

Υδρολυτική αποικοδόμησις τῶν πολυφωσφορικῶν εἰς συνθέσεις ὑγρῶν ἀπορρυπαντικῶν *

By W. B. BENNETT and R. L. LISS

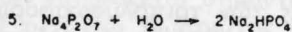
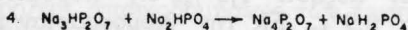
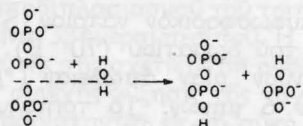
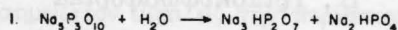
Διευκρινίσθησαν ιδιότητές τινες τῶν κυκλοφορούντων πολυφωσφορικῶν ἀλάτων τύπου commercial ἀποδιδόμενοι εἰς τὴν πορείαν τῆς ὑδρολυτικῆς αὐτῶν ἀποικοδομήσεως εἰς τυπικὰς συνθέσεις ὑγρῶν ἀπορρυπαντικῶν δι' ὅλας τὰς χρήσεις.

Περιγράφεται ἡ σοβαρὰ ἐπίδρασις τοῦ pH ὡς ρυθμιστοῦ παράγοντος ἐπὶ τῆς πορείας ἀποικοδομήσεως. Ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ χρωματογραφικὴ ἀνάλυσις κατὰ Karl — Kroura διὰ τὰς διαφόρους φωσφορικὰς συνθέσεις δύναται νὰ ἐφαρμόζηται ἐπιτυχῶς καὶ διὰ τὴν ἐξέτασιν τῶν φωσφορικῶν εἰς τὰς ἀναφερθείσας συνθέσεις ἀπορρυπαντικῶν.

Τὰ πολυφωσφορικὰ ἄλατα τοῦ καλίου καὶ νατρίου ἔχουν εὐρυτάτην χρήσιν εἰς τὸν τομέα τῶν ἀπορρυπαντικῶν συνθέσεων καὶ τοῦτο λόγῳ τῶν ιδιοτήτων των. Ταῦτα ὑποβοηθοῦν εἰς τὴν ἀποσκληρυνσιν τοῦ ὕδατος, τὴν ἀπομάκρυνσιν καὶ τὴν διασπορὰν τῶν ἀκαθαρσιῶν. Προσέτι ἔχουν ρυθμιστικὴν ἰκανότητα. Γενικῶς ταῦτα εἶναι λίαν σταθερὰ ὑπὸ διαφόρους συνθήκας ἀποθηκεύσεως εἰς ὅλους τοὺς τύπους τῶν ὑπὸ μορφὴν κόνεων κυκλοφορούντων ἀπορρυπαντικῶν.

Εἰς ὕδατικά ὅμως διαλύματα παρουσιάζουν τάσιν ἀποικοδομήσεως. Τὸ τελικὸν προϊόν αὐτῆς τῆς ὑδρολυτικῆς ἀποικοδομήσεως συχνάκις ἀναφερόμενον ὡς «reversion», εἶναι τὸ ὀρθοφωσφορικὸν ἄλας.

Εἰς τὸ σχ. 1 (1) ὑποδεικνύονται πιθανὰ ἐνδιάμεσα προϊόντα καὶ τρόποι ἀποικοδομήσεως τοῦ τριπολυφωσφορικοῦ νατρίου (STP). Ἡ πορεία ὅμως αὕτη εἶναι γενικῶς ἀνεπιθύμητος εἰς τὰς συνθέσεις «γενικοῦ τύπου» (δι' ὅλας τὰς χρήσεις) ὑγρῶν ἀπορρυπαντικῶν αἱ ὁποῖαι κυκλοφοροῦν τελευταίως εἰς τὴν ἀγοράν.



Σχ. 1. Δυνατὸς τρόπος ὑδρολυτικῆς ἀποικοδομήσεως τῶν πυρο- καὶ τριπολυφωσφορικῶν ἀλάτων τοῦ νατρίου

Ἡ παρουσία ὀρθοφωσφορικοῦ εἰς μίαν ὑγρὰν σύνθεσιν, δίδει ἀνεπιθυμητὸς ιδιότητος, ὡς, μεταβολὴν τῆς ἀποσκληρυντικῆς ἰκανότητος, πιθανότη-

* Ἡ παροῦσα ἐργασία ἀνεκοινώθη εἰς τὸ 43ον Ἐτήσιον Συνέδριον τῆς Chemical Specialties Manufacturers Association, Washington, D. C. τὴν 4 Δεκεμβρίου 1956. Ἀπόδοσις εἰς τὴν ἑλληνικὴν ὑπὸ Θεοδώρου Ἀκριτίδου.

τας καθιζήσεως ἢ σχηματισμὸν ἰλύος καὶ τοῦτο ἕνεκα τῆς περιορισμένης διαλυτότητος αὐτοῦ.

Κατὰ τὴν χρήσιν των εἰς σκληρὸν ὕδωρ παρουσιάζεται καὶ τάσις «scum formation».

Ἐνα ἐπίσης ἀνεπιθύμητον ἀποτέλεσμα αὐτῆς τῆς ἀποικοδομήσεως ὀφείλεται εἰς τὴν ἐπερχομένην μεταβολὴν τοῦ pH τοῦ διαλύματος. Ἡ διάσπασις ἑνὸς δεσμοῦ -P-O-P- τοῦ πολυφωσφορικοῦ ἄλατος μᾶς δίδει ὄξινα προϊόντα ὡς ἡ πρώτη ἐξίσωσις τοῦ σχ. 1. Συνεπῶς ἡ ὑδρολυτικὴ ἀποικοδόμησις τοῦ πολυφωσφορικοῦ συνοδεύεται ἀπὸ μίαν βαθμιαίαν ἐλάττωσιν τοῦ pH ἐκτὸς ἐὰν αὕτη ἐξουδετερωθῇ δι' ἄλλου τρόπου. Ἡ ἐλάττωσις θὰ περιγραφῆ ἔν συνεχείᾳ. Αὕτη θὰ ἔχη ἀνεπιθύμητα πλευρικά ἀποτελέσματα ἐπὶ τῶν ὑγρῶν ἀπορρυπαντικῶν «γενικοῦ τύπου». Αἱ δραστηρικὰ ιδιότητες τοῦ προϊόντος παραβλάπτονται καὶ ἀπὸ μικρὰν ἀκόμη ἐλάττωσιν τοῦ pH (7). Ἀκόμη καὶ ὠρισμένα συστατικά τῆς συνθέσεως, ὡς πυριτικά, δυνατὸν νὰ καθιζάνουν ἢ καὶ νὰ μεταβάλλωνται καὶ ὁ κύριος τρόπος τῆς δράσεώς των νὰ τροποποιηθῇ.

Συντελεσταὶ ἐπηρεάζοντες τὴν ἀποικοδόμησιν.

Σημαντικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ὑδρολυτικῆς ἀποικοδομήσεως ἔχουν, τὸ μῆκος τῆς ἀλύσου τοῦ πολυφωσφορικοῦ ἄλατος, ἡ συγκέντρωσις, τὸ pH, ἡ θερμοκρασία καὶ ἡ παρουσία ἄλλων ἀλάτων ἢ οὐσιῶν εἰς τὴν σύνθεσιν.

Ἡ σημασία τοῦ μήκους τῆς ἀλύσου τοῦ πολυφωσφορικοῦ ἄλατος θὰ ἐξετασθῇ εἰς τὸ τέλος τῆς παρουσίης μελέτης.

Ἡ ἐλάττωσις τοῦ pH αὐξάνει κατὰ πολὺ τὴν ταχύτητα ἀποπολυμερισμοῦ τοῦ πολυφωσφορικοῦ. Τὸ H^+ ἔχει καταλυτικὴν δράσιν εἰς τὴν ἀντίδρασιν 2 (σχ. 1). Ἡ αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας ἐπιταχύνει ἐπίσης, τὴν ἀντίδρασιν. Ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως διὰ τὴν διάσπασιν ἑνὸς δεσμοῦ -P-O-P- εἶναι τῆς τάξεως 20-25 kg.cal/mole ἀντιστοιχοῦσα κατὰ προσέγγισιν εἰς διπλασιασμὸν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως δι' ἑκάστην ὑψωσιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ 6° C. (3). Ὄρισμένα κολλοειδῆ μεταλλοξείδια καὶ διάφορα κατιόντα ἔχουν ἐπίσης καταλυτικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ

της άποικοδομήσεως (4). Είς πολλές γενομένης τελευταίως δημοσιεύσεις, δίδονται τὰ κινητικά δεδομένα τών υδρολυτικών άποικοδομήσεων τών πολυφωσφορικών. Ίδιαιτέρως δὲ τοῦ τριπολυφωσφορικοῦ (STP) καὶ τοῦ πυροφωσφορικοῦ Νατρίου (TSPP) (2,6). Τὰ πλείεστα τών κινητικῶν δεδομένων ἐλήφθησαν εἰς ἀραιὰ διαλύματα καὶ άπουσίᾳ ἄλλων ὑλῶν, εὔρισκομένων συνήθως εἰς συνθέσεις ὑγρῶν άπορρυπαντικῶν «γενικοῦ τύπου».

Διὰ τὰ ἰσχύουν ὅμως τὰ ὡς ἄνω δεδομένα καὶ εἰς πυκνὰ διαλύματα θὰ ἦτο ἀναγκαία ἡ εἰσαγωγή διαφόρων συντελεστῶν καὶ παραδοχῶν. Διὰ τοῦτο άπεφασίσθη ἡ ἐξέτασις τών φαινομένων τῆς άποικοδομήσεως εἰς ὅμοια κατὰ προσέγγισιν συστήματα ἀντιστοιχοῦντα πρὸς τὰς πραγματικὰς συνθέσεις τών άπορρυπαντικῶν.

Εἰς τὴν ληφθεῖσαν πρότυπον σύνθεσιν ὑγροῦ άπορρυπαντικοῦ προσετέθησαν ὑπὸ καταλλήλους ἀναλογίας πολυφωσφορικά ἄλατα K, Na καὶ διάφορα ἕτερα ἄλατα (πίναξ I).

ΠΙΝΑΞ I. Συνθέσεις άπορρυπαντικῶν χρησιμοποιούμεναι διὰ τὰς μελέτας άποικοδομήσεως πολυφωσφορικῶν

Alkylbenzene Sulfonate Active (Santomerse)	6,7 %
Alkyl Polyoxyethylene Ether (Sterox AJ-100	2,7 %
Alkyl Diethanolamide	0,7 %
Sod. Silicate (3,22:1 SiO ₂ :NaO ₂)	2,7 %
Polyphosphate	20,6 %
Sod. Carboxymethylcellulose	0,3 %
Sodium Sulfate	0,8 %
Water	65,5 %

Αἱ συνθέσεις αὗται περιεῖχον εἰς καταλλήλους ἀναλογίας άνιοντικά καὶ μὴ ἰοντικά ἔνεργα μέσα, φωσφορικά, ἀντιδιαβρωτικά καὶ ὑλικά ἔμποδίζοντα τὴν ἔπανακάθισιν τῆς άκαθαρσίας.

Τὰ χρησιμοποιηθέντα φωσφορικά περιλαμβάνονται εἰς τὸν πίνακα II. Ὅλοι αἱ ἐξετασθεῖσαι ὑλαι ἦσαν τύπου commercial καὶ pilot-plant.

ΠΙΝΑΞ II. Πολυφωσφορικά χρησιμοποιούμενα διὰ τὰς μελέτας άποικοδομήσεως

Tetrasodium Pyrophosphate (TSPP), Na ₄ P ₂ O ₇
Tetrapotassium Pyrophosphate (TPPP) K ₄ P ₂ O ₇
Sodium Tripolyphosphate (STP), Na ₃ P ₃ O ₁₀
Potassium Tripolyphosphate (PTP), K ₃ P ₃ O ₁₀
Sodium Phosphate Glasses, Na _{n+2} P _n O _{3n+1}
«SQ» Phosphate, n = 5
Sod. «Hexametaphosphate», n = 14
Graham's Salt, n = 63

Αἱ συνθέσεις αὗται παρέμειναν ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα εἰς τὴν θερμοκρασίαν τών 70° F καθὼς ἐπίσης καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τών 120° F. Αἱ θερμοκρασίαι αὗται ἐλήφθησαν ὡς πραγματικὰ ἀνώτατα ὅρια ὑπὸ τὰ ὁποῖα δύναται ἓνα άπορρυπαντικὸν νὰ διατηρηθῆ. Τὰ παρασκευάσματα ταῦτα ὑπεβάλλοντο περιοδικῶς εἰς ἀνάλυσιν, πρὸς εὔρεσιν τοῦ εἶδους τών ὑπαρχόντων φωσφορικῶν. Εἰς τὰς ἀνάλυσεις αὐτὰς ἐχρησιμοποιήθη ἡ τελευταίως

ἀναπτυχθεῖσα ὑπὸ τοῦ Karl-Kroupa τεχνικὴ τῆς χρωματογραφίας (5). Ἡ τεχνικὴ αὕτη, ἀπεδείχθη ἰδιαιτέρως κατάλληλος διὰ τὴν ἐργασίαν αὐτὴν, καθ' ὅσον καθιστᾷ δυνατὴν τὴν ἀνάλυσιν τών διαφόρων φωσφορικῶν μετὰ ἀρκετῆς ἀκριβείας παρὰ τὴν παρουσίαν μεγάλων ποσοτήτων ἄλλων ἠλεκτρολυτῶν καὶ κολλοειδῶν ὑλῶν.

A'. Δοκιμασίαι πυροφωσφορικῶν.

Ἡ σταθερότης τών πυροφωσφορικῶν ἀλάτων Na καὶ K (TSPP καὶ TPPP) εἰς ἀμφοτέρας τὰς θερμοκρασίας ἦτο καλὴ ὡς ἀνεμῆνετο καὶ ἐκ τών προηγουμένων δημοσιευθέντων δεδομένων. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τών 120° F καὶ μετὰ τρίμηνον παραμονὴν, ὀλιγώτερον τοῦ 2%, τών πυροφωσφορικῶν ἀλάτων ὑπέστησαν άποικοδόμησιν.

Συνεπῶς ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ τοῦ πυροφωσφορικοῦ ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς θὰ ἀνῆρχετο εἰς πολλὰ ἔτη.

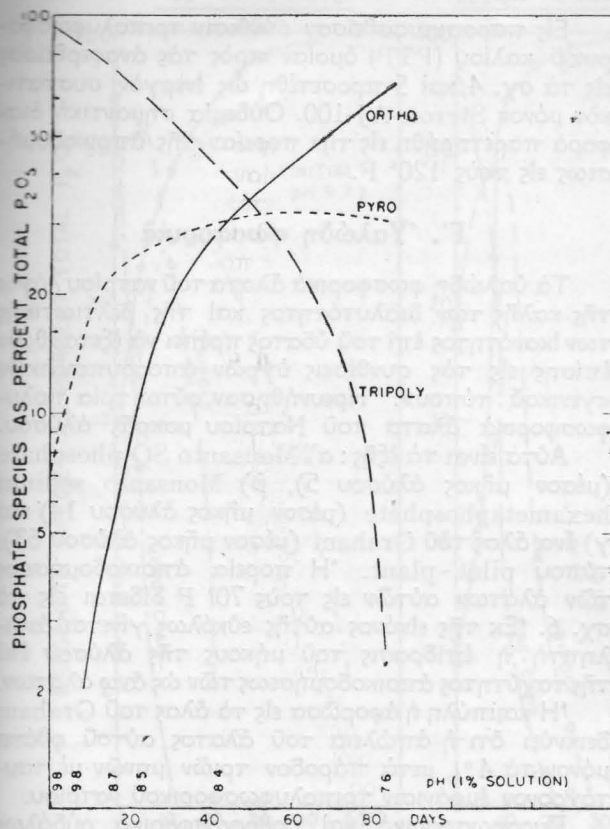
Τὸ pH αὐτῶν τών συνθέσεων (1% διάλυμα) ἦτο περίπου 10. Ἡ ἐπίδρασις τοῦ pH ἐπὶ τῆς σταθερότητος τών πυροφωσφορικῶν ἐδείχθη εἰς συνθέσεις περιεχοῦσας 31% TPPP καὶ 15% Sterox AJ-100 (Alkyl Polyoxethylene Ether) ἀρχικοῦ pH 10 (1% διάλυμα). Εἰς ἓν μέρος τῆς ὡς ἄνω συνθέσεως προσετέθη H₂SO₄ ἕως ὅτου τὸ pH κατῆλθε εἰς τὸ 7,8 (1% διάλυμα).

Μετὰ παραμονὴν 7 ἡμερῶν εἰς 120° F, τὸ δεῖγμα τὸ ἔχον pH 10 ἀναλυθέν, ἔδωσε 100% πυροφωσφορικά ἐνῶ τὸ δεῖγμα τὸ ἔχον pH 7,8 ἀναλυθέν ἔδωσε 43,7% πυροφωσφορικά καὶ 56,3% ὀρθοφωσφορικά. Συνεπῶς ὅταν τὸ pH τοῦ διαλύματος εἶναι ἀρκετὰ ὑψηλὸν δὲν παρατηρεῖται ὑδρολυτικὴ άποικοδόμησις μετὰ τὴν χρῆσιν τοῦ πυροφωσφορικοῦ Na ἢ K εἰς συνθέσεις ὑγρῶν άπορρυπαντικῶν.

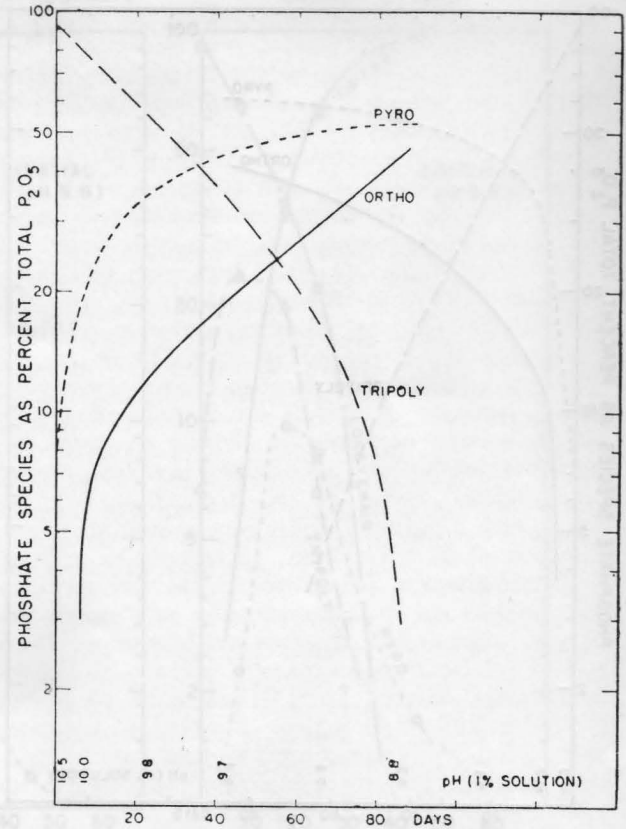
B'. Τριπολυφωσφορικά

Τὸ τριπολυφωσφορικὸν νάτριον (STP) εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου (70° F) ἦτο τελείως σταθερὸν δεικνύον μίαν ἀπώλειαν 1% μόνον καὶ μετὰ πάροδον 6 μηνῶν. Τὸ τριπολυφωσφορικὸν κάλιον (PTP) ἦτο ἔλαφρῶς ἀσταθέστερον τοῦ STP διὰ τὸ αὐτὸ χρονικὸν διάστημα, δεικνύον ἀπώλειαν τριπολυφωσφορικοῦ κατὰ 2,4%, ὑπὸ σύγχρονον αὔξησιν 1,5% εἰς πυροφωσφορικὸν παρουσίᾳ 0,9%. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τών 120° F ἡ άποικοδόμησις τών τριπολυφωσφορικῶν ἦτο σημαντικὴ. Εἰς τὸ σχ. 2 δίδεται ἡ άποικοδόμησις τοῦ STP εἰς τὴν θερμοκρασίαν τών 120° F. Εἰς παλαιότερας ἐρεύνας (2, 6) εἶχε δειχθῆ ὅτι ὑπὸ ρυθμιστικὰς συνθήκας τὸ STP εἰς ἀραιὰ διαλύματα ὑφίσταται ὑδρολυτικὴν άποικοδόμησιν κατὰ τὴν κινητικὴν ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως. Τοῦτο ὅμως, δὲν συμβαίνει πράγματι, ὡς φαίνεται ἐκ τῆς γραφικῆς παραστάσεως, ἐφ' ὅσον ἡ ἐλάττωσις τοῦ τριπολυφωσφορικοῦ δὲν εἶναι γραμμικὴ.

Ἡ ταχύτης άποικοδομήσεως εἶναι περίπου κατὰ 20 φορὰς μεγαλυτέρα ἐκείνης ἣτις προεβλέπετο εἰς



Σχ. 2. Αποικοδόμησις τριπολυφωσφορικού νατρίου εις συνθέσεις υγρών άπορρυπαντικών εις 120° F



Σχ. 3. Αποικοδόμησις τριπολυφωσφορικού νατρίου εις συνθέσεις υγρών άπορρυπαντικών εις 120° F μετά άρχικην ρύθμισιν του pH

μη πολύπλοκα συστήματα άναφερθέντα προηγουμένως (2).

Τούτο δέν είναι έκπληκτικόν, εάν ληφθῆ ύπ' όψιν ή ελάττωσις του pH, ή μεγαλυτέρα συγκέντρωσις, ή παρουσία μεγάλων ποσοτήτων άλλων ουσιών και ή άνομοιογένεια του συστήματος.

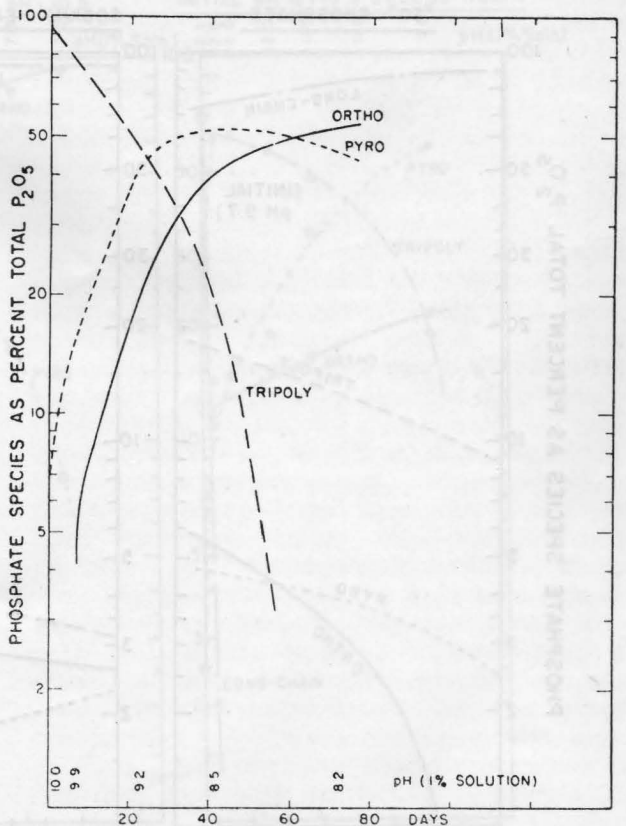
Άξιοσημείωτον είναι εις την περίπτωση αυτήν ότι ό χρόνος ύποδιπλασιασμού του τριπολυφωσφορικού άλατος είναι 38 ήμέραι περίπου. Η συνεχής πτώσις του pH αυτής τής σχετικής μη ρυθμιζομένης συνθέσεως και ή συνεχής αύξησις τής ταχύτητος άποικοδομήσεως παρίστανται εις τό αυτό σχήμα.

Διά ρυθμίσεως του άρχικού pH εις 10,5 (1% διάλυμα) τή προσθήκη NaOH μεταβάλλονται ελαφρώς τά χαρακτηριστικά τής άποικοδομήσεως (σχ. 3).

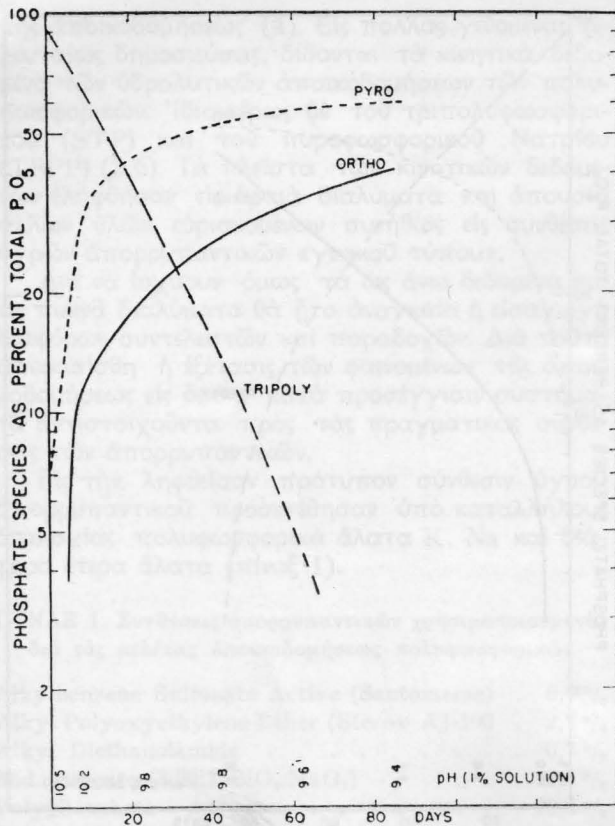
Η ταχύτης άποικοδομήσεως των τριπολυφωσφορικών δέν επηρεάζεται σημαντικώς εκ τής αύξήσεως του pH, ενώ ή ταχύτης σχηματισμού των πυροφωσφορικών αύξάνει και των όρθοφωσφορικών μειούται.

