

Παρασκευή και μελέτη ενώσεων των βηρυλλίου - άζώτου

Υπό ΝΙΚΟΛΑΟΥ Θ. ΠΑΚΙΝΤΖΗ *

Ἡ παροῦσα ἐργασία ἀναφέρεται εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν ενώσεων προσθήκης $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$, $\text{BeCl}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ καθὼς καὶ εἰς τὴν χημικὴν, φασματοσκοπικὴν καὶ θερμικὴν μελέτην τούτων.

Διεπιστώθη ὅτι διὰ τῆς ἀντιδράσεως χλωριούχου βηρυλλίου μετ' ἀμινῶν ἐπέρχεται μίαν μικρὰ σχετικῶς ἀλλαγὴ ἰσχύος τῶν μεταξὺ τῶν ἀτόμων ὑφισταμένων χημικῶν δεσμῶν ἐν τῷ ἀμινικῷ μορίῳ καὶ ὅτι αἱ ἐν λόγῳ ἐνώσεις εἰς ὑψηλοτέρᾳ θερμοκρασίᾳ διασπῶνται σχετικῶς εὐκόλως εἰς τὰ ἐξ ὧν ἀποτελοῦνται μόρια.

Ἡ διμεθυλαμίνη θερμαινομένη μετὰ τῆς ἐνώσεως $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ μετατρέπεται εἰς τριμεθυλαμίνην.

Ἡ ἐνωσις $\text{BeCl}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ θερμαινομένη διασπᾶται ὑπὸ ἀπόσπασιν κατ' ἀρχὰς μὲν αἰθέρος εἶτα δὲ ὑδροχλωρίου. Κατὰ τὴν θερμικὴν ταύτην διάσπασιν σχηματίζονται αἱ ἐνώσεις $\text{BeCl}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$ καὶ $\text{BeCl} \cdot \text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$, αἵτινες ὡσαύτως ἀπεμονώθησαν καὶ ἐμελετήθησαν.

Α'. Εἰσαγωγή

Τὰ σύμπλοκα τοῦ βηρυλλίου καὶ δὴ ἡ συμπεριφορὰ τούτων κατὰ τὴν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας σπανίως ἐγένοντο μέχρι τοῦδε ἀντικείμενον ἐρευθῶν.

Ἀξιοσημείωτοι τυγχάνουν αἱ ἐρευναι τῶν W. Biltz καὶ Messerknecht (1) ἐπὶ τῶν συμπλόκων χλωριούχου βηρυλλίου μετ' ἀμμωνίας ὡς καὶ αἱ τοιαῦται τοῦ Fricke καὶ τῶν συνεργατῶν αὐτοῦ (2). Κατὰ ταύτας παρεσκευάσθησαν ἐνώσεις ἐκ χλωριούχου βηρυλλίου μετὰ 2, 4, 6 καὶ 12 μορίων ἀμμωνίας ἀνὰ μόριον BeCl_2 , ἐξ οὗ συνάγεται ὅτι τὸ ἐν λόγῳ στοιχεῖον συμπεριφέρεται ἄρκετὰ πολυπλόκως παρουσιάζον προφανῶς μίαν ἀσυνήθη ποικιλίαν ἀριθμῶν συντάξεως.

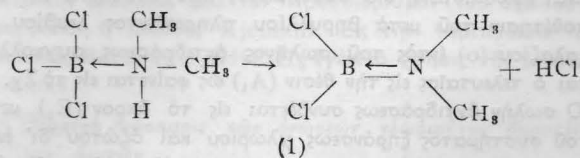
Τὸ βηρύλλιον κατέχει μίαν ἰδιάζουσαν θέσιν ὅσον ἄφορᾷ τὰς χημικὰς αὐτοῦ ἰδιότητας. Τοῦτο βέβαια θὰ ἔπρεπε νὰ τὸ ἀναμένῃ τις ἕνεκα τῆς θέσεως τοῦ ἐν λόγῳ στοιχείου εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα. Πράγματι, τοῦτο εὐρίσκεται μετὰξὺ λιθίου, ὅπερ σχηματίζει κατ' ἐξοχὴν ἑτεροπολικὰς ἐνώσεις, καὶ βορίου, τοῦ ὁποίου αἱ ἐνώσεις παρουσιάζουν ἐκπεφρασμένον ὁμοιοπολικὸν χαρακτήρα. Ἐνεκα τούτου τὸ BeCl_2 δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἐνωσις παρουσιάζουσα τόσον ἑτεροπολικὸν ὅσον καὶ ὁμοιοπολικὸν χαρακτήρα. Τὸ γεγονός τούτο ἀποδεικνύεται καὶ ἐκ τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων τῆς ἐν λόγῳ ἐνώσεως.

Οὕτω, ἄφ' ἐνὸς μὲν ἔχει αὕτη σχετικῶς ὑψηλὸν σημεῖον τήξεως 416°C (LiCl 614°C , BCl_3 -107°C) ἄφ' ἑτέρου δὲ ἐξαχνούται εὐκόλως καὶ ἐν τετηκυῖα καταστάσει παρουσιάζει ἐλαχίστην ἠλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα $K_{45^\circ} = 0,0032 \text{ Ohm}^{-1}$ (LiCl $K_{68^\circ} = 6,14 \text{ Ohm}^{-1}$, BCl_3 $K=0 \text{ Ohm}^{-1}$).

* Ἐκτενὴς περιλήψις διδακτορικῆς διατριβῆς ἐκπονηθείσης ἐν τῷ Ἰνστιτούτῳ Ἀνοργάνου Χημείας τοῦ Πολυτεχνείου Στουτγάρδης. Πρὸς τὸν διευθυντὴν τοῦ ἀνωτέρω Ἰνστιτούτου καὶ τακτικὸν καθηγητὴν ἐν τῇ ὁμωνύμῳ ἐδρᾷ κ. J. Goubeau ἀπευθύνονται αἱ πλέον θερμαὶ εὐχαριστίαι.

Ἐπειδὴ τὸ BeCl_2 , ἀντιστοίχως πρὸς τὸν ὁμοιοπολικὸν αὐτοῦ χαρακτήρα, παρουσιάζει ἔλλειψιν 4 ἠλεκτρονίων πρὸς δημιουργίαν περὶ τὸ ἄτομον τοῦ Be φλοιοῦ εὐγενοῦς ἀερίου, ἔχει τὴν τάσιν νὰ σχηματίζῃ προϊόντα προσθήκης μετὰ πάσης ἐνώσεως φερούσης ἐλεύθερα ζεύγη ἠλεκτρονίων. Οὕτω δίδει μετ' αἰθέρος μίαν διαιθερικὴν (3) μετ' ἀμμωνίας σὺν τοῖς ἄλλοις μίαν διαμμωνιακὴν καὶ μετ' ἀκετόνης μίαν διακετονικὴν ἐνωσιν.

Αἱ ἰδιότητες τῶν ἀντιστοιχῶν ἐνώσεων βορίου ἔχουν μελετηθῆ λεπτομερῶς. Μία ἀξιοσημείωτος ἰδιότης τῆς ἐνώσεως $\text{BCl}_3 \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ εἶναι ἡ μικρὰ αὐτῆς σταθερότης. Αὕτη δὲν δύναται ν' ἀπομονωθῇ διότι εἰς τὴν συνήθη ἤδη θερμοκρασίᾳ καὶ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς παρασκευῆς αὐτῆς διασπᾶται ὑπὸ ἔκλυσιν ὑδροχλωρίου καὶ σχηματισμὸν τοῦ ἀντιστοιχοῦ βοραζενίου.



Ἡ παροῦσα ἐργασία συνίσταται εἰς τὴν παρασκευὴν διαφόρων μὴ εἰσέτι γνωστῶν ἐνώσεων προσθήκης BeCl_2 μετ' ἀμινῶν καὶ οὐρίας καθὼς καὶ εἰς τὴν χημικὴν καὶ φασματοσκοπικὴν μελέτην τούτων. Κυρίως ὁμως ἀπεδόθη μεγαλύτερα σημασία εἰς τὴν ἐξέτασιν τῆς δυνατοῦτος ὑπάρξεως χημικῆς ἐνώσεως ἀναλόγου πρὸς τὴν τῆς ἐξισώσεως (1). Ἦτοι εἰς τὴν παρασκευὴν ἐνώσεως βηρυλλίου - ἄζώτου εἰς ἣν τὰ στοιχεῖα ταῦτα συνδέονται μετὰξὺ των δι' ἐνὸς ὁμοιοπολικοῦ καὶ ἐνὸς ἑτεροπολικοῦ δεσμοῦ ($\text{Be} \leftarrow \text{N}$).

Β'. Πειραματικὸν μέρος

Ἡ παρασκευὴ τῶν ἐνώσεων προσθήκης χλωριούχου βηρυλλίου μετ' ἀμινῶν καὶ οὐρίας ἐγένετο δι' ἐπιδράσεως τῶν ἄζωτοῦχων ἐνώσεων ἐπὶ κεκορεσμένου διαλύματος χλωριούχου βηρυλλίου ἐν αἰθέρι.

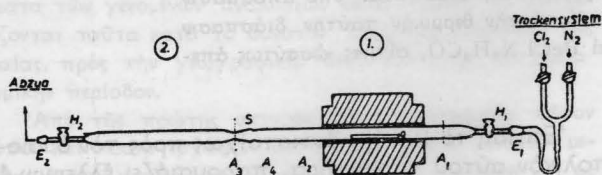
1. Παρασκευή κεκορεσμένου αιθερικού διαλύματος

Ένταῦθα ἔχομεν νὰ παρατηρήσωμεν ὅτι ἡ παρασκευὴ ἐνὸς τοιοῦτου διαλύματος συναντᾷ ἀρκετὰς δυσκολίας λόγῳ τῆς ἐξαιρετικῶς μεγάλης ὑγροσκοπικότητος τοῦ BeCl_2 .

Ὡς πρώτη ὕλη ἐχρησιμοποιήθη σύνηθες βηρυλλιον τοῦ ἐμπορίου ὅπερ περιεῖχε περίπου 2% προσμίξεις σιδήρου. Κατωτέρω δίδεται μία ἐκτενὴς περιγραφὴ τῆς πρὸς παρασκευὴν τοῦ BeCl_2 χρησιμοποιηθείσης συσκευῆς, ἥτις ἄλλωστε δύναται νὰ χρησιμεύσῃ καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν ἑτέρων ἀναλόγων ἐνώσεων.

Αὕτη ἀποτελεῖται ἀφ' ἐνὸς μὲν ἐξ ἐνὸς συστήματος ξηράσεως ἀζώτου καὶ χλωρίου, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐκ τοῦ τμήματος ἀντιδράσεως (Σχ. 1).

Τὸ ἐκ τινος χαλυβδίνης φιάλης λαμβανόμενον χλωρίον



Σχ. 1. Συσκευή παρασκευῆς χλωριούχου βηρυλλίου.

ξηραίνεται διὰ διελεύσεως ἐκ συστήματος πύργων φορτισμένων διὰ P_2O_5 καθὼς καὶ τοιοῦτων πεπληρωμένων διὰ τεμαχίων κισθήρεως διαβραχέντων διὰ πυκνοῦ H_2SO_4 . Κατ' ἀνάλογον τρόπον ξηραίνεται καὶ τὸ ἀζωτον.

Τὸ τμήμα ἀντιδράσεως ἀποτελεῖται ἐκ μίᾳς ἠλεκτρικῆς καμίνου καὶ ἐκ τοῦ σωλήνος ἀντιδράσεως. Ὁ σωλήν ἀντιδράσεως, ἐξ ὕαλου ἴννης, ἔχει μῆκος 1 m. καὶ ἐξωτερικὴν διάμετρον 30 mm. Μία ἐκλέπτυσσις (A_3) μετὰ τοῦ ἐσμυρισμένου κωνικοῦ πυρήνος (S) συνδέει τὰ μέρη αὐτοῦ 1 καὶ 2. Ὁ σωλήν εἰσάγεται ἐντὸς τῆς καμίνου καὶ στερεοῦται ἐπὶ τοῦ σκελετοῦ αὐτῆς. Ἡ διάταξις ἐπιτρέπει τὴν καθ' ὄλον τὸ μῆκος τοῦ σωλήνος ὀλίσησιν τῆς καμίνου, ἥτις εἶναι ἐφωδιασμένη διὰ συστήματος τροχῶν. Μετὰ τὴν τοποθέτησιν τοῦ μετὰ βηρυλλίου πληρωθέντος λεμβίου ἐκ χαλαζίου (ο) ἐντὸς τοῦ σωλήνος ἀντιδράσεως, συγκολλᾶται ὁ τελευταῖος εἰς τὴν θέσιν (A_1) ὡς φαίνεται εἰς τὸ Σχ. 1. Ὁ σωλήν ἀντιδράσεως συνδέεται εἰς τὸ ἄκρον (E_1) μετὰ τοῦ συστήματος ξηράσεως χλωρίου καὶ ἀζώτου δι' ἐνὸς σωλήνος σχήματος Y καὶ δύο παραλλήλων ἀγωγῶν. Τὸ ἕτερον ἄκρον τοῦ σωλήνος (E_2) συνδέεται μετὰ τοῦ ἀπαγωγῶ.

Κατ' ἀρχὰς ξηραίνεται ὁ σωλήν ἀντιδράσεως διὰ διαβίσεως ρεύματος ἀζώτου ὑπὸ σύγχρονον θέρμανσιν εἰς 150°C περίπου. Μετὰ ταῦτα διακόπτεται τὸ ἀζωτον καὶ ἀρχεται ἡ διαβίβασις χλωρίου ἐνῶ συγχρόνως ἀνυψοῦται ἡ θερμοκρασία εἰς 400°C . Περαιτέρω ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας δέον νὰ ἀποφεύγηται καθότι τὸ BeCl_2 δύναται νὰ προσβάλλῃ τὴν ὕαλον (17, 18). Διὰ καταλλήλου ρυθμίσεως τοῦ ρεύματος χλωρίου ὁ κατὰ τὴν χλωρίωσιν συγχρόνως σχηματιζόμενος FeCl_3 (λόγῳ τῆς προσμίξεως Fe) συγκεντροῦται εἰς θέσιν A_2 ἐνῶ τὸ ὀλιγότερον πτητικὸν BeCl_2 παραμένει εἰς τὸν χῶρον ἀντιδράσεως. Ἡ διαβίβασις τοῦ χλωρίου διαρκεῖ ἐπὶ 8 ὥρας περίπου. Μετὰ ταῦτα ἀντικαθίσταται τὸ ρεῦμα χλωρίου δι' ἀζώτου μετακινουμένης τῆς καμίνου βαθμιαίως πρὸς τὸ μέρος 2. Ἡ μετακίνησις αὕτη ὡς σκοπὸν ἔχει τὴν ἐξάχνωσιν καὶ συγκέντρωσιν τοῦ FeCl_3

εἰς τὸ μέρος 2 τοῦ σωλήνος ἀντιδράσεως. Μετὰ τὴν ἐκδίωξιν τοῦ FeCl_3 ἐκ τοῦ μέρους 1, τοῦθ' ὅπερ ἐλέγχεται ἐκ τοῦ χρώματος, διακόπτεται ἡ θέρμανσις καὶ ἡ διαβίβασις ἀζώτου, ἀφιεμένου τοῦ σωλήνος νὰ λάβῃ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος.

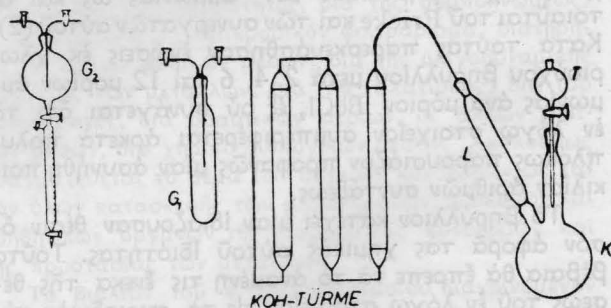
Ἀκολουθῶς κόπτεται ὁ σωλήν εἰς τὴν θέσιν (A_3) καὶ ἐκχυλίζεται τὸ ἐντὸς τοῦ μέρους 1 εὑρισκόμενον BeCl_2 δι' αἰθέρος. Ἡ ἐκχύλισις ἐπιτυγχάνεται διὰ συνδέσεως τοῦ μέρους 1 μετὰ σφαιρικῆς φιάλης περιεχοῦσης ἀπόλυτον αἰθέρα. Πρὸς τοῦτο περιβάλλεται τὸ μέρος 1 διὰ σωλήνος χρησιμεύοντος ὡς κατακορύφου ψυκτῆρος καὶ ἡ σφαιρικὴ φιάλη θερμαίνεται δι' ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως.

Τὸ ἐκχύλισμα μετὰ διήθησιν δι' ὕαλινου χωνευτηρίου Νο 4 παρουσιάζει δύο στιβάδας. Ἡ κάτω στιβάς εἶναι προῖον προσθήκης BeCl_2 καὶ αἰθέρος τοῦ τύπου $\text{BeCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, ἐνῶ ἡ ἄνω κεκορεσμένον διάλυμα τῆς ἐνώσεως ταύτης ἐν αἰθέρι, περιεκτικότητος 20 g ἀνά λίτρον.

2. Ἀμῖναι, οὐρία

Αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι τριμεθυλαμίνη, μεθυλαμίνη καὶ οὐρία βαθμοῦ καθαρότητος «chemisch reinst» προήρχοντο ἐκ τοῦ ἐργοστασίου Merck. Ἡ διμεθυλαμίνη παρεσκευάσθη ἐξ ὕδροχλωρικῆς διμεθυλαμίνης τῇ βοήθειᾳ τῆς κατωτέρω εἰκονιζομένης συσκευῆς (Σχ. 2).

Ἡ παρασκευὴ ἐγένετο διὰ προσθήκης στάγδην ἐνὸς διαλύματος 50% ὕδροχλωρικῆς διμεθυλαμίνης (T) ἐντὸς ζέοντος διαλύματος 50% KOH (K). Τὸ ἀέριον διέρχεται



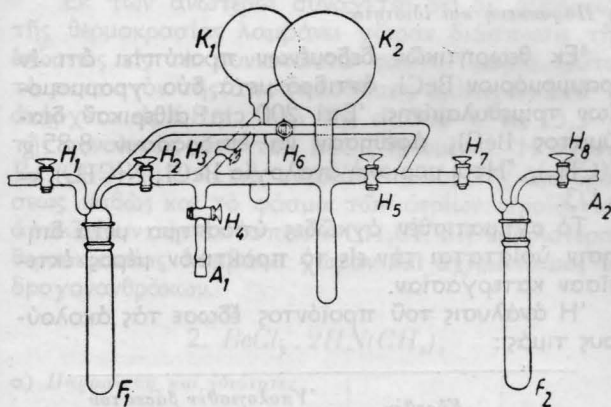
Σχ. 2. Συσκευή διὰ τὴν παρασκευὴν διμεθυλαμίνης.

πρῶτον διὰ τοῦ ψυκτῆρος (L) ἐνθα ἀπαλλάσσεται τοῦ μεγαλύτερου μέρους τῶν ὑδρατμῶν καὶ ἐν συνεχείᾳ διὰ 3 πύργων KOH. Τέλος συγκεντροῦται ἐντὸς τοῦ δοχείου G_1 , ὅπερ ψύχεται ἐξωτερικῶς διὰ ρευστοῦ ἀέρος. Ἐκ τοῦ δοχείου G_1 , ἐντὸς τοῦ ὁποίου ὑπάρχει ποσότης τῆς σύρματος νατρίου πρὸς δέσμευσιν καὶ τῶν τελευταίων ἰχνῶν ὑγρασίας, διαβιβάζεται τὸ ἀέριον εἰς τὸ δοχεῖον G_2 ὅπερ περιεῖχει αἰθέρα καὶ φέρει προχοῖδα πρὸς διευκόλυνσιν τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς περιεκτικότητος τοῦ διαλύματος εἰς διμεθυλαμίνην. Ἐκ τοῦ δοχείου G_1 εἶναι δυνατὴ ἐπίσης ἡ διοχέτευσις τοῦ ἀερίου ἐντὸς τῆς συσκευῆς ὑψηλοῦ κενοῦ, ἥτις περιγράφεται κατωτέρω.

3. Συσκευή ὑψηλοῦ κενοῦ καὶ χρησιμοποίησις ταύτης.

Ἐπειδὴ αἱ παρασκευασθεῖσαι ἐνώσεις εἶναι ἐξαιρετικῶς εὐπαθεῖς ἔναντι τῆς ἀτμοσφαιρικῆς ὑγρασίας, τόσον ἡ παρασκευὴ ὅσον καὶ ἡ μελέτη αὐτῶν ἐπέβαλον τὴν χρησιμοποίησιν ξηροῦ ἀζώτου καὶ συσκευῆς ὑψηλοῦ κενοῦ (Σχ. 3)

Πρός δημιουργίαν ύψηλου κενού συνδυάζεται μία αεραντλία προκαταρκτικού κενού τύπου Gaede και μία υδραργυρική άντλία διαχύσεως. Δι' ανοίγματος τῆς στρόφιγγος H_1 σχηματίζεται κενόν εἰς τὴν παγίδα F_1 καὶ ἐν συνεχείᾳ μὲσω μιᾶς διακλαδώσεως εἰς τὸ τμήμα μετρήσεως. Τὸ τμήμα τοῦτο ἀποτελεῖται ἐκ δύο σφαιρικῶν δοχείων K_1 καὶ K_2 , ἅτινα χρησιμοποιοῦνται ἀντιστοίχως διὰ τὴν διαφύλαξιν καὶ μέτρησιν ἀερίων οὐσιῶν. Τὰ δοχεῖα ταῦτα εἰ-



Σχ. 3. Συσκευή ὑψηλοῦ κενού.

ναὶ ἐφωδιασμένα δι' υδραργυρικῶν μανομέτρων, ἅτινα δὲν σημειοῦνται εἰς τὸ σχῆμα. Ἡ συσκευή περιλαμβάνει καὶ τὴν παγίδα F_2 , ἥτις χρησιμοποιεῖται ὡς δοχεῖον ἀντιδράσεως. Αὕτη ἐπικοινωνεῖ μετὰ τοῦ συστήματος κενού εἴτε μὲσω τοῦ τμήματος μετρήσεως διὰ ἀνοίγματος τῶν στρόφιγγων H_7, H_8, H_2 καὶ H_1 εἴτε μὲσω τῆς παραλλήλου διακλαδώσεως δι' ἀνοίγματος στρόφιγγων H_7, H_6 καὶ H_1 .

