεως ύπό σύγχρονον άναδευσιν επί τινα λεπτά. Αφίνομεν τό χωνευτήριον ύπό κλίσιν 45° να ψυχθί και αφαιροΐμεν τό περιεχόμενον κατόπιν διά κτυπημάτων. Παρασκευάζεται οΐτω ένα έξθραυστον προϊόν τό όποϊον φυλάττει τις εις ένα καλώς κλειόμενον δοχείον. Πρός χρήσιν θραΐεται τοΐτο εις μικρά τεμάχια εις ίγδιον και

ώς τοιοΐτον φαίρεται εις τό πρόσ ξήρανσιν ύγρόν. Έκει όπου είναι επιθυμητή μιá ταχεία ξήρασις, τρίβομεν τό προϊόν, εις έν Ύγδιον ύπό τό πρόσ ξήρανσιν ύγρόν, εις μορφήν κόνας.

Γ. ΔΡΙΚΟΣ

Άποφυγή τής επάναστροφής των άπορροφητικών ύγρών. Ύπό H. L. du Mont, Chem. Fabrik 14, 22 (1941).

Η επάναστροφή άπορροφητικών ύγρών ένεκα ταχείας άπορροφήσεως ή αϊφνιδίας μεταβολής τής πιέσεως κατά τας άποστάσεις, άποφεύγεται κατά έξαιρετικώς απλοΐν τρόπον εάν χρησιμοποιήσωμεν ως άπορροφητικά δοχεία μιαν σύνδεσιν δύο συνήθων, ίσου μεγέθους, πλυντοΐδων αϊτινες, έν αντιθέσει προς τόν συνήθη τρόπον συνδέσεως, συνδέονται διά τών δύο μέχρι του πυθμένουσ άφικνουμένων σωλήνων. Κατά τήν κανονικην πορείαν τό άπορροφητικόν ύγρόν εΐρσκεται εις τήν δευτέραν κατά σειράν πλυντοΐδαν. Ύπεισέρχεται τώρα εκ τινος λόγου συνθήκη επάναστροφής του ύγοοΐ τότε κινείται τό ύγρόν προς τά όπισω εκ τής δευτέρας δηλαδή φιάλης προς τήν πρώτην χωρίς να δύναται να φθάση τό άπορροφητικόν ύνοόν εις τό κυρίως δοχείον άντιδράσεως. Ύπεισέργονται ήδη αι διαλαϊ συνθήκαι εκ νέου τότε δεν χρειάζεται κανείς χειρισμός διότι τό άπορροφητικόν ύγρόν άφ' έαυτοΐ κινείται εκ τής πρώτης φιάλης προς τήν δευτέραν. Άποφεύγεται οΐτω ή χρησιμοποίησις των ασφαλστικών φιαλδών αϊτινες ήσαν άναγκαϊαι εις τας πρότερον χρησιμοποιουμένας μεθόδους. Τό δοχείον τής αντίδράσεως δεν έργεται ποτέ εις έπαφήν με τόν άτμοσφαιρικόν άέρα τά δε εκ του δοχείου εκλυόμενα άέρια όφείλουσι όπωσδήποτε να διέλθουσι διά του άπορροφητικού ύγοοΐ.

Γ. ΔΡΙΚΟΣ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Γλυκερίνη εκ γλυκόζης διά ζυώσεως. Άπό τό Chemical Industries, Μάϊος 1945.

Κατά τά δύο τελευταϊα έτη τό Καναδικόν Έθνικόν Συμβούλιον Έρευνών κατόπιν έρευνών παρήγαγε διά του Aerobacillus άριστερόστροφον 2,3 βουτυλενογλυκόλην, νυν δε γίνονται εργαστηριακαϊ μελέται διά τήν πασαγωγην γλυκερίνης.

Εις τήν εργασίαν πασαγωγής γλυκόλης, ή όποια τώρα εΐρσκεται εις τό στάδιον των βιομηχανικών δοκιμών, τό τελικόν προϊόν ήτο άριστερόστροφος 2,3 βουτυλενογλυκόλη και αϊθυλόπνευμα. Τό συμβούλιον όμως των Έρευνών άποκαλύπτει ότι εργαστηριακαϊ μελέται επί ζυώσεων διά του bacillus subtilis δίδουσι 1 και μεσο-2,3 βουτυλενογλυκόλην εις περίπου ίσην αναλογίαν και ως κύριον προϊόν τήν γλυκερίνην.

Συνεπώς τοΐτο διαφέρει από άμφότερα και από τό aerobacillus τό όποϊον δίδει καθαράν άριστερόστροφον και από τό aerobacter, τό όποϊον δίδει ένα μεσο-δεξιόστροφον μίγμα.

