

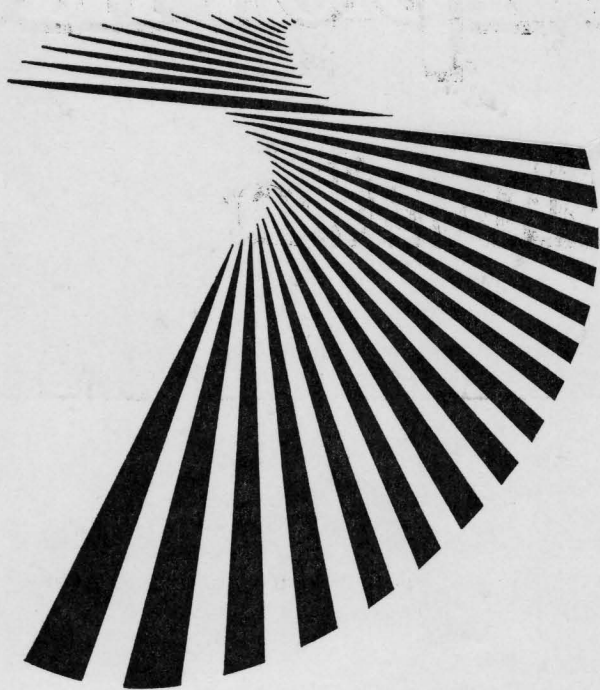
Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

Τόμος
31
Volume

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ - ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ
NOVEMBER - DECEMBER
1966

Ἄριθμός
11 - 12
Number



**πιστεύουμε ότι η τεχνική
πρόοδος οδηγεί στην οικονομική
ανάπτυξη της χώρας μας ...**

Γι' αυτό, καταβάλλουμε συνεχώς προσπάθειες για τον εκσυγχρονισμό των εγκαταστάσεών μας... την τελειοποίηση των προϊόντων μας... την όρθολογική οργάνωση παραγωγής και διοικήσεως... την ανάπτυξη πολιτικής ανθρωπίνων σχέσεων με το προσωπικό μας... την επίδιωξη ύψηλης παραγωγικότητας.
Έάν η Βιομηχανία ΠΑΠΟΥΤΣΑΝΗ κατέχει σήμερα την πρώτη κατανάλωση - και κατασκευάζει σαπούνια για λογαριασμό των μεγαλύτερων Οίκων του Έξωτερικού, πιστεύει ότι αύριο τα προϊόντα της θα διοχετευθούν στις ξένες αγορές συμβάλλοντας στην οικονομική πρόοδο της πατρίδος μας.

**ΒΙΟΗΧΑΝΙΑ ΣΑΠΩΝΩΝ
Π. Δ. ΠΑΠΟΥΤΣΑΝΗΣ Α.Ε.
ΠΟΛΥΔΕΥΚΟΥΣ 29 - ΠΕΙΡΑΙΕΥΣ**

αα ΛΑΜΔΑ·ΑΛΦΑ

Διευθ
ΠΑΥΛ
Γραμ
ΕΡΝΕ
Μέλλ
ΑΥΤΟ
ΑΙΝΕΙ
ΑΙΚΑΙ
ΘΕΜΙ
ΚΩΝΕ
ΖΩΗ
ΒΑΣΙ
ΙΩΝΙ
ΔΙΟΝ
ΒΑΣΙ
ΑΘΑΝ
ΘΕΟΔ
ΔΗΜΙ
Έκ
ΘΕΟΔ
ΑΓΓΕ
Τά
ώς έ
και
Έλλ
Αθ
Χειρ
κρίσ
τακή
πρόδ
Χρον
Κείρ
λιντ
Αθ
Είς
αί κ
στού
θιν
ων
Τυρί
Ευαγ
300,
δού
«Ση
θίον
Συν
Η
πα
πας
Ραβ
Γεν
196
αυτή
Ολο
Γρα

ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως :
ΠΑΥΛΟΣ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗΣ

Γραμματεὺς :
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΤΑ

Μέλη :

ΑΥΓΟΥΣΤΙΝΟΣ ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΣ
ΑΙΝΕΙΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗΣ
ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ ΔΑΣΟΠΟΥΛΟΥ - ΝΟΜΠΕΛΗ
ΘΕΜΙΣΤΟΚΛΗΣ ΚΟΥΡΚΟΥΛΑΣ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΝΙΑΒΗΣ
ΖΩΗ ΞΕΝΑΚΗ - ΒΑΡΛΑ
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗΣ
ΙΩΑΝΝΗΣ ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ
ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΤΣΑΚΑΡΙΣΙΑΝΟΣ
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ
ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΣ
ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΦΩΤΑΚΗΣ
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΧΟΥΛΗΣ

Ἐκ τοῦ Δ. Σ. Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν :

ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΑΡΓΥΡΙΟΥ, Γ. Γραμματεὺς
ΑΓΓΕΛΟΣ ΜΕΛΕΚΟΣ, Ταμίας

*

Τὰ «Χημικά Χρονικά» ἐκδίδονται μηνιαίως ὡς ἐπίσημον ἐπιστημονικόν, ἐπαγγελματικόν καὶ εἰδησεογραφικόν ὄργανον τῆς Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν. Γραφεῖα : Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147). Τηλ. 621.524.

Χειρόγραφα πρὸς δημοσίευσιν, βιβλία πρὸς κρίσιν καὶ πάσης φύσεως ἀλληλογραφία σχετική μετὰ τὰ «Χημικά Χρονικά» ἀποστέλλεται πρὸς τὸν Διευθυντὴν Συντάξεως, «Χημικά Χρονικά», Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147).

Κείμενα καὶ κλισέ διαφημίσεων ἀποστέλλονται εἰς : «Χημικά Χρονικά», Κάνιγγος 27, Ἀθήναι (147).

Εἰς περίπτωσιν ἀλλαγῆς τῆς διευθύνσεώς των οἱ κ.κ. συνδρομηταὶ παρακαλοῦνται νὰ καθιστοῦν ἐγκαίρως γνωστὴν τὴν νέαν των διευθύνσιν εἰς τὰ γραφεῖα τῆς Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν.

Τιμὴ τεύχους δρχ. 20. — Συνδρομαὶ ἐτήσιαι : Βιομηχαναί, Ὁργανισμοί, Ἐπιχειρήσεις δρχ. 300, Ἰδιῶται δρχ. 200, Φοιτηταὶ δρχ. 60. Διὰ πᾶσαν τυχόν ἀναδημοσίευσιν τῶν εἰς τὰ «Χημικά Χρονικά» δημοσιευομένων ἐργασιῶν δέον ὅπως ζητῆται ἡ σχετικὴ ἄδεια παρὰ τῆς Συντακτικῆς Ἐπιτροπῆς.

Ἡ ἐκδοσις τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» ἐνισχύεται οἰκονομικῶς ὑπὸ τοῦ Βασιλικοῦ Ἰδρύματος Ἑρευνῶν.

Published monthly by *The Association of Greek Chemists*, 27 Kaningos Str., Athens (147), Greece. Subscription \$ 12. Single copies \$ 1. Correspondence regarding any subject should be addressed to *Chimika Chronika*, 27 Kaningos Str., Athens (147), Greece.

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

Νοέμβριος - Δεκέμβριος 1966

Τόμ. 31 - Ἀρ. 11 - 12

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Τὰ στοιχεῖα μεταπτώσεως τῆς IVB ομάδος. Τετρα-αλογονοῦχοι ἐνώσεις τοῦ Τιτανίου. Ὑπὸ Ἀδγ. Κ. Ἀγαγνωστοπούλου	159
Περίληψεις ἐργασιῶν ἐκ τοῦ ἐπιστημονικοῦ τύπου	173

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΝ ΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΟΓΡΑΦΙΚΟΝ ΔΕΛΤΙΟΝ

Οἱ σύγχρονες μέθοδοι στὸν τομέα τῆς παραγωγῆς ἀμμωνίας. Ὑπὸ Η. Topsøe	159
Ἐπιστημονικὴ καὶ βιομηχανικὴ κίνηση	168
Καθηγητῆς Ronald Belcher Συνέδρια	
Ἐπιστολὴ πρὸς τὴν Σύνταξιν	169
Ἡ κίνησις τῆς Ε.Ε.Χ.	171
Ἀνακοίνωσις τῆς Ε.Ε.Χ. Σύσκεψις Τοπικῶν καὶ Κλαδικῶν Συλλόγων μετὰ τοῦ Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ. Στέγη τοῦ Χημικοῦ	
Ἡ κίνησις τῶν κλαδικῶν Συλλόγων	173
Σύνδεσμος Χημικῶν Βορείου Ἑλλάδος Σύλλογος Χημικῶν Δημ. Ὑπαλλήλων Σύνδεσμος τῶν ἐν Κρήτῃ Χημικῶν	
Ἐπιστημονικὰ πένθη	174
T.E.A.X.	174

Ἐπιμέλεια : Τυπογραφεῖον Γερασίμου Α. Γεωργιάδη — Ἀθήναι.

ΥΠΟΔΕΙΞΕΙΣ ΠΡΟΣ ΤΟΥΣ ΣΥΝΕΡΓΑΤΕΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ

Ἡ Σ.Ε. τῶν Χημικῶν Χρονικῶν πρὸς διευκόλυν-
σιν τῶν ἀναγνωστῶν τοῦ περιοδικοῦ, διὰ τὴν ὁμοιο-
μορφίαν αὐτοῦ καὶ τὴν μείωσιν τῆς διαδικασίας ἐκτυ-
πώσεώς του παρακαλεῖ ὅπως οἱ συνεργάται αὐτοῦ,
πρὸ τῆς ἀποστολῆς οἰασθήποτε ὕλης πρὸς δημοσίευ-
σιν, συμβουλευῶνται τὰς λεπτομερεῖς ὁδηγίας τὰς δη-
μοσιευθείσας εἰς τὸ τεῦχος Ἰανουαρίου 1962 (27 Β,
σελ. 1-3). Κατωτέρω παρέχονται πρόσθετοὶ τινες πλη-
ροφορίαι ἐν γενικαῖς γραμμαῖς.

— Πᾶν εἶδος ἀποστελλομένης εἰς τὸ περιοδικὸν
ὕλης δὲν ἐπιστρέφεται.

— Πᾶν εἶδος πρὸς δημοσίευσιν ὕλης, δέον ὅπως
δακτυλογραφηταί εἰς διπλοῦν διάστημα κ.λ.π. (βλ.
λεπτομερεῖς ὁδηγίας) καὶ ἀποστέλληται εἰς τρία ἀντί-
τυπα πρὸς τὸν Διευθυντὴν τῆς Συντάξεως τῶν Χημι-
κῶν Χρονικῶν, ὁδὸς Κάνιγγος ἀρ. 27, Ἀθῆναι (147).

— Εἰς τὰ Χημικὰ Χρονικά δημοσιεύονται ἔργα-
σίαι συντεταγμέναι εἰς γλώσσαν, πλὴν τῆς Ἑλληνικῆς,
Ἀγγλικήν, Γαλλικὴν ἢ Γερμανικὴν. Αἱ πρωτότυποι με-
λέται εἰς ξένην γλώσσαν πρέπει νὰ ἀκολουθῶνται ὑπὸ
περιλήψεως εἰς ἑλληνικὴν γλώσσαν ἐκτάσεως ἑνὸς τε-
τάρτου ἕως ἑνὸς τρίτου τῆς ἐργασίας.

— Ὡς πρὸς τὴν βιβλιογραφικὴν ἀπόδοσιν συνι-

στᾶται τὸ Style Manual τῶν American Institute of
Physics καὶ Chemical Abstracts (Chem. Abstracts 1-45,
CCIV, 1951). Πρὸς τοῦτο ἐδημοσιεύθη, εἰς τὸ τεῦχος
7-8, 1956, τῶν Χημικῶν Χρονικῶν, ἀπόσπασμα ἐκ
τῶν Chemical Abstracts τῶν συχνότερον ἀπαντωμένων
ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ περιοδικῶν.

— Ὡς πρὸς τὸ θέμα τοῦ συμβολισμοῦ, ἂν καὶ
τοῦτο παρουσιάσῃ γενικῶς σοβαρὰς δυσχερείας, συ-
νιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τοῦ εἰς τὸ τεῦχος 7-8,
1956 τῶν Χημικῶν Χρονικῶν δημοσιευθέντος πίνακος
τῶν μᾶλλον ἐν χρῆσει ὄρων.

— Ὡς πρὸς τὸ λίαν δυσχερὲς θέμα τῆς ὁρολογίας
συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τῶν εἰς τὰς Ἀνωτάτας
Σχολὰς ἐν χρῆσει ὄρων. Προκειμένου δὲ περὶ μὴ ἀπο-
δοθέντων εἰσέτι ὄρων, μία προσυνηνῶσις μετὰ τῆς
Σ.Ε. θὰ ἦτο ἐξυπηρετικὴ. Εἶναι πάντως ἐντὸς τῶν ἐπι-
διώξεων τῆς Σ.Ε. ἡ ἀντιμετώπισις τοῦ θέματος τούτου.

— Τέλος, ἡ Σ.Ε. ἂν καὶ διατηρῇ τὸ δικαίωμα τῆς
κρίσεως τῶν ὑπὸ δημοσίευσιν ἐργασιῶν, συμφώνως
πρὸς τὸ καταστατικόν, ἐν τούτοις οὐδεμίαν εὐθύνην
φέρει οὔτε συμμερίζεται ἀπαραιτήτως τὰς ἀπόψεις
καὶ τὰς γνώμας τοῦ συγγραφέως.

Τὰ στοιχεῖα μεταπτώσεως τῆς IVB ὁμάδος. Τετρα-αλογονοῦχοι ἑνώσεις τοῦ Τιτανίου

ὑπό ΑΥΓΟΥΣΤΙΝΟΥ Κ. ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΥ

1. Γενικαὶ παρατηρήσεις.

Τὰ στοιχεῖα μεταπτώσεως ἔχουν τὸν γενικὸν τύπον $(n-1)d^x ns^y$ ὅπου $2 < x + y \leq 11$, $y = 2$ καὶ $n = 4, 5, 6$ καὶ 7.

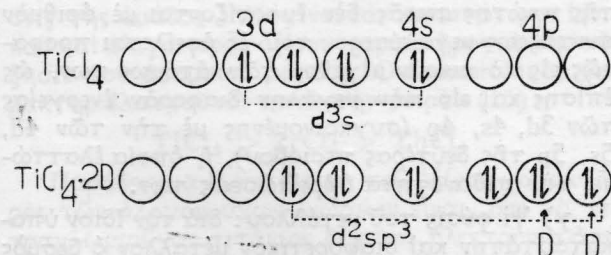
Αἱ ιδιότητες τῶν στοιχείων μεταπτώσεως ὡς ἡ μεταβλητὴ ὀξειδωτικὴ κατάσταση αὐτῶν, τὸ χρῶμα τῶν ἰόντων, αἱ μαγνητικαὶ ιδιότητες καὶ ἡ ἰκανότης νὰ σχηματίζουν συμπλόκους ἑνώσεις ὀφείλονται εἰς τὰς μερικῶς συμπεπληρωμένας αὐτῶν ὑποστιβάδας d. Ἐπιπροσθέτως, τὸ μικρὸν μέγεθος τοῦ κατιόντος καὶ τὸ σχετικῶς μεγάλο φορτίον τοῦ πυρήνος εὐνοεῖ τὸν σχηματισμὸν συμπλόκων ἑνώσεων. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων φαίνεται νὰ εἶναι σπουδαιότερος παράγων ἐδῶ παρὰ ἡ ἀκριβὴς τιμὴ τοῦ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως π.χ. Ti^{4+} , V^{5+} , τὰ ὁποῖα ἔχουν ὁμοίως χημικὰς ιδιότητες.

2. Ὑβριδώσεις.

Γενικῶς ὑβριδῶσις τῶν ὑποστιβάδων 3d, 4s, 4p, λαμβάνει χώραν μετ' ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν σταθερῶν δεσμῶν (1, 2). Τοῦτο συμβαίνει λόγῳ τοῦ ὅτι αἱ ἀνωτέρω ὑποστιβάδες ἔχουν παραπλησίως ἐνεργείας καὶ ἐπίσης ὁμοίως κατανομὰς τῶν ἀκτινικῶν κυματικῶν συναρτήσεων (radial wave functions).

Τὸ εἶδος τῆς ὑβριδώσεως καὶ ὁ σχηματισμὸς μιᾶς συμπλόκου ἑνώσεως ὀκταεδρικῆς, ἐπιπέδου τετραγωνικῆς ἢ τετραεδρικῆς δομῆς, καθορίζεται ἀπὸ τὰ d ἠλεκτρόνια τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου.

Εἰς ὅλας τὰς ὀξειδωτικὰς βαθμίδας τοῦ τιτανίου ὑπάρχουν τουλάχιστον δύο ἀσυμπλήρωτοι 3d ὑποστιβάδες κατάλληλοι δι' ὑβριδῶσιν μετὰς 4s καὶ 4p ὑποστιβάδας τῆς ἐπομένης στιβάδος π.χ.



(D = δότης ἠλεκτρονίων)

Ἡ συμπεριφορὰ τῶν ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα καθίστανται «μὴ δέσμια» (non-bonding) ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ μετάλλου καὶ τοῦ περιφερειακοῦ ὑποκαταστάτου (ligand).

Αἱ συμπλοκοὶ ἑνώσεις τοῦ τιτανίου εἶναι κατσκευῆς τύπου «ἐσωτερικῆς τροχιᾶς» (inner or-

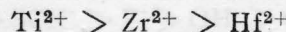
bital) καὶ συνήθως ἔχουν σταθεροτέρους δεσμούς ἀπὸ ὅ,τι ἔχουν συμπλοκοὶ ἑνώσεις τύπου «ἐξωτερικῆς τροχιᾶς» (outer orbital)(3) π.χ. Cr^{2+} καὶ Ni^{2+} .

3. Ὄξειδωτικὴ κατάσταση (oxidation state).

Ἄν καὶ ὁ ὀρισμὸς διὰ τὴν ὀξειδωτικὴν κατάσταση εἶναι δύσκολον νὰ ἀποδοθῇ (4), ἐν τούτοις θὰ ἠδύνατο κανεῖς νὰ ὑποστηρίξῃς ὅτι ὀξειδωτικὴ κατάσταση εἶναι ἑνὸς ἀτόμου μετάλλου εἶναι τὸ φορτίον, τὸ ὁποῖον ἀφίεται εἰς τὸ ἄτομον, ὅταν οἱ συνδεδεμένοι εἰς τὸ ἄτομον περιφερειακοὶ ὑποκαταστάται ἀπομακρύνονται μετ' ἀποτέλεσμα τῆς ἐξωτάτης ἠλεκτρονιακῆς στιβάδας τῶν π.χ. ἀμμωνία ὡς NH_3 καὶ ἀλογόνα ὡς X^- . Ἐν τούτοις ὑπάρχουν μερικαὶ ἐξαιρέσεις ὅπως τὸ ὕδρογόνον καὶ τὸ ὀξείδιον τοῦ ἀζώτου (NO), τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ ἐνοῦνται πρὸς σχηματισμὸν μιᾶς ἑνώσεως μετὰ περισσοτέρους τοῦ ἑνὸς τρόπους. Διὰ τὰ στοιχεῖα μεταπτώσεως τῆς ὑπο-ὁμάδος IVB ἀναφέρεται ὅτι αἱ ὀξειδωτικαὶ καταστάσεις τέσσερα, τρία καὶ δύο εἶναι ὅλα δυνατὰ, ἐνῶ τὰ μὴ στοιχεῖα μεταπτώσεως τῆς ὁμάδος IVA ἐμφανίζονται μόνον μετὰ ὀξειδωτικὰς καταστάσεις τέσσαρα καὶ δύο. Τοῦτο συμβαίνει διότι τὰ πρῶτα χρησιμοποιοῦν τὰς μὴ συμπληρωμένας d ὑποστιβάδας. Τὰ μονήρη ἠλεκτρόνια τῶν d ὑποστιβάδων εἶναι σταθερά, ἐνῶ εἰς τὰ στοιχεῖα τῆς IVA ὁμάδος σταθερὰ μονήρη ἠλεκτρόνια εἰς τὰς s καὶ p ὑποστιβάδας δὲν δύνανται νὰ ὑπάρχουν. Μονήρη ἠλεκτρόνια εἰς τὰς s καὶ p ὑποστιβάδας θὰ πρέπη νὰ ὑπάρχουν εἰς ἐλευθέρως ρίζας, αἱ ὁποῖαιδ ἐν εἶναι σταθεραί.

4. Κατώτεροι ὀξειδωτικαὶ καταστάσεις.

Ἐν ἡ περισσότερα ἠλεκτρόνια τῶν μὴ συμπληρωμένων d ὑποστιβάδων δυνατὸν νὰ μὴ χρησιμοποιηθοῦν διὰ δεσμῶν μετ' ἀποτέλεσμα νὰ ὑπάρχουν ἑνώσεις εἰς ὀξειδωτικὰς καταστάσεις διαφόρους τῆς χαρακτηριστικῆς τοιαύτης τῆς ὁμάδος τοῦ μετάλλου. Εἰς τὰ στοιχεῖα μεταπτώσεως ἡ κατωτέρα ὀξειδωτικὴ κατάσταση γίνεται προοδευτικῶς ἀσταθὴς καθὼς κατερχόμεθα τὰς ὑπο-ὁμάδας εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα. Τοῦτο συνδέεται μετὰ τὸ γεγονός ὅτι ἐλατοῦνται σταθερῶς αἱ ἐνεργεῖαι ἰονισμού, αἱ ὁποῖαι μεταβάλλονται κατὰ τὴν σειράν:

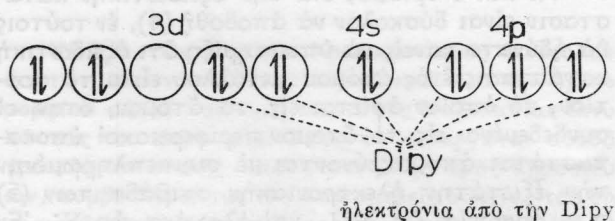


Διὰ τὸ τιτάνιον αἱ κατώτεροι ὀξειδωτικαὶ καταστάσεις εἶναι περισσότερον ἀσταθεῖς ἀπὸ τὴν ὀξειδωτικὴν κατάσταση τέσσερα. Εὐρέθῃ πειραματικῶς ὅτι τὸ τιτάνιον εἰς τὰς κατωτέρας ὀξειδωτικὰς καταστάσεις δύνανται νὰ σχηματίσῃ ἀπλά

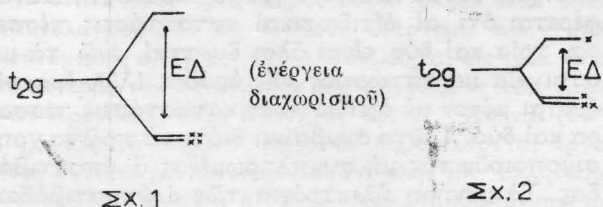
ίοντα π.χ. Ti^{2+} και Ti^{3+} , καθώς επίσης και ομοιοπολικές ενώσεις, ενώ το τιτάνιο (IV) σχηματίζει ενώσεις πάντοτε ομοιοπολικές.

5. Ώξειδωτικά καταστάσεις 0, -1, και +1.

Έχει αναφερθῆ ότι τὸ τιτάνιο σχηματίζει συμπλόκους ενώσεις με ὀξειδωτικές καταστάσεις 0 και -1 με τὴν α-α'-διπυριδίνη (6) και 0 και +1 με τὴν φαινανθρολίνη (4). Εἰς τὴν περίπτωση τῆς ὀξειδωτικῆς καταστάσεως μηδέν, με τὴν α-α'-διπυριδίνη, ἀπεμονώθη ἡ σύμπλοκος ἔνωσις $TiDipy_3$. Αὕτη εἶναι διαμαγνητική καὶ ἡ ηλεκτρονικὴ ἀπεικόνισις τῆς θὰ πρέπει νὰ εἶναι ἡ ἀκόλουθος:



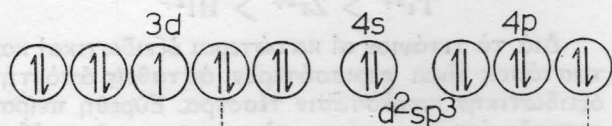
Τούτο εἶναι σύμφωνον με τὴν πρότασιν (7), ὅτι εἰς τὴν περίπτωση τοῦ οὐδετέρου τιτανίου αἱ ἐκφυλισμέναι t_{2g} ὑποστιβάδες διασπῶνται, ὅπως δεικνύει τὸ σχῆμα 1.



Ὁ εὐρὺς διαχωρισμός, ὁ ὁποῖος προέρχεται ἀπὸ τὴν ἐκτεταμένην μὴ ἐντόπισιν (delocalization) τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ μετάλλου ὑποβιβάζει τὰς δύο ὑποστιβάδας. Ἡ ἐνέργεια αὕτη (ἐνέργεια διαχωρισμοῦ) ἐπιβάλλει τὴν δημιουργίαν συζεύξεως ἠλεκτρονίων ἐξ ἀντιστροφῆς (spin pairing) καὶ συνεπῶς διαμαγνητισμόν. Εἰς ἄλλας περιπτώσεις ὅπου ἡ ἐνέργεια διαχωρισμοῦ εἶναι μικρὰ ἢ κατάστασις ἀλλάσσει ὅπως εἰς τὸ σχῆμα (2) καὶ συνέπεια τούτου εἶναι ἡ ἐκδήλωσις παραμαγνητισμοῦ.

Εἰς τὴν περίπτωση τοῦ Ti^{-1} ἀπεμονώθη ἡ κάτωθι σύμπλοκος ἔνωσις: $TiDipy_3 + Li \cdot 3,5 T.H.F.$, ὅπου $T.H.F.$ = τετραῦδροφουράνιον.

Ἡ πειραματικὴ ἔνδειξις παραμαγνητισμοῦ τῆς ἔνωσεως ταύτης ἀντιστοιχεῖ εἰς ἓνα μονῆρες ἠλεκτρόνιον καὶ δύναται νὰ ἐξηγηθῆ ἐπὶ τῆς ἀκολουθου βάσεως:



6. Ἀριθμὸς συντάξεως (coordination number).

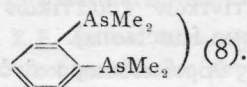
Γενικῶς αἱ ἔνωσεις ἔχουν τὴν τάσιν νὰ ἀποκτήσουν μίαν συμμετρικὴν τοποθέτησιν τῶν ζευγῶν ἠλεκτρονίων, τὰ ὅποια ἔλαβον μέρος πρὸς σχηματισμόν δεσμῶν, ὡς ἐπίσης καὶ τῶν μονῆρων ζευγῶν ἠλεκτρονίων, περίξ τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου.

Αἱ ἄλογονοῦχοι ἔνωσεις τοῦ τιτανίου συνήθως ἀποκοῦν ἀριθμὸν συντάξεως ἕξ εἰς τὰς συμπλόκους ἔνωσεις των (ὀκταεδρική δομὴ d^2sp^3). Αὕτη εἶναι ἡ πλέον σταθερὰ δομὴ καθ' ὅσον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν μεγαλύτεραν ἀπομάκρυσιν τῶν περιφερειακῶν ὑποκαταστάτων. Ὁ ἀριθμὸς συντάξεως ἐπηρεάζεται ὑπὸ ὠρισμένων παραγόντων (5). Οἱ σπουδαιότεροι τούτων εἶναι οἱ ἑξῆς:

α) Ἡ ὀξειδωτικὴ κατάσταση τοῦ μετάλλου: ἀναμένεται ὅτι ὁ ἀριθμὸς συντάξεως θὰ αὐξάνη παραλλήλως πρὸς τὴν ὀξειδωτικὴν κατάστασιν τοῦ μετάλλου, π.χ.:

Ti^{4+} εἰς τὸ TiF_4 ἔχει ἀριθμὸν συντάξεως τέσσερα
 V^{5+} εἰς τὸ VF_5 » » » πέντε

β) Ἡ φύσις τοῦ περιφερειακοῦ ὑποκαταστάτου: γενικῶς δύναται νὰ λεχθῆ ὅτι οἱ περισσότερον ἠλεκτραρνητικοὶ ὑποκαταστάται εὐνοοῦν τοὺς μεγαλύτερους ἀριθμούς συντάξεως. Μία ἐξαιρέσις αὐτῆς τῆς γενικότητος εἶναι ἡ χηλικὴ ὁμάς ἢ στηριζομένη εἰς τὴν δι-τριτοταγῆ ἀρσίνην, ἥτις εἶναι πράγματι ἱκανὴ νὰ αὐξάνη τὸν ἀριθμὸν συντάξεως εἰς ὀκτώ, ὡς ἔχει ἀναφερθῆ διὰ τὴν περίπτωση τῶν ἄλογονοῦχων ἔνωσεων τοῦ τιτανίου, ζιρκονίου, ἀφνίου καὶ βαναδίου (IV) με μίαν δι-ἀρσίνην (ο-φαινυλο-δισ-διμεθυλοαρσίνη,



Ὁ ἀριθμὸς συντάξεως ὀκτῶ ἐμφανίζεται πολυλάκις εἰς τὰ στοιχεῖα τῆς δευτέρας καὶ τῆς τρίτης περιόδου (9, 10, 11) τῶν στοιχείων μεταπτώσεως τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, εἶναι ὁμως τὸ πρῶτον ἀναφερθῆν παράδειγμα τοιούτου ἀριθμοῦ συντάξεως διὰ τὴν πρώτην περίδον τῶν στοιχείων μεταπτώσεως. Τὸ ὅτι τὰ στοιχεῖα ταῦτα τῆς πρώτης σειρᾶς δὲν ἐμφανίζονται με ἀριθμὸν συντάξεως μεγαλύτερον τοῦ ἕξ ὀφείλεται προφανῶς εἰς τὸ μικρὸν μέγεθος τῶν ἀτόμων των, ὡς ἐπίσης καὶ εἰς τὴν μεγάλην διαφορὰν ἐνεργείας τῶν 3d, 4s, 4p (συγκρινομένης με τὴν τῶν 4d, 5s, 5p τῆς δευτέρας περιόδου), ἡ ὅποια ἐλαττώνει τὴν πιθανότητα ὑβριδίσσεως των.

γ) Ἡ φύσις τοῦ μετάλλου: διὰ τὸν ἴδιον ὑποκαταστάτην καὶ διαφορετικὸν μέταλλον ὁ δεσμὸς δύναται νὰ εἶναι ἰονικὸς ἢ ομοιοπολικὸς (ἐξαιρουμένου τοῦ ἡμιπολικοῦ). Ὁ ἰονικὸς δεσμὸς εἶναι ἠλεκτροστατικῆς φύσεως. Κατὰ τὸν ομοιοπολικὸν δεσμὸν αἱ ὑποστιβάδες τοῦ μετάλλου γίνονται κατάλληλοι δι' ὑβριδίσωσιν. Ἡ ἐνέργεια διαχωρισμοῦ τῶν ὑποστιβάδων τοῦ μετάλλου εἶναι ὁ κύριος συντελεστὴς ποὺ κατευθύνει τὴν ὑβριδίσωσιν π.χ. τὸ χλωριούχον τιτάνιον (IV) εἶναι

κυρίως όμοιοπολική ένωση και ή ένέργεια διαχωρισμού μεταξύ 3d και 4s ύποστιβάδων είναι μικρά, ούτως ώστε εύκόλως λαμβάνει χώραν d³s ύβριδίωση.

δ) Ό τύπος του δεσμού: ό δεσμός μετάλλου - ύποκαταστάτου δύναται να συνίσταται από σ και π δεσμών, έκαστος των οποίων επηρεάζει τον άριθμόν συντάξεως.

Μερικαί ιδιότητες των τετρα-αλογονούχων ενώσεων του τιτανίου.

1. Γενικαί παρατηρήσεις.

Είς την κανονικήν του όξειδωτικήν κατάστασιν, τó τιτάνιον σχηματίζει άλογονούχους ένώσεις με όλα τα άλογόνα. Η κατανομή των δεσμών είναι τετραεδρική (12, 13). Η d⁰ άπεικόνισις είναι είδικώς σταθερά και οί ύποκαταστάται λαμβάνουν θέσιν περίξ του κεντρικού άτόμου, ή όποία έλαττώνει τας άπώσεις μεταξύ των ύποκαταστατών. Οί τρεις παράγοντες οί όποιοί επηρεάζουν την σταθερότητα ενός χημικού δεσμού είναι οί ακόλουθοι:

α) Η ένέργεια διεγέρσεως, ή όποία άπαιτείται διά την δημιουργίαν τής όξειδωτικής καταστάσεως.

β) Η ύπερκάλυψις (overlap) των άτομικών ύποστιβάδων των άνηκόντων είς την όξειδωτικήν κατάστασιν.

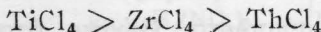
γ) Η γεωμετρική σταθερότης του δημιουργηθέντος σχήματος από την όξειδωτικήν κατάστασιν, ή όποία είναι συνάρτησις στερεοχημικών παραγόντων.

Από όλας τας δομάς του τιτανίου (IV), ή d³s έχει σχεδόν την χαμηλοτέραν ένέργειαν διεγέρσεως, με άμελητέας στερεοχημικάς άπωθήσεις και σχετικώς ύψηλήν ύπερκάλυψιν (14).

Τελευταίως έχει προταθῆ(14), ότι ή πλέον σταθερά δομή διά τó τετρα-χλωριούχον τιτάνιον άποτελείται κυρίως από d³s και μικρόν ποσοστόν sp³.

2. Ιονική και όξινος συμπεριφορά.

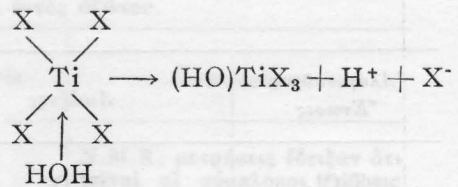
Γενικώς εύρέθη ότι αί τετρα-άλογονούχοι ένώσεις τής ομάδος IVB γίνονται περισσότερον ιονικού και όλιγώτερον όξίνου χαρακτήρος με την αύξησιν του άτομικού βάρους. Ό όμοιοπολικός χαρακτήρ έλαττοῦται κατά την σειράν (15):



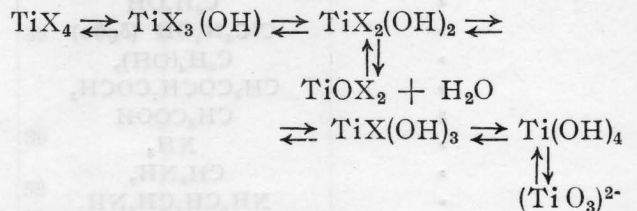
Παράδειγμα έλαττώσεως του όξίνου χαρακτήρος των άλογονούχων ένώσεων είναι, ότι τó τετραχλωριούχον τιτάνιον δέχεται ήλεκτρόνια από ίόντα χλωρίου προς σχηματισμόν TiCl₆²⁻ εύκολώτερον του τετραχλωριούχου ζιρκονίου.

3. Υδρόλυσις.

Η ύδρόλυσις των τέτρα-άλογονούχων ένώσεων του τιτανίου συνήθως θεωρείται ότι λαμβάνει χώραν διά προσθήκης (coordination) ενός μορίου ύδατος π.χ.:

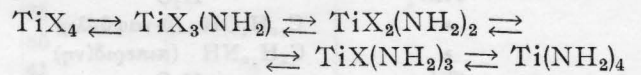


Η πραγματική ίσορροπία, ή όποία λαμβάνει χώραν δύναται να παρασταθῆ ως ακόλουθως:



4. Συμπεριφορά είς μη-ύδατικούς διαλύτας.

Ανάλογοι σολβολουτικά ίσορροπία λαμβάνουν χώραν με πρωτονικούς διαλύτας όπως π.χ. άμμωνίαν:



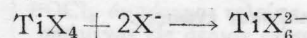
Αί άμμωνοβασικάί αύται άλογονούχοι ένώσεις δύναται να άπομονωθοῦν διότι δέν είναι διαλυταί είς την ύγράν άμμωνίαν (16). Τó σχηματιζόμενον χλωριούχον άμμώνιον κατ' αύτάς τας αντιδράσεις είναι διαλυτόν είς την ύγράν άμμωνίαν και άποχωρίζεται των άνωτέρω ένώσεων. Λόγω αύτου του διαχωρισμού ή αντίδρασις διαφέρει τής ύδρόλυσεως.

Είς τόν πίνακα 1 αναφέρονται διάφοροι σολβολουτικάί αντιδράσεις

Γενική συμπεριφορά των άλογονούχων ένώσεων του τιτανίου (IV) με περιφερειακούς ύποκαταστάτας.

1. Σχηματισμός συμπλόκων ένώσεων.

Αί άλογονούχοι ένώσεις του τιτανίου (IV) προσλαμβάνουν ήλεκτρόνια από εκείνα τα μόρια, τα όποία είναι δόται ήλεκτρονίων, όπως π.χ. όργανικά και άνόργανοι ένώσεις του άζώτου, όξυγόνου, φωσφόρου, θείου, ως επίσης και ίόντα άλογόνων (17):



Έκ τής βιβλιογραφίας φαίνεται ότι ή σταθερότης των συμπλόκων ένώσεων, αί έποία σχηματίζονται από τα μεταλλικά ίόντα των στοιχείων μεταπτώσεως με διαφορετικούς ύποκαταστάτας έλαττοῦται συνήθως ως εξής:

- α) NH₃ > RNH₂ > R₂NH > R₃N
- β) H₂O > ROH > R₂O > RCOR > RCHO
- γ) CN⁻ > SCN⁻ > F⁻ > OH⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻

Τα άνωτέρω έξηγοῦν τó γεγονός, ότι τó TiF₆²⁻ είναι σταθερόν είς OH⁻ ενώ τó TiCl₆²⁻ δέν είναι. Όμοίως αί σύμπλοκοι ένώσεις αί σχηματιζόμεναι από άλκοόλας, αίθέρας κ.τ.λ., είναι άσταθείς πα-

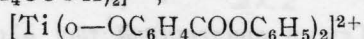
Πίναξ 1

Άλογονούχος Ένωσις	Διαλύτης	Σολβωλυτικών προϊόντων	Βιβλιογραφία
TiCl ₄	H ₂ O	Ti(OH) ₄	25
»	C ₂ H ₅ OH	TiCl ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	26
»	CH ₃ CCl ₃ CHCH ₂ OH	TiCl(OC ₄ H ₉ Cl ₃) ₃	26
«	C ₆ H ₅ OH	Ti(OC ₆ H ₅) ₄	22
»	ClC ₆ H ₄ OH (όρθο)	Ti(OC ₆ H ₄ Cl) ₄	27
»	C ₆ H ₄ (OH) ₂	H ₂ Ti(C ₆ H ₄ O ₂) ₃	27
»	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	TiCl ₂ (CH ₃ COCHCOCH ₃) ₂	20,28
»	CH ₃ COOH	TiCl ₂ (OCOCH ₃) ₂	29
»	NH ₃	TiCl(NH ₂) ₃	30
»	CH ₃ NH ₂	TiCl ₂ (HNCH ₃) ₂	31
»	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	TiCl ₂ (NHCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂	32
»	(CH ₃) ₂ NH	TiCl ₃ [N(CH ₃) ₂] · 2NH(CH ₃) ₂	31
»	RNH ₂ (αρωματικά αμιναι)	Ti(NHR) ₄	33
»	HSO ₃ F	TiCl ₂ (SO ₃ F) ₂	34
»	HF	TiClF ₃	35
TiBr ₄	H ₂ O	Ti(OH) ₄	25
»	C ₁₀ H ₇ OH (β-ναφθόλη)	TiBr ₂ (OC ₁₀ H ₇) ₂	22
»	C ₅ H ₁₀ NH (πιπεριδίνη)	Ti(C ₅ H ₁₀ N) ₄	22,36
TiI ₄	H ₂ O	Ti(OH) ₄	37
»	N ₂ O ₄	Ti(NO ₃) ₄	38

ρουσία ύδατος, λόγω του ότι το ύδωρ προστίθεται εύκολότερον εις το μεταλλικόν ιόν.