Ἡ συσκευή περιλαμβάνει ἐπίσης τὴν θέσιν συνδέσεως (A_1) χρησιμεύουσα διὰ τὴν εἴσοδον ἀερίων ἐνώσεων ἐντὸς αὐτῆς. Εἰς τὴν θέσιν ταύτην δύναται ἐπίσης νὰ γίνῃ ἡ σύνδεσις ὀβιδοειδῶν σωλῆνων πρὸς ἐξέτασιν τῶν προϊόντων θερμικῶν διασπάσεων ἢ σύνδεσις ὑποδοχέων ἀερίων πρὸς χημικὴν ἢ φασματοσκοπικὴν ἀνάλυσιν. Τέλος ἡ θέσις συνδέσεως (A_1) χρησιμεύει διὰ τὸν προσδιορισμὸν M. B. ἀερίων διὰ συνδέσεως πρὸς τοῦτο καταλλήλου φιάλης. Διὰ νὰ εἶναι δυνατὴ ἡ μέτρησις ἀερίων ὄγκων διὰ τῆς ἐν λόγω συσκευῆς, πρέπει νὰ εἶναι γνωστὸς ὁ ὄγκος V_x τοῦ χώρου, ὅστις περικλείεται μετὰ τῶν στρόφιγγων H_2, H_3, H_4 καὶ H_5 . Τοῦτο ἐγένετο ὡς ἑξῆς :

Κατ' ἀρχὰς δημιουργεῖται ὑψηλὸν κενὸν ἐντὸς τοῦ ὑπὸ μέτρησιν χώρου. Ἀκολούθως συνδέεται εἰς θέσιν (A_1) μία σφαιρικὴ φιάλη 500 cm³. Ὁ συνολικὸς ὄγκος τῆς ἐν λόγω φιάλης καὶ τοῦ τμήματος ($A_1 H_4$) τῆς συσκευῆς ($V_1 = 577,5$ cm³) εἶχε προηγουμένως μετρηθῆ τῇ βοήθειᾳ ὕδατος. Ἡ πίεσις $P_1 = 742,5$ mm Hg) τοῦ ἐντὸς τῆς φιάλης ἐγκεκλεισμένου ἀέρος ἦτο ἡ ἀτμοσφαιρικὴ τοιαύτη. Μετὰ ταῦτα ἠνοίχθη ἡ στρόφιγγς H_4 καὶ μετὰ ἀποκατάστασιν θερμικῆς ἰσορροπίας ἐμετρήθη ἡ νέα πίεσις ($P_2 = 138$ mm Hg) τοῦ ἀέρος τῇ βοήθειᾳ τοῦ μανομέτρου τοῦ σφαιρικοῦ δοχείου K_2 . Βάσει τοῦ νόμου τῶν Boyle - Mariotte ὁ ζητούμενος ὄγκος εἶναι :

$$V_x = \frac{V_1 (P_1 - P_2)}{P_2} = \frac{577,5 (742,5 - 138)}{138} = 2529 \text{ cm}^3$$

4. Ἐνώσεις χλωριούχου βηρυλλίου μετ' ἀμινῶν

α) Παρασκευὴ

Ἐντὸς τοῦ δοχείου F_2 τῆς συσκευῆς ὑψηλοῦ κενού (Σχ. 3) τίθεται τὸ αἰθερικὸν διάλυμα $BeCl_2$ ὅπερ ἐν συνεχείᾳ ψύχεται δι' ὑγροῦ ἀέρος. Μετὰ ἀποκατάστασιν ὑψηλοῦ κενού δι' ἀνοίγματος τῆς στρόφιγγος H_2 ἀφήνονται νὰ συμπυκνωθοῦν ἐντὸς τοῦ δοχείου F_2 ὠρισμένα ποσὰ ἀμίνης ἐκ τοῦ χώρου μετρήσεως. Ἀκολούθως ἀφήνεται τὸ περιεχόμενον τοῦ δοχείου νὰ λάβῃ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου καὶ διηθεῖται ἡ σχηματισθεῖσα ἐνωσις δι' ὑαλίνου χωνευτηρίου Νο 2. Τέλος ἐκπλύνεται αὕτη δι' ἀπολύτου αἰθέρος καὶ στεγνοῦται διὰ ρεύματος ξηροῦ ἀζώτου.

Ἡ ἐνωσις $BeCl_2 \cdot 2HN(CH_3)_2$ δύναται νὰ παρασκευασθῇ ἐπίσης καὶ δι' ἐπιδράσεως διαλύματος τῆς ἀμίνης ἐν αἰθέρι ἐπὶ αἰθερικοῦ διαλύματος χλωριούχου βηρυλλίου. Ὁ τελευταῖος οὗτος τρόπος εἶναι ὁ μόνος ὅστις προσφέρεται διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς ἐνώσεως $BeCl_2 \cdot 2CH_3NHC_6H_5$ δεδομένου ὅτι ἡ μεθυλανιλίνη δὲν εἶναι ἀέριον καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ συσκευὴ ὑψηλοῦ κενού.

β) Χημικὴ ἀνάλυσις τῶν ἐνώσεων

Ἡ ζύγισις τῶν οὐσιῶν ἐγένετο ἐντὸς καταλλήλου φιαλίδιου ζυγίσεως οὔτινος τὸ στόμιον ἦτα δυνατόν νὰ προσαρμωσθῇ ἀεροστεγῶς ἐπὶ σφαιρικῆς ὀγκομετρικῆς φιάλης τῶν 250 cm³. Ἡ διάλυσις τῆς οὐσίας ἐγένετο ἐντὸς τῆς ἐν λόγω φιάλης ἥτις ἐπληροῦτο κατὰ τὸ ἥμισυ δι' ὕδατος ὀξυανθίνου διὰ θεικοῦ ὀξέος. Ἐκ τοῦ διαλύματος ἦτο δυνατός ὁ προσδιορισμὸς τῶν Cl, Be καθὼς καὶ N εἰς τὴν περίπτωσηί τῶν προϊόντων μετὰ ἀερίων ἀμινῶν.

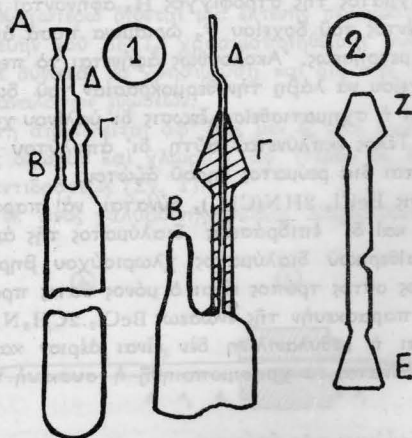
Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ Be ἐγένετο διὰ καταβυθίσεως μετὰ περισσεΐας ἀμμωνίας παρουσίᾳ NH_4Cl ἐν θερμῷ. Τὸ σχηματιζόμενον $Be(OH)_2$ μετὰ διήθησιν ὑφίστατο πύρωσιν ἐν ἠλεκτρικῇ καμίνῳ εἰς θερμοκρασίαν 1000° C. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ χλωρίου ἐγένετο διὰ τῆς συνήθους ποτενσιομετρικῆς μεθόδου. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀζώτου ἐφηρμόσθη ἡ μέθοδος Kjeldahl. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἐνώσεως $BeCl_2 \cdot 2CH_3NHC_6H_5$ ἐγένετο χρῆσις τῆς μεθόδου Dumas.

γ) Θερμικὴ διάσπασις τῶν ἐνώσεων χλωριούχου βηρυλλίου μετ' ἀμινῶν

Ἡ θερμικὴ διάσπασις τῶν ἐνώσεων ἐγένετο ἐντὸς ὀβιδοειδῶν σωλῆνων. Οἱ σωλῆνες οὔτοι (Σχ. 4) ἔχουν ἰσχυρὰ τοιχώματα καὶ εἶναι κατεσκευασμένοι ἐξ ὑάλου ἰένης.

Ὁ σωλῆν πρὸ τῆς χρησιμοποιήσεως ὑφίσταται ἐπιμελῆ ξήρανσιν. Ἐκ τοῦ ἄκρου (A) εἰσάγεται ἡ πρὸς ἐξέτασιν οὐσία ἐντὸς τοῦ σωλῆνος καὶ ἐν συνεχείᾳ συνδέεται οὗτος μετὰ τῆς συσκευῆς ὑψηλοῦ κενού εἰς τὴν θέσιν αὐτῆς A_1 (Σχ. 3). Μετὰ τὴν δημιουργίαν ὑψηλοῦ κενού ἐντὸς τοῦ σωλῆνος, ἀποκόπτομεν οὗτον εἰς τὸ σημεῖον B διὰ συντήξεως. Ἡ πύρωσις τοῦ ὀβιδοειδοῦς σωλῆνος λαμβάνει χώραν ἐντὸς εἰδικῆς ἠλεκτρικῆς καμίνου. Πρὸς ἐξέτασιν τῶν προϊόντων τῆς θερμικῆς διασπάσεως ἐπανασυνδέεται ὁ σωλῆν μετὰ τῆς συσκευῆς ὑψηλοῦ κενού μὲσω τοῦ ἐξαρτήματος θραύσεως (Σχ. 4). Τὸ ἐν λόγω ἐξάρτημα ἀποτελεῖται ἐξ ἐνὸς ἀνθεκτικοῦ σωλῆνος φέροντος εἰς τὰ ἄκρα τοὺς συνδέσμους E καὶ Z, οἵτινες προσαρμύζουσι ἀεροστεγῶς μετὰ τῶν συνδέσμων Γ' τοῦ ὀβιδοειδοῦς σωλῆνος καὶ A_1 τῆς συ-

σκευής ύψηλου κενού αντιστοίχως. Το άνοιγμα του όβιδοειδούς σωλήνος πραγματοποιείται δια στροφής του εξαρτήματος θραύσεως περί τον άξονα αυτού ότε έπέρχεται ή θραύσις του τριχρειδοϋς σωληνίσκου (Δ). Πρò του ανοίγματος του όβιδοειδοϋς σωληνός δέον όπως οϋτος ψυχθῆ εις τò κάτω μέρος δι' υγροϋ άέρος, ίνα τὰ άέρια προϊόντα



Σχ. 4. 1. όβιδοειδής σωλήν, 2. εξάρτημα θραύσεως.

τῆς θερμικής διασπάσεως εξέλθουν αυτού ήρέμως συλλεγόμενα έντòς τῆς συσκευῆς ύψηλοϋ κενοϋ ένθα και έξετάζονται. Η άνάλυσις τών στερεών προϊόντων τῆς θερμικής διασπάσεως λαμβάνει χώραν άκολουθως δι' άποκοπῆς του όβιδοειδοϋς σωληνός εις τò κάτω άκρον. Πρòς άποφυγήν επιδράσεως τῆς υγρασίας του άτμοσφαιρικοϋ άέρος, ή δειγματοληψία γίνεται έντòς ειδικοϋ θαλάμου ξηροϋ άζώτου.

Ο προσδιορισμός του Μ. Β. τών άερίων προϊόντων τῆς αντιδράσεως έγένετο δια προσδιορισμοϋ του βάρους, τῆς πίεσεως και τῆς θερμοκρασίας ένòς δεδομένου όγκου εκ του πρòς έξέτασιν άερίου. Πρòς τοϋτο έχρησιμοποιήθη σφαιρική φιάλη γνωστοϋ όγκου δυναμένη νά συνδεθῆ μετὰ τῆς συσκευῆς ύψηλοϋ κενοϋ εις τò σημείον αϋτῆς Α₁ (Σχ. 3).

5. Ένώσεις χλωριούχου βηρυλλίου μετ' οϋρίας

Ο τρόπος παρασκευῆς τών ένώσεων τούτων εκτίθεται εις τò θεωρητικόν μέρος. Η θερμική διάσπασις έπραγματοποιήθη έντòς μικρῆς σφαιρικής φιάλης συνδεδεμένης εις τò σημείον Α₂ τῆς συσκευῆς ύψηλοϋ κενοϋ (Σχ. 3). Η θέρμανσις έγένετο εις έλαιόλουτρον Τὰ υπό τὰς συνθήκας ταύτας σχηματιζόμενα άέρια προϊόντα συνεκεντροϋντο έντòς τῆς παγίδος F₂, ήτις έψύχετο δι' υγροϋ άέρος.

6. Φασματοσκοπική έξέτασις

Η λήψις τών υπέρυθρων φασμάτων έγένετο δι' ένòς φασματογράφου Perkin-Elmer Μ. 21. Ός πρίσμα έχρησιμοποιήθη τοιοϋτον εκ NaCl. Άπασαι αί στερεά οϋσιαί διεμορφώθησαν εις τροχίσκους συμπιεσθεΐσαι πρòς τοϋτο δι' ειδικοϋ πιεστηρίοϋ μετὰ βρωμιούχου καλίου (0,8-1 mg οϋσία + 300 mg KBr).

Γ'. Θεωρητικόν μέρος

Κατ' άρχάς έπεχειρήθη ή παρασκευή και μελέτη τών ένώσεων προσθήκης χλωριούχου βηρυλλίου μετὰ τριμεθυλαμίνης και διμεθυλαμίνης. Τοϋτο

έγένετο δια δύο λόγους. Άφ' ένòς μὲν αί ένώσεις αϋται δὲν είχον εισέτι παρασκευασθῆ και ώς εκ τούτου δια τῆς παρασκευῆς και μελέτης τών ιδιοτήτων αϋτῶν συμπληροϋται τò υφιστάμενον κενόν, άφ' έτέρου δὲ προκύπτουν ένδιαφέρουσαι δυνατότητες συγκρίσεως μετὰ τών αντιστοιχων ένώσεων βορίου, αίτινες ήδη είναι πρò πολλοϋ γνωσταί (5).

1. BeCl₂ · 2N(CH₃)₃

α) Παρασκευή και ιδιότητες

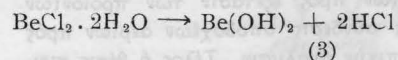
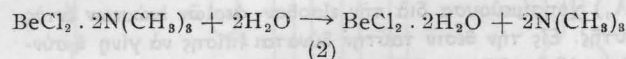
Έκ θεωρητικῶν δεδομένων προκύπτει ότι έν γραμμομόριον BeCl₂ αντιδρᾷ μετὰ δύο γραμμομορίων τριμεθυλαμίνης. Έπί 200 cm³ αΐθερικοϋ διαλύματος BeCl₂ άφέθησαν νά επιδράσουν 8,85 g N(CH₃)₃. Ητοι μοριακή άναλογία BeCl₂/N(CH₃)₃ = 1/3.

Τò σχηματισθὲν όγκώδες υπόστημα μετὰ διήθησιν υφίσταται τήν εις τò πρακτικόν μέρος εκτεθεισαν κατεργασίαν.

Η άνάλυσις του προϊόντος έδωσε τὰς άκολουθους τιμάς :

	Εϋρεθὲν	Υπολογισθὲν βάσει του τύπου BeCl ₂ · 2N(CH ₃) ₃
Cl	36,45 %	35,80 %
Be	4,65 »	4,55 »
N	13,67 »	14,14 »

Είναί σῶμα λίαν υγροσκοπικόν άποτελούμενον εκ λευκῶν κρυστάλλων. Έρχόμενον εις έπαφήν μετὰ του άτμοσφαιρικοϋ άέρος παρέχει ισχυράν όσμήν τριμεθυλαμίνης. Μεθ' υδατος αντιδρᾷ ζωηρῶς υπό εκκλυσιν θερμοτήτος :



Έν μέρος τῆς τριμεθυλαμίνης έλευθεροϋται ένϿ τò υπόλοιπον αντιδρᾷ μετὰ του HCl πρòς [HN(CH₃)₃]Cl.

Η ένωσις είναι άδιάλυτος εις τόν αΐθερα, τετραχλωράνθρακα, βενζόλιον, πετρελαϊκόν αΐθερα και χλωροφόρμιον. Δια τῆς συσκευῆς Bunsen έπεχειρήθη ό προσδιορισμός του σημείου τήξεως τῆς έν λόγω ένώσεως, ήτις όμως ήρχισεν εις 155° C νά διασπάται πρὶν ή τακῆ.

β) Θερμική διάσπασις

Έντòς όβιδοειδοϋς σωληνός τίθενται 10,2 g BeCl₂ · 2N(CH₃)₃ και υφίστανται πύρωσιν εις 250° C επί 30 ώρας. Ο συνολικός όγκος τών άερίων προϊόντων τῆς θερμικής διασπάσεως άνήρχετο υπό κανονικὰς συνθήκας εις 157,5 cm³. Έκ του υπερίωδους φάσματος και εκ του Μ. Β. του άερίου διεπιστώθη ότι έπρόκειτο περι τριμεθυλαμίνης. Εις έτερον πείραμα 6,45 g BeCl₂ · 2N(CH₃)₃ έπυρώθησαν εις 300° C επί 7 ώρας. Η αντίδρασις έδωσε ώς άέριον προΐον διασπάσεως 223 cm³ τριμεθυλαμίνης.

Εἰς τὴν ἐν λόγω περίπτωσιν τὸ ὑπέρυθρον φάσμα παρουσιάζει ἐκτὸς τῶν ταινιῶν ἀπορροφῆσεως τῆς τριμεθυλαμίνης καὶ μίαν ἰσχυρὰν ταινίαν εἰς 950 cm⁻¹ ἣτις παρουσιάζεται καὶ εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα τοῦ αἰθυλενίου.

Ἡ ἀνάλυσις τῶν στερεῶν προϊόντων τῆς θερμικῆς διάσπασεως ἔδωσε τὰς τιμὰς :

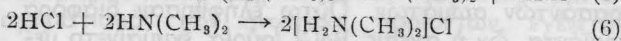
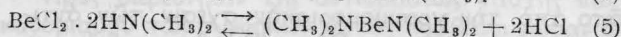
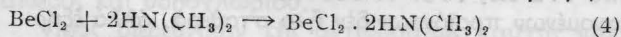
Cl 40,80% Be 5,12% N 9,80% ἥτοι σχέσιν Be : Cl : N = 1 : 2 : 1,3.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας λαμβάνει χώραν διάσπασιν τῆς ἐνώσεως εἰς τὰ συνιστώμενα ταύτην μόρια. Οὕτω τὸ ποσοστὸν τῆς ἀποσπασθείσης ἀμίνης εἰς 250° C ἀνῆρχετο εἰς 6,8%, ἐνῶ τῆς εἰς 300° C εἰς 15,3% τῆς συνολικῶς μετὰ τοῦ BeCl₂ ἠνωμένης. Ἡ σχέσις Be : Cl = 1 : 2 εἰς τὸ στερεὸν προϊόν τῆς ἀντιδράσεως καθὼς καὶ τὸ φάσμα τῶν ἀερίων προϊόντων ἀποκλείουν τὴν ἀπόσπασιν CH₃Cl. Εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας λαμβάνει χώραν καὶ σχηματισμὸς ὑδρογονανθράκων.

2. BeCl₂ · 2HN(CH₃)₂

α) Παρασκευὴ καὶ ιδιότητες

Ἐντὸς 105 cm³ αἰθερικοῦ διαλύματος διμεθυλαμίνης 8,5% προσετέθησαν στάγδην καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν 200 cm³ διαλύματος BeCl₂ ἐν αἰθέρι. Σκοπίμως ἐχρησιμοποιήθη ἡ μοριακὴ σχέσις BeCl₂/HN(CH₃)₂ = 1 : 4 ἵνα εὐνοηθῆ ἀπόσπασιν HCl ὡς συμβαίνει εἰς τὴν ἀντίστοιχον ἔνωσιν βορίου (6) περὶ τῆς ὁποίας ἐγένετο λόγος εἰς τὴν εἰσαγωγὴν :



Τὸ σχηματισθὲν ὑπόστημα ὑφίσταται τὴν ἐν τῷ πρακτικῷ μέρει ἀναγραφείσαν κατεργασίαν. Ἡ ἀνάλυσις αὐτοῦ ἔδωσε τὰς ἀκκλούθους τιμὰς :

	Ἐῶθεν	Ἐυλογισθὲν βάσει τοῦ τύπου BeCl ₂ ·2HN(CH ₃) ₂
Cl	41,07%	41,74%
Be	5,36%	5,30%
N	16,05%	16,46%

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω φαίνεται ὅτι πρόκειται περὶ τῆς ἐνώσεως BeCl₂ · 2HN(CH₃)₂, ἣτις εἶναι σταθερὰ καὶ ἐπὶ παρουσίᾳ μεγάλης περισεύσεως ἀμίνης. Ἡ ἔνωσις λαμβάνεται ἐπίσης λίαν εὐκόλως δι' ἐπιδράσεως ἀερίου διμεθυλαμίνης ἐπὶ αἰθερικοῦ διαλύματος BeCl₂. Εἶναι σῶμα λεπτοκρυσταλλικὸν χρώματος λευκοῦ. Εἰς τοὺς 145° C ἀρχίζει νὰ διασπᾶται χωρὶς νὰ τακῆ. Εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὸν αἰθέρα, τετραχλωράνθρακα, βενζόλιον, πετρελαϊκὸν αἰθέρα. Εἰς τὸ χλωροφόρμιον παρουσιάζει λίαν μικρὰν διαλυτότητα. Εἶναι ἐξαιρετικῶς εὐπαθὴς ἔναντι ὑγρασίας. Εἰς τὸν ἀέρα ἀφιεμένη παρέχει ὀσμὴν διμεθυλαμίνης ἀποκτώσα ταχέως κολλώδη σύστασιν. Μεθ' ὕδατος ἀντιδρᾷ λίαν ζωηρῶς ὑπὸ ἔκλυσιν θερ-

μότητος. Θερμαινομένη ἐν τῷ κενῷ διασπᾶται εἰς BeCl₂ καὶ ἀμίνην.

β) Θερμικὴ διάσπασιν παρουσία διμεθυλαμίνης

Ἐπειδὴ τόσοσιν διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως περισεύσεως ἀμίνης ὅσον καὶ δι' ὑψώσεως τῆς θερμοκρασίας δὲν ἐπετεύχθη ἀπόσπασιν HCl ἐγένετο περαιτέρω συνδυασμὸς ἀμφοτέρων τῶν εὐνοϊκῶν τούτων παραγόντων. Ἐντὸς ὀβιδοειδοῦς σωλῆνος εἰσῆχθησαν 5,7 g BeCl₂ · 2HN(CH₃)₂ καὶ ἐν συνεχείᾳ 3000 cm³ διμεθυλαμίνης. Ἡτοι γραμμομοριακὴ σχέσις BeCl₂ · 2HN(CH₃)₂/HN(CH₃)₂ = 1 : 4.