Η συμπεριφορά του τριπολυφωσφορικού καλίου είναι παρομοία. Εις τό σχ. 4 δεικνύεται ότι εις τους 120° F τό PTP εις την ως άνω σύνθεσιν άποικοδομείται ταχύτερον του STP. Ο χρόνος ύποδιπλασιασμού τούτου είναι περίπου 21 ήμέραι.

Εις τό σχ. 5 δεικνύεται ότι ή ρύθμισις του άρχικού pH εις τό 10,5 (1% διάλυμα) έχει τό αυτό αποτέλεσμα ως και εις τό STP. Ίνα δειχθῆ ότι ό τύπος του ένεργου συστατικού ελαχίστην επίδρασιν έχει επί τής άποικοδομήσεως έγένητο τό ακόλουθον πείραμα :



Σχ. 4. Αποικοδόμησις τριπολυφωσφορικού καλίου εις συνθέσεις υγρών άπορρυπαντικών εις 120° F



Σχ. 5. Αποικοδόμησις τριπολυφωσφορικού καλίου εις συνθέσεις υγρών άπορρυπαντικών εις 120° F μετά άρχικην ρύθμισιν του pH

Είς παρασκευασθείσαν σύνθεσιν τριπολυφωσφορικού καλίου (PTP) όμοίαν προς τας άναφερθείσας εις τας σχ. 4 και 5 προσετέθη ώς ένεργόν συστατικόν μόνον Sterox AJ-100. Ουδέμία σημαντική διαφορά παρατηρήθη εις την πορείαν τής άποικοδομήσεως εις τούς 120° F.

Γ'. Υαλώδη φωσφορικά

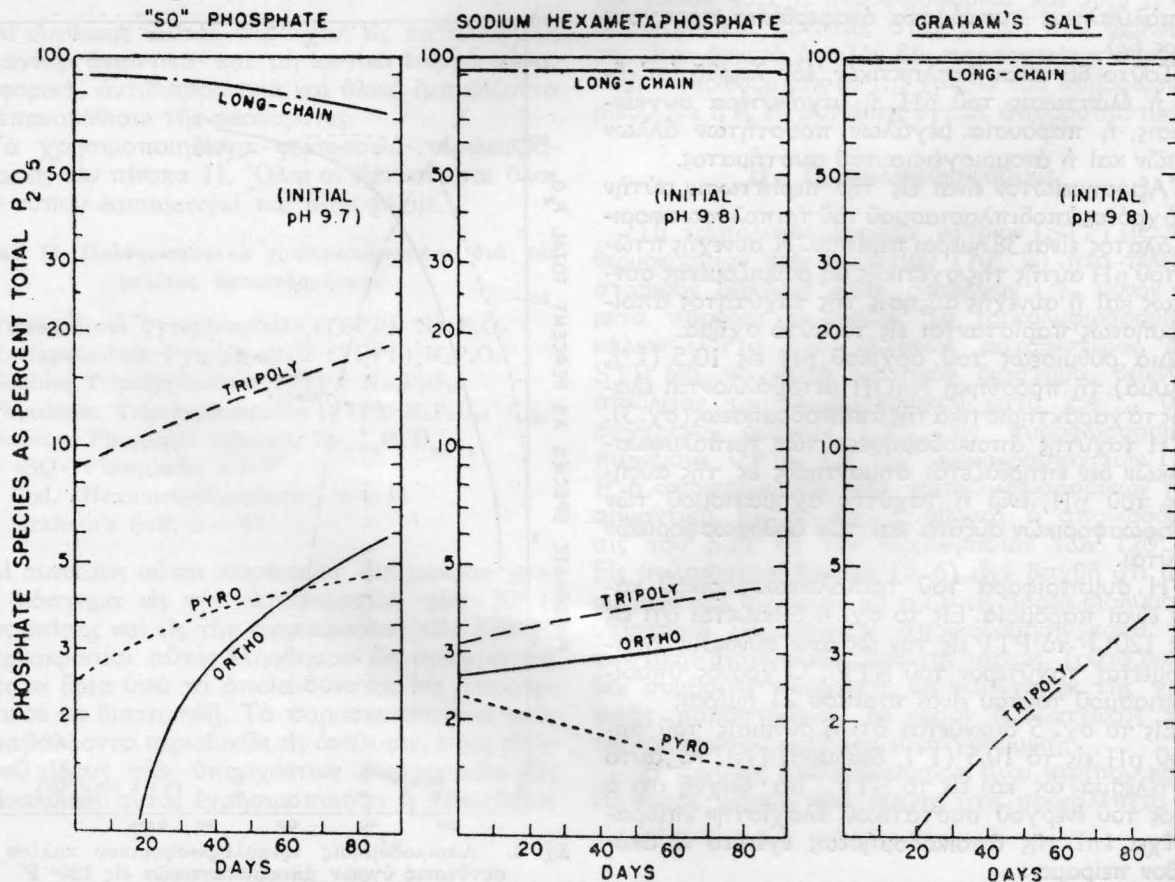
Τα υαλώδη φωσφορικά άλατα του νατρίου λόγω τής καλής των διαλυτότητος και τής βελτιωτικής των ικανότητος επί του ύδατος πρέπει να εξετασθούν επίσης εις τας συνθέσεις υγρών άπορρυπαντικών «γενικού τύπου». Ήρηνήθησαν ούτω τρία πολυφωσφορικά άλατα του Νατρίου μακράς άλύσου.

Αυτά είναι τα εξής: α) Monsanto SQ phosphate (μέσον μήκος άλύσου 5), β) Monsanto sodium hexametaphosphate (μέσον μήκος άλύσου 14) και γ) ένα άλας του Graham (μέσον μήκος άλύσου 63), τύπου pilot-plant. Ή πορεία άποικοδομήσεως των άλάτων αυτών εις τούς 70° F δίδεται εις το σχ. 6. Έκ τής εικόνας αυτής εύκόλως γίνεται αντιληπτή ή επίδρασις του μήκους τής άλύσου επί τής ταχύτητος άποικοδομήσεως των ως άνω άλάτων.

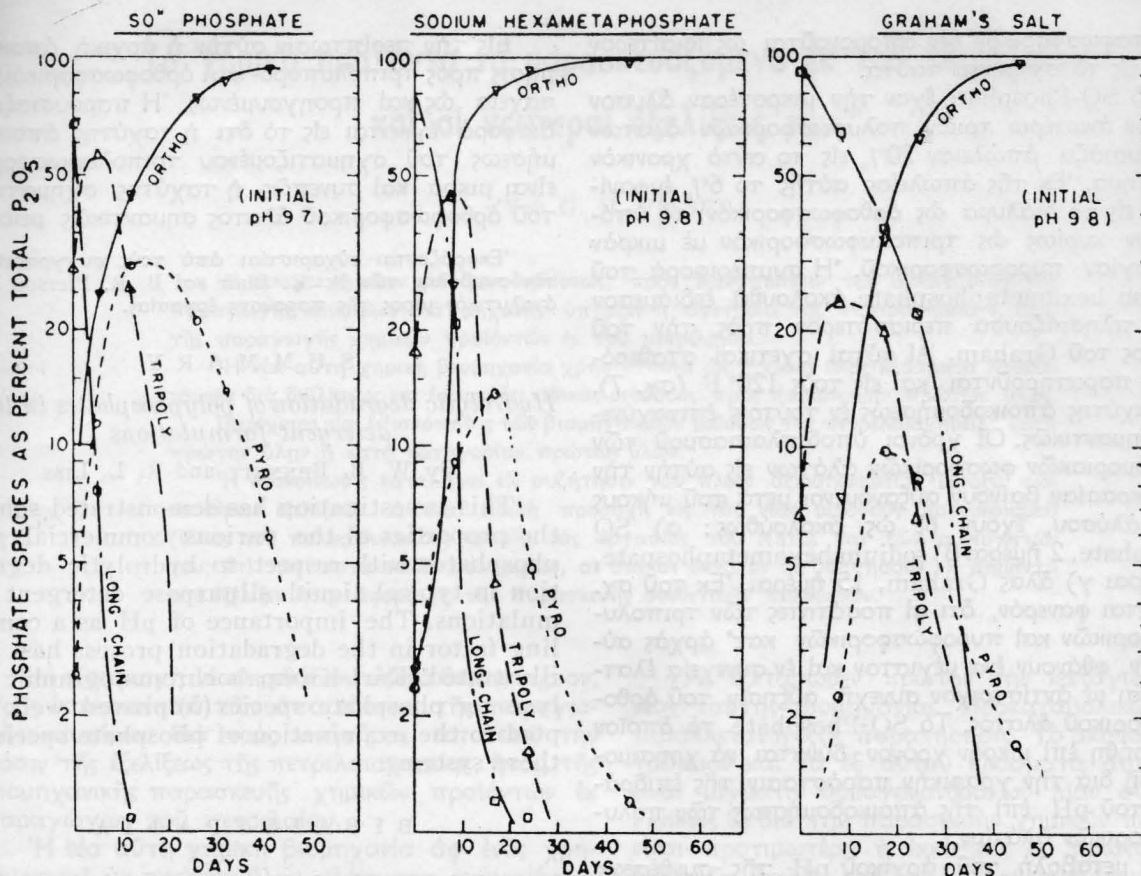
Ή καμπύλη ή άφορώσα εις το άλας του Graham δεικνύει ότι ή άπώλεια του άλατος αυτού φθάνει μόνον τα 4% μετά πάροδον τριών μηνών με ταυτόχρονον εμφάνισιν τριπολυφωσφορικού νατρίου.

Πυροφωσφορικά και όρθοφωσφορικά ουδόλως άνιχνεύονται κατά την ως άνω περίοδον.

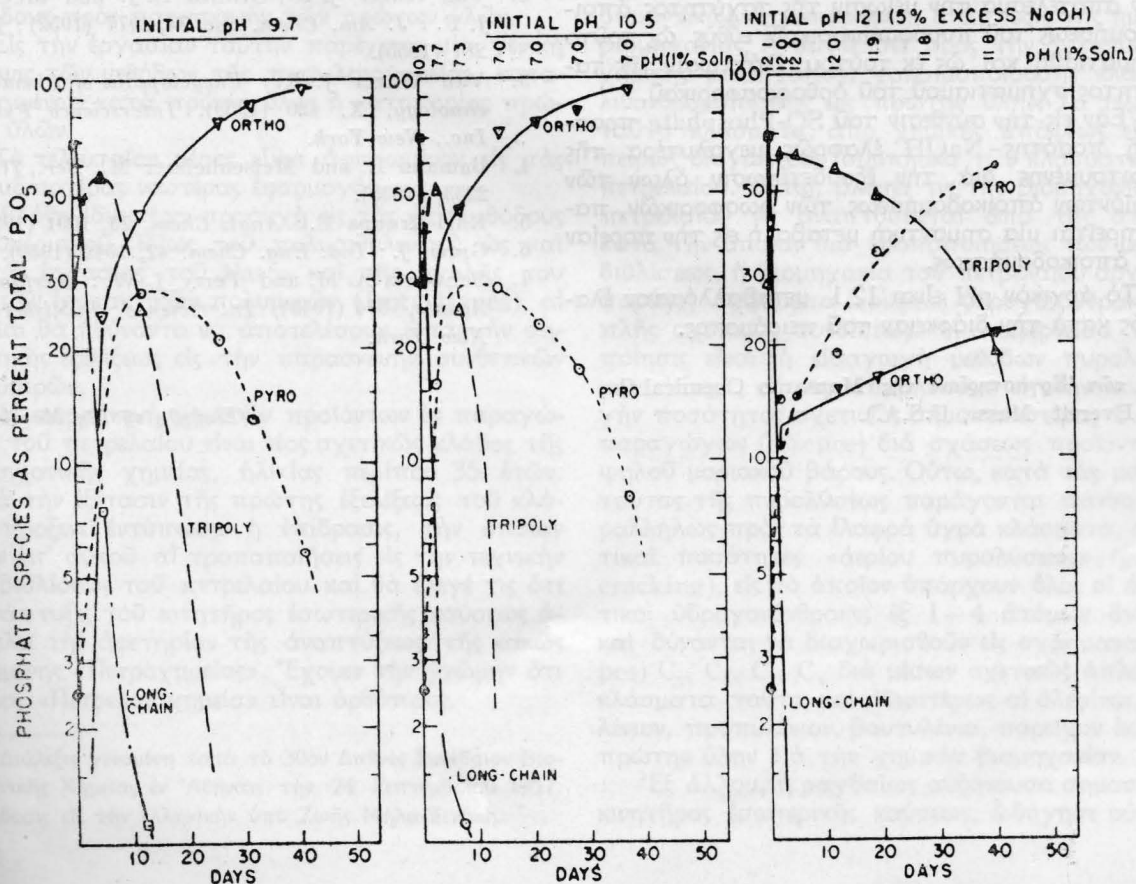
Πρέπει να σημειωθή ότι το τυχόν εμφανιζόμενον



Σχ. 6. Αποικοδόμησις υαλωδών φωσφορικών άλάτων νατρίου εις συνθέσεις υγρών άπορρυπαντικών εις 70°F



Σχ. 7. Αποικοδόμησις ύαλωδών φωσφορικῶν ἁλάτων νατρίου εἰς συνθέσεις ὑγρῶν ἀπορροπαντικῶν



Σχ. 8. Αποικοδόμησις τοῦ SQ-Phosphate εἰς συνθέσεις ὑγρῶν ἀπορροπαντικῶν εἰς 120 F

τριμεταφωσφορικών δέν απομονοῦται ὡς ἰδιαίτερον εἶδος εἰς τὰ σχήματα ταῦτα.

Τὸ SQ-Phosphate ἔχον τὴν μικροτέραν ἄλυσον ἐκ τῶν ἀνωτέρω τριῶν πολυφωσφορικών ἀλάτων παρουσιάζει ἀπώλειαν 20% εἰς το αὐτὸ χρονικὸν διάστημα. Ἐκ τῆς ἀπώλειας αὐτῆς τὸ 6% ἐμφανίζεται εἰς τὸ διάλυμα ὡς ὀρθοφωσφορικόν, τὸ ὑπόλοιπον κυρίως ὡς τριπολυφωσφορικὸν μὲ μικρὰν ἀναλογίαν πυροφωσφορικοῦ. Ἡ συμπεριφορὰ τοῦ sodium hexametaphosphate ἀκολουθεῖ ἐνδιάμεσον ὁδὸν πλησιάζουσα περισσότερον πρὸς τὴν τοῦ ἄλατος τοῦ Graham. Αἱ αὐταὶ σχετικαὶ σταθερότητες παρατηροῦνται καὶ εἰς τοὺς 120° F (σχ. 7). Ἡ ταχύτης ἀποικοδομήσεως ἐν τούτοις ἐπιταχύνεται σημαντικῶς. Οἱ χρόνοι ὑποδιπλασιασμοῦ τῶν μακρομοριακῶν φωσφορικών ἀλάτων εἰς αὐτὴν τὴν θερμοκρασίαν βαίνουν αὐξανόμενοι μετὰ τοῦ μήκους τῆς ἀλύσου, ἔχον δὲ ὡς ἀκολουθῶς: α) SQ Phosphate, 2 ἡμέραι β) sodium hexametaphosphate, 7 ἡμέραι γ) ἄλας Graham, 15 ἡμέραι. Ἐκ τοῦ σχ. 7 γίνεται φανερόν, ὅτι αἱ ποσότητες τῶν τριπολυφωσφορικών καὶ πυροφωσφορικών κατ' ἀρχὰς αὐξάνουν, φθάνουν ἓνα μέγιστον καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐλαττοῦνται μὲ ἀντίστοιχον συνεχῆ αὐξήσιν τοῦ ὀρθοφωσφορικοῦ ἄλατος. Τὸ SQ-Phosphate τὸ ὁποῖον διετηρήθη ἐπὶ μικρὸν χρόνον δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὴν γραφικὴν παράστασιν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ pH ἐπὶ τῆς ἀποικοδομήσεως τῶν πολυφωσφορικών ἀλάτων.

Ἡ μεταβολὴ τοῦ ἀρχικοῦ pH τῆς συνθέσεως (σχ. 8) ἀπὸ 9,7 εἰς 10,5 (1% διάλυμα) ἔχει ὡς κύριον ἀποτέλεσμα τὴν μείωσιν τῆς ταχύτητος ἀποικοδομήσεως τοῦ πυροφωσφορικοῦ εὐθύς ὡς τοῦτο σχηματισθῆ καὶ ὡς ἐκ τούτου ἐλάττωσιν τῆς ταχύτητος σχηματισμοῦ τοῦ ὀρθοφωσφορικοῦ.

Ἐὰν εἰς τὴν σύνθεσιν τοῦ SQ-Phosphate προστεθῆ ποσότης NaOH ἐλαφρῶς μεγαλύτερα τῆς ἀπαιτουμένης διὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν ὅλων τῶν προϊόντων ἀποικοδομήσεως τῶν φωσφορικών, παρατηρεῖται μία σημαντικὴ μεταβολὴ εἰς τὴν πορείαν τῆς ἀποικοδομήσεως.

Τὸ ἀρχικὸν pH εἶναι 12,1 μεταβαλλόμενον ἐλαφρῶς κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος.

(Ἐκ τῶν Ἔργαστηρίων τῆς Monsanto Chemical Co, Everett, Mass., U.S.A.).

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἀρχικὴ ἀποικοδομήσις πρὸς τριπολυπυρο- καὶ ὀρθοφωσφορικὸν εἶναι ταχεῖα ὡς καὶ προηγουμένως. Ἡ παρουσιαζομένη διαφορὰ ἐγκτεται εἰς τὸ ὅτι ἡ ταχύτης ἀποικοδομήσεως τοῦ σχηματιζομένου τριπολυφωσφορικοῦ εἶναι μικρὰ καὶ συνεπῶς ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ ὀρθοφωσφορικοῦ ἄλατος σημαντικῶς μειοῦται.

Ἐκφράζονται εὐχαριστίαι ἀπὸ τοὺς συγγραφεῖς διὰ τὴν συμβολὴν τῶν R. E. Blair καὶ B. R. Pierson εἰς τὸ ἀναλυτικὸν μέρος τῆς παρούσης ἐργασίας.

S U M M A R Y

Hydrolytic degradation of polyphosphates in liquid detergent formulations

By W. B. BENNETT and R. L. LISS

This investigation has demonstrated some of the properties of the various commercial polyphosphates with respect to hydrolytic degradation in typical liquid allpurpose detergent formulations. The importance of pH as a controlling factor in the degradation process has been illustrated. Karl-Kroupa's chromatographic analysis for phosphate species (5) proved well adapted to the examination of phosphate species in these systems.

B I Β Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Quimby O. T. : *J. Phys. Chem.*, **58**, 603, (1954).
2. Van Wazer J. R., Griffith E. J. and McCullough J. F. : *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4977 (1952); *ibid.* **77**, 287 (1955).
3. Van Wazer J. R. : *Encyclopedia of Chemical Technology*, **X**, 420 (1953), Interscience Publishers, Inc., New York.
4. Bamann E. and Meisenheimer M. : *Ber.*, **71B**, 2086, 2233, (1938).
5. Karl-Kroupa E. : *Anal. Chem.*, **28**, 1091 (1956).
6. Green J. : *Ind. Eng. Chem.* **42**, 1542 (1950).
7. Schwartz A. M. and Perry J. W. : *Surface Active Agents*, 374 (1949), Interscience Publishers, Inc., New York.

(Εἰσήχθη τῇ 12ῃ Μαρτίου 1958)

Τὰ χημικά προϊόντα τὰ παρασκευαζόμενα ἐκ τοῦ πετρελαίου καὶ αἱ νεώτεροι ἐξελίξεις τῶν*

Ἐπὶ G. H. VISSER

Ἡ εἰσαγωγή νέων μεθόδων διύλισεως, πρὸς ἱκανοποίησιν τῶν ἀπαιτήσεων τῆς παραγωγῆς καυσίμων διὰ μηχανὰς ὑπῆρξεν ἡ ἀφειρηρία τῆς «πετροχημείας», ἥτοι τῆς παραγωγῆς χημικῶν προϊόντων ἐκ τοῦ πετρελαίου.

Ἡ νέα αὕτη χημικὴ βιομηχανία χρησιμοποιοῖ ὡς πρώτας ὕλας κλάσματα λαμβανόμενα διὰ διύλισεως καὶ ἐφαρμόζει ἐιδικὰς μεθόδους πρὸς παρασκευὴν πρώτων ὑλῶν.

Παρέχεται μία ἐπισκόπησις τῶν βιομηχανικῶν μεθόδων τῆς πετρελαιοχημείας κατὰ πρώτην ὕλην ἢ κατὰ κατηγορίαν πρώτων ὑλῶν.

Ἡ ἀνοκοίνωσις καταλήγει εἰς συζήτησιν τῶν πλέον ἀξιοσημειώτων μεταξὺ τῶν νεωτέρων ἐξελίξεων. Δίδεται ἐιδικὴ προσοχὴ εἰς τὰς νέας μεθόδους πολυμερισμοῦ (ιδίως τοῦ πολυαιθυλενίου) καὶ εἰς τὰς ἐργασίας τοῦ Natta καὶ τῶν συνεργατῶν του, ἐπὶ τῶν ἰσοτακτικῶν πολυμερῶν, αἱ ὁποῖαι δυνατόν νὰ ὀδηγήσουν εἰς σημαντικὴν ἐξέλιξιν ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν παρασκευὴν συνθετικῶν πολυμερῶν.

Ἡ εἰσαγωγή νέων μεθόδων εἰς τὸ διύλιστήριον, πρὸς ἱκανοποίησιν τῶν ἀπαιτήσεων τῆς παραγωγῆς καυσίμων διὰ τοὺς κινητήρας, ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς ἐξελίξεως τῆς πετρελαιοχημείας, ἥτοι, τῆς βιομηχανικῆς παρασκευῆς χημικῶν προϊόντων ἐκ παραγῶγων τοῦ πετρελαίου.

Ἡ νέα αὕτη χημικὴ βιομηχανία ἀφ' ἐνὸς χρησιμοποιοῖ ὡς πρώτην ὕλην κλάσματα παραγόμενα κατὰ τὴν διύλισιν καὶ ἀφ' ἑτέρου ἐφαρμόζει ἐιδικὰς μεθόδους πρὸς παρασκευὴν τῶν πρώτων ὑλῶν.

Εἰς τὴν ἐργασίαν ταύτην παρέχεται μία γενικὴ ἄποψις τῶν μεθόδων τῆς πετρελαιοχημείας, κατατεταγμένων κατὰ πρώτας ὕλας ἢ κατηγορίας πρώτων ὑλῶν.

Τὸ τελευταῖον μέρος εἶναι ἀφιερωμένον εἰς τὰς σπουδαιότερας νεωτέρας ἐφαρμογὰς.

Ἐδόθη ἰδιαιτέρα προσοχὴ εἰς τὰς νέας μεθόδους πολυμερισμοῦ (ιδίως τοῦ πολυαιθυλενίου) ὡς καὶ εἰς τὰς ἐργασίας τοῦ Natta καὶ τῆς σχολῆς του ἐπὶ τῶν ἰσοτακτικῶν πολυμερῶν (Isotactiques), αἱ ὁποῖαι θὰ ἠδύναντο νὰ ἀποτελέσουν ἀπαρχὴν σημαντικῆς ἐξελίξεως εἰς τὴν παρασκευὴν συνθετικῶν πολυμερῶν.

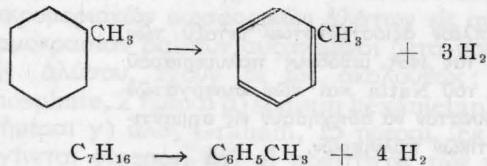
Ἡ παρασκευὴ χημικῶν προϊόντων ἐκ παραγῶγων τοῦ πετρελαίου εἶναι νέος σχετικῶς κλάδος τῆς βιομηχανικῆς χημείας, ἡλικίας περίπου 35 ἐτῶν. Κατὰ τὴν ἐξέτασιν τῆς πρώτης ἐξελίξεως τοῦ κλάδου προξενεῖ ἐντύπωσιν ἢ ἐπίδρασις, τὴν ὁποῖαν εἶχον ἐπ' αὐτοῦ αἱ τροποποιήσεις εἰς τὴν τεχνικὴν τῆς διύλισεως τοῦ πετρελαίου καὶ θὰ ἔλεγέ τις ὅτι ἡ ἀνάπτυξις τοῦ κινητήρος ἐσωτερικῆς καύσεως ἀποτελεῖ τὴν ἀφειρηρίαν τῆς ἀναπτύξεως τῆς κακῶς λεγομένης «Πετροχημείας». Ἐχομεν τὴν γνώμην ὅτι ὁ ὅρος «Πετρελαιοχημεία» εἶναι ὀρθότερος.

