

Ἡ ἀντίδρασις μεταξὺ τῆς κερατίνης τοῦ ἐρίου καὶ διαφόρων συμπλόκων τοῦ χαλκοῦ

II. Ἡ συστολή τῶν ἰνῶν τοῦ ἐρίου ἐντὸς διαλυμάτων διαφόρων συμπλόκων τοῦ χαλκοῦ

Ὑπὸ ΑΙΝ. ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗ

Μελετᾶται ἡ συστολή τῶν ἰνῶν τοῦ ἐρίου ἐντὸς διαλυμάτων χαλκαμμωνίας, χαλκομεθυλαμίνης, χαλκοαιθυλαμίνης καὶ χαλκο-κ-προπυλαμίνης. Ὑπάρχουν ἐνδείξεις πείθουσαι ὅτι ἡ συστολή προωθεῖται διὰ τῆς διασπάσεως τῶν δισουλφιδικῶν καὶ ὑδρογονοειδῶν δεσμῶν τῆς κερατίνης, τῆς διασπάσεως τῶν πρώτων ὀφειλομένης εἰς τὴν ἀλκαλικότητα τῶν διαλυμάτων τῶν συμπλόκων, τῶν δὲ δευτέρων εἰς τὴν ἀντίδρασιν τοῦ χαλκοῦ μετὰ τῆς κερατίνης τοῦ ἐρίου. Ὅταν οἱ δισουλφιδικοὶ δεσμοὶ τῆς κερατίνης ἀντικαθίστανται ὑπὸ τῶν σταθερωτέρων δεσμῶν λανθιονίνης, ἡ συστολή ἢ ὀφειλομένη εἰς τοὺς δισουλφιδικοὺς δεσμοὺς ἀπαλείφεται καὶ ἡ παρατηρουμένη ἐλάττωσις τοῦ μήκους τῶν ἰνῶν τοῦ ἐρίου μειοῦται. Εἶναι ἄξιον παρατηρήσεως ὅτι ἡ συστολή τοῦ μὴ σταθεροποιηθέντος ἐρίου ἐντὸς διαλυμάτων τῶν διαφόρων συμπλόκων αὐξάνει κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ὅπως καὶ ἡ καταστροφή τοῦ ἐρίου ἢ προκαλοῦμένη ὑπὸ τῶν συμπλόκων.

Εἰσαγωγή

Συστολή τοῦ μήκους τῶν ἰνῶν ἐρίου παρετηρήθη διὰ πρώτην φοράν (1) κατὰ τὴν ἄτμισιν ἰνῶν εὐρισκομένων ὑπὸ τάσιν, τὸ φαινόμενον ὅμως παρετηρήθη ἀργότερον καὶ ἐπὶ μὴ τεταμένων ἰνῶν κατεργαζομένων ἐντὸς διαλυμάτων διαφόρων ἐνώσεων, ὡς π.χ. ὀξίνου θειώδους νατρίου (2), κυανιούχου καλίου (3), κεκορεσμένου διαλύματος θειϊκοῦ ἀργύρου (4) καὶ ὑπεροξειδίου τοῦ χλωρίου (5). Δεδομένου ὅτι τὰ πλεῖστα τῶν ἀντιδραστηρίων τούτων ἔχουν τὴν ἰκανότητα νὰ διασποῦν τοὺς δισουλφιδικοὺς δεσμοὺς, ὑπεστηρίχθη ἢ ἄποψις ὅτι τὸ φαινόμενον εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς διασπάσεως τῶν δεσμῶν αὐτῶν. Ὁ μηχανισμὸς διὰ τοῦ ὁποίου ἐπιτυγχάνεται ἡ συστολή μετὰ τὴν διάσπασιν τῶν δισουλφιδικῶν δεσμῶν δὲν εἶναι ἀπολύτως ἐξηκριβωμένος. Ὑποτίθεται πάντως ὅτι αἱ πολυπεπτιδικοὶ ἀλύσεις τῆς κερατίνης, εὐθὺς ὡς διασπασθῶν οἱ συγκρατοῦντες αὐτὰς δεσμοί, συσπειροῦνται, ἀποκτῶσαι οὕτω μικρότερον μήκος. Ἐπιβεβαιώσις τῆς ἀπόψεως αὐτῆς παρέχεται καὶ ὑπὸ τῆς παρατηρήσεως ὅτι ἀντικατάστασις τῶν δισουλφιδικῶν δεσμῶν δι' ἄλλων σταθερωτέρων (6), ὡς π.χ. δεσμῶν λανθιονίνης, S - Ba - S κτλ., ἐξουδετερώνει τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἀνωτέρω ἀναφερθέντων ἀντιδραστηρίων. Ἡ διάσπασις τῶν δισουλφιδικῶν δεσμῶν πάντως δὲν εἶναι ὁ μόνος τρόπος διὰ τὴν ἐπίτευξιν τῆς συστολῆς. Προσφάτως ἐδείχθη ὅτι ὑδατικά διαλύματα φαινόλης καὶ φορμαμίδιου (7) ἔχουν τὴν ἰκανότητα νὰ προκαλοῦν συστολὴν τῶν ἰνῶν τοῦ ἐρίου, ὅχι ὅμως καὶ διάσπασιν τῶν δισουλφιδικῶν δεσμῶν. Ἀντιθέτως, τὰ ἀντιδραστήρια αὐτὰ εἶναι γνωστὰ ὡς διασπῶντα τοὺς ὑδρογονοειδεῖς δεσμοὺς. Ἐπιβεβαιώσις τῆς ἀπόψεως ὅτι ἡ διάσπασις τῶν

ὑδρογονοειδῶν δεσμῶν δύναται νὰ προκαλέσῃ συστολὴν τῶν ἐξ ἐρίου ἰνῶν παρέχεται καὶ ὑπὸ τῆς παρατηρήσεως, ὅτι διαλύματα βρωμιούχου λιθίου (8), γνωστοῦ ἀντιδραστηρίου πρὸς διάσπασιν ὑδρογονοειδῶν δεσμῶν, προκαλοῦν, ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας, συστολὴν. Ἡ δρᾶσις τοῦ βρωμιούχου λιθίου εἶναι ἐνδιαφέρουσα καὶ ἀπὸ ἄλλης ἀπόψεως. Ἐὰν ἡ κατεργασία τῆς ἰνὸς γίνῃ εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν καὶ εἶναι μικρᾶς διαρκείας, ἡ προκαλουμένη συστολή εἶναι ἀντιστρεπτή, τῆς ἰνὸς ἐπανερχομένης εἰς τὸ ἀρχικόν της μήκος μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ βρωμιούχου λιθίου δι' ἐκπλύσεως δι' ὕδατος.

Ἀντιστρεπτή συστολή ἐπετεύχθη διὰ πρώτην φοράν ὑπὸ τῶν Whewell καὶ Woods (9) κατὰ τὴν κατεργασίαν ἰνῶν ἐρίου ἐντὸς διαλυμάτων χαλκαμμωνίας. Τοιαύτη κατεργασία προκαλεῖ συστολὴν τῶν ἰνῶν, αἱ ὁποῖαι ὅμως ἐπανερχοῦνται εἰς τὸ ἀρχικόν των μήκος μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ χαλκοῦ, προϋποτιθεμένου ὅτι ἡ κατεργασία τοῦ ἐρίου διὰ τοῦ διαλύματος τοῦ συμπλόκου δὲν εἶναι μεγάλης διαρκείας. Ἀργότερον ἐδείχθη ὅτι τὸ φαινόμενον παρατηρεῖται τῆ βοήθειᾳ συμπλόκων ὄχι μόνον χαλκοῦ, ἀλλὰ καὶ ἄλλων μετάλλων (10 - 15). Ἡ ἐξήγησις τοῦ φαινομένου ἢ παρεχομένη ὑπὸ τῶν Whewell καὶ Woods εἶναι ὅτι ἡ συστολή προέρχεται ἀπὸ τὴν ἰσχυρὰν ἔλξιν ὠρισμένων δραστικῶν ὁμάδων τῆς κερατίνης ὑπὸ τοῦ χαλκοῦ, ἢ ὁποῖα καὶ ὑποχρεώνει τὸ μόριον τῆς κερατίνης νὰ συσταλῇ διὰ νὰ καταστῇ δυνατὴ ἡ ἀντίδρασις μετὰ τοῦ χαλκοῦ. Ἡ ἀντιστρεπτότης τοῦ φαινομένου ἐξηγεῖται διὰ τῆς παραδοχῆς ὅτι ὠρισμένοι δεσμοὶ μὴ διασπώμενοι ὑπὸ τοῦ ἀντιδραστηρίου κρατοῦν τὰς ἀλύσεις τῆς κερατίνης ὑπὸ διαρκῆ τάσιν μετὰ τὴν συστολὴν, τοῦτο δὲ ἔχει ὡς ἀποτέλε-

σμα την επαναφορά των αλύσεων εις την αρχικήν των θέσιν εϋθύς ως ο χαλκός απομακρυνθή εκ του έριου. Παλαιότεραι έργασιαί επί του θέματος (10-15) δέν έδειξαν διαφοράς μεταξύ έριου σταθεροποιηθέντος και μή. Ός εκ τούτου οϋδεις εκ των παλαιότερων έρευνητών έλαβε θέσιν ύπερ της μιδς ή της άλλης των άνωτέρω δύο θεωριών, άν και τó γεγονός ότι προκατεργασία της ίνός διά διοξειδίου του χλωρίου διευκολύνει την συστολήν έντός χαλκαμμωνίας (10) έθεωρείτο ως ένδειξις ύπερ της κατά κάποιον τρόπον συμβολής των δισουλφιδικών δεσμών εις τó φαινόμενον.

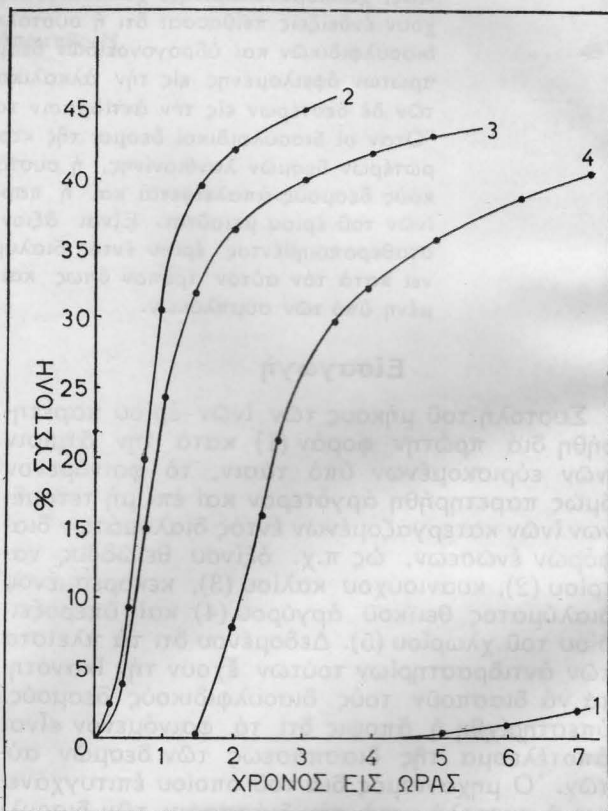
Εις την παρούσαν έρευναν επανελήφθη τμήμα της εις τó παρελθόν γενομένης έργασίας διά διαλυμάτων χαλκαμμωνίας διά νά επιβεβαιωθή τó αναπαραγώγιμον των μετρήσεων, ή δέ έργασία επεξετάθη επί των συμπλόκων του χαλκού των λαμβανομένων διά μεθυλαμίνης, αιθυλαμίνης και κ-προπυλαμίνης.

Πειραματικόν

Δι' όλόκληρον την παρούσαν έργασίαν χρησιμοποιείται τó προς την βάση τμήμα της ίνός έριου τύπου Λίνκολν, καθαρισθέν δι' έκχυλίσεως έντός συσκευής Soxhlet δι' αιθέρος και άλλκοόλης (16). Έριον εις τó όποιον οι δισουλφιδικοί δεσμοί έχουν άντικατασταθή διά δεσμών λανθιονίνης παρασκευάζεται συμφώνως προς τας μεθόδους τας ύποδειχθείσας ύπό του Phillips (17). Πρό της κατεργασίας διά του συμπλόκου αι ίνες στερεοϋνται επί άγκίστρων έξ ύάλου και μετροϋνται. Μετά την κατεργασίαν των ίνων διά του διαλύματος του καταλλήλου συμπλόκου άκολουθει έκπλυσις διά ρέοντος (20 λεπτά) και άπεσταγμένου (15 λεπτά) ύδατος, ξήρανσις εις τόν άέρα (24 ώραι) και μέτρησις του νέου μήκους αυτών. Ός συστολή λαμβάνεται ο μέσος όρος της συστολής είκοσι ίνων, έκφράζεται δέ αύτη ως ποσοστόν επί τοις έκατόν αρχικού μήκους. Η άντιστρεπτότης της συστολής έξακριβοϋται κατόπιν άπομακρύνσεως του χαλκού εκ της ίνός διά κατεργασίας επί 20 λεπτά διά διαλύματος θειικού όξέος 5% και έκπλύσεως και ξήρανσεως ως άνωτέρω, ύπολογίζεται δέ αύτη ως ποσοστόν επί τοις έκατόν της άντιστοίχου συστολής. Αν π.χ. ή συστολή πρό της άπομακρύνσεως του χαλκού είναι 20% (επί του αρχικού μήκους της ίνός), ένφω μετά ταύτην άνέρχεται εις 15% (πάλιν επί του αρχικού μήκους της ίνός), ή άντιστρεπτότης της συστολής θα θεωρηται ότι είναι 25%. Εις όλα τά πειράματα έκάστη ίς κατεργάζεται κεχωρισμένως έντός 5 ml του καταλλήλου συμπλόκου εις θερμοκρασίαν 25°C ρυθμιζομένην διά θερμοστάτου. Διά τó μεγαλύτερον μέρος της έργασίας έχρησιμοποιήθησαν άραιά διαλύματα των συμπλόκων, όπου δέν γίνεται ιδιαίτερα μνεία εις τó κείμενον περί της συγκεντρώσεως των διαλυμάτων, τά άντιδραστήρια περιέχουν 0,0175 mol/l χαλκόν και 7,25 mol/l άμμωνίαν ή άμίνην.

Συμπεράσματα

Είναί προφανές εκ του σχήματος 1, εις τó όποϊον παρίσταται γραφικώς ή συστολή του έριου έντός διαλυμάτων των διαφόρων συμπλόκων συναρτήσεται του χρόνου κατεργασίας, ότι δι' όλα τά σύμπλοκα ή συστολή αύξάνει μετά του χρόνου κατεργασίας, της μεγίστης έπιτευχθείσης συστολής εύρισκομένης μεταξύ 40% και 45% διά τας ίνας τας κατεργασθείσας εις διαλύματα των τριών χαλκαμινών.



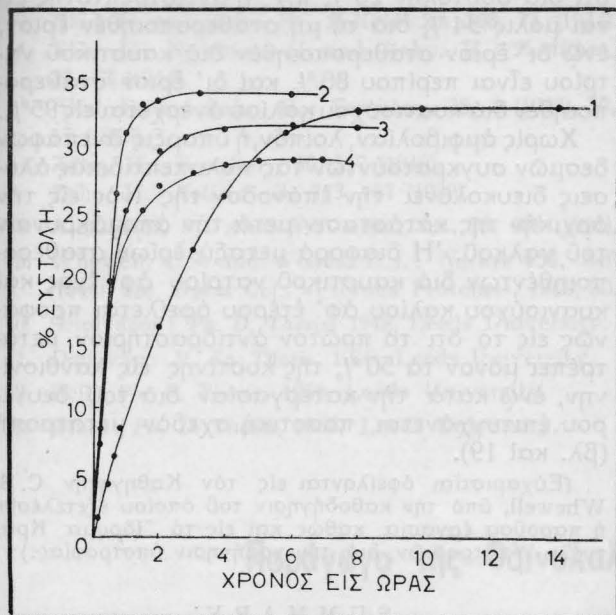
Σχ. 1. Συστολή του έριου έντός διαλυμάτων συμπλόκων του χαλκού μετά άμμωνίας (καμπύλη 1), μεθυλαμίνης (καμπύλη 2), αιθυλαμίνης (καμπύλη 3) και κ-προπυλαμίνης (καμπύλη 4).

Όπως όμως φαίνεται και εκ της μορφής των καμπύλων, οι αριθμοί αυτοί δέν αντιπροσωπεύουν τó πραγματικόν μέγιστον. Τοϋτο δέν κατέστη δυνατόν νά έξακριβωθή λόγω του ότι κατεργασία επί μακρότερον χρόνον καταστρέφει την ίνα εις τοιοϋτον βαθμόν ώστε ή μέτρησις του μήκους της νά καθίσταται αδύνατος.

Έκ του αύτου σχήματος συνάγεται ότι ή ταχύτης του φαινομένου έπηρεάζεται από τó είδος του συμπλόκου, έλαττωμένη όταν τó μοριακόν βάρος της άμίνης αύξάνει. Τοϋτο είναι άσφαλώς συνέπεια της διαφόρου άπορροφήσεως του χαλκού ύπό της ίνός εκ διαλυμάτων των διαφόρων συμπλόκων.

Εις την χαμηλήν άπορρόφησιν όφείλεται ίσως και ή άσήμαντος συστολή του έριου έντός του διαλύματος χαλκαμμωνίας, ακόμη και μετά κα-

τεργασίαν έπτά ώρων (σχ.1). 'Ως έχει δειχθί (16), ή άπορρόφησης χαλκού υπό του έριου εις την κατάστασιν ίσορροπίας είναι μόνον 8% εκ του



Σχ. 2. Συστολή έριου, σταθεροποιηθέντος διά καυστικού νατρίου, έντός διαλυμάτων συμπλόκων του χαλκού μετά άμμωνίας (καμπύλη 1), μεθυλαμίνης (καμπύλη 2), αϊθυλαμίνης (καμπύλη 3) και z-προπυλαμίνης (καμπύλη 4).

διαλύματος χαλκαμμωνίας, ένω υπερβαίνει τά 10% διά τά τρία άλλα σύμπλοκα. Ίσως, έπομένως, νά είναι άπαραίτητος ή ύπαρξις έπί τής ίνός ένός έλαχίστου ποσού χαλκού, προτου καταστή δυνατή ή έναρξις του φαινομένου. 'Απόδειξις του ότι ή χαλκαμμωνία συμπεριφέρεται όμαλώς, όταν ή συγκέντρωσις του διαλύματος εις χαλκόν δέν είναι πολύ χαμηλή, παρέχεται υπό σειρās πειραμάτων, εις την όποιαν τό χρησιμοποιούμενον αντίδραστήριον περιέχει 0,035 mol/l χαλκόν και 7,25 mol/l άμμωνίαν. Έκ του πίνακος 1, όπου συνοψίζονται τά άποτελέσματα των πειραμάτων αυτών, είναι προφανές ότι τό έριον συστέλλεται κανονικώς, άν και ή ταχύτης με την όποιαν λαμβάνει χώραν τό φαινόμενον έξακολουθει νά παραμένη συγκριτικώς μικρά.

ΠΙΝΑΞ 1

Συστολή έριου έντός διαλύματος χαλκαμμωνίας (0,035 mol/l χαλκός)

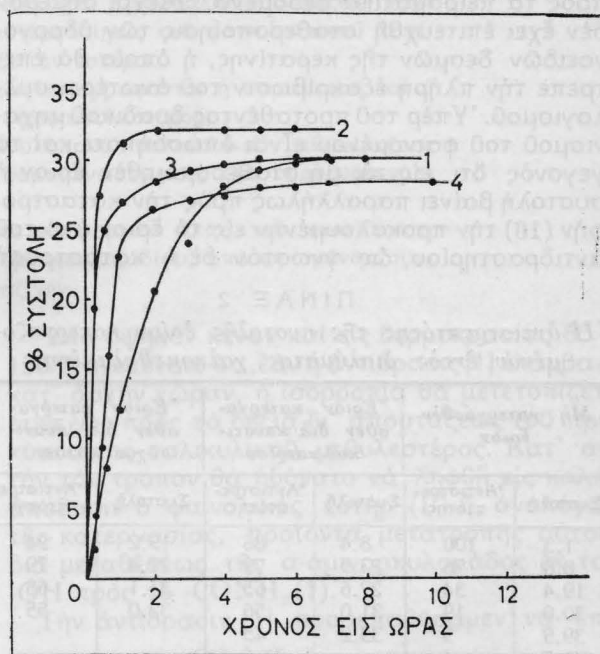
| Χρόνος (ώραι) | Συστολή % | Ανισορροπότης % |
|---------------|-----------|-----------------|
| 1/4 | 1.5 | 100 |
| 1/2 | 6.4 | 100 |
| 1/4 | 13.4 | 94 |
| 1 | 17.9 | 90 |
| 2 | 28.8 | 59 |
| 3 | 35.3 | 37 |
| 4 | 40.1 | 20 |

'Αντίθετον προς την άνωτέρω υπόθεσιν είναι τό γεγονός ότι σταθεροποιηθέν διά καυστικού

νατρίου ή κυανιούχου καλίου έριον συμπεριφέρεται όμαλώς (σχ. 2 και 3), άν και ή άπορρόφησης χαλκού υπό άμφοτέρων των έριων είναι ή αυτή ως και διά τό μη σταθεροποιηθέν. Εις την περίπτωσην αυτήν πάντως είναι πιθανόν ότι ή προκατεργασία έξασθενεί τό έριον, ύποβοηθούσα την συστολήν.

