

Ἐπίδρασις τοῦ ὑδροφθορίου ἐπὶ τῶν πυριτικῶν ἐνώσεων τῶν φωσφοριτῶν κατὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ ὑπερφωσφορικοῦ λιπάσματος

ὑπὸ Ι. ΠΑΤΣΟΥΡΙΔΗ

Ἐξετάζεται ἡ ἐπίδρασις τοῦ κατὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ ὑπερφωσφορικοῦ λιπάσματος ἐκλυομένου ὑδροφθορίου ἐπὶ τῶν ἐντὸς φωσφοριτῶν διαφόρων προελεύσεων ἐμπεριεχομένων πυριτικῶν ἐνώσεων. Μετὰ μίαν θεωρητικὴν ἀνασκόπησιν τῶν πυριτικῶν ἐνώσεων, τῶν περιεχομένων ἐντὸς τῶν φωσφοριτῶν διαφόρων προελεύσεων, ἐξετελέσθησαν δοκιμαίαι ἐπὶ τῶν φωσφοριτῶν Gafsa, Kosseir, Florida Pebble, Florida Rock καὶ Ἰορδανίας διὰ διαλυτοποιήσεως αὐτῶν μὲ θεικὸν ὄξύ καὶ ἐξέτασιν τῶν ἐκλυομένων ἀερίων δι' ἀναλύσεων ἐκτελεσθεισῶν ὑφ' ἡμῶν ἐπὶ τοῦ φωσφορικοῦ λιπάσματος. Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν ἐξηκριβώθη ἡ ἀναλογία τοῦ ὑδροφθορίου πρὸς τὸ τετραφθοριούχον πυρίτιον εἰς τὰ ἀέρια τὰ ἐκλυόμενα κατὰ τὴν διαλυτοποιήσιν φωσφοριτῶν τῶν ὡς ἄνω προελεύσεων καὶ εὐρέθη ὅτι εἰς ἄλλους φωσφορίτας ἡ ἀναλογία τοῦ $F : SiO_2$ εἰς τὸ ἐκλυθὲν ἀέριον εἶναι περίπου ἢ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὸ SiF_4 , εἰς ἄλλους ἀντιστοιχεῖ περίπου πρὸς τὸ $SiF_4 + HF$ καὶ εἰς ἄλλους περίπου πρὸς τὸ $SiF_4 + 2HF$. Τὰ ἄνωτέρω ἔχουν μεγάλην σημασίαν, διότι τὸ ἐλεύθερον ὑδροφθόριον διαλυόμενον ἐντὸς τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος, κατὰ τὴν παραγωγὴν προσβάλλει καὶ φθείρει τὴν ἐγκατάστασιν ταύτην.

Εἰσαγωγή

Κατὰ τὴν προσβολὴν τοῦ φωσφορίτου μὲ θεικὸν ὄξύ πρὸς παραγωγὴν ὑπερφωσφορικοῦ λιπάσματος, δηλαδή πρὸς μεταβολὴν τοῦ ἀδιαλύτου φωσφορικοῦ τριασβεστίου εἰς ὕδατοδιαλυτὸν φωσφορικὸν μονοασβέστιον, τὸ ὑπὸ τῶν φωσφοριτῶν περιεχόμενον φθόριον ἐκλύεται ὡς ὑδροφθόριον, τὸ ὁποῖον προσβάλλει τὰς ἐν τῷ φωσφορίτῳ ὑπαρχούσας πυριτικὰς ἐνώσεις, καθὼς καὶ τὸ ἐλεύθερον πυριτικὸν ὄξύ. Ἡ προσβολὴ αὕτη τῶν πυριτικῶν δὲν εἶναι ὁμοίως ἐκτάσεως εἰς φωσφορίτας διαφόρου προελεύσεως, διότι αἱ πυριτικαὶ ἐνώσεις ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς περιοχῆς εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκεται τὸ κοίτασμα τοῦ φωσφορίτου, τὸ ἐκλυόμενον δὲ ὑδροφθόριον ὑπὸ τὰς ἀναφερθείσας συνθήκας δὲν ἐπιδρᾷ ὁμοιόμορφως ἐπὶ πάσης πυριτικῆς ἐνώσεως. Τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι ὅτι κατὰ τὴν διαλυτοποιήσιν φωσφοριτῶν διαφόρων προελεύσεων ἡ ἀναλογία τοῦ ὑδροφθορίου πρὸς τὸ τετραφθοριούχον πυρίτιον, δὲν εἶναι ἢ αὐτὴ εἰς τὸ ἐκλυόμενον ἀέριον, διότι αἱ ἐμπεριεχόμενα πυριτικὰ ἐνώσεις δὲν εἶναι αἱ ἴδιαι.

Αἱ ἐντὸς τῶν φωσφοριτῶν ὑπαρχούσαι πυριτικαὶ ἐνώσεις δεικνύουν μεγάλην ποικιλίαν, διότι ὁ σχηματισμὸς τῶν φωσφοριτῶν ἔλαβε χώραν εἰς πολλὰς γεωλογικὰς ἐποχὰς καὶ εἰς παντὸς εἶδους ὀρυκτολογικὸν περιβάλλον. Τὸ ἀρχικὸν ὀρυκτόν, τὸ ὁποῖον ἐκρυσταλλώθη ἀπὸ τὸ τετηγμένον μάγμα ἦτο ἀπατίτης ($Ca_3(F, Cl, OH)(PO_4)_3$). Ὁ ἀπατίτης οὗτος διελύετο διὰ τοῦ εἰς ἀνθρακικὸν ὄξύ ἐμπλουτισμένου ὕδατος, τοῦ διερχομένου διὰ στρωμάτων ἐδάφους πλουσιῶν εἰς χουμάδα καὶ τὸ διαλυόμενον φωσφορικὸν ἐναπετίθετο εἰς τοὺς πέριξ ἢ κάτωθεν κειμένους ἀσβεστολίθους. Τὸ ἐν διαλύσει φωσφορικὸν ὄξύ παρελαμβάνετο ὑπὸ φυτῶν καὶ ζώων, ἐκ τῶν ὁστῶν δὲ αὐτῶν διελύετο πάλιν ὑπὸ

τοῦ ὕδατος καὶ ἀπετίθετο ὡς προηγουμένως. Τοῦτο ἔγινε ἀπὸ σκελετοὺς ἰχθύων (Selur), ἀργότερον ἀπὸ τὰ μεγάλα σαυροειδῆ (Carbon, Perm), ἀπὸ πτηνὰ (Jura) καὶ ἀπὸ θηλαστικὰ (Trias). Οἱ σκελετοὶ οὗτοι ἔγιναν αἰτία συγκεντρώσεως μεγάλων κοιτασμάτων φωσφοριτῶν. Ἐννοεῖται ὅτι κατὰ τὰς δι' ὕδατος μεταφορὰς ταύτας τοῦ εἰς μικρὰν ποσότητα διαλελυμένου φωσφορικοῦ ὀξέος συμπαρασύροντο καὶ παντὸς εἶδους πυριτικὰ ὀρυκτὰ τὰ κατὰ τύχην εὐρισκόμενα εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ζώων τούτων κατὰ τὰς διαφόρους γεωλογικὰς ἐποχὰς, οὕτως ὥστε σήμερον τὰ πυριτικὰ ὀρυκτὰ τὰ εὐρισκόμενα ἐντὸς τῶν φωσφοριτῶν ἔχουν ἐντελῶς τυχαίαν προέλευσιν ἀναλόγως τῆς τοποθεσίας τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ ὀρυκτοῦ, τῶν μεταφερθεισῶν ὑπὸ τοῦ ὕδατος πυριτικῶν ἐνώσεων καὶ τῶν ἀρχικῶν προσμίξεων τοῦ ἀσβεστολίθου, ἐξ οὗ ἐσχηματίσθη τὸ φωσφορικὸν κοίτασμα. Ἐνεκα τῶν ἄνωτέρω λόγων οὐδεμίαν τῶν ἐν τῇ φύσει ὑπαρχουσῶν πυριτικῶν ἐνώσεων δυνάμεθα νὰ ἀποκλείσωμεν, τουναντίον δέον νὰ ἀναμένωμεν μεγάλην ποικιλίαν τῶν ἐνώσεων τούτων (1). Συνήθως ἀναφέρεται ὅτι οἱ φωσφορίται περιέχουν ἄργιλον καὶ ἄμμον, ἀλλὰ διὰ τῆς λέξεως ἄργιλος (Ton) ὑπονοοῦνται παντὸς εἶδους προϊόντα ἀποσαθρώσεως διαφόρων πετρωμάτων.

Αἱ πυριτικαὶ ἐνώσεις εἶναι τεραστίως ποικιλίας, ἢ σχέσις μεταλλοξειδίου καὶ ὀξέος μεταβάλλεται εἰς τὰ διάφορα πυριτικὰ ἄλατα κατὰ τρόπον πολυπλοκόν. Ἡ σχέσις αὕτη ἀπὸ 1:2 ἢ 2:2, ἤτις εἶναι εἰς πολλὰς πυριτικὰς ἐνώσεις, δύναται εἰς πυριτικὰ ἄργιλια (Sillimanit) νὰ φθάσῃ 2:3 καὶ εἰς τὸν καολινίτην 4:3. Ὑπάρχουν πυριτικὰ περιέχοντα ὀξείδια δισθενῶν καὶ τρισθενῶν μετάλλων συγχρόνως (Orthoklas). Ἐπειτα ὑπάρχουν ἄλατα τῶν διαφόρων ἄργιλιοπυριτικῶν ὀξέων μὲ διάφορα σθένη. Δηλ. ἄργιλιομονο-δι-τρι-τετρα-εξαπυριτικοῦ ὀξέος.

Ο κοινότατος και τόσο διαδεδομένος άστριος (Feldspat) ανήκει εις τὰ άργιλιοεξαπυριτικά όξέα. Κατόπιν υπάρχουν αϊ κατηγορίαι τών ένύδρων και άνύδρων πυριτικών. Εις τὰς κατηγορίας δέ ταύτας ανήκουν όλόκληραι σειραι όρυκτών. Έκ τών άνωτέρω έμφαινεται ότι ένώ εις τὰς ένώσεις τών πλείστων όξέων με βάσεις υπάρχουν σταθεραι άναλογιαί όρίζουσαι τήν σύνθεσιν τών ένώσεων, εις τὰς πυριτικές ένώσεις δέν συμβαινει τοιοϋτον τι· ό άριθμός τών πυριτικών ένώσεων είναι πολύ μεγάλος και οί τύποι των είναι τόσο πολύπλοκοι, ώστε δέν αναγνωρίζεται πλέον άπλη σχέσις μεταξύ όξέος και βάσεως.

Ένεκα τών άνωτέρω ή προσβολή τών πυριτικών ένώσεων υπό τών όξέων κατά τήν παρασκευήν του ύπερφωσφορικού λιπάσματος είναι λίαν διάφορος. Υπάρχουν πυριτικά άλατα διασπώμενα έν ψυχρῶ και παρέχοντα πυριτικόν όξύ υπό κολλοειδή μορφήν (gallerte) προσβαλλόμενον άμέσως και εύκολώτατα υπό του συγχρόνως έκλυομένου ύδροφθορίου. Άλλα προσβάλλονται κατά τον ίδιον τρόπον άλλα δυσκολώτερον. Άλλα πάλιν είναι άπολύτως άνθεκτικά έναντι τών όξέων. Έάν ή λειοτριβήσις είναι μεγάλη και έπιμείνομεν πολύ, όλα τὰ πυριτικά διασπώνται έν τέλει. Άλλ' ή έπίδρασις του όξέος έπί τών φωσφοριτών είναι βραχείας διαρκείας έξουδετεροϋται δέ άμέσως σχεδόν υπό του φωσφορίτου, ή δέ θερμοκρασία δέν είναι ύψηλή (70-90°C) οϋτως ώστε διασπώνται μόνον τὰ εύκολώτερον διασπώμενα πυριτικά άλατα παρέχοντα πυριτικόν λίαν εύπρόσβλητον υπό του ύδροφθορίου. Όσον ήλεκτροθετικώτερον είναι τὸ μέταλλον του πυριτικού άλατος τόσο εύκολώτερον έπιτυγχάνεται ή διάσπασις αυτού (2). Τὰ πυριτικά άλκάλια διασπώνται πολύ εύκολα. Τὰ πυριτικά τών άλκαλικών γαιών δυσκολώτερον άλλα διασπώνται και ταϋτα ταχέως. Τὰ πυριτικά άργίλια και ό σίδηρος διασπώνται δυσκολώτερον από όλα. Τὸ θεικόν όξύ διασπᾶ ταϋτα εύκολώτερον από τὰ άλλα όξέα διότι ή έπίδρασις δύναται νά λάβη χώραν εις ύψηλοτέραν θερμοκρασίαν. Εις τήν βιβλιογραφίαν θά εύρωμεν ότι τὸ ύδροφθόριον προσβάλλει όλα τὰ πυριτικά σχηματίζον SiF₄, αλλά, ως άνωτέρω έλέχθη, ή έπίδρασις αυτού κατά τήν διαλυτοποίησιν τών φωσφοριτών περιορίζεται πολύ υπό τών ως άνω άναφερθέντων παραγόντων. Η ταχύτης τής προσβολής του πυριτικού όξέος υπό του ύδροφθορίου έξαρτάται από τήν λεπτότητα και τήν μορφήν του πυριτικού (3). Τεμάχιον χαλαζίου έντός ύδροφθορίου έχασε μετά 4 ώρων έπίδρασιν μόνον 1% του βάρους του (4). Τὸ φθόριον τών φωσφοριτών κυμαίνεται περι τὰ 3,5%. Κατά τήν διαλυτοποίησιν φεύγουν μόνον τὰ 15-30% ως ύδροφθόριον και φθοριοπυριτικόν (5), τὰ δέ πυριτικά άσβέστια και άργίλια, κατά τον Parrish, δέν προσβάλλονται υπό του όξέος (6).

Πειραματικόν μέρος

Η παρούσα έργασία έγινε προς μέτρησιν τής ποσότητος του έλευθέρου ύδροφθορίου του έκλυομένου κατά τήν

παραγωγήν του ύπερφωσφορικού του μη άντιδράσαντος με τὸ πυριτικόν όξύ του φωσφορίτου. Τὸ έλευθέρον ύδροφθόριον διαλύομενον εις τὸ φωσφορικόν όξύ κατά τήν παραγωγήν αυτού προσβάλλει τήν έγκατάστασιν ταύτην ίδιως δέ τὰς πυριτικές έπενδύσεις, ένώ δταν κατά τήν παραγωγήν προσβάλλει τουτο τὸ πυριτικόν όξύ σχηματίζει φθοριοπυριτικά άλατα, τὰ όποια έχου μικράν διαλυτότητα εις τὸ φωσφορικόν όξύ και οϋτω άπαλλάσσεται του ύδροφθορίου κατά μέγιστον μέρος τὸ φωσφορικόν όξύ, διότι διά τής διηθήσεως του γύψου άπομακρύνονται και τὰ φθοριοπυριτικά άλατα.

Αϊ δοκιμαί έγιναν έπί φωσφοριτών διαφόρων προελεύσεων δηλαδή Gafsa, Kosseir, Florida Rock, Florida Pebble και Ιορδανίας. Οί φωσφορίται οϋτοι έλειοτριβήθησαν ώστε νά διέλθη όλόκληρος ή ποσότης από κόσκινον Νο 200.

Η προσβολή έγινε έντός ειδικῶς κατασκευασθέντων μολυβδίνων δοχείων ως εξής: Έντός ένός έκάστου εκ τών δοχείων τούτων έρρίφθησαν 100 γραμ φωσφορίτου εκ ένός έκάστου τών άνωτέρω προελεύσεων, έρρίφθη κατόπιν θεικόν όξύ 56° Βέ τόσοσ όσον άπαιτείται διά τήν πλήρη έξουδετέρωσιν του φωσφορίτου μέχρι του φωσφορικού όξέος ύπολογισθέν από γενικὰς αναλύσεις ένός έκάστου τών φωσφοριτών τούτων, άνεδεϋθη ή μάζα ισχυρῶς έπί 5 λεπτά και άφέθη έν θερμῶ εις τούς 70-80° C έπί 2 ώρας. Κατόπιν άφέθη έν ήρεμίᾳ έπί 2 ήμέρας. Άνεδεϋθη πάλιν καλῶς και έγινε αναλύσις προς εξακρίβωσιν του έμπεριεχομένου φθορίου και πυριτικού όξέος μετά τήν άντίδρασιν.

Κατά τὰς έν τῶ Ινστιτούτῳ τής Έταιρίας ήμῶν εκτελεσθείσας αναλύσεις αϊ περιεκτικότητες τών φωσφοριτών διαφόρου προελεύσεως εις φθόριον και πυριτικόν όξύ είναι αϊ ακόλουθοι :

	F	SiO ₂
Gafsa	3,80	3,26
Kosseir	3,40	6,19
Florida Pebble	3,80	5,45
Florida Rock	3,36	7,48
Jordan	3,73	3,61

Ός έμφαινεται εκ τών αναλύσεων τούτων τὸ φθόριον εις τούς φωσφορίτας διαφόρων προελεύσεων είναι σχεδόν τὸ ίδιον, ισχυρὰς διακυμάνσεις όμως δεικνύει τὸ έμπεριεχόμενον πυριτικόν όξύ. Θά ήδύνατό τις νά υποθέση βλέπων τὰς άνωτέρω αναλύσεις ότι ό φωσφορίτης ό έχων τήν μεγαλύτεραν περιεκτικότητα εις πυριτικόν όξύ θά έδέσμευε τὸ περισσότερον ή όλόκληρον τὸ περιεχόμενον φθόριον και ότι οί περιέχοντες όλιγώτερον πυριτικόν όξύ θά άφιναν μίαν ποσότητα ύδροφθορίου άδέσμευτον από τὸ πυριτικόν όξύ.

