

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή :

Π.Δ. Μύσχος, Μ.Δ. Γεωργαλάκης, Κ.Γ. Μακρής, Γ.Σ. Σταθούλου, Θ.Ι. Στεφανόπουλος, Δ.Α. Καραθανάσης, Θ.Α. Μαυριδόπουλος

## ΔΙΠΛΑΙ ΡΙΖΑΙ ΚΑΙ ΠΑΡΑΪΔΡΟΓΟΝΟΝ

ὑπό G. - M. SCHWAB, ΕΛΛΗΣ SCHWAB - ΑΓΑΛΛΙΔΟΥ  
καὶ NINO AGLIARDI

Ἐκ τοῦ Ἰνστιτούτου Χημείας καὶ Γεωργίας «Νικό-  
λαος Κανελλόπουλος», Τμήμα Φυσικοχημείας.

Εἰσήχθη τῇ 9 Μαρτίου 1940.

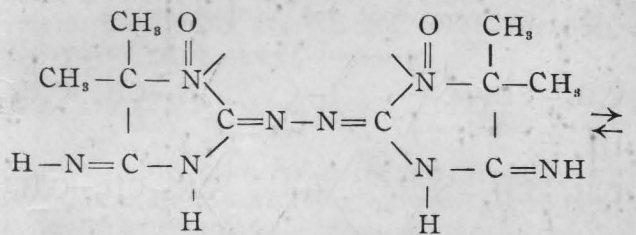
### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εἰς προγενεστέραν ἀνακοίνωσιν (1, 2) ἐξετέθη λεπτομερῶς νέα μέθοδος πρὸς ἔρευναν τῶν ἐλευθέρων ριζῶν. Ἡ μέθοδος αὕτη συνίσταται εἰς τὴν μέτρησιν τῆς ταχύτητος τῆς ἀναστροφῆς τοῦ ὑδρογόνου ἀπὸ τὴν παρα- εἰς τὴν ὀρθο-μορφὴν, ὑπὸ τὴν καταλυτικὴν ἐπίδρασιν τῆς ἐλευθέρου ριζῆς.

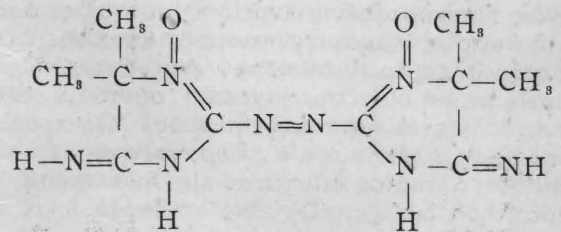
Αἱ ἐξετασθεῖσαι ριζαὶ ἦσαν μονοσθενεῖς, εἰχον δηλαδὴ ἓν σθένος ἐλεύθερον, ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὸ spin ἑνὸς ἠλεκτρονίου μὴ ἀποτελοῦντος ζεύγος. Πλὴν ὅμως τῶν μονοσθενῶν ριζῶν θεωρεῖται δυνατὴ ἡ ὑπαρξίς καὶ δισθενῶν ριζῶν, ἀρκεῖ τὰ δύο ἠλεκτρόνια, εἰς τὰ ὁποῖα θὰ ὀφείλωνται τὰ δύο ἐλεύθερα σθένη, νὰ ἀνήκουν εἰς δύο κεχωρισμένα ἄτομα τοῦ μορίου, οὕτως ὥστε πᾶσα ἀλληλεπίδρασις καὶ ἀποτελέσει ζεύγους νὰ εἶναι ἀδύνατος. Πράγματι ὑπάρχουν τοιαῦτα ἑνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἀφ' ἑνὸς μὲν ἔχουν χαρακτηριστικὰς χημικὰς καὶ φυσικὰς ἰδιότητες ἐλευθέρων ριζῶν, ὡς εἶναι τὸ ἔντονον χρῶμα, ἡ μεγάλη δραστηκότης κ.λ., ἀφ' ἑτέρου δὲ δύνανται νὰ διατυπωθοῦν ὡς ἔχουσαι οὐχὶ ἓν ἀλλὰ δύο ἀκόρεστα σθένη.

Ὁ Eugen Müller καὶ οἱ συνεργάται του ἐσκέφθησαν, ὅτι ἂν πράγματι τὰ σώματα ταῦτα εἶναι δισθενεῖς ριζαὶ, δεόν νὰ φέρουν καὶ παραμαγνητισμὸν δύο μαγνητονίων Bohr, δηλαδὴ ἀντιστοιχοῦντα εἰς δύο ἠλεκτρόνια μὴ ἀποτελοῦντα ζεύγος, συνεπῶς μὲ μαγνητικὴν ροπήν διπλασίαν τῆς τῶν ἐλευθέρων μονοσθενῶν ριζῶν. Ἐξήτασαν ὅθεν διὰ τῆς γνωστῆς μαγνητικῆς μεθόδου τὰς μαγνητικὰς ἰδιότητας διαφόρων τοιούτων ἑνώσεων: τὸσον ριζῶν τοῦ ἀζώτου (δηλ. ριζῶν μὲ ἐλεύθερα σθένη ἐπὶ δύο ἀτόμων ἀζώτου), ὅσον καὶ τοῦ ἄνθρακος. Ἐκ τῶν δισθενῶν ριζῶν τοῦ ἀζώτου εἰς τὴν πορφυριδίνην (3) εὐρέθη πράγματι παραμαγνητισμὸς ὀφειλόμενος εἰς τὰ δύο ἐλεύθερα σθένη. Ὁ παραμαγνητισμὸς ὅμως αὐτὸς ἐξαφανίζεται εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας. Συμπεραίνεται ὡς ἔκ

τούτου ὅτι ἐμφανίζεται μίᾳ ἄλλῃ κεκορεσμένη μορφῇ τῆς ἑνώσεως, ἡ ὁποία εὐρίσκεται ἐν ἰσομερείᾳ μὲ τὴν προηγουμένην

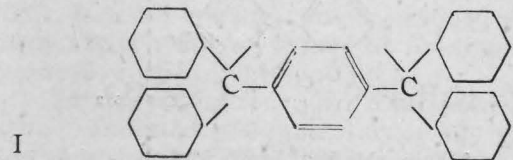


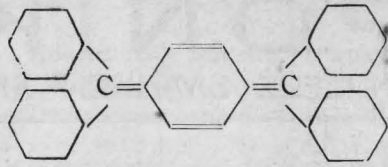
Παραμαγνητικὴ πορφυριδίνη  
(διπλὴ ριζα)



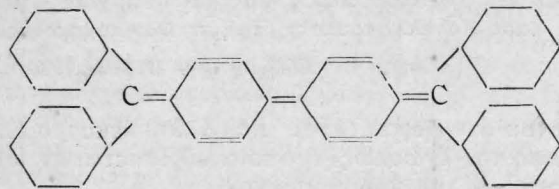
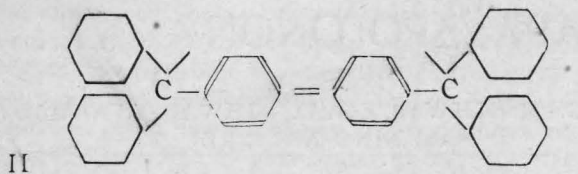
Διαμαγνητικὴ πορφυριδίνη

Διὰ τῶν μαγνητικῶν ὅθεν μετρήσεων ἐπι-  
στοποιήθη πειραματικῶς εἰς νέος τύπος ἰσομε-  
ρείας, μίᾳ ἠλεκτρονιακῇ ἰσομέρεια (μετάθεσις  
δεσμῶν). Λίαν ἀξιοπερίεργον ἦτο ὅμως ὅτι ὄλαι  
αἱ ριζαὶ, εἴτε τοῦ ἄνθρακος εἴτε τοῦ ἀζώτου, αἱ  
ὁποῖαι δύνανται νὰ διατυπωθοῦν καὶ μὲ τὴν  
κεκορεσμένην κινουειδῆ μορφὴν, ἀπεδείχθησαν  
διαμαγνητικαὶ (4), π. χ.

