

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικοῦσα Ἐπιτροπή:

Κ. Ἀσκητόπουλος, Μ. Δέφνερ, Μ. Βαρνάβας, Γ. Σάλος, Α. Χατζημητῆς, Γ. Τσιρώνης, Γ. Δρίκος

Χρησιμοποίησις τῶν σκωριῶν σιδηροπυρίτου

ὑπό Ι. ΠΑΤΣΟΥΡΙΔΟΥ, Χημικοῦ

Ἐκ τοῦ Ἰνστιτούτου Χημείας καὶ Γεωργίας «Ν. Κανελλόπουλος»

Σκοπὸς τῆς παρούσης ἐργασίας ἦτο νὰ ὑποδειχθοῦν διάφοροι δευτερεύοντες τρόποι χρησιμοποίησεως τῶν σκωριῶν σιδηροπυρίτου, αἵτινες συσσωρευόμενοι εἰς τεράστια ποσὰ καταλαμβάνουν κάθε ἐλεύθερον χῶρον καὶ φράσσουσιν κάθε δίοδον εἰς τὰ Ἐργοστάσια Θεϊκοῦ Ὄξεος. Βεβαίως πρὸς τὸ παρὸν εἶναι τελείως ἀπίθανον ἐν Ἑλλάδι, αἱ σκωρίαι αὐταὶ νὰ εὔρουν τὴν κυρίαν χρησιμοποίησιν των πρὸς παραγωγὴν σιδήρου, ὅπως γίνεται ἐν Γερμανίᾳ ὅπου αἱ δυσκολίαι αἱ προερχόμεναι ἀπὸ τὴν περιεκτικότητά των σκωριῶν αὐτῶν εἰς θεῖον ἔχουν ἤδη ὑπερνικηθῆ.

Ἐνεκα τῶν ἀνωτέρω λόγων θὰ παρεῖχε μεγάλην ἐξυπηρέτησιν ἡ ἐξεύρεσις τρόπων χρησιμοποίησεως τῶν σκωριῶν τούτων εἰς τὴν παρασκευὴν δευτερευούσης σημασίας προϊόντων τῶν ὁποίων θὰ ἠδύνατο νὰ ἐξασφαλισθῆ ἐπικερδῆς τοποθέτησις εἰς τὸ ἐμπόριον.

1. Ἐξητάσθη ἡ παραγωγή ἐρυθρῶν χρωμάτων ὀξειδίου τοῦ σιδήρου διαφόρων ἀποχρώσεων. Τὸ πεδῖον τῶν χρωμάτων ὀξειδίου τοῦ σιδήρου εἶναι λίαν ἐκτεταμένον, ἐπιφέρουν δὲ μεγάλην σύγχυσιν εἰς αὐτὸ αἱ διάφοροι ὑπὸ τῶν παραγωγῶν καὶ καταναλωτῶν προσδιδόμεναι ὀνομασίαι. Σκοπὸς τῶν διαφόρων αὐτῶν ὀνομασιῶν εἶναι ὁ ὅσον τὸ δυνατόν ἀκριβέστερος προσδιορισμὸς τῆς ἀποχρώσεως.

Τὰ ἐρυθρὰ χρώματα ὀξειδίου τοῦ σιδήρου ἔχουν λίαν ἐκτεταμένην χρησιμοποίησιν ὡς ἀβεστοχρώματα, ὡς ἐλαιοχρώματα καὶ ὡς βερνίκια, δύνανται δὲ νὰ προστεθοῦν εἰς λάκκας νιτροκυτταρίνης ὡς καὶ τεχνητῶν ρητινῶν, χρησιμοποιοῦνται πρὸς χρωματισμὸν συνθετικῶν ὑλῶν, εἰς τὰς γραφικὰς τέχνας, διὰ χρώματα δερμάτων, μουσαμάδων καὶ ἰδίως τοῦ ἐλαστικοῦ. Ἐπίσης χρησιμοποιοῦνται ὡς μέσον λειάνσεως καὶ τροχίσματος, εἰς δὲ τὴν ὑαλοφυγίαν πρὸς ἐπίτευξιν κιτρίνων μέγρις ἐρυθροφαίων χρωματισμῶν τῆς ὑάλου ἐν ἀπουσίᾳ ἀναγωγικῶν οὐσιῶν.

Τὰ τεχνητὰ ὀξειδία σιδήρου παρουσιάζουν πολλὰ πλεονεκτήματα ἐναντι τῶν φυσικῶν καὶ δι' αὐτὸν τὸν λόγον προτιμᾶται εἰς τὸ ἐμπό-

ριον. Αἱ φυσικαὶ ὄχραι δὲν παρουσιάζουν σταθερότητα ἀποχρώσεως ἐναντι τῶν καιρικῶν μεταβολῶν λόγῳ τῆς εὐκόλου ὑδατώσεως, καὶ ἀφυδατώσεως τῶν ὀξειδίων τοῦ σιδήρου, ἔχουν δὲ μικροτέραν ἱκανότητα προσκολλησεως τῆς τῶν τεχνητῶν. Αἱ φυσικαὶ ὄχραι ἔχουν μεγαλύτεραν ἱκανότητα διασπορῆς εἰς ἑτερογενῆ μέσα καὶ χρησιμοποιούμεναι εἰς ἐλαιοχρώματα ἀπαιτοῦν μικροτέραν κατανάλωσιν ἐλαίου, ἐν τούτοις ἔχουν τὸ μέγα μειονέκτημα τῆς ἐπιβραδύνσεως τῆς ξηράσεως τοῦ ἐλαιοχρώματος ἕνεκα τῶν ἐμπεριεχομένων ὁμάδων ὑδροξυλλίου, αἵτινες κατακρημνίζουσαι μέρος τοῦ μετάλλου τοῦ μεταλλοσάπωνος (Siccatif) σχηματίζουσιν σάπωνας σιδήρου. Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω αἱ φυσικαὶ ὄχραι σπανίως εἶναι καθαραὶ περιέχουσαι συνήθως κατὰ μέγα ποσοστὸν, πυριτικὸν ὀξύ, ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον καὶ μαγνήσιον, καθὼς καὶ ἀργιλοχρώματα. Αἱ πλεῖστα ἐξ αὐτῶν διὰ νὰ γίνουν ἐμπορεύσιμοι πρέπει νὰ ὑποστοῦν πλύσιν πρὸς ἐμπλουτισμὸν καὶ κατόπιν πυράκτωσιν ἵνα ἀποκτήσουν ἐμφανίσιμον ζωηρὸν χρῶμα.

Μετὰ τὴν καθυσιν τοῦ σιδηροπυρίτου πρὸς παρασκευὴν θεϊκοῦ ὀξεός ἡ σκωρία ἥτις ἀπομένει εἰς μεγάλα ποσὰ χρησιμοποιεῖται σήμερον διὰ τὴν κατασκευὴν ἐρυθρῶν χρωμάτων ὀξειδίου σιδήρου. Τοῦτο γίνεται συχνὰ δι' ἀπλῆς ἀλέσεως τῶν σκωριῶν καὶ παραλαβῆς τῆς ὡς χρῶμα χρησιμοποιησίου λεπτῆς κόνεως, εἴτε διὰ ρεύματος ἀέρος, εἴτε δι' ἐκπλύσεως, σπανίως περαιτέρω ὑποβαλλομένης εἰς πυράκτωσιν. Ἡ λεπτὴ αὐτὴ κόνις παρουσιάζει φαῖον χρωματισμὸν ἂν προέρχεται ἀπὸ σιδηροπυρίτην Ἑρμιόνης, δύνανται δὲ νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς χρῶμα ὡς ἔχει, ὅποτε λαμβάνονται φαῖα καὶ ἐρυθρὰ ὑδατοχρώματα καὶ ἐλαιοχρώματα διαφόρων ἀποχρώσεων.

Εἰς τὰς ἐν τῷ Ἐργαστηρίῳ τοῦ Ἰνστιτούτου ἐκτελεσθείσας δοκιμὰς ἡ σκωρία ἐτρίβη εἰς ἔνσφαιρον μύλον, κατόπιν ἐπλύθη καὶ ἐλήφθη μόνον τὸ κλάσμα τὸ ὑπὲρ τὸ 1' αἰωρούμενον, τὸ ὁποῖον ποικίλει ἀπὸ 2—50% ἀναλόγως τῆς παραμονῆς τῆς σκωρίας ἐν τῷ μύλῳ ἀπὸ 1—8

ώρας. Προς παραγωγήν έρυθρών χρωμάτων εκ σκωριών σιδηροπυρίτου Κασσάνδρας δέον ή κό- νις νά αναμχθή με θεϊκόν δξυ 60° Βέ τόσον όσον άρκει διά νά σχηματισθή πυκνός πολτός και νά πυρακτωθή κατόπιν μέχρις 800° C. Η μάζα άκολουθως ρίπτεται έντός ψυχρού ύδατος και έκπλύνεται καλώς δι' άποχύσεως προς άπομάκρυνσιν των ίχνών δξέος. Ούτω λαμβάνεται ώραϊον ζωηρόν έρυθρόν χρώμα. Προς παραγωγήν διαφόρων ίωδών άποχρώσεων ή λειοτριβημένη σκωρία άναμγνύεται με 1—6% χλωριούχον νάτριον και πυρακτοϋται. Λαμβάνονται ούτω διάφοροι ίώδεις άποχρώσεις αναλόγως της περιεκτικότητος εις χλωριούχον νάτριον, αναλόγως της θερμοκρασίας πυρακτώσεως ως και της διαρκείας πυρακτώσεως. Αί εις τό έρ-

γαστήριον του Ίνστιτούτου εκτελεσθεΐσαι δοκιμαί απέδωσαν 5 άποχρώσεις μεταξύ φαιού έρυθρού και ίώδους.

Διά την βιομηχανικήν παραγωγήν των χρωμάτων αυτών τό άλεσμα της σκωρίας δύναται νά γίνη εις παντός είδους μύλον π. χ. τύπου Kollergang, Mahlgang, Kugelmühle, Hochfrequenzmühle. Τά τρία πρώτα συστήματα παράγουν άριστης ποιότητος και μεγάλης λεπτότητος προϊόντα. Άλλά ή απόδοσις των είναι μικρά έν αντιθέσει προς τους Hochfrequenzmühlen οί όποιοι έχουν πολύ μεγάλον αριθμόν στροφών και συνδυάζουν τό προσόν ύψηλοτέρας ώριαίας άποδόσεως με όλιγωτέραν κατανάλωσιν ένεργείας.

Αποδοτικότητα διαφόρων συστημάτων Μύλων

Είδος Μύλου	Μέγεθος	Αριθ. στροφών εις 1 λεπτόν	Απόδοσις εις κιλά χρώμα ώραϊως
Mahlgang	800 χ.μ. διάμετρ.	150 — 200	300
Kollergang	1000 » διάμ. δρομέως	80 — 100	500
Kugelmühle	1200 » διάμ. τυμπάνου	30 — 60	300
Desintegrator	300 » διάμ. καλάθου	1600	1500

Ός προς την έκλογήν του μύλου δέον νά ληφθή ύπ' όψει τό γεγονός ότι τά πολύστροφα μηχανήματα έχουν μεγάλην φθοράν ως εκ τούτου δε επί άρκετόν χρόνον πρό της άντικαταστάσεως των φθειρομένων μερών ό μύλος θά άποδίδη όλίγον χονδρότερον προϊόν. Ο ένσφαιρος μύλος παρουσιάζει μεγάλην ασφάλειαν λειτουργίας συνδεδεμένος δε με κυκλώνα παρυσιάζει μεγαλύτεραν απόδοσιν, καθ' όσον άφαιρείται διαρκώς διά ρεύματος άέρος τό λειοτριβηθέν προϊόν και ό μύλος έργάζεται υπό συνεχή λειτουργίαν. Απαιτούνται βεβαίως τά πρόσθετα έξοδα έγκαταστάσεως κυκλώνος, ένός άνυψωτήρος προς αυτόν ως και άνεμιστήρος. Διά χρησιμοποίησεως όμως πολυστρόφου μύλου ή θά πρέπει νά έχωμεν αυτόν εις διπλοϋν ή άνταλλακτικά εις άρκετήν ποσότητα.

Η πυράκτωσις δύναται νά γίνη εις φούρνους τύπου Flamm ή Muffelofen. Εις τό πρώτον είδος τά καυσάερια διέρχονται έφαπτόμενα της έπιφανείας του ύλικού, ύπάρχει δε ό κίνδυνος άποθέσεως τέφρας επί του προϊόντος. Εις τόν φούρνον τύπου Muffelofen τό προς πυράκτωσιν ύλικόν τοποθετείται έντός ειδικού δοχείου περιβαλλομένου υπό των καυσαερίων ούτως ώστε αποκλείεται ή πρόσληψις ξένων ούσιών. Οί φούρνοι αυτοί είναι οί χρησιμοποιούμενοι εις την βιομηχανίαν παρασκευής ούλτραμαρίνου ως έπίσης και διά την καθσιν του μινίου, καταναλίσκουν μεν περισσότερον άνθρακα, αλλά ή θερμότης είναι περισσότερον όμοιομερής και δίδουν καθαρόν προϊόν. Τά καυσάερια θερμαίνουν τό δοχείον κάτωθεν, περιβάλ-

λουν αυτό και κατόπιν τό θερμαίνουν και εκ των άνω.

2. Έτέρα σημαντική χρησιμοποίησις των σκωριών αυτών είναι ή κατασκευή μάζης καθαρισμού του φωταερίου ή των άερίων των άεριογόνων συνθετικής άμμωνίας. Σήμερον χρησιμοποιούνται προς τόν σκοπόν αυτόν διάφορα φυσικά ή τεχνητά όξειδια σιδήρου διαφόρων βαθμών ύδατώσεως. Τά όξειδια αυτά έρχόμενα εις έπαφήν με άερια περιέχοντα υδροθειον άπορροφούν τό υδροθειον σχηματίζονταθειούχον σίδηρον και άποδίδουν τό άέριον τελείως έλεύθερον υδροθειού ή μάζα αυτή δύναται ως γνωστόν μετά την άπορρόφησιν του υδροθειού νά άναγεννηθή άφιεμένη εις τόν άέρα και διαβρεχομένη συχνά δι' ύδατος ότε σχηματίζεται υδροξείδιον του σιδήρου και έλεύθερονθειον (6). Τόθειον τοϋτο δύναται νά άνακτηθή.

Εις τό Τμήμα Έρευνών του Ίνστιτούτου έξετελέσθησαν δοκιμαί άποθειώσεως άερίων διά σκωρίας σιδηροπυρίτου. Κατά ταύτας παρατηρήθη ότι ή σκωρία αυτή δέν δύναται νά χρησιμοποιηθή ως έχει, διότι ό σχηματισμός τουθειούχου σιδήρου λαμβάνει χώραν μόνον εις την έπιφανείαν των τεμαχίων των σκωριών αυτών, ούτως ώστε, τό συγκρατούμενον ποσόν υδροθειού είναι έλάχιστον. Διά λειοτριβήσεως όμως των σκωριών αυτών ή άπορροφουμένη ποσότης αυξάνει αναλόγως της αύξήσεως της έπιφανείας. Προς εκτέλεσιν των δοκιμών αί σκωρίαί έλειοτριβήθησαν εις ένσφαιρον μύλον και έπλύθησαν με ύδωρ, συνελλέγη δε μόνον τό υπέρ 1' αίωρούμενον κλάσμα. Άνεμίχθη τοϋτο με

10% του βάρους του πριονίδιου και προσετέθη τόσον ύδωρ όσον άρκει ίνα ή σχηματιζόμενη μάζα συμπιεζόμενη μεταξυ 2 δακτύλων να μη άφίνη ύδωρ να ρέη. (Πρακτική δοκιμή έν χρήσει εις τὰ Έργοστάσια τὰ χρησιμοποιούντα τοιαύτας μάζας καθαρισμού άερίων). Διά της μάζης αυτής διωχετεύθη φωταέριον διαφόρου περιεκτικότητας εις ύδρόθειον. Δι' άλεπαλλήλων διοχετεύσεων και άναγεννήσεων της μάζης αυτής ή περιεκτικότης της εις έλεύθερον θείον υπερέβη τὰ 50% εις τὸ τελικόν προϊόν. Παρατηρήθη ότι κατά την πρώτην διοχέτευσιν τοῦ άερίου διά της μάζης αυτής τὸ όξειδιον τοῦ σιδήρου μεταβάλεται εις θειούχον σίδηρον, κατά την άναγέννησιν όμως ὁ θειούχος σίδηρος μεταβάλεται εις ύδροξειδιον σιδήρου και ὄχι εις όξειδιον, τοῦτο δὲ γίνεται καθ' ὅλας τὰς ἐπομένους άναγεννήσεις.

Έκ τῶν δοκιμῶν αὐτῶν ἐμφαίνεται ὅτι ή σκωρία τοῦ σιδηροπυρίτου δύναται να χρησιμοποιηθῆ ως μάζα καθαρισμοῦ φωταερίου ή άερίου συνθέσεως άμμωνίας. Έπίσης δοκιμαί έκτελεσθεῖσαι με άέριον ύψηλῆς περιεκτικότητος εις ύδρόθειον καθὼς και με καθαρὸν ύδρόθειον απέδειξαν ὅτι δύναται να χρησιμοποιηθῆ εις την βιομηχανίαν πρὸς δέσμευσιν τοῦ κατά διαφόρους χημικὰς αντιδράσεις ἐκλυομένου ύδροθείου ὡς π. χ. κατά την παραγωγήν χλωριούχου βαρίου ἀπὸ θειούχον βάριον μετὰ την άναγωγήν της βαρυτίνης και άνάκτησιν τοῦ καθαρῦ θείου ἐκ της μάζης αὐτῆς δι' ἐκχυλίσεως.

Η άνάκτησις τοῦ θείου δι' ἐκχυλίσεως γίνεται κατά κανόνα εις την Γερμανίαν ὅπου κερδίζονται οὕτω μεγάλα ποσά θείου. Η ἐκχύλισις δὲν γίνεται πλέον διά διθειούχου άνθρακος (5) διότι ἐκτός τοῦ ὅτι εἶναι ἐπικίνδυνος, ἐπί πλέον δίδει ἀκάθαρτον θείον διότι οὗτος διαλύει διαφόρους πησώδεις οὐσίας, αἵτινες μένουν εις τὸ θείον μετὰ την άπόσταξιν πρὸς άνάκτησιν τοῦ διθειούχου άνθρακος.

Σήμερον ύπάρχει έν ἄριστον διαλυτικόν μέσον τοῦ θείου τὸ ο διχλωροβενζόλιον εις τὸ ὁποῖον έν ψυχρῷ τὸ θείον εἶναι ἀδιάλυτον, ένῶ εις τοὺς 95-100° C διαλύεται σχεδὸν οἰαδήποτε ποσότης. Τὸ θερμὸν ἐκχύλισμα της μάζης μετὰ ο-διχλωροβενζολίου ἀφίεται να ψυθῆ, ὅποτε κρυσταλλοῦται τὸ θείον ὑπὸ ἄρκετὰ καθαρὰν ἐμπορευσίμον μορφήν. Κατὰ την άπόσταξιν κατόπιν πρὸς άνάκτησιν τοῦ ο-διχλωροβενζολίου ἀπομένουν αἱ πησώδεις οὐσίαι και διάφοροι ἀκαθαρσίαι.

Η καθύσις της μάζης αὐτῆς πρὸς παραγωγήν θειϊκοῦ ὀξέος μᾶλλον δὲν ένδεικνυται, διότι άν και εις την Άγγλίαν τὸ 1931 τὸ 1/3 τοῦ παραχθέντος θειϊκοῦ ὀξέος προήρχετο ἀπὸ τοιαύτην μάζαν καθαρισμοῦ φωταερίου (7) ήτις καλεῖται

εις τοὺς ἴδιους φούρνους τοῦ σιδηροπυρίτου άναμειγμένη με σιδηροπυρίτην, εις την Γερμανίαν δὲν χρησιμοποιεῖται εύχαρίστως πρὸς παραγωγήν θειϊκοῦ ὀξέος, διότι προκαλεῖ μεγαλυτέραν κατανάλωσιν νιτρικοῦ ὀξέος ἔνεκα τῶν ἐμπεριεχομένων κυανιούχων και θειοκυανιούχων ἐνώσεων, παράγει δὲ μαῦρον ὀξυ λόγω τῶν ἐμπεριεχομένων πησώδων οὐσιῶν (2)

3. Αἱ σκωρίαι αὐταὶ δύνανται ἐπίσης να χρησιμοποιηθοῦν ὡς καταλύτης διά την παραγωγήν ύδρογόνου (8), διά την παραγωγήν σόδας κατὰ την μέθοδον τοῦ φερρίτου (Ferritverfahren) (9), πρὸς ἐπίστρωσιν ὀδῶν, πρὸς παραγωγήν ἐνώσεων σιδήρου (10), πρὸς ἐκχύλιον τοῦ ἐμπεριεχομένου χαλκοῦ και διά μερικὰς ἄλλας χρήσεις.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

- 1) Dot. *C. Formenti*: Residui industriali. Utilizzazioni, Ricuperi, Ulrico Hoepli, Milano.
- 2) *Ullmann*: Enzyklopaedie der technischen Chemie, 2te Aufl.
- 3) *B. Waeser*: Handbuch der Schwefelsäurefabrikation σ. 1833.
- 4) *Sands, Wainwright* και *Schmidt*: Ind. and Eng. Chemistry 1948 σ. 610.
- 5) Dr. *K. R. Lange*: Chemiker Zeitung 1928, σ. 440.
- 6) *Hans Wagner*: Die Körperfarben. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart.
- 7) *Bern. Neumann*: Lehrbuch der Chem. Technologie u. Metallurgie, Jul. Springer Verlag, Berlin.
- 8) D. R. P. 220889, 244733.
- 9) *Lunge*: Handbuch der Sodafabrikation, 3te Aufl. τόμ. III σ. 263.
- 10) D. R. P. 73222, 86589.