Μία άλλη διαφορά μεταξύ έριου σταθεροποιηθέντος και μη έγκειται εις την διάφορον ταχύτητα συστολής των ίνων. Έκ τής συγκρίσεως των σχημάτων 1 και 2, 3 καθίσταται σαφές ότι ή ταχύτης του φαινομένου εμφανίζεται πολύ μεγαλύτερα διά τό σταθεροποιηθέν έριον. Η διαφορά αυτή είναι μάλλον άπίθανον νά σχετίζεται με την μετατροπήν τής κυστίνης εις λανθιονίνη. Τό πιθανώτερον είναι ότι, λόγω του ίσχυρως άλκαλικού περιβάλλοντος του προς σταθεροποίησιν του έριου χρησιμοποιούμενου αντίδραστήριου, καταστρέφεται ή έπιφάνεια τής ίνός, έπερχομένης ως εκ τούτου αύξήσεως τής ταχύτητος διαχύσεως (18) του συμπλόκου και κατ' άκολουθίαν αύξήσεως τής ταχύτητος συστολής.

Τό κύριον όμως χαρακτηριστικόν τής συστολής σταθεροποιηθέντος έριου είναι τό παρατηρούμενον διάφορον μέγιστον. Ένω δηλ. τό μη σταθεροποιηθέν έριον συστέλλεται μέχρι και 50% εις ώρισμένας περιπτώσεις (σχ. 1), εμφανίζει δέ τάσιν περαιτέρω συστολής, τό διά καυστικού νατρίου ή κυανιούχου καλίου σταθεροποιηθέν έριον



Σχ. 3. Συστολή έριου, σταθεροποιηθέντος διά κυανιούχου καλίου, έντός διαλυμάτων συμπλόκων του χαλκού μετά άμμωνίας (καμπύλη 1), μεθυλαμίνης (καμπύλη 2), αϊθυλαμίνης (καμπύλη 3) και z-προπυλαμίνης (καμπύλη 4).

δέν συστέλλεται πέραν των 30%, τής τιμής αυτής διατηρουμένης σταθεράς άκόμη και μετά μακροχρόνιον κατεργασίαν έντός διαλυμάτων

τών διαφόρων συμπλόκων (σχ. 2 και 3). Τοῦτο δὲ παρ' ὅλον ὅτι ἡ ταχύτης τοῦ φαινομένου εἶναι ἀσυγκρίτως μεγαλύτερα διὰ τὸ σταθεροποιηθὲν ἔριον. Δὲν ὑπάρχει, ἐπομένως, ἀμφιβολία ὅτι ὁ μηχανισμὸς διὰ τοῦ ὁποίου ἐπιτυγχάνεται ἡ συστολή εἰς τὰς δύο περιπτώσεις εἶναι διάφορος, κατὰ πᾶσαν δὲ πιθανότητα περιλαμβάνει διάσπασιν ἀμφοτέρων τῶν ὑδρογονοειδῶν καὶ δισουλφιδικῶν δεσμῶν εἰς τὸ μὴ σταθεροποιηθὲν ἔριον καὶ διάσπασιν μόνον τῶν ὑδρογονοειδῶν δεσμῶν εἰς τὸ σταθεροποιηθὲν τοιοῦτον. Πράγματι, εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ μὴ σταθεροποιηθέντος ἔριου εἶναι δυνατόν νὰ διασπασθῶν καὶ οἱ δισουλφιδικοί δεσμοί, λόγω τοῦ ἰσχυρῶς ἀλκαλικοῦ περιβάλλοντος τοῦ διαλύματος τοῦ συμπλόκου, καὶ οἱ ὑδρογονοειδεῖς δεσμοί, λόγω τῆς ἀντιδράσεως τοῦ χαλκοῦ μετὰ τῶν πεπτιδικῶν δεσμῶν τῆς κερατίνης (16). Οἱ δεσμοὶ λανθιονίνης ὅμως τοῦ σταθεροποιηθέντος ἔριου δὲν προσβάλλονται εὐκόλως ὑπὸ τοῦ ἀντιδραστήριου. Ἐὰν λοιπὸν οἱ δισουλφιδικοί δεσμοὶ συνεισφέρουν εἰς τὸ φαινόμενον, τοῦτο εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν θὰ εἶναι ἀδύνατον καὶ ἡ ἐπιτυγχανομένη συστολή θὰ ὀφείλεται ἀποκλειστικῶς εἰς τοὺς ὑδρογονοειδεῖς δεσμούς. Οὕτω σταθεροποιήσας τῶν δισουλφιδικῶν δεσμῶν τῆς κερατίνης θὰ ἔχη ὡς συνέπειαν τὴν ἐλάττωσιν τῆς συστολῆς ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ μὴ σταθεροποιηθὲν ἔριον, συμπέρασμα τὸ ὁποῖον εἶναι ἀπολύτως σύμφωνον πρὸς τὰ πειραματικὰ δεδομένα. Μέχρι σήμερον δὲν ἔχει ἐπιτευχθῆ σταθεροποιήσας τῶν ὑδρογονοειδῶν δεσμῶν τῆς κερατίνης, ἡ ὁποία θὰ ἐπέτρεπε τὴν πλήρη ἐξακρίβωσιν τοῦ ἀνωτέρω συλλογισμοῦ. Ὑπὲρ τοῦ προταθέντος δυαδικοῦ μηχανισμοῦ τοῦ φαινομένου εἶναι ὅπως ἴδωμεν καὶ τὸ γεγονός ὅτι εἰς τὸ μὴ σταθεροποιηθὲν ἔριον ἡ συστολή βραίνει παραλλήλως πρὸς τὴν καταστροφήν (16) τὴν προκαλουμένην εἰς τὸ ἔριον ὑπὸ τοῦ ἀντιδραστήριου, ὡς γνωστὸν δὲ ἡ καταστροφή

συγκριτικαὶ τιμαὶ διὰ τὴν ἀντιστρεπτότητα τῆς συστολῆς σταθεροποιηθέντος καὶ μὴ ἔριου κατεργαζομένου ἐντὸς διαλύματος χαλκομεθυλαμίνης, ὅτι διὰ συστολὴν 20% π.χ. ἡ ἀντιστρεπτότης εἶναι μόλις 34% διὰ τὸ μὴ σταθεροποιηθὲν ἔριον, ἐνῶ δι' ἔριον σταθεροποιηθὲν διὰ καυστικοῦ νατρίου εἶναι περίπου 80% καὶ δι' ἔριον σταθεροποιηθὲν διὰ κυανιοῦχου καλίου ἀνέρχεται εἰς 95%.

Χωρὶς ἀμφιβολίαν, λοιπὸν, ἡ ὑπαρξὶς ἀνεπάφω-ν δεσμῶν συγκρατούντων τὰς πολυπεπτιδικὰς ἀλύσεις διευκολύνει τὴν ἐπάνοδοσιν τῆς ἰνὸς εἰς τὴν ἀρχικὴν τῆς κατάστασιν μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ χαλκοῦ. Ἡ διαφορὰ μετὰ τὸ ἔριον σταθεροποιηθέντων διὰ καυστικοῦ νατρίου ἀφ' ἑνὸς καὶ κυανιοῦχου καλίου ἀφ' ἑτέρου ὀφείλεται προφανῶς εἰς τὸ ὅτι τὸ πρῶτον ἀντιδραστήριον μετατρέπεται μόνον τὰ 50% τῆς κυστίνης εἰς λανθιονίνην, ἐνῶ κατὰ τὴν κατεργασίαν διὰ τοῦ δευτέρου ἐπιτυγχάνεται ποσοτικὴ σχεδὸν μετατροπὴ (βλ. καὶ 19).

(Εὐχαριστίαι ὀφείλονται εἰς τὸν Καθηγητὴν C. S. Whewell, ὑπὸ τὴν καθοδήγησιν τοῦ ὁποίου ἐξετελέσθη ἡ παρούσα ἐργασία, καθὼς καὶ εἰς τὸ Ἴδρυμα Κρατικῶν Ὑποτροφίων, διὰ τὴν χορήγησιν ὑποτροφίας.)

SUMMARY

The reaction between wool keratin and various copper-complexes

By A. VASSILIADIS

A brief summary is given of part of a Ph. D. Thesis deposited at the University of Leeds, and dealing with the action of metal-ammines on wool. In this part are discussed the contraction in length, and the factors influencing the extent of super contraction of wool fibres after treatments in solutions of the copper-complexes derived from ammonia and the first three members of the series of the aliphatic amines. It appears that the supercontraction of unmodified wool is promoted by the fission of some disulphide bonds, due to the alkalinity of the reagent, and of hydrogen bonds, due to combination of copper with keratin. When the disulphide bonds are replaced by the more stable lanthionine linkings the contraction due to the fission of the disulphide bonds is eliminated and the supercontraction consequently falls. It is interesting to note that the supercontraction of unmodified wool increases from cupri-n-propylamine to cuprimethylamine in the same way as does the damage caused to wool by these reagents.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Astbury, W.T. and Woods, H.J.: *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **232A**, 358 (1934).
2. Speakman, J.B.: *Nature*, **132**, 930 (1933).
3. Speakman, J.B.: *J. Soc. Dyers Col.*, **52**, 335 (1936).
4. Speakman, J.B.: *Nature*, **148**, 141 (1941).

ΠΙΝΑΞ 2

Ἡ ἀντιστρεπτότης τῆς συστολῆς ἔριου κατεργαζομένου ἐντὸς διαλύματος χαλκομεθυλαμίνης

| Μὴ κατεργασθὲν ἔριον | | Ἐριον κατεργασθὲν διὰ καυστικοῦ νατρίου | | Ἐριον κατεργασθὲν διὰ κυανιοῦχου καλίου | |
|----------------------|----------------|---|----------------|---|----------------|
| Συστολή | Ἀντιστρεπτότης | Συστολή | Ἀντιστρεπτότης | Συστολή | Ἀντιστρεπτότης |
| 1.3 | 100 | 8.4 | 86 | 19.2 | 94 |
| 8.8 | 76 | 23.5 | 79 | 27.4 | 79 |
| 19.4 | 34 | 27.6 | 65 | 31.1 | 68 |
| 30.0 | 19 | 31.0 | 56 | 32.0 | 55 |
| 39.9 | 5 | 33.2 | 45 | | |
| 42.5 | 4 | | | | |
| 45.5 | 3 | | | | |

αὕτη ὀφείλεται κυρίως εἰς τὴν διάσπασιν τῶν δισουλφιδικῶν δεσμῶν. Ὑπὲρ τοῦ ἀνωτέρω μηχανισμοῦ εἶναι, ἐπίσης, ἡ ἀσυγκρίτως μεγαλύτερα ἀντιστρεπτότης τῆς συστολῆς διὰ τὸ σταθεροποιηθὲν παρὰ διὰ τὸ μὴ σταθεροποιηθὲν ἔριον.

Εἶναι φανερόν ἐκ τοῦ πίνακος 2, ὅπου δίδονται

5. Das, D.B. and Speakman, J.B.: *J. Soc. Dyers Col.*, **66**, 583 (1950).
6. Speakman, J.B. and Whewell, C.S.: *J. Soc. Dyers Col.*, **52**, 380 (1936).
7. Elöd, E. and Zahn, H.: *Kolloid - Z.*, **108**, 74 (1944).
Elöd, E., Nowotny, H. and Zahn, H.: *Textilber.*, **25**, 73 (1944).
Elöd, E. and Zahn, H.: *Textilber.*, **28**, 2 (1947), **30**, 17 (1949).
Zahn, H.: *Textilber.*, **30**, 517 (1949).
Zahn, H.: *Kolloid - Z.*, **113**, 157 (1939).
8. Alexander, P.: *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **53**, 653 (1951).
9. Whewell, C.S. and Woods, H.J.: *Nature* **154**, 546 (1944); *Soc. Dyers Col.*, «Fibrous Proteins», 1946, 50.
10. Srinivason: *Ph. D. Thesis*, 1948, Leeds University.
11. Donovan: *M. Sc. Thesis*, 1950, Leeds University.
12. Bell: *Ph. D. Thesis*, 1950, Leeds University.
13. Dixie: *Ph. D. Thesis*, 1953, Leeds University.
14. Ashworth: *P. D. Thesis*, 1954, Leeds University.
15. Hartley: *Ph. D. Thesis*, 1955, Leeds University.
16. Βασιλειάδης, Α.: *Χημικά Χρονικά*, **22 A**, 202 (1957).
17. Phillips, H. et al.: *Biochem. J.*, **39**, 7, 17 (1945).
18. Speakman, J.B. and Smith: *J. Soc. Dyers Col.*, **52**, 121 (1936).
Royer, G.L. and Millson, H.E.: *Amer. Dyest. Rep.*, **29**, 697 (1940).
Whewell, C.S. and Woods, H.J.: *J. Soc. Dyers Col.*, **60**, 148 (1944).
Millson, H.E. and Turl, L.H.: *Amer. Dyest. Rep.*, **39**, 647 (1950).
Lindberg, J.: *Text. Res. J.*, **20**, 381 (1950).
Alexander, P., Gough, D. and Hudson, R.: *Biochem. J.*, **48**, 20 (1951).
19. Earland, C. and Knight, C.: *Biochim. Biophys. Acta*, **22**, 405 (1956).

(Εισήχθη τῆ 21η Νοεμβρίου 1957)

Παράγωγα τῆς Φαινυλαλανίνης. Μετεστεροποιήσεις

Ὑπὸ ΙΦΙΓ. ΦΩΤΑΚΗ

Ἐγένοντο δοκιμαὶ διὰ τὴν ἐπίτευξιν μετεστεροποιήσεων, εἰς ἐνώσεις Ο-αμινοακὺλ-σαλικυλικοῦ ὀξέος. Ὡς κατάλυται ἐχρησιμοποίηθησαν β-ναφθαλινοσουλφοξὺ καὶ βορικός τριφαινυλεστήρ. Διὰ τοῦ β-ναφθαλινοσουλφοξέος ἐπετεύχθη, ὡς πρότυπος ἀντίδρασις, ἡ μετεστεροποίησις τοῦ φαινυλοξεικοῦ ἐστέρος, διὰ β-ναφθόλης, πρὸς β-ναφθαλινοξεικὸν ἐστέρα.

Ὡς παραδείγματα μετεστεροποιήσεως περιγράφονται ἡ παρασκευὴ καὶ ὁ προσδιορισμὸς τοῦ βορίου, τοῦ βορικοῦ τριφαινυλεστέρος.

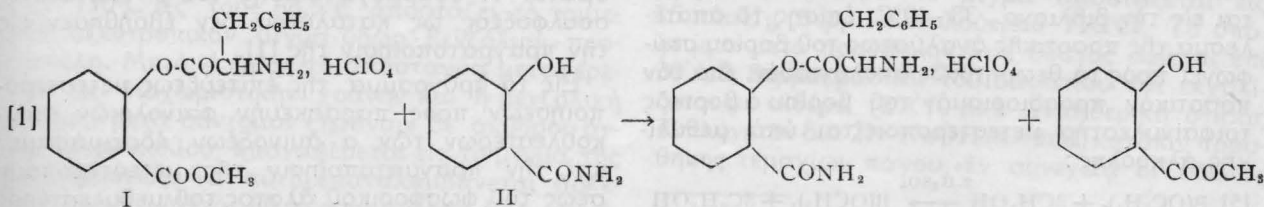
Τὸ ὑπερχλωρικὸν ἄλας τοῦ Ο-φαινυλαλανὺλ-σαλικυλικοῦ μεθυλεστέρος ἔδωσεν, ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας, προϊόν συμπτυκνώσεως τῆς 2-(2'-υδροξυφαινὺλ)-4-βενζὺλ-ἱμιδαζολόνης-(5).

Παρασκευάσθη κατὰ δύο τρόπους τὸ φωσφορικὸν ἄλας τοῦ φαινυλαλανὺλ-μεθυλεστέρος. Μίγμα αὐτοῦ μετὰ σαλικουλαμιδίου, ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας, ἔδωσεν φαινυλαλανινοδικετοπιπεραζίνην.

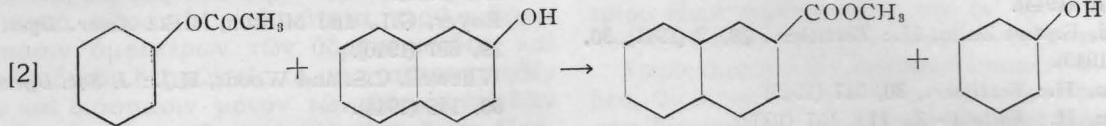
Κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν συνθέσεων σαλικουλοπεπτιδίων (1, 2) προσεπαθήσαμεν νὰ παρασκευάσωμεν διαφόρους ἐστέρας α-αμινοξέων μετὰ τοῦ φαινολικοῦ ΟΗ τοῦ σαλικυλικοῦ ὀξέος διὰ καταλλήλων μετεστεροποιήσεων ἐτέρων ἀναλόγων, ἀλλ' εὐκολώτερον παρασκευαζομένων ἐστέρων. Οὕτως ἐδοκιμάσαμεν τὴν μετεστεροποίησιν τοῦ ὑπερχλωρικοῦ ἁλατος τοῦ Ο-φαινυλαλανὺλ-σαλικυλικοῦ μεθυλεστέρος (I) τῆ ἐπιδράσει σαλικυλικοῦ ἀμιδίου, πρὸς τὸ ὑπερχλωρικὸν ἄλας τοῦ Ο-φαινυλαλανὺλ-σαλικυλικοῦ ἀμιδίου (II):

Ὑπὸ ὑψηλὸν κενὸν καὶ εἰς θερμοκρασίας 80-120°C ἀνεμένετο ὅτι, ἐὰν ἡ ἀντίδρασις [1] ἐλάμβανε κατ' ἀρχὴν χώραν, ἡ ἰσορροπία θὰ μετετοπίζετο συνεχῶς πρὸς τὰ δεξιὰ δι' ἀποστάξεως τοῦ προκύπτοντος σαλικυλικοῦ μεθυλεστέρος. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον θὰ ἠδύνατο νὰ ληφθῆ εἰς καλὴν ἀπόδοσιν ὁ φαινολικὸς ἐστέρ (II) ἢ, ἀναλόγως τῆς κατεργασίας, προϊόντα μετατροπῆς αὐτοῦ, διὰ μεταθέσεως τῆς α-αμινοακυλομάδος ἐκ τοῦ -OH πρὸς τὸ -CONH₂ (1).

Τὴν ἀντίδρασιν [1] προσεπαθήσαμεν νὰ ἐπι-

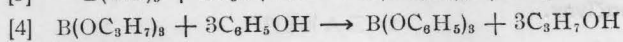
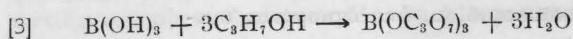


ταχύνωμεν διὰ χρησιμοποίησεως διαφόρων καταλυτών (3). Προκειμένου νὰ ἐκλέξωμεν τὸν κατάλληλον καταλύτην, ἐμελετήσαμεν, ὡς πρότυπον ἀντίδρασιν, τὴν μετεστεροποίησιν τοῦ ὀξεικοῦ φαινυλεστέρος τῆ ἐπιδράσει β-ναφθόλης, πρὸς ὀξεικὸν β-ναφθυλεστέρα καὶ φαινόλην :

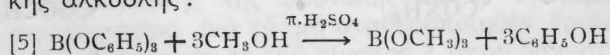


Διὰ χρησιμοποίησεως ἀνύδρου β-ναφθαλινοσουλφοξέος, ὡς καταλύτου, ἐπετύχομεν τὴν μετεστεροποίησιν [2] μετὰ θέρμανσιν ἐπὶ 7 ὥρας εἰς 100-110°C εἰς ἀπόδοσιν 70% (μὴ ἀνακρυστ. προϊόν). Ἐπίσης παρεσκευάσαμεν τὸν τριφαινυλεστέρα τοῦ βορικοῦ ὀξέος καὶ τὸν ἐχρησιμοποίησαμεν ὡς καταλύτην τῆς μετεστεροποίησεως [2], ἐν συνδυασμῷ μετὰ τοῦ β-ναφθαλινοσουλφοξέος ὡς καὶ μόνον. Τ' ἀποτελέσματα δὲν ἦσαν εὐνοϊκά. Οὕτω, διὰ χρησιμοποίησεως τοῦ βορικοῦ τριφαινυλεστέρος μόνου ἢ μετεστεροποίησιν δὲν λαμβάνει χώραν ὑπὸ τὰς ὡς ἄνω συνθήκας, διὰ συνδυασμοῦ δὲ τῶν δύο καταλυτῶν ἐλάβομεν τὸν ὀξεικὸν β-ναφθυλεστέρα εἰς ἀπόδοσιν μόνον 40%.