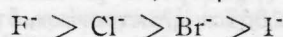
2. Κατιονικοί σύμπλοκοι ενώσεις.

Όλιγαί μόνον σύμπλοκοι ενώσεις του τιτανίου ανήκουν εις την κατηγορίαν αυτήν (18, 19, 20) π.χ.: [Ti(o-OC₆H₄COOH)₂]²⁺,



3. Άνιονικοί σύμπλοκοι ενώσεις.

Σύμπλοκοι ενώσεις του γενικού τύπου TiX₆²⁻ σχηματίζονται από όλες τας τετρα-άλογονούχους ενώσεις του τιτανίου (21). Η σταθερότης των έλαττούται κατά την σειράν



Έχει αναφερθή ότι η δομή των είναι όκταεδρική (17) όφειλομένη εις d²sp³ ύβριδίωσιν.

4. Ουδέτεροι σύμπλοκοι ενώσεις.

Η συχνότερον εύρισκομένη αναλογία δότου-δέκτου μεταξύ άπλως συνδεδεμένων (monodentate) ύποκαταστατών και άλογονούχων ενώσεων του τιτανίου (IV) είναι 2:1 βασιζόμενη εις όκταεδρικήν δομήν (22).

Διττώς συνδεδεμένοι χηλικοί ύποκαταστάται συχνάκις δεικνύουν (23) την αναλογίαν 1:1. Εύρέθη, ότι υπάρχουν επίσης μερικά σύμπλοκοι ενώσεις των άλογονούχων ενώσεων του τιτανίου (IV), αι όποια έχουν αριθμόν συντάξεως πέντε.

Εις την περίπτωση του τετραϊωδιούχου τιτανίου δέν ύπάρχει ένδειξις ότι σχηματίζει συμπλόκους ενώσεις με πολλούς οργανικούς και άνορ-

γάνους ύποκαταστάτας. Ούτω δέν παρετηρήθη αντίδρασις με χλωριούχον νιτροζύλιον, ύδροθειον, άλογονούχους και όξυ-άλογονούχους ένώσεις του φωσφόρου, χλωριούχον θειονύλιον, διοξάνην, τετραύδροφουράνιον και τετραύδροπυράνιον. Είναι επίσης δύσκολον να άπομονωθούν αι σύμπλοκοι μετ' αιθέρων ένώσεις λόγω της μικράς των σταθερότητος. Το μεγάλο μέγεθος του ίδιου πιθανώς προξενεί τας άνωτέρω άνωμαλίας εις τον σχηματισμόν συμπλόκων ένώσεων.

5. Ίδιότητες των συμπλόκων ενώσεων.

Αι σύμπλοκοι ένώσεις των άλογονούχων ενώσεων του τιτανίου (IV) εύκόλως άποσυντίθενται ύπο του ύδατος. Μερικαί είναι εύδιάλυτοι εις οργανικούς διαλύτας. Αι έξ αυτών αδιάλυτοι εις τους οργανικούς διαλύτας είναι συνήθως μικράς πτητικότητας. Ταύτα άπεδόθησαν εις τον πολυμερισμόν των συμπλόκων τούτων ένώσεων δια μέσου γεφυρών άλογόνου-άλογόνου ή άλλων γεφυρών, εις τας όποιας συμμετέχει ό ύποκαταστάτης.

Πλείστα σύμπλοκοι ένώσεις, όταν θερμανθούν (24), διασπώνται πλήρως. Γενικώς όσον άσθενεστέρα είναι η βάση, τόσον χαμηλοτέρα είναι η θερμοκρασία, εις την όποιαν αρχίζει η διάσπασις.

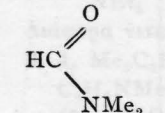
Εις τον πίνακα 2 αναφέρονται μερικαί σύμπλοκοι ένώσεις των άλογονούχων ένώσεων του τιτανίου (IV) με διαφόρους ύποκαταστάτας.

Άντιδράσεις των άλογονούχων ένώσεων του τιτανίου με ένώσεις του άζώτου.

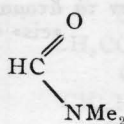
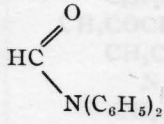
1. Γενική συμπεριφορά.

Όταν σχηματίζονται σύμπλοκοι ένώσεις με-

Πίναξ 2. Α = όξυγονόν και άλλοι δόται εκτός άζώτου.

Δέκτης	Δότης Α	Αναλογία Δέκτη : Δότου	Βιβλιογραφία	Παρατηρήσεις
TiF ₄	CH ₃ COCH, CH ₃ COCH ₃ C ₃ H ₇ OH, (CH ₃) ₂ SO	1 : 2	39	N.M.R. μετρήσεις έδειξαν ότι αυτά αι σύμπλοκοι ένώσεις έχουν τα άτομα του δότου εις «cis» θέσιν
»		1 : 2	39	
»	*Αλειφατικοί και άρωμα- ματικοί άλδεύδαι, νιτρο-ένώσεις	1 : 1	39	
»	Me ₂ NCOMe	1 : 2	39	
»	(Me ₂ N) ₂ CO	1 : 2	39	
»	Me ₂ C = NOH	1 : 2	39	
»	Et ₂ O	1 : 2, 1 : 1	39	
»	O(CH ₂ CH ₂) ₂ O	1 : 1	39	
»	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	1 : 1	39	
»	H ₂ O	1 : 1	35	
»	C ₂ H ₅ OH	1 : 1	35	
TiCl ₄	CCl ₃ COOH	1 : 1	41	
»	SO ₃	1 : 2, 1 : 3	42	
»	SO ₂	1 : 1	43	
»	*Ηλιοτροπίνη	1 : 1	44	
»	C ₂ H ₅ SH	1 : 1	45	
»	(C ₆ H ₅) ₃ PO	1 : 2	46	
»	(C ₂ H ₅ COO) ₂	1 : 1	47	
»	(C ₂ H ₅) ₂ O	1 : 2	48, 49	Βίαία αντίδρασις παράγουσα κρυσταλλικόν σώμα, τό όποϊόν υδρολύεται εύκόλως εις τήν θερμοκρασίαν δωματίου.
»	(CH ₃) ₂ O	1 : 1	50	
»	Διάφοροι έστέρεις άλει- φατικών και άρωματικών όξέων	1 : 1	51, 52, 45, 53,	1 : 2 επίσης δυνατόν. Αί σύμπλοκοι ένώσεις έμφανί- ζονται σταθεραί έν διαλύματι.
»	CH ₃ COOC ₂ H ₅	1 : 1	54	Αύτη δύναται νά άποσταχθῆ χωρίς διάσπασιν.
»	o-C ₆ H ₄ (OCOCMe ₃) ₂	1 : 1	44	
»	Διάφορες κετόνες	1 : 1	18, 56, 57, 58, 59	
»	*Ακυλογλωρίδια	1 : 1	18, 60, 61	*Εμφανώς ιονικαί και σταθεραί έν διαλύματι.
»	POCl ₃	1 : 1, 1 : 2	15, 63, 64	*Εμφανώς ιονικαί εις διάλυμα POCl ₃ άμφότερα τελείως δια- σπώμενα εις άέριον φάσιν.
»	C ₆ H ₅ NO ₂	1 : 1	65	
»	μ-C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	1 : 1, 2 : 1, 4 : 1	59	
»	π-C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	1 : 3, 2 : 1	59	
»	SeOCl ₂	1 : 2	66	
»	SO ₂ Cl ₂	1 : 2	67	
»	PH ₃	1 : 1, 1 : 2	68	
»	H ₂ S	1 : 1, 1 : 2, 2 : 1	69	
»	SCl ₂	1 : 1, 2 : 1	70	
»	C ₄ H ₉ COOH	1 : 1, 1 : 2	} 72, 73	
»	C ₅ H ₁₁ COOH	1 : 1		
»	iso-C ₂ H ₁₁ COOH	1 : 2		
»	Τετραυδροφουράνιον τετραυδροπυράνιον	1 : 1	74	
»	άνισόλη, δι-ισοπρο- πύλ-αίθρη	1 : 2		*Η σταθερότης των ένώσεων έλαττούται κατά τήν άκόλου- θον σειράν τετραυδροφουρά- νιον > τετραυδροπυράνιον > άνι- σόλη > δι-ισοπροπύλ-αίθρη.

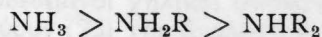
Πίναξ 2. (Συνέχεια)

TiCl ₄	Διοξιάνη όξακυκλοεξάνιον, όξακυκλοπενιάνιον, μεθυλοπρόπυλο-αιθήρ	1 : 1	75	Αί ενώσεις παρασκευάσθησαν εις CCl ₄ . Όλοι είναι κίτρινοι στερεαί ενώσεις. TiCl ₄ διασπᾷ τὴν τριοξάνη καὶ δίδει CH ₂ =O καὶ ἴσως πολυμερῆ τοῦ πολυμεθυλένο ὀξειδίου.
'		1 : 1	76	
'		1 : 2	76	
'	NeCOPh	1 : 1, 1 : 2	18, 56	
TiBr ₄	(C ₂ H ₅) ₂ O	1 : 2	77	
'	SO ₂	2 : 1	22, 43	
'	Τετραϋδροφορράνιον τετραϋδροπυράνιον	1 : 1, 1 : 2	79, 80	
'	H ₂ S	1 : 2, 1 : 1	22, 81	
'	Διοξιάνη	1 : 1	79, 82	
'	(C ₈ H ₇) ₂ O	1 : 1	82	
'	POBr ₃	1 : 2	46	
'	PH ₃	1 : 2	22	

Ἡ προσθήκη γίνεται διὰ μέσου ἀμφοτέρων τῶν ὀξυγόνων.

ταξὺ τῶν ἀλογονούχων ἐνώσεων τοῦ τιτανίου (IV) καὶ δοτῶν ἠλεκτρονίων, ὡς π.χ. ἐνώσεις τοῦ ὀξυγόνου, τὸ μονῆρες ζεύγος τοῦ δότου εἰσέρχεται εἰς μίαν μὴ κατειλημμένην ὑβριδωμένην σπιβάδα τοῦ μετάλλου καὶ σχηματίζεται εἰς σ-δεσμὸς (L → M). Σολβόλυσις ἐπίσης λαμβάνει χώραν μὲ πρωτονικούς διαλύτας ὡς π.χ. αἱ ἀλκοόλαι. Ὅμοια συμπεριφορὰ τῶν δοτῶν, οἱ ὅποιοι περιέχουν ἄζωτον θὰ ἀνεμένετο, ἀλλὰ προκαταρκτικαὶ μελέται ἔδειξαν, ὅτι ἐκτὸς τοῦ σχηματισμοῦ συμπλόκων καὶ τῆς σολβολύσεως, αἱ ἐνώσεις τοῦ ἀζώτου δυνατὸν νὰ προκαλέσουν ἀναγωγὴν τοῦ ἀτόμου τοῦ τιτανίου.

Αἱ ἀντιδράσεις τῆς ἀμμωνίας, πρωτοταγῶν καὶ δευτεροταγῶν ἀμινῶν μετὰ ἀλογονούχων ἐνώσεων τοῦ τιτανίου (IV) ἀνεφέρθησαν προηγουμένως (πίναξ 1). Κατ' αὐτὰς λαμβάνει χώραν σολβόλυσις καὶ ἐμφανίζονται φαινόμενα στερεοχημικῆς παρεμποδίσεως. Ἡ ἀμμωνία, ὡς ἰσχυρὸς πρωτονικός διαλύτης, ἀναμένεται νὰ ἐμφανίξη μίαν ἐλάττωσιν εἰς τὴν σολβόλυσιν κατὰ τὴν σειράν:



Αἱ ἀντιδράσεις προσθήκης, εἰς τὰς ὁποίας τὸ τιτάνιον ἐμφανίζεται μὲ μεγαλύτερον ἀριθμὸν συντάξεως ἀπὸ ἕξ, π.χ. TiBr₄ · 6NH₃, πιθανῶς νὰ εἶναι μίγματα σολβολουτικῶν προϊόντων. Ἐν τούτοις, τῇ βοήθειᾳ τῶν ἀκτίνων X εὐρέθη, ὅτι ἡ συμπλοκὸς ἐνώσις TiF₄ · 4NH₃ κρυσταλλοῦται εἰς τὸ κυ-

βικὸν σύστημα. Μία συμπλοκὸς ἐνώσις τοῦ τιτανίου μὲ τέσσερα μόρια ἀμμωνίας θὰ εἶναι τὸ πρῶτον παράδειγμα ἀριθμοῦ συντάξεως ὀκτώ.

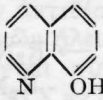
Εἰς τὸν πίνακα 3 ἀναφέρονται μερικαὶ συμπλοκοὶ ἐνώσεις τῶν ἀλογονούχων ἐνώσεων τοῦ τιτανίου (IV) μὲ διαφόρους ἐνώσεις τοῦ ἀζώτου.

2. Σχηματισμὸς συμπλόκων καὶ ἀναγωγὴ εἰς συστήματα περιλαμβάνοντα τετραχλωριοῦχον τιτάνιον καὶ τριτοταγεῖς ἀμίνες.

α) Τετραχλωριοῦχον τιτάνιον καὶ τριμεθυλαμίνη: Ἐχει ἀναφερθῆ (85), ὅτι τὸ τετραχλωριοῦχον τιτάνιον ἀντιδρᾷ μετὰ τῆς τριμεθυλαμίνης εἰς τὴν ἀέριον φάσιν καὶ δίδει μίγμα προϊόντων, τὰ ὁποῖα δύνανται μερικῶς νὰ διαχωρισθοῦν δι' ἐξαχνώσεως. Οἱ ἀνωτέρω ἐρευνηταὶ ἔλαβον ἐνδείξεις διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ προϊόντος προσθήκης TiCl₄ · NMe₃ καὶ ἐχαρακτήρισαν τὴν συμπλοκὸν ἐνώσιν τοῦ τιτανίου εἰς ὀξειδωτικὴν κατάστασιν τρία TiCl₃ · 2NMe₃. Ἡ ἐνώσις TiCl₃ · 2NMe₃ παρεσκευάσθη συνθετικῶς ἀπ' εὐθείας ἀπὸ τριχλωριοῦχον τιτάνιον καὶ τριμεθυλαμίνη. Οἱ προτεινόμενοι μηχανισμοὶ δι' αὐτὴν τὴν ἀντίδρασιν εἶναι οἱ ἀκόλουθοι:

1) Ἡ NMe₂CH₂Cl ἢ περισσότερον χλωριωμένη παράγωγα τῆς ἀμίνης δύνανται νὰ σχηματίζονται μὲ ταυτόχρονον σχηματισμὸν ὑδροχλωρίου καὶ τριχλωριούχου τιτανίου. Τὸ ὑδροχλωρίον συνδυάζεται μὲ τὴν NMe₂CH₂Cl καὶ δίδει ἄλας ἢ ἔτε-

Πίναξ 3.

Δέκτης	Δότης	*Αναλογία Δέκτην : Δότου	Βιβλιογραφία	Παρατηρήσεις
TiF ₄	C ₅ H ₅ N	1 : 1	39, 35, 84	
»	»	1 : 2	39, 22, 84	
»	NMe ₃	1 : 1	39	
»	NEt ₃	1 : 1	84	1 : 2 επίσης δυνατόν
»	Διάφορα νιτρίλια	1 : 1	22	
»	2, 4, Me ₂ C ₅ H ₃ N	1 : 1	39	
»	C ₆ H ₅ NMe ₂	1 : 1	39	
»	(Me ₂ N) ₄ C ₂	4 : 1	39	
»	Me ₂ NCH ₂ CH ₂ NMe ₂	1 : 1	39	
»		1 : 1	39	
»	NH ₃	1 : 4	83	
»	CH ₃ NH ₂	1 : 1	22	
»	C ₂ H ₅ N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	1 : 5	39	Περιπτώσεις όπως αυτή, εις τας οποίας ο δότης έχει δύο διαφορετικές προστιθεμένας ομάδας, δεν έχει εξηγηθή ακριβώς ποία ομάδα αποτελεί τον δότην ένεκα έλλείψεως πειραματικών δεδομένων π.χ. υπέρυθρον φάσμα.
TiCl ₄	Κιλονίνη	1 : 1	40	
»	γ-πικολίνη	1 : 4	40	
»	C ₅ H ₁₁ N	1 : 1	40	
»	πυροδόλη	1 : 2	55	
»	τρι-ινδόλη	1 : 2	55	
»	NH ₃	1 : 6	62	Πιθανώς είναι έν άμμωνολυτικόν προϊόν.
»	NH ₃	1 : 4	78	*Έχει αναφερθή (85) άναγωγή του Ti ⁴⁺ . Κατά την διάσπασίν της ελήφθη TiNCl (87, 88, 89, 30).
»	N(C ₂ H ₅) ₃	2 : 1, 1 : 4, 1 : 1	84, 90, 91, 92, 93	*Άναγωγή του Ti ⁴⁺ .
»	NPr ₃ ⁿ	1 : 1	93	
»	NMe ₃	1 : 1	85, 23, 93	Με περίσσεια NMe ₃ λαμβάνει χώραν άναγωγή.
»	H ₂ CN	1 : 2	94	
»	NBu ₃ ⁿ	1 : 1	93	
»	ClCN	1 : 2	95	*Έμφανώς ιονική έν διαλύματι, δίδουσα πιθανώς TiCl ₆ ²⁻ + 2CN ⁺ .
»	BrCN	2 : 3, 1 : 2	59, 96	
»	NOCl	1 : 2	97	Πιθανώς ιονική έν διαλύματι, δίδουσα TiCl ₆ ²⁻ + NO ⁺ .
»	*Ινδόλη	1 : 2	55	
»	Διάφορα όργανικά νιτρίλια	1 : 2	22, 99, 100, 101, 59	
TiBr ₄	C ₅ H ₅ N	1 : 2, 1 : 4	22, 102	
»	(C ₆ H ₅) ₂ NH	1 : 1	22	
»	C ₅ H ₁₀ NH	1 : 4	102	
»	NH ₃	1 : 8, 1 : 2, 1 : 6	103, 104, 105	Πιθανώς λαμβάνει χώραν άμμωνόλυσις (ammonolysis). Αί χλωριούχοι ένώσεις του Ge (IV), V (IV) όμοιάζουν πολύ του τιτανίου, (106, 107, 108).
»	*Έξαμεθυλένο-τετραμίνη (C ₆ H ₁₂ N ₄)	2 : 7	109	
»	NMe ₃	1 : 1	110	
»	NEt ₃	1 : 1	93	
»	Διάφορα νιτρίλια	1 : 2	22	
TiI ₄	C ₅ H ₅ N	1 : 2	22	
»	NEt ₃	1 : 1	93	

τιτα-
πρω-
πιλο-
τιτα-
ήματα
τριτο-
αμί-
ύχον
τήν
ποία
εως.
τόν
Cl₄.
οσιν
γρία
επά-
χον
μη-
κό-
μέ-
κτί-
ίου
υν-
τε-

ρον μόριον τριμεθυλαμίνης και δίδει $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$. Τα διάφορα χλωριωμένα προϊόντα της αμίνης δύνανται να αντιδράσουν με τριμεθυλαμίνη δια να δώσουν άλατα του άμμωνίου. Το τριχλωριούχον τιτάνιον αντιδρά με την τριμεθυλαμίνη και δίδει $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$.

2) Αί ελεύθεροι ρίζαι NMe_2CH_2 από την τριμεθυλαμίνη δύνανται να σχηματίσουν διμερή προϊόντα ή ύψηλου μοριακού βάρους οργανικά πολυμερή. Μία ποσότης του ύδροχλωρίου και του τριχλωριούχου τιτανίου δύνανται να προστεθῆ εἰς τὸ βασικὸν ἄτομον τοῦ ἀζώτου δίδουσα ἄλατα ἢ ὑψηλοῦ μοριακοῦ βάρους προϊόντα προσθήκης, ὡς ἐπίσης καὶ $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$.

Ἡ ἀναγωγὴ τοῦ τετραχλωριούχου τιτανίου ὑπὸ τῆς τριμεθυλαμίνης ἔχει ἐρευνηθῆ καὶ ὑπὸ ἄλλων ἐρευνητῶν (121, 93).

Ἡ παραδοχὴ (102) ἰονικῆς κατασκευῆς τῆς ἐνώσεως, $\text{Ti}(\text{NMe}_3)_4\text{Cl}_4$ εὑρίσκεται εἰς ἀντίθεσιν μετὰ τὰ ἀνωτέρω ἀποτελέσματα.

Οἱ ἀνωτέρω προτεινόμενοι μηχανισμοὶ στεροῦνται πειραματικῶν δεδομένων ἐπὶ τοῦ σχηματιζομένου οργανικοῦ ὑπολείμματος. Μόνον συστηματικὴ ἀνάλυσις τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως θὰ δώσῃ τὴν ἀπάντησιν εἰς τὸ πρόβλημα τοῦτο.

β) *Τετραχλωριούχον τιτάνιον, τριαιθυλαμίνη ὡς καὶ ἄλλαι τριτοταγεῖς ἀμῖναι.* Ἡ ἀνάλογος αὕτη ἀντίδρασις τοῦ τετραχλωριούχου τιτανίου καὶ τῆς τριαιθυλαμίνης δὲν ἔδωκε ἰκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα, ἐπειδὴ ἡ μεταξὺ των ἀντίδρασις δὲν ἦτο πλήρης (110).

Ἐν τούτοις ἡ ἀναλογία 1:1 ἐλήφθη κυρίως, ὅταν τὰ ἀντιδρώντα ἀνέμιχθησαν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν. Ἦτο ἐπίσης ἐμφανὴς ἡ ἔνδειξις σχηματισμοῦ προϊόντος ἀναγωγῆς τοῦ τιτανίου, τὸ ὁποῖον δὲν ἀπεμονώθη. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν -70°C δὲν παρατηρήθη ἀναγωγὴ, ἐσχηματίσθη δὲ μόνον τὸ καθαρὸν προϊόν προσθήκης, τὸ ὁποῖον ἀπεμονώθη καὶ ἐχαρκτηρίσθη (93). Τα αὐτὰ ἀποτελέσματα ἐλήφθησαν, ὅταν ἐχρησιμοποιήθη ἡ τρι-*n*-προπυλαμίνη καὶ τρι-*n*-βουτυλαμίνη. Μετὰ τὰ ὑπάρχοντα ἀποτελέσματα δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἐξαχθοῦν συμπεράσματα διὰ τὰ σχηματισθέντα προϊόντα ἀναγωγῆς τοῦ τιτανίου. Τα ἀνωτέρω ἀποτελέσματα εὑρίσκονται εἰς ἀντίθεσιν τῶν ἀναφερθέντων ὑπὸ ἄλλων ἐρευνητῶν (92, 102).

γ) *Τετραχλωριούχον τιτάνιον καὶ πυριδίνη.* Εἰς τὸ σύστημα αὐτὸ ἡ περίσσεια τῆς πυριδίνης ἀνάγει τὸ ἄτομον τοῦ τιτανίου (98). Τελευταίως ἀνεφέρθη (110), ὅτι ἡ σχηματισθεῖσα ἐνωσις τοῦ τιτανίου (III) πρέπει νὰ εἶναι ἡ $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{Py}$, ἢ ὁποῖα παρεσκευάσθη καὶ ἀπ' εὐθείας ἀπὸ τριχλωριούχον τιτάνιον καὶ πυριδίνη.

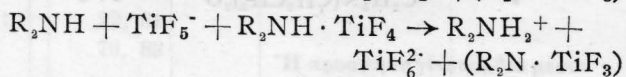
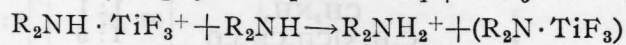
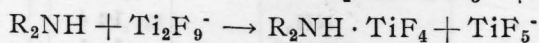
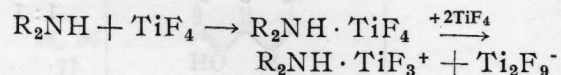
3. *Ἀντιδράσεις τοῦ τετραφθοριούχου τιτανίου μετὰ δευτεροταγεῖς καὶ τριτοταγεῖς ἀμῖνας.*

Αἱ ἀντιδράσεις τοῦ τετραφθοριούχου τιτανίου μετὰ δευτεροταγῶν ἢ τριτοταγῶν ἀμινῶν καὶ ἐν ἀπουσίᾳ διαλυτικοῦ ἀνάγοντος τὸ τιτάνιον (IV) εἰς

τιτάνιον (III). Ἡ ἀναγωγὴ αὕτη παρατηρήθη ἀκόμη καὶ ὅταν αἱ ἀντιδράσεις ἐλάμβανον χώραν (84) εἰς τοὺς -78°C .

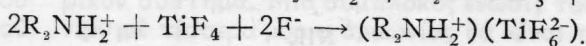
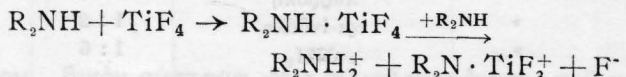
Ἡ φύσις τῆς αμίνης καὶ αἱ συνθήκαι ἀντιδράσεως ἐπηρεάζουν τὴν πορείαν τῶν ἀνωτέρω ἀντιδράσεων. Ὅταν ἡ ἀμίνη προστίθεται εἰς τὸ τετραφθοριούχον τιτάνιον, τὸ προϊόν προσθήκης ἰονίζεται, σχηματίζον ἐξαφθοριοτιτανικὸν ἰόν. Μόρια τῆς ἐν περισσεῖᾳ εὑρισκομένης αμίνης ἀποσποῦν πρωτόνια ἐκ τῆς συμπλόκου ἐνώσεως, $\text{R}_2\text{NH} \cdot \text{TiF}_3^+$, καὶ οὕτω σχηματίζεται τὸ οὐδέτερον ἀμιδοτριφθοριοτιτάνιον.

Ὁ προτεινόμενος μηχανισμὸς εἶναι ὁ ἀκόλουθος (111):



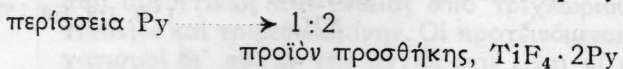
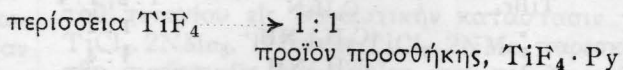
ὅπου $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i$.

Ὅταν ἡ ἀμίνη εἶναι ἐν περισσεῖᾳ, τότε σχηματίζεται ὀλιγώτερον ἐξαφθοριοτιτανικὸν ἰόν ἢ τοι:

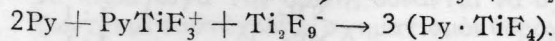
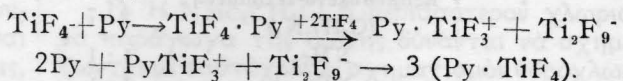


Μετὰ τῆς τριαιθυλαμίνης λαμβάνουν χώραν ἀνάλογοι ἀντιδράσεις, ὅταν ἡ ἀμίνη προστίθεται εἰς τὸ τετραφθοριούχον τιτάνιον. Αἱ ληφθεῖσαι ἐνώσεις εἶναι τὸ 1:1 προϊόν προσθήκης, προσέτι δὲ τριφθοριοτριαιθυλαμινοτιτάνιον καὶ ἐξαφθοριοτιτανικὸν ἰόν.

Ὅταν ἡ ἀντίδρασις λαμβάνῃ χώραν εἰς περισσεῖαν αμίνης, τότε σχηματίζονται προϊόντα προσθήκης μετὰ ἀναλογίαν 1:1 καὶ ἴσως 1:2. Ὅμοια ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν μετὰ τὴν πυριδίνη καὶ τὸ τετραφθοριούχον τιτάνιον, μετὰ τὴν διαφορὰν ὅτι ἡ πυριδίνη δὲν εἶναι τόσον ἰσχυρὰ βᾶσις, οὕτως ὥστε νὰ προκαλέσῃ τὸν ἰονισμόν τοῦ προϊόντος προσθήκης, μετὰ ἐπακόλουθον τὴν ἀναγωγὴν τοῦ ἰόντος τοῦ τιτανίου:



Ὁ μηχανισμὸς εἶναι ὁ ἀκόλουθος:



Ἡ σύμπλοκος ἐνωσις $\text{Py} \cdot \text{TiF}_4$ δὲν διαλύεται εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες καὶ πιθανῶς νὰ ἔχη πο-

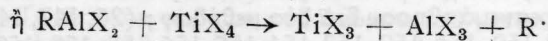
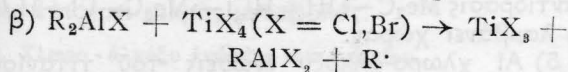
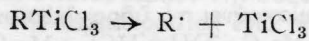
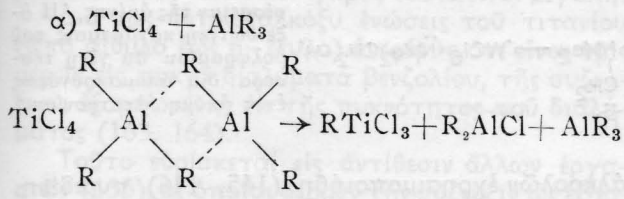
λυμερή κατασκευήν με αριθμόν συντάξεως του ατόμου του τιτανίου ξξ.

4. Αντιδράσεις του τετραχλωριούχου τιτανίου με τριφαίνυλο παράγωγα του άζώτου, φωσφόρου, άρσενικού, άντιμονίου.

Έκ τής μέχρι τουδε συμπεριφοράς των άμινών κατέστη άντιληπτόν, ότι ή άναγωγή των τετρα-άλογονούχων ένώσεων του τιτανίου έπηρεάζεται ένδεχομένως από την βασικότητα των άμινών. Αί άνωτέρω άμιναι είναι άσθενέστεραι βάσεις των τριτοταγών άλειφατικών άμινών, άπεδείχθη (93, 112) δέ, ότι ή παρουσία τής βάσεως έν περισσειά δέν προκαλεί άναγωγήν του τετραχλωριούχου τιτανίου, έν αντιθέσει προς την συμπεριφοράν των τριτοταγών άλειφατικών άμινών. Έν τούτοις σχηματίζονται σύμπλοκοι ένώσεις του τύπου $TiCl_4 \cdot 2Ph_3X$ ($X = N, P, As, Sb$), αί όποια υδρολύονται λίαν εύκόλως.

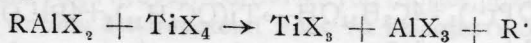
5. Άναγωγή των άλογονούχων ένώσεων του τιτανίου (IV) υπό τρις-άλκυλιωμένου άργιλίου ή άλκυλιο-άλογονο-άργιλίου.

Αί άνωτέρω άντιδράσεις έχουν καλώς μελετηθή υπό διαφόρων έρευνητών (113, 114, 115, 116, 117, 118, 119). Ο προτεινόμενος μηχανισμός είναι ό ακόλουθος:

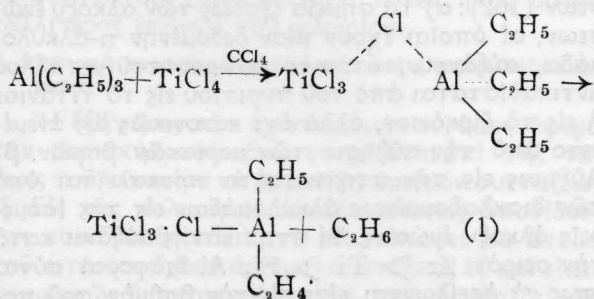


Τά συστήματα ταύτα έχρησιμοποιήθησαν ως καταλύται δια τον πολυμερισμόν του αίθυλενίου και είναι γνωστά ως καταλύται Ziegler.

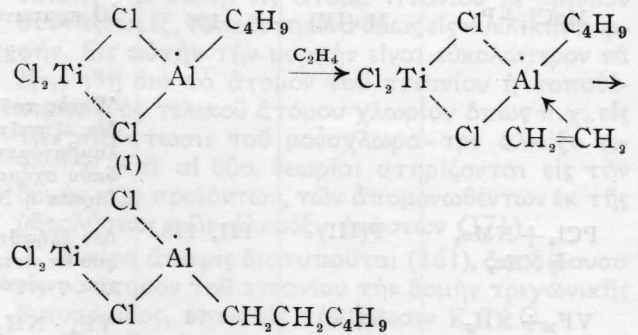
Τελευταίως (120) δια τας άνωτέρω καταλυτικές άντιδράσεις διετυπώθη ή άποψις, ότι μόνον ή άντιδράσις:



θα ήδύνατο να παρέχη έλευθέρας ρίζας. Όταν ό αριθμός των άλκυλιών αύξάνη, ή πορεία θα είναι ή ακόλουθος:



Από αυτήν την αντίδρασιν άπεμονώθη αίθάμιον. Η ρίζα (1) καταλύει τον πολυμερισμόν των όλεφινών. Ο προτεινόμενος μηχανισμός είναι ό ακόλουθος:

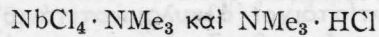


6. Ανάλογα άναγωγικά συστήματα.

Ανάλογα συστήματα, εις τά όποια παρατηρείται άναγωγή άλογονούχων ένώσεων στοιχείων μεταπτώσεως ή άλλου στοιχείου υπό τριτοταγών άμινών άναφέρονται εις τον πίνακα (4). Έπιπροσθέτως, ή αντίδρασις του τετραχλωριούχου γερμανίου και τής τριμεθυλαμίνης έδωσε μίαν σταθεράν (1:1) σύμπλοκον ένωσιν (121, 122, 123) και μίαν άσταθή (1:2). Όταν τό μίγμα των άντιδρώντων άφέθη επί 12 ώρας, τό χρώμα του μίγματος μετέπεσεν εις καστανόχρουν. Η άλλαγή αυτή του χρώματος δύναται να όφείλεται εις προϊόν άναγωγής, άν και δέν έγένητο άπόπειρα διαπιστώσεως αυτού (98).

Εις άλλα συστήματα δέν παρατηρήθη άναγωγή. Το τετραχλωριούχον ζιρκόνιον και ή τριμεθυλαμίνη σχηματίζουν (15) έν προϊόν προσθήκης 1:2. Τουτό άνεμένετο, δεδομένου ότι αί κατώτεροι όξειδωτικά καταστάσεις του ζιρκονίου είναι άσταθέστεραι των άντιστοιχών του τιτανίου. Έπίσης τό έξαφθοριούχον βολφράμιον και ή πυριδίνη (124) ή ή τριμεθυλαμίνη σχηματίζουν άπλά προϊόντα προσθήκης 1:3, ένώ με την άμμωνίαν 1:4.

Τό πενταφθοριούχον νιόβιον και ή άμμωνία ή ή πυριδίνη σχηματίζουν 1:1 προϊόντα προσθήκης (74) ως επίσης και ή αίθυλενοδιαμίνη, αλλά με την τριμεθυλαμίνη έπροτάθη (132) ότι λαμβάνει χώρα άναγωγή προς:



Τέλος τό πενταχλωριούχον ταντάλιον και ή τριμεθυλαμίνη ή τριαιθυλαμίνη σχηματίζουν 1:1 και 1:2 προϊόντα προσθήκης άντιστοιχώς (133).

Όπως γίνεται άντιληπτόν, αί άλογονούχοι ένώσεις των στοιχείων μεταπτώσεως άντιδρούν ποικιλοτρόπως με τας τριτοταγείς άμινας και παρουσιάζουν άσφαλώς μάλλον ένδιαφέρον δι' εύρύτεραν διερεύνησιν. Τουτό γίνεται περισσότερο σαφές, εάν τά άνωτέρω συστήματα παραλληλισθοϋν προς την καταλυτικήν συμπεριφοράν των συστημάτων Ziegler. Όμοία συμπεριφορά είναι πιθανώς δυνατή.

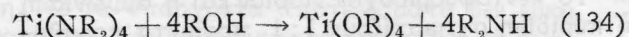
Πίναξ 4.

Αντιδρώντα	Προϊόντα	Βιβλιογραφία	Παρατηρήσεις
MoCl ₅ +Py	Mo(IV)	126	<p>Ο προτεινόμενος μηχανισμός είναι :</p> $2\text{MoCl}_5 + 8\text{Py} \rightarrow 2\text{MoCl}_4 \cdot 3\text{Py} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ - \overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5$ <p>Εκτός του ότι ο σχηματισμός της δευτέρας ενώσεως των προϊόντων δεν εξηγείται καλώς, εύρισκεται και εις αντίθεση με τα προϊόντα τα λαμβανόμενα (125) κατά τας αντιδράσεις του MoCl₅ και NMe₃ ή NEt₃, όπου σχηματίζονται μόνον προϊόντα προσθήκης. Και τούτο διότι θα έπρεπε ή NMe₃ και NEt₃ να συμπεριφέρονται όπως ή πυριδίνη.</p>
PCl ₅ + NMe ₃ ή NEt ₃	P(III)	127, 128	Δεν ελήφθησαν απλά προϊόντα προσθήκης του τριχλωριούχου φωσφόρου εν αντιθέσει προς την συμπεριφοράν ως δέκτου του πενταχλωριούχου φωσφόρου (129, 130).
VF ₅ + NH ₃ ή Py ή H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	V(IV)	74	VF ₅ · NH ₃ + NH ₄ F, VF ₅ · Py και VF ₅ · 3NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ άπεμονώθησαν.
VCl ₄ + NMe ₃	V(III)	12	Η σύμπλοκος ένωσης VCl ₃ · 2NMe ₃ άπεμονώθη.
WCl ₆ + R ₂ NH ή R ₃ N	W(IV)	131	<p>Αλατα βολφραμίου όξειδωτικής καταστάσεως τέσσαρα π.χ. :</p> <p>(NH₂R₂)₂⁺ · (WCl₆)²⁻ και (NHR₃)₂⁺ (WCl₆)²⁻. Ο προταθείς μηχανισμός είναι ό ακόλουθος :</p> <p>1) $\text{WCl}_6 + \text{NMe}_2 \rightarrow \text{WCl}_6 \cdot \text{NMe}_2 + \text{H}^+$</p> <p>2) $\text{WCl}_6 + \text{NMe}_2 \rightarrow \text{WCl}_6 \cdot \text{NMe}_2\text{CH}_2 + \text{H}^+$</p> <p>αί ρίζαι δύνανται να διμερίζονται ή να αντιδρούν με τον διαλύτην ή την περιείσσειαν της άμίνης. Η όξειδωτική κατάσταση του βολφραμίου θα γίνη τέσσερα διά άπομακρύνσεως ενός άκόμη ήλεκτρονίου.</p>

Άλκόξυ και χλωρο-άλκόξυ ενώσεις του τιτανίου

1. Γενική συμπεριφορά

Αί αντιδράσεις μεταξύ άλογονούχων ενώσεων του τιτανίου (IV) και των άλκοολών έχουν ήδη αναφερθή εις τό κεφάλαιον των πολυβουλικών αντιδράσεων. Ο δεσμός τιτανίου-όξυγόνου είναι πιθανώς σταθερότερος από τον δεσμόν τιτανίου-άζωτου και τούτο γίνεται φανερόν από την άκόλουθον μη αντίστρεπτην αντίδρασιν

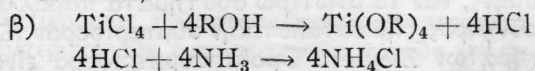


Άσθενείς δεσμοί (intermolecular coordinate bonds) σχηματίζονται μεταξύ του όξυγόνου της άλκόξυ ομάδος και του άτόμου του τιτανίου (135), ενώ αί αντίστοιχοι άλκυλαμινοτιτανίο ενώσεις είναι μονομερείς, πιθανώς ένεκα φαινομένου προστασίας (shielding effect).

