

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή: Λεωνίδα Ζέρβας, Μιχ. Δέφνερ, Γ. Μ. Δρίκος, Εύαγ. Μπόμπας, Χρ. Σταμίδης, Ο. Στεφανόπουλος, Α. Παπαδημητρίου

Ο έξευγενισμός του κολοφωνίου

Υπό Δρ. ΜΙΧ. Ο. ΔΕΦΝΕΡ, Υφηγητού της Όργανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

(Έργαστήριο Όργαν. Χημείας και Βιοχημείας του Ίνστιτούτου Χημείας και Γεωργίας «ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΣ», Πειραιεύς).

Είσαγωγή.

Η σημασία των τεχνητών υλών για την τεχνική συνεχώς αυξάνει. Οι μακρομοριακές ενώσεις είναι εκείνες που εκπληρώνουν περισσότερο τις απαιτήσεις που έχουμε σήμερα από μια τεχνητή ύλη και από το απόλυτο μέγεθος και την μορφή των μακρομορίων εξαρτάται και η μηχανική άντοχή των τεχνητών υλών.

Για να φτιάξουμε τεχνητές ύλες βιομηχανικώς, δύο δρόμοι υπάρχουν στην διαθεσή μας. Ή ξεκινάμε από μικρομοριακά μόρια που τα μετατρέπουμε σε μακρομοριακά με πολυμερισμό ή συμπύκνωση και έτσι πέρνουμε τις καθαρώς *συνθετικές* τεχνητές ύλες, ή ξεκινάμε από φυσικά προϊόντα στα όποια προϋπάρχουν σχηματισμένες μακρομοριακές ενώσεις που τις μετατρέπουμε όμως έτσι, ώστε να αποκτήσουν εκείνες τις ιδιότητες που θέλουμε. Μπορούμε τέλος να συνδυάσουμε και τους δύο δρόμους και να φτιάξουμε τεχνητές ύλες που το μόριό τους να σχηματίζεται και από φυσικές αλλά και από συνθετικές ύλες.

Στην αρχή ο άνθρωπος χρησιμοποίησε φυσικές πρώτες ύλες. Η κυτταρίνη, ή καζέϊνη, το καουτσούκ και οι φυσικές ρητίνες χρησιμοποιήθηκαν για τεχνικούς σκοπούς προτού ή συνθετική χημεία μπορέσει να φτιάξει συνθετικές τεχνητές ύλες με παρόμοιες ή ακόμα και με καλλίτερες ιδιότητες. Εάν και σήμερα ακόμα, που η συνθετική χημεία έχει κάνει τόσες προόδους, δίνουμε στις φυσικές πρώτες ύλες ιδιαίτερη προσοχή, αυτό οφείλεται σε πολλούς λόγους. Οι χώρες που παράγουν τα κατάλληλα φυσικά προϊόντα, δεν θέλουν να χάσουν την καταναλωτική τους αγορά. Για έθνικοοικονομικούς λόγους προσπαθούμε όλες τις πρώτες ύλες, καθώς και τα απόρριμα που υπάρχουν σε μία χώρα, να τα μετατρέψουμε σε προϊόντα μεγάλης αξίας. Και τέλος δεν

πρέπει να ξεχνάμε πως δεν είμαστε ακόμα σε θέση να αντικαταστήσουμε τελείως κάθε φυσικό προϊόν με ένα συνθετικό.

Η χρησιμοποίηση φυσικών προϊόντων παρουσιάζει δυνατότητες προόδου προς δύο κατευθύνσεις. Από το ένα μέρος, με την βελτίωση της ποιότητας προσαρμόζοντας τους τρόπους παρασκευής με τα σημερινά δεδομένα της επιστήμης και της τεχνικής και με την αυστηρότερη τυποποίηση των προϊόντων του εμπορίου. Από το άλλο μέρος με το ότι υπάρχει ή ανάγκη να χρησιμοποιηθούν όσο το δυνατόν περισσότερες καινούργιες πρώτες ύλες για την παρασκευή πολυμερισμένων τεχνητών υλών. Όλα αυτά συμπεριλαμβάνονται στον γενικό όρο «*έξευγενισμός των φυσικών προϊόντων*».

Η χρησιμοποίηση βιολογικών φυσικών προϊόντων στην τεχνική, παρουσιάζει ως άδύνατο σημείο το γεγονός ότι, ή χημική σύνθεση και ή φυσική συμπεριφορά των προϊόντων δεν είναι πάντοτε ακριβώς ή ίδια. Μια αυστηρά τυποποίηση της ποιότητας των προϊόντων είναι τότε μονάχα δυνατή, όταν οι μέθοδοι παραγωγής προσαρμοσθούν με τις σημερινές επιστημονικές απόψεις.

Οι μεγάλες έπιτυχίες της συνθετικής χημείας στο πεδίο των τεχνητών υλών (1), ανάγκασαν τους παραγωγούς φυσικών προϊόντων σε έντατική έρευνητική δράση για τη βελτίωση και ανάπτυξη των προϊόντων, για να μη έκδιω-

(1). Chemie und Technologie der Kunststoffe του R. Hounnik. 2 τόμοι Leipzig 1942. Synthetic Resins and Rubbers του P. O. Powers (New York 1945). Laboratory Manual of Plastics and Synthetic Resins του D'Alelio (New York 1945) The Chemistry of synthetic Resins του Carleton Ellis (New York).

χθούν αυτά από το παγκόσμιο εμπόριο. 'Αποτέλεσμα αυτής της δράσεως είναι, ότι και σήμερα ακόμα, για την παρασκευή τεχνητών υλών χρησιμοποιούνται όχι μονάχα συνθετικές αλλά και φυσικές πρώτες ύλες και μάλιστα σε μεγαλύτερη ποσότητα από τις συνθετικές. 'Η ανάγκη οδήγησε παράλληλα προς την δημιουργία συνθετικών δρόμων και προς τον εξευγενισμό των πολυμοριακών πρώτων υλών που βρίσκονται στη φύση.

Για την 'Ελλάδα εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζει ο *εξευγενισμός του κολοφωνίου*. 'Η παραγωγή του κολοφωνίου το 1934 έφθασε τους 12700 τόνν. και η παραγωγή του τερεβινθελαίου (νέφτι) τους 3130. Το 1938 και το 1939 τους 18200 τόννους κολοφωνίου και 5200 τόννους τερεβινθελαίου το χρόνο. Στοιχεία ακριβή για την παραγωγή και εξαγωγή κατά τα έτη του πολέμου και της κατοχής δεν υπάρχουν. 'Αλλωστε κατά την κατοχή το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής και όλη την εξαγωγή είχαν αναλάβει απ' ευθείας, χωρίς την μεσολάβηση των άρμοδιων ελληνικών υπηρεσιών, οι κατακτητές. Προπολεμικά η εξαγωγή έφτασε το 1938 τους 19951 τόννους κολοφωνίου και 4775 τόννους τερεβινθελαίου και το 1939 ως τον Νοέμβριο τους 16953 τόννους κολοφωνίου και 4176 τόννους τερεβινθελαίου. 'Η έφετεινή παραγωγή φαίνεται πως θα είναι το $\frac{1}{4}$ περίπου της προπολεμικής, γιατί έκτος από άλλους γενικώτερους λόγους, και τα δάση που προμηθεύουν την πρώτη ύλη (ρεσινί), έχουν πάθει μεγάλες ζημιές από τον πόλεμο και την πολύχρονη ξενική κατοχή. Πάντως υπάρχει προοπτική η παραγωγή σιγά σιγά να φτάσει τα προπολεμικά επίπεδα.

Και στον τόπο μας θα παρουσιασθή η ανάγκη να βρεθούν τρόποι, όχι μόνο για τη βελτίωση της ποιότητας, αλλά και για την αύξηση της έσωτερικής καταναλώσεως του κολοφωνίου. Θα πρέπει, ιδίως με τον πιθανό περιορισμό της εξαγωγής στο έξωτερικό του κολοφωνίου, να δημιουργηθή μεγαλύτερη κατανάλωση στο έσωτερικό. Κι' αυτό θα γίνει κυρίως με τον εξευγενισμό του κολοφωνίου που θα έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία προϊόντων που θα συντελέσουν όχι μόνο στην αύξηση της έσωτερικής καταναλώσεως του κολοφωνίου, αλλά και στην αντικατάσταση ευγενεστέρων προϊόντων που εισάγονται από το έξωτερικό.

'Η 'Ελληνική βιομηχανία ρητίνης και πριν από τον πόλεμο είχε αρχίσει να καλλιερεύη τα προϊόντα της, βελτιώνοντας τους τρόπους παρασκευής. 'Επίσης έχουν γίνει και προσπάθειες για τόν εξευγενισμό του κολοφωνίου και παρασκευάζονται ήδη μικρές σχετικά ποσότητες κολοφωνελαίου και άλλων προϊόντων εξευγενισμού. Παράλληλα γίνονται προσπάθειες να βρεθούν και νέοι τρόποι, και για τὰ πλέον

πολυποίκιλα είδη, καταναλώσεως του κολοφωνίου.

Στο άρθρο αυτό θα προσπαθήσω με λίγα λόγια να αναφέρω τι έχει γίνει σχετικά με τόν *εξευγενισμό* του κολοφωνίου στις άλλες, περισσότερο από έμας προηγμένες βιομηχανικά, χώρες. Περισσότερες πληροφορίες θα πρέπει οι ενδιαφερόμενοι ν' αναζητήσουν στην σχετική ξένη βιβλιογραφία. Δεν θα ασχοληθώ με τους τρόπους παραγωγής των αρκετά γνωστών προϊόντων της ρητίνης, ούτε και για τη χρησιμοποίηση αυτών, αλλά θα περιοριστώ, κατά τόν δυνατόν, στο ν' ασχοληθώ μόνο με την παρασκευή και χρησιμοποίηση νέων προϊόντων ή με τη βελτίωση της ποιότητας των παλαιών.

1. 'Η πρώτη ύλη.

'Η χρησιμοποίηση της ρητίνης του πεύκου (τερεβινθίνης) σε λινέλαιο για προφυλακτικό βερνίκι ήταν γνωστή ήδη και στην κλασική αρχαιότητα. Κατά την απόσταξη του βαλσάμου των κωνοφόρων αποστάζει τόν τερεβινθέλαιο και παραμένουν ρητινικά όξέα που κατά την θέρμανση παθαίνουν αρκετές αλλοιώσεις. Τό *κολοφώνιο*, από την ιωνική πόλη Κολοφών, που παραμένει μετά την απόσταξη του τερεβινθελαίου, πρέπει γι' αυτό να καθαρισθή. Στο εμπόριο φέρεται σε διάφορες ποιότητες ανάλογα με τόν χρώμα του. 'Όσο ανοιχτότερο χρώμα έχει τόσο ακριβώτερο είναι. 'Αλλοτε η απόσταξη γινόταν με γυμνή φλόγα και τόσο τόν τερεβινθέλαιο, όσο και τόν κολοφώνιο που πέρνανε, ήταν ακάθαρτα. Σήμερα η απόσταξη γίνεται με άτμούς, ή ξηρά σε ειδική συσκευή με ήλαττωμένη πίεση ή με άδρανές άεριο.

Με την βελτίωση των τρόπων παραγωγής και καθαρισμού ασχολούνται κυρίως τόν Institut du Pin στο Bordeaux και τόν Naval Stores Institute στο Savannah (U. S. A.).

Στις μεσογειακές χώρες αποχρωματίζεται ή σκούρα ρητίνη (κολοφώνιο) σιγά σιγά τοποθετώντας την σε ρηχές κάψες και έκθέτοντάς την εις τόν ήλιο. Για μιά μεγάλη και γρήγορη παραγωγή ο αποχρωματισμός αυτός άργεί.

Στην 'Αμερική και στη Ρωσία έχουν γίνει γι' αυτό τόν σκοπό έγκαταστάσεις στις όποιες διάλυμα ρητίνης αποχρωματίζεται με αποχρωστικά χρώματα⁽²⁾.

Σ' άλλες χώρες έπεξεργάζονται τόν σκούρο κολοφώνιο με λίγο άλκαλι υπό πίεση σε θερμοκρασίες κάτω από τούς 200° και διασπούν τόν ρητινοσάπωνα που σχηματίζεται με νερό,

(2). G. Brus. Chim. Peintures 4, 308-16 (1941) Inst. du Pin. Chem. Z. 1942 I 1816.

ατμό ή άνθρακικό όξύ, όπότε οί χρωστικές τής ρητίνης διαλύονται στο σχηματιζόμενο ρύμμα και άπομακρύνονται.

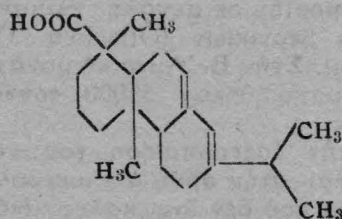
Άλλος τρόπος άποχρωματισμού είναι ή διαβίβαση διοξειδίου τοϋ θείου σε κρύο διάλυμα κολοφώνιου που σχηματίστηκε από 5 μέρη άκάθαρτης ρητίνης και 1 μέρος άνθρακικού νατρίου ή καλίου σε 25 μέρη ζεστό νερό. Πλένεται τó σχηματιζόμενο λευκό, τυρώδες ίζημα με νερό και ξηραίνεται στον άέρα.

Η διάλυση αυτού τοϋ άχρου ρητινοϊζήματος σε άλκοόλη δίνει άχροα βερνίκια.

Τό κολοφώνιο επίσης άποχρωματίζεται, άν τó διαλύσουμε σε θερμή βενζίνη και ύστερα από τήν ψύξη, προσθέσουμε κρύο νερό, όπότε οί ούσιες που μοιάζουν με πίσσα, και στίς όποιες όφείλεται τó χρώμα, κατακρημνίζονται εύκολα. Επίσης άν διαλύσουμε τó κολοφώνιο σε 4 μέρη πετρελαίου, αναδεύσουμε τó διάλυμα με θειικό όξύ 67—80%, έως ότου επέλθει ό επιθυμητός άποχρωματισμός, άποχύσουμε και πλύνουμε τó ρητινοδιάλυμα με νερό και τέλος άποστάξουμε τó διαλυτικό μέσο.

Τό κολοφώνιο που φέρεται στο εμπόριο έχει χρώμα ξανθό ως καστανό, είναι εύθραυστο, θαμπό ύαλωδες, σχεδόν χωρίς όσμή, έχει ειδ. β. 1,04—1,08, διαλύεται σε άλκοόλη, αιθέρα και έλαια, μαλακώνει στους 70° και λυώνει στους 100—135°.

Τό κύριο συστατικό τής άμερικανικής ρητίνης είναι τó *άβιετινικό όξύ* για τó όποιο ό L. Ruzicka (*) παραδέχεται τόν τύπο :



Η θέση τών συζυγιακών διπλών δεσμών δέν είναι σίγουρη. Πιθανώς στο φυσικό προϊόν νά συνυπάρχουν διάφορα ίσομερή, πράγμα που είναι πολύ χαρακτηριστικό για τήν ρητινική κατάσταση. Στη γαλλική ρητίνη ύπάρχει τó *πιμαρικό όξύ*, που ό τύπος του είναι άσφαλώς όμοιος, αλλά δέν έχει με βεβαιότητα άποδειχθί. Διακρίνεται από τó άβιετινικό όξύ στο ότι έχει μικρότερη κλίση για όξειδώση. Με μηλεϊνικό όξύ άντιδρά καλλίτερα από τó άβιετινικό όξύ, γι' αυτό οί L. Fieser και W. Campbell (4) υποθέτουν ότι οί συζυγιοί διπλοί δεσμοί βρίσκονται στον ίδιο δακτύλιο.