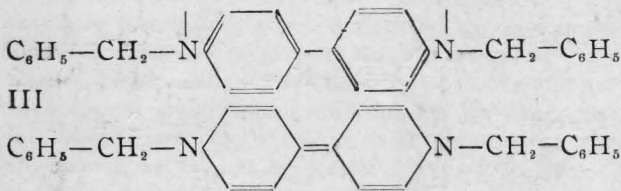




π-π'-τετραφαινυλο-ξυλυλένιον

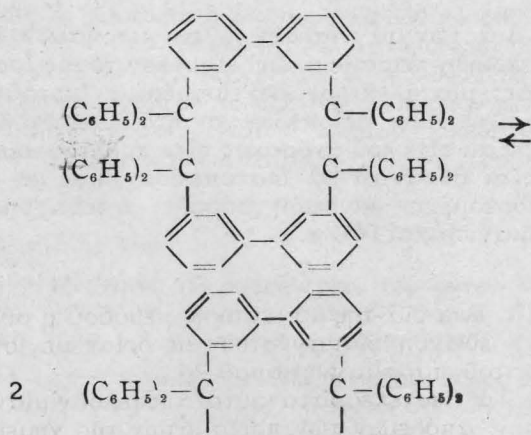


π-π'-δις-διφαινυλο-μεθυλο-διφαινυλένιον  
(υδρογονάνθραξ του Tschitschibabin)



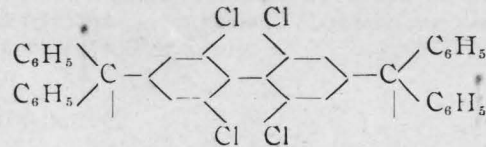
Διβενζουλο-γ,γ'-διπυριδίνιον

Δι' ὄλας αὐτάς τὰς οὐσίας ἐπιβάλλεται ἐπομένως ἡ κεκορεσμένη κινουειδῆς σύνταξις, ἀφοῦ ἢ μὴ ὑπαρξίς παραμαγνητισμοῦ ἀποκλείει τὴν ὑπαρξίν ἐλευθέρων σθενῶν. Ἀπεναντίας εἰς ἐνώσεις μὲ μὴ δυνατὴν κινουειδῆ σύνταξιν δέον νὰ ἐμφανίζεται παραμαγνητισμός. Ὡς πρῶτον παράδειγμα ἐλήφθη ὁ ὑδρογονάνθραξ τοῦ Schlenk, ὁ ὁποῖος δίσταται εἰς δύο ἡμίση μὲ χαρακτηριστὰ διπλῆς ρίζης, διὰ τὰ ὁποῖα ἡ κινουειδῆς διάταξις εἶναι ἀδύνατος, καθόσον δὲν ὑπάρχουν μετakinουειδῆ



\*Υδρογονάνθραξ τοῦ Schlenk

Πράγματι τὸ βενζολικὸν διάλυμα τοῦ ὑδρογονάνθρακος αὐτοῦ δεῖκνυει παραμαγνητισμὸν ἀντιστοιχοῦντα εἰς μέχρῃς 6% διπλῆν ρίζαν (5). Πρὸ τίνος παρεσκεύασεν ὁ E. Müller (6) μίαν νέαν ἔνωσιν, διὰ τὴν ὁποῖαν ἀποκλείεται ἡ κινουειδῆς σύνταξις, καθόσον δι' ὑποκαταστατῶν ἀναιρεῖται ἡ δυνατότης πρὸς ἐλευθέραν περιστροφήν καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ μόριον δὲν δύναται νὰ διαταχθῆ ἐπιπέδως, ὡς ἀπαιτεῖ ἡ κινουειδῆς μορφή



Πράγματι ἡ ἔνωσις αὕτη ἐδείχθη παραμαγνητικῆ. Τὰ ἀποτελέσματα τοῦ E. Müller ἀντικεινται ὁμως πρὸς τὰ πειραματικὰ χημικὰ δεδομένα. Ὅλαί αἱ ἀνωτέρω ἐνώσεις ἔχουν ἰδιότητες δυσκόλως συμβιβαστέας μὲ τὴν κινουειδῆ σύνταξιν. Κατὰ τὸν Wittig (7), μία σειρά τοιούτων ἐνώσεων ἔχει τοσοῦτω μᾶλλον χαρακτηριστὰ ρίζης, ὅσον αὐξάνει ἡ ἀπόστασις τῶν δύο ἐλευθέρων σθενῶν, οὕτως ὥστε νὰ θεωρηθῆ πιθανῶς μία ταυτομέρεια σθένους μεταξὺ τῆς κινουειδοῦς μορφῆς καὶ τῆς διπλῆς ρίζης. Εἶναι δυνατόν καὶ νὰ μὴ ὑφίστανται πράγματι παραλλήλως αἱ δύο αὗται μοριακαὶ συντάξεις, ἀλλὰ μία τρίτη, τῆς ὁποίας αἱ ἰδιότητες νὰ ὑπολογίζωνται διὰ τῆς κυματομηχανικῆς μὲ βᾶσιν συναρτήσεως ἀντιστοιχοῦσας εἰς τὰς δύο ἀνωτέρω συντάξεις. Αὕτη ἡ ἐνδιάμεσος θέσις τῆς πραγματικῆς μοριακῆς συντάξεως καλεῖται μεσομέρεια.

Δυνάμεθα ὁμως νὰ φαντασθῶμεν διὰ τὰς διαμαγνητικὰς αὐτάς οὐσίας μὲ χαρακτηριστὰ ρίζης καὶ ἄλλον τρόπον συντάξεως ἐκτὸς τοῦ κινουειδοῦς. Θεωροῦμεν ὅτι ὑπάρχουν δύο ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια, τὰ ὁποῖα ἀλληλοαναιροῦν τὰ spin τῶν δι' ἑνὸς νέου τρόπου, οὕτως ὥστε ἐξωτερικῶς μὲν νὰ ἐμφανίζεται διαμαγνητισμός, νὰ παραμένουν ὁμως κεχωρισμένα ἐντὸς τοῦ μορίου καὶ νὰ διατηροῦν οὕτω τὰς χημικὰς τῶν ἰδιοτήτας. Ὁ αὐτὸς E. Müller φρονεῖ, ὅτι δυνατόν αἱ ἀνωτέρω ἐνώσεις νὰ ἐμφανίζωνται οὕτως εἰς μίαν τοῦλάχιστον τῶν μεσομερῶν αὐτῶν μορφῶν.