Summary

Utilisation of the pyrite cinders, by J. Patsouridis, Chemist. Institute of Chemistry and Agriculture «N. Canellopoulos».

The problem of the utilisation of cinders from pyrites used in the sulfuric acid manufacture is discussed.

Their use in the production of pigments for paints and varnishes and as absorbent of H₂S from industrial gases for sulfur production is suggested.

Ἡ χημεία τοῦ ἀκετυλενίου *

Ὑπὸ ΑΛΕΞ. Θ. ΣΤΑΥΡΟΠΟΥΛΟΥ, Χημικοῦ

Ἡ τεραστία ἀνάπτυξις τῆς Ὄργανικῆς χημικῆς βιομηχανίας κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη δημιουργεῖ ὄλοεν καὶ μεγαλυτέρας ἀνάγκας καὶ προβλήματα ὡς πρὸς τὴν ἐξεύρεσιν τῶν πρώτων ὑλῶν αὐτῆς. Αἱ παλαιαὶ πρῶται ὕλαι δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἐπαρκέσουν πλέον, ἐνῶ αἱ χημικαὶ δυνατότητες τῶν ἔχουν κατὰ μέγα μέρος ἐξαντληθῆ. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἡ ἐρευνα στρέφεται πρὸς νέας κατευθύνσεις διὰ τὸν κορεσμὸν τῶν ἐπιτακτικῶν ἀναγκῶν: τὴν ἀξιοποίησιν τῶν προϊόντων πυρολύσεως τῶν πετρελαίων καὶ τὴν ἐκμετάλλευσιν τῶν δυνατοτήτων τοῦ ἀκετυλενίου. Χῶραι μὴ διαθέτουσαι σημαντικὰ ἀποθέ-

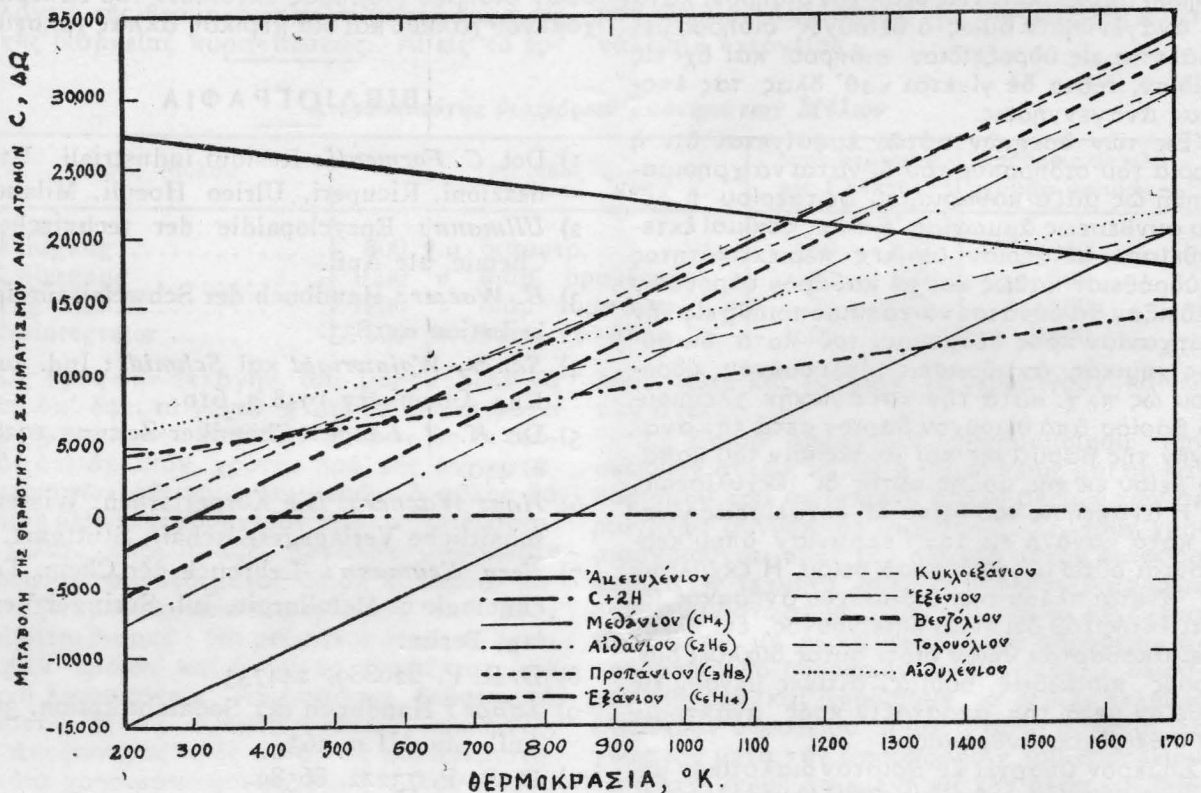
ὑψηλὸν ἐνεργειακὸν τοῦ περιεχομένου, πολλάκις ἀπλῆ συμπίεσις εἶναι ἀρκετὴ διὰ νὰ ὀδηγήσῃ εἰς ἐκρηκτικὴν ἔκλυσιν ἐνεργείας.

Τοῦτο καταφαίνεται ἐκ τοῦ ἰσχυρῶς ἐνδοθερμικοῦ χαρακτήρος σχηματισμοῦ ἐκ τῶν στοιχείων του.

$C \text{ γραφίτης} + H_2 \rightarrow HC \equiv CH, \Delta Q = 54800 \text{ cal/Mol}$

Ἐξ ἄλλου αἱ πρῶται ὕλαι παρασκευῆς του εἶναι πᾶμφθηναι εὐρισκόμεναι ἀπανταχοῦ ἐν ἀφθονίᾳ. Δὲν ἀπαιτεῖται εἰμὴ ἡ τήξις ἀσβέστου μὲ κώκ, ἐντὸς ἠλεκτρικῆς καμίνου εἰς θερμοκρασίαν 3000° C περίπου.

Τὸ οὕτω σχηματιζόμενον ἀνθρακασβέστιον τῆ ἐπιδράσει ὕδατος διασπᾶται ἀμέσως πρὸς ἀκετυλένιον καὶ



Σταθερότης τῶν ἀντιπροσωπευτικῶν ὑδρογονανθράκων.

ματα πετρελαίων δὲν ἔμπορουν νὰ ἀποβλέψουν σοβαρῶς ἐπὶ τῆς πρώτης κατευθύνσεως. Αἱ χῶραι αὗται ἐστράφησαν πρὸς τὸ ἀκετυλένιον τοῦ ὁποίου αἱ δυνατότητες εἶχον γίνῃ ἀντιληπτὰ πρὸ ἀρκετοῦ χρόνου ἀλλὰ ἐγιναν τῶν κατὰ τὰ τελευταῖα ἰδίως ἔτη.

Πράγματι τὸ ἀκετυλένιον ἀποτελεῖ διὰ τὸν χημικὸν ὅλως προνομιοῦχον μόνον, δεδομένου ὅτι ἐντὸς αὐτοῦ ἐγκλείονται μεγάλα ποσὰ ἐνεργείας δυναμένης νὰ χαλιναγωγῆθῃ καὶ νὰ κατευθυνθῇ πρὸς ποικίλας χημικὰς ἀντιδράσεις. Δὲν θὰ ἦτο ὑπερβολικὸς ὁ ἰσχυρισμὸς ὅτι κάθε χημικὴ ἀντίδρασις, μὴ προσκρούουσα εἰς τὰ θερμοδυναμικὰ δεδομένα θὰ ἦτο δυνατόν νὰ πραγματοποιηθῇ ἐκ τοῦ ἀκετυλενίου ἀμέσως ἢ ἐμμέσως. Ἀπὸ τῆς πλευρᾶς αὐτῆς τὸ ἀκετυλένιον κατέχει σήμερον τὴν πλέον στρατηγικὴν θέσιν δι' ὄργανικὰς συνθέσεις.

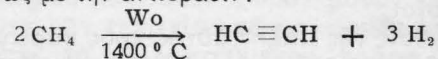
Τὸ ἀκετυλένιον ὑποφέρει οὕτως εἰπεῖν ἀπὸ τὸ

* Διάλεξις γενομένη τὴν 4ην Ἀπριλίου 1951 εἰς τὸ μεγάλο ἀμφιθέατρον τοῦ Χημικοῦ τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

ὕδροξειδιον τοῦ ἀσβεστίου.

Τὸ πρόβλημα δηλαδὴ συνθέσεως τοῦ ἀκετυλενίου εἶναι καθαρῶς ἐνεργειακόν, δεδομένου ὅτι ἀπαιτοῦνται περὶ τὰ 10—11 ὥρια κίλοβάτ διὰ κάθε χγρ. παραγομένου ἀκετυλενίου.

Ἐκτὸς τῆς μεθόδου αὐτῆς γίνεται σοβαρὰ προσπάθεια, ἰδίως εἰς χώρας διαθετούσας φυσικὰ ἀέρια πλούσια εἰς μεθάνιον, νὰ τὰ μετατρέψουν εἰς ἀκετυλένιον συμφώνως μὲ τὴν ἀντίδρασιν:



Ἡ δυνατότης τῆς τοιαύτης μετατροπῆς καθίσταται ἀντιληπτὴ ἐὰν παραθεθῶν τὰ θερμοδυναμικὰ τῆς δεδομένα: Ὡς ἤδη ἀνεφέρθη ἡ θερμότης σχηματισμοῦ ἐκ τῶν στοιχείων του ἀνέρχεται εἰς 54800 cal/mol. Ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι ἡ θερμοχωρητικότης τοῦ ἀκετυλενίου εἶναι ἀμελητέα τότε ἡ ἐλευθέρως ἐνεργεία σχηματισμοῦ ἐκ τῶν στοιχείων του δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τοῦ τύπου:

$$\Delta F = \Delta Q + IT$$

δπου Ι παριστά την σταθεράν της ολοκληρώσεως, υπολογιζομένην εις -13,6, ούτω $\Delta F_{291} = 50,940$.

Εάν σχεδιάσωμεν την έλευθέραν ενέργειαν, ΔF , σχηματισμού κατ' άτομον άνθρακος έναντι της απόλυτου θερμοκρασίας, λαμβάνομεν τό εις την σ. 36 δημοσιευόμενον διάγραμμα. Είς αυτό ή όριζοντία γραμμή παριστά τό σύστημα $C+H_2$, αί παραφίναί παριστάνται υπό συστήματος σχεδόν παραλλήλων εύθειών γραμμών, όμοίως αί όλεφίναί, αλλά με μικροτέραν κλίσιν ως πρός την κομπύλην $C+H_2$ και τά άρωματικά παράγωγα υπό μικροτέραν άκόμη γωνίαν.

Όλοι αύτοί οι ύδρογονάνθρακες έχουν μεγαλυτέραν έλευθέραν ενέργειαν εις ύψηλοτέρας θερμοκρασίας ή εις ταπεινοτέρας. Έξαιρεσιν άποτελεί τό άκετυλένιον, του όποιου ή έλευθέρα ενέργεια έλλαττοϋται εις ύψηλοτέρας θερμοκρασίας. Είναί έμφανής ή τάσις των άνωτέρων παραφινών να μεταπέσουν εις κατωτέρας, όλων των παραφινών να μεταπέσουν εις όλεφίνας, (τό αίθάνιον καθίσταται άσταθέστερον του αίθυλενίου εις τούς 1090° C.) και των τελευταίων να σχηματίσουν άρωματικά παράγωγα. Προκειμένου περι τό άκετυλενίου παρατηρείται ή διαφορά ότι καιτοι άσταθέστερον του αίθυλενίου εις χαμηλάς θερμοκρασίας, καθίσταται σταθερώτερον εις τούς 1420° C. Πράγματι, εις ύψηλάς θερμοκρασίας είναί σταθερώτερον οίουδήποτε άλλου ύδρογονάνθρακος, άλλ' άφ' έτέρου άσταθέστερον των έλευθέρων στοιχείων.

Τά γεγονότα αύτά άποτελοϋν την βάσιν δια την μετατροπήν φυσικών άερίων ή μεθανίου εις ύψηλάς θερμοκρασίας πρός άκετυλένιον. Πρός τοϋτο άπαιτείται θερμοκρασία 1200-1500° C και μικρός χρόνος έπαφής, μερικά έκατοστά του δευτερολέπτου, ίνα άποφευχθή ή πιθανότης μεταπτώσεως εις την κατωτάτην στάθμην έλευθέρας ένεργείας, την στάθμην των έλευθέρων στοιχείων. Η αντίδρασις έπιτυγχάνεται καλλίτερον υπό ήλαττωμένην πίεσιν, δεδομένου ότι παρατηρείται αύξησις του όγκου κατ' αύτήν. Η διερεύνησις καταλλήλων καταλυτών και γενικώς των καταλληλοτέρων όρων αντίδράσεως πρός αύξησιν της άποδόσεως, κυμαινομένης σήμερα μεταξύ 45-60%, άποτελεί την στιγμήν ταύτην θέμα μελέτης υπό πολλών έργοστασίων ανά τον κόσμον.

Πρόοδοι έσημειώθησαν επίσης ως πρός τον διαχωρισμόν του άκετυλενίου εκ του μίγματος των άλλων ύπαρχόντων ή δημιουργουμένων άερίων. Π. χ. ό μονοαιθυλ-αιθέρ της γλυκόλης (Cellosolve) παρουσιάζει τούς ακόλουθους συντελεστές προσροφήσεως: άκετυλένιον 24.000, αίθυλένιον 4.100, αίθάνιον 3.700, μεθάνιον 460, ύδρογόνον 1.

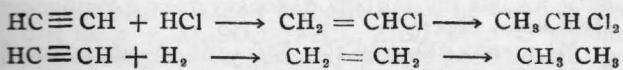
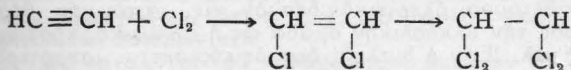
Δεδομένου όμως ότι και κατά την άνωτέρω μέθοδον άπαιτοϋνται 10-11 ώριαία κιλοβάτ δια την παραγωγήν 1 χλγρ. άκετυλενίου, τό πρόβλημα παραγωγής του, πρόβλημα καθαρώς ένεργειακόν, δέν μετατοπίζεται εκ της σημερινής βάσεως, παραγωγής από τό άνθρακαβέστιον.

ΓΕΝΙΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟΥ

Αί αντίδρασεις του άκετυλενίου δύνανται να ταξινομηθοϋν κατ' άρχήν εις τρεις γενικάς κατηγορίας:

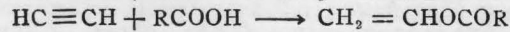
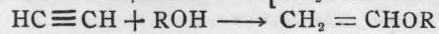
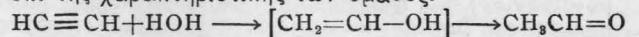
α) Είς αντίδρασεις προσθήκης εις τον τριπλούν δεσμόν.

Ούτω είναί δυνατή ή προσθήκη άλογόνων, ύδραλογόνων, ύδρογόνου κτλ. Αί αντίδρασεις αύται πραγματοποιούνται αναλόγως των όρων ως μερικά ή όλικά:



Με καταλλήλους όρους είναί δυνατή ή προσθήκη άκόμη ύδατος, άλκοολών, όξέων, άμμωνίας και γενι-

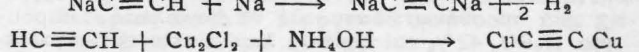
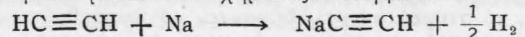
κώς ένώσεων αί όποία διαθέτουν ένεργόν ύδρογόνον επί της χαρακτηριστικής των ομάδος.



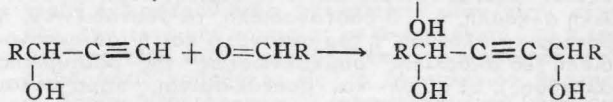
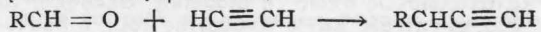
Κατά τας τελευταίας αύτάς αντίδρασεις προκύπτει ή βινυλική όμάς και είναί αύται γνωσται ως αντίδρασεις βινυλιώσεως.

β) Τό δεύτερον είδος αντίδράσεων αναφέρεται εις την δραστηριότητα των ύδρογονοατόμων του άκετυλενικου δεσμού.

Ούτω τά ύδρογονοάτομα του άκετυλενίου δύνανται να συγκριθοϋν με τά ύδρογονοάτομα της άλκοολικής ομάδος τά όποία υπερβαίνουσι εις δραστηριότητα. Τελευταίαί μάλιστα άπόψεις τείνουσι να χαρακτηρίσουν τό άκετυλένιον ως ψευδοξύ. Π. χ. αντίδρα με νάτριον μεταλλικόν ή με χλωριούχον ύποχαλκόν παρουσιάζ άμμωνίας, αλλά και με διάφορα άλλα άλλα βαρέων μετάλλων σχηματίζον καρβίδια:

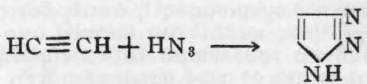
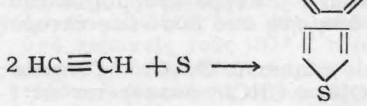
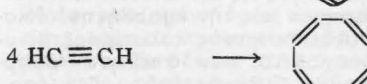
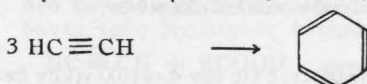


Η δραστηριότης αύτη των ύδρογονοατόμων δύνανται να εκδηλωθή και εις αντίδρασεις συμπυκνώσεως με άλδεϋδας ή κετόνας:



Αί τελευταίαί αύται αντίδρασεις, κατά τας όποιαι διατηρείται ό τριπλούς δεσμός εις τό νεοσχηματιζόμενον μόριον, είναί γνωσται ως αντίδρασεις *αιθινυλιώσεως*.

γ) Τέλος τό τρίτον είδος αντίδράσεων προκύπτει δια πολυμερισμού του άκετυλενίου, μόνον του, είτε με άλλαι δραστικάς ένώσεις.



Η σύνθεσις βενζολίου, κυκλο-ολεφινών και έτεροκυκλικών ένώσεων άνήκει εις την κατηγορίαν των αντίδράσεων αύτων.

Αί αντίδρασεις του άκετυλενίου ένθυμίζουσι όλίγον την λερναίαν ύδραν, διότι με άφειγηρίαν τό άκετυλένιον συντίθεται ένα παράγωγον

τό νέον αυτό παράγωγον δύναται να εύρη πλείστας συνθετικάς έπεκτάσεις, αί έπεκτάσεις αύται νέας κ. ο. κ. Είς πολλά σημεία αί έπεκτάσεις αύται έχουν ήδη πραγματοποιηθεί, εις άλλα πραγματοποιούνται και είναί άπειροι αί αναμένουσαι τούς χημικούς δια να τας πραγματοποιήσουν. Μερικάς από τας δυνατότητας αύτάς θα έξετάσωμεν κατωτέρω, αναφερόμενοι κυρίως εις τας νεωτέρας έπιτεύξεις.

Αλογόνωσις-Αίθυλένιον-Ακεταλδεϋδη.

Από τας παλαιότερον γνωστάς αντίδρασεις του άκετυλενίου βιομηχανικήν σημασίαν έχουν ή άλογόνωσις, ή αναγωγή πρός αίθυλένιον και ή μετατροπή του εις άκεταλδεϋδη.

Η άλογόνωσις του άκετυλενίου με χλώριον οδηγεί

κυρίως εις διαλυτικά και μέσα έκχυλσεως (διχλωρο- και τριχλωρο-αιθυλένιον, τετραχλωρο- και πενταχλωρο-αιθάνιον) ενώ η αντίδρασις με υδροχλωρίον δίδει κυρίως τὸ βινυλο- και βινυλιδενο-χλωρίδιον, πρώτας ὕλας τῶν βιομηχανιῶν πλοστικῶν.

