

A common mechanism for *Cis* and *Trans* elimination reactions.

An approach to a unified mechanism for nucleophilic reactions (substitution and elimination, bimolecular or unimolecular) at a saturated carbon atom.

By GEORGE A. GREGORIOU *

A theory interrelating nucleophilic reactions at a saturated carbon atom has been developed. The «unified mechanism» proposed is based on the formation of a «common intermediate» (Figure 9). The variations possible in the interactions operating within this intermediate have been used to account for the formation of displacement and elimination products by a bimolecular or unimolecular mechanism.

The C-Y (Y incoming or leaving group) and C-X partial bonds may vary from almost full bonds to no bonds (solvation only); the charge on the α -carbon atom may vary from a negative value to that of a carbonium ion. The Z group (hydrogen or other) may be fully bonded to the β -carbon atom or may be partially detached and interacting with Y or with both Y and the α -carbon or may be interacting mainly with the latter (participation by Z). The interaction of Y with Z compared with that with carbon may vary from small to large.

The «unified mechanism» is a generalization of a common mechanism for *cis* and *trans* elimination reactions (based on the intermediate of Figure 9, and termed E_N2) developed in this paper. Theoretical evidence has been presented along with available data to support the E_N2 (and the unified) mechanism. The approach used allows further testing of the mechanism.

Introduction

It is the purpose of this paper to present a common mechanism which will be applicable to both *trans* and *cis* bimolecular elimination reactions and which is related to the mechanism of second order displacement reactions at a saturated carbon atom. The generalization of this mechanism to include all nucleophilic reactions (substitution and elimination, bimolecular or unimolecular) at a saturated carbon atom will also be suggested.

It has long been known (1, 2) that base promoted, second order elimination reactions leading to the formation of olefins proceed by a mechanism which strongly favors *trans* elimination of the leaving group and a neighboring hydrogen atom. There are numerous examples (3) in which *trans* elimination is heavily favored over *cis* elimination. It is generally accepted (4-7)

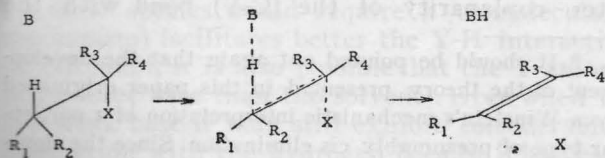


Fig. 1. *Trans* elimination : E_2 Mechanism

that *trans* elimination proceeds by a concerted process (E_2 mechanism) of rather stringent steric requirements through a transition state in which the four reactive centers (H, C, C, X) are *trans* and approximately coplanar as shown in Figure 1.

The mechanism of bimolecular *cis* eliminations however, is not well established. Two mechanisms have been suggested to explain *cis* elimination reactions, several examples of which are available in the literature (4, 5, 8-16). The first mechanism (named $ElcB$ by Ingold (7)) was proposed by Cristol (4, 5) and involves a two-stage process as shown in Figure 2.

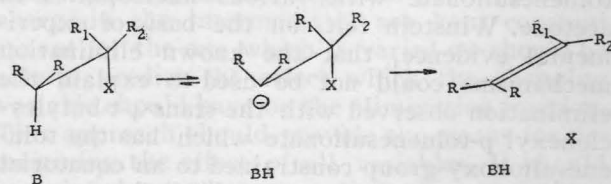


Fig. 2. *Cis* elimination : $ElcB$ Mechanism

The other mechanism is a concerted *cis* elimination as illustrated in Figure 3.

Since Cristol's proposed two-stage mechanism, a great many investigations of base-promoted eliminations, both *trans* and *cis* (17), have been carried out. In spite of all this work, however, neither of the two mechanisms proposed for

* Present address : University of Illinois, Noyes Laboratory, Urbana, Illinois, U. S. A.

cis elimination has been eliminated nor received compelling confirmation. Attempts to establish the existence of the intermediate carbanion postulated in the E1cB mechanism have failed

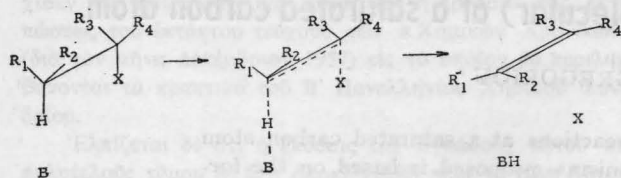


Fig. 3. Cis Elimination : Concerted Mechanism

led (18-23) but, neither did they disprove its existence. As for the concerted cis elimination mechanism, theoretical reasons (plausible but not compelling) have been adduced to explain why concerted cis elimination, if it occurs at all, should be much slower than concerted trans elimination (4, 6). Bordwell and Landis (23) have recently argued in favor of a concerted cis elimination over a two-stage one to explain some of their data.

The conclusion that one may reach at this point is that the mechanism for cis eliminations remains to be solved.

The author's interest in the mechanism of elimination reactions developed from his observation (26) that the reaction of cholestanyl p-nitrobenzenesulfonate with lithium bromide in acetone gave, in addition to the bimolecular nucleophilic substitution product, 3 α -bromocholestane, a small yield of elimination product. A survey of the literature revealed that elimination accompanying bimolecular nucleophilic substitution of alkyl toluenesulfonates or halides, although not well recognized in the case of relatively non-basic nucleophiles such as halide ion, had been occasionally observed by Winstein (24) and by other workers (25). Winstein observed that elimination accompanied substitution in the reaction of the cis- and trans-4-t-butylcyclohexyl-p-toluenesulfonate with various nucleophiles in acetone. Winstein felt, on the basis of experimental evidence, that the known elimination mechanisms could not be used to explain the elimination observed with the trans-4-t-butylcyclohexyl p-toluenesulfonate which has the toluenesulfonoxy group constrained to an equatorial position. Instead, he suggested (24) that nucleophilic attack of halide ion (Y) on this tosylate gives rise to an actual intermediate (Figure 4) having the electronic and geometric structure generally ascribed to the transition state in S_N2 substitution. From this intermediate is obtained substitution product by loss of OTs^- and also olefin, the latter by a process which disengages a β -proton and both the incoming and outgoing nucleophiles, Y^- and OTs^- . He also felt that,

while the scope of this mechanism was not yet clear, it should further the understanding of certain cis or non-stereospecific eliminations and certain competitions between substitution and elimination.

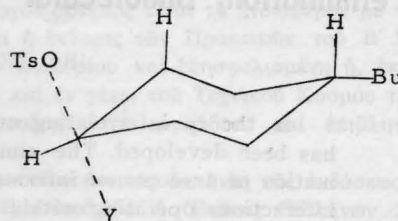


Fig. 4. Winstein's Intermediate

The above mechanism, proposed (in 1956) by Winstein et al. (24) to explain this particular type of presumably cis elimination seemed to deserve some special attention with the object to determine which factors would minimize or increase elimination in the reaction of equatorial substituents, in general, as well as axial substituents with nucleophiles, in general. From there on the treatment of this subject became more general until it materialized in the hypothesis* of a unified mechanism applicable to cis and trans elimination reactions as well as to nucleophilic substitution at a saturated carbon atom whether they are of the bimolecular or the unimolecular type.

Discussion

Let us consider in general a nucleophilic displacement reaction accompanied by elimination in a *rigid* cyclohexane system. We will assume that the reaction between I (where the equatorial group Y is the group being displaced) (Figure 5) and the nucleophile X gives rise to an intermediate which we will picture as II. This intermediate can either revert to starting material or give rise to two products the displacement product III or the elimination product (IV). In the intermediate II the interaction of the group (Y) should be greatest with the two axial β -hydrogen atoms (for simplicity only one of the two axial β -hydrogen atoms is considered here, although either or both can be involved) because of stereoelectronic control (there is greater coplanarity of the (C-Y) bond with the

* It should be pointed out again that the development of the theory presented in this paper originated from Winstein's mechanistic interpretation of a particular type of presumably cis elimination. Since the development of the present theory, it has come to our attention that Professor Winstein has been at work in this field and has independently come to adopt views which, as far as we know, are to some extent similar to our own.

(C-H)_{axial} bond). Further discussion on the geometry or the intermediate will be given later.

This intermediate II differs from that of Winstein (Figure 4) in that in II the leaving group Y is assumed to interact with the β -hydrogen atoms and is the group which pulls off a

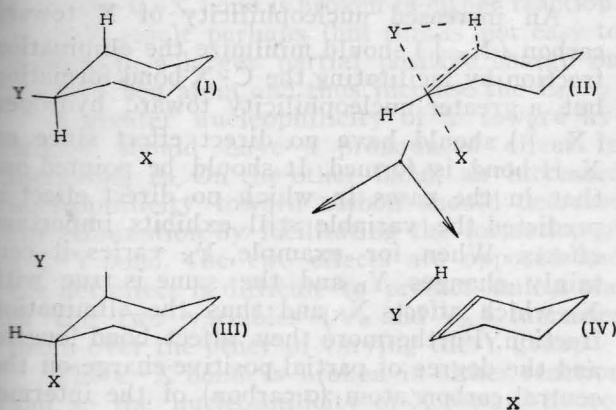


Fig. 5. Competition between displacement and elimination in a rigid cyclohexane system. The equatorial group Y is the leaving group

β -hydrogen atom in the elimination step. Thus the electronic structure of this intermediate is assumed to differ from that ascribed to the transition state in S_N2 substitution. Even the geometric structure may differ considerably in some cases. The fact that the Y group is assumed to pull off the β -hydrogen does not preclude participation of the solvent in solvating the leaving Y-H molecule or the ionic species Y and H, thus influencing the removal of the hydrogen atom and the elimination fraction. It is even possible that the solvent could exhibit a more direct effect in those cases in which it has a considerably greater nucleophilicity toward hydrogen than the Y group, especially when the partial negative charge on the group, Y in the intermediate is very small.

The argument in favor of the Y group abstracting a β -hydrogen* rather than the solvent is the following. The Y and H groups do not have to overcome any additional translational entropy factor which is the case for the solvent to interact with the hydrogen. The partial negative charge on Y compared with the neutrality of the solvent (to consider abstraction of hydrogen by ionic species would require a termolecular mechanism) facilitates better the Y-H interaction (although it is also possible that the Y anion is a poorer base than the solvent). Even when Y is a weak base it may still exhibit considerable interaction with the hydrogen because it has less

* Strictly speaking the β -hydrogen is abstracted as a proton. In this discussion we will use the term hydrogen.

than the equilibrium amount of solvation in the intermediate and because of its great proximity with that hydrogen.

The elimination fraction E_f

$$\left(\frac{\text{Amount of IV}}{\text{Amount of III} + \text{IV}} \right)$$

should depend on the two energy barriers involved in the two paths leading from II to IV and to III. In order to compare the two barriers the bonds that are broken or formed in going from the intermediate to the two products should be considered. The partial C-Y bond of the intermediate is broken in either reaction, but the partial C-X bond is broken in that leading to elimination, whereas, it becomes a full bond in the displacement reaction. Elimination results also in a C-C double bond and a Y-H bond formation in addition to the breaking of the C-H bond.

From the above paragraph it becomes obvious that the elimination fraction should increase with an increased Y-H interaction and with a decreased C-X bond formation in the intermediate II. The ease of breaking the C-H bond is a third important factor which should depend heavily on the degree of partial positive charge on the central carbon atom. An increased positive charge should activate inductively and hyperconjugatively the β -hydrogen atoms. The above three main factors will be considered in determining the elimination fraction. Other factors such as the stability of the olefin (ease of C-C double bond formation) will not be discussed but it should be kept in mind as on *important factor in determining the E_f* .

The three main factors, mentioned above, must depend on a number of variables such as conformation and steric conditions around the reaction center as well as the nucleophilicity toward hydrogen and toward carbon of the groups X and Y. The effect of these variables on the three factors should determine the elimination fraction. By considering artificial systems in which all variables (including bond lengths and degree of partial positive charge in the intermediate) are kept constant except for the one which is varied we should be able to predict the effect which the changing variable should have on the elimination fraction. This approach should provide the means for determining the effect of all variables. It should be pointed out, however, that the conclusions which will be reached by this method are expected to be only qualitatively correct and that in actual systems a change in one variable will be accompanied by additional changes which may render the net effect unpredictable. Even so, Table I and the discussion of it should provide a useful approach to the method one can use in considering this type of elimination. Changes in

the variables (conformation, steric conditions and nucleophilic properties) are considered in Table I and the expected effect on the elimination fraction is indicated.

TABLE I: Changes in the variables.

A. Equatorial Group Y is the Leaving Group		E_f
1) Steric Effects		
a) $Y \uparrow$		\uparrow
b) $X \uparrow$		\uparrow
2) Nucleophilic properties		
a) $Y_B \uparrow$		\uparrow
b) $Y_N \uparrow$		No direct effect
c) $X_N \uparrow$		\downarrow
d) $X_B \uparrow$		No direct effect
B. Equatorial Group Y is the Incoming Group		E_f
1) Steric Effects		
a) $Y \uparrow$		\uparrow
b) $X \uparrow$		No direct effect
2) Nucleophilic Properties		
a) $Y_B \uparrow$		\uparrow
b) $Y_N \uparrow$		\downarrow
c) $X_N \uparrow$		No direct effect
d) $X_B \uparrow$		No direct effect

Table I is interpreted as follows:

A) *The Equatorial Group Y is the Leaving Group.*--In such a system (Figure 5) an increase in the size of Y ($Y \uparrow$) or in general increased steric strain on the β -side (top side) of the molecule should result in a greater Y-H interaction (due to closer proximity) and to an easier breaking of the C-Y bond. Since the latter bond is broken in either reaction, the net effect (not too large, however) should be a larger elimination fraction ($E_f \uparrow$). However, solvation of the leaving species, Y and H, may decrease and thus upset the expected trend. A larger increase in E_f should be observed with an increase in the size of the displacing group X ($X \uparrow$) or in general with steric strain in the α -side (underside) of the molecule. Such strain should hinder the formation of the C-X bond and thus facilitate elimination. In general, an increase in the release of crowding in going from the intermediate to the elimination product as compared to that in going to the displacement product, should result in a larger elimination fraction.

A larger nucleophilicity of Y toward hydrogen (designated by $Y_B \uparrow$) is expected to increa-

se the elimination fraction by facilitating the Y-H bond formation.

A greater nucleophilicity of Y toward carbon (designated by $Y_N \uparrow$) should not have any direct effect on E_f since the C-Y bond is broken in either reaction.

An increased nucleophilicity of X toward carbon ($X_N \uparrow$) should minimize the elimination fraction by facilitating the C-X bond formation but, a greater nucleophilicity toward hydrogen ($X_B \uparrow$) should have no direct effect since no X-H bond is formed. It should be pointed out that in the cases in which no direct effect is predicted the variable still exhibits important effects. When, for example, Y_N varies it certainly changes Y_B and the same is true with X_B which affects X_N and thus the elimination fraction. Furthermore they affect bond lengths and the degree of partial positive charge on the central carbon atom (α -carbon) of the intermediate and so the elimination fraction.

At this point it should be emphasized that the combination of the extent to which the C-X bond has formed and C-Y bond has broken in the intermediate II is of great importance in determining the elimination fraction for several reasons. One is that the combination determines the degree of partial charge on the α -carbon atom, which has been mentioned already. Another one is that it affects the geometry of the intermediate, thus determining the proximity to coplanarity of the C-Y and C-H bonds--a very important factor in facilitating elimination. The third important reason is that it affects the degree of negative charge on the Y group in the intermediate which in turn affects the extent of the Y-H interaction. Thus, both the nucleophilicity toward hydrogen of the Y group as well as the degree of the C-Y bond breaking in the intermediate II are important in determining the Y-H interaction.

B) *The Equatorial Group Y is the Incoming Group.*-- This system (Figure 6) should also be

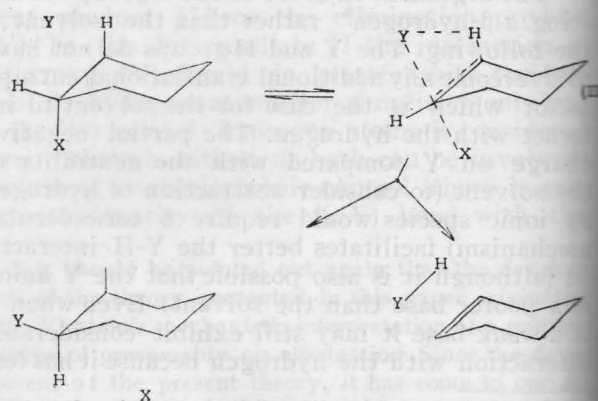


Fig. 6. Competition between displacement and elimination in a rigid cyclohexane system. The equatorial group Y is the incoming group

considered. Here a bulky Y group or, in general, steric hindrance in the β -side of the molecule should increase E_f by hindering the formation of a C-Y bond and by increasing the proximity of Y and H.

A bulky X group should have no direct effect, since the C-X bond is broken in either reaction. It could result perhaps (but this is not easy to predict) in a larger partial positive charge on the α -carbon atom and thus increase the E_f .

A greater nucleophilicity of Y toward hydrogen should have a pronounced effect in increasing E_f . On the other hand, an increased nucleophilicity toward carbon should decrease the elimination by facilitating the formation of a C-Y bond. The two effects are opposed and the net effect is difficult to predict unless one of the two variables (Y_B and Y_N) increases much over the other in varying the Y group.

The C-X bond is broken in either reaction and so the nucleophilicity of X toward hydrogen and toward carbon has no direct effect. However, it should have an indirect effect because these properties of the X-Y pair used, contribute much in determining the C-X and C-Y partial bond lengths in the intermediate which have an important effect as discussed before.

Some of the predictions described in Table I can find support in experimental data available in the literature. A few of them will be mentioned to illustrate this point. The reaction (24, 27) of *trans*-4-*t*-butylcyclohexyl-*p*-toluenesulfonate with sodium thiophenoxide, sodium iodide, lithium bromide, tetramethylammonium bromide and lithium chloride in acetone at 75° (except for the reaction with thiophenoxide which was run at room temperature in 87% ethanol) gives both the displacement and the elimination product with the elimination fractions being respectively, 0.00, 0.10, 0.25, 0.25, and 0.30. This increase in E_f illustrates the case A2c of Table I, namely, that a decrease in the nucleophilicity of X should result in a larger E_f . The steric effect (case A1b) would predict a trend in a direction opposite to that observed but it should be less important in view of the fact that the 1,3 interactions are with hydrogen atoms only and should, therefore, be small.

The stronger nucleophilic properties toward hydrogen of thiophenoxide do not result in any elimination ($E_f = 0.00$) when the approach is from the axial side but when this incoming group is equatorial they become important as illustrated by the fact that the reaction (27) of *cis*-4-*t*-butylcyclohexyl-*p*-toluenesulfonate with sodium thiophenoxide gives an elimination fraction of 0.48 (case B2a vs case B2d). The same reaction with lithium bromide and sodium iodide

gives $E_f = 0.57$ and 0.41 respectively which is explained on the basis of the increased nucleophilicity toward carbon of iodide over bromide (case B2b). If nucleophilicity toward hydrogen parallels basicity then the trend in E_f is also in accord with the prediction of case B2a since bromide is a stronger base than iodide. The steric effect (case B1a) should predict a reverse trend but it is apparently of lesser importance than the two previous effects combined.

An elimination reaction which was unexpected on the basis of the known mechanisms was observed (28) in the reaction of an equatorial tosylate, the *p*-toluenesulfonate of 11 α -hydroxyprogesterone bisethylene ketal, (Figure 7),

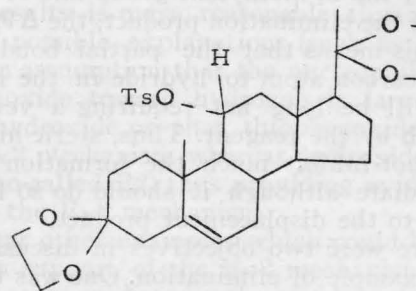


Fig. 7. 11 α -Hydroxyprogesterone Bis-(ethylene ketal)

with lithium aluminium hydride. Instead of the expected displacement product the $\Delta^9(11)$ -olefin was the main product. This result is in agreement with the unusual facility with which *cis* elimination of the 11 α -tosylate group of steroids occurs during reaction with basic reagents (29, 30) which has been interpreted (30) as an E1 elimination. Although the mechanism we propose can explain these eliminations there is no reason to argue against their (30) interpretation (E1) since the conditions employed (polar solvents, heating) should favor E1 elimination. Actually, if these reactions are E1 eliminations, they are still interpreted by the proposed mechanism since even purely E1 reactions are not more than extreme cases of the unified mechanism which will be presented later in this discussion. However, the very rapid elimination observed during the lithium aluminium hydride reduction in the non-polar ether solvent cannot be explained equally well by means of an E1 mechanism. The E2 mechanism cannot be operating since this is a *cis* elimination. The E1cB mechanism should be an unlikely possibility since formation of a C_9 -tertiary carbanion should be unfavorable. Although we consider possible the operation of the E1 mechanism (participation by C_9 could be pictured to facilitate the reaction) the alternative possibility is the operation of the proposed mechanism. The large E_f (between 0.9 and 1.0) observed in this reaction could be explained by

the large steric hindrance to the formation of a displacement product due to the C_{18} and C_{19} methyl groups (case Alb) and, in general, to the release in crowding which results in going from the intermediate to the elimination product. The fast rate of this elimination could be explained in spite of steric hindrance to the approach of the reagent. It is reasonable to assume (by a reasonable extension of the Hammond postulate (31)) that the intermediate will resemble the starting material «more closely» than in other nonfacile E_N2 eliminations of tosylates (and certainly «more closely» than does the transition state leading to displacement) since it is a facile elimination (due to the crowding of the tosylate group by the C_1 -methylene group and to the stability of the elimination product, the $\Delta^9(11)$ -olefin). This means that the partial bond of the central carbon atom to hydride in the intermediate will be long not requiring a very close approach by the reagent. Thus, steric hindrance should not inhibit much the formation of this intermediate although it should do so in going from it to the displacement product.