Ἐπειδὴ τὸ θέμα μας ἀφορᾷ εἰς μετεστεροποιήσεις, ἐνδιαφέρον εἶναι νὰ σημειώσωμεν, ὅτι τὸσον ἡ σύνθεσις τοῦ βορικοῦ τριφαινυλεστέρος ὅσον καὶ ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τοῦ βορίου ἐν αὐτῷ πραγματοποιοῦνται διὰ μετεστεροποιήσεων. Πρὸς παρασκευὴν τοῦ τριφαινυλεστέρος ἐχρησιμοποίησαμεν τὴν μέθοδον τῶν Wuyls καὶ Duquesne (4), τὴν ὁποίαν ἐλαφρῶς ἐτροποποίησαμεν εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὸ τεχνικὸν μέρος. Κατ' ἀρχὰς τὸ βορικὸν ὄξύ ἐστεροποιεῖται διὰ κ-προπυλικῆς ἀλκοόλης [3], ὃ δὲ προκύπτων τριπροπυλεστῆρ μετεστεροποιεῖται τῆ ἐπιδράσει φαινόλης [4] πρὸς βορικὸν τριφαινυλεστέρα :

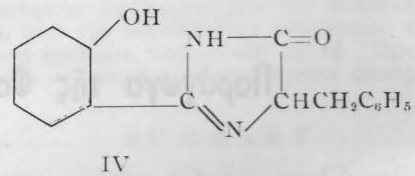


Κατὰ τὴν ἐστεροποίησιν [3] τὸ προκύπτων ὕδωρ ἀπομακρύνεται ἀζεοτροπικῶς διὰ βενζολίου, κατὰ τὴν μετεστεροποίησιν [4] ἡ σχηματιζομένη προπυλικὴ ἀλκοόλη ἀποστᾶζει κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως. Ὁ βορικὸς τριφαινυλεστῆρ λαμβάνεται εἰς καθαρὰν κατάστασιν δι' ἀποστάξεως εἰς ὑψηλὸν κενόν. Οὕτως ἐλάβομεν 20 gr ἑστέρος ἀποστᾶζοντος εἰς 155-160°C ὑπὸ πίεσιν 0,15 mmHg. Εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀναφέρεται, πιθανώτατα ἐκ παραδρομῆς, σ.ζ. 141-148°C εἰς 1,5 mmHg. Τὸ σ.τ. εὐρέθη, ὡς ἀναφέρεται εἰς τὴν βιβλιογρ., 38-40°C, ἐπίσης τὸ ἀπτελεσμα τῆς ποσοτικῆς ἀναλύσεως τοῦ βορίου συμφωνεῖ πρὸς τὸ θεωρητικῶς ὑπολογισθέν. Διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τοῦ βορίου ὁ βορικὸς τριφαινυλεστῆρ μετεστεροποιεῖται ὑπὸ μεθυλικῆς ἀλκοόλης :



Ὁ βορικὸς τριμεθυλεστῆρ ἀποστᾶζει ἀζεοτροπικῶς μετὰ τῆς περισσεΐας τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ ἐν συνεχείᾳ σαπωνοποιεῖται, ἐνῶ συγχρόνως γίνεται ἡ τιτλοποίησις τοῦ βορικοῦ ὀξέος κατὰ τὰ γνωστὰ διὰ N/10 NaOH τῆ προσθήκη γλυκερίνης καὶ ἀπουσίᾳ CO₂.

Μετὰ τὴν ἐπιτυχήν πραγματοποίησιν τῆς μετεστεροποίησεως [2] ἐγένοντο πολλοὶ δοκιμαὶ πρὸς ἐπίτευξιν τῆς μετεστεροποίησεως [1] διὰ θέρμανσεως εἰς 80-120°C ὑπὸ ὑψηλὸν κενόν (ca. 0,05 mmHg) ἐπὶ 2-6 ὥρ. καὶ διὰ χρησιμοποίησεως β-ναφθαλινοσουλφοξέος καὶ βορικοῦ τριφαινυλεστέρος ὡς καταλυτῶν. Ὡς εἶχεν ἤδη διαπιστωθῆ (1) τὸ προϊόν II μεθ' ὕδατος θὰ ἔδιδε τὴν 2-(2'-υδροξυφαινύλ)-4-βενζύλ-ιμιδαζολόνην (5) :

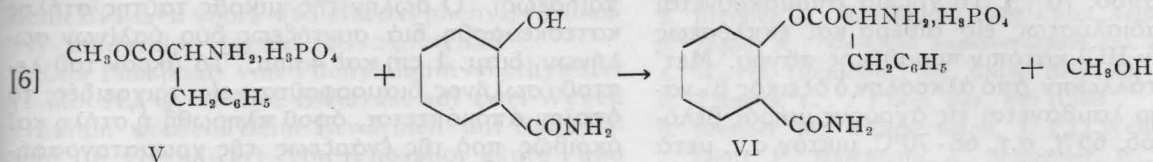


IV

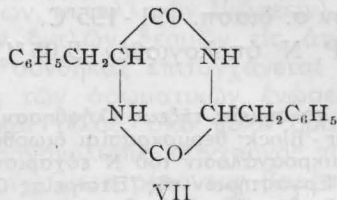
Ἡ ἰμιδαζολόνη IV παρουσιάζει περιέργων συμπεριφορὰν κατὰ τὴν θέρμανσιν. Οὕτως, ἐνῶ αὐτὴ κρυσταλλοῦται εἰς πρίσματα τῆκόμενα εἰς 198-200°C, ἐν συνεχείᾳ στερεοποιεῖται ἐκ νέου εἰς 220-230°C ὑπὸ μορφήν βελονῶν, αἵτινες τήκονται ἀσφῶς μετὰ 250-295°C. Μετὰ θέρμανσιν εἰς 220-230°C ποσότητος παρασκευασθείσης (6) καθαρᾶς ἰμιδαζολόνης IV, κατωρθώσαμεν ν' ἀπομονώσωμεν τὸ προϊόν τῆς θερμικῆς μετατροπῆς ταύτης (βλ. πειραμ. μέρος). Ἴσως πρόκειται περὶ προϊόντος ἐκ συμπυκνώσεως δύο μορίων ἰμιδαζολόνης. Τὴν αὐτὴν οὐσίαν ἐλάβομεν, εἰς ἐλαχίστην ποσότητα, εἰς πείραμα μετεστεροποίησης κατὰ τὴν [1] παρουσίᾳ B(OC₆H₅)₃ (κρυσταλλικὴ μορφή καὶ σ.τ. τὰ αὐτά, μικτὸν σημεῖον τήξεως δὲν ἔδειξεν ὑποβιβασμόν). Τὸ μίγμα τῆς ἀντιδράσεως ἀπετελεῖτο ἀπὸ 0,2 m mol ὑπερχλωρικοῦ ἄλατος I, 0,4 m mol σαλικουλοσμιδίου καὶ 0,02 m mol B(OC₆H₅)₃, ἐθερμάνθη δὲ ὑπὸ ὑψηλὸν κενόν ἐπὶ 6 ὥρας εἰς τοὺς 100°C. Μὲ τὴν ἐξακρίβωσιν τῆς ταυτότητος τῆς οὐσίας ταύτης δὲν ἠσχολήθημεν, διότι θὰ παρεῖλκε. Σημασίαν δι' ἡμᾶς εἶχεν, ὅτι αἱ προσπάθειαι μετεστεροποίησης κατὰ τὴν ἐξίσωσιν [1] δὲν κατέληξαν εἰς σαφῆ ἀποτελέσματα. Ἡ ἐφαρμογὴ ἐπίσης τοῦ β-ναφθαλινοσουλφοξέος, ὡς καταλύτου, δὲν ἐβοήθησεν εἰς τὴν πραγματοποίησιν τῆς [1].

Εἰς τὸ πρόγραμμα τῆς ἐπιτεύξεως μετεστεροποιήσεων πρὸς παρασκευὴν φαινολικῶν σαλικουλεστέρων τῶν α-ἀμινοξέων, ἐδοκιμάσαμεν καὶ τὴν πραγματοποίησιν τῆς μετεστεροποίησης τοῦ φωσφορικοῦ ἄλατος τοῦ μεθυλεστέρος

της φαινυλαλανίνης V πρὸς τὸν ἀντί-στοιχον O-σαλικούλεστερα VI, τῇ ἐπιδράσει σαλικού-λαμιδίου :



Τὴν ἔνωση V παρεσκευάσαμεν κατὰ δύο τρό-πους: α) διὰ διαλύσεως 1 mol ὑδροχλωρικοῦ ἔλατος τοῦ μεθυλεστερος τῆς φαινυλαλανίνης εἰς ἰσοπροπανόλην τῇ προσθήκῃ ἀνύδρου κρυσταλλικοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος, ὅτε ἀποβάλλεται τὸ φωσφορικὸν ἄλας, καὶ β) εἰς καλυτέραν ἀπόδοσιν ἐκ διαλύματος τοῦ ἐλευθέρου φαινυλαλανύλ-μεθυλεστερος εἰς αἰθέρα, τῇ προσθήκῃ αἰθερικοῦ διαλύματος ἀνύδρου H₃PO₄. Εἰς 1 mol φωσφορικοῦ ἄλατος V καὶ 0,5 mol σαλικούλαμιδίου, προσετέθησαν 0,05 mol B(OC₆H₅)₃ ὡς καταλύτης καὶ τόσον κρυσταλλικὸν H₃PO₄, ὅσον ἦτο ἀπαραίτητον ἵνα τὸ μίγμα τήκεται εἰς 100°C. Τὸ μίγμα ἐθερμάνθη ἐντὸς σωλῆνος ὑπὸ ὑψηλὸν κενὸν ἐπὶ 4 ὥρας εἰς 100°C. Ὁ σωλὴν ἐζυγίσθη πρὸ καὶ μετὰ καὶ ἔδειξε διαφορὰν βάρους, ὀφειλομένην πιθανῶς εἰς σχηματισμὸν μεθυλικῆς ἀλκοόλης κατὰ τὴν [6]. Τελικῶς ἀπεμονώσαμεν σαλικούλαμιδίου καὶ φαινυλαλανινο-διετοπιπεραζίνην VII. Δὲν γνωρίζομεν ἔαν αὕτη προσέκυψεν ἐκ τῆς ἀρχικῆς οὐσίας V, τοῦ ἀναμενομένου προϊόντος VI, ἢ ἐσχηματίσθη κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς μετεστεροποιήσεως [6].



Πειραματικὸν μέρος

Βορικός τριπροπυλεστήρ. Τροποποιημένη μέθοδος τῶν Wuyts καὶ Duquense (4). 120 ml κ-προπυλικῆς ἀλκοόλης προσφάτως ἀποσταχθείσης, 43 gr βορικοῦ ὀξέος, ἀνακρυσταλλωθέντος ἐξ ὕδατος, καὶ 60 ml ἀποσταχθέντος βενζολίου τοποθετοῦνται ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης συνδεδεμένης μὲ κλασματικὸν ἐπίθεμα. Ὁ πλευρικός βραχίων τοῦ ἐπιθέματος συνδέεται μὲ ψυκτῆρα. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐντὸς ἐλαιολούτρου θερμ. 105-110°C εἰς τοὺς 68,5°C ἀποστάζει τὸ τριμερὲς ἄζεotropικὸν μίγμα ὕδωρ-βενζόλιον-προπανόλη. Μετὰ 4 ὥρας τὸ ἀπόσταγμα μεταφέρεται εἰς διαχωριστικὴν χοάνην καὶ ἡ βενζολικὴ στιβάς, μετὰ σύντομον ξήρανσιν δι' ἀνύδρου ἀνθρακικοῦ καλίου, ἐπαναφέρεται εἰς τὸ μίγμα τῆς ἀντιδράσεως. Τὸ αὐτὸ ἐπαναλαμβάνεται ἀρκετὰς φορές. Μετὰ 60 περίπου ὥρας ἀπὸ τῆς ἐ-

νάρξεως, δὲν ἀποχωρίζει πλέον ὕδωρ εἰς τὸ ἀπόσταγμα. Ἐν συνεχείᾳ, εἰς θερμοκρασίαν τοῦ ἐλαιολούτρου 130°C ἀποστάζει τὸ ἄζ. μίγμα βεν-

ζόλιον-προπανόλη εἰς 77-78°C. Τὸ ἀπομένον ὑγρὸν φέρεται εἰς κλασματῆρα κενοῦ Claisen μετὰ κλασματικὸ ἐπιθέματος Vigreux καὶ ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν ὑπὸ ἡλατ. πίεσιν σ.ζ.* 70°/13mmHg (βιβλ. σ.ζ. 75-75°, 6/15 mmHg). Ἀπόδοσις 95%.

Βορικός τριφαινυλεστήρ (4). 29,5 gr ἀνύδρου φαινόλης προσφάτως ἀποσταχθείσης ἐν κενῷ μίγνυνται μὲ 43 ml βορικοῦ-τρι-κ-προπυλεστερος ἐντὸς κλασματῆρος Claisen φέροντος κλασματικὸν ἐπίθεμα Vigreux καὶ πλάγιον ψυκτῆρα. Διὰ θερμάνσεως ἐντὸς ἐλαιολούτρου 200°C ἀποστάζει ἡ ἐλευθερουμένη κ-προπανόλη (σ.ζ. 96-97°C/760 mmHg). Ἀκολουθῶς συνδέεται ἡ συσκευή μὲ ὑδραντλίαν κενοῦ, ὅποτε ἀποστάζουν ἡ τυχόν ὑπολειπομένη προπανόλη καὶ ὁ μὴ μετεστεροποιηθεὶς τριπροπυλεστήρ. Ὁ τριφαινυλεστήρ λαμβάνεται ἐκ τοῦ ὑπολοίπου δι' ἀποστάξεως εἰς ὑψηλὸν κενόν. Ἡ ἀπόσταξις τοῦ τριφαινυλεστερος ἐπιτυγχάνεται εὐκόλως, μόνον διὰ χρησιμοποίησεως εἰδικῶν κλασματῆρων ὡς τῶν καλουμένων Wurst-Kolben ἢ καλύτερον τῶν Kragen-Kolben. Οὕτως εἰς ἓν πείραμα ἐλήφθη ὁ τριφαινυλεστήρ εἰς 155-160°C/0,15 mmHg καὶ εἰς ἔτερον εἰς 167-170°C/0,42 mmHg. Ἀπόδοσις 20 gr. σ.τ. 38-40°C.

Ἀνάλυσις (5): Β ὑπολογισθὲν = 3,73%, εὑρεθὲν 3,88% εἰς πρόσφατον παρασκευάσμα καὶ 3,64% εἰς τὸ αὐτὸ παρασκευάσμα μετὰ παραμονὴν ἐπὶ μίαν ἐβδομάδα ἐντὸς ἐσμυρισμένου φιαλιδίου εἰς ξηραντῆρα CaCl₂. Ἡ οὐσία εἶναι εὐπαθὴς εἰς τὴν ὑγρασίαν.

Ὁξεικὸς β-ναφθυλεστήρ διὰ μετεστεροποιήσεως.

α. Μίγμα ἐκ 0,27 gr (2 mmol) ὀξεικοῦ φαινυλεστερος, 0,576 gr (ca 4 mmol) β-ναφθόλης (λευκοὶ κρύσταλλοι ληφθέντες διὰ προσφάτου ἐξαχνώσεως εἰς 15 mmHg) καὶ 21 mg (0,1 mmol) β-ναφθαλινοσουλφοξέος (ἀνύδρου παρασκευασθέντος ἐκ τοῦ κρυσταλλικοῦ τρις-ἐνύδρου ἄλατος διὰ θερμάνσεως εἰς 80°C/15 mmHg, σ.τ. 102°C) θερμαίνονται ἐντὸς ἐλαιολούτρου 100-110°C ἐπὶ 7 ὥρας. Μετὰ ταῦτα τὸ μίγμα ἀποστάζεται εἰς 15 mmHg (θερμ. ἐλαιολούτρου 150°C). Τὸ ὑπόλειμμα μετὰ προσθήκην 5 ml ὕδατος ἀφίεται ἐπὶ 30' εἰς θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου καὶ ἐκχυλίζεται μὲ αἰθέρα (2x10 ml). Ἡ αἰθερικὴ στιβάς ἐκπλύνεται διὰ 2N NaOH (4x5ml) κατόπιν προσθήκης τεμαχίων πάγου, ἐν συνεχείᾳ δι' ὕδατος

* Μὴ διορθωμένον.

μέχρις ουδέτερως αντιδράσεως, ξηραίνεται υπεράνω ανύδρου Na_2SO_4 και έξατμίζεται. Υπόλειμα εκ 257 mg πράσινου φθορίζοντος χρωματισμού (άπόδ. 70%). Το χρώμα απομακρύνεται δι' επαναδιαλύσεως εις αιθέρα και εκπλύσεως με πυκνόν HCl κατόπιν προσθήκης πάγου. Μετ' ανακρυστάλλωσιν από αλκοόλην ό δξεικός β-ναφθυλεστήρ λαμβάνεται εις άχρούς μικράς βελόνας. Απόδ. 65% σ.τ. 68-70°C, μικτόν σ.τ. μετά συνθετικώς παρασκευασθέντος έστέρος δέν δεικνύει ύποβιβασμόν.

β. Εις τό ως άνω μίγμα α) άντι β-ναφθαλινοσουλφοξέος προστίθεται 0,2gr B(OPh)_3 . Μετά την αύτην κατεργασίαν διαπιστουται ότι ουδώς έσχηματίσθη όξεικός β-ναφθυλεστήρ.

γ. Εις τό μίγμα α) προστίθενται επί πλέον 0,239 gr B(OPh)_3 . Μετά την κατεργασίαν λαμβάνονται 147 mg (40%) άκαθάρτου προϊόντος, βαθέως ιώδους χρωματισμού.

Προϊόν θερμοικης μετατροπής της 2-(2'-υδροξυφαινύλ)-4-βενζύλ-ιμιδαζολόνης (5). Έντός σωληναρίου ζέσεως φέρονται 91 mg ιμιδαζολόνης IV (6) και τουτο έμβραπτίζεται επί 5-7' έντός λουτρού τρικρεζυλοφωσφορικού έστέρος, θερμοκρασίας 220-230°C. Κατ' άρχάς τήκεται ή ιμιδαζολόνη, μετά ταύτα όμως έμφανίζονται κρύσταλλοι επί των τοιχωμάτων του σωληναρίου. Το μίγμα παραλαμβάνεται διά 5 ml όξεικού αιθυλεστέρος, φέρεται εις διαχωριστικήν χοάνην, ή αιθερική στιβάς εκπλύνεται επανειλημμένως διά 2N HCl , μέχρι τελείας απομακρύνσεως των βασικών ουσιών και έν συνεχεία διά κεκορεσμένου διαλύματος KHCO_3 . Η όξινος ύδατίνη στιβάς αποχύνεται εκάστην φοράν εις έτέραν διαχωριστικήν, περιέχουσαν όξεικόν αιθυλεστέρα, και μετά άνατάραξιν αποχωρίζεται και συλλέγεται. Έκ των όξινων τούτων εκπλύσεων ανακτώνται, κατόπιν έξουδετερώσεως διά κεκορεσμένου διαλύματος KHCO_3 , εκχυλίσεως με όξεικόν αιθυλεστέρα, ξηράσεως αύτου υπεράνω ανύδρου Na_2SO_4 , διηθήσεως και έξατμίσεως έν κενώ, 66 mg κιτρινης ούσίας, ήτις, μετ' ανακρυστάλλωσιν έξ αλκοόλης/ύδατος, δίδει 45 mg μη μετατραπίσεις ιμιδαζολόνης (σ.τ. 198-200°C κλπ., ως σημειοδνται εις τό θεωρητικόν μέρος αντίδρασις Tollens (+), άντιδ. FeCl_3 (+)). Έκ των εκπλύσεων διά κεκορεσμένου KHCO_3 , ουδέν λαμβάνεται.

Εις την άρχικήν στιβάδα του όξεικού αιθυλεστέρος κατόπιν των εκπλύσεων με 2N HCl και κεκορ. διάλυμα KHCO_3 , διά ξηράσεως υπεράνω Na_2SO_4 , διηθήσεως και έξατμίσεως παραμένουν 22mg καστανερόθρου ούσίας (άντίδρασις Tollens (-), άντ. FeCl_3 (-)). Αύτη ανακρυσταλλοϋται εκ μεθανόλης εις ώραία πρίσματα. σ.τ.: εις 255°C μερικη μετατροπή των πρισμάτων εις βελόνας, εις 260°C τό σχήμα τούτων έχει καταστή άσαφές, εις 295°C περατουται ή τήξις. Έκ του μητρικού ύγρου της ανακρυσταλλώσεως κατόπιν έξατμίσεως απομένουν 11 mg άκαθάρτου ούσίας. Έκ

τούτων διά χρωματογραφίας προσροφήσεως επί Al_2O_3 λαμβάνονται 5,5 mg της αύτης ως άνω ούσίας (όξινον Al_2O_3 , Woelm, 1η βαθμής ένεργοποιήσεως). Ο σωλήν της μικράς ταύτης στήλης κατεσκευάσθη διά συντήξεως δύο υαλίνων σωλήνων διαμ. 1 cm και 4 mm. Το άκρον του λεπτού σωλήνος διαμορφουται εις τριχοειδές, τό όποϊον αποκόπτεται, άφου πληρωθή ή στήλη και άκριβώς πρό της ένάρξεως της χρωματογραφήσεως. Ως διαλυτικόν ύγρόν, διά την διάλυσιν των 5,5 mg, την προτοιμασίαν της στήλης, προσρόφησιν και εκπλυσιν, έχρησιμοποιήθη άκετόνη.