Ἡ μερική ὑδρογόνωσις τοῦ ἀκετυλενίου, με καταλύτην Pd, ὑπὸ ἐλαφρῶν πιέσεων, 0,2 At, ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ αἰθυλενίου. Ἡ σημαντικὴ αὕτη πρώτη ὕλη παρήγετο ἄλλοτε δι' ἀφυδρανώσεως τῆς αἰθανόλης ὑπεράνω βωξίτου. Ἡ μέθοδος αὕτη θεωρεῖται σήμερον δαπανηρὰ καὶ ἡ ἐπιβίωσις εἰς αὐτὴν πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς πυρολύσεως ὀρυκτελαίων μικροῦ ἰσώδους ἢ τῆς ἀφυδρογονώσεως αἰθανίου ἐκ τῶν καυσαερίων τοῦ κῶκ. Ἀλλὰ εἰς χώρας πτωχὰς εἰς ὀρυκτέλαια ἢ ὅταν ἡ ἀνάγκη παραγωγῆς μεγάλων ποσοτήτων αἰθυλενίου εἶναι ἐπιτακτικὴ ἢ μερική ὑδρογόνωσις τοῦ ἀκετυλενίου δύναται νὰ ἐπιτύχη ἐπιτυχῶς τὸ πρόβλημα. Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι τὸ 50% τοῦ γερμανικοῦ αἰθυλενίου προήρχετο ἀπὸ τὴν πηγὴν αὕτην. Οὕτω τὰ τόσοσ σημαντικὰ αἰθυλενικὰ παράγωγα ὅπως εἰ ὄξυ-αιθέρες (Cellsololve), αἱ καρβιτόλαι, τὸ αἰθυλενοξειδιον, αἱ πολυγλυκόλαι, αἱ αἰθανολαμί-ναι, τὸ στυρόλιον κτλ. δύναται νὰ θεωρηθῶν ὡς ἔχουσαι μμηρικὴν οὐσίαν, ἐν μέρει τοῦλάχιστον, τὸ ἀκετυλένιον.

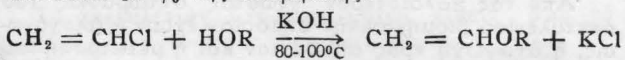
Διὰ προσθήκης ὕδατος εἰς τὸ ἀκετυλένιον. παρουσιάζει H_2SO_4 42% καὶ $Hg SO_4$, λαμβάνεται ἡ ἀκεταλδεϋδη. Εἶναι γνωστὴ ἡ σημασία τῆς ἀντιδράσεως αὕτης, ἢ ὅποια ἀνέτρεψε τὰς βάσεις πολλῶν ὀργανικῶν βιομηχανιῶν κατὰ τὸ παρελθόν. Ὀργανικαὶ οὐσίαι μεγάλης καταναλώσεως ὅπως ἡ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη, τὸ ὀξικὸν δξύ, οἱ ἐστέρες καὶ ὁ ἀνυδρίτης του, ἡ βουτυλικὴ ἀλκοόλη, ἡ 1, 3 βουτανωδιόλη, τὸ βουταδιένιον, ἡ βουτυρικὴ ἀλδεϋδη, ἡ ἰσο-οκτανόλη καὶ ἡ ἰσο-οκτανωδιόλη (ἐξ ἀλδολικῆς συμπεκνώσεως τῆς βουτυρικῆς ἀλδεϋδης), οἱ αἰθυλ- καὶ βουτυλ-αμίνοι, παράγονται καὶ σήμερον μέσῳ τῆς ἀκεταλδεϋδης.

Ἀλλὰ αἱ ἀντιδράσεις αἱ ὁποῖαι ἐπέφερον ἀληθῆ ἐπανόστασιν καὶ ἀπεκάλυψαν τὰς τεραστίας δυνατότητας τοῦ ἀκετυλενίου εἶναι αἱ ἐπιτευχθεῖσαι κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη, ἰδίως τὰ πολεμικὰ, πραγματοποιηθεῖσαι ὅτε ἐγκατελείφθησαν αἱ συντηρητικαὶ καὶ αἱ χρησιμοποιούμεναι εἰς τὰ θεωρητικὰ δεδομένα ἀντιλήψεις: αἱ ἀντιδράσεις βινυλιώσεως, μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακός, αἰθυλιώσεως καὶ τῶν κυκλο-ολεφινῶν.

Βινυλίωσις.

Μετὰ τὴν προσθήκην ὕδατος εἰς τὸν ἀκετυλενικὸν δεσμὸν, οἱ χημικοὶ ἐστράφησαν εἰς τὴν προσθήκην ἀλκοολῶν, με σκοπὸν νὰ συνθέσουν τοὺς πολυτίμους βινυλικούς αἰθέρας. Αἱ προσπάθειαι τῶν ἀπέβησαν ἔσκαροι ἐπὶ μακρὸν, ἕως ὅτου ὁ J. Reppe ἐφαρμόζων ἐπαναστατικὰς μεθόδους ὠδηγήθη ἀπὸ δύο νέας πλευρὰς εἰς τὴν ἐπιτυχίαν.

Εἰς τὰ κλασσικὰ συγγράμματα Ὀργανικῆς Χημείας τὸ βινυλο-χλωρίδιον, $CH_2 = CHCl$, ἀναφέρεται ὡς ἔνωσις ἀδρανῆς ἰκανὴ διὰ πολυμερισμοὺς ἢ ἀντιδράσεις ἀφυδραλογωνώσεως ὄχι ὅμως καὶ δι' ἀντιδράσεις ὑποκαταστάσεως τοῦ ἀλογόνου του. Παρὰ ταῦτα εὐρέθη ὑπὸ τοῦ Reppe ὅτι ἀπλὴ ἀλλαγὴ τῶν ὄρων τῆς ἀντιδράσεως ἢ μὲν νὰ μεταβάλλῃ τὴν πορείαν αὐτῆς εἰς ἀντίδρασιν ὑποκαταστάσεως. Οὕτω ἐὰν θερμανθῇ ἐντὸς κλειστοῦ σωλήνος στερεὸν καυστικὸν κάλιον, ἀλκοόλη καὶ βινυλοχλωρίδιον χωρὶς νὰ διαλυθῇ προηγουμένως τὸ καυστικὸν ἀλκάλι, πράγματι ἡ ἀντιδράσις ὀδεύει, σύμφωνα μετὰ παλαιὰ δεδομένα, πρὸς ἀκετυλένιον καὶ υδροχλωρίον. Ἐὰν ὅμως ἀλκοολικὸν διάλυμα καυστικοῦ καλίου θερμανθῇ ἐντὸς αὐτοκλείστου εἰς τοὺς 80—100° C καὶ προστεθῇ βροδέως τὸ βινυλοχλωρίδιον τότε λαμβάνεται ὁ βινυλικὸς αἰθῆρ με ἀπόδοσιν 90% τῆς θεωρητικῆς:



Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ ἀξίζει τὸν κόπον νὰ ἀναφερ-

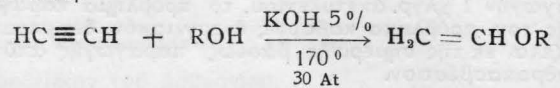
θοῦν οἱ λόγοι τοῦ Reppe σχετικῶς μετὰ τὴν ἀνακάλυψιν αὕτην:

«Εἰς τὴν Ὀργανικὴν Χημείαν δὲν ὑπάρχουν ἀδιάσειστοι θεωρίαι καὶ ἀπόλυτα δεδομένα. Δὲν θὰ πρέπει νὰ πιστεῦθῃ κανεὶς εἰς ὅλας τὰς κατηγορηματικὰς δηλώσεις τῆς βιβλιογραφίας ἰδίως ὅταν ἀναζητῇ νέας ἀντιδράσεις, διότι τότε κινδυνεύει νὰ ὑποδουλωθῇ εἰς αὐτὸς καὶ νὰ μὴ ἀνακαλύψῃ τίποτε νέον. Εἶναι προτιμότερον νὰ βασίζεται εἰς τὴν διαίσθησιν τοῦ ἔστω καὶ ἐὰν ἀνακαλύψῃ ἐκ νέου κάτι ἤδη γνωστὸν».

Διὰ τῆς μεθόδου αὕτης ἦτο πλέον δυνατὴ ἡ σύνθεσις τῶν σπανίων ἄλλοτε βινυλικῶν αἰθέρων εἰς μεγάλην κλίμακα, ἀλλὰ ἡ μέθοδος ἐφαρμοζομένη εἰς σὺνεχὴ βιομηχανικὴν παραγωγὴν παρουσίαζε ὠρισμένα μειονεκτήματα. Κατὰ τὴν μεθόδον αὕτην, παραπροῖόν τῆς ἀντιδράσεως εἰς μικρὰν ἀναλογίαν ἦτο τὸ ἀκετυλένιον, παρετηρήθη λοιπὸν ὅτι ἐὰν ὑψοῦτο ἡ θερμοκρασία καὶ ἐσυνεχιζέτο ἡ θέρμανσις, ἐπὶ μερικῆς ἀκόμῃ ὥρας, ἢ ἀπόδοσις εἰς βινυλικὸν αἶθῆρα ἠῦξεν. Θὰ ἔπρεπε ἐπομένως τὸ ἀκετυλένιον νὰ ἀντιδρᾷ μετὰ τὴν ἀλκοόλην παρουσίᾳ τοῦ καυστικοῦ ἀλκάλους. Ἡ ἰδέα ἐπιβεβαιωθεῖσα διὰ τοῦ πειράματος, ὑπῆρξε βασικὴ διὰ τὴν σύνθεσιν τῶν βινυλικῶν αἰθέρων εἰς μεγάλην κλίμακα ἀλλὰ συγχρόνως ἀπεκάλυψε καὶ μίαν νέαν τεχνικὴν τοῦ ἀκετυλενίου, τὰς ἀντιδράσεις τοῦ ὑπὸ πίεσιν.

Τὸ πρῶτον πείραμα ἐγένετο ὑπὸ ἀγωνιώδεις πρᾶγματι συνθήκας, λαμβανόμενων ὑπ' ὄψιν τῶν μεγάλων κινδύνων ἐργασίας, μετὰ τὸ ἀκετυλένιον ὑπὸ πίεσιν:

Ἐντὸς μικροῦ αὐτοκλείστου, χωρητικότητος 5 λίτρων, ἐτέθησαν 2 λίτρα ἀπολύτου ἀλκοόλης περιεχοῦσης ἐν διαλύσει 5% καυστικὸν κάλιον. Ὁ αἰθῆρ ἀντικατεστάθη ὑπὸ ἀζώτου, διαχωτεύθη ἐν συνεχείᾳ ἄζωτον ὑπὸ πίεσιν 5 At καὶ ἐν τέλει ἀκετυλένιον ὑπὸ πίεσιν 10 At. Ἡ συνολικὴ πίεσις ἀνῆλθεν εἰς 15 At. Ὁ ἀναδευτὴρ ἐτέθη ἐν λειτουργίᾳ καὶ ἡ συσκευή ἤρχισε νὰ θερμαίνεται. Οὐδὲν τὸ ἀξιοσημεῖον συνέβη, παρὰ τὴν ἀναμενομένην τρομερὰν ἔκρηξιν, καὶ ἡ θέρμανσις ἐσυνεχίσθη. Εἰς τοὺς 100° C παρετηρήθη ἀπλῶς αὐξήσις τῆς πίεσεως ὀφειλομένη εἰς τὴν θέρμανσιν τῆς ἀλκοόλης. Τὸ γεγονός αὐτὸ ἔδωκε θάρρος, ὥστε νὰ συνεχισθῇ ἡ θέρμανσις ἀκόμῃ ὑψηλότερον. Εἰς τοὺς 170° τὸ μανόμετρον ἐδείκνυε πίεσιν 30 At καὶ ἡ ἀγωνία τῶν παρισταμένων εἶχεν ἀποκορυφωθῆ. Πάντως οὐδὲν συνέβη καὶ ὅτε τὸ θερμόμετρον ἐδείκνυε 180° C δὲν παρετηρήθη περαιτέρω αὐξήσις τῆς πίεσεως, ἀλλὰ ἀντιθέτως αὕτη ἤρχισεν ἐλαττωμένη, ἔπεσε μόλις εἰς τὰς 8—11 At. Ἦτο φανερόν ὅτι ἡ ἀντιδράσις ἤρχισε πραγματοποιομένη. Ἐνας πρόχειρος ὑπολογισμὸς ἔδειξε ὅτι διὰ κάθε γραμμομόριον ἀλκοόλης εἶχεν ἀπορροφηθῆ ἕνα γραμμομόριον ἀκετυλενίου. Μετὰ τὴν ψύξιν τοῦ αὐτοκλείστου ἐλήφθη ὁ βινυλικὸς αἰθῆρ με ἀπόδοσιν ποσοτικῆν:



Οἱ πολυτίμοι βινυλικοί αἰθέρες εἶναι πλέον στὴν διάθεσιν ὄλων τῶν χημικῶν ὡς εὐθηνὰ βιομηχανικὰ προῖόντα. Βραδύτερον ἐτελειοποιήθησαν καὶ αἱ μέθοδοι παραγωγῆς μειωθέντων τῶν κινδύνων ἐργασίας εἰς τὸ ἐλάχιστον καὶ ἐδοκιμάσθη πλῆθος ἀλκοολῶν καὶ ἐν γένει ἐνώσεων αἱ ὁποῖαι διαθέτουν τὴν —OH ὀμάδα.

Ἀλκοόλαι ἀπὸ τῆς μεθυλικῆς μέχρι καὶ τῆς δεκοκυλικῆς, φαινόλαι, τερπενικά ἀλκοόλαι, ἑτεροκυκλικὰ παράγωγα διαθέτουν τὴν ὕδραξ ὀμάδα εἶναι δυνατόν νὰ ἀντιδράσουν εἴτε εἰς τὴν ὑγρὰν εἴτε εἰς τὴν ἀέριον φάσιν. Ἐξαιρέσιν ἀποτελοῦν αἱ ἀλκοόλαι αἱ διαθέτουσαι ὀλεφινικὸν δεσμὸν εἰς γειτονικὴν θέσιν πρὸς τὴν ἀλκοολικὴν ὀμάδα ὡς ἡ ἀλλυλική, κροτωνική κτλ. Ἐὰν ὁ διπλοῦς δεσμὸς εὐρίσκεται μακρύτερον ὅπως π.χ. εἰς τὴν ἐλαϊκὴν ἀλκοόλην, τότε ἡ ἀντιδράσις εἶναι πάλιν ἐφικτή.

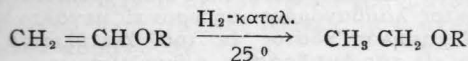
Μὲ μικρὰν ἀλλαγὴν τῶν ὄρων τῆς ἀντιδράσεως ἢ βινυλίωσις δυνατόν νὰ ἐπιτευχθῇ καὶ εἰς γλυκόλας καὶ ἐν γένει πολυσθενεῖς ἀλκοόλας, ὡς γλυκερίνην,

πενταερυθρίτην, σορβίτην κτλ. όποτε όμως λαμβάνονται μίγματα βινυλοπαραγώγων, αλλά και προϊόντων κυκλοποίησης (κυκλικαί άκετάλαι), εάν αι άλκοολι- και ομάδες εύρισκονται εις καταλλήλους δια κυκλο- ποιήσεις θέσεις.

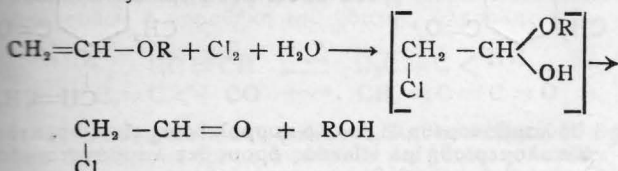
*** Αντιδράσεις τών βινυλικών αιθέρων.**

Οι βινυλικοί αιθέρες αντιδρούν εύκόλως με πλήθος ούσιων λαμβανομένων πολυτίμων ένδιαμέσων προϊόντων δι' όργανικας συνθέσεις.

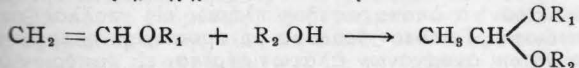
Ούτω δια καταλυτικής άναγωγής δυνατόν να λη- φθούν μικτοί αιθυλικοί αιθέρες:



Με ύποχλωριώδες όξύ λαμβάνεται τελικώς ή χλω-ρο-ακεταλδεύδη, σημαντικό ένδιάμεσον δια την σύν- θεσιν θειαζολικών δακτυλίων



Με άλκοόλας ή φαινόλας και εις θερμοκρασίαν δω- ματίου άκόμη, σχηματίζονται αι μικταί άκετάλαι



Όμοίως είναι δυνατό ή προσθήκη καρβονικών όξέ- ων, ύδροκυανίου, άμμωνίας, άμινών κτλ.

Οι βινυλικοί αιθέρες είναι εύκολον να σαπωνο- ποιηθούν και κατά τούτο διαφέρουν τών κεκορεσμέ- νων αιθέρων. Δια την άκρίβειαν είναι άπολύτως στα- θεροί και εις ύψηλάς θερμοκρασίας εις περιβάλλον ούδέτερον ή άλκαλικόν, αλλά διασπώνται άμέσως εις περιβάλλον άσθενώς όξινον, δίδοντες άκεταλδεύδη και άλκοόλην.



Η τελευταία αντίδρασις δημιουργεί τας προϋποθέ- σεις τής νεωτέρας μεθόδου παρασκευής τής άκεταλ- δεύδης. Η παλαιά μέθοδος τής άπ' εύθείας ένυδατώ- σεως του άκετυλενίου προς άκεταλδεύδην, παρουσιάζ- ει μόν το πλεονέκτημα ότι έχει έν στάδιον έργασίας όλιγώτερον, αλλά ή άνάκτησις τών άλάτων του ύδραρ- γύρου είναι μία λίαν επίπονος έργασία, ένω αι κα- τεργασίαι μεγάλων ποσοτήτων τών άλάτων αυτών ύποβάλλουν εις κινδύνους την ύγείαν τών άσχολουμέ- νων έργατών. Η νέα μέθοδος παρουσιάζει σαφή πλεο- νεκτήματα από τής πλευράς αυτής.

Κατά την μέθοδον ταύτην το άκετυλένιον αντιδρά με μεθυλικήν άλκοόλην, παρουσιάζων καυστικού κά- λίου, υπό τούς έκτεθέντας δια την παρασκευήν βινύ- λικών αιθέρων όρους, λαμβανομένου άρχικώς, με πο- σοστικας άποδόσεις, του βινυλο-μεθυλ-αιθέρος. Ό αιθήρ αυτός διασπάται άκολούθως υπό του ύδατος προς άκεταλδεύδην και μεθυλικήν άλκοόλην. Η προκύπτουσα άλκοόλη είναι εύκολον να άνακτηθή δι' έπαναχρησι- μοποίησιν.

Πάντως ή πλέον σημαντική ιδιότης τών βινυλικών αιθέρων, προς το παρόν τούλάχιστον, παραμένει ή τά- σις των προς πολυμερισμόν. Ό μηχανισμός του πολυ- μερισμού είναι άνάλογος με τόν τών γνωστών βινυλι- κών παραγώγων, όπως π. χ. του βινυλο - χλωριδίου βινυλικών έστέρων κτλ.

Ός καταλύται του πολυμερισμού δυνατόν να χρη- σιμοποιηθούν άλλα ισχυρά όξέα με άσθενείς βά- σεις ως π. χ. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , AlCl_3 κτλ. Ό πολυμε- ρισμός δυνατόν να πραγματοποιηθή με όλας τας γνω- στάς τεχνικάς π. χ. άπουσις ή παρουσις διαλυτικών ή δια σχηματισμού γαλακτωμάτων κτλ.

Αι ιδιότητες τών προκυπτόντων πολυβινυλικών αιθέ- ρων έξαρτώνται κατά πολυ από την καθαρότητα και το είδος του άρχικου μονομερούς και από του έν γέ- νει άκολουθουμένους όρους κατά τόν πολυμερισμόν. Δι' έπιλογής τών καταλλήλων όρων είναι δυνατόν να ληφθούν προϊόντα τών πλέον ποικίλων ιδιοτήτων, από παχύρευστα έλαιώδη ύγρά έως και άνάλογα του καουτσούκ παράγωγα.

Οι χημικοί οι άσχολούμενοι γενικώς με τα πολυ- μερή θά άνεύρουں άσφαλώς μιαν τεραστίαν ποικιλίαν νέων δυνατοτήτων εις τόν πολυμερισμόν τών διαφό- ρων βινυλικών αιθέρων ή τόν συμπολυμερισμόν αυτών με άλλα παράγωγα ως βινυλο χλωριδιον, άκρυλι- κούς έστέρας, στυρόλιον κτλ.

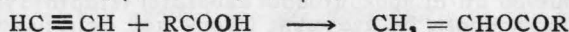
Ιά νέα πολυμερή έχουν ήδη εύρη ποικίλλας έφαρ- μογας εις διαφόρους κλάδους, αλλά είναι βέβαιον ότι θα άπαιτηθούν πολλά έτη έρεύνης δια την πλήρη άξιο- ποιήσιν των. Υπό τα έμπορικά όνόματα του Igevin, Densodrin, Cosal, Appretan W. L. κτλ. είναι γνωστοί οι βινυλικοί αιθέρες εις τας βιομηχανίας βερνικιών, πλαστικοποιητών, συγκολλητικών, συνθετικών ρητινών, προστατευτικών δερμάτων, βοηθητικών ύφανσίμων, διαβρεκτικών ύλων, καουτσούκ κτλ.

*** Αντιδράσεις του άκετυλενίου με άλλας ένώσεις δια- θετούσας ένεργόν ύδρογονόατομον επί τής χα- ρακτηριστικής των ομάδος.**

Η άνωτέρω έκτεθείσα τεχνική αντίδρασεως του άκετυλενίου με άλκοόλας υπό πίεσιν προς βινυλικούς αιθέρας έκτός τής άναφερθείσης σημασίας δι' αυτους καθ' έαυτούς τούς αιθέρας παρουσιάζει πολυ μεγαλύ- τερον ένδιαφέρον διότι άπεκάλυψεν μιαν νέαν τεχνι- κήν, την τεχνικήν έργασίας με άκετυλένιον υπό πίεσιν. Δια τής νέας αυτής μεθόδου έπραγματοποιήθησαν αι αντίδράσεις προσθήκης εις το άκετυλένιον ένώσεων αι όποιαι διέθετον γενικώς ένεργοποιημένο ύδρογόνο επί τής χαρακτηριστικής των ομάδος όπως π. χ. όλων τών ειδών τών όργανικών όξέων, θειαλκοολών, άμμω- νίας, άμινών, άμιδίων κτλ.