* Διάλεξις γενομένη κατὰ τὸ 30ὸν Διεθνὲς Συνέδριον Βιομηχανικῆς Χημείας ἐν Ἀθήναις τὴν 24 Σεπτεμβρίου 1957. Ἀπόδοσις εἰς τὴν ἑλληνικὴν ὑπὸ Ζωῆς Μήλα-Ζενάκη.

Ἄς ἐξετάσωμεν πρῶτον τὴν καταγωγὴν τῆς νέας ταύτης βιομηχανίας. Προκαταβολικῶς μᾶς ἐπιβάλλεται ἡ ἐξῆς παρατήρησις. Τὸ ἀκάθαρτον πετρελαῖον καὶ τὰ ἐξ αὐτοῦ κλάσματα ἀποστάξεως εἶναι μίγματα ὑδρογονανθράκων λίαν σύμπλοκα. Γενικῶς δὲ διὰ τὴν παρασκευὴν χημικῶν προϊόντων εἶναι προτιμωτέρα ἡ ἐκκίνησις ἐκ πρώτων ὑλῶν σχετικῶς ἀπλῶν καὶ σαφῶς καθωρισμένων. Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ ἔγκειται κατὰ τὴν γνώμην μας, ἡ σημαντικῶς ἀργοπορημένη ἀνάπτυξις τῆς ἡμετέρας βιομηχανίας, ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς χημικῆς βιομηχανίας, χρησιμοποιοῦσης κλάσματα λιθανθρακοπίσσης ὡς πρώτην ὕλην. Τὰ τελευταῖα ταῦτα κλάσματα, ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως εἶναι ἀπείρως ὀλιγώτερον σύμπλοκα τῶν κλασμάτων τοῦ πετρελαίου. Οὕτω, βλέπει τις τὴν βιομηχανίαν τοῦ πετρελαίου νὰ ἀναπτύσσεται ἀπὸ τῆς στιγμῆς, κατὰ τὴν ὁποῖαν διὰ τροποποιήσεως τῶν μεθόδων διύλισεως, ἡ βιομηχανία τοῦ πετρελαίου ἀρχίζει νὰ παράγῃ σχάσματα (coupes) ὑδρογονανθράκων ἀπλῆς σχετικῶς συνθέσεως. Ἡ ἀναφερθεῖσα τροποποίησις εἶναι ἡ εἰσαγωγή μεθόδων πυρολύσεως, «cracking», αἵτινες ἀποβλέπουν εἰς τὴν παραγωγὴν ποσότητος σχετικῶς σημαντικωτέρας ἐλαφρῶν παραγῶγων (essence) διὰ σχάσεως προϊόντων ὑψηλοῦ μοριακοῦ βάρους. Οὕτω, κατὰ τὰς μεθόδους ταύτας τῆς πυρολύσεως παράγονται πάντοτε παραλλήλως πρὸς τὰ ἐλαφρὰ ὑγρά κλάσματα, σημαντικαὶ ποσότητες «ἀερίου πυρολύσεως» (gaz de cracking), εἰς τὸ ὁποῖον ὑπάρχουν ὅλοι οἱ ἀλειφατικοὶ ὑδρογονάνθρακες ἐξ 1—4 ἀτόμων ἀνθρακος καὶ δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν εἰς σχάσματα (coupes) C₁, C₂, C₃, C₄ διὰ μέσων σχετικῶς ἀπλῶν. Τὰ κλάσματα ταῦτα καὶ ἰδιαιτέρως αἱ ὀλεφίνοι, αἰθυλένιον, προπυλένιον, βουτυλένιον, παρῆχον ἐκλεκτὴν πρώτην ὕλην διὰ τὴν χημικὴν βιομηχανίαν.

Ἐξ ἄλλου, ἡ ραγδαίως αὐξάνουσα σημασία τοῦ κινητήρος ἐσωτερικῆς καύσεως, ὠδήγησε οὐχὶ μό-

νον εις μίαν συνεχώς αυξανουσαν ζήτησιν ποσοτήτων βενζίνης άλλ' επί πλέον και εις την αλλαγὴν τῶν ἀπαιτήσεων ὅσον ἀφορᾷ εις τὰς ἀντικροτικές ιδιότητες τοῦ προϊόντος τούτου. Συνέπεια τούτου ἦτο ἡ εἰσαγωγή, ὑπὸ τῆς βιομηχανίας τῆς διυλίσεως, μεθόδων καταλυτικῆς πυρολύσεως και θερμικῆς και καταλυτικῆς ἀναμορφώσεως, «reforming». Αἱ τελευταῖαι αὗται μέθοδοι ὡς ἡ «platforming» κατέστησαν πηγὴ ἀρωματικῶν πρώτων ὑλῶν διὰ τὴν χημικὴν βιομηχανίαν, διότι διὰ τὰ ὀμιλήσωμεν εἰς τὴν χημικὴν διάλεκτον, γίνεται ἀφυδρογόνωσις τῶν ναφθενικῶν ὑδρογονανθράκων και ἐπιτυγχάνεται κυκλοποίησης τῶν ἀλειφατικῶν ὑδρογονανθράκων ὑπὸ ἀφυδρογόνωσιν.



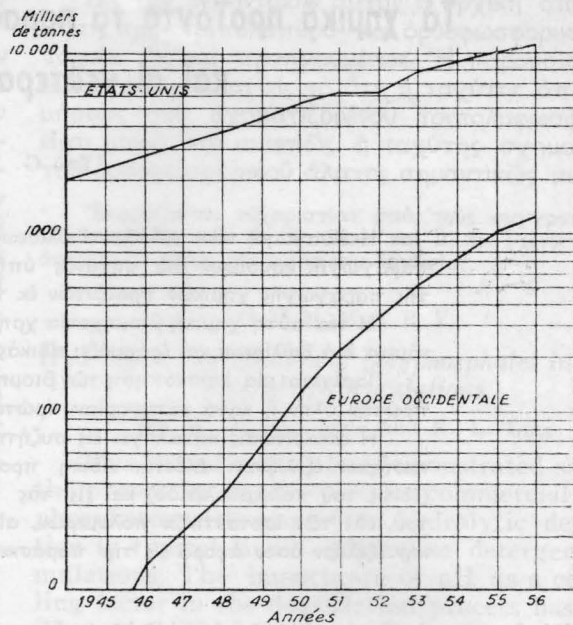
Ὁ συνδυασμὸς τῶν μεθόδων τούτων μετὰ ἐκλεκτικῶν ἐκχυλίσεων ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων παρέχει ἤδη σημαντικὰς ποσότητας πρώτων ὑλῶν εἰς τὴν χημικὴν βιομηχανίαν. Εἰς τὰς Ἡνωμένας Πολιτείας ἡ βιομηχανία τοῦ πετρελαίου παρήγαγε τὸ ἔτος 1955 32% τοῦ συνόλου τοῦ βενζολίου, 77% τοῦ τολουόλιου και 90% τοῦ ξυλόλιου, τῶν παραχθέντων εἰς τὴν χώραν, ἐν ᾧ κατὰ τὸ 1952 οἱ ἀντίστοιχοι ἀριθμοὶ ἦσαν 14%, 61% και 86%.

Ὁ ἀκόλουθος πίναξ I παρέχει μίαν εἰκόνα τῆς σχετικῆς σημασίας τῶν ἀλειφατικῶν και ἀρωματικῶν πρώτων ὑλῶν εἰς τὰς Ἡνωμένας Πολιτείας και τῆς σὺν τῷ χρόνῳ ἐξελίξεως αὐτῶν.

ΠΙΝΑΞ I. Ἀκατέργαστα προϊόντα πετρελαϊκῆς προελεύσεως προοριζόμενα διὰ τὴν χημικὴν βιομηχανίαν (Ἡνωμένα Πολιτεία) εἰς χιλιάδας τόννων

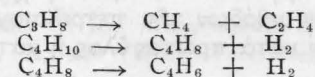
	1951	1952	1953	1954	1955
Ἀλειφατικοὶ ὑδρογονάνθρακες > C ₁ . . .	3 180	2 840	3 920	4 770	5 850
Ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες . . .	725	728	1 130	1 300	1 435

Ἐάν, ἡ βιομηχανία μας, ἀφ' ἐνὸς ἔχη χρησιμοποίησει ὡς βασικὰς ὕλας κλάσματα παραγόμενα διὰ διυλίσεως, πρέπει νὰ ἀναφέρωμεν, ἐξ ἄλλου, ὅτι συχνὰ ἐφαρμόζει εἰδικὰς μεθόδους διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν πρώτων ὑλῶν. Ἄς ἀναφέρωμεν κατ' ἀρχὴν τὴν τεχνικὴν τῆς πυρολύσεως τῆς βαρεῖας βενζίνης διὰ τὴν παραγωγήν ἐλαφρῶν ὀλεφινῶν ὡς τὸ αἰθυλένιον, τὸ προπυλένιον και τὰ βουτυλένια· ἐπίσης τὴν θερμικὴν πυρόλυσιν παραφινικῶν βασικῶν ὑλῶν πρὸς παραγωγήν ὀλεφινῶν ὑψηλοτέρου μοριακοῦ βάρους, ἐχόντων π.χ. 5-18 ἄτομα ἄνθρακος εἰς τὸ μόριόν των και εἰς τὰς ὁποίας ὁ διπλοῦς



Σχ. 1. Παραγωγή ὀλεφινῶν και διολεφινῶν ἐξ ἀλειφατικῶν ὑδρογονανθράκων εἰς Η.Π.Α. και Δυτικὴν Εὐρώπην εἰς χιλιάδας τόννων, μεταπολεμικῶς.

δεσμὸς εὐρίσκεται εἰς τὴν θέσιν α, ἦτοι, εἰς τὸ ἄκρον τῆς ἀλύσου. Τέλος ἄς ἀναφέρωμεν τὸν μετασχηματισμὸν εἴτε διὰ πυρολύσεως εἴτε δι' ἀφυδρογόνωσεως κεκορεσμένων ἀλειφατικῶν ὑδρογονανθράκων εἰς ἀκορεστοὺς ἢ ἀκόμη και διολεφίνας, τοῦ ὁποίου ἰδοῦ παραδείγματα τινὰ:



Περαιόντες τὴν σύντομον ταύτην ἔκθεσιν ἐπὶ τῶν πρώτων ὑλῶν, ἄς παρατηρήσωμεν ὅτι ὅλη ἡ βιομηχανία μας διήλθεν ὅλην αὐτῆς τὴν νεότητά εἰς Ἡνωμένας Πολιτείας και ὅτι μόλις μετὰ τὸ 1945 ἤρχισε νὰ ἀποκτᾷ σημασίαν εἰς τὴν Εὐρώπην.

Τὸ σχ. 1 δεικνύει τοῦτο σαφέστατα ἀλλὰ παρατηρεῖ τις συγχρόνως ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἐξελίξεως και εἰς τὴν Δυτικὴν Εὐρώπην εἶναι πολὺ μεγάλη.

Διὰ νὰ διευκολύνωμεν μίαν γενικὴν ἀποψιν τῆς πετρελαιοχημείας, ἄς κατατάξωμεν πρῶτον τὰς σπουδαιότερας πρώτας ὕλας εἰς τέσσαρας κατηγορίας:

- α) Μεθάνιον
- β) Ἀέριοι ἀκορεστοὶ ὑδρογονάνθρακες (αἰθυλένιον, προπυλένιον, βουτυλένια)
- γ) Ἀκορεστοὶ ὑδρογονάνθρακες (ὀλεφίνας) C₆-C₁₈
- δ) Ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες (βενζόλιον, τολουόλιον, ξυλόλιον)

και ἄς ἐξετάσωμεν ποῖα εἶναι αἱ ἐκ παραδόσεως ἐφαρμοζόμεναι μέθοδοι πρὸς μετασχηματισμὸν αὐτῶν.

Ἡ ἐπισκόπησις αὕτη θὰ μᾶς δώσῃ τὴν εὐκαιρίαν νὰ ἀναλογισθῶμεν τοὺς βιομηχανικοὺς τομεῖς, τοὺς ὁποίους ἤνοιξε ἡ κατέκτησε ἡ βιομηχανία μας. Ἐχων οὕτω ἐκθέσει, πρῶτον, τὸ ἀποκτηθὲν πεδῖον

δραστηριότητας, θα έπρεθιμουν άκολουθώς να δώσω μίαν εικόνα μερικῶν νέων σημαντικῶν τάσεων.

Πρὸς τοῦτο θα κάμω χρῆσιν λίαν άπλῶν τινων σχημάτων, διὰ τῶν ὁποίων θα παράσχω ἐλάχιστα μόνον σχόλια. Διὰ να εἴπωμεν τὴν ἀλήθειαν σήμερον εἶναι δυσκολώτερον να γνωρίζη κανεὶς αὐτό, τὸ ὁποῖον δύναται να παραλείψη ἀπὸ τὸ ἐξεταζόμενον θέμα παρὰ να κατακλύση τὸν ἀναγνώστην δι' ὄγκου γεγονότων καὶ ἀριθμῶν.

Ἐς ἀρχίσωμεν ἀπὸ τὸ μεθάνιον, τοῦ ὁποῖου τὰς σπουδαιότερας μετατροπὰς παρέχει ὁ πῖναξ II.

ΠΙΝΑΞ II. Μεθάνιον

Ἀντιδράσεις	Προϊόντα καὶ Παράγωγα
Ὁξειδῶσις (ἀτμὸς ἢ O ₂)	Ἀέριον συνθέσεως ὕδρογόνου ↓ ἀμμωνία ↓ ἄζωτοῦχα λιπάσματα
Πυρόλυσις	Ἀκετυλένιον ↓ διάφορα παράγωγα
Μερικὴ καύσις	Μέλαν ἀνθρακος (αἰθάλη)
Ὁξειδῶσις	Μεθανόλη ↓ μηρυμυκαλδεῦδη

Ἡ χρῆσιμοποίησις τοῦ μεθανίου ὡς πηγῆς ὕδρογόνου παρουσιάζει μεγάλον ἐνδιαφέρον. Ὑπολογίζομεν ὅτι ἤδη τὰ 80% τῆς παραγωγῆς ἀμμωνίας εἰς Ἡνωμένης Πολιτείας, προβλέπουν τὴν χρῆσιμοποίησιν τοῦ μεθανίου ὡς πρώτης ὕλης.

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν μετασχηματισμὸν τοῦ μεθανίου εἰς ἀκετυλένιον ἀρμόζει να ἀναφέρωμεν τὴν ὑπαρξιν πολλῶν μεθόδων: Wulff, Sachsse, Schoch, καὶ Huls, αἱ ὁποῖαι ὄλαι παράγουν ἀέριον περιέχον ἀπὸ 8-10% molaires ἀκετυλενίου, δι' ὑπερβολῆς τοῦ μεθανίου εἰς ἐξαιρετικὰς συνθήκας θερμοκρασίας (1000-1600°C) ἐπὶ λίαν σύντομον χρονικὸν διάστημα καὶ ἀκολουθῶς ταχείας ψύξεως αὐτοῦ. Ἡ ἀνάκτησις καὶ ὁ καθορισμὸς τοῦ ἀκετυλενίου παρουσιάζουν μεγάλας δυσκολίας καὶ ἀπαιτοῦν σχετικῶς βραεῖας ἐπενδύσεις. Ἐν πάσῃ περιπτώσει δυνατὸν να ἴδωμεν τὴν παραγωγὴν τοῦ ἀκετυλενίου ἐκ μεθανίου να λαμβάνη συνεχῶς αὐξάνουσαν σημασίαν.

Ἐν σχέσει πρὸς τὴν αἰθάλην, ἡ ὁποία ἐξ ἀρχῆς παρήγετο ἐκ τοῦ μεθανίου, ἄς σημειώσωμεν ὅτι σήμερον ἐνετάθη ἡ τάσις χρῆσιμοποιήσεως ὑγρῶν κλασμάτων πετρελαίου, πλουσίων εἰς ἀρωματικὰ προϊόντα, ὡς πρώτης ὕλης.

Διὰ τὴν μεθανόλην σημειώνομεν ὅτι εἰς τὰς Ἡνωμένης Πολιτείας πλέον τοῦ 90% τῆς παραγομένης ποσότητος προέρχεται ἐκ τοῦ πετρελαίου καὶ ὅτι ἐκ τοῦ μεθανίου δύναται τις να τὴν λάβῃ εἴτε δι' ἀπ' εὐθείας ὀξειδῶσεως εἴτε διὰ διελεύσεως διὰ τοῦ ἀερίου συνθέσεως (ὑγραερίου).

Ἐς ἔλθωμεν ἤδη εἰς τοὺς ἀερίους ἀκορέστους ὕδρογονάνθρακας καὶ πρῶτον εἰς τὸ αἰθυλένιον (πῖναξ III).

ΠΙΝΑΞ III. Αἰθυλένιον

Ἀντιδράσεις	Προϊόντα καὶ Παράγωγα
Πολυμερισμὸς	Πολυαιθυλένιον
Ἀλκυλίωσις (C ₆ H ₆)	Αἰθυλο-βενζόλιον Στυρόλιον
	↓
	Συνθετικὸν καουτσούκ Πολυστυρόλιον
Ἐφυδάτωσις	Αἰθυλικὴ ἀλκοόλη
Χλωρίωσις	Διχλωροαιθάνιον ↓ Βινυλοχλωρίδιον ↓ C. P. V. Αἰθυλοχλωρίδιον ↓ Τετρααιθυλικὸς Pb Χλωρυδρίνη ↓ Αἰθυλενοξειδιον ↓ Γλυκόλη Αἰθυλενοξειδιον ↓ Γλυκόλη Παράγωγα
Ὑδροχλωρικὸν ὄξυ	
Ὑποχλωριῶδες ὄξυ	
Ὁξειδῶσις	

Ἐς ἀρχίσωμεν ἀναφέροντες ὅτι πρὸς τὸ παρὸν τὰ σπουδαιότερα προϊόντα τοῦ αἰθυλενίου εἶναι ἀντιστοίχως ἡ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη, ἡ γλυκόλη, τὸ στυρόλιον καὶ τὸ αἰθυλοχλωρίδιον.

Θὰ ἐπανέλθωμεν ἐπὶ τοῦ πολυαιθυλενίου ἐξετάζοντες τὰς νεωτέρας τάσεις. Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸ αἰθυλοβενζόλιον, ἐνδιάμεσον προϊόν διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ στυρολίου, ἄς παρατηρήσωμεν ὅτι ἐδῶ διαθέτομεν μίαν βασικὴν ὕλην διὰ δύο ποικιλίας μεγαλο-μοριακῶν συνθετικῶν ὕλων: ἀφ' ἐνὸς τὰ πολυστυρόλια, ἀφ' ἐτέρου τὸ συνθετικὸν καουτσούκ Grs ἢ Buna-s, τὸ ὁποῖον προκύπτει διὰ τοῦ συμπολυμερισμοῦ τοῦ βουταδιενίου μετὰ τοῦ στυρολίου. Εἰς Ἡνωμένης Πολιτείας τὸ συνθετικὸν καουτσούκ ἔχει ἀποκτήσει μεγάλην σπουδαιότητα: παραγωγή κατὰ τὸ 1956 πλέον τοῦ ἐνὸς ἑκατομμυρίου τόννων. Εἰς τὴν Εὐρώπην κατὰ τὰ προσεχῆ ἔτη ἀναμένεται ἀνάλογος ἐξέλιξις. Ὁ τύπος ἀναφέρει ὅτι εἰς Μεγάλην Βρετανίαν, τὰς Κάτω Χώρας, εἰς Γαλλίαν καὶ Γερμανίαν ἀντιμετωπίζεται ἡ ἐγκατάστασις ἐργοστασίων διὰ τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν συνθετικοῦ καουτσούκ.

Διὰ τὴν ἐφυδάτωσιν τοῦ αἰθυλενίου πρὸς αἰθυλικὴν ἀλκοόλην ὑπάρχουν δύο δυνατὰ μέθοδοι: ἡ διὰ τῆς ἀντιδράσεως μετὰ θειικοῦ ὀξέος καὶ ἡ ἀπ' εὐθείας ἐφυδάτωσις ἐπὶ στερεῶν καταλυτῶν. Ἡ τελευταία ἐφηρμόσθη μετὰ μεγάλης ἐπιτυχίας ὑπὸ τῆς Shell εἰς Ἀμερικὴν ὅπου ἤδη τὰ 75% τῆς παραγομένης αἰθανόλης εἶναι συνθετικὴ. Ἐς παρατη-

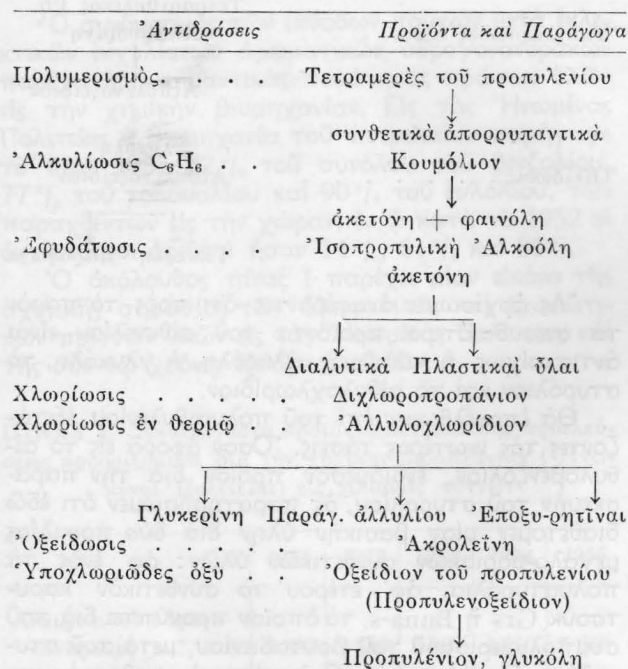
ρήσωμεν ότι ή μέθοδος τής άπ' εύθειας έφυδατώσεως εισήχθη εις την Εύρώπην δι' άδειας δοθείσης υπό τής Shell εις την British Hydrocarbon Chemicals εις Grangemouth.

Διά τής άκολουθου αντιδράσεως: χλωρίωσις, συναντώμεν νέον συνδετικόν κρίκον μετά του τομέως των πλαστικων ύλων, διότι εάν άφ' ένός δυνάμεθα να επιτύχωμεν τόν βινυλοχλωρίδιον δι' αντιδράσεως άκετυλενίου μετά ύδροχλωρικού όξέος, δυνάμεθα άφ' έτέρου να τόν λάβωμεν διά άφυδραλογονώσεως του διχλωροαιθανίου. Είναι ή μέθοδος, την όποιαν ήκολούθησεν ή Shell εις τας έγκαταστάσεις της εις Pernis.

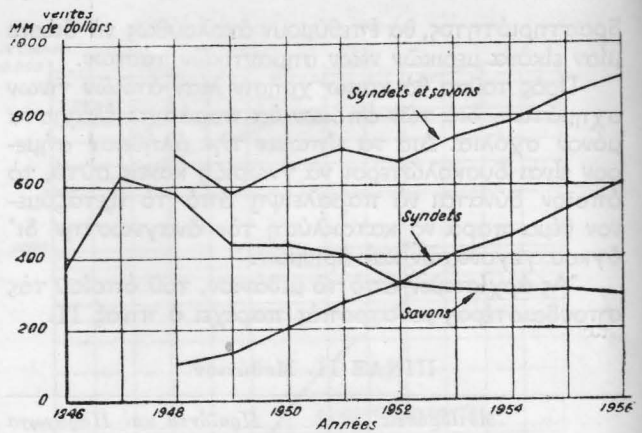
Πραγματευόμενοι τας νέας τάσεις θα επανέλθωμεν επί τριών άλλων αντιδράσεων, αί όποια αναφέρονται εις τόν σχήμα.

Άς έλθωμεν ήδη εις τόν άκόλουθον σχήμα, τόν όποιον παρέχει τας έκ παραδόσεως έφαρμογάς του προπυλενίου. (Πίναξ IV).

ΠΙΝΑΞ IV. Προπυλένιον



Σκοπίμως υπό την έπικεφαλίδα «πολυμερισμός» δέν έχομεν άκόμη αναφέρει τόν πολυπροπυλένιον. Είναι μία νέα εξέλιξις, περί τής όποιας θα πραγματευθώμεν άργότερον. Θα σταματήσωμεν αντιθέτως έπ' όλίγον εις τόν τετραμερές του προπυλενίου, τόν όποιον λαμβάνεται διά πολυμερισμού τής όλεφίνης ταύτης τή βοηθεία όξίνων καταλυτών. Τούτου γίνεται χρήσις κατά την παρασκευήν του δωδεκυλοβενζολίου (άλκυλίωσις C₆H₆ + τετραμερές του προπυλενίου υπό την καταλυτικήν επίδρασιν θειικού όξέος ή ύδροφθορικού όξέος) ή ούσία δέ αύτη παρέχει κατόπιν σουλφονώσεως και έξουδετερώσεως την σπουδαιότεραν δραστικήν ούσίαν διά τας συνθετικά άπορρυπαντικά υπό μορφήν κόνεως. Ίδου λοιπόν ένας δεσμός τής ιδιικής μας βιομηχανίας μέ



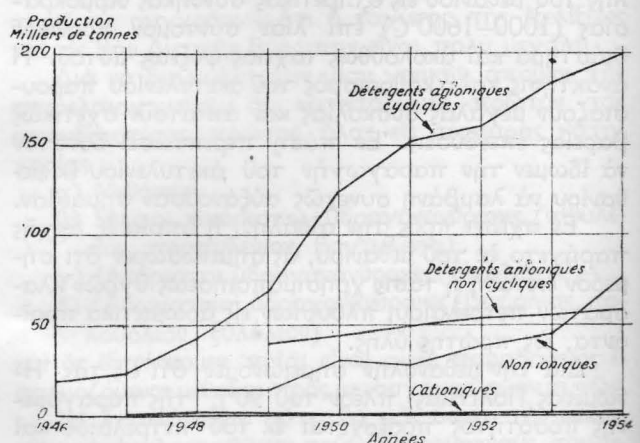
Σχ. 2. Σχέσις καταναλώσεως συνθετικων άπορρυπαντικων προς τόν σύνολον των καταναλισκομένων ειδών καθαρισμού μεταξύ των έτων 1948—1956 εις Η.Π.Α.