2. Παρασκευαί αυτών

Διάφοροι μέθοδοι έχουν εφαρμοσθή δια την παρασκευήν των ενώσεων αυτών :

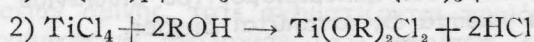
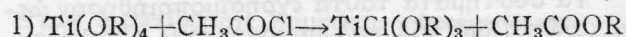
α) $\text{TiCl}_4 + 4\text{RONa} \rightarrow \text{Ti}(\text{OR})_4 + 4\text{NaCl}$: (135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144).
όπου R = Me, Et.



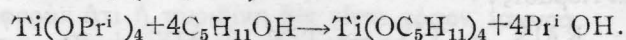
γ) Δια τας άλκόξυ ενώσεις των τριτοταγών

άλκοολών έχρησιμοποιήθη (145, 146) πυριδίνη, ή όποια άπομακρύνει τό ύδροχλώριον και ούτω ή αντίδρασις $\text{Me}_3\text{C}-\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{Me}_3\text{C}-\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ δεν λαμβάνει χώραν.

δ) Αί χλωρο-άλκόξυ ενώσεις του τιτανίου παρεσκευάσθησαν δια δύο μεθόδων ; (26, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159).



ε) Η πλέον κοινή μέθοδος αυτών είναι ή άλκοόλυσις (160, 161).



3. Ιδιότητες αυτών.

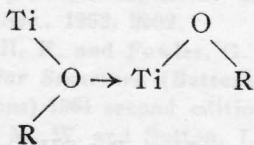
Δύο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά άξιζουσι ιδιαίτερας μνείας εις την χημείαν των άλκόξυ ενώσεων (162) : α) Τα σημεία ζέσεως των άλκόξυ ενώσεων, αί όποια έχουν μίαν δεδομένην η-άκυλομάδα, αύξάνουν, όταν τό άτομον του μετάλλου αντικαθίσταται από του πυριτίου εις τό τιτανίου ή εις τό ζιρκόνιον, αλλά όχι κανονικώς ως άνεμένετο από την αύξησιν των μοριακών βαρών. β) Αύξησις εις την πτητικότητα προκαλείται υπό των διακλαδουμένων άλκυλομάδων εις τας ίσομερείς άλκόξυ ενώσεις. Η πτητικότης αύξάνει κατά την σειράν $\text{Zr} > \text{Ti} > \text{Si}$. Αί διαφοραί αύται ίσως να όφείλωνται είτε εις τον βαθμόν του πο-

λυμερισμού, είτε εις τον ιονικόν χαρακτήρα των αλκόξυ ενώσεων.

Επί πλέον η άκτις του κεντρικού ατόμου θα ήδύνατο να άποτελή αίτιαν δι' αυτήν την διαφοράν των ιδιοτήτων των αλκόξυ ενώσεων του ζirkονίου και τιτανίου.

Τούτο καταφαίνεται σαφώς εις την περίπτωσιν των αλκόξυ ενώσεων τής πεντανόλης. Αΰξησις εις την πτητικότητα προκαλείται από διακλαδουμένας πέντυλο ομάδας εις τας αλκόξυ ενώσεις του πυριτίου, τιτανίου και ζirkονίου (146).

Διευτυπώθη η ακόλουθος άποψις (146) διὰ την εξήγησιν τής άνωμαλίας των ύψηλων σημείων ζέσεως εις τας όλιγώτερον διακλαδουμένας αλκόξυ ομάδας :



Η μοριακή αυτή σύνδεσις θα έλαττωϋται, όταν το κεντρικόν άτομον προστατεύεται από διακλαδουμένας αλκόξυ ομάδας.

Εις την περίπτωσιν διακλαδουμένων μονομερών πέντυλόξυ ενώσεων η προστασία είναι μεγάλη.

Διὰ τας τετρα-άλκόξυ ενώσεις του τιτανίου (άπό αίθυλο έως η - ξυλο) άνεφέρθη ότι είναι τριμερείς εις πυκνά διαλύματα βενζολίου, τής συζεύξεως έξαρτωμένης εκ τής πυκνότητος του διαλύματος (163, 164).

Τούτο εύρίσκειται εις αντίθεσιν άλλων έργασιών (135), αί όποίαι φέρουν την σύζευξιν ως έξαρτωμένην εκ τής θερμοκρασίας ενώ η συγκέντρωσις έπιφέρει μικράς μεταβολάς.

4. Χλωρο - αλκόξυ ενώσεις του τιτανίου.

Το θετικόν φορτίον του ατόμου του μετάλλου εις το τετραχλωριοϋχον τιτάνιον, το δημιουργούμενον από τὰ ηλεκτροαρνητικά άτομα του χλωρίου, έλαττωϋται με την αντικατάστασιν των ατόμων του χλωρίου από τας όλιγώτερον ήλεκτραρνητικάς αλκόξυ ομάδας (165). Τούτο θα έπρεπε να οδηγήσιν εις έλάττωσιν τής μοριακής συζεύξεως άναλόγως τής άνωτέρω αντικαταστάσεως, πράγμα το όποιον δεν συμφωνεί προς τὰ πειραματικά δεδομένα π.χ. το μονοχλωρο - τρι - αλκόξυ τιτάνιον είναι τριμερές ενώ το τριχλωρο - αλκόξυ τιτάνιον είναι μονομερές. Τούτο πιθανώς να όφείλεται, εις το ότι το όξυγονόν κατέχει ικανότητας δότου καλλιτέρας εκείνων του χλωρίου.

5. Μοριακή κατασκευή των αλκόξυ και χλωροαλκόξυ ενώσεων.

Η εξήγησις των άποτελεσμάτων, όσον άφορᾷ την μοριακήν σύζευξιν, στηρίζεται επί τής τάσεως του τιτανίου να έμφανίζη αριθμόν συντάξεως έξ. Εις τας πολυμερείς αλκόξυ ενώσεις άποδίδονται ποικίλαι δομαί. Κατά μίαν άποψιν τὰ άτομα του τιτανίου έχουν αριθμόν συντάξεως έξ και είναι γραμμικώς διατεταγμένα (163, 166) ως άπεδείχθη

δὲ διὰ μετρήσεων τῆ βοηθεία υπερύθρου ακτινοβολίας (167, 168) ταῦτα συνδέονται διὰ γεφυρῶν Ti-O-Ti. Άλλοι έρευνηταί (169, 170) στηρίζουν επίσης την δομήν εις άτομα τιτανίου με αριθμόν συντάξεως έξ, τοποθετημένα όμως εις κυκλικήν μορφήν. Εις αυτήν την μορφήν είναι εύκολώτερον να εξηγηθῆ διὰ τὸ άτομον του τιτανίου η τοποθέτησις ενὸς τελικοῦ ατόμου χλωρίου όπως π.χ. εις την περίπτωση του μονοχλωρο - τρι αλκόξυ τιτανίου. Καί αι δύο θεωρίαι στηρίζονται εις την δομήν των προϊόντων, των άπομονωθέντων εκ τής ύδρολύσεως των αλκόξυ ενώσεων (171).

Ετέρα άποψις διατυποῦται (161), άποδίδουσα εις τὸ άτομον του τιτανίου την δομήν τριγωνικῆς διπυραμίδος, όπως εις την ένωσιν K₂TiO₅.

Εκ των άνωτέρω γίνεται φανερόν, ότι είναι άναγκαίον να γίνουιν μετρήσεις δι' ακτίνων X, αι όποίαι θα μάς δώσουν σαφή εικόνα τής κατασκευῆς των αλκόξυ και χλωρο - αλκόξυ ενώσεων του τιτανίου.

6. Σχηματισμός συμπλόκων.

Η τάσις των αλκόξυ ενώσεων του τιτανίου να πολυμερίζωνται άνεφέρθη προηγουμένως. Άν και ὁ αριθμός των αλκόξυ ενώσεων των στοιχείων μεταπτώσεως είναι μεγάλος, εν τούτοις όλίγαι σύμπλοκοι ενώσεις με δότας ήλεκτρονίων έχουν αναφερθῆ. Τούτο πιθανώς να σημαίνει, ότι αι αλκόξυ ενώσεις των μετάλλων έχουν προτίμησιν δι' ενδομοριακούς δεσμούς και θα ήδύνατο ίσως να εξηγηθῆ από την μεγαλύτεραν πυκνότητα ήλεκτρονίων του όξυγονου τής αλκόξυ ομάδος, των αλκόξυ ενώσεων των μετάλλων, συγκρινομένης με εκείνην του όξυγονου των άλλων οργανικῶν μορίων (172). Έν τούτοις τὸ γεγονός, ότι αι αλκόξυ και χλωρο - αλκόξυ ενώσεις των μετάλλων δεικνύουν ιδιότητας πολυμερισμοῦ, άφήνει να έννοηθῆ, ότι σύμπλοκοι ενώσεις πρέπει να σχηματίζωνται με ύποκαταστάτας, έφ' όσον η πολυμερής κατασκευή αυτών δεν είναι πολύ σταθερά. Ο μικρός αριθμός των συμπλόκων ενώσεων, ὁ όποίος έχει αναφερθῆ μέχρι σήμερα, ίσως να όφείλεται εις τὸ γεγονός, ότι όλίγη εργασία έχει συντελεσθῆ εις αυτό τὸ πεδίον έρεύνης.

Σύμπλοκοι ενώσεις των αλκόξυ και χλωρο - αλκόξυ ενώσεων του τιτανίου αναφέρονται εις τὸν πίνακα (5).

S U M M A R Y

The transition elements of the group IVB. Titanium tetrachlorides

By A. K. ANAGNOSTOPOULOS

In this article a general behaviour of the elements of group IVB with special reference to titanium is reviewed. Hybridization, normal oxidation state, lower oxidation state, oxidation states of 0, -1, +1 and coordination number are discussed. Some properties of titanium tetrahalides, such as ionic and basic behaviour, hydro-

Πίναξ 5.

Αλλόξυ και χλωρο-αλλόξυ ένώσεις	Δότης	Αναλογία Δέκτην : Δότου	Βιβλιογρα- φία	Παρατηρήσεις
Ti(OBu ⁿ) ₄	NH ₃	1 : 1	147	
Ti(OBu ⁱ) ₄	Bu ⁱ OH	1 : 1	173	
Ti(OPri) ₄	N ₂ H ₄	1 : 1, 2 : 1	173	
Ti(OC ₆ H ₅) ₄	NH ₃	1 : 1	86	
»	C ₆ H ₅ OH	1 : 1	86	
»	NH ₂ Me	1 : 1	86	
»	NHMe ₂	1 : 1	86	
»	NEt ₃	1 : 1	86	
»	NC ₅ H ₅	1 : 1	86	
»	COMe ₂	1 : 1	86	
»	Διοξάνη	1 : 1	86	
TiCl(OBu ⁿ) ₃	NC ₅ H ₅	1 : 1	147	
»	NH ₃	1 : 3	147	
»	NH ₃	1 : 1	147	Κατά την προσθήκην Bu ⁿ OH παρή- χθη (Bu ⁿ O) ₄ Ti ενώ δια προσθήκης MeOH ελήφθη (Bu ⁿ O) ₃ Ti · OMe.
TiCl ₃ · OBu ⁿ	Py	1 : 3	147	
»	NH ₃	1 : 5	147	Με 3MeOH παρήχθη (Bu ⁿ O)— Ti(OMe) ₃ και με 3Bu ⁿ OH ή (Bu ⁿ O) ₄ Ti.
»	NH ₃	1 : 3	147	Παρεσκευάσθη διά θερμάνσεως του πενταμωνιακού συμπλόκου άλατος έπι 12 ώρας εις 40 °C, 1 - 5 mmHg.
TiCl ₃ · OEt	CH ₃ CO ₂ Et	1 : 1	54	Αποστάζει υπό ήλαττωμένην πίεσιν χωρίς μεταβολήν της συνθέσεως. Του το σημαίνει σταθερόν 0 → Ti δεσμόν.
TiCl ₃ · OPri	CH ₃ CO ₂ Et	1 : 1	54	
TiCl ₃ OEt	C ₅ H ₅ N	1 : 2	174	
TiCl ₂ (OEt) ₂	C ₅ H ₅ N	1 : 2	174	
TiCl(OEt) ₃	C ₅ H ₅ N	1 : 1	174	
TiCl ₃ OEt	NMe ₃	1 : 2	174	
TiCl ₂ (OEt) ₂	NMe ₃	1 : 2	174	
TiCl(OEt) ₃	NMe ₃	1 : 1	174	

lysis and behaviour in non - aqueous solvents, are specially given. It is also pointed out a general behaviour of titanium (IV) halides with ligands which includes complex formation, cationic, anionic and neutral complexes and properties of the complexes. Some complexes of titanium tetrahalides are listed in tables with their characteristic properties.

The literature relating to complex formation by nitrogen compounds is reviewed. In general systems involving titanium (IV) halides and amines, titanium (III) halide complexes have been isolated. This unusual phenomenon is not widespread amongst transition elements, but some other cases of reduction by amines are noted.

The behaviour of Ziegler catalyst for poly-

merisation of olefines is discussed. A mixture of titanium (IV) chloride and triethylamine exhibited no catalytic behaviour despite the possible analogy of this system with Ziegler catalysts.

Alkoxy and chloroalkoxy titanium compounds including their general behaviour, preparation, properties, structure and complex formation, are cited. The acceptor properties of these compounds are discussed.

REFERENCES

1. Wells, A. F. : *Structural Inorg. Chemistry* (Oxford at the Clarendon press 1950).
2. Emeléus, H. J. and Anderson, J. S. : *Modern aspects of Inorg. Chem.*, (Routledge and Kegan Paul Ltd. London E. C. 1954).

3. Bassolo, F. and Pearson, R. G. : *Mechanisms of Inorg. reactions* (John Wiley and Sons, 1958) p. 40.
4. Orgel, L. E. : *An Introduction to transition metal chemistry* (London : Methuen Co. Ltd. 1960, New York : J. Wiley and Sons INC).
5. Nyholm, R. S. : *Proc. of Chem. Soc.*, 1961, 273.
6. Hezzog, S. and Taube, R. : *Angew. Chem.*, **70**, 469, (1958).
7. Orgel, L. E. : *J. Chem. Soc.*, 1961, 3683.
8. Clark, R. J. H., Lewis, J., Nyholm, R. S., Pauling, F. and Robertson, G. B. : *Nature*, **192**, 222 (1961).
9. Colton, R., Peacock, R. D., and Wilkinson, G. : *Nature*, **182**, 393, (1958).
10. Hoard, J. L. and Nordsieck, H. H. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 2853, (1939).
11. Lewis, J., Nyholm, R. S. and Smith, P. W. : *J. Chem. Soc.*, 1962, 2592.
12. Cartmell, E. and Fowles, G. W. A. : *Valency and Molecular Structure* (Butterworths Scientific Publications) 1961 second edition.
13. Lister, M. W. and Sutton, L. E. : *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 393, (1941).
14. Pipcher, G. and Skinner, H. A. : *J. Inorg. Nuclear Chem.* **7**, 8, (1958).
15. Drake, J. E. and Fowles, G.W.A. : *J. Chem. Soc.*, 1960, 1498.
16. Anagnostopoulos, A. Ph. D., : *Thesis* (Liverpool, 1965).
17. Fowles, G.W.A. and Nichol's, D. : *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **18**, 130, (1961).
18. Cullinane, N. M., Chard, S. J. and Leyshon, D.M. : *J. Chem. Soc.*, 1952, 4106.
19. Durrant, P. J. and Durrant, B. : *Introduction to advanced Inorg. Chem.*, Print in U. K. by W. Clowes and Sons Ltd. London 1962.
20. Paude, K. C. and Mehrota, R.C. : *Chem. and Ind.*, 1958, 1198.
21. Haegi, W. : *Bulletin de la Societé Chim. France*, 1955, 490.
22. Emeléus, H. J. and Rao, G. S. : *J. Chem. Soc.*, 1958, 4245.
23. Anagnostopoulos, A. : M. Sc., *Thesis* (Manchester, 1962).
24. Devin, C. and Perrot, R. : *Compt. Rend.*, **246**, 950, (1958).
25. Koning, T. and Pfordten, O. F. : *Ber.*, **22**, 1485, (1885).
26. Jeannings, J. S, Wardlaw, W. and Way, W.J.R. : *J. Chem. Soc.*, 1936, 637.
27. Funk, H, Schlegel, Zimmerman, K. : *J. Prakt. Chem.*, **IV3**, 320, (1956), *C. A.* **51**, 10490h.
28. Kapoor, R. N, Paude, K. C. and Mehzotra, R. S. : *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 157, (1958). *C. A.* **53**, 11080, (1959).
29. Fichter, F. and Reichart, F. : *Helv. Chim. Acta*, **7**, 1078, (1925).
30. Fowles, G. W. A. and Pollard, F. H. : *J. Chem. Soc.*, 1953, 2588.
31. Cowdel, R.J. and Fowles, G.W.A. : *J. Chem. Soc.*, 1960, 2522.
32. Fowles, G.W.A. and Mc Gregor, W.R. : *J. Chem. Soc.*, 1958, 136.
33. Jacini, G. : *Olii minerali grossi and saponi, colori and vernici*, **30**, 193, (1953).
34. Hayek, E, Puschmann, J. and Czalon, A. : *Monatsh*, **85**, 359, (1954).
35. Ruff, O. and Ipsen, R. : *Ber.*, **36**, 1777, (1903).
36. Leonard, C. S. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 2618, (1921).
37. Mellor, J. W. : *A comprehensive Treatise on Inorg. and Theor. Chem.*, (Longmoss, London) **VII**, 89, (1927).
38. Gutmann, V. and Tannenberger : *Monatsh*, **87**, 421, (1956).
39. Muetterties, E. L. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1082, (1960).
40. Dermer, O.C, Dumont, and Motzkus, E. : *Z. Anorg. Chem.*, **221**, 83, (1934).
41. Lysenko, Yu. A. and Osipov, O. A. : *Zhur Obshchei Khim.*, **28**, 1724, (1958), *C.A.*, **53**, 1937, (1959).
42. Luchinskii, G. P. : *Z. Anorg. Chem.*, **226**, 333, (1936).
43. Bond, P. A. and Belton, W. E. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1945, (1961).
44. Scagliarini, G. and Tartarini, G. : *Atti acad. Lincei*, (6) **4**, 318, (1926). *C.A.*, **21**, 739, (1927).
45. Farbenind, I. C. : British patent 479, 470 (1938). *C. A.*, **32**, 5003, (1938).
46. Sheldon, J.C. and Tyree, S.Y. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4775, (1958).
47. Aubin, R. and Rivest, R. : *Canad. J. Chem.*, **36**, 915, (1958).
48. Demetriou, A. G. and Ladikos, E. : *Praktika* (Akad. Athenon), **5**, 449, (1930). *C.A.*, **27**, 31608.
49. Bedson, P. P. : *Lieb Ann.*, **180**, 235, (1876).
50. Loder, D. J. and Walker, K E. : U. S. patent 2,052,889. *C. A.*, **30**, 7255, (1936).
51. Osipov, O. A. : *Zhur. Priklad. Khim.*, **26**, 322, (1956). *C. A.*, **50**, 11748f.
52. Mori, B, Göhring, G, Cassimatis, D. and Susz, B. P. : *Helv. Chem. Acta*, 1962, 77.
53. Carbonnean, L. L. and Rees, R. W. : *Chem. and Ind.*, 1958, 636.
54. Bradley, D. C., Hancock, D. C. and Wardlow, W. : *J. Chem. Soc.*, 1952, 2773.
55. Schmitz, O. Dumont, and Motzkus, E. : *Ber.*, **62**, 466, (1929).
56. Susz, B. P. and Lachavanna, A. : *Helv. Chem. Acta*, **41.1**, 634, (1958).
57. Cassimatis, D. and Susz, B. P. : *Helv. Chem. Acta*, **43**, 852, (1960).
58. Mukhtarov, I. R. : *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Fiz., **22**, 1154, (1958). *C.A.*, **53**, 861h.
59. Hertel, E. and Demmer, A. : *Ann.*, **499**, 134, (1932), *C. A.*, **27**, 954, (1933).
60. Paul, R. C. Singh, D. and Sandhu, S. S. : *J. Chem. Soc.*, 1959, 315.
61. Cassimatis, D. : *Helv. Chem. Acta*, **63**, 424, (1960).
62. Gueilleron, J. and Charret, M. : *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 802.

63. Sheldon, J. C. and Syree, S. Y.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4775, (1958)
64. Groeneveld, W. L., Van Spronsen, J. W. and Kouwenhoven, H. W.: *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 950, (1953).
65. Gagnaux, P., Janjic, D. and Susz, B. P.: *Helv. Chem. Acta*, **41**, 2, 1322, (1958).
66. Wise, C. R.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 1233, (1923).
67. Luchinskii, G. P.: *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, **7**, 207, (1937).
68. Höltje, R.: *Z. Anorg. Chem.*, **190**, 241, (1930)
69. Ehrlich, P. and Siebet, W.: *Z. Anorg. Chem.*, **301**, 288, (1959).
70. Rose, H.: *Pogg. Ann.*, **16**, 57, (1829), **42**, 517, (1837).
71. Sumarokova, T. N. and Nevskaya, Yu.: *Zhur. Obshchei Khim.*, **27**, 3375, (1957). *C. A.*, **52**, 7004, (1958).
72. Lysenko, Yu. A.: *Zhur. Obshchei Khim.*, **26**, 2963, (1956), *C. A.*, **52**, 88646d, (1958).
73. Lysenko, Yu. A.: *Zhur. Obshchei Khim.*, **26**, 3297, (1956), *C. A.*, **52**, 15423, (1958).
74. Cavell, R. G. and Clark, H. C.: *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **17**, 257, (1961).
75. Hamilton, P. M., Macbeth, R., Bekelbrede, W. and Sisler, H. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2881, (1953).
76. Archambault, J. and Rivest, R.: *J. Canad. Chem.*, **38**, 1331, (1960)
77. Oberhauser, F. and Schormuller, J.: *Ber.*, **62**, 1436, (1929).
78. Brager, A.: *Structure Reports*, **8**, 140.
79. Rolsten, R. F. and Sisler, H. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1068, (1957).
80. Rolsten, R. F. and Sisler, H. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1819, (1957).
81. Bilts, W. and Kennecke, E.: *Z. Anorg. Chem.*, **147**, 171, (1925).
82. Rosenheim, A. and Shutte, O.: *Z. Anorg. Chem.*, **26**, 245, (1901).
83. Brager, A.: *Acta, Phys. Chem. U. R. S. S.*, **10**, 887, (1939).
84. Chandler, J. A.: *Dissertation Abstracts*, **20**, 3061, (1960).
85. Antler, M. and Laubengayer, A. W.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5250, (1955).
86. Hahm, W. and Fischer, A.: *J. Prakt. Chem.*, **4**, 35, (1956).
87. Osipov, O. A., Samofalova, G. S. and Clushko, E. I.: *Zhur. Obshchei Khim.*, **27**, 1428, (1957), *C. A.* **52**, 819a.
88. Nathan, D.: Ph. D., Thesis Univ. of Capetown 1929.
89. Brager, A.: *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **10**, 887, (1939).
90. Trost, W. R.: *Canad. J. Soc.*, **29**, 877, (1951).
91. Trost, W. R.: *Nature*, **169**, 289, (1952).
92. Trost, W. R.: *Canad. J. Chem.*, **30-45**, 835, (1952).
93. Anagnostopoulos, A.: *Chimika Chronica* **31**, 141, (1966).
94. Karantasis, T.: *Compt. Rend.*, **194**, 461, (1932).
95. Woolf, A. A.: *J. Chem. Soc.*, 1954, 252.
96. Oberhauser, F.: *Ber.*, **60**, 1434, (1927).
97. Partington, J. R. and Whyne, A. L.: *J. Chem. Soc.*, 1948, 1952.
98. Leigh, G. J.: Ph. D. Thesis (London), 1960.
99. Devin, C. and Perrot, R.: *Compt. Rend.*, **246**, 772, (1948).
100. Bauer, A. and Willinger, V.: *Ber.*, **34**, 3612 (1912).
101. Beilstein, F.: *Handbuch der organische Chemie* vol. III 2.1212.
102. Prasad, S. and Tripathi, J. B.: *J. Indian Chem. Soc.*, **34**, 749, (1957).
103. Ruff, O. and Eisner, F.: *Ber.*, **41**, 2250, (1908).
104. Ruff, O. and Treidel, O.: *Ber.*, **45**, 1364, (1912).
105. Fowles, G. W. A. and Nicholls, D.: *J. Chem. Soc.*, 1959, 990.
106. Lengfeld, F.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **21**, 531, (1899).
107. Fowles, G. W. A. and Pleass, C. M.: *J. Chem. Soc.*, 1957, 1674.
108. Thomas, J. S. and Southwood, W. W.: *J. Chem. Soc.*, 1931, 2083.
109. Scagliarini, S. and Monti M.: *Atti Linc.*, (6) **4**, 210, (1926).
110. Fowles, G. W. A. and Hoodless, R. A.: *Personal communication*.
111. Chandler, J. A. and Wuller, J. E.: *J. Anorg. Chem.*, **1**, 165, (1962).
112. Challenger, F. and Pritchard, F.: *J. Chem. Soc.*, 1924, 864.
113. Shiihara, I., Schwartz, W. S. and Post, M. W.: *Chemical reviews*, **61**, 1, (1960).
114. Saltman, W. M., Gibbs, W. E. and Lal, J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5615, (1958).
115. Badin, E. J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 6545, (1958), also **80**, 6549, (1958).
116. Arlman, E. J. and De Jong, J. R.: *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 910, (1960).
117. Arlman, E. J. and De Jong, J. R.: *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 1319, (1960).
118. Franzos, B., Canterino, P. J. and Wickliffe, R. A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1514, (1959).
119. Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H. and Mortin, H.: *Angew. Chem.*, **67**, 54, (1955).
120. Eden, C. and Feilchenfeld, H.: *Tetrahedron*, **18**, 233, (1962).
121. Beattie, J. R. and Leigh, G. J.: *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **23**, 55, (1961).
122. Ferguson, J. E., Grant, D. K., Hickford, R. H. and Wilkins, C. J.: *J. Chem. Soc.*, 1959, 99.
123. Wilkins, C. J. and Grant, D. K.: *J. Chem. Soc.*, 1953, 927.
124. Clark, H. C. and Emeléus, H. J.: *J. Chem. Soc.*, 1957, 4778.
125. Edwards, D. A. and Fowles, G. W. A.: *J. Chem. Soc.*, 1961, 24.
126. Wardlow, W. and Webb, H. W.: *J. Chem. Soc.*, 1930, 2100.
127. Beattie, J. R. and Webster, M.: *J. Chem. Soc.*, 1961, 1730.
128. Holmes, R. R. and Bertaut, E. F.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2980, (1958).

129. Gutmann, V. and Mairinger, F.: *Z. Anorg.Chem.*, **289**, 279, (1957).
130. Clark, D. and Powell, H. M.: *J. Chem. Soc.*, 1942, 642.
131. Brisdon, B. J. Fowles, G. W. A. and Osbarne, B. P.: *J. Chem. Soc.*, 1962, 1330.
132. Fowles, G. W. A. and Pleass, C. M.: *J. Chem. Soc.*, 1 57, 2078.
133. Carnell, R. J. H. and Fowles, G.W. A.: *J. Chem. Soc.*, 1959, 4113.
134. Bradley, D. C. and Thomas, I. M.: *J. Chem. Soc.*, 1960, 3857.
135. Bradley, D. C. Mehrotra, R. C. Swanwick, J. D. and Wardlaw, W.: *J. Chem. Soc.*, 1953, 2025.
136. Bischoff, E. and Adkins, M.: *J. Amer. Chem. Soc.* **46**, 257, (1924).
137. Demarcous, E.: *Compt. rend.*, **80**, 51, (1875).
138. Speer, R. J.: *J. Org. Chem.*, **14**, 655, (1949).
139. MacCorquodale, D. M. and Adkins, H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 1938, (1928).
140. Gardner, H. A. and Bielouss, E.: *Am. Paint Varnish Mfrs. Assoc., circ.* **366**, 327, (1930). *C. A.* **25**, 2971, (1931).
141. Nancock, A. Stevens, L. E.: *J. Oil Colour Chemists' Assoc.*, **24**, 293, (1941). *C. A.* **36**, 2147, (1942).
142. Rothrock, H. S.: U. S. patent 2, 258, 718 (Oct. 1942; *C. A.*, **36**, 595, (1942).
143. Crowe, R. W. and Caughlan, C. N.: **72**, 1694, (1950).
144. Bradley, D. C. Gaze, R. and Wardlow, W.: *J. Chem. Soc.*, 1955, 21.
145. Gullinane, N. M. and Chard, S. J.: *Nature*, **164**, 710, (1949).
146. Bradley, D. S. Mehrotra. R. C. and Wardlow, W.: *J. Chem. Soc.*, 1952, 2027.
147. Dunn, P.: *Australian J. of Chem.*, **13**, 225, (1960).
148. Beacham, H. H.: U. S. patent 2, 736, 666 (1956), *C. A.*, **40**, 11687, (1946).
149. Nesmeyanov, A. N. Brainina, E. M. and Freidlina, B. Kh.: *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **94**, 249, (1954), *C. A.* **49**, 3000, (1955).
150. Razivaev, G. A. Bobinova, L. M. and Etlis, V. S.: *Tetrahedron*, **6**, 159, (1959).
151. Nesmeyanov, A. N. Freidlina, R. K. and Nogina, O. V.: *Isvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel Khim. Nauk.*, 1952, 1037, *C. A.*, **48**, 1037, (1954).
152. National Lead Co.: British patent, 793, 760 (1958), *C. A.*, **53**, 1148, (1959).
153. Razuvaev, G. A. Bobinova, L. M. and Etlis, V. S.: *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **122**, 618, (1958). *C. A.*, **53**, 4115, (1959).
154. Minami, S. and Ishino, T.: *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chim. Sect.*, **58**, 32, (1955), *C. A.*, **50**, 3218d.
155. Fischer, A. K. and Wilkinson, G.: *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **2**, 149, (1956).
156. Jennings, J. S. Wardlow, W. and Way, W. J. R.: *J. Chem. Soc.*, 1936, 637.
157. Nesmeyanov, A. N. Brainina, E. M. and Freidlina, R. Kh.: *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel Khim. Nauk.*, 1955, 838. *Bul. Akad. Sci. U. S. S. R. Div. Chem. Sci.*, 1955, 755 *C. A.*, **50**, 9278 (1956).
158. Nesmeyanov, A. N. Brainina, E. M. and Freidlina, R. Kh.: *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel Khim. Nauk.*, 1955, 838. *C. A.*, **50**, 11236e, (1956).
159. Gullinane, N. M. Chard, S. J. Price, G. F. and Millward, B. B.: *J. Applied Chem.*, **2**, 250, (1952).
160. Varma, I. D. and Mehrotra, R. C.: *J. Chem. Soc.*, 1960, 2966.
161. Anderson, S. and Wadsley, A. D.: *Nature*, **187**, 499, (1960).
162. Bradley, D. C. and Wardlow, W.: *J. Chem. Soc.*, 1951, 289.
163. Caughlan, C. N. Smith, H. S. Katz, W. Hodgson, Wm. and Crowe, R. W.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5652, (1951).
164. Gullinane, N. M. Chard, S. J. Price, G. F. Millward, B. B. and Langlois, G.: *J. Applied Chem.*, **1**, 400, (1951).
165. Bradley, D. C. Abd-el-Halim, F. M. and Wardlow, W.: *J. Chem. Soc.*, 1950, 3459.
166. Bradley, D. C.: *Nature*, **182**, 1211, (1958).
167. Bradley, D. C. and Westlake, A. H.: *Nature*, **191**, 273, (1961).
168. Zeitler, V. A. and Brown, C. A.: *J. Phys. Chem.*, **61**, 1174, (1957).
169. Martin, R. L. and Winter, G.: *Nature*, **188**, 313, (1960).
170. Martin, R. L. and Winter, G.: *Nature*, **191**, 273, (1961).
171. Bradley, D. C.: *J. Chem. Soc.*, 1955, 3977.
172. Bains, M. S.: Ph. D. Thesis Univ. of London (1959), *Progress in Inorg. Chem.* **2**, 339, (1960).
173. Bains, M. S. and Bradley, D. C.: *Canad. J. Chem.*, **40**, 1350, (1962).
174. Anagnostopoulos, A.: To be published.

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Πηγή ¹³⁷Ιωδίου διά μέτρησιν β-άκτινοβολίας. A. A. Delucchi και A. E. Greendale. *Radiochimica Acta*, **6**, 47 (1966).—Μία άπλη και ταχεία μέθοδος διά την παρασκευην πηγής Ιωδίου, ή όποια συνίσταται εις την ζύγισιν κλάσματος του mg και είναι ιδιαίτερος εύχρηστος διά μετρήσεις β-άκτινοβολίας, περιγράφεται εις την έργασίαν.

¹³⁸ Η μέθοδος δίδει ύψηλήν χημικήν απόδοσιν και

παρέχει όμοιομόρφους πηγάς, αί όποιαί έχουν καλήν φυσικήν και χημικήν σταθερότητα. Η μέθοδος μειονεκτεί εις την κατασκευην λεπτων στρωμάτων ουσίας, χημικών διά μετρήσεις εις 4-π. Έν τούτοις, ή όμοιογένεια, ή σταθερότης ή εύκολία παρασκευής αυτών των πηγών θά ικανοποιήση πολλάς από τας απαιτήσεις των μετρήσεων εις 4-π.

Φ. Ν.

Ἀντίδρασις εἰς τὴν ἀέριον φάσιν νατρίου με ἀιθυλικήν, n - προπυλικήν καὶ ἰσοπροπυλικήν ἀλκοόλην. E. M. Nemeth, J. F. Reed. *J. Phys. Chem.*, **70**, 3096 (1966).— Ἐμελετήθησαν αἱ ἀντιδράσεις ἀτμῶν νατρίου με ἀτμούς ἀιθυλικῆς, προπυλικῆς καὶ ἰσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης διὰ τῆς μεθόδου διαχειομένης φλογός εἰς θερμοκρασίαν περὶ τοὺς 510° K.

Ἐλήφθησαν σταθεραὶ εἰδικῆς ταχύτητος, αἱ ὁποῖαι, ὁμοῦ με τὴν ἀνάλυσιν τῆς μορφῆς τῶν προϊόντων ὠδήγησαν εἰς συμπέρασμα ἐπὶ τῆς βάσεως τοῦ μηχανισμοῦ. Ἡ ἀρχικὴ μέθοδος εἶναι ἀντικατάστασις τῶν ἀτόμων ὑδρογόνου ἐχόντων ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως 4.2, 7.0, καὶ 5.3 kcal/mole, διὰ τὰς ἀιθυλικήν, προπυλικήν καὶ ἰσοπροπυλικήν ἀλκοόλην ἀντιστοίχως, ὑπελογίσθησαν δὲ θεωροῦντες τοὺς συντελεστὰς πιθανότητος ὡς μονάδα.

Αἱ ἀλκοόλαι ἐπίσης ὑφίστανται ἀλυσωτῶν ἀντίδρασιν με τὰ ἄτομα ὑδρογόνου παρομοίαν πρὸς τὴν πυρόλυσίν των. Παρετέθησαν ἐπίσης μερικὰ κατώτερα ὄξια διὰ τὰς ἰσχεῖς τῶν δεσμῶν ἀνθρακός - ὀξυγόνου καὶ νατρίου - ὀξυγόνου εἰς τὰς μετὰ νατρίου ἐνώσεις τῶν ἀλκοολῶν.

Γ. Παλληγκάρης

Μικτοὶ καταλύτες. I. Ὁξειδωσις μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ὑπὸ ὀξειδίου τοῦ νικελίου, ἐπὶ ἀργύρου. G. M. Schwab, R. Siegert. *Z. Physik. Chem.*, **50**, 191 (1966).— Συστήματα ὅπου ὁ φορεὺς εἶναι ἐν μέταλλον καὶ ὁ καταλύτης εἰς ἡμιαγωγός, καλοῦμεν «ἀντιθέτους μικτοὺς καταλύτες». Εἰς τὴν ἀναφερομένην περίπτωσιν καταλύεται ἡ καύσις τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακός ὑπὸ ὀξειδίου τοῦ νικελίου, τὸ ὁποῖον ἐπικαλύπτει, εἰς λεπτόν στρώμα, φύλλα ἀργύρου καταλλήλου πάχους. Ὁ ἄργυρος δρᾷ ὡς φορεὺς, τίθεται δὲ ἐπ' αὐτοῦ ἡλεκτρολυτικῶς νικέλιον, τὸ ὁποῖον ἀκολουθῶς μετατρέπεται εἰς ὀξείδιον τοῦ νικελίου. Ἡ ἐμφανιζομένη ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως διὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐξάνεται με τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἀργύρου ἀπὸ 16 εἰς 46 kcal/mol, ἐφ' ὅσον τὸ πάχος τῆς στοιβάδος δὲν ὑπερβαίνει ὠρισμένην τιμὴν.

Περὶ τῆς ψύξεως τοῦ ὕδατος εἰς ἰονανταλλάκτας καὶ

τῆς δομῆς τῶν πόρων αὐτῶν. G. Dickel, K. Bunzl. *Z. Physik. Chem.* **51**, 13 (1966).— Διὰ διηλεκτρικῶν μετρήσεων παρετηρήθη, ὅτι εἰς ἰονανταλλάκτας με ἰόντα ὑδρογόνου εἰς τοὺς $-3,4^{\circ}\text{C}$ ὑφίσταται ἀπότομος σχηματισμὸς πάγου.

Ἐκ θερμοδυναμικῶν μελετῶν συμπεραίνεται, ὅτι ὁ σχηματισμὸς οὗτος γίνεται εἰς τὰ διάκενα τῶν πόρων ὅπου καὶ λαμβάνει χώραν ἢ κυρίως ἀνταλλαγῆ. Δεικνύεται ὅτι εἰς τοιοῦτον σύστημα ὁ σχηματισμὸς πάγου εἶναι θερμοδυναμικῶς δυνατός. Τοῦτο ἀποδεικνύει καὶ τὴν ἐκ ψύξεως ὑφισταμένην καταστροφὴν τοῦ ἀνταλλάκτου. Δὲν παρατηροῦμεν τὸ φαινόμενον τοῦτο εἰς ἀνταλλάκτην με ἰόντα καλίου.