Εἰς τὴν μέθοδον τοῦ παραυδρογόνου ἡ ἀναστροφή ὀφείλεται εἰς ἀνομοιογενὲς μεγάλῃς ἐντάσεως μαγνητικὸν πεδῖον, εὐρισκόμενον εἰς ἕν σημεῖον τοῦ χώρου, ἀδιαφόρως ἂν ἡ μαγνητικὴ ροπὴ ἢ προκαλοῦσα τὸ πεδῖον αὐτὸ ἐξαφανίζεται ὀλοκληρουμένη ἐπὶ τῆς ὅλης ἐπιφανείας ἐνὸς μορίου. Εἶναι δυνατόν ὅθεν ἡ ἐξέτασις τῶν ριζῶν διὰ τῆς μεθόδου τοῦ παραυδρογόνου νὰ μᾶς δώσῃ διάφορα ἀποτελέσματα, τὰ ὁποῖα ὁμως νὰ μὴ ἀντιτίθενται εἰς τὰ τοῦ Müller. Αἱ σκέψεις αὗται καθὼς καὶ παρότρυνσις τοῦ G. Wittig μᾶς ὤθησαν εἰς τὸ νὰ μετρήσωμεν διὰ



της μεθόδου μας τὸ π-π'-τετραφαινυλο-ξυλυλένιον, καθὼς καὶ τὸ π-π'-διφαινυλο-δισ-διφαινυλο-μεθύλιον (Tschitschibabin).

Ὁ αὐτὸς G. Wittig μᾶς ἀπέστειλε τὸ διβρωμιδίου τῆς πρώτης καὶ τὸ διχλωριδίου τῆς δευτέρας ρίζης.

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ**

**1. π-π'-τετραφαινυλο-ξυλυλένιον (I) καὶ π-π'-δισ-διφαινυλο-μεθυλο-διφαινυλένιον (Tschitschibabin) (II).**

Ἡ μέθοδος τῆς ἐργασίας μας εἶναι τελείως ἡ αὐτὴ ὅπως καὶ διὰ τὰς μονοσθενεῖς ρίζας. Ἡ παρασκευὴ τῆς ρίζης ἐκ τοῦ ἀλογονιδίου, ἡ διήθησις αὐτῆς, ἡ πλήρωσις τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως καὶ ἡ μέτρησις τῆς ἀναστροφῆς τοῦ ὑδρογόνου περιεγράφησαν ἤδη λεπτομερῶς εἰς τὴν προηγουμένην μας ἀνακοίνωσιν (1,2). Μόνον διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ π-π'-τετραφαινυλο-ξυλυλένιου ἐτροποποιήσαμεν ὀλίγον τὴν μέθοδον τῆς παρασκευῆς τοῦ σώματος τούτου, καθόσον κατὰ τὸν G. Wittig μόνον ἐν θερμῷ διασπᾶται τοῦτο ἐκ τοῦ χλωριδίου του παρυσία ἀργύρου. Μετεχειρίσθημεν ὡς ἐκ τούτου μίαν εἰδικὴν φιάλην μὲ ἐσμυρισμένον πῶμα καὶ μακρὸν λαιμόν. Ἐντὸς τοῦ λαιμοῦ τῆς φιάλης ὑπῆρχεν ὀφιοειδῆς κάθετος ψυκτήρ, οὕτως ὥστε νὰ προφυλάσσεται κατὰ τὴν θέρμανσιν τὸ πῶμα καὶ τὸ λιπαντικόν του ἀπὸ τοὺς ἀτμοὺς τοῦ βενζολίου. Ἐβράσθησαν οὕτως ἐπὶ τέσσαρας ὥρας εἰς ἀτμοσφαιραν ὑδρογόνου 2,65 gr, ἥτοι 4,68 mMol (μοριακὸν βᾶρος 586) π-π'-τετραφαινυλο ξυλυλενο-διβρωμιδίου ἐντὸς 80 ccM βενζολίου, παρυσία μεγάλης περισεύας μοριακοῦ ἀργύρου (λεπτῶς κατανεμημένου ἀργύρου) καὶ τὸ πορτοκαλόχρουν διάλυμα διηθήθη διὰ τοῦ ἐντὸς τοῦ ὑγροῦ ὑαλίνου ἡθμοῦ καὶ μετηγγίσθη οὕτως εἰς τὸ δοχεῖον ἀντιδράσεως τῆς συσκευῆς τοῦ παραυδρογόνου (2). Μετὰ τὸ τέλος τῆς μεταγγίσεως ὁ συνδέων τὰ δύο δοχεῖα σωλὴν συνετάκη. Ἐπίσης διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ὑδρογονάνθρακος τοῦ Tschitschibabin ἐλήφθησαν κατόπιν 5,54 gr=9,9 mMol διχλωριδίου εἰς 100 ccM βενζολίου μὲ περίσσειαν καὶ πάλιν μοριακοῦ ἀργύρου, διηθήθη ὡς ἀνωτέρω τὸ ἰσχυρῶς ἰώδες διάλυμα καὶ μετηγγίσθη εἰς τὸ δοχεῖον ἀντιδράσεως.

Τὰ ἀνωτέρω διαλύματα ἀνεταράχθησαν κατὰ τὴν ἤδη περιγραφείσαν μέθοδον μὲ παραυδρογόνον καὶ ἐμετρήθησαν αἱ διαφοραὶ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ παραυδρογόνου εἰς τὸ πρὸ καὶ μετὰ τὴν ἀναστροφήν μίγμα, καθὼς καὶ εἰς τὸ ἐν ἰσορροπίᾳ μίγμα 1:3.

Ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἐλευθέρου τετραφαινυλο-π-ξυλυλενίου δὲν προσδιωρίσθη, καθόσον, ὅπως θὰ δειχθῆ, δὲν ἐπέφερεν ἡ ἔνωσις αὐτῆς ἀναστροφῆν τοῦ παραυδρογόνου. Ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὑδρογονάνθρακος τοῦ Tschitschibabin προσδιωρίσθη καὶ πάλιν μετὰ τὸ τέλος τῶν μετρήσεων διὰ μετρήσεως τοῦ ὄγκου τοῦ ἀπορ-

ροφουμένου ὀξυγόνου, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν, ὅτι τὸ σχηματιζόμενον ὑπεροξειδίου φέρει ἐν ἄτομον ὀξυγόνου διὰ κάθε ἐλευθέρου σθένος.

Τὰ ἀποτελέσματα δίδονται εἰς τὸν χρόνον πίνακα I, ὅπου ἡ τρίτη στήλη δίδει τὸν χρόνον εἰς ὥρας, ἡ τετάρτη τὴν διαφορὰν τῆς ἀντιστάσεως Δw μεταξὺ τοῦ κοινοῦ ὑδρογόνου καὶ τοῦ ἐκάστοτε δείγματος καὶ ἡ πέμπτη τὴν διαφορὰν τῆς ἀντιστάσεως Δw<sub>0</sub> μεταξὺ τοῦ κοινοῦ H<sub>2</sub> καὶ τοῦ ἀρχικοῦ π-H<sub>2</sub>. Ἡ ἀναστροφή βαίνει κατὰ τὴν ἐξίσωσιν  $lg \frac{\Delta w}{\Delta w_0} = Kt$ . Ἡ οὕτως ὑπολογιζομένη τιμὴ τοῦ K δίδεται εἰς τὴν στήλην 6 τοῦ πίνακος μὲ ὄρια λάθους περίπου 15%, ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὰ ὄρια τῆς ἀκριβείας τῆς μετρήσεως τῶν ἀντιστάσεων. Εἰς τὰς ἐπομένους στήλας τοῦ πίνακος δίδονται ἀκόμη αἱ μετρηθεῖσαι τιμαὶ διὰ τὸ ὑπὸ τοῦ διαλύματος ἀπορροφηθέν ὀξυγόνον (στήλη 7), καθὼς καὶ οἱ διὰ τὸν ὑπολογισμόν τῆς συγκεντρώσεως ἀπαραίτητοι ὄγκοι τοῦ δοχείου v<sub>8</sub> (στήλη 9) καὶ τοῦ ἐντὸς αὐτοῦ ὑγροῦ (στήλη 8). Ἐξ αὐτῆς ὑπολογίζεται ἡ σταθερὰ ac<sub>R</sub>+b διὰ τὸ ἐν διαλύσει ὑδρογόνον κατὰ τὴν ἐξίσωσιν

$$\frac{1}{t} lg \frac{\Delta w}{\Delta w_0} = K = (ac_R + b) \cdot \frac{\beta v_u}{v_8 - (1-\beta)v_u}$$