τόν τομέα των προϊόντων καθαρισμού. Πιθανόν να είναι ενδιαφέρον να αναφέρωμεν εις ποίον σημείον τας συνθετικά άπορρυπαντικά επηρέασαν την όλην άγοράν ταύτην. Καμπύλαι τινές, τας όποιας μάς παρεχώρησεν ό Foster D. Snell (1) παρέχουν σαφειστάτην ιδέαν τής εξέλιξεως τής καταστάσεως εις Ένωμένες Πολιτείας κατά τας τελευταία 10 έτη.

Ένώ άκόμη κατά τόν 1948 τας συνθετικά άπορρυπαντικά δέν άντεπροσώπευον πλέον του 16% του συνολικού ποσού των καταναλισκομένων μέσων καθαρισμού, κατά τόν 1956 τόν ποσοστόν τούτο υπερέβη τόν 66% (σχ. 2).

Άλλη γραφική παράστασις (σχ. 3), του ίδιου συγγραφέως δεικνύει σαφώς ότι μεταξύ των συνθετικων άπορρυπαντικων τας άνιοντικα μετά κυκλικής δομής (άρα του τύπου του σουλφο-δωδεκυλο-βενζολίου) είναι τας σπουδαιότερα έν Ένωμέναις Πολιτείαις.

Έπειδή έτονίσαμεν την έπικράτησιν των συνθετικων άπορρυπαντικων εις την άγοράν των προϊόντων καθαρισμού, θα υπέθετέ τις ότι άρκετά ύψηλόν ποσοστόν των πρώτων ύλων τής πετρελαιοχημείας χρησιμοποιείται διά την παρασκευήν αυτών. Ού-

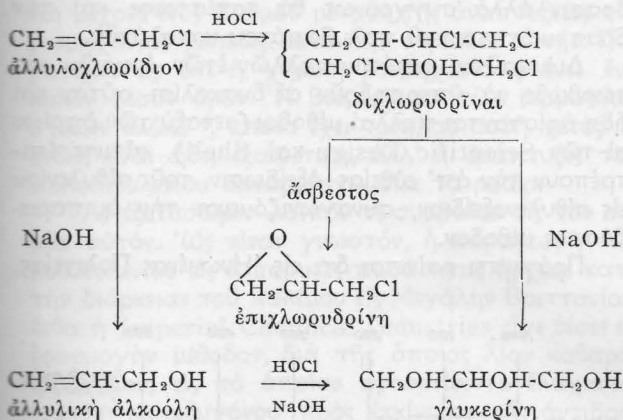


Σχ. 3. Σχέσις παραγωγής μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών συνθετικων άπορρυπαντικων εις Η.Π.Α.

βέβαια συμβαίνει τοιοῦτον τι διότι τὸ ποσοστὸν αὐτοῦ εἶναι τῆς τάξεως μόνον τοῦ 3^ο/10. Ἐτι πλέον, ὡς ἐκ τούτου, δύναται τις νὰ ἀναλογισθῇ τὴν σπουδαιότητα τῆς βιομηχανίας μας, συγκρινομένης πρὸς ἐκ παραδόσεως καθιερωμένον κλάδον τῆς χημικῆς βιομηχανίας. Αἱ δύο ἐπόμεναι ἀντιδράσεις ὀδηγοῦν ἐκ τοῦ προπυλενίου εἰς τὴν ἀκετόνην. Ἡ κλασσικὴ ὁδὸς διέρχεται διὰ τῆς ἰσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης, ἐνῶ νεωτέρα τεχνικὴ χρησιμοποιεῖ τὸ κουμόλιον, τὸ ὁποῖον διὰ ὑπεροξειδώσεως ἀκολουθουμένης ὑπὸ σχάσεως δίδει ἀκετόνην καὶ φαινόλην. Ἡ ἐν θερμῷ χλωρίωσις τοῦ προπυλενίου, ἣ ὁποία δίδει τὸ ἀλλυλοχλωρίδιον, εἶναι ἀντίδρασις ἣτις διήνοιξε νέον ὁλόκληρον κλάδον. Ὡδήγησε εἰς τὴν πρώτην βιομηχανικὴν σύνθεσιν τῆς γλυκερίνης ὑπὸ τῆς Shell καὶ ὀδηγεῖ ἀφ' ἑτέρου εἰς τὴν ἐπιχλωρυδρίνην, πρώτην ὕλην δι' ἐνδιαφέρουσας κατηγορίας ρητινῶν: Eplikotes.

Ὁ Πίναξ V παρέχει μίαν ἰδέαν τῶν ἀντιδράσεων, τὰς ὁποίας δύναται νὰ χρησιμοποίησῃ τις διὰ τὴν σύνθεσιν τῆς γλυκερίνης.

ΠΙΝΑΞ V. Σύνθεσις τῆς Γλυκερίνης

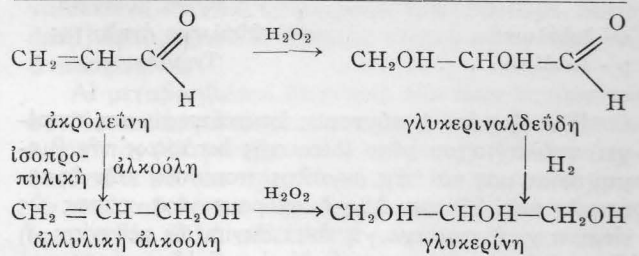


Ἐὰν ἀναφέρωμεν ἀκόμη ὅτι ἐντὸς ὀλίγου θὰ ἔχωμεν καὶ εἰς τὴν Εὐρώπῃν ἐργοστάσιον διὰ τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τῆς γλυκερίνης. Τὸ ἀνεγείρει ἡ Shell εἰς τὸ Pernis (Κάτω Χῶραι).

Ἡ μετατροπὴ τοῦ προπυλενίου εἰς ἀκρολεΐνην διὰ μετρίας καταλυτικῆς ὀξειδώσεως δὲν ἐφηρμόσθη ἀκόμη εἰς πολὺ μεγάλην κλίμακα. Θὰ ἠδύνατο νὰ ἐπεισέλθῃ εἰς νέαν μέθοδον πρὸς παραγωγὴν γλυκερίνης, τὴν ὁποίαν φαίνεται νὰ ἀντιμετωπίζῃ ἡ Shell εἰς τὴν Ἀμερικὴν ἀλλὰ τῆς ὁποίας ἡ λεπτομερὴς διεξαγωγὴ δὲν ἔχει ἀκόμη γίνῃ γνωστὴ. Διὰ προσεκτικῆς μελέτης τῶν διπλωμάτων εὐρεσιτεχνίας τῶν ἀφορώντων εἰς τὸν τομέα αὐτόν, ὁ M. J. Astle (1) φθάνει εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἀντιμετωπισθοῦν αἱ μέθοδοι αἱ ἀναφερόμεναι εἰς τὸν πίνακα VI.

Ἐὰν σημειώσωμεν ὅτι ἡ Shell προτίθεται νὰ ἐπιτύχῃ τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου δι' ἠπίας ὀξειδώσεως εἰς ὑγρὰν φάσιν τῆς ἰσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης.

ΠΙΝΑΞ VI. Σύνθεσις τῆς γλυκερίνης



Ἐὰν ἐξετάσωμεν ἀκολουθῶς σημαντικὰς τινὰς ἀντιδράσεις τῶν βουτυλενίων, ἀναφερομένας εἰς τὸν πίνακα VII.

ΠΙΝΑΞ VII. Βουτυλένια

Ἀντιδράσεις	Προϊόντα καὶ Παράγωγα
Πολυμερισμός	Πολυ-ισοβουτυλενίου βουτυλο-καουτσούκ
Ἐμφυδάτωσις	Βουτυλικάι ἀλκοόλαι
	↓
	μεθυλοαιθυλοκετόνη
Ἀφυδρογόνωσις	Βουταδιένιον
	↓
	συνθετικὸν καουτσούκ

Ἐκ τοῦ μακρόθεν ἡ σημαντικώτερα εἶναι ἡ τελευταία, ἣ ὁποία παρέχει μίαν τῶν δύο πρώτων ὕλων διὰ τὸ συνθετικὸν καουτσούκ. Πράγματι ὁ τομεὺς τῶν συνθετικῶν καουτσούκ, ὁ ὁποῖος καταναλίσκει, μεταξύ ἄλλων, βουταδιένιον, στυρόλιον, αἰθάλην, εἶναι πιθανῶς ἡ σημαντικώτερα ἐμπορικὴ διεξόδος τῆς βιομηχανίας μας.

Αἱ πραγματοποιηθεῖσαι ἐφαρμογαὶ τῶν ὑγρῶν ὀλεφινῶν συνεκεντρώθησαν εἰς τὸν πίνακα VIII.

ΠΙΝΑΞ VIII. Ὑγραὶ ὀλεφίνας (C₆ - C₁₈)

Ἀντιδράσεις	Προϊόντα καὶ Παράγωγα
Σούλφωσις + ἔξουδετέρωσις	Συνθετικὰ ἀπορρυπαντικά
Carbonylation («Oxo»)	Πρωτοταγεῖς ἀλκοόλαι πλαστικά

Σημειοῦμεν ὅτι τὰ οὕτω λαμβανόμενα συνθετικὰ ἀπορρυπαντικά χρησιμοποιοῦνται κυρίως ὑπὸ μορφὴν ὑγρᾶν, π.χ. τὸ «Teerol», τὸ ὁποῖον ἡ Shell παράγει εἰς Ἀγγλίαν, Γαλλίαν καὶ τὰς Κάτω Χώρας.

Ἐὰν φέρωμεν εἰς πέρας τὴν ἐπισκόπησίν μας ἐξετάζοντες τὰς κυριώτερας ἐμπορικὰς διεξόδους διὰ τοὺς ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακας. Ἐπανευρίσκομεν ἐφαρμογὰς, περὶ τῶν ὁποίων ἔχομεν ἤδη ὁμιλήσει παραλλήλως πρὸς ἄλλας, ὡς π.χ. αἱ συνθετικαὶ ἴνες (πίναξ IX).

ΠΙΝΑΞ IX. Ἀρωματικοὶ Ὑδρογονάνθρακες

Βενζόλιον	Συνθετικὸν καουτσούκ
	Φαινόλη
	Νάυλον
	Συνθετικὰ ἀπορρυπαντικά
	Πολυστυρόλιον

Τολουόλιον	Έκρηκτικά
ο - ξυλόλιον	Διάφορα προϊόντα
ρ - ξυλόλιον	Φθαλικός ανυδρίτης
	Τερυλένιον

Έλπίζω ότι η σύντομος επίσκοπησίς μας παρέχει τουλάχιστον μίαν ιδέαν τής έκτάσεως τής βιομηχανίας μας και τής μεγάλης ποικιλίας τών εφαρμογών της. Είδομεν ήδη διαφόρους νέας τάσεις ως είναι π.χ. η παραγωγή άκετυλενίου εκ μεθανίου, η νέα σύνθεσις του υπεροξειδίου του υδρογόνου και η σύγχρονος παραγωγή γλυκερίνης, η παραγωγή άκετόνης και φαινόλης εκ κουμολίου και αί νέαι τεχνηταί ίνες ως τὸ τερυλένιον.

Θά ἐπεθύμουν ἤδη νὰ ὀμιλήσω περὶ ἄλλων τινῶν νεωτέρων ἐξελίξεων, τὰς ὁποίας θεωρῶ σημαντικὰς.

Πρωτίστως ἐπετεύχθη πρόοδος ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν παραγωγὴν τοῦ ὑγραερίου (μῖγμα CO καὶ H₂), τὸ ὁποῖον, ὡς εἶδομεν, παράγεται ἐκ παραδόσεως εἰς τὴν πετρελαιοχημείαν ἐκ μεθανίου.

Ἐσχάτως ἔχουν τεθῆ εἰς ἐφαρμογὴν μέθοδοι μετατροπῆς εἰς ὑγραερίου μεγάλης ποικιλίας κλασμάτων υδρογονανθράκων, ἀπὸ τοῦ φωταερίου μέχρι τοῦ βαρέος καυσίμου διὰ μερικῆς καύσεως αὐτῶν. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἀκόμη καὶ ἐκεῖ, ὅπου δὲν ὑπάρχει φυσικὸν ἀέριον, ἡ πετρελαιοχημεία θὰ ἔλθῃ εἰς συναγωνισμὸν πρὸς τὸ κῶκ καὶ τὸν λιθάνθρακα, ὡς πρῶτας ὕλας διὰ τὸ ὑγραερίου. Πολλὰ μεγάλα ἔταιρεῖαι, μεταξύ τῶν ὁποίων ἡ Texas CV. καὶ ἡ Shell μελετοῦν καὶ ἀναπτύσσουσιν τὰς τεχνικὰς αὐτὰς ἡ δὲ Shell ἀνήγγειλεν ἔσχάτως ὅτι ἡ πρώτη ἐμπορικὴ μονάς, χρησιμοποιοῦσα τὴν ὑπὸ ὑψηλὴν πίεσιν μέθοδον αὐτῆς, ἤρχισε λειτουργοῦσα τὸν Δεκέμβριον τοῦ 1956 εἰς Υμπιδεν (Κάτω Χῶραι) καὶ ὅτι μία δευτέρα ἐγκατάστασις εὐρίσκεται ὑπὸ ἀνέγερσιν εἰς Shell Haven (Ἀγγλία).

Φαίνεται πολὺ πιθανὸν ὅτι ἡ ἐφαρμογὴ παρομοίων μεθόδων «παμφάγων» ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἐξ υδρογονανθράκων πρῶτην ὕλην θὰ ἔχῃ σημαντικὰς συνεπειὰς διὰ τὴν χημικὴν βιομηχανίαν.

Ἄς ὀμιλήσωμεν ἀκολουθῶς περὶ νέων τινῶν τάσεων εἰς τὴν μετατροπὴν τοῦ αἰθυλενίου εἰς χημικὰ προϊόντα. Μία τῶν σπουδαιοτέρων ἀντιδράσεων εἶναι ἡ σύνθεσις τοῦ αἰθυλοχλωριδίου, βασικῆς ὕλης διὰ τὸν ἀντικροτικὸν τετρα-αιθυλικὸν μόλυβδον, ὅστις, ὡς μόλις πρὸ ὀλίγου εἶδομεν, παράγεται ἐκ παραδόσεως δι' ἀντιδράσεως μετὰ υδροχλωρικοῦ ὀξέος.

Νέα τεχνικὴ ἀναπτύχθεισα ὑπὸ τῆς Shell χρησιμοποιεῖ μίγμα αἰθανίου-αιθυλενίου ὡς βᾶσιν καὶ προβαίνει εἰς ἀντίδρασιν μετὰ χλωρίου. Τὸ αἰθάνιον προσβάλλεται καὶ σχηματίζει αἰθυλοχλωρίδιον καὶ υδροχλωρικὸν ὀξύ. Τὸ οὕτω δὲ σχηματιζόμενον υδροχλωρικὸν ὀξύ ἀφίνεταί νὰ ἀντιδράσῃ μετὰ τοῦ αἰθυλενίου. Ἡ νέα αὕτη μέθοδος ἐφαρμόζεται εἰς τὸ ἀγγλικὸν ἐργοστάσιον τῆς Associated Ethyl, τὸ ὁποῖον παράγει περὶ τοὺς 30 000 τόννους αἰθυλοχλωριδίου ἑτησίως.

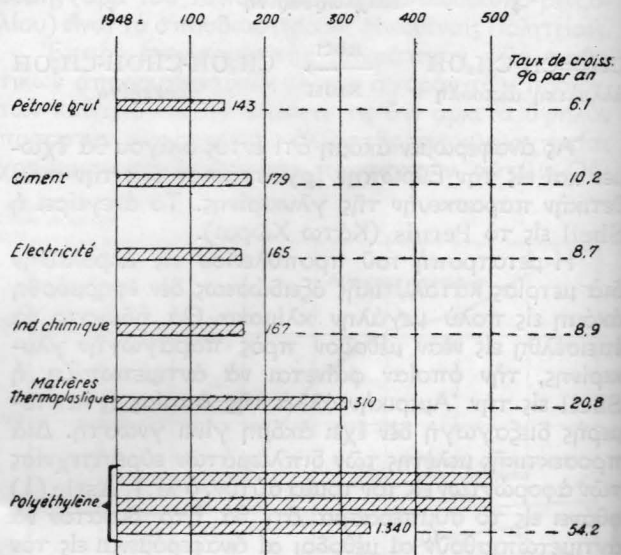
Μία ἄλλη σύνθεσις, περὶ τῆς ὁποίας ἤθελον νὰ

ὀμιλήσω, εἶναι ἡ τοῦ αἰθυλενοξειδίου, ἐνώσεως σημαντικῆς, ἐκ τῆς ὁποίας δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν ποικίλα προϊόντα.

Ἡ ἐκ παραδόσεως μέθοδος διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ αἰθυλενοξειδίου εἶναι ἡ ἀντίδρασις μετὰ αἰθυλενίου καὶ ὑποχλωριώδους ὀξέος (H₂O + Cl₂) ἀκολουθουμένη ὑπὸ μετατροπῆς τῆς χλωρυδρίνης ὑπὸ τῆς ἀσβέστου. Ἀφ' ἑτέρου ἦτο ἤδη ἀπὸ τοῦ 1931 γνωστὸν ὅτι κατ' ἀρχὴν ἀπ' εὐθείας ὀξειδῶσις τοῦ αἰθυλενίου πρὸς αἰθυλενοξείδιον ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου ἦτο δυνατὴ παρουσίᾳ καταλυτῶν περιεχόντων ἀργυρον. Ἦτο γαλλικὴ ἐφεύρεσις κατωχυρωμένη ὑπὸ πτυχίου (διπλώματος εὐρεσιτεχνίας), ἡ ὁποία προσεῖλκυσε τὸ ἐνδιαφέρον ἀρκετοῦ κόσμου, ἀλλ' ἡ ὁποία δὲν ἐφηρμόσθη ποτὲ εἰς μεγάλην κλίμακα, διότι θὰ παρουσίαζε ποικίλας δυσκολίας. Ὑπάρχει πρωτίστως μία σύνδρομος ἀντίδρασις, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ αἰθυλένιον καίεται πρὸς CO₂ + H₂O καὶ ἡ ὁποία ἀναπτύσσεται εἰς μεγάλον βαθμὸν μόλις ἀνυψοῦται ἡ θερμοκρασία. Ἄλλως τε ἡ ἐπιθυμητὴ ἀντίδρασις εἶναι λίαν ἐξώθετος καὶ δέον, ὡς ἐκ τούτου, νὰ ληφθοῦν εἰδικαὶ προφυλάξεις διὰ νὰ ἀποφεύγεται σημαντικὴ ὑψωσις τῆς θερμοκρασίας, ἡ ὁποία ὄχι μόνον θὰ ἡνύοι τὴν ἀνεπιθύμητον ἀντίδρασιν ἀλλὰ συγχρόνως θὰ κατέστρεφε καὶ τὴν δραστηκτικότητα τοῦ πολυδαπάνου καταλύτου.

Διὰ ταῦτα, κατόπιν πολλῶν ἐτῶν ἐρευνῶν καταρθώθη νὰ ὑπερπηδοῦν αἱ δυσκολίαι αὗται καὶ ἤδη ὑφίστανται πολλὰ μέθοδοι (μεταξὺ τῶν ὁποίων αἱ τῶν Scientific Design καὶ Shell), αἵτινες ἐπιτρέπουσιν τὴν ἀπ' εὐθείας ὀξειδῶσιν τοῦ αἰθυλενίου εἰς αἰθυλενοξείδιον, συναγωνιζόμεναι τὴν ἐκ παραδόσεως μέθοδον.

Πράγματι φαίνεται ὅτι εἰς Ἠνωμένας Πολιτείας,



Σχ. 4. Σύγκρισις παραγωγῆς βασικῶν βιομηχανικῶν προϊόντων καὶ ἠλεκτρισμοῦ μετὰ τῶν ἐτῶν 1948 καὶ 1954. Παραπλεύρως σημειοῦται τὸ ποσοστὸν τῆς αὐξήσεως ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν κατ' ἔτος.

από τοῦ 1955, ἡ ἀπ' εὐθείας ὀξειδωσις ἔχει ὑπερβῆ εἰς σπουδαιότητα τὴν ἐκ παραδόσεως σύνθεσιν καὶ ὅταν βλέπη τις ὅτι τὸ ὀλικὸν ἐτήσιον βάρος τοῦ συνθετικῶς παραγομένου αἰθυλενοξειδίου εἰς Ἕνωμένης Πολιτείας εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῆ εἰς 500.000 τόννους περίπου, ἀναλογίζεται τὴν σπουδαιότητα τῆς νέας τάσεως.

Ἐν τούτοις, αἱ σημαντικώτεροι νεώτεροι τάσεις κεῖνται ἐπὶ ἄλλου τομέως, τὸν τοῦ πολυμερισμοῦ τῶν ὀλεφινῶν καὶ διολεφινῶν πρὸς παραγωγὴν μεγαλομοριακῶν ἐνώσεων. Ἐδῶ, ἰδιαίτερος ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸ πολυαιθυλένιον, πραγματοποιεῖται μία ἐξέλιξις κεραυνοβόλου ταχύτητος ὡς φαίνεται εἰς τὸ σχ. 4. Εἰς τοῦτο παρέχεται τὴν ἐξέλιξιν κατὰ τὰ ἔτη 1948—1954 τῶν διαφόρων κλάδων (εἰς τόννους) τῆς βιομηχανίας εἰς τὸν ἐλεύθερον κόσμον. Λαμβάνοντες τὸν κατὰ τὸ 1948 ὄγκον ὡς 100 θὰ ἔχωμεν διὰ τὸ 1954 τοὺς ὄγκους τοὺς παρισταμένους διὰ τῶν ράβδων.

Ἀκολούθως παρέχεται τὸ ποσοστὸν τῆς αὐξήσεως ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν κατ' ἔτος ὑπολογιζόμενον ὡς «σύνθετον τόκον». Τὸ τσιμέντον δεικνύει λόγῳ τῶν μεταπολεμικῶν ἀνοικοδομήσεων μίαν ταχεῖαν αὐξήσιν καταναλώσεως. Ἡ παραγωγή ἠλεκτρισμοῦ εἶναι μέχρις ἐνὸς βαθμοῦ μέτρον τῆς ἀναπτύξεως τῆς βιομηχανίας γενικῶς κατὰ τὴν περίοδον αὐτήν. Παρατηρεῖ τις ὅτι ἡ χημικὴ βιομηχανία φθάνει ἕνα καλὸν μέσον ὄρον. Ἡ βιομηχανία τῶν θερμοπλαστικῶν ὑλῶν, ἡ ὁποία ἔχει τριπλασιασθῆ ἐντὸς ἑξ ἑτῶν, εἶναι ἤδη ἐξαιρετική, ἀλλ' ἡ ἀνάπτυξις τοῦ πολυαιθυλενίου καταρρίπτει ὅλα τὰ ρεκόρ.

Ἄς ἐξετάσωμεν λοιπὸν τί συμβαίνει εἰς τὸν τομέα αὐτόν. Ὡς εἶναι γνωστὸν, ἡ παραγωγή πολυαιθυλενίου εἰς ἐμπορικὰς ποσότητας ἤρχισε κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πολέμου εἰς Μεγάλην Βρετανίαν, ἔνθα ἡ Imperial Chemical Industries εἶχε θέσει εἰς ἐφαρμογὴν μέθοδον, διὰ τῆς ὁποίας λίαν καθαρὸν αἰθυλένιον, εἰς τὸ ὁποῖον προσετίθεντο ἐλάχισται ποσότητες ὀξυγόνου πρὸς ἐκκίνησιν τῆς ἀντιδράσεως ἐπολυμερίζετο ὑπὸ λίαν ὑψηλὰς πιέσεις (1 000—2 000 ἀτμ.). Πρωτίστως αἱ ἀξιοσημεῖοι ἠλεκτρικαὶ ιδιότητες τοῦ προϊόντος ἐβεβαίουν περὶ τῆς μεγάλης ζητήσεώς του εἰς τὸ ἐμπόριον. Ἀλλ' ἐντὸς ὀλίγου ἐγένετο χρῆσις αὐτοῦ καὶ ὑπὸ μορφῆν λεπτῶν φύλλων εἰς τὰς βιομηχανίας συσκευασίας ὡς καὶ διὰ παρασκευὴν διαφόρων ἀντικειμένων. Εἰς τὰς Ἕνωμένας Πολιτείας καὶ εἰς τὴν Δυτικὴν Εὐρώπην ὑπῆρχε ἀριθμὸς ἑταιρειῶν, αἱ ὁποῖαι ἐλάμβανον τὴν ἄδειαν τῆς I.C.I. διὰ τὴν μέθοδον «ὑψηλῆς πίεσις», ἡ ὁποία παρ' ὅλον ὅτι ἀπῆται ὑψηλὰς ἐπενδύσεις παρουσίαζεν ἐν τούτοις μέγα ἐνδιαφέρον.