There were two objectives in discussing the above example of elimination. One was the illustration of the way of thinking in applying the proposed mechanism and of the simplification introduced by the new mechanism in explaining reactions not well understood. The second objective was to point out, by way of an example, that hindrance to back side attack should not preclude the operation of this mechanism. A weak bonding of the incoming nucleophile to carbon may be sufficient to give the intermediate when the pull on the leaving group is pronounced (due to release of steric strain, easy acceptance of positive charge by the central carbon atom, poor nucleophilicity of the leaving group, etc.).

Although additional examples are available in the literature in support of the predictions made in Table 1, we will not dwell on this subject any further.

The object of developing Table 1 was to give means for predicting the elimination fraction accompanying some displacement reactions. Although the table gives an idea about the trends which are to be expected it still can not be used to make accurate predictions. However the table proves to be useful in two additional ways. The first (the second will be given later) is that it indicates that there are certain conditions which favor elimination. If one looks at these conditions closely he finds that they are similar to conditions which bring about ordinary elimination reactions (e. g. trans eliminations). This similarity forced us to consider the possibility that a similar mechanism may be operating in all elimination reaction. This idea was considered and developed into the statement expressed

in the following paragraph which is suggested as a *working hypothesis*.

Bimolecular 1,2-elimination and nucleophilic substitution reactions, whether in the cyclic or acyclic series, may proceed through a common intermediate of the type described in Figure 5. This statement could be expanded even further in making the hypothesis that 1,2-elimination and nucleophilic substitution reactions (bimolecular or unimolecular, in the cyclic or acyclic series) proceed through a similar type of an intermediate. This would bring together under a common mechanism trans- and cis-eliminations whether of the $E2$ or the $E1$ type, as well as the S_N2 and the S_N1 displacement reactions.

Evidence in favor of this hypothesis can be found among many data available in the literature.

Evidence will be presented first in the rigid cyclohexane system. If this mechanism (we will call it E_N2 which stands for elimination nucleophilic bimolecular) is to be correct, an essential requirement is that it be able to explain why trans elimination is much more common and strongly favored over cis elimination.

Trans elimination in the cyclohexane series is observed when the leaving group is axial (group X in Figure 6). This means, according to the E_N2 mechanism, that Y is the incoming group (case B). Since a base is used in ordinary elimination reactions, Y will be a basic group and according to case B2a elimination can be expected to occur (provided that basicity can be used at least roughly as a measure of nucleophilicity toward hydrogen). On the other hand, when the elimination is cis, Y will be the leaving group (case A) but here the basic properties of X (the base used) do not have any direct effect (case A2d) in causing elimination. In fact the stronger the base used the greater may be its nucleophilicity toward carbon which should decrease the elimination fraction (case A2c). This also explains why elimination, in this case, is easier when a weak nucleophile (e. g. halide) is used. In either trans or cis elimination it is always the equatorial group Y which removes the cis β -hydrogen atom whether Y is the incoming or the leaving group. According to the E_N2 mechanism the only difference between cis and trans elimination is that in the former the β -hydrogen atom is pulled off by the equatorial leaving group Y (Figure 5), whereas, in the latter it is pulled off by the equatorial incoming group Y (Figure 6).

The argument presented above explains why cis elimination is not well known and why a special mechanism had to be suggested when elimination was observed to occur in the reaction of non-basic nucleophiles (Cl, Br) with tosylates,

contrary to the belief that a strong base was needed and that the leaving group had to be axial.

Further discussion on the geometry of the intermediate may be appropriate at this point. The geometry provides an additional reason for the preference for trans elimination in the cyclohexane series and is at the same time a very important factor to consider when discussing eliminations and when applying Table 1.

The geometry of the intermediate II will generally differ from that having a planar central carbon atom. In facile reactions the intermediate would be expected to resemble more closely the starting material than the product. This implies that the geometry of the carbon atom in II would lie somewhere between the tetrahedral structure of the starting material I and a planar structure. This means in the case of trans elimination (Y incoming) that the C-Y partial bond of the intermediate will have an orientation which will lie somewhere between one which is coplanar to the C-H (at best, as far as ease of elimination goes) and one which is vertical to a planar central carbon atom (at worst). In the case of a facile cis elimination (Y leaving), the C-Y partial bond may have an orientation which will lie between the equatorial orientation (at worst) and that vertical to a planar central carbon atom (at best). So, only when the central carbon atom of the intermediate is planar is trans and cis elimination equally favored as far as this factor is concerned. Otherwise, trans elimination should be favored over cis for the additional reason of greater proximity to coplanarity between C-Y and C-H in trans than in cis elimination.

This type of geometrical factor should also be seriously taken into account when applying the proposed mechanism to other cyclic systems besides the cyclohexane system.

An example in favor of the E_N2 mechanism is the observation made by Eliel and Ro (27) who found that the elimination (45%) which accompanied the bimolecular reaction of cyclohexyl tosylate with sodium thiophenoxide in 87% ethanol at 25°C was ten times as fast as the reaction of the same tosylate with sodium hydroxide which proceeds to give mostly elimination. It was expected, in contrast to these results, that hydroxide would react faster than thiophenoxide since the former is a stronger base. The authors could not explain this result and felt that further exploration of this phenomenon and in general of the large proportion of E2 elimination occurring in the reaction of axial tosylates was needed. Eliel's results can be explained, however, by means of the E_N2 mechanism. Cyclohexyl tosylate should react in its axial conformation as deduced from the composition of the tosylate at conformational equilibrium (27) and from the

known rates (27) of reaction of axial vs equatorial tosylates. This requires that the incoming base be equatorial. The thiophenoxide ion should react faster than the hydroxide in forming the intermediate by virtue of its being a better nucleophile toward carbon. Although this does not require that the overall reaction be faster with thiophenoxide it, nevertheless, makes this quite possible and easy to understand. On the other hand, the greater nucleophilicity of hydroxide toward hydrogen (we assume that nucleophilicity toward hydrogen parallels basicity to some extent) is exemplified by the large elimination fraction observed with hydroxide. It seems that the use of the E_N2 mechanism in explaining Eliel's results is more reasonable than the use of other possible explanations (such as one based on an assumption that the nucleophilicity of thiophenoxide toward hydrogen is larger than that of hydroxide or that thiophenoxide reacts by an E_N2 mechanism whereas, hydroxide reacts by the so-called E2) thus providing evidence in favor of the E_N2 mechanism.

Among other examples which could be mentioned in support of the E_N2 mechanism is reaction of some amines in the rigid cyclohexane series with nitrous acid. Axial amines give, in addition to the alcohol, a large proportion of elimination product, whereas equatorial amines give almost no detectable amount of elimination (32). This observation is in agreement with the view expressed by the E_N2 mechanism, namely, that it is the equatorial group Y of the intermediate which acts as the base in removing the β -hydrogen atom and not a foreign solvent molecule. In the case of the reaction of the axial amine with nitrous acid (the diazonium salt is actually the reacting species), the incoming equatorial group Y should be a solvent molecule (e.g., acetic acid or water). In spite of the weakly basic properties of the solvent molecule elimination is observed because of the weakening of the C-H bond due to the inductive effect caused by the N_2^+ group and because of the very weak C-Y bond in the intermediate which should resemble the diazonium ion itself. Participation by hydrogen may also be involved. In the case of the equatorial amines, however, the equatorial group Y is the leaving group, namely, N_2 which can not interact with the β -hydrogen atoms. Thus, elimination is not observed. These data are in agreement with the E_N2 mechanism and they suggest furthermore that the β -hydrogen is removed by the equatorial Y group and not by a foreign solvent molecule. This does not preclude, as was mentioned earlier, participation of the solvent in solvating the leaving ionic species Y and H or the molecule Y-H, thus influencing the removal of the hydrogen atom. It is possible, however, that the solvent could

have a more direct effect in those cases in which it has a considerably greater nucleophilicity toward hydrogen than the Y group itself. If a solvent molecule (other than the one serving as the incoming group in the case of the axial amine) were removing the hydrogen then, the amount of olefin formed from the two amines should not be so dramatically different.

Even though the example of nitrous acid deaminations should not be considered very seriously as favoring the E_N2 mechanism, it is a very useful one because it can serve as a link between the E_N2 mechanism and the S_N1 and $E1$ reactions. In fact it brought about the idea that the S_N1 and $E1$ reactions may proceed through an intermediate of a type similar to that giving rise to the E_N2 and S_N2 reactions. This intermediate has characteristics which differ only in degree and not in type from those of the intermediate II of Figure 5 or Figure 6. In this intermediate the C-Y and C-X partial bond lengths are longer and the degree of partial positive charge on the central carbon atom is large. Again it can give rise to displacement or to elimination product but because of the large partial bond lengths and the longer life of this intermediate, a number of additional transformations may have a chance to operate in this case. For example, foreign species (ions, solvent molecules) may diffuse between the α -carbon and Y or the carbon and X and take the place of Y and X. The greater the partial positive charge and the longer the C-Y and the C-X partial bond lengths, the greater should be the extent of diffusion. The displacement or elimination products may then result from the action of the new species that diffused in instead of resulting from the action of the original Y and X groups. Retention or inversion of configuration is possible. The large positive charge on carbon and the large C-Y partial bond length may also result in an interaction between the central carbon atom and the β -hydrogen atom in the intermediate. This is suggested by the 1,2 migration of hydrogen observed in the nitrous acid deamination reaction (and other $E1$ or S_N1 reactions). If the mechanism is expanded to include the S_N1 and $E1$ reactions, the migration of hydrogen is best explained by assuming that participation of the neighboring hydrogen takes place in spite of its simultaneous interaction with Y in the intermediate. Such participation should be expected to increase (and actually be important only) as the intermediate becomes more nearly a carbonium ion or has in general a long C-Y bond (very little bond formation with the incoming group Y).

The fact that S_N1 and $E1$ reactions are known to give an intermediate carbonium ion, coupled with our representation of this interme-

diate by VI, and with our suggestion that it can give almost all the known reaction products, can be used as a strong argument in favor of the existence of an intermediate in almost all nucleophilic reactions and thus of the E_N2 mechanism which is based on the existence of such an intermediate. The argument is that it would be quite unnatural if an intermediate (a dip in the energy curve along the reaction coordinate) was involved in some reactions (S_N1 , $E1$) but not in others, e. g. S_N2 , which are now assumed to proceed through a transition state (no dip in the energy curve). It seems reasonable to assume that almost all reactions proceed through an intermediate. The life of this intermediate (determined by the dip in the energy curve) should vary from almost zero (almost no dip, almost a transition state) to on up. This statement suggests that there is no sharp distinction between S_N2 and S_N1 reactions as well as between $E2$ and $E1$ reactions. The view that there is no sharp difference between S_N2 and S_N1 reactions has been expressed by others (37, 38) also.

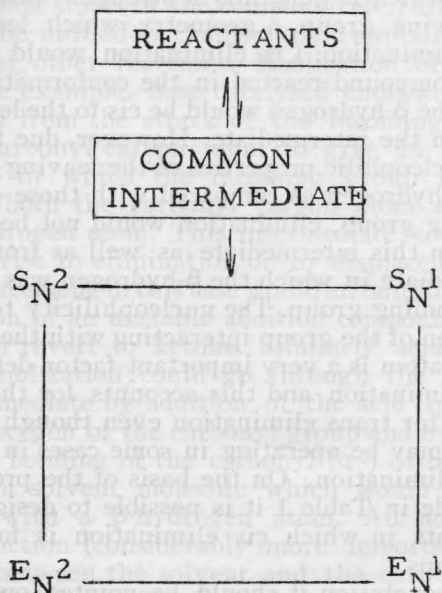
A graphical representation of the unified mechanism is given in Figure 8. The reactants involved in nucleophilic reactions are assumed to give rise to an intermediate of the type described by the intermediate II (Figure 6) or to a similar type intermediate in the acyclic series. In this common intermediate the C-Y (Y group incoming) and C-X partial bond lengths may vary from almost full bonds to almost no bonds (solvation only), the charge on the central carbon atom may vary from a negative value to that of a carbonium ion and the β -hydrogen may be fully bonded to the β -carbon atom or may be partially detached and interacting with the Y group or with both the Y group and the central carbon atom or may be interacting mainly with the central carbon atom (participation by hydrogen) and only little with the Y group. Elimination or rearrangement may take place in the latter case. Participation by other groups in addition to hydrogen (e. g., by carbon) may not be excluded.

The interaction of the Y group may be much larger* with the central carbon atom of the intermediate than with the β -hydrogen in which case displacement (S_N2 or S_N1) may be favored (depending also on the other factors outlined in Table 1). If the interaction of Y with the carbon and the hydrogen are comparable, both

* The term «larger interaction between two species in the intermediate» should be interpreted as equivalent to «smaller activation energy leading from the intermediate to the transition state for the formation of that product involving formation of a bond between the two species».

displacement (S_N2 or S_N1) and elimination (E_N2 or E_N1) may be favored. Finally if Y interacts more strenuously with the hydrogen than with the carbon, elimination (E_N2 or E_N1 resembling actually what is now known as the $E2$ or the $E1$ elimination respectively) may be favored.

The common intermediate of the unified mechanism may be short or long lived but in any case it can explain the nucleophilic reactions. The products (displacement or elimination) and the mechanism by which they are formed (S_N2 , S_N1 , E_N2 and E_N1) are described by points within the product-square of Figure 8. The



Product-Square

Fig. 8. The unified mechanism for nucleophilic reactions

vertical coordinate of the square is a measure of the composition of the reaction product (elimination and displacement). It varies from 100% elimination (bottom) to 100% displacement (top). The horizontal coordinate is an approximate measure of the covalency of the partial bonds in the two transition states leading to displacement and to elimination. It approximates the percent of bimolecular or unimolecular character by which the displacement and elimination products of each particular reaction are formed. Thus, each point of the square corresponds to a reaction. The vertical distances of a point from the two horizontal edges of the square determine the elimination fraction of the reaction, whereas, the two horizontal distances of this point from the two vertical sides of the square determine whether and how much the reaction resembles the S_N2 vs the S_N1 type or the E_N2 vs the E_N1 type.

The fact, that the four nucleophilic reaction

mechanisms of Figure 8 occupy points only (the four corners) in the reaction square as compared to the infinite points within the square, should not lead one to believe that most reactions lie away from the four extremes. Since reaction rates vary exponentially with activation energies the competition between displacement and elimination should result, in general, in one product predominating heavily over the other, and thus, accumulation of points near the top and near the bottom of the reaction square should be expected. The accumulation of points along the two vertical sides of the square should not be equally pronounced.

The unified mechanism which we propose for all nucleophilic substitution and elimination reactions has been developed by using a rigid cyclohexane system as a model. The discussion was simplified by using this system because it has the advantage of having only one conformation rather than existing in several rotational conformations, which is the case with compounds of the acyclic series. However, the same arguments can be used in acyclic systems. A similar intermediate can be involved (Figure 9) but

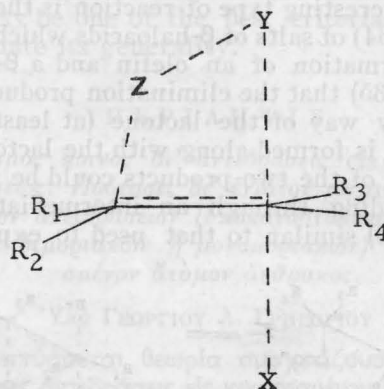


Fig. 9. The «Common Intermediate» of the unified mechanism

either X or Y can be the groups interacting with and abstracting the β -hydrogen (since the molecule can react in several rotational conformations) although preference for abstraction by one of the groups will be exhibited. The predictions made in Table 1 and the unified mechanism described by Figure 8 (although rearrangements and S_N1 reactions are not indicated in the figure) can be considered to apply in this system also. Some of the experimental data which were used in support of the mechanism in the cyclohexane system have their identical counterparts in the acyclic series. The reaction of the p-bromobenzenesulfonate of 1,1-diphenylpropanol-2 with lithium chloride results in elimination (25c). This example corresponds to the elimination accompanying the displacement of

tosylates by halides in the cyclohexane system.

The elimination which results on reaction (36) of the *p*-toluenesulfonate of 3-phenylbutanol-2 with lithium aluminum hydride to give 2-phenylbutene-2 could probably be attributed to crowding of the central carbon atom and to the activation of the β -hydrogen atom by the phenyl group as well as to its tertiary character (which may facilitate, in general, participation).

An example similar to that observed by Eliel and Ro (27) in the cyclohexane system is available in the acyclic series. De La Mare and Vernon (33) found that the bimolecular elimination observed in the reaction of *t*-butyl chloride with thiophenoxide (90% elimination and some substitution) was faster than the corresponding reaction with either ethoxide or phenoxide. These latter ions are stronger bases than thiophenoxide and if this means (which is likely) that they are more nucleophilic toward hydrogen, then, the elimination observed with these ions should be faster than with thiophenoxide. The fact that it is slower can be explained by means of the E_N2 mechanism as was explained the similar discrepancy in the cyclohexane series.

An interesting type of reaction is the decomposition (34) of salts of β -haloacids which results in the formation of an olefin and a β -lactone. It seems (35) that the elimination product is not formed by way of the lactone (at least not always) but is formed along with the lactone. The formation of the two products could be pictured as proceeding through an intermediate VIII (Figure 10) similar to that used to explain the

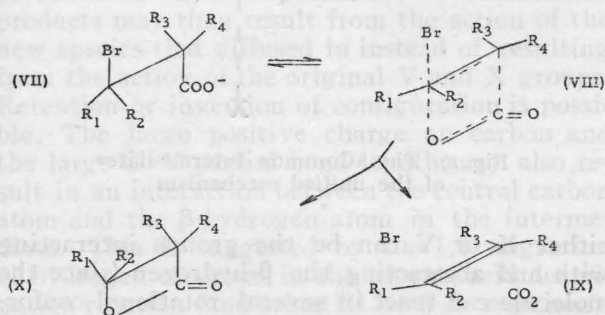


Fig. 10. Decomposition of salts of β -haloacids

unified mechanism for nucleophilic substitution and elimination reactions rather than looking at them as two distinct reactions, a displacement and an $E2$ type of elimination competing against each other. Thus, the intermediate VIII could give rise to both elimination product IX and substitution product X. Even if the olefin is formed from the lactone rather than from the bromoacid salt, an intermediate similar to VIII (with the attacking nucleophile having taken the place of Br) can be assumed to be formed

from the lactone X and then give rise to the olefin.

An essential requirement in order for the E_N2 mechanism to be applicable to the acyclic series is that it be able to explain the preference for trans over cis elimination. The argument that can be used here is similar to that advanced in the cyclic series. Here the compound undergoing elimination can react in several rotational conformations. Elimination should be favored when the compound reacts in that rotational conformation in which the β -hydrogen is cis to the incoming nucleophile (namely trans to the leaving group) which is generally a stronger base than the leaving group, a geometry which leads to trans elimination. Cis elimination would result if the compound reacted in the conformation in which the β -hydrogen would be cis to the leaving group in the intermediate. However, due to the poor nucleophilic properties of the leaving group toward hydrogen as compared with those of the incoming group, elimination would not be favored from this intermediate as well as from the intermediate in which the β -hydrogen was cis to the incoming group. The nucleophilicity toward hydrogen of the group interacting with the β -hydrogen atom is a very important factor determining elimination and this accounts for the preference for trans elimination even though other factors may be operating in some cases in favor of cis elimination. On the basis of the predictions made in Table 1 it is possible to design experiments in which cis elimination is favored over trans.