Αϊ ύφ' ήμῶν εκτελεσθείσαι δοκιμαί, ως έν τή παρούση εκτίθεται, απέδειξαν ότι κατά τήν προσβολήν του φωσφορίτου με θεικόν όξύ δέν γίνεται τουτο, και ότι ή δέσμευσις του ύδροφθορίου, του έκλυομένου κατά τήν άντίδρασιν, υπό του έμπεριεχομένου πυριτικού, δέν έξαρτάται από τὸ ποσόν του πυριτικού, άλλα από τήν μορφήν υπό τήν όποιαν τουτο εύρίσκεται εις τὸν φωσφορίτην, υπάρχουν πυριτικά ένώσεις αίτινες βραδέως προσβάλλονται υπό του

υδροφθορίου, όποτε εις τό έκλυόμενον άέριον έχομεν έλευθερον υδροφθόριον παρά την ύψηλήν σχετικώς περιεκτικότητα εις πυριτικών όξύ. Άν τό πυριτικών όξύ είναι άμμος (SiO₂), τόυτο προσβάλλεται υπό τόυ υδροφθορίου, τό όποιον ούτω δεσμεύεται έξ όλοκλήρου. Ένεκα τούτου έγιναν δοκιμαί προσθήκης λειοτριβήσεως άμμου εις φωσφορίτας, οίτινες παρ' όλην την σχετικώς μεγάλην περιεκτικότητα αυτών εις πυριτικών όξύ, παρουσίαζον έλευθερον υδροφθόριον εις τό έκλυόμενον άέριον. Τά άποτελέσματα ήσαν ευνόικα, δηλαδή έμειώθη αισθητώς ή παρουσία έλευθερού υδροφθορίου εις τά έκλυόμενα άέρια, άλλ' έπειδή πρós πλήρη δέσμευσιν τόυ υδροφθορίου δέον τό πυριτικών όξύ νά ύπάρχη εις περίσσειαν, έφθάσαμεν κατά τās δοκιμάς ταύτας νά προσθέσωμεν 10 % περίπου λειοτριβημένην άμμον εις τούς φωσφορίτας αυτους διά νά άπαλλαγώμεν τόυ έλευθερού υδροφθορίου. Έννοείται ότι ή προσθήκη τόσον μεγάλης ποσότητος άμμου δέν συμφέρει. Επίσης όταν κατά τās άρχάς τόυ πολέμου παρατηρήθη έλλειψις όστεαλεύρου, Άμερικανικαί Έταιρίαί προσεπάθησαν νά παράγουν τεχνητόν τοιοϋτον πρós άνάμιξιν αυτου εις τās τροφάς τών ζώων, δι' άποφθορίωσης τόυ φωσφορίτου. Τούτο έγινε δι' έπιδράσεως υδρατμών εις τόν ήμιτετηγμένον φωσφορίτην άλλά ή προσθήκη πυριτικού όξέος πρós πλήρη δέσμευσιν τόυ υδροφθορίου και έκδιώξιν αυτου έγινετο εις μεγάλην περίσσειαν (8).

τήν βιομηχανικήν πράξιν, έπιβεβαιούνται δέ και υπό τόυ ειδικώς μέ τό θέμα τούτο άσχοληθέντος κ. Delomenie (7) διά τής εις την ένωσησιν βιομηχανών παραγωγής ύπερφωσφορικού άνακοινωθείσης έργασίας του.

Συμπέρασμα

Τό συμπέρασμα τής άνωτέρω έργασίας είναι ότι τά εις τούς φωσφορίτας διαφόρων προελεύσεων έμπεριεχόμενα πυριτικά άλατα δέν άντιδρουν όμοιόμορφως μέ τό κατά την διαλυτοποίησιν τών φωσφοριτών διά θειικού όξέος έκλυόμενον υδροφθόριον, ούτως ώστε φωσφορίται ώρισμένων περιοχών ώς Gafsa και Kosseir νά έκλύουν κατά την προσβολήν αυτών διά θειικού όξέος μόνον SiF₄, ένώ άλλων περιοχών ώς Φλωρίδος και Όρδανίας έκλύουν άέρια έχοντα σημαντικήν περιεκτικότητα εις υδροφθόριον.

S U M M A R Y

Influence of the hydrogen fluoride on the siliceous compounds of the phosphate rocks during the manufacturing of phosphate fertilizers.

By JOHN PATSOURIDIS

The action between Hydrogen Fluoride and the silicates of the phosphate rock during the

ΠΙΝΑΞ 1. Σχέσις υδροφθορίου πρós πυριτικών όξύ εις τούς φωσφορίτας και εις τά κατά την διαλυτοποίησιν αυτών έκλυόμενα άέρια.

Είδος	Περιεκτικότης πρós τής κατηγορίας		Περιεκτικότης μετά την κατηγοσίαν		Περιεκτικότης επί άρχικής ούσιος		Έκλυθέντα 2 μείον 6/3 μείον 7		Εις τό έκλυθέν άέριον συντελεσται		Βάρος τών προϊόντων
	F	SiO ₂	F	SiO ₂	F	SiO ₂	F	SiO ₂	F/SiO ₂	SiO ₂ /F	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	
Gafsa	3,80	3,26	1,01	0,95	2,10	1,89	1,70	1,37	1,24	0,81	199
Kosseir	3,40	6,19	0,75	2,26	1,55	4,67	1,85	1,52	1,22	0,82	205
Florida Pebble	3,80	5,45	1,34	2,29	2,90	4,95	0,90	0,50	1,80	0,55	217
Florida Rock	3,88	7,48	1,07	3,33	2,24	7,10	1,64	0,38	4,3	0,23	213
Jordan	3,73	3,61	1,25	1,39	2,69	2,99	1,04	0,62	1,68	0,6	215
SiF ₄							76	60	1,27	0,79	
SiF ₄ + 2HF							114	60	1,90	0,52	
SiF ₄ + HF							95	60	1,58	0,63	

Η ύφ' ήμών έκτελεσθεισα έρευνα επί τόυ θέματος τούτου, έγινε δι' έξακριβώσεως τής άναλογίας τόυ φθορίου πρós πυριτικών όξύ εις τό έκλυόμενον άέριον, λαμβάνοντες ώς βάσιν ότι ή άναλογία αύτη εις τό SiF₄ είναι

$$\frac{F}{SiO_2} = 1,27.$$

Τήν άναλογίαν ταύτην έδωσε μόνον ή Gafsa και Kosseir. Εις τούς άλλους φωσφορίτας αύτη ήτο πολύ μεγάλη, δεικνύουσα περίσσειαν υδροφθορίου. Τούτο έμφαίνεται έκ τής στήλης 10 τόυ πίνακος 1.

Έξ αυτου έξάγεται ότι μόνον οί φωσφορίται Gafsa και Kosseir κατά την κατεργασία των έκλύουν SiF₄, όλοι οι άλλοι έξετασθέντες φωσφορίται έκλύουν μέγα ποσοστόν υδροφθορίου άφινοντες μέρος τόυ πυριτικού άπρόσβλητον. Ταύτα συμπίπτουν και μέ τās παρατηρήσεις ήμών κατά

treatment with sulfuric acid for the production of superphosphates is examined.

A brief review is given of the silicates found in the phosphate rocks of different origin.

The superphosphates taken from phosphate rock of Gafsa, Kosseir, Florida, and Jordan were analysed and the loss of gaseous products determined.

The ratio of Hydrogen Fluoride and Silicon dioxide was found to correspond either to SiF₄, to SiF₄ + HF, or to SiF₄ + 2HF.

The evolution of free Hydrogen Fluoride is a serious cause of damage to the installations. (Institute of Chemistry and Agriculture «N. Kanellou-poulos»)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ludwig Schucht: *Die Fabrikation des Superphosphates*, Vieweg und Sohn, Braunschweig (1926).
2. Ullmann: *Enzyklopädie der technischen Chemie*. 2te Auflage. Bd. 9, S. 516 (1932).
3. Kirk - Othmer: *Encyclopedia of chemical technology* Vol. 5, p. 698 (1956).
4. Gmelin: *Handbuch der anorganischen Chemie*. 8te Auflage. Fluor, Ergänzungsband S. 186 (1959).
5. Kirk - Othmer: *Encyclopedia of chemical technology*. Vol. 6, p. 724 (1956).
6. Parrish and Ogilvie: *Calcium superphosphate and compound fertilizers*. Hutchinsons scientific & technical publications (1939).
7. Delomenie H.: *The evolution of fluorine during the manufacture of superphosphate*. The international superphosphate manufacturers association (1955).
8. *Ind. Eng. Chem.* 41, 1326 (1949).

(Ἐκ τοῦ Ἰνστιτούτου Χημείας καὶ Γεωργίας «Νικ. Κα-
νελλόπουλος» τῆς Ἑταιρείας Λιπασμάτων)

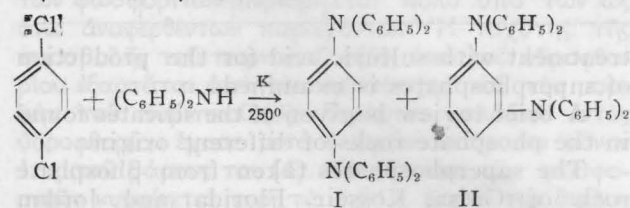
(Εἰσήχθη τῆ 2α Ἰουνίου 1959)

Τὸ βενζίνιον ὡς ἐνδιάμεσον εἰς ἀρωματικὰς ἀμινώσεις *

ὑπὸ ΕΥΣΤΑΘΙΟΥ Χ. ΑΣΒΕΣΤΗ

Τὰ τελευταῖα ἔτη ὄλονέν μεγαλύτερον παρου-
σιάζεται τὸ ἐνδιαφέρον διὰ τὴν μελέτην τῶν μηχαν-
ισμῶν τῶν διαφόρων χημικῶν ἀντιδράσεων ὡς καὶ
τῶν κατ' αὐτὰς σχηματίζομένων ἐνδιαμέσων προϊόν-
των. Ἐν τοιοῦτον παράδειγμα ἐρεύνης διὰ φυσικο-
χημικῶν καὶ συγχρόνων μεθόδων ἀποτελεῖ καὶ ὁ
μηχανισμὸς ἀρωματικῶν ἀμινώσεων.

Ἀμινώσεις μὴ δραστικῶν ἀρυλαλογονιδίων, εἰς
τὰς ὁποίας ἡ εἰσερχομένη ἀμινομὸς δὲν καταλαμβάνει
πάντοτε τὴν θέσιν τοῦ ἐξερχομένου ἀλογόνου εἶ-
ναι γνωσταὶ ἀπὸ 50ετίας καὶ πλέον. Ὡς γνωστὸν
τὰ ἀρυλαλογονίδια δι' ἐπιδράσεως νατραμιδίου
ἐντὸς ὑγρᾶς ἀμμωνίας (ἢ λιθοδιαιθυλαμιδίου εἰς
αἰθέρα) δίδουν, ὑπὸ καλῶς ἀποδόσεις, ἀμινοενώ-
σεις. Μέχρι τελευταίως ὅμως δὲν ὑπῆρχε ἑνιαῖος μη-
χανισμὸς, ὁ ὁποῖος νὰ ἐξηγῆ τὰς ἀντιδράσεις αὐ-
τοῦ τοῦ εἶδους, αἱ ὁποῖαι ἦσαν γνωσταὶ ὡς «πυ-
ρηνόφιλοι ἀντιδράσεις χωροῦσαι διὰ μεταθέσεως» (1).
Βεβαίως δὲν λαμβάνει χώραν ἀποκλειστικῶς καὶ μό-
νον μετάθεσις καὶ συνήθως λαμβάνομεν μίγμα προϊόν-
των. Οὕτω ὁ Haessermann (2, 3) ἔλαβε ὡς προϊόν
ἀμινώσεως p-διχλωροβενζολίου μίγμα m- καὶ p-
διφαινυλαμινοβενζολίων.



Παρατηρήθη ὅτι ἡ πορεία τῆς μεταθέσεως ἦτο
ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τῶν ὑποκαταστατῶν εἰς
τὸν ἀρωματικὸν δακτύλιον, τῶν ἀλογόνων, τῶν
διαλυτῶν ἢ τῶν μεταλλαμιδίων.

Ὁ Roberts ἐπρότεινε ὡς ἐνδιάμεσον εἰς τὴν ἀν-

* Ἀπόσπασμα διαλέξεως ὁργανοθεσίας ὑπὸ τῆς Ἑνώ-
σεως Ἑλλήνων Χημικῶν καὶ γενομένης τὴν 14ην Μαΐου
1959.

τίδρασιν τὸν τύπον III κατὰ τὸ 1953 ὀνομάσας
αὐτὸ βενζίνιον. Οἱ ἐπόμενοι τέσσαρες κανόνες ἔρρι-
πτου περισσότερον φῶς ἐπὶ τῶν ἀμινώσεων τοῦ
εἶδους αὐτοῦ:

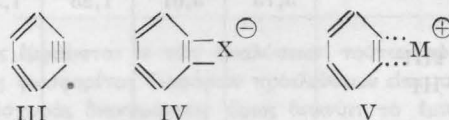
1. Ἡ εἰσερχομένη ἀμινομὰς οὐδέποτε ἀνευρίσκε-
ται μακρύτερον τοῦ ἀνθρακατόμου τοῦ προσκειμέ-
νου πρὸς τὸ ἐξελεθὸν ἀλογόνον.

2. Ἀντίδρασις οὐδόλως λαμβάνει χώραν ἐὰν
ἀμφότερα αἱ ὀρθο-θέσεις τοῦ ἀρυλαλογονιδίου εἶ-
ναι κατειλημμένα.

3. Αἱ ἀντιδράσεις εἶναι ταχύταται ἀκόμη καὶ
ἐντὸς ὑγρᾶς ἀμμωνίας εἰς $-33^\circ C$.

4. Ὑπὸ τὰς συνθήκας τῆς ἀντιδράσεως δὲν λαμ-
βάνει χώραν ἰσομερίωσις οὔτε εἰς τὰς τελικὰς ἀμι-
νοενώσεις, οὔτε εἰς τὰ ἀρχικὰ ἀρυλαλογονίδια.

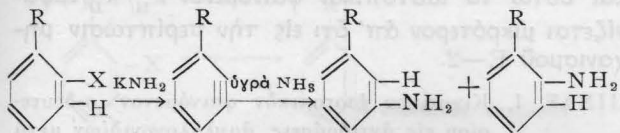
Οἱ ἀνωτέρω κανόνες ἀπαιτοῦν ὅπως οἰοσδήποτε
προτεινόμενος μηχανισμὸς περιλαμβάνει συμμετρικὸν
ἐνδιάμεσον. Ἐς θεωρήσωμεν λοιπὸν μερικὰ ἐκ
τῶν προταθέντων συμμετρικῶν ἐνδιαμέσων.



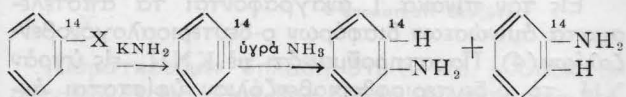
Οἱ τύποι IV καὶ V εἶχον προταθεῖ ἐνωρίτερον
ὑπὸ ἄλλων ἐρευνητῶν ἀλλὰ κατὰ τὸν Roberts (4)
οὗτοι εἶναι ὀλιγώτερον ἀκριβεῖς. Οὕτω: Ὁ τύπος
IV ἀπορρίπτεται ὡς ἐνδιάμεσον ἕνεκα τοῦ γεγονό-
τος ὅτι ἀρυλοφθορίδια δι' ἐπιδράσεως λιθοδιαιθυ-
λαμιδίου εἰς αἰθέρα ὑφίστανται τὴν μετάθεσιν ὁμα-
λῶς. Δὲν φαίνεται ὅμως πιθανὸν ὅτι τὸ φθόριον,
στοιχεῖον τῆς 1ης περιόδου, δύναται νὰ ἐπεκτείνη
τὴν στιβάδα σθένους του ὡστε νὰ συμπεριλάβῃ τὰ
δέκα ἠλεκτρόνια τὰ ὁποῖα προϋποθέτει ἐν ἐνδιάμε-
σον τοῦ τύπου αὐτοῦ. Τὸ σύμπλοκον κατιὸν τοῦ
τύπου V εὐρίσκει βεβαίως προηγούμενον εἰς τὴν
περίπτωσιν τοῦ συμπλόκου ἰόντος βενζολίου-ἀργύ-
ρου, ὁ Roberts ὅμως πιστεύει ὅτι εἰς τὴν περίπτω-
σιν τοῦ τύπου V δυσκόλως ἐν κατιὸν ἀλκαλιμετάλ-

λου θα προτιμούσε να σχηματίσει σύμπλοκον με ακόρεστον ένωσησιν, ἔστω καὶ λίαν δραστηκὴν, ὅπως τὸ βενζύνιον, ὅταν ὑπάρχη μεγάλη περίσσεια ὑγρῆς ἀμμωνίας.

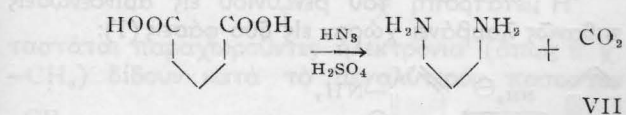
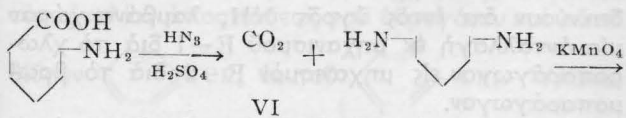
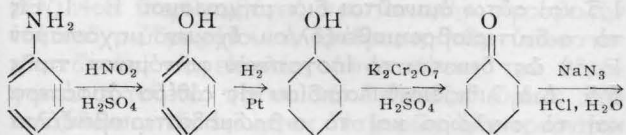
Ἐν θεωρήσωμεν ἤδη τὸν ὑπὸ τοῦ Roberts προταθέντα μηχανισμόν:



Ἡ πρώτη φάσις περιλαμβάνη μίαν 1,2 ἀφυδραλογόνωσιν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ KNH_3 , ἀκολουθουμένην ἀπὸ τὴν φάσιν τῆς προσθήκης τῆς ἀμμωνίας εἰς τὸν τριπλοῦν δεσμόν, ἣτις καὶ δικαιολογεῖ τὸ μίγμα 1:1 ἰσομερῶν προϊόντων. Κατὰ τὴν ἐργασίαν του ἐπὶ τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἀντιδράσεως ὁ Roberts εἶδε ὅτι μετὰθεσις δύναται ὁμαλῶς ἐπίσης νὰ λάβῃ χώραν με ἐπισημασμένα (^{-14}C) ἀρυλαλογονίδια.