Συνεπεία του ότι μερικά bacillus subtilis ύθρολύουσι ζωηρώς τό άμυλον, είναι πιθανώς δυνατή ή έξαρμωγή τής ζυώσεως επί άμύλου. Τά εργαστηριακαϊ άποτελέσματα ύπολογίζομενα επί βάσεως 100 λιβρών γλυκόζης είναι:

2.3 βουτυλενογλυκόλη 28.5 λίβραι, γλυκερίνη 20.4 λίβραι, γαλακτικό οξύ 10 λίβρ., αιθυλική αλκοόλη 3.3 λίβρ., μυομηκικό οξύ 1.3 λίβρ., αντίστοιχου δὲ πρὸς 63.5 λίβρας σακχάρου, ὑπολείπεται δὲ ποσὸν 36.5 λίβρων ἢ ἀπολεσθὲν ὡς διοξειδίου ἀνθρακός ἢ καταναλωθὲν ὑπὸ τῶν βακτηρίων διὰ τὸν πολλαπλασιασμόν των.

Τὸ Συμβούλιον τῶν Ἐρευνητῶν τούτων τονίζει ὅτι αἱ ἐργαστηριακὰ αἷτα μελέται εἰσήχθησαν προσφάτως καὶ ἡ πρόοδος τῆς μεθόδου τῆς παραγωγῆς γλυκερίνης διὰ ζυμώσεως εὐρίσκεται εἰς τὸ στάδιον ἐκεῖνο εἰς τὸ ὁποῖον εὐρίσκετο ἡ ἀνακάλυψις τῆς παρασκευῆς βουτυλενογλυκόλης κατὰ τὴν ἀρχὴν τῆς ἀνακαλύψεως τῆς κατὰ τὸ 1906.

Θ. ΣΑΝΘΑΚΟΣ

**Νέον εἶδος διὰ τὸν καθαρισμὸν τοῦ δέρματος.** Ἀπὸ τὸ Chemical Industries, Μάιος 1945.

Ἐνα βοήθητικὸν τμήμα τῆς ἐταιρείας Winthrop Chemical Co, Inc, ἐπέδωκε καὶ παρεσκεύασεν ἕνα νέον ποσὸν διὰ καθαρισμὸν, τὸ ὁποῖον πληροῖ τὰς ἀπαιτήσεις ὄρισμένων ἐιδικότητων Ἀμερικανῶν ἐπιστημόνων ἰατρῶν, οἱ ὁποῖοι ἐζήτησαν ἕνα «ἀβλαβές, ἀποτελεσματικὸν καὶ εὐχάριστον προϊόν ἀντικαταστάσεως τοῦ σάπωνος».

Τοῦτο φέρεται μὲ τὸ ὄνομα Hisoderm, παρασκευάζεται ὑπὸ μορφήν πυκνορεύστου κρέμας καὶ δὲν περιέχει οὔτε σάπωνα, οὔτε λιπαρὰ ὀξέα, οὔτε ἄλκαλι, οὔτε ἀρωματικὰς οὐσίας, οὔτε καὶ χρωστικὰς τοιαύτας ἔχει ἕνα ΡΗ 5.5, τὸ ὁποῖον εἶναι τὸ αὐτὸ μὲ τὸ ΡΗ τοῦ δέρματος. Τεχνικῶς περιγράφεται ὡς μία ἐμουλσιὸν (μίγνυται μὲ ὕδωρ) ἀπὸ πετρολάτου καθαρόν, στερίνας τῆς Λανολίνης, σουλφονικὸν νάτριον τοῦ ὀκτυλ-φαινοξυ-αιθοξυ-αιθυλαιθέρος καὶ ὕδωρ. Τὸ Hisoderm δοῖ ὡς καθαριστικὸν τοῦ δέρματος τόσον εἰς θερμὸν ὕδωρ καὶ εἰς ψυχρὸν ὕδωρ, τόσον εἰς σκληρὸν ὕδωρ καὶ εἰς μαλακὸν ὕδωρ, ἀκόμη καὶ εἰς θαλάσσιον τοιοῦτον καὶ παράγει ἀφροὺς ὄχι ἀλκαλικούς εἰς δλους τοῦ ἀνσφροθέντος τύπου τοῦ ὕδατος.

Εἶναι δραστικὸν τόσον εἰς ὄξινον ὕδωρ καὶ εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον.

Συγκρινόμενον μὲ τὸν σάπωνα εἶναι περισσότερο ταχὺ εἰς τὴν δράσιν του καὶ ἀπαιτεῖ ὀλιγώτερον ὕδωρ διὰ τὸ πλύσιμον καθὼς καὶ διὰ τὸ ξέβγαλμα.