Ἐκ τῶν γενομένων μετρήσεων διηλεκτρικῆς σταθερᾶς συμπεραίνεται, ὅτι ἐλαττωμένης τῆς θερμοκρασίας, κάτωθεν τῶν 0°C τὸν ἰὸν καλίου συνδέεται ἰσχυρότερον. Σχηματισμὸς πάγου ἐντὸς τοῦ κυρίως πλέγματος, ὁ ὁποῖος θεωρητικῶς μόνον κάτωθεν τῶν -20°C ἔπρεπε νὰ λάβῃ χώραν, δὲν παρετηρήθη.

Μέθοδος προσδιορισμοῦ μερικῶν εἰδικῶν ὄγκων πρωτεϊνῶν. M. Hunter. *J. Phys. Chem.*, **70**, 3285 (1966).— Ἀνεπτύχθη μέθοδος προσδιορισμοῦ πυκνοτήτων πρωτεϊνικῶν διαλυμάτων. Αὕτη συνίσταται εἰς προσδιορισμὸν τοῦ διαγράμματος πυκνότητος - θερμοκρασία, ὅσον ἀφορᾷ τὴν θερμοκρασίαν διὰ τὴν ὁποῖαν μικρὸς ὑάλινος πλωτῆρ αἰωρεῖται εἰς διάλυμα γνωστῆς πυκνότητος. Ἡ θερμοκρασία αὕτη ἀναφέρεται ὡς ἰσόπυκνος θερμοκρασία.

Ἐξ αὐτῆς ἀκολουθῶς προσδιορίζεται—ἐκ τῆς καμπύλης βαθμολογίας—ἡ πυκνότης ἀγνώστου διαλύματος. Ἡ μέθοδος ἐφηρμόσθη εἰς ἰσοϊονικά, ἐλεύθερα ἄλατος διαλύματα ἀλβουμίνης πλάσματος καὶ μερκαπταλβουμίνης βόου ὡς καὶ ἀνθρωπίνης μερκαπταλβουμίνης. Ἐγένοντο μετρήσεις ξηροῦ βάρους πρωτεϊνῶν τῶν τριῶν διαλυμάτων, καὶ προσδιορίσθησαν οἱ μερικοὶ εἰδικοὶ ὄγκοι καὶ αἱ σταθεραὶ θερμοκρασίας μερικῶν εἰδικῶν ὄγκων διὰ τὰς τρεῖς ὡς ἄνω πρωτεΐνας, ἐκ τῶν τιμῶν ξηροῦ βάρους καὶ πυκνότητος.

I. Προβιδάκη

ΟΙ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΟΝ ΤΟΜΕΑ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΣ*

*Από τὸν HALDOR TOPSOE

Στὸ ἄρθρο αὐτὸ ἐκθέτουμε τὶς τελευταῖες τάσεις στὸν τομέα τῆς βιομηχανικῆς παρασκευῆς ἀμμωνίας, τόσο γιὰ τὴν παραγωγή τοῦ ἀερίου συνθέσεως ὅσο καὶ γιὰ τὴ σύνθεση ὑπὸ ὑψηλὴ πίεση. Οἱ διάφορες μέθοδοι ποὺ χρησιμοποιοῦνται σ' ἓνα ἐργοστάσιο ἀμμωνίας περιγράφονται κάτω ἀπὸ τὸ πρίσμα τῆς σύγχρονης ἐξελίξεώς τους: μερικὴ μὴ καταλυτικὴ ὀξειδωση, ἀναμόρφωση μὲ ἀτμό, μερικὴ καταλυτικὴ ὀξειδωση, μετατροπὴ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, ἀφαίρεση τοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, καί, τέλος, σύνθεση τῆς ἀμμωνίας.

Σὲ συνέχεια ἐξετάζουμε τὰ ἐργοστάσια ἀμμωνίας ὡς μετατροπεῖς ἐνεργείας καί, τέλος, τὴ χρῆση ἀριθμητικῶν ὑπολογιστῶν γιὰ τὸν ὑπολογισμό τῶν τεχνολογικῶν δεδομένων, γιὰ τὴ διεύθυνση τῶν ἐγκαταστάσεων καὶ γιὰ τὴν ἐπίτευξη τοῦ optimum στὶς ἀποδόσεις.

Ἐξέλιξη τῆς παραγωγῆς δεσμευμένου ἀζώτου μετὰ τὸν δεῦτερο παγκόσμιο πόλεμο.

Σύμφωνα μὲ στοιχεῖα ποὺ δημοσίευσε τὸ περιοδικὸν «Nitrogen», ἡ δυναμικότητα τῆς παγκόσμιας παραγωγῆς ἀζώτου ἦταν 11,9 ἑκατομμύρια τόνοι τὸ 1957-58 καὶ ἀνέβηκε σὲ 18,2 ἑκατομμ. τόνους τὸ 1962-63. Στὸ τέλος τοῦ 1964, ἡ ἐγκατεστημένη δυναμικότητα ὑπολογίζεται σὲ 21 ἑκατομμ. τόνους περὶ ποὺ καὶ προβλέπεται ὅτι θὰ φτάσῃ σχεδὸν τὰ 23,7 ἑκατομμ. τόνους κατὰ τὸ τέλος τοῦ 1965.

Αὐτὴ ἡ αὔξηση εἶναι πολὺ ἐντυπωσιακὴ, ὅταν πρὸ παντὸς ἀντιπαράκειται στὶς ἀμέσως μετὰ τὸν πόλεμο ἀπαισιόδοξες προβλέψεις, σχετικὰ μὲ τὸ μέλλον τῆς βιομηχανίας ἀζώτου, ἀπὸ διεθνεῖς ὀργανισμούς.

Σκεφτόμαστε πόσο εἶναι ἐνδιαφέρον νὰ ἀναφέρου με ποῦ ἔφταναν αὐτὲς οἱ λεγόμενες ἐπίσημες προβλέψεις. Μποροῦμε νὰ βγάλουμε σωστὰ συμπεράσματα γιὰ τὴν ἐμπιστοσύνη ποὺ πρέπει νὰ ἔχουμε σὲ τέτοιες προβλέψεις καὶ στὴν ἀξία τους. Προσωπικά, δὲν μπορέσαμε ποτὲ νὰ καταλάβουμε, πῶς, ὀργανισμοί, ἀκόμα καὶ πολὺ καλοί, διακινδυνεύουν τὴ δημοσίευση ἀριθμητικῶν δεδομένων γιὰ τὴν μελλοντικὴ ἐξέλιξη, στηριζόμενοι σὲ δείκτες βιομηχανικῆς παραγωγῆς πολλὰ χρόνια πρῶτύτερα.

Ὅσο ἐντυπωσιακὴ καὶ ἂν εἶναι ἡ ἀνάπτυξη τῆς βιομηχανίας τοῦ ἀζώτου, γίνεται ἀκόμη πιὸ ἐντυπωσιακὴ ὅταν ἀναλύσουμε τὴ σημερινὴ κατάσταση ὅπου, σύμφωνα μὲ τὶς ἰδιωτικὲς ἀνακοινώσεις ποὺ ἔγιναν, παρατηροῦμε ὅτι ἔχουν ὑπογραφῆ συμβάσεις, κατὰ τὸ δεῦτερο ἑξάμηνο τοῦ περασμένου χρόνου, γιὰ μιὰ ἐτήσια αὔξηση 6 ἕως 7 ἑκατομμ. τόνων δεσμευμένου ἀζώτου.

Καταλαβαίνετε ὅτι δὲν θέλουμε νὰ προείπουμε τὸ ρυθμὸ ποὺ θὰ ἀκολουθήσῃ αὐτὴ ἡ ἐξέλιξη, εἴμαστε

* Διάλεξη ποὺ ἔγινε στὸ XXXV Διεθνὲς Συνέδριο Βιομηχανικῆς Χημείας, στὴ Βαρσοβία.

ὅμως πεπεισμένοι πὼς κατὰ τὴν προσεχῆ δεκαετία, θὰ δοῦμε πολὺ οὐσιαστικὲς προόδους στὴ βιομηχανία ἀζωτούχων λιπασμάτων. Ἡ σημαντικὴ ἔλλειψη λιπασμάτων ἀπὸ τὴν ὁποία πάσχουν πολλὲς περιοχὲς τῆς ὑψηλοῦ καὶ ἡ αὔξηση τοῦ παγκόσμιου πληθυσμοῦ ἀποτελοῦν, φυσικά, τὸ κύριο κίνητρο.

Ὡστόσο, ἓνας ἀπὸ τοὺς βασικοὺς παράγοντες ποὺ συνετέλεσαν σ' αὐτὴ τὴν θεαματικὴ ἀνάπτυξη τῆς βιομηχανίας τοῦ ἀζώτου ἦταν ἡ γρήγορη πρόοδος τῆς τεχνολογίας ποὺ, ἔφερε ταυτόχρονα, μιὰ ἐκπληκτικὴ μείωση τοῦ κόστους δεσμεύσεως τοῦ ἀζώτου. Ἐδῶ θὰ ἀσχοληθοῦμε μόνο μὲ τὴ βιομηχανία τῆς ἀμμωνίας ποὺ εἶναι στὴν προκειμένη περίπτωσι, ἡ θεμελιώδης βιομηχανία. Θὰ θέλαμε πρῶτα νὰ θυμίσουμε ὅτι σήμερα, τὰ ἔξοδα ἐπενδύσεων, κατὰ τόννο δυναμικότητας σὲ ἀμμωνία, εἶναι περίπου τὸ μισὸ ἐκείνου ποὺ ἦταν πρὶν δέκα χρόνια καὶ τὸ κόστος ἑνὸς τόννου φτάνει στὰ δύο τρίτα. Αὐτὲς οἱ πρόοδοι εἶναι ἀξιοσημεῖωτες ἂν λάβουμε ὑπ' ὄψη μας τὴ σημαντικὴ παγκόσμια ἀνάπτυξη τῆς παραγωγῆς. Ἡ βιομηχανία δὲ τῆς ἀμμωνίας εἶναι ἀσφαλῶς ἀπὸ τοὺς κύριους κλάδους ὅπου πραγματοποιήθηκαν τὰ μεγαλύτερα κέρδη.

Θὰ μπορούσαμε νὰ σκεφθοῦμε ὅτι αὐτὸ τὸ ἀποτέλεσμα ὀφείλεται σὲ μιὰ ἢ περισσότερες ἐφευρέσεις ἢ σὲ θεαματικὲς τεχνολογικὲς προόδους. Στὴν πραγματικότητα δὲν συμβαίνει κάτι τέτοιο. Εἶναι τὸ ἀποτέλεσμα ἑνὸς μεγάλου ἀριθμοῦ βελτιώσεων, μικρῆς ἢ μέτριας σημασίας: μετατροπὲς γινωστῶν μεθόδων, ἐφαρμογὴ κατεργασιῶν πιὸ ἀποδοτικῶν ἢ ἐγκαταστάσεων καλύτερα προσαρμοσμένων, μεγαλύτερες διαστάσεις τῶν μονάδων παραγωγῆς, ἀντικατάσταση τῶν πρώτων καὶ βοηθητικῶν ὑλῶν. Στὴν πραγματικότητα, δὲν χρησιμοποιοῦμε σήμερα, σὲ μιὰ τελείως μοντέρνα ἐγκατάσταση, καμιά μέθοδο ποὺ ἡ ἀρχὴ τῆς δὲν ἦταν κιόλας γνωστὴ πρὶν ἀπὸ τὸν τελευταῖο πόλεμο.

Σ' αὐτὴν τὴν ἔκθεση, θὰ ἐξετάσουμε τὶς κύριες μεθόδους, θὰ δώσουμε τὴν εἰκόνα τοῦ τρόπου ποὺ κάθε μιὰ ἀπ' αὐτὲς ἐνσωματώθηκε σὲ μιὰ μοντέρνα

έγκατάσταση καθώς και τις τάσεις που επικρατούν σήμερα.

Αρχικά, θα θέλαμε ωστόσο να πούμε μια λέξη για τις διαστάσεις των μονάδων: πριν δέκα χρόνια θεωρούσαν σαν πολύ σπουδαία μια απλή μονάδα παραγωγής 100 τόννων την ημέρα, και, την εποχή αυτή, οι περισσότερες από τις πιο φημισμένες επιχειρήσεις μελετών και κατασκευών δεν πηγαίνουν πια πέρα από εκεί. Σε μια εποχή, επίσης σύγχρονη, πριν πέντε χρόνια περίπου, μια μονάδα 300 τόννων τη μέρα, ήταν ή πιο μεγάλη από εκείνες που είχαν τότε κατασκευασθεί. Σήμερα μια μονάδα 500-600 τόννων την ημέρα θεωρείται κανονική και έχουν γίνει συμβάσεις για την κατασκευή μονάδων που έχουν δυναμικότητα μεγαλύτερη από 1.000 τόννους τη μέρα, σε μια μόνη γραμμή παραγωγής.

Τα κέρδη αυτής της άνοδου είναι σημαντικά, γιατί τα έξοδα επενδύσεως κατά τόννο εγκατεστημένης δυναμικότητας ποικίλλουν ανάλογα με την πραγματική δυναμικότητα κατά 0,7-0,8 μονάχα.

Η αύξηση των διαστάσεων των μονάδων έγινε δυνατή χάρη στην καλύτερη ποσοτική μελέτη των κύριων καταργασιών, επιτρέποντας τη δημιουργία εγκαταστάσεων με μεγαλύτερη απόδοση, και χάρη στις προόδους που έγιναν στις μεθόδους κατασκευής και στη μεταλλουργία, επιτρέποντας την κατασκευή συσκευών πολύ πιο μεγάλων από εκείνες που ήταν δυνατό λίγα χρόνια πρωτότερα. Εάν θεωρήσουμε μόνο τη σύνθεση της αμμωνίας, μπορούμε να κατασκευάσουμε, σήμερα, σε μια γραμμή, μια μονάδα δυναμικότητας της τάξεως των 2.000 τόννων την ημέρα.

Οι καταργασίες που λαμβάνουν μέρος στη σύνθεση της αμμωνίας.

Θα εξετάσουμε τώρα τις διάφορες καταργασίες που λαμβάνουν μέρος σ' ένα εργοστάσιο αμμωνίας.

Μερική οξειδωση, μη καταλυτική

Οι πρώτες έρευνες στον τομέα της μερικής μη καταλυτικής οξειδώσεως έγιναν, μεταξύ άλλων, από ευρωπαϊκές εταιρίες, σαν τη Montecatini, Koppers, Onia και I. G. Farben.

Οι μέθοδοι υπό πίεση, που χρησιμοποιούνται ευρύτερα σήμερα, είναι της Texaco και της Shell. Σ' αυτές τις μεθόδους, το άργο αέριο συνθέσεως λαμβάνεται από την αντίδραση των υδρογονανθράκων, που είναι ή πρώτη ύλη, με το οξυγόνο και μια ποσότητα ατμού υπό πίεση, 30 ατμ. περίπου. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι επιτρέπει τη χρησιμοποίηση άργων υγρών καυσίμων, που δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν στη μερική καταλυτική οξείδωση ή στην αναμόρφωση (reforming) με ατμό.

Μερικά νέα σχέδια, που βασίζονται στα φυσικά αέρια σαν μοναδική πρώτη ύλη, χρησιμοποιούν αυτόν τον τρόπο, αλλά πολλές εγκαταστάσεις αυτού του τύπου έχουν κατασκευασθεί, γύρω στα 1950, πριν ή αναμόρφωση με ατμό φθάση στο βιομηχανικό στάδιο.

Οι δυσκολίες που συναντήθηκαν στην αρχή είχαν σχέση με την απομάκρυνση της αιθάλης και τη μετα-

τροπή του CO ενός αερίου, που είχε μεγάλη περιεκτικότητα συγχρόνως CO και θειούχων ενώσεων που προέρχονταν από τις θειούχες ενώσεις της πρώτης ύλης.

Τα προβλήματα αυτά υπήρχαν μόνο όταν έκαναν χρήση Fuel Oil και άργου πετρελαίου. Λύθηκαν τελείως με τελειοποιημένες μεθόδους για την απομάκρυνση της αιθάλης και την καλύτερη των καταλυτών μετατροπής και των μετατροπέων.

Η σημερινή τάση, σ' αυτές τις μεθόδους, είναι να μεγαλώνει ή πίεση και, κατ' αρχήν, δεν υπάρχει κανένα εμπόδιο για να υπερβή τις 100 ατμ. Μάλιστα, κατά κάποιο τρόπο, η πίεση ευνοεί την αντίδραση. Εάν τα αποτελέσματα αποδειχθούν ικανοποιητικά μπορούμε να προβλέψουμε εργοστάσια αμμωνίας χωρίς συμπιεστή για το αέριο συνθέσεως.

Αναμόρφωση με ατμό

Η αναμόρφωση με ατμό των υδρογονανθράκων δεν είναι μια σύγχρονη ανακάλυψη. Η αντίδραση ήταν γνωστή από τους πρώτους έρευνητές στην έτερογενή κατάλυση και ή I. G. Farben είχε πάρει ήδη δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1913. Βιομηχανικές μονάδες κατασκευάστηκαν στην Ευρώπη πριν τον πόλεμο, και ένα μεγάλο μέρος των εργοστασίων αμμωνίας που κατασκευάστηκαν στις Ηνωμένες Πολιτείες στη διάρκεια του πολέμου χρησιμοποιούσαν την αναμόρφωση με ατμό των φυσικών αερίων. Στην αρχή, ή μέθοδος χρησιμοποιούταν σε πιέσεις που δεν απέιχαν πολύ από την ατμοσφαιρική, αλλά ήταν γνωστά τα πλεονεκτήματα που έφερε να αναμένονται από μια αύξηση της πίεσεως. Η στάθμη ανατύξεως της μεταλλουργίας ήταν τότε το κυριώτερο εμπόδιο. Η πρώτη εγκατάσταση αναμορφώσεως με ατμό υπό πίεση κατασκευάστηκε πριν δέκα χρόνια. Ωστόσο ή πίεση ήταν μέτρια, 7 ατμοσφαιρες.

Η αναμόρφωση με ατμό πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός καταλύτη με βάση το νικέλιο. Ο καταλύτης βρίσκεται μέσα σ' ένα μεγάλο αριθμό σωλήνων που είναι τοποθετημένοι σε μια έστια. Η θερμότητα αντίδρασεως είναι σημαντική και απαιτείται μεγάλη μεταφορά θερμότητας μέσα από τα τοιχώματα των σωλήνων. Οι σωλήνες έχουν μια έσωτερική διάμετρο μεταξύ 3" και 10" (75-250 mm) και μήκος θερμάνσεως 6-12 μέτρα. Το μέταλλο πρέπει να αντέχει σε θερμοκρασίες πολλές φορές μεγαλύτερες από 900° C. Όσο ή πίεση είναι πιο μεγάλη, τόσο ή θερμοκρασία λειτουργίας είναι επίσης πιο μεγάλη. Έτσι κατανοούμε ότι ή εύρεση κραμάτων που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε τέτοια πίεση και να είναι ικανά να αντέξουν σε μεγάλες έσωτερικές δοκιμασίες ήταν ένα δύσκολο πρόβλημα. Σήμερα, χρησιμοποιούμε ή κράματα τύπου Incoloy, που μπορούν να εξελασθούν, σωλήνες (αύλους) από νικελιοχρώμιο 25-20, που μπορούν να χυθούν με φυγοκέντρωση.

Η παραγωγή υπό πίεση του άργου αερίου συνθέσεως παρουσιάζει δύο κύρια οικονομικά πλεονεκτήματα: Πρώτα ένα σημαντικό κέρδος στην δαπάνη ενεργείας για τη συμπίεση και, ταυτόχρονα, στα έξοδα επενδύσεως, για την εγκατάσταση των συμπιεστών και ύστερα, μια σημαντική καλύτερευση του θερμοκι-

εγάλη περιεργασία, χάρη στην δυνατότητα να έχουμε τον ατμό σε μια πίεση και θερμοκρασία αρκετά υψηλές, ώστε να χρησιμοποιηθῆ ἔπωφελῶς ἡ ἀνακτώμενη θερμότητα τοῦ αερίου πού ἔχει παραχθῆ.

Ἡ ἐργασία κάτω ἀπὸ πίεση ἐπιτρέπει ἐπίσης τὴν ἀπομάκρυνση τῶν αεριοφυλακίων.

Σήμερα, ἡ τάση στὴν ἀναμόρφωση τῶν ὑδρογονοφθωρῶν μὲ ατμό, εἶναι νὰ χρησιμοποιηθοῦν πιέσεις ὄλο καὶ πῖο υψηλές. Μιὰ πίεση 20 ἀτμοσφαιρῶν ἀποδίδονται κιλῶδες συνθιμισμένη καὶ μερικὲς μονάδες κατασκευάζονται γιὰ πιέσεις μεγαλύτερες ἀπὸ 30 ἀτμοσφαιρῶν. Κάτω ἀπὸ ὁρισμένες συνθῆκες, εἶναι θεωρητικὰ δυνατό νὰ ἀυξηθῆ ἡ πίεση λειτουργίας μέχρι 100 περὶ τοῦ ἀτμοσφαιρῶν.

Τὰ οἰκονομικὰ ἀποτελέσματα πού προέρχονται ἀπὸ τὴν αὐξηση τῆς πίεσεως εἶναι αὐτὰ πού σημειώσαμε πρὸ πᾶνω, ἀλλὰ τὸ θετικὸ κέρδος γίνεται ὄλο καὶ πῖο μικρὸ ὅσο ἡ πίεση μεγαλώνει.

Τὸ σχῆμα 1 δείχνει τὸ διάγραμμα λειτουργίας μιᾶς μονάδας ἀναμορφώσεως πού βασίζεται στὸ φυσικὸ

στοιχεῖ σὲ μιὰ διάταξη πού πολὺ βρῖσκει μεγάλη ζήτηση.

Πίνακας I

Δεδομένα καταναλώσεως

Πρώτη ὕλη: νάφθα

Κατανάλωση κατὰ τόννο ἀμμωνίας

Νάφθα γιὰ τὴν παραγωγή αερίου	518 kg
Πετρέλαιο γιὰ τὴν θέρμανση	266 »
Νερὸ γιὰ τὴν τροφοδότηση τῶν ἀτμολεβήτων	2,914 »
Νερὸ γιὰ τὴν ψύξη	230 m³
Ἡλεκτρικὴ ἐνέργεια	700* KWH

Πρώτη ὕλη: Φυσικὸ ἀέριο

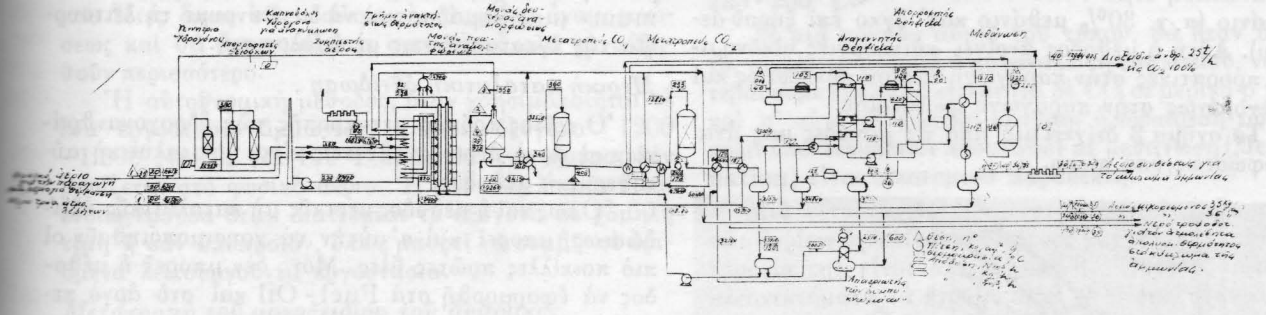
Κατανάλωση κατὰ τόννο ἀμμωνίας

Φυσικὸ ἀέριο γιὰ τὴν παραγωγή αερίου	624,2 Nm³
Φυσικὸ ἀέριο γιὰ τὴν θέρμανση	332,4 »
Νερὸ γιὰ τὴν τροφοδότηση τῶν ἀτμολεβήτων	3,037 kg
Νερὸ γιὰ τὴν ψύξη	210 m³
Ἡλεκτρικὴ ἐνέργεια	680* KWH

ανδροφθωρῶν ἰδραση ἦταν ἕτερογενῆ ἤδη διπλομονάδες κατόλεμο, κατὰ τὴν διάρκειαν ἀμόρφωση μὲ μέθοδος χρονολογία ἀπὸ τὴν ονομασία τῆς πίεσεως ἦταν καταστάσεως ἀνεκυστήρια, 7 ἀτμο

ῖθηκε μετὰ τὸ ο. Ὁ κατακόρυφος σωλῆνας θερμότητας εἶναι μεγάλων διαμέτρων ἡ διάμετρος θερμάνσεως ἡ σὲ θερμοκρασία λειτουργίας καταννοῦμενὰ νὰ ἀνδρῶς ἦταν ἐπιῦμε ἡ χρονολογία, 0, πού μπε

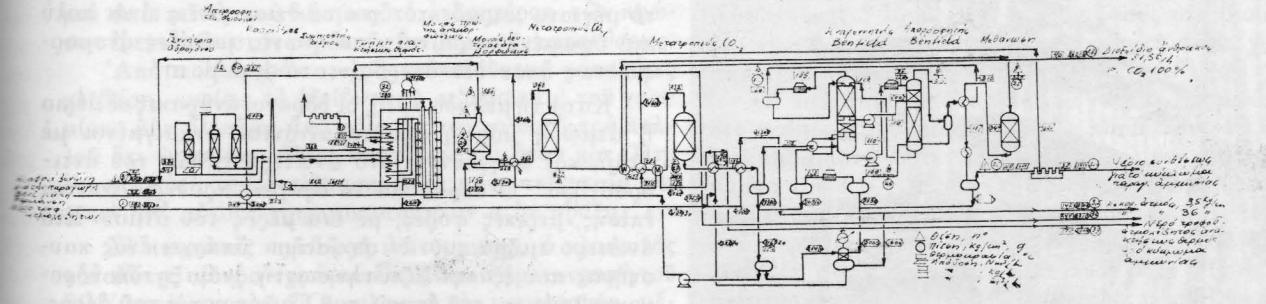
ρίου συνθιμιστικῶν ἀπὸ ἐνεργειακὰ ἔξοδα συμπιεστῶν ὁ θερμοκ



Σχ. 1. Ἐτοιμασία αερίου συνθέσεως πού περιέχει 42.000 Nm³/h ὑδρογόνο.
Πρώτη ὕλη: αέριο μεθάνιο — Διάγραμμα μεθόδου.

αέριο, με πίεση εἰσόδου 35 ἀτμοσφαιρῶν. Τὸ σχῆμα 2 παρουσιάζει ἕνα ἀνάλογο διάγραμμα, με νάφθα σὰν πρώτη ὕλη. Τὰ δύο διαγράμματα ἀναφέρονται στὸ τμήμα τοῦ καθαρισμοῦ τοῦ αερίου, πού βασίζεται στὴν περίπτωση αὐτὴ στὴν μετατροπὴ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος σὲ μιὰ θερμοκρασία κανονικὴ καὶ χαμηλὴ,

Κατὰ τὴν τελευταία δεκαετία, ἡ ἀναμόρφωση μὲ ατμὸ ἄλλων πρώτων ὑλῶν ἐκτὸς ἀπὸ τὸ φυσικὸ ἀέριο — ἢ τὸ μεθάνιο πού προέρχεται ἀπὸ τὴν κλασμάτωση τῶν αερίων τῆς κοκκίρας — προκάλεσε ἕνα ὀλοένα ἀυξανόμενο ἐνδιαφέρον. Αὐτὴ ἡ ἐξέλιξη ἄρχισε μετὰ τὴν ἀναμόρφωση τῶν αερίων ὑποπροϊόντων τῶν διύλιστηρίων



Σχ. 2. Ἐτοιμασία αερίου συνθέσεως μετὰ 42.000 Nm³/h ὑδρογόνο.
Πρώτη ὕλη: ἐλαφρὰ βενζίνη — Διάγραμμα μεθόδου.

τὴν ἀπομάκρυνση τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος μετὰ θερμοκρῶν ἀνθρακικὸ κάλι καὶ τὴν μεθάνωση.

Οἱ ἀριθμοὶ καταναλώσεων ἀναγράφονται ἐνδεικτικὰ στὸν πίνακα I. Τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 2 ἀντι-

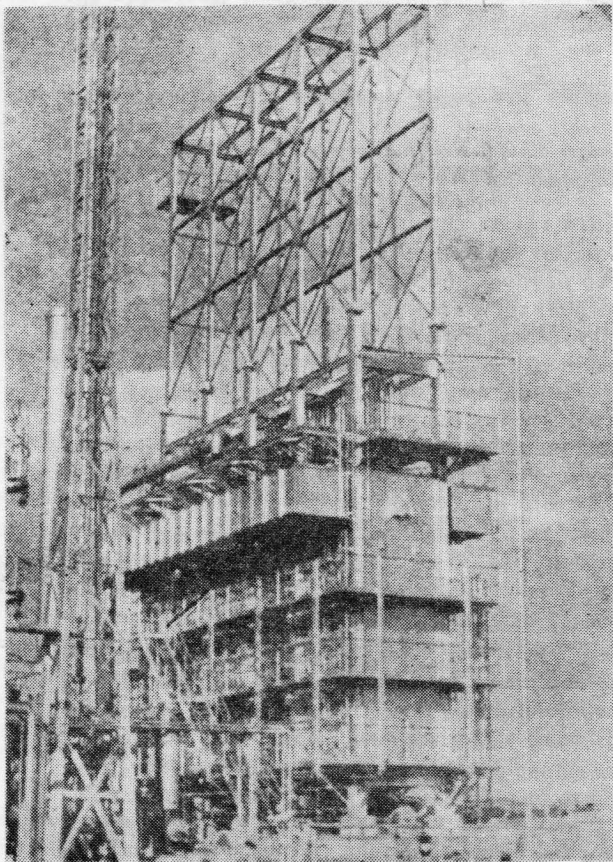
* Εἶναι δυνατό νὰ μειωθῆ μέχρι μηδενισμοῦ αὐτὸς ὁ ἀριθμὸς ἐφ' ὅσον ἡ ἀνάκτηση τῆς θερμότητας ὑπὸ μορφή ἀτμοῦ γίνη σὲ ὑψηλὴ πίεση καὶ θερμοκρασία καὶ χρησιμοποιηθῆ ὁ ατμὸς στοὺς στροβίλους.

πετρελαίου που περιέχουν μια ποσότητα ολεφινών. Η αναμόρφωση αυτών των αερίων, κάτω από οικονομικές συνθήκες, είναι δυνατή μόνο εάν μετατραπεί το σύστημα καταλύσεως. Αυτή η μετατροπή εφαρμόστηκε βιομηχανικά πριν από δέκα χρόνια.

Τελευταία, παρουσιάστηκε ενδιαφέρον για τη χρησιμοποίηση ελαφρών υγρών υδρογονανθράκων, επειδή οι αλλαγές που έγιναν στα χαρακτηριστικά των αργών πετρελαίων και στην τεχνολογία της διύλισης, έδωσαν αυτούς τους υδρογονάνθρακες σαν περίσσειμα σε χαμηλή τιμή, τιμή που, σε πολλές χώρες, αντιπροσωπεύει, σε ίση θερμογόνο δύναμη, με την τιμή των βαρέων Fuel-Oil. Το σύστημα καταλύσεως που χρησιμοποιείται για την αναμόρφωση των αερίων του διύλιστηριου, είναι επίσης κατάλληλο για τους ελαφρούς υγρούς υδρογονάνθρακες και η αναμόρφωση των ελαφρών αποσταγμάτων έχει εφαρμοσθεί ήδη βιομηχανικά, π.χ. κατά το διάγραμμα του σχήματος 2.

Μια άλλη πρόοδος πραγματοποιήθηκε στην αναμόρφωση αυτών των ελαφρών αποσταγμάτων με την εφαρμογή μιας μεθόδου με υψηλή πίεση και με μικρή κατανάλωση ατμού, που έδωσε ένα αέριο πλούσιο σε μεθάνιο (π.χ. 30% μεθάνιο κατ' όγκο επί ξηρού αερίου). Αυτή η μέθοδος ανοίγει καινούργιες οικονομικές προοπτικές στην παραγωγή αερίου συνθέσεως και ένδεχομένως στην παραγωγή φωταερίου.

Το σχήμα 3 δείχνει μια από τις μονάδες μας αναμόρφωσης υπό πίεση.



Σχ. 3. Μονάδα αναμόρφωσης υπό πίεση.

Οι πρώτες μονάδες αναμορφώσεως με ατμό ήταν πολύ πιο δαπανηρές από τις σύγχρονες εγκαταστάσεις. Οι πρόοδοι οφείλονται σε μερικές βελτιώσεις της δραστηριότητας και σταθερότητας των καταλυτών και, πρό πάντων, σε μια καλύτερη γνώση της κινητικής των αντιδράσεων που παίρνουν μέρος. Έτσι μπορούμε σήμερα να υπολογίζουμε μια μονάδα αναμορφώσεως με μεγάλη ακρίβεια, βασιζόμενοι πάνω σε μαθηματικά πρότυπα. Έδώ και μερικά χρόνια, ο όμιλός μας κάνει αυτούς τους υπολογισμούς με τη βοήθεια ενός αριθμητικού ηλεκτρονικού υπολογιστού. Το πρόγραμμα του υπολογιστού είναι τα κινητικά δεδομένα που αναφέραμε πιο πάνω καθώς και δεδομένα σχετικά με την μεταφορά θερμότητας. Στις περιπτώσεις αυτές, συνήθως το πρόγραμμα βασίζεται σε μια ολοκλήρωση κατά βαθμίδες. Οι υπολογισμοί της μηχανής επιτρέπουν μια λεπτομερή μελέτη των θερμοκρασιών, των μετατροπών, των μερικών και ολικών πιέσεων και της θερμοκίνης εναλλαγής. Το πρόγραμμα μπορεί να γραφτεί έτσι ώστε να περιλαμβάνει και παρεόμενες μονάδες.

Όπως θα περιγραφεί αργότερα μπορούμε να εφαρμόσουμε μαθηματικά πρότυπα για να βρεθί το «optimum» μιας μονάδας και να διευθύνουμε τη λειτουργία της εγκαταστάσεως με υπολογιστή.

Μερική καταλυτική οξείδωση

Ο τρίτος τρόπος μετατροπής των υδρογονανθράκων σε αργό αέριο συνθέσεως είναι η καταλυτική αυτοθερμική μέθοδος.

Όπως και η μέθοδος μερικής μη καταλυτικής οξείδωσης, μπορεί και σ' αυτήν να χρησιμοποιηθούν οι πιο ποικίλλες πρώτες ύλες. Μόνο δεν μπορεί η μέθοδος να εφαρμοσθεί στα Fuel-Oil και στο αργό πετρέλαιο.

Η εφαρμογή της μεθόδου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε διάφορα αέρια παραπροϊόντα της διύλισης ή της παραγωγής ακετυλείου. Η μέθοδος εφαρμόζεται στο φυσικό αέριο και στους βαρύτερους υδρογονάνθρακες.

Χρησιμοποιούμε ένα καταλύτη ικελίου αναλόγου τύπου με αυτόν που χρησιμοποιείται στην αναμόρφωση με ατμό μέσα σε σωληνες.

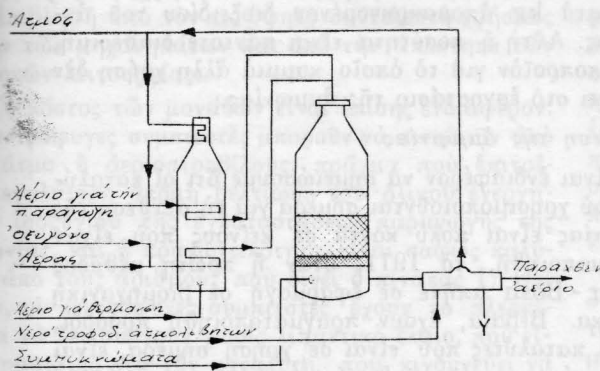
Λόγω των διαφορετικών συνθηκών λειτουργίας, το μέγιστο παραδεκτό όριο σε θεοινώσεις είναι πολύ πιο ύψωμένο παρά στις σωληνωτές μονάδες αναμορφώσεως όπου δεν υπερβαίνει το 1 p. p. m.

Κατά τη μέθοδο αυτή, οι υδρογονάνθρακες σε αέριο ή ατμώδη μορφή προθερμαίνονται αναμιγμένοι με ατμό, και οδηγούνται στο ανώτερο τμήμα του αντιδραστήρα. Ο αέρας και το οξυγόνο προθερμαίνονται επίσης, μερικές φορές, με ένα μέρος του ατμού. Στο ανώτερο τμήμα του αντιδραστήρα υπάρχει ένας καυστήρας που εξασφαλίζει την σωστή ανάμιξη των υδρογονανθράκων, του ατμού, του οξυγόνου και του αερος. Η αναγκαία θερμότητα της ενδοθερμικής αντιδράσεως μεταξύ του υδρατμού και των υδρογονανθράκων παρέχεται από τις εξωθερμικές αντιδράσεις με το οξυγόνο.

Εάν θέλουμε να παραγάγουμε αέριο συνθέσεως για την αμμωνία, πρέπει κανονικά να χρησιμοποιήσου-

με ένα μίγμα αέρος - οξυγόνου σε τέτοιες αναλογίες που το λαμβανόμενο άζωτο να προστίθεται στο αέριο συνθέσεως μέσα στον αυτοθερμικό αντιδραστήρα.

Το σχήμα 4 δείχνει μια αυτοθερμική μονάδα.



Σχ. 4. Μέθοδος Topsoe S.B.A. — Απλοποιημένο διάγραμμα.

Οι χρησιμοποιούμενες σήμερα πιέσεις είναι περίπου ίδιες όπως στις σωληνωτές μονάδες αναμορφώσεως και θα ήταν μάλιστα σχετικά εύκολο να αυξηθούν περισσότερο.

Η αυτοθερμική μέθοδος, όταν χρησιμοποιείται σε ένα εργοστάσιο αμμωνίας, απαιτεί οξυγόνο: 1200 - 1.500 Nm³/h για 100 T αμμωνία την ημέρα, εάν βασίζεται στο φυσικό αέριο. Η μέθοδος λοιπόν είναι ενδιαφέρουσα όταν διατίθεται το οξυγόνο σε χαμηλή τιμή ή σαν υποπροϊόν, όπως μπορεί να συμβη σε όρισμένα λειτουργούντα εργοστάσια.

Μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακος

Το άργο αέριο συνθέσεως, όπως παράγεται με μια από τις μεθόδους που αναφέραμε πιο πάνω, μπορεί να περιέχει 10 - 45 % κατ' όγκο μονοξείδιο του άνθρακος. Για να μετατρέψουμε το CO και να πάρουμε υδρογόνο, το άργο αέριο φέρεται σε μια εγκατάσταση, μετατροπής όπως ονομάζεται, όπου το CO και ο ατμός που περιέχεται μέσα στο αέριο μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακος και υδρογόνο. Η μετατροπή γίνεται πάνω από ένα καταλύτη. Αυτή η αντίδραση είναι μια από κείνες που κίνησαν το ενδιαφέρον των πρώτων ερευνητών στον τομέα της ετερογενούς καταλύσεως.

Από πολλά χρόνια, χρησιμοποιούνται καταλύτες με βάση, κυρίως τα οξείδια του σιδήρου και του χρωμίου. Δεν άλλαξαν από τότε. Ήταν γνωστό πρό πολλού ότι ώρισεμένοι άλλοι καταλύτες θα ήταν κατάλληλοι για αυτή την αντίδραση, αλλά μόνο τελευταία μερικοί απ' αυτούς χρησιμοποιήθηκαν στην πράξη.

Σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας, ο κλασικός καταλύτης σίδηρο - χρώμιο επιτρέπει τη μετατροπή του 90 % περίπου του CO, και μετά τον μετατροπέα, μένει κανονικά 3 % CO. Αυτή η υπόλοιπη ποσότητα πρέπει να απομακρυνθῆ, αλλιώς ή σύνθεση της αμμωνίας είναι αδύνατη. Στις περισσότερες περιπτώσεις πλένομε ή με υγρό άζωτο, ή με ένα διάλυμα συμπλόκων αλάτων χαλκού, σε πίεση 100 ατμοσφαιρών και άνω, και επομένως, σε μια βαθμίδα ενδιάμεσου συμπέσεως. Η μέθοδος με το υγρό άζωτο έχει το πρόσ-

θετο πλεονέκτημα να αφαιρη το μεθάνιο και άλλα αδρανῆ αέρια, δίνοντας έτσι ένα αέριο συνθέσεως πολύ καθαρό που επιτρέπει την σύνθεση κάτω από πολύ ευνοϊκές συνθήκες. Έχουν γίνει και εγκαταστάσεις για διπλή μετατροπή του CO. Το διοξείδιο του άνθρακος απομακρύνεται μετά την πρώτη μονάδα μετατροπής και η δεύτερη μονάδα υπάρχει για να φέρη την περιεκτικότητα σε CO σε μερικά δέκατα στα εκατό.

Βέβαια, αυτές οι μέθοδοι που αφαιρούν το CO που απομένει μετά την κλασική μετατροπή είναι σχετικά δαπανηρές και περίπλοκες, γι' αυτό και έγιναν προσπάθειες για την βελτίωση της μετατροπής. Για λόγους ισορροπίας, αυτό μπορεί να γίνη μόνο με καταλύτη που θα δουλεύη σε θερμοκρασίες πολύ πιο κάτω από τους 350 - 550° C που χρησιμοποιεί κανονικά ο κλασικός καταλύτης. Το σχήμα 1 δείχνει μια μονάδα όπου χρησιμοποιούνται τέτοιοι καταλύτες. Υπενθυμίζουμε ότι χρησιμοποιείται εδώ μια μετατροπή του CO σε δυο δρόμους, στον πρώτο με κλασικό καταλύτη στους 400° C, και στο δεύτερο με καταλύτη μετατροπής χαμηλής θερμοκρασίας περίπου στους 225 - 250° C.

Σε μια μονάδα αυτού του τύπου, θα ήταν δυνατό, χωρίς να αυξηθῆ η κατανάλωση του ατμού, να κατεβάσουμε την περιεκτικότητα σε CO σε μερικά p.p.m. και σ' αυτή τη χαμηλή στάθμη, η αφαίρεση των μικρών υπολειπομένων ποσοτήτων με μεθάνωση (Methanation) είναι οικονομικά παραδεκτή.

Μια τέτοια γραμμή μετατροπής και καθαρισμού των αερίων έχει λιγότερο κόστος κατασκευής και ή λειτουργία της είναι απλοποιημένη. Ωστόσο, αυτά τα πλεονεκτήματα τα έχουμε όταν το αέριο, στην είσοδο του μετατροπέα, δεν περιέχει κανένα δηλητήριο. Ο καταλύτης της κλασικής μετατροπής δεν απαιτεί ποσοστά θείου (το κυριώτερο δηλητήριο) ιδιαίτερα χαμηλά, και μερικοί κλασικοί καταλύτες μάλιστα έχουν την «optimum» δραστικότητά τους με πολλά p.p.m. θείου, τιμή πιο ύψηλη από εκείνη που είναι άνεκτη στη μέθοδο αναμορφώσεως με τον ατμό. Όπως το ήξεραν ήδη οι πρώτοι ερευνητές αυτού του τομέα, ή άνεκτη ποσότητα θείου για τους καταλύτες μετατροπής σε χαμηλή θερμοκρασία είναι εξαιρετικά μικρή. Αυτός είναι ο λόγος που ή χρήση τους στη βιομηχανία της αμμωνίας δεν έγινε παραδεκτή τόσα χρόνια από τότε που είχαν βρεθῆ.

Οι καταλύτες μετατροπής σε χαμηλή θερμοκρασία δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται παρά όταν το αέριο έχει καθαρισθῆ ώστε να περιέχει θείο μόνο μερικά κλάσματα του 1 p.p.m. Για τη χρησιμοποίηση αυτών των καταλυτών πρέπει να έχουμε υπ' όψη μας ότι το θείο που περιέχεται π.χ. στο υλικό μονώσεως του έσωτε- ρικού, ή στους καταλύτες που είναι στην είσοδο των μετατροπέων χαμηλής θερμοκρασίας, μπορεί να καταστρέψη ένα φορτίο καταλυτών μόλις ξεκινήση ή εγκατάσταση. Δεν είναι επομένως εκπληκτικό ότι συναντήθηκαν δυσκολίες σε μερικές περιπτώσεις εκκινήσεως.

Η αφαίρεση του θείου γίνεται συχνά με τη μέθοδο που φαίνεται στο σχήμα 2.

Αυτή ή μέθοδος γίνεται σε δυο βαθμίδες: πρώτη ή βαθμίδα της υδρογονώσεως με τη χρησιμοποίηση

ένος καταλύτη, π.χ. κοβάλτιο-μολυβδαίνιο και νικέλιο-μολυβδαίνιο και όπου το ανακυκλούμενο υδρογόνο μετατρέπεται σε θειικό δεξυ τρις θειούχες ενώσεις των εισερχομένων αερίων. Έπειτα, το στάδιο της προσροφήσεως, όπου το θειικό δεξυ συγκρατείται από τα μεταλλικά δεξείδια, όπως το δεξείδιο ψευδαργύρου ή σιδήρου.

Όπως αναφέραμε παραπάνω, η σημερινή τάση είναι υπέρ των εγκαταστάσεων που μετατρέπουν το CO σε δύο βαθμίδες, με ένα κλασσικό καταλύτη, δεξείδια σιδήρου και χρωμίου, και με ένα καταλύτη χαμηλής θερμοκρασίας. Οι πιέσεις λειτουργίας καθορίζονται βέβαια από την πίεση της μονάδος του αργού αερίου συνθέσεως. Γι' αυτό και ήταν σημαντικό να επεκτεινουμε τις γνώσεις μας στην κινητική της αντιδράσεως μετατροπής για τους δύο τύπους καταλυτών και σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας.

Η κινητική της κλασσικής μετατροπής του CO ήταν το αντικείμενο μεγάλου αριθμού μελετών και αμφισβητήσεων.

Για τον κλασσικό καταλύτη, η ταχύτης της αντιδράσεως είναι κατά προσέγγιση πρώτου βαθμού ως προς την μερική πίεση του CO, εξαρτάται πολύ λίγο από την μερική πίεση του ατμού, επιβραδύνεται λίγο από το CO₂ και δεν επηρεάζεται από τις μεταβολές της μερικής πιέσεως του δευτερίου.

Η ακόλουθη εκθετική εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογίσουμε την ταχύτητα της αντιδράσεως:

$$r = K \cdot P_{H_2}^a \cdot P_{CO}^b \cdot P_{H_2O}^m \cdot P_{CO_2}^n$$

όπου οι εκθέτες έχουν τις τιμές: 1 μεταξύ 0,8 και 1. m = 0,25 n = -0,50 q = 0.

Για τον καταλύτη μετατροπής χαμηλής θερμοκρασίας, η κινητική είναι διαφορετική. Ιδιαίτερα, αντί να αυξάνη λίγο με την μερική πίεση του ατμού, η ταχύτητα αντιδράσεως είναι συνάρτηση πρώτου βαθμού περίπου αυτής της μεταβλητής. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι επίσης συνάρτηση πρώτου βαθμού περίπου της μερικής πιέσεως του CO, αντιθέτως, επιβραδύνεται από το CO₂ και το H₂. Οι δυνάμεις των μερικών πιέσεων στην εξίσωση είναι στις δύο περιπτώσεις 0,2 περίπου.

Απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακος

Οι νέοι τρόποι για την αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακος βασίζονται στη χρήση διαφόρων χημικών διαλυμάτων όπως μεθανολαμίνης, άνθρακικού καλίου, κλπ.

Η παραδοχή της μεθόδου με τη μεθανολαμίνη ήταν ήδη, στις περισσότερες περιπτώσεις, μια αξιοσημείωτη πρόοδος σχετικά με τις παλιές μεθόδους. Χρειάζονται περίπου 2 kg ατμού χαμηλής πιέσεως, ανά kg αφαιρουμένου διοξειδίου του άνθρακος, που λαμβάνεται σαν υποπροϊόν σε υψηλό βαθμό καθαρότητας. Ωστόσο, αυτή η δαπάνη ατμού χαμηλής πιέσεως ξεπερνάει ελαφρώς την ποσότητα ατμού χαμηλής πιέσεως που μπορούμε να ανακτήσουμε σαν υποπροϊόν. Επίσης, μερικοί ερευνητές προσπάθησαν να βρουν μεθόδους για μια πιο χαμηλή ειδική κατανά-

λωση ατμού. Οι σύγχρονες πιο οικονομικές μέθοδοι χρησιμοποιούν ή διαλύματα άνθρακικού καλίου, με ή χωρίς ενεργοποιητή, ή διαλύματα οργανικών συνθέσεων. Είναι δυνατό, μ' αυτόν τον τρόπο, να μειωθή ή κατανάλωση ατμού χαμηλής πιέσεως σε 1 kg περίπου κατά kg απομακρυνόμενου διοξειδίου του άνθρακος. Αυτή η ποσότητα είναι πάντοτε διαθέσιμη, σαν υποπροϊόν για το οποίο καμιά άλλη χρήση δεν υπάρχει στο εργοστάσιο της αμμωνίας.

Σύνθεση της αμμωνίας

Είναι ενδιαφέρον να σημειώσουμε ότι οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα για τη σύνθεση της αμμωνίας είναι πολύ κοντά σε κείνους που είχαν χρησιμοποιηθεί, το 1911, όταν η πρώτη μέθοδος Haber-Bosh μπήκε σε εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα. Βέβαια, έχουν πραγματοποιηθεί πρόοδοι, και οι καταλύτες που είναι σε χρήση σήμερα, είναι δραστικότεροι και σταθερότεροι. Η συμπεριφορά τους, από την κινητική άποψη, είναι καλύτερα γνωστή, και ο ακριβής υπολογισμός των μονάδων συνθέσεως είναι, σχετικά εύκολος. Όμως, βασικά, οι καταλύτες δεν έχουν αλλάξει πολύ.

Η σύνθεση της αμμωνίας πραγματοποιείται ότανβάλουμε μείγματα υδρογόνου και αζώτου πάνω από ένα καταλύτη σιδήρου που περιέχει διεγέρτες. Εφόσον ένα κλάσμα μόνο των αερίων συνθέσεως μετατρέπεται κατά τη διέλευση από τον αντιδραστήρα, τα μη μετατραπέντα αέρια ανακυκλώνονται.

Βιομηχανικά, η μέθοδος εφαρμόζεται σε υψηλή πίεση, μεταξύ 100 και 1000 ατμοσφαιρών, αλλιώς ο βαθμός μετατροπής θα είναι πολύ μικρός. Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, το πλείστο των νέων μονάδων έχουν υπολογιστή για να εργάζονται σε πιέσεις της τάξεως 250 500 ατμ. Σήμερα μερικά από τα πιο καινούργια σχέδια βασίζονται σε μια πίεση συνθέσεως από 150 έως 200 ατμ.

Όταν αναλύουμε την επίδραση της πιέσεως, για να προσδιορίσουμε την ευνόικη πίεση λειτουργίας, βρίσκουμε, στις περισσότερες περιπτώσεις, ότι αυτή είναι κοντά στις 300 ατμ. Αυτή η πίεση πράγματι είναι πολύ συχνά παραδεκτή. Μια αύξηση πιέσεως αυξάνει τον βαθμό μετατροπής και, επομένως, οδηγεί σε μια μείωση της ενεργείας που είναι απαραίτητη για να συμπυκνώσουμε την αμμωνία, που πρέπει να γίνη, τις περισσότερες φορές με μια εξωτερική ψύξη. Συγχρόνως όμως έχουμε αύξηση της ενέργειας που δαπανάται για τους κυρίους συμπίεστες. Στην πραγματικότητα, το όλικό οικονομικό ισοζύγιο δεν μεταβάλλεται πολύ στην περιοχή από 200 έως 500 ατμ., όπως δείχτηκε πιο πάνω. Η σύγχρονη τάση προς μια πίεση συνθέσεως πιο χαμηλή δεν συνδέεται επομένως με την επιθυμία να βελτιώσουμε το κόστος της λειτουργίας, αλλά με το γεγονός ότι τείνουμε στη χρήση συμπίεστων (φυγοκέντρων) για την συμπίεση των αερίων συνθέσεως, από την πίεση όπου κανονικά παράγονται — περίπου 20 30 ατμ. — στην πίεση της συνθέσεως. Για διαστάσεις μονάδων της τάξεως των 600-1.000 t την ημέρα, αυτοί οι συμπίεστες (κεντροφυγες) δεν μπορούν εύκολα να δώσουν πάνω από 150

200 ατμ
λύτερες,
και, γι'
σου με ξ
ή τάση
έχει επί
αυτών τ
συνθηκό

Το :
Οι κεντρ
τούς ατμ
πει μεγα
τακού το
αμμωνίας
τερη απ
πλέον, ο
κτημα ν
και σημ
δηλητηρ
που περ
κτημα ο
παιούντ
των αέρ
σης του
κεντροφ

Οι)
σεως έχ
θερότητ
ταται ά
από την
σ' αυτό
υψηλές

Οι
αυτών
υδρατμό
δεν πρό
μερικά
πως αντι
αερίων
και τη:
με μέσα
τη γήγορι
λαία απ
επανορέ
σταθή.

μη και
και παρ
ξενούν
παιντικ
πως εί
έπιο ά
κατεργα
στάσεως
ση σοβό
κίδα, ή
πρωμα
ση πρόε
γνή τι
απομάκ
καμένω

300 ατμ. Εάν κατασκευάσουμε μονάδες ακόμα μεγαλύτερες, είναι δυνατό να αυξήσουμε την πίεση εξόδου και, γι' αυτές τις πολύ μεγάλες μονάδες, να πλησιάσουμε ξανά την κανονική πίεση των 300 ατμ. Αυτή η τάση προς την χρήση των κεντρόφυγων συμπιεστών έχει επιβληθεί από τον πολύ υψηλό συντελεστή χρήσεως των μηχανημάτων και από την απλότητα των συνθηκών λειτουργίας.

Το κόστος των μονάδων είναι επίσης ενδιαφέρον. Οι κεντρόφυγες συμπιεστές μπορούν να κινηθούν από πολύ ατμο- ή αεριοστρόβιλους, πράγμα που επιτρέπει μεγαλύτερη άκρη βελτίωση του ολικού ενεργειακού ισοζυγίου της εγκατάστασης παραγωγής της αμμωνίας, και η πραγματικότητα είναι σαφώς καλύτερη από τους αριθμούς που δίνει ο πίνακας I. Επί πλέον, οι κεντρόφυγες συμπιεστές έχουν το πλεονέκτημα να λειτουργούν χωρίς λιπαντικό έλαιο, που είναι σημαντικό για τον καταλύτη, που κινδυνεύει να δηλητηριαστεί στην αντίθετη περίπτωση, από το θείο που περιέχεται στο έλαιο. Φυσικά, αυτό το πλεονέκτημα αξιοποιείται όταν οι συμπιεστές, που χρησιμοποιούνται για την ανακύκλωση των μη μετατραπέντων αερίων στο κύκλωμα της συνθέσεως, είναι επίσης του μη λιπανόμετου τύπου π.χ. του τύπου του κεντρόφυγος.

Οι χρησιμοποιούμενοι σήμερα καταλύτες συνθέσεως έχουν συγχρόνως μεγάλη δραστηριότητα και σταθερότητα. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητά τους εξαρτάται από την καθαρότητα του αερίου συνθέσεως και από την κατασκευή του αντιδραστήρα που επιτρέπει σ' αυτόν να προσταθεί τον καταλύτη από τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Οι καταλύτες συνθέσεως μπορεί να δηλητηριαστούν από δευτερογενείς ενώσεις, όπως το CO, ο υδρατμός και το ελεύθερο δευτερογενές. Αυτές οι ενώσεις δεν πρέπει να περιέχονται σε ποσά μεγαλύτερα από μερικά p. p. m. Η κακή τους επίδραση είναι μερικώς αντιστρέψιμη. Εάν το σύστημα καθαρισμού των αερίων έχει υποστεί μια διατάραξη, κατά την διάρκεια της οποίας μια μεγάλη ποσότητα CO, π.χ., μπήκε μέσα στον αντιδραστήρα συνθέσεως, θα γίνει μια γρήγορη δηλητηρίαση και επομένως θα έχουμε απώλεια απόδοσης, αλλά αυτή η κατάσταση μπορεί να επανορθωθεί όταν η καθαρότητα του αερίου αποκατασταθεί. Η δηλητηρίαση δεν είναι τελείως αντιστρέψιμη και μικρές ποσότητες δευτερογενών ενώσεων όπως και παροδικές περιεκτικότητες ανώμαλα υψηλές, προξενούν μια κάποια μη αντιστρέψιμη απώλεια της καταλυτικής δραστηριότητας. Οι θειούχες ενώσεις πού, όπως είπαμε, μπορεί να εισαχθούν με το λιπαντικό έλαιο αλλά που μπορεί να υπάρχουν και μέσα στα κατεργαζόμενα αέρια λόγω μιας ανεπαρκούς εγκατάστασης, προξενούν μια μη αντιστρέψιμη δηλητηρίαση σοβαρότερη. Για μια κανονική βιομηχανική μονάδα, η άνεκτη ποσότητα θείου είναι μερικά χιλιογραμμάκια. Κατανοούμε λοιπόν ότι μια καλή εγκατάσταση πρέπει να υπολογισθεί ώστε να αποτραπεί η εισαγωγή του θείου ή να προβλεφθούν διατάξεις για την απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που φέρονται από το λιπαντικό έλαιο.

Η απομάκρυνση επιτυγχάνεται με αποδοτικά φίλτρα ελαίου ή με την εισαγωγή αερίου που περιέχει ατμούς ή σταγονίδια ελαίου στην ανάντη της συμπυκνώσεως της αμμωνίας. Η χρησιμοποίηση μηχανισμών που δεν λιπαίνονται, κυρίως κεντρόφυγων μηχανών, αφαιρεί κανονικά κάθε κίνδυνο δηλητηρίασεως από το θείο. Ωστόσο, πρέπει να σημειώσουμε ότι μπορεί να συντηρηθεί μια καλή δραστηριότητα του καταλύτη πάνω από δέκα χρόνια, έστω και αν χρησιμοποιηθούν έμβολοφόροι κυκλοφορητές και συμπιεστές υψηλής πίεσεως, του λιπανόμενου τύπου. Αυτό το αποτέλεσμα που δείχνει τον πολύ υψηλό βαθμό τελειοποιήσεως που έχει επιτευχθεί στη μέθοδο απομακρύνσεως του ελαίου.

Όπως το έχουμε αναφέρει, μια άλλη απαραίτητη συνθήκη για να αποκτήσουμε καλά αποτελέσματα με τον καταλύτη συνδέεται με τη σωστότερη κατασκευή μετατροπέων υψηλής πίεσεως, ώστε να μην υπερθερμανθεί ο καταλύτης. Όλοι οι καταλύτες συνθέσεως υφίστανται μια θερμοκρασία συνεχούς λειτουργίας 500°C ή ακόμα περισσότερο, χωρίς αισθητή απώλεια δραστηριότητας.

Κανονικά όμως αυτή η θερμοκρασία συντηρείται όταν στον αντιδραστήρα έχουμε, ή μια έναλλαγή θερμοτήτας εις το σώμα του καταλύτη, ή την είσοδο ψυχρού αερίου. Οι κατασκευαστές φυσικά το έλαβαν υπ' όψη τους ένωρίς, και οι δύο άρχες εφαρμόστηκαν στη σύνθεση της αμμωνίας. Τελευταία, η έναλλαγή της απαραίτητης θερμοτήτας συνδυάστηκε με την παραγωγή ατμού, με την ανάκτηση της θερμοτήτας της εξώθερμης αντιδράσεως με τη μορφή ατμού. Π.χ. έχουμε τον καταλύτη συνθέσεως σε ώριμο αριθμό στρωμάτων και χρησιμοποιούμε σερπαντίνες ατμού που τοποθετούνται μεταξύ των στρωμάτων, για να ψυχθούν τα αέρια, και, συγχρόνως να παραχθεί ατμός. Βίβλια ή παραγωγή ατμού μπορεί να γίνει με άλλους τρόπους, παρεμβάλλοντας, π.χ., ιδιαίτερες ατμογεννήτριες όπου τα αέρια που φεύγουν από τον μετατροπέα συνθέσεως αφήνουν τη θερμοτήτά τους. Είναι δυνατό να πάρουμε, με αποδοτικό τρόπο, 1 τόνο ατμού περίπου κατά τόνο αμμωνίας.

Όπως έχουμε αναφέρει, υπάρχουν μερικοί τύποι μετατροπέων για τη σύνθεση της αμμωνίας. Είναι φανερό ότι η μηχανική κατασκευή ενός μετατροπέα υπό υψηλή πίεση, που πρέπει να έχει εσωτερικά όργανα αρκετά και περίπλοκα, έθεσε δύσκολα προβλήματα, που γίνονται σοβαρότερα με τους κινδύνους προσβολής του χάλυβος από το υδρογόνο ή το άζωτο. Σήμερα όλοι οι κατασκευαστές χρησιμοποιούν ισχυρά κράματα χαλύβων και κατασκευή συγκολλητή. Έτσι μια μεγάλη βελτίωση έχει πραγματοποιηθεί ως προς την αποτελεσματικότητα των μετατροπέων.

Όπως σε περιπτώσεις άλλων αντιδράσεων που εφαρμόζονται στα εργοστάσια αμμωνίας, μια καλύτερη γνώση της αντιδράσεως της συνθέσεως της αμμωνίας συνέβαλε, αρκετά σημαντικά, στις προόδους αυτού του τομέα. Κατά την διάρκεια ετών, πολυάριθμοι έρευνήτες έκαναν εκτεταμένες θεωρητικές σπουδές πάνω στην σύνθεση της αμμωνίας. Έτσι μπορούσαμε να έχουμε μια πολύ καλή περιγραφή του μηχανισμού

αυτού. Έγινε δυνατόν να αποδειχθῆ ὅτι ὁ παράγων πού καθορίζει τῆ ὀλική ταχύτητα εἶναι ἡ χημειορρόφηση τοῦ αἰσώτου στήν ἐπιφάνεια τοῦ καταλύτη σιδήρου. Πάνω σ' αὐτή τῆ βάση, ἀναπτύχθηκαν κινητικά πρότυπα, κυρίως ἀπό τοὺς Temkin - Pyzhev. Αὐτὰ τὰ πρότυπα θεωρήθηκαν σάν ἱκανοποιητικές βάσεις γιά τοὺς τεχνολογικούς ὑπολογισμούς. Ἀπό τῆ σκοπιά αὐτή, ἡ ὁμάδα μας πραγματοποίησε μεγάλη σειρά ἐργασιῶν γιά νά βρεθοῦν οἱ παράμετροι καί οἱ σταθερές τῶν ταχυτήτων πού θά εἰσαχθοῦν στήν ἐξίσωση τοῦ Temkin - Pyzhev.

Δείξαμε ἔτσι τῆ δυνατότητα νά ἐπιτευχθῆ μιά συμφωνία πολὺ ἱκανοποιητική μεταξὺ τῶν τιμῶν ἐξ ὑπολογισμοῦ καί τῶν βιομηχανικῶν ἀποτελεσμάτων, σ' ὅλες τῆς συνθήκες ὅπου πραγματοποιεῖται ἡ σύνθεση τῆς ἀμμωνίας. Πραγματικά μπορέσαμε νά ἐπιτύχουμε αὐτή τῆ συμφωνία βασιζόμενοι σέ ἐργασίες πού ἐγιναν μονάχα σέ ἐργαστήριο, μὲ πολὺ μικρὲς ποσότητες καταλύτη - μερικά κυβικά ἑκατοστά. Ἀργότερα, ἀποκτήσαμε σημαντικό ἀριθμὸ ἀποτελεσμάτων ὑπὸ βιομηχανικὲς μονάδες, πού μᾶς ἐπέτρεψε νά μεγαλώσουμε ἀκόμα τὴν ἀκρίβεια μὲ τὴν ὁποία μποροῦν νά γίνουν τώρα οἱ τεχνολογικοὶ ὑπολογισμοὶ γιά τῆ σύνθεση τῆς ἀμμωνίας.

Χρησιμοποιοῦμε ἐπίσης, ἕναν ἀριθμητικὸ ὑπολογιστῆ. Τὸ πρόγραμμα ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμὸ γιά ὅλους τοὺς τύπους μετατροπέων συνθέσεως, καί συγχρόνως γιά τὸν μετατροπέα καί τὸ σύνολο τοῦ κυκλώματος συνθέσεως. Οἱ πληροφορίες γιά τὴν ἀπόδοση μποροῦν νά ἐπιτρέψουν ἀναλύσεις πολὺ λεπτομερειακὲς τῆς θερμοκρασίας καί μετατροπῆς μέσα στὸν μετατροπέα, συμπεριλαμβανομένων ἐκείνων μέσα στὸ στρώμα τοῦ καταλύτη, καί διάφορες ἄλλες πληροφορίες ὡς πρὸς τῆς ἀπώλειες φορτίου κλπ. Παίρνομε ἐπίσης ἐνδείξεις γιά τῆ σταθερότητα τῆς λειτουργίας τοῦ μετατροπέως. Εἶναι προφανές ὅτι αὐτὲς οἱ πρόοδοι στῆς τεχνολογικὲς βάσεις συντέλεσαν ὥστε νά γίνῃ δυνατὴ ἡ κατασκευὴ ὀλο καί πιδὸ μεγάλων μο ἀδῶν.

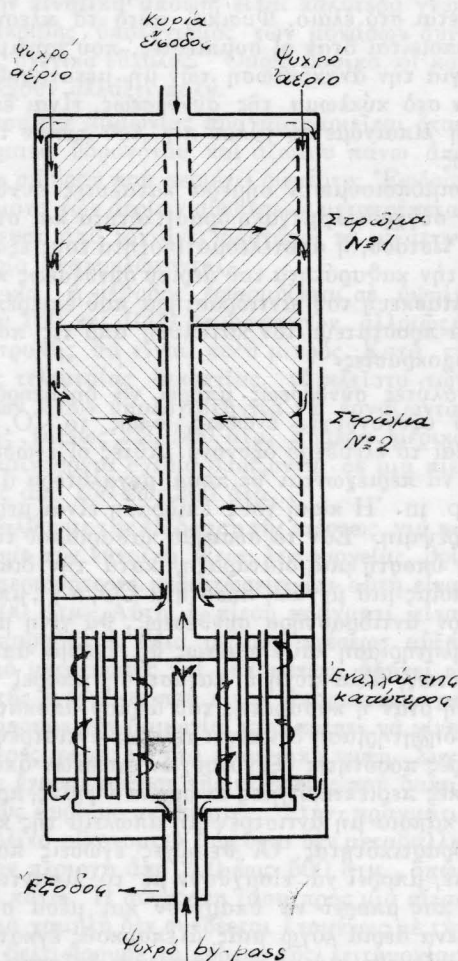
Ὅσον ἀφορᾷ τῆς διάφορες ἰδέες γιά μετατροπεῖς γιά τὴν σύνθεση τῆς ἀμμωνίας, δὲν θά ποῦμε σέ λεπτομέρειες, ἀλλὰ θά ποῦμε μερικὲς λέξεις γιά τὴν κατασκευὴ πολὺ μεγάλων μονάδων.

Ὅταν παρουσιάστηκε ἡ ζήτηση ἐγκαταστάσεων μὲ δυναμικότητα 1000 περίπου τόννων ἀμμωνίας ἡμερῆς, πολλοὶ ἐρευνητὲς μελέτησαν τῆ δυνατότητα νά μετατρέψουν τοὺς τύπους τῶν κλασσικῶν μετατροπέων. Μιά λύση βασιζόταν στὴ χρήση ἰσχυρῶν σωλῆνων (αὐλῶν) πού τὸ κάλυμμά τους ἔχει διάμετρο μικρότερη ἀπὸ τῆ διάμετρο τοῦ ἀντιδραστήρα. Ἡ ἰδέα βασισμένη στὴν ἀρχὴ τῆς εἰσαγωγῆς ψυχροῦ ἀερίου μεταξὺ στρωμάτων ἐθεωρεῖτο ἐνδιαφέρονσα, γιὰ τὴν ἦταν δυνατό ἀρκετὰ εὐκόλα τὰ τοποθετηθοῦν τὰ ὄργανα στὸ ἔσωτερικὸ τοῦ ἰσχυροῦ σωλῆνα, χωρὶς νά ὑπάρχῃ ἕνα κάλυμμα μὲ πλήρη διάμετρο. Ἐπειδὴ ἡ κατασκευὴ τοῦ καλύμματος παρουσιάζει περισσότερες δυσκολίες ἀπὸ τὸ κύριο σῶμα τοῦ ἰσχυροῦ σωλῆνα, ἡ αὐξηση τῆς δυναμικότητος ἔγινε προφανῶς μηχανικὰ κατορθωτῆ.

Μιά ἄλλη λύση, πού μπαίνει σάν καινούργια ἀρχὴ στοὺς μετατροπεῖς ἀμμωνίας, εἶναι ὁ μετατροπέας

«ἀκτινωτῆς ροῆς», ὅπως ὀνομάστηκε. Σ' αὐτῆ τῆ συσκευῆ, ἡ ροὴ τοῦ ἀερίου μέσα ἀπὸ τὸ στρώμα τοῦ καταλύτη πηγαίνει ἀπὸ ἕνα κεντρικὸ ἀγωγὸ πρὸς τὰ πλάγια ἢ ἀπὸ ἕνα δακτύλιο γύρω ἀπὸ τὸ στρώμα τοῦ καταλύτη πρὸς ἕνα κεντρικὸ ἀγωγό. Στὴν πιδὸ ἀπλῆ περίπτωση, ὑπάρχει μονάχα ἕνα στρώμα καταλύτη, ἀλλὰ μποροῦμε νά ἔχουμε δυὸ ἢ περισσότερα στρώματα πού ἀνάμεσά τους νά εἶναι δυνατό νά εἰσάγεται ψυχρὸ ἀεριο ἢ νά γίνεται ἐναλλαγὴ θερμοτήτος, ἔτσι ὥστε νά ἀποκτηθῆ ἡ κατανομὴ τῆς ἐπιθυμητῆς θερμοκρασίας. Σ' αὐτὸν τὸν τύπο τοῦ ἀντιδραστήρα, ἡ ἀπώλεια φορτίου εἶναι ἐξαιρετικὰ μικρὴ καί μποροῦμε νά ἐπωφεληθοῦμε ἀπὸ τὸ πλεονέκτημα πού δίνει ἡ χρῆση μικρόκοκου καταλύτη καί πολὺ ὑψηλῶν ὀγκομετρικῶν ταχυτήτων.

Τὸ σχῆμα 5 δείχνει ἕνα ἀκτινωτὸ μετατροπέα μὲ εἴσοδο ψυχροῦ ἀερίου μεταξὺ δύο στρωμάτων. Ἡ ἔσωτερικὴ διαρρύθμιση χαρακτηρίζεται ἀπὸ τῆ μεγά-



Σχ. 5. Ἀκτινωτὸς μετατροπέας μὲ εἰσαγωγὴ ψυχροῦ ἀερίου σὲ δύο στρώματα.

λη ἀπλότητά της. Ἀκόμα καί γιά πολὺ μεγάλες μονάδες, εἶναι δυνατό νά χρησιμοποιηθοῦν καλύμματα μὲ πλήρη διάμετρο καί, ἐπομένως, νά μονωθῆ ἡ διάταξη κατὰ τὸν συνηθισμένο τρόπο καί νά χρησιμο-

ποιηθή μιὰ ψύξη τοῦ ἐπενδύτη ὅπως σχεδὸν σ' ὅλες τις κλασικὲς κατασκευές. Αὐτὰ τὰ χαρακτηριστικὰ μποροῦν νὰ κρατηθοῦν ἀκόμα καὶ γιὰ μονάδες μὲ δυναμικότητα τῆς τάξεως τῶν 1.000 ἕως 2.000 τόννων ἀμμωνίας ἡμερησίως.

Οἱ σύγχρονες τάσεις στὴ βιομηχανικὴ σύνθεση τῆς ἀμμωνίας ἀντιστοιχοῦν ἐπομένως στὴν παραδοχὴ μεγάλων μονάδων, στὴν ἐφαρμογὴ πιέσεων ἐλαφρὰ μειωμένων (ποῦ ἐπιτρέπουν τὴν χρῆση φυγόκεντρων συμπιεστῶν) καί, ἐπὶ πλέον, στὴ χρησιμοποίησις μερικῶν νέων ἀρχῶν κατασκευῆς ποῦ προσφέρονται πιὸ εὐκόλα γιὰ τὴ δημιουργία αὐτῶν τῶν μεγάλων μονάδων. Βέβαια, ὑπάρχει ἐπίσης ἡ ἐπιθυμία νὰ βελτιώσουμε τοὺς καταλύτες συνθέσεως, ἀλλὰ ἀξιοσημείωτες πρόοδοι δὲν θὰ μπορέσουν νὰ γίνουν ἀπὸ τὴν ἀποψη αὐτῆ παρὰ ἂν βρεθοῦν καταλύτες πολὺ πιὸ δραστικοὶ ἀπὸ αὐτοὺς ποῦ χρησιμοποιοῦνται σήμερα. Σ' αὐτὴ τὴν περίπτωση, μιὰ μείωσις τῆς πίεσεως λειτουργίας θὰ παρουσίαζε οἰκονομικὸ ἔνδιαφέρον καὶ θὰ ἐπέτρεπε εὐκολότερα τὴν κατάργησις τῶν κυρίων συμπιεστῶν. Ἀπὸ πολὺ καιρὸ, πολλοὶ ἐρευνητὲς ἀπέβλεψαν σ' αὐτὸ τὸ σκοπὸ, γιὰτὶ θὰ ἦταν πολὺ ἐπιθυμητὸ νὰ μπορούσαμε νὰ φθάναμε, μὲ ἀποδοτικὲς συνθῆκες, σ' αὐτὴ τὴν μεγάλη ἀπλούστευσις στὴν ἐγκατάστασις.

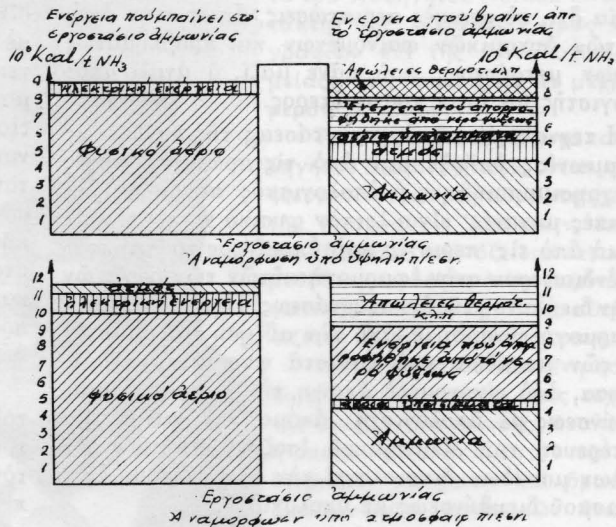
Τὰ ἐργοστάσια ἀμμωνίας ὡς μετατροπὲς ἐνεργείας

Βέβαια — εἶναι εὐκόλα παραδεκτὸ — ἓνα ἐργοστάσιον ἀμμωνίας μπορεῖ νὰ θεωρηθῆ σὰν ἓνας μετατροπέας ἐνεργείας. Ὅλες οἱ σύγχρονες μέθοδοι ποῦ ἐκθέσαμε σύντομα ἐδῶ, ἐπέτρεψαν τὴ βελτίωσις τῆς ἀποδόσεως τῆς μετατροπῆς τῆς ἐνεργείας.

Ἐὰν ἀναλύσουμε ἓνα ἐργοστάσιον ἀμμωνίας, τοῦ τύπου ποῦ κατασκευάζεται στὶς Ἡνωμένες Πολιτεῖες τῆς Ἀμερικῆς κατὰ τὴν διάρκειά τοῦ πολέμου, μὲ φυσικὸ ἀέριο σὰν πρώτη ὕλη καὶ μὲ τις ἐξῆς κύριες φάσεις λειτουργίας ἀναμόρφωσις μὲ ἀτμὸ στὴν ἀτμοσφαιρικὴ πίεσις, κλασσικὴ μετατροπὴ τοῦ CO, ἀπομάκρυνσις τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακός μὲ μοινοαιθανολαμίνη, τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακός μὲ πλύσις μὲ ἓνα διάλυμα χαλκοῦ καί, τέλος, σύνθεσις στὶς 300 ἀτμόσφαιρες, βρισκόμεθα ὅτι ἡ ἐνέργεια τῆς παραγόμενης ἀμμωνίας, ἐκφραζόμενη σὲ κατώτερη θερμογόνου δύναμη αὐτοῦ τοῦ προϊόντος ἀντιστοιχεῖ μὲ 41% τῆς ὀλικῆς ἐνεργείας ποῦ χρησιμοποιήθηκε.

Ἐξ ἄλλου, ἐὰν λάβουμε ὑπ' ὄψιν μας μιὰ σύγχρονη ἐγκατάστασις, ποῦ χρησιμοποιεῖ ἐπίσης τὸ φυσικὸ ἀέριο σὰν πρώτη ὕλη, ἀλλὰ ποῦ λειτουργεῖ μὲ ἀναμόρφωσις μὲ ἀτμὸ σὲ ὑψηλὴ πίεσις, μὲ μετατροπὴ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακός σὲ δυὸ βαθμίδες, μὲ ἀφαίρεσις τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακός ἐν θερμῷ μὲ τὸ ἀνθρακικὸ κάλι, μεθάνωσις καί, τέλος, σύνθεσις σὲ 300 ἀτμόσφαιρες, βρισκόμεθα πὼς ἡ ἀπόδοσις εἶναι 64%. Τὸ σχῆμα 6 δείχνει, στὶς δυὸ περιπτώσεις, πὼς χρησιμοποιεῖται ἡ ἐνέργεια εἰσόδου καὶ ποῦ βρισκοῦνται οἱ ἀπώλειες.