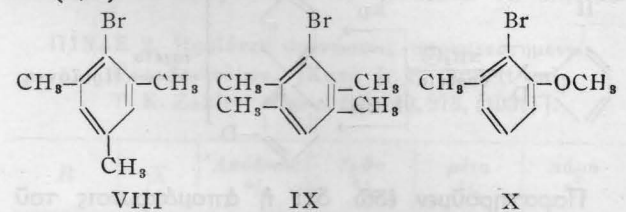
Ἡ θέσις τοῦ ^{14}C ἐν σχέσει πρὸς τὴν ἀμινομάδα προσδιορίσθη διὰ τῆς ἀκολουθοῦ σειρᾶς ἀντιδράσεων:



Πράγματι διὰ χρήσεως ἐπισημασμένων ἀρυλαλογονιδίων καὶ περαιτέρω ἐργασίας κατὰ τὴν ἄνω σειρὰν ὅλη ἡ ραδιενέργεια εὐρέθη εἰς τὸ VI καὶ οὐχὶ εἰς τὸ VII (14), τὰ δὲ δεδομένα αὐτὰ δύναται νὰ ἐρμηνευθοῦν ὡς ἀπόδειξις τοῦ σχηματισμοῦ βενζυνίου ὡς ἐνδιαμέσου.

Ἐνεκα τοῦ ὅτι ἡ πρώτη φάσις τῆς ἀντιδράσεως ἀμινώσεως εἶναι μίαν 1,2 ἀφυδραλογόνωσις, ἐὰν ὁ μηχανισμὸς δι' ἐνδιαμέσου βενζυνίου εἶναι ὁ ὀρθὸς τότε ἡ εὐκολία ἀποσπάσεως (ὀξέτης ὑπὸ τὴν πολὺ γενικωτέραν ἔννοιαν) τοῦ ὀρθο- H παίζει σπουδαῖον ρόλον. Τοῦτο ὑπεστηρίχθη ἐπίσης ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἐνώσεις ὅπου δὲν ὑπάρχουν ὀρθο- H πρὸς τὸ ἀλογόνον οὐδὲως δίδουν ἀντιδράσεις ἀμινώσεως (π.χ. VIII, IX, X), πρᾶγμα τὸ ὁποῖον δύναται

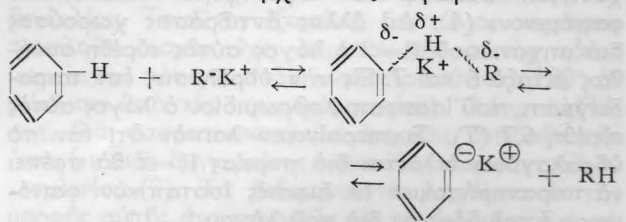
νὰ ἀποδοθῇ καὶ εἰς στερεοχημικὴν παρεμπόδισιν (3, 4).



Τὰ ἀποτελέσματα ἐρευνῶν ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀνταλλαγῆς H-D εἰς ὑποκατεστημένα δευτεριοβενζόλια ἔδειξαν ὅτι ἡ πρώτη φάσις, ἣτις καὶ πολλὰ καθορίζει τὴν ταχύτητα τῆς ἀμινώσεως, εἶναι μίαν πυρηνόφιλος προσβολὴ ἐπὶ τοῦ ὀρθο- H (8). Εὐρέθη ὅτι δι' αὐξήσεως τῆς ἠλεκτραρνητικότητος τοῦ ὑποκαταστάτου αὐξάνονται αἱ ταχύτητες ἀνταλλαγῆς ὅλων τῶν H καὶ ὅτι διὰ δοθέντα ὑποκαταστάτην ἡ σειρὰ κατὰ τὴν ὁποῖαν αἱ ταχύτητες ἐπηρεάζονται εἶναι εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις $o > m > p$. Τοῦτο ἔθεωρήθη ὡς σημαῖνον ὅτι ἡ εὐκολία ἀποσπάσεως H εἰς τὸν δακτύλιον προσδιορίζεται διὰ συνδυασμοῦ τῶν δύο ἐπιδράσεων τῶν ὑποκαταστατῶν, τῆς ἐπαγωγικῆς ἐπιδράσεως καὶ τῆς τοῦ φαινομένου πεδίου ἐνῶ ἡ ἐπίδρασις τῆς μεσομερείας παίζει μικρότερον ρόλον. Διότι ἐὰν ἡ ἐπίδρασις τῆς μεσομερείας ἦτο ἰσχυρά, τότε αἱ ταχύτητες ἀνταλλαγῆς εἰς τὴν *o*- καὶ *p*-θέσιν θὰ ἦσαν σχεδὸν ἴσαι, ἐνῶ εἰς τὴν πραγματικότητα ἴσαι εἶναι αἱ ταχύτητες εἰς τὴν *m*- καὶ *p*-θέσιν γενοῦς ἀναμενόμενον ἐὰν τὰ ἐπιδρῶντα φαινόμενα εἶναι τὰ τῆς ἐπαγωγικῆς ἐπιδράσεως καὶ τῆς τοῦ φαινομένου πεδίου διότι αἱ θέσεις αὗται εἶναι σχεδὸν ἰσαπέχουσαι ἀπὸ τὸν ὑποκαταστάτην.

Ὁ Smith ἐπρότεινε ἓν τετραπολικὸν ἐνεργοποιημένον σύμπλοκον (Transition state) εἰς τὴν ἀντίδρασιν μεταλλώσεως ἀρωματικῶν ἐνώσεων ὑπὸ ἀλκυλιομετάλλων.

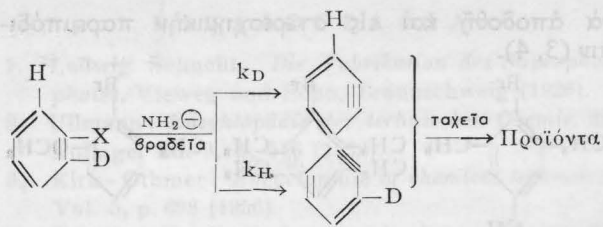
Εἰς τὸ ἐνεργοποιημένον αὐτὸ σύμπλοκον τὸ ἰόν τοῦ ἀλκαλιμετάλλου ἐνασκεῖ ἀπλῶς φαινόμενον πεδίου, ἐνῶ ἡ ὠθοῦσα δύναμις τῆς ἀντιδράσεως προέρχεται ἐκ τῆς ἐνεργειακῆς διαφορᾶς μεταξύ καρβονιόντων ἀλκυλίου καὶ ἀρυλίου. Εἰς ἓνα τοιοῦτον μηχανισμόν τὸ σύστημα τῶν π-ἠλεκτρονίων τοῦ δακτυλίου δὲν ὑπεισέρχεται εἰς σοβαρὸν ποσοστὸν



καὶ δυνάμεθα οὕτω νὰ παραβλέψωμεν τὴν ἐπίδρασιν τῆς μεσομερείας.

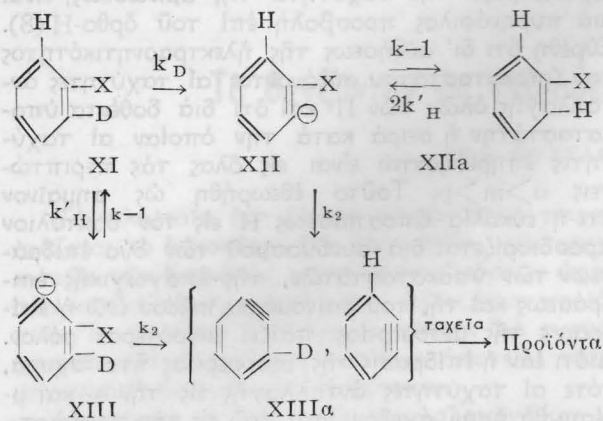
Ἐν θεωρήσωμεν ἤδη τὸν μηχανισμόν τῆς 1,2 ἀφυδραλογόνώσεως. Ἡ φάσις αὕτη δύναται νὰ παρασταθῇ κατὰ δύο τρόπους:

1. Ἀντίδρασις E-2 (Elimination Reaction-2nd order)



Παρατηρούμεν ἐδῶ ὅτι ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ πρωτονίου ὑπεισέρχεται εἰς τὴν φάσιν τὴν προσδιορίζουσαν τὴν ταχύτητα.

2. Ἀντίδρασις E-1 (Elimination Reaction-1st order)



Ἐδῶ ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ ο-Η λαμβάνει χώραν πρὸ τῆς ἀπωλείας τοῦ ἰόντος ἀλογόνου, οὕτως ὥστε οὐδεὶς τῶν ἀνωτέρω τύπων ἀντίκειται πρὸς τὴν ἰσοτοπικὴν ἐπίδρασιν τοῦ δευτερίου. Ἡ χρῆσις δευτερίου προσκειμένου πρὸς τὸ ἀλογόνον ὡς δείκτης διὰ τὸ ο-Η εἶναι ἡ τεχνικὴ ποῦ ἔχει ἤδη καθιερωθῆ διὰ τὴν διάκρισιν πορειῶν E-1 καὶ E-2 εἰς μηχανισμούς ἀντιδράσεων (5, 6, 7). Χρησιμοποιούντες ο-δευτεριοστυλαλογονίδια εἰς ἀμινώσεις δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὴν σχετικὴν ἕκτασιν τῆς ἐκλύσεως πρὸς τὴν μίαν ἢ τὴν ἄλλην πλευρὰν τοῦ ἀλογόνου διὰ συγκρίσεως τῆς ταχύτητος ἀμινώσεως ο-δευτεριωμένου ἀρυλαλογονιδίου πρὸς τὴν ταχύτητα ἀμινώσεως μὴ δευτεριωμένου ἀρυλαλογονιδίου. Ὁ λόγος k_H/k_D τῶν σχετικῶν αὐτῶν ταχυτήτων συνιστᾷ τὸ παρατηρηθὲν «ἰσοτοπικὸν φαινόμενον» (4). Δι' ἄλλας ἀντιδράσεις χωρούσας διὰ μηχανισμοῦ E-2 ὁ λόγος αὐτὸς εὐρέθως μεταξὺ 6 καὶ 7. Εἰς τὴν ὑδρόλυσιν, ἐπὶ παραδείγματι, τοῦ ἰσοπροπυλοβρωμιδίου ὁ λόγος αὐτὸς εὐρέθως 6,7 (7). Συμπεραίνομεν λοιπὸν ὅτι ἐὰν τὸ ὑδραλογόνον ἐκλύεται διὰ πορείας E-2 θὰ πρέπει νὰ παρατηρήσωμεν ἐν ἐμφανῆς ἰσοτοπικὸν φαινόμενον ἀποδιδόμενον διὰ τοῦ λόγου k_H/k_D .

Ἡ ἀξία τοῦ πειράματος τούτου διὰ τὴν διάκρισιν μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν μηχανισμῶν ἐγκείται εἰς τὴν πρόγνωσιν ὅτι δι' ἓνα βαθμιαῖον μηχανισμὸν E-1 τὸ ἰσοτοπικὸν φαινόμενον θὰ εἶναι μικρότερον ἀπ' ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν μηχανισμοῦ E-2. Τοῦτο δυνάμεθα νὰ παρατηρήσωμεν ποιοτικῶς εἰς τὰς ἀντιδράσεις XI — XIII. Εἰς αὐτὰς k_2 εἶναι ἡ

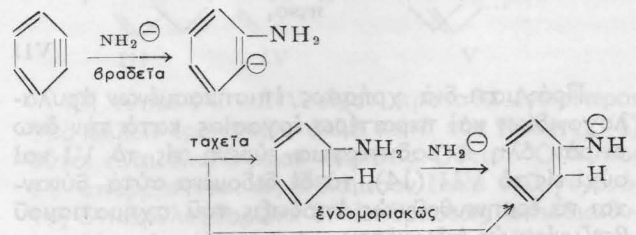
σταθερὰ ἢ καθορίζουσα τὴν ταχύτητα τῆς φάσεως. Οὕτω ὀλίγον ἐκ τοῦ XI θὰ μετατραπῆ εἰς τὸ XIIa πρὶν δυνηθῆ νὰ μετατραπῆ εἰς τὰ τελικὰ προϊόντα. Ἡ μεγαλύτερα ἀναλογία XIIa πρὸς XI παρουσιάζεται ὡς αὔξησις εἰς τὴν ταχύτητα σχηματισμοῦ τοῦ XII ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ XIII καὶ οὕτω τὸ ἰσοτοπικὸν φαινόμενον k'_H/k'_D ἐμφανίζεται μικρότερον ἀπ' ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν μηχανισμοῦ E-2.

ΠΙΝΑΞ. 1. Κινητικὸν ἰσοτοπικὸν φαινόμενον ο-δευτερίου εἰς ἀντιδράσεις ἀρυλαλογονιδίων μετὰ μεταλλαμιδίων.

Ἀλογόνον	KNH_2 εἰς ὑγρὸν NH_3	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ εἰς αἰθέρα.
-F	$k'_D \gg k_2$	μὴ ὑπολογισθεῖσα
-Cl	1.5	5.7
-Br	5.5	5.6

Εἰς τὸν πίνακα 1 ἀναγράφονται τὰ ἀποτελέσματα ἀμινώσεων διαφόρων ο-δευτεριοστυλαλογονοβενζολίων (4). Παρατηροῦμεν ὅτι με KNH_2 εἰς ὑγρὸν NH_3 τὸ ο-δευτεριοφθοριοβενζόλιον ὑφίσταται ἀνταλλαγὴν H-D ταχύτατα, ἀλλὰ προϊόντα ἀμινώσεως δὲν λαμβάνονται εἰς μεγάλην κλίμακα. Οὕτω $k'_D \gg k_2$ (8). Τὸ ο-δευτεριοχλωροβενζόλιον παρουσιάζει ἐν ἐμφανῆς ἰσοτοπικὸν φαινόμενον τιμῆς 1,5 καὶ οὕτω ἀμινούται διὰ μηχανισμοῦ E-1. Εἰς τὸ ο-δευτεριοβρωμοβενζόλιον ἔχομεν μηχανισμὸν E-2 ὡς δεικνύει τὸ ἰσοτοπικὸν φαινόμενον τιμῆς 5,5. Διὰ λιθιοδιαθιθλαμιδίου εἰς αἰθέρα ἀμφοτέρα καὶ τὸ ο-χλώρο καὶ τὸ ο-βρώμοδευτεριοβενζόλια ἀμινούονται διὰ μηχανισμοῦ E-2. Τὰ δεδομένα αὐτὰ δεικνύουν ὅτι ἐντὸς ὑγρῶς NH_3 λαμβάνει χώραν μὴ ἀνταλλαγὴ ἐκ μηχανισμοῦ E-1 διὰ τὸ χλωροπαράγωγον εἰς μηχανισμὸν E-2 διὰ τὸ βρωμοπαράγωγον.

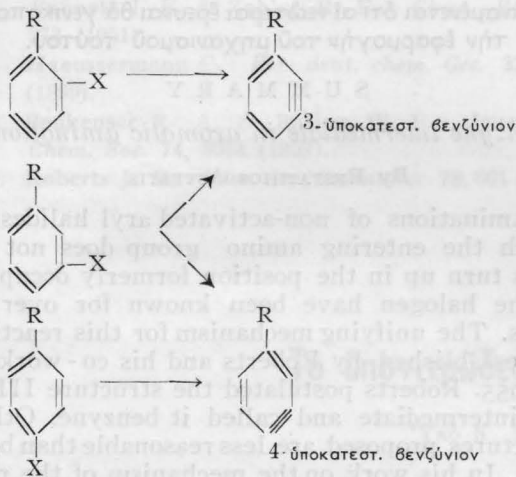
Ἡ μετατροπὴ τοῦ βενζυνίου εἰς ἀμινωένωσεις πιθανῶς λαμβάνει χώραν εἰς δύο φάσεις (1):



Διηλαθῆ:

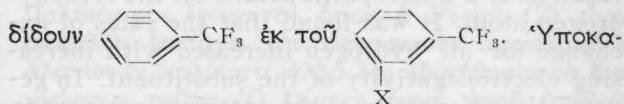
Πρῶτον μίαν προσβολὴ ἐνὸς ἄκρου τοῦ τριπλοῦ δεσμοῦ ὑπὸ τοῦ ἰόντος τοῦ ἀμιδίου. Αὕτη ἀκολουθεῖται εἴτε ὑπὸ μιᾶς ταχείας ἀποσπάσεως πρωτονίου ἐκ τοῦ διαλύτου ἢ ὑπὸ μιᾶς πρωτονιακῆς μετατοπίσεως. Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις τὸ τελικὸν προϊόν εἶναι τὸ ἰὸν ἀμιλιδίου λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ ἀνιλίγη εἰς τὸ σύστημα διαλύτου τῆς ἀμμωνίας συμπεριφέρεται ὡς ἀσθενὲς ὀξύ.