Ἡ πύρωσις ἐγένετο εἰς 400° C ἐπὶ 5 ὥρας. Σκοπίμως ἀφέθη τὸ ἄνω τμήμα τοῦ ὀβιδοειδοῦς σωλῆνος ἐκτὸς τῆς καμίνου, ἵνα οὕτω ἐπιτευχθῆ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς πύρωσεως διὰ κλασματικῆς ἐξαχώσεως διαχωρισμὸς τῶν προϊόντων ἀντιδράσεως. Ὁ συνολικὸς ὄγκος τοῦ μετὰ τὴν πύρωσιν ὀβιδοειδοῦς σωλῆνος ὑπάρχοντος ἀερίου ἀνῆρχετο εἰς 2300 cm³. Τοῦτο ἀντιστοιχεῖ εἰς ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου κατὰ 700 cm³. Ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ M. B. 59 καὶ τοῦ ὑπερύθρου φάσματος τοῦ ἀερίου οὐδεμία ἀμφιβολία ἔμενε ὅτι ἐπρόκειτο περὶ τριμεθυλαμίνης. Τοῦτο ἐπεβεβαιώθη καὶ διὰ χημικῆς ἀναλύσεως τοῦ ἀερίου, καθ' ἣν ἐγένετο μία σειρά προσδιορισμῶν ἀζώτου, οἵτινες ἔδωσαν κατὰ μέσον ὄρον ὡς ἀποτέλεσμα N = 24,40% (διμεθυλαμίνη N = 31,10%, τριμεθυλαμίνη N = 23,71%). Ἡ ἀνάλυσις τοῦ ὑπολείμματος (κάτω ἄκρον ὀβιδοειδοῦς σωλῆνος) ἔδωσε τὰς ἐξῆς τιμὰς :

Cl 42,40% Be 5,75% N 18,15%

Ἡ ἀνάλυσις τοῦ ἐξαχνώματος (ἄνω ἄκρον ὀβιδοειδοῦς σωλῆνος) παρέσχε τὰς τιμὰς :

Cl 44,05% Be 5,56% N 28,49%

Πρὸς διερεύνησιν τῆς ἀντιδράσεως δέον νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν αἱ ἐξῆς διαπιστώσεις :

1) Ἐλάττωσις τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου.
2) Μετατροπὴ τῆς διμεθυλαμίνης εἰς τριμεθυλαμίνην.

3) Ἡ ἀναλογία Be/Cl τόσοσιν εἰς τὸ ὑπόλειμμα ὅσον καὶ εἰς τὸ ἐξάχνωμα ἥτοι ἡ ἴδια ὡς εἰς τὴν ἔνωσιν BeCl₂ · 2HN(CH₃)₂ 1 : 2.

4) Μεγαλυτέρα περιεκτικότης N εἰς τὸ ἐξάχνωμα ἀπὸ τὴν τοῦ ὑπολείμματος.

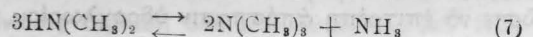
5) Αὐξήσις τῆς περιεκτικότητος εἰς BeCl₂ τῶν στερεῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως (ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν BeCl₂ · 2HN(CH₃)₂).

Ἡ ἐλάττωσις τοῦ ἀερίου ὄγκου δὲν δύναται νὰ θεωρηθῆ ἀποτέλεσμα ἀποσπασεως HCl ὅπερ ἐν συνεχείᾳ ἀντιδρᾷ μετὰ τῆς ἀμίνης κατὰ τὴν ἀντίδρασιν (6).

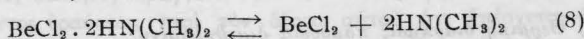
Μία τοιαύτη ἀντίδρασις θὰ εἶχε ὡς προϊόντα τὰς ἐνώσεις (CH₃)₂NBeN(CH₃)₂, [H₂N(CH₃)₂]Cl καὶ ἐνδεχομένως τὴν ἔνωσιν (CH₃)₂NBeClNH(CH₃)₂.

Τοῦτο ὁμως θὰ εἶχεν ὡς συνέπεια μεταβολὴν τῆς ἀναλογίας Be/Cl τῶν προϊόντων.

Ἡ μετατροπὴ τῆς διμεθυλαμίνης εἰς τριμεθυλαμίνην δύναται νὰ ἐξηγηθῆ διὰ τῆς ἀντιδράσεως



Ἡ διμεθυλαμίνη δύναται φυσικὰ νὰ προέρχεται καὶ ἐκ θερμικῆς διασπάσεως τῆς πυρουμενῆς ἐνώσεως.



Τὸ κατὰ μίαν τοιαύτην ἀντίδρασιν ἐλευθερούμενον BeCl_2 δύναται νὰ ἀντιδράσῃ μετὰ τῆς ἀμμωνίας πρὸς σχηματισμὸν διαφόρων ἀμμωνιακῶν ἐνώσεων. Εἶναι ἤδη γνωστὰ αἱ ἐνώσεις $\text{BeCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$, $\text{BeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ καὶ $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ἐξ ὧν αἱ δύο τελευταῖαι εἶναι σταθεραὶ καὶ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Οὕτω ἐξηγεῖται ὄχι μόνον ἡ μετατροπὴ τῆς διμεθυλαμίνης εἰς τριμεθυλαμίνην, ἀλλὰ καὶ ἡ ἐλάττωσις τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου καθὼς καὶ ἡ μὴ μεταβολὴ τῆς ἀναλογίας $\text{Be}/\text{Cl} = 1:2$ τῶν στερεῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως.

Ὑπὲρ τοῦ σχηματισμοῦ ἀμμωνιακῶν συμπλόκων συνηγορεῖ καὶ ἡ αὐξήσις τὸσον τῆς εἰς ἄζωτον ὅσον καὶ τῆς εἰς BeCl_2 περιεκτικότητος τῶν στερεῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ὅλη ἀντίδρασις δύναται λοιπὸν νὰ θεωρηθῆ ὡς μία σύγχρονος ἐπίδρασις $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ καὶ NH_3 ἐπὶ BeCl_2 καθ' ἣν προφανῶς ἡ μετὰ τῆς ἀμμωνίας σύζευξις στερεοχημικῶς εὐνοεῖται (7).

3. $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$

α) Παρασκευὴ καὶ ιδιότητες

Ἡ ἀντίδρασις τοῦ BeCl_2 μετὰ μεθυλανιλίνης ἐπεχειρήθη διὰ δύο κυρίως λόγους. Πρῶτον διότι τὸ ἐλεύθερον ζεύγος ἠλεκτρονίων τοῦ ἄζωτου ἐξησφάλιζε τὴν ὑπαρξιν ἐνώσεως προσθήκης καὶ δεύτερον διότι ἡ ἐναντι ἀλειφατικῶν ἀμινῶν ἠύξημένη εὐκινησία τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου παρεῖχε ἐλπίδας δυνατοτήτος πρὸς ἀπόσπασιν ὑδροχλωρίου διὰ πυρῶσεως τοῦ προϊόντος προσθήκης.

Ἡ ἐνωσις παρεσκευάσθη δι' ἐπίδρασεως 200 cm³ αἰθερικοῦ διαλύματος BeCl_2 ἐπὶ 50 cm³ αἰθερικοῦ διαλύματος μεθυλανιλίνης περιεκτικότητος 30%. Ἦτοι $\text{BeCl}_2/\text{ἀμίνη} = 1:2,8$.

Ἡ ἀνάλυσις τοῦ προϊόντος ἔδωσε τὰς ἑξῆς τιμὰς:

	Ἐδοθέν	Ὑπολογισθὲν βάσει τοῦ τύπου $\text{BeCl}_2\text{CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$
Cl	24,20 %	24,15 %
Be	3,23 »	3,07 »
N	9,30 »	9,52 »

Εἶναι ἐνωσις κρυσταλλική, χρώματος λευκοῦ καὶ σ. τ. 124° C. Εἶναι ὀλιγώτερον ὑγροσκοπικὴ ἀπὸ τὰς ἐνώσεις $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ καὶ $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$.

β) Θεσμικὴ διάσπασις

Ἡ ἐνωσις θερμαινομένη ἐν τῷ κενῷ ἀρχίζει εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 110° C νὰ διασπᾶται εἰς BeCl_2 καὶ μεθυλανιλίνην. Τοῦτο δηλοῖ ἕνα σχετικῶς ἀσθενῆ δεσμὸν Be - N ἐνῶ ἐξ ἄλλου ἡ εὐκινησία τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου δὲν εἶναι τὸσον ἐπαρκῆς ὥστε νὰ ἐπιτρέπητῃ ἀπόσπασιν ὑδροχλωρίου.

4. Ἐνώσεις χλωριούχου βηρυλλίου μετ' οὐρίας.

Ἀκολουθῶς ἐξητάσθη ἡ δυνατότης παρασκευῆς ἐνὸς προϊόντος προσθήκης BeCl_2 μετ' ἄζωτούχου ἐνώσεως τῆς ὁποίας τὸ ἄτομον τοῦ ἄζωτου εἶναι ἠνωμένον μεθ' ἐνὸς λίαν εὐκινήτου ἀτόμου ὑδρογόνου. Μία τοιαύτη ἐνωσις μετὰ χαλαρῶς ἠνωμένου ἀτόμου ὑδρογόνου, εἶναι ἡ οὐρία.

Ἡ εὐκινησία αὕτη ὀφείλεται εἰς τὴν γειννίασιν τῆς CO-ὀμάδος, ἡ παρουσία τῆς ὁποίας ἀλλοστε προκαλεῖ γενικῶς ἐξασθένησιν τῶν βασικῶν χαρακτῆρων τῆς οὐρίας. Τὸ γεγονός τοῦτο δρᾷ δυσμενῶς ἐπὶ τῆς σταθερότητος μιᾶς ἐνώσεως προσθήκης μετὰ χλωριούχου βηρυλλίου.

α) Παρασκευὴ $\text{BeCl}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Λόγω μὴ ἐξευρέσεως καταλλήλου διαλυτικοῦ μέσου πρὸς διάλυσιν τῆς οὐρίας, ἐπὶ λεπτῶς διαμερισμένου αἰωρήματος ταύτης ἐν αἰθέρι, ἀφέθη νὰ ἐπιδράσῃ στάγδην καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν αἰθερικῶν διαλύμα BeCl_2 . Ἡ μετατροπὴ τῆς λεπτῶς διαμερισθείσης οὐρίας εἰς ὀγκῶδες ὑπόστημα καθίστα πρόδηλον τὴν μεταξὺ ταύτης καὶ τοῦ BeCl_2 ἀντίδρασιν.

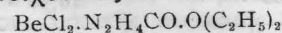
Κατόπιν τούτου ἐγένετο μία σειρά πειραμάτων πρὸς παρασκευὴν στοιχειομετρικῶς καθωρισμένων προϊόντων. Κατ' ἀρχὰς ἐπεχειρήθη ἡ παρασκευὴ ἐνώσεως περιεχοῦσης δύο μόρια οὐρίας ἀνὰ μόριον BeCl_2 , ἐν ἀναλογίᾳ πρὸς τὰς ἤδη παρασκευασθείσας ἐνώσεις μετ' ἀμινῶν. Οὕτω ἀφέθησαν νὰ ἀντιδράσουν BeCl_2 καὶ οὐρία εἰς γραμμομοριακὰς σχέσεις ἀπὸ 1:2 ἕως 1:3. Ἡ σύστασις τῶν ἐκάστοτε λαμβανόμενων προϊόντων δὲν ἦτο σταθερά, ἀλλὰ ἐξηρτάτο ἀπὸ τὴν γραμμομοριακὴν σχέσιν τῶν ἀντιδρασάντων σωμάτων. Οὕτω ἐλήφθησαν διάφορα προϊόντα, ὧν ἡ σχέσις BeCl_2 /οὐρία ἐκυμαίνεται μετὰξὺ 1:1,41 καὶ 1:2,5.

Ἀξιοσημείωτον ὁμῶς ἦτο ὅτι ἅπαντα τὰ προϊόντα ἐνεῖχον ἐν μόριον αἰθέρος ἀνὰ μόριον BeCl_2 .

Εἰς μίαν ἐτέραν σειράν πειραμάτων ἐχρησιμοποίηθη BeCl_2 ἐν περισσεῖᾳ ἦτοι οὐρία/ BeCl_2 ἀπὸ 1/1,2 ἕως 1/1,5. Ἡ ἀνάλυσις τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως ἔδωσε τὰς τιμὰς:

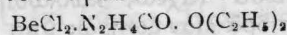
Cl 33,15 % Be 4,20 % N 13,08 %

αἵτινες ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν τύπον



Ἡ διὰ χρησιμοποίησεως περισσεῖας BeCl_2 λαμβανόμενη ἐνωσις εἶναι σῶμα κρυσταλλικὸν χρώματος λευκοῦ. Μεθ' ὕδατος ἀντιδρᾷ ζωηρῶς ὑπὸ ἀπόσπασιν αἰθέρος καὶ ἐκλυσιν θερμότητος. Τὸ σῶμα τοῦτο ὑποστάν τὴν ἐπίδρασιν ὑψηλοῦ κενοῦ ἐπὶ δύο ὥρας εἰς συνήθη θερμοκρασίαν οὐδεμίαν ἀλλαγὴν τῆς συστάσεως αὐτοῦ παρουσίασεν. Ἐνταῦθα εἶναι σκόπιμος μία ἐξήγησις σχετικῶς πρὸς τὰς παρατηρηθείσας διαφόρους μοριακὰς σχέσεις $\text{BeCl}_2/\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$ τῶν ληφθέντων προϊόντων. Πρὸς τοῦτο δεόν νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν τὰ ἑξῆς:

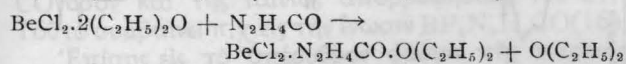
α) Διὰ χρησιμοποίησεως περισσεῖας BeCl_2 λαμβάνονται πάντοτε προϊόντα τοῦ τύπου:



β) Διά χρησιμοποίησεως περισεύας ούριας λαμβάνονται προϊόντα ένθα ή ούρια κυμαίνεται άπό 2,5 ~ 1,5 Mol άνά Mol BeCl₂.

γ) Άπαντα τά ληφθέντα προϊόντα περιέχουν 1 Mol αϊθέρος άνά Mol BeCl₂.

Τά άνωτέρω έξηγοϋνται διά παραδοχής ότι τά διαφόρων συστάσεων προϊόντα είναι μίγμα τής ένώσεως BeCl₂.N₂H₄CO.O(C₂H₅)₂ και μη άντιδρασάσης ούριας. Τό χλωριούχον βηρύλλιον άντιδρά δηλαδή μετά τής ούριας κατά τήν άντίδρασιν :

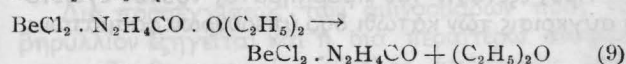


Έάν χρησιμοποιηθή ούρια εις άναλογίαν άνω του 1 Mol άνά Mol BeCl₂ τó έπί πλέον ποσόν ταύτης δέν άντιδρά και παραμένει έν μίγματι, όπερ οϋτω ένέχει πάντοτε 1 Mol αϊθέρος άνά Mol BeCl₂, περισσότερον όμως του 1 Mol ούριας. Συμφώνως πρós τήν έξήγησιν ταύτην τó ληφθέν προϊόν BeCl₂.2N₂H₄CO.O(C₂H₅)₂ είναι μίγμα ούριας και (C₂H₅)₂O.BeCl₂.N₂H₄CO εις γραμμομοριακήν σχέσηιν 1:1. Έπέρ τής άπόψεως ταύτης συνηγοροϋν και αί φασματοσκοπικά έξετάσεις καθ' ός ίσομοριακόν μίγμα έκ (C₂H₅)₂OBeCl₂.N₂H₄CO και ούριας παρέχει τó αυτό υπέρυθρον φάσμα μετά του ως άνω προϊόντος.

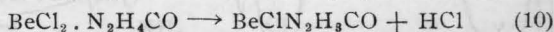
β) *Θερμική διάσπασις της ένώσεως BeCl₂.N₂H₄CO.O(C₂H₅)₂*

Διά θερμάνσεως 3 - 4 g τής ένώσεως έν τῷ κενῷ εις 110° C έπί 3 ώρας και έξετάσεως τών προϊόντων τής θερμικής άντιδράσεως διεπιστώθη ή άπόσπασις αϊθέρος και ύδροχλωρίου.

Πρós διερεύνησιν τής άντιδράσεως ταύτης και καθορισμοϋ τών συνθηκῶν ύφ' ός λαμβάνει χώραν ό σχηματισμός τών άνωτέρω προϊόντων, έγένετο σειρά πειραμάτων θερμικής διασπάσεως έν τῷ κενῷ. Οϋτω διεπιστώθη ότι διά θερμάνσεως έν τῷ κενῷ έπί 2 ώρας εις 75° C λαμβάνει χώραν άπόσπασις ένός μορίου αϊθέρος σχηματιζομένης τής ένώσεως BeCl₂.N₂H₄CO



Διά περαιτέρω θερμάνσεως έπί δίωρον εις 175° C λαμβάνει χώραν άπόσπασις ένός μορίου HCl σχηματιζομένης τής ένώσεως BeClN₂H₃CO



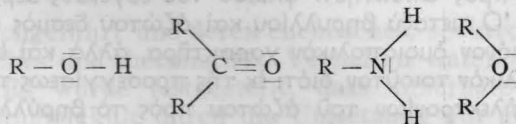
5. Δομή τών ένώσεων

Συμφώνως πρós τήν θεωρίαν του Werner (8) αί δυνάμεις αίτινες ώθοϋν δύο ή περισσότερα μόρια πρós άποτέλεσιν μιᾶς μοριακής ένώσεως, ήτοι σχηματισμόν συμπλόκου, δέν προέρχονται έκ του συνόλου έκάστου μορίου, αλλά μόνον έξ ένός άτόμου ή ομάδος άτόμων εύρισκομένων έντός αυτού.

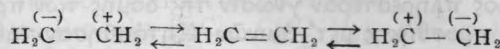
Ο Pfeiffer (9) διεπίστωσεν άργότερον ότι ένώσεις, ών τó μόριον περιέχει μίαν τών ομάδων OH, CO, NH₂, C=C, παρουσιάζουν τήν τάσιν σχηματισμοϋ συμπλόκων.

Δι' έξετάσεως τών ηλεκτρονικῶν τύπων τοιού-

των ένώσεων, διαπιστοϋται ότι φέρουν έλεύθερα ζεύγη ήλεκτρονίων.

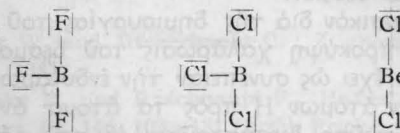


Τοιαϋτα έλεύθερα ζεύγη ήλεκτρονίων ύπάρχουν εις πλείστας ένώσεις ως π. χ. εις τó H₂O, άλκοόλας, κετόνας, άμίνας, άμίδια, αϊθέρας κλπ. Τό αϊθυλένιον έπίσης έχει συμφώνως πρós τās συγχρόνους άντιλήψεις (10) έν έλεύθερον ζεύγος ήλεκτρονίων όφειλόμενον εις μεσομέρειαν κατά τó σχήμα :



Αί ένώσεις, αίτινες περιέχουν έλεύθερα ζεύγη ήλεκτρονίων χαρακτηρίζονται ως «βάσεις του Lewis» ή ως «δóται ήλεκτρονίων».

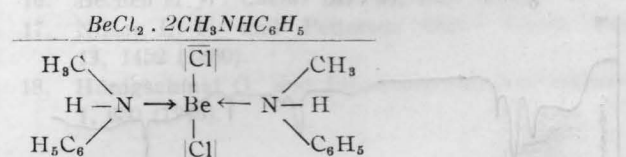
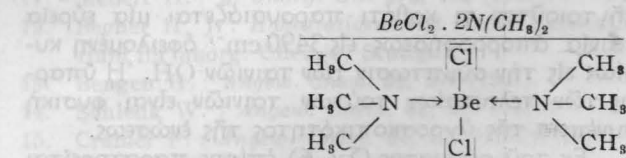
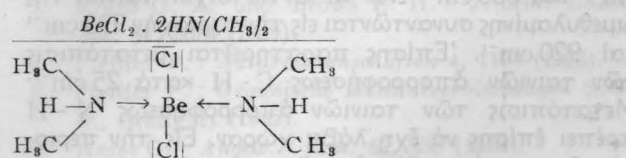
Έκτός τών ένώσεων τούτων ύφίσταται και μία άλλη κατηγορία σωμάτων, εις τó μόριον τών όποιών δέν περιβάλλονται άπαντα τά άτομα ύφ' ένός πλήρους ήλεκτρονικοϋ φλοιού εύγενοϋς άερίου.



Αί ένώσεις αϋται χαρακτηρίζονται ως «όξεία του Lewis» ή ως «δέκται ήλεκτρονίων» παρουσιάζουσαι μάλιστα τήν τάσιν προσλήψεως τών έλλειπόντων ήλεκτρονίων. Η τάσις αϋτη έκδηλοϋται δι' άντιδράσεως μετά τών «βάσεων του Lewis», αίτινες διαθέτουν τά έλλείποντα ήλεκτρόνια.

6. Δομή τών ένώσεων προσθήκης BeCl₂ μετ' άμινών

Συμφώνως πρós τά άνωτέρω οί συντακτικοί τύποι τών ένώσεων προσθήκης χλωριούχου βηρυλλίου μετ' άμινών είναι οί εξής :



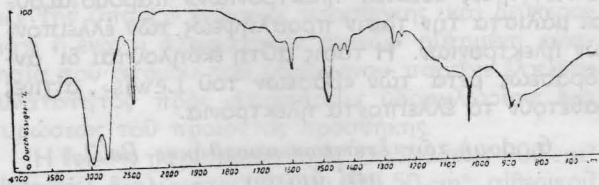
Η ένωσις δηλαδή δύο μορίων άμίνης μετ' ένός

μορίου BeCl_2 , οφείλεται εις την τάσιν του βηρυλλίου προς απόκτησιν φλοιού του εύγενοϋς αερίου νέου. Ο μεταξυ βηρυλλίου και άζώτου δεσμός δέν έχει μόνον όμοιοπολικόν χαρακτήρα, αλλά και έτεροπολικόν τοιοϋτον, διότι εκ τής προσεγγίσεως τών δύο ήλεκτρονίων του άζώτου προς τό βηρύλλιον τό μέν πρώτον φορτίζεται άσθενώς θετικώς τό δε δεύτερον άρνητικώς. Πρόκειται δηλαδή περι ένός ήμιπολικού δεσμού ($\text{Be} \leftarrow \text{N}$).

7. Φασματοσκοπική εξέταση τών ενώσεων προσθήκης χλωριούχου βηρυλλίου μετ' άμινών.