Φωσφορικός DL-φαινυλαλανύλ-μεθυλεστήρ. α) Μίγμα 100 mg υδροχλωρικού DL-φαινυλαλανύλ-μεθυλεστέρος και 200 mg κρυσταλλικού ανύδρου H_3PO_4 διαλύονται εις 1-1,5 ml ίσοπροπυλικής αλκοόλης έν θερμώ. Μετά παραμονήν εις την θερμοκρασίαν του δωματίου, τό φωσφορικόν άλας αποχωρίζει εις ώραία πρίσματα. σ. διασπ. 186-190°. β) 4 gr φαινυλαλανύλ-μεθυλεστέρος, προσφάτως παρασκευασθέντος (7) εκ του υδροχλωρικού αύτου άλατος, διαλύονται εις άπόλυτον αιθέρα. Προστίθεται στάγδην διάλυμα 4,4 gr (2 mol : 1) κρυστ. ανύδρου H_3PO_4 εις άπόλυτον αιθέρα. Το φωσφορικόν άλας αποχωρίζει άμέσως κατ' άρχάς ως άμορφον, κρυσταλλούμενον βραδύτερον. Μετά δύο περίπου ώρας διηθείται, εκπλύνεται δι' αιθέρος και φυλάσσεται εις ξηραντήρα. Πρός καθαρισμόν άναταράσσεται έντός 50 ml θερμής μεθανόλης και διηθείται. Απόδ. 3,4 gr. Έκ του διηθήματος, τη προσθήκη αιθέρος, λαμβάνονται επί πλέον 0,5 gr. Αμφότερα τά κλάσματα αποτελοϋνται εκ μικρών κρυστάλλων σ. διασπ. 191-195°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NP}$, N ύπολογισθέν 5,05%, N εύρεθέν 5,09%

(Απαντα τά σημεία τήξεως έλήφθησαν διά της συσκευής Kofler-Block θερμοκρασίαι διαρθωμένα.

Διά την μικροανάλυσιν του N εύχαριστώ τό μικροαναλυτικόν Έργαστήριον της Έταιρείας CIBA.

Εύχαριστώ θερμώς τον καθηγητήν κ. Μ. Brenner, διά τό ένδιαφέρον και την βοήθειάν του, καθώς και τό Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών, διά την χορήγησιν ύποτροφίας).

ZUSAMMENFASSUNG

Über Phenylalanyl-derivaten und Umesterungen

Von IPHIGENIA PHOTAKI

Es wird über Versuche zur Umesterung von O-(α-Aminoacyl)-salicylsäureamiden berichtet. Als Katalysator wird b-Naphtalinsulfosäure oder Triphenylborat verwendet. Letzteres kann durch Umesterung von Tripropylborat mit Phenol dargestellt werden, die Reinheitsprüfung dieser Substanz wird beschrieben. Naphtalinsulfosäure katalysiert im Modell-Versuch die Bildung von b-Naphtylacetat aus b-Naphtol und Phenylacetat. Erhitzt man das Perchlorat von O-(Phenylalanyl)-salicylsäuremethylester und salicylamid in

Gegenwart von Triphenylborat während 2-6 Stunden auf 80-120° im Hochvakuum, so entstehen kleine Mengen einer Verbindung, die man auch beim Erhitzen von 2-(2'-Hydroxyphenyl)-4-benzyl-imidazolone (5) auf 220-230° erhält.

Das Phosphat von Phenylalanin-methylester (1 Mol H₃PO₄: 1 Mol Ester) ist auf zwei Wegen erhalten worden. Beim Erwärmen mit Salicylamid in Gegenwart von Phosphorsäure und Triphenylborat entsteht daraus Phenylalanin-diketopiperazin.

Έκ του Institut für Organische Chemie του Πανεπιστημίου Basel.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

1. Brenner, M., Zimmermann, J. P., Wehrmüller, J., Quitt, P. και Φωτάκη, Ι.: *Experientia*, **11**, 397 (1955).
2. Brenner, M., Φωτάκη, Ι.: *Helv. Chim. Acta*, προσεχώς.
3. Ζέρβα, Α.: *Όργανικά παρασκευάσματα* σελ. 201 (1949).
4. Wuyts, Duquesne: *Soc. Chim. Belg.*, **48**, 87 (1939).
5. Thomas, L.: *J. Chem. Soc.*, 820 (1946).
6. Brenner, M., Zimmermann, J. P., Wehrmüller, J., Quitt, P., Hartmann, A., Schneider, W., Beglinger, U.: *Helv. Chim. Acta*, **40**, (1957).
7. Brenner, M., Huber, W.: *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1109 (1953).

(Εισήχθη τη 3η Δεκεμβρίου 1957)

Η κατεργασία τών πετρελαιοειδών με υδρογόνο

Υπό ΧΑΡ. Κ. ΓΟΝΤΙΚΑ

Γενικά

Η δι' υδρογόνου κατεργασία τών πετρελαιοειδών είναι βασικώς μία άπλη έπαφή με υδρογόνο τών προς έξευγενισμόν προϊόντων υπό πίεσιν και παρουσία καταλύτου. Υπό ήπιας συνθήκας έπιτυγχάνεται κυρίως ή άπομάκρυνσις τών ξένων ουσιών (άζωτούχων, θειούχων, όξυγονούχων, μεταλλικών ένώσεων) και ή μετατροπή τών διπλών δεσμών εις άπλους. Υπό δραστικας συνθήκας έπιτυγχάνεται έξ άλλου ή μετατροπή τών άρωματικών ένώσεων εις ναφθενικάς και τέλος, υπό πολυ δραστικας συνθήκας (υδρογονόλυσις-σύγχρονος πυρόλυσις με υδρογόνοσιν), μετατρέπονται βαρέα κλάσματα εις πλέον πτητικά τοιαυτα. Σήμερον τó 50-60% τής κατεργασίας με υδρογόνον άνά τόν κόσμον έχει άφιερωθή εις την προκατεργασίαν τής προς καταλυτικήν άναμόρφωσιν βενζίνης και τó 25% εις την κατεργασίαν άποσταγμάτων. Τó υπόλοιπον ποσοστόν κατανέμεται μεταξύ τών λιπαντικών, φωτιστικού πετρελαίου, διαλυτών, κηρών κλπ.

Παλαιότερον, αί κατεργασίαι αύτου του είδους ήσαν άνέφικτοι, διότι άφ' ενός μόν τó κόστος του βιομηχανικώς παραγομένου υδρογόνου ήτο μεγάλο, άφ' έτέρου δέ ή κατεργασία άπήτει ύψηλάς πιέσεις, και συνεπώς πολυεξόδους εγκαταστάσεις. Όταν ήρχισαν να λειτουργούν αί μονάδες καταλυτικής άναμορφώσεως, προϊόν τής όποιας είναι και άέριον πλούσιον εις υδρογόνον, και όταν άνεκαλύφθησαν μέθοδοι κατεργασίας υπό χαμηλότερας πιέσεις, ή κατάσταση αύτη άνετράπη. Υπολογίζεται ότι ή δυναμικότης τών διωλιστηρίων άνά τόν κόσμον προς κα-

τεργασίαν με υδρογόνον θά ύπερβή τά 1.500.000 βαρέλια (*) ήμερησίως έντός του 1957-58 (1).

Μέθοδοι κατεργασίας

Υπάρχουν πολλοί τυποποιημένοι μέθοδοι κατεργασίας. Ημπορούμεν να είπωμεν, δια λόγους εύκολίας, ότι διαχωρίζονται α) εις μεθόδους προκατεργασίας και β) μεθόδους έξευγενισμού.

Αί μέθοδοι προκατεργασίας σκοπόν έχουν να αύξήσουν την άπόδοσιν τής μετέπειτα κατεργασίας, να αύξήσουν την ζωήν του καταλύτου και να βελτιώσουν την ποιότητα τών προϊόντων τής. Αί μέθοδοι έξευγενισμού προϊόντων με την βοήθειαν του υδρογόνου είναι πάμπολλαι και, πριν προχωρήσωμεν εις την περιγραφήν ένίων έξ αύτών, άς άρκεσθώμεν να είπωμεν ότι δι' αύτών καλύτερευει ή ποιότης τών κατεργασθέντων προϊόντων.

α) Μέθοδοι προκατεργασίας. Η πλέον διαδεδομένη χρήςις τών μεθόδων κατεργασίας με υδρογόνον είναι ή προκατεργασία τής προς καταλυτικήν άναμόρφωσιν βενζίνης. Δι' αύτης έπιτυγχάνεται ή άπομάκρυνσις του μεγαλυτέρου μέρους τών θειούχων, άζωτούχων και μεταλλικών ένώσεων, που δηλητηριάζουν τόν περιέχοντα Pt καταλύτην τής κατ. άναμορφώσεως. Συγχρόνως μετατρέπονται αί όλεφίνας εις παραφίνας και τοιουτοτρόπως γίνεται έφικτή ή κατ. άναμόρφωσις κατωτέρας ποιότητος βενζίνης, ή όποια άλλως δέν θά ήτο δυνατόν να άναμορφωθή.

Η προκατεργασία με υδρογόνον εύρίσκει επί-

(*) 1 US bb1=1 βαρέλιον=42 USG. 1 USG=1 Άμερ. γαλλόνιον=3,785 λίτρα.

σης εφαρμογήν εις την καταλυτικήν πυρόλυσιν, καθ' ὅσον ἀποθειώνει τὰς μεγάλου μοριακοῦ βάρους κυκλικὰς θειούχους ἐνώσεις πού συγκεντρώνονται εἰς τὸ βαρὺ ἔλαιον ἀνακυκλοφορίας καὶ ὑδρογονώνει τὰς βαρεῖας ἀρωματικὰς ἐνώσεις. Συγκεκριμένως ἡ ὑδρογόνωσις γίνεται εἰς αὐτὸ τοῦτο τὸ ἔλαιον ἀνακυκλοφορίας καὶ ὄχι εἰς τὸ ἀρχικὸν πετρέλαιον πού πρόκειται νὰ πυρολυθῇ. Αἱ βαρεῖαι ἀρωματικαὶ ἐνώσεις πυρολυόμεναι σχηματίζουν ἀνθρακοῦχα ὑπολείμματα «κῶκ» τὰ ὁποῖα, συσσωρευόμενα ἐπὶ τοῦ καταλύτου, ἀποτελοῦν τὴν κυριώτεραν αἰτίαν ἐλαττώσεως τῆς παραγωγῆς τῆς μονάδος κατ. πυρολύσεως, ἡ δυναμικότης τῆς ὁποίας ἐξαρτᾶται ἀπολύτως ἀπὸ τὸ ποσοστὸν τοῦ κῶκ πού καίεται κατὰ τὴν ἀναγέννησιν. Τοιοῦτοτρόπως ἡ κατεργασία μὲ ὑδρογόνον συντελεῖ εἰς τὴν αὔξησιν τῆς ἀποδόσεως εἰς βενζίνη, καθ' ὅσον ἐλαττώνει τὴν περιεκτικότητα εἰς θεῖον καὶ ἐλαττώνει τὸν σχηματισμὸν κῶκ.

β) *Μέθοδοι ἐξευγενισμοῦ*. Θὰ ἀναφέρωμεν τὰς κυριώτερας περιπτώσεις :

1. Μέσα ἀποστάγματα : Ἡ ὑδρογόνωσις μετατρέπει κακῆς ποιότητος πετρέλαια εἰς τοιαῦτα καλυτέρας ποιότητος (π. χ. ἀποστάγματα ἐκ θερμικῆς πυρολύσεως, τὰ ὁποῖα δὲν εἶναι ἐμπορεύσιμα λόγῳ μειωμένης χημ. σταθερότητος καὶ κακοῦ χρωματισμοῦ). Διὰ τῆς κατεργασίας μὲ ὑδρογόνον μειοῦται ἡ περιεκτικότης εἰς θεῖον καὶ ἀνθρακοῦχον ὑπόλειμμα, ἐνῶ συγχρόνως ἐπιτυγχάνεται καλύτερος χρωματισμὸς, ὄσμῃ καὶ ἀριθμὸς ἐξουδετερώσεως.

2. Γιτρέλαια ντῆζελ (ἀριέλαια) ἀπὸ βαρεῖα ἀποστάγματα ἐκ καταλυτικῆς πυρολύσεως : Ἡ κατεργασία μὲ ὑδρογόνον καλυτερεῖ τὸν ἀριθμὸν κετανίου, τὸ εἰδικὸν βᾶρος, τὴν σταθερότητα καὶ τὸν χρωματισμὸν, ἐνῶ συγχρόνως μειώνει τὴν περιεκτικότητα εἰς θεῖον καὶ ὀλεφίνας, ὡς καὶ τὴν ἀναλογίαν ἀνθρακος πρὸς ὑδρογόνον τοῦ καυσίμου. Κατεργασία ὑπὸ ἐντονωτέρας συνθήκας μετατρέπει τὰς ἀρωματικὰς ἐνώσεις εἰς ναφθενικάς, ἐνῶ ὑπὸ ἥπιας συνθήκας μειοῦται ἀπλῶς ἡ περιεκτικότης εἰς θεῖον.

3. Φωτιστικὸν πετρέλαιον, προερχόμενον ἐξ ἀργοῦ πετρελαίου μὲ ἠῦξημένον θεῖον, κατεργαζόμενον μὲ ὑδρογόνον δύναται ν' ἀνταποκριθῇ εἰς τὰς αὐστηρὰς προδιαγραφὰς τῆς βιομηχανίας ἐντομοκτόνων. Ἡ περιεκτικότης εἰς θεῖον μειοῦται καὶ ἡ ὄσμῃ, ὁ χρωματισμὸς καὶ ἡ ἀπόδοσις εἰς τὴν δοκιμὴν τῆς λυχνίας καλυτερεύουν (1).

4. Ὄρυκτέλαια : Κατόπιν κατεργασίας μὲ ὑδρογόνον καλυτερεῖ ὁ χρωματισμὸς καὶ ἡ σταθερότης τοῦ χρωματισμοῦ. Κατεργασία ὑπὸ ἐντονωτέρας συνθήκας ἀφαιρεῖ τὰς θειούχους ἐνώσεις καὶ ἐπιτυγχάνει τὴν ὑδρογόνωσιν τῶν διπλῶν δεσμῶν. Ἡ κατεργασία τῶν ὄρυκτελαίων μὲ ὑδρογόνον ἡμπορεῖ νὰ θεωρηθῇ ὅτι ἀντικαθιστᾷ τὴν τοιαύτην μὲ θεϊκὸν ὀξύ, προκειμένου περὶ

ναφθενικῆς βάσεως ἐλαίων, ὡς καὶ τὴν διήθησιν μὲσφ' προσροφητικῶν γαιῶν προκειμένου περὶ ὄρυκτελαίων πρώτης ποιότητος, ἐξευγενισθέντων διὰ ἐκλεκτικῆς ἐκχυλίσεως (2).

5. Βενζίνοι : Ἡ κατεργασία μὲ ὑδρογόνον καλυτερεῖ τὴν σταθερότητα καὶ ἐλαττώνει τὴν τάσιν ἀποθέσεως ὑπολειμμάτων καύσεως τῶν βενζινῶν αὐτοκινήτων. Ἐξ ἄλλου, ἡ κατεργασία μὲ ὑδρογόνον ἐλάχιστα ἐπηρεάζει τὸν ἀριθμὸν ὀκτανίου κατὰ τὴν προσθήκην TEL. Γίροκειμένου περὶ βενζινῶν ἀεροπορίας προερχομένων ἐκ καταλυτικῆς πυρολύσεως, ἡ κατεργασία μὲ ὑδρογόνον καλυτερεῖ ὡσαύτως τὴν σταθερότητα ὡς καὶ τὸν ἀριθ. ὀκτανίου (πτωχὸν μίγμα) κατὰ τὴν προσθήκην TEL, ἐνῶ συγχρόνως μειοῦται ἡ περιεκτικότης εἰς θεῖον καὶ εἰς ἀκορέστους ὑδρογονάνθρακας. Ὁ ἀριθμὸς ὀκτανίου (πλούσιον μίγμα) δὲν ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὴν κατεργασίαν αὐτήν, καθ' ὅσον ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν περιεκτικότητα εἰς ἀρωματικὰς ἐνώσεις (1).

6. Κηροί, ὠρισμένης προελεύσεως, παρουσιάζουν τὸ μειονέκτημα τῆς κακῆς ὄσμῆς καὶ γεύσεως, ὡς καὶ τῆς μεταβολῆς τοῦ χρωματισμοῦ τῶν εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Ἡ κατεργασία μὲ ὑδρογόνον ἐξαφανίζει αὐτὰ τὰ ἐλαττώματα.

Εἶδη κατεργασίας

Διακρίνομεν τὰς ἑξῆς περιπτώσεις κατεργασίας μὲ ὑδρογόνον :

— Ἀποθειώσεις μὲ ὑδρογόνον (Hydrodesulfurization) : Διάσπασις τοῦ δεσμοῦ ἄνθραξ-θεῖον καὶ ὑδρογόνωσις τῶν ἐλευθέρων δεσμῶν.

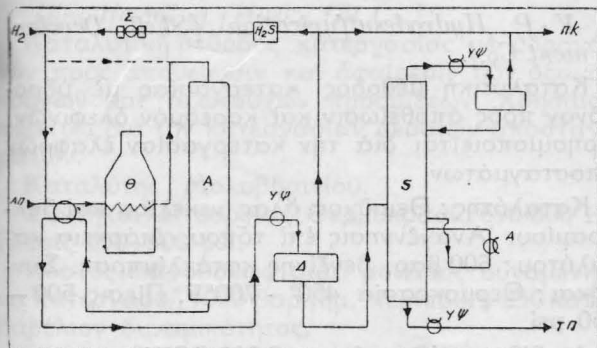
— Ὑδρογόνωσις (Hydrogenation) : Προσθήκη ὑδρογόνου χωρὶς βασικὴν ἀλλαγὴν τῆς δομῆς τοῦ μορίου.

— Ὑδρογονόλυσις (Hydrocracking) : Πυρόλυσις καὶ ὑδρογόνωσις τῶν ἐλευθέρων δεσμῶν.

1. *Ἀποθειώσεις καὶ ὑδρογόνωσις*. Ἡ εὐρυτέρα εφαρμογὴ τῆς κατεργασίας μὲ ὑδρογόνον εἶναι σήμερον ἡ ἀποθειώσεις. Τὰ πλούσια εἰς θεῖον πετρέλαια χρησιμοποιοῦνται ὄλοεν καὶ περισσότερον, ἢ δὲ ἀπομάκρυνσις ἐνίων θειούχων ἐνώσεων, ὡς τῶν τοιούτων τοῦ θειοφαινίου, δὲν καθίσταται ἐφικτὴ διὰ τῶν συνήθων μεθόδων κατεργασίας (θεϊκὸν ὀξύ, προσρόφησις κλπ.).

Εἰς τὴν εἰκόνα 1 δίδεται τὸ σχεδιάγραμμα μιᾶς ἀπλῆς ἐγκαταστάσεως. Τὸ πρὸς κατεργασίαν προῖον προθερμαίνεται πρὶν ἢ μετὰ ἀπὸ τὴν ἀνάμιξιν του μὲ ὑδρογόνον ἀνακυκλοφορίας. Τὸ μίγμα εἰσέρχεται εἰς τὸν ἀντιδραστήρα, ὅπου εὐρίσκεται ὁ καταλύτης. Μετὰ τὴν ἔξοδον ἐκ τοῦ ἀντιδραστήρος ψύχεται καὶ διαχωρίζεται. Τὸ πλούσιον εἰς ὑδρογόνον ἀέριον ἐπιστρέφει εἰς τὸν ἀντιδραστήρα, ἐνδιαμέσως δὲ γίνεται καὶ ἀπομάκρυνσις μὲ ἀμίνην τοῦ ὑδροθείου ἂν ἡ συγκέντρωσις του αὐξήθῃ κατὰ πολὺ. Τὸ ὑγρὸν ἀπὸ τὸν διαχωριστῆρα εἰσέρχεται εἰς μίαν στήλην (Stripper), ὅπου ἀπαλλάσσεται ἀπὸ τὸ

συμπαρασυρθέν H_2S και τας πτητικας ενωσεις. Το προϊόν που εξέρχεται από τον πυθμένα της στήλης είναι το τελικώς κατεργασθέν με υδρογόνον έτοιμον καύσιμον. Τα άερια προϊόντα της στήλης αυτής ως και τα μη ανακυκλοφοροϋντα άερια του διαχωριστήρος χρησιμοποιούνται είτε ως καύσιμα εντός του διυλιστηρίου είτε ως πρώτη ύλη δια παρασκευήν θείου.