Αί κατεύθυντήριои επιδράσεις τῶν ὑποκαταστατῶν δύνανται ἤδη νὰ γίνουιν εὐκολώτερον κατανοηταί σύμφωνα μὲ τὸν ὠλοκληρωμένον μηχανισμόν. Ὑποκατεστημένα ἀλογονοβενζόλια δύνανται νὰ δώσουιν ἐνδιάμεσα βενζύνια κατὰ τὸ ἀκόλουθον σχῆμα:

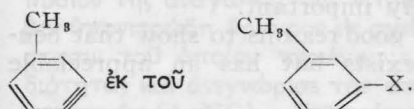


Παρατηροῦμεν δηλαδὴ ὅτι ο- καὶ p-ὑποκατεστημένα ἀλογονοβενζόλια δίδουιν, ἕκαστον, ἓνα βενζύνιον. Ἡ κατεύθυνσις τῆς ἐκλύσεως ἐκ τοῦ m-ὑποκατεστημένου ἀλογονοβενζολίου δύνανται νὰ προλεχθῆ ὡς ἀκολουθῶς:

Ἀφοῦ ἡ πρώτη φάσις εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ βενζυνίου περιλαμβάνει πρωτονιακὴν προσβολὴν ἐπὶ τοῦ ο-ὑδρογόνου ἢ ἐπίδρασις τῶν ὑποκαταστατῶν ἐπὶ τῆς εὐκολίας ἀποσπάσεως τοῦ ὑδρογόνου αὐτοῦ θὰ πρέπει νὰ ἐπηρεάζῃ εὐρέως τὴν κατεύθυνσιν τῆς ἐκλύσεως. Ἰσχυρῶς ἠλεκτραρνητικοὶ ὑποκαταστάται (ὅπως π. χ. $-\text{CF}_3$) αὐξάνουιν τὴν εὐκολίαν ἀποσπάσεως τοῦ ὑδρογόνου καὶ οὕτω



ταστάται παραχωροῦντες ἠλεκτρόνια (ὅπως π. χ. $-\text{CH}_3$) δίδουιν κατὰ τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν



Ἡ θέσις τῆς ἀμίνωσεως δύνανται ἐπίσης νὰ προλεχθῆ καθ' ὁμοίον τρόπον. Τὸ εἰσερχόμενον ἰὸν ἀμιδίου προσελκύεται εἰς τὸ πλέον θετικὸν ἄκρον τοῦ τριπλοῦ δεσμοῦ. Τὸ θετικώτερον τοῦτο ἄκρον εἰς ἀρνητικῶς ὑποκατεστημένα βενζύνια εἶναι τὸ πλέον ἀπομακρυσμένον ἐκ τοῦ ὑποκαταστάτου ἐνῶ τὸ ἀντίθετον συμβαίνει εἰς τὰ μεθυλοβενζύνια. Τὸ ἐπαγωγικὸν ὁμως φαινόμενον εἶναι ἀρκετὰ ἰσχυρὸν ὥστε νὰ δώσῃ ἀποκλειστικὴν προσβολὴν εἰς μίαν θέσιν τοῦ πυρῆνος τοῦ βενζυνίου μόνον ὅταν εἰς θέσιν -3 ὑπάρχει ἰσχυρὸς ἠλεκτραρνητικὸς ὑποκαταστάτης. Εἰς ὅλας τὰς ἄλλας περιπτώσεις λαμβάνου-

μεν μίγματα προϊόντων ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος 2. Οὕτω γενικεύοντες δυνάμεθα νὰ εἰπώμεν

ΠΙΝΑΞ 2. Προϊόντα ἀμίνωσεως ὑποκατεστημένων ἀλογοβενζολίων. [Κατὰ J. F. Bunett καὶ T. K. Zahler. *Chem. Rev.* 49, 273, (1951)].

R	X	Ἀπόδοσις %	ῶρθο %	μέτα %	πάρα %
o-CF ₃	Cl	28	—	100	—
m-CF ₃	Cl	16	—	100	—
p-CF ₃	Cl	25	—	50 ± 5	50 ± 5
p-F	Br	30	—	20 ± 1	80 ± 1
o-CH ₃	Br	64	48,5 ± 2	51,5 ± 2	—
m-CH ₃	Br	61	22 ± 4	56 ± 4	22 ± 4
m-CH ₃	Cl	66	40 ± 4	52 ± 4	8 ± 4
p-CH ₃	Cl	35	—	62 ± 4	38 ± 4

ὅτι ἡ κατεύθυνσις τῆς εἰσερχομένης ἀμινομάδος δύνανται νὰ προλεχθῆ ἐπὶ τῆ βάσει τῶν ἐπαγωγικῶν ἐπιδράσεων ἐκτὸς ἐὰν αὗται εἶναι τόσον ἀσθενεῖς ὥστε ἄλλαι ἐπιδράσεις νὰ γίνωνται πλέον ἰσχυραί. Ἡ ἀκρίβεια, ἐν τούτοις, τῆς συνήθους ἠλεκτρονικῆς θεωρίας, ὡς αὕτη χρησιμοποιεῖται π. χ. διὰ τὴν ἐξήγησιν τῆς νιτρῶσεως, εἶναι ἀμφίβολος διότι εἰς τὴν νίτρωσιν τὸ σύστημα τῶν π-ἠλεκτρονίων τοῦ βενζολικοῦ πυρῆνος παίζει λίαν ἐνδιαφέροντα ρόλον ἐνῶ ἐδῶ τὸ ἰὸν τοῦ ἀμιδίου προσβάλλει τὸν τριπλοῦν δεσμὸν εἰς τὸ ἐπίπεδον τοῦ βενζολικοῦ δακτυλίου καὶ οὕτω τὸ σύστημα τῶν π-ἠλεκτρονίων εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην πρέπει νὰ ὑπεισέρχεται εἰς δευτερεύουσαν μοῖραν.

Ἐχόντες ἤδη βεβαιωθῆ ὅτι ἡ παραδοχὴ τοῦ βενζυνίου ὡς ἐνδιαμέσου δίδει ἱκανοποιητικὴν, πράγματι, ἐξήγησιν εἰς τὰς ἀμίνωσεις τοῦ ἐκτεθέντος εἶδους ἀντιμετωπίσαμεν τὸ πρόβλημα τῆς σταθερότητος τοῦ βενζυνίου. Διὰ νὰ ἀποδείξῃ ὁ Roberts ὅτι τὸ βενζύνιον ὄχι μόνον ὑφίσταται ἀλλὰ καὶ ἔχει ἱκανὸν χρόνον ὑποδιπλασιασμοῦ παραθέτει τὰ ἀκόλουθα (4):

α) Ἐὰν ὡς δακτύλιος διὰ τὸ βενζύνιον ληφθῆ ἐν κανονικὸν ἐξάγωνον, ἡ ἐνέργεια μεσομερείας του θὰ πρέπει νὰ εἶναι οὐσιαστικῶς ἡ ἴδια μὲ τὴν τοῦ βενζολίου. Τοιοῦτος ἐξαμελής δακτύλιος περιέχων τριπλοῦν δεσμὸν ἔχει περίπου τὴν αὐτὴν τάσιν (strain) μὲ τὸν γνωστὸν κυκλοπροπύνιον (120° ἀπόκλιση ἀπὸ τὰς κανονικὰς γωνίας). Ὁ Ingold ἐπίσης, διὰ φασματοσκοπικῶν ἐρευνῶν, ἀπέδειξε τὴν ὑπαρξιν μιᾶς διηγεμένης καμπύλης μορφῆς τοῦ ἀκετυλενίου (9). Τὰ δεδομένα τὰ ληφθέντα ἐκ τῆς μορφῆς αὐτῆς ἀντιστοιχοῦν μὲ τὰ δεδομένα διὰ τὸ βενζόλιον, γεγονός μεγάλης σημασίας, διότι ἐὰν τὸ βενζύνιον ὑφίσταται ὅπως περιεγράφη θὰ πρέπει νὰ χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὰς αὐτὰς μοριακὰς διαστάσεις καὶ σταθερὰς τάσεως (πίναξ 3).

β) Ἡ ἀμίνωσις δὲν εἶναι πορεία ἐλεγχόμενη ὑπὸ διαχύσεως, γεγονός ἀποδεικνυόμενον ἐκ τῆς πραγματικῆς ἰσοτοπικῆς ἐπιδράσεως μεταξὺ ¹²C καὶ

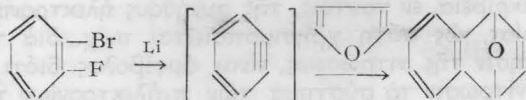
ΠΙΝΑΞ 3. Μοριακά χαρακτηριστικά προταθέντα διά τὸ βενζύνιον. [Κατὰ C. K. Ingold. *Journ. Chem. Soc.* 299 (1954)].

Διαστάσεις	C ₆ H ₆ Μή διηγεο. μορφή	C ₆ H ₅ Διηγεο. μορφή
C - C Δεσμός (Å)	1,39	1,385
C - H Δεσμός (Å)	1,08	1,08
CCH Γωνία Δεσμοῦ	120,0 ⁰	120,2 ⁰
C - C Τάσις (dyn/cm)	7,6 × 10 ⁵	7,2 × 10 ⁵
C - H Τάσις (dyn/cm)	5,1 × 10 ⁵	5,1 × 10 ⁵
CCH Γωνία ἀποκλίσεως dyn. cm/rad)	8,0 × 10 ⁻¹²	8,5 × 10 ⁻¹²

-¹⁴C κατὰ τὴν προσθήκην ἀμμωνίας εἰς τὸν τριπλοῦν δεσμὸν.

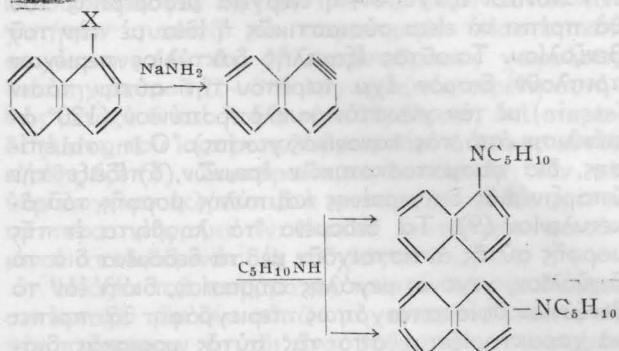
γ) Ἐὰν εἰς τὴν ἀντίδρασιν δὲν ὑπάρχουν ἰόντα ἀμιδίου ἐν περισσειᾷ τὸ ἐνδιάμεσον φαίνεται ἱκανὸν νὰ ἀντιδράσῃ μὲ ἄλλα πυρηνόφιλα εἶδη παρόντα κατὰ τὴν ἀντίδρασιν.

δ) Τὸ βενζύνιον πιστεύεται ὅτι εἶναι τὸ διενόφιλον εἰς τὴν ἀντίδρασιν αὐτοῦ μὲ φουράνιον (10).



Ἐπὶ τούτοις, ἀποδείξεις ὅτι μερικά πυρηνόφιλα ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως εἰς μὴ ἐνεργοποιηθέντα συστήματα ἤμπορεῖ νὰ μὴ χωροῦν δι' ἐνδιαμέσου βενζύνιου. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς αἱ ἀντιδράσεις φαίνεται πῶς χωροῦν δι' ἀνταγωνισμένων πορειῶν, μίᾳς δι' ἐνδιαμέσου βενζύνιου καὶ μιᾶς δι' ἀπ' εὐθείας ἐκτοπίσεως (11).

Οἱ Bunnett καὶ Brotherton ἐρευνοῦν αὐτὴν ἀκριβῶς τὴν περιοχὴν ἀνταγωνισμοῦ μεταξὺ τῶν δύο μηχανισμῶν. Εἰς ἐργασίαν των παρουσιάσθησαν εἰς τὸ XIV Διεθνὲς Συνέδριον Καθαρᾶς καὶ Ἐφηρμοσμένης Χημείας εἰς Ζυρίχην (12) ἀνέφερον ὅτι εὑρον εἰς τὰ προϊόντα ἀντιδράσεως α- καὶ β- ἀλογοναφθαλινίου μὲ NaNH₂ καὶ πιπεριδίνην ἐνδιάμεσον παρόμοιον πρὸς τὸ βενζύνιον:



- Μὲ X = Cl Διὰ τοῦ ἀνωτέρω ἐνδιαμέσου.
- Μὲ X = F Μερικῶς μόνον διὰ τοῦ ἀνωτέρω ἐνδιαμέσου.
- Μὲ X = Br εἰς 230°C ἀπουσία NaNH₂ οὐδόλως διὰ τοῦ ἀνωτέρω ἐνδιαμέσου.

Ὁ Roberts ἔχει συγκεντρώσει ἀρκετὰς ἀποδείξεις ὅτι ὁ ἐκτεθὲς μηχανισμὸς διὰ πολλὰς ἀπὸ τὰς πυρηνόφιλους ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως εἰς μὴ ἐνεργοποιηθέντα ἀρωματικά συστήματα εἶναι ὁ ὀρθός. Ὅλα, ἐν τούτοις, αἱ τοιαῦται ἀντιδράσεις δὲν χωροῦν, ὡς ἤδη ἀνεφέρθη, δι' ἐνδιαμέσου βενζύνιου καὶ ἀναμένεται ὅτι αἱ νεώτεροι ἐρευνᾶι θὰ γενικοποιήσουν τὴν ἐφαρμογὴν τοῦ μηχανισμοῦ τούτου.

SUMMARY

Benzyne intermediate in aromatic aminations

By ΕΦΣΤΑΘΙΟΣ ΑΣΒΕΣΤΙΣ

Aminations of non-activated aryl halides in which the entering amino group does not always turn up in the position formerly occupied by the halogen have been known for over 50 years. The unifying mechanism for this reaction was established by Roberts and his co-workers in 1955. Roberts postulated the structure III as the intermediate and called it benzyne. Other structures proposed are less reasonable than benzyne. In his work on the mechanism of the reaction, Roberts realised that the rearrangement could be neatly followed with isotopically labeled halobenzenes.

The mechanism of the reaction, an elimination-addition mechanism consists of a dehydrohalogenation followed by addition of ammonia across the triple bond in two steps. The elimination goes either through a concerted E-2 process or through a stepwise E-1 process depending upon the metalamides and the solvent.

As a result of studies on the rate of H-D exchange in substituted deuterobenzenes it was determined that the first step in the amination reaction is a nucleophilic attack on the orthohydrogen atom. It was found that the rates of exchange for all hydrogen increased with increasing electronegativity of the substituent. In general the orientation of the entering aminogroup can be predicted on the basis of inductive effects unless these are so weak as to make other influences relatively important.

Roberts cites good reasons to show that benzyne not only exists but has an appreciable half-life.

There is evidence, however, that some nucleophilic substitution reactions in non-activated systems may not proceed by the benzyne mechanism. In such cases the reaction appear to involve competitive paths, one through benzyne-type intermediate and the other a direct displacement. Bunnett and Brotherton are currently studying the area of conflict between these two competitive mechanisms. Roberts has accumulated good evidence for the postulated mechanism providing a unifying formulation for many of the nucleophilic substitutions of non-activated aromatic systems which have long been known

to proceed with rearrangement. Benzyne intermediates are not involved in all such substitutions, however, and present research can be expected to delimit the mechanism's applicability.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Bunnett J. F. & Zahler R. E.: *Chem. Revs* **49**, 273 (1951).
2. Haeussermann C.: *Ber. deut. chem. Ges.* **32**, 1912 (1899).
3. Benkensner R. A. & Buting W. E.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **74**, 3011 (1952).
4. Roberts J. D.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **78**, 601 (1956).
5. Cristol S. J. & Fix D. D.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **75**, 2647 (1953).
6. Hill D. G.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **76**, 5129 (1954).
7. Shiner V. J. Jr.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **74**, 5285 (1952).
8. Roberts J. D.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **77**, 4540 (1955).
9. Ingold C. K.: *Jour. Chem. Soc.* 2991 (1954).
10. Wittig G. & Pohmer L.: *Angew. Chem.* **67**, 348 (1955).
11. Roberts J. D.: *Science* **122**, 881 (1955).
12. Bunnett J. F. & Brotherton J. K.: *Jour. Am. Chem. Soc.* **78**, 155 (1956).
13. Bergstrom F. W.: *Jour. Org. Chem.* **1**, 170 (1936).

(Εισήχθη τη 28η Μαΐου 1959)

Τὸ ὑπονιτρῶδες ὄξύ καὶ τὰ ἄλατα αὐτοῦ

*Υπὸ Κ. Ν. ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ

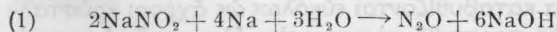
Ἡ ὕπαρξις, σύνταξις καὶ αἱ ιδιότητες τοῦ ὑπονιτρῶδους ὀξέος καὶ τῶν ἁλάτων αὐτοῦ, μολονότι ταῦτα ἀναφέρονται εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀπὸ ἐννενηκοντα σχεδὸν ἐτῶν, δὲν εἶναι εἰσέτι γνωσταὶ ὑπὸ πολλῶν ἴσως ἐπιστημόνων. Τοῦτο ὀφείλεται ἐν μέρει καὶ εἰς τὸ ὅτι πολλὰ ἐκ τῶν συγγραμμάτων Ἀνοργάνου Χημείας καὶ δὴ ἐκ τῶν παλαιότερων δὲν κάμνουν οὐδὲ καὶ νυνεὶ τῆς ὑπάρξεως αὐτῶν. Τὸ παρὸν ἄρθρον ἔχει σκοπὸν νὰ παράσχη ἐν συντομίᾳ εἰς τοὺς τυχόν ἐνδιαφερομένους τὰς κυριωτέρας πληροφορίας ἐπὶ τῶν μεθόδων παρασκευῆς, ιδιοτήτων κλπ. τῶν ὑπονιτρῶδων, ὀξέος καὶ ἁλάτων.

Παρασκευή. Ἡ ὕπαρξις ὑπονιτρῶδων ἁλάτων ἀνεκοινώθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Divers (1) τὸ 1871. Παλαιότεροι ἐρευνηταί, ὅπως ὁ Fremy (2), εἶχον ἀσφαλῶς ἐπιτύχει τὴν παρασκευὴν ὑπονιτρῶδων ἁλάτων ἐν διαλύματι, ἀλλὰ δὲν ἠδυνήθησαν νὰ διαγνώσουν ταῦτα. Ὁ Divers, ὅμως, ἀφοῦ ὑπέβαλε διάλυμα νιτρικοῦ νατρίου εἰς ἀναγωγὴν δι' ἀμαλγάματος νατρίου καὶ κατεκρήμνισε κατόπιν τὸ προϊόν τῆς ἀναγωγῆς διὰ νιτρικοῦ ἀργύρου, ἔλαβεν ὑπονιτρῶδη ἄργυρον εἰς σχεδὸν καθαρὰν κατάστασιν τοῦ ὁποίου περιέγραψε τὰς κυριωτέρας ιδιότητάς καὶ ἀνεγνώρισε τὴν στοιχειομετρικὴν σύστασιν ὡς $(\text{AgNO})_x$. Συγχρόνως ἐπέτυχεν ἐπίσης τὴν παρασκευὴν καὶ πολλῶν ἄλλων ὑπονιτρῶδων ἁλάτων.