ὅπου β=0,078 ὁ συντελεστὴς κατανομῆς τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὸν ἀέριον χῶρον καὶ εἰς τὸ διάλυμα, b ἡ σταθερὰ τῆς εἰς τὸ διαλυτικὸν μέσον ὀφειλομένης ἀναστροφῆς ἀ=2,6 h<sup>-1</sup> mMol<sup>-1</sup> ἡ σταθερὰ τῆς ἀναστροφῆς διὰ 1 mMol. 1 ἐλευθέρως ρίζης (διὰ διπλὴν ρίζαν ἡ σταθερὰ αὕτη διπλασιάζεται) καὶ c<sub>R</sub> ἡ συγκέντρωσις τῆς ρίζης.

Εἰς τὰς τελευταίας στήλας τοῦ πίνακος ἀναγράφεται ἡ ὑπολογισθεῖσα τιμὴ ac+b καὶ ἐξ αὐτῆς ἡ συγκέντρωσις τῆς ρίζης c εἰς mMol/l, καθὼς καὶ ἡ ἐκ τῆς ἀπορροφήσεως τοῦ ὀξυγόνου ὑπολογισθεῖσα συνολικὴ ποσότης τοῦ ὑδρογονάνθρακος c<sub>kw</sub> καὶ ἐξ αὐτῆς ἡ ἑκατοστιαία σύνθεσις τῆς ἐλευθέρως ρίζης.

Διὰ τὸ π-π'-τετραφαινυλο-ξυλυλένιον εὐρίσκομεν τὴν σταθερὰν ac+b=4,05·10<sup>-2</sup> ἴσην πρὸς τὴν b=4,16·10<sup>-2</sup> διὰ τὸ καθαρὸν διαλυτικὸν μέσον, τὸ βενζόλιον. Ἄρα ἡ παρουσία ἐλευθέρων ριζῶν ἀποκλείεται καὶ ἂν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὸ ποσὸν τοῦ χλωριδίου, τὸ ὁποῖον ἐλήφθη καὶ διεσπάσθη τελείως εἰς ρίζαν, τὰ ὄρια τῆς μεγίστης δυνατῆς περιεκτικότητος τῆς ρίζης ὑποβιβάζονται εἰς 0,2%, ἀντὶ τῶν 2% εἰς τὰς μετρήσεις τοῦ Müller. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τοῦτο, δεικνύει τὸ π-π'-δισ-διφαινυλο-μεθυλο-διφαινυλένιον μίαν φανεράν ἀναστροφήν τοῦ παραυδρογόνου, ἀντιστοιχοῦσαν εἰς μίαν περιεκτικότητα εἰς ρίζαν 10%, ἐνῶ διὰ τῆς μαγνητικῆς μεθόδου ἡ οὐσία αὕτη ἐδείχθη διαμαγνητικὴ, μὲ ὄριον μεγίστου δυνατοῦ παραμαγνητισμοῦ 2%.

Τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ ἀποτελοῦν μίαν ἀμεσον ἀπόδειξιν τῶν πορισμάτων τῆς χημείας, καθ' ὅσον κατὰ τὸν G. Wittig (7) ὁ χαρακτήρ

της ρίζης εμφανίζεται τόσον ισχυρότερος, όσον αύξάνεται ή απόστασις μεταξύ των έλευθέρων σθενών. Το γεγονός ότι τα άποτελέσματα των δύο μεθόδων διά την έρευναν των ριζών είναι διάφορα, έχει μεγάλη σημασίαν. Έξ αυτού προκύπτει, ότι 10% του ύδρογονάνθρακος του *Tschitschibabin* εύρισκονται υπό μίαν τοιαύτην ταύτομερή ή μεσομερή μορφήν, ώστε τα έλεύθερα σθένη νά αναστρέφουν μέν το παραυδρογόνο, νά μη προκαλούν όμως παραμαγνητισμόν εις το όλον μόριον. Πιθανόν όθεν ή άνωτέρω περιγραφείσα υπόθεσις περί νέου τρόπου συνδέσεως των δύο ελευθέρων ήλεκτρονίων νά έχει πραγματικήν υπόστασιν. Αν ήθελον επαληθεύθη τα άνωτέρω, τότε μόνη ή μέθοδος του παραυδρογόνου θά δίδη τον άσφαλή και άπόλυτον καθορισμόν των ελευθέρων ριζών. Απεναντίας άρνητικά άποτελέσματα της μαγνητικής μεθόδου δέν θά έπαρκουν διά νά άποκλείσουν τας έλευθέρας ρίζας.

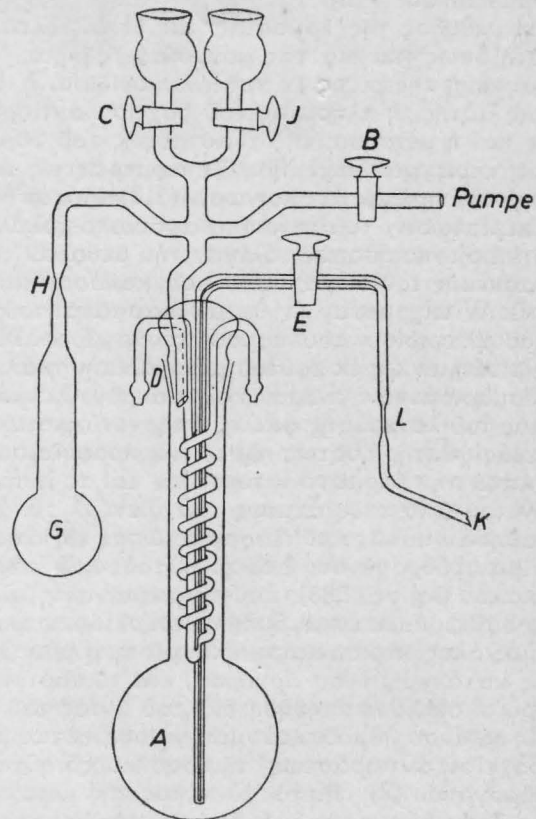
## 2. Διβενζουλο-γγ'-διπυριδίνιον (III).