Σ=Συμπιεστής, H_2S =Προαιρετική άφαιρέσις H_2S , Π.Κ.=Προϊόντα κεφαλής, Υψ=Υδωρ ψύξεως, Α=Άτμός, ΤΠ=Τελικά προϊόντα, Δ=Διαχωριστήρ, Α=Αντιδραστήρ, Θ=Θέρμανσις, ΑΠ=Προϊόν προς κατεργασίαν, S=Stripper (άπομάκρυνσις H_2S κλπ.).

Είκ. 1. Τυπική εγκατάστασις μονάδος κατεργασίας με υδρογόνον.

Τα προϊόντα της αντίδρασεως του υδρογόνου με θειούχους, άζωτούχους και όξυγονούχους ενωσεις είναι αντιστοιχως το υδρόθειον, ή άμμωνία και το ύδωρ. Αί μερκαπτάναι αντιδρουν με το υδρογόνον εύκολώτερον παρά αί κυκλικαί θειοϋχοί ενωσεις. Αί διολεφίνας υδρογονοϋνται εύκολώτερον των όλεφινών και αί άρωματικαί ενωσεις άπαιτουδν δραστικας συνθήκας δια να υδρογονωθοϋν. Αί μεταλλικαί ενωσεις (βαναδίου, άρσενικοϋ, νατρίου) άπομακρύνονται ως υδρίδια (1).

Πρώτη ύλη δια την κατεργασίαν με υδρογόνον είναι συνήθως το άεριον της κεφαλής εκ της καταλυτικής άναμορφώσεως, πλούσιον εις υδρογόνον. Ένίστε χρησιμοποιείται και βιομηχανικως παρασκευαζόμενον υδρογόνον, ή και τα παραπροϊόντα της παραγωγής βουταδιενίου και αίθυλενίου.

Τό σύνολον των συμπαρομαρτούντων άερίων εις την πρώτην ύλην δέν πρέπει να υπερβαίνη το 25-35 mol%. Όταν το άεριον είναι πολύ πτωχόν εις υδρογόνον, τότε ή άπόδοσις του καταλύτου έλαττουται. Το μονοξειδιον και διοξειδιον του άνθρακος καταναλίσκουν υδρογόνον. Έξ άλλου το ποσοστόν του άργου και του άζώτου αυξάνουν κατά την ανακυκλοφορίαν και έλαττώνουν την μερικην πίεσιν του υδρογόνου, δι' ό και τα άερια αυτά πρέπει να άπομακρύνωνται(1). Όσον άφορᾷ το σχηματιζόμενον υδρόθειον, σημαντικαί ποσότητες είναι άνεκται

εις το ανακυκλοφοροϋν έλαιον. Το μεθάνιον τέλος είναι άνεκτόν μέχρι 10% περίπου (3).

Ός καταλύτης χρησιμοποιείται συνήθως το μολυβδαινικόν κοβάλτιον επί αλούμινας (όξειδιον του άργιλίου) ως φορέως. Άλλοι καταλύται δευτερευούσης σημασίας είναι το όξειδιον του κοβαλτίου και το τριοξειδιον του μολυβδαινίου. Το μολυβδαινικόν κοβάλτιον όφείλει την εύρειαν διάδοσίν του εις την άρίστην άπόδοσιν, την εκλεκτικότητα, την μεγάλην διάρκειαν ζωής, την άντοχήν του άπέναντι των δηλητηρίων και την χαμηλήν τιμήν (1).

Η άναγέννησις του καταλύτου είναι άπλη και ή κατάσταση του μετα ταυτα όμοια προς την αρχικην. Μίγμα άέρος και άτμοϋ προθερμαίνεται εις 650-750° F και διαβιβάζεται εντός του αντιδραστήρος δια να καύση τον σχηματισθέντα άνθρακα. Η θερμοκρασία της άναγεννήσεως διατηρείται κάτω των 1200-1400° F δια να μη καταστραφή ό καταλύτης. Η άναγέννησις διαρκεί από 10 ώρας μέχρι 3-4 ήμέρας και ό χρόνος αυτός εξαρτάται από το μέγεθος της μονάδος και από την έπιτρεπομένην πίωσιν της πιέσεως εντός του αντιδραστήρος. Άνω των 10 άναγεννήσεων είναι έφικταί, δηλ. ή ζωή του καταλύτου κυμαίνεται από 2 έως 5 έτη(1).

Τα περισσότερα υλικά των μονάδων κατεργασίας δι' υδρογόνου είναι τα κοινως παραδεδεγμένα υπό των συνήθων προδιαγραφών δια τα διυλιστήρια. Εις τα σημεία όμως όπου ή θερμοκρασία υπερβαίνει τους 500° F, άπαιτείται ή χρήσις ειδικου χάλυβος, ώστε να άνθίσταται εις την διάβρωσιν υπό του υδρογόνου και του υδρόθειου.

Πάντως, ή διάβρωσις υπό του υδρογόνου σπανίως παρουσιάζεται εις τας περιπτώσεις όπου ή μερικη πίεσις του άερίου τούτου δέν υπερβαίνει τας 200 psi (*). Σοβαρά έρευνα επί του προβλήματος αυτού έγινετο υπό των τεχνικών της Socopy Mobil Oil, οι όποιοι έμελέτησαν την περίπτωση της διαβρώσεως του χάλυβος από το υδρόθειον εις τους Sovaformers(4).

Αί συνθήκαι κυμαίνονται αναλόγως του καταλύτου, του προς κατεργασίαν προϊόντος και του έπιδιωκομένου σκοποϋ. Τυπικά παραδείγματα είναι: Πίεσις 50-1500 psi. Θερμοκρασία 400-850° F. Διάρκεια έπαφής: 0,5-20 μέρη έλαιου κατά ώραν και κατά μέρος καταλύτου.

Προϊόντα ζέοντα κάτω των 500° F συνήθως κατεργάζονται εις την άεριον φάσιν. Έάν ύπαρχη έστω και μικρά φάσις υγρά, ή ταχύτης της αντίδρασεως κατέρχεται και ό καταλύτης χάνει την ισχύν του ταχύτερον (1).

Η έκλογή των καταλλήλων συνθηκών λειτουργίας άποτελει πολύπλοκον ύπολογισμόν κατανομής τριών κυρίως μεταβλητών :

(*) p.s.i.=pounds per square inch=λίμπραι κατά τετρ. ίντσαν (psi x 0,068=άτμόσφαιραι).

α) *Τῆς θερμοκρασίας*: "Όσον ἡ θερμοκρασία αὐξάνεται, τόσοι χαμηλώνει ἡ εἰς θεῖον περιεκτικότης τοῦ προϊόντος. Παραλλήλως αὐξάνεται ἡ κατανάλωσις ὑδρογόνου ἕως ἑνα μέγιστον καὶ κατόπιν ἐλαττοῦται ὅταν ἀντιδράσουν ὅλοι οἱ διπλοὶ δεσμοί, τέλος δὲ αὐξάνεται πάλιν ὅταν φθάσωμεν εἰς τὰ ὄρια τῆς πυρολύσεως. Ἀντιστοίχως μὲ τὴν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας αὐξάνουν καὶ τὰ ἀποθέματα ἐπὶ τοῦ καταλύτου, δι' ὃ καὶ ἡ θερμοκρασία πρέπει νὰ διατηρηθῆται εἰς τὰ χαμηλότερα δυνατὰ ἐπίπεδα (3).

β) *Τῆς μερικῆς πίεσεως τοῦ ὑδρογόνου*: "Όσον αὐξάνει ἡ μερικὴ πίεσις τοῦ ὑδρογόνου, τόσοι πληρέστεραι εἶναι ἡ ἀποθείωσις, ἡ ὑδρογόνωσις τῶν ὀλεφινικῶν δεσμῶν καὶ ἡ μετατροπὴ τῶν ἀρωματικῶν ἐνώσεων εἰς ναφθενικάς. Ἐπίσης μειοῦνται καὶ τὰ ἀποθέματα ἐπὶ τοῦ καταλύτου. Ὅλαι αὐταὶ αἱ βελτιώσεις βεβίως σημαίνουν ὀλοὲν καὶ μεγαλυτέραν κατανάλωσιν ὑδρογόνου (2).

γ) *Τῆς διαρκείας τῆς ἐπαφῆς*, δηλ. τοῦ ποσοῦ τοῦ πρὸς κατεργασίαν ὑγροῦ κατὰ μονάδα βάρους καταλύτου κατὰ μονάδα χρόνου. "Όσον μειοῦται ἡ διάρκεια αὐτῆ, ὅλαι αἱ ἀντιδράσεις ἀτονοῦν (δηλ. ἡ ἀποθείωσις καὶ αἱ ἄλλαι καταλυτικαὶ καὶ θερμικαὶ ἀντιδράσεις). Φυσικὰ μειοῦται καὶ ἡ κατανάλωσις ὑδρογόνου, ὡς καὶ τὸ ποσοῦ τῶν ἀποθεμάτων ἐπὶ τοῦ καταλύτου (2).

Σταθερότης κατὰ τὴν ἀποθήκεσιν. Ἡ ἰδιότης αὐτῆ ποὺ ἀποκτοῦν τὰ ἀποστάγματα τοῦ πετρελαίου, ὅταν ὑποστοῦν κατεργασίαν μὲ ὑδρογόνον, δὲν ἐτονίσθη ἀρκούντως ἀνωτέρω. Πλὴν ὁμως πρέπει νὰ σημειωθῆ ὡς ἡ πλέον σημαντικὴ ἐξ ὄλων τῶν βελτιώσεων ποὺ προκαλοῦνται ἀπὸ τὴν ὑδρογόνωσιν. Ἡ βελτίωσις αὐτῆ ὀφείλεται εἰς τὴν ἰκανότητα τοῦ ὑδρογόνου νὰ ἀδρανοποιῆ τὰς προσμίξεις ἐκείνας ποὺ προκαλοῦν τὸν σχηματισμὸν τῆς ὑποστάθμης (Sludge) εἰς τὰ πετρελαιοειδή, ὅταν ταῦτα ἀποθηκευθοῦν ἐπὶ μακρόν. Τοιαῦται προσμίξεις ὡς γνωστὸν εἶναι αἱ θειοῦχοι ἐνώσεις (πολυσουλφίδια, μερκαπτάναι, θειοφαινόλαι) τὰ ναφθενικά ὀξέα, αἱ ὀλεφίνας κλπ. (5).

Υδρογονόλυσις. Κατ' αὐτὴν γίνεται σύγχρονος πυρόλυσις καὶ ὑδρογόνωσις τῶν ἐλευθέρων δεσμῶν. Ὡς πρώτη ὕλη δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ἄργον πετρέλαιον, ὑπολείμματα καὶ ἄσφαλτοι, ποὺ ἠμποροῦν νὰ ἀποδώσουν 100-120% κατ' ὄγκον βενζίνην, ἡ ὁποία θὰ ἀναμορφωθῆ ἐν συνεχείᾳ καταλυτικῶς.

Ἡ ὑδρογονόλυσις εἶναι μίᾳ πολυέξοδος κατεργασία, ἂν ὑπολογίσῃ κανεῖς τὸ ἀρχικὸν κόστος (800-10.000 δολλ/βαρέλιον) τῶν ἐγκαταστάσεων ὑψηλῆς πίεσεως (3.000-10.000 psi) καὶ τὴν μεγάλην κατανάλωσιν ὑδρογόνου (2.000-5.000 SCF (*)/βαρ.). Συγκριτικῶς ἀναφέρομεν ὅτι τὸ

(*) SCF=Standard Cubic Foot=Πρότυπος Κυβικὸς Πούς.

ἀρχικὸν κόστος ἐγκαταστάσεως διὰ τὰς ἄλλας κατεργασίας μὲ ὑδρογόνον κυμαίνεται ἀπὸ 50 ἕως 250 δολλάρια κατὰ βαρέλιον (1).

Τυποποιημένοι μέθοδοι ἐν χρήσει

Θὰ ἀναφέρωμεν μερικὰς ἐκ τῶν ἐν χρήσει τυποποιημένων μεθόδων πρὸς πληρεστέραν κατανόησιν τῶν λεπτομερειῶν.

1. V-P Hydrodesulfurization (Shell Development Co.).

Καταλυτικὴ μέθοδος κατεργασίας μὲ ὑδρογόνον πρὸς ἀποθείωσιν καὶ κορεσμὸν ὀλεφινῶν. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν κατεργασίαν ἐλαφρῶν ἀποσταγμάτων.

Καταλύτης: Θειοῦχον ἄλλας νεκελίου καὶ βολφραμίου. Ἀναγέννησις ἐπὶ τόπου. Διάρκεια καταλύτου: 600 βαρ. βενζίνης κατὰ λίμπραν. Συνθήκαι: Θερμοκρασία 450° - 700°F. Πίεσις 500-750 psi.

Διαβίβασις ὑδρογόνου: 6.000 SCF/βαρ.

Κόστος ἐπεξεργασίας: 13,1 σέντς κατὰ βαρέλιον (1).

2. Hydrofining (Esso Research & Engineering Co.).

Καταλυτικὴ μέθοδος κατεργασίας μὲ ὑδρογόνον πρὸς ἀποθείωσιν, κορεσμὸν ὀλεφινῶν καὶ βελτίωσιν τῆς ποιότητος προϊόντων. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν κατεργασίαν ὄλων τῶν προϊόντων τοῦ διυλιστηρίου, ἀπὸ ἀερίων μέχρι κηρῶν.

Καταλύτης: Μεταλλικὰ ὀξειδία (Co, Mo, κ.ἄ.) ἐπὶ ὀξειδίου ἀργιλίου. Ἀναγέννησις τοῦ καταλύτου ἐπὶ τόπου. Χρόνος ζωῆς καταλύτου: πλέον τῶν δύο ἐτῶν.

Συνθήκαι: Θερμοκρασία 500 - 750° F. Πίεσις 50 - 800 psi. Ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὸ ἀέριον συνήθως ὑπερβαίνει τὰ 50% καὶ τὸ CO ἀπομακρύνεται κατὰ τὸ δυνατόν διότι ἐλαττώνει τὴν ἐνέργειαν τοῦ καταλύτου (1).

3. Unifinig (U. O. P. & U. O. of California).

Καταλυτικὴ μέθοδος κατεργασίας μὲ ὑδρογόνον πρὸς ἀποθείωσιν, κορεσμὸν ὀλεφινῶν καὶ ἀφαίρεσιν ὀξυγονούχων καὶ ἀζωτούχων ὡς καὶ μεταλλικῶν προσμίξεων. Χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν κατεργασίαν πάσης φύσεως ἀποσταγμάτων.

Καταλύτης: Co - Mo ἐπὶ Al₂O₃ καὶ SiO₂.

Συνθήκαι: Θερμοκρασία 500 - 800°F. Πίεσις 300 - 800 psi.

Κόστος ἐγκαταστάσεως διὰ κατεργασίαν ἀκαθάρτου πετρελαίου (400 - 650°F): \$ 570.000.

Δυναμικότης: 5000 βαρ/ἡμ. (1)

4. Hydrodesulfurization (Standard Co of Indiana).

Καταλυτικὴ μέθοδος κατεργασίας μὲ ὑδρογόνον πρὸς ἀποθείωσιν καὶ κορεσμὸν ὀλεφινῶν.

Χρησιμοποιείται δια την κατεργασία πάσης φύσεως άποσταγμάτων.

Καταλύτης : Co · Mo επί Al_2O_3 . Χρόνος ζωής καταλύτου : 2-5 έτη όταν δέν υπάρχουν μεταλλικά προσμίξεις.

Συνθήκαι : Θερμοκρασία 600 - 800° F. Πίεσις 200 - 1500 psi.

Συγκέντρωσις υδρογόνου εις τό άέριον : τουλάχιστον 70 mol % (1)

5. Diesulfurforming (Husky Oil Co) :

Καταλυτική μέθοδος κατεργασίας με υδρογόνον προς άποθειώσιν και άφαίρεισιν τών όξυγονούχων και άζωτούχων προσμίξεων. Χρησιμοποιείται δια την κατεργασία μεσαίων άποσταγμάτων.

Καταλύτης : Μολυβδαινίου.

Συνθήκαι λειτουργίας : Θερμοκρασία 650-800° F. Πίεσις 450-500 psi.

Κόστος επένδύσεως μιās μονάδος δυναμένης να κατεργασθί 1000 βαρ./ήμ. περίπου \$ 250 κατά βαρέλιον δυναμικότητος.

Υπάρχουν έννέα τυποποιημένοι μέθοδοι κατεργασίας με υδρογόνον. Έξ αυτών αί πέντε περιγράφησαν άνωτέρω. Αί υπόλοιποι τρεις είναι αί κάτωθι :

6. Gulf HDS Process, της Gulf R & D Co.

ΠΙΝΑΞ Ι Παραδείγματα έξεργετισμού πετρελαίων Diesel δια κατεργασίας με υδρογόνον

| ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ | Unifining (1) | | Autofining (2) | | Hydro-Desulfurization (1) | | Diesulfurforming (1) | |
|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Πρό της κατεργασίας | Μετά την κατεργασίαν | Πρό της κατεργασίας | Μετά την κατεργασίαν | Πρό της κατεργασίας | Μετά την κατεργασίαν | Πρό της κατεργασίας | Μετά την κατεργασίαν |
| Πυκνότης 15/4 °C | 0,878 | 0,860 | 0,838 | 0,835 | 0,871 | 0,860 | 0,845 | 0,835 |
| Απόσταξις ASTM, ° F | | | | | | | | |
| Άρχ. Σημ. | 376 | 380 | 406 | 365 | 368 | 376 | 361 | 371 |
| Τελ. Σημ. | 630 | 618 | 675 | 675 | 626 | 631 | 666 | 663 |
| Αριθ. Βρωμίου | 11,6 | 2,96 | — | — | — | — | — | — |
| Όλικόν Θεϊόν, % | 1,04 | 0,11 | 0,72 | 0,36 | 1,10 | 0,09 | — | — |
| Απόδοσις, % | — | 98,4 | — | — | — | 95,5 | — | 97,3 |
| Χρώμα, NPA | 1,5 | 1,0 | — | — | — | — | — | — |
| Σημ. Αναφλέξεως, ° F | 115 | 167 | — | — | — | — | 155 | 160 |
| Αριθ. Κετανίου | 41 | 44 | 54 | 54 | 36,7 | 40,8 | 47 | 50 |
| Σημ. Ροής, ° F | -8 | -10 | — | — | — | — | -20 | -20 |
| Υποστάθμη | — | — | — | — | 1,9 | 0,8 | — | — |
| Αφαίρεισις Θεϊού, % | — | — | — | — | — | — | — | 84 |

Η έκλογή της πλέον ένδεδειγμένης μεθόδου δια την πραγματοποίησιν μιās τοιαύτης προσθήκης εις τό Έλληνικόν Διυλιστήριον πετρελαίου, δέν είναι δυνατόν να γίνη άβασανίστως και αί άνωτέρω πληροφορίες μόνον έγκυκλοπαιδικόν ένδιαφέρον έχουν. Η μελέτη μιās τοιαύτης μονάδος και ή έκλογή της καταλληλότερας από τās ανά τόν κόσμον λειτουργούσας θα γίνη με βάση τόν ουσιαστικόν συγκριτικόν ύπολογισμόν τώσων τών άναγκών της χώρας εις άποθειωμένον πετρέλαιον, όσον και τών συστα-

7. Trickle Hydrodesulfurization της Shell Development Co. (3,6)

8. Diolefin Hydrogenation της Shell Development Co.

9. Hydrogen Treating της Sinclair Refining Co.

Έκτός τών άνωτέρω, υπάρχουν και άλλαι μέθοδοι κατεργασίας, αί όποια χρησιμοποιούνται υπό τών ιδίων Έταιριών-έφευρετών εις τās διυλιστήρια των. Τοιαύται μέθοδοι είναι τό Sona-fining της Socony Mobil Oil Co, τό Hydrofining & Autofining της BP (2) κ. ά.

Συμπεράσματα

Παραδείγματα της άποδόσεως μερικών έκ τών άνωτέρω αναφερθεισών μεθόδων δίδονται εις τόν Πίνακα 1. Έπροτιμήθησαν παραδείγματα αναφερόμενα εις κατεργασία άποσταγμάτων συναφών προς τό έν Έλλάδι χρησιμοποιούμενον πετρέλαιον μηχανών έσωτ. καύσεως (Diesel Oil, Gasoil), καθ' όσον έγένητο συζήτησις τελευταίως και δια τών στηλών τών Χημ. Χρονικών επί της σκοπιμότητος και πρακτικής έφαρμογής της άποθειώσεως του άποστάγματος τούτου τη βοηθεία υδρογόνου, δια την περιπτώσιν του Έλληνικού Διυλιστηρίου.

σεων τών κατασκευαστών τών μηχανών, εις τās όποιας τό πετρέλαιον τούτο πρόκειται να χρησιμοποιηθί. Τέλος τό κόστος μιās τοιαύτης εγκαταστάσεως και ή ποιότης του μέλλοντος να παράγεται πετρελαίου θα παίξουν επίσης σημαντικόν ρόλον εις την έκλογήν αυτήν, καθώς επίσης και ή συμφεροτέρα χρησιμοποιήσις του πλουσίσιου εις υδρογόνον άερίου που έξέρχεται από την μονάδα της καταλυτικής άναμορφώσεως δι' άλλας χρήσεις έντός ή έκτός του διυλιστηρίου. (Η άξία του άερίου τούτου, έφ' όσον ή χρησι-

μποιήσις του εις μονάδα ύδρογονώσεως είναι συμφέρουσα, υπολογίζεται ότι είναι 2,5 έως 4 φορές ανωτέρα της αξίας του ως καυσίμου ύλης).