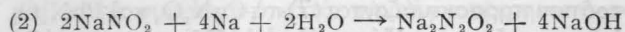
Ἐκτοτε διάφοροι μέθοδοι παρασκευῆς ὑπονιτρῶδων ἁλάτων ἔχουν προταθῆ καὶ ἀρκεταὶ ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας σχηματίζονται ταῦτα, ἔχουν ἀνακοινωθῆ. Ἐν τούτοις οὐδεμία τῶν ἄλλων μεθόδων κατάρθωσε νὰ ἐκτοπίσῃ τὴν μέθοδον Divers λόγω τῆς ἀπλότητος καὶ τῆς καθαρότητος τῶν προϊόντων αὐτῆς, ἢ ὁποία οὕτω παραμένει ἀκόμη ὡς ἡ μόνη standard.

Ἡ μέθοδος Divers (3) τροποποιηθεῖσα ἀργότερον ὑπὸ τοῦ Partington (4) ἔχει ἐν ὀλίγοις ὡς ἑξῆς:

Διάλυμα νιτρῶδους νατρίου ἀναδεύεται μετ' ἀμαλγάματος νατρίου μέχρι συμπληρώσεως τῆς ἀναγωγῆς. Ἐφ' ὅσον ὑπάρχει νιτρῶδες ἄλας εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο ἀντιδρᾷ ζωηρῶς μετὰ τοῦ ἀμαλγάματος ὑπὸ ἔκλυσιν μεγάλης ποσότητος ἀερίου N_2O . Ἡ διακοπὴ τοῦ ἀναβρασμοῦ δεικνύει τὴν συμπλήρωσιν τῆς ἀναγωγῆς. Τὸ μεγαλύτερον μέρος τοῦ νιτρῶδους νατρίου ἀνάγεται καὶ συγχρόνως διασπᾶται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Μόνον 18% ἐξ αὐτοῦ ἀνάγεται πρὸς ὑπονιτρῶδες ἄλας.

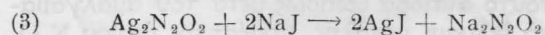


Ἐκλυσις ὑδρογόνου δὲν παρατηρεῖται (3). Καὶ ἐὰν μὲν τὸ ἀρχικὸν διάλυμα ἀπετελεῖτο ἀπὸ NaNO_2 : $\text{H}_2\text{O} = 1:2$ τότε μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀναγωγῆς τὸ διάλυμα θὰ περιέχῃ τόσον NaOH (50%) ὥστε τὸ σχηματισθὲν $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ νὰ εἶναι ἐντὸς αὐτοῦ σχεδὸν ἀδιάλυτον. Διὰ διηθήσεως δι' ἠθμοῦ ἐξ αἰμιάντου δύναται νὰ ληφθῆ οὕτω ὑπονιτρῶδες νάτριον. Ἐὰν ὅμως τὸ ἀρχικὸν διάλυμα ἦτο ἀραιότερον (1:3), τὸ διὰ τῆς ἀναγωγῆς παραχθὲν $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ παραμένει ἐν διαλύσει. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει τὸ ληφθὲν ἀλκαλικὸν διάλυμα ὑπονιτρῶδους νατρίου δύναται κατόπιν ἀραιώσεως νὰ καταβυθισθῆ διὰ AgNO_3 λαμβανομένου οὕτως ὑπονιτρῶδους ἀργύρου $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

Ἐννοιολογία ἄργυρου. Εἶναι οὐσία στερεά, χρώματος κιτρίνου ἀνοικτοῦ ἀλλὰ ζωηροῦ. Ἐξ ὄλων τῶν ὑπονιτρῶδων ἁλάτων εἶναι τὸ ὀλιγώτερον διαλυτὸν εἰς ὕδωρ [ἡ διαλυτότης του εἶναι περίπου ὅση καὶ ἡ τοῦ AgCl (5)]. Ὡς ἐκ τούτου δύναται εὐκόλως νὰ ληφθῆ εἰς λίαν καθαρὰν κατάστασιν. Πρὸς τοῦτο τὸ κατὰ τὴν προηγουμένην παράγραφον ληφθὲν ἴζημα (τὸ ὁποῖον δύναται νὰ περιέχῃ

προσμίξεις ἐξ Ag_2O , Ag_2CO_3 καὶ ἐκ μεταλλικοῦ Ag προερχομένου ἐκ τῆς ἀναγωγικῆς δράσεως ἰχνῶν ὑδροξυλαμίνης ἢ ὑδραζίνης ἀμφοτέρων ὄντων παραπροϊόντων τῆς ἀναγωγῆς τοῦ $NaNO_2$) ἀφοῦ ἐκπλυθῆ δι' ὕδατος δύναται νὰ διαλυθῆ εἰς ἀραιὸν νιτρικὸν ὀξύ καὶ, μετὰ διήθησιν, νὰ κατακρημνισθῆ πάλιν δι' ἀλκάλειος ἢ ἀμμωνίας. Ἄλλως διαλύεται εἰς πυκνὴν ἀμμωνίαν, διηθεῖται καὶ κατακρημνίζεται δι' ἀραιὸν ὀξύ. Δύναται νὰ ἐκπλυθῆ ἀκόμη καὶ μετὰ ζέοντος ὕδατος (1) καὶ νὰ ξηρανθῆ εἰς 100° . Ἄμαυροῦται εὐκόλως ὑπὸ τοῦ φωτὸς (6) καὶ ἀποσυντίθεται βιαίως ὑπὸ τῶν ἰσχυρῶν ὀξέων (1,5), δὲν φαίνεται ὅμως νὰ προσβάλλεται ὑπὸ $NaOH$ (5). Ἐφ' ὅσον διατηρεῖται εἰς τὸ σκότος καὶ μακρὰν διαβρωτικῆς ἀτμοσφαιράς εἶναι ἀρκετὰ σταθερόν. Ἐλάχιστα προσβάλλεται ὑπὸ ἀραιοῦ ὀξικοῦ ὀξέος (1), τὸ ὁποῖον ἐν τούτοις διαλύει τὸν ἀνθρακικὸν ἄργυρον. Τοῦτο ἐξασφαλίζει τρόπον διαχωρισμοῦ τῶν ὑπονιτρῶδων ἀλάτων ἀπὸ τὰ ἀνθρακικά τὰ ὁποῖα σχεδὸν ἀναποφεύκτως παρευρίσκονται εἰς τὰ διαλύματα (κατ' ἀνάγκην ἀλκαλικά) τῶν διαλυτῶν ὑπονιτρῶδων ἀλάτων.

Ἐκ τοῦ κατὰ τὰ ἀνωτέρω ἀπομονωθέντος καθαροῦ $Ag_2N_2O_2$ δύναται νὰ παρασκευασθοῦν ἄλλα ὑπονιτρῶδη ἄλατα διὰ καταλλήλου διπλῆς ἀντικαταστάσεως ὡς π.χ.:

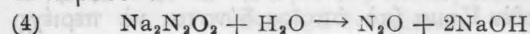


Ἐπιπλέον ἄλλα βαρέων μετάλλων. Πλὴν τοῦ ἀργύρου καὶ ἄλλα μέταλλα σχηματίζουν ὑπονιτρῶδη ἄλατα ἐλάχιστα διαλυτὰ εἰς ὕδωρ, ὡς π.χ. τὰ $BaN_2O_2 \cdot 4H_2O$, $CaN_2O_2 \cdot 4H_2O$ καὶ $SrN_2O_2 \cdot 5H_2O$. Ταῦτα καταβυθίζονται εὐκόλως ὡς ἄχρσοι κρύσταλλοι ἐὰν προστεθῆ τὸ νιτρικὸν ἔλας τοῦ ἀντιστοίχου μετάλλου εἰς διάλυμα καθαροῦ $Na_2N_2O_2$ (7) παρασκευασθέντος ὡς ἀνωτέρω. Κατ' ἀνάλογον τρόπον παρασκευάζονται (7) τὰ CuN_2O_2 καὶ PbN_2O_2 (κίτρινα ἄμορφα ἰζήματα) καὶ ἄλλα ὑπονιτρῶδη ἄλατα (8).

Ἐπιπλέον ἄλλα ἀλκαλίων. Εἶναι εὐδιάλυτα εἰς ὕδωρ καὶ παρασκευάζονται κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ μετὰ νατρίου ἔλας (5,8).

Τὸ ὑπονιτρῶδες νάτριον εἶναι λίαν διαλυτὸν εἰς ὕδωρ καὶ σημαντικῶς ὀλιγώτερον διαλυτὸν εἰς πυκνὸν $NaOH$ καὶ εἰς ἀλκοόλην (5). Διὰ τὴν παρασκευὴν του εἰς στερεὰν κατάστασιν, τὸ ἰσχυρῶς ἀλκαλικὸν διάλυμα, τὸ προκύπτει ἐκ τῆς ἀναγωγῆς νιτρῶδους νατρίου ὑπὸ ἀμαλγάματος νατρίου, ρίπτεται, ὑπὸ ἀνάδευσιν, εἰς μεγάλην ποσότητα ἀπολύτου ἀλκοόλης (5) ὅποτε ἀποβάλλεται. Ἀφοῦ διαλυθῆ εἰς ὀλίγον ὕδωρ δύναται νὰ ἀνακρυσταλλωθῆ ἐντὸς ξηραντήρος H_2SO_4 . Ἐὰν ὅμως ἀπαιτεῖται μόνον ἀραιὸν διάλυμα καθαροῦ ὑπονιτρῶδους νατρίου προτιμωτέρα εἶναι ἡ ἀντίδρασις (3). Σχηματίζει κρυστάλλους διαφόρου περιεκτικότητος εἰς κρυσταλλικὸν ὕδωρ, οἱ ὁποῖοι χάνουν τοῦτο εὐκόλως ἐντὸς ξηραντήρος κενοῦ— H_2SO_4 (4,5).

Εἰς ὕδατικὸν διάλυμα ἀποσυντίθεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:

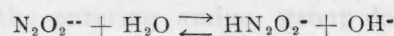


Ἡ κινητικὴ τῆς διασπάσεως ταύτης εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον καὶ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας ἐμελετήθη ἐπισταμένως ὑπὸ τοῦ Abel (9). Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ἐξαρτᾶται ὄχι μόνον ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν $N_2O_2^{--}$ ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὸ pH τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν κατωτέρω ἔκφρασιν:

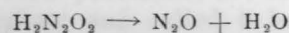
$$\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k[N_2O_2^{--}]}{[OH^-] + \gamma[OH^-]^2}$$

Ἡ πειραματικῶς ἐπιτευχθεῖσα αὕτη ἐξίσωσις δύναται νὰ ἐρμηνευθῆ ἄριστα ἐὰν ὑποτεθῆ ὅτι:

α) Λόγω ὑδρολύσεως θὰ πρέπει νὰ ὑπάρχουν αἱ ἐξῆς δύο ταχέως ἀποκαθιστάμεναι ἰσορροπίαι:



καὶ β) Ὅτι ἡ βραδεία ἀντίδρασις ἢ καθορίζουσα τὴν ταχύτητα τῆς διασπάσεως εἶναι ἡ

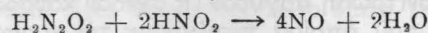
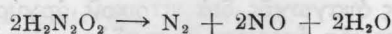


Οὕτως ἐξηγεῖται ἡ σχετικὴ σταθερότης τῶν διαλυτῶν ὑπονιτρῶδων ἀλάτων ἐντὸς πυκνοῦ $NaOH$ (ὅπου πρακτικῶς ἐλλείπουν τὰ ἀδιάστατα μόρια $H_2N_2O_2$) καὶ ἡ ἀστάθεια αὐτῶν εἰς οὐδέτερον καὶ ὀξινον περιβάλλον.

Ἐπιπλέον ὀξεία. Τὸ ὑπονιτρῶδες ὀξύ εἶναι εἰς συνήθη θερμοκρασίαν ἄχρσον ὑγρὸν (10) κρυσταλλούμενον εἰς 0° πρὸς λευκὰ φυλλίδια. Εἶναι διαλυτὸν ὄχι μόνον εἰς τὸ ὕδωρ ἀλλ' ἐπίσης καὶ εἰς ἀπόλυτον αἰθέρα, ἀλκοόλην, χλωροφόρμιον καὶ βενζόλιον (6). Ἐξ αἰθερικοῦ διαλύματος δύναται νὰ κατακρημνισθῆ διὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος (10) εἰς τὸν ὁποῖον εἶναι ἀδιάλυτον.

Παρασκευάζεται συνήθως δι' ἐπίδρασεως HCl ἐπὶ αἰωρήματος $Ag_2N_2O_2$ εἰς αἰθέρα ὑπὸ ἀπόλυτον ξηρασίαν.

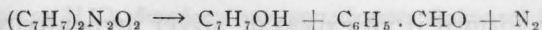
Ἐν ξηρᾷ καταστάσει ἐκρήγνυται εὐκολώτατα (6). Διάλυμα ὑπονιτρῶδους ὀξέος 0,1 M ἀποσυντίθεται βραδέως μὲν κατ' ἀρχὰς ταχύτερον δὲ σὺν τῷ χρόνῳ (11). Τοῦτο δύναται νὰ ἐξηγηθῆ ἐπὶ τῆ βάσει τῶν κάτωθι δύο ἀντιδράσεων:



ἐκ τῶν ὁποίων ἡ δευτέρα εἶναι ταχυτάτη.

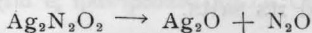
Ἐπιπλέον. Ὁ Hantzsch (6) παρεσκεύασε ὑπονιτρῶδη βενζυλεστέρα διὰ προσθήκης περισεύσεως ὑπονιτρῶδους ἀργύρου εἰς τελείως ξηρὸν αἰθερικὸν διάλυμα βενζυλιωδιδίου ὑπὸ ψύξιν.

Τὴν ἴδιαν μέθοδον ἠκολούθησεν ὁ Partington (7) διὰ τὴν παρασκευὴν αἰθυλ-, *n*-προπυλ-, *n*-βουτυλ- καὶ βενζυλεστέρος. Εἶναι ἀδιάλυτοι εἰς ὕδωρ ἀλλ' εὐκόλως διαλυτοὶ εἰς ὀργανικά διαλυτικά. Ὁ βενζυλεστῆρ καθιζάνει ἐξ αἰθερικοῦ διαλύματος προσθήκη λιγροίνης (6). Εἶναι ἐνώσεις ἀσταθεῖς ἀποσυντιθέμεναι εὐκόλως ὑπὸ ἐκρηξίν. Διαλελυμένοι ἐντὸς μίγματος ἀλκοόλης-ὑδατος καὶ θερμαινόμενοι διασπῶνται (7) κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:

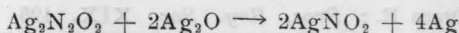


Θερμική διάσπασις. Τα προϊόντα τής διασπάσεως διαφόρων υπονιτρωδών αλάτων κατά την θέρμανσιν αὐτῶν ἐμελετήθησαν καὶ ὑπὸ παλαιότερων ἐρευνητῶν τελευταίως δὲ πλέον διεξοδικῶς ὑπὸ τοῦ Oza.

Ὁ ὑπονιτρώδης ἄργυρος ἐρυθροπυρούμενος καταλείπει μόνον μεταλλικὸν ἄργυρον. Ἦδη ἄνω τῶν 110° C ἄρχεται διασπώμενος (1). Κατὰ τὸν Oza (13) ἡ κυρία ἀντιδρασίς κατά τὴν διάσπασιν ταύτην εἶναι ἡ :

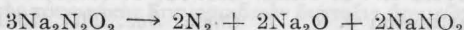


ἢ ὁποῖα ἀκολουθεῖται ὑπὸ τῆς :

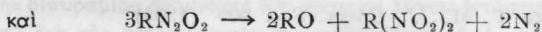
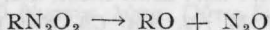


καὶ ἐν συνεχείᾳ ὑπὸ τῆς διασπάσεως τοῦ $AgNO_2$.

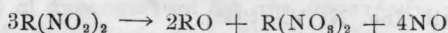
Ἄνυδρον ὑπονιτρώδες νάτριον θερμαίνόμενον εἰς 260—265° C ἐκρήγνυται κατὰ τὸν Partington (4) πρὸς :



Ὡς πρὸς τὴν θερμικὴν διάσπασιν τῶν ὑπονιτρωδῶν αλάτων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν διαφορά ἀπόψεων ὑφίσταται μεταξύ Partington (7) καὶ Oza (12). Ἐν τέλει (14) ὁ Oza καταλήγει εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι αἱ ἀντιδράσεις



(ὅπου R = Ca, Sr ἢ Ba) παριστοῦν τὴν θερμικὴν διάσπασιν τῶν ὑπονιτρωδῶν αλάτων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν, συνοδευομένην καὶ ὑπὸ τῆς

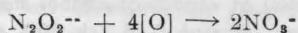


ἐάν τὸ ἀντίστοιχον νιτρώδες ἄλας εἶναι ἀσταθές.

Ἀντιδράσεις ἔχουσαι ἀναλυτικὴν σημασίαν. Δύο μέθοδοι ἔχουν ἐφαρμοσθῆ διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν ὑπονιτρωδῶν αλάτων ἐν διαλύματι: α) καταβύθισις διὰ νιτρικοῦ ἄργύρου καὶ β) ὀγκομέτρηση δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου.

α) Τὸ διάλυμα τοῦ ὑπονιτρώδους, τὸ ὁποῖον εἶναι συνήθως ἀλκαλικόν, ἐξουδετεροῦται ὑπὸ ὀξικοῦ ὀξέος (παρουσίᾳ φαινολοφθ.), προστίθεται περίσσεια ἀκριβοῦς διαλύματος $AgNO_3$ καὶ τὸ ἴζημα διηθεῖται καὶ ἐκπλύνεται. Ἡ περίσσεια τοῦ ἄργύρου δύναται νὰ ὀγκομετρηθῆ εἰς τὸ διήθημα διὰ $KSCN$. Ἄλλως τὸ ἴζημα δύναται νὰ καῖ καὶ νὰ ζυγισθῆ ὡς μεταλλικὸς ἄργυρος, ἢ νὰ διαλυθῆ εἰς νιτρικὸν ὀξύ καὶ νὰ ὀγκομετρηθῆ διὰ $KSCN$ (15).