Έσκέφθημεν λοιπόν νά έξετάσωμεν, άν και εις άλλας αναλόγους ένώσεις αναφαίνεται μία τοιαύτη διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων. Έλάβομεν ούτω μίαν άλλην εκ των ένώσεων, το ήδη προηγουμένως αναφερθέν διαμαγνητικόν διβενζουλο-γγ'-διπυριδίνιον (III), το όποιον διατυπύται είτε ως διπλή ρίζα, είτε κινουειδώς. Προς σχηματισμόν της άνωτέρω ένώσεως παρεσκευάσαμεν κατά πρώτον κατά τους Weitz (8) και Emmerl (9) το χλωρίδιον του N, N' διβενζουλο-γγ'-διπυριδινίου, το όποιον, ως έδειχθη εκ των πειραμάτων μας, ανακρυσταλλούται μέχρι τελείου άποχρωματισμού καλύτερον έξ άλκοόλης.

Ο Weitz και οί συνεργάται του (8,10) άναφέρουν, ότι ή άναγωγή των διαλογόνων προχωρεί μέχρι της διπλής ρίζης μόνον με νάτριον εις άλκοολικόν διάλυμα ή με ψευδάργυρον και μαγνήσιον εις ύδατικόν διάλυμα (ιδε Weitz 11), ένφ' άπεναντίας ή διπλή ρίζα είναι μόνον εις το βενζόλιον κατά τι διαλυτή. Τα άνωτέρω έπηληθεύσαμεν διά προχείρων πειραμάτων και ειργάσθημεν ως εκ τούτου ως εξής :

Η σφαιρική φιάλη A (εικόν 1) έκενώθη τελείως διά της στρόφιγγος B, άφου προηγουμένως έτέθη έντός αυτής περίσσεια στερεού άμαλγάματος του νατρίου. Κατόπιν διά της στρόφιγγος C (λιπαντικόν *Apiezon*) εισήχθη εις την φιάλην διάλυμα εκ 439 mg = 1,074 mMol διχλωριδίου εις 40 cm μεθυλικής άλκοόλης (prss. *Kahlbaum*, άποσταχθείσης ύπεράνω CaO, σ. ζ. 64°, 7-65") και έβράσθη το μίγμα άμαλγάματος και διαλύματος έν άτμοσφαίρα ύδρογόνου λειτουργούντος του ψυκτήρος. Μετά μίαν περίπου ώραν έξηφανίσθη το κυανούν χρώμα του κατ' άρχάς σχηματιζομένου μονοχλωριδίου και άνεφάνη το σκοτεινόν καφέ διάλυμα του διχλωριδίου. Κατόπιν έξεκενώθη ή φιάλη διά της στρόφιγγος B και άπεστάχθη όλη ή μεθυλική

άλκοόλη έντός του πλευρικού δοχείου G, το όποιον έβαπτίσθη έντός ύγρου άέρος, τέλος δε διά συντήξεως εις το σημείον H άπεμακρύνθη τελείως ή άλκοόλη της φιάλης A. Διά της στρόφιγγος J (λιπαντικόν καραμέλα - γλυκερίνη) προσετέθησαν εις την φιάλην 100 cm βενζολίου (άπηλλαγμένου θειοφαινίου), άπεξηραμμένου και κεκορεσμένου δι' ύδρογόνου και το μίγμα έβράσθη πάλιν προς διάλυσιν της διπλής ρίζης



Εικ. 1.

εις το βενζόλιον μέχρι κορεσμού. Μετά την ψύξιν άνερροφήθη το καφέ διάλυμα και μετηγγίσθη διά της στρόφιγγος E εις το δοχείον άντιδράσεως K της συσκευής του παραυδρογόνου, όπου έγιναν αί συνήθεις μετρήσεις, ένφ' ό σωλήν ό συνδέων τα δύο δοχεία συνετάκη εις το σημείον L. Έντός της φιάλης A παρέμεινε υπόλοιπον μη διαλυθείσης ρίζης.

Εις τον πίνακα I αναγράφονται και πάλιν τα άποτελέσματα των μετρήσεων. (Λόγω μεταβολής των άντιστάσεων της γεφύρας *Wheatstone* αί άπόλυτοι τιμαί των άντιστάσεων  $\Delta w$  και  $\Delta w_0$  διαφέρουν άπό τας των προηγουμένων μετρήσεων.

Η εκ της άναστροφής του παραυδρογόνου εύρεθείσα τιμή της σταθεράς  $a+b$  είναι περίπου ίση με την σταθεράν  $b=4,16 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ ,



την αντιστοιχοῦσαν πρὸς τὴν ἀναστροφὴν τοῦ καθαροῦ βενζολίου, ἐνῶ ἐκ τῶν μετρήσεων τῆς ἀπορροφήσεως τοῦ δξυγόνου προκύπτει, ὅτι εὐρίσκοντο πράγματι 8,1 mMol τῆς θεωρουμένης ρίζης ἐν διαλύσει.

Οὕτω προκύπτει ὅτι διὰ τὴν ἔνωσησιν ταύτην ἡ μαγνητικὴ μέθοδος καὶ ἡ τοῦ παραϋδρογόνου συμπίπτουν ἀπολύτως. Ἡ ἔνωσις αὕτη δὲν εἶναι ρίζα, ἀλλ' ὅπως ἴσως κινουμένης συντεταγμένη (ὄρια ἀκριβείας 2%). Τὰ ἐλεύθερα ἡ-

διπλῆ ρίζα + διχλωρίδιον τὸ ἀναμενόμενον μονοχλωρίδιον, ἀλλὰ τὴν δυσδιαλυτοτέραν ἔνωσιν  $RJ_2 + 3R$  ἢ  $R + RJ$ , ἡ ὁποία ἐδείχθη διαμαγνητικὴ ἐν στερεῷ καταστάσει. Δι' αὐτὸν τὸν λόγον ἡμεῖς εἰργάσθημεν μὲ τὸ διχλωρίδιον.

Ἡ μονοσθενὴς αὕτη ρίζα, ὡς ἐβεβαιώθημεν διὰ προχείρων πειραμάτων, εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὸ βενζόλιον καὶ ὡς ἐκ τούτου ἔπρεπε νὰ ἐκτελέσωμεν τὰς μετρήσεις εἰς μεθυλαλκοολικὸν διάλυμα αὐτῆς. Ἐχρηιάσθη ὅθεν νὰ προσδιορί-

ΠΙΝΑΞ Ι

Χημικὴ ἔνωσις	Ἀριθμὸς	Χρόνος εἰς ὥρας	$\Delta w$	$\Delta w_0$	$K = \frac{1}{t} \lg \frac{\Delta w}{\Delta w_0}$ $h^{-1} \cdot 10^{-2}$	$O_2$ ἀπ. 27.5° 764.6 mm	$V_0$	$V_8$	$(ac+b) \cdot 10^{-2}$	$c \frac{mMol}{l}$ διπλῆ ρίζα	$C_{KW}$	% ρίζα
π'π-τετραφαι- νυλο-ξυλυλέ- νιον	1	70	31.5	42.3	0.184	—	74	186	3.75 } 4.05	0±0,1	60	< 0.2
	2	189	17.5	42.6	0.204	—	72	186				
π,π'-δίς-διφαι- νυλο-μεθυλο- διφαινυλένιον	1	24	29.8	51.9	1.00	39.5	98	186	12.52 } 12.4	1.59	16.45	9.7
	2	48	17.7	52.8	0.986							
Διβενζοῦλο-γ, γ'-διπυριδίνιον	1α	21.3	11	120	0.20	16.35	90.3	186	3.20 } 3.84	0±0.13	8.1	< 1.5
	4	71	38.5	120	0.24							
Μονοχλωρί- διον τοῦ δι- βενζοῦλο-γ,γ'- διπυριδινίου	3	6.33	60	120	4.75	28.6	86.5	186	62.6	21±2	25±3	84±15
Μεθυλικὴ ἀλ- κοόλη	1	64.6	45	122	0.67	—	91.5	186	7.75	—	—	—

λεκτρόνια δηλαδὴ ἀλληλοαναιροῦν τὰ spin πληρέστερον παρὰ εἰς τὸν ἰσοκυκλικὸν ὑδρογονάνθρακα Tschitschibabin, ὅπου ἀναφαίνεται κατὰ 10% ἡ μορφή τῆς διπλῆς ρίζης.