Ανεξαρτήτως των ανωτέρω παραγόντων, εάν τὸ ἄργον πετρέλαιον θὰ εισάγεται εις τὴν Ἑλλάδα ἀπὸ τὴν Μέσην Ἀνατολήν, τότε ἡ περιεκτικότης του εις θεῖον θὰ εἶναι ἠϋξημένη καὶ ἡ κατεργασία του μὲ ὑδρογόνον μᾶλλον θὰ ἐπιβάλλεται ἐντὸς ὀλίγων ἐτῶν. Ἄν ὅμως εισάγεται ἄργον πετρέλαιον πτωχὸν εις θεῖον καὶ ἄλλας ἐπιβλαβεῖς ἐνώσεις, τότε ἡ κατεργασία μὲ ὑδρογόνον ἡμπορεῖ νὰ ἀναβληθῆ καὶ τὸ πλοῦσιον εις ὑδρογόνον ἀέριον ἐκ τῆς καταλυτικῆς ἀναμορφώσεως νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ πλεόν ἐπωφελεῖς σκοποῦς.

Πρέπει νὰ τονισθῆ ἐπίσης ὅτι μεγάλον ρόλον εις τὴν ἀπαιτούμενην ποιότητα τοῦ πετρελαίου θὰ παίξῃ ἡ μελλοντικὴ μορφή τῶν πολυστρόφων πετρελαιομηχανῶν, ἡ ὁποία, κατὰ τὴν γνώμη τοῦ γράφοντος, θὰ εἶναι τοιαύτη ὥστε νὰ ἐπιτρέπῃ τὴν χρῆσιν πετρελαίου χαμηλῆς ποιότητος. Ἐξ ἄλλου, ἡ πρόοδος εις τὴν παρασκευὴν ὑψηλῆς ἀπορρυπαντικότητος ὀρυκτελαίων θὰ παίξῃ καὶ αὐτὴ σημαντικὸν ρόλον εις τὴν δυνατότητα χρήσεως πετρελαίων χαμηλῆς ποιότητος εις τὰς πολυστρόφους μηχανάς.

Ὅλοι αὐτοὶ οἱ παράγοντες, καὶ κυρίως ἡ μονιμότης τῆς πηγῆς προμηθείας ἄργου πετρελαίου, θὰ ἐπηρεάσουν τὰ μέγιστα τὴν ἀπόφασιν τῶν ἐιδικῶν ἐπὶ τῆς ὠφελιμότητος ἐγκαταστάσεως μονάδος κατεργασίας μὲ ὑδρογόνον εις τὸ Ἑλληνικὸν Διυλιστήριον. Μέχρι τῆς λήψεως τῆς ἀποφάσεως αὐτῆς, οἱ ἐιδικοὶ θὰ ἔχουν ὄλον τὸν χρόνον νὰ ἐκλέξουν τὸν κατάλληλον τύπον τῆς μονάδος ἢ τὴν τοποθέτησιν τῶν τυχόν διαθεσίμων κεφαλαίων εις ἄλλας μονάδας, περισσότερον χρησίμους.

SUMMARY

The Treatment of Petroleum Products with Hydrogen

By CH. GONDICAS

This is an elementary review of the worldwide application of hydrogen treatment in the Petroleum Industry. Catalytic Reforming and Cracking feed stock preparation is discussed as well as product upgrading by hydrogen treating. General information on the hydrogenation and desulphurization are presented, including working conditions, hydrogen - gas, catalysts, catalyst regeneration and materials; a few words are devoted to hydrocracking. Six licenced methods of hydrogen treating are discussed and another few just mentioned. The author stresses in conclusion the importance of several factors that will affect the advisability to install at the Greek Refinery a hydrogen treating plant, destined for gasoil upgrading. The sources of crude - oil, the recommendations of engine builders, the future trends in engine design and luboil quality are mentioned separately.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *Petroleum Processing*, **11**, No 11, 115 (1956).
2. *Petroleum Processing*, **11**, No 4, 45 (1956).
3. *Petroleum*, **XX**, 281 (1957).
4. *Petroleum Processing*, **11**, No 10, 64 (1956).
5. *Petroleum*, **XIX**, 252 (1956).
6. *Petroleum*, **XVIII**, 262 (1955).

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Φυσικοχημεία καὶ Πυρηνικὴ Χημεία

Περὶ τοῦ ὑπερύθρου φάσματος μοριακῶν στιβάδων ἐπὶ ὑποστρώματος. Γ. Καραγκούνης καὶ Ρ. Otokar. *Z. Elektrochem*, **61**, 827 (1957).— Εἰς προηγουμένης δημοσιεύσεις του [Helv. Chim. Acta, **36**, 282 καὶ 1681 (1953)—**37**, 805 (1954)] ὁ καθηγητῆς Γ. Καραγκούνης διετύπωσε μέθοδον προσδιορισμοῦ τῆς ἐιδικῆς ἐπιφανείας λεπτῶς διαμερισμένων στερεῶν, δι' ἐπιχρίσεως τούτων μὲ χαμηλοῦ σημείου τήξεως ὀργανικὰς οὐσίας καὶ ἐν συνεχείᾳ καθορισμὸν τοῦ ἀναγκαίου καὶ ἐπαρκοῦς πάχους τοῦ ἐπιχρίσματος πρὸς ἄρσιν τῆς ὑποψύξεως εις τῆγμα οὐσίας ἐξ ἧς τὸ ἐπιχρίσμα τοῦτο.

Ἐν συνεχείᾳ ἔδειξεν ὅτι τὸ κρίσιμον τοῦτο πάχος ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸν σχηματισμὸν τῆς πρώτης προσηρτημένης μονομοριακῆς στιβάδος. Μὲ τὸν σχηματισμὸν

τῆς μονομοριακῆς στιβάδος συμπληροῦται ἐπὶ τοῦ ὑποστρώματος τὸ δισδιάστατον πλέγμα τῆς ἐν ἐπιχρίσει οὐσίας, δυνάμενον οὕτω νὰ δράσῃ ὡς πυρὴν κρυσταλλώσεως πρὸς ἄρσιν φαινομένων ὑποψύξεως εις τῆγμα τῆς οὐσίας ταύτης.

Ἐν συνεχείᾳ πειράματα ἀπέδειξαν ὅτι τὸ σημεῖον τήξεως τῆς ἐν ἐπιχρίσει οὐσίας εἶναι χαμηλότερον τοῦ σημείου τήξεως τῆς αὐτῆς οὐσίας εις συμπαγῆ κατάστασιν. Ἡ μεγίστη παρατηρηθεῖσα ταπείνωσις τοῦ σημείου τήξεως ἀνήλθεν εις 503°C, ἐξαρτᾶται δὲ ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μοριακῶν στιβάδων ἐπὶ τοῦ ὑποστρώματος.

Εἰς τὴν προκειμένην ἐργασίαν οἱ ἐρευνηταὶ ἐξετάζουν πειραματικῶς τὸ πρόβλημα, ἐάν καὶ κατὰ πόσον τὸ

υπερύθρον φάσμα των λεπτών τούτων στιβάδων εμφανίζει διαφοράς έναντι του υπερύθρου φάσματος της στερεάς συμπαγούς ουσίας και μάλιστα ως εξάρτησιν του αριθμού των μοριακών στιβάδων επί του υποστρώματος.

Ως φορείς έχρησιμοποιήθησαν λεπτώς διαμερισμένον SiO₂ (Airosil, Degussa) και λίαν λεπτόκοκκος AgJ. Ως εν επιχρίσει ουσία έχρησιμοποιήθησαν 1,3,5, τριχλωρο-βενζόλιον, διφαινύλιον και ναφθαλινίον.

Τά άποτελέσματα έδειξαν ότι ύφίστανται πράγματι τριαύται μεταβολάι, έξαρτώμεναι έκ του πάχους της έν επιχρίσει στιβάδος. Αί μεταβολάι αύται δύνανται να διαπαχθούν εις τρεις κατηγορίας :

1) Η σχέση εις έντάσεως των ταινιών άπορροφήσεως μεταβάλλονται έν συγκρίσει με την των ταινιών της ούσιαι εις στερεάν κατάστασιν. Έλαττωμένου του πάχους της στιβάδος δυνατόν να έξαφανισθούν ώρισμένα έκ των ταινιών άπορροφήσεως.

2) Έμφάνισι νέων ταινιών.

3) Μετατόπισι εις ώρισμένας περιπτώσεις της θέσεως των ταινιών.

Τέλος αί παρατηρηθείσαι διαφοράι διερευνώνται υπό τό πρίσμα μιαις πολωτικής δράσεως του ύποστρώματος.

Θ. Γιάννακόπουλος

Υπολογισμός της ραδιενεργείας της άτμοσφαιρας

F. Baireira και M. Laranjeira. *Rev. Fac. Cienc. Univ. Lisboa. 2a Ser., B. 4, 23 (1955).*— Περιγράφονται λεπτομερώς αί διάφοροι μέθοδοι αί χρησιμοποιούμεναι διά την μέτρησιν της ραδιενεργείας της άτμοσφαιρας. Ειδικώς, μελετάται ή έναπόθεσις του κονιορτου της άτμοσφαιρας επί επιφανείας διηθητικού χάρτου πρὸς ύπολογισμόν της ραδιενεργείας της όφειλομένης εις την β-άκτινοβολίαν και προτείνεται σχέσις, ή όποία συνδέει την μετρηθείσαν ραδιενέργειαν του χάρτου την όφειλομένην εις την άκτινοβολίαν β μετά του χρόνου έκθέσεως του χάρτου. Η σχέση αύτη δύναται να εφαρμοσθῆ πρὸς ύπολογισμόν του ραδονίου (Rn) εις τόν άτμοσφαιρικόν άέρα.

Π. Ο. Σακελλαρίδης

Άνόργανος Χημεία και Άνόργανος Βιομηχανική Χημεία

Παρασκευή τελείως καθαρού όξειδίου του θορίου. R. N. Roberts. *U. S. Atomic Energy Comm. LA-1934 (1957).*— Προτείνεται μέθοδος παρασκευής καθαρού όξειδίου του θορίου, καταλλήλου διά φασματοχημικάς εφαρμογάς.

Η μέθοδος συνίσταται εις τόν καθαρισμόν ύδατικών διαλυμάτων THCl₄ δι' H₂S, (NH₄)₂CO₃ και (NH₄)₂S πρὸς τελείαν άπομάκρυνσιν των μεταλλικών άκαθαρσιών.

Τό Th παραμένει εις τό διάλυμα ως ευδιάλυτον σύμπλοκον έναμμώνιον άνθρακικόν θόριον [(NH₄)₂ Th (CO₃)₂]. Τό σύμπλοκον τούτο διά θερμάνσεως του διαλύματος διασπάται εις άνθρακικόν βασικόν θόριον, συλλέγεται δε και διαλύεται εις HCl όξύ.

Η τελεία καθαρότης και ή επανάκτησις του θορίου γίνεται διά διπλής καταβυθίσεως όξαλικου θορίου έξ όμογενοϋς διαλύματος, των όξαλικών ιόντων λαμβανομένων δι' ύδρολύσεως όξαλικου αιθυλεστερος.

Τό όξαλικόν θόριον, διά καταλλήλου πυρώσεως διασπάται πρὸς όξειδιον του θορίου.

Πρέπει να άποφεύγεται ή χρῆσις χωνευτηρίου έκ λευκοχρϋσου. (Άπόδοσις 70%).

X. Μάντζος

Πυριτικόν όξύ (Silica gel) ως καταλύτης και μέσον άπορροφήσεως. Min. Che Chon. *Δίπλωμα έργε-*

σιτεχνίας, Japan 2363 (55). Άπρίλιος. — Περιγράφεται ό τρόπος παρασκευής SiO₂ από φυτικά σώματα διά κατεργασίας αυτών με H₂O ή H₂O και άνόργανον όξύ πρὸς άποχωρισμόν του SiO₂ έκ των ύπολοίπων συστατικών αυτών.

Ως φυτικά σώματα χρησιμοποιούνται περιβλήματα όρύζης ή σίτου, φύλλα bamboo κ.ά., ως άνόργανα δε όξέα H₂SO₄, HCl, και HNO₃.

Η κατεργασία πρὸς έξαγωγήν του SiO₂ γίνεται υπό τας άκολουθους συνθήκας: 1 kg φυτικού σώματος κατεργάζεται με 3 l H₂O εις τούς 100°C επί 2 ώρας, έν συνεχείαι δε άποτεφροϋται διά πυρώσεως εις τούς 550°C επί 3 ώρας. Η σύστασις του λαμβανομένου προϊόντος είναι: SiO₂ 86,9%, CaO 4,8%, MgO 3%, Fe₂O₃ 0,1%, Na₂O 0,1%, K₂O 3,3%, P₂O₅ 2,1% και Al₂O₃ 0,8%.

Έν γραμμάριον του ούτω λαμβανομένου SiO₂ άπορροφά 0,2842 g ύδρατμών περίπου.

Μελετάται επίσης ή χρησιμοποίησις του έν λόγω SiO₂ ως καταλύτου εις την δι' άέρος όξειδωσιν αλκοολών πρὸς όξέα. Πρὸς τούτο τό SiO₂ φέρεται έντός σωλήνος θερμαινομένου εις 200-250°C διά του όποιου διαβιβάζεται τό μίγμα άέρος και άτμων αλκοόλης. Η άπόδοσις της όξειδώσεως είναι 70%.

M. B. Κορομάντζου

Όργανική Χημεία και Όργανική Βιομηχανική Χημεία

Άντιδράσεις του νιτρώδους όξέος μετά του π-όξυκιναμμωμικου όξέος και των παρ γώγων αυτου. Χρ. Ζιούδρου, W. Meyer, και J. Fruton. *J. Am. Chem. Soc. 79, 4114 (1957).*— Εις προηγουμένας εργασίας διεξαχθείσας εις τό αυτό Έργαστήριον έμελετήθη ή επίδρασις του HNO₂ επί του Ν-άκεταμινο-π-όξυκιναμμωμικου όξέος, κατά την όποιαν λαμβάνεται ως προϊόν τό άμίδιον του Ν-άκετυλο-π-όξυαμυδαλινικου όξέος.

Εις την παρούσαν εργασία ένξετάζεται ή αντίδρασις μεταξύ HNO₂ και του π-όξυκιναμμωμικου όξέος και τινων παραγώγων του.

Όταν επίδραση HNO₂—κατ' αναλογίαν πρὸς την περίπτωσην του Ν-άκετάμινο-π-όξυκιναμμωμικου όξέος—επί π-όξυκιναμμωμικου όξέος, σχηματίζεται ή διά πρώτην φοράν παρασκευασθείσα π-όξυαμυδαλινική άλδεϋδη, έκλυομένου συγχρόνως CO₂.

Ο τύπος της π-όξυαμυδαλινικής άλδεύδης έπιβεβαιούται έκ του γεγονότος ότι αυτή όξειδουμένη με 2,5 mol NaJO₄ δίδει π-όξυβενζαλδεύδην και μυρμηκικόν όξύ.

Η ταχύτης της αντίδράσεως αύξάνει έλαττουμένου του pH.

Κατά την επίδρασιν HNO₃ επί 3,4-διοξυ-κινναμμωμικού όξέος δέν άπεμονώθη σαφώς καθωρισμένον προϊόν, προφανώς λόγω άμέσου περαιτέρω προσβολής της σχηματισθείσης 3,4-διοξυ-άμυδαλινικής άλδεύδης.

Παρ' όλον ότι είναι γνωστόν ότι τά φαινορικά παράγωγα νιτρούνται τή επίδράσει του HNO₃, εις ούδέν τών γενομένων πειραμάτων παρατηρήθη νίτρωση εις τόν πυρήνα. Οί συγγραφείς άποδίδουν αυτό εις τό γεγονός ότι τό α άτομον C του κινναμμωμικού αντιδρά εύκολώτερον με τό ήλεκτρόφιλον NO⁺ από τό άτομον C τό εύρισκόμενον εις *ortho* θέσιν προς τό φαινολικόν ύδροξύλιον. Έάν όμως επίδραση έν mol HNO₃ επί του μεθυλεστέρος του π-όξυκινναμμωμικού όξέος, λαμβάνεται ως κύριον προϊόν 3-νιτρο-4-όξυκινναμμωμικόν όξύ, διότι εις την περίπτωση δέν είναι δυνατή ή έκλυσις CO₂.

Τέλος τονίζεται τό ένδιαφέρον τών άνωτέρω παρατηρήσεων όσον άφορα εις την έξήγησιν της βιοσυνθέσεως της λιγνίνης λαμβανούσης χώραν δι' όξειδώσεως και πολυμερισμού παραγώγων του φαινυλο-προπανίου όχι μόνον υπό H₂O₂ αλλά και πιθανώς υπό HNO₃, δοθέντος ότι, εις τά φυτά, άπαντα εύρέως ή ρεδουκτάση του HNO₃.

Στ. Άν. Κώνστας

Τό άκρυλονιτρίλιον εις τας μετά στυρολίου alkyl ρητίνας. J. C. Petropoulos, L. E. Cadwell και W. F. Hart. *Ind. Eng. Chem.* **49**, 379 (1957). — Ως γνωστόν

αί alkyl ρητίναι είναι προϊόντα συμπεκνώσεως πολυβασιικών όξέων και άνυδριτών μετά πολυσθενών άλλωλων.

Πρός παρασκευήν alkyl ρητινών με ώρισμένας έπιθυμητάς ιδιότητας προστίθενται συνήθως κατά την συμπύκνωσιν ξηραίνόμενα ή μη ξηραίνόμενα έλαια ή λιπαρά όξέα ή φυσικαί ρητίναι ή και τεχνηταί τοιαύται.

Έκ τών έν λόγω ρητινών εκείναι κατά την παρασκευήν τών όποίων συμπολυμερίζεται και στυρόλιον ή μεθυλοστυρόλιον έχουν προνομιακήν θέσιν μεταξύ τών ρητινών έπικαλύψεως, διότι ξηραίνονται ταχέως και έχουν μεγάλην στιλπνότητα και άνθεκτικότητα εις τά χημικά αντίδραστήρια. Η χρήση των όμως περιορίζεται εις μερικές περιπτώσεις λόγω της μικράς άνθεκτικότητός των εις έλαια, γράσσα και ύδρογονανθρακικούς διαλύτες.

Οί έρευνηναί έσκέφθησαν διά τόν άνωτέρω λόγον να άντικαταστήσουν έν μέρος τό στυρόλιον δι' άκρυλονιτρίλιου. Ούτω παρεσκεύασαν διπολυμερή δι' επίδρασεως άκρυλονιτρίλιου, στυρολίου και μεθυλοστυρολίου—υπό διαφόρους αναλογίας επί ρητίνης γλυκερίνης—φθαλικού όξέος εις την όποιαν είχον προστεθή λιπαρά όξέα από λινέλαιον και διπλώς άποσταχθέντα τοιαύτα από ταλέλαιον (talloil).

Διά της συμμετοχής του άκρυλονιτρίλιου αύξάνεται ή άνθεκτικότης τών ρητινών εις τούς διαλύτες, ή ταχύτης ξηράσεως και τό ίξώδες και γενικώς λαμβάνονται διαπολυμερή με καλύτερας ιδιότητες.

Φαίνεται ότι ή παρουσία του άκρυλονιτρίλιου βοηθεί την καλύτεραν αντίδρασιν τών αύξανομένων άλλωσεων του πολυμερούς και της alkyl ρητίνης.

Α. Τσόλης

Βιολογική Χημεία

Σχέσεις μεταξύ χημικής δομής και βακτηριοστατικής δράσεως τών δι- και τριφαινυλο-μεθανο-χρωστικών. I. Βασικά δι- και τριφαινυλο-χρωστικά. E. Fischer. *Arzneim. Forsch.* **7**, 192 (1957). — Αί δι- και τριφαινυλο-χρωστικά δύνανται να έχουν αντιβακτηριακάς, αντιμικροβιακάς, αντιμυκητικάς, αντιπρωτοζωικάς και άνθελμινθικάς δράσεις. Άνεκοινώθησαν και δράσεις έναντίων ιδών. Δέν είναι βέβαιον εάν αί διάφοροι αύται δράσεις όφείλονται εις παρομοίους ή διαφόρους μηχανισμούς. Υπάρχουν δεδομένα ότι άκόμη και ή βακτηριοκτόνος και ή βακτηριοστατική δράσις προκαλούνται κατά διαφόρους ή μία της άλλης τρόπους.