Αὐτὴ ἡ ἐντυπωσιακὴ ἀνοδος τῆς ἀποδόσεως, ποῦ ἐπιτεύχθηκε μετὰ τὸν πόλεμο, δὲν μπορεῖ νὰ πάη πολὺ πιὸ πέρα, ἀλλὰ θὰ θέλαμε νὰ σημειώσουμε ὅτι νέες ἀντιλήψεις γιὰ τις ἐγκαταστάσεις εἶναι τῶρα ὑπὸ μελέτη, ὅπου ἡ ὀλικὴ ἀπόδοσις θὰ πλησιάζη τὸ 70%.



Σχ. 6. Ἴσοζύγιον ἐνεργείας στὴν παραγωγή τῆς ἀμμωνίας.

Ἐφαρμογὴ τῶν ἠλεκτρονικῶν ὑπολογιστῶν στὶς ἐγκαταστάσεις συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας.

Σημειώσαμε μὲ λίγα λόγια τὴν χρησιμοποίησις τῶν ἀριθμητικῶν ὑπολογιστῶν γιὰ τοὺς τεχνολογικοὺς ὑπολογισμοὺς ὅπου βασίζεται ἡ κατασκευὴ τῶν ἐγκαταστάσεων τῆς συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας. Βέβαια, οἱ ὑπολογιστὲς χρησιμοποιοῦνται σήμερα πολὺ γιὰ ὅλα σχεδὸν τὰ τεχνολογικὰ προβλήματα. Ἡ χρησιμοποίησις τῶν ἀριθμητικῶν ὑπολογιστῶν γιὰ τὸν ὑπολογισμὸ τῶν καταλυτικῶν μετατροπέων θέτει δύσκολα προβλήματα. Ἐτέθησαν τῶρα προγράμματα ποῦ ἀπαντοῦν σχεδὸν σ' ὅλες τις ἐρωτήσεις ποῦ μπορούμε νὰ βάλουμε, ἀλλὰ δὲν θὰ ἦταν σωστὸ νὰ παραδεχθοῦμε ὅτι ἡ ὑπαρξὴ αὐτῶν τῶν προγραμμάτων εἶναι ὅ,τι χροιοζέται. Πράγματι, εἶναι πολὺ εὐκόλο, σήμερα, νὰ βροῦμε μαθηματικὰ πρότυπα γιὰ τοὺς διαφόρους τομεις μιᾶς ἐγκαταστάσεως συνθέσεως ἀμμωνίας καὶ νὰ χρησιμοποιήσουμε αὐτὰ τὰ πρότυπα γιὰ προβλήματα συνδεδεμένα, ὄχι μονάχα στὴν σύλληψις, ἀλλὰ ἐπίσης στὴ ρύθμισις τῆς λειτουργίας τῆς ἐγκαταστάσεως. Εἶναι πολὺ πιὸ δύσκολο καὶ ἐλίπονο νὰ καθορισθοῦν ποσοτικὰ ὄλοι οἱ συντελεστὲς καὶ παράμετροι ποῦ θὰ μποῦν σ' αὐτὰ τὰ πρότυπα γιὰ νὰ γίνουν χρήσιμοι ὑπολογισμοί. Πολλὲς παράμετροι μποροῦν νὰ βιοῦν ἀπὸ τὴ γενικὴ τεχνολογικὴ πείρα, ἀλλὰ πολλὲς ἐπίσης δὲν μποροῦν νὰ ἐξαχθοῦν παρὰ ἀπὸ λεπτομερεῖς πειραματικὲς ἐργασίες στὸ ἐργαστήριον καὶ σὲ ἡμιβιομηχανικὴ ἐγκατάστασις (Pilot Plant), καὶ ἀπὸ ἀναλύσεις βιομηχανικῶν ἀποτελεσμάτων. Στὴν τωρινὴ κατάστασις μποροῦμε νὰ συγκεντρώσουμε — μὲ μιὰ ἱκανοποιητικὴ ἀκρίβεια — τὸ πλεῖστο τῶν κυρίων παραμέτρων ποῦ ἔνδιαφέρον ἓνα ἐργοστάσιον ἀμμωνίας.

Προφανῶς, ἀνατρέχουμε συγχρόνως στοὺς ἀριθμητικοὺς καὶ ἀναλογικοὺς ὑπολογιστὲς. Ἐχομε ἐκλέξει ἓναν ἀριθμητικὸ ὑπολογισμὸ ποῦ φαίνεται ὅτι προσαρμόζεται καλύτερα στὴν πλειονότητα τῶν ἀναγκαίων ὑπολογισμῶν στὴ σύλληψις καὶ στὴν ἀνάλυσις τῆς λειτουργίας τῆς ἐγκαταστάσεως. Δὲν ὑπάρχει ἀμ-

μο
ατα
διά-
μο-

φιβολία ότι, σε μερικές περιπτώσεις, όπως στην ανάλυση των δυναμικών φαινομένων και προβλημάτων οργάνων μετρήσεως, που πάνε μαζί, ο αναλογικός υπολογιστής θα ήταν προτιμότερος.

Η τεχνολογία της εγκαταστάσεως της συνθέσεως της άμωνίας υπήρξε μιὰ από τις πρώτες περιοχές όπου χρησιμοποιήθηκε ο υπολογισμός πάνω σε ηλεκτρονικές μηχανές· είναι λοιπόν φυσικό να είναι επίσης μιὰ από τις περιοχές που υποκίνησε το περισσότερο ενδιαφέρον στην εφαρμογή αυτών των μηχανών για την διεύθυνση της εγκαταστάσεως. Πράγματι, αυτή η εφαρμογή ευνοήθηκε από την αύξηση των διαστάσεων των μονάδων που καθιστά φυσικά πιό ενδιαφέρουσα, από οικονομική άποψη, την εφαρμογή μιᾶς διευθύνσεως με υπολογιστή· ακόμα και μιὰ μέτρια καλυτέρευση του οικονομικού ισοζυγίου αυτών των μεγάλων μονάδων δικαιολογεί την εγκατάσταση ενός εξοπλισμού διευθύνσεως με υπολογιστή.

Το σχήμα 7 δείχνει το διάγραμμα ενός συστήματος οδήγησεως με αριθμητικό υπολογιστή, που ονομάζεται κλειστού κυκλώματος (à boucle fermée).



Σχ. 7. Διεύθυνση με υπολογιστή σε κλειστό κύκλωμα.

Ένας πολύ μεγάλος αριθμός παραμέτρων από μετρήσεις κατά τη λειτουργία της εγκαταστάσεως — γενικά πολλές εκατοντάδες — μπαίνουν στην εκλεκτική μονάδα εισόδου, μετατρέπονται από αναλογική σε αριθμητική μορφή, μετά εισάγονται στον υπολογιστή που

δίνει τα ζητούμενα αποτελέσματα — καταγράφοντάς τα με μορφή ορθών τεχνολογικών μονάδων —, συγκρίνει τις πραγματικές με τις οριακές τιμές και πραγματοποιεί υπολογισμούς βελτιστοποιήσεως (Optimisation). Όταν σχηματισθῆ από τον υπολογιστή ένα καινούργιο σύνολο βέλτων (Optimum) παραμέτρων λειτουργίας μετατρέπονται πάλι από την αριθμητική μορφή στην αναλογική και φέρονται μέσω της εκλεκτικής μονάδας εξόδου και των κυκλωμάτων ασφαλείας στους σταθμούς ρυθμίσεως, των οποίων τα σημεία καταχωρήσεως μετατρέπονται απ' αυτό το γεγονός προς την κατεύθυνση που δείχνουν οι πραγματοποιηθέντες υπολογισμοί.

Τὰ κυκλώματα ασφαλείας, όπως και το σύνολο του συστήματος, έχει γίνει έτσι ώστε μιὰ καλή λειτουργία της εγκαταστάσεως να μπορῆ να ληφθῆ από τον εξοπλισμό της κανονικής ρυθμίσεως, στην περίπτωση που θα παρουσιαζόταν κάποιο άπροσδόκητο συμβάν μέσα στον υπολογιστή.

Γενικά, τὰ μαθηματικά πρότυπα και τὰ προγράμματα που πρέπει να τεθούν για να εφαρμοσθῆ αυτό το σύστημα της διευθύνσεως μπορούν να τακτοποιηθούν πριν να ξεκινήσει ἡ εγκατάσταση. Μερικές παράμετροι μπορούν επίσης να προσδιορισθῶν ποσοτικῶς πριν από τὸ ξεκίνημα, ἀλλὰ ὁρισμένος ἀριθμὸς ἀπὸ αὐτὲς πρέπει να ἔχουν καθορισθῆ ἀπὸ τὴν ἀνάλυση τῶν δεδομένων τῆς πραγματικῆς λειτουργίας τῆς εγκαταστάσεως. Αὐτὸ ὀφείλεται στὸ γεγονός ὅτι οἱ παράμετροι που παραδέχονται οἱ κανονικοὶ τεχνολογικοὶ υπολογισμοὶ και πάνω στις ὁποῖες βασίζεται ἡ σύλληψη τῆς εγκαταστάσεως δὲν εἶναι γνωστὲς με ἀρκετὴ ἀκρίβεια και συχνὰ πρέπει να μετατραποῦν ἀπὸ τὴν ἔλλειψη ἀκρίβειας στὴν παραγωγή και κατασκευὴ ἢ ἀπὸ μεταβολὲς στὴν ἀπόδοση τῶν μηχανισμῶν που τὴν ἀπαρτίζουν, κλπ.

Συνεπῶς, στὴ σημερινὴ κατάσταση τῶν πραγμάτων τουλάχιστο, μιὰ σημαντικὴ μελέτη εἶναι ἀπαραίτητη, μετὰ τὴν ἐκκίνηση τῆς εγκαταστάσεως, πρὶν μπόρεση να λειτουργήση τέλεια ἕνα σύστημα διευθύνσεως κλειστού κυκλώματος.

Μεταφραστής :

Ὁρέστης Μιχ. Ἀγγελίδης
Χημικὸς Μηχανικὸς

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Καθηγητὴς Ronald Belcher *

Ὁ Dr Ronald Belcher, ἐδίδαξε κατ' ἀρχὰς Ἀναλυτικὴν καὶ Ἀνόργανον Χημείαν ὡς Ὑφηγητὴς εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τοῦ Aberdeen.

Τὸ 1948 διωρίσθη Ὑφηγητὴς τῆς Ἀναλυτικῆς Χημείας εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τοῦ Birmingham καὶ κα-

* Ὁ Καθηγητὴς Belcher ἐπεσκέφθη τὴν Ἑλλάδα κατόπιν προσκλήσεως τοῦ Βρετανικοῦ Συμβουλίου τῆς αἰτήσεως τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν καὶ τοῦ Καθηγητοῦ κ. Στάθη καὶ ἔδωσε δύο διαλέξεις εἰς Ἀθήνας καὶ μιὰν εἰς Θεσσαλονικὴν.

τόπιν ἴδρυσε τὴν Σχολὴν Ἐρευνῶν τοῦ Birmingham, ἡ ὁποία ἔκτοτε ἀπέκτησε διεθνή φήμην. Σήμερον πολλοὶ ἀπὸ τοὺς παλαιοὺς μαθητὰς τοῦ Καθηγητοῦ Belcher κατέχουν ἔδρας Ἀναλυτικῆς Χημείας εἰς τὰ Πανεπιστήμια τῆς Εὐρώπης, τῆς Ἀμερικῆς καὶ τῆς Ἀσίας.

Ὁ Dr. Belcher διωρίσθη ἀργότερον Ἐκτακτὸς Καθηγητὴς τῆς Ἀναλυτικῆς Χημείας καὶ ἐν συνεχείᾳ τὸ 1959 Τακτικὸς. Σημειωτέον ὅτι αὐτοτελὴς ἔδρα τῆς Ἀναλυτικῆς Χημείας ἰδρύθη μόνον τότε τὸ πρῶτον ἐν Μεγάλῃ Βρετανίᾳ.

Ἀπὸ τὸ 1951 ὁ καθηγητὴς Belcher εἰργάσθη ἐνθουσιωδῶς διὰ τὴν Διεθνή Ἐνωσιν Ἀπλῆς καὶ Ἐφηρ-

μοσμένης Χημείας. Ύπῆρξεν πρόεδρος τοῦ τμήματος τῆς Ἀναλυτικῆς Χημείας ἀπὸ τὸ 1957-1961 καὶ Ἀντιπρόεδρος ἀπὸ τὸ 1961-1963. Σήμερον εἶναι Πρόεδρος τῆς Ἐπιτροπῆς Ὀνοματολογίας τοῦ τμήματος τῆς Ἀναλυτικῆς Χημείας καὶ εἶναι ἐπίσης ὁ Εἰσηγητὴς ἐπὶ τῆς ὀνοματολογίας τῆς Εἰδικῆς Ἐπιτροπῆς τῆς Ἐνώσεως Ἀπὸ τὸ 1950 εἶναι Ἐπίτιμον Μέλος τῆς Αὐστριακῆς Χημικῆς Ἐταιρίας, μέλος τοῦ Συμβουλίου τῆς Ἐταιρίας διὰ τὴν Ἀναλυτικὴν Χημείαν καὶ ἐργάζεται εἰς τὴν Ἐπιτροπὴν Προγραμματισμοῦ αὐτῆς.

Ἐπίσης μετέχει εἰς τὸ Συμβουλευτικὸν Ἐπιστημονικὸν Συμβούλιον τοῦ Ὑπουργείου Ἐσωτερικῶν καὶ εἶναι πρόεδρος τῆς ἐπιστημονικῆς Ἐπιτροπῆς εἰς τὸ περιοδικὸν *Talanta*.

Ὁ καθηγητὴς Belcher ἔχει δημοσιεύσει μόνος καὶ μετὰ τῶν συνεργατῶν του περὶ τὰς 500 πρωτότυπους μελέτας, ἀναφερομένας κυρίως εἰς τὴν Ἀναλυτικὴν Χημείαν. Εἶναι ἐπίσης συγγραφεὺς σημαντικοῦ



ἀριθμοῦ ἐπιστημονικῶν βιβλίων. Μετὰ τοῦ Καθηγητοῦ Gordon εἶναι συντάκτης τῆς Διεθοῦς Σειρᾶς Μονογραφικῶν ἐπὶ τῆς Ἀναλυτικῆς Χημείας, ἥτις περιλαμβάνει μέχρι σήμερον 28 τόμους.

Τὰ κύρια ἐνδιαφέροντα τοῦ Καθηγητοῦ Belcher ἀναφέρονται εἰς τὴν ἐξεύρεσιν νέων ἀντιδραστηρίων διὰ τὴν Ἀνόργανον Ἀνάλυσιν, ἀνεύρεσιν δεικτῶν καὶ ὀξειδοαναγωγικῶν μεθόδων καὶ τέλος ἀνάπτυξιν τῆς ὀργανικῆς ἀναλύσεως, ὅπου αὕτη σχετίζεται μετὰ τὴν μικροἀνάλυσιν.

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἠσχολήθη μετὰ τὴν ἀνάπτυξιν νέας τεχνικῆς, τῆς ὑπομικροοργανικῆς ἀναλύσεως, ἥ ὁποία καθιστᾷ δυνατόν τὸν προσδιορισμὸν στοιχείων καὶ δραστικῶν ὁμάδων τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, χρησιμοποιοῦσα δείγματα 20-50 μικρο-γραμμάριων.

Τὸ 1970 ἡ Ἐταιρία τῆς Ἀναλυτικῆς χημείας θὰ συγκαλέσῃ Διεθνὲς Συμπόσιον διὰ νὰ ἐορτάσῃ τὴν 60ῃν ἐπέτειον τῶν γενεθλίων τοῦ Καθηγητοῦ Belcher.

Συνέδρια

XXIον Διεθνὲς Συνέδριον Καθαρᾶς καὶ Ἐφηρμοσμένης Χημείας (I.U.P.A.C.) θὰ γίνῃ εἰς τὴν Πράγαν 4-10 Σεπτεμβρίου 1967.

Τὸ Συνέδριον ὀργανοῦται ὑπὸ τῆς Ἀκαδημίας Ἐπιστημῶν καὶ τῆς Χημικῆς Ἐταιρίας τῆς Τσεχοσλοβακίας.

Ὡς τώρα θέματα ἔχουν ὀρισθῆ ὑπὸ τῆς Ὄργανωτικῆς Ἐπιτροπῆς τὰ ἑξῆς:

- 1) Αὐτοματισμὸς εἰς τὴν Ἀναλυτικὴν Χημείαν.
 - 2) Τοξικολογικὴ Χημεία.
 - 3) Χημεία τῶν συστατικῶν τῶν Νουκλεϊνικῶν ὀξέων.
- Πληροφορίαι: ἀπὸ δίδα Θ. Γλα, Ε.Ε.Χ. τηλ. 621-524

ΕΠΙΣΤΟΛΗ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΣΥΝΤΑΞΙΝ

Πρὸς τὴν Συντακτικὴν Ἐπιτροπὴν τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν»

Παρακαλῶ ὅπως δημοσιεύσητε τὰς κάτωθι προτάσεις μου ἀναφερομένας εἰς θέματα τῆς θεωρητικῆς καὶ Ἀνοργάνου Χημείας.

1. Ἡ πρώτη τῶν προτάσεών μου ἀναφέρεται εἰς τὸ θέμα τὸ σχετικὸν μετὰ τὸν ἀριθμὸν ὀξειδώσεως τῶν στοιχείων, ἔχει δὲ ὡς ἑξῆς: Ὁ γνωστὸς εἰς τοὺς κ.κ. συναδέλφους πίναξ τοῦ Kossel περιλαμβάνει τοὺς ἀριθμοὺς ὀξειδώσεως τῶν στοιχείων τῶν διαφόρων ὑπομάδων τοῦ συστήματος περιοδικότητος τῶν, δὲν μᾶς κατατοπίζει ὅμως διὰ τὴν πολλαπλότητα τοῦ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως, τὴν ὁποίαν παρουσιάζουν πολλὰ στοιχεῖα εἰς τὰς χημικὰς τῶν ἐνώσεις. Μετὰ τὴν κατάλληλον ὁμως προτεινομένην ταξινόμησιν (ὡς κατωτέρω) τῶν ὑπομάδων τοῦ συστήματος περιοδικότητος τῶν στοιχείων καὶ ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν μεταβολὴν τοῦ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως προκύπτει τὸ ἀκόλουθον διάγραμμα Α, ἡ συμμετρικὴ τοῦ ὁποίου διάταξις ἀποκτᾷ μίαν ἰδιάζουσαν σημασίαν.

Τὸ διάγραμμα Α περιλαμβάνει τὰ κυριώτερα σθένη (Ἀριθμοὶ ὀξειδώσεως) τῶν στοιχείων. Ἡ πολλα-

πλότης τῶν Α.Ο. εἶναι καταφανὴς διὰ τὰ στοιχεῖα τῆς

	Υ Π Ο Ο Μ Α Δ Ε Σ - (G R O U P S)															
Α.Ο.	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	VIb	VIc	VId	VIe	VIf	VIIb	VIIc	VIIe
+8																
+7																
+6																
+5																
+4																
+3																
+2																
+1																
0																
-1																
-2																
-3																
-4																

κάθε ὑπομάδος. Π.Χ. Ὑπομάς VIII Σθένος + 8 OsO₄ Σθένος + 4 PtCl₄ Σθένος + 3 Fe₂O₃ Σθένος + 2 NiCl₂. Ὑπομάς VII Σθένος + 7 Cl₂O₇ (Σθένος - 1 HCl κ.ο.κ.

2. Ἡ δευτέρα τῶν προτάσεών μου ἀναφέρεται εἰς τὴν μορφήν, τὴν ὁποίαν πρέπει κατὰ τὴν γνώμην μας νὰ λάβῃ τὸ σύστημα περιοδικότητος τῶν στοιχείων μετὰ τὰ σημερινὰ δεδομένα τῆς ἐπιστήμης. Ὅλα τὰ μέχρι σήμερον προταθέντα συστήματα περιοδικότητος τῶν

Σύσκεψις Τοπικών και Κλαδικών Συλλόγων Χημικών μετά του Δ.Σ. τής Ε.Ε.Χ.

Κατόπιν προσκλήσεως του Διοικητικού Συμβουλίου τής ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ προσήλθον εις τὰ Γραφεία τής Ένώσεως πρὸς σύσκεψιν τήν 3ην καὶ 4ην Δεκεμβρίου 1966 οἱ κάτωθι ἐκπρόσωποι τῶν Δ. Σ. τῶν Κλαδικῶν καὶ Περιφερειακῶν Συλλόγων καὶ Συνδέσμων Χημικῶν.

1. Ἐκ μέρους τής Ε.Ε.Χ. ὁ Πρόεδρος κ. Γ. Τερμεντζής καὶ τὰ μέλη τοῦ Δ.Σ.
2. Ἐκ μέρους τοῦ Τ.Ε.Α.Χ. ὁ πρόεδρος κ. Α. Μαρανῆς καὶ ὁ ἀντιπρόεδρος κ. Γ. Σταματάκης.
3. Ἐκ μέρους τοῦ Συν. Συνταξιούχων ὁ Πρόεδρος κ. Ε. Γαλλόπουλος καὶ ὁ ταμίας κ. Α. Στρογγύλης.
4. Ἐκ μέρους τοῦ Π.Σ.Χ Βιομηχανίας ὁ Γ. Γραμματεὺς κ. Δ. Βουλαλάς.
5. Ἐκ μέρους τής Έν. Οἰνολόγων ὁ Πρόεδρος Σ. Ἀρβανίτης καὶ ὁ κ. Α. Ριζᾶκος.
6. Ἐκ μέρους τής Σ.Ε. τῶν Χημ. Χρονικῶν ὁ κ. Β. Τσατσαρώνης.
7. Ἐκ μέρους τοῦ Συνδ. Χημικῶν Δημ. Ὑπαλλήλων ὁ κ. Κ. Ἀποστολόπουλος.
8. Ἐκ μέρους τοῦ Συνδ. Χημ. Γεν. Χημ. Κράτους ὁ πρόεδρος κ. Δ. Ἀσπρογέρακας.
9. Ἐκ μέρους τοῦ Συνδ. Βιοχημικῶν ὁ κ. Λ. Μαυρομάτης.
10. Ἐκ μέρους τοῦ Συνδ. Χημικῶν Βορείου Ἑλλάδος ὁ κ. Πρόεδρος κ. Π. Γούναρης καὶ ὁ κ. Β. Τρουλινός.
11. Ἐκ μέρους τοῦ Συνδ. Χημικῶν Θεσσαλίας ὁ κ. Δ. Κυρόζης καὶ ὁ κ. Γ. Πάτροκλος.
12. Ἐκ μέρους τοῦ Συνδ. Χημικῶν Μεσοσηνίας ὁ Πρόεδρος κ. Γ. Καρμπαλιώτης καὶ ὁ κ. Α. Φωτόπουλος.
13. Ἐκ μέρους τοῦ Συνδ. Χημικῶν Κρήτης (Ἡρακλείου) ὁ Πρόεδρος κ. Μ. Διαλυνᾶς.
14. Ἐκ μέρους τοῦ Συνδ. Χημικῶν Χανίων—Ρεθύμνου ὁ κ. Ι. Χαζηράκης.

Κατὰ τὴν διήμερον αὐτὴν σύσκεψιν συζητήθησαν ἐν ἐπιτάσει τὰ ἀπασχολοῦντα τὸν κλάδον θέματα καὶ ἐλήφθησαν αἱ ἐπόμεναι ἀποφάσεις:

1. Διὰ τὴν ἀναδιοργάνωσιν τής Ε.Ε.Χ. ἐγένετο ἀποδεκτὴ ἡ εἰσήγησις τοῦ Δ.Σ. αὐτῆς περιλαμβάνουσα τὰ ἑξῆς:

- α) Αὔξησις τῶν μελῶν τοῦ Δ.Σ. τής Ε.Ε.Χ. ἀπὸ 9 εἰς 15 μὲν θητεῖαν τριετῆ ἀντὶ τής διευθετήσεως καὶ συμμετοχῆς εἰς τὴν Διοίκησιν συναδέλφων ἔξ ἐπαρχιῶν.
- β) Δημιουργία Τμημάτων καὶ Παραρτημάτων εἰς Ἐπαρχιακὰ Κέντρα διοικούμενα ὑπὸ 3μελοῦς ἢ 5μελοῦς Ἐπιτροπῆς.
- γ) Ἡ μία ἐκ τῶν δύο ἐτησίων Γεν. Συνελεύσεων νὰ εἶναι ἀντιπροσωπευτικὴ τῶν Χημικῶν ὁλοκληροῦ τής Ἑλλάδος.
- δ) Περιοδικαὶ συσκέψεις τοῦ Δ.Σ. τής Ε.Ε.Χ. μετὰ τῶν Δ.Σ. τῶν Κλαδικῶν καὶ Περιφερειακῶν Συνδέσμων δις τουλάχιστον κατ' ἔτος.
- ε) Ἀνάθεσις εἰς τοὺς ἐκτὸς Ἀθηνῶν τοπικοὺς Συνδέσμους τής φροντίδος διὰ τὴν εἰσπραξίν τῶν πρὸς τὴν Ε.Ε.Χ. συνδρομῶν, μὲ παροχὴν εἰς αὐτοὺς ποσο-

στοῦ εἰσπράξεως 20%, τὸ ὅποιον θὰ ἀρχίσῃ χορηγοῦμενον ἀπὸ 1 Ἰανουαρίου 1967 εἰς ὅσους Συνδέσμους δὲν ἔχει ἔως τώρα χορηγηθῆ. — Ἐδήλωσαν οἱ παριστάμενοι ὅτι θὰ φροντίσουν διὰ τὴν ταχεῖαν ταμειακὴν τακτοποίησιν ὄλων τῶν μελῶν τής Ε.Ε.Χ.

στ) Ἐκδόσις ἐπαγγελματικῆς ταυτότητος τῶν μελῶν τής Ε.Ε.Χ.

ζ) Ἐπιδίωξις διὰ τὴν ὑπαγωγὴν τής Ε.Ε.Χ. εἰς τὸ Ὑπ/γεῖον Βιομηχανίας ὡς Ἐποπτευούσης Ἀρχῆς.

η) Χωρισμὸς εἰς δύο τοῦ περιοδικοῦ Χημικὰ Χρονικά, ἥτοι εἰς Ἐπιστημονικὸν τεύχος καὶ εἰς οἰκονομοτεχνικὴν — ἐπαγγελματικὴν ἔκδοσιν.

Ὑπὸ τῶν παρισταμένων ὑπεβλήθησαν καὶ ἀπεφασίσθησαν καὶ τὰ ἑξῆς:

2) Ἐγγραφή αὐτεπαγγέλτως εἰς τὸ μητρώον τής Ε.Ε.Χ. πάντων τῶν ἔως τώρα καταστάτων διπλ/χων Χημικῶν ὡς καὶ τῶν μελλόντων ἐφεξῆς νὰ καθίστανται διπλ/χοι, βάσει πινάκων τῶν οἰκείων Σχολῶν τῶν δύο Παν/μιῶν μας. Ἐν συνεχείᾳ δὲ ἐπιδίωξις τής ταμειακῆς ἐνημερώσεως τῶν.

3) Συνέχισις τοῦ διαλόγου μεταξὺ τῶν Ὁργανώσεων τῶν Χημικῶν καὶ Χημικῶν - Μηχανικῶν ὑπὸ τὸν ὄρον τής ἰσοτιμίας.

4) Προώθησις τοῦ ἔργου τής συσταθείσης ἤδη Ἐπιτροπῆς πρὸς μελέτην τοῦ προβλήματος τῶς Σχολῶν Μέσης Ἐκπαιδεύσεως Ἐργοδηγῶν Χημικῆς Βιομηχανίας.

5) Σύγκλησις Πανελληνίων Χημικῶν Συνεδριῶν μὲ ἐπαγγελματικὸν προσανατολισμὸν. Τὸ πρῶτον πρέπει νὰ συγκληθῆ περὶ τὸν Ὀκτώβριον 1967.

6) Συντονισμὸς προσπαθειῶν διὰ μίαν ἀξιοπρεπῆ διαβίωσιν τῶν ἀπομάχων τοῦ κλάδου μας.

7) Συντονισμὸς καὶ δραστηριοποιήσις τής Ε.Ε.Χ. τῶν Κλαδικῶν καὶ Περιφερειακῶν Τμημάτων καὶ Συνδέσμων πρὸς ἐπίλυσιν τῶν ζωτικῶν γενικῶς ὡς καὶ τῶν ἐπὶ μέρους θεμάτων τῶν ἀφορῶντων τὸν κλάδον μας. Εἰς ὅλους τοὺς παρισταμένους ἐκπροσώπους παρεδόθη ἀνὰ ἕν ἀντίτυπον (πρὸς μελέτην καὶ ὑποβολὴν προτάσεων) σχεδίου πρὸς ἴδρυσιν Χημικοῦ Ἐπιμελητηρίου, καταρτισθὲν ὑπὸ τής Ε.Ε.Χ. τὸν Νοέμβριον τοῦ 1966.

Ἐξουσιοδοτήθη ἡ Διοίκησις τής Ε.Ε.Χ. ὅπως προωθήσῃ τὰ ἀνωτέρω μὲ οἰονδήποτε τρόπον ἤθελε κρίνῃ ἀναγκαῖον καὶ κατὰ τὸ δυνατόν συντόμως.

Ἀθῆναι 4 Δεκεμβρίου 1966

Ἔπονται αἱ ὑπογραφαί.

Στέγη τοῦ Χημικοῦ

326) Παύλου Ἀγαμέμνων	β'	δόσις	500
327) Κουτρομπῆς Χρῆστος	β'	»	2.000
328) Ζαλοκώστας Χρῆστος	α'	»	500
326) Σωτηρόπουλος Δημήτριος	α'	»	500
330) Πατρικιάδης Κων/νος	α'	»	500
331) Ἰωαννίδης Ἀλέξανδρος	α'	»	500
332) Σαργέντης Ἀνδρέας	β'	»	300
333) Λαδικὸς Εὐάγγελος	β'	»	300
334) Οἰκονόμου Ν. Ἀθανάσιος	β'	»	300

335) 'Αντωνόπουλος 'Αντώνιος	α' »	200	340) Καπιτσαλάς Δημήτριος	α' »	500
336) Κατράκης 'Ιωάννης	εις μνήμη Γεωργίου		341) Μικρός 'Ελευθέριος	α' »	500
	Γεωργακοπούλου	200	342) Καλοδήμος Κων/νος	α' »	200
337) Πρόφης Χρήστος	α' δόσις	200	343) 'Εργαστήριο 'Ανοργάνου Χημείας	εις μνήμη Καθηγητού Τρύφωνος Καραντάση	1.000
338) Λυδάκης Ξενοφών	β' »	100			
339) 'Απαρτόγλου Νικόλαος	α' »	500			

Η ΚΙΝΗΣΙΣ ΤΩΝ ΚΛΑΔΙΚΩΝ ΣΥΛΛΟΓΩΝ

Σύνδεσμος Χημικών Βορείου 'Ελλάδος

Την Δευτέραν 31ην 'Οκτωβρίου έ. έ. έλαβε χώραν έν τῷ 'Εντευκτηρίῳ τοῦ Σ.Χ.Β.Ε. ένώπιον έκλεκτοῦ έπιστημονικοῦ άκροατηρίου έκ καθηγητῶν καί λοιποῦ έπιστημονικοῦ προσωπικοῦ τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης καθῶς καί πλήθους συναδέλφων δλων τῶν Κλάδων, ή προγραμματισθεῖσα ὑπό τοῦ Δ.Σ διάλεξις τοῦ καθηγητοῦ τῆς 'Αναλυτικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Birmingham κ. R. Belcher.

'Ο έκλεκτός όμιλητής καί διαπρεπῆς έπιστήμων ανέπτυξε τό θέμα «Τελευταῖαι πρόοδοι έπιτευχθεῖσαι εἰς τήν 'Αναλυτικὴν Χημείαν».

'Ο όμιλητής κατ' άρχήν ανέφέρθη έπί τῶν μεθόδων διαχωρισμοῦ τῶν πτητικῶν ένώσεων τῶν μετάλλων διά τῆς άερίου χρωματογραφίας, ήδη δέ τό ὑπό τήν Δ/σίν του τμήμα έρευνᾶ τᾶς δυνατότητας διαχωρισμοῦ τῶν άλκαλίων καί τῶν σπανίων γαιῶν διά τοῦ σχηματισμοῦ καταλλήλων χημικῶν ένώσεων.

'Εν συνεχείᾳ όμιλήσεν έπί τῆς παρασκευῆς ώρισμένων δεικτῶν διά τᾶς όξειδοαναγωγικᾶς όγκομετρήσεις ὡς καί ειδικῶν άντιδραστηρίων διά φασματοφωτομετρικᾶς αναλύσεις.

'Η όργανική μικροανάλυσις εἶναι τό έτερον σκέλος τῆς έρευνητικῆς δραστηριότητος τοῦ καθηγητοῦ κ. Belcher ὁ όποῖος καί ανέπτυξεν ώρισμένα ένδιαφέροντα έπιτευγμάτα καί εἰς τόν τομέα αὐτόν, ὡς ὁ άπ' εὔθείας προαδιορισμοῦ τοῦ όξυγόνου εἰς τᾶς όργανικᾶς ένώσεις καί ή δυνατότης προσδιορισμοῦ χαρακτηριστικῶν ομάδων εἰς μικρο-ποσότητας όργανικῶν ένώσεων βιολογικῆς σημασίας.

Σύλλογος Χημικῶν Δημ. 'Υπαλλήλων

Τό έκ τῶν άρχαιρεσιῶν τῆς 9ης Νοεμβρίου 1966 προελθόν Διοικητικόν Συμβούλιον τοῦ Συνδέσμου Χημικῶν Δημοσίων 'Υπαλλήλων συνεκροτήθη εἰς Σῶμα ὡς κάτωθι :

Πρόεδρος : Παπαδημητρίου 'Αλέξ., 'Αντιπρόεδρος : Κουκής Χαράλ., Γενικός Γραμματεὺς : 'Αποστολόπουλος Κων., Εἰδικός Γραμματεὺς : Μπέρκος Κων , Ταμίας : 'Αξιῶτης Γεώργ., Σύμβουλοι : Κατσούλης 'Ιωάν. καί Καραμητσος Γεώργ.

Σύνδεσμος τῶν έν Κρήτη Χημικῶν

Πρὸς τὰ Χημικά Χρονικά
'Εν τ α ὐ θ α

Παρακαλοῦμεν νά δημοσιεύσετε στὰ Χημικά Χρο-

νικά τῆς άκόλουθες κατάτοπιστικῆς πληροφορίας περί τοῦ συνδέσμου τῶν έν Κρήτη Χημικῶν :

Τό σωματεῖο μας ίδρύθηκε τό 1931 καί άναγνωρίσθηκε έπίσημα διά τῆς 3260/1464/25.11.1931 άποφάσεως τοῦ πρωτοδικείου 'Ηρακλείου. 'Ο πρώτος τίτλος του εἶναι «Σύνδεσμος τῶν έν Κρήτη Χημικῶν» καί έδρα του τό γεωγραφικό, πληθυσμικό καί ιστορικό κέντρο τοῦ νησιοῦ μας τό 'Ηράκλειο.

Σκοπός του, κατὰ τό καταστατικό, εἶναι ὁ συνασπισμός άπάντων τῶν Χημικῶν Κρήτης πρὸς προστασίαν καί προαγωγήν τῶν κοινῶν αὐτῶν συμφερόντων έπισημονικῶν τε καί έπαγγελματικῶν. 'Ο Σύνδεσμός μας (ὡς προκύπτει άπό τό πρωτόκολλον άλληλογραφίας) διετήρησε άπό τὰ πρώτα χρόνια τῆς ίδρύσεώς του στενήν έπαφήν με τήν 'Ενωσιν 'Ελλήνων Χημικῶν καί τοῦς διάφόρους περιφερειακοὺς συνδέσμους, ὅπως Θεσσαλονίκης, Πάτρων, Καλαμών, Πύργου κ.λ.π. καί πρωτοστάτησε σέ άγωνιστικῆς έκδηλώσεις. Με τήν έλευσιν τοῦ Β' Παγκοσμίου Πολέμου καί ὀλίγα έτη μετά, ὁ Σύνδεσμός μας ὑποχρεώθηκε σέ παροδική άφάνεια, εὑρίσκεται ὁμως καί πάλιν εἰς τήν πρώτην γραμμὴν τῆς νέας κινήσεως τῶν Περιφερειακῶν Συλλόγων διά μίαν καλύτεράν καί σύμφωνον με τήν σημερινήν πραγματικότητα άναδιοργάνωσιν τοῦ Κλάδου μας.

Με συναδελφικούς χαιρετισμούς

'Ο Πρόεδρος
Μ. Διαιτών

Σύλλογος Χημικῶν Θεσσαλίας

Οἱ Χημικοί τῆς Θεσσαλίας ίδρυσαν τόν Σύλλογον Χημικῶν Θεσσαλίας με έδραν τόν Βόλον. 'Η ίδρυτική Συνέλευσις τῆς 20/10/66 εἰς τόν Βόλον εξέλεξε προσωρινήν Διοικοῦσαν 'Επιτροπήν έκ τῶν συναδέλφων :

1. 'Ιωάννου Μιλιαρονικολάκη, Χημικοῦ, Διευθυντοῦ τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους, εἰς Βόλον.
2. Δημητρίου Κυρώζη, Χημικοῦ, τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους, εἰς Βόλον.
3. Νικολάου Σαραφιανοῦ, Χημικοῦ Μηχανικοῦ, εἰς τήν Τσιμεντοβιομηχανίαν «'Ολυμπος» έν Βόλῳ.
4. Παναγιώτου Μανῶλη, Χημικοῦ, Καθηγητοῦ εἰς Βόλον.
5. Γεωργίου Γουργιώτη, Χημικοῦ, 'Ελευθέρου 'Επαγγελματιοῦ εἰς Λάρισα.

'Υπεβλήθη πρὸς έγκρισιν εἰς τό Πρωτοδικεῖον Βόλου τό καταστατικόν τοῦ Συλλόγου καί έντός τῶν ήμερῶν μετά τήν έγκρισιν τῆς λειτουργίας τοῦ Σωματείου άπό τᾶς Δικαστικᾶς 'Αρχάς, τὰ μέλη τοῦ Συλλόγου θά συνέλθουν έκ νέου διά τήν έκλογήν τοῦ ὀ-

ριστικού Διοικητικού Συμβουλίου συμφώνως τῷ καταστατικῷ. Τὰ γραφεῖα τοῦ Συλλόγου στεγάζονται εἰς τὸ Γενικὸν Χημεῖον τοῦ Κράτους, εἰς Βόλον.