α) Βινυλικοί έστέρες.

Πρό είκοσαετίας ήδη ήτο γνωστόν ότι τα κατώτε- ρα μονοκαρβονικά όξέα, μέχρι και του προπιονικού, ήτο δυνατόν να αντιδράσουν με το άκετυλένιον δι- δοντα τούς βινυλικούς έστέρας



Η έφαρμοζόμενη όμως τεχνική δέν απέδιδε καλά ά- ποτελέσματα προκειμένονα περι άνωτέρων λιπαρών ή άρωματικών όξέων. Εάν όμως χρησιμοποιηθή ως κα- ταλύτης το μετά ψευδοργύρου ή καθμίου όλας του όργανικου όξέος και άκολουθηθή ή μέθοδος έργασίας υπό πίεσιν εις τούς 180° C τότε είναι δυνατόν να σχη- ματισθή ο βινυλικός έστήρ οίουδήποτε όξέος, κατω- τέρου ή άνωτέρου, άλειφατικού, άρωματικού, ύδραρ- ωματικού, έτεροκυκλικου κτλ.

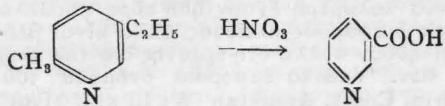
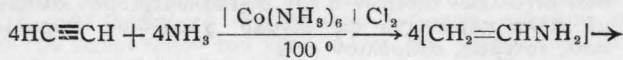
Οι νέοι αυτοί βινυλικοί έστέρες εύρισκονται ήδη εις το στάδιον μελέτης ως προς τας έφαρμογας των. Ηδη κατέστη δυνατό ή παρασκευή νέων σκληρών πο-λυμερών, ύαλώδους έμφάνισεως, δια συμπολυμερισμού όξικου και βενζοϊκου βινυλεστέρων. Οι βινυλικοί ό- μοίως έστέρες του έλαϊκου, στεατικού και ρητινικών όξέων ύποκαταστήσουν μελλοντικώς τα ξηραι- νόμενα έλαια (λινέλαια). Τα ύπάρχοντα άποτελέσμα- τα προς την κατεύθυνσιν αυτήν είναι ήδη ένθαρρυν- τικά.

β) Βινυλίωσις τής άμμωνίας και τών άμινών.

Ός είναι γνωστόν εκ τής βιβλιογραφίας ή αντί- δρασις άκετυλενίου και άμμωνίας οδηγεί με πτωχάς άποδόσεις εις μίγματα βάσεων τής πυριδίνης και άλλων άζωτούχων έτεροκυκλικών ένώσεων.

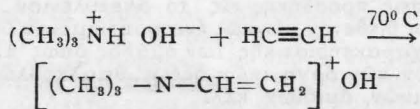
Ό Reppe χρησιμοποιών την εκτεθείσαν τεχνικήν έργασίας υπό πίεσιν με άκετυλένιον και άμμωνίαν, πα-

ρουσία χλωριο-κοβαλιτι-εξαμίνης ως καταλύτου, έπραγματοποίησεν με πολύ καλές αποδόσεις την παρασκευήν της 2-μεθυλ-αιθυλο-πυριδίνης. Ένδιαμέσως πιθανόν να σχηματίζεται ή βινυλ-αμίνη ή όποια περαιτέρω μετασχηματίζεται εις την μεθυλ-αιθυλο-πυριδίνην. Η πυριδινική αυτή ένωσις παρουσιάζει τεχνικόν ένδιαφέρον διότι δύναται να μετατραπή, δι' όξειδώσεως εις την άεριον φάσιν με νιτρικόν όξύ, εις τό νικοτινικόν όξύ, τό όποιον ως άντιπελλαγρική βιταμίνη, αλλά και υπό την μορφήν διαφόρων παραγώγων του εύρίσκει ποι-κίλλας φαρμακευτικές έφαρμογάς.



Δέον να σημειωθή ότι ή μεθυλ-αιθυλο-πυριδίνη δυ-νατόν να ληφθή και έκ τών βινυλικών αιθέρων τη έπι δράσει άμμωνίας παρουσία χλωριούχου ύποχαλκού και χλωριούχου άμμωνίου.

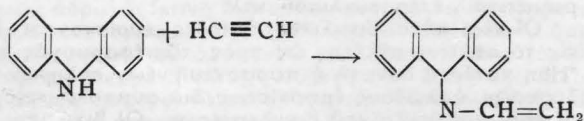
Η αντίδρασις με πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς άμι-νας δέν παρουσιάζει πρόσ τό παρόν τεχνικόν ένδιαφέ-ρον διότι δέν έχουν έξευρεθή ακόμη οι κατάλληλοι όροι διά την λήψιν συγκεκριμένων προϊόντων. Διά τών γνωστών συνθηκών λαμβάνονται τελικώς άνομοιογενή προϊόντα μαζί με μεγάλας ποσότητας ρητινών. Άντι-θέτως ή αντίδρασις με ύδατικά διαλύματα τριτοταγών άμινών προχωρεί ίκανοποιητικώς πρόσ τόν σχηματι-σμόν τεταρτοταγών βινυλ-αμμωνιοβάσεων. Η παρα-σκευή της νευρίνης κατά την μέθοδον αυτήν άποτελεί παράδειγμα της έν λόγω άντιδράσεως, ήτις είναι δυ-



νατόν να πραγματοποιηθή άφ' ένός μόν με όιασδήποτε τριτοταγείς άμίνας ως πυριδίνην, κινολίνην, ίσοκινολί-νην κτλ. άφ' έτέρου δε με παράγωγα του άκετυλενίου φέροντα μεθινικήν ομάδα όπως προπαργυλικήν αλκοό-λην, μεθυλ-,αιθυλ-,βινυλ-,φαινυλ-ακετυλένιον κτλ. Δε-δομένου ότι αι προκύπτουσαι άκόρεστοι τεταρτοταγείς άμμωνιοβάσεις δι' άναγωγής δίδουν τας άντιστοιχούς κεκορεσμένες, έχομεν μίαν νέαν τεχνικήν παρασκευής τών κεκορεσμένων και άκόρεστων ένώσεων τών τεταρ-τοταγών βάσεων του άμμωνίου.

Συγκεκριμένα έπίσης άποτελέσματα δίδει ή βινυ-λίωσις κυκλικών λινο-παραγώγων όπως του πυρρο-λίου, λιμδαζολίου κτλ.

Η βινυλίωσις του καρβαζολίου δίδει κατ' άρχην τό βινυλο-καρβαζόλιον



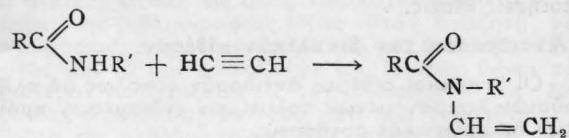
τό όποιον πολυμεριζόμενον περαιτέρω με ειδικούς ό-ρους δίδει τελικώς τό πολυ-N-βινυλο-καρβαζόλιον.

Τό τελευταίον άποτελεί μίαν προνομιούχον διά τας διηλεκτρικάς σταθεράς της πλαστικήν, φερομένην εις τό έμπόριον υπό τό όνομα Lunivau ή Polektron.

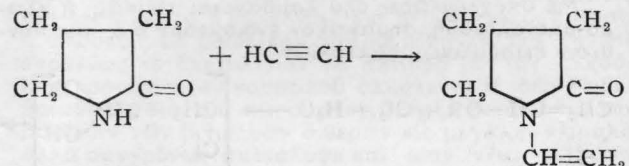
Τό παράγωγον αυτό παρουσιάζον θερμικήν άντο-χήν και διατηρούν τας θαυμασίας διηλεκτρικάς του ιδιότητας εις θερμοκρασίας άνω τών 100° καθίσταται πολύτιμον διά χρήσεις εις τά ύψίσυχνα ρεύματα. Εί-ναι δυνατόν να λεχθή ότι μελλοντικώς θα άποβή συνα-γωνιστής της μίκας εις ηλεκτρικάς έφαρμογάς. Αι έν γένει ιδιότητές του τό καθιστούν μίαν έκ τών πλέον σημαντικών πλαστικών του μέλλοντος.

Βινυλίωσις άμινών. — Periston

Η αντίδρασις βινυλίωσεως είναι δυνατόν να έφαρ-μοσθή έπιτυχώς και εις τά άμινια:



Μεγαλύτερον ένδιαφέρον παρουσιάζει ή βινυλίωσις λακταμών συγκεκριμένα της α-πυρρολιδόνης, ένός προϊόντος λαμβανομένου σήμεραν εις μεγάλην κλίμακα και με χαμηλόν κόστος έκ του άκετυλενίου ως θα ύδωμεν εις τας αντίδρασεις αιθινυλίωσεως.



Η λαμβανομένη N-βινυλο-πυρρολιδόνη, είναι δυνατόν να πολυμερισθή με ειδικούς όρους δε λαμβάνεται μία πλαστική ή πολυ-N-βινυλο-πυρρολιδόνη.

Υδατικόν διάλυμα πολυ-βινυλο-πυρρολιδόνης μορ. βάρους 40.000 είναι ισότονον με τό αίμα τό όποιον δύναται να ύποκαταστήση πλήρως εις πολλές περι-πτώσεις. Τοιοϋτον διάλυμα με προσθήκην μικρών πο-σοτήτων άνοργάνων άλάτων φέρεται εις έμπόριον υπό τό όνομα Periston.

Έκτεταμέναι έρευναι γενόμεναι εις τό έργαστήριον του Elberfeld έδειξαν ότι τό ίζώδες του διαλύματος, ό ουδέτερος χαρακτήρ του, και ή σύνταξις του, ή όποια όμοιάζει κάπως με την της άλβουμίνης τό καθιστούν πολύτιμον εις περιπτώσεις κατά τας όποιάς δέν είναι δυνατή ή άμεσος μετάγγισις αίματος. Έναντι του δια-τηρημένου αίματος παρουσιάζει τό πλεονέκτημα ότι δρξ άνεξαρτήτως ομάδος και δύναται να διατηρηθή έπ' άπειρον χωρίς ψύξιν, άφ' έτέρου ή χρήσις του δέν παρουσιάζει άλλεργικά φαινόμενα. Η ζώη χιλιάδων στρατιωτών κατά τόν τελευταίον πόλεμον, όφείλεται εις τό Periston.

Πρό όλίγου καιρού άνεκοινώθη εις την Άγγλίαν από τόν Buvet ότι τό Periston είναι δραστικόν εις την θεραπείαν του τραυματικού Shock, συγχρόνως εύρέθη άποτελεσματικόν έναντιόν άρισμένων τοξίνων. Θά πρέπει έπομένως να συμπεράνωμεν ότι ή δράσις του δέν όφειλεται μόνον εις τας φυσικάς σταθεράς, αλλά και εις τας χημικάς ιδιότητάς του. Εις τά προϊόντα άπο-συνθέσεως του εύρέθη τό N, N-διαιθυλ-ακεταμίδιον τό όποιον πράγματι είναι άποτελεσματικόν εις τας περι-πτώσεις αυτές. Τό γεγονός ότι άπλαι χημικάι ούσαι έξασκοϋν άντιτραυματικήν και άντι-τοξικήν δράσιν άνοιγει νέους όρίζοντας έρεύνης έπί του πεδίου αυτού.

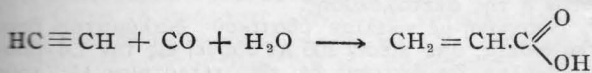
Αντιδράσεις με τό μονοξειδίου του άνθρακος.

Μία άλλη έπίσης εύθνη και άφθονος πρώτη ύλη της Όργ. Χημ. Βιομηχανίας είναι τό μονοξείδιον του άνθρακος. Τό μόριον αυτό έχει ήδη μίαν λαμπράν σταδιοδρομίαν εις την μέθοδον Fischer - Tropsch διά βενζίνας εις την μέθοδον δια μεθυλικήν ή άνωτέρας άλ-κοόλας και κατά τό τελευταία έτη εις την έν έξελίξει ακόμη όξο-μέθοδον (Αντίδρασις υπό καταλλήλους ό-ρους μονοξειδίου του άνθρακος, όλεφινών και ύδρογό-νου πρόσ σχηματισμών αλδεϋδών).

Η I. G. Farben εις τόν άγώνα της διά την παρα-σκευήν πρώτων ύλών έσκέφθη την αντίδρασιν άκετυ-λενίου και μονοξειδίου του άνθρακος.

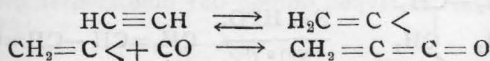
Η αντίδρασις αυτή είναι δυνατόν να πραγματο-ποιηθή υπό άπλουστάτους τεχνικούς όρους εάν ύπάρξη ό κατάλληλος φορεϋς του μονοξειδίου του άνθρακος.

Το άνθρακυλο-νικέλιον $[Ni(CO)_4]$ αποτελεί την καλύτεραν πηγήν μονοξειδίου δια την ανωτέρω αντίδρασιν. Εάν η αντίδρασις άκετυλενίου και άνθρακυλο-νικελίου πραγματοποιηθή εις ύδατικόν περιβάλλον σχηματίζεται με άριστας άποδόσεις άκρυλικόν όξύ, αντί της άναμενομένης προπαρυλικής άλδεύδης.



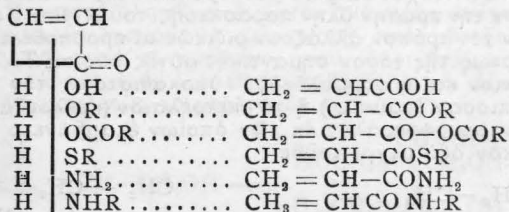
Εις διάλυμα άλκοόλης σχηματίζεται άκρυλικός έστήρ, εις διάλυμα όξέος άλκοολικός άνυδρίτης κτλ. δηλαδή άναλόγως του μέσου εις τόν όποιον πραγματοποιείται η αντίδρασις, σχηματίζεται τελικώς τόν αντίστοιχόν άκρυλικόν παράγωγον.

Ός μηχανισμόν αύτης της νέας αντίδράσεως είχαν φαντασθή άρχικώς τόν σχηματισμόν ένός δραστικού κτενίου μέσω μιας δεσμοτρόπου μορφής του άκετυλενίου, δια της μορφής δέ αύτης έπραγματοποιείτο άκολουθώς η προσθήκη του ύδατος, άλκοόλης κτλ.



Η έκδοχή αύτη δέν φαίνεται άληθής δεδομένου ότι ύπό άναλόγους όρους άντιδρούν και τά διύποκατεστημένα άκετυλένια, π. χ. τό διφαινυλ - άκετυλένιον, μη δυνάμενα έλλείψει ύδρογονοατόμων να μεταπέσουν εις την ανωτέρω δεσμοτρόπον μορφήν.

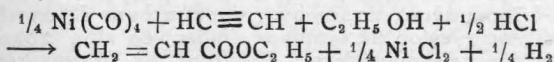
Θά πρέπη έπομένως να δεχθώμεν ως ένδιάμεσον τό σχηματισμόν της λίαν άσταθούς κυκλο-προπενόνης, η όποια και αντίδρα άμέσως με την ουσίαν παρουσία της όποιας πραγματοποιείται η αντίδρασις :



Αί αντίδράσεις αύται είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν εις οιονδήποτε έργαστήριον διαθέτον στοιχειώδη μέσα με άπλουστάτους όρους, όπως φαίνεται από τό παράδειγμα παρασκευής άκρυλικού αίθυλεστέρος.

Εάν έντός τριλάιμου φιάλης, έφοδιασμένης με άναδευτήρα, σωλήνα διοχετεύσεως άκετυλενίου και διαχωριστικήν χοάνην, τεθή μίγμα άλκοόλης και πυκνού ύδροχλωρικού όξέως, διοχετευθή άκετυλένιον και προστεθή στάγδην τό άνθρακυλο-νικέλιον, εις θερμοκρασίαν 40° C, ό άκρυλικός αίθυλεστήρ προκύπτει με ποσοτικήν σχεδόν άπόδοσιν :

(Τό ύδροχλωρικόν όξύ προστίθεται πρός δέσμευσιν του προκύπτοντος μεταλλικού νικελίου),



Η τεχνική της ανωτέρω αντίδράσεως έτροποποιήθη βραδύτερον, ώστε τό άνθρακυλο-νικέλιον να μην άποτελή πλέον την πηγήν του μονοξειδίου του άνθρακος, αλλά άπλώς τίν καταλύτην σχηματιζόμενον έντός του περιβάλλοντος της αντίδράσεως από έν ευδιάσπαστον άλας νικελίου, ως τό ίωδιούχον νικέλιον, και μονοξειδιον του άνθρακος. Υπό τας συνθήκας αύτας θα πρέπη έντός του μίγματος της αντίδράσεως να διοχετευθή μονοξειδιον και άκετυλένιον υπό πίεσιν εις θερμοκρασίαν 150—190° C. Η μέθοδος αύτη καιτοι πολυπλοκώτερα από της πλευράς των έγκαταστάσεων είναι οικονομικώτερα της προηγούμενης από της πλευράς των πρώτων ύλών.

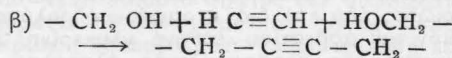
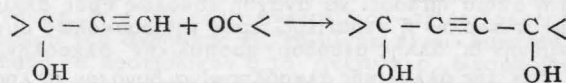
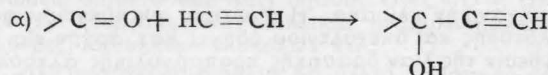
Η νέα αύτη αντίδρασις, έπιλύει κατά τόν καλλίτερον τρόπον τό πρόβλημα της βιομηχανικής παρασκευής

του πολυτίμου άκρυλικού όξέος και των διαφόρων παραγώγων του ύπερτερούσα κατά πολύ τάς παλαιάς μεθόδους λήψεως έκ του αίθυλενίου μέσω της αίθυλενοχλωρυδρίνης, συγχρόνως όμως παρέχει και πολλάς νέας συνθετικές έργαστηριακάς δυνατότητας, δεδομένου ότι πραγματοποιείται και με παράγωγα του άκετυλενίου όπως τό φαινυλ- ή διφαινυλ-άκετυλένιον κλπ.

Αίθινυλίωσις.

Αί ήδη έκτεθεισαι αντίδράσεις άνεφέροντο εις την προσθήκην άλλων μορίων εις τόν τριπλούν δεσμόν. Η προσοχή των χημικών έστράφη άκολουθώς εις την δραστηριότητα των ύδρογονοατόμων του άκετυλενίου με άποτέλεσμα να δημιουργηθή μία έντελώς νέα πλευρά της όργανικής χημείας με άπεριορίστους δυνατότητας, αι αντίδράσεις αίθινυλίωσεως.

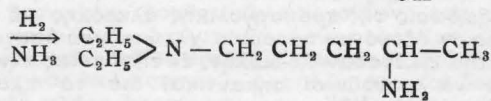
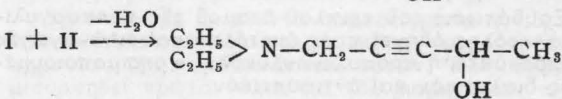
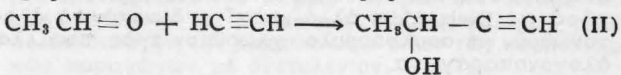
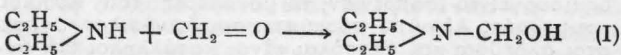
Αί αντίδράσεις αύται πραγματοποιούνται κατά δύο κυρίως τρόπους : α) ως αντίδράσεις συμπυκνώσεως με άλδεύδας ή κετόνας και β) ως αντίδράσεις άφυδατώσεως με ένεργούς άλκοολομάδας.



Κατά τας αντίδράσεις αύτας ό τριπλός δεσμός διατηρείται εις τό νεοσχηματιζόμενον μόριον και έπομένως διατηρούνται όλα αι γνωσταί δυνατότητες του άκετυλενίου.

Ενα άξιοσημείων παράδειγμα συνδυασμού των δύο αντίδράσεων άποτελεί η σύνθεσις της πλευρικής άλύσεως των άνθελονοσιακών μέσων ήτις άπετέλει άλλοτε την δυσκολώτεραν βαθμίδα κατά την παρασκευην της πλασμοχίνης η της άτεμπρίνης.