Ο συγγραφεύς έμελέτησε μόνον την βακτηριοστατικήν δράσιν τών διαφόρων βασικών δι- και τριφαινυλομεθανο-χρωστικών. Τά συμπεράσματά του, όμοι μετá τών λοιπών γνωστών της σχετικής βιβλιογραφίας, συνοψίζονται εις τά έξής :

Τό μέγιστον της βακτηριοστατικής δράσεως εις την όμάδα αυτήν τών χρωστικών έπιτυγχάνεται όταν εις τό μόριον συνυπάρχουν τρεις έξαμελείς δακτύλιοι και τουλάχιστον δύο άμινοομάδες. Η αύξησις του αριθμού τών π-άμινοομάδων από 2 εις 3 δέν έξασκει επίδρασιν επί της βακτηριοστατικής δραστικότητος, ένω ή έλάττωσις του αριθμού εις 1 συντελεί εις την μέγιστην έλάττωσιν αυτής. Επίσης αύξάνεται ή βακτηριοστατική

δράσις όταν αί άμινοομάδες περιέχουν δύο ρίζας αίθυλίου ως ύποκαταστάτας, ως έκ τούτου δέ ή ανάπτυξις τών βακτηρίων παρεμποδίζεται ίσχυρότερον από τό λαμπρόν πράσινον [R, R' : N(C₂H₅)₂] και ίώδες του αίθυλίου [R, R', R'' : N(C₂H₅)₂] παρά από τό πράσινον του μαλαχίτου [R, R' : N(CH₃)₂] και τό ίώδες του μεθυλίου [R, R', R'' : N(CH₃)₂].

Τά δι-φαινυλομεθανο-παράγωγα και τά μονοαμινοτριφαινυλο-παράγωγα είναι μεν βασικώς δραστικά, ή δραστικότης των όμως είναι σχετικώς μικρά ίδίως ή τών διφαινυλομεθανίων.

Μιχ. Όθ. Δέφνε

Μικροπροσδιορισμός σακχάρου εις αίμα και βιολογικά ύγρά. I. St. Lorant. *J. Clin. Path.* **10**, 136 (1957), έκ του *J. Pharm. Pharmac.* **IX**, 779 (1957). — Η μέθοδος αύτη βασίζεται εις την όξειδωσιν του σακχάρου δια σιδηρικούανιούχου καλίου εις διαλύματα άπολευκωματωθέντα δια βολφραμικού άργιλίου.

Διά την άνάλυσιν χρησιμοποιούνται 0,1 ml αίματος και τό ποσόν του σχηματιζόμενου σιδηροκυανιούχου καλίου προσδιορίζεται ως φαιοκίτρινον σιδηροκυανιούχον μολυβδένιον διαλελυμένον εις διάλυμα όξαλικού όξέος, παρουσίας τριχλωροξικού όξέος.

Τό κύριον προσόν της μεθόδου ταύτης έναντι της μεθόδου τών Folin και Wu είναι ή μεγαλύτερα σταθερότης του χρώματος.

*Αλ. Δέφνε

Χημεία Τροφίμων και Φαρμακευτική Χημεία

Τρόφιμα ως ιονανταλάκται. F. Kiermeier και Δ. Σ. Γαλανός. *Zeitschrift für Lebensmittel - Untersuchung und Forschung* **106**, 109 (1957).—Οί συγγραφείς ασχολούνται με το θέμα της ικανότητας της καζεΐνης προς ανταλλαγήν ιόντων, της προκαλουμένης διά προσθήκης ύδατικών διαλυμάτων χλωριούχου άσβεστίου.

Είς μικράν εισαγωγήν αναφέρουν ότι ή καζεΐνη θεωρητικώς τουλάχιστον θα έπρεπε να έχη ιονανταλακτικώς ιδιότητα.

Έχρησιμοποιήθησαν καζεΐναι παρασκευασθεΐσαι εκ γάλακτος κατά τρεις διαφόρους τρόπους και συγκεκριμένως δια πυτίας (ένζυματική καζεΐνη), δι' ύδροχλωρικού όξέος (ύδροχλωρική καζεΐνη) και δι' όξικου όξέος (όξική καζεΐνη). Η παρακολούθησις του φαινομένου έγένητο διά προσθήκης εις έκαστην εκ των άνωτέρω καζεΐνων διαφόρου συγκεντρώσεως ύδατικών διαλυμάτων χλωριούχου άσβεστίου, αναταράξεως των προκυπτόντων αΐωρημάτων και έν συνεχεία προσδιορισμού της ένεργου όξύτητος ως και της εις χλώριον, άσβέστιον και πρωτεΐνην περιεκτικότητος, άποχωρισθέντων της ύδατικής φάσεως των έν λόγω αΐωρημάτων. Τά συμπεράσματα εκ των έρευνών αυτών δύνανται να συνοψισθούν ως έξης :

α) Έν αντιθέσει προς προηγουμένας διαπιστώσεις, κατά τας όποιαις ή αύξησις της ένεργου όξύτητος επί της ύδατικής φάσεως αΐωρημάτων καζεΐνης προκυψάντων διά προσθήκης εις αυτήν ύδατικών διαλυμάτων των μετ' άσβεστίου άλάτων οργανικών όξέων δύναται να χρησιμοποιηθῆ ως κριτήριο φαινομένων ιονανταλλαγῆς, διεπιστώθη ότι εις την προκειμένην περίπτωση ή έν λόγω ένδειξις δέν άποτελεΐ κριτήριο, λόγω του όξίνου χαρακτήρος των προστεθέντων διαλυμάτων χλωριούχου άσβεστίου.

β) Διεπιστώθη ή ικανότης της ένζυματικής καζεΐνης προς ανταλλαγήν κατιόντων, του φαινομένου τούτου λαμβάνοντος χώραν και κατά την προσθήκην άκόμη διαλυμάτων χλωριούχου άσβεστίου μικράς συγκεντρώσεως εις αυτήν. Έπί προσθηκών μεγαλυτέρας συγκεντρώσεως παρετηρήθη ταυτόχρονος πρόσληψις άσβεστίου και χλωρίου, του φαινομένου ούτω της ανταλλαγῆς περιπλεκομένου.

γ) Αί όξινοι καζεΐναι επί μικρών μεν προσθηκών χλωριούχου άσβεστίου δέν προσλαμβάνουν ούτε άσβέστιον ούτε χλώριον, επί μεγαλυτέρων δε έμφανίζουν τά αυτά με την προαναφερθεισαν περίπτωσιν φαινόμενα.

δ) Έξ όλων των άνωτέρω αναφερθεισών καζεΐνων άποδίδονται εις την ύδατικήν φάσιν του αΐωρηματος

ποσότητες πρωτεΐνης και άλλων μη πρωτεϊνικών οργανικών ύλων. Τά υπό αναλόγους συνθήκας εις την έν λόγω ύδατικήν φάσιν άποδιδόμενα ποσά εκ των ούσιων αυτών δέν παρουσιάζουν διαφοράς άπο καζεΐνης εις καζεΐνην, πλην της περιπτώσεως μικράς προσθήκης χλωριούχου άσβεστίου εις ένζυματικήν καζεΐνην, όποτε αί άποδιδόμεναι ποσότητες άνευρίσκονται ηύξημένα.

ε) Αί υπό της ένζυματικής καζεΐνης εις την ύδατικήν φάσιν άποδιδόμεναι μη πρωτεϊνικαι οργανικαι ύλαι δέν καταλείπουν ποσότητα τέφρας ούτε εις ίχνη, πιστοποιηθέντος έν συνεχεία ότι αί ύλαι αυται δέν άποτελούνται εκ λακτόζης. Στ. Σ. Βασιλόπουλος

Όξινοι δείκται ως λίαν ευάισθητα αντιδραστήρια άλκαλοειδών. Γ. Ν. Θώμησ και Α. Ζ. Κοτιώνης. *Anal. Chim. Acta* **16**, 201 (1957). — Περιγράφεται νέα μέθοδος άνιχνεύσεως των άλκαλοειδών, στηριζομένη επί της ικανότητος τούτων να σχηματίζουν μεθ' όλων σχεδόν των όξινων δεικτών της άλκαλι-οξυμετρίας έγχρώμους ένώσεις, δυσδιαλύτους έν ύδατι άλλ' άντιστρόφως εύκόλως διαλυομένας εις οργανικούς διαλύτας. Χάρις εις την ιδιότητα ταύτην, ή παρουσία άλκαλοειδούσ εις ύδατικόν δείγμα, και εις έλάχιστα άκόμη ίχνη, δύναται να διαπιστωθῆ μετ' άσφαλείας, εάν μετá προσθήκην καταλλήλου δείκτου εις αυτό, ρύθμισιν του pH και ανατάραξιν του μίγματος μετ' άπρωτονικού διαλύτου παρατηρηθῆ χρώσις του τελευταίου.

Έν τῆ μελέτῃ αναφέρονται ποΐαι τιμαι pH ένδεικνυνται δι' έκαστον δείκτην, διερευνώνται αί συνθήκαι εκ των οποίων έπηρεάζεται ή αντίδρασις—ή ευάισθησις της όποιας είναι πολλακίς εΐκοσαπλασία της δια των συνήθων αντιδραστηρίων έπιτυχανομένης—και παρατίθεται πίναξ έμφαινών τούς καταλληλοτέρους δείκτας προς άνίχνευσιν διαφόρων άλκαλοειδών.

Περιγράφεται τέλος άπλη τις τεχνική, βασιζομένη επί της έν λόγω άρχῆς, διά της όποιας παρέχεται ή δυνατότης πιστοποιήσεως της ταυτότητος φυτικών βάσεων, χάρις εις την γενομένην υπό των συγγραφέων παρατήρησιν ότι ύφίσταται ώρισμένη στενή σχέση μετá του pH της ύδατικής φάσεως, του λόγου πυκνοτήτων των αντιδρώντων σωμάτων, του pK του χρησιμοποιουμένου δείκτου—όξέος και της τελικής άποχρώσεως εκάτερας των ύγρών φάσεων, και ότι αί άποχρώσεις αυται εις πολλάς περιπτώσεις είναι άρκούντως χαρακτηριστικαι ίνα χρησιμεύσουν ως κριτήριο, όταν αί λοιπαι συνθήκαι είναι γνωσταί. Δ. Σ. Γαλανός

Άναλυτική Χημεία και Συσκευαΐ

Προσδιορισμός ίχνών άρσενικού εις άποστάγματα πετρελαΐου. N. C. Maranowski, R. E. Snyder και R. O. Clark. *Anal. Chem.* **29**, 353 (1957) εκ του *Anal. Abst.* **4**, 3033 (1957). — Η μέθοδος βασίζεται επί της δι' ύγρác όδοϋ όξειδώσεως του δείγματος, ακολουθουμένης δι' άπομονώσεως του As επί χάρτου

υπό την μορφήν κεχρωσμένου προϊόντος αντιδράσεως AsH₃ και HgBr₂. Η έντασις του χρώματος προδιορίζεται διά φασματοφωτομέτρου.

Διά της περιγραφομένης μεθόδου έπετεύχθη ή άνάκτησις πλέον του 90% As επί συγκεντρώσεων της τάξεως 0,1 - 0,5 μg, ή δε σταθερά άπόκλισις ήτο περίπου

σεως πολυ-
σθενών άλ-
νας έπιθυ-
την συμπύ-
α ή λιπαρά
ύται.
την παρα-
τυρόλιον ή
μεταξύ των
αχέως και
τητα εις τά
περιορίζε-
ις άνθεκτι-
ονανθρακι-
ρω λόγον
ι' άκρυλο-
δι' έπιδρά-
υλοστυρο-
γλυκερί-
οστεθῆ λι-
σταχθέντα
αύξάνεται
τας, ή τα-
ιαμβάνον-
ιλίου βοη-
ένων άλλύ-
Α. Τσόλης
ζας αιθυ-
ανάπτυξις
ό το λαμ-
αιθυλίου
ν του μα-
μεθυλίου
νοαμινο-
στικά, ή
ε ίδίως ή
φ. Δέφνερ
και βιο-
10, 136
57). — Η
ου σακ-
αλύματα
ίου.
αΐματος
κνιούχου
κυανιού-
βγαλικού
αντι της
σταθε-
Δέφνερ

ιση με $\pm 0,025$ μg . υπολογισθείσα εξ 22 προσδιορισμών άρσενικοῦ προστεθέντος εἰς δείγματα πετρελαίου. Τὸ ἀντιμόνιον παρεμποδίζει τὸν προσδιορισμὸν μόνον ὅταν συνυπάρχη εἰς ποσότητες μεγαλύτερας τῶν 20 μg .

Z. Μήλα - Ξενάκη

Συσκευή διὰ τὴν αὐτόματον ἀναστολὴν ἀναπτύξεως χαρτο-χρωματογραφημάτων. G. G. Blake. *Chem. Ind.* 248 (1957), ἐκ τοῦ *Chemical Abstracts* 51, 10963 h (1957). — Περιγράφεται συσκευή αὐτομάτου λειτουργίας, διὰ τῆς ὁποίας καθίσταται δυνατὴ ἡ σύγχρονος

διακοπὴ ἀναπτύξεως οἰουδήποτε ἀριθμοῦ χαρτο-χρωματογραφημάτων. Ὁ διαλύτης κινεῖται ἐπὶ τοῦ χάρτου χρωματογραφήσεως, μέχρις ὅτου φθάσῃ εἰς σημεῖον ὅπου εὐρίσκονται δύο καταλλήλως τοποθετημένα ἠλεκτροδία. Ἡ παρεμβολὴ τοῦ διαλύτου μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδίων αὐτῶν ἀποκαθιστᾷ ἠλεκτρικὸν κύκλωμα πρὸς αὐτόματον διακόπτην, ὅστις διὰ καταλλήλου μέσῳ ἠλεκτρομαγνήτου διατάξεως προκαλεῖ τὴν ἄμεσον ἐκκένωσιν τοῦ περιέχοντος τὸν διαλύτην ἀναπτύξεως σκαφιδίου.

Στ. Σ. Βασιλόπουλος

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

Νέα Ἀμερικανικὴ ταξινόμησις τῶν εὐφλέκτων ὑγρῶν. *Chem. Eng. News*, 3 Δεκεμβρίου 1956, σελ. 5990. Ἐκ *La Chimica e l'Industria*, 39, 857 (1957). Εἰς Ἠνωμένας Πολιτείας τῆς Ἀμερικῆς ἰδρύθη, ὑπὸ τὴν αἰγίδα τοῦ Ἐθνικοῦ Ὄργανισμοῦ Προστασίας ἐκ Πυρκαϊῶν (N. F. P. A.) καὶ ὑπὸ τὴν προεδρίαν τοῦ J. Sharp τῆς «Du Pont», ἐπιτροπὴ πρὸς ταξινόμησιν τῶν εὐφλέκτων ὑλῶν. Ἡ ἐπιτροπὴ αὕτη, συνεχίζουσα καὶ ἀξιοποιούσα τὸ ἔργον προγενεστέρως ἐπιτροπῆς τοῦ N.F.P.A. ἐπὶ τῶν εὐφλέκτων ὑλῶν, σκοπὸν ἔχει τὴν καθιέρωσιν ὁμοιομόρφων κανόνων διεπόντων τὸν χειρισμὸν καὶ τὴν μεταφορὰν τῶν εὐφλέκτων ὑγρῶν ἢ ἄλλων ἐπικινδύνων ὑλῶν.

Ἡ νέα ἐπιτροπὴ προέτεινεν, ὅπως ἡ ταξινόμησις τῶν εὐφλέκτων ὑγρῶν βασισθῇ ἐπὶ τῶν κάτωθι τριῶν θεμελιωδῶν δεδομένων:

α) Ἐπὶ τοῦ Σημεῖου Ἀναφλέξεως καὶ τῆς Τάσεως τῶν Ἀτμῶν.

β) Ἐπὶ τῆς σταθερότητος.

γ) Ἐπὶ τοῦ κινδύνου ἀσφαλείας τῶν ἀνθρώπων.

I. Σημεῖον Ἀναφλέξεως (Σ. Α.). Μὲ βάσιν τὸ Σ. Α. τὰ ὑγρά κατατάσσονται εἰς τέσσαρας κατηγορίας, ἀπὸ (1) ἕως (4), κατὰ τάξιν αὐξαντος κινδύνου παρουσιαζομένου κατὰ τὴν χρησιμοποίησίν των:

1) Ὑγρά με Σ.Α. ἀνώτερον τῶν 140°F (60,0°C), ἦτοι: τὰ ἀναφλεγόμενα κανονικῶς μόνον κατόπιν θερμάνσεως.

2) Ὑγρά με Σ.Α. μεταξὺ 100 καὶ 140°F (37,7-60,0°C), ἦτοι: ἐκεῖνα τὰ ὅποια διὰ νὰ ἀναφλεγοῦν ἀπαιτοῦν θέρμασιν ἢ θερμοκρασίαν περιβάλλοντος ἀρκούντως ὑψηλῆν.

3) Ὑγρά με Σ.Α. μεταξὺ 75 καὶ 100°F (22,7-37,7°C), ἦτοι: τὰ δυνάμενα νὰ ἀναφλεγοῦν εἰς συνήθη θερμοκρασίαν περιβάλλοντος τοῦ θέρους τῶν βορείων χωρῶν καὶ γενικῶς τῶν χώρων χρησιμοποίησέως των.

4) Ὑγρά με Σ.Α. κατώτερον τῶν 73°F (22,7°C), ἦτοι: τὰ ἀναφλεγόμενα πρακτικῶς ὕφ' οἰασδήποτε συνθήκας θερμοκρασίας περιβάλλοντος, πλην ἐκείνων τοῦ χειμῶνος τῶν βορείων χωρῶν.

Τὸ ὄριον τοῦτο τῶν 73°F (22,7°C) ἔγινε δεκτὸν ἀπὸ τὴν Μεγάλην Βρετανίαν καὶ ἄλλας Εὐρωπαϊκὰς χώρας καὶ υἰοθετήθη καὶ ἀπὸ τὸν Ὄργανισμὸν Ἐναερίων Μεταφορῶν (Air Transport Association).

Λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν, ὅτι τὰ Σ.Α. τὰ χαμηλότερα τῶν 32°F (0°C) εἶναι δυσκόλως ἀναπαραγώγιμα, τὰ ὑγρά τὰ περιλαμβανόμενα εἰς τὴν ὡς ἄνω κατηγορίαν (4) δέον ὅπως ὑποδιαιρεθοῦν ὡς ἀκολουθῶς:

α) Ὑγρά με Σημεῖον Ζέσεως οὐχὶ κατώτερον τῶν 100°F (37,7°C) ἢ με τάσιν ἀτμῶν Reid χαμηλοτέρων τῶν 14,7 P.S.I. * (760mm Hg).

β) Ὑγρά με Σημεῖον Ζέσεως κατώτερον τῶν 100°F (37,7°C) ἢ με τάσιν ἀτμῶν Reid περιλαμβανομένην μεταξύ 14,7 καὶ 40 P.S.I. * (760 καὶ 2070 mm Hg).

II. Σταθερότης. Συμφώνως πρὸς τὸ κριτήριον τοῦτο τὰ εὐφλεκτα ὑγρά ταξινομοῦνται, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν αἱ ὁποῖαι ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς σταθερότητος αὐτῶν, ὡς κατωτέρω:

1) Ὑγρά κανονικῶς σταθερά.

2) Ὑγρά ἀντιδρῶντα μόνον παρουσίᾳ ξένων δραστικῶν οὐσιῶν ἢ καταλυτῶν.

3) Ὑγρά ἀντιδρῶντα παρουσίᾳ ξένων οὐσιῶν (συμπεριλαμβανομένου καὶ τοῦ ὕδατος) ἢ δυναμένων νὰ ἀντιδράσῃ αὐθορμήτως εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ἢ πιέσεις.

4) Ὑγρά δυνάμενα νὰ ἐκραγοῦν διὰ κρούσεως ἢ κατόπιν αὐτοαντιδράσεως ὑπὸ συνθήκας θερμοκρασίας καὶ πιέσεως μὴ συμπεριλαμβανομένης μεταξύ σταθερῶν ὁρίων ὑγρά, διὰ τὴν ἀποθήκευσιν ἢ χειρισμὸν τῶν ὁποίων, ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας θερμοκρασίας, ἀπαιτεῖται ἔλεγχος τῆς θερμοκρασίας, ἀραίωσις ἢ προσθήκη καταλλήλου χαλινωτοῦ καὶ τέλος ὑγρά τὰ ὅποια ἀποσυντίθενται ὅταν εἶναι συμπεπυκνωμένα.

III. Κίνδυνος ἀσφαλείας διὰ τοὺς ἀνθρώπους. Ἡ ἐπιτροπὴ προέτεινε τὴν ἀκόλουθον ταξινόμησιν:

1) Οὐσίαι ὀλίγον ἐπικίνδυναι, ἦτοι: οὐσίαι μὴ προκαλοῦσαι βλάβην εἰς τοὺς ἀνθρώπους, ἔστω καὶ ἂν δὲν λαμβάνωνται αἱ κατάλληλοι προφυλάξεις κατὰ τὸν χειρισμὸν των.

2) Οὐσίαι ἐλαφρῶς ἐπικίνδυναι, ἦτοι: οὐσίαι προκαλοῦσαι ἐλαφρὰν βλάβην εἰς τοὺς ἀνθρώπους ὅταν δὲν λαμβάνωνται αἱ κατάλληλοι προφυλάξεις κατὰ τὸν χειρισμὸν των.

3) Οὐσίαι ἐπικίνδυναι, ἦτοι: οὐσίαι προκαλοῦσαι βαρεῖαν βλάβην εἰς τοὺς ἀνθρώπους, ὅταν δὲν λαμβάνωνται αἱ κατάλληλοι προφυλάξεις κατὰ τὸν χειρισμὸν των.