β) Εἰς ἀσθενῶς ἀλκαλικὸν περιβάλλον τὰ ὑπονιτρώδη ὀξειδοῦνται ὑπὸ τοῦ $KMnO_4$ πρὸς νιτρώδη. Ἐάν κατόπιν τὸ διάλυμα ὀξυνισθῆ ἢ ὀξειδωθῆ προχωρεῖ πρὸς νιτρικά. Ἀφοῦ ὀγκομετρηθῆ κατόπιν ἢ περίσσεια τοῦ $KMnO_4$ τὸ ὑπονιτρώδες ὑπολογίζεται ἐκ τῆς



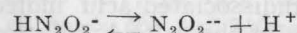
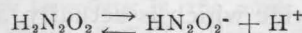
Ἡ μέθοδος αὕτη μετὰ μακροχρονίου ἀμφισβητήσεως εὐρέθη ὑπὸ τοῦ Abel (9) ἀρκετὰ ἱκανοποιητι-

κὴ δι' ἀναλυτικούς σκοπούς. Τὸ διάλυμα δὲν πρέπει νὰ εἶναι πολὺ ἀλκαλικόν (περίπου 0,4N ἄλκαλι). Προστίθεται ποσότης 0,05N $KMnO_4$ τριπλασία τῆς ἀπαιτουμένης καὶ μετὰ 10 ἕως 15 λεπτὰ τὸ διάλυμα ὀξυνίζεται καὶ ὀγκομετρεῖται ($H_2O_2 + KMnO_4$).

Ἄλλαι ἀντιδράσεις. Ἐφ' ὅσον τὰ ὑπονιτρώδη σχηματίζονται ἐξ ἰσχυρῶς ἀναγωγικοῦ μέσου (ἀμάλαγμα νατρίου) εἶναι εὐνόητον ὅτι πρέπει νὰ στεροῦνται παντελῶς ὀξειδωτικῶν ἰδιοτήτων, τουλάχιστον εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον ὅπου ὑφίστανται κυρίως ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ἰόντος $N_2O_2^{2-}$. Ἐπομένως ἀλκαλικὸν διάλυμα ὑπονιτρώδους ἄλατος δὲν ἐλευθερώνει ἰώδιον ἐξ ἰωδιούχου καλίου (1). Δὲν φαίνονται ὁμως νὰ ἔχουν ὀξειδωτικὰς ἰδιότητας οὔτε εἰς ὀξινον περιβάλλον ὅπου ἐπικρατεῖ τὸ ἀδιάστατον $H_2N_2O_2$. Ἐλευθερὸν ὑπονιτρώδες ὀξύ δὲν ἐλευθερώνει ἰώδιον ἀπὸ KJ ὀξυνισθὲν δι' ὀξικοῦ ὀξέος (5,6). Ὁ Latimer (16) παρέχει διὰ τὸ κανονικὸν δυναμικὸν ὀξειδώσεως τῆς NH_2OH πρὸς $N_2O_2^{2-}$ τὴν τιμὴν $E_0 = 0,73$ v, ἢ ὁποῖα ἀποτελεῖ ἓνα μᾶλλον ὑψηλὸν φραγμὸν διὰ τὴν ἀναγωγήν τῶν ὑπονιτρωδῶν αλάτων. Πράγματι τὸ ὑπονιτρώδες ὀξύ καὶ τὰ ἄλατα αὐτοῦ δὲν ἀνάγονται οὔτε καὶ ὑπὸ ἰσχυρῶς ἀναγωγικῶν ἀντιδραστηρίων (4).

Ὄξειδοῦνται ὁμως ὑπὸ ὀξειδωτικῶν μέσων. Ὑπὸ τοῦ ἰωδίου ὀξειδοῦνται (17) εἰς ἀλκαλικόν, οὐδέτερον ἢ ὀξινον περιβάλλον πρὸς NO καὶ νιτρώδη. Τὸ βρώμιον ὀξειδώνει τὰ ὑπονιτρώδη πρὸς νιτρικά (11), ὡς ἐπίσης καὶ τὸ ὑποχλωριῶδες νάτριον (7).

Σταθεραὶ διασπάσεις. Εἶναι γνωστὸν ἀπὸ μακροῦ (6) ὅτι τὸ ὑπονιτρώδες ὀξύ δίσταται εἰς δύο βαθμίδας



καί, κατὰ συνέπειαν, κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν διαλυμάτων αὐτοῦ δι' ἀλκάλειος ἢ τῶν αλάτων του δι' ὀξέος παρέχονται δύο σημεῖα μεταβολῆς χρώματος δείκτου (φαινολοφθ.—ἡλιανθίνη) ὡς καὶ διὰ τὰ ἀνθρακικά ἄλατα. Ἐκ μετρήσεων τοῦ pH ὁ Latimer (11) ὑπελόγησε τὰς δύο σταθερὰς διαστάσεως εἰς

$$K_1 = \frac{[HN_2O_2^-][H^+]}{[H_2N_2O_2]} = 9 \pm 2 \times 10^{-8}$$

$$K_2 = \frac{[N_2O_2^{2-}][H^+]}{[HN_2O_2^-]} = 1,00 \pm 0,25 \times 10^{-11}$$

εἰς 25° C.

Μοριακὸς καὶ συντακτικὸς τύπος. Ὁ μοριακὸς τύπος $R_2N_2O_2$ (ὅπου R = H, μέταλλον ἢ ἀλκάλιον) εὐρέθη ὑπὸ πολλῶν ἐρευνητῶν ἐκ προσδιορισμῶν μοριακοῦ βάρους κρυσκοπικῶς ἐπὶ τοῦ ἰδίου τοῦ ὑπονιτρώδους ὀξέος (6), ἐπὶ ἐστέρων αὐτοῦ (6,7) ἐπὶ ὑπονιτρώδους νατρίου (5) κλπ.

Ὁ συντακτικὸς τύπος $HON = NOH$ μὲ trans γεωμετρικὴν ἀπεικόνισιν ἀπεδίδετο πάντοτε εἰς τὸ ὑπονιτρώδες ὀξύ, τὰ ἄλατα καὶ τοὺς ἐστέρας αὐτοῦ. Ὁ Hantzsch (18) κατέληξεν εἰς τὸ συμπέρασμα τοῦτο ἐπὶ τῇ βάσει χημικῶν ἐνδείξεων, ἡτοῖ

διά παραλληλισμού αντιδράσεων κατά τας οποίας σχηματίζεται ύπονιτρωδες όξύ, μετ' άλλων οργανικών αντιδράσεων κατά τας οποίας ήτο γνωστόν ότι σχηματίζονται trans-ισομερή. Είς τὸ ἴδιον ἀποτέλεσμα ὠδήγησαν καὶ μετρήσεις διπολικῆς ροπῆς (19) ύπονιτρωδῶν αἰθυλο- καὶ βενζυλεστερος ἐντὸς βενζολίου. Περί νεωτέρων ἐρευνῶν ἐπὶ τῆς συντάξεως τῶν ύπονιτρωδῶν ἀλάτων (20) θὰ ἀναφερθῶμεν εἰς προσεχῆ δημοσίευσιν.

S U M M A R Y

Hyponitrous acid and its salts.

By C. N. POLYDOROPOULOS

The article is meant to present in brief the most important of the available information on hyponitrites. The method of preparation of hyponitrites by the reduction of sodium nitrite with sodium amalgam is described. Precipitation of the resulting solution with silver nitrate yields silver hyponitrite which can be further purified if dissolved in ammonia or dilute nitric acid and reprecipitated. Alkaline earth or other heavy metal hyponitrites can be obtained if a solution of pure sodium hyponitrite is precipitated with the corresponding metal nitrate. Sodium hyponitrite can be separated from its aqueous solutions if poured into abs. alcohol, in which it is insoluble, and recrystallised. In dilute solution it can be prepared by the action of sodium iodide on pure silver hyponitrite. Its aqueous solutions undergo a slow decomposition to nitrous oxide which is actually a decomposition of the undissociated acid molecules formed by hydrolysis of the salt. A solution of hyponitrous acid in ether can be obtained by the action of dry HCl on silver hyponitrite. It is very unstable and explodes easily. Hyponitrite esters

are formed if an excess of silver hyponitrite is added to the corresponding alkyl iodide in ether. The products of the thermal decomposition of various hyponitrites are given. Quantitative estimation of hyponitrites in solution is based on either their precipitation with silver, or their oxidation with permanganate. The two dissociation constants of hyponitrous acid at 25° are $K_1 = 9 \times 10^{-8}$ and $K_2 = 1.00 \times 10^{-11}$. Various observations point to the formula $\text{HON}=\text{NOH}$ with the trans-geometrical configuration, for the acid and its salts.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Divers E.: *Proc. Roy. Soc.* XIX, 425 (1871). *Chem. News* 23, 206 (1871). *J. Chem. Soc.* 24, 484 (1871). *Ber. deut. chem. Ges.* 4, 481.
2. Fremy E.: *Compt. Rend.* 70, 66 (1870). *Compt. Rend.* 70, 1208 (1870).
3. Divers E.: *J. Chem. Soc.* 75, 87 (1899).
4. Partington J. R.: *J. Chem. Soc.* 2071 (1931).
5. Divers E.: *J. Chem. Soc.* 75, 95 (1899).
6. Hantzsch A.: *Annalen* 292, 317 (1896).
7. Partington J. R.: *J. Chem. Soc.* 2589 (1932).
8. Neogi P.: *J. Chem. Soc.* 1449 (1928).
9. Abel E.: *Wien. Monatsh.* 72, 1 (1938).
10. Hantzsch A.: *Ber. deut. chem. Ges.* 29, 1394 (1896).
11. Latimer W. M.: *J. Am. Ch. Soc.* 61, 1550 (1939).
12. Oza T. M.: *J. Chem. Soc.* 909 (1953).
13. Oza T. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4976 (1955).
14. Oza T. M.: *J. Phys. Chem.* 60, 192 (1956).
15. Oza T. M.: *Chem. Abstr.* 41, 4404f (1947).
16. Latimer W. M. «*Oxidation Potentials*» Prentice Hall, Inc. N. Y. (1938).
17. Cambi L.: *Chem. Abstr.* 24, 1592 (1930).
18. Hantzsch A.: *Annalen*, 292, 340 (1896).
19. Hunter E. C. E.: *J. Chem. Soc.* 309 (1933).
20. Polydoropoulos C.: *Ph. D. Thesis* University of London (1956).

(Εἰσήχθη τῇ 17ῃ Ἰουνίου 1959)

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Φυσικοχημεία καὶ Πυρηνική Χημεία

Αἱ ὀπτικά ἰδιότητες μιγμάτων ὑδροχλωρικοῦ καὶ βορικοῦ ὀξέος. H. Sadek καὶ Th. F. Tadros. *Z. Physik. Chem.* 19, 193 (1959).—Ἡ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ κυανοῦ τῆς θυμόλης εἰς θερμοκρασίαν περιβάλλοντος εὐρέθη 1,688 χρωματομετρικῶς. Ἡ ὀπτική πυκνότης διαλυμάτων HCl, περιεχόντων διαφόρους ποσότητες H_3BO_3 καὶ κεχρωσμένων διὰ κυανοῦ θυμόλης, ἐλαττοῦται εὐθυγράμμως εἰς χαμηλὰς συγκεντρώσεις H_3BO_3 . Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο διὰ φωτοχρωματομέτρου Spékker (H). Τὸ pH τῶν μιγμάτων ήτο πάντοτε ὑψηλότερον τοῦ καθαροῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Διὰ τὴν ἐρμηνείαν τῶν ἀνωτέρω προτείνεται ἡ ἰσορροπία $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_4\text{BO}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$, ἡ ὁποία καὶ ἐρευνᾶται ποσοτικῶς καὶ ἐνεργειακῶς. K.N. Πολυδωρόπουλος

Ἴονισμὸς ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν. VII Μαγνητικὸς συντονισμὸς πρωτονίων καὶ φάσμα Raman ἰωδικοῦ ὀξέος. G. C. Hood, A. C. Jones καὶ C. A. Reilly. *Journ. Phys. Chem.* 63, 101 (1959).—Ὡς γνωστὸν ὁ προσδιορισμὸς τῆς σταθερᾶς διαστάσεως K ἠλεκτρολυτῶν διὰ τῶν κλασσικῶν μεθόδων (Κρυσκοπία, Ἀγωγιμότης κ.λ.π.) δὲν εἶναι ἀξιόπιστος, ὅταν ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς K εἶναι πολὺ μεγάλη πλησιάζουσα τὴν μονάδα. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ HJO_3 ἡ K εἶναι περίπου 0,18, ἥτοι εὐρίσκεται εἰς τὸ ὄριον μέχρι τοῦ ὁποίου αἱ κλασσικαὶ μέθοδοι παρέχουν ἱκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν. Ἡ τιμὴ 0,18 (εἰς 30°) προσδιορίσθη ἐκ τῶν συχνοτήτων μαγνητικοῦ συντονισμοῦ πρωτονίων καὶ ἐκ τῶν ἐντάσεων τῶν γραμμῶν τοῦ φάσματος Raman εἰς

διαλύματα H_2O_2 διαφόρων συγκεντρώσεων, εύρισκεται δὲ εἰς λίαν ἱκανοποιητικὴν συμφωνίαν μετὰ τὰς τιμὰς τὰς παρεχομένης ὑπὸ τῶν κλασσικῶν μεθόδων. Οὕτως ἡ ἀνωτέρω μέθοδος δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ καὶ εἰς ἠλεκτρολύτας ἰσχυροτέρους τοῦ ἰωδικοῦ ὀξέος.

Κ. Ν. Πολυδωρόπουλος

Ἡλεκτρικὰ στοιχεῖα μετὰ ἠλεκτρολύτας στερεοῦς ἰονανταλλάκτας. W. T. Grubb. *J. Electrochem. Soc.* **106**, No 4, 275 (1959).—Λίαν ἀγωγοὶ πολυμερεῖς ἰονανταλλάκται δύναται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς στερεοὶ ἠλεκτρολύται εἰς γαλβανικὰ στοιχεῖα ἐξ ἠλεκτροδίων $Ag-Zn$, $Cu-Zn$, $Ag-Cu$.

Δύο ἐμπορικὰ πολυμερῆ (Amberplex C-1 καὶ Nepton CR-51) ἐχρησιμοποιήθησαν ὑπὸ μορφήν λεπτῶν μεμβρανῶν μετὰ τῶν δύο μεταλλικῶν πλακῶν μετὰ ἀπὸ ὠριμένην χημικὴν κατεργασίαν. Ἡ εἰδικὴ ἀντίστασις τῶν εύρίσκεται μετὰ τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων ἠλεκτρολυτῶν καὶ τῶν συνήθων στερεῶν ἀνοργάνων ἠλεκτρολυτῶν. Τὰ ἡμιστοιχεῖα τὰ σχηματιζόμενα ἐκ τῶν ὡς ἄνω μετάλλων ἐν ἰσορροπίᾳ πρὸς τὰ ἰόντα ἐντὸς τῆς μεμβράνης συμπεριφέρονται ἀντιστρεπτικῶς. Εἰς τινὰς περιπτώσεις τοιαῦτα στοιχεῖα ἐκφορτιζόμενα (μετὰ προηγηθεῖσαν φόρτισιν) ἀποδίδουν 80% τῆς καταναλωθείσης ἐνεργείας.

Κ. Ν. Πολυδωρόπουλος

Ἐνόργανος Χημεία καὶ Ἐνόργανος Βιομηχανικὴ Χημεία

Φάσμα μαγνητικοῦ συντονισμοῦ C^{13} καὶ ὑπερύθρου χαμηλῆς συχνότητος πεντακαρβονυλίου τοῦ σιδήρου. F. A. Cotton, A. Danti, J. S. Waugh, R. W. Fessenden. *J. Chem. Phys.* **29**, 1427 (1958).—Ἡ δομὴ τοῦ $Fe(CO)_5$ δὲν εἶναι ἀκόμη μετὰ βεβαιότητος γνωστὴ. Οὕτως ἐνῶ μερικὸν εὐνοοῦν τὴν τριγωνικὴν διπυραμιδικὴν διάταξιν ἀρχικῶς προταθεῖσαν ἐπὶ τῇ βάσει τῶν διὰ περιθλάσεως ἠλεκτρονίων μελετῶν, ὁ O' Dwyer ὑπεστήριξε προσφάτως, ὅτι τὸ φάσμα δονήσεως δύναται νὰ ἐπεξηγηθῇ καλλίτερον διὰ τῆς παραδοχῆς τῆς τετραγωνικῆς βάσεως πυραμιδικῆς δομῆς. Ἐθεωρήθη κατ' ἀρχὰς ὅτι δι' ἐξετάσεως τοῦ φάσματος μαγνητικοῦ συντονισμοῦ τοῦ C^{13} θὰ ἦδύνατο νὰ δοθῇ ἀποφασιστικὴ ἐπὶ τοῦ θέματος λύσις. Οὕτω διὰ τὴν τριγωνικὴν διπυραμιδικὴν ἀνεμένοντο δύο γραμμαὶ λόγου ἐντάσεως 3 : 2 ἐνῶ διὰ τὴν τετραγωνικὴν πυραμίδα λόγου 4 : 1.

Λίαν περιέργως ὁμοῦ μόνον μία γραμμὴ παρατηρήθη παρ' ὅλον ὅτι περιοχὴ ἐκ 20 Kc/sec πρὸς ἀμφοτέρας τὰς πλευρὰς διηρηνήθη. Αἱ ταινίαι τοῦ ὑπερύθρου (377 καὶ 364 cm^{-1}) αἱ ἀποφασιστικαὶ διὰ τὴν ὑποστήριξιν τῆς τετραγωνικῆς πυραμιδικῆς δομῆς δὲν ἀνευρέθησαν ὑπὸ τῶν συγγραφέων. Οἱ συγγραφεῖς ἐκ τῶν παρατηρηθέντων φασμάτων Raman καὶ ὑπερύθρου καὶ ἐκ τῆς διαπιστωθείσης ἀπουσίας πεπολωμένης γραμμῆς Raman, συμπίπτουσης μετὰ ὑπερύθρου γραμμῆν, φαίνονται ἀποκλίνοντες περισσότερο πρὸς τὴν ἀποψιν τῆς τριγωνικῆς διπυραμιδῆς (D_{3h}) παρὰ τῆς τετραγωνικῆς πυραμίδος (C_{4v}).