Συμπύκνωσις της διαιθυλ-αμίνης με φορμόλην οδηγεί εις την μεθυλολο-διαιθυλ-αμίνην (I). Αφ' έτέρου συμπύκνωσις του άκετυλενίου με άκεταλδεύδην δίδει την 3-βουτιν-2-όλην (II). Συμπύκνωσις των δύο αυτών προϊόντων και άναγωγή του προκύπτοντος, υπό σύγχρονον διοχέτευσιν άμμωνίας υπό πίεσιν, οδηγεί εις τό τελικόν προϊόν, έτοιμον πρός ζεύξιν με τόν αντίστοιχον κινολινικόν η άκριδινικόν δακτύλιον

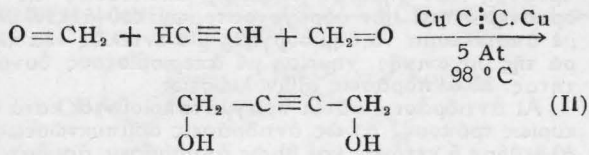
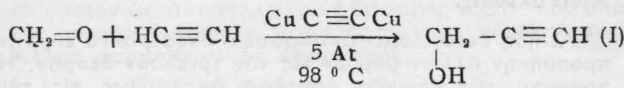


Αί αντίδράσεις βινυλίωσεως έπραγματοποιήθησαν όταν άπετολήθη η έργασία με άκετυλένιον υπό πίεσιν, άνάλογος ύπήρξε και η ανακάλυψις των αντίδράσεων αίθινυλίωσεως.

Ο Reppe και η σχολή του κατέληξαν εις τά καταπληκτικά τους άποτελέσματα όταν έ χρησιμοποίησαν ως καταλύτην της συμπυκνώσεως με άλδεύδας, τό τόσο έν επικίνδυνον λόγω των έκρηκτικών του ιδιοτήτων χαλκοκαρβιδιον. Αί έργασίαι αύται άποτελούν άναμφιβόλως τάς θαυμασιωτέρας έρευνας εις την σύγχρονον όργανικήν σύνθεσιν.

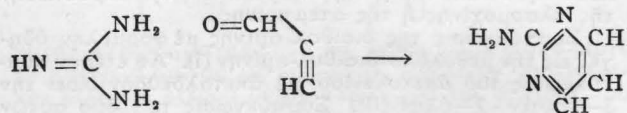
Οί όροι των αντίδράσεων είναι σχετικώς άπλοϊ.

Είς ύδατικόν διάλυμα τής άλδεύδης διοχετεύεται άκετυλένιο υπό πίεσιν περίπου 5 At. παρουσιάζει χαλκοκαρβιδίου, ως καταλύτου, είς θερμοκρασίαν 98—100° C. Αί άποδόσεις τής αντίδράσεως είς τήν περίπτωσιν τής φορμαλδεύδης και τής άκεταλδεύδης κυμαίνονται είς τό 98% τής θεωρητικής. Αναλόγως τής ποσότητος τής άλδεύδης είναι δυνατόν νά ληφθούν αί μονοθενείς ή δισθενείς άκετυλενικά άλκοόλαι (I)



Αί αντίδράσεις αύται πραγματοποιούνται ήδη είς βιομηχανικήν κλίμακα. Η άνωτέρω συμπύκνωσις φορμαλδεύδης και άκετυλενίου οδηγεί κατ' άρχήν είς τήν σύνθεσιν τής λίαν δραστικής προπαρυλικής άλκοόλης, (I) ή όποια ήμπορεί νά αναχθί εύκόλως πρός άλλυλικήν άλκοόλην ή περαιτέρω πρός τήν δυσκόλως συντιθεμένην δι' άλλης μεθόδου, προπυλικήν άλκοόλην.

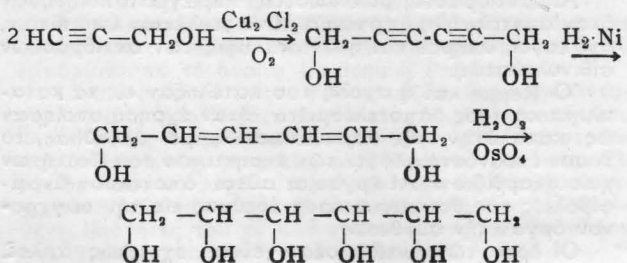
Έκ τής άλλυλικής άλκοόλης είναι δυνατόν νά ληφθί με ύποχλωριώδες όξύ και διά περαιτέρω ύδρολύσεως με ύδροξειδίου του άσβεστίου εύθηνή γλυκερίνη. Αφ' έτέρου άναγωγή τής προπαρυλικής άλκοόλης είς όξινον περιβάλλον δίδει τήν προπιονικήν άλδεύδην ή τήν άκρολείνην, ένφ ή άφυδρογόνωσις τής οδηγεί είς τόν σχηματισμόν τής πολυτίμου διά τήν σύνθεσιν έτεροκυκλικών παραγώγων προπαρυλικής άλδεύδης. Ούτω ή αντίδρασις προπαρυλικής άλδεύδης με γουανιδίνη παρέχει μίαν των πρώτων ύλών είς τήν σύνθεσιν τής Sulfidiazine, τήν 2-αμινο-πυριμιδίνην.



Συμπύκνωσις προπιονικής άλδεύδης με άκεταλδεύδην δίδει μίαν μικτήν άλδύλην, τήν 2-μεθυλο-3-οξυ-βουτανάλην, ύδρογόνωσις και άφυδάτωσις τής τελευταίας δημιουργεί τό ίσοπρένιον, τό μονομερές του φυσικού καουτσούκ. Αί ούτω προκύπτουσαι διενόφιλοι άκρόεστοι άλδεύδαι και άλκοόλαι είναι κατάλληλοι διά αντίδράσεις Diels-Alder αλλά και είναι δυνατόν νά άλογωνωθούν με σουλφουρυλο-χλωρίδιον πρός ποικίλλα άλογονοπαραγώγα.

Έφυδάτωσις του τριπλού δεσμού τής προπαρυλικής άλκοόλης οδηγεί πρός άκετόλην και δι' άναγωγής τής προκύπτει ή προπυλενογλυκόλη, χρησιμοποιουμένη ως διαλυτικόν και άντιψυκτικόν.

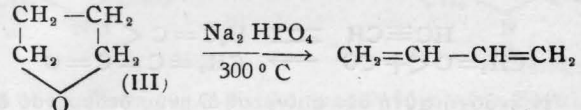
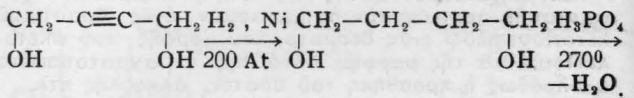
Όξειδωσις τής προπαρυλικής άλκοόλης με άτμοσφαιρικών όξυγόνον παρουσία χλωριούχου ύποχαλκού δίδει τήν 2,4,έξάδιυ-1,6-διόλην, έκ τής όποιας είναι δυνατόν νά ληφθούν αί σημαντικά διά τά πλαστικά έξασθενείς άλκοόλαι.



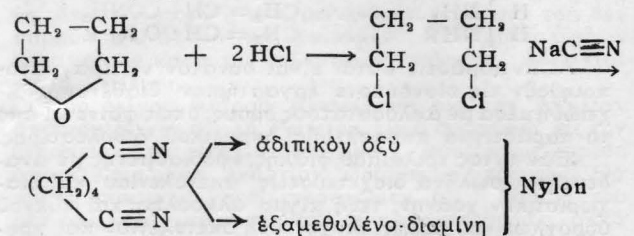
Έάν ή συμπύκνωσις άκετυλενίου πραγματοποιηθί με 2 γραμμομόρια φορμαλδεύδης τότε προκύπτει ή 1,4 βουτινο-διόλη (II).

Η βουτινοδιόλη είναι κατ' άρχήν ένα έλκυστικόν παράγωγον διά τήν παραγωγήν του βουταδιενίου, άνεξαρτήτως του κλάσματος C₄ τής βιομηχανίας πετρελαίων ή τής άκεταλδεύδης.

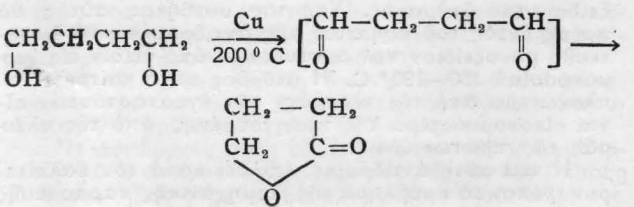
Άναγωγή με νικέλιον ύδατικού διαλύματος βουτινο-διόλης, υπό πίεσιν 200 At οδηγεί είς τήν 1,4-βουτανοδιόλην, άφυδάτωσις δέ τής τελευταίας είς τούς 300°C ύπεράνω όξίνου φωσφορικού νατρίου δίδει με ποσοτικές σχεδόν άποδόσεις τό βουταδιένιον. Είναι συμφερότερον ή άφυδάτωσις αύτη νά πραγματοποιηθί είς δύο στάδια μέσω τής βαθμίδος του τετραύδροφουρανίου (II). Η μέθοδος αύτη άκολουθείται σήμεραν διά τήν παραγωγήν βουταδιενίου είς μεγάλην κλίμακα



Τό ένδιαμέσως σχηματιζόμενον τετραύδρο-φουράνιον εύρίσκει ποικίλλας έφαρμογάς ως διαλυτικόν διά πολυβινυλο-παραγώγα, είδη Buna, και διά τήν παρασκευήν κυκλο-οκτατετραενίου ως θά ύδωμεν κατωτέρα. Έκτός αυτού όμως άποτελεί και πρώτην ύλην άλλων συνθέσεων, ούτω τή έπίδράσει ύδροχλωρίου μετατρέπεται είς τό 1,4-διχλωρο-βουτάνιον τό όποιον περαιτέρω με κυανιοϋχον-νάτριον μετατρέπεται είς τό άδιπο-νιτρίλιον τήν πρώτην ύλην παρασκευής του Nylon. Κατ' αυτόν τόν τρόπον άλλάζουν ριζικώς αί προϋποθέσεις σύνθεσεως τής τόσοσ σημαντικής αύτης ούσιως. Τό άκετυλένιον και ή φορμαλδεύδη ύποκαθιστούν τήν άνθρακόπισσαν (φαινόλη) ή τό πετρέλαιον (κυκλοεξάνιον) ή τήν φουρφουράλην έκ των όποιων έλαμβάνετο τό άδιπικόν όξύ μέχρι τουδε.



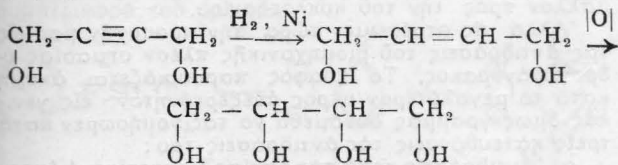
Έκτός του Nylon τό τετραύδρο-φουράνιον είναι δυνατόν παρουσία ώρισμένων μεταλλικών άλάτων νά μετασχηματισθί, διά διανοίξεως του δακτυλλίου του, είς μαλακά και ρητινώδη ή στερεά όμοιάζοντα πρός τό καουτσούκ πολυμερή. Αφ' έτέρου ή 1,4-βουτανοδιόλη με δίσοκυανικά παράγωγα, προκύπτοντα έξ αντίδράσεως φωσγενίου με διαμίνες, δίδει νέα είδη πολυμερών τας πολυουρεθάνες, άνάλογα με τά του τύπου Nylon. Η άφυδρογόνωσις τής 1,4-βουτανο-διόλης ύπεράνω χαλκού δέν οδηγεί ως άνεμένετο είς τήν τόσο ένδιαφέρουσαν από συνθετικής πλευράς ήλεκτρικήν διαλδεύδην αλλά είς τό προϊόν όξειδοαναγωγής αύτης τό γ-οξυ-βουτυρικόν όξύ του όποιου λαμβάνεται τελικώς ή λακτόνη.



Είναι γνωστή ή χημική δραστηριότης των λακτο-
νών, ως και αι δυσκολία λήψεως των εις μεγάλην κλί-
μακα. Διά πρώτην φοράν διαθέτομεν εις βιομηχανικήν
κλίμακα και χαμηλόν κόστος μίαν λακτόνην. Αι επί
του βιομηχανικού πεδίου πραγματοποιηθείσαι ήδη επι-
τεύξεις είναι σημαντικά ενώ αι εργαστηριακά δυνα-
τότητες παραμένουσιν κατά μέγα μέρος ανεξερεύνηται.

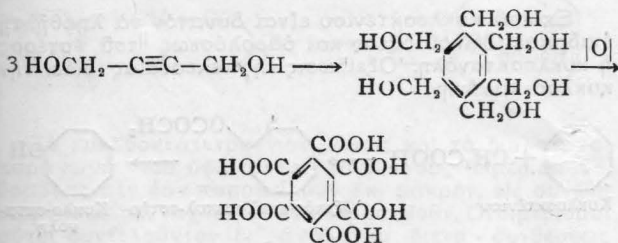
Ούτω τῆ ἐπιδράσει κυανιούχου νατρίου μετατρέπε-
ται τελικῶς εἰς γλουταρικόν ὄξύ και 1,5· πενταμεθυλενο-
διαμίνην πρώτας ὕλας διά τὴν παρασκευὴν πολυαμι-
δίων. Μὲ ἀμμωνίαν μετατρέπεται εἰς τὴν α-πυρρο-
λιθόνην πρώτην ὕλην διά τὴν σύνθεσιν τοῦ ἤδη ἀνα-
φερθέντος ὑποκαταστάτου τοῦ πλάσματος τοῦ αἵμα-
τος Periston.

Ἡ ἀναγωγή τῆς βουτινο διόλης εἶναι δυνατόν νά
γίνῃ μερικῶς μέχρι τοῦ σταδίου τῆς βουτενο-διόλης,
ὄξειδωσις δὲ τῆς τελευταίας ὁδηγεῖ εἰς τὴν λήψιν τοῦ
ἐρυθρίτου. Ἄξιζει τὸν κόπον νά σημειωθῇ ὅτι ἐάν ἡ
ὄξειδωσις γίνῃ μὲ ὑποχλωριῶδες ὄξύ ἢ ὑπεροξειδίου
τοῦ ὕδρογόνου λαμβάνεται ἡ ρακεμικὴ μορφή, ἐνῶ ὄ-
ξειδωσις μὲ ὑπερμαγγανικόν ἢ χλωρικόν κάλιον πα-
ρουσίᾳ τετροξειδίου τοῦ ὁσμίου ὁδηγεῖ εἰς τὴν μεσο-
μορφήν.



Ἄφ' ἐτέρου ἡ καταλυτικὴ ὄξειδωσις τῆς βουτενοδιό-
λης, δίδει τὸ μηλεϊνικόν ὄξύ, σημαντικόν παράγωγον
διὰ τὰς βιομηχανίας πλαστικῶν ὕλων.

Ἡ βουτενοδιόλη εἶναι δυνατόν ἀκόμη, ὡς ἐνέχουσα
τὸν τριπλοῦν δεσμόν, νά τριμερισθῇ πρὸς βενζολικά
παράγωγα κατὰ τὸ πρότυπον τοῦ ἀκετυλενίου. Τὸ
οὕτω λαμβανόμενον ἐξαμεθυλολο-βενζόλιον δι' ὄξειδῶ-
σεως δίδει τελικῶς τὸ μελλιτικόν ὄξύ.



Τέλος διὰ καταλλήλων ὄρων ἢ βουτινο-διόλη εἶναι
δυνατὸν νά μετατραπῇ εἰς ἕτεροκυκλικά παράγωγα
φουράνιον, πυρρόλιον κτλ.

Αἱ ἐκτεθεῖσαι ἀντιδράσεις ἀποκοτῶν ἀκόμη μεγα-
λυτέραν σημασίαν ἐάν ληφθῇ ὑπ' ὄψει τὸ γεγονός ὅτι
τὸ ἀκετυλένιον δὲν συμπυκνοῦται κατ' αὐτὸν τὸν τρό-
πον μόνον μὲ τὴν φορμαλδεϋδην ἀλλὰ εἶναι δυνατόν
νά χρησιμοποιηθοῦν μὲ ἐξ ἴσου καλὰ ἀποτελέσματα
καὶ αἱ ἄλλαι ἀλδεϋδαι. Αἱ ἀρωματικά ὡς και αἱ α,β-
ἀκόρεστοι ἀλδεϋδαι ἀντιδρῶν ἐπίσης ὡς και αἱ ἀλειφα-
τικά. Ἡ ἀκεταλδεϋδὴ παραδείγματος χάριν μὲ τὸ ἀκε-
τυλένιον, ὑπὸ τοὺς ἐκτεθέντας ὄρους, εἶναι δυνατόν
νά μετατραπῇ εἰς τὴν 3-βουτινο-2-όλην ἢ δι' ἀντιδρά-
σεως δύο γραμμομορίων ἀκεταλδεϋδης εἰς τὴν 3-εξιν-
2,5-διόλην. Ἡ πρώτη εἶναι δυνατόν νά μετατραπῇ τε-
λικῶς εἰς τὴν 2,3-βουτυλενο-γλυκόλην ἢ ὅποια μέχρι
τοῦδε ἀπετέλει προϊόν ζυμώσεως, ἢ δὲ δευτέρα εἰς τὴν
2,5-εξανοδιόλην και ἐξ αὐτῆς εἰς τὴν ἀκετονυλ-ακετό-
νην, σημαντικὴν πρώτην ὕλην διὰ συνθέσεως ἕτεροκυ-
κλικῶν παραγῶγων, ἢ τὸ 1,4-διμεθυλο-βουταδιένιον.

Ἡ τεχνικὴ τοῦ Reppe ἐφαρμοζομένη εἰς τὰς κετό-
νας δὲν δίδει τόσοσιν ἱκανοποιητικά ἀποτελέσματα. Πα-
ραλλήλως ὁμοίως μὲ τὰς ἐργασίας αὐτὰς ἀνεκαλύφθη
μία ἄλλη τεχνικὴ ἀποτελοῦσα σειράν τελειοποιήσεων

παλαιῶν παρατηρήσεων τῶν Ρώσων χημικῶν Kaza-
rjan και Favorski. Ὁ Weizmann εἰς τὸν ὁποῖον ὀφεί-
λονται αἱ τελειοποιήσεις ἀδῖται παρατήρησεν ὅτι ἐάν
προστεθῇ καυστικόν κάλιον ἐντὸς *καταλλήου* διαλυτι-
κοῦ μέσου, και ὑποβοηθηθῇ διὰ θερμάνσεως ὁ ὄσον
τὸ δυνατόν καλλίτερος διαμοιρασμὸς τοῦ ὕδροξειδίου
ἐντὸς τοῦ καταλλήλου διαλυτικοῦ τότε τὸ αἰώρημα
αὐτὸ ἀπορροφᾷ μὲ μεγάλην ταχύτητα ἀκετυλένιον.
Ἐάν εἰς τὸ μίγμα αὐτὸ προστεθῇ ἀκετυλένιον τότε
ἀρχίζει ἀμέσως ἡ ζωηρὰ ἐξωθερμικὴ συμπίκνωσις ἀκε-
τονης-ἀκετυλενίου, ἢ ὅποια εἶναι δυνατόν νά πραγ-
ματοποιηθῇ και εἰς τοὺς -15° C μὲ ποσοτικὰ σχεδὸν
ἀποδόσεις.

Αἱ τελειοποιήσεις τοῦ Weizmann ἀναφέρονται εἰς τὸ
διαλυτικὸν μέσον. Αἱ ἀποδόσεις ὅπως και ὁ ρυθμὸς
τῆς ἀντιδράσεως ὀφείλονται κατὰ μέγα μέρος εἰς αὐτό.
Ἐάν ὡς διαλυτικὸν μέσον χρησιμοποιηθῇ βενζόλιον ἢ
αιθῆρ αἱ ἀποδόσεις εἶναι πολὺ μικραὶ.

Ἄριστα ἀποτελέσματα ἐπιτυγχάνονται (ποσοτικὰ
ἀποδόσεις) μόνον ἐάν ὡς διαλυτικά χρησιμοποιηθοῦν
ἐνώσεις διαθέτουσαι τὰς ὁμάδας O-C-O-, O-C-
C-O- ἢτοι, ἀκετάλα κυκλικά ἢ ἄκυκλοι, διαλκυλ-
αιθέρες - αιθυλένο - γλυκολῶν κτλ.

Δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι μὲ τὸ καυστικόν κάλιον
σχηματίζεται τὸ καλιο-ακετυλίδιον-τῆ ἐπιδράσει δι-
οξειδίου τοῦ ἄνθρακος εἰς τὸ μίγμα εἶναι δυνατόν νά
ληφθῇ τὸ προπολικόν ἢ τὸ ἀκετυλενο - δικαρβονικόν
ὄξύ-ἴχνη μάλιστα ὕδατος δὲν παραβλάπτουν τὴν ἀν-
τίδρασιν ἐφ' ὅσον και κατ' αὐτὴν παράγεται ὕδωρ.
Βεβαίως θά πρέπει νά χρησιμοποιηθῇ περίσσεια καυ-
στικοῦ καλίου, ὥστε νά δεσμευεῖται ἐν μέρει τὸ ὕδωρ
τῆς ἀντιδράσεως ἀλλὰ και διὰ νά προφυλάσῃ τὴν
ἀναστροφὴν αὐτῆς.