In conclusion it should be pointed out that the use of only a limited amount of evidence from the literature in support of the unified mechanism was not caused by a lack of additional evidence. The object of this paper was to present the unified mechanism as a working hypothesis and to devise a means for testing it. Table 1 and other considerations not included in the Table but discussed in this paper, as well as the approach used provide means for testing this hypothesis. If the unified mechanism is correct, the application of Table 1 to the many elimination reactions available in the literature should result in predictions which should be in accord with the experimental data. The author has applied this hypothesis to a number of reactions and finds the applicability of this hypothesis to be general. E. g. the competition of the Saytzeff with the Hoffmann type of elimination could be explained by means of Table 1 if proper emphasis were placed on the effect of the charge on the leaving group and the nucleophilic properties of the incoming group, as well as, on the steric requirements of both groups involved and the rest of the molecule in addition to the emphasis placed on the other factors invol-

ved (e. g. stability of the olefin, degree of bond formation and bond breaking in the intermediate etc.). The use of this mechanism would have mitigated the controversy between the schools of thought which considered the electronic charge of the leaving group important versus those which considered the steric effects as important.

The unified mechanism could explain the trends observed in nucleophilic reactions (trans vs cis elimination, 1-olefin vs 2-olefin formation, elimination vs substitution, isotope effects etc.) as several factors (e. g. nucleophilicity of the attacking group, bulk of this group, bulk and electronegativity of substituents on the α - and β -carbon atoms of the compound etc.) are varied.

The unified mechanism could explain a number of other reactions. Enolization of ketones is one example. Base catalyzed enolization may result from the attack of the incoming base on the carbonyl carbon atom to give an intermediate in which the incoming group interacts with both the carbonyl carbon atom and a cis β -hydrogen atom. This intermediate could then give rise to elimination or to displacement but displacement in this case would amount to the formation of an unstable addition compound which would revert to ketone. Similarly acid catalyzed enolization could go through the common intermediate by addition of the acid species to the oxygen of the carbonyl group and by a very weak bonding of the carbonyl (α -) carbon atom with a solvent molecule which would interact also with a β -hydrogen atom. An additional interaction (considerably more important than that between the solvent and the carbon atom) in this intermediate may be that between the β -hydrogen and the α -carbon atom (participation by hydrogen). This interaction is assumed, as mentioned before, to operate in general in the common intermediate of the unified mechanism but is expected to become important only in some cases, e. g. when the central carbon atom carries a large fraction of positive charge or when the incoming group can not coordinate too closely with the carbon due, e. g., to steric hindrance.

The unified mechanism could be used to explain many 1,2-elimination reactions other than those involving hydrogen as one of the two species eliminated.

An interesting extension of the unified mechanism could be the application to the competition observed between coupling and disproportionation of free radicals — reactions which should be classified as electrophilic rather than nucleophilic. It is reasonable to consider that the reaction between two radicals could result in the formation of an intermediate of the type described by the «common intermediate» in which the incoming radical could interact with

both the radical center and a β -hydrogen atom. This intermediate could then give rise to either coupling (equivalent to displacement) or to disproportionation (equivalent to elimination).

Every experimental observation available in the literature would require a long discussion in order to illustrate the applicability of the unified mechanism. We, therefore, will not proceed with additional discussions on the numerous applications of this hypothesis.

It is hoped that the evidence presented in this paper and the orderly pattern into which nucleophilic reactions are arranged by means of the unified mechanism will stimulate the use of this theory when interpreting nucleophilic reactions. Actually, the unified mechanism could be useful, perhaps, in interpreting elimination reactions in their broader sense, *i. e.*, without restriction to formation of carbon-carbon double bonds characteristic of most of the examples and discussions presented in this paper. Although certain aspects of this theory can be checked by means of experimental evidence either already available or obtainable, other aspects are not subject to critical experimental evaluation. Therefore, the applicability of the unified mechanism may be one of the best criteria by which to evaluate its generality.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Μηχανισμός κοινός δι' αντιδράσεις *cis* και *trans* απόσπασεως. Πρότασις δι' ενιαίον μηχανισμόν νουκλεοφίλων αντιδράσεων (υποκαταστάσεως και απόσπασεως διμοριακών ή μονομοριακών) εις κεκορεσμένον άτομον άνθρακος.

*Υπό ΓΕΩΡΓΙΟΥ Α. ΓΡΗΓΟΡΙΟΥ

Αναπτύσσεται θεωρία συσχετιζουσα τας νουκλεοφίλους αντιδράσεις εις κεκορεσμένον άτομον άνθρακος και παρουσιάζεται αυτή ως έν εφαρμογή υπόθεσις. Συμφώνως προς ταύτην αι άνωτέρω αντιδράσεις λαμβάνουν χώραν δι' ενός «ενιαίου μηχανισμού» βασιζομένου εις τόν σχηματισμόν «κοινού ενδιάμεσου» του τύπου του περιγραφομένου υπό τής εικ. 9, δυναμένου να οδηγήση εις προϊόντα υποκαταστάσεως ή απόσπασεως διὰ διμοριακού ή μονομοριακού μηχανισμού.

Προϋποτίθεται ούτως ή ύπαρξις ενός ενδιάμεσου προϊόντος και όχι μιās μεταβατικής καταστάσεως, άν και εις ώρισμένας εξαιρετικάς περιπτώσεις τó ενδιάμεσον τουτο είναι τόσον βραχύβιον (ή άνευ ζωής), ώστε δέν δύναται να διακριθί από μιαν μεταβατικήν κατάστασιν.

Εις τó κοινόν ενδιάμεσον (εικ. 9) τó Y και X παριστούν είτε τó υποκαθιστόν νουκλεόφιλον είτε τó υποκαθιστάμενον τοιούτον*, τó δέ Z παριστά-

* Προς άπλοποίησιν εις τήν εικόνα ταύτην τó Y είναι τó υποκαθιστόν νουκλεόφιλον.

νει συνήθως, ἀλλ' ὄχι ἀπαραιτήτως, β-ὕδρογονοά-
τομον.

Ἀναλόγως τῆς ἀντιδράσεως οἱ μερικοὶ δεσμοὶ
C-Y καὶ C-X δύνανται νὰ κυμαίνωνται μεταξύ
πλήρους σχεδὸν δεσμοῦ καὶ οὐδενὸς τοιοῦτου (μό-
νον διαλύτως) τὸ δὲ φορτίον τοῦ α-ἀτόμου ἄν-
θρακος, τοῦ φέροντος τὰ Y καὶ X, δύναται νὰ κυ-
μαίνεται μεταξύ ἀρνητικῆς τιμῆς καὶ τῆς τοῦ καρ-
βωνίου. Ἡ ὁμάς Z (ὕδρογονον ἢ ἄλλη) δύναται νὰ
συνδέεται πλήρως πρὸς β-ἄτομον ἄνθρακος ἢ νὰ
ἔχη μερικῶς ἀποσπασθῆ καὶ ἀλληλεπιδράσει μετὰ
τῆς ὁμάδος Y (ἢ μετὰ μιᾶς cis X-ὁμάδος) ἢ συγ-
χρόνως μετὰ τῆς ὁμάδος Y καὶ τοῦ κεντρικοῦ ἀτό-
μου ἄνθρακος ἢ τέλος κυρίως μετὰ τοῦ κεντρικοῦ
ἀτόμου ἄνθρακος (συμμετοχῆ τῆς Z) καὶ μόνον ὀλί-
γον μετὰ τῆς Y. Ἡ ἀλληλεπίδρασις τῆς ὁμάδος Y,
ἂφ' ἑτέρου, μετὰ τοῦ α-ἀτόμου ἄνθρακος δύναται νὰ
εἶναι εἴτε πολὺ μεγαλύτερα εἴτε πολὺ μικρότερα *
τῆς μετὰ τῆς ὁμάδος Z, εἴτε αἱ δύο ἀλληλεπίδρα-
σεις δύνανται νὰ εἶναι παρόμοιαι.

Τὸ «κοινὸν τοῦτο ἐνδιάμεσον» καὶ αἱ δυνατὰ
ἀλληλεπιδράσεις τῶν ὁμάδων εἰς αὐτὸ ἐχρησιμο-
ποιήθησαν (βλέπε εἰκ. 8 καὶ σχετικὴν διερεύνησιν)
διὰ τὴν ἐξήγησιν τοῦ σχηματισμοῦ τῶν διαφόρων
προϊόντων κατὰ τὰς νουκλεοφίλους ἀντιδράσεις εἰς
κεκορεσμένον ἄτομον ἄνθρακος. Π. χ. μεταβολὴ τῶν
τριῶν δεσμῶν C-X, C-Y καὶ C-Z ἐπεξηγεῖ (κατὰ
προσέγγισιν) τὴν μεταβολὴν τοῦ μηχανισμοῦ ἀπὸ
διμοριακὸν εἰς μονομοριακόν· μία μεταβολὴ εἰς
τὴν σχετικὴν ἀλληλεπίδρασιν μετὰ Y καὶ C καὶ
Y καὶ Z (ἢ μετὰ Z καὶ α-ἀτόμου ἄνθρακος ἔχει
ἐπίσης σημασίαν, ἀφοῦ ἡ αὔξησις τῆς Z-C ἀλλη-
λεπιδράσεως ἔχει τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα ὅπως ἡ ἐ-
λάττωσις τῆς Y-C καὶ αὔξησις τῆς Y-Z ἀλληλε-
πιδράσεως) ὁμοῦ μετὰ ἄλλων συντελεστῶν (βλέπε
πίνακα 1) δύναται νὰ ἐξηγήσῃ τὴν παραλλαγὴν με-
ταξὺ ὑποκαταστάσεως καὶ ἀποσπάσεως.

Προτείνεται ἐπίσης (ἢ ἄποψις ὅμως αὕτη εἶναι
ὑπὸ μελέτην) ὅτι ὁ «ἐνιαῖος μηχανισμὸς» θὰ ἦτο
χρήσιμος διὰ τὴν ἐρμηνείαν τῶν ἀντιδράσεων ἀπο-
σπάσεως, ὑπὸ τὴν εὐρύτεραν τῶν ἔννοιαν (συμπε-
ριλαμβανομένου ἐπίσης καὶ τοῦ σχηματισμοῦ τρι-
πλῶν δεσμῶν μετὰ ἀτόμων ἄνθρακος) ἄνευ περιο-
ρισμοῦ εἰς τὸν σχηματισμὸν διπλῶν δεσμῶν μετὰ
τῶν ἀτόμων ἄνθρακος.

Ὁ «ἐνιαῖος μηχανισμὸς» εἶναι τὸ ἀποτέλεσμα
τῆς γενικεύσεως τοῦ κοινοῦ μηχανισμοῦ (συμβολι-
ζομένου ὡς E_N2) τοῦ ἀναπτυσσομένου εἰς τὸ πα-
ρὸν ἄρθρον καὶ βασιζομένου εἰς τὸ ἐνδιάμεσον XI,
διὰ τὰς ἀντιδράσεις cis καὶ trans ἀποσπάσεως. Πα-
ρέχονται ἐνδείξεις συνηγοροῦσαι ὑπὲρ τοῦ E_N2 μη-
χανισμοῦ ἐνῶ ἢ εἰσαχθεῖσα ὑπόθεσις ἐπιτρέπει τὴν
περαιτέρω δοκιμασίαν τοῦ μηχανισμοῦ τούτου.

* Ὁ ὅρος «μεγαλύτερα (ἢ μικρότερα) ἀλληλεπίδρασις
μεταξὺ δύο εἰδῶν εἰς τὸ ἐνδιάμεσον» χρησιμοποιεῖται ἀντὶ
τοῦ μικρότερα (ἢ μεγαλύτερα) ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως,
ὁδηγοῦσα ἐκ τοῦ ἐνδιαμέσου πρὸς τὴν μεταβατικὴν κατά-
στασιν πρὸς σχηματισμὸν ἐκείνου τοῦ προϊόντος, τὸ ὅποιον
συνεπάγεται τὴν δημιουργίαν δεσμοῦ μετὰ τῶν δύο
εἰδῶν.

BIBLIOGRAPHY

1. Michael A.: *J. prakt. Chem.*, **52**, 289 (1895).
2. Frankland P. F.: *J. Chem. Soc.*, 654 (1912).
3. Fittig R. and Petri C.: *Ann.*, **195**, 56 (1879); Wislicenus J., *ibid.*, **248**, 281 (1888); Hückel W., Tappe W. and Legutka G., *ibid.*, **543**, 191 (1940); Hoff M. C., Greenlee K. W. and Boord C. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3329 (1951); Cram D. J., *ibid.*, **74**, 2149 (1952); Curtin D. Y. and Kellom D. B., *Abstracts, 122nd Meeting of the A.C.S.*, Atlantic City, N. J., Sept. 1952, p. 23M.; Curtin D. Y., *Record Chem. Prog.*, **12**, 111 (1954); Cram D. J., Green F. D. and Depuy C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 790 (1956); Hughes E. D., Ingold C. K. and Rose J. B., *J. Chem. Soc.*, 3839 (1953); Metzger S. H., Jr. Review, *Organic Seminars*, University of Illinois, Fall Semester, 1957-58, p. 158.
4. Cristol S. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 338 (1947).
5. Cristol S. J., House N. L. and Meek J. S.: *ibid.*, **73**, 674 (1951).
6. Dhar M. L., Hughes E. D., Ingold C. K., Mandour A. M. M., Maw G. A., Wolf L. I.: *J. Chem. Soc.*, 2093 (1948).
7. Ingold C. K.: «*Structure and Mechanism in Organic Chemistry*», Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953, p. 464 ff.
8. Cristol S. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1894 (1949).
9. Cristol S. J. and Hause N. L.: *ibid.*, **74**, 2193 (1952).
10. Cristol S. J. and Norris W. P.: *ibid.*, **76**, 3005 (1954).
11. Arnold R. T. and Richardson P. N.: *ibid.*, **76**, 3649 (1954).
12. Bordwell F. G. and Kern K. J.: *ibid.*, **77**, 1141 (1955).
13. Weinstock J. and Bordwell F. G.: *ibid.*, **77**, 6706 (1955).
14. Cristol S. J., Stermitz F. R. and Ramey P. S.: *ibid.*, **78**, 4939 (1956).
15. Cristol S. J. and Hoegger E. F.: *ibid.*, **79**, 3438 (1957).
16. Cristol S. J. and Arganbright R. P.: *ibid.*, **79**, 3441 (1957).
17. Metzger S. H.: Jr., *Organic Seminars, University of Illinois, Fall Semester, 1957-58*, p. 158.
18. Skell P. S. and Hauser C. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1661 (1945).
19. Cristol S. J. and Fix D. D.: *ibid.*, **75**, 2647 (1953).
20. Hill D. G., Steward D., Kantor S. W., Judge W. A. and Hauser C. R.: *ibid.*, **76**, 5129 (1954).
21. Weinstock J., Pearson R. G. and Bordwell F. G.: *ibid.*, **78**, 3473 (1956).
22. Skell P. S. and McNamara J. H.: *ibid.*, **79**, 86 (1957).
23. Bordwell F. G. and Landis P. S.: *ibid.*, **79**, 1593 (1957).
24. Winstein S., Darwish D. and Holnees N. J.: *ibid.*, **78**, 2915 (1956).
25. a) Solomon A. L. and Thomas H. C.: *Ibid.*, **72**, 2028 (1950); b) Holysz R. P., *ibid.*, **75**, 4432 (1953); c) Cram D. J. and Elhafez F. A. A. **2**, *ibid.*, **76**, 28 (1954).
26. Corey E. J. and Gregoriou G. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, *In Preparation*.
27. Eliel E. L. and Ro R. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5995 (1957).
28. Corey E. J. and Gregoriou G. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, *In Preparation*.
29. Fried J. and Sabo E. F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1130 (1957).
30. Bernstein S., Lenhard R. H. and Williams J. H.: *J. Org. Chem.*, **19**, 41 (1954).
31. Hammond G. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
32. Shoppee C. W., Evans D. E. and Summers G. H. R.: *J. Chem. Soc.*, 97 (1957).
33. De la Mare P. B. D. and Vernon C. A.: *ibid.*, 41 (1956).
34. Johansson H. and Hagman S. M.: *Ber.*, **55**, 647 (1922).
35. Cristol S. J. and Norris W. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 632, 2645 (1953).
36. Cram D. J.: *ibid.*, **74**, 2149 (1952).
37. Streitwieser A., Jr. Review: *Chem. Reviews*, **56**, 639 (1956).
38. Hückel W. and Tomopoulos K.: *Ann.*, **610**, 78 (1957).

(Received 9 April 1958)

Γήρανσις τῶν δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως λαμβανομένων ὀξειδίων τοῦ ἀργιλίου

III. Ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας

ὑπὸ Θ. Ν. ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗ

Διὰ προγενεστέρων ἐργασιῶν εἶχεν ἀποδειχθῆ, ὅτι, αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, ἡ ταχύτης γήρανσεως τοῦ δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως λαμβανομένου $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ αὐξάνει, ἐνῶ εἰς τοὺς 120°C αὕτη εἶναι μηδενική.

Εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην διερευνᾶται λεπτομερέστερον ἡ περιοχὴ 61°C – 120°C καὶ προωθοῦνται αἱ μετρήσεις ἕως 150°C . Ἀπεδείχθη ὅτι ἡ ταχύτης γήρανσεως διέρχεται ἐν μέγιστον περὶ τοὺς 90°C , εἶτα, αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, ἐλαττοῦται μέχρι μηδενισμοῦ εἰς τοὺς 120°C , πέραν δὲ τῆς θερμοκρασίας ταύτης τὸ ὀξείδιον «ἀνανεοῦται». Τὸ παρουσιαζόμενον θερμοκρασιακὸν μέγιστον καὶ ἡ ἐμφάνισις πέραν τῶν 90°C ἀρνητικῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως ἀποκαλύπτεται διὰ πρώτην διεθνῶς φορὰν εἰς τὴν περιοχὴν τῆς καθ' ἑαυτῷ ἕτερογενοῦς κινητικῆς, ἐμφαίνει δὲ συνυπαρξιν φαινομένου ἀντιστρόφου τῆς γήρανσεως, ὅπερ εἶναι ἡ δημιουργία νέων ἀταξιδίων εἰς τὸ ὀξείδιον ἢ ἡ ἀποκάλυψις προϋπαρχόντων ἐνεργῶν κέντρων, ἐπερχομένη λόγῳ ἐκροφῆσεως ὕδατος.

Εἰσαγωγή

Εἰς προγενεστέραν ἐργασίαν (1) εἶχεν ἀποδειχθῆ ὅτι ἐκ τῶν δύο ($\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ καὶ $\gamma_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) διὰ τῶν ἐργασιῶν (2–4) ἀνοδικῶς παρασκευασθέντων καὶ μελετηθέντων (5–8) ὀξειδίων τοῦ ἀργιλίου, ἅτινα παρουσιάζουν διαφορετικὴν δευτερεύουσαν δομὴν, μόνον τὸ $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ γήρασκεῖ εἰς θερμοκρασίαν περιβάλλοντος ἐντὸς καὶ ἐκτὸς ὕδατος. Διὰ τῆς μελέτης (9) ἀπεδείχθη, ὅτι ἡ ταχύτης γήρανσεως τοῦ $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ εἰς τὸν ἀέρα αὐξάνει εἰς ὑψηλοτέρας τοῦ περιβάλλοντος θερμοκρασίας (18°C – 61°C), ἐνῶ εἰς τοὺς 120°C αὕτη εἶναι μηδενική. Εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην διερευνᾶται λεπτομερέστερον ἡ περιοχὴ 61°C – 120°C καὶ προωθοῦνται αἱ μετρήσεις ἕως 150°C .

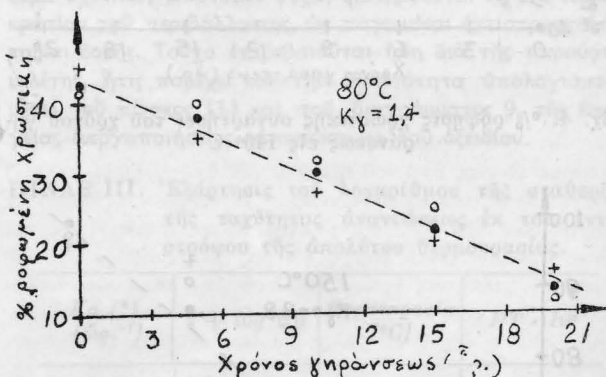
Πειραματικὸν μέρος

ὑπὸ συνθήκας, αἰτίνας περιγράφονται εἰς τὰς μελέτας (10,1–9) ἐγένετο ἡ παρασκευὴ τῶν δειγμάτων τοῦ $\gamma_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ (12 A/dm^2 , χρόνος ὀξειδώσεως $5\text{ min} + 26\text{ sec}$).