### 3. Μονοχλωρίδιον τοῦ διβενζοῦλο-γ,γ'-διπυριδινίου (μονοσθενὴς ρίζα).

Παραλλήλως πρὸς τὰς ἀνωτέρω μετρήσεις ἐσκέφθημεν νὰ ἐξετάσωμεν καὶ τὸ ἐνδιαμέσως σχηματιζόμενον μονοχλωρίδιον τοῦ ἀνωτέρω πυριδινίου, ἥτοι τὴν μονοσθενὴ ἐλευθέραν ρίζαν τοῦ Emmert (12) καὶ Weitz (10), ἡ ὁποία διαφέρει τῆς προηγουμένης μόνον κατὰ ἓν ἄτομον ἰωδίου ἢ χλωρίου. Κατὰ τὸν Weitz, ὅταν ἀπὸ τὸ διαλογόνον ἀφαιρεθῇ τὸ ἐν οὐδέτερον ἄτομον ἀλογόνου, τὸ οὕτως ἀπομακρυνόμενον ἠλεκτρόνιον σθένους δὲν ἀφαιρεῖται ἀπὸ ἐν ὠρισμένον ἐκ τῶν δύο ἀτόμων ἀζώτου, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὰ δύο ἐξ ἴσου, οὕτως ὥστε νὰ ἔχουν καὶ τὰ δύο ὁμοῦ ἐν κοινὸν ἐλεύθερον σθένος. Ἐθεωρήσαμεν ἐνδιαφέρον λοιπὸν νὰ ἐξετάσωμεν τὴν συμπεριφορὰν ἐνὸς τοιούτου μὴ ἐντοπισμένου σθένους.

Ὁ Ε. Müller προσεπάθησε νὰ ἐρευνήσῃ μαγνητικῶς τὴν ἔνωσησιν ταύτην. Ἐπειδὴ ὅμως εἰργάσθη μὲ τὸ ἰωδίδιον, δὲν ἔλαβεν ἐκ τοῦ μίγματος

σωμεν κατὰ πρῶτον τὴν σταθερὰν τῆς ἀναστροφῆς  $b$  διὰ τὸ διαλυτικὸν αὐτὸ μέσον, τὴν μεθυλικὴν ἀλκοόλην. Τὰ ἀποτελέσματα δίδονται καὶ πάλιν εἰς τὸν πίνακα Ι. Ἡ διαλυτότης  $\beta$  (διὰ 20° C) εἶναι εἰς τὴν ἀλκοόλην 0,0945 (14), ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς  $ac + b = b$  εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εὐρίσκεται  $b_{CH_3OH} = 7,7 \cdot 10^{-2} h^{-1}$ . (Ἐκ τῆς τιμῆς ταύτης τῆς σταθερᾶς τῆς ἀλκοόλης ἐν σχέσει πρὸς τὰς σταθερὰς ἄλλων διαλυτικῶν μέσων προέκυψαν θεωρητικὰ συμπεράσματα (16), τὰ ὁποία ὅμως εἶναι ἐκτὸς τοῦ θέματος καὶ δὲν θὰ τὰ ἀναφέρωμεν ἐνταῦθα).

Κατόπιν παρεσκευάσθη τὸ διάλυμα τοῦ μονοχλωριδίου τοῦ διβενζοῦλο-γγ'-διπυριδινίου (μονοσθενὴς ρίζα). Κατὰ τὸν Weitz (10) σχηματίζεται τὸ μονοχλωρίδιον δι' ἀπ' εὐθείας ἀντιδράσεως ἴσων μοριακῶν μερῶν διχλωριδίου καὶ διπλῆς ρίζης εἰς μεθυλαλκοολικὸν διάλυμα. Ὡς ἐκ τούτου εἰργάσθημεν ὡς ἀκολούθως:

Ἐντὸς τῆς σφαιρικῆς φιάλης Α παρεσκευάσαμεν κατὰ τὸν ἀνωτέρω περιγραφέντα τρόπον ἐκ διαλύματος 48 mg = 1,18 mMol διχλωριδίου εἰς 50 ccml μεθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ περισεύας ἀμαλγάματος τοῦ νατρίου τὸ σκοτεινὸν βαθύφαιον μεθυλικὸν διάλυμα τῆς διπλῆς ρίζης. Δι' ἀναρροφήσεως μετηγγίσθη ταχέως

(πριν καθιζήση ή δυσδιάλυτος ρίζα) διά της στρόφιγγος Ε εις τὸ δοχεῖον ἀντιδράσεως Κ καὶ συνετάκη ὁ συνδέων τὰ δύο δοχεῖα σωλὴν εις τὸ σημεῖον Λ. Ἐντὸς τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως εὐρίσκετο ἕτερον διάλυμα ἐξ 1,18 mMol διχλωριδίου καὶ 50 ccM ἀλκοόλης (ἀκριβῶς ὅσον ἐτέθη καὶ εις τὴν φιάλην Α), οὕτως ὥστε τὸ μίγμα τῶν δύο διαλυμάτων ἀπετέλεσεν ἀμέσως τὸ μονοχλωρίδιον καὶ ἀνεφάνη τὸ βαθυκόκκινον χρῶμα αὐτοῦ. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων τοῦ παραυδρογόνου δίδονται καὶ πάλιν εις τὸν πίνακα Ι. Ἐπειδὴ ἡ ὑπολογισθεῖσα συγκέντρωσις ἐκ τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ  $O_2$  ἀντιστοιχεῖ εις 2,576 mMol ρίζης, ἄρα κατὰ 10% περισσοτέρας τοῦ ληφθέντος διχλωριδίου (κατὰ τὸν Weitz, τὰ ὄρια λάθους διὰ τὴν ἐκ τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ  $O_2$  μέτρησης τῆς συγκέντρωσεως εἶναι 20%), ἐμετρήσαμεν τὴν συγκέντρωσιν καὶ δι' ἄλλων μεθόδων. Ἡ προκύψασα πλέον πιθανὴ τιμὴ εἶναι 2,1 mMol καὶ ἀντιστοιχῶς  $25 \pm 3$  mMol/l, ἐνῶ ἐκ τῶν μετρήσεων τῆς ἀναστροφῆς εὔρομεν  $21 \pm 2$  mMol/l, ἄρα δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν ὅτι τὸ μονοχλωρίδιον εὐρίσκεται ἐντὸς τῶν ὁρίων λάθους τελείως ἢ σχεδὸν τελείως ὑπὸ μορφῆν ρίζης.