Πάντως παραμένει τελείως ἀνεξήγητον τὸ διατί αἱ
ἀκετάλα ἢ οἱ γλυκόλ - διαλκυλ - αιθέρες ἐνεργοποιοῦν
τόσον τὸ καυστικόν κάλιον ὥστε νά ἀντιδρᾷ μὲ τὸ
ἀκετυλένιον μὲ μεγαλυτέραν βιαιότητα ἀπ' ὅτι τὸ με-
ταλλικόν κάλιον εἰς ὑγρᾶν ἀμμωνίαν. Πιθανὸν τὸ καυ-
στικόν κάλιον νά σχηματίζῃ μοριακὰς ἐνώσεις συμ-
πλόκου μορφῆς, ὅποτε χάνει τὸν γνωστὸν χαρακτήρα
του και ἀποκτᾷ νέας ἰδιότητας. Ὑπὲρ αὐτοῦ συνηγο-
ρεῖ και τὸ γεγονός ὅτι οὔτε τὸ ὕδροξειδίου τοῦ να-
τρίου οὔτε τοῦ λιθίου συμπεριφέρεται κατὰ τὸν ἴδιον
τρόπον.

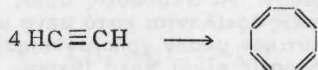
Τὴν ἀντίδρασιν συμπυκνώσεως δίδουν και αἱ πολυ-
πλοκότερα τῶν κετονῶν, ἐνῶ βεβαίως ἡ τεχνικὴ τῆς
λόγω τοῦ ἀλκαλικοῦ περιβάλλοντος εἶναι ἀκατάλλη-
λος δι' ἀλδεϋδας δυναμένας νά ὑφίστανται συμπυκνώ-
σεις. Ἄλλὰ διὰ τὰς τελευταίας, ὡς ἤδη ἐξετέθη, ἔχο-
μεν τὴν τεχνικὴν τοῦ Reppe. Αἱ μέθοδοι Reppe διὰ
τὰς ἀλδεϋδας, και Weizmann διὰ τὰς κετόνας καθι-
στοῦν δυνατόν τὴν συμπύκνωσιν ὄλων τῶν καρβονυλι-
κῶν παραγῶγων μὲ ἀκετυλένιον.

Τὰ ἐλάχιστα ἐκτεθέντα παραδείγματα ἀντιδράσεως
τῶν ἀκετυλενικῶν ἀλκοολῶν δίδουν μίαν ἰδέαν τῆς
σημασίας τῶν συμπυκνώσεων αὐτῶν. Ἦδη ἔχουν δη-
μιουργηθῆ πρώται ὕλαι διὰ τὰς βιομηχανίας πλαστι-
κῶν, βερνικῶν, βοηθητικῶν ὑφανσίμων, φαρμακευτι-
κῶν, χρωμάτων, διαλυτικῶν, ἀρωματοποιίας κλπ. Ἐ-
να τεράστιον πεδῖον ἐρεῦνης ἀνοίγεται διὰ τοὺς χη-
μικοὺς και θά ἀπαιτηθοῦν ἀσφαλῶς ἀρκεταὶ δεκαετίαι
διὰ τὴν πλήρη διερεύνησίν του. Ἡ ἔρευνα περὶ τὰς
δυνατότητας αὐτὰς καθίσταται ἐλκυστικώτερα ἀν λη-
φθοῦν ὑπ' ὄψει τὸ κόστος τῶν πρώτων ὕλων και αἱ
ἄριστα ἀποδόσεις τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν.

Κυκλο - ολεφίναι

Αἱ προηγηθεῖσαι ἀντιδράσεις περιγράφουν τὸ τί δύ-
ναται νά πραγματοποιηθῇ τὸ ἀκετυλένιον ἐνούμενον
μὲ ἄλλα σώματα. Ἀπομένει νά ἐξετασθῇ τὸ τί εἶναι
δυνατὸν νά ἐπιτελεθῇ μόνον του, πολυμεριζομενον.
Καὶ ἡ πλευρὰ αὐτῆ ἐπεφύλασσε ζωηροτάτας ἐκπλή-
ξεις, κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη.

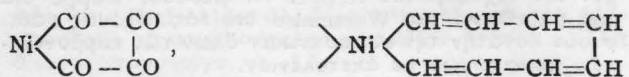
Από τας κλασσικὰς ἐργασίας τοῦ Berthelot ἦτο γνωστὸν ὅτι διοχετεύσεις τοῦ ἀκετυλενίου διὰ θερμαινομένων σωλήνων ὀδηγεῖ εἰς τὸ σχηματισμὸν διαφόρων ἀρωματικῶν παραγῶγων καὶ κυρίως βενζολίου, ἢ ἀκόμη ὁ παρῴσια χαλκοῦ πολυμερισμὸς τοῦ ἀκετυλενίου πρὸς τὸ ἀρωματικῆς φύσεως προϊόν, τὸ κωπρένιον. Ἀποτελεῖ ὅμως ἐκπληκτικὸν ἀπὸ πάσης πλευρᾶς γεγονός ὁ πραγματοποιηθεὶς ἐσχάτως πολυμερισμὸς τοῦ ἀκετυλενίου πρὸς κυκλοοκτατετραένιον. Ὁ τοιοῦτος πολυμερισμὸς λαμβάνει χώραν μὲ ἀρίστα ἀποδόσεις ἐὰν διοχετευθῆ ἀκετυλένιον ὑπὸ πίεσιν 15At, ἐντὸς τετραῦδροφουρανίου περιέχοντος ὡς καταλύτην ἀλογονοῦχους ἢ κυανιοῦχους ἐνώσεις τοῦ νικελίου εἰς θερμοκρασίαν 60-70° C.



Τὴν ἔνωσιν αὐτὴν γνωρίζομεν καθ' ὄνομα μόνον ἀπὸ τὰς κλασσικὰς ἐργασίας τοῦ Willstätter, ὅταν προσεπάθει νὰ διερευνήσῃ τὴν περὶ διπλῶν δεσμῶν θεωρίαν τοῦ Thiele ὁ Willstätter διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ κυκλοοκτατετραένιου εἶχεν ἐκκινήσει ἀπὸ 100 γρ. φλοιοῦ ροιᾶς τῆς κοινῆς καὶ εἶχεν ἀπομονώσει περίπου 100 γρ. τοῦ ἀλκαλοειδοῦς ψευδοπελλετιερίνης. Ἡ τελευταία οὐσία μετὰ ἀπὸ ἐπὶ ἐπιπόνους μετασχηματισμοὺς μετετέραπη τελικῶς εἰς 2 γρ. κυκλοοκτατετραένιου. Ἀπὸ τῆς ἐποχῆς ἐκείνης ἦτο γνωστὸν ὅτι ὁ νέος ὑδρογονάνθραξ δὲν συμπεριεφέρετο ὡς τὸ βενζόλιον, ἀλλὰ μᾶλλον ὡς ὀλεφινικὴ ἔνωσις. Ἡ ἐντύπωσις αὕτη ἐπεβεβαιώθη πλήρως τῶρα ὅτε ὁ νέος ὑδρογονάνθραξ εἶναι εἰς τὴν διάθεσιν ὄλων τῶν χημικῶν εἰς οἰασθήποτε ποσότητες.

Παραμένει ὅμως ἀνεξήγητος ὁ μηχανισμὸς τοῦ πολυμερισμοῦ. Θὰ ἦτο πολὺ δύσκολον, σύμφωνα μὲ τὸν νόμον τῶν πιθανοτήτων, νὰ φαντασθῶμεν πολυμοριακὰς συγκρούσεις τοῦ ἀκετυλενίου ἀπ' εὐθείας πρὸς κυκλοοκτατετραένιον. Ἀλλὰ καὶ ἐὰν ἐδεχόμεθα αὐτό, τότε πάλιν θὰ ὑπῆρχον μεγαλύτεραι πιθανότητες τριμερισμοῦ πρὸς βενζόλιον παρὰ τετραμερισμοῦ πρὸς κυκλοοκτατετραένιον. Εἶναι ἐπίσης ἀναμφισβήτητον ὅτι καὶ θερμοδυναμικῶς θὰ ἠύνοετο ἢ σταθερωτέρα ἀρωματικὴ κατάστασις. Ἡ θερμότης σχηματισμοῦ τοῦ βενζολίου ἐξ ἀκετυλενίου ἀνέρχεται εἰς 147.000 cal/mol ἐνῶ τοῦ κυκλοοκτατετραένιου εἰς 180.000 cal/mol.

Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτάς θὰ πρέπει νὰ δεχθῶμεν ἢ ὅτι τὸ Ni ἔχει τὴν ιδιότητα νὰ συνδέῃ, ὑπὸ μορφήν ἄσταθων ἐνδιαμέσων, μόρια ἀκετυλενίου κατὰ τὸ πρότυπον τοῦ ἀνθρακυλο - νικελίου,

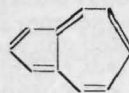


ἐκ τῶν ὁποίων περαιτέρω ἀναγεννάται ὁ καταλύτης, ἐνῶ δημιουργεῖται ὁ κυκλικὸς ὑδρογονάνθραξ ἢ θὰ πρέπει νὰ δεχθῶμεν κατὰ τὸν E. Bergmann, ὅτι σχηματίζεται ἐνδιαμέσως βινυλοακετυλένιον τὸ ὁποῖον περαιτέρω διμερίζεται.

Ἡ διερευνήσις τῶν δύο αὐτῶν ἐκδοχῶν παρουσιάζει μέγα ἐνδιαφέρον ἀλλὰ ἐκφεύγει τῶν ὁρίων τῆς παρούσης μελέτης.

Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν σχηματισμοῦ τοῦ κυκλοοκτατετραένιου σχηματίζονται συγχρόνως καὶ ἀνώτερα κυκλοολεφίνα, ὁ σχηματισμὸς τῶν τελευταίων δυνατόν νὰ ἐνοηθῆ εἰς βάρος τοῦ κυκλοοκτατετραένιου διὰ ρυθμίσεως τῆς θερμοκρασίας τῆς ἀντιδράσεως. Οὕτω εἰς 60-70° C ἐύνοεῖται τὸ κυκλοοκτατετραένιον, εἰς τοὺς 90° ἕνας κίτρινος ὑδρογονάνθραξ τοῦ τύπου C₁₀H₁₀, πιθανῶς τὸ κυκλο-δεκα-πενταένιον, καὶ εἰς τοὺς 120°-140° ἕνας πορτοκαλλιοῦχρος ὑδρογονάνθραξ τοῦ τύπου C₁₂H₁₂, πιθανῶς τὸ κυκλοδωδεκα-εξαένιον. Παρὰ προϊόν εἰς μικρὰς ποσότητας καθ' ὅλας αὐτάς τὰς ἀντιδράσεις εἶναι ἕνας κυανοῦς ὑδρογονάνθραξ ὁ ὅ-

ποῖος ἀπαντᾷ καθ' ἴχνη εἰς ὠρισμένα αἰθέρια ἔλαια, τὸ ἀζουλένιον.

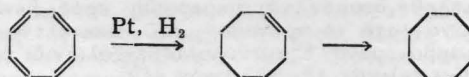


Οἱ τύποι τῶν ἀνωτέρων αὐτῶν κυκλοολεφινῶν δὲν δύνανται νὰ θεωρηθῶν ὡς πλήρως ἀποδεδειγμένοι δεδομένου ὅτι καὶ μὲ ἀπλὰς ἀκόμη ἀντιδράσεις οἱ δακτύλιοι αὐτοὶ μετασχηματίζονται εἰς ἄλλους μικροτέρους. Διὰ τὸ κυκλοοκτατετραένιον θὰ πρέπει νὰ θεωρήσωμεν τὸν τύπον τελείως ἀποδεδειγμένον. Τὰ χημικὰ δεδομένα—δι' ἀναγωγῆς μετατρέπεται εἰς κυκλοοκτένιον τὸ ὁποῖον δι' ὀξειδώσεως δίδει τὸ ἀναμενόμενον σεβερικόν ὀξύ—ἀλλὰ καὶ αἱ παρατηρήσεις τῶν Mecke καὶ Klemm ἐπὶ τῆς φασματικῆς κατανομῆς καὶ τοῦ φάσματος Raman, συμφωνοῦν ἐπὶ ὀκταμελοῦς δακτυλίου μὲ τέσσαρας ἐναλλάξ διπλοῦς δεσμούς. Δὲν εἶναι ἀκόμη ἐξηκριβωμένον κατὰ πόσον οἱ ἀνθρακες εὐρίσκονται ἐπὶ ἐνὸς ἐπιπέδου. Θερμοδυναμικαὶ παρατηρήσεις ὅμως ἀποκλίνουν μᾶλλον περὶ μὴ ἐπιπέδου δομῆς, ἀλλὰ προσομοιοῦσας τῆς μάλλον πρὸς τὴν τοῦ κυκλοεξανίου.

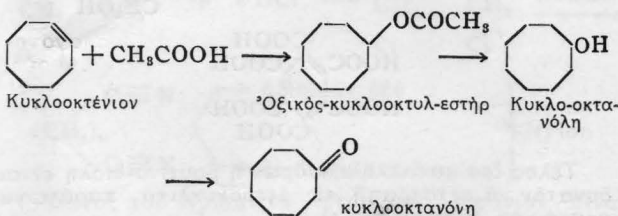
Ἀλλὰ ἄς στρέψωμεν τῶρα τὴν προσοχὴν μας εἰς τὰς ἀντιδράσεις τοῦ βιομηχανικῆς πλέον σημασίας ὑδρογονάνθρακος. Τὸ ξδαφος παρουσιάζεται ἀκόμη κατὰ τὸ μεγαλύτερον μέρος ἀνεξερεύνητον, εἰς γενικὰς ὅμως γραμμάς δυνάμεθα νὰ ταξινομήσωμεν κατὰ τρεῖς κατευθύνσεις τὰς ἀντιδράσεις του:

α) Ἀντιδράσεις κατὰ τὰς ὁποίας διατηρεῖται ὁ ὀκταμελὴς δακτύλιος

Δι' ἀναγωγῆς π. χ. ὑπὸ συνθήκει δι' ὀλεφινικοῦς δεσμοῦς ὄρους, εἶναι δυνατόν νὰ ληφθῆ τὸ κυκλοοκτένιον ἢ τὸ κυκλοοκτάνιον.



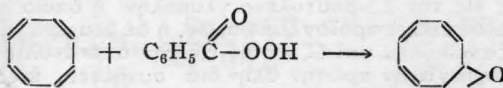
Ἐκ τοῦ κυκλοοκτενίου εἶναι δυνατόν νὰ ληφθῆ, τῆ ἐπιδράσει ὀξικοῦ ὀξέος καὶ ὑδρολύσεως τοῦ ἐστέρος ἢ κυκλοοκτανόλης. Ὁξειδώσις τῆς τελευταίας δίδει τὴν κυκλοοκτανόνην.



Ἡ ὀξίμη τῆς κυκλοοκτανόνης διὰ τῆς κατὰ Beckmann μεταθέσεως μετασχηματίζεται εἰς τὴν λακτάμην τοῦ καπρυλικοῦ ὀξέος, χρησίμου πρώτης ὕλης διὰ τὴν παρασκευὴν πολυαμιδίων.

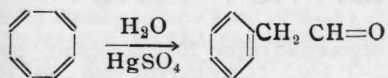
β) Ἀντιδράσεις κατὰ τὰς ὁποίας τὸ κυκλο-οκτατετραένιον μετασχηματίζεται εἰς ἀρωματικὰ παράγωγα.

Ἡ ὀξειδώσις τοῦ κυκλοοκτατετραένιου μὲ οἰαδήποτε ὀξειδωτικὰ μέσα ὀδηγεῖ πάντοτε εἰς ἀρωματικὰ παράγωγα. Ἐξαιρέσιν ἀποτελεῖ τὸ ὑπερβενζοϊκόν ὀξύ μὲ τὸ ὁποῖον σχηματίζεται τὸ ὀξειδιον τοῦ κυκλοοκτατετραένιου.



Οὕτω δι' ὀξειδώσεως τοῦ κυκλο-οκτατετραένιου μὲ ἀτμοσφαιρικόν ὀξυγόνον παρουσία V₂O₅ λαμβάνεται τὸ βενζοϊκόν ὀξύ μὲ ἀποδόσεις ποσοτικὰς. Μὲ ὑπερμαγγανικόν σχηματίζεται βενζαλδεῦδη ἢ βενζοϊκόν ὀξύ μὲ ὑποχλωριώδες ὀξύ τερεφθαλικόν ὀξύ κ.ο.κ. Εἰς ὁ-

δατικά διαλύματα παρουσιάζει θειϊκού ύδραργύρου μεταπίπτει ποσοτικώς εις την φαινυλ-ακεταλδεΐδη

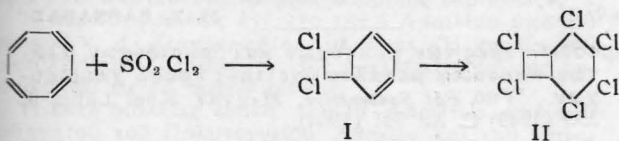


Κατά τας αντίδρασεις αυτές δηλαδή ο οκταμελής δακτύλιος σταθεροποιείται εις τὰ άρωματικά παράγωγα του αίθυλο-βενζολίου ή του παρα-ξυλλοίου.

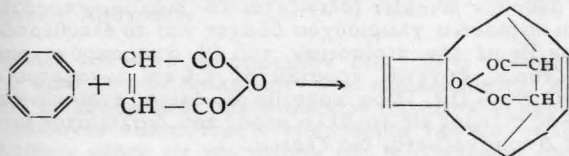
γ) Αντιδράσεις κατά τας όποιās τὸ κυκλοοκτατετραένιον μετασχηματίζεται εις έναν τετραμελή και έναν εξαμελή συγχρόνως δακτύλιον.

Τῆ επιδράσει αλογόνων, θά άνεμένετο ή πρόοληψις τεσσάρων γραμμορίων. Παρά ταύτα ούδέποτε κατορθώθη ή παρασκευή οκταχλωριδίου ή οκταβρωμιδίου. Τοῦτο οφείλεται εις τὸν άμεσον μετασχηματισμόν του οκταμελοῦς δακτυλλίου εις τετρομελές και εξαμελές συγχρόνως σύστημα.

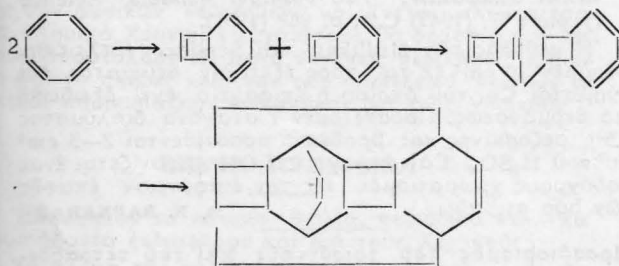
Οὕτω τῆ επιδράσει 1 γραμμορίου σουλφουρυλοχλωριδίου δίδει ένα ὕγρον διχλωρίδιον (I) περαιτέρω δέ μετατρέπεται διά συνεχούς αλογονώσεως εις τὸ εξαχλωρίδιον του τύπου C₈H₈Cl₆ (II). Άνάλογος είναι ή συμπεριφορά του βρωμίου.



Ο ἴδιος μετασχηματισμός λαμβάνει χώραν και κατά την πραγματοποίησιν τῆς αντίδράσεως Diels-Alder. Διά τὸν ἴδιον λόγον δὲν αντιδρά, ὡς θά άνεμένετο εκ τῆς παρουσίας τεσσάρων συζυγιακῶν δεσμών, με 2 γραμμομόρια διενοφίλων ένώσεων, αλλά πάντοτε εις την αναλογίαν 1 . 1.



Τὸ κυκλοοκτατετραένιον, ὅπως και τὰ διαλογονοπαράγωγά του ὕφισταται ανάλογους διμερισμοῦς, βραδέως μὲν εάν παραμείνουν επί μακρόν, εις συνήθη θερμοκρασίαν, ταχέως δὲ εάν θερμανθοῦν. ΟΙ διμερισμοί αὐτοί συντελοῦνται δι' ανάλογου διενο-συνθέσεως πραγματοποιοῦμένης μέσω τῆς δικυκλικῆς μορφῆς.



Δὲν είναι δύσκολον νά μαντεύσῃ κανείς την σπουδαιότητα τῆς νέας αὐτῆς οὐσίας, δυναμένης νά ληφθῆ πλέον εις βιομηχανικήν κλίμακα.

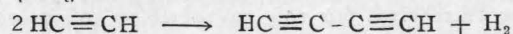
Διά του κυκλο-οκτατετραένιου οδηγούμεθα εις τούς άνεξερευνητούς οκταμελεις δακτυλλίους. Τά προϊόντα διενοσυνθέσεως του μάς δίδουν νέα είδη βερνικίων. Τὸ σεβερικόν οξὺ τὸ ὅποιον μέχρι τουδε παρουσίαζε εργαστηριακόν ενδιαφέρον, ὅπως και ή λακτόνη του καπρυλικου ὀξέος μάς επιτρέπουν νέας δυνατότητας εις την χημείαν τῶν πολυαμιδίων. Οὐσίαι τῆς άρωματικῆς σειράς, παράγωγα του αίθυλο-βενζολίου και

του παρα-ξυλλοίου, αὶ ὅποιαι έλαμβάνοντο προηγουμένης δυσκόλως, είναι δυνατὸν νά παραχθοῦν τώρα εις βιομηχανικήν κλίμακα ὑπὸ άρίστους οικονομικούς ὄρους. Νέαι δυνατότητες και οὐσίαι προκύπτουν διά την χημείαν τῶν συνθετικῶν άρωμάτων. Τὸ κυκλο-οκτατετραένιον άποτελεῖ επίσης ένα θαυμάσιον ἡθμόν του ὑπεριώδους.