*Επιδιώξεις τοῦ συλλόγου εἶναι ἡ ἔγγραφη εἰς αὐτὸν ἀπάντων τῶν Χημικῶν Μηχανικῶν (ἐφ' ὅσον οὗτοι

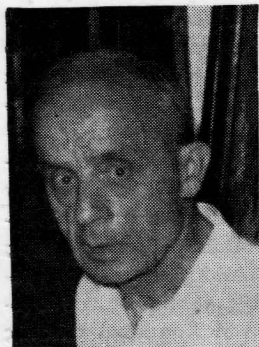
τὸ ἐπιθυμοῦν) τῶν διαβιούντων καὶ ἐργαζομένων εἰς τὴν Θεσσαλίαν. Τὰ ἰδρυτικὰ μέλη τοῦ Συλλόγου εἶναι τριάκοντα δύο, ἀλλὰ ὑπολογίζεται ὅτι τελικῶς ὁ Σύλλογος θὰ περιλαμβάνῃ ἄνω τῶν ἐξήκοντα 60 μελῶν.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΝΘΗ

† ΑΝΔΡΕΑΣ Π. ΛΟΓΟΘΕΤΗΣ

1883 - 1966

Τὴν 28 - 10 - 1966 ἐκηδεύθη ὁ χημικὸς Ἀνδρέας Π. Λογοθέτης. Ἐγεννήθη τὸ 1883 εἰς Καλαμάταν καὶ ἐσπούδασε Χημείαν εἰς τὸ Πανεπιστήμιον Halle καὶ εἰς τὸ Πολυτεχνεῖον τῆς Stuttgart Γερμανίας λαβὼν τὸ διδακτορικὸν δίπλωμα τὸ 1904.



Εἰργάσθη ὡς χημικὸς εἰς τὸ πρῶτον ζαχαροποιεῖον τῆς Λαζαρίνας τὸ 1905, εἰς τὸ Ἐλ. Πυριτιδοποιεῖον τὸ 1906 - 1908 καὶ εἰς τὰ μεταλεῖα Ballia εἰς Μ. Ἀσίαν τὸ 1909 - 1910. Ἐν συνεχείᾳ ἐπανήλθεν εἰς τὸ Ἐλ. Πυριτιδοποιεῖον τὸ 1911 ὅπου ἐσταδιοδρομήσεν ἐπιτυχῶς ὡς Διευθυντῆς τοῦ Ἐργοστασίου καὶ μετέπειτα ὡς μέλος τοῦ Δ.Σ. τῆς Ἐλ. Πυριτιδοποιεῖου - Καλυκοποιεῖου καὶ ὡς Γενικὸς Τεχνικὸς Ἐπιθεωρητῆς μέχρι τὸ 1949 ὅτε ἀπεχώρησεν.

Χάρις εἰς τὴν ἀριάν ἐπιστημονικὴν του κατάρτισιν, εἰς τὴν ἐξαιρετικὴν ἐργατικότητά του καὶ εἰς τὴν μεθοδικότητα, ἡ ὁποία τὸν διέκρινε, ἀπέβη ὁ κύριος συντελεστής τῆς, μετ' ἄλλων συνεργατῶν του, ἐφαρμογῆς νέων μεθόδων εἰς τὴν βιομηχανίαν ἐκκρηκτικῶν καὶ εἰσήγαγε τὴν κατασκευὴν τῆς νιτροκυτταρίνης καὶ τῆς ἀκάπνου πυρίτιδος.

Ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ Καθηγητοῦ κ. Α. Κουτσώστα καὶ ἄλλων Τεχνικῶν ὁργανώθησαν καὶ ἄλλαι πολεμικαὶ ἐγκαταστάσεις, ὥστε κατὰ τὸν πόλεμον 1940 - 41 ἡ Ἐταιρία ἀπασχολοῦσα 14.000 ἄτομα ἠδυνήθη νὰ ἐφοδιάξῃ τοὺς μαχομένους μετὰ ἀφθονα πυρομαχικά.

Τὸ ἐνδιαφέρον του διὰ τοὺς ἐργαζομένους ἦτο μέγιστον, δι' ὃ καὶ ἐπέτυχε τὴν ἰδρυσιν τοῦ Ταμείου συντάξεων τοῦ προσωπικοῦ τῆς Ἐταιρίας τὸ 1924 πρὸ τῆς ιδρύσεως τοῦ Ι.Κ.Α.

Ἀπὸ τοῦ 1925 ὁ ἀειμνήστος Ἀν. Λογοθέτης συνειργάσθη μετὰ τῶν ἰδρυτῶν τῆς Ἀν. Ἐταιρίας Τεχνητῆς μετὰ τῆς ΕΤΜΑ, ἀειμνήστων τῶρα Χ. Λιάμπη, Τ. Τριγγέτα καὶ λοιπῶν ἐν ζωῇ συνεργατῶν καὶ συνέβαλε τὰ μέγιστα ὡς μέλος τοῦ Δ.Σ. καὶ ὡς ἀντιπρόεδρος αὐτοῦ, εἰς τὴν ἀλ-

ματώδη ἀνάπτυξιν τῆς πρωτοτύπου καὶ ἀξιολόγου αὐτῆς βιομηχανίας. Διετέλεσεν ἐπίσης μέλος τοῦ Δ.Σ. τῶν Ἐλ. ΧΡΩΠΕΙ, Λιπασμάτων, Βασιλειάδη, ΡΟΣΤΡΟ, Κοτύ.

Τὰ κύρια χαρακτηριστικὰ τοῦ μεταστάντος ἦσαν: Ἡ φρόνησις, ἡ καλωσύνη, ἡ ἀγάπη πρὸς τὴν Πατρίδα ὡς συντηρητισμὸς καὶ ἡ μελετημένη δημιουργικὴ δραστηριότης του.

Πρὸς τοὺς ἀειμνήστους συνεργάτας καὶ φίλους του θὰ κομίση τώρα τὸ μήνυμα ὅτι τὰ ἐπίγεια ἔργα των δύνουν ἀπασχόλησιν εἰς χιλιάδας ἐργαζομένων καὶ συμβάλλουν εἰς τὴν προαγωγὴν τῆς Οἰκονομίας τῆς χώρας. Τὸ μήνυμα αὐτὸ θὰ εἶναι ἡ παρηγοριά τῆς ψυχῆς των πού θὰ φερούργηζεν πάνω ἀπὸ τὰ ἔργα των αἰώνιος.

Αἱ μορφαὶ ἐναρέτων ἀνθρώπων φεύγουν, τὰ μεγάλα ἔργα των μένουν ὡς φωτεινὸν παράδειγμα.

*Ἐπικηδεῖους λόγους ἐξεφώνησαν ὁ κ. Θ. Τσατσᾶς ἐκ μέρους τῆς Ἐλ. Πυριτιδοποιεῖου - Καλυκοποιεῖου καὶ ὁ κ. Σ. Σταυρίδης ἐκ μέρους τῆς Α.Ε. Ε.Τ.Μ.Α.

Γ.Δ.Σ.

† ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΕΜΜ. ΜΗΛΙΑΡΑΚΗΣ

Ὁ ἀποθανὼν συναδέλφος Νικόλαος Ἐμμ. Μηλιαράκης ἐγεννήθη τὸ 1902. Ἀπεφοίτησε τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν τὸ ἔτος 1927. Εἰργάσθη εἰς τὴν Α.Ε. ΦΑΙΣΤΟΣ τοῦ Ἡρακλείου ὡς Τεχνικὸς Διευθυντῆς. Παραλλήλως εἶχε καὶ ἰδιωτικὴν δρασίαν εἰς διαφόρους προσωπικὰς ἐπιχειρήσεις, ἐτήσιος οἰνοπνευματοποιῶς κλπ. Τὸ 1931 μαζί με ἄλλους συναδέλφους πρωτοστάτησε στὴν σύστασιν τοῦ «ΣΥΝΔΕΣΜΟΥ ΤΩΝ ΕΝ ΚΡΗΤΗ ΧΗΜΙΚΩΝ» τοῦ ὁποίου καὶ ὑπῆρξεν ἰδρυτικὸν μέλος. Ἐργάσθηκε ἀθόρυβα ἀλλὰ με ἀφοσίωσιν στὸ ἔργο του, ἦταν πάντοτε πρῶτος καὶ εὐγενῆς καὶ κατέκτησε τὴν συμπάθειαν καὶ ἐκτίμησιν ὄλων πού ἤρχοντο σὲ συνάφεια μαζί του. Ὁ Σύνδεσμος τῶν ἐν Κρήτῃ Χημικῶν, πού παρηκολούθησε σύσσωμος τὴν κηδεῖαν καταθέσας καὶ στέφανον, στερεῖται ἐνὸς ἐκλεκτοῦ μέλους καὶ ἐνὸς ἀγαπητοῦ συναδέλφου τὸν ὁποῖον οἱ πάντες θὰ ἐνθυμοῦνται με εὐμένειαν.



εἰς τὸ ὑπ' ἀριθ. 230/7-11-1966, τ. Α', φύλλον τῆς Ἐφημερίδος τῆς Κυβερνήσεως ἐδημοσιεύθη τὸ ὑπ' ἀριθ. 4577/2-11-1966 Νομοθετικὸν Διάταγμα «περὶ τροποποιήσεως καὶ συμπληρώσεως τῆς νομοθεσίας περὶ Κοινωνικῆς Ἀσφαλίσεως καὶ περὶ ἐτέρων τινῶν διατάξεων».

Εἰς τὸ ἐν λόγω Νομοθετικὸν διάταγμα περιέχοντα,

ΤΑΜΕΙΟΝ ΕΠΙΚΟΥΡΙΚΗΣ
ΑΣΦΑΛΙΣΕΩΣ ΧΗΜΙΚΩΝ

Πρὸς

Τὴν Ἐνωσιν Ἑλλήνων Χημικῶν
ὁδὸς Κάνιγγος ἀριθ. 27

Ἐν τὰ ὅθ α

*Ἐχομεν τὴν τιμὴν νὰ φέρωμεν εἰς γνῶσιν ὑμῶν ὅτι

καί αί κάτωθι διατάξεις, εϋεργετικά διά τούς καθυστεροϋντας εισφοράς πρὸς Ὀργανισμοὺς κοινωνικῆς πολιτικῆς ἀρμοδιότητος τοῦ Ὑπουργείου Ἑργασίας.

«Ἄρθρον 3

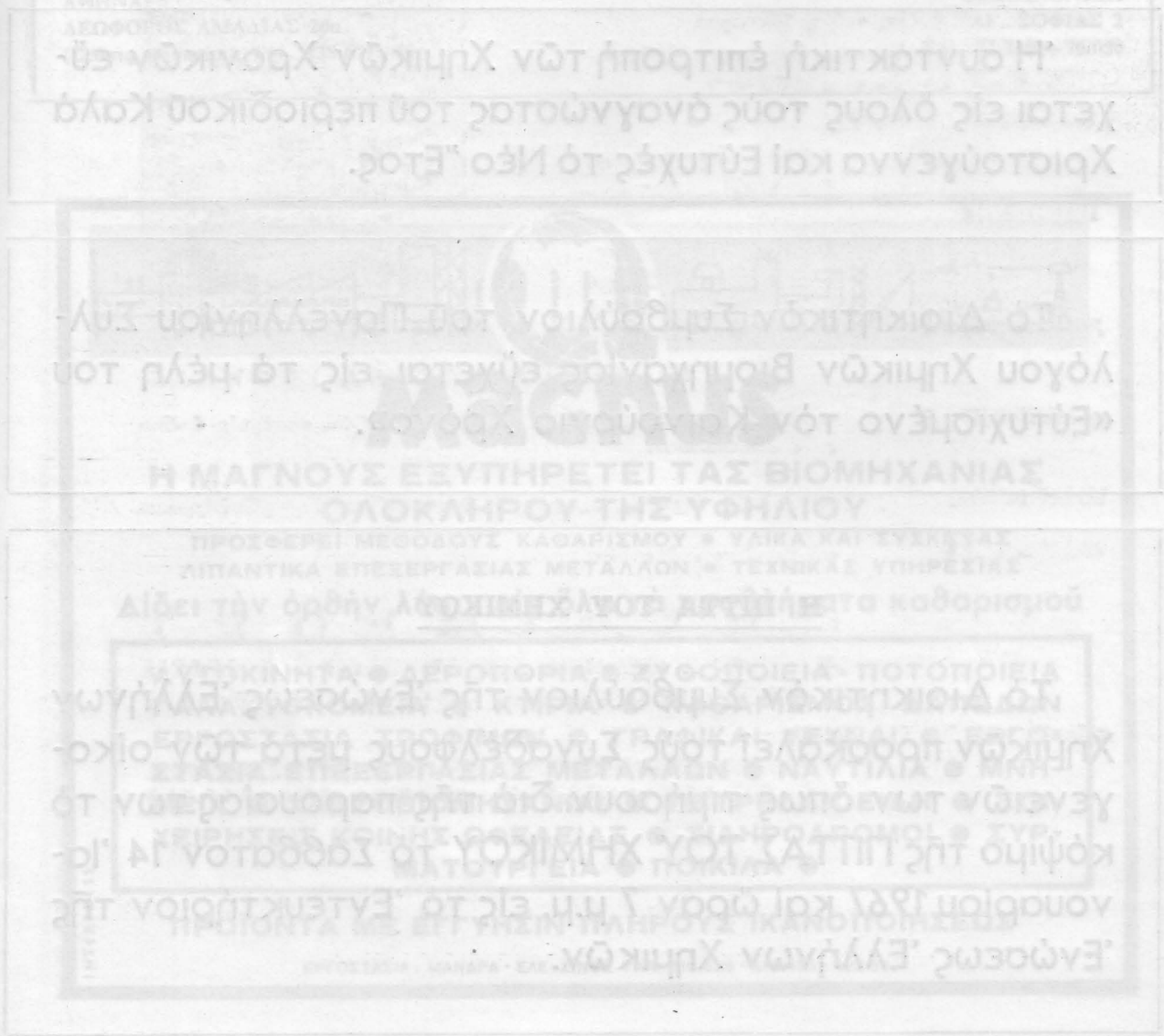
1. Καθυστεροϋμεναι δόσεις ὀφειλῶν ρυθμισθεισῶν βάσει τοῦ ἄρθρου 10 τοῦ Ν. 4321/63 καί τῆς ὑπ' ἀριθ. 51909/63 ἀποφάσεως τοῦ Ὑπουργοῦ Ἑργασίας, δύναται νὰ καταβληθῶσιν ἐντὸς τετραμήνου ἀπὸ τῆς δημοσιεύσεως τοῦ παρόντος ἄνευ προσασυζήσεως διὰ τοῦ κατὰ τὸ ἐδάφιον γ' τῆς ὡς ἄνω ἀποφάσεως ὀφειλομένου λόγῳ καθυστέρησεως καταβολῆς προσθέτου τέλους, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν τῆς ἐξ ὀλοκλήρου καταβολῆς τῶν ἀπὸ 1 Μαΐου 1963 καί ἐφεξῆς τυχόν ὀφειλομένων εισφορῶν, προσυζημένων διὰ τοῦ κατὰ τὰς γενικὰς διατάξεις προσθέτου τέλους. Κατὰ τὰ λοιπὰ ἐξακολουθεῖ ἡ ἰσχὺς τῶν κειμένων διατάξεων.

3. Ἡ παρ. II τοῦ ἄρθρου 6 τοῦ Ν. 4504/66 τροποποιεῖται ὡς ἀκολουθῶς :

II. Ὅφειλαί μέχρις 150.000 δραχμῶν ὡς καί τὸ μέχρις 150.000 δραχμῶν τμῆμα μεγαλυτέρων τοῦ ποσοῦ τούτου ὀφειλῶν ἐκ καθυστέρησεως εισφορῶν πρὸς Ὀργανισμοὺς κοινωνικῆς πολιτικῆς ἀρμοδιότητος τοῦ Ὑπουργείου Ἑργασίας, ἀναγομένων εἰς χρονικὰς περιόδους μέχρι 31 Δεκεμβρίου 1965, ἀπαλλάσσονται παντὸς προσθέτου τέλους, ἐφ' ὅσον καταβληθῶσιν ἐξ ὀλοκλήρου ἢ τμηματικῶς μέχρι 31 Δεκεμβρίου 1966 καί ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν τῆς ἐξ ὀλοκλήρου καταβολῆς τῶν ὀφειλομένων ἐξ εισφορῶν, ποσῶν, τῶν ἀναγομένων εἰς τὸ ἀπὸ 1ης Ἰανουαρίου 1966 καί ἐφεξῆς χρονικὸν διάστημα».

Παρακαλοῦμεν ὑμᾶς ὅπως, ἐφ' ὅσον κρίνητε τοῦτο σκόπιμον, ἐνημερώσητε, διὰ σχετικῆς δημοσιεύσεως εἰς τὸ ὕφ' ὑμῶν ἐκδιδόμενον περιοδικὸν (Χημικὰ Χρονικά) τὰ ἀξιότιμα μέλη τῆς ὑμετέρας Ἐνώσεως πρὸς τὸ συμφέρον αὐτῶν τούτων.

Μετὰ τιμῆς
Ὁ Διευθυντῆς
Η. Δημοσιότης



1966
ν εἰς
εἶναι
Σύλλ-
δν.
αὐτῆς
Ἑτ.
ύ.
Ἡ
συν-
ηριό-
ου θά
ίνουν
ν εἰς
νυμα
φτε-
γάλα
ᾶς ἐκ
καί ὁ
Δ.Σ.
αρά-
μίου
ἦταν
θειαν
ν. Ὁ
θησε
ερεῖ-
λφου
τῆς
ὕπ'
περί
περί
δια-
ιντα

ΕΥΧΑΙ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τῆς Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν εὐχεται πρὸς ὅλους τοὺς Συναδέλφους καὶ τὰς οἰκογενεῖας των Καλὰ Χριστούγεννα καὶ Εὐτυχισμένον τὸ Νέον Ἔτος 1967. Εὐχεται ἐπίσης ὅπως ἡ ἀναγνωρισθεῖσα συμβολὴ τοῦ χημικοῦ εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς Οἰκονομίας τῆς Πατρίδος μας ὀλοκληρωθῇ μετὰ παράλληλον ἐπίλυσιν τῶν ζωτικῶν ἐπιδιώξεων καὶ δεμάτων τοῦ κλάδου μας.

Ἡ συντακτικὴ ἐπιτροπὴ τῶν Χημικῶν Χρονικῶν εὐχεται εἰς ὅλους τοὺς ἀναγνώστας τοῦ περιοδικοῦ Καλὰ Χριστούγεννα καὶ Εὐτυχές τὸ Νέο Ἔτος.

Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τοῦ Πανελληνίου Συλλόγου Χημικῶν Βιομηχανίας εὐχεται εἰς τὰ μέλη του «Εὐτυχισμένο τὸν Καινούργιο Χρόνο».

Ἡ ΠΙΤΤΑ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ

Τὸ Διοικητικὸν Συμβούλιον τῆς Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν προσκαλεῖ τοὺς Συναδέλφους μετὰ τῶν οἰκογενειῶν των ὅπως τιμήσουν διὰ τῆς παρουσίας των τὸ κόψιμο τῆς ΠΙΤΤΑΣ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ τὸ Σάββατον 14 Ἰανουαρίου 1967 καὶ ὥραν 7 μ.μ. εἰς τὸ Ἐντευκτῆριον τῆς Ἑνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν.



Η ΗΟΕCHST·ΦΑΡΜΑΧΡΩΜ Ε.Π.Ε.

ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΑ ΕΝ ΕΛΛΑΔΙ ΤΟΥ ΟΙΚΟΥ

FARBWERKE ΗΟΕCHST ΑΓ.

Εγγεταί έπ' ευκαιρία των εορτών εις την αξιότιμον πελατεία της

ΧΡΟΝΙΑ ΠΟΛΛΑ

ΑΘΗΝΑΙ
ΛΕΩΦΟΡΟΣ ΑΜΑΛΙΑΣ 26α
(Στάσις Ζαπκείου) Τηλ. 238.67Ε - 75

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
ΑΓ. ΣΟΦΙΑΣ 2
Τηλ. 21.740 - 76.050



Magnus

Η ΜΑΓΝΟΥΣ ΕΞΥΠΗΡΕΤΕΙ ΤΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΟΛΟΚΛΗΡΟΥ ΤΗΣ ΥΦΗΛΙΟΥ

ΠΡΟΣΦΕΡΕΙ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ • ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΑΣ
ΛΙΠΑΝΤΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ • ΤΕΧΝΙΚΑΣ ΥΠΗΡΕΣΙΑΣ

Δίδει την όρθην λύαιν εις όλα τὰ προβλήματα καθαρισμού

ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΑ • ΑΕΡΟΠΟΡΙΑ • ΖΥΘΟΠΟΙΕΙΑ - ΠΟΤΟΠΟΙΕΙΑ
ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΕΙΑ • ΚΤΙΡΙΑ • ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΑΠΕΔΩΝ
ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ • ΓΡΑΦΙΚΑΙ ΤΕΧΝΑΙ • ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΑ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ • ΝΑΥΤΙΛΙΑ • ΜΗΜΕΙΑ • ΧΑΡΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΙ • ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΗ • ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΙΣ ΚΟΙΝΗΣ ΩΦΕΛΕΙΑΣ • ΣΙΔΗΡΟΔΡΟΜΟΙ • ΣΥΡΜΑΤΟΥΡΓΕΙΑ • ΠΟΙΚΙΛΑ •

ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΜΕ ΕΓΓΥΗΣΙΝ ΠΛΗΡΟΥΣ ΙΚΑΝΟΠΟΙΗΣΕΩΣ

ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΑ : ΜΑΝΔΡΑ - ΕΛΕΥΣΙΝΟΣ ΤΗΛ. 410.628 - 410.435 - 422.536

INTERPRESS

ή CHIMIMPORT

ΣΟΦΙΑ - ΒΟΥΛΓΑΡΙΑ



Προσφέρει:

P.V.C. σε σκόνη και γαλάκτωμα

ΒΑΚΕΛΙΤΗ (σκόνη - φαινόλη - φορμαλδεΐδη)

ΡΟΛΟΡΑΣ (ούρια φορμαλδεΐδη)

ΤΕΧΝΗΤΑ ΔΕΡΜΑΤΑ

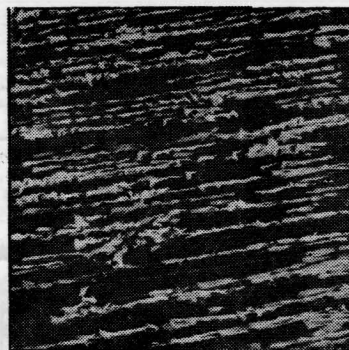
LINOLEUM

PEKATEX με ύφασμα

PEKALIT χωρίς ύφασμα

RUVITEX με ύφασμα

RUVILIT χωρίς ύφασμα



ΠΛΑΚΑΚΙΑ ΑΠΟ LINOLEUM.

ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΔΑΠΕΔΑ ΣΕ ΦΥΛΛΑ

ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΑΣ

πορώδεις διά συσσωρευτάς, διαφόρων μεγεθών, κατά την επίδου-
μیان του πελάτου.

DUNAFOL

της αΐτης τεχνικής περιγραφής όπως και τὰ τεχνητά δέρματα.

DUNAFEN

σε τεμάχια και φύλλα.

CHIMIMPORT

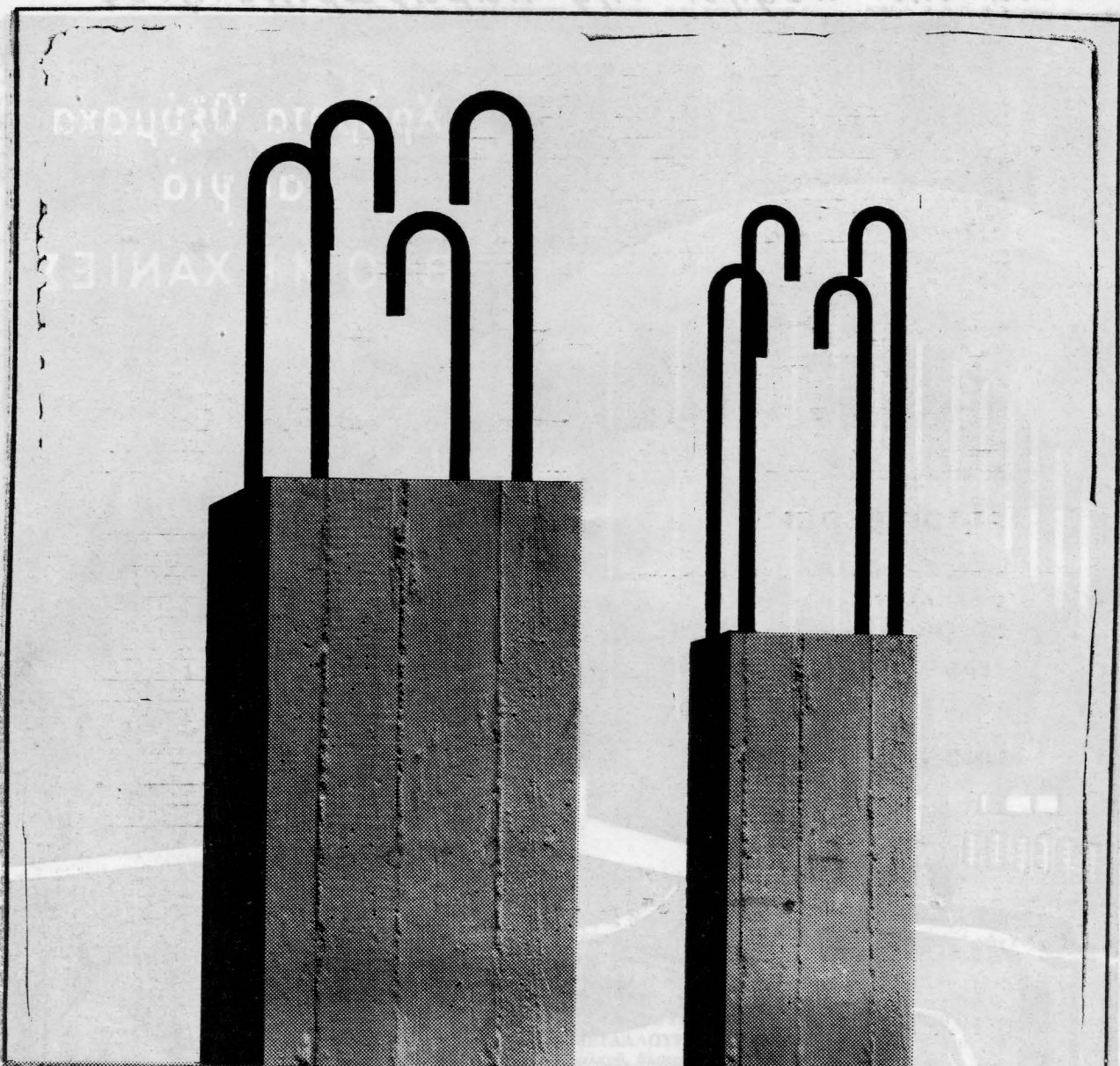
2, STEFAN KARADJA STREET, SOFIA - BULGARIA.

CABLES: CHIMIMPORT - SOFIA - TELEX: 522

Διά πληροφορίας απευθυνθήτε :

ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΑ ΤΗΣ ΛΑΪΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ ΤΗΣ ΒΟΥΛΓΑΡΙΑΣ
ΟΔΟΣ ΥΨΗΛΑΝΤΟΥ 63 - ΑΘΗΝΑΙ - ΤΗΛ. 716.120

ΣΠΕΚΤΡΟΦΩΤΟΜΕΤΡΑ
ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΓΡΑΓΓΟΝΗΣ



ΤΣΙΜΕΝΤΑ
ΗΡΑΚΛΗΣ

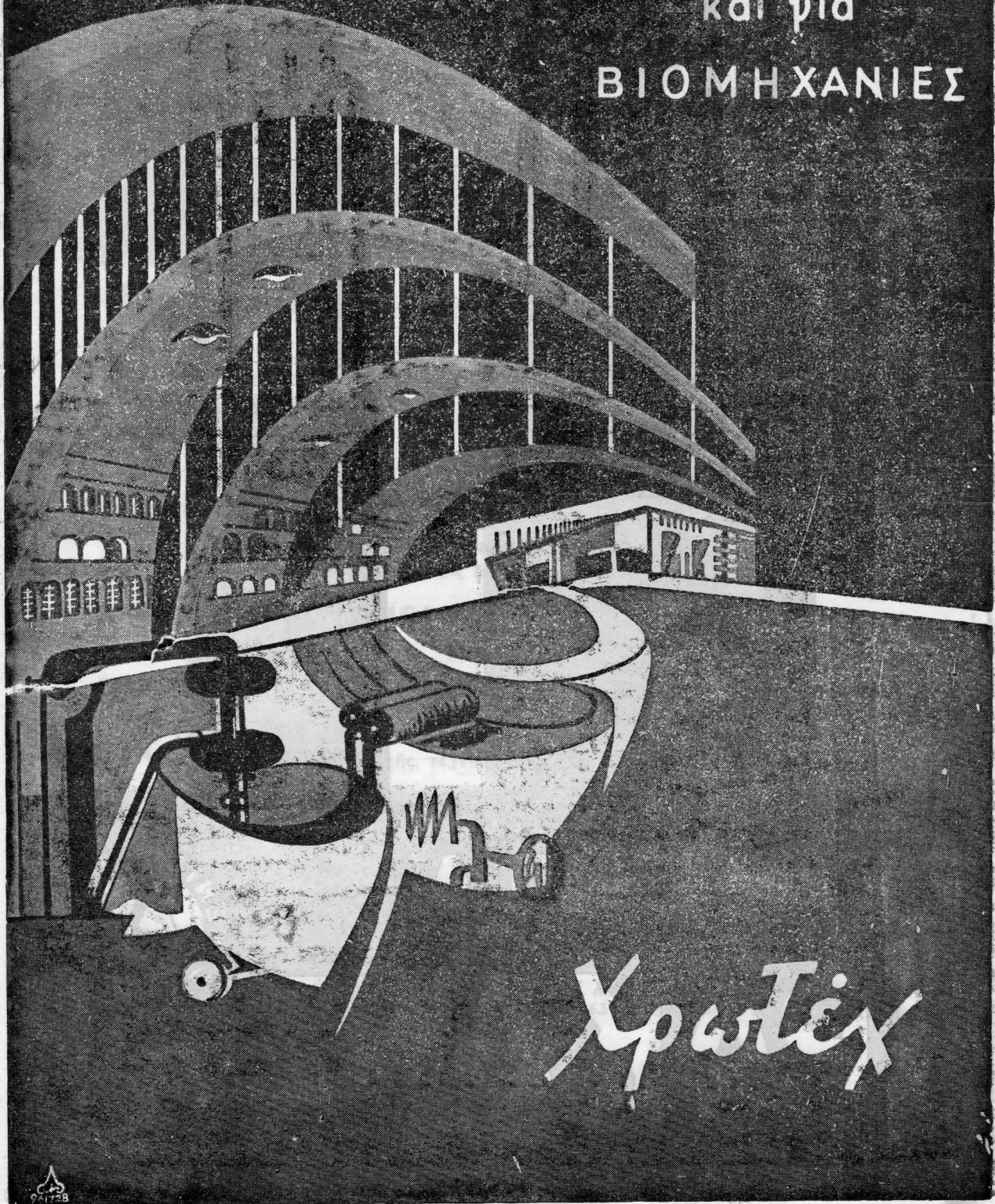


Η CHIMIMPORT

Για την αύξηση της παραγωγικότητας

Χρώματα Όξυμαχα
και για

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ



Χρωτέχ

CHIMIMPORT

M
O
λα
τη
κώ

Among
and m
Detect
μ
1
1
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0
0

Ζητή



ΕΚΤΥΠΩΣΙΣ

ΣΠΕΚΤΡΟΦΩΤΟΜΕΤΡΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΕΩΣ

MODEL 303 ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER

Όργανο μεγίστης ευαισθησίας και απόδοσεως, διὰ ταχείας και ακριβείας ποσοτικές αναλύσεις άπάντων τών μετάλλων και έπαμφοτερίζοντων στοιχείων. Έπιτυγχάνεται ό ποσοτικός προσδιορισμός 15 στοιχείων έντός όλιγότερον τής ήμισείας ώρας. Ό χρόνος ούτος μειώνεται εις μερικά δευτερόλεπτα, όταν πρόκειται περι άλλεπαλλήλων ποσοτικών προσδιορισμών του αύτου στοιχείου εις σειράν δειγμάτων.



Among the metals and semi-metals that can be detected and measured in ppm or even ppb quantities are:

Detection Limit	Element	Detection Limit	Element
0.5	Aluminium*	0.01	Manganese
0.2	Antimony	0.5	Mercury
1.0	Arsenic	0.2	Molybdenum
1.0	Barium	0.05	Nickel
0.05	Beryllium*	1.0	Palladium
0.2	Bismuth	0.5	Platinum
0.01	Cadmium	0.005	Potassium
0.01	Calcium	0.3	Rhodium
0.05	Cesium	0.02	Rubidium
0.01	Chromium	1.0	Selenium
0.15	Cobalt	0.02	Silver
0.005	Copper	0.005	Sodium
1.0	Gallium	0.02	Strontium
0.1	Gold	0.5	Tellurium
0.5	Indium	1.0	Titanium*
0.05	Iron	0.2	Thallium
0.15	Lead	2.0	Tin
0.005	Lithium	0.5	Vanadium*
0.003	Magnesium	0.005	Zinc

Ένδεικνυται εις τούς κυριώτερους τομείς έρεύνης και βιομηχανίας και κυρίως εις:

- 1) ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΙΑΤΡΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ : π.χ. ποσοτικοί προσδιορισμοί σειράς Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn εις τό αίμα, ούρα, ίστούς κτλ.
- 2) ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ : Προσδιορισμός ιχθών Pb, As, Cd, Zn, Hg, Tl κτλ.
- 3) ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΝ ΧΗΜΕΙΑΝ : Ποσοτικοί αναλύσεις μετάλλων και ιχνοστοιχείων εις έδάφη, φυτά, λιπάσματα, ζωικά και φυτικά προϊόντα κτλ. (Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mo, Mn, Cr, Fe κτλ.). Μέχρι 600 αναλύσεις ήμερησίας.
- 4) ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΝ : Ποσοτικοί αναλύσεις κραμμάτων σιδήρου, χάλυβος, χαλκού, αλουμινίου, μαγνησίου κτλ.
- 5) ΓΕΩΛΟΓΙΑΝ : Ποσοτικοί αναλύσεις όρυκτών, έδαφών, πετρωμάτων, ύδάτων.
- 6) ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ : Ταχείαι ποσοτικοί αναλύσεις άπάντων τών μετάλλων εις τρόφιμα, ζύθον, οίνον, έλαια, γάλα, χυμούς κτλ.
- 7) ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ & ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ : Ταχείαι ποσοτικοί αναλύσεις εις βενζίνη (Pb), έλαια λιπάνσεως (Ag, Ba, Cr, Cu, Fe, Na, Pb), άκάθαρτον πετρέλαιον (Cu, Fe, Ni), κτλ.
- 8) ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ ΥΦΑΣΜΑΤΩΝ & ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ : Ποσοτικοί ταχείαι αναλύσεις όλων τών μετάλλων.

Ό ακρίβεια τής ποσοτικής αναλύσεως είναι συνήθως καλλίτερα του 1% επί τής εκάστοτε περιεχομένης ποσότητας του μετάλλου. Μεταξύ τών στοιχείων τών δυναμένων νά άνιχνευθούν εις έλαχίστας ποσότητας ppm ή και ppb είναι τά παραπλεύρωσ άναφερόμενα.