Τό κολοφώνιο έκτός από τήν πολύ γνωστή χρησιμοποίησή του ως ρητίνη για μουσικά έγ-

χορδα όργανα, για κόλλες, βερνίκια, λάκες κτλ. και ως άλατα σε διάφορα προϊόντα, όπως σαπούνια, στεγνωτικά κτλ., χρησιμοποιείται τελευταία, κυρίως από τόν O. Röhm (*), στον σχηματισμό πολυμοριακών ένώσεων παρουσία ως καταλυτών διαφόρων ύπεροξειδίων, ως ρυθμιστής τοϋ πολυμερισμού. Τέτοια χρήση βρίσκει στον πολυμερισμό άκρυλικών έστέρων και διαφόρων μιγμάτων στυρολίου και βινιλυλωριδίου ή μηλεϊνικού άνυδρίτη, άκρυλικών έστέρων και ύδρογονανθράκων βουταδιενίου, βινυλωλωριδίου και όξικου βινυλλίου κτλ. (*). Επίσης για τήν κατασκευή γαλακτωμάτων γεωργικών φαρμάκων (*).

2. Η άπόσταξη τοϋ κολοφώνιου.

Κατά τήν *άπόσταξη* τοϋ κολοφώνιου σε *ύψηλό κενό* (μέθοδος Mibaco), πέρνουμε ένα πολύ άχροο και καθαρό κολοφώνιο. Άκόμα και από άπορρίματα ρετινιοϋ λαμβάνονται με αυτή τήν μέθοδο χρησιμοποιήσιμα προϊόντα σε καλή άπόδοση. Η ρητίνη που πέρνουμε ζύνοντας τά πεύκα (Fichtenscharrharz) μάς δίνει τά πάρα κάτω κλάσματα :

Πρόδρομος	3,5%
Μαλακή ρητίνη	10,1%
Κολοφώνιο άνοιχτοϋ χρώματος	47,0%
Υπόλειμα όμοιο με κοπάλη	32,0%
Νερό και άπώλειες	7,4%

Κατά τήν *ξηρά άπόσταξη* (θέρμανση σε κλειστά καζάνια με συνηθισμένη ή έλαττωμένη πίεση) γνωστή ήδη από 100 και πλέον χρόνια λαμβάνονται τά ρητινέλαια, κολοφωνέλαια (1) Στην άρχή (100—120°) τήκεται τó κολοφώνιο και γίνεται έλαιώδες ύγρό, ύστερα όταν αύξηθί ή θερμοκρασία πάνω από 130—150° διασπάζεται σε δύσκολα συμπυκνούμενα έλαια (κολοφονέλαια, ρητινέλαια), καύσιμα άέρια και ύδρατμούς και παραμένει υπόλειμα καστανόμαυρη πίσσα.

Τά προϊόντα τής άποστάξεως έξαρτώνται από τήν σύσταση τοϋ κολοφώνιου, από τó είδος τής συσκευής καθώς και από τόν τρόπο που έγινε ή άπόσταξη. Συνήθως από καθαρό κολοφώνιο πέρνουμε :

στούς 300° C.	
2,5—5,0% πρόδρομο (όξινο νερό, όξικό όξύ)	
3,5—5,5% πινολίνη (ρητινόπνευμα)	
στούς 360° C.	
80—85% κολοφονέλαια	
(1) 50—55% ξανθά, 2) 20—25% κυανά και 3) 5—10% πράσινα)	
2—3% κάρβουνο	
2—5% άέρια	
2—7% πίσσα.	

Για πολλούς σκοπούς είναι άνάγκη ν' άπο-

(5). F. Krczil, Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik. 2 τόμοι. Leipzig 1940, 1941.

(6). Ιταλ. πατέντο 381 833 Chem. Z. 1942 I 2815.

(7). V. Schweizer, Die Destillation der Harze 1905, M. Bottler, Harze und Harzindustrie, 1924, A. Kunkler, Harzöl und Harzprodukte, 1905, E. Rabaté, L'industrie des Resins, 1902.

(3). Helv. chim. acta 21, 565 (1938)

(4). J. Amer. Chem. Soc. 60, 159 (1938)

μακρυνθούν τὰ ρητινικά ὀξέα ἀπὸ τὰ κολοφω-
νέλαια. Τὸ ραφινάρισμα γίνεται ἀμέσως μετὰ
τὴν ἀπόσταξη γιατί τὰ παλαιότερα ἔλαια κα-
θαρίζονται δύσκολα καὶ μὲ ἀπώλειες. Τὰ κολο-
φωνέλαια, ἐπειδὴ εἶναι ὄξινα, καθαρίζονται
στὴν ἀρχὴ μὲ ἀλκαλιρύμματα, ὀξειδία μολύ-
βδου κτλ καὶ ὕστερα ἀποστάζονται κλασμα-
τικῶς πολλὰς φορές ὑπὸ κενὸν καὶ ἔτσι λαμβάνονται καθαρὰ κολοφωνέλαια (κωδέλαια).

Τὰ παραπροϊόντα ποὺ πέρνουμε κατὰ τὴν
ἀπόσταξη τοῦ κολοφωνίου, ὄξινο νερό, πινολί-
νη, ὑγρὰ καὶ στερεὰ πύσσα, ἔχουν ἐπίσης ἐμπο-
ρικὸ καὶ τεχνικὸ ἐνδιαφέρον.

Τὰ ὄξινα νερὰ μετατρέπονται σὲ ὀξικά ἄ-
λατα, ἢ πινολίνη καθαρίζεται μὲ ἐπανειλημμέ-
νες κλασματικὲς ἀποστάξεις καὶ πλύσεις καὶ
λαμβάνεται τελικὰ προϊόν μὲ εἶδ. β. 0,865 ποὺ
χρησιμεύει ἀντὶ γιὰ τερεβινθέλαιο ὡς διαλυτικὸ
ρητινῶν. Ἐπίσης ἢ πινολίνη χρησιμεύει καὶ ὡς
καύσιμο ἔλαιο.

Τὰ ἀκάθαρτα κολοφωνέλαια κατὰ τὴν θέρ-
μανση μὲ ὕδροξείδιο τοῦ ἄσβεστιοῦ, ἐπειδὴ πε-
ριέχουν ρητινικά ὀξέα σχηματίζουν κολοφω-
νελαιοσάπωνα ἄσβεστιοῦ ποὺ μαζὺ μὲ γύψο,
κολοφωνέλαια κτλ. δίνουν λιπαντικά γιὰ
τροχοὺς. Τὸ ξανθὸ κολοφωνέλαιο χρησιμεύει
γιὰ τυπογραφικὰ μελάνια, τυπογραφικὰ βερ-
νίκια κτλ. Τὰ ραφινάρισμα κολοφωνέλαια
εἶναι κατάλληλα γιὰ τὴν παρασκευὴ μηχανε-
λαίων καὶ μέσων λιπάνσεως.

3. Σχηματισμὸς ἀλάτων τοῦ κολοφωνίου.

Ἡ ὄχι καλὴ συμπεριφορὰ τοῦ κολοφωνίου
πρὸς τὰ βασικά πύγματα (Pigments, Pigmente)
οφείλεται στὸ ἐλεύθερο καρβοξύλιο. Ὁ ἀπλού-
στερος τρόπος γιὰ νὰ γίνῃ αὐτὸ ἀβλαβὲς εἶ-
ναι ἡ ἐξουδετέρωσή του, ὅποτε συγχρόνως ἀ-
νεβαίνει καὶ τὸ σημεῖο ποὺ μαλακώνει ἢ ρη-
τίνη.

Ἐάν θερμάνουμε κολοφώνιο μὲ 6% ὕδρο-
ξείδιο τοῦ ἄσβεστιοῦ εἰδικῆς συνθέσεως (μίγ-
μα $\text{CaO} + \text{Ca}(\text{OH})_2$), τότε ὁ ἀριθμὸς ὀξέος κατε-
βαίνει ἀπὸ 180 στὰ 60. Ἐάν προσθέσουμε πε-
ρισσότερο ὕδροξείδιο τοῦ ἄσβεστιοῦ, γιὰ νὰ
κατεβάσουμε ἀκόμα περισσότερο τὸν ἀριθμὸ
ὀξέος, τότε πέρνουμε ἄσβεστορητίνες ποὺ δὲν
διαλύονται τελείως καὶ ὡς ἐκ τούτου εἶναι ἀ-
κατάλληλες γιὰ τὴν βιομηχανία βερνικίων. Ὁ
ἀριθμὸς ὀξέος μπορεῖ νὰ κατέβῃ ὀλίγο ἀκόμα,
ἂν ἀντικαταστήσουμε ἓνα μέρος τοῦ ὕδροξει-
δίου τοῦ ἄσβεστιοῦ, μὲ ὀξειδίο τοῦ ψευδαργύ-
ρου, ποὺ θὰ πρέπει ὅμως νὰ ἐπιδράσῃ στὸ κολο-
φώνιο πρὶν ἀπὸ τὸ ὕδροξείδιο τοῦ ἄσβε-
στιοῦ. Ἐτσι ἐπιτυγχάνεται συγχρόνως καὶ μί-
α μεγαλύτερη σκλήρανση τῆς ρητίνης.

Τελευταίως προσθέτουν ρητινικά ἄλατα
ψευδαργύρου σὲ βερνίκια γιὰ τὴν ἐπιτάχυνση
τῆς ξηράσεως. Ἐπίσης ρητινικά ἄλατα κοβαλ-

τίου, μολύβδου καὶ κυρίως μαγγανίου, (°) χρη-
σιμοποιοῦνται γιὰ τὴν καταλυτικὴ ἐπιτάχυνση
τοῦ στεγνώματος τῶν ξηρανομένων ἐλαίων.
Εἰς τὸ Ἴνστιτούτο «Νικόλαος Κανελλόπουλος»
φτιάχτηκαν μικρὲς ποσότητες ἀλάτων κολοφω-
νίου μὲ μαγγάνιον ποὺ δόθηκαν σὲ βιομηχα-
νίες ἐλαιοχρωμάτων γιὰ στεγνωτικό, καὶ ἔ-
δωσαν καλὰ ἀποτελέσματα.

Τὰ ἄλατα νατρίου ποὺ παρασκευάζονται
βράζοντας κολοφώνιο μὲ ἀραιὸ καυστικὸ νά-
τριο, χρησιμοποιοῦνται στὴν βιομηχανία τοῦ σα-
πουνιοῦ, γιὰ κόλλες χαρτιοῦ, στὴν λεύκανση
τοῦ βαμβακιοῦ. Στὴν Ἐταιρία Λιπασμάτων
χρησιμοποιοῦνται καὶ γιὰ τὸ γέμισμα τῶν πυρο-
σβεστήρων ἀφροῦ.

Τὸ ρητινικὸ μαγγήσιο χρησιμοποιεῖται καὶ
γιὰ τὴν παρασκευὴ βουλοκεριοῦ. Τὸ ρητινικὸ
κάδμιο χρησιμοποιεῖται στὴν βιομηχανία πορ-
σελλάνης.

4. Ἡ ἐστεροποίηση τοῦ κολοφωνίου.

Ἐάν θερμάνουμε τὸ κολοφώνιο μὲ 10% πε-
ρίπου γλυκερίνη ὡς τοὺς 280°C τότε τὸ καρβο-
ξύλιο κατὰ τὸ μεγαλύτερο μέρος ἐστεροποιεῖ-
ται. Ὁ ἀριθμὸς ὀξέος κατεβαίνει στὰ 6 περί-
που καὶ ἔτσι βερνίκια μὲ ἐστεροποιημένη ρητί-
νη συμπεριφέρονται καλὰ μὲ λευκὸ τοῦ ψευ-
δαργύρου. Ἡ ἀνάμιξη χρωμάτων καὶ ἡ σταθε-
ρότητα πρὸς τὸ νερὸ τῶν βερνικίων μὲ ἐστερο-
ποιημένες ρητίνες (°) εἶναι πολὺ καλλίτερη,
παρὰ ὅταν χρησιμοποιηθοῦν ἄσβεστορητίνες.
Γι' αὐτὸ τὸ λόγο χρησιμοποιεῖται αὐτὸ τὸ ἐξευ-
γενισμένο προϊόν σὲ μεγάλη κλίμακα γιὰ τὴν
παρασκευὴ βερνικίων (Öllacken, Ölemailen,
Nitrolacken). Στὴν Β. Ἀμερικὴ μονάχα τὸ ἔτος
1937 χρησιμοποιήθηκαν 35000 τόννοι ρητινε-
στέρων.

Κατὰ τὴν ἐστεροποίηση τοῦ κολοφωνίου
σχηματίζεται στὴν ἀρχὴ ὁ γλυκερυλοδιοβιети-
νικός ἐσθῆρ ποὺ δὲν ἔχει καλὲς ἰδιότητες γιὰ
βερνίκια, γι' αὐτὸ πρέπει κατὰ τὸ δυνατόν νὰ
μετατραπῇ τελείως. Ἡ ἀντίδραση γίνεται πρὸς
δύο διαφορετικὲς κατευθύνσεις. Ἀπὸ τὸ ἓνα
μέρος σχηματίζεται γλυκερυλοτριαβιетиνικός ἐ-
στέρας ποὺ δίνει μὲν στὸ βερνίκι σκληρότητα,
ἀλλὰ παρουσιάζει κακὲς ἰδιότητες σχετικὰ μὲ
τὴν διαλυτότητα καὶ τὴν συμπεριφορὰ. Γι'
αὐτὸ δὲν πρέπει νὰ ὑπερέχῃ στὸ τελικὸ προϊ-
όν. Ἀπὸ τὸ ἄλλο μέρος δύο μόρια διαβιетиνικοῦ
ἐστέρα ἐνώνονται πρὸς διγλυκερυλοαβιетиλαι-
θῆρα ποὺ παρουσιάζει ἐξαιρετικὲς ἰδιότητες
γιὰ βερνίκια. Ὁ αἰθέρας αὐτὸς ἐπιταχύνει τὴν
ξηράνση ἀκόμα καὶ ἐλαίων ποὺ ἀργοῦν νὰ
στεγνώσουν, ἔχει καλὴ διαλυτότητα καὶ συμ-
περιφορὰ, ἀξιάει τὴν ἱκανότητα διαποτίσεως

(8). F. Wilborn. Die Trockenstoffe, Berlin 1933.

(9). E. Fonrobert, Farbenztg. 39, 274 (1934), R.M. Goeb καὶ K. R. Brown, Farbenztg. 42, 962 (1937).

άπέναντι στα πύγματα και δίνει στο ξηραμένο βερνίκι μιὰ όρισμένη έλαστικότητα.

Χρησιμοποιούνται και αίθυλεστέρες⁽¹⁰⁾ (άβιετινικός αίθυλεστέρας, είδ. β. 20° 1 02, άριθ. όξέος 15, σημ. βρασμού περίπου 352°, άριθ. ίωδίου Vijs 182, δείκτ. διαθλάσεως 20° 1,525 ίξώδες 25° 6,5 Poisen), καθώς και έστέρες με άλλες αλκοόλες. 'Ο πενταερυθριταβιετινικός έστέρας⁽¹¹⁾ είναι μιὰ ρητίνη άνοιχτού χρώματος (Pentalyn) με ύψηλό σημείο τήξεως, που δίνει βερνίκι άνθεκτικό σε άλκάλια. 'Ο διαιθυλενογλυκόλο—διαβιετινικός έστέρας καθώς και μερικοί άλλοι έστέρες του άβιετινικού όξέος όπως π. χ. ο μεθυλεστέρας χρησιμοποιούνται ως μέσα πλαστικοποιήσεως. Έκτός άπ' αυτούς τους έστέρες υπάρχουν στο έμπόριο και μικτοί έστέρες κολοφώνιου—κοπάλης με μηλεϊνικό ή φθαλικό όξύ. Κατά τη σύντηξη ρητινεστέρων με προϊόντα συμπυκνώσεως άλκυλοφαινόλο—φορμαλδεύδης σχηματίζονται τεχνητές ρητίνες. Οί έστέρες του κολοφώνιου επίσης πολυμερίζονται προς άνοιχτόχρωμες ρητίνες που χρησιμεύουν για βερνίκια, λάκκες κλπ.

5. 'Η όξειδωση του κολοφώνιου.