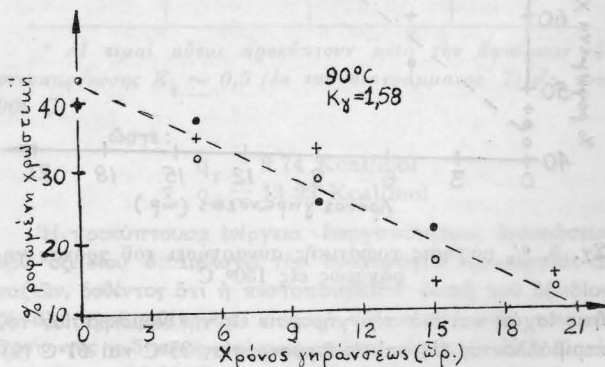
Δέκα πέντε τοιαῦτα δείγματα, μετὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τῶν ἀπὸ τοῦ ροφωμένου θειικοῦ ὀξέος, τὴν ἐκπλυσίν των καὶ τὴν δι' ἠθμοῦ ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὕδατος, ἐτέθησαν εἰς θερμοστάτην θερμοκρασίας 80°C . Μετὰ πάροδον ὀρισμένου χρονικοῦ διαστήματος ἐλαμβάνοντο τρία ἐκ τῶν δειγμάτων τούτων, ἐψύχοντο εἰς τὸν ἀέρα καὶ ἐβάφοντο ἀνὰ ἓν ἐπὶ 2 min δι' 1 cm^3 διαλύματος $0,35\%$ Oroxanal R1. Τὸ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ροφθῆν ποσὸν χρωστικῆς ὑπελογίζετο διὰ μετρήσεως τῆς ὑπολειφθείσης ποσότητος χρωστικῆς διὰ χρωματομέτρου Lange V (1–9). Τὸ σφάλμα ἀναπαραγωγίσεως ὑπελογίσθη εἰς 3% . Αἱ αὐταὶ μετρήσεις ἐγένοντο καὶ εἰς τρία ἕτερα δείγματα ἐκ τῶν ἀρχικῶν, μετὰ πάροδον μεγαλύτερου τοῦ πρώτου χρόνου κ.ο.κ. Ἡ γήρανσις παρηκολούθηθη ἐπὶ 20 συνολικῶς ὥρας. Τὰ αὐτὰ ἐπαναλαμβάνοντο ἐπὶ δοκιμιῶν, τὰ ὁποῖα ἐτέθησαν εἰς θερμοκρασίας 90°C , 100°C , 140°C καὶ 150°C . Ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων τούτων ἐμφαίνονται εἰς τὰ διαγράμματα 1–5.

Ἐκ τῶν διαγραμμάτων τούτων προκύπτει, ὅτι ἡ γήρανσις εἶναι εὐθέως ἀνάλογος τοῦ χρόνου διὰ θερμοκρασίας 80°C , 90°C καὶ 100°C , ἰσχύει δηλ. καὶ ἐναυθα ἡ ἐξίσωσις :

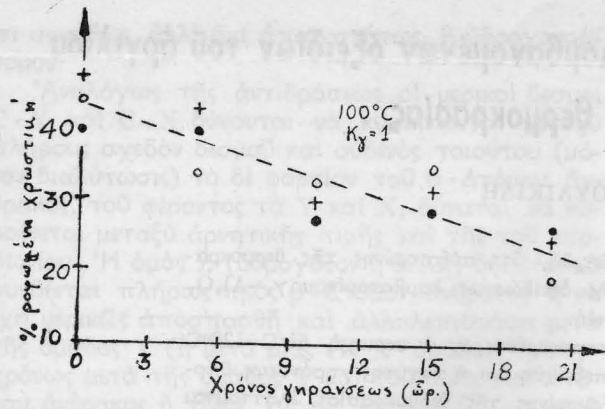
$$v_\gamma = K_\gamma \cdot t$$



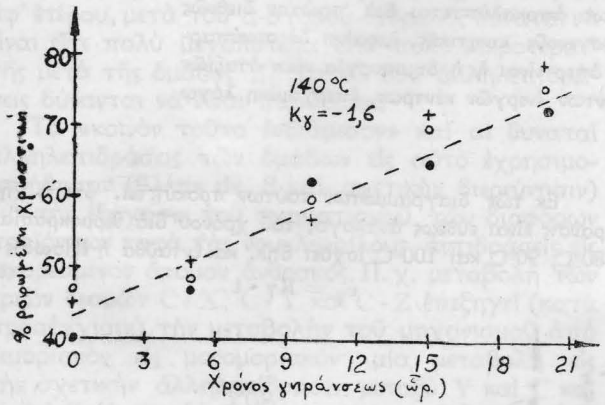
Σχ. 1. % ρόφωσις χρωστικῆς συναρτήσεϊ τοῦ χρόνου γήρανσεως εἰς 80°C



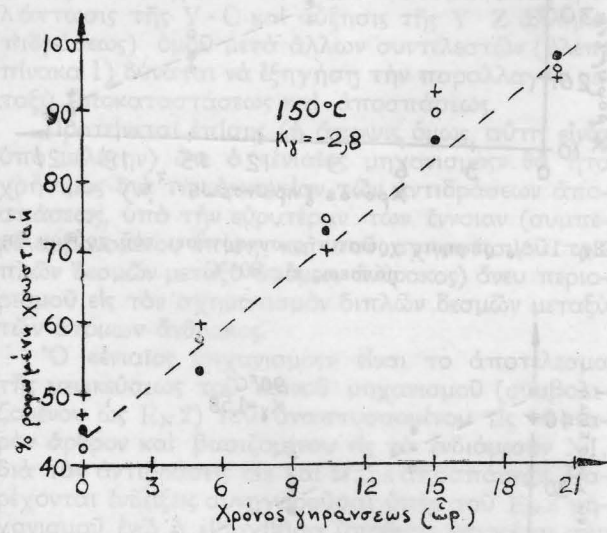
Σχ. 2. % ρόφωσις χρωστικῆς συναρτήσεϊ τοῦ χρόνου γήρανσεως εἰς 90°C



Σχ. 3. % ρόφησης χρωστικής συναρτήσει του χρόνου γήρανσεως εις 100° C



Σχ. 4. % ρόφησης χρωστικής συναρτήσει του χρόνου γήρανσεως εις 140° C



Σχ. 5. % ρόφησης χρωστικής συναρτήσει του χρόνου γήρανσεως εις 150° C

ήτις ισχύει και διά την γήρανσιν εις την θερμοκρασίαν του περιβάλλοντος (1) και εις θερμοκρασίας 35°C και 61°C (9). Αύξανομένης τῆς θερμοκρασίας ἡ ταχύτης γήρανσεως αὐξάνει, τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος διὰ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος οὗσης $K_{\gamma} = 0,6 \text{ ὠρ.}^{-1}$ (1), ἐνῶ εις θερ-

μοκρασίαν 90°C $K_{\gamma} = 1,58 \text{ ὠρ.}^{-1}$. Ἐκ τῆς θερμοκρασίας ταύτης παρατηρεῖται ἐλάττωσις τῆς ταχύτητος γήρανσεως ($K_{\gamma} = 1 \text{ ὠρ.}^{-1}$ δι' 100°C) μέχρι μηδενισμοῦ τῆς εἰς τοὺς 120°C (9). Πέραν τῆς θερμοκρασίας ταύτης ἐπέρχεται τὸ ἐκπληκτικὸν φαινόμενον τῆς συναρτήσεως τοῦ χρόνου θερμάνσεως «ἀνανεώσεως» τοῦ ὀξειδίου, ὅπερ ροφᾷ περισσοτέραν χρωστικὴν ἢ ἀμέσως μετὰ τὴν παρασκευὴν του. Τὸ φαινόμενον τῆς ἀνανεώσεως ὑπακοῦει καὶ αὐτὸ εἰς τὸν νόμον:

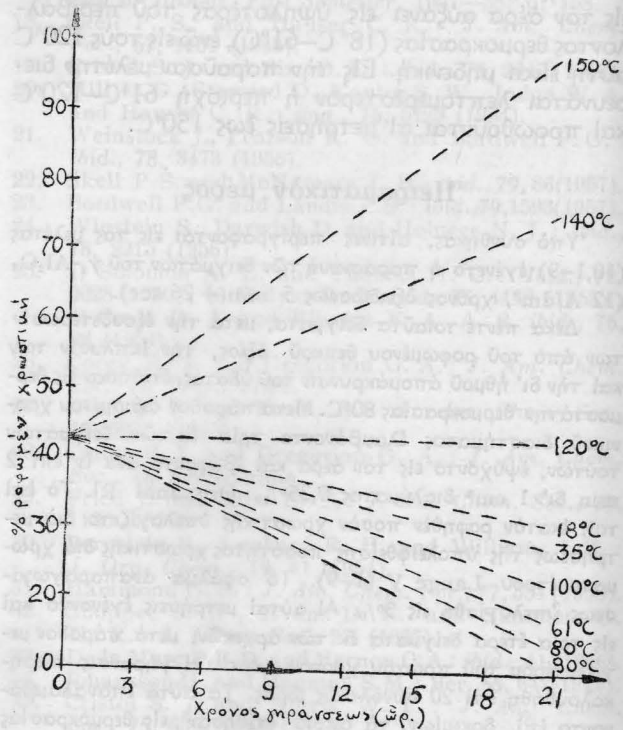
$$v_a = K_a \cdot t$$

Πάντα τὰ ἀνωτέρω ἀναφερθέντα ἐμφαίνονται παραστατικώτερον εἰς τὸν πίνακα I καὶ τὰ διαγράμματα 6 καὶ 7, ὅπου τὸ ὅλον φαινόμενον ἐξετάζεται συναρτήσεως τῆς θερμοκρασίας, ἀφ' ἑνὸς ὡς πρὸς τὸ ροφώμενον ποσοῦν χρωστικῆς (Σχ. 6), ἀφ' ἑτέρου ὡς πρὸς τὴν σταθερὰν τῆς ταχύτητος γήρανσεως (Σχ. 7).

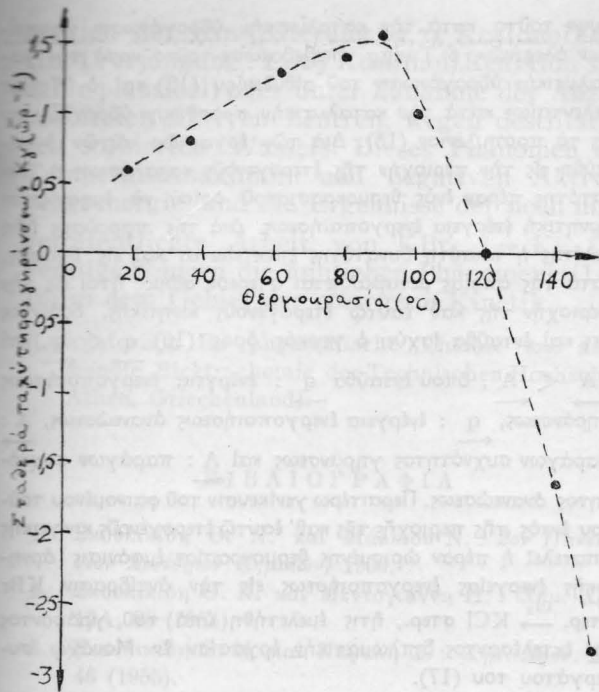
Ὁ πίναξ καὶ τὰ διαγράμματα συμπληροῦνται ἐκ δεδομένων τῶν μελετῶν (1) καὶ (9).

ΠΙΝΑΞ I. Ἐξάρτησις τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος γήρανσεως ἐκ τῆς θερμοκρασίας.

Σταθερὰ ταχύτητος γήρανσεως: K_{γ} (ὠρ. ⁻¹)	Θερμοκρασία (°C)
0,6	18
0,8	35
1,3	61
1,4	80
1,58	90
1	100
0	120
-1,6	140
-2,8	150



Σχ. 6. % ρόφησης χρωστικής συναρτήσεως του χρόνου γήρανσεως εις διαφοροὺς θερμοκρασίας



Σχ. 7. Ξεζάρτησις τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος γήρανσεως ἐκ τῆς θερμοκρασίας

Τὰ δεδομένα ταῦτα σημαίνουν ὅτι συνυπάρχει πρὸς τὸ φαινόμενον τῆς γήρανσεως ἄνω τῶν 90°C καὶ ἕτερον ἀντίστροφον ταύτης φαινόμενον, ἀνανεῶνουν τὸ ὄξειδιον, φαινόμενον, ὅπερ ἐπιβραδύνει τὴν γήρανσιν, τὴν ἐξουδετερώνει εἰς τοὺς 120°C καὶ ὑπερβαίνει ταύτην εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας.

Εἰς τὴν περιοχὴν τῶν θερμοκρασιῶν 18°C–90°C, ὅπου τὸ φαινόμενον τῆς γήρανσεως ἀκολουθεῖ γνωστὴν καὶ συνήθη πορείαν (1,11), ἀνακρυσταλλοῦται δηλονότι τὸ ὄξειδιον, τῇ βοήθειᾳ τῆς θερμοκρασίας, εἰς συγκρότημα ὑποβαθμισμένης ἐνεργειακῶς δευτερευούσης δομῆς δι' ἄρσεως τῶν ἀταξιδίων δομῆς του, ἢ ἐκ νέου (9) ὑπολογιζομένη ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως εἶναι 2,74 Kcal/mol, ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ πίνακος II καὶ τοῦ διαγράμματος 8.

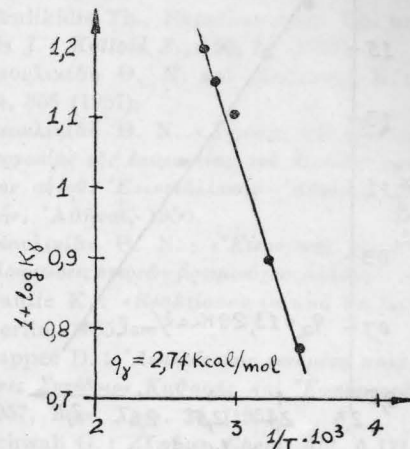
ΠΙΝΑΞ II. Ξεζάρτησις τοῦ λογαρίθμου τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος γήρανσεως ἐκ τοῦ ἀντιστρόφου τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας.

K_v (δρ.-1)	$1 + \log K_v$	Θερμοκρασία (°C)	$1/T \cdot 10^3$
0,6	0,7781	18	3,43
0,8	0,9031	35	3,24
1,3	1,1139	61	2,99
1,4	1,1500	80	2,83
1,5 ⁸	1,2003	90	2,75

Ἡ μικρὰ αὐτὴ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως τῆς γήρανσεως ἐμφαίνει τὴν ὑψίστην ἐνεργειακὴν στάθμην τοῦ ὄξειδιου (9), πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐπιβεβαιοῦται καὶ ἐκ τῆς δυνατότητος ἀντιδράσεως τούτου μετὰ ὀργανικῆς χρωστικῆς πρὸς δη-

μιουργίαν λάκκας (5–8) κατὰ τὸν μηχανισμόν τῶν ἀντιδράσεων ἀντιμεταθέσεως (Platzwechselfvorgang) εἰς θερμοκρασίαν περιβάλλοντος.

Τὰ δεδομένα ταῦτα μᾶς εἶχον ὀδηγήσει εἰς προηγουμένην μελέτην (9) εἰς τὸ νὰ δεχθῶμεν ὅτι τὸ ἀντίστροφον τῆς γήρανσεως φαινόμενον, εἶναι ἡ δημιουργία κατὰ τὴν θέρμαν-



Σχ. 8. Ἴσχυς τοῦ νόμου τοῦ Arrhenius κατὰ τὴν γήρανσιν

σιν νέων ἀντιστρεπτῶν ἀταξιδίων, αἵτινες, κατὰ τὴν εἰς τὸν ἀέρα σχετικῶς ἀπότομον ψύξιν, διατηροῦνται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος, ὡς παγωμένα ἀντιστρεπταὶ ἀταξιαὶ δομῆς. Τοῦτο ἐπιβεβαιοῦται ἤδη διὰ τῆς παρουσίας μελέτης, ἣτις παρέχει καὶ τὴν δυνατότητα ὑπολογισμοῦ, μέσω τοῦ πίνακος III καὶ τοῦ διαγράμματος 9, τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως «ἀνανεώσεως» τοῦ ὄξειδιου.

ΠΙΝΑΞ III. Ξεζάρτησις τοῦ λογαρίθμου τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος ἀνανεώσεως ἐκ τοῦ ἀντιστρόφου τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας.

K_a (*) (δρ.-1)	$1 + \log K_a$	Θερμοκρασία (°C)	$1/T \cdot 10^3$
0,5	0,699	100	2,68
1,5	1,176	120	2,54
3,1	1,491	140	2,42
4,3	1,633	150	2,36

* Αἱ τιμαὶ αὗται προκύπτουν μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τῆς συνυπαρχούσης $K_v \sim 0,5$ (ἐκ τοῦ διαγράμματος 7) εἰς τοὺς 90° C.

ὥστε :

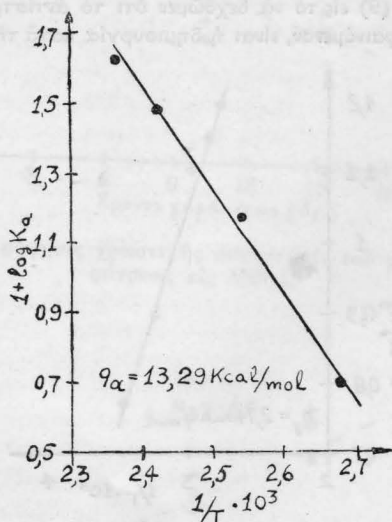
$$q_y = 2,74 \text{ Kcal/mol}$$

$$q_a = 13,29 \text{ Kcal/mol}$$

Ἡ προκύπτουσα ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως ἀνανεώσεως τοῦ ὄξειδιου δικαιολογεῖ τὴν δυνατότητα δημιουργίας ἀταξιδίων, δοθέντος ὅτι ἡ πιστοποιηθεῖσα βαφή τοῦ ὄξειδιου (6–8), προϋποθέτουσα κινήσειν τῶν συστατικῶν του καὶ ἄρσιν τῆς πεδήσεως κινήσεως ταύτης, ἀπαιτεῖ 21,5 Kcal/mol, ἐναντι 13,29 Kcal/mol, τὰς ὁποίας ἀπαιτεῖ ἡ θερμοκρασιακὴ μετάβασις συστατικῶν τούτου εἰς ἐνδιαμέσους παραπλεγματικὰς ἀτάκτους θέσεις (διὰ τὴν τοιαύτην μετάβασιν καὶ δι' ὅλα τὰ στερεὰ ἀπαιτοῦνται ἐνέργεια ἐνεργο-

ποιήσεως 12 Kcal/mol—35 Kcal/mol (12), αναλόγως τῆς ἐνεργότητος τούτων).

Ἐν τούτοις, λόγω τοῦ ὅτι ἡ θερμοκρασία, εἰς τὴν ὁποίαν εἶναι δυνατὴ ἡ δημιουργία τοιούτων ἀταξιῶν, εἶναι συνή-



Σχ. 9. Ἴσχύς τοῦ νόμου τοῦ Arrhenius κατὰ τὴν ἀνανέωσιν

θως $1/3$ (T : ἀπόλυτον σημεῖον τήξεως) τῶν στερεῶν σωμάτων (12) καὶ ἐνταῦθα ἡ θερμοκρασία αὕτη εἶναι 501°C , ἥτοι λίαν μακρὰν τῶν 90°C , ἀφ' ἑτέρου ἡ θερμοκρασία μεταξὺ 90°C — 100°C εἶναι τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ ὕδατος, ἐξετάσαμεν καὶ ἑτέραν ἐρμηνείαν τῆς ἀναστροφῆς τοῦ φαινομένου: ὅτι ἡ δι' ἠθμοῦ προσπάθεια ἀπομακρύνσεως τοῦ ροφωμένου ὕδατος ὑπὸ τοῦ ὀξειδίου δὲν ἀπομακρύνει τελείως τούτο. Κατὰ τὴν εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας θέρμανσιν καὶ δι' ἄνω τῶν 90°C ἐξατμίζεται ὕδωρ, ἀποκαλύπτονται οὕτω προὔπάρχοντα ἐνεργὰ κέντρα, μὲ συνέπειαν τὴν αὐξήσιν τῆς ροφῆσεως χρωστικῆς, ἥτοι τὴν ἀνανέωσιν τοῦ ὀξειδίου. Ἐὰν τοῦτο πράγματι συνέβαινε, θὰ ἔπρεπε ἀπομακρυνόμενον ἐξ ἀρχῆς δι' ἄλλης μεθόδου τὸ ὕδωρ, νὰ ἀλλοιωσῆ τὸ ὅλο φαινόμενον. Τοιαύτη προσπάθεια ἐγένετο διὰ τοποθετήσεως τῶν δοκιμίων μετὰ τὴν ὀξείδωσιν εἰς ὑψηλὸν κένον (10^{-7} mmHg) ἀφ' ἑνὸς καὶ διὰ πλύσεως τούτων δι' οἰνοπνεύματος ἀφ' ἑτέρου. Καὶ εἰς τὰ νέα ταῦτα δοκίμια, αἱ μετρήσεις ἔδωσαν τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα, ἥτοι οὐδεμία ἀλλοίωσις τοῦ φαινομένου παρατηρήθη. Ἐπειδὴ ὁμως εἶναι γνωστὴ ἡ μετὰ μεγάλων δυνάμεων συγκράτησις ὕδατος ὑπὸ τοῦ ὀξειδίου, τελευταίως δὲ ἐπεβεβαιώθη τούτο καὶ ὑπὸ τοῦ D. Paréé (13), ὅστις ἀπέδειξε τὴν δημιουργίαν $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ εἰς ποσοστὸν τῆς ἐπιφανείας καὶ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, δὲν δυνάμεθα νὰ ἀπορρίψωμεν τελείως τὴν δευτέραν προταθεῖσαν ἐρμηνείαν, ὑπὸ τὴν ἔνοιαν τῆς ἀπομακρύνσεως διὰ τῆς θερμάνσεως τοῦ χημοροφημένου ὕδατος.