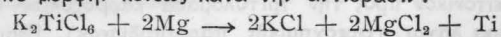
Κ. Μπέζας

Ἴσοπολυξέα καὶ τὰ ἄλατά των. G. S. Rao. *C. A.* **53**, 6857i (1959).—Ἡ ἐργασία αὕτη ἀναφέρεται ἐπὶ τῆς ἐπιδράσεως ἀνοργάνων καὶ ὀργανικῶν ὀξέων καθὼς καὶ ὠρισμένων ἁλάτων ἐπὶ μολυβδαινικοῦ νατρίου (Na_2MoO_4) καὶ βολφραμικοῦ νατρίου (Na_2WO_4). Τὰ προκύψαντα ἀποτελέσματα δεικνύουν : 1) Ἡ συνένωσις κανονικοῦ MoO_4^{--} ἢ WO_4^{--} εἰς ὄξιον περιβάλλον πρὸς ἰσοπολυξέα γίνεται

δι' ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ H_2MoO_4 ἢ H_2WO_4 . 2) Ἐκαστον ἐκ τῶν ἀνοργάνων ὀξέων παρέχει εἰδικὰς ἀντιδράσεις μετὰ MoO_4^{--} καὶ WO_4^{--} . 3) Τὰ ἰσοπολυξέα, μετὰ ἀπὸ παραμονῆν, ὑδρολύονται πρὸς ὄξινα ἅλατα ἢ ἐλεύθερα ὄξέα. Εἰδικῶς τὰ MoO_4^{--} εἰς ἰσχυρῶς ὄξιον περιβάλλον σχηματίζουν τετραμολυβδαινικὸν πενταῦδριτην καὶ H_2MoO_4 . 4) Τὰ MoO_4^{--} καὶ WO_4^{--} σχηματίζουν καθωρισμένα σύμπλοκα ἰόντα μετὰ ἰσομοριακὰς ποσότητας ὀξαλικοῦ, τρυγικοῦ καὶ κιτρικοῦ ὀξέος. Τὰ σύμπλοκα ταῦτα μετὰ ἀπὸ παραμονῆν διασπῶνται εἰς τὰ συστατικὰ των καὶ 5) τὰ φωσφορικὸν καὶ ὀξικὸν ὄξύ ἀντιδρῶν εἰς πολὺ μικρὸν ποσοστὸν μετὰ τὰ MoO_4^{--} καὶ WO_4^{--} .

Κ. Μπέζας

Νέα μέθοδος παραγωγῆς τιτανίου καὶ παραγῶγων αὐτοῦ. F. V. Schossberger. *Ind. Eng. Chem.* **51**, 669 (1959).—Προτείνεται ὑπὸ τοῦ συγγραφέως μέθοδος παραγωγῆς τῶν τριῶν σημαντικωτέρων παραγῶγων τοῦ τιτανίου, ἤτοι τοῦ μετάλλου, τοῦ τετραχλωριούχου τιτανίου καὶ τοῦ διοξειδίου ἐκκινουῦντες ἐκ τῆς αὐτῆς ἐνώσεως, τοῦ χλωροτιτανικοῦ καλίου (K_2TiCl_6). Πρὸς τοῦτο εἰς τὸ διάλυμα ἰλλμενίτου εἰς θεϊκὸν ὄξύ διαβιβάζεται κατ' ἀρχὰς ὑδροχλωρίον καὶ ἐν συνεχείᾳ προστίθεται στερεὸν χλωριούχον κάλιον εἰς 0° C ὁπότε καὶ καθιζάνει τὸ χλωροτιτανικὸν κάλιον. Ἐκ τούτου δι' ἀναμίξεως μετὰ ξηρὰν κόνιν μαγνησίου καὶ θερμάνσεως εἰς τοὺς 500° C λαμβάνεται τὸ μέταλλον ὑπὸ μορφήν κόνεως κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Διὰ τὴν παρασκευὴν $TiCl_4$ θερμαίνεται τὸ K_2TiCl_6 εἰς τοὺς 300°—500° C ἐντὸς σωληνοειδῶν καμίνων ὁπότε διασπᾶται πρὸς ἀέριον $TiCl_4$, συμπυκνούμενον ἐν συνεχείᾳ ἐντὸς καθέτου ψυκτῆρος, καὶ στερεὸν ὑπόλειμμα ἐκ χλωριούχου καλίου. Τέλος διὰ παρατεταμένης ζέσεως ὑδατικοῦ διαλύματος K_2TiCl_6 , ὑδρολύεται τοῦτο πρὸς TiO_2 . Τὸ οὕτω λαμβανόμενον διοξείδιον ἐμφανίζεται ὑπὸ μορφήν ρουτιλίου.

Κ. Μπέζας

Ὄργανικὴ Χημεία καὶ Ὄργανικὴ Βιομηχανικὴ Χημεία

Ἀντιδράσεις ἀλκυλαλογονιδίων μετὰ νιτρικοῦ ἀργύρου εἰς πυριδίνην. J. A. Vona καὶ J. Steigman. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1095 (1959).—Ἡ κινητικὴ τῶν ἀντιδράσεων πρωτοταγῶν καὶ δευτεροταγῶν χλωριδίων μετὰ πυριδίνης (διαλύτης) ὡς καὶ μετὰ νιτρικοῦ ἀργύρου ἐμελετήθη εἰς 68.8°. Τὰ πρωτοταγῆ χλωρίδια ἀντιδρῶν εὐκολώτερον τῶν δευτεροταγῶν εἰς ἀμφοτέρας τὰς ἀντιδράσεις. Παρόμοια

ἀποτελέσματα εὐρέθησαν διὰ πρωτοταγῆ καὶ δευτεροταγῆ βρωμίδια εἰς 27,6°. Ἐντὸς τῶν ὀρίων τῶν πειραματικῶν σφαλμάτων, διεπιστώθη ὅτι τὸ ὕδωρ, ἡ μεθανόλη, ἡ φαινόλη καὶ ὁ χλωριούχος ἄργυρος δὲν ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς ταχύτητος σύδεμιᾶς τῶν ὡς ἄνω δύο ἀντιδράσεων, ἐνῶ διάφορα ἅλατα ἐπιταχύνουν ἀμφοτέρας. Ἐξάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ ἀντίδρασις μετὰ τοῦ διαλύτου, μίᾳ ἀπ' εὐ-

θείας νουκλεόφιλος αντικατάστασις υπό πυριδίνης, δύνανται να βοηθηθῆ ἀπὸ τὸ ἠλεκτρόφιλον ἰὸν τοῦ ἀργύρου ἀνευ ἀλλαγῆς τοῦ μηχανισμοῦ. Ἡ ἐκλογὴ τῆς πυριδίνης ὡς διαλύτου ἐγένετο διότι ἐν αὐτῇ ὁ χλωριοῦχος καὶ βρωμιοῦχος ἄργυρος εἶναι ἄρκετὰ διαλυτοὶ καὶ οὕτω ἀποφεύγονται περιπλοκαὶ λόγω ἑτερογενεῶς καταλύσεως ἐκ τῶν ἀποβαλλομένων ἀργυραλογονιδίων ἐντὸς ἄλλων διαλυτῶν, ὡς εἰς παλαιότερας ἐργασίας.

K. N. Πολυδωρόπουλος

Ὁ μηχανισμὸς τῆς συζεύξεως. W. Bradley. *Text. Manuf.* **84**, 633 (1958). — Ἐξετάζεται τὸ φαινόμενον ἀπὸ τῆς ἐποχῆς τοῦ Peter Griess μέχρι σήμερον. Ἔργασια ἐκτελουμένη εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τοῦ Leeds ὑπὸ τὴν διεύθυνσιν τοῦ συγγραφέως παρέχει ἐνδείξεις ὅτι εἰς μὴ ὕδατι-

κὰ διαλύματα ἢ σύζευξις λαμβάνει χώραν τῇ βοήθειᾳ ἐλευθέρων ριζῶν.

Αἰν. Βασιλειάδης

Ἡ ἐπανάκτησις τοῦ ἐρίου ἐκ μιγμάτων μετὰ terylene. A. Filson καὶ J. B. Speakman. *J. Soc. Dyers Colourists*, **74**, 762 (1958). Διάλυμα ὑδραζίνης εἰς τολουόλιον ἢ ἰσοαμυλοβενζυλαιθέρα καταστρέφει τὸ terylene, ἀλλὰ ἀφίνει ἀνέπαφον τὸ ἔριον, καθισταμένης οὕτω δυνατῆς τῆς ἐπανακτῆσεως τοῦ ἐρίου ἐκ μιγμάτων τῶν δύο αὐτῶν ἰνῶν. Μελετᾶται ἐπίσης ἡ ἐπίδρασις ἐπὶ μιγμάτων ἐρίου-terylene διαλυμάτων τῆς ὑδραζίνης εἰς μεθανόλην, αἰθανόλην, π-προπανόλην, π-βουτανόλην βενζυλικὴν ἀλκοόλην, αἰθυλενογλυκόλην, γλυκερίνην, αἰθανολαμίνην, καὶ τριαιθανολαμίνην.

Αἰν. Βασιλειάδης

Βιολογικὴ Χημεία

Παρασκευὴ καὶ ἀντιδράσεις ἐναλλαγῆς εἰς τὴν —S—S— γέφυραν ἀσυμμέτρων παραγῶγων τῆς κυστίνης. A. Zerbav, L. Benoiton, E. Weiss, M. Winitz καὶ J. Greenstein. *Journ. Am. Chem. Soc.* **81**, 1729 (1959). — Ἐνῶ κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη παρεσκευάσθησαν πολλὰ ἀσύμμετρα πεπτιδία κυστίνης, εἰς τὰ ὅποια ὁ δεσμὸς —S—S— ἀποτελεῖ κρίκον δακτυλίου, ἀσύμμετρα πεπτιδία μὲ ἀνοικτὴν ἄλυσον δὲν εἶχον μέχρι τοῦδε παρασκευασθῆ. Ὡς ἀσύμμετρα πεπτιδία τῆς κυστίνης νοοῦνται τὰ περιέχοντα διάφορα ἀμινοξέα εἰς ἐκάστην ἀμινομάδα τῆς κυστίνης, ἢ ἐκεῖνα εἰς τὰ ὅποια μόνον ἢ μία ἀμινομάς ἐμπλέκεται εἰς πεπτιδικὴν σύνθεσιν. Εἰς τὴν ἀνωτέρω ἐργασίαν ὡς κύριον ἐνδιάμεσον προῖον ἐχρησιμοποιήθη ἡ μονοκαρβοβενζοξυ-L-κυστίνη (VI), ἣτις παρεσκευάσθη δι' ἐπίδρασεως καρβοβενζοξυγλυκιδίου ἐπὶ μεγάλης περισεύσεως ὀπτικῶς καθαροῦ L-κυστίνης. Δι' ἑστεροποιήσεως τῆς VI ἐλήφθησαν ὁ μονομεθυλεστήρ καὶ ὁ μονοβενζυλεστήρ ὡς ἐπίσης καὶ ὁ διμεθυλεστήρ καὶ ὁ διβενζυλεστήρ. Δι' ἐπίδρασεως τριτυλοχλωριδίου εἰς χλωροφόρμιον περιέχον τριαιθυλαμίνην ἐπὶ τοῦ ὡς ἄνω μεθυλεστεροῦ προκύπτει ὁ διμεθυλεστήρ τῆς N^α-καρβοβενζοξυ-N^α-τριτυλ-L-κυστίνης (VIII). Κατὰ τὴν ἐπίδρασιν περισεύσεως ὑδραζίνης ἐπὶ τοῦ παραγῶγου VIII ἀνεμένετο ὁ σχηματισμὸς τοῦ μονοὑδραζιδίου (διότι τὸ γειτονικὸν πρὸς τὴν τριτυλομάδα καρβοξυλίον δὲν θὰ ἀντέδρα λόγω στερεοχημικῆς παρεμποδίσεως). Περιέργως ὁμως ὡς προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως μὲ ὑδραζίνην ἐλήφθησαν ὁ διστῆρ τῆς δι-τριτυλ-L-κυστίνης καὶ τὸ διὑδραζί-

διον τῆς δι-καρβοβενζοξυ-L-κυστίνης. Ἡ ἐναλλαγή αὕτη προκαλεῖται καὶ ἀπὸ ἴχνη μόνον ὑδραζίνης ἢ ἀλκάλειος. Ὁμοίως ἡ μονοκαρβοβενζοξυ-L-κυστίνη δι' ἐπίδρασεως διαιθυλαμίνης μετατρέπεται εἰς μίγμα ἐλευθέρων κυστίνης καὶ δι-καρβοβενζοξυ-L-κυστίνης. Ἐδείχθη ὅτι ἡ ἀνωτέρω ἐναλλαγή λαμβάνει χώραν ταχέως εἰς pH μεγαλύτερα τοῦ 6,5.

Ὡς πρῶτον ἀσύμμετρον διπεπτιδίου κυστίνης μὲ ἀνοικτὴν ἄλυσον παρεσκευάσθη ἡ μονο-γλυκυλο-L-κυστίνη εἰς χημικῶς καθαρὰν κατάστασιν δι' ἐπίδρασεως χλωριδίου τῆς καρβοβενζοξυγλυκίνης ἐπὶ περισεύσεως L-κυστίνης καὶ ἀποκαρβοβενζοξυλιώσεως τῆς μονο-(καρβοβενζοξυγλυκυλο)-L-κυστίνης. Τὸ προκύπτον διπεπτιδίου γλυκυλο-L-κυστίνης ὑφίσταται ὁμοίως ἐναλλαγὴν εἰς ἀλκαλικὸν pH.

Ἡ εὐρεθεῖσα ἀντίδρασις «ἐναλλαγῆς» ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν ἐκτίμησιν τῶν εὐρημάτων κατὰ τὰς ἐργασίας πρὸς ἀπόδειξιν τῆς συντάξεως τῶν πρωτεϊνῶν, ἥτοι τῆς ἐπακριβοῦς ἀλληλουχίας τῶν ἀμινοξέων εἰς τὸ μόριον τῶν πρωτεϊνῶν. Δεδομένου ὅτι ὅλα σχεδὸν αἱ πρωτεῖναι περιέχουν κυστίνην, εἶναι λοιπὸν πολὺ πιθανόν, ὅτι τὰ κατὰ τὴν μερικὴν ὑδρόλυσιν τῶν πρωτεϊνῶν ἀπομονούμενα πεπτιδία τὰ περιέχοντα κυστίνην, εἶναι προϊόντα δευτερογενῶν ἐνδομοριακῶν «ἐναλλαγῶν», ἢ δὲ εὐρισκομένη ἀλληλουχία ἀμινοξέων δὲν ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν ἀρχικὴν διάταξιν. Καθίσταται ἐπίσης φανερόν, ὅτι πρὸς παρασκευὴν ἀσύμμετρων πεπτιδίων κυστίνης μὲ ἀνοικτὴν ἄλυσον πρέπει νὰ εὐρεθοῦν συνθήκαι ἐργασίας ἀποκλείουσαι τὴν ὡς ἄνω «ἐναλλαγὴν».

I. Φωτάκη

Χημεία Τροφίμων καὶ Φαρμακευτικὴ Χημεία

Ραδιοχημεία τῶν ὑδατανθράκων. I. Ἐπίδρασις ἰονιζούσης ἀκτινοβολίας ἐπὶ ὑδατικῶν διαλυμάτων D-γλυκόζης. G. O. Phillips, G. J. Moody καὶ G. L. Mattok. *J. Chem. Soc.* 3522 (1958). — Ἐμελετήθη ἡ ἐπὶ ἀραιῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων D-γλυκόζης ἐπίδρασις ἰονιζούσης ἀκτινοβολίας.

Κατὰ τὴν ὑπὸ τὰς ἀναφερθείσας συνθήκας ἐπερχομένην διάσπασιν τῆς γλυκόζης σχηματίζεται D-γλυκουρονικὸν ὀξύ, D-γλυκονικὸν ὀξύ, γλυοξάλη, D-ἀραβινόζη, D-ἐρυθρόζη, φορμαλδεϋδη, σακχαρικὸν ὀξύ, 1:3-δι-υδροξυακετόνη καὶ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου.

Τὰ ἀκτινοβοληθέντα διαλύματα ἐμελετήθησαν φασματοφωτομετρικῶς, ὄλων τῶν ἐκ τῆς ἀναφερθείσης διασπᾶ-

σεως προελθόντων προϊόντων προσδιορισθέντων ἐπιπροσθέτως ποσοτικῶς.

Ἀναφέρονται συμπεράσματα τῶν συγγραφέων ἀφορῶντα εἰς τὸν μηχανισμόν τῶν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἀκτινοβολίας λαμβανουσῶν χώραν αὐτῶν ἀντιδράσεων.

Δ. Σ. Γαλανός

Προστατευτικὴ δράσις φλαβονοειδῶν τινῶν ὑλῶν κατὰ τῆς ὀξειδίας τοξικότητος ἀδρενεργικῶν ἐνώσεων εἰς ποντικούς. T. G. Call καὶ J. A. Patterson. *Journ. Am. Pharm. Assoc.* XLVII, 847 (1958). Ποντικοὶ ἔχοντες ὑποστῆ ἐνδοπεριτόνιον ἔνεσιν μὲ κιτροφλαβονοειδῆ σύμπλοκα ἐπροστα-

τεύθησαν εις σημαντικόν βαθμὸν ἐναντίον περίπου LD₅₀ θεικῆς ἐφεδρίνης δι' ἐνδοπεριτονίου ἐνέσεως καὶ διτρυγικῆς ἐπιπεφρίνης δι' ἐνδομυϊκῆς ἐνέσεως.