Τό σημείο που γίνεται τό κολοφώνιο μαλακό μπορεί να ύψωθή άν τό όξειδώσουμε. Τό 'Αμερικανικό κολοφώνιο είναι καταλληλότερο για όξειδωση από τό γαλλικό, γιατί τό πιμαρικό όξύ άντέχει περισσότερο στην όξειδωση (άέρα) από τό άβιετινικό όξύ. 'Ως καταλύτης χρησιμοποιείται τό όξειδίο, του κοβαλτίου. Συνιστάται ή χρησιμοποίηση, για την όξειδωση, όζονισμένου άέρα. Κατά την όξειδωση σχηματίζονται προϊόντα όμοια με την κοπάλη. Τά προϊόντα αυτά έχουν όμως περιορισμένη χρήση στην βιομηχανία βερνικιών γιατί είναι σκούρα.

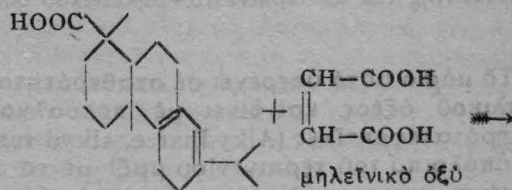
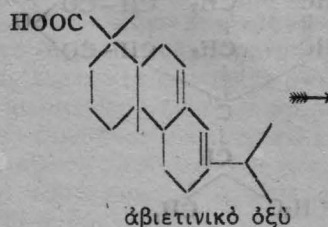
Με τό όνομα «Vinsol» φέρονται στο έμπόριο ρητίνες που αποτελούνται από πολυοξειδωμένο άβιετινικό όξύ και από μικρές ποσότητες όχι άλλοιωμένων ρητινοξέων και πολυφαινόλων⁽¹²⁾.

Με όξειδωση και ύστερα έστεροποίηση του προϊόντος που πέρνουμε με αλκοόλες ή φαινόλες, έπιτυγχάνεται ή παρασκευή μαλακών ρητινών που χρησιμοποιούνται ως μέσα πλαστικοποιήσεως (Plastifizierungsmittel, Plasticizers).

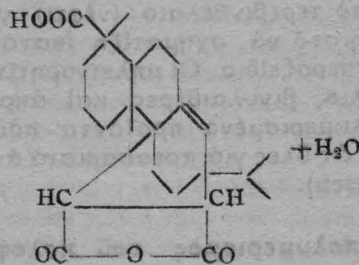
6. 'Η αντίδραση διενίου.

'Ενας άλλος δρόμος για τόν έξευγενισμό του κολοφώνιου είναι ό σχηματισμός προϊόν-

των προσθήκης με μηλεϊνικό όξύ και έστεροποίηση του προϊόντος που πέρνουμε. Σε όρισμένες περιπτώσεις προσθέτουμε σ' αυτά τά προϊόντα και άλλες τεχνητές ρητίνες. Κατά την αντίδραση του Diels—Alder (αντίδραση διενίου) σχηματίζονται με μηλεϊνικό όξύ (βλ. L. Ruzicka⁽²⁾) οι μηλεϊνορητίνες κατά τό σχήμα:



λαιβοπιμαρικό όξύ



προϊόν προσθήκης (μηλεϊνορητίνη)

'Ενώ ό θεωρητικός άριθμός διενίου του κολοφώνιου, προσδιορισμένος με συμπύκνωση μηλεϊνικού όξέος, είναι 84, ό Bevan⁽¹³⁾ βρίσκει τιμές κάτω από 19. 'Αρα ό σχηματισμός του προϊόντος της προσθήκης δέν γίνεται κανονικά. 'Υποτίθεται ότι κατά τόν σχηματισμό της ρητίνης παράλληλα με τόν σχηματισμό του προϊόντος της ρητίνης γίνεται και πολυσυμπύκνωση στις καρβοξυλιακές ομάδες του μηλεϊνικού όξέος. Οί μηλεϊνορητίνες τήκονται πάνω από τους 100°C και έχουν άριθ. όξέος κάτω από 15. Έχουν άνοιχτό χρώμα και γενικά αποτελούν πολύτιμες πρώτες ύλες για την παρασκευή βερνικιών μεγάλης άξιας. 'Η αντίδραση γίνεται και σε ρητινεστέρες και δίνει πολύτιμες τεχνητές ρητίνες. Με όρισμένα τερπένια που βρίσκονται σε μεγάλη συγγένεια με τό κολοφώνιο πέρνουμε επίσης ρητίνες με μηλεϊνικό όξύ που χρησιμοποιούνται στο έμπόριο (Petrex) για

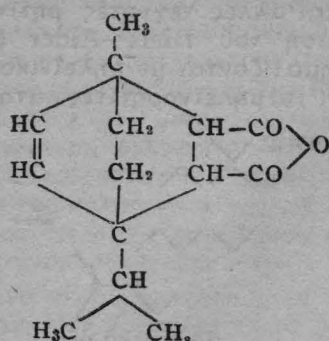
(10). A. C. Johnston Ind. Eng. Chem. 21, 688—689 Farbe u. Lack 1928, 154, 1929, 384, Farbentz. 34 2895 (1929).

(11). 'Αμερικ. πατέντο 1820265.

(12). Farbentz. 41, 1208 (1936).

(13). E. A. Bevan, Maleic Acid Resins. «Varnish Making» O.C.C.A. London 1936, 46.

κολλητικές ουσίες, μέσα έμποτίσεως, και ως πρώτες ύλες για τη βιομηχανία βερνικιών. Ο τύπος των ρητινών αυτών είναι πιθανώς ο



άνυδρίτης του α-τερπινένιο-μηλεϊνικού οξέος

Το μόριο αυτό υπερέχει σε σταθερότητα του φθαλικού οξέος και δίνει με πολυαλκοόλες σκληρότατες ρητίνες (Alkydharze, alkyd resins). Το υπόλοιπο του τερπινένιου μαζί με τα συνιθισμένα στεγνωτικά έπιταχύνει την ξήρανση του βερνικιού, πράγμα που είναι ήδη γνωστό και από το τερεβινθέλαιο (νέφτι) γιατί αυτό έχει κλίση στο να σχηματίζει ίκανά για αντίδρασεις υπεροξειδία. Οι μηλείνορητίνες δίνουν με στυρόλιο, βινυλαιθέρες και άκρυλεστέρες μικτά πολυμερισμένα προϊόντα που χρησιμοποιούνται ως ύλες για πρεσσαριστά αντικείμενα (Pressmassen).

7. Ο πολυμερισμός του κολοφωνίου και των έστερων του.

Για την μετατροπή του κολοφωνίου σε πολυμερείς ρητίνες μεγάλου βαθμού πολυμερισμού⁽¹⁴⁾ θερμαίνει ο I. N. Borglin⁽¹⁴⁾ κολοφώνιο ή τὰ διαλύματά του με διάφορες ένώσεις βορίου σε θερμοκρασίες 100—225°. Ένα ανάλογο πολυμερισμό προκαλεί και το θειικό οξύ⁽¹⁵⁾, δε λαμβάνεται ένα προϊόν με σημ. τήξεως 130°. Ός διαλυτικά μέσα χρησιμοποιεί ο A. L. Rummelsburg⁽¹⁶⁾ μονοκυκλικούς άρωματικούς υδρογονάνθρακες. Ένα τέτοιο διάλυμα σε θερμοκρασίες—10 ως τους 65° κατεργαζόμενο με θειικό οξύ δέν σουλφουράνεται σημαντικά. Το μίγμα χωρίζεται από το θειικό οξύ και αποστάζεται το διαλυτικό υγρό από την πολυμερισμένη ρητίνη.

Οι R. Palmer και C. Bibb⁽¹⁷⁾ θερμαίνουν

(14). Άμερικ. πατέντο 2120015 Hercules Powder Co, Chem. Z. 1938 II 3867.

(15). Άμερικ. πατέντο 2136525 και 2138211 Hercules Powder Co, Chem. Z. 1939 I 2308 και 2310.

(16). Άμερικ. πατέντο 2108928 Hercules Powder Co, Chem. Z. 1938 II 429.

(17). Άμερικ. πατέντο 2247399 Newport Industries Inc. Chem. Z. 1942, I 1565

διάλυση κολοφωνίου σε υδρογονάνθρακα πετρελαίου σημ. βρασμού 105—140° μαζί με ψευδαργυροχλωρίδιο σε θερμοκρασία κάτω του βρασμού του διαλύματος, όποτε γίνεται συγχρόνως πολυμερισμός, άφυδρογόνωση και υδρογόνωση. Το προϊόν που λαμβάνεται έχει τον ίδιο αριθ. όξέος, αλλά ύψηλότερο σημείο τήξεως και δείχνει σε λάκκες, ρητίνες κτλ. καλή σταθερότητα στον άερα.

Και οι έστερες του κολοφωνίου με μονο— και πολυσθενείς άλκοόλες όπως π. χ. μεθυλική, αιθυλική, γλυκόλη, γλυκερίνη, πενταερυθρίτης πολυμερίζονται παρουσία μέσων πολυμερισμού τόσο, ώστε το σημ. τήξεως να γίνει ύψηλότερο κατά 5—100° και το μορ. βάρος μεγαλύτερο κατά 5—100% από το αρχικό προϊόν.

Κατά την μέθοδο του P. Schnorf⁽¹⁸⁾ χρησιμοποιούνται ως καταλύτες για τον σκοπό αυτό το άργιλλοχλωρίδιο, το ψευδαργυροχλωρίδιο, το θειικό οξύ και το φωσφορικό οξύ.

Άνάλογο πολυμερισμό προκαλεί και το υπεριώδες φώς.

Τὰ προϊόντα του πολυμερισμού του κολοφωνίου και των έστερων του χρησιμοποιούνται για λάκκες, βερνίκια, χρώματα, κτλ.

8. Η συμπύκνωση του κολοφωνίου.

Τις φαινολοφορμαλδευδορητίνες μπορούμε να τις κάνουμε έλαιοδιαλυτές αν τις συντήξουμε με κολοφώνιο. Έτσι σχηματίζονται ουσίες που φέρονται στο έμπόριο με τὰ όνόματα Albertol, Beckacit κλπ. Έχουν ιδιότητες όμοιες με την κοπάλη. Έπίσης και στις άλκυδορητίνες (τεχνητές ρητίνες από γλυκερίνη και πολυβασικά όξέα) προστίθεται κολοφώνιο και λαμβάνονται τεχνητές ρητίνες διαφόρων τύπων. Σ' όλα αυτά τὰ είδη πρόκειται για τυπικές ένδιάμεσες καταστάσεις μεταξύ έξευγενισμένων φυσικών προϊόντων και συνθετικών ύλων.

9. Η υδρογόνωση του κολοφωνίου.

Στο κολοφώνιο και τους έστερες του, οι διπλοί δεσμοί έλαττώνουν την άντοχή στη ζέση, στο φώς και το όξυγόνο. Με την υδρογόνωση γίνονται άβλαβείς και έτσι πέρνουμε προϊόντα (τὰ Staybelite) άνοιχτού χρώματος, άοσμα και σταθερά προς το όξυγόνο. Κατά τὰ άμερικανικά πατέντα άρ. 2130997 και 2137576⁽¹⁹⁾ στα παράγωγα του άβιετυλίου (άβιετινικό οξύ, άβιετυλαλκοόλη, πιμαρικό οξύ, σαπινικό οξύ και παράγωγα αυτών), για να έλαττώσουν τον άκόρεστο χαρακτήρα τους, έπιδρούν υπό πίεση με καταλύτες υδρογονώσεως (νικέλιο, πλάτινα, παλλάδιο, χρωμώδης χαλκός) και σε

(18). Άμερικ. πατέντο 2154704, Hercules Powder Co, Chem. Z. 1939 II 3200.

(19). Hercules Powder Co, Chem. Z. 1939 I, 4683.

ἀπουσία ούσιων (π.χ. ὑδρογόνου, χλωρίου κτλ.) πού νά προκαλέσουν τόν κορεσμό τῶν διπλῶν δεσμῶν τῶν παραγῶν τοῦ ἀβιευτιλίου (ἀντίδραση «Hyex»). Τά προϊόντα πού λαμβάνονται ἔχουν μικρόν ἀριθμό θειοκυανικοῦ καί ἡ πρόσληψη τοῦ ὀξυγόνου εἶναι σ' αὐτά, σχετικὰ μέ τήν ἀρχική οὐσία, σημαντικά κατώτερη. Γίνεται πιθανῶς μιὰ μετατόπιση τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου, ἢ ἴσως καί ἐλαφρὸς πολυμερισμός ἢ συμπύκνωση. Τά προϊόντα αὐτά τῆς ἀναγωγῆς ἐξευγενίζονται ἀκόμα περισσότερο ἂν τὰ ἐστεροποιήσουμε⁽²⁰⁾.

Οἱ νέες αὐτές ρητίνες χρησιμοποιοῦνται στήν βιομηχανία κλωστῶν, ὡς ὕλες γιά πρεσσαριστά εἶδη, γιά εἶδη ἠλεκτρικῆς μονώσεως, ὡς διαλυτικά μέσα γιά καουτσούκ καί ρητίνες, τὰ ἄλατα αὐτῶν μέ νάτριο ὡς κόλλα γιά χαρτιά καί στά σαπούνια καί τὰ ἄλατα μέ βαρεῖα μέταλλα ὡς στεγνωτικά στά χρώματα καί τὰ βερνίκια.

Κατά τήν ὑδρογόνωση τοῦ κολοφωνίου μέ καταλύτη σίδηρο στούς 370—425° C καί πίεση 170—180 kg/cm² λαμβάνονται ὑδρογονάνθρακες σέ ἀπόδοση 70%. Πρὸς τό παρὸν ὅμως τό γεγονός αὐτό δέν ἔχει πρακτικὴ σημασία⁽²¹⁾.

10. Ἡ συμβολὴ τῆς συνθετικῆς χημείας στήν παρασκευὴ τεχνητῶν ὑλῶν.

Ἡ συνθετικὴ χημεία δέν ἐπέτυχε μόνο νά δημιουργήσῃ καινούργιες τεχνητὲς ὕλες, ἀλλὰ καί νά βελτιώσῃ τίς ὑπάρχουσες πρῶτες ὕλες. Ἡ συμβολὴ τῆς χημείας δέν περιορίζεται μόνο στὸν καθαρισμὸ τῶν πρῶτων ὑλῶν, ἀλλὰ καί στήν κατασκευὴ καλλιτέρων προϊόντων μέ τήν ἐπίδραση σὸ μόριο τῶν πρῶτων ὑλῶν, ὅπως π.χ. κατὰ τὸν βουλκανισμό τοῦ καουτσούκ. Ἡ δράση αὐτὴ μπορεῖ νά ἔχει καί οὐσιωδέστερα ἀποτελέσματα ἐπάνω σὸ μόριο ὅπως τὴν διάσπαση τῶν ἄλυσσίδων τῶν μορίων π.χ. κατὰ τὴν παρασκευὴ νιτροκυτταρινῶν μέ χαμηλὸ ἰξῶδες, τοῦ χλωριωμένου καουτσούκ κτλ. ἢ καί τὴν σύνθεση μεγαλυτέρων μορίων ἀπὸ μικρὰ μόρια μέ πολυμερισμὸ ἢ συμπύκνωση ὅπως π.χ. κατὰ τὴν θέρμανση τοῦ λινελαίου (παρασκευὴ Standöl καί τὴν παρασκευὴ ὀρισμένων τεχνητῶν ρητινῶν)⁽²²⁾.

(20). Ἀμερικαν. πατέντο 2130740.

(21). Ion 2, 197—205 Chem. Z. 1942 II 1872.

(22). K. Meyer καί H. Mark Hochpolymere Chemie 2 τόμοι. Leipzig 1940. E. Dreher. Zur Chemie der Kunststoffe, München-Berlin 1939. H. Staudinger. Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. Georg. H. Gray. High Polymers. New York 1945. K. H. Meyer καί H. Mark. High Polymers. New York.

Ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν λαμβάνονται ἀπὸ μιὰ ἱκανὴ γιά πολυμερισμὸ ἔνωση ὄχι μόνο σώματα μέ μικρὸ βαθμὸ πολυμερισμοῦ, ἀλλὰ μιὰ ὀλόκληρη σειρά ἀπὸ πολυομόλογες οὐσίες μέ ὑψηλὸ βαθμὸ πολυμερισμοῦ. Ἐκλέγοντας τίς κατάλληλες συνθήκες, σὲ πολλὲς περιπτώσεις μποροῦμε ἀπ' τὸν μεγάλο ἀριθμὸ ἐνώσεων πού μποροῦν νά σχηματισθοῦν ἀπὸ ἓνα μονομερὲς σῶμα, νά λάβουμε μόνο ἐκεῖνες πού ἔχουν ἓνα καθορισμένον ἀριθμὸ πολυμερισμοῦ. Ἀλλὰ καί μ' αὐτὲς τίς εὐνοϊκὲς συνθήκες σπάνια κατορθώνεται ἡ παρασκευὴ ἐνιαίων προϊόντων. Ἐὰν διαλέξουμε συνθήκες γιά προϊόν μέ ἀριθμὸ πολυμερισμοῦ π.χ. 100 συγχρόνως θά σχηματισθοῦν καί προϊόντα μέ ἀριθμοὺς πολυμερισμοῦ ἀπὸ 95—105.

Ἡ συστηματικὴ μελέτη τῶν φαινομένων τοῦ πολυμερισμοῦ εἶχε ὡς ἀποτέλεσμα, τὴν ἄλλοτε ἀνεπιθύμητο ἀντίδραση τοῦ πολυμερισμοῦ⁽²³⁾ πού τόσο δυσκόλευε τὴν σύνθεση καί τὸν καθαρισμὸ πολλῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν, νά τὴν ὀδηγήσῃ σήμερα στήν παρασκευὴ ἐνώσεων μεγάλου μοριακοῦ βάρους πού εἶναι χρησιμότερες καί πολυτίμες στήν τεχνικὴ. Ἐκλέγοντες κατάλληλας τίς ἐνώσεις πού θά πολυμερισθοῦν καί τίς συνθήκες ἀντιδράσεως, μποροῦμε νά ἐπιδράσουμε στίς ιδιότητες τῶν προϊόντων πού πέρνουμε. Στὴ χημικὴ βιομηχανία ἤδη ἀπὸ 30 χρόνια χρησιμοποιεῖται ἡ μέθοδος τοῦ πολυμερισμοῦ ἀλλὰ μόνο τὰ τελευταῖα χρόνια ἀναπτύχθηκε σὲ μεγάλο βαθμὸ.

Μέ τὴν βοήθεια τῆς μεθόδου αὐτῆς δέν κατασκευάζονται μόνο τεχνητὲς φυσικὲς πρῶτες ὕλες ἀλλὰ καί τελείως νέες τεχνητὲς πού πολλές φορές εἶναι καλλίτερες ἀπὸ ἀνάλογες φυσικὲς.

Ἀλλὰ καί τὰ φυσικὰ προϊόντα τόσο καλλίτερα, ἀσφαλέστερα καί πρὸς ὀρισμένους σκοποὺς θά ἐξευγενίσουμε, ὅσο καλλίτερα γνωρίσουμε τίς μεθόδους τῆς συνθετικῆς χημείας καί ἰδίως τῆς χημείας τῶν πολυμοριακῶν ἐνώσεων καί τὴν τεχνικὴ τους.

Καί γιά τὴν Ἑλλάδα ἰδιαίτερη σημασία ἔχει ὁ ἐξευγενισμὸς τοῦ ἑλληνικοῦ προϊόντος, τοῦ κολοφωνίου. Ἡ ἑλληνικὴ βιομηχανία παράλληλα μέ τὴν προσπάθεια πού γίνεται γιά τὴν βελτίωση τῆς ποιότητος τοῦ κολοφωνίου θά πρέπει νά ἐνισχύσῃ τὴν μελέτη καί τὴν παρασκευὴ τῶν προϊόντων τοῦ ἐξευγενισμοῦ τοῦ κολοφωνίου.

(23). R. E. Burk, H. E. Thomson, A. I. Weith I. Williams. Polymerization and its Applications in the Fields of Rubber, Synthetic Resins, and Petroleum.

Περί του έκ παραλλήλου προσδιορισμού τών όξέων φωσφορώδους, ύποφωσφορώδους, ύποφωσφορικού και φωσφορικού.*)

Υπό ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Ι. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΥ

Η άνεύρεσις ταχείας και άσφαλοϋς μεθόδου πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τοῦ συχνάκις κατὰ τὰς χημικὰς δράσεις τοῦ φωσφόρου ἢ τῶν ἐνώσεων αὐτοῦ προκύπτοντος μίγματος τῶν διαφόρων όξέων τοῦ στοιχείου τούτου ἀπησχόλησεν ἀπὸ μακροῦ τοὺς διαφόρους ἐρευνητάς. Τὸ πρόβλημα τοῦτο ἐν τῇ πράξει ἐντοπίζεται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν όξέων *φωσφορώδους*, H_2PO_3 , *ύποφωσφορώδους*, H_2PO_2 , καὶ *ύποφωσφορικού*, $H_4P_2O_6$, καθ' ὅσον τὰ λοιπὰ γνωστὰ όξέα τοῦ φωσφόρου, τὸ πυροφωσφορικόν, $H_4P_2O_7$, καὶ τὸ μεταφωσφορικόν, HPO_3 , συνδεόμενα γενετικῶς μετὰ τοῦ (ὀρθο—) φωσφορικοῦ όξέος, H_3PO_4 , καὶ ἔχοντα κοινὸν μετ' αὐτοῦ ἀνυδρίτην, τὸ πεντοξειδίον τοῦ φωσφόρου, P_2O_5 , μεταπίπτουν εἰς αὐτὸ κατὰ τὴν παραμονὴν τῶν ὕδατικῶν αὐτῶν διαλυμάτων ἢ, ταχύτερον, κατὰ τὴν ζέσιν αὐτῶν τῇ προσθήκῃ ἰσχυροῦ τινος όξέος οὕτως, ὥστε τελικῶς ἀναζητεῖται κατὰ τὰς κλασσικὰς μεθόδους ἡ ποσότης τοῦ ἐκ τῆς ὕδρολύσεως αὐτῶν σχηματιζομένου φωσφορικοῦ όξέος.

Καὶ προκειμένου περὶ τῶν όξέων φωσφορώδους καὶ ὑποφωσφορώδους, ἐνώσεων σαφῶς ἐκπεφρασμένων ἀναγωγικῶν ἰδιοτήτων, ἐμελετήθησαν καὶ προετάθησαν πολλαὶ μέθοδοι, βασιζόμεναι εἰς τὴν ὑπὸ καταλλήλους πειραματικὰς συνθήκας όξειδωσιν αὐτῶν, εἰδικώτερον ὑπὸ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, τοῦ διχρωμικοῦ καλίου, τῶν ἀλογόνων (ἰωδίου καὶ βρωμίου), διὰ τὸ ἔτερον δὲ ἐξ αὐτῶν καὶ ὑπὸ τοῦ διχλωριούχου ὕδραργύρου. Διὰ τῶν μεθόδων αὐτῶν ἐπιτυγχάνεται ἐν πολλοῖς ὁ προσδιορισμὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν ἀμιγυῶς ἢ ἐν μίγματι μετ' ἀλλήλων.

Μεγαλυτέρας κατὰ πολὺ δυσχερείας παρουσιάζει ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ὑποφωσφορικοῦ όξέος, τὸ ὁποῖον δυσκολώτατα καὶ μόνον ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τῆς ζέσεως όξειδοῦται ὑπὸ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, μὴ προσβαλλόμενον ὑπὸ διαλύματος ἰωδίου. Αἱ προταθεῖσαι μέθοδοι προσδιορισμοῦ βασιζονται, προκειμένου μὲν περὶ καθαρῶν ἀμιγῶν διαλυμάτων, εἴτε εἰς τὴν ὕδρόλυσιν αὐτοῦ διὰ μακρῶς ζέσεως μετ' ἰσχυρῶν όξέων καὶ όξειδώσεως εἴτα τοῦ προκύπτοντος φωσφορώδους όξέος, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν: $H_4P_2O_6 + H_2O = H_2PO_3 + H_2PO_2$, προκειμένου δὲ περὶ μιγμάτων εἰς τὴν ὑπὸ

ὠρισμένας συνθήκας ἐνεργοῦ όξύτητος καταβύθισιν αὐτοῦ ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ἀργύρου καὶ ἐπανογκομέτρῃσιν τῆς περισεείας τοῦ πρὸς ἀντίδρασιν προστιθεμένου διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου. Ἡ τελευταία αὕτη μέθοδος δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ μόνον μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ τυχόν ἐπεχομένου ὑποφωσφορώδους όξέος, καθ' ὅσον τοῦτο ἀνάγει τὸν ἀποβαλλόμενον ὑποφωσφορικὸν ἄργυρον.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω καταφαίνεται ὅτι διὰ τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν μίγματος ἐκ τῶν όξέων φωσφορώδους, ὑποφωσφορώδους, ὑποφωσφορικοῦ καὶ φωσφορικοῦ δεόν νὰ ἀναζητηθῇ κατὰ πρῶτον μέθοδος ἀκριβοῦς προσδιορισμοῦ τοῦ ὑποφωσφορικοῦ όξέος, ἥτις κατόπιν νὰ συνδυασθῇ μετὰ τῆς μάλλον προσφόρου καὶ κατὰ τὸ δυνατόν προσαρμοζομένης εἰς τὰς δημιουργουμένας πειραματικὰς συνθήκας μεθόδου προσδιορισμοῦ τῶν δύο ἑτέρων ἀναγόντων όξέων, τέλος δὲ κατὰ τὰ γνωστὰ νὰ εὐρεθῇ σταθμικῶς καὶ ἡ περιεκτικότης τοῦ μίγματος εἰς φωσφορικὸν όξύ. Εἰς τὴν κατεύθυνσιν ταύτην προετάθησαν δύο μέθοδοι, ἡ μὲν ὑπὸ τῶν Rosenheim καὶ Pinsky, ἡ δὲ ὑπὸ τῶν Wolf καὶ Jung.

Κατὰ τὴν μέθοδον Rosenheim καὶ Pinsky⁽¹⁾ όξειδοῦται τὸ ὑποφωσφορικὸν όξύ ἐν όξινῳ διαλύματι καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ζέσεως διὰ διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, τροποποιουμένης πῶς τῆς ὑπὸ τοῦ πρώτου ἐρευνητοῦ τῆς ἐνώσεως ταύτης Salzer⁽²⁾ ὑποδειχθείσης μεθόδου, καθ' ὅσον κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ὀγκομετρήσεως παράγεται καστανόχρουν τι σῶμα ἀγνώστου συστάσεως, ἐπηρεαζομένων οὕτως αἰσθητῶς τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς μετρήσεως. Πρὸς ἀποφυγὴν τοῦ σφάλματος τούτου προστίθεται μεθ' ἐκάστην ἐν περισεείᾳ προσθήκην ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ ἐξ ἑτέρας προχοῖδος διάλυμα όξαλικοῦ όξέος, τὸ ὁποῖον διαλύει τὸ καστανόχρουν σῶμα, κατ' αὐτὸν δὲ τὸν τρόπον, δι' ἀλληλοδιαδόχων προσθηκῶν ἐκ τῶν διαλυμάτων τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καὶ όξαλικοῦ όξέος, ἐπιτυγχάνεται, κατὰ τοὺς ἀνω ἐρευνητάς, ὁ προσδιορισμὸς οὗτος μετὰ σχετικῆς ἀκριβείας, ἰδίᾳ ἐφ' ὅσον πρόκειται περὶ καθαροῦ διαλύματος ὑποφωσφορικοῦ όξέος.

*) Ἀνεκοινώθη εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἀθηνῶν ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Ἀλεξ. Βουρνάζου κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 16ης Νοεμβρίου 1944.

(1). Zeitschr. f. anorg. Chemie 64, 327 (1909).
(2). Ann. d. Chemie 232, 115 (1886).

Ούτως, ἐν γενικαῖς γραμμαῖς, α) δι' ὀξειδώσεως διὰ διαλύματος ἰωδίου ἐν θερμῶ τῶν ἐνεχομένων ὀξέων φωσφορώδους καὶ ὑποφωσφορώδους, β) δι' ὀξειδώσεως δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλλίου ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τῆς ζέσεως καὶ ἐν ὀξίνῳ διὰ θεικοῦ ὀξέος διαλύματι τῶν τριῶν ὀξειδωσίων ὀξέων τοῦ φωσφόρου, γ) δι' ὀγκομετρήσεως διὰ διαλύματος ὀξικοῦ οὐρανυλίου τῶν ὀξέων ὑποφωσφορικοῦ καὶ φωσφορικοῦ, καὶ δ) διὰ σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ συνολικοῦ ποσοῦ τῶν ὀξέων τοῦ φωσφόρου μετὰ τὴν πλήρη ὀξειδωσιν αὐτῶν πρὸς φωσφορικὸν ὀξύ ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ πυροφωσφορικοῦ μαγνησίου ἐπιτυγχάνεται δι' ὑπολογισμοῦ ἢ ἀνεύρεσις τῆς περιεκτικότητος τῶν μιγμάτων εἰς ἕνα ἕκαστον τῶν τεσσάρων ὀξέων.

Λαμβανομένης ὁμῶς ὑπ' ὄψιν τῆς ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τῆς ζέσεως ἀναποφεύκτου αὐτοδιασπάσεως τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλλίου, ἢ ἔκτασις τῆς ὁποίας δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἐξευρεθῇ διὰ λευκοῦ πειράματος ὡς ἐξαρτωμένη ἐκ πλείστων παραγόντων, δι' ὃ καὶ ὑπὸ πλείστων ἐρευνητῶν ἀπορρίπτονται αἱ μέθοδοι ἀναλύσεως δι' ὀγκομετρήσεως μετὰ ὑπερμαγγανικοῦ καλλίου ἐν βρασμῶ (*), πρὸς δὲ καὶ τῆς ἰδιαζούσης φύσεως τῆς ὀγκομετρήσεως ταύτης, δύναται νὰ λεχθῇ ὅτι ἡ μέθοδος αὕτη κατὰ προσέγγισιν μόνον παρέχει ἀποτελέσματα.

Ἡ μέθοδος κατὰ Wolf καὶ Jung (4) βασιζέται εἰς τὸν διὰ νιτρικοῦ ἀργύρου ἐν ὥρισμένῳ πεδίῳ ἐνεργοῦ ὀξύτητος ὀγκομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος, ἐπιτελούμενον διὰ κατοβυθίσεως τοῦ ὀξέος ὑπὸ περισεύσεως διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου, διηθήσεως ἀπὸ τοῦ ἀποβαλλομένου ὑποφωσφορικοῦ ἀργύρου, ἐκπλύσεως τοῦ ἰζήματος καὶ μετρήσεως εἰς τὸ διήθημα τῆς περισεύσεως τοῦ χρησιμοποιηθέντος ἀντιδραστηρίου διὰ διαλύματος θειοκυανικοῦ ἀμμωνίου κατὰ Volhard.

Εἰς ἐτέραν ἐργασίαν τῶν αὐτῶν ἐρευνητῶν (5), ὀφείλεται ἡ διαπίστωσις τῆς ἐπίδρασεως τοῦ ἰωδίου ἐπὶ τῶν ὀξέων τοῦ φωσφόρου, καθ' ἣν τὸ μὲν φωσφορώδες ὀξύ ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ ἰωδίου ποσοτικῶς ἐν ἀσθενῶς δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου ἀλκαλικῶ διαλύματι, οὐδόλως δὲ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας τὸ ὑποφωσφορώδες, τὸ ὁποῖον ὀξειδοῦται ἐν ὀξίνῳ μόνον διαλύματι· τὸ ὑποφωσφορικὸν ὀξύ τοῦναντίον ἐν οὐδεμίᾳ περιπτώσει προσβάλλεται ὑπὸ τοῦ ἰωδίου.

Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην πρὸς ἐκτέλεσιν τῆς ἀναλύσεως μίγματος τῶν τεσσάρων ὀξέων α) ὀγκομετρεῖται διὰ διαλύματος ἰωδίου

τὸ φωσφορώδες ὀξύ ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῶ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου διαλύματι, β) ὀξειδοῦται ἐν ὀξίνῳ διαλύματι δι' ἰωδίου τὸ ὑποφωσφορώδες ὀξύ πρὸς φωσφορώδες, καθίσταται εἰτα τὸ διάλυμα δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου ἀσθενῶς ἀλκαλικὸν καὶ ὀγκομετρεῖται ἢ περίσσεια τοῦ διὰ τὰς ἀντιδράσεις αὐτὰς καταναλισκομένου διαλύματος ἰωδίου, γ) προστίθεται διάλυμα νιτρικοῦ βαρίου πρὸς κατακρήμνισιν ὄλων τῶν ὀξέων πλὴν τοῦ ὑποφωσφορώδους, διηθεῖται τὸ ὑγρὸν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὀξέος τούτου καὶ ἀποφυγὴν τῆς ὑπ' αὐτοῦ ἀναγωγῆς τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ἀργύρου, ἐκπλύνεται τὸ ἰζήμα καὶ διαλύεται εἰς φωσφορικὸν ἢ μυρμηκικὸν ὀξύ, τέλος δὲ εἰς τὸ προκύπτον ὑγρὸν προσδιορίζεται διὰ διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου τὸ ὑποφωσφορικὸν ὀξύ ὡς ἀνωτέρω ἐξετέθη καὶ δ) ὀξειδοῦται τὸ σύνολον τῶν ὀξέων διὰ κατεργασίας μετὰ βασιλικοῦ ὕδατος μέχρι ξηροῦ πρὸς φωσφορικὸν ὀξύ, τοῦτο δὲ προσδιορίζεται σταθμικῶς κατὰ τὰ γνωστά.

Ἡ ἐπὶ τῇ βάσει τῶν πορισμάτων τῶν ἐργασίων τῶν Wolf καὶ Jung διατυπωθεῖσα ἰωδιομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ εἰδικώτερον τῶν ὀξέων φωσφορώδους καὶ ὑποφωσφορώδους ἠλέγχθη πολλαχῶς βραδύτερον, ἀπεδείχθη δὲ ἀκριβεστάτη καὶ ὡς ἡ μᾶλλον ἐνδεδειγμένη διὰ τὰς ἀναλύσεις τῶν δύο ἐν λόγῳ ὀξέων τόσο ἀμιγῶν ὅσον καὶ ἐν μίγματι μετ' ἀλλήλων. Ἡ ἔμμεσος πάντως ὀγκομέτρσις τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος, συνδεομένη ἐπὶ παρουσίας ὑποφωσφορώδους ὀξέος μετὰ δύο καθιζήσεων, διηθήσεων, ἐκπλύσεων ἰζημάτων κλπ. πορυσιάζει σοβαρὰ μειονεκτήματα ἀπὸ ἀπόψεως τῆς τεχνικῆς τῆς ἐκτελέσεως καὶ ἀκριβείας εἰς σημεῖον, ὥστε νὰ χαρακτηρισθῇ ὡς μὴ παρέχουσα χρησιμοποίησιμα ἀποτελέσματα (*).

Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς κεφαλαιώδους σημασίας, τὴν ὁποίαν παρουσιάζει εἰς τὴν χημείαν τοῦ φωσφόρου ἢ ὑπαρξίς ἀκριβοῦς μεθόδου προσδιορισμοῦ τῶν ὀξέων φωσφορώδους, ὑποφωσφορώδους, ὑποφωσφορικοῦ καὶ φωσφορικοῦ ἐν μίγματι μετ' ἀλλήλων, ἐμελετήθη ἐν τῇ παρουσίᾳ ἐργασίας ἢ ἐπίδρασις ἐλευθέρου βρωμίου καὶ ἡ ταχύτης τῆς ὑπ' αὐτοῦ ὀξειδώσεως τῶν ὀξέων ἐν ὀξίνῳ καὶ ἀλκαλικῶ πεδίῳ, με ἀντικειμενικὸν σκοπὸν τὴν ἐφαρμογὴν τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν μετρήσεων εἰς τὴν ἐπίλυσιν τοῦ προβλήματος τούτου.

Ἐπίδρασις τοῦ βρωμίου ἐπὶ τῶν ὀξέων τοῦ φωσφόρου.

Ἡ ὀξειδωτικὴ δράσις τοῦ βρωμιούχου ὕδατος ἐπὶ τῶν ὀξέων φωσφορώδους καὶ ὑποφωσφορώδους περιεγράφη ἤδη τῷ 1874 ὑπὸ τοῦ

(3). I. M. Kolthoff, Die Massanalyse, 2 ἔκδ. I 224 II: 295.

(4). Zeitschr. f. anorg. Chemie 201, 347 (1931).

(5). Wolf καὶ Jung, Zeitschr. f. anorg. Chemie 201, 337 (1931).

(6). Grundmann καὶ Hellmich, J. Prakt. Chemie 143, 100 (1935).

Thomsen⁽⁷⁾, ἐκρησιμοποιεῖτο δὲ ἀνέκαθεν διὰ τὸν σταθμικὸν προσδιορισμὸν τῶν ὀξέων ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος. Βραδύτερον προετάθη ὑπὸ τοῦ Winkler⁽⁸⁾ ἀπλή καὶ εὐχρηστος ὀγκομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ φωσφορῶδους ὀξέος, βασιζομένη εἰς τὴν δρᾶσιν κεκορεσμένου βρωμιούχου ὕδατος, ἀπομάκρυνσιν τῆς περισσεΐας τοῦ βρωμίου δι' ἀναρροφήσεως ἐν κενῷ καὶ ὀγκομέτρῃσιν διὰ καυστικοῦ νατρίου, χρησιμοποιουμένων ὡς δεικτῶν κατ' ἀρχὰς μὲν ἡλιανθίνης, εἶτα δὲ φαινολοφθαλεΐνης. Τὸ διπλάσιον τῆς καταναλώσεως ἀλκαλίου ἀπὸ τῆς μεταβολῆς τοῦ χρώματος τῆς ἡλιανθίνης μέχρι τῆς χρώσεως τῆς φαινολοφθαλεΐνης ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ ἐκ τῆς ὀξειδώσεως προκύπτον φωσφορικὸν ὀξύ, ἢ δὲ ποσότης αὕτη ἀφαιρουμένη ἐκ τῆς ὀλικῆς καταναλώσεως ἀλκαλίου παρέχει τὴν ποσότητα τοῦ παραχθέντος ὑδροβρωμίου καὶ συνεπῶς τὴν ἰσοδύναμον ποσότητα τοῦ ἀρχικῶς περιεχομένου φωσφορῶδους ὀξέος. Προκειμένου εἰδικώτερον περὶ τοῦ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος, παρατηρήθη ὑπὸ τῶν Blaser καὶ Halperer⁽⁹⁾ ὅτι περίσσεια βρωμιούχου ὕδατος ὀξειδοῖ τὸ ὀξύ τοῦτο ποσοτικῶς μόνον ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου διαλύματι, οὐδόλως δὲ ἐν ἰσχυρῶς ὀξίνῳ ἢ ἰσχυρῶς ἀλκαλικῷ διαλύματι· ἐπομένως ἡ ὀξειδῶσις αὕτη ἐξαρτᾶται μεγάλως ἐκ τῆς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου τοῦ διαλύματος.

Ἡ χρησιμοποιηθεὶς διαλυμάτων ἐλευθέρου βρωμίου εἰς τὴν ὀγκομετρικὴν ἀνάλυσιν κατὰ τρόπον, ὥστε ἐκ τοῦ ὄγκου τοῦ καταναλισκομένου διαλύματος νὰ ὑπολογίζηται τὸ ἰσοδύναμον ποσὸν τοῦ ὑπ' αὐτοῦ ὀξειδουμένου ἢ καθ' οἴονδῃποτε τρόπον μετ' αὐτοῦ ἀντιδρώντος σώματος, εἰσῆχθη τὸ πρῶτον εἰς τὴν πράξιν ὑπὸ τῶν Manchot καὶ Oberhauser⁽¹⁰⁾. Βάσιν τῆς «βρωμιομετρίας κατὰ Manchot» ἀποτελεῖ ἡ ὀγκομέτρῃσις τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου ὑπὸ διαλύματος ἀρσενικῶδους ὀξέος ἐν ὀξίνῳ ἢ ἀλκαλικῷ διαλύματι, ἀπεδείχθη δὲ ὅτι εἰς τὰς περιοχὰς ἐνεργοῦ ὀξύτητος ἀπὸ τοῦ ἀλκαλικῷ μέχρι τοῦ ἀσθενῶς ὀξίνου ἢ δρᾶσις τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου ὑπερτερεῖ κατὰ πολὺ εἰς τὰς ὀξειδιομετρικὰς μεθόδους ἀναλύσεως τῆς δράσεως τοῦ βρωμικοῦ ἄλατος. Ὡς διαλύματα περιέχοντα ἐλεύθερον βρώμιον χρησιμοποιοῦνται α) ὕδατικά διαλύματα βρωμίου, τὰ ὁποῖα ὁμῶς λόγῳ τῆς ἀσταθείας αὐτῶν δὲν δύνανται νὰ εἶναι πυκνότερα τοῦ $n/30$, β) τὰ σταθερώτερα διαλύματα βρωμίου ἐντὸς ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 20—22% ἢ ἐντὸς διαλύματος $n/1$ βρωμιούχου καλλίου καὶ γ) διαλύματα βρωμίου ἐντὸς ἀνύδρου ὀξικοῦ ὀξέος, διὰ τῶν ὁποίων προσ-

διορίζεται ὁ ἀριθμὸς ἰωδίου εἰς τὰς ἀκορέστους ὀργανικὰς ἐνώσεις. Ἡ σταθερότης τῶν διαλυμάτων αὐτῶν, ἐκφραζομένη ὡς τάσις ἀτμῶν βρωμίου τῶν διαλυμάτων, ἀνέρχεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν 12° εἰς⁽¹¹⁾ :

$n/10$ Br ἐντὸς ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 22%	3.0 mm
$n/10$ Br ἐντὸς $n/1$ βρωμιούχου καλλίου	1.7 mm
$n/10$ Br ἐντὸς 2 <i>n</i> βρωμιούχου καλλίου	1.3 mm
$n/10$ Br ἐντὸς ἀνύδρου ὀξικοῦ ὀξέος	0.26 mm
$n/10$ Br ἐντὸς ὀξικοῦ ὀξέος 50%	1.6 mm

Εὐρυτέρας ἐφαρμογῆς τυγχάνουν τὰ διαλύματα βρωμίου ἐντὸς $n/1$ διαλύματος βρωμιούχου καλλίου ($n/10$ Br—KBr), τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν τόσον ἐν ἀλκαλικῷ ὅσον καὶ ἐν ὀξίνῳ διαλύματι. Ὡς δεικτῆς χρησιμοποιεῖται διάλυμα Ἰνδικοκαρμίνης 0.2—0.3%, προστιθεμένων συνήθως περὶ τὸ τέλος τῆς ὀγκομετρήσεως 2—3 σταγόνων ἐξ αὐτοῦ, ποσότης ἡ ὁποῖα καταναλίσκει πρὸς ἀποχρωματισμὸν τῆς ἐνεχομένης χρωστικῆς 1 σταγόνα ὡς ἔγγιστα διαλύματος βρωμίου, τ. ἔ. κατὰ μέσον ὄρον 0.05 κυβ. ἐκ. $n/10$ διαλύματος. Ἡ ποσότης αὕτη λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν κατὰ τὰς ὀγκομετρήσεις.

Πρὸς ἀποφυγὴν ἐνδεχομένων σφαλμάτων ἐκ τῆς πτητικότητος τοῦ βρωμίου ἐν τῇ πράξει ἀφίεται νὰ ρεῦση τὸ διάλυμα τοῦ βρωμίου εἰς περίσσειαν ἐντὸς τοῦ ὀγκομετρούμενου ὕγρου, εὐρισκομένου κατὰ κανόνα ἐντὸς φιάλης μετ' ἐσμυρισμένου πώματος, ἢ περίσσεια τοῦ βρωμίου ἐξουδετεροῦται διὰ προσθήκης ὠρισμένου ὄγκου διαλύματος ἀρσενικῶδους ὀξέος, τέλος δὲ ὀγκομετρεῖται ἢ ἐπὶ πλέον προσθεθεῖσα ποσότης τοῦ ἀρσενικῶδους ὀξέος διὰ τοῦ αὐτοῦ διαλύματος βρωμίου μέχρις ἀποχρωματισμοῦ τοῦ χρησιμοποιουμένου δεικτοῦ. Συνιστᾶται ἐπίσης ὅπως ἐντὸς βραχέων χρονικῶν διαστημάτων προσδιορίζεται ἡ δύναμις τοῦ διαλύματος τοῦ βρωμίου διὰ συγκρίσεως αὐτοῦ πρὸς $n/10$ διάλυμα ἀρσενικῶδους ὀξέος, παρασκευαζόμενον διὰ διαλύσεως κατὰ τὰ γνωστὰ τῆς ἀκριβῶς ἐξυγισμένης ποσότητος ἀνακαθαρισθέντος δι' ἐξαχνώσεως ἐν ρεύματι διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος τριοξειδίου τοῦ ἀρσενικοῦ. Τὸ διάλυμα τοῦτο διατηρεῖται ἐπὶ μακρὸν ἀναλλοίωτον.

Μεταξὺ τῶν διαφόρων πεδίων ἐφαρμογῆς τῆς βρωμιομετρικῆς ταύτης μεθόδου, ὑπεδείχθη ὑπὸ τῶν Manchot καὶ Steinhäuser⁽¹²⁾ καὶ ὁ προσδιορισμὸς τοῦ φωσφορῶδους καὶ ὑποφωσφορῶδους ὀξέος.

Συμφώνως πρὸς τὰ πορίσματα τῆς ἐργασίας ταύτης, διὰ προσθήκης εἰς τὸ διάλυμα φωσφορῶδους ὀξέος ἢ ἄλατος αὐτοῦ ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου, ἢ ὀξικοῦ νατρίου, δύναται τὸ ὀξύ τοῦτο νὰ προσδιορισθῇ δι' ἀπ' εὐ-

(7). Ber. Deutsch. Chem. Ges. 7, 996 (1874)

(8). Zeitschr. anal. Chemie 62, 335 (1923)

(9). Zeitschr. f. anorg. Chemie 215, 33 (1933).

(10). Zeitschr. f. anorg. Chemie 130, 161 (1923).

(11). Manchot καὶ Oberhauser, Zeitschr. f. anorg. Chemie 139, 40 (1924).

(12). Zeitschr. f. anorg. Chemie 138, 304 (1924).

θείας όγκομετρήσεως διά διαλύματος βρωμίου έν βρωμιούχῳ καλίῳ, ένῳ ἡ παρουσία όξέων, ώς ύδροχλωρικοῦ ἢ θεικοῦ, δρᾶ άνασταλτικῶς επί τῆς όξειδώσεως ταύτης.