Ἀνεξαρτήτως τῶν ἐρμηνειῶν τούτων, τὸ λίαν ἐνδιαφέρον ἀποτέλεσμα τῆς μελέτης ταύτης εἶναι ἡ διὰ πρώτην διεθνῶς φορὰν ἀποκάλυψις καθ' ἑαυτῶν ἑτερογενοῦς φαινομένου μετὰ θερμοκρασιακοῦ μεγίστου, πέραν τοῦ ὁποίου ἐμφανίζεται ἀρνητικὴ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως (ἥτοι δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας ἡ ταχύτης γηράνσεως ἐλαττοῦται). Μέχρι τοῦ 1934, ὡς γνωστόν, δὲν ὑπῆρχε τοιοῦτον φαινόμενον εἰς τὴν Χημίαν. Πρῶτος ὁ Schwab (14) ἀπεκά-

λυσε τούτο κατὰ τὴν καταλυτικὴν ὑδρογόνωσιν ὠρισμένων ὀλεφινῶν, ὁ Twigg ἐπεβεβαίωσε τούτο κατὰ τὴν καταλυτικὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ αἰθυλενίου (15) καὶ ὁ Noller τελευταίως κατὰ τὴν καταλυτικὴν προσθήκην ὑδροχλωρίου εἰς τὸ προπυλένιον (16). Διὰ τῶν ἐργασιῶν αὐτῶν ἐγενικεύθη εἰς τὴν περιοχὴν τῆς ἑτερογενοῦς καταλύσεως ἡ δυνατότης πέραν ἑνὸς θερμοκρασιακοῦ ὁρίου νὰ ἐμφανίζεται ἀρνητικὴ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως. Διὰ τῆς παρουσίας ἤδη μελέτης ἡ τοιαύτη δυνατότης ἐπεκτείνεται καὶ εἰς δράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας μεταβάλλεται στερεὸν σῶμα, ἥτοι εἰς τὴν περιοχὴν τῆς καθ' ἑαυτῶν ἑτερογενοῦς κινητικῆς, δοθέντος ὅτι καὶ ἐνταῦθα ἰσχύει ὁ γενικὸς ὅρος (16) $q < q$ καὶ

$A < A$, ὅπου ἐνταῦθα q : ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως γηράνσεως, q : ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως ἀνανεώσεως, A : παράγων συχνότητος γηράνσεως καὶ A : παράγων συχνότητος ἀνανεώσεως. Περαιτέρω γενικεύσιν τοῦ φαινομένου τούτου ἐντὸς τῆς περιοχῆς τῆς καθ' ἑαυτῶν ἑτερογενοῦς κινητικῆς ἀποτελεῖ ἡ πέραν ὠρισμένης θερμοκρασίας ἐμφάνισις ἀρνητικῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως εἰς τὴν ἀντίδρασιν KBr στερ. $\xrightarrow{\text{Cl}_2}$ KCl στερ., ἥτις ἐμελετήθη ὑπὸ τοῦ γράφοντος καὶ ἐκτελέσαντος διπλωματικὴν ἐργασίαν ἐν Μονάχῳ συνεργάτου του (17).

Συμπεράσματα

Τὸ δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως παραγόμενον γ_1 - Al_2O_3 γηράσκει εἰς τὸν ἀέρα, ἡ δὲ ταχύτης γηράνσεως αὐξάνει αὐξανόμενης τῆς θερμοκρασίας μέχρι 90°C . Πέραν τῆς θερμοκρασίας ταύτης ἡ ταχύτης γηράνσεως ἐλαττοῦται, διὰ νὰ μηδενισθῆ εἰς τοὺς 120°C . Αὐξανόμενης περαιτέρω τῆς θερμοκρασίας ἡ ταχύτης γηράνσεως καθίσταται ἀρνητικὴ, ἥτοι ἐπέρχεται ἀνανέωσις τοῦ ὀξειδίου. Ἡ ἀνανέωσις αὕτη ὀφείλεται, εἴτε εἰς τὴν δημιουργίαν νέων ἀταξιῶν, εἴτε εἰς ἀπομάκρυνσιν ροφωμένου ὕδατος. Ἡ δράσις αὕτη, ἐμφανίζουσα θερμοκρασιακὸν μέγιστον καὶ ἀρνητικὴν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως πέραν τούτου, γενικεύει τὰ τοιοῦτου εἴδους φαινόμενα καὶ εἰς τὴν περιοχὴν τῆς καθ' ἑαυτῶν ἑτερογενοῦς κινητικῆς.

ZUSAMENFASSUNG

Alterung von anodischen Deckschichten auf Aluminium III. Einfluss der Temperatur

VON TH. SKULIKIDIS

Das bei anodischen Oxydation von Aluminium hergestellte γ_1 - Al_2O_3 altert in der Luft und unter Wasser bei Zimmertemperatur. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Alterungsgeschwindigkeit zu bis 90°C und fällt darüber hinaus bis auf Null (120°C). Bei höheren Temperaturen findet eine «Verfügung» des Oxyds statt. Dieses Phänomen mit Temperaturmaximum bedeutet eine Rückreaktion entweder unter Bildung neuerer Fehlstrukturen (Die Werte der Aktivierungse-

nergien der Hin-(Alterung : 2,74 Kcal/mol) und Her-(Verjüngung : 13,29 Kcal/mol) Reaktion sind dafür plausibel) oder unter Zunahme der Anzahl von freien Aktiven Zentren, wegen destillation des sorbierten Wassers. Dieses Phänomen mit Temperaturmaximum und negativen Aktivierungsenergie, und die Ergebnisse der noch nicht veröffentlichte Arbeit von $KBr_f \xrightarrow{Cl_2} KC_f$ (17) verallgemeinern die ännlichen Phänomene (14—16) in dem Gebiet der eterogene Kinetik.

(Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen, Griechenland).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Σκουλικίδη Θ. Ν. και Μάλλιου Ν. : *2ον Πανελλήνιον Συνέδριον Χημικών*, 1956.
2. Σκουλικίδη Θ. Ν. και Μεντογιάννη Π. : *Χημ. Χρον.* **19A**, 88 (1954).
3. Σκουλικίδη Θ. Ν. και Καραλή Σ. : *Χημ. Χρον.* **20A** 46 (1955).
4. Skulikidis Th., Karalis S. und Mentojiannis P. : *Kolloid Z.*, **149**, 6 (1956).

5. Σκουλικίδη Θ. Ν. και Παπαθανασίου Χ. : *Τεχν. Χρον.* **32**, 171 (1955).
6. Σκουλικίδη Θ. Ν. και Μαραγκόζη Ι. : *Τεχν. Χρον.*, **32**, 378 (1955).
7. Σκουλικίδη Θ. Ν. και Λαλακάκη Ν. : *Τεχν. Χρον.*, **33**, 176 (1956).
8. Skulikidis Th., Parathanasiou Ch. und Marangosis J. : *Kolloid Z.*, **150**, 54 (1957).
9. Σκουλικίδη Θ. Ν. και Καζαντζή Κ. : *Τεχν. Χρον.* **34**, 356 (1957).
10. Σκουλικίδη Θ. Ν. «*Χημικαί και ηλεκτροχημικαί κατεργασίαι τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀργιλίου και τῶν κραμάτων αὐτοῦ. Ἐπιμετάλλωσις—Ἀνοδική ὀξειδῶσις—Βαφή*», Ἀθήναι, 1950.
11. Σκουλικίδη Θ. Ν. : «*Ἐτερογενῆς κινητική. Κινητικαὶ χλωριώσεις στερεῶν βρωμιούχων ἀλάτων*». Ἀθήναι, 1955.
12. Hauffe K. : «*Reaktionen in und an festen Stoffen*», Berlin, 1955.
13. Pappée D. : «*Ἀνακοίνωσις γενομένη κατά τὸ 16ον Διεθνές Συνέδριον Καθαρῶς και Ἐφαρμοσμένης Χημείας*, 1957, *Τεχν. Χρον.* **34**, (1957).
14. Schwab G. : *Z. phys. Chem. Abt. A* **171**, 421 (1934).
15. Twigg G. : *Discus, Farad., Soc.* **8**, 152 (1950).
16. Noller H. und Wolf H. : *Z. phys. Chem. N. F.* **13**, 255 (1957).
17. Skulikidis Th. und Sälzle E. : (*Ὑπὸ δημοσίευσιν*)

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας και Ἐφαρμοσμένης Ἠλεκτροχημείας Ε. Μ. Πολυτεχνείου).

(Εἰσήχθη τῇ 4ῃ Ἰουνίου 1958)

Συγκριτική εξέταση των μεθόδων παραγωγής θειικού οξέος

Υπό ΑΝΤΩΝ. ΓΕΩΡΓΙΟΥ *

Είσαγωγή

Ἡ παραγωγή τοῦ θειικοῦ ὀξέος κατέχει δεσπόζουσαν θέσιν εἰς τὸν τομέα τῆς Χημ. Βιομηχανίας. Τὸ θεικὸν ὀξύ ὑπείσέρχεται ὡς πρώτη ὕλη εἰς πλείστας συνθέσεις τῆς ἀνοργάνου καὶ τῆς ὀργανικῆς Χημικῆς Βιομηχανίας καὶ ἔνεκα τούτου ἀσκεῖ ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ποιότητος καὶ τοῦ κόστους τῶν δι' αὐτοῦ παραγομένων προϊόντων. Ἀποτελεῖ ὅθεν θέμα βασικῆς σπουδαιότητος ἢ ἐπιλογή τῶν μεθόδων ἐκείνων παραγωγῆς θειικοῦ ὀξέος, αἱ ὁποῖαι ὀδηγοῦν κατὰ τὸν καλλύτερον τρόπον πρὸς τὸ ἐπιδιωκόμενον ἀποτέλεσμα. Ἐνώπιον τοῦ προβλήματος τῆς ἐπιλογῆς ταύτης εὐρίσκονται ἰδίᾳ πλείσται βιομηχανίαὶ κατὰ τὸ πρῶτον στάδιον τῆς δημιουργίας ἢ τῆς ἐπεκτάσεως αὐτῶν.

Αἱ κατωτέρω σκέψεις ἀποβλέπουν εἰς τὴν περιγραφὴν καὶ τὴν συγκριτικὴν ἐξέτασιν τῶν διαφόρων ἐν χρήσει μεθόδων παραγωγῆς θειικοῦ ὀξέος.

Πρῶται ὕλαι καὶ χρήσεις

Ἡ ἐκλογή τῶν μεθόδων ρυθμίζεται κυρίως ὑπὸ δύο παραγόντων: τῶν διαθεσίμων πρώτων ὑλῶν καὶ τῶν προβλεπομένων χρήσεων τοῦ θειικοῦ ὀξέος. Συνήθεις πρῶται ὕλαι εἶναι τὸ ὀρυκτὸν θεῖον καὶ τὰ θειοῦχα μεταλλεύματα, ὡς οἱ σιδηροπυρίται, οἱ σφαιλερίται, οἱ γαληνίται, σπανιώτερον δὲ μεταλλουργικὰ ἀέρια περιέχοντα διοξειδίου θείου ἢ ὑδροθειοῦ καὶ ἡ γύψος. Οὕτως ἐνῶ ἡ ὑπαρξὶς διαθεσίμου θείου προτάσσει ὡς ἀπλουστέραν τὴν καταλυτικὴν μέθοδον, ἢ ὑπαρξὶς σιδηροπυρίτου ἐπιτρέπει τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου διὰ πύργων. Ἀντιστοίχως ἢ χρησιμοποίησις μεταλλουργικῶν ἀερίων μεταβαλλομένης περιεκτικότητος προσαρμόζεται περισσότερο πρὸς τὴν διὰ πύργων παραγωγὴν ἐνῶ ἡ καύσις τῶν ἀερίων ὑδροθειοῦ ἐπιτρέπει τὴν ἐφαρμογὴν τῆς λεγομένης ὑγρᾶς καταλύσεως. Τέλος ἡ χρησιμοποίησις γύψου ὡς πρώτης ὕλης ἐνδείκνυται τότε μόνον, ὅτε καθίσταται δυνατὴ ἢ ἀπορρόφηση τοῦ παραπροϊόντος κλίνκερ πρὸς παραγωγὴν σιμέντου. Τόσον διὰ τὸν λόγον αὐτόν, ὅσον καὶ λόγῳ ὑπερόγκου δαπάνης τῆς ἐγκαταστάσεως βάσει γύψου, ἀνερχομένης εἰς τὸ διπλάσιον τῆς ἀκριβωτέρας τῶν κατωτέρω περιγραφομένων, ἡ μέθοδος θειικοῦ ὀξέος διὰ γύψου δὲν περιελήφθη εἰς τὴν παροῦσαν ἐξέτασιν, ὡς ἀποτελοῦσα ἀκραίαν καὶ σπανίαν περίπτωσιν, συνδέουσαν δύο βιομηχανίας διαφόρους ἀλλήλων.

Πρὸς μὲν ὁμοίωσιν ἀντιλήψεως ἐπὶ τῆς καταναλώσεως θείου ὑπὸ τὰς διαφόρους αὐτοῦ μορφὰς παραθέτομεν τὸν πίνακα I τοῦ W. Edwards:

* Παροῦσα διεύθυνσις: Α. Ε. Ε. Χ. Προϊόντων καὶ Λιπασμάτων, Πειραιεύς.

ΠΙΝΑΞ I. Κατανάλωσις θείου ὑπὸ τὰς διαφόρους μορφὰς

Ἔτη	Θεῖον αὐτοφνές	Θεῖον ὡς σιδηροπυρίται	Λοιπαὶ μορφὰι	Σύνολον
1952	5837 = 50 %	4294 = 37 %	1459 = 13 %	11 590
1953	6850 = 50 %	5150 = 38 %	1600 = 12 %	13 600
1954	7300 = 49 %	5300 = 39 %	1750 = 12 %	14 850
1955	7500 = 48 %	6200 = 40 %	1950 = 12 %	15 660

Σημ. T' ἀνωτέρω ποσὰ ἐκφράζουσι χιλιάδας μετρικῶν τόννων.

Ἡ κατανομή τῆς συνολικῆς καταναλώσεως τοῦ θείου, ὑπὸ πάσας τὰς μορφὰς αὐτοῦ, καταδεικνύεται, ἰδιαιτέρως χαρακτηριστικὰ διὰ τὸ προβάδισμα τῶν Ἑνωμένων Πολιτειῶν τῆς Ἀμερικῆς, εἰς τὸν ἀκόλουθον πίνακα:

ΠΙΝΑΞ II. Ὀλικὴ καταναλώσις θείου ὑπὸ τὰς διαφόρους αὐτοῦ μορφὰς εἰς τὰς κυριωτέρας βιομηχανικὰς Χώρας κατὰ τὰ ἔτη 1949 — 1951 (πλὴν Σοβιετικῆς ὁμάδος).

Χώρα	Κατανάλωσις εἰς χιλιάδας τόννων	Ἀναλογία ἐπὶ τοῦ συνόλου
Η. Π. Α.	4 586	41,2 %
Ἰαπωνία	916	8,3 %
Ἑνωμένον Βασίλειον	877	7,9 %
Γαλλία	723	6,5 %
Δυτικὴ Γερμανία	661	5,9 %
Ἰταλία	503	4,5 %
Λοιπαὶ Χῶραι	2 864	25,7 %
Σύνολον	11 130	100 - %

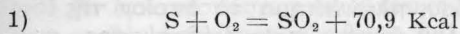
Ἀφ' ἑτέρου ἡ ἐπιδιωκόμενη πυκνότης καὶ καθαρότης τοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐπηρεάζουσι μεγάλως τὴν ἐπιλογήν τῆς μεθόδου. Αἱ βιομηχανίαὶ χημικῶν λιπασμάτων, ἐν παραδείγματι, ὡς μὴ ἔχουσαι ἀνάγκην πυκνοῦ καὶ καθαροῦ θειικοῦ ὀξέος ἐπιτρέπουσι τὴν χρησιμοποίησιν οἰασδήποτε τῶν μεθόδων παραγωγῆς, ἐνῶ τούναντιον ἢ βιομηχανία τεχνητῶν ἰνῶν, αἱ βιομηχανίαὶ χρωμάτων καὶ ἐκρηκτικῶν καθιστοῦν ἀπαραίτητον τὴν ἐφαρμογὴν τῆς καταλυτικῆς μεθόδου. Πρὸ οἰασδήποτε ἐκλογῆς ὅθεν εἶναι ἀναγκαῖα ἢ συγκριτικὴ ἐξέτασις αὐτῶν ἀπὸ ἀπόψεως τεχνικῆς καὶ κόστους προϊόντων.

Ἡ παραγωγή τοῦ θειικοῦ ὀξέος χωρίζεται ὡς γνωστὸν εἰς δύο στάδια: τὴν παρασκευὴν ἀερίου SO₂ καὶ τὴν μετατροπὴν τούτου εἰς θεικὸν ὀξύ.

Παραγωγή SO₂

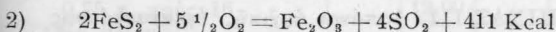
α) Ἐκ θείου. Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι ὁ ἀπλούστατος τρόπος πρὸς παραγωγὴν SO₂, ἐφαρμόζεται δὲ εἰς τὰς πλείστας βιομηχανίας τῆς Ἀμερικῆς, λόγῳ

τῆς ὑπάρξεως μεγάλων καὶ πλουσίων κοιτασμάτων αὐτοφυοῦς θείου, καθὼς καὶ εἰς τὰς ὑπερποντίους χώρας, λόγῳ τῶν δαπανῶν μεταφορᾶς. Τρεῖς τρόποι μηχανικῆς καύσεως τοῦ θείου ἐφαρμόζονται: ὁ ὑπὸ μορφῆν κόνεως ἐντὸς περιστροφικῶν κλιβάνων, ὁ διὰ καύσεως ἐπὶ τῶν ἐπιφανειῶν ἐστιῶν στατικῆς μορφῆς καὶ ὁ δι' ἐκτοξεύσεως τετηγμένου θείου ἐντὸς καταλλήλου μορφῆς κενῶν κλιβάνων. Παρὰ τὴν δυσχέρειαν, ἣν παρουσιάζει τὸ τετηγμένον θεῖον λόγῳ τῆς γνωστῆς ρευστότητός του ἐντὸς μικροῦ μόνου περιθωρίου θερμοκρασιῶν (130–150° C), ἡ μέθοδος τῆς καύσεως τετηγμένου θείου ἔχει πρακτικῶς ἐπιβληθῆ. Τοῦτο ὀφείλεται ἄφ' ἑνὸς μὲν εἰς τὴν δυνατότητα πλήρους τεχνικοῦ ἐλέγχου ἐπὶ τῆς καύσεως, ἄφ' ἑτέρου εἰς τὴν ἐξέλιξιν τῆς νεωτέρας τεχνικῆς τῆς θερμικῆς ἐκμεταλλεύσεως τῶν ἀερίων πρὸς παραγωγὴν ἀτμοῦ ὑψηλῆς πιέσεως, ἀξιοποιουμένου τοῦ θερμαντικοῦ τῆς ἀντιδράσεως.