Προς πληρεστέραν γνώσιν τής δομής τών προϊόντων προσθήκης μετ' άμινών εξητάσθησαν ταύτα και φασματοσκοπικώς. Έκ τής συγκρίσεως τών ληφθέντων υπέρυθρων φασμάτων μετ' τών τοιοϋτων τών αντίστοιχών άμινών (11) δύνανται νά γίνουιν ώρισμένοι διαπιστώσεις άφορώσαι κυρίως εις τās έντός τών άμινικών μορίων διά τής συζεύξεως έπελθούσας άλλαγάς, έξ τών πάλι δύνανται νά έξαχθούιν συμπεράσματα διά τόν μεταξυ βηρυλλίου και άζώτου χημικόν δεσμόν.

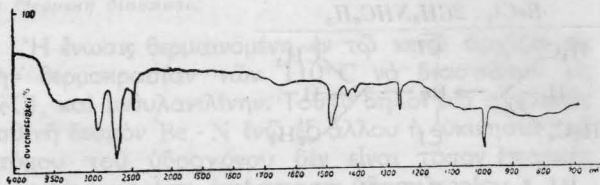
Είναι φυσικόν διά τής δημιουργίας του δεσμού Be-N νά προκύψη χαλάρωσις του δεσμού N-C , τουθ' όπερ έχει ως συνέπειαν την ένδυνάμωσιν του δεσμού τών άτόμων H προς τά άτομα άνθρακος. Πράγματι τουτο διαπιστοϋται εκ του φάσματος (Σχ. 5). Οϋτω παρατηρείται ότι αί ταινίαι άπορ-



Σχ. 5. Υπέρυθρον φάσμα $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_2$.

ροφήσεως C-N εύρίσκονται εις την περιοχην 886 cm^{-1} και 860 cm^{-1} ένϋ αί άντίστοιχοι ταινίαι τής διμεθυλαμίνης συναντώνται εις την περιοχην 938 cm^{-1} και 920 cm^{-1} . Επίσης παρατηρείται μετατόπισις τών ταινιών άπορροφήσεως C-H κατά 25 cm^{-1} . Μετατόπισις τών ταινιών άπορροφήσεως N-H πρέπει επίσης νά έχη λάβει χώραν. Εις την περιοχην όμως ταύτην δέν είναι δυνατόν νά παρατηρηθῆ τοιοϋτον τι καθότι παρουσιάζεται μία εύρεία ταινία άπορροφήσεως εις 3490 cm^{-1} όφειλομένη κυρίως εις την σύμπτωσιν τών ταινιών OH . Η ύπαρξις τών τελευταίων τούτων ταινιών είναι φυσική συνέπεια τής ύγροσκοπικότητος τής ενώσεως.

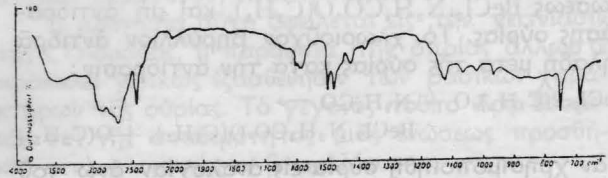
Έκ του φάσματος (Σχ. 6) επίσης παρατηρείται



Σχ. 6. Υπέρυθρον φάσμα $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_3$

μετατόπισις τής ταινίας άπορροφήσεως C-N άπό 1045 cm^{-1} εις 992 cm^{-1} . Γενικώς όμως δέν παρατηρείται ουσιώδης άλλαγή έν τώ άμινικώ μορίω.

Αί αύται παρατηρήσεις δύνανται νά γίνουιν επίσης προκειμένου περι φάσματος τής ενώσεως $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$ διά συγκρίσεως τούτου μετ'



Σχ. 7. Υπέρυθρον φάσμα $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$.

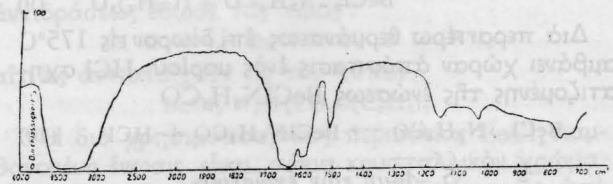
του φάσματος τής μεθυλανιλίνης (12). Αί μικραι όμως μεταβολαι έν τώ άμινικώ μορίω δηλοϋν έναν άσθενή σχετικώς δεσμόν βηρυλλίου-άζώτου τουθ' όπερ άλλωστε διεπιστώθη και εκ τών λοιπών πειραματικών δεδομένων τής θερμοκής διασπάρσεως.

8. Δομή τών ενώσεων BeCl_2 μετ' ούριας

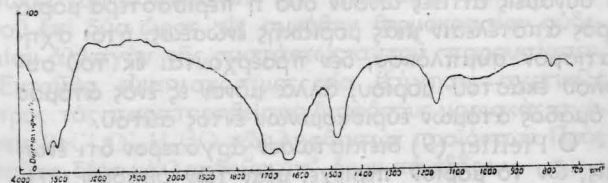
Εις την εισαγωγην έγένητο ήδη μνεία ότι τό βηρύλλιον σχηματίζει πλήθος ενώσεων αρκετά πολυπλόκου δομής. Τοιαύτας ενώσεις σχηματίζει επίσης και ή ούρια. Μίαν ένδεξιιν περι τούτου άποτελοϋν αί έσχάτως υπό του Schlenk μελετηθείσαι ενώσεις έγκλεισμού (13, 14, 15), αίτινες όντως άποτελοϋν ένα νέον τύπον χημικών ενώσεων.

Ός εκ τούτου είναι λίαν φυσικόν τά προϊόντα άντιδράσεως τών άνωτέρω ενώσεων νά παρουσιάζουιν πολύπλοκον δομήν. Η ούρια θεωρουμένη ως «βάσις του Lewis» περιέχει τās ομάδας CO και NH_2 αίτινες φέρουιν έλεύθερα ζεύγη ήλεκτρονίων. Θεωρητικώς λοιπόν είναι δυνατόν ή σύνδεσις του BeCl_2 νά πραγματοποιηθῆ είτε μετ' του άζώτου είτε μετ' του όξυγόνου.

Προς εξέτασιν του προβλήματος τούτου έγένητο ή σύγκρισις τών κάτωθι δύο υπέρυθρων φασμάτων :



Χχ. 8. Υπέρυθρον φάσμα $\text{BeCl}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.



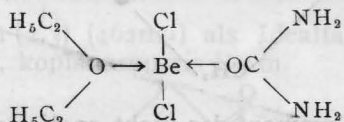
Σχ. 9. Υπέρυθρον φάσμα $\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$

Έκ τής συγκρίσεως ταύτης προκύπτει ότι ή σύζευξις χωρεί διά του όξυγόνου καθότι ή ταινία

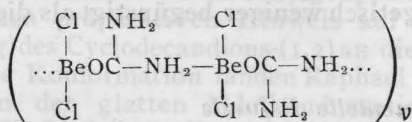
άπορροφήσεως CO, ήτις εις την ούριαν συναντάται εις 1680 cm⁻¹, εις την ένωσιν προσθήκης εύρίσκεται εις 1638 cm⁻¹, ύποστᾶσα μετατόπισιν πρὸς τὰ μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Ύπὲρ τῆς ἰδίας ἀπόψεως συνηγορεῖ ἐπίσης καὶ ἡ ἀντίστοιχος μετατόπισις τῆς ταινίας ἀπορροφήσεως CN ἀπὸ 1470 cm⁻¹ εις 1505 cm⁻¹. Μία σύζευξις διὰ τοῦ ἀζώτου τῆς ούρίας θὰ ἔπρεπε νὰ προκαλέσῃ μετατόπισιν τόσον τῆς ταινίας ἀπορροφήσεως τοῦ CO ὅσον καὶ τῆς ταινίας ἀπορροφήσεως τοῦ CN. Τοῦτο συμβαίνει π.χ. εις την ένωσιν BF₃N₂H₄CO(16).

Ἐπίσης εις τὸ ὑπέρουθρον φάσμα τῆς νιτρικῆς ούρίας ἡ μὲν ταινία τοῦ CO ἔχει μετατοπισθῆ εις 1713 cm⁻¹ τοῦ δὲ CN εις 1393 cm⁻¹. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ένωσις πρέπει νὰ ἔχη τὸν τύπον

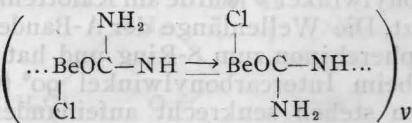


Ὅσον ἀφορᾷ τὴν σύνταξιν τῶν προϊόντων θερμικῆς διασπάσεως BeCl₂, N₂H₄CO καὶ BeCl₂.N₂H₄CO, δύνανται νὰ λεχθοῦν τὰ ἑξῆς: Δι' ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας τῆς ένώσεως (C₂H₅)₂OBeCl₂.N₂H₄CO ὁ λίαν ἀσθενής μετὰ τοῦ αἰθέρος δεσμός χαλαροῦται τόσον πολὺ ὥστε ἔπακολουθεῖ ἀπόσπασις τούτου. Λόγω τῆς ἀποσπάσεως ταύτης τὸ βηρύλλιον δὲν περιβάλλεται πλέον ὑπὸ 8 ἀλλὰ ὑπὸ 6 μόνον ἠλεκτρονίων. Θὰ ἔδει λοιπὸν νὰ δεχθῆ τις ὅτι ἔπακολουθεῖ πολυμερισμός τῆς ένώσεως BeCl₂.N₂H₄CO ὀφειλόμενος εις τὴν τάσιν τοῦ βηρυλλίου πρὸς συμπλήρωσιν τοῦ ἠλεκτρονικοῦ αὐτοῦ φλοιοῦ.



Τὰ δύο ἔλλειποντα ἠλεκτρόνια τοῦ βηρυλλίου προσφέρονται οὕτω ὑπὸ τοῦ ἀζώτου.

Διὰ προσεγγίσεως τῶν ἀμινοομάδων πρὸς τὸ βηρύλλιον ἐξηγεῖται καὶ ἡ διὰ περαιτέρω ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας εὐκόλος ἀπόσπασις HCl καὶ ὁ σχηματισμός τοῦ προϊόντος BeClN₂H₃CO οὕτινος ἡ σύνταξις, συμφώνως πρὸς τὰ ἀνωτέρω, πρέπει νὰ εἶναι :

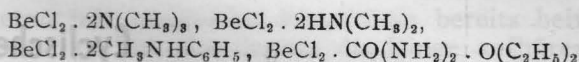


ZUSAMMENFASSUNG

Darstellung und Untersuchung einiger Beryllium-Stickstoff-Verbindungen

Von N. RAKINTZIS

In der vorliegenden Arbeit wurde die Darstellung der Anlagerungsverbindungen



durchgeführt und deren chemisches, spektroskopisches und thermisches Verhalten untersucht.

Es wurde festgestellt, dass innerhalb der Aminmoleküle durch die Umsetzung nur geringe Veränderungen der Bindungsverhältnisse stattgefunden haben, und dass die Addukte bei höheren Temperaturen ziemlich leicht in die Ausgangskomponenten dissoziieren.

Dimethylamin wandelt sich in Trimethylamin um, wenn es mit BeCl₂.2HN(CH₃)₂ zusammen in Bombenrohr erhitzt wird.

Das Produkt BeCl₂.CO(NH₂)₂.O(C₂H₅)₂ zersetzt sich bei höheren Temperaturen unter Äther- und Chlorwasserstoff-Abspaltung. Dabei bilden sich die Verbindungen BeCl₂N₂H₄CO und BeClN₂H₃CO, die ebenfalls isoliert und untersucht wurden.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Biltz W. and Messerknecht C.: Z. anorg. Ch. **148** 158 (1925).
2. Fricke R. und Ruschhaupt F., Havestadt L.: Z. anorg. Ch. **146**, 103—131 (1925). Fricke R. und Rode O., Havestadt L.: Z. anorg. Ch. **152**, 347—367 (1926). Fricke R. and Rode O.: Z. anorg. Ch. **163**, 31—39 (1927). Fricke R. und Röbbke F.: Z. anorg. Ch. **170**, 25—34 (1928).
3. Fricke R. und Havestadt: Z. anorg. Ch. **146**, 124 (1925).
4. Fricke R. und Ruschhaupt: Z. anorg. Ch. **146**, 113 (1925).
5. Wiberg E. und Sütterlin W.: Z. anorg. Ch. **202**, 31—36 (1931).
6. Wiberg E. und Schuster K.: Z. anorg. Ch. **213**, 77—93 (1933).
7. Kraus G. A. und Brows E. H.: J. Am. Chem. Soc. **51**, 2694 (1929).
8. Pfeiffer P.: Naturwissenschaften **4**, 1100 (1926).
9. Pfeiffer P.: Organische Molekulverbindungen S. 32 ff., Stuttgart (1922).
10. Hesse G.: Angew. Chem. **62**, 238 (1950).
11. Siebert H.: Z. anorg. Ch. **273**, 162 (1953).
12. Becher H. J.: Habilitationsschrift (1954) Laboratorium für anorg. Chemie, Stuttgart.
13. Bengen H.: Angew. Chem. **63**, 207 (1951).
14. Schlenk W.: Angew. Chem. **62**, 299 (1950).
15. Cramer F.: Angew. Chem. **64**, 437 (1952).
16. Becher H. J.: Chem. Ber. **89**, 1693 (1956).
17. Nilson L. F. und Petterson Otto: Chem. Ber. **13**, 1452 (1880).
18. Hönigschmid O. und Johannsen: Z. Naturforsch. **1**, 650 (1946).

(Εισήχθη τῆ 3ῃ Σεπτεμβρίου 1959)

Cyclische α -Diketone

Von WOLFGANG SUCROW*

Einleitung

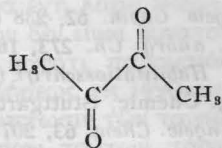
Cyclische α -Diketone kommen in der freien gelben, sowie farblos in enolischer und hydratisierter Form vor. Lange Zeit konnten die Konstitution (bes. der Enole), sowie die Ursachen für die gegenseitige Abwandlung dieser unterschiedlichen Erscheinungsformen nicht erkannt werden. Vor allem an der Geschichte der Konstitutionsaufklärung des Diosphenols kann man das beobachten, doch liegt der Fall hier wegen der zwei möglichen Monoenole auch etwas schwieriger.

In den letzten Jahren sind einige wertvolle Beiträge zur Kenntnis cyclischer α -Diketone geleistet worden, teils Arbeiten mit einschlägiger Zielsetzung, aber auch solche, in denen α -Diketone als Derivate mittlerer Ringe oder als Zwischenprodukte bei der Synthese der Reduktinsäure und ihrer Homologen und der Tropolone auftraten. So scheint eine Zusammenfassung unserer Kenntnisse am Platze, die freilich bis heute keinen abschliessenden Charakter haben kann.

Der Intercarbonylwinkel

a) Theoretische Überlegungen

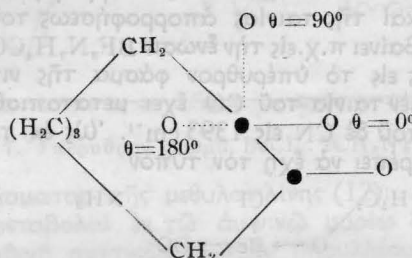
Das Verhalten eines α -Diketons wird bestimmt durch die unmittelbare Nachbarschaft der zwei starken C=O-Dipole [2,7 — 3,0 D (1, 2)]. In den nichtcyclischen α -Diketonen, z.B. im Diacetyl, gestattet die freie Drehbarkeit der C—C-Bindung zwischen den Carbonylgruppen ein Ausweichen der Dipole in die energetisch begünstigte koplanare trans-Form, in welcher nach Lu Valle und Schomaker (3) die meisten Moleküle vorliegen:



In den cyclischen α -Diketonen hängt der Torsionswinkel θ zwischen den Carbonylgruppen von der Ringgrösse ab. Bei den kleinen, ebenen Ringen (4- und 5-Ring, der letztere wird näherungsweise als eben angesehen) wird er etwa 0° betragen, d.h. die Carbonylgruppen sind in eine koplanare cis-Form gepresst, und wird

* Gegenwärtige Anschrift: Laboratorium für Organische Chemie, Universität Athen, Griechenland.

mit steigender Ringgrösse in den für gestreckte Diketone günstigsten Zustand, $\theta=180^\circ$, übergehen.



Das Dipolmoment des nicht enolisierten Cyclopentandions — (1.2) (4) beträgt demnach ca. 4,5 D [Cyclopentanon 2,86 (2)], das des Diketocyclohexans berechneten Svrbely und Lander (5) unter Berücksichtigung der Sesselform auf 3,7 bis 4,2 D. Die Enolisierung der kleineren Cycloalkandione bedeutet ein Ausweichen vor so ungünstigen energetischen Verhältnissen; Schwarzenbach und Wittwer (6) diskutieren auch die Verminderung der Ringspannung beim 5-Ring durch Einführung der Enoldoppelbindung. Auch die Hydratisierung bewirkt ein Ausweichen aus der α -Diketogruppierung, wenn auch energetisch weniger begünstigt als die Enolisierung.

b) Experimentelle Befunde

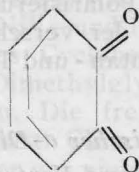
Ein angenähertes Mass für den Intercarbonylwinkel bei nichtenolisierenden α -Diketonen fanden Leonard und Mader (7) in der sog. A-Bande des UV-Spektrums. Sie untersuchten Campherchinon als ein nichtenolisierendes 5-Ring- α -Diketon und die 3.3.n.n-Tetramethylcycloalkandione-(1.2) des 6-, 7-, 8- und 18-Ringes. Der Intercarbonylwinkel θ wurde am Kalottenmodell abgeschätzt. Die Wellenlänge der A-Bande sinkt vom Campherchinon zum 8-Ring und hat offensichtlich beim Intercarbonylwinkel 90° (Carbonylgruppen stehen senkrecht aufeinander) ein Minimum. In der Reihenfolge Dipivaloyl, 18-Ring, Diacetyl steigt die Wellenlänge wieder an. Die freie Drehbarkeit beim Dipivaloyl ist sterisch behindert, seine cis-Form lässt sich am Kalottenmodell - im Gegensatz zu der des 18-Ringes - nicht mehr darstellen.

Alder und Mitarbeiter fanden später (9) die A-Bande des Campherchinons bei 484 m μ und ersetzten es durch das ebenfalls nach der Bredtschen Regel nicht enolisierende Bicyclo-[2.2.2].

TABELLE 1. Abhängigkeit der Wellenlänge der A-Bande des UV-Spektrums cyclischer α-Diketone von Intercarbonylwinkel.

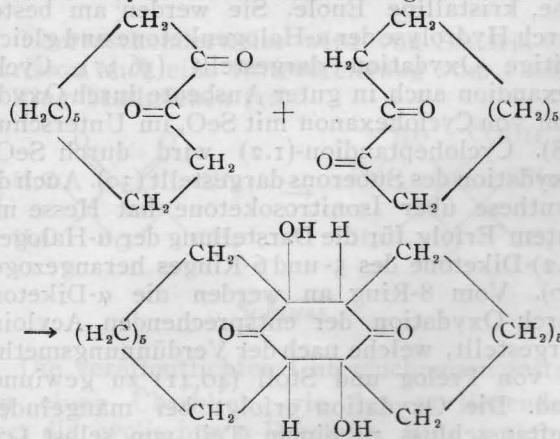
	θ	A-Bande [mμ]
Campherchinon	0—10°	466
3.3.6.6-Tetramethylcyclohexandion-(1.2)	0—60°	380
3.3.7.7-Tetramethylcycloheptandion-(1.2)	90—110°	337
3.3.8.8-Tetramethylcyclooctandion-(1.2)	100—140°	342
Dipivaloyl	90—180°	365
3.3.18.18-Tetramethylcyclooctadecandion-(1.2)	100—180°	384
Diacetyl (8)	180°	417

octandion-(2.3) (462mμ) als Idealfall einer ungespannt, koplanaren cis-Form.



Campherchinon hat starke innere Spannung. Die IR-Banden der Carbonylgruppen sind für die Intercarbonylwinkel weniger charakteristisch (7,9). Die Chinoxalinderivate der von Leonard und Mader untersuchten α-Diketone zeigen kaum einen Gang in der A-Bande, was die Veränderung bei den freien α-Diketonen deutlich als konformativen Effekt der Carbonylgruppen ausweist.

Einen präparativen Hinweis auf die Annäherung des Cyclodecandions-(1.2) an die transkoplanare Konformation fanden Raphael und Scott (10) in der glatten Aldolkondensation zweier Moleküle Cyclodecandion nach folgendem Muster:

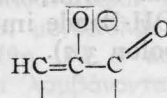


Enole

Anders als bei dem Eigenschaftsumbruch der Lactone und Lactame im Bereich mittlerer Ringe (8-12-Ring) (11) vollzieht sich der Übergang vom enolischen zum ketisierten α-Cyclodi-

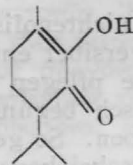
keton mit steigender Ringgröße bereits beim 6- und 7-Ring, also da, wo die Ringe aufhören, eben zu sein. In reinem Zustand sind α-Cyclopentandion und α-Cyclohexandion reine kristalline Enole, α-Cycloheptandion ist ein gelbes Öl mit ca. 3% Enolgehalt, der sich beim Lösen in Alkohol nicht verändert (6,12). Eine wässrige Lösung von α-Cyclopentandion bleibt praktisch 100%ig enolisch (12), beim α-Cyclohexandion sinkt der Enolanteil in wässriger Lösung bereits einem Grenzwert von ca. 40% entgegen (6,12). Beim 1-Methylcyclohexandion-(2.3) liegt der Enolgrenzgehalt in Wasser bei 60% (6), was mit der Angabe von Koelsch (13) übereinstimmt dass Methylgruppen die Enolisierung der benachbarten α-Dicarbonylgruppierung begünstigen. Überraschenderweise finden Hesse und Breig (14), dass das auch in Lösung 100% enolische (6) 1-Methylcyclopentandion-(2.3) von der der Methylgruppe gegenüberliegenden Seite her enolisiert. Eindeutiger und stärker ist die Begünstigung der Enolisierung durch Phenylreste (15) und Halogen (16).

Im Gegensatz zu den freien Ketonen zeigen die alkalischen Lösungen des α-Cyclopentan-, Cyclohexan- und Cycloheptandions das entsprechende UV-Spektrum des



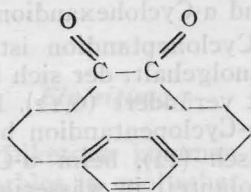
α-Chromophors, d.h. auch das α-Cycloheptandion «enolisiert» dann (12).