Προκειμένου περί τοῦ ύποφωσφορώδους όξέος ἢ άλατος αὐτοῦ άνευρέθη ὅτι ἡ προσθήκη όξίνου άνθρακικοῦ νατρίου δέν ύποβοηθεῖ τήν αντίδρασιν τῆς διά τοῦ έλευθέρου βρωμίου όξειδώσεως, σχετικῆν τινα δέ έπιτάχυνσιν έπιφέρει ἡ προσθήκη όξικοῦ νατρίου. Οὕτω, πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ ύποφωσφορώδους όξέος μίγνυται τὸ διάλυμα μετά όξικοῦ νατρίου καί περισσείας διαλύματος βρωμίου έν βρωμιούχῳ καλίῳ, θερμαίνεται έν κεκλεισμένη φιάλῃ μετ' έσμυρισμένου πάματος επί ήμισιαν ὥραν μέχρις 60° τὸ πολύ, έξουδετεροῦται εἴτα ἡ περίσσεια τοῦ βρωμίου δι' άρσενικώδους όξέος, ἡ δέ επί πλέον ποσότης αὐτοῦ όγκομετρεῖται τελικῶς διά τοῦ αὐτοῦ διαλύματος βρωμίου.

Ἡ αὐτὴ μέθοδος, δι' όξειδώσεως παρουσίᾳ όξικοῦ νατρίου μετά προσθήκην περισσείας διαλύματος βρωμίου έν βρωμιούχῳ καλίῳ καί θερμάνσεως επί 1/2 ὥραν εἰς 60°, έφαρμόζεται έπίσης εἰς τήν άνάλυσιν μίγματος φωσφορώδους καί ύποφωσφορώδους όξέος, άνευρισκομένης οὕτω τῆς καταναλώσεως τοῦ αντιδραστηρίου ὑπὸ τοῦ άθροίσματος τῶν δύο όξέων, ένῳ άφ' έτέρου προσδιορίζεται σταθμικῶς μετὰ τήν πλήρη όξειδωσιν ἡ ποσότης τοῦ προκύπτοντος φωσφορικοῦ όξέος. Ἐκ τῶν άποτελεσμάτων τῶν δύο ὡς άνω προσδιορισμῶν άνευρίσκειται διά μαθηματικοῦ ύπολογισμοῦ ἡ ποσότης έκάστου τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἐν τοῖς έπομένοις, εἰς τήν μελέτην τῆς όξειδώσεως τῶν όξέων τοῦ φωσφόρου ὑπὸ τοῦ έλευθέρου βρωμίου, έφηρμόσθη άποκλειστικῶς ἡ άνωτέρω έν γενικαῖς γραμμαῖς περιγραφείσα βρωμομετρικὴ μέθοδος κατὰ Manchot, χρησιμοποιηθέντος διαλύματος n/10 Br έν KBr, έν συνδυασμῷ μετά n/10 διαλύματος άρσενικώδους όξέος. Διά τὰς όγκομετρήσεις έν άλκαλικῷ πεδίῳ τὸ διάλυμα τοῦ άρσενικώδους όξέος περιείχε 20 περίπου γρμ. NaHCO₃ κατὰ λίτρον, ένῳ πάλιν διά τήν χρησιμοποίησιν τοῦ αντιδραστηρίου τούτου έν όξίνῳ πεδίῳ προσετίθετο κατὰ τήν παρασκευήν αὐτοῦ ύδροχλωρικὸν όξὺ μέχρις οὗ τὸ διάλυμα νά άντιστοιχῇ πρὸς n/5 όξὺ. Ὡς δείκτης έχρησιμοποιήθη ύδατικὸν διάλυμα Ινδικοκαρμίνης 0.2% εἰς ποσότητα 3 σταγόνων, προστιθεμένων κατὰ τὸ τέλος τῆς όγκομετρήσεως.

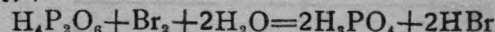
Κατὰ τήν γραφικὴν παράστασιν τῶν ταχυτήτων τῆς όξειδώσεως εἰς τὰς καμπύλας τῶν σχημάτων 1, 3, άνήχθησαν τὰ άνευρεθέντα άποτελέσματα δι' ύπολογισμοῦ εἰς ποσότητα έξ

έκάστης οὐσίας όξειδουμένην θεωρητικῶς ὑπὸ 20,0 κυβ.έκ. n/10 διαλύματος βρωμίου, ἵνα καταστή εύχερης ἡ συγκριτικὴ παρακολούθησις τῆς άντιδράσεως ταύτης συναρτήσῃ τοῦ χρόνου καί εἰς τὰ τρία ταυτοχρόνως όξέα.

1. Ὑποφωσφορικὸν όξὺ, H₄P₂O₆.

Ὡς άρχικὴ ὕλη έχρησιμοποιήθη γενικῶς τὸ δυσδιάλυτον έν ψυχρῷ ὄξινον μετά νατρίου άλας τοῦ όξέος τούτου, τοῦ τύπου Na₂H₂P₂O₆·6H₂O, παρασκευασθέν δι' όξειδώσεως έν θερμῷ άχρόου φωσφόρου έντὸς λουτροῦ έκ νιτρικοῦ χαλκοῦ καί περισσείας πυκνοῦ νιτρικοῦ όξέος. Τὸ ληφθέν παρασκεύασμα άνεκρυσταλλώθη επανειλημμένως έκ θερμοῦ ὕδατος, ἡ δέ καθαρότης αὐτοῦ ήλέγχθη διά σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ έκ τῆς όξειδώσεως αὐτοῦ προκύπτοντος φωσφορικοῦ όξέος.

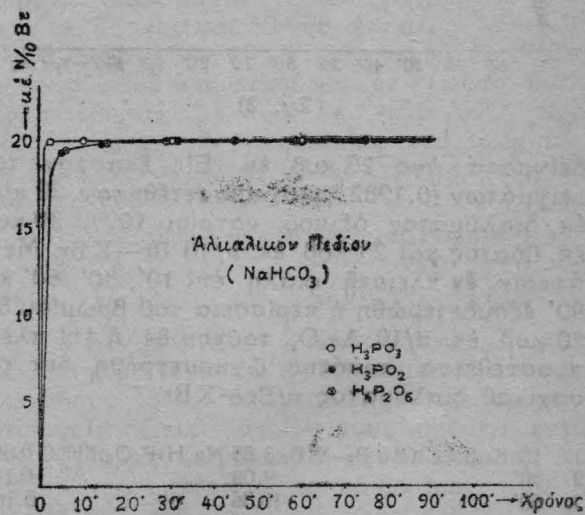
Ἡδη έκ τῶν πρώτων πειραμάτων κατεδείχθη ὅτι μετά πάροδον ήμισείας ὥρας άπό τῆς προσθήκης τῆς περισσείας τοῦ διαλύματος n/10 Br—KBr έν άσθενῶς άλκαλικῷ δι' όξίνου άνθρακικοῦ νατρίου διαλύματι ύποφωσφορικοῦ νατρίου έπέρχεται ποσοτικὴ όξειδωσις τοῦ όξέος τούτου πρὸς φωσφορικόν, κατὰ τήν έξίσωσιν :



Ἐκ τῆς έξίσώσεως ταύτης προκύπτει ὅτι έκαστον κυβ. έκατοστὸν διαλύματος n/10 βρωμίου όξειδοῖ 0.0157 γρμ. Na₂H₂P₂O₆·6H₂O ἢ 0.0081 γρμ. H₄P₂O₆.

Ταχύτης όξειδώσεως.

α) Παρουσίᾳ NaHCO₃, 1.0047 γραμμάρια Na₂H₂P₂O₆·6H₂O διελύθησαν εἰς 100 κυβ. έκ.



(Σχ. 1)

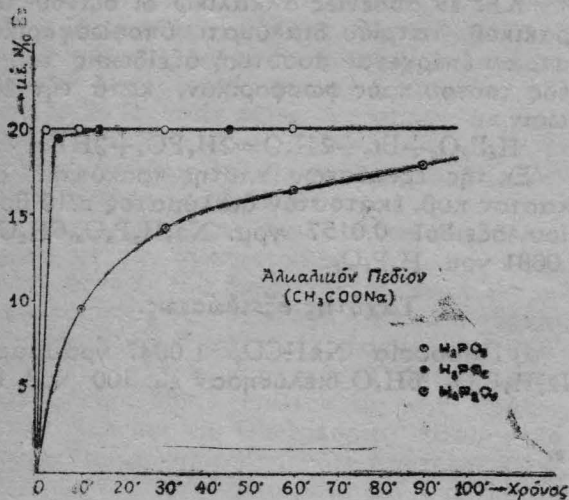
ὕδατος, έκ τοῦ διαλύματος δέ έλήφθησαν 4 δείγματα ανά 20 κυβ. έκ. εἰς κωνικὰς φιάλας μετ' έσμυρισμένου πάματος. Εἰς έκαστον τῶν

δειγμάτων (0.2009 γραμ.) προσετέθησαν 50 κυβ. έκ. Mol/5 διαλύματος NaHCO_3 και 25 κυβ. έκ. n/10 Br-KBr , μετά άφεισιν δέ έν κλειστή φιάλη και έν τή θερμοκρασία του δωματίου επί 5', 15', 30' και 60' έξουδετερώθη ή περίσσεια του βρωμίου διά 20 κυβ. έκ. n/10 άρσενικώδους όξέος. Τελικώς ή επί πλέον ποσότης του άρσενικώδους νατρίου ώγκομετρήθη διά του άρχικου διαλύματος n/10 Br-KBr .

1. 5' Κυβ. έκ. n/10 Br	12.56	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1972
2. 15'	12.73		0.1999
3. 30'	12.78		0.2006
4. 60'	12.78		0.2006

Έκ των άνωτέρω άποτελεσμάτων προκύπτει ότι έντός 1/2 ώρας ή όξειδωσις του ύποφωσφορικου όξέος προς φωσφορικόν είναι πλήρης (σχ. 1).

β) Παρουσία όξικου νατρίου. 0.9910 γραμ. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διελύθησαν εις 100 κυβ. έκ. ύδατος, έκ του διαλύματος δέ έλήφθησαν 4



(Σχ. 2)

δείγματα ανά 20 κυβ. έκ. Eις έκαστον των δειγμάτων (0.1982 γραμ.) προσετέθησαν 20 κυβ. έκ. διαλύματος όξικου νατρίου 10 %, 30 κυβ. έκ. ύδατος και 25 κυβ. έκ. n/10 Br-KBr . Μετά άφεισιν έν κλειστή φιάλη επί 10', 30', 60' και 90' έξουδετερώθη ή περίσσεια του βρωμίου διά 20 κυβ. έκ. n/10 As_2O_3 , τούτου δέ ή επί πλέον προστεθείσα ποσότης ώγκομετρήθη διά του άρχικου διαλύματος n/10 Br-KBr .

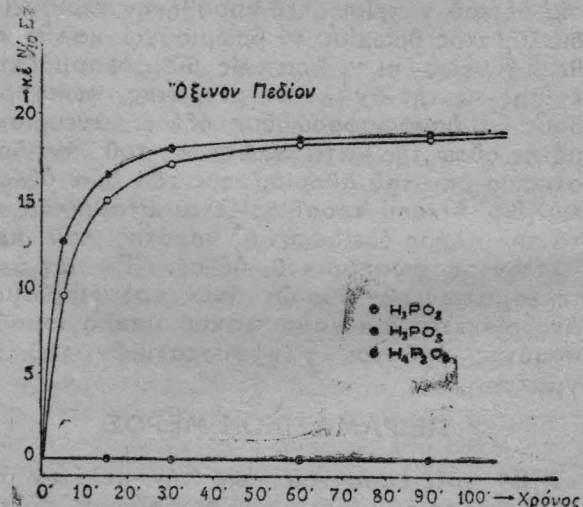
1. 10' Κυβ. έκ. n/10 Br-KBr	6.05	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0950
2. 30'	9.09		0.1424
3. 60'	10.36		0.1627
4. 90'	11.28		0.1771

Ητοι μετά πάροδον 1 1/2, ώρας όλιγώτερον των 90% του ένεχομένου ύποφωσφορικου όξέος ώξειδώθησαν ύπό του βρωμίου (σχ. 2).

γ) Έν όξινω πεδίω. 1.0104 γραμ. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διελύθησαν εις 100 κυβ. έκ. ύδατος, έκ του διαλύματος δέ έλήφθησαν 4 δείγματα ανά 20 κυβ. έκ. Eις έκαστον έξ αυτών προσετέθησαν 40 κυβ. έκ. ύδατος, 10 κυβ. έκ. H_2SO_4 15% και 20 κυβ. έκ. n/10 Br-KBr . Μετά άφεισιν επί 15', 30', 60' και 90' έξουδετερώθη ή περίσσεια του βρωμίου διά 20 κυβ. έκ. όξινου διαλύματος n/10 As_2O_3 , τούτου δέ ή επί πλέον προστεθείσα ποσότης ώγκομετρήθη διά του άρχικου διαλύματος n/10 Br-KBr .

Eις ουδέν των δειγμάτων παρατηρήθη και ή έλαχίστη κατανάλωσις βρωμίου (σχ. 3).

Έκ των άνωτέρω άποτελεσμάτων άποδεικνύεται ότι ή όξειδωσις του ύποφωσφορικου όξέος προς φωσφορικόν διά της έπίδράσεως έλευθέρου βρωμίου έπιτελείται ταχέως και πλήρως ειδικώς μόνον έντός άσθενώς άλκαλικου δι' όξινου άνθρακικου νατρίου διαλύματος, δυναμένη νά χρησιμεύση ως βάσις άπλης και ταχείας μεθόδου προσδιορισμού αυτού.



(Σχ. 3)

Μέθοδος προσδιορισμού του ύποφωσφορικου όξέος.

Έκ του έξεταζομένου διαλύματος φέρεται ώρισμένος όγκος, περιέχων 0.2—0.3 γραμ. ύποφωσφορικου νατρίου ή ίσοδύναμον ποσότητα ύποφωσφορικου όξέος, έντός κωνικης φιάλης μετ' έσμυρισμένου πάματος, προστίθενται 50 κυβ. έκ. Mol/5 διαλύματος NaHCO_3 και διάλυμα n/10 Br-KBr εις περίσσειαν τουλάχιστον 10 κυβ. έκ. επί πλέον της άπαιτουμένης ποσότητος και πάματιζεται καλώς ή φιάλη. Μετά άφεισιν επί 1/2 τουλάχιστον ώραν εις την θερμοκρασίαν του δωματίου προστίθενται 20 κυβ. έκ. διαλύματος n/10 As_2O_3 , ή δέ περίσσεια αυτού ώγκομετρείται διά του αυτού διαλύματος n/10 Br-KBr προστιθεμένου, ιδία κατά τό τέλος της ώγκομετρήσεως, κατά μικρά ποσά

μέχρις άποχρωματισμού του ως δείκτου χρησημοποιούμενου διαλύματος Ινδικοκαρμίνης.

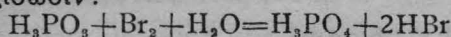
H ₂ P ₂ O ₆	Κυβ. έκ. n/10	Br-KBr	H ₄ P ₂ O ₆	Διαφορά
0.0974	12.10		0.0980	(+ 0.6 mg)
0.1082	13.45		0.1089	(+ 0.7 mg)
0.0884	11.02		0.0892	(+ 0.8 mg)
0.1105	13.71		0.1110	(+ 0.5 mg)
0.1140	14.05		0.1138	(- 0.2 mg)
0.1296	16.10		0.1304	(+ 0.8 mg)

Η μέθοδος, επομένως, αυτή παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα, πλεονεκτούσα των ήδη εν χρήσει ως προς την ταχύτητα της έκτελέσεως.

2. Φωσφορώδες όξύ, H₃PO₃.

Ός πρώτη ύλη έχρησιμοποιήθη καθαρών κρυσταλλικών φωσφορώδες όξύ, ή δέ περιεκτική των έξ αυτού παρασκευασθέντων διαλυμάτων ήλέγχθη Ιωδιομετρικώς και σταθμικώς.