ΕΤΕΡΟΣ ΤΥΠΟΣ :

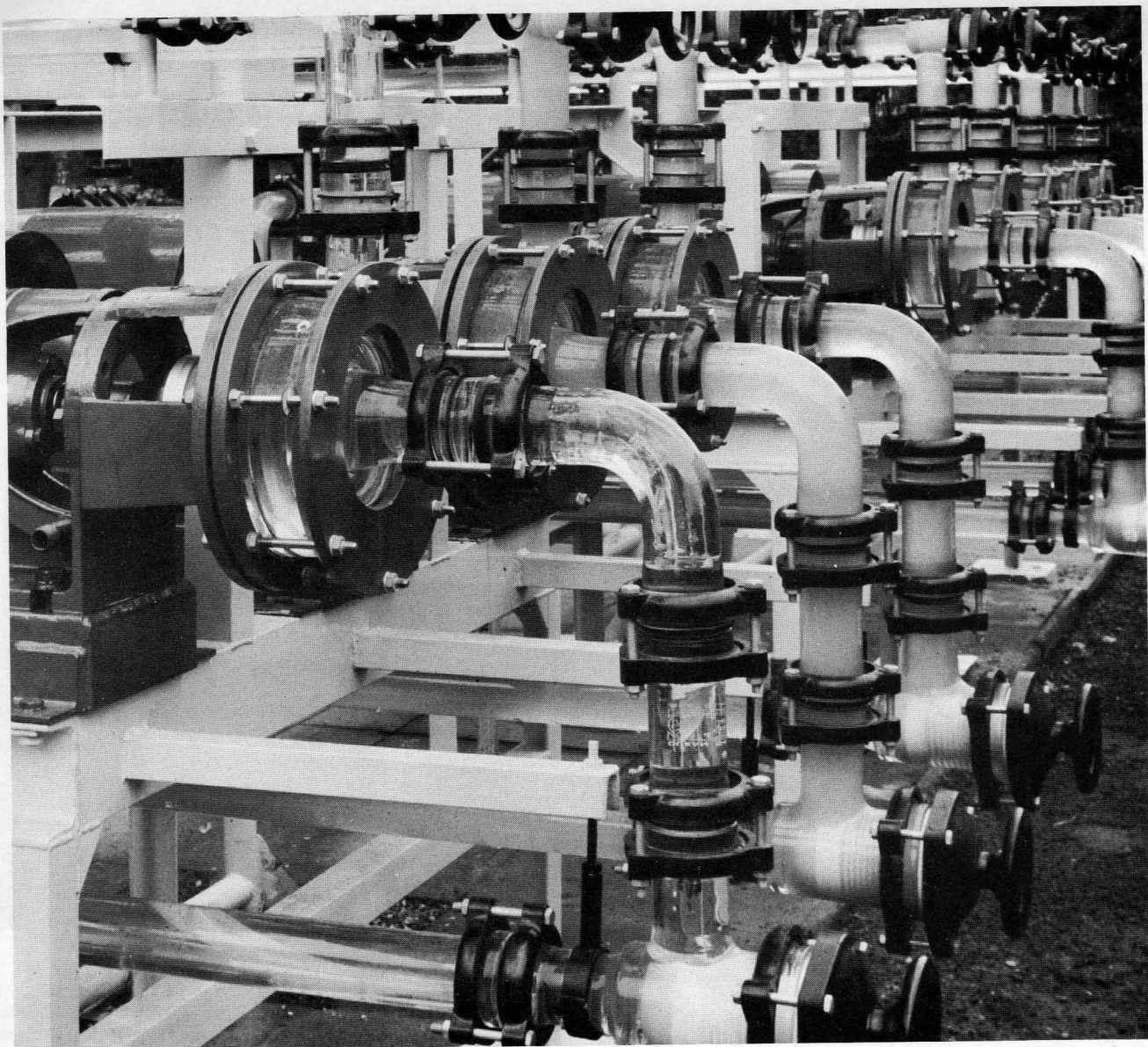
MODEL 290 ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER

Ζητήσατε περισσότεράς πληροφορίας, βιβλιογραφίαν και έντυπα :

PERKIN-ELMER

U.S.A.
W. Germany
United Kingdom
Japan
Switzerland

ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ : ΔΡ. Κ. Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ - ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ & ΣΥΣΚΕΥΑΙΑ
ΑΘΗΝΑΙ (126) : ΝΙΚΗΣ 4-ΤΗΛ. 235.139-ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: ΕΡΜΟΥ 53-ΤΗΛ. 79.035



σωληνώσεις - βαλβίδες - άντλίες

Ἀσφαλῆ καὶ ἀποδοτικὰ βιομηχανικὰ ἐξαρτήματα

διὰ τὴν χημείαν

ἐκ τῆς χημικῶς καὶ θερμικῶς ἀνθεκτικῆς ὑάλου

D U R A N 5 0

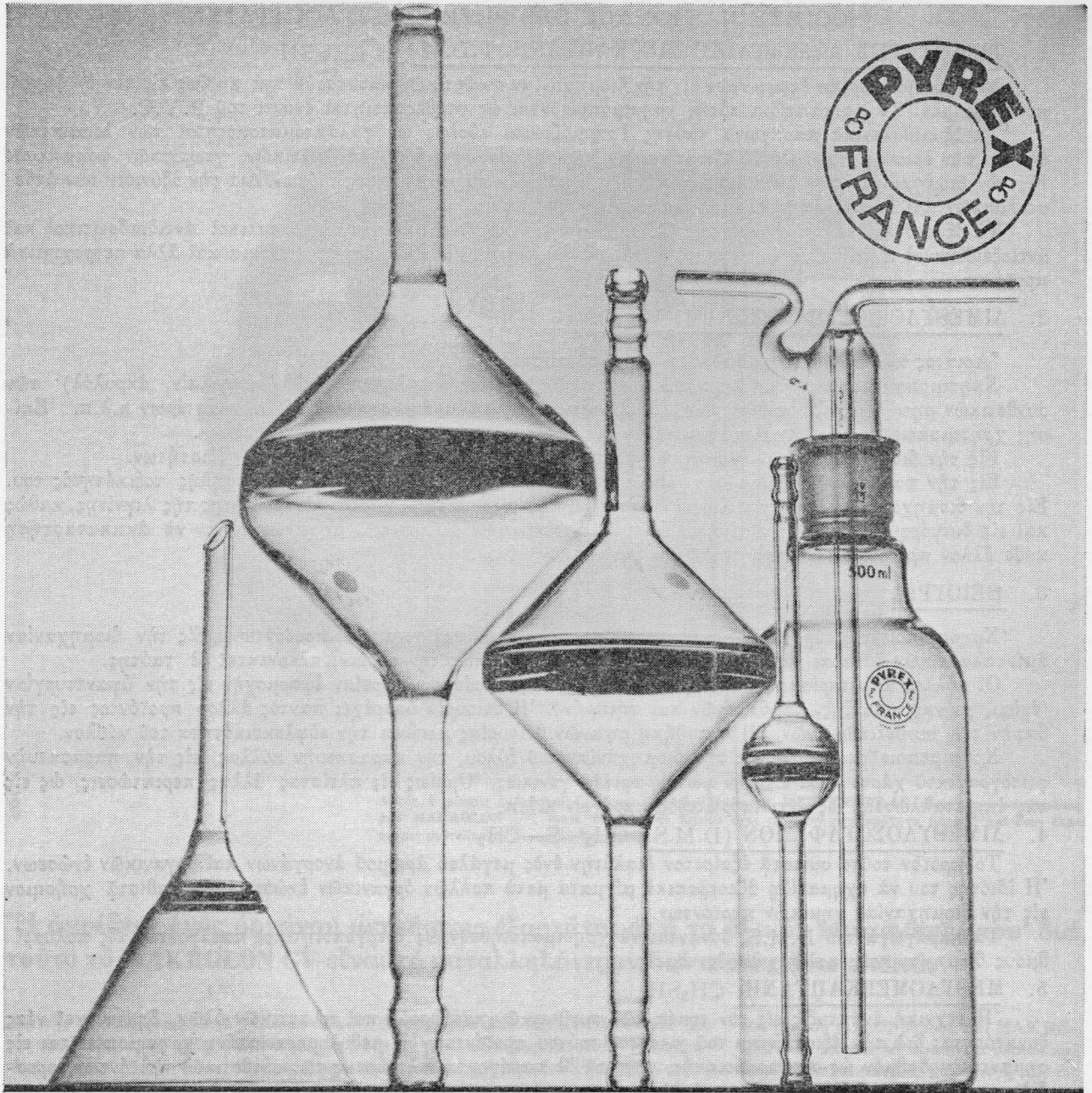
Σωληνώσεις ΚΓ καὶ γωνία διαμέτρου 15-300 χιλ. — Πλάγια καὶ γωνιακαὶ βαλβίδες μέχρι διαμέτρου 100 χιλ., βαλβίδες δι' ἀκριβῆ ρύθμισιν μέχρι διαμέτρου 50 χιλ. — Λειτουργία τῶν βαλβίδων ἠλεκτρικῶς, διὰ πεπιεσμένου ἀέρος ἢ διὰ χειρὸς — Δοσομετρικαὶ ἀντλίες εἰς 4 μεγέθη δι' ἐμβόλου ἢ πτυσσομένου στελέχους — Δοσομετρικὴ κλίμαξ μέχρι 1000 λιτρῶν ἀνὰ ὥραν. Ἀντλίες κεντρόφυγες παροχῆς μέχρι ὕψους 30 μέτρων καὶ ἀποδόσεως 50 κ.μ. ἀνὰ ὥραν.

Ζητήσατε τὸν ἀναλυτικὸν Κατάλογον Νο. 2600

ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ: ΔΡ. Κ. Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ - ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ & ΣΥΣΚΕΥΑΙ
ΑΘΗΝΑΙ (126): ΝΙΚΗΣ 4-ΤΗΛ. 235.139-ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: ΕΡΜΟΥ 53-ΤΗΛ. 79.035



JENA^{ER} GLASWERK SCHOTT & GEN., MAINZ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ



PYREX Γαλλίας συνώνυμον οικονομίας και ασφαλείας

Τά διαφράγματα έκ πορώδους ύαλου PYREX Γαλλίας αποτελούν αναλλαιώτους ήθμους διά υγρά και άερια, ήθμους έπ' άπειρον άναχρησιμποιησίμους, και μιās χημικής ούδετερότητας άπολύτου. Τά ύαλικά PYREX Γαλλίας άνθίστανται εις τās άποτόμους θερμικές διακυμάνσεις και τās μηχανικές κρούσεις. Κατεσκευάσθησαν διά νά άντέχουν.



SOVIREL

27, rue de la Michodière, PARIS 2° - Γαλλία
Τηλέφωνον : 742-23-49 - TELEX : 23990
Τηλεγραφική Διεύθυνσις : SOVIVER-PARIS

224

"Καταστήματα Ν. ΚΡΑΛΛΗ & ΥΙΩΝ Α.Ε." - ΑΘΗΝΑΙ - ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

ΝΕΑ ΘΕΙΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ S.N.P.A.

(SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE)

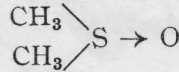
1. ΤΡΙΤΟΤΑΓΗΣ ΔΩΔΕΚΥΛΙΚΗ ΜΕΡΚΑΠΤΑΝΗ (T.D.M.) $C_{12}H_{25}SH$

Νέον προϊόν ευρέων εφαρμογών εις την βιομηχανίαν συνθετικών καουτσούκ και κυρίως εις τον έν ψυχρῶ πολυμερισμόν. Τὰ μερκαπτιδία αὐτῆς χρησιμοποιοῦνται ὡς σταθεροποιηταί ἔναντι τοῦ P.V.C.

Τὰ δξυαιθυλενικά παράγωγα ταύτης ἐφαρμόζονται εὐρέως ὡς γαλακτοματοποιηταί τῶν λιπαντικῶν ἐλαίων τῶν ἐριονημάτων, εις τὴν βιομηχανίαν τῶν ἀπορροπαντικῶν, καλλυντικῶν, γεωργικῶν φαρμάκων. Εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν λιπασμάτων διὰ τὴν ἀποφυγὴν συσσωματώσεως τούτων. Διὰ τὴν δξύνισιν τῶν ἀσβεστολιθικῶν καὶ δολομητικῶν ἑδαφῶν κατὰ τὰς γαιωτρούσεις.

Τὰ δξυαιθυλενικά παράγωγα τῆς T.D.M. χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης, ὡς δραστικοὶ ἀντιδιαβρωτικοὶ καὶ ἀντιοξειδωτικοὶ παράγοντες εις διαφόρους τύπους λιπαντικῶν ἐλαίων, εις τὰ καύσιμα καὶ ἄλλα πετροχημικά προϊόντα.

2. ΔΙΜΕΘΥΛΟ ΣΟΥΛΦΟΞΕΙΔΙΟ (D-M.S.O.)



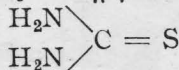
Ἄριστος καὶ ἐκλεκτικὸς διαλύτης χαμηλοῦ κόστους.

Χρησιμοποιεῖται ὡς διαλύτης: τῶν συνθετικῶν ἰνῶν ὡς ἀκρυλικῶν, (ὄρλόν, ἀκρυλαίν, ἀκρυλόλ): τῶν συνθετικῶν ρητινῶν: ἀμινοπλαστικῶν, αἰθυλενοξειδικῶν, πολυεστέρων, βινυλοξεικῶν ἐστέρων κ.λ.π. Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται ὡς ἐκχυλιστικὸν μέσον διὰ τὸν διαχωρισμόν τῶν ὑδρογονανθράκων.

Εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν γεωργικῶν φαρμάκων ὡς διαλύτης ἀνευ φυτοτοξικῶν ἰδιοτήτων.

Εἰς τὴν παρασκευὴν καθαρῶν χημικῶν προϊόντων καὶ φαρμάκων λόγῳ τῆς χαμηλῆς τοξικότητός του. Εἰς τὴν βιομηχανίαν χρωμάτων, εις τὴν βαφικὴν, τὴν παρασκευὴν χάρτου, ὡς διαλύτης τῆς λιγνίνης, καθὼς καὶ εις διαφόρους ἄλλους τομεῖς, ἦτοι ὡς καθαριστικὸν τῶν ἀφριστικῶν μηχανῶν τείνον γὰ ἀντικαταστήσῃ κάθε ἄλλον προϊόν, ὡς συντηρητικὸν καὶ ξηραντικὸν μέσον.

3. ΘΕΙΟΥΡΙΑ



Χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα διὰ τὴν σύνθεσιν φαρμάκων καὶ χημικῶν προϊόντων. Εἰς τὴν βιομηχανίαν ἀμινοπλαστικῶν δύναται νὰ ἀντικαταστήσῃ μερικῶς ἢ ὀλιγῶς τὴν οὐρίαν, πλεονεκτεῖ δὲ ταύτης.

Οἱ κόλλες ἀπρεταρίσματος θειουρίας καὶ φορμόλης εὐρίσκουν εὐρείαν ἐφαρμογὴν εις τὴν ὑφαντουργίαν (ἐρίου, γούνας, μετάξης, θαμβάκερων καὶ φιμπράν). Ἡ θειουρία ὑπερέχει παντὸς ἄλλου προϊόντος εις τὴν βαφὴν τῶν συνθετικῶν ἰνῶν. Ἡ προσθήκη ρητινῶν θειουρίας μειώνει τὴν εὐφλεκτικότητα τοῦ νάυλου.

Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης εις τὴν βιομηχανίαν τοῦ ξύλου, τὴν παρασκευὴν κόλλας, εις τὴν παρασκευὴν φωτογραφικοῦ χάρτου καὶ εις τὴν φωτογραφικὴν γενικῶς. Ὁμοίως εις πλείστας ἄλλας περιπτώσεις, ὡς εις τὰς ἐπιμεταλλώσεις, ὡς ἀντιδιαβρωτικὸς παράγων κ.λ.π.

4. ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΟΥΛΦΙΔΙΟΝ (D.M.S.) $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$

Τὸ προϊόν τοῦτο συνιστᾷ ἐξαιρετικὸν διαλύτην ἑνὸς μεγάλου ἀριθμοῦ ἀνοργάνων καὶ ὀργανικῶν ἐνώσεων. Ἡ ἰδιότης του νὰ σχηματίζῃ ἀζεοτροπικά μίγματα μετὰ πολλῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων τὸ καθιστᾷ χρήσιμον εις τὴν βιομηχανίαν χημικῶν προϊόντων.

Τὰ παράγωγα τοῦ D.M.S. δύναται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς ἐνεργοποιητικοὶ παράγοντες εις πολυαρίθμους βιομηχανικοὺς καὶ τεχνικοὺς τομεῖς.

5. ΜΕΘΥΛΟΜΕΡΚΑΠΤΑΝΗ CH_3SH

Ἡ τεχνικὴ ἀνάπτυξις εις τὸν τομέα τῶν συνθετικῶν καουτσούκ καὶ πλαστικῶν ὕλων, δημιουργεῖ νέας δυνατότητας διὰ τὴν ἀξιοποίησιν τοῦ γνωστοῦ τούτου προϊόντος. Ἡ μεθυλομερκαπτανὴν χρησιμοποιεῖται εις σημαντικὸν βαθμὸν ὡς σταθεροποιητῆς, συνιστᾷ δὲ παράγοντα βελτιώσεως τῶν συνθετικῶν προϊόντων, προσδίδουσα εις ταῦτα ἀνθεκτικότητα καὶ ἄλλα πλεονεκτήματα.

Δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐπίσης εις τὴν βιομηχανίαν παρασκευῆς προσκολλητικῶν οὐσιῶν, εις τὴν παρασκευὴν μεθιονίνης διὰ τὰς πτηνοτροφὰς κ.λ.π.

6. ΥΓΡΟΝ ΥΔΡΟΘΕΙΟΝ H_2S

Τὸ ὑγρὸν ὑδροθεῖον χρησιμοποιεῖται κυρίως εις τὴν παρασκευὴν θειούχων, ἀνοργάνων καὶ ὀργανικῶν ἐνώσεων. Ὡς ἀναλυτικὸν ἀντιδραστήριον καὶ ὡς διαλύτης πολλῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν.

7. ΟΣΜΗΤΙΚΟΝ ΠΡΟΪΟΝ (S.M.D.)

Ἡ συνεχὴς ἀξέουσα χρῆσις τῶν ὑγραερίων ὡς καύσιμα, δημιουργεῖ τὸ πρόβλημα τῆς ἀμέσου καὶ ἀσφαλούς διαπιστώσεως τυχούσης διαφυγῆς. Τὸ πρόβλημα τοῦτο λύεται διὰ τῶν νέων ὀσμητικῶν προϊόντων τῆς S.N.P.A.

Τὸ S.M.D. συνδιάζει τὰ ἑξῆς πλεονεκτήματα:

α) Ἰσχυρὰν ὀσμητικὴν ἰκανότητα, β) ἰκανοποιητικὰ χαμηλὰ Σ.Τ. καὶ Σ.Ζ. γ) χημικὴν σταθερότητα, δ) ἐξαφάνισιν τῆς ὀσμῆς μετὰ τὴν καύσιν, ε) χαμηλὴν ἀπορρόφησιν ὑπὸ τῶν ἐλαίων καὶ ἄλλων ἀντιδιαβρωτικῶν οὐσιῶν, ζ) τὸ D.M.S. παραμένει ἑντὸς τῶν διαλυμάτων τῶν ὑγροποιημένων ἀερίων.

Ζητήσατε λεπτομερεῖς τεχνικὰς Ἐκθέσεις, προφορικὰς πληροφορίες καὶ πλήρεις ὁδηγίας ἐφαρμογῶν ἀπὸ τὴν

Δδα Ρόζαν Οἰκονόμου, Χημικὸν

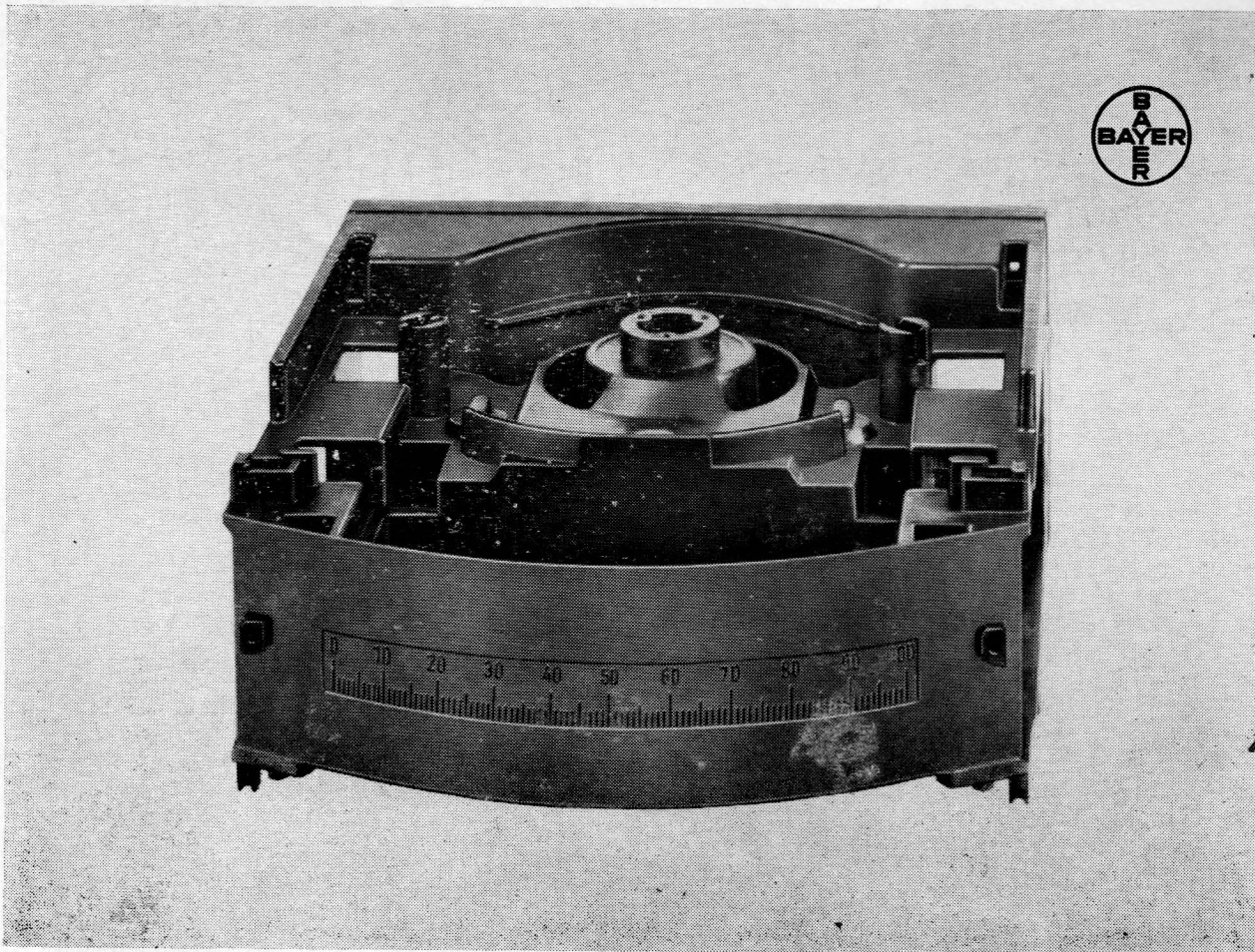
Τηλ. 229.900

ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΑΙ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑΙ
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΙΣ

Γ. Β. ΠΑΝΟΥ καὶ Σία

Ὅδὸς Ἀριστείδου 6—ΑΘΗΝΑΙ

Τηλ. 229.900 καὶ 234.491



4094

Αυτός ο φορέας ρυθμιστού θερμοκρασίας της Έταιρείας METRAWATT AG είναι κατασκευασμένος από MAKROLON GV, διότι τό ως άνω υλικόν έχει μεγάλην σταθερότητα μορφής και έναν ελάχιστον συντελεστήν θερμικής διαστολής.

Ἡ ἀκρίβεια ἑνός ὀργάνου μετρήσεως ἐξαρτᾶται ἀπό τό υλικόν κατασκευῆς του· διὰ τοῦτο τό MAKROLON GV εἶναι τό καταλληλότερον διὰ τόν ως ἄνω σκοπόν.

Διὰ τῆς ἀνακαλύψεως κατὰ τὰ τελευταία ἔτη νέων θερμοπλαστικῶν υλικῶν ἐπετεύχθη εἰς τόν τομέα τῶν ὀργάνων μετρήσεως καί ρυθμίσεως ἡ λύσις πολλῶν τεχνικῶν προβλημάτων.

Ἡ διὰ ἰνῶν ὑάλου ἐνισχυθεῖσα πολυκαρβονική ἔνωσις τῆς BAYER τό © MAKROLON GV κέκτηται μίαν σειράν πλεονεκτημάτων ἐν συγκρίσει μέ τὰ μέχρι τοῦδε χρησιμοποιούμενα εἰς τās χυτοπρέσσας διὰ τόν ως ἄνω τομέα μεταλλικά κράματα.

Τό προϊόν έχει μικρόν συντελεστήν θερμικῆς διαστολῆς, ἀντοχήν εἰς τήν θερμότητα, ἀκαμψίαν, σταθερότητα σχήματος, ελάχιστην συρρίκνωσιν, κατὰ τήν φόρτισιν δέν παρουσιάζεται οὐδεμία διαρροή.

Ἐκτός τῶν ἀνωτέρω ιδιοτήτων ἄλλα λίαν σημαντικά διὰ τόν ως ἄνω σκοπόν πλεονεκτήματα τοῦ MAKROLON GV εἶναι οἱ ἔξοχος διηλεκτρικῆς του ιδιότητες.

Ἀντικείμενα ἀπό MAKROLON GV δέν ἔχουν τάσιν νά παραμορφοῦνται καί παραμένουν ἀνεπηρέαστα ἀπό τό περιβάλλον καί τās διακυμάνσεις τῆς θερμοκρασίας καί τῆς ὑγρασίας τοῦ ἀέρος. Τό MAKROLON GV δυσκόλως ἀναφλέγεται καί κατατάσσεται συμφώνως πρός τās προδιαγραφάς ASTM D 635 καί D 568 KLASSE 2 εἰς τὰ αὐτοσβεννόμενα πλαστικά.

Ἐπίσης ὁ ρυθμιστής δύο σημείων μέ γαλβανομετρικόν μετρητήν τύπου RK-I ἔχει ἔξαιρετικά πλεονεκτήματα ἔναντι τῶν μέχρι τοῦδε κατασκευαζομένων.

Ἐπίσης ὁ ως ἄνω φορέας ἀπό MAKROLON GV ἔχει βάρους 500 γραμμ., δηλαδή εἶναι κατὰ πολὺ ελαφρότερος τῶν μέχρι τοῦδε κατασκευαζομένων ἐκ διαφόρων ἄλλων υλικῶν. Διὰ τεχνικούς λόγους μορφοδοτήσεως ἔχουν ἐπιτευχθῆ μικρότεροι διατομαί ὀρισμένων τμημάτων, οὕτως ὥστε λόγῳ

τοῦ μικροῦ εἰδικοῦ βάρους τοῦ MAKROLON GV νά γίνεταί οἰκονομία υλικοῦ καί ἐπιτυγχάνεται μεγάλη παραγωγή τῶν ως ἄνω ρυθμιστῶν κατὰ τήν κατασκευήν ἀκόμη καί πολυπλόκων ἀντικειμένων.

Διὰ ἔντυπα ἀφορῶντα τό ως ἄνω υλικόν, ἀπευθυνθήτε εἰς τήν BAYER/LEVERKUSEN.

Bayer, Γερμανία



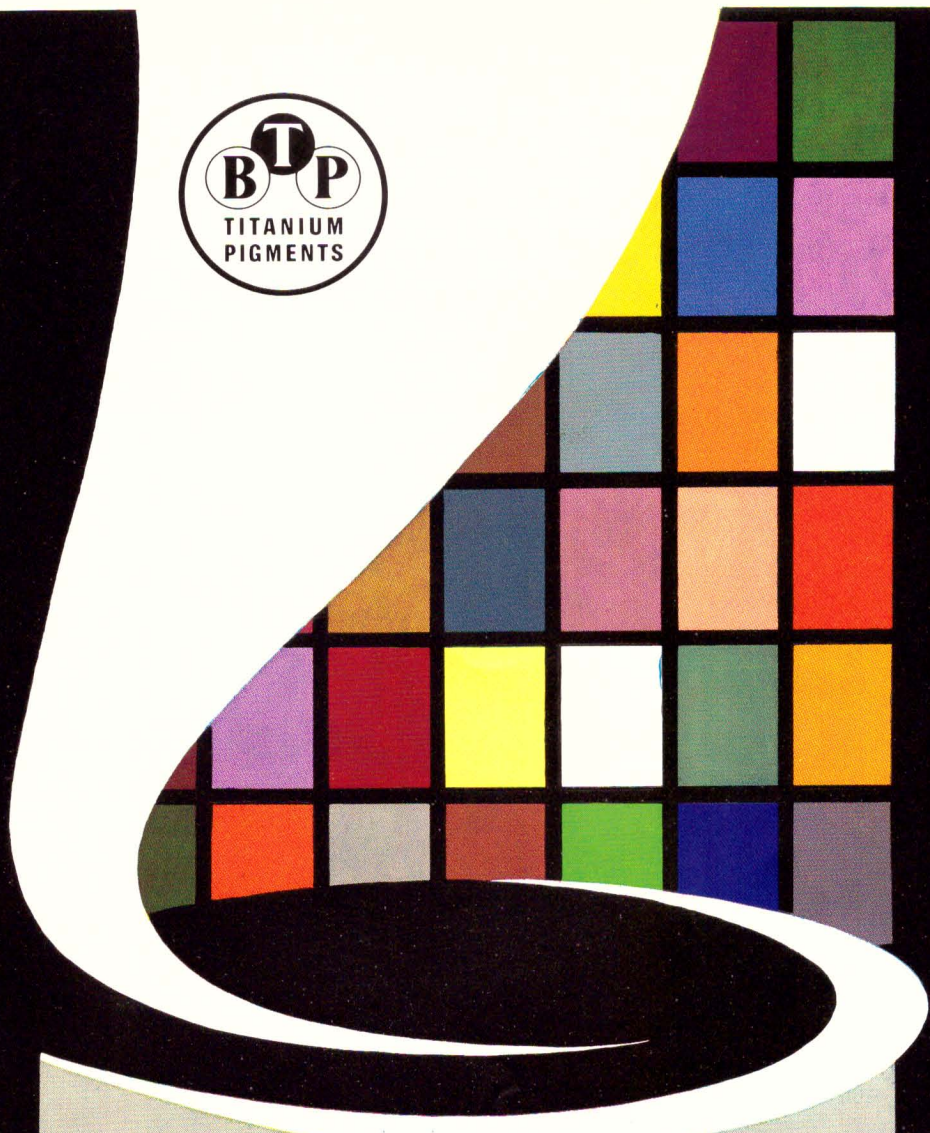
Γεν. Ἀντιπρόσωποι ἐν Ἑλλάδι:

Δρ. Δημ. Α. Δελῆς Α.Ε.

Ἀθῆναι—119

Ἀγ. Φιλοθέης 17

HUNNEERS



TIOXIDE

Λευκά Χρωστικά δι' ωραίους Χρωματισμούς

Τά Διοξειδία Τιτανίου TIOXIDE παρουσιάζουν εξαιρετική καλυπτική ικανότητα, ανυπέβλητον λευκότητα και χρησιμοποιούνται εις εύριαν κλίμακα προϊόντων μέ ικανοποιητικά αποτελέσματα λόγω τής άπαραμίλλου ποιότητός των.

British Titan Products Co Ltd

149 GR-4A

10 STRATTON STREET LONDON ENGLAND

ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ ΔΙΑ ΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

“ΚΤΑ Ν. ΚΡΑΛΛΗ & ΥΙΩΝ” Α.Ε.,
ΑΘΗΝΑΙ—ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

“ΜΕΝΤΩΡ”,

**Η ΜΕΓΑΛΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ
ΣΤΟ ΠΛΕΥΡΟΝ ΣΑΣ**

ΓΙΑ ΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΣΑΣ
- ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΟΙ ΜΑΣ
- ΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ ΜΑΣ
- Η ΜΑΚΡΟΧΡΟΝΙΟΣ ΠΕΙΡΑ ΜΑΣ

ΕΙΝΑΙ ΕΙΣ ΤΗΝ ΔΙΑΘΕΣΙΝ ΣΑΣ

FARBWERKE HOECHST AG.

vormals Meister Lucius & Brüning

ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΑ

HOECHST - ΦΑΡΜΑΧΡΩΜ Ε.Π.Ε.

ΑΘΗΝΑΙ: ΛΕΩΦ. ΑΜΑΛΙΑΣ 26Α
ΤΗΛ. 238671-75
ΘΕΣ/ΝΙΚΗ: ΑΓΙΑΣ ΣΟΦΙΑΣ 2
ΤΗΛ. 76.050-21.740



ΦΑΡΜΑΚΑ

ΔΙΑ

ΒΑΜΒΑΚΕΡΑ

REMAZOL
INDANTHREN
ANTHRASOL
NAPHTOL
IMPERON

ΜΑΛΛΙΝΑ

ΕΙΝΑ ΚΑΙ ΜΑΛΛΟΒΑΜΒΑΚΑ
REMALAN & REMALANECHT
SALICIN-METACHROM
ANTHRALAN
REMAZOLAN

ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ

LANAPERL, LANAPERLECHT
REMALAN & REMALANECHT
NAPHTOL & INTRAMIN
SAMARON
REMAZOL
REMARON

ΠΡΟΔΕΨΙΑΝ

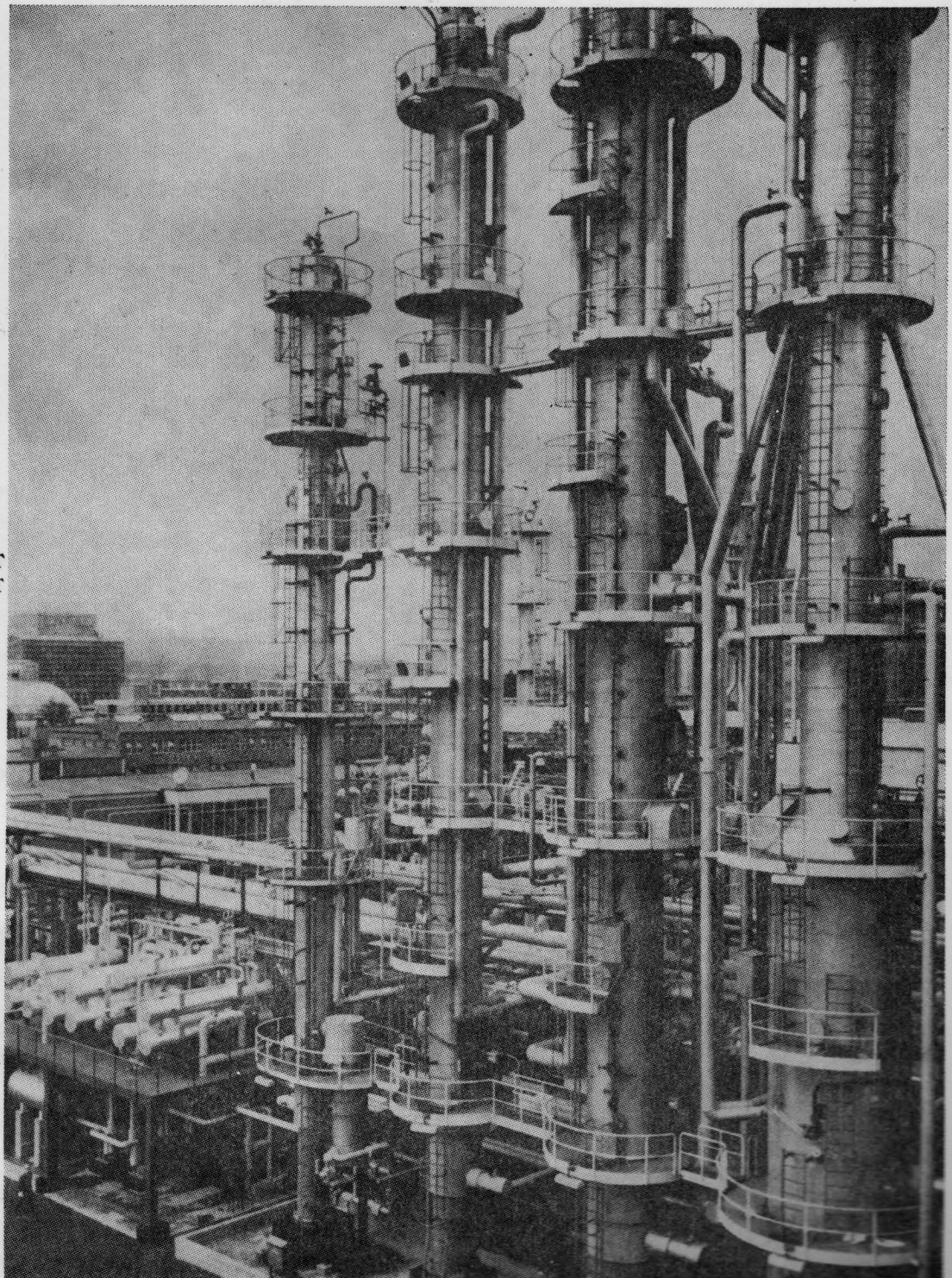
REMADERM
CORANIL
TANIL
MELUSTRAL
OΞΙΝΑ
ΒΑΣΙΚΑ
ΝΤΙΡΕΚΤ

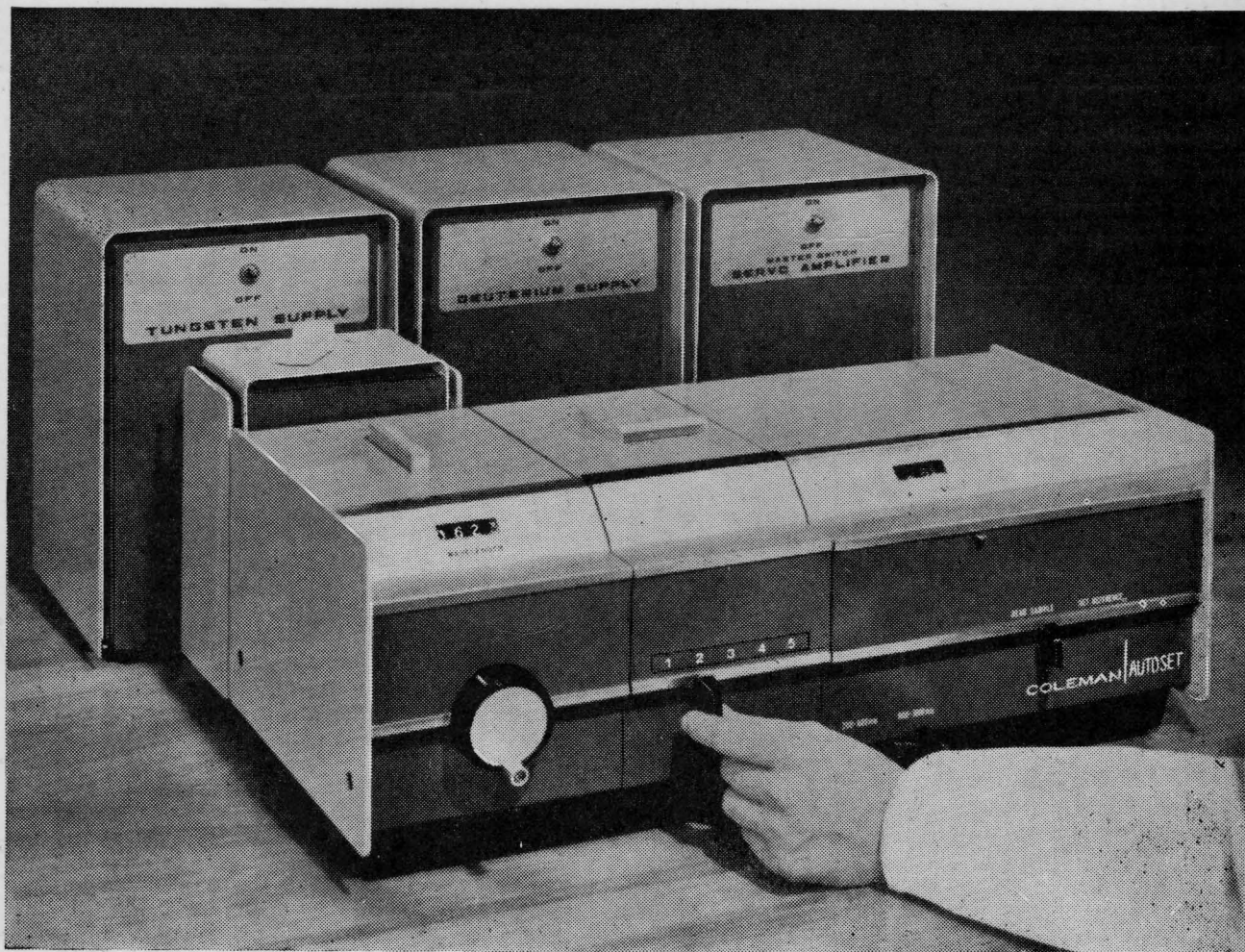
ΕΡΝΙΚΙΑ-ΠΛΑΣΤΙΚΑ Κ.Α.

SEGMENT
COLANYL-PIGMOSOL
PV & PV-ECHT
VULCAN
ΟΙΝΟΠΝΕΥΜΑΤΟΣ

ΧΡΟΜΑΤΙΚΑ

ΒΑΣΗΣ ΦΥΣΕΩΣ





AUTOSSET

**ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΝ
ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΟΡΑΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ**

- **ΤΑΧΥΤΗΣ**... όλιγα κομβία έλέγχου... ανάγνωση από αριθμητηρας (Digital Readout) ... Autoset.
- **ΑΚΡΙΒΕΙΑ**... άπλοι χειρισμοί (άποφυγή λαθών)... πιστότης άποτελεσμάτων (άποτελέσματα άναπαραγωγίσιμα)... άπουσία πολλαπλασιαστών (πολλαπλασιαζόντων τά λάθη).
- **ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ**... περισσότεραι μετρήσεις εις όλιγώτερον χρόνον... κυψελλίδες κυκλικής διατομής διά τρέχουσαν έργασίαν, τετραγώνου διατομής διά τήν έρευναν.
- **ΠΛΗΡΟΤΗΣ**... περιοχή 200 - 1000 mμ... δείγμα 0,12 - 25 ml.

Τάξις και άποδοτικότητα είναι τά ιδιώτα βήματα διά τήν κατίιτηση μάθε ειδικτήμης

ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ: Π. ΜΠΑΚΑΚΟΣ Α.Ε. ΑΓ. ΚΩΝ/ΝΟΥ 3 ΟΜΟΝΟΙΑ ΤΗΛ. 532.631 - 5