Πρὸ τῆς καύσεως τοῦ θείου εἶναι ἀπαραίτητος ἡ διήθησις τοῦ τήγματος δι' ἡθμῶν ἐκ χαλαζιακῆς ἄμμου ἢ ἐτέρου ὑλικοῦ, μετὰ τὴν καῦσιν δὲ διήθησις τῶν ἀερίων ἐν θερμῷ διὰ πυριτικῆς ἄμμου πρὸς προστασίαν τοῦ καταλύτου. Τὸ κύριον μειονέκτημα τοῦ αὐτοφυοῦς θείου ἔγκειται εἰς τὴν παρουσίαν ἐν αὐτῷ μικρᾶς ἀναλογίας ὀργανικῶν οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι κατὰ τὴν καῦσιν παράγουν ὕδρατμοὺς. Οἱ ὕδρατμοὶ οὗτοι μετὰ τὴν κατάλυσιν $SO_2 - SO_3$ προκαλοῦν τὸν σχηματισμὸν ἀεριοκολλοειδοῦς νέφους ἐκ H_2SO_4 καὶ συνεπάγονται ἀντίστοιχον ἀπώλειαν θειικοῦ ὀξέος. Ἡ περιεκτικότης ὅθεν τοῦ θείου εἰς ὀργανικὰς οὐσίας ἀποτελεῖ ἐν σοβαρὸν κριτήριον τῆς βιομηχανικῆς του ἀξίας.

β) Ἐκ σιδηροπυριτῶν. Ἡ πρωταρχικὴ μέθοδος τοῦ σιδηροπυριτίου ἐντὸς χειροτροφοδοτουμένων στατικῶν κλιβάνων ἀπαντᾶται μόνον εἰς παλαιὰ τινα ἐργοστάσια καὶ δὲν ἀντιμετωπίζεται πλέον εἰς νέας ἐγκαταστάσεις. Τοῦναντίον ἡ μέθοδος καύσεως διὰ μηχανικῶς τροφοδοτουμένων ἀλλεπαλλήλων πατωμάτων, ἐμφανισθεῖσα ὑπὸ τὰς πλέον ποικίλους μορφὰς καὶ ὀνόματα ἀπὸ πολλῶν δεκαετηρίδων ἐξακολουθεῖ ἐξελισσομένη καὶ δεσπόζουσα. Ἡ νεωτάτη μορφή ταύτης, χαρακτηριζομένη ὑπὸ ἀνακυκλοφορίας μέρους τῶν πυριταερίων, ἐπιτρέπει τὴν ἐκμετάλλευσιν τοῦ θερμαντικοῦ τῶν σιδηροπυριτῶν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν,



Τὸ κύριον πλεονέκτημα τῆς μεθόδου συνίσταται εἰς τὴν δυνατότητα καταναλώσεως πάσης φύσεως σιδηροπυριτῶν ἀκόμη δὲ καὶ θειοῦχου μάζης φωταερίου καὶ θειοχωμάτων, ἐντὸς εὐρυτάτων ὀρίων λεπτοκοκκικῆς συστάσεως καὶ ὑγρασίας. Μειονέκτημα ἀντιθέτως τῆς μεθόδου εἶναι ὁ σχετικὸς μείζων χώρος καὶ αἱ ἠύξημένοι δαπάναι ἀρχικῆς ἐγκαταστάσεως ἐναντι ἄλλων μεθόδων.

Ἡ προϊοῦσα ἀνάγκη θερμικῆς ἐκμεταλλεύσεως τῶν πυριτῶν κατέστη ἐνδιαφέρουσα καθ' ὅσον κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν ἢ ὀξειδωσις τοῦ σιδη-

ροπυριτίου παράγει: ἀνὰ μονάδα θείου περισσοτέρας θερμίδας ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν καῦσιν τοῦ στοιχειακοῦ θείου (1).

Διεμορφώθησαν ὅθεν δύο μορφαὶ κλιβάνων: ὁ κλιβανὸς ἀκαριαίας φρύξεως (flash roasting) καὶ ὁ κλιβανὸς φρύξεως δι' ἀναπαλλομένου στρώματος (fluidized bed roasting). Ἡ πρώτη μορφή ἐνδεῖκνυται κατ' ἐξοχὴν διὰ τοὺς ἐξ ἐπιπλεύσεως (floatation) προερχομένους σιδηροπυριτάς, δεδομένου ὅτι ἡ μέθοδος flash roasting ἀπαιτεῖ λεπτοτάτην μορφήν κόκκων, οἱ δὲ σιδηροπυριταὶ flotté εὐρίσκονται ἤδη εἰς κατάστασιν λεπτοῦ καταμερισμοῦ. Ἀντιθέτως οἱ χονδροκόκκοι κοινοὶ σιδηροπυριταὶ αὐξάνουν σημαντικῶς τὰς δαπάνας λειτουργίας καὶ συντηρήσεως τῶν ἐγκαταστάσεων τούτων.

Ἡ δευτέρα μορφή κλιβάνων (δι' ἀναπάσεως) ἐφαρμοσθεῖσα μεταπολεμικῶς ἐπιτρέπει κόκκους πυριτῶν μέχρι 4 mm ἐνίοτε καὶ μεγαλύτερους, ἐξασφαλίζει σημαντικὴν οἰκονομίαν χώρου καὶ κεφαλαίου ἐναντι τῶν ἄλλων, ἀπαιτεῖ ἐν τούτοις τεχνικῶς ἐξασκημένον προσωπικόν. Ὑπὸ τινος ἀπόψεως ἡ μέθοδος αὕτη εὐρίσκεται εἰσέτι εἰς τὸ στάδιον προσαρμογῆς.

Ἡ παραγωγή H_2SO_4 ἐκ τοῦ SO_2

α) Ἡ δι' ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου μέθοδος. Ἡ ἀρχικὴ αὕτη βιομηχανικὴ μέθοδος ἐφαρμοσθεῖσα εὐρύτατα κατὰ τὸν 19ον αἰῶνα ὑπὸ τὴν μορφήν μολυβδίων θαλάμων, ἦτο ἡ μοναδικὴ μέθοδος παραγωγῆς ἐπὶ πολλὰς δεκαετίας καὶ διατηρεῖται εἰσέτι εἰς μικρὰς ἐγκαταστάσεις ἢ εἰς περιπτώσεις περιωρισμένων ἀπαιτήσεων ὡς πρὸς τὴν ποιότητα τοῦ παραγομένου ὀξέος. Ἀπὸ τοῦ τέλους τοῦ πρώτου παγκοσμίου πολέμου ἡ μέθοδος αὕτη μετεσχηματίσθη ὀλίγον κατ' ὀλίγον, τῶν κενῶν μολυβδίων θαλάμων μετατραπέντων εἰς κυλινδρικούς συσκευὰς με ὀξύμαχον ἐπένδυσιν καὶ με γόμωσιν σωματιδίων μεγάλης ἐπιφανείας. Αἱ συσκευαὶ αὗται ἀπεκλήθησαν διεθνῶς πύργοι. Τοιαῦτα συστήματα εἶναι γνωστὰ ὑπὸ τὰ ὀνόματα Petersen, Opl καὶ Kachkaroff, ἀποτελοῦνται δὲ ἀποκλειστικῶς ἀπὸ συγκροτήματα πύργων συνδεομένων μεταξύ των διὰ συστήματος κυκλοφορίας νιτροδῶν θεικῶν ὀξέων. Αἱ οὐσιώδεις χημικαὶ ἀντιδράσεις παραμένουν αἱ αὐταὶ ὡς καὶ εἰς τὰ συστήματα θαλάμων, ἐν τούτοις ἡ ἐπιτυγχανομένη δι' ἰσχυρᾶς κυκλοφορίας ἔντασις τῶν ἀντιδράσεων ὀδηγεῖ εἰς μεγάλας ἀποδόσεις (100 kg H_2SO_4 ἀνὰ κυβικὸν μέτρον γομώσεως) ἐξ οὗ καὶ τὰ συστήματα πύργων ὠνομάσθησαν «ἐντατικὰ συστήματα». Αἱ μεταξὺ τῶν συστημάτων πύργων διαφοραὶ εἶναι ἐπουσιώδεις καὶ δὲν ἐπηρεάζουσι σημαντικῶς τὰς δαπάνας ἀρχικῆς ἐγκαταστάσεως, οὔτε τοῦ κόστους παραγωγῆς. Κατὰ συνέπειαν ἐφ' ὅσον δὲν ζητεῖται παραγωγή θειικοῦ ὀξέος καθαροῦ καὶ περιεκτικότητος μείζονος τοῦ 78%, ἢ διὰ πύργων μέθοδος οἰασδήποτε μορφῆς εἶναι κατάλληλος.

Ἔτερα χαρακτηριστικὰ τῆς διὰ θαλάμων καὶ πύργων μεθόδου εἶναι ἡ πλήρης μετατροπὴ τοῦ SO_2 εἰς H_2SO_4 . Τὰ τελικὰ ἀέρια τῶν συστημάτων

τούτων περιέχουν ούσιωδώς μόνον οξείδια του άζώτου. Η άπώλεια αυτή κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 1,5 kg HNO₃ επί έκαστον kg παραχθέντος H₂SO₄.

β) *Η διά καταλύσεως μέθοδος.* Η όνομασία τής μεθόδου ταύτης όφείλεται εις χρησιμοποίησιν καταλύτου προς μετατροπήν του SO₂ εις SO₃. Ός καταλύτης έχρησιμοποιήθη άρχικώς σπογγώδης λευκόχρυσος ήδη δε χρησιμοποιείται άποκλειστικώς πεντοξείδιον του βαναδίου. Αί μορφαι τής μεθόδου ταύτης είναι δύο: ή άνευ καθάρσεως και ή μετά καθάρσεως των προς κατάλυσιν αερίων. Αί δύο αύται μορφαι έπηρεάζουσι ριζικώς όχι μόνον την τεχνολογίαν τής καταλυτικής μεθόδου αλλά και την δαπάνην τής άρχικής έγκαταστάσεως.

Η πρώτη μορφή εύρισκε την έφαρμογήν της κατά την χρήσιν του θείου ως πρώτης ύλης. Λόγω τής μεγάλης καθαρότης εις ήν προσφέρεται τούτο (99% S και άνω) τα θειούχα άέρια όδηγούνται προς την κατάλυσιν κατόπιν άπλής ψύξεως δι' άτμολέβητος και έν συνεχεία διηθήσεως διά πυριτικής άμμου έν θερμώ (~400° C), προς συγκράτησιν πιθανών στερεών σωμάτων.

Η καθάρσις των αερίων αντίθετως επιβάλλεται κατά την χρησιμοποίησιν του σιδηροπυρίτου ή αερίων προερχομένων εκ μεταλλουργικών έγκαταστάσεων. Τα άέρια ύφίστανται άλληλοδιαδόχως ψύξιν εις 400° C περίπου δι' άτμοπαραγωγής, ήλεκτροστατικήν άποκονίωσιν εις την θερμοκρασίαν ταύτην, πλύσιν διά καταιωνισμού με άραιά όξέα και ήλεκτροστατικήν διαύγασιν εις 25—35° C. Η ψύξις των αερίων εις την χαμηλήν αυτήν θερμοκρασίαν συνεπάγεται άναγκαστικώς την αναθέρμανσιν τούτων εις 400° C τουλάχιστον προς έπίτευξιν καταλύσεως.

Ότως ή θερμική αυτή άπώλεια διά την καθάρσιν των αερίων των πυριτών έχει ως άποτέλεσμα, ότι παρά την ίσχυροτέραν έξωθερμικήν αντίδρασιν τής πυριτοξειδώσεως, ως άνωτέρω έλέχθη, τó τελικόν θερμικόν άποτέλεσμα, ήτοι ή άποκερδαινομένη ποσότης άτμου ανά τόννον θειικού όξέος είναι δι' άμφοτέρας τās μορφάς τής καταλυτικής μεθόδου ή αυτή κυμαινομένη περι ένα τόννον άτμου ανά τόννον παραχθέντος θειικού όξέος.

γ) *Σύγκρισις των δύο μεθόδων.* Ός άνωτέρω άνεγράφη διά τής μεθόδου των πύργων επιτυγχάνεται πλήρης σχεδόν μετατροπή του SO₂ εις H₂SO₄ υπό αντίστοιχον άπώλειαν οξειδίων του άζώτου. Αντίθετως διά τής καταλυτικής μεθόδου επιτυγχάνεται άπόδοσις 96—98%, έχομεν όθεν μέσην άπώλειαν 2—4% του SO₂. Η άπώλεια αυτή προστιθεμένη κατ' όξιν θείου εις την μείζονα κατανάλωσιν ένεργείας κατά την καταλυτικήν παραγωγήν ίσοφαρίζει περίπου την εις οξείδια άζώτου άπώλειαν των συστημάτων πύργων. Παραμένει έν τούτοις σοβαρόν εις βάρος τής καταλυτικής μεθόδου μειονέκτημα ή επιβλαβής επίδρασις του διαφεύγοντος εις την άτμόσφαιραν SO₂, ιδία όταν γειτνιάζουσι καταρκτημένοι χάρροι.

Εις πλείστας όθεν περιπτώσεις επιβάλλεται ύδατική πλύσις των άπερχομένων εις την άτμόσφαιραν

αερίων προς μείωσιν τής όξύτητός των.

Τούναντίον ή έξοδος οξειδίων του άζώτου εκ των συστημάτων πύργων και μικρότερα είναι γενικώς και όλιγώτερον βλαπτική.

Σημαντικόν πλεονέκτημα τής καταλυτικής τεχνολογίας έναντι τής τεχνολογίας των πύργων είναι ό εύκολος και αυτόματος θερμικός έλεγχος τής πορείας τής παραγωγής.

Άμφοτέροι αί μέθοδοι επιτρέπουσι διακυμάνσεις εις την παραγωγήν έγγίζουσας τó ήμισυ τής δυναμικότητος εις την καταλυτικήν και μικρότερα άκόμη έπίπεδα εις την διά πύργων μέθοδον. Η τελευταία ιδία μέθοδος προσαρμόζεται άριστα εις αύτομειώσεις τής εις SO₂ περιεκτικότητος, ως ταύτα αναπτύσσονται κατά διαφόρους μεταλλουργικούς έργασίας, ένθα ύποχρεωτικώς δέον να μετατρέπωνται εις θεικόν όξύ, προς ανακούφισιν του περιβάλλοντος.

Τό μέγιστον έν τούτοις πλεονέκτημα τής καταλυτικής μεθόδου, πλεονέκτημα τó όποιον τής έδωσε την μεγάλην ώθησιν προς διάδοσίν της, συνίσταται εις την παραγωγήν καθαρού, πυκνού, έτι δε και άτμίζοντος θειικού όξέος, ως τούτο ζητείται διά την χρησιμοποίησιν του εις τās βιομηχανίας τεχνητών ύλών, έκρηκτικών ουσιών και συνθετικών χρωμάτων. Διά την παρασκευήν χημικών λιπασμάτων, ως είναι γνωστόν, προϋποτίθεται ή σχετική άραιώσις του καταλυτικού όξέος τούτου.

Οικονομικαι άπόψεις

Συμφώνως προς την άνωτέρω γενικήν περιγραφήν των μεθόδων οί κάτωθι συνδυασμοί έγκαταστάσεων θειικού όξέος είναι δυνατοί:

- 1) Έγκαταστάσις πύργων με πρώτην ύλην σιδηροπυρίτην.
- 2) Έγκατάστασις καταλύσεως με πρώτην ύλην σιδηροπυρίτην.
- 3) Έγκατάστασις πύργων με πρώτην ύλην θείου.
- 4) Έγκατάστασις καταλύσεως με πρώτην ύλην θείου.

Εις τόν κατωτέρω πίνακα παρατίθενται ένδεικτικώς αί δαπάναι άνεγέρσεως ένός εργοστασίου ήμερησίας δυναμικότητος 200 τόννων θειικού όξέος (H₂SO₄ 100%) ήτοι 60.000 τόννων κατ' έτος. Εις άπάσας τās περιπτώσεις προεβλήθη άνάλογος

ΠΙΝΑΞ ΙΙΙ. Δαπάναι άρχικής έγκαταστάσεως

	Πύργοι με σιδηροπυρίτην	Κατάλυσιν με σιδηροπυρίτην	Πύργοι με θείον	Κατάλυσιν με θείον
Άξία έγκαταστάσεως εις δολλ.	2 100 000	2 500 000	1 750 000	1 100 000
Δαπάνη ανά έτήσιον τόννον	35	41,8	29,3	18,3
Σχέσις	1,9	: 2,28	: 1,6	: 1

Σημ. Τα άνωτέρω ποσά είναι ένδεικτικά και άφοροϋν πλήρη έγκατάστασιν.

θερμική έκμεταλλευσις τών αερίων πρὸς παραγωγὴν ἀτμοῦ, εἰς δὲ τὰς καταλυτικὰς ἐγκαταστάσεις εἰδικῶς περιελήφθησαν αἱ δέουσαι συσκευαὶ ἀραιώσεως καὶ ψύξεως τοῦ θειικοῦ ὀξέος εἰς τὴν περιεκτικότητά τῶν 78%, ὡς τοῦτο παράγεται διὰ τῆς ἐγκαταστάσεως τῶν πύργων.

Εἶναι πρόδηλον ὅτι ἡ ἀπλουστέρα καὶ ἐφθνοτέρα μορφή ἐργοστασίου θειικοῦ ὀξέος εἶναι ἡ καταλυτικὴ μέθοδος με πρώτῃν ὕλην θεῖον, ἡ δὲ πλέον πολὺπλοκος καὶ δαπανηρὰ μορφή ἡ διὰ καταλύσεως με πρώτῃν ὕλην σιδηροπυρίτην.

Ἀφ' ἐτέρου προκειμένου νὰ χρησιμοποιηθῆ σιδηροπυρίτης πρὸς παραγωγὴν θειικοῦ ὀξέος περιεκτικότητος 78% ἡ μέθοδος τῶν πύργων πλεονεκτεῖ τῆς καταλυτικῆς ἀπὸ ἀπόψεως δαπανῶν. Ἐνῶ ἀντιθέτως ὅταν διατίθεται θεῖον ἡ καταλυτικὴ μέθοδος εἶναι ἡ ἐνδεδειγμένη. Ἐπιβεβαιώσιν τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεῖ τὸ γεγονός τῆς ἀφθονίας τῶν καταλυτικῶν ἐγκαταστάσεων ἐν Ἀμερικῇ, ὅπου διατίθεται σχεδὸν ἀποκλειστικῶς θεῖον, ἐνῶ ἀντιθέτως ἐν τῇ Ἡπειρωτικῇ Εὐρώπῃ, ὅπου ὑπάρχουν ἀξιόλογοι πηγαὶ σιδηροπυρίτων, ἀπαντῶνται συχνότατα συστήματα μολυβδοθαλάμων καὶ πύργων. Πρὸς ἴδρυσιν τῶν τελευταίων τούτων ἀπαιτοῦνται συν τοῖς ἄλλοις ἡ ὑπαρξίς ἰσχυροῦ ὑπεδάφους καὶ ἐφθνή πηγή χαλαζίου ἢ ἄλλων γομωτικῶν σωμάτων πρὸς πλήρωσιν τῶν πύργων.

Τὸ κόστος παραγωγῆς ἑνὸς τόννου θειικοῦ ὀξέος (100%) κατὰ τοὺς συνδυασμοὺς τῶν διαφόρων μεθόδων ἔχει ἐνδεικτικῶς ὡς ἑξῆς:

ΠΙΝΑΞ IV. Κόστος παραγωγῆς

	Πύργοι με σιδηρο- πυρίτην	Κατάλλυσις με σιδηρο- πυρίτην	Πύργοι με θεῖον	Κατάλλυσις με θεῖον
Δαπάναι παραγωγῆς εἰς δολλ. ἀνὰ τόννον (ἀνευ ἀξίας θείου ἢ σιδηροπυρίτου)	3,50	4,00	2,50	2,00
Ἀπόσβεσις κεφαλαίου εἰς 15 ἔτη πρὸς 7% τοκοχρεωλυτικῶς (= 10% ἑτησίως τοῦ ἀρχικοῦ κεφαλαίου)	3,50	4,18	2,92	1,83
Ἀξία σιδηροπυρίτου 0,71 τ. πρὸς 16 δολλ. 0,75 τ. πρὸς 16 »	11,36	12,00		
Ἀξία θείου 0,330 τ. πρὸς 42 » 0,340 τ. πρὸς 42 »			13,86	14,28
Σύνολον δολλ.	18,36	20,18	19,28	18,11
Ὀλικὴ ἀπόδοσις ἐπὶ θεῖου ληφθεῖσα διὰ τὴν ἀνωτέρω κατανάλωσιν πρώτων ὑλῶν :	95%	90%	98%	95%

Ἐκ τῆς συγκριτικῆς ἐξετάσεως τῶν ἀνωτέρω ἐνδεικτικῶν τιμῶν προκύπτει, ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν χρησιμοποίησεως σιδηροπυρίτου ἡ μέθοδος πύργων δίδει τὸ χαμηλότερον κόστος παραγωγῆς, ἐνῶ εἰς

τὴν περίπτωσιν θείου τοῦτο ἰσχύει διὰ τὴν καταλυτικὴν μέθοδον. Ἐξ ὅλων τῶν ὡς ἄνω τεσσάρων περιπτώσεων ὁ συνδυασμὸς θείου μετὰ καταλύσεως δίδει τὸ χαμηλότερον, ἐνῶ ὁ συνδυασμὸς σιδηροπυρίτου μετὰ καταλύσεως δίδει ἀντιστοίχως τὸ ὑψηλότερον κόστος.