Für die Existenz von Dienolen gibt es keine stichhaltigen Anhaltspunkte (vgl. dagegen 17, 18). Vielmehr gibt α-Cyclopentandion beim Ozonabbau Bernsteinsäure (19). Dsgl. α-Chlorcyclopentandion-(1,2), das auch nur einbasisch titrierbar ist und nur einen Monomethyläther bildet (20). Die IR-Spektren der enolischen, halogenierten Cyclopentandione zeigen alle sowohl die Carbonylfrequenz als auch die der C=C-Doppelbindung (21). Das Methylcyclopentandion wurde von Rojahn und Rühl zu 100% Monoenol titriert (22). Gewiss ist auch das zweideutige Resultat der Messungen von Svirebely und Lander (5) im Sinne der Mono- und nicht der Dienolisierung auszulegen. Auch das Diosphenol, dessen Halbwellenpotential nach Straneo (18) die Dienolstruktur nahelegte, dürfte auf Grund seiner C=O-Bande (23) und des Ozonabbaus zu α-i-Propyl-γ-acetylbuttersäure(24) als Monoenol anzusehen sein.



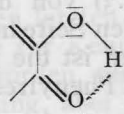
Überraschend ist der verfestigende Einfluss

in den Ring eingeschlossener Phenylreste, demzufolge nach Cram und Daeniker (25) beim 14-Ringdiketon



der Gleichgewichtsenolanteil in salzsaurem Aceton ca. 50% beträgt.

Die starke Enolisierungstendenz der 5-Ring- α -diketone führt Hesse (12) nicht nur auf die Verminderung der starken 5-Ringspannung [Schwarzenbach (6)] und das gegenseitige Ausweichen der C=O-Gruppen zurück, sondern auch auf starke Wasserstoffbrückenbildung.



(vgl. dagegen (26)).

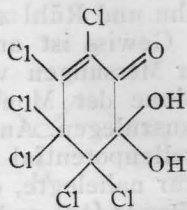
Dafür spricht auch die Unabhängigkeit des Enolanteils vom Hydroxylgehalt des Lösungsmittels, der bei den schwächer chelatisierten β -Diketonen ganz auffallend ist, ferner die Verschiebung der OH-Bande im IR von normal 2,8 auf 3,0 μ (Tropolon 3,2).

Hydrate

Die Hydratisierung von α -Diketonen ist am Beispiel des Ninhydrins gut bekannt. Wie durch Carbonylgruppen wird sie auch durch Halogen begünstigt (Stabilisierung der



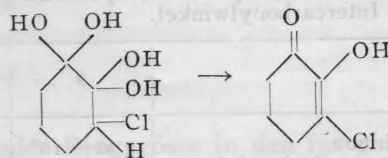
— Grenzform durch den Feldeffekt des Halogens), z.B.



Auch Methylgruppen haben einen schwachen Effekt.

Die Hydrate nichtenolisierbarer α -Diketone lassen sich reversibel entwässern (28), enolisierbare Diketone pflegen nach Dehydratisierung der energetisch begünstigteren Enolform den Vorzug zu geben. So geht das von Sucrow und Wanzlick beschriebene (29) Dihydrat des 3-Chlorcyclohexandions-(1.2) schon bei Behand-

lung mit Na-Acetatlösung in das bekannte, eno-

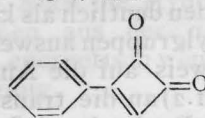


lische Chlorcyclohexandion (20) über und verhält sich somit ganz wie das von Dieckmann (30) und Hesse (31) bei der Chlorierung des Cyclopentandions geforderte Zwischenprodukt, das bisher nicht isoliert werden konnte.

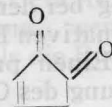
Überraschenderweise bildet das 3.3.5.5.-Tetramethylcyclopentandion-(1.2) im Gegensatz zum 2.2.5.5.-Tetramethyl-tetrahydrofuranion-(3.4) kein isolierbares Hydrat (32). Die Ursache ist nach Sandris und Ourisson entweder in einer unterschiedlichen Polarisierung der einen Carbonylgruppe oder in der verschiedenen Ringspannung des Cyclopentan- und Tetrahydrofuranringes zu suchen.

Darstellung cyclischer α -Diketone und einige neuere Vertreter

Cyclobutandion-(1.2) ist noch nicht beschrieben. Sein Phenylderivat ist inzwischen von Roberts (33) als ein stark saures (pK ca. 6) Enol erwähnt worden. Das 1-Phenylcyclopenten-(1)-dion-(3.4) (34)



hat wie das

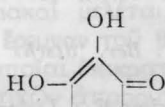


von Wanzlick und Sucrow (35) Chinoncharakter. Cyclopentan- und Cyclohexandion-(1.2) sind farblose, kristalline Enole. Sie werden am besten durch Hydrolyse der α -Halogenketone und gleichzeitige Oxydation dargestellt (36,37), Cyclohexandion auch in guter Ausbeute durch Oxydation von Cyclohexanon mit SeO_2 im Überschuss (38). Cycloheptandion-(1.2) wird durch SeO_2 -Oxydation des Suberons dargestellt (39). Auch die Synthese über Isonitrosoketone hat Hesse mit gutem Erfolg für die Darstellung der α -Halogen-(1.2)-Diketone des 5- und 6-Ringes herangezogen (20). Vom 8-Ring an werden die α -Diketone durch Oxydation der entsprechenden Acyloine dargestellt, welche nach der Verdünnungsmethode von Prelog und Stoll (40,41) zu gewinnen sind. Die Oxydation erfolgt bei mangelndem Luftausschluss zu einem Teil von selbst (41), präparativ besser mit Chromsäure (40) oder mit Luftsauerstoff bei Gegenwart von Essigsäure und Wismuthoxyd (10) oder mit Kupfer-(II)-acetat in Methanol und Essigsäure (42,43). So wurden dargestellt: Cyclooctandion-(1.2) (43), Cyclononandion-(1.2) (40,42) Cyclodecandion-(1.2) (40,41), Cycloundecandion-(1.2) (44,45) und Cyclodo-

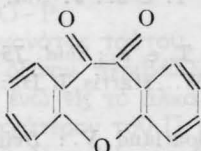
decandion-(1.2) (46) als gelbe, z.T. erstarrende Ole.

Reaktionen

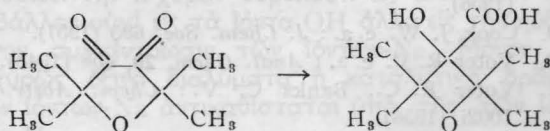
Wir beschränken uns auf die wichtigsten. Die α-Halogencyclopentandione geben durch Hydrolyse Reduktinsäure bzw. deren Derivate (47, 20, 48).



Durch Bromierung und nachfolgende HBr- und Bromabspaltung kam Cook vom Cycloheptandion-(1.2) zum Tropolon (49). Die Dioxime der Ringdiketone geben, wie Dimethylglyoxim, Niederchläge mit Ni^{II}- und Pt^{II}-Ionen (50, 39, 51). Das Dioxim des Cyclohexandions (Nioxim) erweist sich dem Dimethylglyoxim in mancher Hinsicht überlegen. Die freien Diketone und Hydrate geben glatt Chinoxalinderivate, die Enole schwerer oder gar nicht. Perjodsäure spaltet zu Dicarbonsäuren, z. B. gibt Cyclooctandion-(1.2) Korksäure (43), Tetrachlorcyclohexandion-(1.2) Tetrachloradipinsäure (29). Benzilsäureumlagerungen werden an 6- und 7-Ringen beobachtet, z. B. am Cyclohexandion-(1.2) selbst (52), an seinen Chlorderivaten (29), am Cycloheptandion-(1.2) (16) und am Xepindion (53).



Überraschenderweise wird von Sandris und Ourisson auch eine Ringverengung vom 5- zum 4-Ring beschrieben (32):



Schluss

Die veröffentlichten Untersuchungen gestatten einen Überblick, wie den vorliegenden, über die cyclischen α-Diketone. Eine systematische physikalisch-chemische Untersuchung steht trotz der Ansätze von Leonard und Mader (7), Alder (9) und Sandris und Ourisson (32, 54) noch aus.

Der Dr.- Carl-Duisberg-Stiftung Leverkusen danke ich für ein Stipendium an die Universität Athen.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Κυκλικαί α-δικετόναι

ὑπὸ WOLFGANG SUCROW*

Ἡ γωνία στρέψεως θ τῶν καρβονυλομάδων τῶν κίτρινων α-δικετονῶν μεταβάλλεται αὐξανομένου τοῦ μεγέθους τοῦ δακτυλίου ἀπὸ 0° (εἰς πενταμελῆ δακτύλιον cis-ἐπιπέδου διατάξεως) μέχρις 180° (trans-ἐπίπεδος διάταξις εἰς τὴν περίπτωσιν ἀκύκλων α-δικετονῶν ὅπου αἱ ὁμοειδῶς φορτισμένοι καρβονυλομάδες ἀπωθούμεναι λαμβάνουν trans-θέσιν). Κατὰ προσέγγισιν ἐκτίμησις τῆς γωνίας θ δύναται νὰ γίνῃ ἐκ τῆς ὀνομαζομένης ταινίας A τοῦ ὑπεριώδους φάσματος τῶν μὴ δυναμένων νὰ δώσουν ἐνόλας 3,3.η.η - τετραμεθυλο-κυκλοαλκανο-διονῶν-(1,2). Ἡ ταινία αὕτη λαμβάνει ἐλαχίστην τιμὴν διὰ γωνίαν θ=90°. Ἦδη εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς κυκλοδεκανοδιόνης ἡ γωνία θ εἶναι τόσον μεγάλη ὥστε νὰ δύναται νὰ σχηματισθῇ δι' ἀλδολικῆς συμπυκνώσεως διμερὲς προϊόν. Εἰς τὰς α-δικετόνας μικροτέρων δακτυλίων ἡ πλουσία εἰς ἐνέργειαν cis διάταξις ἀποφεύγεται, ὡς ἂν εἶναι δυνατόν, διὰ τοῦ σχηματισμοῦ ἐνολικῶν παραγῶγων. Ὁ σχηματισμὸς τῶν ἐνολῶν ἀποδίδεται ὑπὸ τινων καὶ εἰς τὸν σχηματισμὸν γεφυρῶν ὑδρογόνων ἢ τὴν κατὰ τὴν ἐνολοποίησιν ἐπερχομένην μείωσιν τῆς τάσεως τοῦ δακτυλίου. Τὸ πιθανώτερον εἶναι ὅτι τὰ παράγωγα ταῦτα εἶναι μονοενόλαι καὶ ὄχι διενόλαι ὅπως ἀρχικῶς ὑπετέθη. Αἱ α-κυκλοπεντανο-καὶ α-κυκλοεξάνο-διόνας λαμβάνονται ὡς κρυσταλλικαὶ ἄχροοι ἐνόλαι, ἐνῶ εἰς ὕδατικά διαλύματα τὸ ποσοστὸν ἐνόλης ἀνέρχεται εἰς 100 καὶ 40 τοῖς ἑκατὸν ἀντιστοίχως. Ἡ κυκλοεπτανοδιόνη εἶναι ἡδη κίτρινον ὑγρὸν μὲ ποσοστὸν ἐνολικῆς μορφῆς μόλις 3%. Ἡ ἐνολοποίησις εὐνοεῖται ἀπὸ εἰς γειτονικὴν θέσιν εὐρισκόμενα ἀλογόνα, φαινύλια καὶ μεθύλια.

Ἡ τάσις τῶν δικετονῶν πρὸς ἐφυδάτωσιν πρέπει ἐπίσης νὰ θεωρηθῇ ὡς τρόπος ἀποφυγῆς τῆς cis διατάξεως τῶν καρβονυλίων, ἐνισχύεται δὲ σημαντικῶς ἀπὸ εἰς γειτονικὴν θέσιν εὐρισκόμενα ἀλογόνα. Ἡ ἀμφίδρομος ἀντίδρασις τῆς ἐφυδατώσεως λαμβάνει χώραν μόνον εἰς τὰς περιπτώσεις εἰς τὰς ὁποίας ἢ ἀπὸ ἐνεργειακῆς ἀπόψεως πλέον εὐνοομένη ἐνολοποίησις δὲν δύναται νὰ λάβῃ χώραν. Ἡ παρατηρηθεῖσα διαφορὰ εἰς τὴν τάσιν ἐφυδατώσεως τῶν δικετονῶν μὲ κυκλοπεντανικὸν καὶ τετραῦδροφουρανικὸν δακτύλιον δὲν ἔχει ἀκόμη ἐξηγηθῆ.

Περιγράφονται αἱ κυριώτερα μέθοδοι συνθέσεως κυκλικῶν α-δικετονῶν. Καλλίτερον τρόπον παρασκευῆς τῶν κυκλοπεντανο-καὶ κυκλοεξάνο-παραγῶγων ἀποτελεῖ ἡ ὀξειδωτικὴ ὑδρόλυσις τῶν ἀντιστοίχων α-ἀλογονοκετονῶν. Ἡ ὀξειδωσις μὲ διοξειδίου τοῦ σεληνίου εἶναι γενικῆς ἐφαρμογῆς μέθοδος. 1,2-δικετόνας μὲ ἀλογόνον εἰς α-θέσιν δύναται νὰ παρασκευασθοῦν ἐκ τῆς ἀντιστοίχου ἰσονιτροδοενώσεως. Αἱ δικετόνας μὲ δακτύλιον ὀκτα-

* Παροῦσα διεύθυνσις: Ἔργαστήριον Ὀργανικῆς Χημείας Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

μελή ή μεγαλύτερον λαμβάνονται δι' αφυδρογονώσεως τῶν ἀκυλοϊνῶν.

Ὡς κυριώτεροι ἀντιδράσεις ἀναφέρονται ή σύνθεσις τῆς τροπολόνης ὡς καί ή παρασκευή διοξιμῶν (ἀντιδραστήρια νικελίου καί λευκοχρύσου) καί κιννοξαλινῶν. Η διάσπασις με ὑπεριωδικόν ὄξύ δίδει δικαρβονικά ὄξεα (π.χ. ἐκ τῆς κυκλοοκτανοδιόνης λαμβάνεται τὸ φελλικόν ὄξύ). Δικετόναι με ἑπταμελή καί ἑξαμελή δακτύλιον δίδουν ὑπὸ σμίκρυνσιν τοῦ δακτυλίου τὴν βενζυλικήν μετάθεσιν, ή ὁποία εἰς μίαν περίπτωσιν παρετηρήθη καί ἐπὶ δικετόνης με πενταμελή δακτύλιον.

L I T E R A T U R

1. Wolf K. L.: *Z. Phys. Ch.* (B) **2**, 39 (1929).
2. Günthard H. H., Gäumann T.: *Helv. Chim. Acta* **34**, 39 (1951).
3. Lu Valle, Schomaker: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3520 (1939).
4. Riley H. L., e. a.: *J. Chem. Soc.* 1875 (1932).
5. Svirebely W. J., Lander J. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3759 (1950).
6. Schwarzenbach G., Wittwer C.: *Helv. Chim. Acta* **30**, 663 (1947).
7. Leonard N. J., Mader P. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5388 (1950).
8. Leonard N. J. e. a.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3300 (1955).
9. Alder K. e. a.: *Liebigs Ann. Chem.* **593**, 23 (1955).
10. Raphael R. A., Scott A. J.: *J. Chem. Soc.* 4566 (1952).
11. Huisgen R.: *Angew. Chem.* **67**, 341 (1957).
12. Hesse G., Krehbiel G.: *Liebigs Ann. Chem.* **593**, 35 (1955).
13. Koelsch C. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1640 (1943).
14. Hesse G., Breig K.: *Liebigs Ann. Chem.* **592**, 120 (1954).
15. Koelsch C. F., Geissmann T. A.: *J. Org. Chem.* **3**, 480 (1938/9).
16. Hesse G., Krehbiel G.: *Liebigs Ann. Chem.* **593**, 42 (1955).
17. Urion M.: *Ann. chim.* (11), **1**, 5 (1934).
18. Straneo C.: *Gaz. chim. it.* **71**, 646 (1941).
19. Long, Fieser: *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2670 (1940).
20. Hesse G. e. a.: *Liebigs Ann. Chem.* **592**, 137 (1954).
21. Sucrow W.: *Diss. TU Berlin* (1958).
22. Rojahn C. A., Rühl F.: *Arch. d. Pharm.* **264**, 211 (1926).
23. Le Fèvre R.J.W. e. a.: *J. Chem. Soc.* 2496 (1953).
24. Semmler I. F. W., Mc Kenzie: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **39**, 1158 (1906).
25. Cram D. J., Daeniker H. U.: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2744 (1954).
26. Klages F.: *Lehrb. d. Org. Chem.* II, 429 (1957).
27. Zincke T., Küster F.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **21**, 2719 (1888).
28. Horner L., Merz H.: *Liebigs Ann. Chem.* **570**, 89, (1950).
29. Sucrow W., Wanzlick H. W.: *Chem. Ber. im Druck* (1959).
30. Dieckmann W.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **35**, 3201 (1902).
31. Hesse G., Bücking E.: *Liebigs Ann. Chem.* **563**, 31 (1949).
32. Sandris C., Ourisson G.: *Bull. soc. chim. France* **23**, 958 (1956).
33. Roberts J. D.: *Angew. Chem.* **69**, 112 (1957).
34. Smutny E. J., Roberts J. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3420 (1955).
35. Wanzlick H. W., Sucrow W.: *Chem. Ber.* **91**, 2727 (1958).
36. Inhoffen H. H., Krämer H.: *Chem. Ber.* **87**, 493 (1954).
37. Mc Entee M. E. e. a.: *J. Chem. Soc.* 4699 (1956).
38. *Org. Synth.* **32**, 35 (1952).
39. Van. der Haar W. e. a.: *J. Org. Chem.* **14**, 836 (1949).
40. Prelog V. e. a.: *Helv. Chim. Acta* **30**, 1741 (1947).
41. Stoll M., Hulstkamp J.: *Helv. Chim. Acta* **30**, 1815 (1947).
42. Blomquist A. T. e. a.: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3643 (1952).
43. Blomquist A. T. e. a.: *ibid.* **75**, 2153 (1953).
44. Fawcett R. W., Harris J. D.: *J. Chem. Soc.* 2673 (1954).
45. Prelog V., Boarland V.: *Helv. Chim. Acta* **38**, 1776 (1955).
46. Prelog V., Speck M.: *ibid.* 1786 (1955).
47. *Brit. Pat.* 608.165 (1948).
48. Wanzlick H. W., Peiler E.: *Chem. Ber.* **89**, 1046 (1956).
49. Cook J. W. e. a.: *J. Chem. Soc.* 695 (1951).
50. Voter R. C. e. a.: *Anal. Chem.* **20**, 458 (1948).
51. Voter R. C., Banks C. V.: *Chem. Abstr.* **50**, 7002i (1956).
52. Wallach O.: *Liebigs Ann. Chem.* **414**, 296 (1916).
53. Mathys F. e. a.: *Helv. Chim. Acta* **39**, 1095 (1956).
54. Sandris C., Ourisson G.: *Bull. soc. chim. France* **24**, 461 (1957).

(Εἰσήχθη τῇ 12ῃ Αὐγούστου 1959)

Υδρολύσεις του τριπολυφωσφορικού νατρίου κατά την διαδικασία της παραγωγής των συνθετικών άπορρυπαντικών κόνεων.

Υπό ΔΗΜ. Ι. ΖΟΡΜΠΑΛΑ

Σχετικώς με την υδρολύση του τριπολυφωσφορικού νατρίου (Τ. Π.) έχουν γίνει μέχρι σήμερα πολλά εργαστηριακά μελέται, ενώ όλοι έχουν ασχοληθεί με την έρευνα του θέματος τούτου υπό τας συνθήκας αι όποιαί επικρατούν εις την Βιομηχανίαν των συνθετικών άπορρυπαντικών (1-5).

Ουσιώδες διά τήν μελέτην τής υδρολύσεως είναι ή χρησιμοποίησις μιᾶς άποτελεσματικῆς και άπλης αναλυτικῆς μεθόδου, ή όποία επιπλέον να είναι εφαρμόσιμος και επί μιγμάτων τής συνθέσεως των έν χρήσει άπορρυπαντικών. Τοιαύτη μέθοδος είναι ή χαρτοχρωματογραφική κατά Η. Grunze και Ε. Thilo (6).

Ο Van Wazer, ό όποιος έμελέτησεν επισταμένως τήν υδρολύση των πολυφωσφορικών άλάτων, υπέδειξεν ότι ή ταχύτης υδρολύσεως του Τ. Π. θα πρέπει θεωρητικώς να είναι διπλασία τής του πυροφωσφορικού νατρίου (Π. Φ.) διότι εις τό μόριόν του έχει δύο υδρολυόμενας γεφύρας όξυγόνου. Το γεγονός ότι τό Τ. Π. υδρολύεται πολύ ταχύτερον από ό,τι προβλέπει ή θεωρία άποδίδει ό Van Wazer εις τήν συμμετρικήν κατανομήν των ήλεκτρικών φορτίων, τήν όποιαν παρουσιάζει τό μόριον του Π. Φ., πράγμα τό όποιον σταθεροποιεί τους δεσμούς Ρ-Ο-Ρ.

Λόγω του γεγονότος τούτου, τό Τ.Π. υδρολύεται εις ίσχυρως όξινο περιβάλλον (pH=1) έννά φοράς ταχύτερον ένω εις τό άλκαλικόν περιβάλλον 20-100 φορές ταχύτερον του Π. Φ.

Αί έρευναι του Van Wazer έπεβεβαίωσαν επί πλέον τό γεγονός, ότι ίόντα νατρίου καταλύουν τήν υδρολύση, ένω εις τό είδος των άνιόντων άποδίδεται δευτερεύουσα σημασία. Ο ίδιος έρευνητής άποδίδει τήν ίσχυράν υδρολύσην εις άλκαλικόν περιβάλλον ούχι εις τά ίόντα-ΟΗ άλλα εις τήν ηύξημένην συγκέντρωσιν των ίόντων-Να. Μόνον εις ίσχυρως όξινα διαλύματα ή καταλυτική δράσις των ίόντων-Να αντικαθίσταται υπό τής των ίόντων-Η.