Ταχύτης όξειδώσεως. Η επίδρασις του έλευθέρου βρωμίου εν άσθενώς άλκαλικώ δι' όξίνου άνθρακικού νατρίου ή όξικου νατρίου πεδίω επί του φωσφορώδους όξέος, βαινουσα κατά την έξίσωσιν :



έπιτελείται τάχιστα, εις βαθμόν ώστε μετά άρδον 2 λεπτιών να καταναλίσκηται ή θεωρητικώς ύπολογιζομένη ποσότης βρωμίου (σχ. 1 και 2). Η ένδειξις αυτή συμπίπτει μετά των πορισμάτων της επί του αυτού θέματος έργασίας των Manchot και Steinhäuser.

Η άπ' ευθείας όγκομέτρησις διά διαλύματος n/10 Br-KBr παρουσία NaHCO₃ ή CH₃COONa παρέχει κατά προσέγγισιν μόνον άποτελέσματα, καθ' όσον περι τό τέλος της όγκομετρήσεως ή ταχύτης της όξειδώσεως του φωσφορώδους όξέος δέν είναι ούσιωδώς μεγαλυτέρα της ταχύτητος της όξειδώσεως του δείκτου.

Εν όξίνω, τούναντίον, πεδίω ή αντίδρασις αυτή χωρεί σημαντικώς βραδύτερον, ίδια μετά την όξειδωσιν του μεγαλυτέρου μέρους του φωσφορώδους όξέος, ως έκ των κατωτέρω άποτελεσμάτων και της καμπύλης του σχήμ. 3 καταφαίνεται.

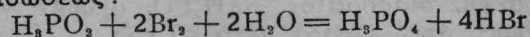
1. 5' Κυβ. έκ. n/10 Br	7.89	H ₃ PO ₃	0.0323
2. 15'	12.63		0.0518
3. 30'	14.42		0.0591
4. 60'	15.20		0.0623 Θεωρ. 0.0690

3. Υποφωσφορώδες όξύ, H₃PO₂.

Ός άρχική ύλη έχρησιμοποιήθη άνακρυσταλλωθέν υποφωσφορώδες άσβέστιον, έξυγισμένη ποσότης του όποιου διελύθη εις όλίγον ύδωρ, άνεμίχθη μετά της ύπολογισθείσης ποσότητος ούδετέρου άνθρακικού νατρίου, διηθήθη άπό του άποβληθέντος άνθρακικού άσβεστίου και συνεπληρώθη διά προζεοθέντος ύδατος εις τόν κατάλληλον όγκον, Η περιεκτικότης του διαλύματος εις υποφωσφορώδες όξύ έπιστοποιήθη δι' Ιωδιομετρικου προσδιορισμού

κατά Wolf και Jung, επίσης δέ και σταθμικώς μετά την μετατροπήν αυτού εις φωσφορικόν όξύ.

Η επίδρασις του έλευθέρου βρωμίου επί του υποφωσφορώδους όξέος άποδίδεται ύπό της έξίσώσεως :



έκ της όποιας προκύπτει ότι έκαστον κυβ. έκ. n/10 Br άντιστοιχεί προς 0.00165 γρμ. H₃PO₂.

Ταχύτης όξειδώσεως.

α) Παρουσία NaHCO₃. 4 δείγματα άνά 20 κυβ. έκ. διαλύματος υποφωσφορώδους νατρίου (0.0647 γρμ. όξέος) άνεμίχθησαν μετά 50 κυβ. έκ. Mol/5 NaHCO₃ και 50 κυβ. έκ. n/10 Br-KBr. Μετά άφεισιν εν πωματισμένη φιάλη και εις την θερμοκρασίαν του δωματίου επί 5', 15', 45' και 75' προσετέθησαν 20 κυβ. έκ. n/10 As₂O₃, ή δέ περίσσεια αυτού ώγκομετρήθη διά του αυτού n/10 διαλύματος βρωμίου.

1. 5' Κυβ. έκ. n/10 Br	38.26	H ₃ PO ₂	0.0631
2. 15'	39.14		0.0646
3. 45'	39.24		0.0647
4. 75'	39.24		0.0647

Κατά ταύτα, έντός 1/4 της ώρας πρακτικώς ή όλη ποσότης του υποφωσφορώδους όξέος όξειδούται ποσοτικώς ύπό του διαλύματος του βρωμίου (σχ. 1). Τα άποτελέσματα ταύτα εύρίσκονται εις πλήρη αντίθεσιν προς την παρατήρησιν των Manchot και Steinhäuser, καθ' ήν ή προσθήκη όξίνου άνθρακικού νατρίου δέν έπηρεάζει την ταχύτητα της όξειδώσεως του εν λόγω όξέος, ήτις, κατ' αυτούς, είναι έλαχίστη.

β) Παρουσία CH₃COONa. 4 δείγματα άνά 20 κυβ. έκ. διαλύματος υποφωσφορώδους νατρίου (0.0647 γρμ. όξέος) άνεμίχθησαν μετά 20 κυβ. έκ. διαλύματος όξικου νατρίου 10%, 30 κυβ. έκ. ύδατος και 50 κυβ. έκ. n/10 Br-KBr. Μετά παραμονήν 5', 15', 30' και 60' εν τη θερμοκρασία του δωματίου και εν κλειστή φιάλη προσετέθησαν 20 κυβ. έκ. n/10 As₂O₃ προς έξουδετέρωσιν της περισεσίας του βρωμίου, ή δέ επί πλέον ποσότης αυτού ώγκομετρήθη διά του άρχικου n/10 Br-KBr.

1. 5' Κυβ. έκ. n/10 Br	38.70	H ₃ PO ₂	0.0638
2. 15'	39.29		0.0648
3. 30'	39.29		0.0648
4. 60'	39.34		0.0649

Έκ των άποτελεσμάτων αυτών (σχ. 2) σαφώς καταφαίνεται ότι ή όξειδωσις του υποφωσφορώδους όξέος ύπό του έλευθέρου βρωμίου παρουσία όξικου νατρίου συμπληροῦται έντός 1/4 της ώρας. Συνεπώς ή κατά Manchot και Steinhäuser μέθοδος προσδιορισμού, καθ' ήν τό διάλυμα του υποφωσφορώδους όξέος ή άλλος αυτού δέον να θερμανθῆ μετά την άνάμιξιν αυτού μετά του όξικου νατρίου και της περισεσίας του βρωμίου επί 1/2 ώραν εις 60° εν πωματισμένη φιάλη, επιβάλλεται όπως άνα-

σκευασθῆ, ἀποκλειομένης ὅπωςδήποτε τῆς θερμάνσεως ταύτης, ἥτις μόνον εἰς ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα λόγω τῆς πτητικότητος τοῦ βρωμίου δύναται νὰ ἀγάγῃ.

γ) Ἐν ὀξίνῳ διαλύματι. 5 δείγματα ἀνά 20 κυβ. ἐκ. διαλύματος NaH_2PO_3 (0.0647 γραμ. ὀξέος) ἀνεμίχθησαν μετὰ 40 κυβ. ἐκ. ὕδατος, 10 κυβ. ἐκ. H_2SO_4 15 % καὶ 50 κυβ. ἐκ. n/10 Br—KBr. Μετὰ πάροδον 5', 15', 30', 60' καὶ 90' προσετέθησαν ἀνά 20 κυβ. ἐκ. n/10 As_2O_3 , ἡ δὲ περίσσεια αὐτοῦ ὠγκομετρήθη διὰ τοῦ αὐτοῦ διαλύματος n/10 Br—KBr.

1. 5'	Κυβ. ἐκ. n/10 Br	23.55	H_3PO_3	0.0389
2. 15'		32.34		0.0534
3. 30'		35.15		0.0580
4. 60'		36.47		0.0602
5. 90'		36.75		0.0606

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεσμάτων (σχ. 3) καταφαίνεται ὅτι ἐν ὀξίνῳ πεδίῳ ἡ ὀξειδῶσις τοῦ ὑποφωσφορώδους ὀξέος ὑπὸ τοῦ ἐλευθέρου βρωμίου βαίνει κατ' ἀρχὰς μὲν ταχέως, ἐπιτελουμένης προφανῶς τῆς ὀξειδώσεως τοῦ ὑποφωσφορώδους ὀξέος πρὸς φωσφορώδες, εἶτα δὲ οὐσιωδῶς βραδύτερον, τῆς σχετικῆς καμπύλης ἀκολουθούσης τὴν πορείαν τῆς ὑπὸ τοῦ αὐτοῦ ὄξους ὀξειδώσεως τοῦ φωσφορώδους ὀξέος.

4. Μίγματα φωσφορώδους καὶ ὑποφωσφορώδους ὀξέος.

Πρὸς ἔλεγχον τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν ταχυτήτων ὀξειδώσεως, παρεσκευάσθησαν μίγματα ἐκ διαλυμάτων γνωστῆς περιεκτικότητος τῶν δύο ὀξέων, τὰ ὁποῖα ἀνεμίχθησαν μετὰ διαλύματος NaHCO_3 καὶ περισσείας n/10 Br—KBr. Μετὰ 1/2 ὥρας ἄφειν ἐν κλειστῇ φιάλῃ καὶ τῇ θερμοκρασίᾳ τοῦ δωματίου προσετέθη διάλυμα n/10 As_2O_3 , ἡ δὲ περίσσεια αὐτοῦ ὠγκομετρήθη διὰ τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος βρωμίου.

	H_3PO_3	H_3PO_2	Θεωρητικῶς Κ. ἐ. n/10 Br	Κατηναλ. Κ. ἐ. n/10 Br
1.	0.0682	0.0125	24.20	24.15
2.	0.0682	0.0249	31.75	31.75
3.	0.0341	0.0249	23.40	23.45

Ἐκ τούτων προκύπτει ὅτι ἡ ὀξειδῶσις τοῦ μίγματος ἐπιτελεῖται ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τοῦ δωματίου πλήρως ἐντὸς 1/2 ὥρας, τῆς βρωμιομετρικῆς ταύτης μεθόδου παρεχούσης ἀκριβῆ ἀποτελέσματα.

	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	H_3PO_3	H_3PO_2	Σύνολον κ. ἐ. n/10 Br	Κυβ. ἐκ. n/10 Br ($\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_2$)	Κυβ. ἐκ. n/10 Br ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$)	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	Διαφορὰ
1.	0.0769	0.0682	0.0125	33.59	24.20	9.40	0.0761	- 0.8 mg
2.	0.0769	0.0341	0.0249	32.85	23.42	9.43	0.0764	- 0.5 mg
3.	0.0769	0.0682	0.0249	41.42	31.74	9.48	0.0768	- 0.1 mg
4.	0.0516	0.0682	0.0125	30.66	24.20	6.46	0.0523	+ 0.7 mg
5.	0.1033	0.0682	0.0125	37.00	24.20	12.80	0.1037	+ 0.4 mg
6.	0.1291	0.0682	0.0125	40.22	24.20	16.02	0.1298	+ 0.7 mg

5. Μίγματα φωσφορώδους, ὑποφωσφορώδους καὶ ὑποφωσφορικοῦ ὀξέος.

Πρὸς ἔλεγχον τῆς προτεινομένης μεθόδου, καθ' ἣν τὸ σύνολον τῶν ὀξειδουμένων ὀξέων τοῦ φωσφόρου ὀξειδοῦται πρὸς φωσφορικὸν ὀξὺ τῇ ἐπιδράσει βρωμίου ἐπὶ 1/2 ὥραν ἐν ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ δι' ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου πεδίῳ, παρεσκευάσθησαν μίγματα τῶν τριῶν ἐν λόγῳ ὀξέων ἐκ διαλυμάτων τῶν ὀξέων φωσφορώδους καὶ ὑποφωσφορώδους γνωστῆς περιεκτικότητος, εἰς τὰ ὁποῖα προσετέθη ὠρισμένος ὄγκος διαλύματος ἐξυγισμένης ποσότητος ὀξίνου ὑποφωσφορικοῦ νατρίου. Ἐκ τῆς συνολικῆς καταναλώσεως διαλύματος βρωμίου ἀφηρέθη τὸ εἰς τὰ ὀξέα φωσφορώδες καὶ ὑποφωσφορώδες ἀναλογοῦν ποσὸν κυβ. ἐκ. διαλύματος βρωμίου (5η κάθετος στήλη τοῦ ἐπομένου πίνακος) ἐκ δὲ τῆς διαφορᾶς προσδιορίσθη τὸ ὑποφωσφορικὸν ὀξὺ.

6. Μέθοδος ἀναλύσεως μίγματος τῶν ὀξέων φωσφορώδους, ὑποφωσφορώδους, ὑποφωσφορικοῦ καὶ φωσφορικοῦ.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀνωτέρω δεδομένων δύναται νὰ διατυπωθῆ μέθοδος ἀναλύσεως μίγματος τῶν ὀξέων αὐτῶν τοῦ φωσφόρου προκύπτουσα ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῆς ἰωδιομετρικῆς κατὰ Wolf καὶ Jung μεθόδου προσδιορισμοῦ τῶν ὀξέων φωσφορώδους καὶ ὑποφωσφορώδους μετὰ τῆς βρωμιομετρικῆς μεθόδου ὀξειδώσεως τῶν τριῶν ὀξειδουμένων ὀξέων τοῦ φωσφόρου ἐν διαλύματι ἀσθενῶς ἀλκαλικῷ διὰ προσθήκης ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου. Πρὸς τοῦτο ἐκ τοῦ ἐξεταζομένου διαλύματος λαμβάνονται 4 δείγματα, τὰ ὁποῖα ὑποβάλλονται εἰς τὰς κατωτέρω ἐκτιθεμένας κατεργασίας.

Δεῖγμα 1ον. Προσδιορισμὸς φωσφορώδους ὀξέος. Ὄρισμένος ὄγκος τοῦ ἐξεταζομένου διαλύματος φέρεται εἰς κωνικὴν φιάλην μετ' ἐσμυρισμένου πώματος, ἐξουδετεροῦται καὶ μίγνυται μετὰ 50 κυβ. ἐκ. Mol/5 διαλύματος NaHCO_3 καὶ περισσείας διαλύματος n/10 ἰωδίου. Μετὰ ἄφειν ἐν κλειστῇ φιάλῃ ἐπὶ 45 λεπτὰ ὠγκομετρεῖται ἡ περίσσεια τοῦ ἰωδίου, ἥτις δέον νὰ ἀνέρχεται εἰς 10 κυβ. ἐκ. περίπου, διὰ n/10 διαλύματος As_2O_3 , περιέχοντος NaHCO_3 , χρησιμοποιουμένου ἀμύλου ὡς δείκτου.

Δεῖγμα 2ον.

Προσδιορισμὸς ὑποφωσφορώ-

δους όξέος. Είς έτέραν ποσότητα του έξεταζομένου διαλύματος προστίθενται 10 κυβ. έκ. περίπου θεικού όξέος 15 % και περίσσεια διαλύματος n/10 J. Το μίγμα άφίεται επί 10 ώρας έν κλειστή φιάλη πρός όξειδωσιν του υποφωσφορώδους όξέος πρός φωσφορώδες καθίσταται δέ είτα άλκαλικόν διά πολτου όξίνου άνθρακικού νατρίου μετά προσοχής και κατά μικράς ποσότητας προστιθεμένου. Μετά άφεισιν έκ νέου επί 45 λεπτά πρός όξειδωσιν του προκύψαντος φωσφορώδους όξέος πρός φωσφορικόν, όγκομετρείται ώς άνω ή περίσσεια του διαλύματος του ίωδίου. Πρός ύπολογισμόν της περιεκτικότητος εις ύποφωσφορώδες όξυ άφαιρείται έκ του όγκου του συνολικώς καταναλωθέντος διαλύματος n/10 J ή διά την όξειδωσιν του φωσφορώδους όξέος αναλογούσα ποσότης του αύτου άντιδραστηρίου, ή εύρεθείσα κατά την έκτέλεσιν του εις τό 1 δείγμα προσδιορισμού.