Εἰς τὰς ἀνωτέρω περιπτώσεις ἐλήφθησαν ὑπ' ὄψιν αἱ κάτωθι τοῦ κόστους ἀναγραφόμεναι ὀλικά ἀποδόσεις ἐπὶ θεῖου, εἴτε αὐτοφουῦς εἴτε ἐν τῷ σιδηροπυρίτῃ. Εἰς τὰς δαπάνας παραγωγῆς περιελήφθησαν ἅπασαι αἱ ἐπιβαρύνσεις πλὴν τῆς ἐκ πρώτης ὕλης (σιδηροπυρίτου ἢ θείου) καὶ τῆς τοκοχρεωλυτικῆς ἐξυπηρετήσεως τοῦ κεφαλαίου πρὸς 10% ἑτησίως. Οὐδεμία πίστωσις τοῦ κόστους ἐγένετο εἴτε ἐξ ἀτμοῦ εἴτε ἐξ ὑπολειμμάτων πυριτών. Τοῦτο ἐγένετο σκοπίμως διότι εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς θερμικῆς ἐκμεταλλεύσεως ἀφ' ἑνὸς ἡ πίστωσις αὕτη ἐξαρτᾶται ἐν πολλοῖς ἐκ τῆς δυνατότητος χρήσεως τοῦ ἀτμοῦ πρὸς κάλυψιν θερμικῶν ἀναγκῶν ἢ πρὸς παραγωγὴν ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Ὡς πρὸς τὰ ὑπολείμματα ἀφ' ἐτέρου ἡ ἀξία τούτων ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς φύσεως τοῦ σιδηροπυρίτου ἐξ οὗ προέρχονται, ἐκ τοῦ βαθμοῦ ἀποθειώσεως καὶ ἐκ τῶν συνθηκῶν φορτώσεως καὶ μεταφορᾶς. Οἱ παρόντες οὗτοι ποικίλλοντες ἐντὸς εὐρυτάτων ὀρίων καθιστοῦν πρακτικῶς ἀδύνατον τὴν πρόβλεψιν τιμῆς ὑπολειμμάτων ὑπὸ γενικῶς παραδεκτοῦς ὄρους.

Ἄν τέλος ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ κανονικὴ περιεκτικότης τοῦ μὲν αὐτοφουῦς θείου εἶναι 99% τοῦ δὲ σιδηροπυρίτου εἶναι 48% S εἶναι εὐκόλον με βάσιν τιμῆ αὐτοφουῦς 42 δολλαρίων ἀνὰ τόννον ἐλευθέρου εἰς ἐργοστάσιον νὰ ὑπολογισθῆ ἡ τιμὴ μονάδος τοῦ θείου ἐν τῷ σιδηροπυρίτῃ, με τὴν ὁποῖαν ἐπιτυγχάνεται ὀλικὸν κόστος παραγωγῆς εἰς τὰς ἐγκαταστάσεις με σιδηροπυρίτην ἴσον πρὸς τὴν καταλυτικὴν με θεῖον. Τὸ ἀποτέλεσμα τοῦ λογιμοῦ αὐτοῦ παρατίθεται εἰς τὸν κάτωθι πίνακα :

ΠΙΝΑΞ V. Ὑπολογισμὸς τιμῆς σιδηροπυρίτου

	Πύργοι με σιδηρο- πυρίτην	Κατάλλυσις με σιδηρο- πυρίτην	Κατάλλυσις με θεῖον
Ὀλικὴ ἀπόδοσις ἐπὶ θείου	95%	90%	95%
Ἀπαιτούμεναι μονάδες θείου ἀνὰ τόννον θ. ὀξέος 100%	34,1	36,0	34,0
Τιμὴ μονάδος θείου εἰς δολλ. (καθ' ὑπολογισμὸν διὰ τὰς περιπτώσεις 1 καὶ 2)	0,325	0,276	0,420
Ἀξία σιδηροπυρίτου ἢ θείου	11,11	9,93	14,28
Δαπάναι παραγωγῆς	3,50	4,00	2,00
Ἀπόσβεσις κεφαλαίου	3,50	4,18	1,83
	18,11	18,11	18,11
Σχέσις τιμῶν μονάδος θείου	77,4	65,7	100
Προκύπτουσα τιμὴ σιδηροπυρίτου εἰς δολλ.	15,60	13	

Ἦτοι πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ πλέον χαμηλοῦ κόστους παραγωγῆς διὰ τῆς καταλυτικῆς μεθόδου με

θείον δέον όπως ή τιμή μονάδος του θείου εν τῷ σιδηροπυρίτη (με 48% S) στοιχίζη εις τὸ ἐργοστάσιον καταναλώσεως: διὰ μὲν τὴν μέθοδον πύργων τὰ 77,4% διὰ δὲ τὴν μέθοδον καταλύσεως τὰ 65,7% τῆς τιμῆς τοῦ αὐτοφυοῦς θείου.

Εἶναι προφανές, ὅτι αἱ ἀνωτέρω σχέσεις ἰσχύουν διὰ νέα ἐργοστάσια κατὰ τὴν ἐναρξιν τῆς περιόδου τῆς ἀποσβέσεως των, κυμαινομένης συνήθως μεταξὺ 15—20 ἐτῶν. Προϊούσης ἐν τούτοις τῆς ἀποσβέσεως ἡ ὑποκατάστασις τῆς καύσεως θείου διὰ τῆς καύσεως σιδηροπυρίτου καθίσταται συνεχῶς πλέον ἀσύμφορος, λόγῳ τῆς ἀπαιτουμένης μεγάλης δαπάνης πρὸς μετατροπὴν (πρβλ. ἀνωτέρω πίνακα ἀρχικῶν δαπανῶν) καὶ τῆς ἀνάγκης ἀποσβέσεως ταύτης κατὰ τὸ ὑπόλοιπον διάστημα ζωῆς τῆς ἐγκαταστάσεως. Ἀπὸ ὠρισμένης δὲ πολυετίας καὶ ἐκείθεν ἡ ἀλλαγὴ μεθόδου καθίσταται ἀσύμφορος καὶ δι' οἰανδήποτε ἀκόμη χαμηλὴν τιμὴν τοῦ σιδηροπυρίτου, ἐξαιρέσει φυσικὰ τῶν περιπτώσεων, ὅπου δι' ἔλλειψιν θείου ἐπιβάλλεται ὑπὸ τῶν πραγμάτων ἡ ἀλλαγὴ αὕτη.

Συμπεράσματα

1) Διὰ συγκριτικῆς περιγραφῆς τῶν διαφόρων μεθόδων καύσεως θείου, σιδηροπυριτῶν καὶ παραγωγῆς θεικοῦ ὀξέος καταδεικνύονται ἡ δι' ἐκάστην περίπτωσηιν ἀκολουθητέα μέθοδοι.

2) Ἀπὸ ἀπόψεως δαπανῶν ἀρχικῆς ἐγκαταστάσεως ὁ συνδυασμὸς θείου μετὰ καταλυτικῆς μεθόδου εἶναι ὁ εὐθηνότερος, ἐνῶ ὁ συνδυασμὸς σιδηροπυρίτου μετὰ καταλύσεως παρουσιάζει τὴν πλέον δαπανηρὰν μορφήν ἐγκαταστάσεως.

3) Ἀπὸ ἀπόψεως ὀλικῆς τιμῆς παραγωγῆς αἱ τιμαὶ τῆς μεθόδου πύργων μετὰ σιδηροπυρίτην εὐρίσκονται εἰς τὸ αὐτὸ ἐπίπεδον μετὰ τῆς καταλυτικῆς μεθόδου μεθίου (τῆς πλέον χαμηλῆς τιμῆς). Τὸ ἴδιον ὑψηλὸν κόστος ἐμφανίζουσιν τόσον ἡ μέθοδος πύργων μεθίου ὅσον καὶ ἡ καταλυτικὴ μετὰ σιδηροπυρίτην.

4) Τέλος ὑπελογίσθη με ἀφετηρίαν τὰ δεδομένα τῆς παρουσίης μελέτης ἡ σχέσις εἰς τὴν δέον νὰ εὐρίσκειται ἡ τιμὴ μονάδος θείου ἐν τῷ σιδηροπυρίτη πρὸς τὴν τιμὴν θείου αὐτοφυοῦς, ἵνα οἱ δύο συνδυασμοὶ σιδηροπυρίτου (με πύργους καὶ με κατάλυσιον) ἀπολήγουν εἰς τὸ αὐτὸ χαμηλότατον κόστος παραγωγῆς τῆς ἐκ θείου καταλυτικῆς μεθόδου.

R É S U M É

Étude comparative sur les méthodes de production d'acide sulfurique

Par ANTON. GEORGIU

En vue rôle eminent de la production d'acide sulfurique dans l'Industrie chimique, la nécessité se pose dans chaque cas industriel de choisir les méthodes de fabrications les plus ada-

ptées aux circonstances. L'auteur fait une brève description des méthodes diverses tant pour la préparation des gaz SO₂, soit par combustion de soufre naturel soit par grillage de pyrite de fer, tant que pour la transformation des gaz en H₂SO₄. De même une comparaison des coûts d'installation initiale ainsi que des prix de revient obtenus est établie sur base des données actuelles à titre indicatif.

Il en résulte que: 1) Il est possible de fixer pour chaque cas les méthodes les plus adaptées.

2) L'installation par contact sur base soufre est la moins coûteuse, tandis que l'installation par catalyse sur base la pyrite de fer est la plus coûteuse.

3) En ce qui concerne le prix de revient total les prix obtenus par la méthode à tours sur pyrite de fer et par contact sur soufre se posent au même niveau, tandis que ceux de tours sur soufre et de catalyse sur pyrite de fer sont les plus hauts.

4) Sur base de calcul les données de l'étude il a été possible de calculer les prix fictifs de l'unité de soufre dans la pyrite de fer, pour lesquelles les méthodes utilisant la pyrite de fer aboutissent au même prix de revient que celle de contact par soufre naturel.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Fairlie A.: *Sulfuric acid manufacture*, 1949.
2. Waeser Bruno: *Handbuch der Schwefelsäurefabrikation*, 1930.
3. Ullmann Fritz: *Enzyklopädie der Technischen Chemie*, 1928.
4. Millett H. C.: *Manufacture of contact sulphuric acid from arsenical pyrites*, *Chemistry and Industry*, 1948.
5. Paquiez P.: *Evolution de la fabrication d'acide sulfurique pendant les trente dernières années, l'Industrie Chimique et le Phosphate 1944, 1955, 1956*.
6. Peterson Hugo: *Fortschritte in der Schwefelsäure-Fabrikation*, *Metall und Erz*, Heft 18, 1927.
7. Petersen Hugo: *Herstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren und nach Bleikammer-Prozess*, *Metall und Erz*, 34, 1937 Heft 22.
8. Petersen Gerd: *Theorie des NO-Verfahrens zur Schwefelsäure-Herstellung*, *Angewandte Chemie* Ausgabe A/60J/Nr.7/8, 1948.
9. Georgiou Anton: *Sulphuric acid technology*, the *Chemical Trade Journal and Chemical Engineer* No 2651, Vol. 102, 1938.
10. Edwards W.A.M., *Present sulphur supplies and requirements in the United Kingdom and Trends in Supply and demand*. *Journal of the Institute of Fuel*, September 1955.

(Εἰσέχθη τῇ 29ῃ Μαΐου 1958)

Φυσικοχημεία και Πυρηνική Χημεία

Το pH του ύδατος της βροχής. H. Landsberg. *Water Pollution Abstr.* **29**, 377 (1956).—Ο συγγραφεύς παρέχει σειράν μετρήσεων κατά την διάρκειαν ενός ολοκλήρου έτους, του pH ύδατος βροχής και νιφάδων χιόνος εις την περιοχήν της Βοστώνης. Αί μετρήσεις αύται δεικνύουν μίαν μεταβλητήν τιμήν του pH κυμαινομένην μεταξύ 3 και 5,5.

Δέν κατέστη δυνατή ή εύρεσις σχέσεως μεταξύ της τιμής του pH του ύδατος και της διάρκειας της βροχής ή χιονοπτώσεως. Διεπιστώθη όμως ότι την χαμηλοτέραν τιμήν του pH έχουν αί πάρα πολύ μικραί σταγόνες ύδατος βροχής δηλαδή ή λεπτή βροχή, ενώ αντίθετως αί μεγαλύτεραι τιμαί του pH αντιστοιχούν εις τας νιφάδας χιόνος. Γενικώτερον δέ αί μικραί σταγόνες ύδατος βροχής έχουν μικρότερον pH από τας μεγάλας σταγόνας.

Π. Ο. Σακελλαρίδης

Έμπλουτισμός ραδιενεργών ισotόπων χρωμίου με έξακαρβολύλιον. M. A. Toropova. *Zhur. Neorg. Khim.* **2**, 1201 (1957), έκ των *C. A.* **52**, 2601c (1958). — Τριάντα mg δείγματος Cr(CO)₆ ακτινοβοληθέντος με

βραδέα νετρόνια διαλύεται εις διαχωριστικήν χοάνην έντός 20 ml CHCl₃ και άνακινείται επί έν λεπτόν με 10 ml 0,1 N HCl. Η στιβάς του CHCl₃ πλένεται δις δι' ύδατος και ή ποσότης του έκχυλισθέντος Cr από την ύδατικήν στιβάδα, προσδιορίζεται έκ της διαφοράς ενεργειών της στιβάδος του CHCl₃ και του άρχικοϋ διαλύματος. Το Cr εις την ύδατικήν στιβάδα προσδιορίζεται με διφαινυλο-καρβαζίδιον. Ο παράγων έμπλουτισμοϋ είναι 1,7.10⁴ και ή άπόδοσις του Cr⁵¹ είναι 30 %.

Πρός προσδιορισμόν της δυνάμεως του ραδιενεργου Cr εις τό έμπλουτισθέν κλάσμα γίνεται έκχύλισις έξ ένός διαλύματος CHCl₃, του Cr(CO)₆ (10 ml) περιέχοντος 10 mg Cr⁺⁺⁺ και 10mg Cr⁶⁺. Το Cr⁺⁺⁺ καθιζάνεται με NH₄OH και διηθείται. Το Cr⁶⁺ καθιζάνεται έκ του διηθήματος ως PbCrO₄. Τά ίζήματα διαλύονται εις HCl. Εις τά άρχικά διαλύματα του Cr*(CO)₆ και CrCl₃ προστίθεται μία μικρή ποσότης Pb(OAc)₂ ίνα έλαττωθῆ τό σφάλμα τό όφειλόμενον εις την διαφοράν διαλυτότητος. Εύρέθη ότι περισσότερο από 85 % ραδιενεργου Cr εύρίσκεται εις τόν τύπον Cr⁺⁺⁺.

M. Ραμπούλου - Θεοδωράκη

Άνόργανος Χημεία και Άνόργανος Βιομηχανική Χημεία

Νέα μέθοδος παρασκευής βρωμιούχου ύποχαλκού. A. Γ. Γαληνός και I. K. Κοντογιαννάκος. *Angew. Chem.* **70**, No 2, 51 (1958). — Περιγράφεται νέα μέθοδος παρασκευής CuBr υπό ένδιάμεσον σχηματισμόν του αίθερικοϋ συμπλόκου άλογονοξέος HCuBr₂·2(C₂H₅)₂O τό όποϊον και άπεμονώθη εις καθαράν κατάστασιν. Τοϋτο διασπώμενον δι' ύδατος παρέχει βρωμιούχον ύποχαλκόν. Η δλη αντίδρασις λαμβάνει χώραν έντός είδικώς πρόσ τοϋτο κατασκευασθείσης συσκευής.

X. Δ. Κουτσογεωργόπουλος

Παρασκευή ύπεροξειδίου του ύδρογόνου δι' όξειδώσεως εις άέριον φάσιν ίσοπροπυλικής άλκοόλης υπό όξυγόνου. Shigeru Tsutsumi and Noboru Sonoda. *Nenryo. Kyokaiishi* **36**, 841 (1957), έκ των *C. A.* **52**, 3199i (1958). — Μελετάται μέθοδος παρασκευής H₂O₂ δι' όξειδώσεως ίσοπροπυλικής άλκοόλης υπό όξυγόνου ή άέρος εις διαφόρους θερμοκρασίας. Εύρέθη ότι τό H₂O₂ σχηματίζεται μεταξύ των θερμοκρασιών 195 - 500° C, τό δέ μέγιστον της άποδόσεως (40 %) εύρίσκεται εις θερμοκρασίαν μεταξύ 300 και 350° C, εις την περίπτωσιν κατά την όποιαν ή μοριακή άναλογία ίσοπροπυλικής άλκοόλης και όξυγόνου είναι 2 : 1, ό δέ χρόνος άντιδράσεως κυμαίνεται μεταξύ 4 και 8 min.

Είναί άξιοσημείωτος ό ρόλος τόν όποϊον παίζουν τά τοιχώματα του δοχείου έντός του όποϊου λαμβάνει χώραν ή αντίδρασις. Ωρισμένα στερεά ούσια αί όποία έχουν καταλυτικήν επίδρασιν εις την διάσπασιν του H₂O₂ πρέπει νά άποφεύγωνται και τό δοχείον της άντιδράσεως νά πλύνεται προηγουμένως ή με διάλυμα

H₂O₂ εις συνήθη θερμοκρασίαν ή δια διαβίβάσεως άτιμών H₂O₂ εις 300° C, όποτε και έπιτυγχάνεται ή καλύτερα άπόδοσις.

M. Κορομάντζου

Παρασκευή πολυ-μετα-φωσφορικών και πολυ-φωσφορικών μετά νατρίου άλάτων. M. Dankiewicz Przemyst Chem. **13**, 599 (1957).—Ο συγγραφεύς παρεσκεύασε σειράν πολυ-μετα-φωσφορικών και πολυ-φωσφορικών άλάτων του νατρίου και έμελέτησεν άκολουθως τās ιδιότητας αυτών ως άποσκληρυντικών του ύδατος.

Παρεσκευάσθησαν τά άκόλουθα πολυ-μετα-φωσφορικά : 1) "Άλας Mandrell, δι' άφυδατώσεως άνύδρου NaH₂PO₄ επί 6 ώρας εις 300 - 400° C, 2) τρι-μετα-φωσφορικών νάτριον, δια θερμάνσεως NaH₂PO₄ επί τινας ώρας εις 500 - 600° C και 3) έξα-μετα-φωσφορικών νάτριον, δια θερμάνσεως NaH₂OPO₄ εις τούς 625° C και έν συνεχεία τήξεως αυτου εις 650 - 800° C, ή δι' άναμίξεως H₃PO₄ μετά στοιχειομετρικής ποσότητος Na₂CO₃ και θερμάνσεως άκολουθως του μίγματος εις 650° C επί μίαν ώραν, ή τέλος δι' άναμίξεως H₃PO₄ μετά στοιχειομετρικών ποσοτήτων NaOH και KOH και θερμάνσεως του μίγματος εις την θερμοκρασίαν τήξεως (ή όποία είναι κατά 70° C χαμηλοτέρα του σημείου τήξεως καθαρου μετα-φωσφορικοϋ νατρίου).

Τά πολυ-φωσφορικά άλατα του νατρίου έλήφθησαν δια συντήξεως διαφόρων μιγμάτων NaH₂PO₄ μετά Na₂HPO₄ και Na₂CO₃. Το έξα-μετα-φωσφορικών νάτριον τό παρασκευασθέν δια της πρώτης μεθόδου εύρέθη ως τό καλλίτερον μέσον άποσκληρύνσεως.

M. Κορομάντζου

Όργανική Χημεία και Όργανική Βιομηχανική Χημεία

Προϊόντα αντίδρασης μικρο-ποσοτήτων οργανικών ενώσεων και όρια και συνθήκες πραγματοποίησεως οργανικών αντιδράσεων. Νικ. Δ. Τσιρώνης, Η. Stein, και V. M. Levey. *Microchem.* 1, 39 (1957), εκ των C. A. 51, 12823h (1957).— "Εν εκ των κυρίων προβλημάτων της παρασκευής παραγώγων εκ μικρο-ποσοτήτων ενώσεων (της τάξεως του 1 mg) άφορᾷ εις τον προσδιορισμόν των συνθηκών υπό τας όποιας ή ίσορροπία, ή επιτυγχανομένη κατά την αντίδρασιν μακρο-ποσοτήτων ενώσεων, είναι δυνατόν να αναπαραχθῆ και έν μικρῶ."