Θ. ΣΑΝΘΑΚΟΣ

**Διαφύλαξις καὶ ἀποστολὴ τοῦ Βρωμίου ὑπὸ στερεῶν μορφῶν εἰς μεταλλικὰ δοχεῖα.** Ὑπὸ R. Bloch D.R.P. 694408 Die Chem. Fabrik 14, 288, (1941).

Ἡ ἀποστολὴ ὑγροῦ βρωμίου εἰς ὑαλίνους φιάλας εἶναι λεπτομερὴς καὶ δαπανηρὰ ἢ χρησιμοποιοῦσι σιδηρῶν δοχείων ἀπαγορεύεται λόγω τῆς ἰσχυρᾶς διαβρώσεως. Σημαντικῶς ἀπλή καὶ εὐθνή εἶναι ἡ συσκευασία καὶ ἀποστολὴ ἐὰν φέρωμεν τὸ βρώμιον ὑπὸ μίαν στερεὰν μορφήν ὅπως π.χ. διὰ μετατροπῆς τοῦ βρωμίου εἰς τὸ βρωμίδιον τοῦ τετραμεθυλαμμωνίου ὅπου τοῦτο λαμβάνεται ὑπὸ μορφήν μάζης μὲ 93% βρώμιον ἥτις τήκεται εἰς τοὺς 40° μὲ μίαν μεγάλην τάσιν ἀτμῶν βρωμίου. Χρησιμοποιούμεν στεγανὰ δοχεῖα ἐξ ἐπιμολυβδοθέντος ἐλάσματος σιδήρου τὰ ὁποῖα ἐπειδὴ ὁ κίνδυνος θραύσεως δὲν παίζει κανένα ρόλον, δύναται νὰ κατασκευασθῶν εἰς ἀπλουστάτην μορφήν. Ἀπὸ αὐτὰ τὰ δοχεῖα δύναται τις νὰ ἐπανακερδίσῃ τὸ βρώμιον εἰς ποσότητα μέχρις 83% τοῦ βάρους τοῦ πληρώματος, εὐκόλως διὰ διοχετεύσεως θερμοῦ ἀέρος ἢ ἀτμῶν

ὕδατος ἢ ἐπίσης διὰ ἐξωτερικῆς θερμάνσεως, ὅπου ταν ἡ ἀρχικὴ ἔνωσις παραμένει ὡς ὑπόλειμα οὕτως ὥστε αὕτη δύναται ἐκ νέου νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ ἀποτελεῖ οὕτως εἰπεῖν ἐξάρτημα τῆς συσκευασίας. Αὕτη ἢ ἀλληλοεξάρτησις εἶναι οὐσιώδεις διότι ἡ μοριακὴ αὕτη ἔνωσις σχηματίζεται δι' ἀπλῆς μόνον ἀναμίξεως τοῦ βρωμίδιου μετὰ τοῦ ὑγροῦ βρωμίου. Τὰ δοχεῖα κατασκευάζονται μὲ σωλῆνας οἱτινες ἐπιτρέπουσιν τὴν διοχέτευσιν τοῦ βρωμίου, θερμοῦ ἀέρος ἢ τῶν ὑδρατμῶν. Εἰς πλείστας περιπτώσεις εἶναι ἐπίσης δυνατόν τὴν μοριακὴν ἔνωσιν ὡς τοιαύτην νὰ χρησιμοποιήσωμεν. Π.χ. ἀντιδρᾶ αὕτη ἀμέσως μὲ νιτρικὸν ἀργυρον ὑπὸ σχηματισμὸν ἀργυροβρωμίδιου.

Γ. ΔΡΙΚΟΣ

**Ὅργανικαι καὶ Ὅργανομεταλλικαὶ ἐνώσεις πρὸς βελτίωσιν τῶν ὑγρῶν καυσίμων καὶ τῶν λιπαντικῶν ὑλῶν.** Ὑπὸ E. Μπόμπου Τεχνικά Χρονικά τευχ. 239-242 (1942).