Τὰ ἀποτελέσματά μας ἀντιτίθενται ἐν μέρει πρὸς τὰ τοῦ Müller (13), κατὰ τὸν ὁποῖον 1 Mol διχλωριδίου καὶ διπλῆς ρίζης ἐν στερεῷ καταστάσει δεικνύουν τὸν διαμαγνητισμὸν τῶν μερικινονῶν, ἂν καὶ οἱ κρύσταλλοι ἔχουν τὸ χαρακτηριστικὸν κυανοῦν χρῶμα. Ἄν τὸ χρῶμα αὐτὸ ὀφείλεται μόνον εις τὸν χαρακτήρα τῆς ρίζης, θὰ ἠδυνάμεθα καὶ ἐδῶ νὰ φαντασθῶμεν ὅτι πρόκειται περὶ μιᾶς περιπτώσεως ἀναλόγου πρὸς τὴν διὰ τὸν ὑδρογονάνθρακα τοῦ Tschitschibabin, κατὰ τὸν ὁποῖον τὰ ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια σθένους διατάσσονται ἐντὸς τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος κατὰ ζεύγη καὶ ἀλληλοαναιροῦν τὰ spin των, ὥστε νὰ μὴ ἀναφαινῶνται εις τὴν μαγνητικὴν μέθοδον. Ὅπως ὁμοίως τονίζει ὁ Müller, δὲν δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν τίποτε τὸ θετικὸν προτοῦ μετρηθῆ μαγνητικῶς τὸ καθαρὸν μονοχλωρίδιον, τόσον ἐν στερεῷ ὅσον καὶ ἐν ὑγρῷ καταστάσει.

Λίαν ἀξιοπερίεργος εἶναι ἡ ἀντίδρασις κατὰ τὴν ὁποῖαν ἐν μόριον κινουειδοῦς πυριδόνης καὶ ἐν μόριον τοῦ διχλωριδίου αὐτῆς, δηλαδὴ δύο κεκορεσμένοι ἐνώσεις, σχηματίζουν συνενούμενα μίαν ρίζαν. Ἄρα ἡ ἀπομάκρυνσις ἐνὸς τῶν δύο ἠλεκτρονίων σθένους ὑπὸ σχηματισμὸν ἐνὸς κατιόντος ἀποτελεῖ σταθερώτερον συγκρότημα παρὰ ὁ ἐνδομοριακὸς κορεσμὸς δύο τοιούτων μεταξὺ των.

## Περίληψις

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἐξετάζονται διὰ τῶν μεθόδων τοῦ παραυδρογόνου αἱ ἀκόλουθοι ἐνώσεις, θεωρούμεναι κατὰ τὰ δεδομένα τῆς χημείας ὡς διπλαῖ ἐλεύθεραι ρίζαι, ἀποδειχθεῖσαι ὁμοίως ὑπὸ τοῦ E. Müller ὡς διαμαγνητικαί:

Τὸ π, π'-τετραφαινυλο-ξυλυλένιον (I), τὸ διβενζοῦλο-γ, γ'-διπυριδίνιον (III), καὶ τὸ π, π'-δισ-διφαινυλο-μεθυλο-διφαινυλένιον (Tschitschibabin) (II).

Ἐξ αὐτῶν αἱ δύο πρώται (I καὶ III) δὲν προέκαλεσαν ἀναστροφὴν, ἄρα δὲν ἔφερον ἐλεύθερα σθένη, ἤτοι ἠλεκτρόνια μὲ μὴ ἀλληλοαναιρούμενα spin.

Ἡ τρίτη διπλῆ ρίζα, ὁ ὑδρογονάνθραξ τοῦ Tschitschibabin, προέκαλεσεν ἀναστροφὴν ἀντιστοιχοῦσαν εις 10% διπλῆς ρίζης, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς μαγνητικὰς μετρήσεις τοῦ Müller. Ἐκ τούτου συμπεραίνεται, ὅτι ἡ μὴ ἐμφάνισις τοῦ παραμαγνητισμοῦ τοῦ συνολικοῦ μορίου δὲν ἀποκλείει τὰ ἐλεύθερα σθένη.

Παραλλήλως πρὸς τὰ ἀνωτέρω ἐξητάσθη διὰ πρώτην φορὰν ἡ μονοσθενῆς ρίζα, τὸ μονοχλωρίδιον τῆς δευτέρας ρίζης (III), δηλαδὴ τὸ μονοχλωρίδιον τοῦ διβενζοῦλο-γ, γ'-διπυριδίνιου καὶ ἀπεδείχθη, ὅτι εὐρίσκεται αὕτη τελείως ὑπὸ μορφῆν ρίζης. Ἐπίσης ἐγένοντο μετρήσεις καὶ εις τὸ διαλυτικὸν μέσον τῆς ἀνωτέρω ρίζης, τὴν μεθυλικὴν ἀλκοόλην.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) G. M. Schwab καὶ "Ἐλλῆ Ἀγαλλίδου", Χημικά Χρονικά 4, 273 (1939).
- (2) G. M. Schwab καὶ E. Agallidis, Z. Physik. Chem. (B) 41, 59 (1938).
- (3) E. Müller καὶ J. Müller - Rudloff, Lieb. Ann. 521, 81 (1935).
- (4) E. Müller, Ztschr. Elektrochemie 45, 593 (1939).
- (5) E. Müller καὶ J. Müller - Rudloff, Lieb. Ann. 517, 134 (1935).
- (6) E. Müller καὶ H. Neuhoff, Ber. 72, 2063 (1939).
- (7) G. Wittig, Ber. 69, 471 (1936).
- (8) E. Weitz καὶ Th. Ludwig, Ber. 57, 153 (1924).
- (9) B. Emmert, Ber. 47, 2600 (1914), 49, 1061, (1916), 50, 33 (1917).
- (10) E. Weitz καὶ König, Ber. 57, 153 (1924).
- (11) E. Weitz καὶ Th. Ludwig, Ber. 55, 407 (1922).
- (12) B. Emmert καὶ O. Varenkamp, Ber. 56, 491 (1923).
- (13) E. Müller καὶ W. Wiesemann, Ber. 73, 95 (1940).
- (14) Gmelin, Handb. der Anorg. Chem. Syst. 2. Wasserstoff, σελ. 114.
- (15) G. M. Schwab καὶ Nino Agliardi, Ber. 73, 95 (1940).
- (16) G. M. Schwab καὶ Elly Schwab - Agallidis, Ber. 73, 167 (1940).



# ΚΑΥΣΙΣ ΤΟΥ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΟΣ ΕΠΙ ΧΟΠΚΑΛΙΤΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΥΤΟΥ<sup>1)</sup>

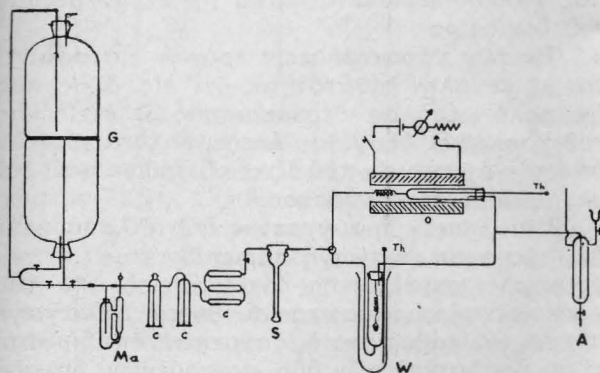
Υπό GEORG-MARIA SCHWAB και ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΔΡΙΚΟΥ

Εκ του Ίνστιτούτου Χημείας και Γεωργίας «Νικόλαος Κανελλόπουλος», Τμήμα Φυσικοχημείας.