Προκειμένου να μελετηθί ή υδρολύσις του Τ.Π. εις τήν Βιομηχανίαν των συνθετικών άπορρυπαντικών θα πρέπει βασικώς να γίνη διαχωρισμός τής όλης διαδικασίας παραγωγής εις τας εξής δύο φάσεις:

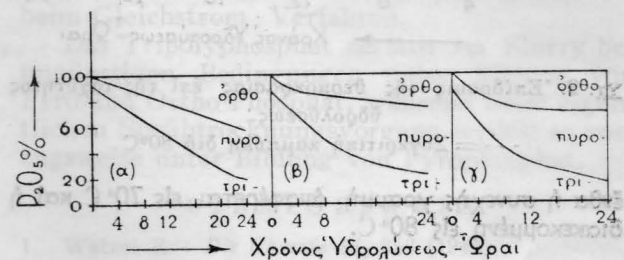
1) Τήν άποθήκευσιν του slurry, ή όποία παρουσιάζει μεγάλην διάρκειαν υδρολύσεως, αλλά υπό ήπιās συνθήκας και 2) τήν καθ' αυτό ξήρανσιν και κοινοποίησιν, ή όποία παρουσιάζει μικράν διάρκειαν υδρολύσεως αλλά υπό δραστικās συνθήκας.

1. Άποθήκευσις του slurry (slurry = ό πολτός ό περιέχων όλα τά συστατικά του συνθετικού άπορρυπαντικού).

Εις τό slurry παράγοντες εύνοούντες τήν υδρολύσην είναι:

Η μεγάλη συγκέντρωσις του Τ.Π., των Ιόντων-Να, ή ύψηλή θερμοκρασία, (συνήθως άνω των 60° C) και ό μεγάλος χρόνος (μέχρι 24 ώραι).

Εις ένα slurry 50% από τό όποιον πρόκειται να παρασκευασθί άπορρυπαντικόν περιεκτικότητος εις Τ. Π. 20%, περιέχεται 10% Τ.Π. Ο άρι-



Σχ. 1. Υδρολύσεις του Na₃P₃O₁₀ εις 80° C.

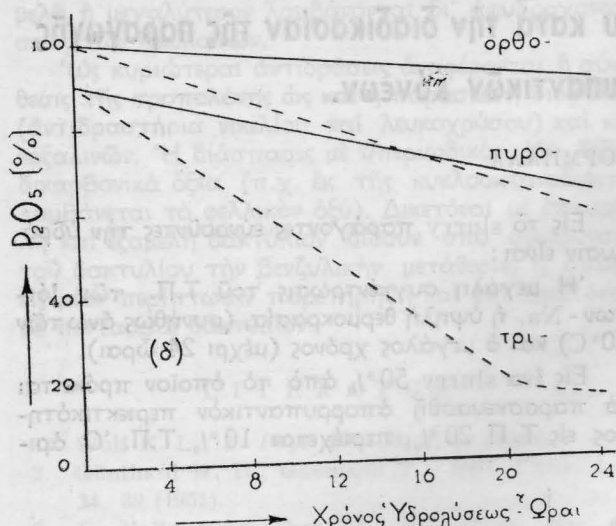
(α)	(β)	(γ)
37,5% WAS	39,5% WAS	32,9% WAS
31,4% Na ₂ SO ₄	33,0% Na ₂ SO ₄	27,4% Na ₂ SO ₄
31,1% Phosphat	11,2% Na ₂ SiO ₃	26,1% Na ₂ CO ₃
	16,3% Phosphat	13,6% Phosphat

θμός των ίόντων-Να αύξάνει σημαντικώς από τό Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na₂SiO₃ και έν μέρει από τά ενεργά συστατικά.

Τά σχήματα (α), (β) και (γ) δίδουν μίαν εικόνα τής πορείας τής υδρολύσεως εις τό slurry (7). Εις τήν τεταγμένη αναγράφεται τό % Τ.Π., (% επί του συνολικού Ρ₂Ο₅), πυροφωσφορικών και όρθοφωσφορικών άλας, τό όποιον ύπάρχει άκόμη, ένω εις τήν τετμημένη αναγράφεται ό χρόνος υδρολύσεως εις ώρας. Και εις τας 3 περιπτώσεις τό ενεργόν συστατικόν είναι Α.Α S. (Alkylarylsulfonat) τό δέ slurry 50%.

Εκ του σχήματος (β) βλέπομεν, ότι έλαττωμένης τής συγκεντρώσεως του φωσφόρου, αύξανόμενων δέ αντίστοιχως των ποσοτήτων των λοιπών άλάτων νατρίου έντείνεται ή υδρολύσις κατά τας πρώτας ώρας, ένω άργότερον ή καμπύλη έξελίσσεται όριζοντίως. Τοϋτο άποδίδεται εις τήν σταθεροποιητικήν δράσιν του πυριτικού νατρίου. Εκ του σχήματος (γ) βλέπομεν, ότι προστιθεμένης σόδας αντί του πυριτικού-Να και ένω ή περιεκτικότης εις φωσφορικά είναι άκόμη μικροτέρα, ή υδρολύσις επιτείνεται.

Η επίδρασις τής θερμοκρασίας του slurry επί τής ταχύτητος υδρολύσεως φαίνεται εις τό σχ. (δ),



Σχ. 2. Επίδρασις της θερμοκρασίας επί της ταχύτητος υδρολύσεως.

--- = Συγκριτική καμπύλη διά 80°C

ἐνθα ἡ συνεχῆς γραμμὴ ἀναφέρεται εἰς 70°C καὶ ἡ διακεκομμένη εἰς 80°C.

2. Ξήρανσις - κοινοποιήσις τοῦ slurry

Παράγοντες οἱ ὅποιοι ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς υδρολύσεως τοῦ Τ.Π. κατὰ τὴν ξήρανσιν εἰς τὸν πύργον εἶναι: α) Ἡ σύνθεσις τοῦ slurry, β) Ἡ θερμοκρασία

ΠΙΝΑΞ I. Επίδρασις τῆς συνθέσεως ἐπὶ τῆς υδρολύσεως τοῦ Τ. Π.

Ἐπολογισθεῖσα σύνθεσις τοῦ τελικοῦ προϊόντος %

	Ἐνεργά	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SiO ₃	Φωσφορικὰ P ₂ O ₅	Κόκκισ	Κατανομὴ τοῦ P ₂ O ₅ %		
						Ὀρθο-%	Πυρο-%	Τρι-%
1	37,6	31,4	—	31,0	3,8	2,6	28,4	69,0
2	35,9	29,8	4,7	29,6	3,8	1,4	34,0	64,6
3	42,0	35,0	5,5	17,5	4,4	3,0	35,4	61,6
4	39,5	33,0	11,2	16,3	2,8	5,0	39,2	55,8

σῖα τῶν ἀερίων, γ) ἡ μορφή τοῦ πύργου καὶ δ) ἡ φορά τῶν θερμῶν ἀερίων ἐν σχέσει πρὸς τὴν φορά τοῦ προϊόντος.

ΠΙΝΑΞ II. Επίδρασις τῆς φορᾶς τῶν ἀερίων ἐν σχέσει πρὸς τὴν φορά τοῦ προϊόντος, ἐπὶ τῆς υδρολύσεως τοῦ Τ.Π.

	Ἐνεργά %	Na ₂ SO ₄ %	Na ₂ SiO ₃ %	Φωσφορικὰ P ₂ O ₅ %	Ρεῦμα ἀέρος	Φ. εἰδ. β. Γρ./λίτρ.	Κατανομὴ τοῦ P ₂ O ₅		
							Ὀρθο-%	Πυρο-%	Τρι-%
1	42	35	5,5	17,5	Ἀντι-	258	3	35,4	61,6
2	42	35	5,5	17,5	Ὀμο-	175	0,9	23,6	75,5
3	39,5	33	11,2	16,3	Ἀντι-	245	5,0	39,2	55,8
4	39,5	33	11,2	16,3	Ὀμο-	180	1,1	23,5	75,4
5	37,6	31,4	—	31,0	Ἀντι-	260	2,6	28,4	69
6	44,6	37,1	—	18,3	Ὀμο-	260	6,0	23,6	70,4

Ὁ πίναξ (I) δεικνύει τὴν ἐπίδρασιν τῆς συνθέσεως τοῦ slurry ἐπὶ τῆς υδρολύσεως τοῦ Τ.Π. Τὰ ἀποτελέσματα ἀναφέρονται εἰς slurry τὸ ὅποιον δὲν παρέμεινεν ἀλλ' εὐθὺς μετὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ξηράνθη εἰς τὸν πύργον. Ἐκ τοῦ πίνακος τούτου φαίνεται ὅτι ἡ υδρολύσις τοῦ Τ.Π. εἶναι ἐντονωτέρα ὅσον τὸ ποσοστὸν τῶν φωσφορικῶν ἐναντι τῶν λοιπῶν ἀλκαλικῶν ἀλάτων μειοῦται. Ὁμοίως αὐξήσις τοῦ πυριτικοῦ - Na ἐντείνει τὴν υδρολύσιν τοῦ Τ.Π. ἂν καὶ ἐλαττοῦται τὸ ποσοστὸν τῆς κόνεως καὶ οἱ κόκκοι παρουσιάζουν καλύτεραν ἐξωτερικὴν ἐμφάνισιν.

Τὸ χρησιμοποιηθὲν Τ. Π. περιεῖχεν 91% Τ. Π. καὶ 9% Π. Φ. ἐνῶ ὡς ἐνεργὸς οὐσία ἐχρησιμοποίηθη Α.Α.Σ. (Alkylarylsulfonat).

Ὁ πίναξ (II) δίδει μίαν εἰκόνα τῆς ἐπιδράσεως τῆς φορᾶς τῶν ἀερίων ἐν σχέσει πρὸς τὴν φορά τοῦ προϊόντος. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀντιθέτου φορᾶς, λόγω τοῦ ὅτι τὸ ἥδη ξηρανθὲν ὑλικὸν ἐρχεται εἰς ἐπαφήν μετὰ τῶν ὑπερθέρμων ἀερίων ὑφίσταται μίαν ἰσχυροτέραν υδρολύσιν. Ἐπὶ πλεόν ὁ κόκκος παρουσιάζει μεγαλύτερον φαινομενικὸν βάρος.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμοκρασίας ξηράνεως, πειράματα ἔχουν ἀποδείξει, ὅτι ὑψηλαὶ θερμοκρασίαι μειώνουν τὸ ποσοστὸν τοῦ υδρολυομένου Τ.Π. Τοῦτο ἀποδίδεται εἰς τὸ ὅτι, λόγω τῆς ἀποτόμου ἐξατμίσεως τοῦ ὕδατος, σχηματίζεται ἓνας φλοιὸς συμπαγῆς, ὁ ὅποιος ἐπιτρέπει εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ κόκκου νὰ ξηρανθῇ βραδέως.

Εἰς τὴν βιομηχανίαν ὁμως τὸ slurry παραμένει σχεδὸν πάντοτε ἐπ' ἄρκετον χρονικὸν διάστημα ἕως ὅτου μεταφερθῇ πρὸς ξήρανσιν εἰς τὸν πύργον καὶ ὁ βαθμὸς υδρολύσεως τοῦ Τ.Π. κατὰ τὰς δύο αὐτὰς φάσεις προστίθεται. Εἶναι δυνατόν ὑπὸ δυσμενεῖς συνθήκας, π.χ. παρατεταμένη ἀποθήκευσις τοῦ slurry ἄνευ ἀναδέυσεως καὶ ἐν συνεχείᾳ ξήρανσις εἰς ἀντίρροπον ρεῦμα ἀέρος, τὸ Τ.Π. νὰ ἐξαφανισθῇ τελείως (Πίναξ III).

Κατὰ τὴν ξήρανσιν τοῦ slurry τοῦ Τ.Π. υδρολυόμενον δίδει κυρίως Π. Φ., ἐνῶ ὁ σχηματισμὸς τοῦ ὀρθοφωσφορικοῦ εἶναι τόσον ὀλιγώτερος ὅσον ἡπιώτεραι εἶναι αἱ συνθήκαι ξηράνεως τοῦ κόκκου.

Ὁ λεπτὸς διαμερισμὸς τοῦ ὑλικοῦ καὶ ἡ περίσσεια τοῦ θειικοῦ νατρίου εὐνοοῦν τὸν σχηματισμὸν τῶν ὀρθοφωσφορικῶν ἐνῶ τὸ μεταπυριτικὸν νάτριον μειώνει τὸ ποσοστὸν τῶν ὀρθοφωσφορικῶν. Δὲν ἔχει ἀποδειχθῆ ἂν τοῦτο ὀφείλεται εἰς εἰδικὴν δρᾶ-

ΠΙΝΑΞ ΙΙΙ. Έπίδρασις συνθηκών εργασίας επί της ύδρολύσεως του Τ. Π.

Τò Slurry περιείχεν 50% Υδωρ, 42% Alkylarylsulfonat, 35% Na₂SO₄, 5,5% Na₂SiO₃, 17,5% Φωσφορικά.

	Slurry	Κατανομή του P ₂ O ₅ %		
		Όρθο-	Πυρο-	Τρι-
1	Παραμονή επί 16 ώρας εις 70°C	25,6	51,2	23,2
2	Άμεσος ξήρασις-κονιοποίησης	0,9	23,6	75,5
3	Παραμονή επί 16 ώρας εις 70°C και ξήρασις-κονιοποίησης	27,0	59,0	14,0

σιν του μεταπυριτικού νατρίου η άπλως εις την έπίδρασιν του pH.

Διά τον κατασκευαστήν των συνθετικών άπορρυπαντικών τὰ έκτεθέντα έχουν μεγάλην σημασίαν και αί συνέπειαι είναι μεγάλαι έφ' όσον δέν άποδοθῆ η δέουσα προσοχή. Ό σχηματισμός του Π.Φ. από μιās πλευράς δέν είναι και τόσοσ επίζημιος, διότι ως έχει άποδειχθῆ ώρισμένα μίγματα Τ.Π.-Π.Φ. έχουν καλύτεραν άπορρυπαντικήν δράσιν άπ' ότι τò καθαρόν Τ. Π. Πλήν όμως, έπειδή αί συνθήκαι εργασίας ούδέποτε είναι δυνατόν να τηρηθούν πάντοτε αί αύται, τò προκύπτον προΐον θά παρουσιάζη τελείως διαφορετικήν σύνθεσιν από εκείνην, η όποία είχε προβλεφθῆ.

Τò slurry πρέπει να παραμένη πάντοτε εις όσον τò δυνατόν χαμηλότερας θερμοκρασίας, λαμβανομένου πάντοτε ύπ' όψιν του ίξώδους, του κινδύνου κρυσταλλώσεως, και τῆς άπαερίώσεως τῆς μάζης.

Έφ' όσον τηρηθούν όλαι αί προϋποθέσεις, είναι δυνατόν εις τò τελικόν προΐον να διατηρηθούν τὰ 70% του άρχικώς προστεθέντος Τ.Π.

Πολλοί κατασκευασταί, διά να άποφύγουν τās συνεπίεας αύτās τῆς ύδρολύσεως του Τ.Π. προτιμοϋν να τò προσθέτουν εις τò έτοιμον προΐον μετά την κωνιοποίησιν εις τόν πύργον. Πρòς άποφυγήν διαχωρισμού των δύο υλικών τò Τ.Π. πρέπει να έ-

χη ειδικόν βάρος πλησιάζον τò του έτοιμου προΐοντος*.

ZUSAMMENFASSUNG

Hydrolyse des Natriumtripolyphosphats bei der Herstellung von Waschpulvern.

Von D. I. SORBALAS

Es ist festgestellt worden, dass die Hydrolyse des Tripolyphosphats durch Na-ionen katalysiert wird. Sowohl bei hohen Natriumtripolyphosphat-Gehalten, als auch bei niedrigen Tripolyphosphat-Gehalten und Gegenwart grösseren Mengen anderer Alkalisalze (Sulfat, Carbonat, Silikat), ist der Tripolyphosphat-Abbau besonders hoch.

Beim Sprühvorgang, ist die Hydrolyse beim Gegenstrom-Verfahren wesentlich höher als beim Gleichstrom-Verfahren.

Das Tripolyphosphat zerfällt im Slurry bei ungünstigen Bedingungen unter Bildung von Pyro- und Ortho-Phosphat, während beim eigentlichen Sprühtrocknungsvorgang zerfällt es vorzugsweise unter Bildung von Pyrophosphat.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

1. Watzel R.: Die Chemie 55, 356 (1942).
2. Bell R. N.: Ind. Eng. Chem. 39, 136 (1947).
3. Andieth L. F., Bell R. N.: Inorg. Syntheses 3, 85 (1950).
4. Green J.: Ind. Eng. Chem. 42, 1542 (1950).
5. Van Wazer I. R., Griffith E. J., Mc Cullough J. F.: J. Amer. Chem. Soc. 77, 287 (1955).
6. Grunze H., Thilo E.: Sitzungsberichte der deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (1955).
7. Pfrengle O.: Fetten, Seifen Anstrichmittel 12. 1029 (1956).

* Na-Tripolyphosphat των έργοστασιών Knapsack-Griesheim A. G. ειδ. βαρ. 0,4.

(Εισήχθη τη 6η Αύγουστου 1959)

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Φυσικοχημεία και Πυρηνική Χημεία

Περί του χημισμού προσροφήσεως λιποδιαλυτών ύδροξυλικών ένώσεων υπό άνιονανταλλακτικών ρητινών. Λυσ. Νιννη και Μαρ. Λ. Νιννη. Πρακτ. Ακαδ. Αθηνών 34, 22 (1959).— Έρευνάται η προσρόφησις λιποδιαλυτών ύδροξυλικών ένώσεων διαλελυμένων έντός πετρελαϊκού αϊθέρος υπό διαφόρων τύπων άνιονανταλλακτικών ρητινών εύρισκομένων υπό την μορφήν είτε των έλευθέρων βάσεων είτε των ύδροχλωρικών των άλάτων. Μόνον αί άσθενείς τριτοταγείς έλεύθεραι βάσεις, αί πολυαμινικού τύπου και τὰ ύδροχλωρικά άλατα των τριτοταγών ρητινών δεικνύουν καλήν προσρόφησιν. Από τὰ πειραματικά δεδομένα συμπεραίνεται ότι η

δομή των άμινομάδων μιās ρητινης έπηρεάζει την προσρόφησιν των ύδροξυλικών ένώσεων.

Μαρ. Προβατά

Θερμομετρική όγκομέτρησις εις τετηκότα άλατα. J. Jordan, J. Meier, E. Billingham, J. Pendergrast. Anal. Chem. 31, 1439 (1959).— Κατωρθώθη διά πρώτην φοράν υπό των συγγραφέων θερμομετρική όγκομέτρησις έντός τηγμάτων εις ύψηλās θερμοκρασίας. Η μέθοδος έφηρμόσθη εις άργυρομετρικόν προσδιορισμόν χλωριδίου συγκεντρώσεως μεταξύ 8.10⁻⁴ και 2.10⁻² γραμμομοριακής (molal), διαλελυμένου εις τετηγμένον, εύηκτικόν μίγμα

$\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$. Διά την όγκομέτρησην έχρησιμοποίηθη διάλυμα AgNO_3 εις παρόμοιον τετηγμένον μίγμα συγκεντρώσεως 1—1,5 γραμμομοριακής. Αί όγκομετρήσεις έγένοντο εις θερμοκρασίαν 158°C υπό σχηματισμόν λευκοῦ κρυσταλλικοῦ ίζήματος άντιστοιχοῦντος στοιχειομετρικῶς εις AgCl καί χαρακτηριζομένου έκ τῶν έξῆς ιδιοτήτων: σταθερά γινομένου διαλυτότητος $3 \cdot 10^{-9}$ (moles)² ανά 1000 gr διαλυτικοῦ, ίδανική ένθαλψις καθιζήσεως —18,3 Kcal/mole. Ἡ μέση ακρίβεια ήτο 1—2%. Διά στατιστικῆς ἀναλύσεως εύρέθη ότι ή standard απόκλισις έκ τοῦ μέσου είναι περίπου 1,5%. Ὁ απαιτούμενος δι' έκάστην όγκομέτρησην χρόνος έκυμαίνεται ἀπό 0,1 ἕως 3 λεπτά. Αί λαμβανόμεναι καμπύλαι είναι παρόμοιαι πρὸς τὰς δι' έξωθέρμους όγκομετρήσεις εις ὕδατικά διαλύματα λαμβανομένας.

A. Μακρής

Καθαρισμός καί παρασκευή μεταλλικοῦ U^{235} . J. P. Bertino καί J. A. Kircher, *U. S. At. Energy Comm. LA-2245*, 46 (1959) καί C. A. 53, 12038 i (1959).— Διά τὸν καθαρισμόν καί τήν παρασκευήν μεταλλικοῦ U^{235} απαιτεῖται ὅπως ὑπερνηκηθοῦν δύο κυρίως δυσχέρειαι.

Ἡ μία προέρχεται έκ τῆς Ισχυρᾶς α-ραδιενεργείας του απαιτοῦσα ἕνεκα τούτου ὅπως ὄλαι αἱ διεργασίαι γίνονται ἐν κλειστῷ. Ἡ ἑτέρα δὲ ὀφείλεται εις β-γ-ραδιενέργειαν προσερχομένην ἐξ ὑπαρχούσης προσμίξεως U^{232} . Οὕτως ὁ πρῶτος θυγατρικός πυρην αὐτοῦ Th^{228} παράγει ἄλυσον πυρηνῶν ἐκπεμπόντων Ισχυράν β-γ-ραδιενέργειαν καθιστῶσα πρὸς τοῦτο ἀπαραίτητον τὴν θωρακίσαιν καί τὸν ἀποχωρισμόν τοῦ Th . Ὁ ἀποχωρισμός τῶν εις ἴχνη ὑπαρχόντων Ισοτόπων τοῦ Th γίνεται διὰ κοτιονανταλλακτικῶν ρητινῶν ἐκ μὴ χημικῶς καθαρῶν διαλυμάτων $\text{U}^{235}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$, ἐντὸς θωρακισμένης διατάξεως. Οἱ βραχύβιοι θυγατρικοί πυρῆνες τοῦ Th ἀφίενται ἐν συνεχείᾳ νὰ διασπασθοῦν ἕως ὅτου ή β-γ-ραδιενέργειά των καθίσταται τόσον μικρά ὥστε νὰ ἐπιτρέπεται χημικός καθαρισμός ἐντὸς μὴ θωρακισμένης διατάξεως. Τὸ U^{235} διαχωρίζεται χημικῶς ἐκ τῶν μὴ ραδιενεργῶν προσμίξεων διὰ καθιζήσεως ὡς $\text{UO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, τὸ ὁποῖον πυρούμενον καθίσταται U_2O_8 , ἐν συνεχείᾳ ἀνάγεται πρὸς UO_2 καί τελικῶς μετατρέπεται εις UF_4 . Τὸ καθαρὸν μέταλλον παρασκευάζεται δι' ἀναγωγῆς τοῦ UF_4 μὲ Ca .