Ἐσχάτως παρουσιάσθησαν ἐκ διαφόρων πλευρῶν (Ziegler Phillips Petroleum Cy., Standard of Indiana) μέθοδοι, ἐπιτρέπουσαι ὄχι μόνον τὴν ἐπίτευξιν τοῦ πολυμερισμοῦ εἰς πολὺ χαμηλότερας πιέσεις, ἀλλὰ ἐπὶ πλέον καὶ τὴν λήψιν προϊόντος πολὺ σκληροτέρου, καλυτέρων μηχανικῶν ιδιοτήτων καὶ ὑψηλοτέρου σημείου μαλακύνσεως (ramollissement). Αἱ νέα αὗται μέθοδοι χρησιμοποιοῦν ὡς καταλύ-

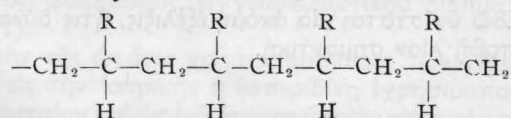
τας εἴτε ὀργανομεταλλικὰς ἐνώσεις (Ziegler) ἢ μεταλλικὰ ὀξειδια ἐπὶ ὑποστρωμάτων (Phillips, Standard) ἐφαρμόζοντες δὲ γενικῶς πιέσεις κάτω τῶν 100 ἀτμοσφαιρῶν.

Αἱ μεταβληθεῖσαι ιδιότητες τῶν νέων προϊόντων συνδέονται ἀσφαλῶς μετὰ τινος μεγαλυτέρας κρυσταλλικότητος (ὀλιγώτεροι διακλαδώσεις). Φαίνεται πιθανὸν ὅτι τὰ νέα προϊόντα δὲν θὰ ἀντικαταστήσουν τὸ πολυαιθυλένιον «ὑψηλῆς πίεσις» εἰς ὅλας τὰς ἐφαρμογὰς ἀλλὰ μᾶλλον θὰ συμπληρῶνουν αὐτό.

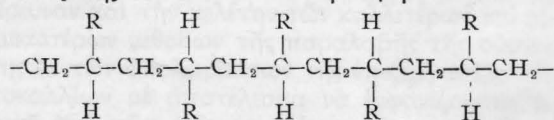
Ἀπὸ ἀπόψεως ἐφαρμογῶν, ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον θὰ παρουσίαζε μεγαλύτερον ἐνδιαφέρον θὰ ἦτο μία μέθοδος, ἡ ὁποία ἐνῶ θὰ ἐφήρμοζε χαμηλὰς σχετικὰς πιέσεις, θὰ ἐπέτρεπε, διὰ καταλλήλου ἐκλογῆς τῶν συνθηκῶν ἐργασίας νὰ παράγεται κατὰ βούλησιν πολυαιθυλένιον ὀλιγώτερον ἢ περισσότερον κρυσταλλικόν.

Πρὸς τὸ παρὸν ὅλη ἡ τεχνικὴ αὕτη εἶναι ἐν πλήρει ἐξέλιξι παρὰ πολλὰς ἑταιρείαις καὶ ἤδη ἐμφανίζονται εἰς τὴν ἀγορὰν τὰ πρῶτα προϊόντα. Ἡ παρακολούθησις τῆς ἐξελίξεως αὐτῆς εἶναι πολὺ ἐνδιαφέρουσα. Ἡ νέα τεχνικὴ τοῦ πολυμερισμοῦ ὑπὸ χαμηλὰς σχετικῶς πιέσεις δὲν εἶχεν ἐπιτυχίαν μόνον εἰς τὸν τομέα τοῦ πολυαιθυλενίου· παρόμοιαι τεχνικαὶ ἐφαρμόζονται ἐπίσης διὰ τὸν πολυμερισμὸν τοῦ προπυλενίου πρὸς μεγαλομοριακὸν πολυπροπυλένιον. Εἰς αὐτὸν τὸν τομέα, τὸν ὀλίγον εἰσέτι ἀνεπτυγμένον ἀπὸ καθαρῶς βιομηχανικῆς ἀπόψεως, αἱ ἐργασίαι τοῦ Natta καὶ τῆς σχολῆς του ἀπέδειξαν τὴν σημασίαν τῆς ὑπ' αὐτῶν καλουμένης «στερεοειδικῆς» (Stéréospécifique) καταλύσεως.

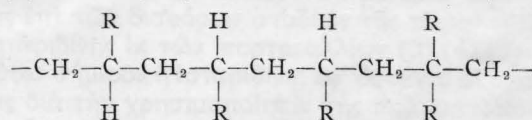
Ἴδου, ἐν ἀπλουστεύει, περὶ τίνος πρόκειται. Δυναμέθα νὰ παραστήσωμεν πολυμερές τι α-ὀλεφινῶν ὡς ἀκολούθως :



Εἰς τὴν περίπτωσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ R εἶναι ἡ ὁμάς CH₃, ἔχομεν πολυπροπυλένιον. Τὰ ἄτομα ἀνθρακος τὰ φέροντα τὰς ὁμάδας R εἶναι ἀσύμμετρα καὶ ἡ κρυσταλλικότης καὶ αἱ ιδιότητες τοῦ πολυμεροῦς θὰ ἐξαρτῶνται, κατὰ Natta, ἀπὸ τὸν τρόπον, κατὰ τὸν ὁποῖον θὰ εἶναι αὗτα ἐνωματωμένα ἐντὸς τῆς ἀλύσου. Οὕτω ἡ δομὴ :



διαφέρει τῆς προηγουμένης, ἀκόμη καὶ αὐτῆς :



Ὁ Natta δίδει τὸ ὄνομα τοῦ ἰσοτακτικοῦ (Isotactique) εἰς τὸ πολυμερές, εἰς τὸ ὁποῖον τὰ τεταρτοταγῆ ἄτομα ἀνθρακος εἰς μεγάλα τμήματα τῆς ἀλύσου παρουσιάζουν τὴν αὐτὴν σχετικὴν στερεο-

χημική διάταξιν. Καλεί συνδιοτακτικά (Syndiotactiques) αὐτά, εἰς τὰ ὅποια ἕκαστον ἄτομον τεταρτοταγοῦς ἄνθρακος παρουσιάζει στερεοχημικήν διάταξιν ἀντίθετον τῆς τῶν γειτονικῶν του ἀτόμων ἐντὸς τῆς ἀλύσου καὶ ἀτακτικά (Atactiques) τὰ πολυμερῆ, εἰς τὰ ὅποια αἱ διατάξεις αὐταὶ δὲν ἀκολουθοῦν καμμίαν τάξιν.

Χάρις εἰς ἐπιμόνους ἐρεῦνας διὰ τῶν ἀκτίνων X ὁ Natta καὶ οἱ μαθηταὶ του ἠδυνήθησαν νὰ προσδιορίσουν τὴν δομὴν διαφόρων πολυμερῶν· ἐξάγεται δὲ ἐξ αὐτῶν τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ κρυσταλλικότης εἶναι περισσότερο ἐκπεφρασμένη τὸ δὲ σημεῖον τῆ εὐως ὡς καὶ ἡ πυκνότης καὶ ἡ σκληρότης μεγαλύτεροι εἰς τὰ ἰσοτακτικά πολυμερῆ.

Δὲν εἶναι ἀκόμη δυνατὸν νὰ προβλεφθῇ ἀκριβῶς ποῖα θὰ εἶναι τὰ σπουδαιότερα πεδία ἐφαρμογῆς διὰ τὸ εἶδος τοῦτο τῶν προϊόντων ἀλλὰ ἀπὸ τοῦδε ὑπάρχει σκέψις ὅχι μόνον διὰ τὰ λεπτὰ φύλλα (films), χυτὰ ἀντικείμενα (moulés) ἀλλὰ ἐπίσης καὶ δι' ὕφανσιμους ἴνας. Ἡ στερεοειδικὴ κατάλυσις ἔχει μεγάλην σπουδαιότητα διὰ τὸν πολυμερισμὸν τῶν διολεφινῶν, ἔνθα ὅχι μόνον τὰ ἰσοτακτικά ἢ συνδιοτακτικά προϊόντα δυνατὸν νὰ ἔχουν τὴν σημασίαν των, ἀλλὰ ἐπὶ πλέον καὶ ἐκεῖ, ἔνθα ἡ cis καὶ trans ἰσομέρεια δυνατὸν νὰ παίζῃ ἕνα σημαντικὸν ρόλον.

Ἀπὸ τῆς πλευρᾶς αὐτῆς ὑπευθυμίζομεν ὅτι τὸ φυσικὸν καουτσούκ εἶναι cis ἰσομερὲς καὶ ἡ γούταπέρκα trans-ἰσομερὲς τοῦ ἰσοπρενίου.

Ἐνῶ κατ' ἀρχὰς τὰ συνθετικά πολυμερῆ τῶν διολεφινῶν παρουσιάζον ἀτάκτους δομάς, κατωρθώθη ἐσχάτως ἡ παραγωγή πολυμερῶν ἐχόντων δομὴν καὶ ἰδιότητας παρομοίας πρὸς τὰς τῶν φυσικῶν προϊόντων.

Ἐδῶ ὑφίσταται μία ἀκόμη ἐξέλιξις, ἥτις δύναται νὰ ἀποβῇ λίαν σημαντικὴ.

Ἡ περιορισμένη αὕτη ἔκθεσις — παρέλειψα σκοπίμως ὠρισμένον ἀριθμὸν θεμάτων — θὰ ἐπιτύχη, ἐν τούτοις, τὸν σκοπὸν τῆς ἐάν, ὡς τὸ ἐλπίζω, ἠδυνήθη νὰ παρουσιάσῃ ἀνάγλυφον τὴν ραγδαίαν ἐξέλιξιν τῆς βιομηχανίας μας, τὸν δυναμισμὸν, τὸν ὁποῖον ἐξακολουθεῖ νὰ ἐπιδεικνύη εἰς τὴν ἀναζήτησιν νέων δυνατοτήτων ἐξαπλώσεως καὶ τὴν ἐμφάνισιν καὶ ἐφαρμογὴν τῶν κλασσικῶν τῆς μεθόδων.

SUMMARY

Chemicals from petroleum: recent developments

By G. H. VISSER

The introduction of new methods of refining, to satisfy the demands of the production of fuels for engines, was the starting point of the manufacture of «petrochemicals», i. e. chemicals produced from petroleum.

This new chemical industry uses, as raw materials, fractions obtained by refining, and applies special methods to prepare raw materials.

A survey is given of the manufacture of petrochemicals, according to the nature of the raw materials.

The paper ends with a discussion of the most noteworthy among recent developments. Special attention is given to the new methods of polymerization (notably polyethylene), and to the work of Natta and his coworkers on isotactic polymers, which may lead to an important evolution in the preparation of synthetic polymers.

(Εἰσήχθη τῇ 7ῃ Μαΐου 1958)

Ἡ ἔσπεριδίνη καὶ τὰ ὑπολείμματα τῆς ἐγχωρίου βιομηχανίας ἐπεξεργασίας πορτοκαλλίων ὡς πρώτη ὕλη παραλαβῆς της

ὑπὸ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΕΞΑΡΧΟΥ

Τὸ πρῶτον μέρος τῆς παρουσίας ἐργασίας περιλαμβάνει γενικά τινα στοιχεῖα ἐπὶ τῆς ἔσπεριδίνης ἀναγόμενα εἰς τὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς ιδιότητάς της, τὸν προσδιορισμὸν της, τὴν διανομὴν της εἰς τοὺς διαφόρους ἰστούς τῶν πορτοκαλλίων κλπ.

Τὸ δεύτερον μέρος περιλαμβάνει πειραματικὴν ἐργασίαν ἐπὶ τῆς περιεκτικότητος καὶ τῶν εὐνοϊκῶν συνθηκῶν παραλαβῆς τῆς ἔσπεριδίνης ἐκ τῶν ὑπολειμμάτων τῶν ἐγχωρίων βιομηχανιῶν ἐπεξεργασίας πορτοκαλλίων διὰ παρασκευὴν χυμῶν κλπ. καὶ ἀφορᾷ συγκεκριμένως εἰς τὰς ἐγχωρίους ποικιλίας «Λαηνάτο» καὶ «Ὁμφαλοφόρο» Κρήτης

Γενικὰ περὶ ἔσπεριδίνης

Ἡ σημαντικὴ ἐπέκτασις τῆς καλλιεργείας τῶν ἔσπεριδοειδῶν εἰς τὴν χώραν μας κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη εἶχεν ὡς ἀμεσον συνέπειαν τὴν ἀξιοποίησιν ποσοστοῦ τῆς παραγωγῆς διὰ τῆς βιομηχανικῆς ἐπεξεργασίας του πρὸς παραγωγὴν χυμῶν, αἰθερίων ἐλαίων κλπ. Σὺν τῇ ἀναπτύξει ὁμως καὶ ὀργανώσει τῆς νέας ταύτης βιομηχανίας εἶναι φυσικὸν ὅτι τὸ πρόβλημα τῆς χρησιμοποίησεως τῶν ὑπολειμμάτων της θὰ παρουσιάζεται ὑπὸ ὀξυτέραν μορφήν.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι περισσότερο τοῦ ἡμίσεος τοῦ βάρους τῶν χρησιμοποιουμένων πορτοκαλλίων διὰ τὴν παραγωγὴν χυμῶν, ἀποτελεῖ ἀχρησιμοποίητον ἐν πολλοῖς παρ' ἡμῶν ὑπόλειμμα, (φλοιοί, σπόροι κλπ.), τοῦ ὁποῦ ἢ ἀπομάκρυνσις ἐκ τῶν ἐργαστασίων εἶναι δυσχερῆς καὶ δαπανηρά.

Εἰς ἄλλας πορτοκαλλοπαραγωγικὰς χώρας, καὶ ἰδιαιτέρως εἰς Ἄμερικὴν, τὸ πρόβλημα τοῦτο ἔχει ἀντιμετωπισθῆ ἐπιτυχῶς κυρίως διὰ τῆς ἀποξηράσεως τῶν ὑπολειμμάτων καὶ τῆς παρασκευῆς οὕτω ἀξιολόγου θρεπτικῆς ἀξίας ζωοτροφῶν.

Πλὴν τούτου μικραὶ ποσότητες ὑπολειμμάτων χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης ἐν Ἄμερικῇ ὡς πρώτη ὕλη διὰ τὴν παρασκευὴν πηκτίνης, οἰνοπνεύματος, οἰνοπνευματούχων ποτῶν, σιροπιῶν, καθὼς καὶ διὰ τὸν πολλαπλασιασμὸν καὶ βιομηχανικὴν παρασκευὴν ζυμῶν.

Τὸ ὅλον θέμα ἐν τούτοις, τῆς ἀξιοποίησεως δηλαδὴ τῶν ὑπολειμμάτων τῶν πορτοκαλλίων, δὲν ἔχει εἰσέτι πλήρως ἐξαντληθῆ δι' ὃ καὶ συνεχίζονται αἱ σχετικαὶ μελέται καὶ ἔρευναι διὰ τὴν ἐξεύρεσιν καὶ ἐτέρων δυνατοτήτων ἀξιοποίησεώς των.

Μεταξὺ τῶν διαφόρων συστατικῶν τῶν πορτοκαλλίων ἢ προσοχὴ τῶν ἐρευνητῶν ἐστράφη τελευταίως εἰς τοὺς γλυκοζίτας, ἔσπεριδίνη-ἐριοδικτίνη (hesperidin-eriodictin), τῶν πορτοκαλλίων καὶ λεμονίων, καὶ ναριτζίνη (naringin) τῶν grape fruits κλπ.

Ὅλας ἰδιαιτέραν σημασίαν ἀπέκτησαν αἱ ἀνωτέρω οὐσίαι ἀπὸ τοῦ ἔτους 1936, ὁπότε ἡ κιτρίνη (citrin), μίγμα ἔσπεριδίνης καὶ ἐριοδικτίνης, ληφθεῖσα ἐκ τῶν λεμονίων, ἀπεδείχθη ἔχουσα ἀξιόλογον

βιολογικὴν ἐνέργειαν διὰ τὸν ἀνθρώπινον ὀργανισμόν. Διότι χορηγούμενη εἰς κανονικὰς δόσεις ἐπὶ τι χρονικὸν διάστημα εἰς ἀσθενεῖς, ἐπέφερε βελτίωσιν εἰς τὴν ὑφὴν τῶν τριχοειδῶν αἰμοφόρων ἀγγείων, τὰ τοιχώματα τῶν ὁποίων καθίσταντο μετὰ τὴν θεραπείαν ὀλιγώτερον εὐθραυστα. Ἡ βιολογικὴ αὕτη ιδιότης τῶν γλυκοζιτῶν τῶν πορτοκαλλίων παρωμοιάσθη πρὸς τὴν τοιαύτην τῶν βιταμινῶν δι' ὃ καὶ αἱ οὐσίαι αὗται εἶναι σήμερον γνωσταὶ καὶ ὑπὸ τὸ ὄνομα «Βιταμίνη Ρ».

Μετὰ τὴν πρώτην ὡς ἄνω χρησιμοποίησιν τῶν γλυκοζιτῶν ἠκολούθησεν ἐπίμονος ἔρευνα ἐπὶ τῆς δυνατότητος τῆς εὐρύτερας ἀξιοποίησεως τῶν οὐσιῶν τούτων εἰς τὴν ἰατρικὴν. Ἀναφέρεται δὲ σήμερον ὅτι βιταμίνη Ρ χορηγεῖται ἐπιτυχῶς ἐναντίον καὶ ἄλλων σοβαρῶν ἀσθενειῶν τοῦ ἀνθρώπου ὡς νεφρίτιδος, ψωριάσεως, ἀγγειονευρωτικοῦ οἰδήματος κλπ. (1).

Πλὴν τῆς ὡς ἄνω χρησιμοποίησεως τῶν γλυκοζιτῶν εἰς τὴν ἰατρικὴν ἢ ἔσπεριδίνη ἐχρησιμοποιήθη τελευταίως καὶ ὡς ἐνδιάμεσον προῖον κατὰ τὴν παρασκευὴν ὀξίνων ἀζωχρωμάτων, τὰ ὁποῖα εἶναι ζωηροῦ χρώματος καὶ λίαν ἀνθεκτικὰ εἰς τὸ φῶς (2).

Διὰ τοὺς ἀνωτέρω λόγους ἢ χημικὴ βιομηχανία, καὶ ἰδιαιτέρως τῆς Ἄμερικῆς, ἤρχισεν ἐνδιαφερομένη ζωηρῶς διὰ τὴν ἔσπεριδίνην, προσφέρουσα μάλιστα καὶ καλὰς τιμὰς διὰ τὴν ἀγοράν της.

Τὸ τελευταῖον τοῦτο κυρίως σημεῖον ὤθησεν εἰς τὴν ἔρευναν καὶ τὴν μελέτην τῶν καλλιτέρων καὶ οἰκονομικωτέρων μεθόδων τῆς παραλαβῆς τῆς οὐσίας ταύτης ἐκ τῶν ὑπολειμμάτων τῆς ἐπεξεργασίας τῶν πορτοκαλλίων μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἐμφανίζωνται ἐν Ἄμερικῇ ὑπὸ τῶν ἐνδιαφερομένων οἰκῶν καὶ ἰδιωτῶν τὸ ἐν κατόπιν τοῦ ἄλλου τὰ προνόμια εὐρεσιτεχνίας ἐπὶ τῶν διαφόρων σταδίων τῆς παραλαβῆς τῆς ἔσπεριδίνης ἐκ τῶν πορτοκαλλίων (3),(4),(5).

Οὕτω σήμερον ἢ ἔσπεριδίνη, ἐφ' ὅσον καὶ αἱ προβλέψεις διὰ τὴν χρησιμοποίησίν της πραγματοποιηθοῦν, εἶναι δυνατόν νὰ καταλάβῃ ἀξιόλογον θέσιν εἰς τὰ μέχρι σήμερον γνωστὰ ὑποπροϊόντα τῶν πορτοκαλλίων, δι' ὃ καὶ ἀπὸ τῆς πλευρᾶς ταύτης ἐκρίθη σκόπιμος καὶ σχετικῶς ἐπικαίρος ἢ παροῦσα δημοσίευσις.

Διανομή της έσπεριδίνης εις τούς διαφόρους ιστούς των πορτοκαλλίων

Ἀξιόλογοι εἶναι αἱ γνωσταὶ μέχρι σήμερον ἐργασίαι ἐπὶ τοῦ θέματος τῆς περιεκτικότητος τῶν διαφόρων ἰστῶν τῶν πορτοκαλλίων εἰς έσπεριδίνην ὡς καὶ αἱ ποσοτικαὶ μεταβολαὶ αὐτῆς κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀναπτύξεως καὶ ὠριμάνσεως τῶν καρπῶν.

Μεταξὺ τῶν ἐργασιῶν αὐτῶν κλασσικαὶ σχεδὸν εἶναι αἱ ἐργασίαι τοῦ Davis (6) ἐπὶ τῆς ποικιλίας πορτοκαλλίων Valencia τῆς Καλλιφορνίας. Διὰ τὴν ποικιλίαν ταύτην ὁ Davis δίδει τὰ κατωτέρω ποσοστὰ έσπεριδίνης κεχωρισμένως κατὰ ἰστόν: α) 1,6% ἐπὶ τοῦ μεσοκαρπίου (albedo), β) 1,5% ἐπὶ τοῦ ἔνδοκαρπίου (section membrane), γ) 1% ἐπὶ τοῦ ἔξωκαρπίου (flavedo) καὶ δ) 4,5% ἐπὶ τῶν κεντρικῶν ἰναγγειωδῶν δεσμίδων (core).

Ἀντίστοιχα ποσοστὰ δίδονται ἐπίσης καὶ διὰ τὰ λεμόνια ἧτοι α) 0,05% ἐπὶ τοῦ χυμοῦ, β) 3% ἐπὶ τοῦ μεσοκαρπίου (albedo), γ) 1,9% ἐπὶ τοῦ ἔνδοκαρπίου καὶ δ) 2,5% ἐπὶ τοῦ ἔξωκαρπίου (flavedo).

Ὁ Braverman (7) ἐξ ἄλλου ἀναφέρει ὅτι ἐξ ἑνὸς τόννου φρούτων (πορτοκαλλίων) λαμβάνονται 200 γραμμάρια έσπεριδίνης.

Νεώτερα ἐργασίαι τῶν Hendrickson καὶ Kesterson (2) ἐπὶ τῆς περιεκτικότητος τῶν πορτοκαλλίων εἰς έσπεριδίνην ἀναφέρουν ὅτι αὕτη αὐξάνει μέχρις ὅτου ἡ ἰσημερινὴ διάμετρος τῶν καρπῶν τῶν πορτοκαλλίων φθάσῃ 4,5 ἐκ. περίπου. Ἀπὸ τοῦ σημείου δὲ τούτου καὶ πέραν, ἡ περιεκτικότης εἰς έσπεριδίνην παραμένει σταθερά. Οἱ αὐτοὶ ἐπίσης ἐρευνῆται εὐρίσκουν τὸ maximum τῆς περιεκτικότητος τῶν καρπῶν εἰς έσπεριδίνην, ἀνερχόμενον εἰς 19—37% ἐπὶ τῆς ξηρᾶς οὐσίας, εἰς καρπούς διαμέτρου μόλις 1,2 ἐκ. Τέλος οἱ ἴδιοι ἀναφέρουν ὅτι τὰ 70—80% τῆς συνολικῆς εἰς τούς καρπούς τῶν πορτοκαλλίων περιεχομένης έσπεριδίνης καὶ γενικῶς τῶν γλυκοζιτικῶν οὐσιῶν, εὐρίσκεται συγκεντρωμένον εἰς τὸ μεσοκαρπίον (albedo) ὡς καὶ τούς ἀπομένοντας μετὰ τὴν ἐκθλίψιν καὶ διήθησιν τῶν καρπῶν ἔσωτερικούς ἰστούς, πλὴν τῶν πυρήνων.

Ὡς πρὸς τὴν ἀπόδοσιν εἰς έσπεριδίνην τῶν φλοιῶν καὶ γενικῶς τῶν ὑπολειμμάτων τῆς ἐπεξεργασίας τῶν πορτοκαλλίων πρὸς παρασκευὴν χυμῶν εἰς ἕτερον των ἐργασίαν οἱ Hendrickson καὶ Kesterson (8) ἀναφέρουν ὅτι εἶναι δυνατὴ ἡ παραλαβὴ 15—10 lbs (7—4,5 χιλιογράμματα) έσπεριδίνης κατὰ τόννον φλοιῶν ἀναλόγως τῆς ἐποχῆς τῆς συλλογῆς τῶν καρπῶν, ἧτοι ἀπὸ Σεπτεμβρίου μέχρι Φεβρουαρίου ἀντιστοίχως, καὶ ἐπίσης ὅτι πλὴν τῶν ἄλλων παραγόντων, οἷτινες ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς ἀποδόσεως εἰς έσπεριδίνην, φαίνεται ὅτι σοβαρὸν ρόλον παίζει καὶ ἡ ποικιλία τῶν πορτοκαλλίων.