Άναφορικῶς με τούς ὕδρογονάνθρακας C₁₀H₁₀ και C₁₂H₁₂, οἱ ὅποιοι προκύπτουν διά καταλλήλου ρυθμίσεως τῆς θερμοκρασίας κατά τὸν πολυμερισμόν του άκετυλενίου δὲν γνωρίζομεν ακόμη σχεδόν τίποτε. Ο Dr. Κιηη άνεκοίνωσεν εις την Χαϊδελβέργην ὅτι διαλύατα αὐτῶν εις συγκεντρώσεις 1/100.000 άναστέλλουν την φλόγωσιν τῶν ἰστῶν ὡς και την ανάπτυξιν παθογόνων βακτηρίων.

Αὶ ἤδη διεξαχθεῖσαι ἔρευναι άποτελοῦν άπλῶς ένα μικρόν ποσοστόν αὐτῶν που θά πρέπει νά αναμίνωμεν εις τὸ μέλλον, άρκει νά τονισθῆ ὅτι και αὶ στοιχειώδεις αντιδράσεις τῶν κυκλο-ολεφινῶν δὲν ἔχουν μελετηθῆ ακόμη.

Τὸ άκετυλένιον, ὡς άνεκοινώθη τελευταίως, είναι δυνατόν ακόμη διά καταλλήλου άφυδρογονώσεως νά μετατραπῆ εις διακετυλένιον.



Τὸ προσεχές μέλλον θά μάς δείξῃ κατά πόσον τὸ νέον αὐτὸ μόριον παρουσιάζει ὅλας τὰς δυνατότητας του άκετυλενίου

Αὶ έκτεθεῖσαι αντιδράσεις τῆς βινυλιώσεως, μονοξειδίου του άνθρακος, αἰθινυλιώσεως και κυκλο-ολεφινῶν ἤλλαξαν τελείως την βιομηχανικήν και εργαστηριακήν προοπτικήν του μέλλοντος. Οὐσίαι αὶ ὅποιαι παρουσίαζαν χθές ακόμη μόνον ακαδημαϊκόν ενδιαφέρον, είναι δυνατὸν σήμερα νά παραχθοῦν κατά τὸν εὐκολώτερον και οικονομικώτερον τρόπον διά του άκετυλενίου και αὶ δυνατότητες αὐταὶ συνεχῶς αὐξάνουν ἐφ' ὅσον προχωρεῖ ή διερεύνησις. Συγχρόνως ὁμως οἱ εργασίαι αὐταὶ ἐπιβεβαιοῦν διά μίαν ακόμη φοράν ὅτι αὶ μεγάλαί πρόοδοι συντελοῦνται διά τῆς ἐπικρατήσεως τολμηρῶν ἀντιλήψεων ὅταν ή διαίσθησις προτρέξῃ τῆς θεωρίας και ὅταν ή φαντασία ὑποκαταστήσῃ ἐν μέρει τὰ ἐπιστημονικά «δεδομένα». Είναι ἀμφίβολον εάν τὸ συντελεσθέν ἔργον θά εἶχεν ἴδη τὸ φῶς τῆς ἡμέρας εάν ὁ J. Reppe ἔβασίζετο ἀποκλειστικῶς εις τὸν θερμοδυναμικόν ὕπολογισμόν χωρὶς την διαίσθησιν του.

Εἶναι σαφές πλέον ὅτι ἀρχίζει μία έντελῶς νέα ἐποχὴ διά την Ὀργανικήν Χημείαν. Τὸ άκετυλένιον, τὸ μόριον που ἐγεννήθη πρό 90 περίπου ἔτων εις τὸ ἔργαστήριον του Berthelot, καθίσταται τὸ σημαντικώτερον μόριον του 20οῦ αἰῶνος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

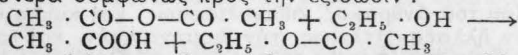
1. J. W. Reppe: Acetylene Chemistry (New York) 1949
2. J. W. Reppe: Advances in Acetylene Chemistry
3. E. D. Bergmann: Acetylene Chemistry (N. York) 1948
4. Manuf. Chem. 1948, σ. 44 (London)
5. J. A. Newland: The Chemistry of Acetylene (New York) 1945
6. S. P. Gambarjan και L. S. Kasarjan: Darstellung von Acetylen - Alkoholen, Chem. Zentr. 1935, II, 3702
7. R. E. Kirk και D. F. Othmer: Encyclopedia of Chem. Technology, τόμ. 1, σ. 101-123
8. Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie (Berlin) 1943

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Παρασκευή χημικώς καθαρού όξεικου μεθυλεστερός και αιθυλεστερός. Υπό *Charles D. Hurd* και *James S. Strong* (Northwestern University, Evanston, Ill.) εκ του Anal. Chem. τόμ. 23, σελ. 542, (1951).

Ο χημικώς καθαρός όξεικος αιθυλεστέρας χρησιμοποιείται ως μέσον διαχωρισμού στοιχείων εις τινες περιπτώσεις εις την αναλυτικήν χημείαν, αντι της απόλυτου αλκοόλης, όπως π.χ. δια τον διαχωρισμόν του διυάλουτου υπερχλωρικού νατρίου εκ του άδιαλύτου υπερχλωρικού καλίου, λόγω της έτι μικροτέρας διαλυτικής δράσεως αυτού επί του υπερχλωρικού καλίου. Ούτω ένψ εις θερμοκρασίαν 25° C εις 100 gr. αλκοόλης διαλύονται 0,012 gr. υπερχλωρικού καλίου, εις τό αυτό ποσόν έστέρος και υπό τας αυτές συνθήκας διαλύονται μόνον 0,0015 gr. εκ του ως άνω έλτατος. Αί ξεύαι προσμίξεις του έστέρος είναι συνήθως ύδωρ και αλκοόλη. Εις πολλάς περιπτώσεις δέν συντελεί εις αισθητήν αλλοίωσιν της ακριβείας των αποτελεσμάτων της αναλύσεως, ή χρησιμοποίησις όξεικου αιθυλεστερός περιέχοντος μικράς ποσότητος ύδατος και αλκοόλης. Κατά την κλασικήν μέθοδον ή καθαίρις του έστέρος έπιτελείται δια του πεντοξειδίου του φωσφόρου, άντ' αυτού ό έρευνητής χρησιμοποίησεί όξεικόν άνυδρίτην, ό όποιος καθαίρει και έστέρας περιέχοντας σημαντικήν ποσότητα αλκοόλης.

Προφανές πλεονέκτημα της νέας μεθόδου είναι ότι ή περιεχομένη αλκοόλη μετατρέπεται εις τον έπιθυμητόν έστέρα συμφώνως προς την έξίσωσιν :



Τό μεγαλύτερον μέρος του σχηματιζόμενου όξεικου όξεος διαχωρίζεται δι' άποστάξεως. Δια περαιτέρω καταργασίας του άποστάγματος με άνυδρον άνθρακόν κάλιον και νέας άποστάξεως λαμβάνομεν καθαρόν προϊόν.

Τρόπος έργασίας :

Έντός φιάλης μετά καθέτου ψυκτήρος κατεργαζόμεθα επί 6 ώρας ένα λίτρον κοινού όξεικου μεθυλεστερός (d_{25}^{25} 0,9309) με 85 cm³ όξεικου άνυδρίτου.

Κατόπιν άποστάζομεν τό μίγμα (σημ. ζέσ. 56,0—56,5°) δι' έιδικής άποστακτικής στήλης (Vigreux column).

Τό άπόσταγμα αναταράσσεται επί δέκα περίπου λεπτά με 20 gr. άνυδρον άνθρακικού καλίου και άποστάζεται εκ νέου. Η πυκνότης του λαμβανομένου προϊόντος (d_{25}^{25}) είναι 0,9284. Δι' ακριβούς προσδιορισμού του ίσοδυνάμου σαπωνοποιήσεως πιστοποιείται ότι ή καθαρότης του έστέρος άνέρχεται εις 99,87% ± 0,02%. Τά αυτά περίπου αποτελέσματα προκύπτουν άν προστεθώσιν εις τό μίγμα της άκετυλιώσεως όλίγα σταγόνες θειικού όξεος. Εις την περίπτωσιν του όξεικου αιθυλεστερός κατεργαζόμεθα όμοίως επί 4 ώρας μίγμα αποτελούμενον από ένα λίτρον όξεικου αιθυλεστερός (καθαρότης 98,016%), 55 cm³ όξεικου άνυδρίτου και 6 σταγόνες πυκνού θειικού όξεος. Έργαζόμενοι ως άνωτέρω λαμβάνομεν προϊόν καθαρότης 99,65% ως άποδεικνύεται εκ του ίσοδυνάμου σαπωνοποιήσεως.

A. Σ. ΑΝΔΡΕΟΥ

Ανίχνευσις της ίσοπροπυλικής αλκοόλης. Υπό *H. Auerhoff*. Pharm. Zentralhalle 89 (1950) C.A. 982(1951).

Η ανίχνευσις της ίσοπροπυλικής αλκοόλης είναι δύσκολος, έπειδή πολλοί από τας φυσικάς ιδιότητάς της είναι παρόμοιαι με τας ιδιότητάς της αιθυλικής αλκοόλης. Έν τούτοις εύρέθη ότι διάλυμα 1% π--διμεθυλαμινοβενζαλδεύδης εις πυκνόν H₂SO₄ είναι ένα νέον σταθερόν άντιδραστήριον δια την ανίχνευσιν της ίσοπροπυλικής αλκοόλης. Τό έλαφρώς καστανόχρουν χρώμα του άντιδραστήριου δέν έμποδίζει την ανίχνευσιν ή όποία γίνεται ως ακολούθως :

Αραιόνομεν μέρος του δείγματος μεθ' ύδατος εις

αναλογίαν περιεκτικότητος 20% περίπου, αναταράσσομεν με 0,2—0,3 γρ. ζωάνθρακος δια να άπορροφηθούσιν αι άνωτέραί αλκοόλαι, και τά αιθέρια έλαια. Διηθούμεν και προσεκτικά προσθέτομεν όλίγα cm³ διαλύματος 1% π--διμεθυλαμινοβενζαλδεύδης.

Έάν έμφανισθί έντός 5' εις λαμπερός πορτοκαλέρυθρος δακτύλιος ό όποιος βραδέως διαμελίζεται τότε έμφανίζεται όλόκληρος ή σιβάς της π--διμεθυλαμινοβενζαλδεύδης έρυθρά και ούτω έπιβεβαιώνεται ή ύπαρξις της ίσοπροπυλικής αλκοόλης. Ένα παρόμοιον χρώμα έμφανίζεται επίσης και με την καν. προπυλικήν αλκοόλην, άλλό πολύ βραδέως (μόνον μετá 15'—20') άνωτέραί αλκοόλαι κατεργαζόμεναι με τό διάλυμα 1% π--διμεθυλαμινοβενζαλδεύδης άποκτούν άμέσως έρυθρόφαιον χρώμα. Αί δοκιμαί αυτά είναι άρκετά εύάισθητα. Ακόμη 0,1% της ίσοπροπυλικής αλκοόλης δύναται να άνίχνευθί μετá διαλύματος π--διμεθυλαμινοβενζαλδεύδης ύδατικά διαλύματα της ίσοπροπυλικής αλκοόλης άντιδρούσιν μετá διαλύματος π--διμεθυλαμινοβενζαλδεύδης καλλίτερον της ίσοπροπυλικής αλκοόλης.

M. N. ΒΑΡΝΑΒΑΣ

Προσδιορισμός των ιωδιούχων και βρωμιούχων αλάτων παρουσίας μεγάλου σχετικώς ποσού χλωριούχων. Υπό *Pál Szeberényi*, Magyar Kém Lapja 4, 353 (1949) C. A. 961 (1951).

Δια της μεθόδου Bunsen της αναφερομένης υπό του Treadwell σημαντική άπώλεια Cl δυνάμεθα να έχωμεν άνν τό θερμόν διάλυμα τό όποιον περιέχει Br όγκομετρηθί με χλωριούχον ύδωρ. Εις τας περιπτώσεις κατά τας όποιας δέν είναι προσίται ύάλινοι συσκευαί, ή καλύτερα μέθοδος είναι να χωρίσωμε τό διάλυμα εις δύο μέρη. Τά ιωδιούχα προσδιορίζονται σύμφωνα με την μέθοδον Winkler (όξινίζεται τό διάλυμα, προστίθεται περίσσεια χλωριούχου ύδατος και τό έλευθερούμενον Br με την περίσσειαν του Cl άπομακρύνονται δια ζέσεως, ψύχεται, προστίθεται KJ και όγκομετρείται με Na₂S₂O₃). Τώρα προστίθεται όλίγος έναμμόνιος θειικός σίδηρος εις τό άλλο μέρος του διαλύματος και τό J άπομακρύνεται δια ζέσεως.

Ο Fe καταβυθίζεται με NaOH, διηθούμεν και τό διήθημα έξαιμίζεται και τά βρωμιούχα προσδιορίζονται εις ένα ουδέτερον ή έλαφρώς όξινον διάλυμα σύμφωνα με την μέθοδον Bunsen δι' όγκομετρήσεως με χλωριούχον ύδωρ.

M. N. ΒΑΡΝΑΒΑΣ

Απλή ανίχνευσις της μεθυλικής αλκοόλης εις αιθυλικήν αλκοόλην. Υπό *Voshiaki Motosato*. Science (Japan) 17, (1947) C.A. σ. 982 (1951).

Η μέθοδος των Mulliken και Scudder έβελτιώθη. Φέρομεν 10 cm³ εκ του προς έξέτασιν δείγματος επί σύρματος Cu, του όποιου ή έπιφάνεια έχει όξειδωθί δια θερμόν ύδωρ. Προσθέτομεν 1 σταγόνα διαλύματος 0,5% ρεζορκίνης και βραδέως προσίθεται 2—3 cm³ πυκνού H₂SO₄. Έάν ύπαρξη CH₃OH έμφανίζεται ένας ροδόχρους χρωματισμός εις την έπιφάνειαν έπαφής των δύο στιβάδων.

M. N. ΒΑΡΝΑΒΑΣ

Προσδιορισμός του τρισθενούς και τετραθενούς μαγγανίου. Υπό *W. S. Fyfe* Anal. Chem. τόμ. 23, σ. 174 (1951).

Τό τετρασθενές μαγγάνιον δι' άντιδράσεως μετá άκετυλακετόνης μετατρέπεται εις τριχλωριούχον μαγγάνιον και τό χλώριον τό όποιον έλευθερούται χλωρίωνει την άκετυλακετόνην. Η χλωρίωσις αύτη δύναται να αναστραφί παρουσία όξινισμένου διαλύματος ιωδιούχου καλίου, ότε έλευθεροθίαι Ιώδιον. Ούτω δι' ύπολογισμόν του έλευθερουμένου Ιωδίου δυνάμεθα να προσδιορίσωμεν τό τετρασθενές μαγγάνιον παρουσία τρισθενούς τοιούτου.

M. N. ΒΑΡΝΑΒΑΣ

ΔΙΑΛΕΞΕΙΣ ΕΠΙ ΘΕΜΑΤΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΗΣ

Και κατά τὸ ἀκαδημαϊκὸν ἔτος 1950—51 ὀργανώθη ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Κ. Ἀλεξοπούλου σειρά διαλέξεων ἐπὶ θεμάτων Χημείας καὶ Φυσικῆς. Αἱ διαλέξεις αὗται ἐγένοντο εἰς τὸ μεγ. Ἀμφιθέατρον τοῦ Χημείου.

Ἡ πρώτη διάλεξις ἐδόθη εἰς τὰς 9 Νοεμβρίου ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ τῆς Φυσικῆς κ. Κ. Ἀλεξοπούλου καὶ εἶχε τὸ θέμα «Τὰ σύγχρονα προβλήματα τῆς πυρηνικῆς φυσικῆς».

Ἡ δευτέρα καὶ ἡ τρίτη διαλέξεις ἐδόθησαν εἰς τὰς 21 καὶ 23 Φεβρουαρίου ὑπὸ τοῦ Dr. T. E. Allibone, μέλους τῆς Βασιλ. Ἀκαδημίας καὶ τῆς Βρετανικῆς ἐπιτροπῆς ἀτομικῆς ἐνεργείας, μετὰ θέμα «Ἡ χρησιμοποίησις τῆς ἀτομικῆς ἐνεργείας εἰς παραγωγικοὺς σκοποὺς». Μετάφρασις ἐκτενοῦς περιλήψεως τοῦ κειμένου τῶν διαλέξεων τούτων κατ' εὐγενῆ παραχώρησιν τοῦ ὀμιλητοῦ ἐδημοσιεύθη εἰς τὸ τεύχος Μαρτίου—Ἀπριλίου 1951 τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν», ὑπὸ τὸν τίτλον «Ἡ ἀτομικὴ ἐνέργεια».

Ἡ τετάρτη διάλεξις ἐδόθη εἰς τὰς 7 Μαρτίου ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ τῆς Φυσικῆς κ. Θ. Κουγιουμτζέλη μετὰ θέμα «Τὰ ἀποτελέσματα μιᾶς ἀτομικῆς ἐκρήξεως».

Ἡ πέμπτη διάλεξις ἐγένετο τὴν 4 Ἀπριλίου ὑπὸ τοῦ χημικοῦ κ. Α. Σταυροπούλου, μετὰ θέμα «Ἡ χημεία τοῦ ἀκετυλενίου». Τὸ κείμενον τῆς διαλέξεως ταύτης δημοσιεύεται εἰς τὸ παρὸν τεύχος.

Ἡ ἕκτη διάλεξις ἐδόθη τὴν 18 Ἀπριλίου ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ τοῦ Πολυτεχνείου Ἀθηνῶν καὶ τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Μονάχου κ. Γ. Σβάμπ μετὰ θέμα «Τὸ νέον ἠλεκτρονικὸν μικροσκοπιὸν πεδίου».

Ἡ ἑβδόμη καὶ τελευταία διάλεξις ἐδόθη τὴν 9 Μαΐου ὑπὸ τοῦ ὀφηγητοῦ τῆς Ὀργανικῆς Χημείας κ. Μιχ. Δέφνερ, μετὰ θέμα «Σχέσεις μεταξὺ χημείας καὶ φαινομένων κληρονομικότητος». Τὸ κείμενον τῆς διαλέξεως ταύτης θὰ δημοσιευθῆ εἰς ἐπόμενον τεύχος τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν».

Ὅπως καὶ κατὰ τὸ παρελθὸν ἔτος, οὕτω καὶ ἐφέτος ὁ ἀριθμὸς τῶν διαλέξεων ἦτο περιορισμένος ἐν σχέσει μετὰ τὸν ἀριθμὸν τῶν διαλέξεων τοῦ αὐτοῦ κύκλου ποὺ ἐδίδοτο παλαιότερον. Ἡ προθυμία τῶν ὀμιλητῶν νὰ λάβουν μέρος εἰς τὴν σειράν τῶν διαλέξεων αὐτῶν εἶναι ἐλαχίστη, παρ' ὅλον ποὺ τὸ κοινὸν τὸ ὅποιον τὰς παρακολουθεῖ δεικνύει ἐξαιρετικὸν ἐνδιαφέρον δι' αὐτάς. Θὰ πρέπει τὸ ἐπόμενον ἔτος νὰ παρακληθῶν ἢ νὰ ἐνδιαφεροῦν περισσότερο ὀμιληταὶ νὰ συμμετάσχουν εἰς τὴν σειράν αὐτὴν τῶν διαλέξεων, οὕτως ὥστε ἡ ἐνημέρωσις τοῦ ἐπιστημονικοῦ κοινοῦ μετὰ νεώτερα προβλήματα καὶ τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐρεύνης τῶν φυσικῶν ἐπιστημῶν νὰ γίνεται πληρεστέρα. Τὰ «Χημικά Χρονικά» εὐχαρίστως θὰ δημοσιεύουν ἐφ' ὅσον ἀποσταλοῦν εἰς αὐτὰ ἐκτενεῖς περιλήψεις ἢ ἀκόμη καὶ τὸ πλῆρες κείμενον τῶν διαλέξεων ἐκείνων αἱ ὁποῖα παρουσιάζουν ἐνδιαφέρον διὰ τοὺς χημικούς.

ΒΙΒΛΙΑ—ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

Ἐλήφθησαν τὰ κάτωθι βιβλία, περιοδικὰ κτλ. παρουσιάζοντα ἐνδιαφέρον καὶ διὰ τοὺς Χημικούς :

- **Τὸ κλίμα τῆς πόλεως, συμβολὴ εἰς τὴν μικροκλιματικὴν ἐρευναν τῶν Ἀθηνῶν καὶ γενικῶς τῶν μεγαλουπόλεων.** Ὑπὸ τοῦ Βασ. Α. Σακαλῆ, χημικοῦ—μετεωρολόγου. Σχ. 8ον, σελ. 264, σχ. 13. Ἀθῆναι 1951.
- **Ὁδηγὸς Σπουδῶν,** Ἐθνικοῦ Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατὰ τὸ 115 ἀκαδημαϊκὸν ἔτος 1950—1951, ἐπι Πρυτανείας Γεωργ. Ν. Κορωναίου. Σχ. 8ον μέγα, σελ. 280, σχ. εἰκ. 45, Ἀθῆναι 1950.
- **Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ τετρασθενοῦς μαγγανίου εἰς τοὺς πυρολουσίτας, τὰ μεταλλεύματα μαγγανίου** κλπ. Ὑπὸ τοῦ Κ. Σ. Βραχάμη, χημικοῦ. Σχ. 8ον, σελ. 28. Ἀθῆναι 1951.