Διά πολλούς λόγους προετιμήθη ή αντίδρασις καρβονυλο-ενώσεων μετά του ύδροχλωρικού άλατος της 2, 4-δινιτρο-φαινυλ-υδραζίνης πρὸς εξέτασιν των κατωτάτων δυνατών συγκεντρώσεων και των όριακῶν συνθηκῶν σχηματισμοῦ των 2, 4-δινιτρο-φαινυλ-υδραζονῶν.

Μία άκριβῆς μέθοδος ἀναλύσεως διά τόν προσδιορισμόν των συστατικῶν του μίγματος της αντίδρασεως μεταξὺ της καρβονυλο-ενώσεως και του ύδροχλωρικού άλατος της 2, 4-δινιτρο-φαινυλ-υδραζίνης βασίζεται επί του μικρο-προσδιορισμοῦ του μη αντιδρασαντος υποκατεστημένου άλατος της φαινυλ-υδραζίνης δι' ἀναγωγῆς άλάτων τετραζωλίου.

Κατά την διεξαγωγὴν αντιδράσεων μικρο-ποσοτήτων (της τάξεως του mg) οργανικῶν ενώσεων, ό δγκος του μίγματος αντίδρασεως πρέπει να τηρηται τόσον

μικρός ὅσον είναι πρακτικῶς δυνατόν, ὡστε αἱ συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων να κυμαίνονται ἀπὸ 0,1 — 0,01 M.

Στ. Σ. Βασιλόπουλος

Αὐτοεπικολλουμένη (self-adhesive) μονωτική ταινία. Yasuo Takeuchi, Minoru Hirano και Yukio Yasufuku. Japan 2786 (1957) εκ των C. A. 52, 5888f (1958).— Μίγμα βουτυλο-ελαστικοῦ (M.B. 325 000) 49%, πολυ-αιθυλενίου (M.B. 200 000) 27,5%, πολυ-ισο-βουτυλενίου (M.B. 58 000) 11%, πολυ-ισο-βουτυλενίου (M.B. 3 000) 60%, έλαφροῦ έλαίου 5,5%, 2-PbNH C₁₀H₇ 0,7% και Carbon Black 0,3% λειοτριβεῖται και τυλίσσεται εις φύλλον 0,4 mm πάχους.

Μίγμα πολυ-χλωρο-πρενίου 50%, παραφίνης 1%, στεατικού ὀξέος 0,2%, έλαφροῦ έλαίου 8%, MgO 2%, διφαινυλο-γουανιδίνης 0,3%, άλδολ-1-ναφθυλ-αμίνης 1%, ZnO 2,5%, Carbon Black 20%, και CaCO₃ 15% λειοτριβεῖται και τυλίσσεται εις φύλλον 0,55mm πάχους. Τό φύλλον τουτο ένοῦται μετά του άνωτέρω και τό οὔτω παραγόμενον φύλλον κόπτεται εις ταινίας.

Τό προϊόν έχει άντοχήν εις την τάσιν 1 kg/mm², έπιμήκυνσιν 600%, άντοχήν έπικολλήσεως > 2 kg/inch², άντοχήν εις ψῦχος —40°C και άντοχήν εις την θερμότητα τοιαύτην ὡστε οὔδεμίαν αλλοίωσιν παρουσίασεν εις τούς 100°C επί 30 ήμέρας.

Στ. Σ. Βασιλόπουλος

Βιολογική Χημεία

Νέον φωσφολιποειδές άπομονωθέν εκ νεοπλασμάτων. T. Kosaki, T. Ikoda, Y. Kotani, S. Nakagawa και T. Saka. *Science* 127, 1176 (1958).— Οί έρευνηται ἀναφέρουν ὅτι άπεμόνωσαν εκ διαφόρων καρκινωμάτων νέον φωσφολιποειδές, διά τό όποίον προτεινουν τόν ὄρον *malignolipin* (κακοηθίνη).

Δι' ύδρολύσεως του έν λόγω λιποειδοῦς έλήφθησαν αἱ έξῆς και μόνον ενώσεις: α) λιπαρά ὀξέα, β) φωσφορικόν ὄξύ, γ) χολίνη και δ) σπερμίνη [H₂N·CH₂·(CH₂)₂·NH(CH₂)₄·NH·(CH₂)₂·CH₂·NH₂].

Χαρτο-χρωματογραφικῶς ή *κακοηθίνη* συμπεριφέρθη ὡς ὁμοιογενῆς χημική ένωσις.

Τό νέον φωσφολιποειδές άπεμονώθη δι' εκχυλίσεως νεοπλασμάτων —άνθρωπίνων ὄργανισμῶν— δι' αἰθανόλης και περαιτέρω κλασματώσεως των ληφθέντων εκχυλισμάτων δι' ὄργανικῶν διαλυτῶν.

Διεπιστώθη ὅτι ὕγιεις ἴστοι δέν περιέχουν *κακοηθίνη*, τούτου έπιτευχθέντος δι' υποβολῆς των έν λόγω ἰστών εις την αὐτήν ὡς άνω κατεργασίαν δι' ὄργανικῶν διαλυτῶν.

Άναφέρεται χαρακτηριστικῶς ὅτι τά νεκρωθέντα τμήματα των νεοπλασμάτων περιέχουν έλαχίστας ποσότητας εκ του νέου φωσφολιποειδοῦς, τούτου άνευρι-

σκομένου κυρίως εις τά υπερπλασσομένα τμήματα αὐτών.

Δημ. Σ. Γαλανός

Τελικά άμινοξέα της γ-σφαιρίνης άνθρώπου και βοός. Woo-Pok Lay και W. J. Polglase. *Canad. J. Biochem. Physiol.* 35, 39 (1957).— Τά Ν-τελικά άμινοξέα προσδιωρίσθησαν διά της μεθόδου Sanger, τά C-τελικά διά της καρβοξυ-πολυ-πεπτιδάσης και ύδραζινολύσεως. Ὡς Ν-τελικά άμινοξέα των άνθρωπίνων γ-σφαιρινῶν εύρέθησαν γλουταμινικόν και άσπαραγινικόν ὄξύ εις άντιστοιχίαν ένός μορίου πρὸς 160.000 gr. πρωτεΐνης. Ὡς Ν-τελικά άμινοξέα της γ-σφαιρίνης του βοός εύρέθησαν τά: άσπαραγινικόν, γλουταμινικόν, σερίνη, αλανίνη και βαλίνη αλλά μόνον ὡς κλάσματα μορίων κατά γραμμομόριον πρωτεΐνης. Ὡς C-τελικά άμινοξέα και διά τά δύο είδη σφαιρίνης εύρέθησαν κλάσματα μορίων σερίνης και γλυκίνης.

Οί συγγραφείς συζητοῦν τ' άποτελέσματα παραδεχόμενοι την ύπαρξιν πολλῶν πολυπεπτιδικῶν αλύσων. Τούτο πάντως δέν έξηγει διατι εις έκαστον μόριον πρωτεΐνης άντιστοιχοῦν κλάσματα μόνον μορίων των τελικῶν άμινοξέων. Ὡς ἴσως τά χρησιμοποιηθέντα 'άντιδραστήρια, διά λόγους μη έξακριβωθέντας, δέν έπέδρασαν παρά εις μέρος των τελικῶν άμινοξέων.

Ἰφιγένεια Φωτάκη

Χημεία Τροφίμων και Φαρμακευτική Χημεία

Μελέτη περί τών μη ζυμωσίμων σακχάρων τών σταφυλών και τών σταφίδων διά χρωματογραφίας χαρτου. Λυσ. Νιννή; και Μ. Μπιρμπίλη - Νιννή, *Πρακτικά 'Ακαδημίας 'Αθηνών* 32, 414 (1957).—Διά χαρτο-χρωματογραφικής εξέτασεως τών μη ζυμωσίμων σακχάρων τών σταφυλών και τών σταφίδων εύρέθησαν ξυλόζη, άραβινόζη και τέσσαρες τουλάχιστον όλιγοσακχαρίται κετοζών.

Τά ψυχρά έκχυλίσματα τών σταφίδων και ό θερμανθείς χυμός τών σταφυλών περιέχουν ένώσεις κινουμένας επί του χρωματογραφήματος ταχύτερον τής ξυλόζης, τουτο δέ ύως να έπιτρέψη την διάκρισιν του ξηροσταφιδίτου από του έκ νωπών σταφυλών οίνου.

Αίν. Βασιλειάδης

Σύστασις τής πολυμυξίνης Β. G. Biserte και Μ. Dautrevaux. *Bull. Soc. Chem. Biol.* 39, 795 (1957), έκ του *J. Pharm., Pharmacol.* 10, 331 (1958).—Διά νά με-

λητηθί ή σειρά τών πεπτιδίων εις τό αντιβιωτικόν Β, έλήφθησαν προϊόντα μερικής ύδρολύσεως δι' όξέος και τά συστατικά έχωρίσθησαν χρωματογραφικώς επί ίσχυρως όξίνης κατιονανταλλακτικής ρητίνης και έν συνεχείαι δι' ήλεκτροφορήσεως και χαρτο-χρωματογραφίας.

Τά πεπτίδια τά περιέχοντα φαινυλ-αλανίνην άπεμονώθησαν διά χρωματογραφίας επί ζωάνθρακος, ήλεκτροφορήσεως και χαρτο-χρωματογραφίας.

Η πολυμυξίνη Β πιθανώς είναι μία όκτω-κυκλοπεπτιδική ή έπτα-κυκλο-πεπτιδική ένωσις μετά πλευρικής άλύσεως άποτελουμένης έκ 2 ή 3 άμινοξέων συνδευασμένων μετά α:γ-διαμινο-βουτυρικού όξέος. Η α-αμινομάς του α:γ-διαμινο-βουτυρικού όξέος εύρίσκεται εις τό τέλος τής πλευρικής άλύσεως και είναι ήνωμένη με την καρβοξυλικήν ομάδα του ίσο-πελαργονικού όξέος. *Αλ. Δέφνεο

'Αναλυτική Χημεία και Συσκευαί

Φασματο-φωτομετρικαί όγκομετρήσεις διά νιτρώδους όξέος. E. L. Pratt. *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.* 46, 724 (1957).—Περιγράφεται μέθοδος φασματο-φωτομετρικής όγκομετρήσεως τριών άρωματικών άμινών, τής προκαΐνης, τετρακαΐνης και προποξυκαΐνης διά νιτρώδους όξέος.

Αύτη βασίζεται εις την μέτρησιν τής άπορροφητικότητας του διαλύματος κατά την διάρκειαν τής όγκομετρήσεως διά φασματο-φωτομέτρου Beckman τύπου Β φέροντος θάλαμον ειδικής καταλλήλου κατασκευής. Έκ τής καμπύλης τής άπορροφητικότητας συναρτήσεται του προστιθεμένου ποσού νιτρώδους όξέος, εύρίσκεται τό εις την άμινην ίσοδύναμον έκ του σημείου τομής τών δύο εύθειών τών λαμβανομένων πρό και μετά τό τέλος τής αντιδράσεως. Η ύδροχλωρική προκαΐνη και ή ύδροχλωρική προποξυκαΐνη ως πρωτοταγείς άμιναι διαζωτούνται διά του νιτρώδους όξέος, ένω ή τετρακαΐνη ως δευτεροταγής άμίνη σχηματίζει νιτρωδο-ένωσιν.

Κατά την φασματο-φωτομετρικήν όγκομέτρησιν διά νιτρώδους όξέος εις 385 mμ διαλύματος (6N HCl) τετρακαΐνης και προποξυκαΐνης ή αύξησις τής άπορροφητικότητας όφείλεται εις τόν σχηματισμόν νιτρωδο-ένώσεως και διαζω-ένώσεως άντιστοιχως. Κατά την όγκομέτρησιν τής προκαΐνης τό φάσμα τής σχηματιζόμενης διαζω-ένώσεως δέν έπεκτείνεται πέραν τών 346 mμ και ή άπορροφητικότης εις τά 385 mμ δέν αύξάνει διά προσθήκης νιτρώδους όξέος παρά μόνον μετά την τελείαν διαζώτωσιν, όποτε έμφανίζεται τό φάσμα του νιτρώδους όξέος. Εις την φασματο-φωτομετρικήν όγκομέτρησιν ή μέτρησις τής άπορροφητικότητας δέν είναι άπαραίτητον νά γίνη εις τό μέγιστον του φάσματος άπορροφήσεως, διότι σημασίαν έχει μόνον ή άλλαγή τής άπορροφητικότητας κατά μονάδα προστιθεμένου όγκομετρικού διαλύματος.

Διά τής μεθόδου ταύτης είναι δυνατόν νά προσδιορισθούν ή ύδροχλωρική προκαΐνη και ή ύδροχλωρική τετρακαΐνη έν μίγματι εις ύδατικόν διάλυμα διότι ή διαζώτωσις τής προκαΐνης συμπληροϋται πρό τής ένάρξεως τής νιτρωδώσεως τής τετρακαΐνης.

*Αλ. Δέφνεο

Χαμηλού κόστους θερμοστατικός ζυγός, αυτόματου καταγραφής, διά την γραφικήν παρακολούθησιν τής θερμοκτικής διασπάσεως διαφόρων σωμάτων. W. W. Wendland. *Anal. Chem.* 30, 56 (1958).—Περιγράφεται ή κατασκευή και ή λειτουργία θερμοστατικού ζυγού αυτόματου καταγραφής. Ουτος άποτελείται από ζυγόν στρέψεως—χωρητικότητος 0 έως 102 mg—, τύμπανον καταγραφής προσηρμοσμένον άπ' εύθείας εις τόν άξονα του ζυγού και πυριατήριον. Η μηδενική θέσις του ζυγού άνευρίσκεται διά δέσμη φωτός προσιπτούσης μεταξύ δύο φωτοκυττάρων CdS.

Η συσκευή αύτη άπεδείχθη λίαν κατάλληλος διά την μελέτην τής θερμοκτικής διασπάσεως σημαντικού αριθμού άναλυτικών ίζημάτων.

Η καμπύλη θερμοκτικής διασπάσεως (βάρος-θερμοκρασία) καταγράφεται διά καταλλήλου γραφίδος άπ' εύθείας επί του τυμπάνου καταγραφής.

Τό πλεονέκτημα τής συσκευής αύτης ένταντι άλλων αναλόγων του έμπορίου είναι τό χαμηλόν κόστος κατασκευής της, άνερχόμενον εις τό συνολικόν ποσόν τών 400 δολ.— άνευ εργατικών. Η ακρίβεια και ή άναπαγωγή τών ένδείξεών της εύρέθησαν λίαν ανάλογοι με τας πλέον πολυδαπάνους συσκευάς του έμπορίου.

Παρέχονται λεπτομερή διαγράμματα τής συσκευής ως και παράδειγμα θερμοκτικής διασπάσεως του Na₂HPO₄ · 12H₂O μετά πλήρων στοιχείων ως και τής υπό του όργάνου παραγομένης καμπύλης.

Στ. Σ. Βασιλόπουλος

Κατασκευή και τρόπος χρήσεως μικρής και χαμηλού κόστους συσκευής χαρτο-ηλεκτροφορήσεως. F. Rappaport, F. Eichhorn και J. Fischl. *Clin. Chim. Acta* 2, 390 (1957), έκ τών *C. A.* 52, 4249 (1958).—Δίδεται λεπτομερής περιγραφή διά την κατασκευήν χαμηλού κόστους μικρο-συσκευής χαρτο-ηλεκτροφορήσεως ως και μεθόδων διά την εις μικρο-κλίμακα άνίχνευσιν πρωτεϊνών, λιποειδών και χοληστερίνης.

Στ. Σ. Βασιλόπουλος

ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ - ΝΕΑΙ ΕΚΔΟΣΕΙΣ

Είς τὴν παροῦσαν στήλην θὰ κρίνονται ἢ θ' ἀναγγέλλονται βιβλία, μονογραφίαι καὶ περιοδικὰ τὰ ὁποῖα ἐστάλησαν πρὸς τὰ «Χημικὰ Χρονικά». Τὰ βιβλία καὶ τὰ περιοδικὰ αὐτὰ θὰ εὐρίσκονται εἰς τὴν βιβλιοθήκην τῆς Ε.Ε. Χημικῶν εἰς τὴν διάθεσιν τῶν ἐνδιαφερομένων.

Ἐκτὸς τούτων θὰ ἀναγγέλλονται εἰς τὴν στήλην αὐτὴν καὶ ξενόγλωσσα βιβλία τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν ἐνδιαφέρον διὰ τοὺς Ἕλληνας Χημικούς. Οἱ τίτλοι τῶν βιβλίων τούτων θὰ σημειοῦνται δι' ἀστερίσκον, ἐφ' ὅσον δὲν θὰ ἔπαρχουν εἰς τὴν βιβλιοθήκην τῆς Ε.Ε.Χ.

* *Introduction a l' analyse Organique Qualitative.* Ὑπὸ H. Staudinger καὶ W. Kern. Μετάφρασις εἰς τὴν γαλλικὴν ἐκ τῆς γερμανικῆς ὑπὸ C. Cousin. Σελίδες XVIII + 188. 2α ἔκδοσις 1958. Τιμὴ 1850 F.

* *Les grandes Fonctions de la Chimie Organique et leurs principales Applications.* Ὑπὸ A. Willemart καὶ R. Chauv. Σελ. XXX + 928. 2α ἔκδοσις 1958. Τιμὴ 6.400 F.

* *An Introduction to Pharmacology and Therapeutics.* Ὑπὸ I. A. Gunn καὶ I.D.P. Graham. 9η ἔκδοσις. σελ. IX + 327. O. U. P., London 1958. Τιμὴ 18 σελ. (+ ταχυδρομικά).

* *Quantitative Organic Analysis.* Ὑπὸ James S. Fritz καὶ Georges S. Hammond. Σελ. IX + 303. John Wiley & Sons Inc., New York, 1957. Τιμὴ 6,50 \$.

* *The Lipids, Their Chemistry and Biochemistry.* Τόμ. 3. Biochemistry (Biosynthesis, Oxidation, Metabolism and Nutritional Value). Ὑπὸ Harry J. Deuel, Jr. Σελ. XXXVI + 1065. Interscience Publishers, Inc., New York, 1957. Τιμὴ 25 \$.

* *Practical Clinical Chemistry. A Guide for Technicians,* 2α ἔκδοσις. Ὑπὸ Alma Hiller. Σελ. XVII + 265. Charles C. Thomas, Springfield 1957. Τιμὴ 6,50 \$.

* *Biochemistry for Medical Students.* 6η ἔκδοσις. Ὑπὸ W. V. Thorpe. Σελ. VIII + 542. J. B. Lippincott Co, Philadelphia, 1956. Τιμὴ 6.75 \$.

* *Antiseptics, Disinfectants, Fungicides, and Chemical and Physical Sterilisation* 2α ἔκδοσις. Ἐκδοθὲν ὑπὸ George F. Reddish. Σελ. 975. Lea & Febiger, Philadelphia, 1957, Τιμὴ 15 \$.

* *Chemical Properties of Organic Compounds, an Introduction.* Ὑπὸ Elliot M. Marvell καὶ Albert O. Logan. Σελ. X + 326. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957, Τιμὴ 4,75 \$.

* *Dictionary of Microbiology.* Ὑπὸ Morris B. Jacobs, Maurice J. Gerstein καὶ William G. Walter. Σελ. 276. D. Van Nostrand Co Inc. Princeton, N. J. 1957. Τιμὴ 6,75 \$.

* *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology.* 7η ἔκδοσις. Ὑπὸ Robert S. Breed, E.G.D. Murray, Nathan R. Smith κ. ἄ. Σελ. XVIII + 1094. The Williams and Wilkins Co, Baltimore 1957. Τιμὴ 15 \$.

* *Microtechniques of Clinical Chemistry for the Routine Laboratory.* Ὑπὸ Samuel Natelson, Σελ. XV + 484. Charles C. Thomas, Publisher, Springfield, Ill. 1957. Τιμὴ 11 \$.

* *Catalysis in Practice.* Ἐκδοθὲν ὑπὸ Charles H. Collier. Σελ. V + 153. Rheinhold Publishing Corp. New York 1957. Τιμὴ 3,95 \$.

* *Principes de Synthèse Organique. Introduction au Mechanisme des Reactions.* Ἐκδοθὲν ὑπὸ Leon Velluz. Σελ. X + 599. Masson et Cie Éditeurs, Paris 1957. Τιμὴ 6000 F.

* *Organic Reactions* Τόμ. IX. Ἐκδοθὲν ὑπὸ Roger Adams. Σελ. VII + 468 John Wiley & Sons Inc., New York 1957. Τιμὴ 12 \$.