Φυσικαὶ καὶ χημικαὶ ιδιότητες τῆς έσπεριδίνης καὶ μέθοδοι προσδιορισμοῦ αὐτῆς

Ἡ καθαρὰ έσπεριδίνη εἶναι κόνις λευκὴ ἄνευ χαρακτηριστικῆς γεύσεως, λίαν δυσδιάλυτος εἰς τὸ

θερμὸν ὕδωρ καὶ τούς κοινούς διαλύτας. Διαλύεται εἰς ἐλαχίστας ἀναλογίας εἰς τὸ οἶνόπνευμα καὶ τὸ πυκνὸν ὀξεικὸν ὀξύ, ἀλλὰ εἶναι πολὺ περισσότερον διαλυτὴ εἰς τὴν πυριδίνην καὶ τὸ διμεθυλοφορμαμίδιον.

Ἡ χαλκονικὴ μορφή τῆς έσπεριδίνης (chalcone), ἡ ὁποία συναντᾶται εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον εἶναι λίαν διαλυτὴ εἰς τὰ ἀλκάλεια καὶ καθίζει ὡς ἄμορφος μᾶζα κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τοῦ ἀλκάλειος εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας. Τέλος ἡ έσπεριδίνη λαμβάνεται ὑπὸ μορφὴν βελονοειδῶν κρυστάλλων, ἀραιουμένου τοῦ πυκνοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος εἰς τὸ ὁποῖον αὕτη ἦτο διαλελυμένη.

Παρουσία ἀλάτων τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου ἡ έσπεριδίνη ὡς ἄλλωστε καὶ αἱ λοιπαὶ φλαβονοικαὶ οὐσίαι, χρωματίζονται ἀναλόγως τῆς συγκεντρώσεως εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκονται, ἀπὸ τοῦ ἀσθενοῦς ἐρυθροῦ μέχρι τοῦ μέλανος. Ἡ ἰδιότης μάλιστα αὕτη δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ νὰ ἐμφανισθῇ ἡ τυπικὴ διανομὴ τῆς οὐσίας αὐτῆς εἰς τούς διαφόρους ἰστούς τῶν πορτοκαλλίων. Ἐξ ἄλλου παρουσίᾳ ἀλκάλειος ἡ έσπεριδίνη λαμβάνει ζωηρὸν κίτρινον χρωματισμόν, ὁ ὁποῖος μάλιστα, ὑπὸ ὠρισμένου συνθήκας, ἀποτελεῖ καὶ τὴν βάση τῆς μεθόδου διὰ τὸν προσδιορισμόν της (6).

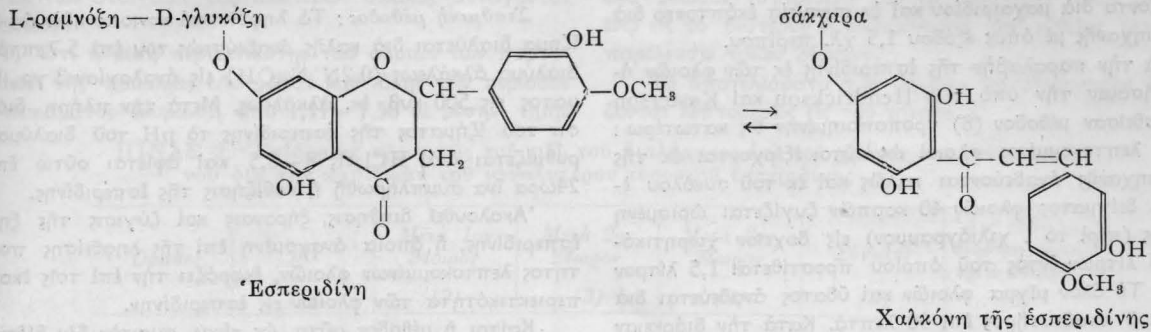
Ἡ έσπεριδίνη ἔχει ἀπὸ πεντηκονταετίας χημικῶς πλήρως μελετηθῇ, τῆς συστάσεώς της ἐπιβεβαιωθείσης διὰ τῆς ἀνασυνθέσεώς της. Ὁ χημικὸς ἐμπειρικὸς τύπος τῆς έσπεριδίνης εἶναι $C_{28}H_{34}O_{15}$ τὸ δὲ μοριακὸν βάρος αὐτῆς 610,6.

Διὰ τῆς ὑδρολύσεως τῆς έσπεριδίνης δι' ἀραιῶν ἀνοργάνων ὀξέων λαμβάνεται 1 μόριον ἀγλύκου ὁμάδος, τῆς καλουμένης έσπεριτίνης ἢ έσπεριδίνης (hesperitin), 1 μόριον γλυκόζης καὶ 1 μόριον ραμνόζης.

Τέλος ὡς ἀναφέρουν οἱ Hendrickson καὶ Kesterson (2) κατὰ τὸ ἔτος 1942 οἱ Wawra καὶ Webb ἀνεκοίνωσαν ὅτι ἡ έσπεριδίνη εὐρίσκεται πάντοτε ἐν ἰσορροπία μετὰ τῆς χαλκονικῆς μορφῆς της, ἡ ὁποία μάλιστα εἶναι καὶ ἡ ὑπάρχουσα κυρίως εἰς τὴν φύσιν μορφή τῆς έσπεριδίνης. Μεταβαλλομένης τῆς τιμῆς τοῦ pH τοῦ μέσου, ἡ ἰσορροπία μεταβάλλεται, εὐνοουμένου τοῦ σχηματισμοῦ τῆς χαλκονικῆς μορφῆς εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον σαπάναις τῆς έσπεριδίνης. Ἡ χαλκονικὴ μορφή τῆς έσπεριδίνης ἔθεωρήθη ὅτι ἐνοῦται μετὰ τῶν πρωτεϊνικῶν οὐσιῶν, ἵνα σχηματισθῇ ἐνζυμον, τὸ ὁποῖον δρᾷ ὡς φορεὺς τοῦ ὑδρογόνου εἰς τούς ἰστούς τῶν θηλαστικῶν.

Οἱ συντακτικοὶ τύποι τῆς έσπεριδίνης ὡς καὶ τῆς χαλκονικῆς αὐτῆς μορφῆς ἐμφανίζονται κατωτέρω. Ἐκ τούτων συνάγεται ὅτι ἡ έσπεριδίνη εἶναι 5, 7, 3'-τριόξυ, 4'-μεθυλοφλαβανόνη.

Ὅσον ἀφορᾷ τὸ ἐπιστημονικῶς ὀρθὸν τῆς κατάσεως τῆς έσπεριδίνης ἢ τῆς κίτρινης εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν βιταμινῶν, ὑφίστανται σήμερον ἄρκετα διαφωνία δεδομένου ὅτι αἱ χρησιμοποιούμεναι διὰ θεραπευτικῶν σκοποῦς δόσεις έσπεριδίνης ὑπερβαίνουν τὰς συνήθως χορηγουμένας τοιαύτας εἰς τὰς περιπτώσεις τῶν βιταμινῶν. Ἐπὶ τοῦ ζητήματος μάλιστα τούτου τὸ ἐν Ἀμερικῇ Ἰνστιτούτον Δια-



τροφής συνιστά τελευταίως να μη δίδεται η όνομασία της βιταμίνης εις τας ουσίας αυτές.

Διά τον προσδιορισμόν της εσπεριδίνης και γενικώτερον των φλαβονοειδών γλυκοζιτών, χρησιμοποιείται σήμερον συνήθως η υπό του Davis (6) περιγραφομένη σχετική μέθοδος.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται εις την ιδιότητα την οποίαν έχουν τα διαλύματα της εσπεριδίνης και άλλων παρομοίας φύσεως ουσιών εις διαιθυλενογλυκόλην να λαμβάνουν, προσθήκη πυκνών αλκάλειων, σταθερόν κίτρινον χρώμα, εντάσεως αναλόγου προς την συγκέντρωσιν των ουσιών τούτων.

Εις την εφαρμογήν της η μέθοδος είναι απλή και εύχρηστος εις τρόπον ώστε να είναι δικαιολογημένη ή προτιμώμενη της έναντι των άλλων νεωτέρων χρωματογραφικών μεθόδων κυρίως (9), (10), (11) των οποίων άλλωστε δεν φαίνεται να ύστερη εις ακρίβειαν.

Εν τῇ εφαρμογῇ της εις διαφόρους τομείς η μέθοδος Davis υπέστη προσαρμογὰς τινας και τροποποιήσεις προς τὸν σκοπὸν ὅπως διευκολυνθῇ περισσότερο ἡ ἐκτέλεσις μεγάλου ἀριθμοῦ προσδιορισμῶν. Οὕτω ὁ Ting (12) ἀσχολούμενος μετὸν προσδιορισμὸν τῶν γλυκοζιτῶν εις τὰ πορτοκάλια καὶ grape fruits ἐτροποποίησε λίαν ἐπιτυχῶς τὴν μέθοδον ὡς κατωτέρω:

«Εἰς 20 κ. ἐκ. διαλύματος 4 N NaOH προστίθεται διαιθυλενογλυκόλη 90 % μέχρι συμπληρώσεως λίτρου. Κατὰ τὴν ἀνάλυσιν, λαμβάνονται 5 κ. ἐκ. τοῦ χυμοῦ ἢ τοῦ ἐκχυλίσματος καὶ συμπληροῦνται εἰς 25 κ. ἐκ. διὰ τοῦ ὄξω ἀντιδραστήριου. Ἡ ἀνάμιξις αὐτὴ γίνεται ἀπ' εὐθείας εἰς τὰ φιαλίδια τοῦ ὄργανου, φέροντα χαραγὴν δεικνύουσαν χωρητικότητά 25 κ. ἐκ. Διὰ τὴν ρύθμισιν τοῦ ὄργανου χρησιμοποιεῖται τὸ ἀντιδραστήριον ὡς ἔχει ἄνευ ὕδατος».

Ὡς τροποποιήσις ἐπίσης ἀναφέρεται ὑπὸ τῶν Hendrickson καὶ Kesterson ἡ χρησιμοποίησις 0,5 κ. ἐκ. ἀντὶ 0,2 κ. ἐκ. 4 N NaOH καὶ 0,5 κ. ἐκ. ἀντὶ 0,2 κ. ἐκ. οὐσίας (2).

Ἀπομόνωσις

Ἡ προεργασία διὰ τὴν λήψιν τοῦ τελικοῦ ἐκχυλίσματος πρὸς προσδιορισμὸν τῆς περιεκτικότητος τῶν διαφόρων ἰσῶν τῶν πορτοκαλλίων, καὶ κυρίως τῶν φλοιδῶν, εἰς εσπεριδίνην δὲν ἀναφέρεται συγκεκριμένως εἰς τὴν προαναφερθεῖσαν ἐργασίαν τοῦ Davis (6). Οἱ Hendrickson καὶ Kesterson (2) ὁμῶς κατέληξαν εἰς τὴν τεχνικὴν τῶν τριῶν ἐκχυλί-

σεων διὰ τὰς περιπτώσεις προσδιορισμοῦ εσπεριδίνης εἰς ὀλοκλήρους καρπούς πορτοκαλλίων ἤτοι :

- α) εἰς οἶνόπνευμα
- β) εἰς ὕδωρ μετὰ CaO
- γ) εἰς ὕδωρ μετὰ ἄμεσον θέρμανσιν εἰς 95° C

Ἀκολουθεῖ ἐν συνεχείᾳ ἀνάμιξις καὶ τῶν τριῶν ὡς ἄνω ἐκχυλισμάτων πρὸ τῆς λήψεως τοῦ δείγματος πρὸς ἀνάλυσιν.

Μόνον εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν ἐπιδιώκεται ὁ προσδιορισμὸς τῆς εσπεριδίνης εἰς τὸν χυμὸν οὗτος λαμβάνεται ἄνευ οὐδεμιᾶς ἄλλης προεργασίας πλὴν τῆς ἀπλῆς διηθήσεώς του.

Κατὰ τὴν παραλαβὴν τῆς εσπεριδίνης διὰ τὴν χρησιμοποίησιν της εἰς τὴν βιομηχανίαν φαρμάκων κλπ. ἡ ἀναδιάλυσις τοῦ ἰζήματος εσπεριδίνης, χρώματος διηθήσεως καὶ λοιπῶν συστατικῶν ἐκ τῶν καρπῶν, πρὸς παραλαβὴν τῆς καθαρῆς βιομηχανικῆς εσπεριδίνης, εἶναι προτιμώτερον νὰ γίνεται εἰς ἰσοπροπυλικὴν ἀλκοόλην τῆς ὁποίας τὸ pH θὰ ρυθμισθῇ ἀναλόγως διὰ NaOH.

Τέλος ἡ λαμβανομένη ὡς ἄνω βιομηχανικὴ εσπεριδίνη καθαρίζεται διὰ βρασμοῦ εἰς πενταπλάσιον τοῦ βάρους της ὕδωρ καὶ ἐν συνεχείᾳ διηθεῖται.

Πειραματικὸν μέρος

Ἡ παρούσα πειραματικὴ ἐργασία κατεστρώθη καὶ ἐξετελέσθη πρὸς τὸν σκοπὸν ὅπως συγκεντρωθοῦν χρήσιμα στοιχεῖα ἐπὶ τῆς περιεκτικότητος εἰς εσπεριδίνην τῶν υπολειμμάτων τῶν βιομηχανιῶν πορτοκαλλίων Κρήτης ὡς καὶ τῶν ἀπαιτουμένων συνθηκῶν διὰ τὴν συντομώτεραν καὶ πληρεστέραν κατακρήμνισιν αὐτῆς ἐκ τῶν διαλυμάτων της.

1) Περιεκτικότης τῶν υπολειμμάτων εἰς εσπεριδίνην

Πρώτη ὕλη καὶ τεχνικὴ παραλαβὴ τῆς εσπεριδίνης : Ὡς πρώτην ὕλην πειραματισμοῦ ἐχρησιμοποίησαμεν καρπούς πορτοκαλλίων, οἵτινες, ἐπ' εὐκαιρίᾳ ἄλλης πειραματικῆς ἐργασίας, ἀπεστέλλοντο ἀεροπορικῶς εἰς τὸν Σταθμὸν ἡμῶν ἀνὰ 20 ἡμέρας διαστήματα, ἀπὸ τοῦ Ὀκτωβρίου μέχρι τέλους Δεκεμβρίου 1957.

Τὰ ὡς ἄνω δείγματα (40 τεμάχια περίπου) συνελέγοντο ἐκ τῆς αὐτῆς πάντοτε προκαθορισθεῖσης ομάδος 10 ἀντιπροσωπευτικῶν δένδρων κεχωρισμένως κατὰ ποικιλίαν «Λαηνάτο» καὶ «Ὀμφαλοφόρον» Κρήτης.

Ἀμέσως μετὰ τὴν ἐκχύμωσιν τῶν καρπῶν εἰς τὸ εἰδικὸν ἐργαστηριακὸν συγκρότημα ἐκχυμώσεως περιστρεφομένων κεφαλῶν τύπου Chisholm - Ryder τὰ υπολείμματα ἐ-

τεμαχίζοντο διά μαχαιριδίου και έν συνεχεία έκόπτοντο διά κρεατομηχανής με όπάς έξόδου 1,5 χλ. περίπου.

Διά την παραλαβήν τής έσπεριδίνης έκ τών φλοιών ή-κολουθήσαμεν την υπό τών Hendrickson και Kesterson έφαρμοσθεΐσαν μέθοδον (8) τροποποιημένην ως κατωτέρω :

Οί λεπτοκομμένοι φλοιοί ως ούτοι έξέρχονται έκ τής κρεατομηχανής άναδεύονται καλώς και έκ του συνόλου έκάστου δείγματος φλοιών 40 καρπών ζυγίζεται ώρισμένη ποσότης (περί τó 1 χιλιόγραμμα) εις δοχείον χωρητικότητος 5 λίτρων έντός του όποιου προστίθεται 1,5 λίτρον ύδατος. Τó δλον μίγμα φλοιών και ύδατος άναδεύεται διά μηχανικού άναδευτήρος επί 90 λεπτά. Κατά την διάρκειαν τής άναδέυσεως αύτής προστίθεται εις τó μίγμα όλίγον κατ' όλίγον κόνις ύδροξειδίου τής άσβέστου $Ca(OH)_2$ μέχρις ότου τó pH του μίγματος φθάση και σταθεροποιηθί εις την τιμήν 11. Έν συνεχεία άκολουθει ή διήθησις του όλου μίγματος διά λεπτού τουλουπανίου και ή καλή πίεσις του ύπολοίπου πολτου διά τής χειρός.

Τά συλλεγόμενα θολά ύγρά τής διηθήσεως άφ' ενός, και τής πίεσεως άφ' έτέρου, άναμιγνύονται και όξινίζονται διά πυκνού HCl μέχρις ότου τó μίγμα άπόκτησει τιμήν pH 4,7. Συγχρόνως προστίθενται εις τó μίγμα 70 γρ. κό-νεως διηθήσεως (Kieselguhr) και άμέσως τó δλον φέρεται εις θερμοκρασίαν 55—60° C, διατηρουμένης σταθερώς επί 90 λεπτά υπό συνεχή μηχανικήν άνάδευσιν. Και τούτο πρòς διευκόλυνσιν και συμπλήρωσιν τής κρυσταλλώσεως τής έσπεριδίνης. Την έπομένην άκολουθει ή άπόχυσις του ύπερ-κειμένου διαυγούς ύγρου, ένφ τó ύπόλοιπον διηθείται διά χωνίου Buchner μετά τεμαχίου ύφάσματος υπό κενόν. Μετά τó τέλος τής διηθήσεως λαμβάνεται δι' άποξέσεως τó επί του ύφάσματος ίζημα (α), τó όποιον άποτελείται άπό την έσπεριδίνη, διάφορα στερεά έκ τών καρπών και την προσ-τεθείσαν διά την διευκόλυνσιν τής μετέπειτα διηθήσεως κό-νιν διατομικής γής (Kieselguhr).

Τó λαμβανόμενον ούτω ίζημα (α) ξηραίνεται μέχρις 80° C επί 12ωρον, κοιιοποιείται και ζυγίζεται, ίνα έν συνεχεία ά-κολουθήση ό προσδιορισμός τής έσπεριδίνης—διά σταθμη-κής και χρωματομετρικής μεθόδου—ως κατωτέρω.

Σταθμηκή μέθοδος : Τó ληφθέν και κοιιοποιηθέν ως άνω ίζημα διαλύεται διά καλής άναδέυσεώς του επί 5 λεπτά εις διάλυμα άλκάλεως (0,2N NaOH) εις άναλογίαν 3 γρ. ίζή-ματος εις 500 κυβ. έκ. άλκάλεως. Μετά την πλήρη διάλυ-σιν του ίζήματος τής έσπεριδίνης τó pH του διαλύματος ρυθμίζεται διά HCl εις 8—8,5 και άφίεται ούτω επί 3 24ωρα ίνα συμπληρωθί ή καθίζησις τής έσπεριδίνης.

Άκολουθει διήθησις, ξήρασις και ζύγισις τής ξηρής έσπεριδίνης, ή όποία άναγομένη επί τής ληφθείσης ποσό-τητος λεπτοκομμένων φλοιών, έκφράζει την επί τοίς εκατόν περιεκτικότητα τών φλοιών εις έσπεριδίνη.

Καίτοι ή μέθοδος αύτη ως είναι φυσικόν δέν δίδει τó σύνολον τής έσπεριδίνης τών φλοιών άλλα μόνον τó υπό ώρισμένας συνθήκας δυνάμενον νά παραληφθί ποσοστόν αύτής, άπεδείχθη καλή διά την έξαγωγήν συγκριτικών συμπερασμάτων, έφ' όσον εις έκάστην παρασκευήν τηρούν-ται αύστηρώς οί αύτοί όροι. Τά άποτελέσματα έξ άλλου τής μεθόδου αύτής ως είναι φυσικόν πλησιάζουν περισσό-τερον πρòς την πραγματικότητα και διά τούτο ταύτα έ-χουν μεγαλυτέραν πρακτικήν άξίαν.

Χρωματομετρική μέθοδος : Διά τόν χρωματομετρικόν προσδιορισμόν τής έσπεριδίνης [έχρησιμοποίησαμεν την περιγραφείσαν προηγουμένης μεθόδου του Davis (6) τροπο-ποιηθείσαν ύφ' ήμών και προσαρμοσθείσαν διά τó σπεκτρο-φωτόμετρον Coleman : Ούτω 300 μg του ξηρού ως άνω ίζήματος (α) διελύοντο καλώς εις 100 κ.έκ. NaOH 0,02 N.

Μετά την πλήρη διάλυσιν τής έσπεριδίνης (άνάδευσις επί 10' περίπου) ήκολούθει διήθησις και χρωματομετρικός προσ-διορισμός τής έσπεριδίνης του διηθήματος κατά τά γνωστά με μάρτυρα διαιθυλενογλυκόλην, καυστικόν νάτριον και ύδωρ.

Η σπεκτροφωτομετρική καμπύλη διά την έσπεριδίνην είχε προηγουμένης χαραχθί με βάσιν γνωστά διαλύματα έσπεριδίνης εις 0,02 N NaOH με μάρτυρα έπίσης διαιθυ-λενογλυκόλην, καυστικόν νάτριον και ύδωρ.

Τά βάσει τών άνωτέρω έξαχθέντα έργαστηριακά άπο-τελέσματα επί τής περιεκτικότητος εις έσπεριδίνην τών ύ-πολειμμάτων τών 2 ποικιλιών πορτοκαλλίων Κρήτης (Λα-ηνάτο—Όμφαλοφόρον) έμφανίζονται εις τόν πίνακα 1.

ΠΙΝΑΞ 1. Περιεκτικότης εις έσπεριδίνην, ύπολειμμάτων τών ποικιλιών πορτοκαλλίων : «Λαηνάτο» και «Όμφαλοφόρον» Κρήτης

ΠΟΙΚΙΛΙΑ «ΛΑΗΝΑΤΟ»								
Ημερομηνία προσδιορισμού	Βάρος φλοιών γρ.	Υγρασία φλοιών ο/ο	Έσπεριδίνη					
			Σταθμηκώς			Χρωματομετρικώς		
			Σύνολον	Νωπών φλοιών ο/ο	Ξηρών φλοιών ο/ο	Σύνολον γρ.	Νωπών φλοιών ο/ο	Ξηρών φλοιών ο/ο
26.10.57	1096	77,5	2,74	0,25	1,11	—	—	—
3.12.57	1100	77,3	3,58	0,32	1,41	—	—	—
14. 1.58	1106	78,2	3,00	0,27	1,24	5,34	0,48	2,2
10. 2.58	1106	78,6	3,563	0,32	1,50	5,20	0,47	2,18
11. 2.58	1106	79,5	3,272	0,29	1,41	4,67	0,42	2,05
ΠΟΙΚΙΛΙΑ «ΟΜΦΑΛΟΦΟΡΟΝ»								
26.10.57	1106	80	2,72	0,27	1,20	—	—	—
14.11.57	1106	81,3	2,03	0,18	0,96	—	—	—
3.12.57	1106	79,6	2,545	0,23	1,13	—	—	—

Έκ τών στοιχείων του άνωτέρω πίνακος συνάγονται τα κάτωθι :

1) Ότι ή μέση περιεκτικότητα τών φλοιών τών πορτοκαλλίων τής ποικιλίας «Λαηνάτο» καθ' όλην τήν περίοδο του πειράματος εκυμάνθη από 1,11 — 1,50 με μέση τιμή

ανά 24ώρον έσπεριδίνη και εις διάστημα τριών 24ώρων, ένψ εις τό δεύτερον ή καθιζάνουσα άπ' ευθείας μετά τήν παρέλευσιν τριών 24ώρων.

Τά άποτελέσματα τών ως άνω προσδιορισμών εμφανίζονται λεπτομερώς εις τόν πίνακα 2.

ΠΙΝΑΞ 2. Επίδρασις τής τιμής του pH του διαλύματος επί του χρόνου του άπαιτουμένου διά τήν καθίζησιν του μεγαλύτερου ποσοστού έσπεριδίνης

Όμάδες	pH	Μετά 1ον 24ωρον	Μετά 2ον 24ωρον	Μετά 3ον 24ωρον	Σύνολον	Άπ' ευθείας διήθησις μετά τρία 24ωρα
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
A	5,75	0,1484	0,0966	—	0,2450	0,2998
B	6,72	0,2218	0,0930	0,0426	0,3573	0,3156
Γ	7,75	0,2348	0,1270	0,0410	0,4028	0,3040
Δ	8,65	0,0798	0,1522	0,09	0,3220	0,3040

1,33 επί τοις εκατόν τής ξηράς ούσιας τών φλοιών.

Ός προς τήν παρατηρουμένην έξ άλλου μικράν διαφοράν εις τήν περιεκτικότητα έσπεριδίνης μεταξύ τών φλοιών τών δύο ποικιλιών δέν δύνανται να εξαχθούν άσφαλή συμπεράσματα, λόγω του μικρού σχετικώς αριθμού τών γενομένων προσδιορισμών εις τήν ποικιλίαν «όμφαλοφόρον».