Ἡ τεχνικὴ ἐφαρμογὴ τῶν πάσης φύσεως πετρελαιοειδῶν προϊόντων ἀπέδειξε σὺν τῷ χρόνῳ διάφορα μειονεκτήματα αὐτῶν. Πρὸς ἄρσιν αὐτῶν ἐχορηγήθησαν ἐν ἀρχῇ μὲν τελειότεροι μέθοδοι ἐπεξεργασίας αὐτῶν, ἀκολουθῶν δὲ ἡ ἀνάμιξις πετρελαιοειδῶν, προϊόντων, διαφόρου προελεύσεως, λόγω τῆς διαφόρου χημικῆς συνθέσεως των. Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη—παραλλήλως πρὸς τὰς ἀνωτέρω μεθόδους—ἐστράφησαν διὰ τὴν βελτίωσιν τῶν προϊόντων τούτων εἰς τὴν ἀνάμιξιν αὐτῶν μετὰ μικρῶν ποσοτήτων, διαφόρων ὀργανικῶν καὶ ὀργανομεταλλικῶν οὐσιῶν. Διὰ τῆς τοιαύτης ἀναμίξεως ἐπέτυθησαν βελτιώσεις ἐντελῶς ἀνέλπιστοι δημιουργηθέντος οὕτω ἐνὸς ἀπεράντου, λόγω τοῦ πλήθους τῶν οὐσιῶν τούτων, πεδίου ἐρεῦνης μεγάλου ἐνδιαφέροντος.

Οὕτω διὰ τὴν ἀνύψωσιν τοῦ ἀριθμοῦ ὀκτανίου τῶν βενζινῶν ἀεροπορίας ἐχρησιμοποιήθη, ἐπιτυχῶς ὁ τετρααιθυλιοῦχος μόλυβδος διδων ἐξ ἴσου κατὰ ἀποτελέσματα μὲ τὸ βενζόλιον.

Διὰ τὴν σταθεροποίησιν τῶν διὰ τῆς μεθόδου τῆς πυροδιασπάσεως λαμβανομένων βενζινῶν καὶ τὴν ἀποφυγὴν τῆς κομιμώσεως αὐτῶν—τῆς ὁποίας τὰ τεχνικὰ μειονεκτήματα, ἐν ἐκτάσει ἀναπτύσσει ὁ συγγραφεὺς ἐν τῇ μελέτῃ ταύτῃ—ἐχρησιμοποιήθησαν αἱ πολυφαινόλαι, αἱ κρεσόλαι ἢ πυροκατεχίνη, ἢ πυρογαλλόλη κτλ.

Διὰ τὴν βελτίωσιν τοῦ ἀριθμοῦ ΝΤΙΖΕΛ τῶν πετρελαίων ἐσωτερικῆς καύσεως ἐχρησιμοποιήθησαν τὸ νιτροβενζόλιον καὶ τὸ νιτροτολουόλιον καθὼς καὶ νιτρικὸι τινες αἰθυλεστερές (νιτρικὸς μεθυλεστήρ καὶ νιτρικὸς αἰθυλεστήρ).

Ἰδιαίτερώς ἐνδιαφέροντα ὑπῆρξαν τὰ πειράματα διὰ τὴν βελτίωσιν τῶν δρυκτελαίων, πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ὀξειδώσεως καὶ παλαιώσεως αὐτῶν. Πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ σκοποῦ τούτου ἀπειρία χημικῶν ἐνώσεων ἐδοκιμάσθη καὶ πάμπολλα ἐκ τούτων ἀπεδείχθησαν δραστικά. Ἐν γενικαῖς γραμμαῖς αἱ οὐσίαι αἷται εἶναι:

Ἐδροξυλιοῦχοι ἐνώσεις (φαινολικά ἴδια παράγωγα, ναφθόλαι κτλ.). Ἀζωτοῦχοι ἐνώσεις (ναφθουλαμίαι, παράγωγα ὀνιλίνης). Θειοῦχοι ἐνώσεις, παράγωγα τοῦ φωσφόρου τοῦ ἀρσενικοῦ καὶ τοῦ ἀντιμονίου, καθὼς καὶ ὀργανικαὶ ἐνώσεις τοῦ χρωμίου (ὡς ἐλαϊκὸν χρώμιον), τοῦ βισμούθιου, τοῦ ὕδραργύρου, τοῦ κασσιτέρου κτλ.

Ἐν τῇ μελέτῃ ταύτῃ διὰ παραστατικῶν καμπυλῶν, δίδεται τὸ μέτρον τῆς βελτιώσεως τῶν πετρελαιοειδῶν προϊόντων διὰ τῶν ὡς ἀνω οὐσιῶν.

Ἐν τέλει ὁ συγγραφεὺς παραθέτει πειράματα, καθὼς καὶ χημικὰς συγριτικὰς ἀναλύσεις ἐπὶ δρυκτελαίων εἰς ἃ προσετέθησαν τοιαῦται ἀντιοξειδωτικαὶ οὐσίαι καταδεικνύοντα τὴν ἐπελθοῦσαν σημαντικὴν βελτίωσιν.