Δείγμα 3. Προσδιορισμός του ύποφωσφορικού όξέος. Ωρισμένη ποσότης του έξεταζομένου διαλύματος μίγνυται έν κωνική φιάλη μετ' έσφυρισμένου πάματος μετά 50 κυβ. έκ. Mol/5 NaHCO₃ και περίσσειας διαλύματος n/10 βρωμίου έν n/1 διαλύματι βρωμιούχου καλίου και άφίεται έν τη θερμοκρασία του δωματίου και κλειστή φιάλη επί 30—45 λεπτά. Έξουδετεροϋται είτα ή περίσσεια του βρωμίου διά προσθήκης ώρισμένου όγκου διαλύματος n/10 As₂O₃ περιέχοντος NaHCO₃, ή δέ επί πλέον ποσότης αύτου όγκομετρείται διά του αύτου n/10 διαλύματος Br—KBr, προστιθεμένου κατά τό τέλος της όγκομετρήσεως κατά σταγόνας, χρησιμοποιούμενου ώς δείκτου διαλύματος Ινδικοκαρμίνης. Έκ του καταναλωθέντος όγκου n/10 Br άφαιρείται ή κατά τους προσδιορισμούς του φωσφορώδους και ύποφωσφορώδους όξέος (δείγμα 1 και 2) εύρεθείσα ποσότης κυβ. έκ. n/10 διαλύματος ίωδίου, ή δέ διαφορά πολλαπλασιαζομένη επί τόν συντελεστήν 0.0081 παρέχει τό ένεχόμενον ύποφωσφορικόν όξυ εις γραμμάρια.

Δείγμα 4. Προσδιορισμός του φωσφορικού όξέος. Η περιεκτικότης του έξεταζομένου διαλύματος εις φωσφορικόν όξυ άνευρίσκειται δι' όξειδώσεως του συνόλου των ένεχομένων όξέων πρός φωσφορικόν όξυ και σταθμικού προσδιορισμού αύτου κατά τά γνωστά ύπό την μορφήν του πυροφωσφορικού μαγνησίου. Έκ του προκύπτοντος ποσού φωσφορικού όξέος άφαιρείται είτα ή άντιστοιχοϋσα εις τά όξέα φωσφορώδες, ύποφωσφορώδες και ύποφωσφορικόν ποσότης, εύρισκομένη δι' ύπολογισμού βάσει των μοριακών βαρών των όξέων.

Μέχρι τουδε ή όξειδωσιν του μίγματος των όξέων του φωσφώρου πρός φωσφορικόν όξυ έγένητο διά πολλαπλής έξατμίσεως του έξεταζομένου διαλύματος μετά βασιλικού ύδατος

μέχρι ξηρού, καθ' όσον τό ύποφωσφορικόν όξυ έλάχιστα μόνον προσβάλλεται ύπό του νιτρικού όξέος, έργασία άπα:τιούσα πολύν χρόνον, μη άπηλλαγμένη άπωλειών. Ήδη τά άποτελέσματα των άνωτέρω μετρήσεων καταδεικνύουν δι' ή όξειδωσιν αύτη δύναται να έπιτελεσθί κατά πολύ ταχύτερον, διά προσθήκης εις τό έξεταζόμενον διάλυμα όλίγου στερεού όξίνου άνθρακικού νατρίου και περισσείας βρωμιούχου ύδατος και θερμάνσεως· μετά ταύτα όξυνίεται προσεκτικώς τό ύγρόν δι' ύδροχλωρικού όξέος, ζέεται πρός έκδίωξιν του βρωμίου και εις τό προκύπτον ύγρόν καταβυθίζεται τό φωσφορικόν όξυ διά μαγνησιακού μίγματος ώς φωσφορικόν άμμωνιομαγνήσιον, τό όποϊον διηθίηται, έκπλύνεται, ξηραίνεται, διαπυροϋται και ζυγίζεται ύπό την μορφήν του πυροφωσφορικού μαγνησίου.

Κατά την μέθεδον ταύτην διεξήχθη άνάλυσις δύο μιγμάτων των όξέων φωσφορώδους, ύποφωσφορώδους, ύποφωσφορικού και φωσφορικού, τά άποτελέσματα δέ αύτης, έκφράζοντα τόν μέσον όρον των εις διπλοϋν γενομένων προσδιορισμών, περιέχονται εις τόν κατωτέρω πίνακα.

	Προσθεθείσα ποσότης εις χιλιοστόγραμμα	Εύρεθείσα ποσότης εις χιλιοστόγραμμα	Διαφορά εις χιλιοστόγραμμα	
H ₃ PO ₃	α)	51.2	51.0	- 0.2
	β)	68.2	68.2	0.0
H ₃ PO ₂	α)	24.9	25.1	+ 0.2
	β)	31.1	31.0	- 0.1
H ₄ P ₂ O ₆	α)	86.5	87.1	+ 0.6
	β)	129.8	130.2	+ 0.4
H ₃ PO ₄	α)	29.2	28.7	- 0.5
	β)	43.8	43.5	- 0.3

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1) Διατυπώται άπλή και ταχεία όγκομετρική μέθοδος προσδιορισμού του ύποφωσφορικού όξέος, ύπερτεροϋσα των ήδη έν χρήσει, βασιζομένη εις την όξειδωσιν αύτου ύπό του έλευθέρου βρωμίου έν άσθενώς άλκαλικώ δι' όξίνου άνθρακικού νατρίου διαλύματι.

2) Άνασκευάζεται ή ύπό των Manchot και Steinhäuser προταθείσα βρωμιομετρική μέθοδος προσδιορισμού του ύποφωσφορώδους όξέος, ήτις, ώς διευτώθη, άγει λόγω της πιητικότητος του βρωμίου κατά την θέρμασιν εις έσφαλμένα άποτελέσματα. Δι' όξειδώσεως, τούναντίον, του όξέος τούτου ύπό βρωμίου έν συνήθη θερμοκρασία προκύπτουν άκριβή και άναπαραγωγήσιμα άποτελέσματα, ό δέ προσδιορισμός έπιτελείται κατά πολύ ταχύτερον ή κατά την ίωδιομετρικήν μέθοδον των Wolf και Jung (1/2 ώρα έναντι 11 ώρων).

3) Προτείνεται νέα μέθοδος αναλύσεως μίγματος των όξέων φωσφορώδους, ύποφωσφορώδους, ύποφωσφορικού και φωσφορικού, πλεονεκτοϋσα ώς πρός την τεχνικήν της έκτελέσεως και την άκρίβειαν των άποτελεσμάτων των έν τη βιβλιογραφία αναφερομένων.

4) 'Αποδεικνύεται ότι η όξειδωσις τών όξέων του φωσφόρου πρὸς φωσφορικόν δύναται νά πραγματοποιηθῆ κατὰ ταχύν καί άπλοῦν τρόπον διά προσθήκης όξινου άνθρακικοῦ νατρίου μέχρις άλκαλικῆς άντιδράσεως καί περισσείας βρωμιούχου ύδατος έντός του διαλύματος τών όξέων, θερμάνσεως, προσεκτικῆς όξυνίσεως μετά τήν ψύξιν καί ζέσεως πρὸς άπομάκρυνσιν τῆς περισσείας του βρωμίου, άποφευγομένης οὕτω τῆς πολλαπλῆς έξατμίσεως του δια-

λύματος μετά βασιλικού ύδατος μέχρι ξηροῦ. Έμετρήθη ἡ ταχύτης όξειδώσεως ὑπό του έλευθέρου βρωμίου τών όξέων φωσφορώδους, ὑποφωσφορώδους καί ὑποφωσφορικοῦ έν άσθενῶς άλκαλικῷ καί όξινῷ πεδίῳ.

Ἡ παρούσα έργασία διεξήχθη έν τῷ Έργαστηρίῳ τῆς Χημείας τών Τροφίμων του Πανεπιστημίου, πρὸς τόν Διευθυντήν του όποίου, καθηγητήν κ. Σπ. Γαλανόν, έπιθυμῶ ὅπως καί άπό τῆς θέσεως ταύτης έκφράσω τὰς θερμότερας μου εὐχαριστίας διά τήν παρασχεθεΐσαν μοι φιλόφρονα φιλοξενίαν.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Ένας νέος οίνολογικός κανών. Bulletin de la Soc. chimique de France σελ. 59 (1943).

Μετά τόν οίνολογικόν κανόνα τών Fousés—Diakon, οί P. Jaulmes καί L. Slizewicz μετ'ήν έργασίαν των αὐτῆν άναγγέλουσιν έναν νέον τύπον διά τήν γνωμάτευσιν του νερώματος του κρασιού. Ὁ κανών αὐτός συγκεντρώνει ὅλας τὰς ὑποδείξεις τών προηγουμένως άσχοληθέντων έπιστημόνων εἰς αὐτὰ τὰ ζητήματα. Άνταποκρίνεται δέ σχεδόν τελείως εἰς τήν πραγματικότητα (2—3% έξαιρέσεις εἰς τὰ μὴ κανονικά κρασιά) ὅπως τὸ βεβαιώνουν αἱ πάνω άπό 1000 άναλύσεις αἱ δημοσιευθεΐσαι κατὰ διαστήματα άπό διευθυντὰς τών οίνολογικῶν σταθμῶν εἰς τὸ «Annales des Falc. et des Fraudés».

Ὁ κανών συνίσταται εἰς τόν προσδιορισμὸν του λεγομένου θεωρητικοῦ άλκοολικοῦ βαθμοῦ μετ'όν έξῆς τύπον: $A_t = 2,3 + \frac{4}{R+0,19}$ ὅπου R ἰσοῦται μετ'όν λόγον τῆς μόνιμου όξύτητος πρὸς τόν εὐρεθέντα άλκοολικόν βαθμόν. Έάν λοιπόν τὸ A_t εἶναι μεγαλύτερον άπό τόν εὐρεθέντα άλκοολικόν βαθμόν, τότε τὸ κρασί εἶναι νερωμένο. Ὁ τύπος αὐτός ἰσχύει εἰς τήν περίπτωσιν τών κανονικῶν κρασιῶν, χαρακτηριζόμενα μετ'όν δείκτην τῆς τρυγίας τρυγικῶν όξῶ ὀλικῶν

$I = \frac{\text{όλική πότασσα}}{\text{όλική πότασσα}} > 0,8$. Εἰς τήν περίπτωσιν δέ τών μὴ κανονικῶν κρασιῶν χαρακτηριζόμενα μετ'όν

$I < 0,8$, θά ἔχωμεν τόν έξῆς τύπον: $A_t = 1 + \frac{4}{R+0,22}$

Διά τήν έφαρμογήν του κανόνος αὐτοῦ, ὁ προσδιορισμὸς τῆς άλκοόλης γίνεται μετ'όν συνήθη άνεγνωρισμένο τρόπον.

Ὅσον άφορᾷ τήν μόνιμον όξύτητα αὐτῆ προσδιορίζεται μετ'ήν μέθοδον φαινολφθαλεΐνης, ἡ ὁποία ἔχει προτιμηθεΐ άπό πολλοὺς φυσικοχημικοὺς καί άπεδείχθη άπό τοὺς συγγραφεΐς αὐτοὺς ὡς ἡ πλέον ακριβῆς καί εὐχρηστος. Γίνεται δέ ὡς έξῆς: Σὲ 5 cm³ κρασιού άραιωμένα μετ' 5 cm³ νερό, προστίθεται 1 cm³ διαλύματος άλκοολ. 5% φαινόλφθαλεΐνης. Ἡ όγκομέτρησις σταματᾷ εἰς τὸ σημεῖον πού άρχίζει νά ροδίζει τὸ διάλυμα, ὁπότε ἔχει ένα $R_H 8,2-8,3$ τὸ ὁποῖον άντιστοιχεΐ εἰς τόν φυσικοχημικόν κορεσμὸν τών όξέων του οἴνου. Χάρις δέ εἰς τὸ μεγάλο ποσὸν του δείκτη, κάθε ὑπέρβασις του σημείου αὐτοῦ θά γίνεται αἰσθητῆ άπό τόν έντονον κόκκινον χρωματισμόν. Έτσι μπορεΐ νά μετρηθῆ ἡ μόνιμος όξύτης εἰς προηγουμένως ἔχει μετρηθῆ ἡ πτητικῆ όξύτης μετ'όν αὐτὸν δείκτην.

Ὑπό τὰς συνθήκας αὐτάς, ἡ μέθοδος έξησφαλίζει εἰς τόν έλέγχοντα ἡσυχίαν ὅσον άφορᾷ τήν ἄδικον κατηγορίαν νοθείας του κρασιού.

ΕΙΡ. ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ

Συσκευή άφαίρέσεως όξυγόνου άπό άέρια. Άπό τὸ Chemical and Metallurgical Engineering, Άπρίλιος 1945.

Τὸ μεταλλικόν παλλάδιον χρησιμοποιεΐται ὡς καταλύτης εἰς ένα καθαριστὴν άερίων νεωστὶ έξευρεθέντα, συμφώνως μετ'ήν άναγγελίαν του Baker and Co, Inc. Newark N. Jersey. Ὁ καθαριστῆς αὐτὸς τών άερίων, ὁ Deoxo, ὡς τόν ὠνόμασαν, προσφέρεται εἰς μεγέθη άπό 200—1000 κ. ποδῶν άερίου καθ' ὥραν πρὸς άφαίρεσιν του όξυγόνου άπό άέριον ὕδρογόνον, άζωτον, άργόν καί νέον. Λειτουργεΐ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν καί λέγεται ὅτι άφαίρει τὸ όξυγόνον άπό τὰ καθαριζόμενα άέρια εἰς τοιοῦτον σημεῖον ὥστε τὸ παραμεινὸν νά εἶναι ὀλιγότερον τών 20 μερῶν κατὰ εκατομμύριον.

Αἱ προηγούμεναι μέθοδοι έν χρήσει άπῆτουν ὕψηλὰς θερμοκρασίας καί παρακολούθησιν προσεκτικῆν. Διά τῆς μεθόδου ταύτης ελάττωνται αἱ συνεπέα τών ὕψηλῶν θερμοκρασιῶν άπαραίτητοι προφυλάξεις, καί αἱ κατὰ διαλύματα ψύξεις, δέν άπειροῦν έξοδα συντηρήσεως καί διαρκεΐ έπ' άπειρον. Συγχρόνως καί μία συσκευή φορητῆ, μόλις τελειοποιηθεΐσα, προστίθεται εἰς τόν καθαριστὴν διά τῆς ὁποίας ἡ ποσότης του παραμεινοντος εἰς τὸ καθαριζόμενον άέριον όξυγόνου θά δεικνύεται συνεχῶς.

Θ. ΞΑΝΘΑΚΟΣ

Περὶ μιᾶς πρακτικῆς χρησιμοποίησεως του «φαινομένου Lainer». Ὑπό Birki καί Jenny. Helv. chim. Acta 24, 1410 (1941).

Κατὰ τόν A. Lainer διά τῆς προσθήκης ἰωδιδίων εἰς τὸ διάλυμα έμφανίσεως έπηρεάζεται ἡ ταχύτης έμφανίσεως. Οἱ συγγραφεΐς άπέδειξαν ὅτι διά τῆς παρεμβολῆς ένδὸς λουτροῦ καλιοϊωδιδίου πρὸ τῆς έμφανίσεως ὄχι μόνον ἡ ταχύτης έμφανίσεως αλλά καί ἡ διαβάθμισις τών τόνων (Gradation) αλλοιοῦται οὕτως ὥστε κατωρθοῦται νά ληφθοῦν έκ σκληρῶν άρνητικῶν άρμονικὰ θετικά.

Διά του λουτροῦ του καλιοϊωδιδίου προκαλεΐται μία αύξησις τῆς εὐαισθησίας τών φωτογραφικῶν χαρτιῶν, οὕτως ὥστε ὁ συνήθης διά τὰ βρωμιούχα χαρτιὰ πορτοκαλλέρυθος φωτισμὸς του σκοτεινοῦ θαλάμου προκαλεΐ χαρακτηριστικόν τεφρόν πέπλον.

Μ. ΔΕΦΝΕΡ