2) Ότι αι κατά τās διαφόρους έποχάς του πειράματος παρατηρηθείσαι μικράι διαφοραί εις τήν, διά τής σταθμικής μεθόδου, προσδιορισθείσαν περιεκτικότητα έσπεριδίνης άμφοτέρων τών ποικιλιών είναι περισσότερον πιθανόν να όφείλονται εις χρησιμοποιοηθείσαν μέθοδον.

Η ως άνω άποψις, ένισχύεται περισσότερο και έκ τών άποτελεσμάτων του χρωματομετρικού προσδιορισμού διά τήν ποικιλία «Λαηνάτο» έκ τών όποίων συνάγεται ότι ή περιεκτικότης τών φλοιών τών πορτοκαλλίων τής ποικιλίας ταύτης εις έσπεριδίνη παραμένει σταθερά με έλαφράν τάσιν μειώσεως σύν τή ώριμάσει τών καρπών. Άντίστοιχοι χρωματομετρικοί προσδιορισμοί διά τήν ποικιλίαν «Όμφαλοφόρον» δέν έγέγοντο λόγω τής κατά τήν έποχήν εκείνην σημειωθείσης βλάβης του σπεκτροφωτομέτρου μας.

3) Ότι ή σταθμική μέθοδος προσδιορισμού τής έσπεριδίνης έδωσε πάντοτε μικρότερα άποτελέσματα τών αντίστοιχων τής χρωματομετρικής τοιαύτης, γεγονός τό όποϊον όφείλεται εις τό ότι διά τής σταθμικής μεθόδου δέν παραλαμβάνεται όλόκληρος ή εις τό διάλυμα έσπεριδίνη.

2) Εύνοϊκαι συνθήκαι διά τόν τελικόν διαχωρισμόν τής έσπεριδίνης έκ του ίζήματος (α).

Έκ τών διαφόρων συνθηκών, αίτινες πιθανώς να έπιδρουν επί του άπαιτουμένου χρόνου διά τήν καθίζησιν του μεγαλύτερου ποσοστού έσπεριδίνης έκ του ίζήματος (α) ήρευνήσαμεν εις τήν παρούσαν μελέτην μας

α) τήν τιμήν του pH του διαλύματος τής κατακρημνίσεως και

β) τήν πυκνότητα του διαλύματος τής κατακρημνίσεως εις ίζημα (α).

Ότω ξηρόν ίζημα (α) διαλύεται εις 0,2N NaOH εις αναλογίαν 3 γρ./500 κυβ. εκ.

Μετά τήν διήθησιν διά τήν άπομάκρυσιν του ίζήματος (χάματος διηθ. κλπ.) τό διάλυμα διανέμεται εις 4 όμάδας εις έκάστην τών όποϊων τό pH του διαλύματος ρυθμίζεται δι' HCl εις διαφόρους τιμάς.

Έκάστη έκ τών ως άνω όμάδων διανέμεται εις 2 ίσα μέρη εις τό έν τών όποϊων παρακολουθείται ή καθιζάνουσα

Έκ του ως άνω πίνακος συνάγεται ότι ή καθιζάνουσα ποσότης έσπεριδίνης μετά παρέλευσιν 3 24ώρων είναι σχεδόν ή αύτή και εις τās τέσσαρας τιμάς του pH του διαλύματος από 5,75 μέχρι 8,65.

Ός προς τήν ταχύτητα έν τούτοις τής καθίζησεως τής έσπεριδίνης εμφανίζεται ούσιώδης διαφορά ύπέρ τών διαλυμάτων με pH 6,72 και 7,75, εις τὰ όποια ή καθιζάνουσα έντός του α' 24ώρου έσπεριδίνη άποτελεί ποσοστόν 70 — 76 % του συνόλου τής λαμβανομένης μετά τρία 24ωρα.

Αι παρατηρούμεναι διαφοραί μεταξύ τών στηλών 5 και 6 του ως άνω πίνακος είναι πιθανόν να όφείλονται εις άναπόφευκτα λάθη κατά τήν παραλαβήν, ζήρανσιν κλπ. μικρών ποσοτήτων ίζήματος.

Διά τήν επίδρασιν έξ άλλου τής πυκνότητος του διαλύματος τής έσπεριδίνης εις ίζημα (α) επί του ποσοστού τής, μετά τήν καθίζησιν, λαμβανομένης καθαρās έσπεριδίνης έπειραματίσθημεν επί τριών διαφόρων πυκνοτήτων διαλυμάτων τής αύτης τιμής pH και εις τόν σταθερόν χρόνον τών 32 ώρων. Τά άποτελέσματα του πειράματος τούτου εμφανίζονται εις τόν κατωτέρω πίνακα 3.

ΠΙΝΑΞ 3. Επίδρασις τής πυκνότητος του διαλύματος εις ίζημα επί τής καθιζανούσης ποσότητος τής έσπεριδίνης

Άριθμός περιπτώσεως	Πυκνότης διαλύματος	Όγκος διαλύματος	Καθίζησις έσπεριδίνης μετά 32 ώρας εις γρ.
1	3 γρ./ 250	2000 κ.έ. (24 γρ.)	3,12
2	3 » / 500	2000 » (12 γρ.)	1,30
3	3 » /1000	2000 » (6 γρ.)	0,57

Έκ του ως άνω πίνακος συνάγεται ότι αυξανόμενης τής πυκνότητος του διαλύματος εις ίζημα (α) τό παραλαμβανόμενον μετά τήν κατακρημνισιν ποσοστόν % έσπεριδίνης είναι αναλόγως μεγαλύτερον.

Παρά ταύτα όμως παρατηρήσαμεν ότι ή μεγάλη πυκνότης του διαλύματος τής έσπεριδίνης (περίπτωσης ύπ' αριθ. 1) ένεφάνισε μεγάλην δυσκολίαν κατά τήν τελικήν διήθησιν προς παραλαβήν του καθαρού ίζήματος τής έσπεριδίνης, τό όποϊον μετά τήν ζήρανσιν είχε χρώμα περισσότερο σκοτεινόν (προς τό κίτρινον), έν σχέσει προς τās άλλας 2 περιπτώσεις του πειράματος εις τās όποιας και ή

διήθησις έπετεύχθη εύκόλως και τό χρώμα του ίζήματος ήτο άνοικτότερον.

(Θεωρούμεν άπαραίτητον νά έκφράσωμεν τās εύχαριστίας μας εις τόν Διευθυντήν του έργουστασίου ΒΙΟΧΥΜ Χανίων χημικόν κ. Χ. Λυγκούνην διά τήν κατά τās τακτά διαστήματα άποστολήν τών δειγμάτων πορτοκαλλίων εις τούς συνεργάτας μας κ. Άσπρίδην και Δίδα Κυρατσάκη διά τήν προετοιμασίαν και τās έν συνεχεία έπεξεργασίας τών δειγμάτων ώς και εις τόν χημικόν κ. Μωυσιδην διά τήν βοήθειάν του εις τούς σπεκτροφωτομετρικούς προσδιορισμούς).

R É S U M É

L' Hesperidine et les déchets de la préparation des jus d' agrumes comme matière première de son extraction

PAR KONSTANTIN EXARCHOS

La première partie du présent article comprend les notions générales sur les propriétés physiques et Chimiques, de l' Hesperidine, son dosage et sa distribution dans les différents tissus des oranges etc.

La seconde partie comprend les travaux expérimentaux sur la teneur et les conditions favorables pour l' extraction de l' Hesperidine des déchets de la préparation des jus d' agrumes par les Industries du Pays et se rapporte sur les va-

(Έκ του Σταθμού Έρεύνης Γεωργικής Τεχνολογίας Ύπ. Γεωργίας, Λυκόβρυση).

riétés «Laynato» (variété locale) et «Omphalophoro» (navel oranges) de Crète.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Merk index of chemicals and drugs 6th ed. Merk Co. Inc. 1952.
2. Hendrickson K., Kesterson J. W.: «Hesperidin the principal glycoside of oranges». Agr. Expt. Station Gainesville, Fla. 1954. Bulletin 545.
3. Higby R. H.: U. S. Patent No 2400 693 1943.
4. Higby R. H.: U. S. Patent No 2348 215 1944.
5. Baier W. E.: U. S. Patent No 2442 110 1948.
6. Davis.: Determination of flavonones in the citrus fruit. Anal. Chem. 19, (1947).
7. Braverman J. B. S.: Citrus Products. Interscience Publishers Inc. New York.
8. Hendrickson R. and Kesterson J. W.: Recovery of citrus glucosides. Fla. State Hort. Society Vol. LXVII October 21, 1954.
9. Hice Clark and Wender S. H.: Adsorption Chromatography of Flavonoid Compounds. Anal. Chemistry 1952.
10. Casteel H. W. and Wender S. H.: Identification of Flavonoid compounds by filter paper Chromatography. Anal. Chemistry (1953).
11. Cage T. B., Douglas C. D. and Wender S. H.: Identification of Flavonoid Compounds by Filter paper Chromatography. Anal. Chemistry (1951).
12. Ting T. J.: Lake Alfred Expt. Station, Fla. Στοιχεία μη δημοσιευθέντα.

(Εισήχθη τή 28η Απριλίου 1958)

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

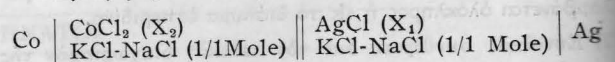
Φυσικοχημεία και Πυρηνική Χημεία

Γαλβανικά στοιχεία εις τήγματα αλάτων. I. Τό σύστημα: άργυρος - χλωριούχος άργυρος, κοβάλτιον - διοθενές χλωριούχον κοβάλτιον. Σ. Ν. Φλέγκας και Τ. R. Ingraham. Can. Jour. Chem. 35, 1139 (1957).— Η πάροδσα έργασία άποτελεί τό πρώτον μέρος σειράς έργασιών, διά τών όποιών σκοπεύεται ό καθορισμός μιάς ήλεκτροχημικής σειράς τών μετάλλων εις τήγματα αλάτων, υπό συνθήκας ίσορροπίας εύρισκομένων, ώς έπίσης και ό ύπολογισμός διαφόρων θερμοδυναμικών δεδομένων έκ τής μετρήσεως τών αντιστοιχών δυναμικών διαφόρων γαλβανικών στοιχείων.

Πρός τοϋτο κατεσκευάσθη άντιστρεπτόν ήλεκτρόδιον άργύρου-χλωριούχου άργύρου δυνάμενον νά χρησιμοποιηθί ώς ήλεκτρόδιον άναφοράς εις τήγματα ύψηλής θερμοκρασίας.

Εύρέθη ότι τό ειάλυμα του χλωριούχου άργύρου εις τήγμα έκ μίγματος ίσομοριακών ποσοτήτων KCl και NaCl συμπεριφέρεται ιδανικώς διά τήν μελετηθείσαν περιοχήν συγκεντρώσεων από $1,0 \times 10^{-3}$ έως $6,0 \times 10^{-2}$ γραμμομοριακά κλάσματα AgCl.

Έμετρήθη τό δυναμικόν του γαλβανικού στοιχείου:



εις τό όποιον τό έκ δεξιών ήμιστοιχείον συνιστά τό ήλεκτρόδιον άναφοράς, ώς συνάρτησις τής συγκεντρώσεως του CoCl_2 .

Τό οϋτω μετρηθέν δυναμικόν εύρέθη διάφορον του ύπολογιζομένου επί τή βάσει θερμοδυναμικών στοιχείων. Η απόκλισις αύτη άπεδόθη εις τόν σχηματισμόν συμπλόκου έντός του διαλύτου - τήγματος εις τό σύστημα $\text{CoCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$, του όποιου ύπελογίσθη ή σταθερά διαστάσεως, εύρεθείσα ίση προς $4,50 \times 10^{-2}$, εις 710°C .

Έμελετήθη έπίσης ή επίδρασις τής θερμοκρασίας επί του δυναμικού του στοιχείου τούτου, έκ τών προκυψάντων δε συμπερασμάτων ύπελογίσθη ό τόνος τής αντιδράσεως του στοιχείου, παρουσία διαλύτου ($\text{Co} + 2 \text{AgCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + 2 \text{Ag}$), εύρεθείς ίσος προς $22,8 \pm 1,3$ Kcal.

Συζητείται τέλος ή θερμοδυναμική σημασία του κανονικού δυναμικού ηλεκτροδίου του γαλβανικού στοιχείου Co-Ag, τὸ ὁποῖον μετρηθὲν πειραματικῶς εὐρέθη ἴσον πρὸς 0,324 Volt.

Δ. Γ. Μαρκέτος

Γαλβανικά στοιχεία εἰς τήγματα ἀλάτων. II. Τὰ συστήματα: (α) Ἀργυρος - χλωριούχος ἄργυρος, μόλυβδος - χλωριούχος μόλυβδος, (β) Ἀργυρος - χλωριούχος ἄργυρος, ψευδάργυρος - χλωριούχος ψευδάργυρος καὶ (γ) ἄργυρος - χλωριούχος ἄργυρος, νικέλιον - χλωριούχον νικέλιον. Σ. Ν. Φλέγκας καὶ T. R. Ingraham. *Can. Jour. Chem.* **35**, 1254 (1957).— Διὰ χρησιμοποίησεως τοῦ ἀντιστρεπτοῦ ηλεκτροδίου ἀναφορᾶς ἀργύρου - χλωριούχου ἀργύρου (ἴδε ἀνωτέρω) καθωρίσθησαν τὰ κανονικὰ δυναμικὰ ηλεκτροδίων τῶν συστημάτων: Μόλυβδος - χλωριούχος μόλυβδος, ψευδάργυρος - χλωριούχος ψευδάργυρος καὶ νικέλιον - χλωριούχον νικέλιον εἰς τήγματα ἐξ ἰσομοριακῶν ποσοτήτων KCl καὶ NaCl. Κατὰ τὰς μετρήσεις αὐτὰς παρετηρήθησαν ἀποκλίσεις τῶν ἀνωτέρω συστημάτων ἀπὸ τὴν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν, ἀποδοθεῖσαι εἰς τὸν σχηματισμὸν συμπλόκων, τῶν ὁποίων ὑπελογίσθησαν αἱ σταθεραὶ διαστάσεις.

Ἐμελετήθη ὡσαύτως ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῶν δυναμικῶν τῶν γαλβανικῶν τούτων στοιχείων καὶ ἐκ τῶν προκυψάντων συμπερασμάτων ὑπελογίσθη ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως αὐτῶν.

Δ. Γ. Μαρκέτος

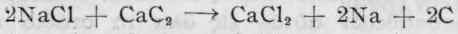
Ραδιενέργεια τοῦ ἀνθρώπινου σώματος καὶ τῶν τρο-

φίμων. E. C. Anderson, R. L. Schuch, W. R. Fisher καὶ W. Langham. *Science* **125**, 1273 (1957).— Μελετᾶται ἡ ἐπίδρασις τῆς αὐξήσεως τῆς ραδιενεργείας τῆς ἀτμοσφαιράς ἐπὶ τοῦ ἀνθρώπινου σώματος καὶ ἐπὶ τῶν τροφίμων βάσει πειραματικῶν δεδομένων ἀναφερομένων εἰς τὴν περίοδον τοῦ ἔτους 1956. Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο δι' ὑπολογισμοῦ τῆς σχέσεως Cs¹³⁷/K⁴⁰ εἰς τὸ ὄλον ἀνθρώπινον σῶμα καὶ διάφορα τρόφιμα ὅπως τὸ γάλα. Διεπιστώθησαν μέγιστα εἰς τὴν τιμὴν τοῦ ἀνωτέρου λόγου, τὰ ὁποῖα συμπίπτουν μὲ τὰ μέγιστα τὰ εὐρεθέντα καὶ ὑπὸ ἄλλων πυρηνικῶν μετρήσεων, Εἰδικῶς διὰ τὸ γάλα τὸ προερχόμενον ἀπὸ διαφόρους Πολιτείας τῆς Ἀμερικῆς εὐρέθη ὅτι τοῦτο παρουσιάζει ἠδξημένην ραδιενέργειαν εἰς τὰς περιφερείας διελεύσεως τοῦ ραδιενεργοῦ νέφους τοῦ προελθόντος ἀπὸ τὰς πυρηνικὰς δοκιμὰς. Παρέχονται ἐπίσης πειραματικὰ δεδομένα ἀφορῶντα εἰς μετρήσεις Cs¹³⁷ εἰς ἄλλα τρόφιμα διαφορετικὰ τοῦ γάλακτος. Ἐκ τοῦ συνόλου τῶν ληφθέντων ἀποτελεσμάτων ἀποδεικνύεται ὅτι τὰ 50% τῆς συνολικῆς ραδιενεργείας τοῦ ἀνθρώπινου σώματος ὀφείλονται εἰς τὸ γάλα, τὰ δὲ 25% εἰς τὸ κρέας. Κατὰ τρόπον πάντως γενικὸν διαπιστοῦται ὅτι ἡ ραδιενέργεια τοῦ ἀνθρώπινου σώματος ἡ ὀφειλομένη εἰς τὸ Cs¹³⁷ ἀνέρχεται μόλις εἰς τὸ 1/20 ἐκείνης ἢ ὅποια προέρχεται ἐκ τοῦ φυσικοῦ ραδιοκαλίου. Ἐπὶ πλεόν λόγῳ τοῦ μικροῦ βιολογικοῦ χρόνου ὑποδιπλασιασμοῦ τοῦ Cs¹³⁷ τοῦτο δὲν συσσωρεύεται εἰς τὸ ἀνθρώπινον σῶμα ὅπως τὸ Sr⁹⁰.

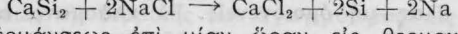
Π. Ο. Σακελλαρίδης

Ἀνόργανος Χημεία καὶ Ἀνόργανος Βιομηχανικὴ Χημεία

Παρασκευὴ νατρίου δι' ἀναγωγῆς χλωριούχου νατρίου εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ κενόν. G. N. Zviadadze καὶ W. A. Pazuḱhin. *Sbornic Nauch. Trudou Moskou Univ. Tsvetnykh Metal. Zolota* **1954**, No 24, 207, ἐκ τοῦ *Chemical Abstracts* **51**, 16179 c (1957).— Οἱ συγγραφεῖς ἐμελέτησαν (διὰ πίεσεως μικροτέρας τοῦ 0,1 mmHg) τὴν ἀντίδρασιν:



κυρίως ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἐπίδρασιν τὴν ὁποίαν ἔχουν ἐπὶ τῆς ἀποδόσεως αὐτῆς, ἡ θερμοκρασία, ὁ χρόνος θερμάνσεως, ἡ μοριακὴ ἀναλογία ὑπὸ τὴν ὁποίαν λαμβάνεται τὸ μίγμα NaCl - CaC₂ ἢ προσθήκη εἰς τὸ μίγμα NaF καὶ τέλος ἡ φυσικὴ κατάστασις τῶν ὑλικῶν. Συγκεκριμένως ἀναφέρεται ὅτι διὰ θερμάνσεως εἰς θερμοκρασίαν 900°C. ἐπὶ μίαν ὥραν μίγματος ἀποτελουμένου ἀπὸ NaCl καὶ CaC₂ ὑπὸ μοριακὴν ἀναλογίαν 1:2 λαμβάνεται Na εἰς ἀπόδοσιν 89% ἐν σχέσει πρὸς τὸ CaC₂. Ἐπίσης μελετῶνται αἱ συνθήκαι ὑπὸ τὰς ὁποίας λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις



Διὰ θερμάνσεως ἐπὶ μίαν ὥραν εἰς θερμοκρασίαν 900°C. μίγματος NaCl - CaSi₂ λαμβανομένου ὑπὸ μοριακὴν ἀναλογίαν 1:2 καὶ προστιθεμένου ἀντι NaF, CaF₂ λαμβάνεται νάτριον ἀπαιτουμένων 3,4 gr CaSi₂ διὰ τὴν παρασκευὴν 1gr Na. Τέλος δίδονται θερμοδυνα-

μικοὶ ὑπολογισμοὶ διὰ τὰς ἀναφερομένας μεθόδους παρασκευῆς νατρίου.

Μ. Β. Κορομάντζου

Χρησιμοποίησις πυριτικῶν ἀλάτων πρὸς παρεμπόδισιν τῆς προσβολῆς τοῦ ἀργιλίου καὶ τῶν κραμάτων αὐτοῦ ὑπὸ ἀνθρακικοῦ καὶ φωσφορικοῦ νατρίου. M. Degeorges. *Congr. Mondial Detergence et Prods. Tensio-Actifs, Ier Congr. Paris*, **2**, 867 (1954), ἐκ τοῦ *Chemical Abstracts* **51**, 12799g (1957).— Μελετῶνται αἱ συνθήκαι ὑπὸ τὰς ὁποίας τὸ μεταπυριτικὸν νάτριον ἢ ἄλλα διαλυτὰ πυριτικά ἄλατα παρεμποδίζουν τὴν προσβολὴν τοῦ ἀργιλίου καὶ τῶν κραμάτων αὐτοῦ ἐντὸς ἀλλογενῶν διαλυμάτων, ὡς π. χ. ἀνθρακικοῦ καὶ φωσφορικοῦ νατρίου.

Ἐδείχθη ὅτι καθαρὸν ἀργίλλιον προσβάλλεται εἰς μείζον βαθμὸν ὑπὸ τοῦ φωσφορικοῦ καὶ ἀνθρακικοῦ νατρίου, ἐνῶ τὸ ἀκάθαρτον μέταλλον ἀνθίσταται περισσότερο εἰς τὴν προσβολήν. Ἐπὶ ἐτέρου, κράματα ὀρισμένης συνθέσεως προσβάλλονται δυσκολώτερον ἀπὸ τὸ καθαρὸν μέταλλον. Ἡ προσβολὴ ἐντὸς διαλυμάτων ἀνθρακικοῦ καὶ φωσφορικοῦ νατρίου, περιεκτικότητος μικροτέρας τῶν 20g/l, παρεμποδίζεται διὰ τῆς προσθήκης 2g/l καὶ 4g/l μεταπυριτικοῦ νατρίου ἢ ἄλλου διαλυτοῦ πυριτικοῦ ἄλατος ἀντιστοιχῶς.

Α. Βασιλειάδης

1958)

εἰου:

Ag

ἄ τὸ

πρώ-

ν τοῦ

στοι-

σμοῦ

ἢ σύ-

θη ἢ

10⁻²,

κίας

προ-

ς τῆς

Co+

± 8

΄Οργανική Χημεία και ΄Οργανική Βιομηχανική Χημεία

΄Οργανικά Φωσφορικά ΄Ενώσεις. Είρ. Παπαδημητρίου - Δηλάρη. *Διατριβή επί ύφηγησεία. Παν/μιον ΄Αθηνών* (1957).—΄Η έν λόγω διατριβή άφορξ εις χημικάς έρεύνας επί φωσφορικών όργανικών παραγώγων και συγκεκριμένως επί όργανικών ένώσεων του όρθοφωσφορικού όξέος (Ο.Φ.Ο.) και πυροφωσφορικού όξέος (Π. Φ. Ο.), αί όποίαι ώς γνωστόν έμπλέκονται εις την άλληλουχίαν βιοχημικών αντίδράσεων που άποτελούν τας λειτουργίας του ζώντος κυττάρου. Εις τό θεωρητικόν μέρος περιλαμβάνεται κατ΄ άρχήν μία γενική άνασκόπησις του βασικού ρόλου, τόν όποιον παίζουσι αί όργανικά φωσφορικά ένώσεις και έν συνεχεία δίδεται επί τη βάσει παραδειγμάτων μία εικών της χημικής ίδιορρυθμίας του Ο.Φ.Ο. Τέλος άναφέρονται αί γνωστά μέθοδοι συνθετικής παρασκευής έστέρων του Ο.Φ.Ο. και του Π.Φ.Ο. ώς αύται διεμορφώθησαν κατά τά τελευταία έτη εις τό ΄Εργαστήριον ΄Οργανικής Χημείας και κυρίως επί τη βάσει της «βενζυλομεθόδου». ΄Ακολουθεί τό κυρίως πρωτότυπον μέρος της διατριβής διαιρούμενον εις τρία τμήματα. Εις τό πρώτον τμήμα άναφέρονται μέθοδοι έπεκτάσεως και διαμορφώσεως της βενζυλομεθόδου παρεχομένης ούτω της εύχειρίας συνθέσεως οίουδήποτε μικτού δι- και τριεστέρος. ΄Αναφέρεται δέ λεπτομερώς ή σύνθεσις ένός μικτού «τριεστέρος-όξέος» του Ο.Φ.Ο. καθισταμένης πλέον δυνατής της όριστικής επίλύσεως του προβλήματος της στερεοχημείας του φωσφόρου.

Τό δεύτερον τμήμα περιλαμβάνει μελέτην διαλευκάνσεως άνωμάλου μηχανισμού λαμβάνοντος χώραν κατά την έκλεκτικήν μονο-αποβενζυλίωσιν νιτροβενζυλο-φωσφαμιδικών παραγώγων, άποδιδομένου τελικώς εις την παρουσίαν της νιτρομάδος εις τόν βενζολικόν πυρήνα.