K. Μπέζας

Ἄνόργανος Χημεία καί Ἄνόργανος Βιομηχανική Χημεία

Σύμπλοκα τοῦ χαλκοῦ μὲ ἀσπαραγίνην, γλουταμίνην, ἀσπαραγινικὸν καί γλουταμινικὸν ὀξύ. B. Kirson καί I. Barsily, *Bull. soc. chim. France* 901 (1959).— Ἐμελετήθησαν ὑπὸ τῶν συγγραφέων τὰ σύμπλοκα τοῦ χαλκοῦ μὲ ἀσπαραγίνην, γλουταμίνην, ἀσπαραγινικὸν καί γλουταμινικὸν ὀξύ, διεπιστώθησαν δὲ τὰ ἐξῆς: Τὰ ἀναφερθέντα χηλιούντα σχηματίζουν μὲ τὸν χαλκὸν δύο εἶδη συμπλόκων

α') $[\text{CuA}']^{+1}$ καί $[\text{CuA}]^0$ (A=ἀσπαραγινικὸν ἢ γλουταμινικόν).

β') $[\text{CuA}'_2]^0$ καί $[\text{CuA}_2]^{-2}$ (A=ἀσπαραγίνην ἢ γλουταμίνην).

Ὁ σχηματισμός συμπλόκου τοῦ εἶδους α) ἢ β) εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ λόγου τῶν συγκεντρώσεων ἰόντων Cu^{++} πρὸς χηλιούντος, ἐξαρτᾶται δὲ μόνον ἐκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος. Οὕτως εις $\text{pH} \leq 4$ σχηματίζεται σύμπλοκον τοῦ τύπου α) ἐνῶ εις $\text{pH} \geq 6$ ἔχομεν σχηματισμόν τοῦ τύπου β). Κατωρθώθη ἡ ἀπομόνωσις ἐξ ὕδατικῶν διαλυμάτων τῶν μονοασπαραγινικοῦ —Cu, ἀσπαραγίνην —Cu καί διγλουταμίνην —Cu, κατέστη δὲ ἀδύνατος ἡ τῶν μονογλουταμινικοῦ καί διγλουταμινικοῦ —Cu. Ὁ ἀριθμὸς συντάξεως τοῦ χαλκοῦ εις τὸ μονοασπαραγινικὸν σύμπλοκον εύρέθη ἴσος πρὸς 6 καί κατὰ

τοὺς συγγραφεῖς θὰ πρέπει νὰ εἶναι ὁ αὐτὸς εις τὸ διασπαραγινικόν.

K. Μπέζας

Χρησιμοποίησις τῆς γύψου, τῆς λαμβανομένης ὡς παραπροϊόντος κατὰ τὴν ὑγρὰν μέθοδον παρασκευῆς φωσφορικοῦ ὀξέος, εις τὴν βιομηχανίαν λιπασμάτων. M. A. Larson, D. R. Boylan, *Agric. Food Chem.*, 7, 408 (1959).— Ἡ λαμβανομένη ὡς παραπροϊὸν τῆς ὑγρᾶς μεθόδου γύψος συνετάκη μετὰ φωσφορικοῦ πετρώματος. Ἐλήφθησαν προϊόντα περιέχοντα πλέον τῶν 90% πεντοξειδίου τοῦ φωσφόρου, ἀπὸ μίγματα ἐκ τριῶν μερῶν ἀνύδρου γύψου καί ἐνὸς μέρους φωσφορικοῦ πετρώματος. Ἡ σύντηξις ἐγένετο ἐντὸς ἐργαστηριακῆς καμίνου λειτουργούσης διὰ φωταερίου.

Ἐγένετο σύντηξις καί εις κάμινον βιομηχανικοῦ τύπου, ὅποτε τὰ προϊόντα εἶχον περιεκτικότητα ἀπὸ 10,1 ἕως 13,6% εις πεντοξειδίου τοῦ φωσφόρου. Ἐξ αὐτῶν εἶναι δυνατόν νὰ παραληφθοῦν ἀπὸ 88 ἕως 93% τῆς περιεκτικότητος εις πεντοξειδίου δι' ἐκχυλίσεως μὲ 2% κιτρικὸν ὀξύ, ἢ 80 ἕως 90% διὰ χρησιμοποίησεως οὐδετέρου ἀνθρακικοῦ ἄμμωνίου.

Ἡ ἀνωτέρω μέθοδος εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὴν ἀξιοποίησιν τοῦ παραπροϊόντος γύψου πρὸς παρασκευὴν κοκκῶδους, μὴ ὕγροσκοπικοῦ καί μὴ ὀξίνου φωσφορικοῦ λιπάσματος.

X. Ἰωαννίδου

Ὄργανική Χημεία καί Ὄργανική Βιομηχανική Χημεία

Συστηματικὴ πολαρογραφικὴ μελέτη τῶν ἀρωματικῶν χλωροαιθανίων. I. Rosenthal, R. J. Lacoste, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3268 (1959).— Ἐκτίθενται τὰ ἀποτελέσματα μιᾶς συστηματικῆς ἐρεύνης ἐπὶ τῆς ἀναγωγῆς, πολαρογραφικῶς καί μακρο-ἠλεκτρολυτικῶς εις ἔλεγχόμενα δυναμικὰ τῶν ἀρωματικῶν χλωροαιθανίων. Εὐρέθη ότι, ἀντιθέτως πρὸς ὅ,τι συμβαίνει κατὰ τὴν ἀναγωγὴν διὰ χημικῶν μέσων, τὰ βινυλοαλογονίδια

τοῦ τύπου $\text{C}_6\text{H}_5\text{CR} = \text{C Cl}_n$, ὅπου $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ἢ H , ἀναγονται ἠλεκτρολυτικῶς εύκολώτερον τῶν ἀντιστοιχῶν κεκορεσμένων ἐνώσεων, καί εις χαμηλότερα δυναμικὰ ἀπὸ τὰ απαιτούμενα διὰ τὴν ἀναγωγὴν τῶν ἀντιστοιχῶν ἀκορέστων, τὰ ὕδρογόνα τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ τῶν ὁποίων δὲν εἶναι ὑποκατεστημένα.

X. Ἰωαννίδου

Τὸ ἔλαιον τῶν σπερμάτων τῶν νεραντζιῶν. Σαλαφῶ

Ζαγανιάρη. *Compte Rendu du XXXIe Congr. Intern. de Chimie Industrielle*, Liège 1958. Vol. II, 658. — Έκτίθενται τὰ ἀποτελέσματα λεπτομεροῦς μελέτης ἐπὶ τοῦ ἐλαίου τοῦ περιεχομένου εἰς τὰ σπέρματα τῶν νεραντζιδῶν, ληφθέντος δι' ἐκθλίψεως αὐτῶν, καὶ ἀναφέρονται οἱ κύριοι χαρακτήρες αὐτοῦ. Ἐν συνεχείᾳ καθορίζεται ἡ σύστασις τῶν λιπαρῶν ὀξέων τοῦ ἐλαίου τοῦτου διὰ φασματοφωτομετρήσεων εἰς τὸ ὑπεριώδες, ἐξ ἧς καταφαίνεται ὅτι τὸ ἔλαιον ἀνήκει εἰς τὰ πλούσια εἰς ἐλαϊκὸν καὶ λινολικὸν ὀξύ, ἥτοι εἰς τὰ ἡμιξηραίνόμενα. Τέλος καθορίζεται ἡ σύστασις τῶν μετὰ τὴν ἐξαγωγήν τοῦ ἐλαίου ἀπομενόντων ὑπολειμμάτων τῆς ἐκθλίψεως τῶν σπερμάτων. Ἄλ. Πληβούρη

Σούλφωσις αἰθνοξυλιωμένων ἀλειφατικών ἀλκοολῶν μὲ τριοξειδίου τοῦ θείου. E. Gilbert, B. Veldhuis. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 36, 208 (1959). — Αἱ σουλφωμέναι, αἰθνοξυλιωμέναι λιπαραὶ ἀλκοόλαι παρουσιάζουν σημερινὸν σημαντικὸν ἐνδιαφέρον διὰ τὴν βιομηχανίαν τῶν ἀπορρυπαντικῶν. Παρασκευάζονται δι' ἐπιδράσεως αἰ-

θυλενοξειδίου, ὑπὸ διαφόρους ἀναλογίας, ἐπὶ ἀλειφατικῶν ἀλκοολῶν λαμβανομένων ἐκ τῶν διαφόρων φυτικῶν καὶ ζωικῶν λιπῶν ἢ τοῦ πετρελαίου. Τὸ προϊόν σουλφουροῦται καὶ ἐξουδετεροῦται. Διὰ τὴν σουλφωσιν ἔχουν χρησιμοποιηθῆ διάφορα ἀντιδραστήρια. Εἰς τὴν βιομηχανίαν ἐχρησιμοποιήθη κυρίως χλωροσουλφονικὸν ὀξύ ἄνευ διαλύτου.

Εἰς τὴν παρούσαν ἐργασίαν μελετᾶται ἡ χρῆσις ἐνός νέου, βιομηχανικῶς εὐθηνοῦ, ἀντιδραστηρίου. Πρόκειται περὶ ἀτμῶν SO_3 λαμβανομένων ἀπὸ ὑγρὸν τριοξειδίου τοῦ θείου ὑπὸ τὴν ἐμπορικὴν ὀνομασίαν «Sulfap». Διὰ συγκρίσεως τῶν δύο ἀντιδραστηρίων ἐξήχθησαν τὰ ἐξῆς συμπεράσματα: 1) Τὸ κόστος τοῦ SO_3 εἶναι τὸ ἥμισυ ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ χλωροσουλφονικὸν ὀξύ. 2) Δὲν σχηματίζεται HCl , ἡ ἀντίδρασις εἶναι ταχύτερα καὶ ἡ ἔκλυσις θερμότητος καὶ ὁ ἀφρισμὸς ρυθμίζονται εὐκολώτερον. 3) Ἡ ἐμφάνισις τοῦ τελικοῦ προϊόντος εἶναι σχεδὸν ἡ ἴδια. Κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν δὲν σχηματίζεται $NaCl$, σχηματίζεται δὲ ὀλιγώτερον Na_2SO_4 . Ἄλεξ. Στασινόπουλος

Βιολογικὴ Χημεία

Ἡ βιοχημεία τοῦ ἐρυθροβικτοῦ ὀξέος. H. Kadin καὶ M. Osadca, *Agric. and Food Chem.* 7, 358 (1959). — Ἡ ἐσχάτως εὐρέως διαδεδομένη χρῆσις τοῦ ἐρυθροβικτοῦ ὀξέος (d-ἀσκορβικτοῦ) ὡς ἀντιοξειδωτικοῦ εἰς τρόφιμα δημιουργεῖ πρόβλημα ἐπικαλύψεως τῆς στάθμης τοῦ πραγματικοῦ I-ἀσκορβικτοῦ ὀξέος (βιταμίνης C) κατὰ τὴν διατροφήν. Αἱ συνήθεις μέθοδοι προσδιορισμοῦ τοῦ ἀσκορβικτοῦ ὀξέος εἰς τὸ αἷμα δὲν κάμνουν διάκρισιν μετὰ τῶν δύο αὐτῶν ὀξέων. Συγκριτικαὶ δοκιμαὶ ἐπὶ τοῦ αἵματος πέντε κανονικῶν ἀτόμων ἔδειξαν ὅτι ἡ πρόσληψις ἐρυθροβικτοῦ ὀξέος, τὸ ὅποῖον ἔχει ὀλιγώτερον τοῦ 1% τῆς εἰς βιταμίνην C δραστηριότητος τοῦ I-ἀσκορβικτοῦ ὀξέος εἰς ζῶα, δύναται νὰ ὀδηγήσῃ εἰς ὑπερεκτίμησιν τῆς εἰς βιταμίνην C καταστάσεως τῆς διατροφῆς, κρινομένης ἐκ τῆς στάθμης τοῦ αἵματος. Μία ταχεῖα ποσοτικὴ χαρτοχρωματογραφικὴ τεχνικὴ

διὰ τὸν διαχωρισμὸν τῶν ἰσομερῶν δὲν ἔδειξε σημαντικὴν ἐκτόπισιν τοῦ I-ἀσκορβικτοῦ ὀξέος ὑπὸ 300 mg δόσεων ἐρυθροβικτοῦ ὀξέος. K. Πολυδωρόπουλος

Σύνθεσις παραγῶν τῆς γλουταμίνης ὡς προτύπων ὑποστρωμάτων δι' οὐσίας δρώσας ἐναντίον τῶν ὄγκων. O. M. Friedman, R. Chatterji. *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3750 (1959). — Πέντε ἀμιδο-N-ὑποκατεστημένα παράγωγα τῆς DL-γλουταμίνης παρεσκευάσθησαν πρὸς βιολογικὴν μελέτην, δι' ἐπιδράσεως ὑδραζίνης ἐπὶ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως N,N-φθαλοῦλγλουταμινικοῦ ἀνυδρίτου μετ' ἀνιλίνης, N-μεθυλανιλίνης, αἰθανολαμίνης, διαιθυλαμίνης καὶ βουτυλαμίνης ἀντιστοίχως. Ἐξετάζεται τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως εἰς τὸ ὑπέρυθρον τῶν ἐνώσεων αὐτῶν καὶ τῶν ἀντιστοίχων φθαλιμίδο διαμέσων. X. Ἰωαννίδου

Χημεία Τροφίμων καὶ Φαρμακευτικὴ Χημεία

Μὴ ἐνζυματικὸς σχηματισμὸς ἀκετοΐνης εἰς κονσερβοποιημένα λαχανικά. J. W. Ralls. *Agric. and Food Chem.* 7, 505 (1959). — Ἡ συγκέντρωσις τῆς ἠνωμένης 3-ὑδροξυ-2-βουτανόνης (ἀκετοΐνης) καὶ τῆς 2,3-βουτανοδιόνης (διακετυλίου) εἰς λαχανικά τινα εἶναι 120 ἕως 300 p.p.m. Ἡ στάθμη τῆς ἀκετοΐνης εἰς ἐπεξεργασμένα μπιζέλια ἠδύθη ἀπὸ 260 ἕως 340 p.p.m. διὰ θερμάνσεως εἰς 100° C ἐπὶ 15 λεπτά, ἐνῶ θέρμανσις ἐπὶ 45 λεπτά προεκάλεσε τὴν ἐλάττωσιν τῆς συγκεντρώσεως τῆς ἀκετοΐνης εἰς 285 p.p.m. Ἡ παρατηρηθεῖσα αὐξήσις τῆς ἀκετοΐνης κατὰ τὴν βραχεῖαν περίοδον θερμάνσεως ὀφείλεται εἰς μετατροπὴν τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος εἰς ἀκετοΐνην καταλυομένην ὑπὸ τῆς θειαμίνης. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη κατέστη ἐμφανῆ εἰς πρότυπα συστήματα εἰς τὴν περιοχὴν pH καὶ συγκεντρώσεων ἀντιδρώντων, ἀπαντωμένην εἰς κονσερβοποιημένα λαχανικά. Δὲν ὑπάρχει ἀπλή συσχέτισις μετὰ τῆς περιεκτικότητος εἰς θειαμίνην καὶ ἀκετοΐνην εἰς κονσερβοποιη-

μένα λαχανικά. Ἡ παρουσία καὶ αἱ μεταβολαὶ συγκεντρώσεως τῆς ἀκετοΐνης κατὰ τὴν ἐπεξεργασίαν πρέπει νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν διὰ τὴν ἐξήγησιν τοῦ ἀρώματος τῶν λαχανικῶν. K. Πολυδωρόπουλος

Μηχανισμὸς διαβρώσεως τῆς ἐπικασσιτερωμένης ἐπιφανείας ὑπὸ διαφόρων τροφίμων. R. P. Frankenthal, P. R. Carter. A. N. Laubscher. *Agric. Food Chem.* 7, 441 (1959). — Ἐμελετήθη ὁ μηχανισμὸς διαβρώσεως ἐπικασσιτερωμένης ἐπιφανείας ὑπὸ τὰς συνήθως ἐπικρατούσας συνθήκας εἰς τὰς κονσερβὰς τροφίμων. Εἰς τὴν περίπτωσιν χυμοῦ φράπας (grapefruit) καὶ χυμοῦ τομάτας, ἡ διαλυτοποίησις τοῦ στρώματος τοῦ κασιτέρου ἀκολουθεῖται ἀπὸ ἔκλυσιν ὑδρογόνου· εἰς τὰ δαμάσκηνα, ὑδρογόνον δὲν ἐκλύεται κατὰ τὴν διαλυτοποίησιν τοῦ κασιτέρου, ἀλλὰ μόνον ὅταν προσβληθῇ ἢ χαλυβδίνῃ βάσις. Διὰ τὰ δαμάσκηνα ἡ διαλυτοποίησις τοῦ κασιτέρου γίνεται μὲ ταχύτητα ἀνεξάρτητον

του τύπου της επικασσιτερωμένης επιφανείας, ενώ δια τους χυμούς φράπας και τομάτας ή ταχύτης εξαρτάται από τον τύπο της επιφανείας. Έξ ηλεκτροχημικών δεδομένων εμφανίζεται ή ύπαρξις αντιπολωτικών εις τα

δαμάσκηνα, όχι όμως και εις τον χυμόν φράπας, όπερ έξηγει τον διάφορον μηχανισμόν διαβρώσεως εις τα ποικίλα τρόφιμα.

X. 'Ιωαννίδου

'Αναλυτική Χημεία και Συσκευαί

'Αγωγιμομετρική τιτλοδότησις λίαν άσθενών όξέων. F. Gaslini και L. Z. Nahum. *Anal. Chem.* **31**, 989 (1959).—'Ο προσδιορισμός άσθενών και λίαν άσθενών όξίνων ομάδων, ειδικώτερον των φαινολάν, διεξάγεται διά διαλύσεως του δείγματος έντός ύδατικού διαλύματος άσθενούς άζωτούχου βάσεως (άμμωνίας) εύρισκομένης έν περισσειά, και έν συνεχεία άγωγιμομετρικής τιτλοδοτήσεως με ύδροξειδιον του λιθίου. Διά της μεθόδου ταύτης κατωρθώθη ή τιτλοδοτήσις μόνο και πολυβασιικών όξέων (καρβοξυλικά και φαινολικά όξέα, ένόλαι, λιμίδια) με λίαν άκριβή άναπαραγωγίσιμα άποτελέσματα. Αί λαμβανόμενα ούτως εις τας τομάς γωνίαι είναι άρκετά ίκανοποιητικά όσον και αί γωνίαι αί όποίαι δίδονται υπό των ίσχυρών όξέων διά χρησιμοποίησης της συνήθους άγωγιμομετρικής μεθόδου. 'Η μέθοδος έπιτρέπει την έξακρίβωσιν και τιτλοδοτήσιν λίαν άσθενών όξίνων ομάδων, μη έξακριβουμένων διά των συνήθων άγωγιμομετρικών μεθόδων. 'Επιτυγχάνεται έπίσης καλλιτέρα διαφοροποίησης μεταξύ των διαφόρων όξίνων ομάδων πολυβασιικών όξέων.

E. Εύαγγελίδου

Τιτλοδοτήσις μίγματος άμινών εις μη ύδατικόν μέσον. E. A. Gribova και E. S. Levin. *Zavodskaya Lab.* **25**, No 1, 38-41 (1959) και *C. A.* **53**, 9904e (1959).—'Ισχυρά όξέα και βάσεις δύνανται να τιτλοδοτηθούν ποτενσιομετρικώς εις διαλυτικά όπως το C_2H_5Cl , CH_3COCH_3 , CH_3CN . Εις CH_3COCH_3 και CH_3CN είναι έπίσης δυνατόν να τιτλοδοτηθούν άσθενείς βάσεις, παρουσίας ίσχυρών τοιούτων. Μέθοδος έπινοηθείσα υπό του Fritz έπιτρέπει τον προσδιορισμόν πυριδίνης και βουτυλαμίνης ή άνιλίνης και αιθανολαμίνης διά τιτλοδοτήσεως μίγματος αυτών διαλελυμένου εις CH_3CN με $HClO_4$ εις διοξάνην. Διά τον έλεγχον της δι' έπαφής ύδρογονώσεως άνιλίνης, είναι άπαραίτητος ή άνάλυσις μίγματος κυκλοεξυλαμίνης, δικυκλοεξυλαμίνης και άνιλίνης. Οι συγγραφείς έπενόησαν μέθοδον άναλύσεως του μίγματος τούτου βασιζομένην επί

της τιτλοδοτήσεως του μίγματος εις μη ύδατικόν διαλύτην και δι' εις προσφάτως ξηρανθείσαν και άποσταχθείσαν άκετόνην, διά διαλύματος $HClO_4$ εις διοξάνην. Κατά την τιτλοδοτήσιν παρατηρούνται δύο σαφή έλματα δυναμικού έξ ών το πρώτον άντιστοιχεί εις την πλήρη έξουδετέρωσιν των κυκλο- και δικυκλοεξυλαμινών, το δε δεύτερον εις την συμπλήρωσιν της έξουδετέρωσεως της άνιλίνης. 'Η περιεκτικότητα εις κυκλο- και δικυκλοεξυλαμίνην εύρίσκειται διά κατεργασίας του, έλευθέρου άνιλίνης, μίγματος με σαλικυλικήν άλδεϋδην και έν συνεχεία τιτλοδοτήσεως με $HClO_4$ όποτε λαμβάνονται δύο ίσοδύναμα σημεία έξ ών το πρώτον άντιστοιχεί εις την δικυκλοεξυλαμίνην, το δε δεύτερον, εις την σχηματιζομένην έκ της άντιδράσεως κυκλοεξυλαμίνης και σαλικυλικής άλδεϋδης, λιμίνην.

B. 'Αγγελάκη - Μπέζα

'Ο όξικός ύδραργυρος ως άντιδραστήριον εις την μη ύδατικήν όγκομετρίαν. Kiron Kumar Kundu και Mihir Nath Das. *Anal. Chem.* **31**, 1358 (1959).—'Η άντίδρασις όξικού ύδραργύρου με άλογονίδια έχρησιμοποιήθη δι' ώρισμένας ειδικάς αναλυτικάς έφαρμογάς περιλαμβανούσας όγκομέτρην όξέος-βάσεως εις γλυκολικόν διαλυτικόν μέσον. Ούτως έπετεύχθησαν αναλύσεις τεταρτοταγών άλογονιδίων (κατιοντικών σαπώνων), μιγμάτων όξικού νατρίου και ύδραργύρου και διμερή μίγματα άνοργάνων όξέων περιέχοντα ως κοινόν συστατικόν το ύδροχλωρικόν όξύ. Ούτω άπουσία ούδετέρων άλογονιδίων, έπετεύχθη προσδιορισμός υπερχλωρικού ή νιτρικού όξέος εις μίγματα με σχετικώς μεγάλας ποσότητας ύδροχλωρικού όξέος. 'Η ταχεία και ποσοτική προσθήκη του όξικού ύδραργύρου εις συρόλιον διαλελυμένου εις μεθανόλην έχρησιμοποιήθη διά τον προσδιορισμόν διμερών μιγμάτων έξ όξικού Hg και έτέρου όξικού μετάλλου. Τέλος, διά μη ύδατικής όγκομετρήσεως με όξικόν ύδραργυρον, κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός μερκαπτανών.