4) Οὐσίαι λίαν ἐπικίνδυναι, ἦτοι: οὐσίαι προκαλοῦσαι βαρεῖαν βλάβην εἰς τοὺς ἀνθρώπους ἔστω καὶ ἂν λαμβάνωνται αἱ κατάλληλοι προφυλάξεις κατὰ τὸν χειρισμὸν των.

* P.S.I. = Pounds per Square Inch. Εἶναι δέ: 1 P.S.I. = 0,06804 ἀτμόσφαιραι.

Περαιτέρω σκοπός της επιτροπής είναι η πρόταση συστήματος αναγνωρίσεως των διαφόρων εύφλεκτων υγρών διά καθιερώσεως ώρισμένων χρωμάτων και αριθμών: έρυθρόν=ύγρά όλιγον εύφλεκτα, κίτρινον=ύγρά σταθερά, κυανούν=ύγρά επικίνδυνα διά την υγείαν του χειριζομένου ταύτα. Αί δέ ουσίαι αι ανήκουσαι εις έκαστην των ανωτέρω αναφερομένων κατηγοριών να σημειούνται με μίαν γραμμην ή κύκλον ή έτερόν τι γεωμετρικόν σχήμα αντίστοιχου χρωματισμού και με ένα χαρακτηριστικόν αριθμόν.

X. Θάμος

Υπερκαύσιμα ύψηλης «ειδικής ώθήσεως». *Chem. Week 81*, 149 (1957). Ανακοινούται ότι Αμερικανοί έπιστήμονες καταβάλλουν προσπάθειάς διά την άνεύρεσιν υπερχαυσίμων εις αντικατάστασιν των μέχρι τουδε χρησιμοποιουμένων καυσίμων ύψηλης στάθμης ένεργείας έχόντων ως βάσιν τó βόριον. Η προσοχή των έχει στραφή εις την άνεύρεσιν προωθητικής ένεργείας προερχομένης εκ τήξεως και σχάσεως του πυρηνος των ατόμων ως και εκ αντιδράσεων εις ας ύπαισέρχονται ηλεκτρονικαί στιβάδες ως έλεύθεραι ρίζαι, μετασταθεις ένώσεις, ίοντα και φωτόνια. Διά την μέτρησιν τής προωθητικής ένεργείας χρησιμοποιείται ó νέος όρος τής «ειδικής ώθήσεως» ήτοι τής δυνάμεως προωθήσεως εκπεφρασμένης εις ronalds αναπτυσσομένης κατά γραμμάριον καταναλισκομένων καυσίμων εις 1 δευτερόλεπτον. Η αύξησις τής «ειδικής ώθήσεως» θά συντελέσει εις την κατασκευην πυραύλων μεγάλης ταχύτητος και έπιταχύσεως, στοιχείων άπαραιτήτων διά την κατάκτησιν του διαστήματος.

A. Οικονόμου

Η Αμερικανική άτομική βιομηχανία χρησιμοποιεί άνω των 100.000 προσώπων. *Atoms for Peace Digest*, 3, No 7, 2 (1957). Η βιομηχανία άτομικής ένεργείας χρησιμοποιεί σήμερα εις Ηνωμένης Πολιτείας τής Αμερικης άνω των 100.000 προσώπων. Έξ αυτών 7.000 άπασχολούται άπ' ευθείας υπό τής Αμερικανικής Έπιτροπής Ατομικής Ένεργείας, ένφ' άνω των 90.000 χρησιμοποιούνται υπό διαφόρων έντολοδόχων οίκων και ίδιωτικων έπιχειρήσεων.

Πλέον των ανωτέρω ύφίστανται σήμερα δυνατότητες έπιτυχούς σταδιοδρομίας εις άρκετούς νέους τομείς, λόγω των πολλαπλών έποικοδομητικων έφαρμογών τής άτομικής έπιστήμης εις την βιομηχανίαν. Ούτω:

1) Άνω των 1.000 βιομηχανιών χρησιμοποιούν σήμερα ραδιοϊσότοπα εις τας μεθόδους παραγωγής των προϊόντων των. Έκτεταμένη χρήσις ραδιοϊσοτόπων γίνεται κυρίως υπό των βιομηχανιών άνθρακος, πετρελαιοειδών, αυτοκινήτων, δέρματος, μηχανημάτων, χαρτου, πλαστικων ύλων, έλαστικοϋ, χάλυβος και ύφανσίμων ύλων.

2) Υπολογίζεται ότι μέχρι του 1980 τά 67% τής έτησίως αύξήσεως τής ηλεκτρικής ένεργείας εις Ηνωμένης Πολιτείας θά προέρχωνται εκ τής πυρηνικής ένεργείας.

3) Εις την γεωργίαν τά ραδιοϊσότοπα χρησιμοποιούνται ως μέσα έρεύνης προς άπόκτησιν περισσότερων γνώσεων περι τού έδάφους, των λιπασμάτων και τής αναπτύξεως των ζώων και των φυτών. Κατά την διάρκειαν τεσσάρων έτών έφαρμογής του είδους τούτου τής έρεύνης, άπεκτήθησαν περισσότεραι γνώσεις άφ' ό,τι κατά την προηγηθείσαν πεντηκονταετίαν.

4) Οί ίατροί χρησιμοποιούν τά προϊόντα τής άτομικής ένεργείας εις την μελέτην των περιπτώσεων άρθρίτιδος, καρκίνου, διαβήτου, καρδιακών παθήσεων, λευχαιμίας, διανοητικων και νευρικων παθήσεων και διαφόρων άλλων άσθενειών.

5) Εις την βιολογίαν οί έπιστήμονες διεξάγουν έρεύνας επί των άποτελεσμάτων τής επιδράσεως τής άκτινοβολίας επί των φυτών, των ζώων και του άνθρώπου. Αμερικανικά πανεπιστήμια και νοσοκομεία έχουν συνάψει άρκετάς έκατοντάδας συμβάσεων μετά τής Αμερικανικής Έπιτροπής Ατομικής Ένεργείας διά την διεξαγωγήν των έν λόγω έρευνών.

Δ. Γ. Μαρκέτος

Η άνθεκτικότητα των έντόμων εις τά όργανοφωσφορικά έντομοκτόνα. *Agr. Chem.* 12, 46 (1957). Μετά την ανακάλυψιν και την επί τινα χρόνον χρησιμοποίησιν των χλωριωμένων έντομοκτόνων, όπως είναι τó DDT, τó BHC κ. ά., παρουσιάσθη έθισμός των έντόμων εις τά έντομοκτόνα αυτά και διά τουτο οί έπιστήμονες έστράφησαν προς άλλην κατεύθυνσιν. Ούτω, άνεκαλύφθησαν τά όργανοφωσφορικά έντομοκτόνα, π. χ. τó Μαλαθεϊόν, τó Παραθειόν, τó Ντιαζινόν, τó Διπτερέξ κ. ά., τά όποια είναι περισσότερο τοξικά άπό τά προηγούμενα. Δέν παρήλθεν όμως άρκετός χρόνος και τά έντομα, π. χ. αί μυΐαι, ήρχισαν να παρουσιάζουν αντίστασιν και εις αυτά τά έντομοκτόνα. Ούτω, ó άγών τής έπιστήμης κατά τής φύσεως εύρίσκει συνεχώς αντίστασιν, πολλάκις μάλιστα δημιουργούνται ποικιλιαί έντόμων, λίαν άνθεκτικων εις πλείστα έντομοκτόνα.

M. N. Βαρνάβας

Νέος ραδιενεργός μετρητής θά ύποβοηθήσθην έπιτυχή διεξαγωγήν ίατρικων έρευνων. Ανακοινούται ότι έπετεύχθη ή κατασκευή «άτομικής» ίατρικής συσκευής, ή όποία έχει σκοπόν την καταμέτρησιν και έπισήμανσιν ραδιενεργων σωματιδίων εις τόν ανθρώπινον όργανισμόν. Οί ίατροί πιστεύουν ότι ή νέα συσκευή—φέρουσα τó όνομα «ραδιενεργός μετρητής όλοκληρου του άνθρωπίνου σώματος»—θά συμβάλη εις την άπόκτησιν περισσότερων γνώσεων επί ώρισμένων άσθενειών. Ο έν λόγω μετρητής θά χρησιμοποιηθιαι διά την καταμέτρησιν τής σμικροτάτης ποσότητος ραδιενεργείας, ήτις φυσιολογικώς ένυπάρχει εις πάντα υγιά άνθρώπινον όργανισμόν. Τά σχετικά δέ πορίσματα θά αντιπαραβάλλωνται προς τά ίχνη ραδιενεργείας τά διαπιστούμενα εις άσθενή άτομα.

Έκ τής προαναφερθείσης συγκριτικής μελέτης, οί έπιστήμονες έλπίζουν ότι θά ανακαλύψουν νέα στοιχεία ως προς τά αρχικά αίτια, την φύσιν και την πορείαν συγκεκριμένων άσθενειών.

M. N. Βαρνάβας

Αντιδραστήρ δι' ίατρικούς και μόνον σκοπούς. Ατομικός αντιδραστήρ νέου τύπου, προοριζόμενος άποκλειστικώς δι' ίατρικούς σκοπούς, έτέθη ήδη έν λειτουργία εις Αμερικην. Ο έν λόγω αντιδραστήρ θά χρησιμοποιηθιαι σχεδόν άποκλειστικώς διά να καθιστά βραχύβια—και έπομένως άσφαλέστερα—ραδιενεργά στοιχεία, χρησιμοποιούμενα προς διάγνωσιν και θεραπείαν άσθενειών του άνθρωπίνου όργανισμού. Τά προϊόντα του αντιδραστήρος θά διατίθενται εις τά νοσηλευτικά ιδρύματα.

Το πρωταρχικόν πλεονέκτημα τῆς νέας ἐφευρέσεως συνίσταται εἰς τὴν παραγωγὴν ραδιενεργῶν ὑλῶν, διὰ τὴν κάλυψιν συγκεκριμένων ἰατρικῶν ἀναγκῶν. Οὕτω, δὲν θὰ ἀπαιτῆται πλέον ὅπως οἱ ἰατροὶ ἐκθέτουν τοὺς ἀσθενεῖς τῶν εἰς τὴν ραδιενεργὸν ἀκτινοβολίαν ἐπὶ μὴ ἀπαραίτητον χρονικὸν διάστημα.

Κατὰ δεύτερον λόγον, οἱ ἰατροὶ προτίθενται νὰ χρησιμοποιήσουν τὸν νέον τύπον ἀντιδραστήρος πρὸς διενέργειαν ἐρευνῶν ἐπὶ τῆς δραστηροποιήσεως τῶν νετρονίων. Αἱ ἐν λόγω ἐπιστημονικαὶ ἐργασίαι, διεξαγόμεναι ἐπὶ ἀσθενῶν καὶ ὑγιῶν ἰσθῶν καὶ ὕγρων τοῦ σώματος, ἀποτελοῦν ἀντικείμενον πληθώρας ἐρευνῶν, αἱ ὁποῖαι, διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως χημικῶν μεθόδων, πραγματοποιοῦνται, ἀναγκαστικῶς, εἰς κεχωρισμένας δοκιμάς.

Τρίτον, ὁ νέος ἀντιδραστήρ ἀποτελεῖ ἰδεῶδες μέσον διεξαγωγῆς πειραμάτων ἀκτινοβολίας ἐπὶ μικρῶν ζώων.

Ὁ τέταρτος ἀντικειμενικὸς σκοπὸς τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ θὰ συνίσταται εἰς τὴν ἐκπαίδευσιν ἐπιστημόνων εἰς τὰ τῆς λειτουργίας καὶ τὰς εἰς τὴν ἰατρικὴν ἐφαρμογὰς τῶν πυρηνικῶν ἀντιδραστήρων.

Ὁ νέος τύπος ἀντιδραστήρος, διαμέτρου περίπου 2,10 μέτρων καὶ ὕψους περίπου 2,70 μέτρων, περιβάλλεται ὑπὸ παχέος θώρακος ἐκ τιμεντοκονιάματος.

Ὁ ἐν λόγω ἀντιδραστήρ εἶναι ὁ πρῶτος ἑκατοντάδων τοιούτων, οἵτινες πιθανώτατα μίαν ἡμέραν θὰ χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰ ἀνά τὸν κόσμον νοσηλευτικὰ ἰδρύματα.

M. N. Βαρνάβας

ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ - ΝΕΑΙ ΕΚΔΟΣΕΙΣ

«*Δεξικὸν Χημικῶν Ἐνώσεων καὶ Προϊόντων*». Ὑπὸ Δ η μ. Ν. Σ π η λ ι ὄ τ ο υ, χημικοῦ τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους. Μετὰ προλόγου τοῦ καθηγητοῦ Κωνστ. Ι. Ἀσκητοπούλου. Σελ. 816, Ἀθῆναι 1956. Πανόδ. δρχ. 320.

Τὸ λεξικὸν τοῦτο, ἀρτίως ἐκτυπώσεως ἐπὶ ἀρίστου χάρτου, περιέχει 8.000 ὀνομασίας χημικῶν ἐνώσεων καὶ χημικῶν προϊόντων καὶ κατατοπίζει τοὺς ἀναγνώστας ἐπὶ τῶν βασικωτέρων φυσικῶν καὶ χημικῶν ἰδιοτήτων τῶν διαφόρων χημικῶν ἐνώσεων καὶ παρασκευασμάτων τοῦ ἐμπορίου. Ὁ κ. Δ. Ν. Σπηλιώτης, διὰ τὴν συγγραφὴν τοῦ παρόντος ἔλαβεν ὑπ' ὄψιν του σειρὰν βοηθημάτων, ξενόγλωσσων καὶ ἑλληνογλωσσῶν συγγραμμάτων, ἢ μεγάλῃ του δὲ πείρᾳ ἐκ τῆς μακρᾶς του ὑπηρεσίας εἰς τὸ Γενικὸν Χημεῖον τοῦ Κράτους ἐπέτρεψεν εἰς αὐτὸν νὰ ἐπιτύχῃ γενικῶς τὴν κατάλληλον ἐκλογὴν τῶν σπουδαιωτέρων καὶ μᾶλλον ἐν χρῆσει χημικῶν ἐνώσεων καὶ προϊόντων.

Τὸ λεξικὸν διαιρεῖται εἰς δύο μέρη. Εἰς τὸ πρῶτον μέρος αὐτοῦ περιέχονται τὰ χημικὰ στοιχεῖα, τὰ ὀρυκτὰ καὶ αἱ ἐνώσεις αὐτῶν, εἰς δὲ τὸ δεύτερον, τὰ χημικὰ προϊόντα ἢτοι τὰ προϊόντα τῆς χημικῆς βιομηχανίας, αἱ φυτικά καὶ ζωϊκά πρῶτα ὕλαι, τὰ φαρμακευτικὰ ἰδιοσκευάσματα, τὰ χημικοτεχνικὰ σκευάσματα κτλ.

Ὁ συγγραφεὺς ἀπέφυγε νὰ μιμηθῇ τὰ ὑπάρχοντα πολλὰ παρόμοια ξενόγλωσσα λεξικά, δι' αὐτὸ εἰς τὸ πρῶτον μέρος τοῦ λεξικοῦ δὲν κατέταξε τὰς χημικὰς ἐνώσεις κατ' ἀλφαβητικὴν σειρὰν, ἀλλὰ κατὰ στοιχεῖον, οὕτως ὥστε ν' ἀνευρίσκῃ κανεὶς τὴν ἀναζητουμένην χημικὴν ἔνωσην πλαισιουμένην ὑπὸ ὁμοειδῶν ἐνώσεων. Ἡ πρωτοτυπία αὕτη εἶναι ἰδιαιτέρως εὐχάριστος εἰς τοὺς χημικούς, ἴσως ὅμως διὰ τοὺς λοιποὺς ἀναγνώστας νὰ δημιουργῇ μίαν πρόσθετον καθυστέρησιν, διότι οὗτοι θὰ πρέπει ν' ἀνεύρουν τὴν ἀναζητουμένην ἔνωσην προηγουμένης εἰς τὸν προτασσόμενον ἀλφαβητικὸν πίνακα περιεχομένων.

Ἡ κατὰ χαρακτηριστικὸν στοιχεῖον ταξινομήσις τῶν χημικῶν ἐνώσεων (προτάσσεται τὸ στοιχεῖον, ἀκολουθοῦμενον ὑπὸ τῶν ἐνώσεων αὐτοῦ) ἐδημιούργησε πρόβλημα σειρᾶς ἀναγραφῆς αὐτῶν. Τελικῶς ὁ συγγραφεὺς ἐπροτίμησε νὰ κατατάξῃ τὰ στοιχεῖα κατὰ προσέγγισιν εἰς σειρὰν ἠλεκτραρνητικότητος ἀπὸ τοῦ φθορίου μέχρι

τοῦ καλίου. Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἐταξινομήθησαν καὶ αἱ ἐνώσεις τῶν στοιχείων. Παρατίθενται καὶ αἱ ἐμπειρικαὶ ὀνομασίαι (ἐφ' ὅσον εἶναι γνωσταὶ) τῶν ἐνώσεων, καθὼς καὶ ἡ γαλλικὴ, συχνάκις καὶ ἡ ἀγγλικὴ, ἐνίοτε καὶ ἡ γερμανικὴ ὀνομασία αὐτῶν. Ἐπὶ τοῦ σημείου τούτου ἔχει νὰ παρατηρήσῃ κανεὶς ὅτι καλὸν θὰ ἦτο νὰ ὑπῆρχον πάντοτε αἱ ξενόγλωσσοι ὀνομασίαι καὶ εἰς τὰς τρεῖς αὐτὰς γλώσσας, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον δὲν παρουσιάζει μεγάλας δυσκολίας.

Ἰδιαίτερα προβλήματα εἶχε νὰ ἀντιμετωπίσῃ ὁ συγγραφεὺς καὶ ὡς πρὸς τὴν ἑλληνικὴν χημικὴν ὀνοματολογίαν. Γενικῶς ἡ χρησιμοποιηθεῖσα ὀνοματολογία δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἐπιτυχῆς, ἂν καὶ ὑπάρχουν ὠρισμένοι μεμονωμένοι ἀντιρρήσεις ὅπως π.χ. εἰς τὴν χρῆσιν τῆς καταλήξεως -ἰδη ἀντὶ -ἰδιον (γλυκερίδα ἀντὶ γλυκερίδια), τῆς γραφῆς ὀξεικὸν (μὲ εἰ ἀντὶ μὲ ι), ὄξυνον ἀντὶ τοῦ ὄξινου, τῆς χρήσεως τῶν τύπων ὑποχλωριόχους, ὑφωδράγγυρος κτλ.

Εἰς τὸ δεύτερον μέρος τοῦ λεξικοῦ, ὅπου τὰ χημικὰ προϊόντα ἀναγράφονται ἀλφαβητικῶς, αἱ δυσκολίαι διὰ τὸν συγγραφέα ἦσαν μικρότεραι. Καὶ ἐδῶ παρατηροῦνται μερικαὶ παραλείψεις, ὅπως π.χ. εἰς τὰ ἐν Ἑλλάδι κυκλοφοροῦντα φάρμακα, ὅπου ἔλλείπουν πολλὰ γνωστὰ καὶ εὐρείας καταναλώσεως, ἐνῶ ὑπάρχουν ἄλλα σχεδὸν ἄγνωστα. Ὁ ἀδελφὸς τοῦ συγγραφέως ὁ ἐπιμεληθεὶς αὐτὰ φαίνεται ὅτι ἐχρησιμοποίησεν ὡς πηγὴν μόνον τὴν Φαρμακολογίαν καὶ Φαρμακογνωσίαν τοῦ κ. Γ. Ἰωακείμογλου. Ἐπίσης αἱ παρεχόμεναι πληροφορίαι δι' ὠρισμένα χημικὰ σκευάσματα εἶναι ἐλλιπεῖς. Οὕτω π.χ. εἰς τὴν λ. ΡΕΦΛΕΞ ἀναγράφεται μόνον... ἀπορροπαντικὴ ὕλη οἰκιακῆς χρήσεως, ἄνευ οὐδεμιᾶς ἄλλης πληροφορίας σχετικῶς μὲ τὸ εἶδος αὐτῆς.

Παρ' ὅλας τὰς ἐλλείψεις αὐτάς, αἱ ὁποῖαι εἰς μίαν δευτέραν ἐκδοσιν ἀσφαλῶς θέλουσιν συμπληρωθῆ, τὸ λεξικὸν τοῦ κ. Σπηλιώτου δὲν πρέπει νὰ λείπῃ ἀπὸ καμμίαν βιβλιοθήκην ἐπιστήμονος, ἐμπορευομένου, διότι παρέχει πληθώραν πληροφοριῶν, τὰς ὁποίας δυσκόλως ἀνευρίσκει κανεὶς ἄλλαχού.

Εἶναι ἀξία εἰλικρινῶν συγχαρητηρίων ἢ προσπάθειαι αὕτη, ἢ ὁποῖα ἀπῆλθε καὶ κόπους καὶ ἔξοδα καὶ γνώσεις.

Μιχ. Ὁθ. Δέφνεγ