Τό τρίτον μέρος περιλαμβάνει μελέτην επί των σχέσεων των ύπερερύθρων φασμάτων άπορροφήσεως και χημικής συντάξεως έστέρων και φωσφαμιδικών παραγώγων, επί τη βάσει άναλύσεως καμπύλων άπορροφήσεως 20 επί τούτου παρασκευασθεισών φωσφορικών ένώσεων. Δ. Σ. Γαλανός

Περί των μεταβολών της χλωροφύλλης κατά την άποστείρωσιν κονσερβών. Κ. Heintze. *Z. Lebensm. - Unters. U. - Forsch.*, 105, 379 (1957).—Μελετάται ή διάσπασις της χλωροφύλλης και ό σχηματισμός της φαιοφυτίνης κατά την άποστείρωσιν, καθώς και ή επίδρασις του pH και των ίόντων Fe, Cu, Sn και Al. Φασματοσκοπική έρευνα έδειξεν ότι ό Fe και τό Al άντικαθιστούν τό Mg της χλωροφύλλης σχηματιζομένων φαιών και τεφροχρόων προϊόντων άντιστοιχώς εύκόλως διακρινόμενων της φαιοφυτίνης. Προσθήκη Cu(OH)₂ εις τό ύδωρ κατά την κονσερβοποίησιν παρεμποδίζει τόν σχηματισμόν της φαιοφυτίνης και την επίδρασιν ξένων μεταλλικών ίόντων επί του χρώματος των κονσερβοποιημένων προϊόντων των περιεχόντων χλωροφύλλην. Α. Βασιλειάδης

Βιολογική Χημεία

Περί τη, ικανότητος σχηματισμού συμπλόκων της ιστιδίνης και παραγώγων αυτής. ΄Ιφ. Φωτάκη, D. Schaufele, S. Fallab και Η. Erlenmeyer. *Helv. Chim. Acta* 40, 187 (1957).—΄Εμετρήθη συγκριτικώς ή ικανότης σχηματισμού συμπλόκων μετά Cu⁺⁺ της ιστιδίνης και των παραγώγων αυτής ώς Ιστιδυλ-ιστιδίνης, Ιστιδυλ-γλυκίνης, Ιστιδιναμιδίου, Ιστιδινομεθυλεστέρος, άκετυλοϊστιδίνης. Αί ούσίαι αύται ύπό τας αύτάς συνθήκας συγκεντρώσεως και pH, εις συνθήκη θερμοκρασίαν δεικνύουσι διάφορον ικανότητα δεσμεύσεως Cu⁺⁺ μεταξύ των, πολύ μεγαλυτέραν δέ ώς πρός άλλα άμινοξέα και παράγωγα αύτων ώς π.χ. γλυκίνη, γλυκυλ-γλυκίνη, φαινυλαλανίνη, φαινυλαλανιναμίδιον και γλυκυλ-γλυκινάμίδιον.

Τ΄ άνωτέρω εύρήματα συσχετίζονται με τό δεδομένον, ότι ή περιεκτικότητα εις Cu⁺⁺ του πλάσματος του αίματος μεταβάλλεται εις ώρισμένης άσθενείας. Ούτως είναι δυνατόν μία άλλαγή εις την στάθμη του Cu⁺⁺ να λαμβάνη χώραν διά της παρουσίας πεπτιδίων περιεχόντων την Ιστιδίνη εις καθωρισμένην σειράν.

Εις τό πειραματικόν μέρος περιγράφεται ή παρασκευή καρβοβενζοξυ-L-ιστιδυλ-γλυκιναιθυλεστέρος, καρβοβενζοξυ-L-ιστιδυλ-γλυκίνης, L-ιστιδυλ-γλυκίνης και ύδροχλωρικής L-ιστιδυλ-γλυκίνης.

Δ. Σ. Γαλανός

΄Ερευνα επί της χημικής συστάσεως των φυτικών λιποειδών. Δημ. Σ. Γαλανός. *Διατριβή επί ύφηγησεία. Πανεπι-*

στήμιον ΄Αθηνών (1957).—΄Εν άρχή παρατίθεται συνοπτική Ιστορική άνασκόπησις των έξελίξεων της έν γένει χημείας των λιποειδών και άναπτύσσεται ό σκοπός των έν συνόλω έρευνών του συγγραφέως, συνιστάμενος εις προσπαθείας πρός καθορισμόν του συντακτικού τύπου των εις τό σπέρμα του άραβοσίτου άνευρισκομένων φυτοσφιγγοσινούχων λιποειδών.

Εις τό θεωρητικόν μέρος έκτίθεται ό καταμερισμός των προσπαθειών αυτών εις όλα τά στάδια έρεύνης μέχρι της τελικής άπομονώσεως έκ του μίγματος Ινσοιτούχων λιποειδών άραβοσίτου κλάσματος περιέχοντος πρακτικώς τό σύνολον των εις αυτό άνευρισκομένων φυτοσφιγγοσινούχων ένώσεων, ώς και τό σύνολον των πρός καθορισμόν της συστάσεως του άπομονωθέντος φυτοσφιγγοσινούχου κλάσματος έκτελεσθέντων πειραμάτων με τά έξ ένός έκάστου έξ αυτών δυνάμενα να συναχθοϋν συμπεράσματα.

Ούτω περιγράφεται ή διά μέθόδου κατανομής κατ΄ άντιρροήν επίτευξις κλασματώσεως του έν λόγω Ινσοιτούχου μίγματος εις πέντε σαφώς άλλήλων διακρινόμενας ύλας—μη όμοιογενείς. Τά κλάσματα αυτά, ύποβληθέντα κεχωρισμένως εις ύδρόλυσιν και έν συνεχεία χαρτο-χρωματογράφησιν, εύρέθησαν περιέχοντα μεσο-ινοσίτην και γλυκερίνην.

΄Η άπομόνωσις κλάσματος ύψηλης εις φυτοσφιγγοσινούχα λιποειδή περιεκτικότητος έπετεύχθη διά μεθόδου συνισταμένης εις την άπομάκρυνσιν έκ του άρχικού Ινσοιτούχου μίγματος των παραγώγων του φωσ-

φατιδικού όξεος δι' ύδρολύσεως αυτών προς ύδατο-διαλυτά προϊόντα.

Έν συνεχεία πειράματα ήλεκτροφορήσεως, χαρτο-ήλεκτροφορήσεως, χρωματογραφίας και άνιχνεύσεως προϊόντων ύδρολύσεως, έδωσαν σημαντικές ένδειξεις περί της συστάσεως του έν λόγω εις φυτοσφιγγουνοχά λιποειδή έμπλουτισμένου κλάσματος πιστοποιηθείσης της παρουσίας μεταξύ των προϊόντων ύδρολύσεως, μαννόζης, άραβινόζης, γαλακτόζης, Ν-ακετυλο-γλυκο-

ζαμίνης, αίθανόλαμίνης και μεσο-ινουίτου.

Εις τό πειραματικό μέρος τέλος, έκτίθενται λεπτομερώς τά προς τόν σκοπόν αυτόν έκτελεσθέντα πειράματα, εις δε τό άκολουθοϋν συμπλήρωμα αναφέρονται συνοπτικώς γενικά τινα περί της μεθόδου κατανομής κατ' άντιρροήν. Τό κείμενον της διατριβής συμπληροϋται διά 13 σχημάτων και 5 καταποιστικών πινάκων.

Στ. Σ. Βασιλόπουλος

Χημεία Τροφίμων και Φαρμακευτική Χημεία

ΈΗ μεθειονίνη και ή λυσίνη ως συμπλήρωμα των ζωικών τροφών. Η. R. Rosenberg. *Agric. and Food Chem.* 5, 694 (1957). — Διεπιστώθη ή εϋνοϊκή επίδρασις των άμινοξέων μεθειονίνης και λυσίνης εις την διατροφήν των ζώων.

Κατεβλήθησαν προσπάθειαι έξακριβώσεως του ρόλου ένός έκάστου άμινοξέος εις την ανάπτυξιν και διατροφήν των κατοικίδιων ζώων.

Έκ της άναφερθείσης μελέτης προέκυψεν ότι άπαιτούνται πρωτεΐναι 20% με καθωρισμένη αναλογίαν έκάστου άμινοξέος εις την καθημερινήν δίαιταν των ζώων. Συγκεκριμένως εύρέθη ότι μία τροφή, ή όποία είναι πτωχή εις πρωτεΐνας, δύναται νά χρησιμοποιηθί ή ως τροφή των ζώων, άρκει νά προστεθί ως συμπλήρωμα ώρισμένον ποσόν μεθειονίνης και λυσίνης. Ούτω πλείστα τροφαί, αί όποϊαι μέχρι τουδε δέν έχρησιμοποιοϋντο, δύναται νά αξιοποιηθούν έν παραστή άνάγκη.

Έκ των άνωτέρω διαπιστοϋται ότι ή μεθειονίνη λαμβάνει θέσιν παραπλεύρως των βιταμινών ως ρυθμιστικόν συστατικόν της τροφής και ότι ή λυσίνη δύναται νά καταλάβη την ίδιαν θέσιν.

Μ. Ν. Βαργάβας

Χρωματομετρικός προσδιορισμός εις τόν όρρον του

Άναλυτική Χημεία και Συσκευαι

Άνάλυσις μιγμάτων άμινοξέων διά της «αερίου-ύγράς» χρωματογραφίας κατανομής. Ε. Bayer, K. Reuther, F. Born. *Angew. Chem.* 69, 640 (1957). — Τό μίγμα των άμινοξέων μετατρέπεται εις τά ύδροχλωρικά άλατα των μεθυλεστέρων κατά την κλασσικήν μέθοδον του Emil Fischer. Οί έστέρες παραλαμβάνονται δι' αιθέρος και χρωματογραφοϋνται εις την άέριον φάσιν. Έ στήλη άνήκει εις συσκευήν δυναμένην νά διατηρήση σταθεράν θερμοκρασίαν μέχρι 350°C. Οί έκ της στήλης έξερχόμενοι έστέρες προσδιορίζονται ποσοτικώς διά μετρήσεως της θερμικής των άγωγιμότητος εις ειδικήν συσκευήν μέχρι 200°C. Ός στάσιμος ύγρ ά φάσις χρησιμοποιείται λίπος Silicon C ύψηλου κενού με 10% καπρονικόν νάτριον. Έ διαχωριστική δύναμις της στήλης δέν μεταβάλλεται και μετά μακράν χρήσιν εις 220°C. Ός άέριος φάσις χρησιμοποιείται ύδρογόνον. Οί έστέρες των άλειφατικών άμινοξέων διαχωρίζονται εις 90-130°C, οί των άρωματικών και όξινων εις 180°C.

άντιδιαβητικού φαρμάκου Ν-(4-μεθυλο-βενζολο-σουλφονο)-Ν'-βουτυλο-ούρία. Η. Spingler. *Klin. Wschr.* 35, 533 (1957). — Χορηγείται διά του στόματος και φέρεται υπό διάφορα έμπορικά όνόματα, ως π.χ. Artosin, Rastinon. Εις άρκετά ύψηλάς θερμοκρασίας διασπάται προς βουτυλαμίνην, ήτις με δινιτρο-φθοροβενζόλιον (DNFB) δίδει κίτρινον παράγωγον.

Έν κυβικόν έκαστόν όρρου αίματος αναδεύεται με 5ml όξικου άμυλεστέρος επί 1', έν συνεχεία με 0,2ml 1N HCl και τό μίγμα φυγοκεντρείται επί 2'. 4ml του ύπερκεϊμένου διαλύματος φέρονται εις ήριθμημένον σωληνάριον, προστίθεται 1ml DNFB (0,1ml DNFB Merck. εις 100 ml όξικου άμυλεστέρος) και θερμαίνονται εις 150° επί 5'. Εις τό τυφλόν τοποθετείται αντί όρρου 1ml ύδατος. Φωτομέτρησις εις 380mμ ή δι' αναλόγου φίλτρου. Έ καμπύλη συγκρίσεως κατασκευάζεται έξ ύδατικών διαλυμάτων της ουσίας τη προσθήκη ένός ίσοδυναμού NaOH. Έκ των ένδείξεων άφαιροϋνται αί ένδειξεις του όρρου, πρό της χορηγήσεως του φαρμάκου, ύποβληθέντος εις τόν αυτόν προσδιορισμόν. Έάν ό προσδιορισμός τουτος δέν δύναται νά γίνη, άφαιροϋνται έκ της εύρεθείσης συγκεντρώσεως άντιδιαβητικού εις 100 ml όρρου, 0,4mg.

Ι. Φωτάκη

ΈΗ άνάλυσις διαρκεί 5-60 min. Δέν παρατηρήθησαν προϊόντα διασπάσεως. Διά της άνωτέρω μεθόδου διαχωρίζονται εύκόλως ίσομερή ως λευκίνη και νορλευκίνη, βαλίνη και νορβαλίνη.

Ι. Φωτάκη

Θάλαμος, διά τόν έντός αυτού ψεκασμόν χαρτο-χρωματογραφημάτων. Ε.С. Fiebig και Η. Siegel. *Anal. Chem.* 30, 161 (1958). — Περιγράφεται άπλη συσκευή άποτελουμένη από πλαίσιον έξ άνοξειδώτου χάλυβος, εις τάς έσωτερικές έπιφανείας των καθέτων παρεϊων του όποίου έπιτυγχάνεται ό σχηματισμός ύδατινου φράγματος διά συνεχούς έκ των άνω ροής ύδατος τό όποϊον άπορροφά τοξικούς ή έν γένει έπιβλαβεϊς ψεκασμούς κατά τόν ψεκασμόν χαρτο-χρωματογραφημάτων τοποθετουμένων έντός του θαλάμου αυτού άποφευγομένων ούτω των έκ της διασποράς αυτών εις την άτμόσφαιραν κινδύνων.

Στ. Σ. Βασιλόπουλος

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

Πρώτος αντιδραστήρ λειτουργών με Νάτριον - Δευτέριον. U.S.I. Chemical News, April 1957. Μακράι Μελέται ειδικευμένων εις την παρασκευήν νέων προϊόντων σχάσεως, επέτυχον την κατασκευήν αντιδραστήρος λειτουργούντος διά Νατρίου—Δευτερίου, ο οποίος υιοθετήθη υπό της 'Αμερικανικής 'Επιτροπής 'Ατομικής 'Ενεργείας. 'Επρογραμματίσθη διά να κατασκευασθῆ εις Anchorage τῆς Alaska καὶ ἀνελήφθη ὑπὸ τῆς Nuclear Development Corporation of America. 'Ο προταθείς αντιδραστήρ θὰ χρησιμοποιηθῆ βαρὺ ὕδωρ ὡς ἐπιβραδυντήρα, ὕγρον Νάτριον ὡς ψυκτικόν καὶ ἐλαφρῶς ἐμπλουτισμένον Οὐράνιον ὡς καύσιμον. 'Ο αντιδραστήρ θὰ ἀποτελεῖται ἀπὸ μίαν δεξαμενήν ἐξ 'Αλουμινίου πλήρη βαρέος ὕδατος, τελείως ἀπομονωμένην, ἐκτὸς ἑνὸς μικροῦ κυκλώματος συστήματος καυσίμων, τὸ ὅποιον θὰ διέρχεται διὰ τῆς δεξαμενῆς. Τὸ σύστημα καυσίμου ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀριθμὸν σωλῆνων καυσίμου, ἕκαστος τῶν ὁποίων εἶναι κατεσκευασμένος ἀπὸ δύο ὁμοκέντρους σωλῆνας. Τὸ Νάτριον ρεεῖ διὰ μέσου τοῦ ἐσωτερικοῦ σωλῆνος, διερχόμενον διὰ τῶν καυσίμων ράβδων τοῦ Οὐράνιου, συλλέγει τὴν θερμότητα, ἣτις παράγεται ἀπὸ τὰς καυσίμους ράβδους, καὶ μεταβιβάζει ταύτην εἰς ἕνα σύστημα ψύξεως. 'Ενα ἀδρανῆς ἀέριον ὑπὸ πίεσιν ρεεῖ διὰ μέσου ἐξωτερικοῦ σωλῆνος. Τὸ ἀέριον τοῦτο χρησιμεύει διὰ τὴν ἀπομόνωσιν τοῦ ἐσωτερικοῦ σωλῆνος καὶ εὐρίσκειται ὑπὸ πίεσιν, ὑψηλοτέραν ἐκείνης τῆς τοῦ ὕδατος ἢ τοῦ Νατρίου ἐλαττώων οὕτω εἰς τὸ ἐλάχιστον τὴν πιθανότητα δημιουργίας διαρροῆς. Μεταξὺ τῶν πλεονεκτημάτων τοῦ συστήματος τούτου εἶναι καὶ τὰ ἑξῆς: α) Λειτουργία με καύσιμα χαμηλοῦ ἐμπλουτισμοῦ, β) καύσιμα μακρᾶς διαρκείας, γ) τελειότερα καύσιμα τοῦ U^{235} καὶ τοῦ παραχθέντος πλουτωνίου, δ) ἐλευθέρωσις τῆς θερμότητος εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ἄνευ ὑψηλῶν πιέσεων, ε) χαμηλὴ πίεσις δι' ὁλόκληρον τὸ σύστημα αντιδραστήρος, στ) μὴ ὑπαρξίς ἀνάγκης μεγάλης ἀξίας περιβλήματος πίεσεως, ζ) ἀπορρόφησις ὑπὸ τοῦ ἐπιβραδυντήρος μικροτέρου ἀριθμοῦ νετρονίων, ἀπὸ ἐκείνης τοῦ ἐλαφροῦ ὕδατος ἢ τοῦ γραφίτου καὶ η) καταλληλότης μεγάλου περιθωρίου ἐπιπέδων ἰσχύος ἄνευ τῆς μεταβολῆς τῆς καθορισθείσης ἀκτινοβολίας.

Μ. Ραλτοπούλου - Θεοδωράκη

"Ἐνδεκα νέα λιπαρὰ παράγωγα τοῦ ἄζωτου. *Ind. Eng. Chem. Vol 50 No 1, 152 (A), 1958.* 'Αζωτοῦχοι λιπαραὶ ἐνώσεις παρουσιάζουν μοναδικὰς τασιενεργούς ἰδιότητας καὶ ἐπομένως εὐρίσκουν πολλὰς βιομηχανικὰς ἐφαρμογὰς. Αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι ἀξιόλογα ἐνδιάμεσα χημικὰ προϊόντα. Αἱ δὲ κυριώτεραι ἐφαρμογαὶ τῶν ἀνάγονται εἰς τὴν βιομηχανίαν πετρελαίου, ἐπιπλεῦσεως ὄρυκτῶν, βιομηχανίας σκληρύνσεως ἐλαστικοῦ, βιομηχανίας ὕφασμάτων καὶ χρωμάτων. "Ἐνδεκα ἐκ τῶν ἐνώσεων αὐτῶν προσφέρονται σήμερα εἰς ἐμπορικὰς ποσότητας ὡς νέα προϊόντα. Αὗται εἶναι: ἐπτὰ πρωτοταγεῖς λιπαραὶ ἀμῖναι, τρία νέα λιπαρὰ τεταρτοταγῆ ἀμμωνιο-χλωρίδια καὶ μία τριμεθυλενοδιαμίνη. Μεταξὺ τῶν νέων πρωτοταγῶν ἀμινῶν, αἱ ὁποῖαι προσφέρονται ὡς ἐμπορικὰ προϊόντα συμπεριλαμβάνονται ἡ λαυρική καὶ ἡ παλμιτική ἀμίνη ὡς καὶ αἱ λιπαραὶ ἀμῖναι αἱ λαμβανόμεναι ἐκ τοῦ βαμβάκοσπόρου καὶ τῆς σόγιας. Νέα λιπαρὰ τριμεθυλοαμμωνιοχλωρίδια παράγονται ἀπὸ ὑψηλῆς καθαρότητος, λαυ-

ρικήν, παλμιτικήν λιπαρὰν ἀμῖνὴν καὶ τὰς ἐκ τοῦ κακίου λαμβανομένας πρωτοταγεῖς λιπαρὰς τοιαύτας. 'Ἐνῶ ἡ νέα τριμεθυλενοδιαμίνη προέρχεται ἀπὸ λιπαρὰν ἀμῖνὴν τοῦ κακίου. Γεώργιος Κορδάτος

'Αντιεγκρητικὸν πρόσθετον διὰ τὰ ὑγρὰ καύσιμα. *The Industr. Chemist. Febr 1958, 91.* 'Ανηγγέθη τελευταίως εἰς τὴν Χάγην, ὅτι εἰς τὰ 'Εργαστήρια τῆς 'Εταιρίας Shell παρὰ τὸ "Αμοτερνταμ ἐπετεύχθη ἡ κατασκευὴ προσθέτου (additive), τοῦ ὁποῦ ἢ προσθήκη εἰς τὰ καύσιμα σκοπὸν ἔχει νὰ παρεμποδίσῃ τὴν ἔκρηξιν τῶν ὕδρογονανθράκων τὴν προερχομένην ἐκ στατικοῦ ἠλεκτρισμοῦ.

Παλαιότερον ἦτο γνωστὸν, ὅτι ὠρισμένοι ἰονιζόμενα οὐσίαι, αἱ ὁποῖαι παρευρίσκονται εἰς τοὺς ὕδρογονάνθρακας ὡς ἀκαθαρσίαι, προκαλοῦν ἠλεκτροστατικὰ φαινόμενα. Θετικὰ ἢ ἀρνητικὰ ἰόντα εὐρισκόμενα ἐντὸς τοῦ μίγματος τῶν ὕδρογονανθράκων προκαλοῦν ἠλεκτρικὰ φορτία ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τῆς περιεχοῦσης αὐτὰ δεξαμενῆς.

'Ἐάν ἡ διαφορά δυναμικοῦ καταστῆ σημαντικὴ, τότε ἔχομεν δημιουργίαν σπινθήρος, ὁ ὁποῖος προκαλεῖ τὴν ἔκρηξιν τοῦ ἀερίου μίγματος, ἀέρος καὶ ὕδρογονανθράκων τῶν εὐρισκομένων ἄνωθεν τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ καυσίμου.

'Ἡ μεγάλη πυρκαϊὰ παρὰ τὸ Pernis τὸ 1954 ὅσον καὶ πολλὰς ἄλλας εἰς τὰ διυλιστήρια καὶ εἰς τὰς ἀποθήκας πετρελαιοειδῶν πρέπει νὰ ἀποδοθοῦν εἰς τὴν ἐν λόγω αἰτίαν.

Μία μικρὰ ποσότης τοῦ ἐν λόγω ἀντιστατικοῦ προσθέτου, ὡς διακηρύσσουν τὰ 'Εργαστήρια τῆς 'Εταιρίας Shell, ἀξάνει τὴν ἀγωγιμότητα τῶν ὕδρογονανθράκων καὶ ὡς ἐκ τούτου παρεμποδίζει τὴν συσσώρευσιν ἐπικινδύνων ἠλεκτρικῶν φορτίων. Θεόδωρος 'Ακριτίδης

'Ἡ χρησιμοποίησις τῶν γεωργικῶν προϊόντων διὰ μικροβιακὰς ζυμώσεις. *Eric. Nilsson, C. A 51. 18457 (1957).* 'Ανακοινούται ὅτι ἐγένοντο ὠρισμένοι δοκιμαὶ χρησιμοποίησεως τῶν γεωργικῶν προϊόντων ὡς πρώτων ὑλῶν διὰ μικροβιακὰς ζυμώσεις. Εἰς τὴν ἐν λόγω ἐργασίαν σκιαγράφεται ἕνα ἐρευνητικὸν σχέδιον τὸ ὅποιον περιλαμβάνει τὴν χρησιμοποίησιν τῶν καρπῶν τῶν ὄσπριων. Οἱ καρποὶ οὗτοι παρουσιάζουν ἰδιαιτέρον βιοτεχνικὸν ἐνδιαφέρον λόγῳ τῆς ἱκανότητός τῶν νὰ σταθεροποιοῦν τὸ ἀτμοσφαιρικὸν ἄζωτον εἰς τὴν σύνθεσιν τῶν πρωτεϊνῶν τῶν. 'Ανακοινούνται ἐπίσης διάφοροι γενικαὶ ἀπόψεις ἀπὸ δοκιμὰς, αἵτινες ἐγένοντο εἰς ἡμιβιομηχανικὴν κλίμακα διὰ μελέτας ἐπὶ τῆς μικροβιακῆς ζυμώσεως.

Μ. Ν. Βαγνάβας

Συγκολλητὴ πλαστικῶν. *Ind. Eng. Chem. 49 No 4 117 (A). 1957.* 'Ἐάν προσπαθῆσῃ τις νὰ συγκολλήσῃ μεταξὺ τῶν δύο τεμάχια θερμοπλαστικῆς ρητίνης, χρησιμοποιῶν ἕνα λύχνον Bunsen, γνωρίζει ὅτι εἶναι ἀρκετὴ ἐργασία. Σήμερον δι' ἑνὸς πιστολίου συγκολλήσεως ἀπλοποιεῖται ἡ ἐργασία αὕτη. Κατὰ τὴν λειτουργίαν τοῦ πιστολίου, τοῦτο κατευθύνει ἕνα ρεῦμα θερμοῦ ἀέρος ἐπὶ τοῦ πρὸς συγκόλλησιν ὑλικοῦ, οὕτως ὥστε ἡ συγκολλητικὴ ράβδος καθίσταται βαθμηδὸν πλαστικὴ. 'Ισχυρὰ πίεσις ἐπὶ τῆς συγκολλητικῆς ράβδου προκαλεῖ τῆξιν τοῦ ὑλικοῦ.

Μ. Ραλτοπούλου - Θεοδωράκη