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Χ. ΜΑΛΤΕΖΟΣ

1869 - 1951

Τὴν 6 Ἰανουαρίου 1951 ἀπεβίωσεν ὁ ἀκαδημαϊκὸς καὶ ὁμότιμος καθηγητῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν καὶ τοῦ Ἐθνικοῦ Μετσόβιου Πολυτεχνείου Κωνσταντῖνος Χ. Μαλτέζος.

Ὁ Κωνσταντῖνος Χ. Μαλτέζος ἐγεννήθη εἰς Πάτρας τῷ 1869, διήκουσε τὰ ἐγκύκλια μαθήματα εἰς Μεσολόγιον καὶ ἀκολούθως ἐνεγράφη εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τῶν Ἀθηνῶν καὶ τὸ 1890 ἀνηγορεύθη διδάκτωρ τῶν Μαθηματικῶν.

Ἀκολούθως ἐστάλη ὡς ὑπότροφος τοῦ Πανεπιστημίου εἰς Παρισίους, ὅπου ἐσπούδασεν εἰς τὴν Σορβόννην Μαθηματικὴν Φυσικὴν καὶ ἀνηγορεύθη διδάκτωρ τῆς Σορβόννης εἰς τὴν Μαθηματικὴν Φυσικὴν κατὰ τὸ ἔτος 1894.

Μετὰ τὴν ἐπιστροφὴν του εἰς Ἑλλάδα διωρίσθη ὡς Ἐπιμελητῆς τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν ὑπὸ τὸν Καθηγητὴν τῆς Φυσικῆς Τιμ. Ἀργυρόπουλον.

Ἀκολούθως ἀνέλαβε τὴν διδασκαλίαν τῆς Φυσικῆς εἰς τὴν Στρατιωτικὴν Σχολὴν τῶν Εὐελπίδων καὶ τέλος διωρίσθη τακτικὸς καθηγητῆς τῆς Φυσικῆς εἰς τὸ Ἐθνικὸν Μετσόβιον Πολυτεχνεῖον, εἰς τὸ ὅποιον ἐπὶ τριακοντα δύο συναπτὰ ἔτη εἰδίδαζε τὸ μάθημα τῆς Φυσικῆς.

Πρὸς τούτοις ἐχρημάτισε ἐπὶ 18 ἔτη καὶ ὡς καθηγητῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν, ἀρχικῶς εἰς τὴν ἔδραν τῆς Φυσικῆς καὶ ἀκολούθως εἰς τὴν ἔδραν τῆς Μηχανικῆς.

Ἀπὸ τῆς ἰδρύσεως τῆς Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν διετέλεσε Ἀκαδημαϊκός.

Ἐδημοσίευσεν πολλὰς ἀξιολόγους ἐπιστημονικὰς πρωτοτύπους ἐργασίας εἰς διάφορα ξένα περιοδικὰ ἀναφερομένας εἰς τὴν Φυσικὴν καὶ τὰ Μαθηματικά, ἡσχολήθη δὲ πρὸς τούτοις συστηματικῶς καὶ εἰς τὴν Ἱστορίαν τῶν Ἐπιστημῶν, ἢ δὲ συμβολὴν του καὶ εἰς τὸν κλάδον τοῦτον ὑπῆρξε σημαντικῆ.

Ὁ Κ. Μαλτέζος καὶ ὡς ἐπιστήμων καὶ ὡς ἀνθρωπος ἀπετέλη ἐπίλεκτον μέλος τῆς κοινωνίας, ὃ δὲ θάνατος αὐτοῦ ἀφήνει μέγα κενόν. Οἱ μαθηταὶ του, οἱ συνάδελφοί του καὶ ὅσοι ἔτυχε νὰ τὸν γνωρίσουν, δὲν θὰ λησμονήσουν ποτὲ τὸν ἀγαπητὸν καὶ φίλον εἰς ὄλους Κ. Μαλτέζον.

Κ. ΠΑΛΑΙΟΛΟΓΟΣ

- **Ἀρχεῖα τῆς Φαρμακευτικῆς.** Ὀργανον τῆς Ἑλληνικῆς Φαρμακευτικῆς Ἐταιρείας. Ἔτος 7ον, Περίοδος Γ'. Τεύχ. 1—2, Ἰανουαρίου—Ἀπριλίου καὶ 3—4 Μαΐου—Αὐγούστου. Ἀθῆναι 1951.
- **Οἰνοτεχνικῆ.** Μηνιαῖον οἰνολογικὸν καὶ ἀμπελοποιτικὸν περιοδικόν. Σχ. 8ον. Ἔτος 1ον, Τεύχη 1, 2 καὶ 3, Φεβρουαρίου, Μαρτίου καὶ Ἀπριλίου. Ἀθῆναι 1951.
- **Τεχνικὰ Χρονικά.** Ἐπίσημον ὄργανον τοῦ Τεχνικοῦ Ἐπιμελητηρίου τῆς Ἑλλάδος. Τεύχη 1—3, Ἰαν.—Φεβρ.—Μαρτ. Ἀθῆναι 1951.
- **La Ricerca Scientifica.** Μηνιαῖον Ὀργανον Ἐθνικοῦ Συμβουλίου Ἐρευνῶν. Τεύχη 2 (Φεβρ.) καὶ 3 (Μαρτ.). Roma 1951.
- **Kimya ve Sanayi (Chymia et Industria)** Περιοδικὸν Χημικῆς Ἐταιρείας Τουρκίας. Τεύχ. 23. Δεκέμβριος 1950. Εἰς τὰς σελ. 161—6 περιέχεται ἄρθρον τοῦ Καθηγητοῦ κ. Γ. Σβάμπ σχετικὸν μετὰ τὴν «Χημείαν ἐν Ἑλλάδι» (ἐπιστήμην καὶ βιομηχανίαν).
- **Chemische Rundschau,** ὄργανον διὰ τὴν παρασκευὴν, τεχνικὴν, ἐρευναν, ἐμπόριον, εἰσαγωγὴν, ἐξαγωγὴν χημικῶν καὶ φαρμακευτικῶν προϊόντων καὶ συγγενῶν εἰδῶν. Ἐκδίδεται δις τοῦ μηνός. Solothurn, Ἑλβετίας.

ARNOLD SOMMERFELD 1868 - 1951

Με τὸν θάνατον τοῦ Α. Sommerfeld (25 Ἀπριλίου 1951) χάνει ἡ Ἐπιστὴμη ἕναν ἀπὸ τοὺς σημαντικώτε-
ρους καὶ περισσότερο πολυσχιδεῖς ἐργάτας τῆς, τὸν
ἀνεγνωρισμένον Νέστορα τῆς Φυσικῆς.

Ἐγεννήθη ὁ Sommerfeld τὴν 5 Δεκεμβρίου 1868 εἰς
τὴν Königsberg, ἔλαβε εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τῆς γε-
νετείας τὸ διδ. διπλῶμα τῆς Φιλοσοφίας (1891) καὶ
ἐγκατεστάθη τὸ 1896 ὡς ὑφηγητὴς εἰς τὴν Γοττίγγην.
Τὸ 1897 διωρίσθη καθηγητὴς τῶν Μαθηματικῶν εἰς τὸ
Klausthal, τὸ 1900 ἐκλήθη ὡς καθηγητὴς τῆς Μηχανι-
κῆς εἰς τὸ Aachen καὶ ἀπὸ ἐκεῖ, κατὰ σύστασιν τοῦ
Röntgen, ἐκλήθη τὸ 1906 ὡς καθηγητὴς τῆς Θεωρητι-
κῆς Φυσικῆς εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τοῦ Μονάχου, εἰς
τὴν ἔδραν, τὴν ὁποῖαν εἶχε λαμπρύνῃ ὁ Boltzmann. Εἰς
τὸ Μόναχον ἔμεινε ἕως ὅτου τὸν κατέλαβε τὸ θρῖον
ἡλικίας καὶ ἐκεῖ ἀπέθανε ἀπὸ ἕνα αὐτοκινητικὸ δυστύ-
χημα, ὅπως πρὸ ἐτῶν ὁ Pierre Curie. Ἐνα αὐτοκινητο
τὸν ἐκτύπησε μέσα εἰς τὸν ἴσσο ἡσυχον Ἀγγλικὸν
Κῆπο τοῦ Μονάχου. Ἐφαίνεται ὅτι θὰ ἐγένετο καλά,
ἀλλὰ ἔξαφνα ἔπαθε ἐμβολὴν, ἔχασε τὰς αἰσθήσεις του
καὶ ἀπέθανε ἡσυχὰ περικυκλωμένος ἀπὸ τὴν ἀγαπη-
μένην του γυναῖκα Καν Johanna Sommerfeld, τὰ παι-
διὰ του καὶ τὰ 9 ἐγγόνια του.

Ἐργάσθηκε ὁ Sommerfeld εἰς ὄλους σχεδὸν τοὺς
κλάδους τῆς Φυσικῆς καὶ παντοῦ ἀπετύπωσεν ἰσχυρό-
τατα τὴν σφραγίδα τῆς μεγαλοφυΐας του.

Εἰς τὴν μηχανικὴν — μνημειῶδες εἶναι τὸ τετράτο-
μον σύγγραμμά: Klein—Sommerfeld, Theorie des Krei-
sels—τὴν ὑδροδυναμικὴν, τὴν ὀπτικὴν, τὸν ἠλεκτρομα-
γνητισμὸν—θεωρίαν τῆς διαδόσεως ἠλεκτρομαγνητικῶν
κυμάτων—τὴν θεωρίαν τῆς σχετικότητος καὶ τελευταῖα
τὴν θεωρίαν τῶν Κβάντων. Ὁ γέρος φυσικὸς συναγω-
νίσθηκε ὡς πρωτοπόρος μὲ τὰ παιδιὰ καὶ τὸ βιβλίον του
Atombau und Spektrallinien θὰ εἶναι γιὰ πολλὰ ἀκόμα
χρόνια τὸ κλασσικὸν σύγγραμμα τῆς κβαντικῆς θεω-

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ Δ.Ε. «ΧΗΜΙΚΩΝ ΧΡΟΝΙΚΩΝ»,

Συμφώνως πρὸς τὸν κανονισμὸν καὶ ἐν συνεχείᾳ
προηγουμένων ἀνακοινώσεων τῆς, ἡ Δ. Ε. τῶν «Χημι-
κῶν Χρονικῶν» ἀπεφάσισεν ὅπως τὸ **ΕΠΟΜΕΝΟΝ**
ΤΕΥΧΟΣ τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» **ΜΗ ΑΠΟΣΤΑΛῆ**
εἰς τοὺς κ. κ. συναδέλφους οἱ ὁποῖοι καθυστεροῦν τὴν
συνδρομὴν τῶν πρὸς τὴν Ἐνωσιν τοῦ ἔτους 1949. Μετὰ
τὴν τακτοποίησιν τῶν συνδρομῶν θὰ ἀποστέλλωνται τὰ
τεύχη ἀναδρομικῶς εἰς τοὺς κ.κ. συναδέλφους **μόνον** ἐφ'
ὅσον ὑπάρχουν ταῦτα καὶ τοῦτο, διότι λόγω ἐλλείψε-
ως καὶ ἀσέξσεως τῆς τιμῆς τοῦ χάρτου, τὸ περιοδι-
κὸν θὰ ἐκδίδεται εἰς περιωρισμένον σχετικῶς ἀριθμὸν
ἀντιτύπων.

Τὸ περιοδικὸν μας θὰ ἐκδίδεται **τακτικῶς** ἀνά διμή-
νον ἐντὸς τοῦ δευτέρου μηνὸς ἐκάστου διμήνου.

Ἴνα ἐπιτευχθῇ τοῦτο παρακαλοῦνται οἱ κ. κ. συ-
νάδελφοι ὅπως ἐνισχύσουν οἰκονομικῶς τὸ περιοδικὸν
πληρώνοντες ἐγκαίρως τὴν συνδρομὴν τῶν πρὸς τὴν
Ἐνωσιν, καθὼς καὶ διὰ τῆς ἀποστολῆς πρὸς δημοσί-
ευσιν **διαφημίσεων** τῶν Ἐταιριῶν ἢ Ἐργοστασίων ὅ-
που ἐργάζονται.

Ἐπίσης παρακαλοῦνται οἱ κ. κ. συνάδελφοι νὰ ἀπο-
στείλουν πρὸς τὴν Δ.Ε. πρὸς δημοσίευσιν ἄρθρα, ἐργα-
σίας, περιλήψεις ἐκ τοῦ ξένου τύπου, εἰδήσεις ἐπιστη-
μονικοῦ ἢ ἐπαγγελματικοῦ ἐνδιαφέροντος κ.τ.λ.

Πρὸς στενωτέραν ἐπαφὴν τῶν μελῶν τῆς Δ.Ε. μετὰ
τῶν κ. κ. συναδέλφων, ἐκάστην Παρασκευὴν ἀπὸ τὰς
6^{1/2}—7^{1/2} μ. μ. θὰ εὐρίσκονται εἰς τὰ γραφεῖα τῆς Ἐ-
νώσεως μερικὰ ἐκ τῶν μελῶν τῆς Δ. Ἐπιτροπῆς μὲ τὰ
ὁποῖα παρακαλοῦνται ὅπως συννενοῦνται οἱ κ. κ.
συνάδελφοι δι' ὅλα τὰ ζητήματα πού ἀφοροῦν τὸ
περιοδικὸν μας.

ρίας.—Τώρα τελευταῖα ἐξέδωκεν εἰς τρεῖς τόμους μα-
θήματα Θεωρητικῆς Φυσικῆς, ἕνα βιβλίον πού δὲν ξέρει
κανεῖς τί νὰ πρωτοθαυμάσῃ. Τὴν κλασσικὴν τελειότητα
ἢ τὴν ἐντελῶς νεανικὴν φρεσκάδα.

Ἡ γερμ. φυσικὴ ἑταιρία τοῦ εἶχε ἀπονεῖμῃ τὸ μετά-
λιον Max Planck καὶ δὲν ὑπάρχει σχεδὸν ἀκαδημία ἢ
ἐπιστημονικὸν σωματεῖον πού νὰ μὴ ἐξήτῃσε καὶ τὸν
ἔχη εἰς τοὺς κόλπους του ὑπὸ οἰονδήποτε τιτλον:
Βαυαρικὴ καὶ Πρωσικὴ Ἀκαδημία, Ἐπιστ. Ἐτ. Γοτ-
τίγγης, Royal Soc. τοῦ Λονδίνου, Nat. Ac. of Sciences
Washington D. C. Ἀκαδημία Βιέννης, Βοστώνης, Βου-
δαπέστης, Οὐψάλας, Μαδρίτης, Πετρούπολεως, Μόσχας
Acad. dei Lincei τῆς Ρώμης, Ἀκαδ. τῆς Καλκούττας
καὶ τῆς Bangalore, Soc. Néerlandaise, Soc. Philoma-
thique τῶν Παρισίων κτλ. Ἡ Φ. Μ. Σχολὴ τοῦ Ἐθνι-
κοῦ Πανεπιστημίου τὸν εἶχε ἀνακηρύξῃ ἀπὸ ἐτῶν ἐπι-
τιμον διδάκτορα.

Κοινῶς ὅμως ἀναγνωρίζεται ὅτι τὸ σπουδαιότερο
πράγμα πού ἔχει κἀμὴ εἰς τὴν ζωὴν τοῦ ὁ S. εἶναι ἡ
Σχολὴ του. Ἀπὸ τὸ ἡσυχὸ καὶ ἀπέριττο φροντιστήριον
τῆς Φ. Φυσικῆς τοῦ Sommerfeld τὸ πνεῦμα του κατηύ-
γασε ἀληθινὰ ὄλον τὸν κόσμον μὲ τὴν σωρείαν τῶν
μαθητῶν του.

Εἶναι χαρακτηριστικὸν ὅτι, ὅποιοι αἰσθάνθηκε ἀρ-
κετὲς δυνάμεις γιὰ νὰ παρακολουθήσῃ μὲ κάποια ἐπι-
τυχία τὸ φροντιστήριον τοῦ Sommerfeld σὲ πολὺ λίγα
χρόνια ἐγένετο καθηγητὴς σὲ κάποιο Πανεπιστήμιον
τῆς Εὐρώπης, τῆς Ἀμερικῆς, τῆς Ἀσίας. Τρία βραβεῖα
Nobel ἐβγῆκαν ἀπὸ τὸ περίφημον Seminar καὶ ἀμέτρη-
τοι πανεπιστημιακοὶ διδάσκαλοι. Εἰς τὴν Ἑλλάδα 4
καθηγηταὶ Φυσικῆς, 2 εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τῶν Ἀθη-
νῶν καὶ 2 εἰς τὴν Θεσσαλονίκην, εἶναι μαθηταὶ τοῦ
Sommerfeld.

Ἄς μοῦ ἐπιτραπῇ ὅμως, πρὶν τελειώσω τὴν σύν-
τομη αὐτῆ νεκρολογία, νὰ ὀμιλήσω γιὰ τὸν Α. Som-
merfeld, ὅπως τὸν ἐγνώρισα ὡς ἄνθρωπον. Εἶχα τὴν
εὐτυχίαν, συστημένος στὸν S. ἀπὸ τὸν ἀείμνηστο Κα-
ραθεοδωρῆ, νὰ μὴ εἶμαι μόνον μαθητὴς του ἀλλὰ
καὶ φίλος, φίλος οἰκογενειακός. Κάθε Παρασκευὴ
βράδου ἐτρέγαμε μαζί στὸ ἀπέριττό του σπιτί καὶ ἔ-
πειτα ἐκάμαμε μουσικὴ. Ἐκεῖνος ἔπαιζε πιάνο, ἐγὼ
βιολί. Γιὰ τὰ παιδιὰ του ἤμουσ ὁ Oskel Hondros καὶ
τὴν καλωσύνη τῆς Κυρίας Sommerfeld ποτὲ δὲν θὰ
τὴν ξεχάσω.

Μὲ τὴν κατοχὴ εἶχε παύσει ἡ ἐπαφή μου μὲ τοὺς
Sommerfeld. Ἐξαφνα ὅμως ἐδιάβασα ὅτι, ἀφοῦ ἀπε-
χώρησε ἕνεκα ὀρίου ἡλικίας ὁ S. (πού, ἄς σημειωθῇ,
ποτὲ δὲν ἐχώνευε τὸν Hitler), τὸ κόμμα διώρισε διά-
δοχόν του κάποιον ἐντελῶς ἄσημον Müller καί, εἰς
τὴν τελετὴν τῆς ἐγκαταστάσεώς του, ἕνας ἀληθινὰ
πρώτης γραμμῆς φυσικός, ξεχνώντας ἐμπρὸς στὸν
κομματικὸν φανατισμὸ τὸ ἐπιστημονικὸν του καλὸ ὄ-
νομα, εἶπε μεταξὺ ἄλλων ὅτι εἶναι πιὰ καιρὸς τὸ σε-
μινάριον αὐτὸ νὰ παύσῃ νὰ εἶναι ἐστία ἐβραϊκοῦ
δογματισμοῦ. Ἦταν ἡ ἐποχὴ πού τὸ κόμμα ἔχαρα-
κτῆριζε τὴν Θεωρίαν τῆς Σχετικότητος ὡς ἐβραϊκὴ
μπλόφα διὰ τὴν διανοητικὴν μείωσιν τῶν Ἀρίων.

(Εἶναι ἀλήθεια ὅτι τὸ ὄνομα Sommerfeld ἐβραιο-
φέρνει, μολοντί καὶ ἂν ἦτο Ἐβραῖος αὐτὸ δὲν θὰ
εἶχε καμμιά σημασία, ἀλλὰ γνωρίζω ὅτι ὁ S. ἐξήτα-
σε καλὰ τὸ γενεαλογικὸν του δένδρον καὶ δὲν εὐρήκε
οὔτε σταγόνα ξένου αἵματος).

Τότε ἐξέχασα τὴν κατοχὴ καὶ ἔγραψα στὸν σεβα-
στὸ καὶ ἀγαπητὸ μου δάσκαλον ὅτι οἱ μαθηταὶ του
στὴν Ἑλλάδα νομίζουμε πῶς ἡ μόνη ἀπάντησίς του
σ' αὐτὴν τὴν ἐνέργεια τοῦ Χιτλερισμοῦ ἔπρεπε νὰ
εἶναι ἕνα περιφρονητικὸν μείδιμα.

Δὲν πρέπει νὰ παραλείψω ὅτι οἱ Ἕλληνες σπου-
δασταὶ ὀχι μόνον εὐρίσκαν πάντοτε στὸν Sommerfeld
ἕναν φιλικώτατα διατεθειμένον καθηγητὴν ἀλλὰ καὶ
στὸ φιλόξενόν του σπιτί τὴν πιὸ θερμὴν ὑποδοχὴ.

Ὅπως εἰς ὄλον τὸν κόσμον, ἔτσι καὶ στὴν Ἑλλά-
δα, οἱ φυσικοὶ ἐπιστήμονες συμμερίζονται μὲ σεβα-
σμὸ τὸ γενικὸ πένθος γιὰ τὴ μεγάλη ἀπώλεια.

Δ. ΧΟΝΔΡΟΣ