A. Μακρής

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

Αύξησις της ταχύτητος βαφής τη βοηθεία έναλλασσομένου ρεύματος. Ch. Weimann, *Teintex* **24**, 551 (1959).—Διά την αύξησιν της ταχύτητος βαφής και κατά συνέπειαν την έλάττωσιν του κόστους αυτής άπαιτείται αύξησις θερμοκρασίας άνω των $100^{\circ}C$. Τοϋτο έπιτυγχάνεται έντός κλειστών συσκευών λειτουργουσών υπό πίεσιν. Δύο Ρώσοι μηχανικοί οι Rostoftoef και Trakhtenberg έσκεφθησαν να χρησιμοποιήσουν το έναλλασσόμενον ρεύμα ως μέσον αύξήσεως της θερμοκρασίας της βαφομένης ίνός. Προς τον σκοπόν αυτόν έσχεδίασαν κατάλληλον συσκευήν, τη βοηθεία της όποίας έπιτυγχάνεται ή δίοδος έναλλασσομένου ρεύματος διά του ύφάσματος κατά την διάρκειαν της βα-

φής. 'Ως εύρέθη, έπιτυγχάνεται ούτως αύξησις της θερμοκρασίας της βαφομένης ίνός εις $100^{\circ}-104^{\circ}C$. Κατ' αυτόν τον τρόπον έπιτυγχάνεται αύξησις της ταχύτητος διαχύσεως του επί της ίνός προσροφηθέντος χρώματος και κατά συνέπειαν αύξησις της ταχύτητος βαφής άφού το ρυθμίζον την ταχύτητα της άντιδράσεως στάδιον είναι ή διάχυσις του χρώματος διά της ίνός. 'Ως ίσχυρίζονται οι άνωτέρω έρευνηταί το κόστος βαφής έλαττούται εις το τρίτον ένώ ή παραγωγή αύξάνεται κατά 3-5 φορές.

A. Πληβούρη

Δομή μιās πρωτεΐνης, *Scientific American*, 'Ιούνιος

1959, σελ. 76. — 'Ως άνεκοίνωσεν ο Dr Rendrew εις τὸ τελευταίον Συνέδριον τῆς 'Ομοσπονδίας 'Αμερικανικῶν 'Ενώσεων Πειραματικῆς Βιολογίας ἡ τριδιάστατος κατανομή τῶν ἀλύσεων τῶν ἀμινοξέων εἰς τὸ μόριον τῆς μυοσφαιρίνης διελευκάνθη προσφάτως. 'Ως εὐρέθη, τὸ μόριον στερεῖται σχεδὸν καθ' ὅλοκληρίαν συμμετρίας, καὶ εἶναι πολὺ περισσότερον περίπλοκον ἀπ' ὅ,τι θὰ ἠδύνατό τις νὰ προείπη βάσει τῶν ὑπαρχουσῶν θεωριῶν. 'Ως ἐξήγησεν ὁ Dr Rendrew ἡ μυοσίνη ἔχει τρία χαρακτηριστικὰ δομῆς. 1) Τὴν σειρὰν τῶν ἀμινοξέων εἰς τὴν πολυπεπτιδικὴν ἄλυσιν (πρωτοταγῆς δομῆ), 2) τὸν τρόπον κατὰ τὸν ὅποιον τὰ ἀμινοξέα ἐλίσσονται εἰς μίαν μακρὰν πολυπεπτιδικὴν ἄλυσιν (δευτεροταγῆς δομῆ) καὶ 3) τὸν τρόπον κατὰ τὸν ὅποιον αἱ πολυπεπτιδικαὶ ἀλύσεις κατατάσσονται εἰς μόρια διαφόρων τελικῶν μορφῶν (τριτοταγῆς δομῆ).

'Ο Rendrew κατεσκεύασε στερεὸν πρότυπον τοῦ μορίου τῆς μυοσφαιρίνης τὸ ὅποιον ἔχει τὰς πολυπεπτιδικὰς ἀλύσεις τοποθετημένας ὡς εἰς σφαῖραν. Μία ὁμὰς αἰμίνης (ἡ ὁποία ἐκτελεῖ τὴν λειτουργίαν τῆς δεσμεύσεως τοῦ ὀξυγόνου εἰς τὸ μόριον) ἐπικολᾷται ἐπὶ τοῦ ἑνὸς ἄκρου. Τὸ κύριον τμήμα τοῦ μορίου, τὸ ὅποιον διευκολύνει τὴν χημικὴν δράσιν τῆς ὁμάδος τῆς αἰμίνης, κατὰ κάποιον ἄγνωστον μέχρι σήμερον τρόπον, φαίνεται ὅτι εἶναι μίᾳ ἀπλῇ περιελιγμένη πολυπεπτιδικῇ ἄλυσιν μήκους περίπου 30 μμ.

'Ὅπως φαίνεται, ἡ δευτεροταγῆς ἐλικοειδῆς δομῆ τῆς κυρίας ἀλύσεως δὲν εἶναι ἐμοιόμορφος, διότι τὰ μόρια 152 ἀμινοξέων θὰ ἐσχημάτιζον μίαν ἄλυσιν μήκους 22,8 μμ ἐὰν ἐπρόκειτο περὶ α-ἐλικος (3,6 ρίζες ἀμινοξέων ἀνὰ στροφήν) ὡς προλέγει ἡ θεωρία. Τὸ μήκος τῶν 30 μμ ὑποδεικνύει ὅτι ἡ ἄλυσιν ἔλκεται εἰς ὠρισμένας περιοχάς. 'Ο Rendrew προσδιώρισε τὴν δομὴν τῆς πρωτεΐνης διὰ χρησιμοποίησεως μιᾶς μεθόδου διὰ διαθλάσεως τῶν ἀκτίνων X, ἀναπτυχθείσης ὑπὸ τοῦ Perutz, ὁ ὁποῖος εἰργάζετο ἐπὶ τῆς τριτοταγοῦς δομῆς τοῦ συμπλόκου μορίου τῆς αἰμοσφαιρίνης.

'Ιφ. Σουχλέρη

Νέον θερμοηλεκτρικὸν ὑλικόν, *Journal of metals* 11 (6), 365 (1959).— Σημαντικὸν βῆμα εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῶν θερμοηλεκτρικῶν ὑλικῶν, διὰ τὴν ἄμεσον μετατροπὴν τῆς θερμότητος εἰς ἠλεκτρισμὸν εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, ἐπετεύχθη διὰ τῆς δημιουργίας ἑνὸς νέου ἡμιαγωγοῦ ἐκ φωσφορούχου ἀρσενικοῦχου ἰνδίου διὰ περιοχὰς θερμοκρασιῶν 470° — 830° C.

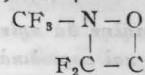
'Ἡ ἔνωσις τῶν τριῶν αὐτῶν στοιχείων ἀναφέρεται ὡς ἡ πλέον ἐπιτυχῆς τῶν μέχρι τοῦδε μελετηθεισῶν, παρεσκευάσθη δὲ διὰ χημικῆς ἑνώσεως μεγάλης καθαρότητος ἰνδίου με καθαρὸν ἀρσενικὸν καὶ φωσφόρον.

'Ιφ. Σουχλέρη

Αἱ ἔρευναι διὰ τὴν παρασκευὴν νέων ἀνθεκτικῶν πολυμερῶν. *Chem. Eng. News* 37 (31), 40. (1959).— Τὰ φθοριοργανικὰ παράγωγα ἀποτελοῦν σήμερον τὴν βᾶσιν τῶν ἐρευνῶν πρὸς παρασκευὴν πολυμερῶν, τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν μεγαλύτεραν ἀντοχὴν ὑπὸ δυσμενεῖς συνθήκας. Οὕτω ὁ R. N. Haszeldin τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Manchester τῆς Ἀγγλίας εἰργάσθη ἐπὶ τῶν πολυμερῶν ἐκείνων, τὰ ὁποῖα δὲν ἔχουν τὴν συνθήκην ἄλυσιν ἀτόμων ἀνθρακος καὶ ἰδιαιτέρως ἐπὶ τῶν μονομερῶν τοῦ τύπου A: B ὅπου εἶτε τὸ A, εἶτε τὸ B, εἶτε καὶ τὰ δύο εἶναι στοιχεῖα διάφορα τοῦ ἀνθρακος, π.χ. B, N, P, Si, ὁ δὲ δεσμὸς μεταξὺ

τῶν στοιχείων A καὶ B εἶναι παρόμοιος πρὸς τὸν διπλοῦν δεσμὸν μεταξὺ τῶν ἀνθράκων ὀλεφίνης ἢ εἶναι πολικὸς (π.χ. ἡ ρίζα — N = O).

'Επειδὴ ὁμοίως αἱ ἑνώσεις τοῦ τύπου RNO δυσκόλως λαμβάνονται ὡς μονομερῆ, διότι ἀμέσως διμερίζονται πρὸς κρυσταλλικὰ στερεὰ, ἐγένετο ἀντικατάστασις τοῦ ἀλκυλίου R ὑπὸ φθοριωμένης ρίζης π.χ. τῆς — CF₃ ὅτε λαμβάνονται σταθερὰ μονομερῆ, τὰ ὁποῖα σχηματίζουν με ἄλλας ἑνώσεις καὶ ἰδιαιτέρως με φθοριωμένας ὀλεφίνας συμπολυμερῆ ἢ ὀξαζετιδίνας ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν. 'Επὶ παραδείγματι εἰς τοὺς 80° C ἡ ἔνωσις CF₃N = O καὶ ἡ CF₂ = CF₂ σχηματίζουν ὀξαζετιδίνην τοῦ τύπου



ἐνῶ εἰς τοὺς 0° C σχηματίζουν συμπολυμερές. Τὰ συμπολυμερῆ ταῦτα εἶναι εἴτε κηροί, εἴτε ἔλαια, εἴτε λίπη. Εἰς τοὺς 20° C ὁμοίως αἱ ἑνώσεις CF₃N = O καὶ CF₂ = CF₂ σχηματίζουν συμπολυμερές, ἀπὸ ἑνα πρὸς ἑνα μόριον ἑκάστου, τὸ ὅποιον εἶναι ἑλαστομερές. Καίτοι τοῦτο δὲν εἶναι ἰδιαιτέρως ἀνθεκτικὸν εἰς τὴν θέρμανσιν παραμένει εὐκαμπτον εἰς πολὺ ταπεινὰς θερμοκρασίας.

Πλὴν τῶν φθοριωμένων νιτροδοσενώσεων ὁ N. L. Paddock τῆς 'Εταιρείας Albright & Wilson εἰς Oldbury τῆς Ἀγγλίας, ἐχρησιμοποίησε τὰ φωσφορονιτρολοφορδία διὰ τὴν παρασκευὴν πολυμερῶν ταῦτα σχηματίζουν ἀλύσεις ἀπὸ 1—17 μόρια (PNF₂) καὶ εἶναι ἡ πρώτη φορὰ κατὰ τὴν ὁποίαν σειρὰ ὁμολόγων γνωστοῦ μοριακοῦ βάρους δύναται νὰ καταταγοῦν εἰς τὰ πολυμερῆ.

Τὰ ἀνωτέρω πολυμερῆ ἐχρησίμωσαν διὰ τὴν πειραματικὴν ἐξακρίβωσιν ὠρισμένων φυσικοχημικῶν θεωριῶν σχετικῶν με τὴν ἀντιστοιχίαν τῶν ἰδιοτήτων τῶν πολυμερῶν μετὰ τοῦ μοριακοῦ βάρους αὐτῶν.

Εἰς τὰς μέχρι σήμερον παρατηρήσεις τὸ μοριακὸν βᾶρος τοῦ χρησιμοποιουμένου πολυμεροῦς δὲν ἦτο δι' ὅλα τὰ μόρια τὸ αὐτὸ δεδομένου ὅτι αἱ ἀλύσεις τῶν μορίων τῶν πολυμερῶν σπανίως ἔχουν τὸ αὐτὸ μήκος. 'Εκτὸς τῶν ἀνωτέρω ἑνώσεων διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν πολυμερῶν ἐχρησιμοποίηθησαν φθοριωμένοι πολυαιθέρες παρασκευαζόμενοι ἀπὸ φθοριωμένας φαινυλενώσεις. "Ἡδη δὲ ὁ J. C. Tatlow τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Birmingham τῆς Ἀγγλίας ἐσχημάτισε πολυθειοφαινυλαιθέρας χρησιμοποιῶν ὡς πρώτην ὕλην τὸ πενταφθόριοφαινολικὸν κάλιον. Τὰ ληφθέντα ὁμοίως πολυμερῆ εἶναι ἀνευ ἰδιαιτέρας πρακτικῆς σημασίας.

A. Μαυρομάτης

Νέον ἔντομοκτόνον. *Chem. and Eng. News* 37 (28), 62 (1959).— Νέον φωσφορούχον ἔντομοκτόνον με σχετικῶς μικρὰν τοξικότητα διὰ τὰ θηλαστικά εὐρέθη ὅτι εἶναι δραστικὸν διὰ μίαν μεγάλην ποικιλίαν ἔντομων καὶ ὅτι ἔχει ἰσχυροτέρας καταστρεπτικὰς ἰδιότητας κατὰ τῶν μυλακρίδων (κατσαρίδων) ἐν σχέσει πρὸς τὰ ἄλλα φωσφορούχα ἔντομοκτόνα. Τὸ προϊόν τοῦτο ὀνομαζόμενον Dibrom (0, 0'—διμεθυλο-1,2—διβρωμο-2,2—διχλωρο-αἰθυλεσθέρ τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος) παράγεται ὑπὸ τῆς 'Εταιρείας California Spray Chemical, Richmond, Calif. Οἱ διάφοροι τύποι τοῦ Dibrom, οἱ ὁποῖοι ἐχρησιμοποίηθησαν εἰς ποικίλων ὀπωροφόρων δένδρων, λαχανικῶν καὶ δημητριακῶν εἶχον καλὴν ἔντομοκτόνον δράσιν καὶ γενικῶς δὲν παρουσίασαν ὑψημένην φυτοτοξικότητα. 'Ἡ μικρὰ του τοξικότης εἰς τὰ θηλαστικά—πειράματα εἰς τὴν διατροφήν μυῶν

έδειξαν ότι το όριον ασφάλειας είναι περίπου διπλάσιον του D.D.T. — σημαίνει ότι δύναται να χρησιμοποιηθή με κάποιαν ασφάλειαν έναντιον των εντόμων των προσβαλλόντων τον άνθρωπον και τα ζώα όπως το D.D.T. και το Malathion, έτερον φωσφορούχον έντομοκτόνον. Άν και το Dibromi έχει μικράν διάρκειαν έντομοκτόνου δράσεως επί των φυτών, παρουσιάζει ηύξημένην διάρκειαν δραστηκότητος προσροφώμενον υπό άνεργών ύλικών, ως το ξύλον. Η ιδιότης του αυτή συντείνει εις την κατάταξιν του εις τά

μέσα έλέγχου των εντόμων εις τας οικίας, π.χ. μυϊών, κωνώπων και μυλακρίδων.

Εις την αγοράν φέρεται ως κόνις ή ως γαλάκτωμα και δρᾶ κυρίως έξ έπαφής. Κώνωπες, μυϊαι και σκνίπαι φονεύονται άμέσως κατά την διάρκειαν του ψεκασμού ενώ τα άνθεκτικώτερα έντομα ύποκύπτουν έντός ήμισείας ώρας. Το Dibromi συγκαταλέγεται εις τον κατάλογον των έντομοκτόνων διά φυτείας, όρμηθοτροφεία, σταύλους και κυνοτροφεία. Ίφ. Σουλζέρη

ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ ΝΕΑΙ - ΕΚΔΟΣΕΙΣ

Εις την παρούσαν στήλην θά κρίνονται ή θ' αναγγέλονται βιβλία, μονογραφίαι και περιοδικά τα οποία έστάλησαν προς τα «Χημικά Χρονικά». Τα βιβλία και τα περιοδικά αυτά θά εύρίσκονται εις την βιβλιοθήκην της Ε. Ε. Χημικών εις την διάθεσιν των ενδιαφερομένων.

Έκτός τούτων θά αναγγέλονται εις την στήλην αυτήν και ξενόγλωσσα βιβλία τα οποία παρουσιάζουν ενδιαφέρον διά τους Έλληνας Χημικούς. Οι τίτλοι των βιβλίων τούτων θά σημειούνται δι' άστερίσκου έφ' όσον δέν θά ύπάρχουν εις την βιβλιοθήκην της Ε. Ε. Χ.

Βιβλιοκρισία

Nomenclature of Inorganic Chemistry. Ύπό Ι. U. P. A. C. σελ. 93, 1959. Έκδότης Butterworths Scientific Publications, London. Τιμή 15 s.

Κατά τα τελευταία έτη έπετεύχθη διεθνώς σημαντική πρόοδος εις την μεταξύ των χημικών συμφωνίαν, επί των όνομάτων και των συμβόλων των στοιχείων, καιτοι εις μερικά κράτη έξακολουθούν να διατηρούνται ώρισμένοι ιδιοτυπία. Διά του έκδοθέντος βιβλίου ή Διεθνής Ένωσις Καθαράς και Έφηρμοσμένης Χημείας (I. U. P. A. C.) δημοσιεύει τους άποφασισθέντας, κατά το τελευταίον συνέδριόν της των Παρισίων (1957), κανόνας επί της όνοματολογίας εις την Άνόργον Χημείαν. Έπιδίωξις της Έπιτροπής ήτο ή δημιουργία κανόνων παρεχόντων σαφή και διεθνώς άποδεκτά όνόματα διά, κατά το δυνατόν, περισσοτέρας έκ των άνοργάνων ένώσεων. Ο κυριώτερος σκοπός ένός όνόματος είναι το να παράσχη εις τον χημικόν μίαν λέξιν ή σειράν λέξεων, ή όποία να ίσχύη άποκλειστικώς και μόνον διά την ώρισμένην ένωσιν, να συμπεριλαμβάνη δέ τουλάχιστον τον έμπειρικόν της τύπον και, ει δυνατόν, τον συντακτικόν. Το όνομα δέον να προφέρεται εύκόλως και να γράφεται με τον ελάχιστον δυνατόν αριθμόν προσθέτων συμβόλων.

Εις το έκδοθην βιβλίον οι άποφασισθέντες κανόνες, μετά άντιστοιχών παραδειγμάτων, είναι γραμμένοι εις την άγγλικήν και γαλλικήν.

Έκ των ληφθεισών άποφάσεων αναφέρονται τας έξης: α) Διά τα σύμβολα των στοιχείων έγινοντο δεκτά το Ar διά το άργον, Es διά το άινσταϊνιον, Md διά το μεντελεγγέβιον και No διά το νομπέλιον (το όνομα αυτό δέν γίνεται δεκτόν σήμερα από μερικούς χημικούς εις Η. Π. Α.). Έπίσης άπεφασίσθη ότι όλα τα νέα στοιχεία έχουν σύμβολα έκ δύο γραμμάτων ως και πάν νέον μέταλλον λαμβάνη όνομα καταλήγον εις —ium (—ιον).

β) Ο μαζικός αριθμός θά γράφεται ως δείκτης άριστερά άνω, ο άτομικός αριθμός άριστερά κάτω, το ιοντικόν φορτίον δεξιά άνω και ή άτομικότης δεξιά κάτω, π. χ. S^{32+2} παριστᾶ φορτισμένον με δύο θετικά φορτία μόριον θείου, άποτελούμενον έκ δύο ατόμων άτομικού αριθμού 16 και μαζικού 32.

γ) Κατά την γραφήν των τύπων το ηλεκτροθετικόν συστατικόν θά γράφεται πρώτον άσχετως εάν κατά την όνομασίαν συμβαίνει το αντίθετον π.χ. χλωριούχον άμμώνιον NH_4Cl .

δ) Ο βαθμός όξειδώσεως παρέχεται υπό ρωμαϊκού αριθμού έντός παρενθέσεως άμέσως κατόπιν του όνόματος του στοιχείου π. χ. $FeCl_3$ χλωριούχος σίδηρος (III) ή σίδηρος (III) χλωριούχος.

Άπεφασίσθη επίσης ή κατάργησις πολλών όνομάτων καταληγόντων εις —ώδες π.χ. μολυβδώδες, κασιτερώδες, χρωμώδες κλπ. Τέλος έγινοντο άποδεκτά διάφοροι όνομασίαι διά ρίζας, όξέα, σύμπλοκα, ίσοπολυ- και έτεροπολυανιόντα ως και προϊόντα προσθήκης. Η άποδοχή και ή συμμόρφωσις του διεθνούς χημικού κόσμου προς τα υπό της I. U. P. A. C. άποφασισθέντα, δέν είναι δυνατόν παρά να ίκανοποιήση τους άσχολούμενους με την Χημείαν και τας έφαρμογάς της. Άπό έλληνικής πλευράς μία έναρμόνισις της όνοματολογίας συμφώνως προς τους παρεχομένους κανόνας θά έχη, νομίζομεν, ιδιαίτερος εύεργετικά άποτελέσματα, δεδομένης άλλωστε της έπικρατούσης συγχύσεως εις το σοβαρόν τουτο θέμα. Κ. Μπέζας

Νέαι έκδόσεις

* *Standard Methods of Clinical Chemistry. Volume II.* Ύπό D. Seligson, σελ. 217, 1958. Έκδότης Academic Press Inc., New York. Τιμή 5.50 δολλ.

* *Soil Chemical Analysis.* Ύπό M. L. Jackson, σελ. 498, 1958. Έκδότης Prentice Hall Inc., New York. Τιμή 9,50 δολλ.

* *The Analysis of rubber and rubber-like polymers.* Ύπό W. C. Wake, σελ. 237, 1958. Έκδότης Maclaren and Sons Ltd, London. Τιμή 8 δολλ.

* *Electrophoresis: Theory, Methods and applications.* Ύπό M. Bier, σελ. 563, 1959. Έκδότης Academic Press Inc., New York. Τιμή 15 δολλ.

* *Safety in petroleum refining and related industries.* Ύπό G. Armistead, σελ. 484, 1959. Έκδότης John G. Simmonds and Co, Inc., New York. Τιμή 12,50 δολλ.