Κ. Ν. Πολυδωρόπουλος

Φαρμακολογία μονοπαράγωγων τινῶν τοῦ μεθυλενοκιτρινοῦ ὀξέος. R. J. Warren, R. W. Gardier, A. B. Richards καὶ W. M. Alexander. *Journ. Am. Pharm. Assoc.* XLVII, 853 (1958). Μία σειρά ἐπιλεγέντων μονοαμιδίων καὶ μονοεστέρων τοῦ διβασικοῦ αὐτοῦ ὀξέος ἐμελετήθησαν διὰ διαφόρων φαρμακολογικῶν μεθόδων. *Αν καὶ ὄλαι αἱ

ἐνώσεις, κατὰ τὰς δοκιμὰς, ἦσαν ἀρκετὰ ἀσθενοῦς βιολογικῆς δραστηριότητος, ἐν τούτοις δύναται νὰ γίνῃ κάποια γενίκευσις ἀφορῶσα τὴν βιοχημολογίαν. Ὑποκατάστασις μεθυλενοκιτρινοῦ ὀξέος ἐπὶ τοῦ N⁺ τοῦ σουλφανιλαμιδίου αὐξάνει τὴν παρεμποδιστικὴν δραστηριότητα τῆς ἀνθρακικῆς ἀνυδράσεως ἀλλ' ὄχι, εἰς ἕκτασιν ἔχουσαν πρακτικὴν σημασίαν. Ὑποκατάστασις κυκλικῆς συντάξεως ἐπὶ τοῦ μεθυλενοκιτρινοῦ ὀξέος μᾶλλον, παρὰ μιᾶς ἀλκυλομάδος, παρέχει πλέον μετρήσιμον φαρμακολογικὴν δραστηριότητα.

Κ. Ν. Πολυδωρόπουλος

Ἀναλυτικὴ Χημεία καὶ Συσκευαί

Τιτλοδότησις ἀσβεστίου δι' αἰθυλενοδιαμινο-τετραοξικό ὀξέος (EDTA), παρουσίᾳ ἐλαχίστων ποσῶν φθοριούχων. J. Mashall καὶ L. Geyger. *Bull. Research Council of Israel* 6C, 74 (1957). *Ἐκ τῶν C. A. 52, 2654f (1958).—Τὰ φθοριότα δὲν παρεμποδίζουν τὴν τιτλοδότησιν τοῦ ἀσβεστίου διὰ τοῦ EDTA, εἰς οὐσίαν ἢ ὁποία δὲν περιέχει περισσώτερον ἀπὸ 10 mg ἰόντων Ca⁺⁺ καὶ 20 mg ἰόντων F⁻, εἰς ὄλικον ὄγκον οὐχὶ μικρότερον τῶν 20 cm³. Ἡ τιτλοδότησις λαμβάνει χώραν εἰς pH=10, παρουσίᾳ ὡς ρυθμιστικοῦ NH₄OH—NH₄Cl καὶ ὡς δείκτου Eriochrome Black T. Ἐχρησιμοποιήθη ὡς τιτλοδοτικὸν 0,01 M EDTA, περιέχον 0,01 M Zn, ὡς χηλικήν. Τὸ διάλυμα ἐτοιμάζεται ὡς ἀκολουθῶς: 0,8 g ZnO διαλύονται εἰς 2cm³ HCl (36%) καὶ εἰς ἓνα διάλυμα 7,5 g τοῦ μετὰ νατρίου ἄλατος τοῦ EDTA (Na₂-EDTA) εἰς 200 cm³ καὶ ἀκολουθῶς προστίθεται ὕδωρ. Τὸ pH ρυθμίζεται εἰς 8-9 δι' ἀμμωνίας καὶ τὸ διάλυμα συμπληροῦται εἰς λίτρον. Τὸ διάλυμα αὐτὸ δίδει σαφῶς τὸ σημεῖον τοῦ τέλους τῆς ἀντιδράσεως, τὸ ὁποῖον ἄνευ τῆς παρουσίας τοῦ Zn δὲν ἐπιτυγχάνεται.

Χ. Μάντζος

Ταχεῖα χημικὴ ἀνάλυσις βωξίτου. V. T. Illiminskaya. *Abrazivny* 1955, No 12, 24-30. *Referat. Zhur., Khim.* 1956, *Abstr.* No 4203. *Chem. Abstr.* 52, 974f (1958).—Μίγμα βωξίτου καὶ Na₂CO₃ 1:1 συντήκεται ἐπὶ 30 λεπτά εἰς 1000° C. Τὸ SiO₂ διαχωρίζεται διὰ κατεργασίας μετὰ πυ-

κνοῦ HCl καὶ 0,1 g ζελατίνης εἰς λεπτοτάτην κόνιν. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀπαιτεῖ 3-3,5 ὥρας. Μέγιστον λάθος 0,2% καὶ ἀπόκλισις ἐκ τῆς κλασσικῆς μεθόδου 0,0-0,21%. Τὸ Al προσδιορίζεται δι' ἠλεκτρομετρικῆς μὴ ἀντίσταθμιστικῆς ὀγκομετρήσεως διὰ NaF εἰς pH 3,5-4,5 ρυθμιζόμενον δι' CH₃COONa καὶ HCl παρουσίᾳ περισσεύσεως NaCl, ἢ διὰ συντήξεως τοῦ βωξίτου μετὰ NaOH, ἐκπλύσεως δι' ὕδατος, προσθήκης ὀλίγου 3% H₂O₂, διηθήσεως καὶ προσδιορισμοῦ τοῦ Al εἰς τὸ διήθημα δι' ὀξέως. Ὁ Fe προσδιορίζεται ἰωδομετρικῶς εἰς μέρος τοῦ διαλύματος μετὰ τὴν διήθησιν τοῦ SiO₂ ὡς ἑξῆς: προστίθεται KMnO₄ μέχρις ἐπικρατήσεως ροδίνης χροιάς, ἢ δὲ περίσσεια καταστρέφεται διὰ ζέσεως, ἐξουδετεροῦται τὸ διάλυμα δι' Na₂CO₃ ἢ NH₄OH, προστίθεται περίσσεια (1 ml.) ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος (d=1,19) καὶ 2-3 g KJ. Μετὰ 5-10 λεπτά τιτλοδοτεῖται τὸ ἐλευθερωθὲν ἰώδιον διὰ Na₂S₂O₃.

Χ. Μάντζος

Διαχωρισμὸς καὶ ἀνίχνευσις ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων διὰ χαρτοχρωματογραφίας. E. K. Alimova καὶ G. D. Bolgova. *Anal. Abstr.* Vol. 5, No 7, 2238.—Ἡ ἀνίχνευσις (τῇ βοήθειᾳ προτύπων) λιπαρῶν ὀξέων ἐπὶ χαρτοχρωματογραφημάτων λαμβάνει χώραν δι' ἐμφανίσεως διὰ διαλύματος βασικοῦ νιτρικοῦ βισμούθιου ἢ ἀμμωνιακοῦ διαλύματος Ag.

Z. Μήλα-Ξενάκη

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

Πλαστικά χρησιμοποιούμενα ὡς λιπαντικά ὑπὸ μορφήν στερεῶν ὑμενίων. (*Modern Plastics* 1959 (No 8) σελ. 36).—Στερεὰ λιπαντικά, τοιαῦτα ὡς γραφίτης, δισουλφίδιον τοῦ μολυβδενίου καὶ ὀξειδίου τοῦ μολύβδου δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὑπὸ μορφήν αἰωρημάτων ἐντὸς ρητινῶν. Οἱ πλέον συνήθεις τύποι τῶν ἐν χρήσει ρητινῶν εἶναι αἱ ἀλκυδικαὶ καὶ αἱ ἐποξυρητίναι.

Τὰ τοιαῦτα λιπαντικά ἔχουν εὐρυτάτας ἐφαρμογὰς, χρησιμοποιούμενα διὰ τὴν λίπανσιν καουτσούκ, φελλοῦ, ξύλου, ρητινῶν κ.ἀ., οἱ δὲ συντελεστοὶ τριβῆς αὐτῶν εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς θερμοκρασίας ἀπὸ -70° C ἕως 260° C.

Ἰφ. Σουχλέρη

Νέον ἐντομοκτόνον ἀβλαβὲς διὰ τὴν ὑγείαν. (*Science*, Μάϊος 1959).—Ὡς ἀνηγγέλθη εἰς τὸ συνέδριον τῆς Ἀμερικανικῆς Χημικῆς Ἑταιρείας, Boston, Massachusetts, εὐρέθη ζῶν ἐντομοκτόνον, τὸ ὁποῖον δὲν βλάπτει τὸν ἄνθρωπον, τὰ ζῶα ἢ τὰ φυτά. Τοῦτο ὠνομάσθη Thuricide καὶ

παρασκευάζεται ἐκ τῶν ζώντων σπορίων ἐνὸς μικροοργανισμοῦ, τοῦ *Bacillus Thuringiensis* Berliner. Τὸ Thuricide εἶναι τὸ πρῶτον μικροβιακὸν ἐντομοκτόνον, διὰ τὸ ὁποῖον τὰ ἐπιστημονικὰ δεδομένα δεικνύουν ὅτι εἶναι ἀβλαβὲς διὰ τὸν ἄνθρωπον.

Ἰφ. Σουχλέρη

Πρότυπα δι' ἀέρια εἰς μέταλλα. *Anal. Chem.*, 31, 6 (1959).—Ὀκτὼ ράβδοι σιδηρούχων ὑλικῶν, τῶν ὁποίων τὸ περιεχόμενον εἰς ἄζωτον καὶ ὀξυγόνον ἔχει προσδιορισθῆ ἐπακριβῶς, συνιστοῦν ἓνα νέον τύπον προτύπων, τὰ ὁποῖα διατίθενται ὑπὸ τοῦ National Bureau of Standards, Washington, D. C., U.S.A.

Τὸ γραφεῖον παρέχον τὰ πρότυπα ταῦτα διὰ τὴν βαθμολογίαν ἐμπορικῶν συσκευῶν μετρήσεως τῶν περιεχομένων εἰς μέταλλα ἀερίων ἤρχισεν ἐν πρόγραμμα προτύπων δι' «ἀέρια εἰς μέταλλα», τὸ ὁποῖον καλύπτει μίαν μεγάλην ποικιλίαν μεταλλουργικῶν προϊόντων.

Τὰ πρότυπα ταῦτα ἔχουν μῆκος περίπου 75 cm καὶ

διάμετρον 2,5 cm και είναι απαραίτητα δια την βαθμολογισιν χημικών αναλυτικών συσκευών χρησιμοποιουμένων δια την μέτρησιν των περιεχομένων αερίων εις διάφορα είδη έμπορικού χάλυβος. Σήμερον εργάζονται δια την δημιουργίαν προτύπων δι' αέρια εις τιτάνιον. Τά νέα πρότυπα δίδονται μετ' έμπιστοσύνης μόνον δια την περιεκτικότητα εις άζωτον και όξυγόνον. Έν τούτοις παρέχεται και ή αναλογία των άλλων στοιχείων ως οδηγός δια τον καθορισμόν του τύπου του υπό εξέτασιν σιδήρου ή χάλυβος.

Ίφ. Σουχλέρη

Χρώματα γραφής και άντιγραφής. J. P. Gill, *J. Soc. Dyers Colourists*, 74, 739 (1958).—Περιγράφονται οι διάφοροι τύποι χρωμάτων των χρησιμοποιουμένων προς παρσκευήν μελανών γραφής, στυλογράφων μετά σφαιριδίου (ball-pens), μολυβιδών, ταινιών γραφομηχανών και καρμύων. Δίδονται επίσης αι απαραίτητοι ιδιότητες των χρωμάτων δια τās διαφόρους εφαρμογās και μερικαι τών μεθόδων των χρησιμοποιουμένων εις την κατασκευήν των μελανών αυτών.

Αινείας Βασιλειάδης

Έπικάλυψις ύφασμάτων δια καουτσούκ σιλικόνης. H. Anders, *Textil-Praxis*, 844 (1958).—Το καουτσούκ σιλικόνης εύρε εφαρμογήν εις την βιομηχανίαν των ύφανσίμων. Ο συγγραφεύς περιγράφει τās μεθόδους έπικάλυψως των ύφασμάτων δια πολτού ή αίωρήματος καουτσούκ και σιλικόνης.

Οι πολτοι χρησιμοποιουονται είτε άπ' ευθείας είτε δια βυθίσεως του ύφασματος εις λουτρόν του πολτού έντός διαλυτικού. Η διάρκεια και ή θερμοκρασία τής θερμοκής έπεξεργασίας εξαρτώνται άπό το έπιθυμητόν είδος τελειοποίησης (φινίρισμα), ποικίλλουν δέ άπό 30' εις 125° C, έως όλίγα δευτερόλεπτα εις 300° C.

Τά ύφασματα έξ ύάλου και άμιάντου έπικαλύπτονται δια βιομηχανικās χρήσεις.

Τά καουτσούκ σιλικόνης χρησιμοποιούμενα υπό μορφήν αίωρημάτων άπαιτούν μίαν ταχυτέραν θερμοκήν έπεξεργασίαν και είναι περισσότερο κατάλληλα δια τās ύφασματα έκ θερμοπλαστικών ίνών.

Άλίκη Πληβούρη

Νέοι όρίζοντες εις την βιομηχανίαν των έντομοκτόνων.—Ο Dr Adolf Butenandt, εις τον όποιον άπενεμήθη το βραβείον Nobel Χημείας του 1939 δια την ύπ' αυτού άπομόνωσιν τής άνδροστερόνης, κατώρθωσε να άπομονώση μετὰ των συνεργατών του εις το Ίνστιτούτον Βιοχημείας Max Planck του Μονάχου την ούσίαν χάρις εις την όσμην τής όποιās ό θηλυκός μεταξοσκώλης έλκύει τον άρσενικόν. Η ούσία αυτή είναι τόσο ισχυρά ώστε έλάχισται ποσότητες έξ αυτής να δύνανται να δράσουν έξ άποστάσεως 10 χιλιομέτρων. Άρκει να σημειωθής ότι δια την άπομόνωσιν 1,6 mg τής ούσίας, ή όποία, ως έξηκριβώθη, είναι άλκοόλη έμπειρικού τύπου C₁₈H₃₀O, άπητήθησαν έν εκατομμύριον κουκουλίων. Η πρακτική σημασία τής ανακαλύψεως έγκειται εις την πιθανότητα χρησιμοποιήσεως παρομοίων ένώσεων ως έντομοκτόνων, υπό την προϋπόθεσιν βεβαίως ότι θα έπιτευχθής ή άπομόνωσις και συνθετική παρασκευή των άντιστοιχών ούσιών έπιβλαβών έντόμων, αι όποιαί έλκύουσαι το άρσενικόν του είδους θα δίδουν την δυνατότητα καταστροφής του.

Αινείας Βασιλειάδης

Η επίδρασις ήλεκτρικού πεδίου ύψισύχων ρευμάτων επί του ζώντος κυτάρου.—Επιστήμονες του Ίνστιτούτου Ίατρικών Έρευνών τής Νέας Άγγλίας, άνεκάλυψαν ότι ήλεκτρικά πεδία ύψισύχων ρευμάτων έπηρεάζουν τὰ χρωμοσώματα του ζώντος κυτάρου παρεμποδιζομένης ούτω τής ύπεδιαίρέσεως αυτού. Η παρατήρησις αυτή έπιζέται ότι θα βοηθήση τās κατά του καρκίνου έρεύνας, ήδη δέ μελετάται το φαινόμενον επί καρκινικών ιστών.

Μονοκύτταροι όργανισμοί, τιθέμενοι εις τοιαύτα πεδία, προσανατολίζονται κινούμενοι μόνον κατά την διεύθυνσιν του πεδίου, πιστεύεται δέ ότι το φαινόμενον έχει άμεσον σχέσιν με την σύνταξιν τής ζωσης ύλης. Τά είδη των μελετηθέντων μονοκυττάρων όργανισμών άντιδρούν διαφόρως εις πεδία διαφόρων συχνοτήτων.

Η έρευνητική όμάς άποτελείται έκ των Dr John Heller, Διευθυντού του Ίνστιτούτου, Dr John Cutler και Dr Antonio Teixeira-Pinto.

Αινείας Βασιλειάδης

ΝΕΑΙ ΕΚΔΟΣΕΙΣ

Χημεία των άζωχρωμάτων. Ύπό H. Zollinger, σελ. 308, σχ. 19, έγγρ. πίν. 1, 1958. Έκδότης Birkhäuser Basel und Stuttgart. Τιμή Fr. s. 36,25.

Το νέον τουτο σύγγραμμα του κ. Zollinger, όστις έγινε γνωστός εις τούς άσχολουμένους με τὰ χρώματα χημικούς δια των πολλών εργασιών του επί του μηχανισμού των διαφόρων άντιδράσεων κατά την παρασκευήν των άζωχρωμάτων, έρχεται να συμπληρώση το κενόν εις τὰ μέχρι σήμερα ύπάρχοντα σχετικά συγγράμματα. Ο συγγραφεύς φροντίζει να καταδείξη πώς είναι δυνατόν να έκμεταλλευθώμεν εις την βιομηχανικήν παραγωγήν τās καθαράς έπιστημονικās μεθόδους εργασίας.

Περιγράφει έκτός των γενικών μεθόδων εργασίας, άντιδράσεων, ένδιαμέσων ένώσεων των άζωχρωμάτων και τούς μηχανισμούς των σχετικών άντιδράσεων. Α-

ναφέρονται επίσης αι τελευταίαι πρόοδοι τής έπιστήμης εις τον τομέα των νέων άζωχρωμάτων ως λ.χ. των σπουδαιοτάτων συμπλόκων μετὰ μετάλλων και των τελευταίως έμφανισθέντων ένεργών χρωμάτων (χημικού δεσμού).

Τέλος ό συγγραφεύς αναφέρει συναπτικώς την χρήσιν, εις τās μεθόδους βαφής, των χρωμάτων και την βαφήν άπό φυσικοχημικής άπόψεως.

Θ. Φ.

* *Enzyme Chemistry: The chemical kinetics of enzyme action.* Ύπό K. F. Laidler σελ. 419, 1958. Έκδότης Clarendon Press, Oxford. Τιμή 60 s.

* *Mathematics of Physics and Modern Engineering.* Ύπό I. S. Sokolnikoff and R.M. Redheffer σελ. 810 1958. Έκδότης Mc Graw-Hill Book Co New York, Toronto, London. Τιμή 9,50 δολλ.