Εισήχθη ἡ 20 Μαρτίου 1940.

## A) ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εἰς τὸ διάστημα τῶν τελευταίων 15 ἐτῶν ἐσχηματίσθη μία ἐκτενὴς βιβλιογραφία ἐξ 90 περίπου διατριβῶν, περὶ τῆς ἐκλεκτικῆς καύσεως τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἐπὶ τοῦ ἐξ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ καὶ ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου συνισταμένου χοπκαλίτου. Ὡς καθοδηγητὴς, δύναται νὰ ληφθῇ ἡ περίληψις τοῦ I. Frazer (1). Ἄλλ' ἐὰν καὶ τὰς σπουδαιότερας τῶν ἐργασιῶν ἀνατρέξωμεν, γίνεται μία ὀρισμένη ἀνομοιότης τῶν ἐξαχθέντων ἀποτελεσμάτων, ἥτις προήλθεν, ἐν μέρει, ἐκ τῆς διαφορᾶς τῶν πειρα-



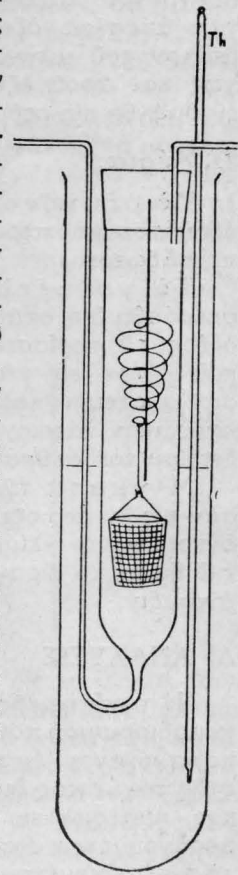
Σχ. 1.

ματικῶν μεθόδων καὶ τῶν πειραματικῶν συνθηκῶν. Εἰς τὴν προκειμένην ἔρευναν ἐξητάσθη ἐκ νέου τὸ πρόβλημα τοῦ χοπκαλίτου καὶ μάλιστα κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε τὰ δύο συστατικά αὐτοῦ, ὡς καὶ τὸ μίγμα αὐτῶν, παρεβλήθησαν μεταξύ τῶν ὑπὸ τοῦς αὐτοῦς ὄρους, ἐνῶ συγχρόνως ἐξετιμήθησαν εἰδικώτερον αἱ μεταβολαί, ἅς ὑφίσταται ὁ καταλύτης κατὰ τὸν χρόνον τῆς λειτουργίας του.

## B) ΣΥΣΚΕΥΗ

Ἡ συσκευή παρίσταται ἐν τῇ εἰκόνι 1. Εἰς ἓν ἀεριοφυλάκιον G κατὰ Reckleben καὶ Lockemann, χωρητικότητος ἐννέα λίτρων, φυλάσσονται ἐκάστοτε τὰ πρὸς ἀντίδρασιν ἀέρια, ἥτοι: ὀξυγόνον, μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ἢ τὰ μίγματα αὐτῶν. Ἐξ αὐτοῦ τὰ ἀέρια διοχετεύονται δι' ἑνὸς

μανοστάτου Ma, δι' οὗ κατορθοῦται ἡ διαίτησις ἢ ἐπίθεσις σταθερᾶς ταχύτητος ρεύματος ἀερίου, κατόπιν διὰ μιᾶς ξηραντικῆς συσκευῆς C με χλωριούχον ἀσβέστιον, θεικὸν ὀξὺ καὶ πεντοξειδίον τοῦ φωσφόρου, τέλος δὲ δι' ἑνὸς ρευματομέτρου S. Τὸ πρὸς μέτρησιν ἀέριον εἶναι δυνατόν νὰ διοχετευθῇ διὰ μιᾶς τριόδου στρόφιγγος εἰς δύο ἀνεξάρτητα δοχεῖα ἀντιδράσεως. Τὸ ἐν ἐξ αὐτῶν εἶναι ὑάλινος σωλήν, ὁ ὁποῖος ἀρχίζει μὲ ἓνα ὀφιοειδῆ σωλήνα διὰ τὴν προθέρμανσιν τοῦ ἀερίου εἰς τὸ ἀμέσως δὲ εὐρύτερον μέρος αὐτοῦ μεταξύ στιβάδων ὑαλοβάμβακος τοποθετεῖται ὁ καταλύτης. Εἰς τὸ μέσον τοῦ καταλύτου τίθεται ἡ λεκάνη τοῦ ὑδραργυρικοῦ θερμομέτρου. Τὸ ὄλον εὐρίσκεται εἰς μίαν ἠλεκτρικὴν κάμινον O. Τὸ ἄλλο δοχεῖον εἶναι μίαν ζυγὸς ἐξ ἐλατηρίου, ἥτις παρίσταται εἰς τὸ σχ. 2 ἐν μεγεθύνσει (τὸ πραγματικόν τῆς μήκος ἦτο 20 cm).



Σχ. 2.

Εἰς ἓν ὑάλινον δοχεῖον διὰ τοῦ ὁποῦ κατορθοῦτο ἡ προθέρμανσις τοῦ ἀερίου, διοχετευομένου ἐκ τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω, ἐκρέματο ἐξ ἑνὸς ἐλατηρίου ὥρολογίου (περίπου 0,5 mm πλάτους, εὐαισθησία ζυγοῦ περίπου 60 mg/mm) καὶ μιᾶς ὑαλίνης ράβδου, ἐν ἐξ ὑαλίνων ραβδίων πεπλεγμένον λεμβίδιον, τὸ ὁποῖον περιεῖχε τὸν καταλύτην. Ἡ ὑαλινὴ ράβδος ἔφερε μίαν γραμμὴν, τῆς ὁποίας τὴν θέσιν ἐν σχέσει μὲ τὸ δοχεῖον ἀντιδράσεως ἠδυνάμεθα νὰ ἀναγνώσωμεν ἄνευ παραλλάξεως μὲ γυμνὸν ὀφθαλμόν. Ἡ ὅλη συσκευή, ὡς καὶ ἓν θερμομέτρον Th, εὐρίσκοντο ἐμβαπτισμένα ἐντὸς λουτροῦ παραφίνης. Τὸ λουτρόν ἐθερμαίνετο μὲ ἐλευθέραν φλόγα, ὅπως γίνεται εἰς συσκευὰς προσδιορισμοῦ τοῦ σημείου τήξεως. Ἡ θερμοκρασία ἦτο δυνατόν νὰ διατηρηθῇ σταθερά, χωρὶς κόπον, κατὰ  $\pm 6^\circ$ . Ἐξ ἐκάστου τῶν δύο δοχείων ἀντι-

<sup>1)</sup> Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 15, 1940, 12. Zeits. f phys Chem A 185, 1940, 405.

δράσεως εισήρχετο το άέριον εις τὸ δοχεῖον ἀναλύσεως Α, τὸ ὁποῖον ἠδύνατο νὰ πληροῦται ἐκ τῶν ἄνω μὲ τὸ διάλυμα ἀναλύσεως καὶ νὰ ἐκκενοῦται δι' ἀνοίγματος τῆς κάτω στρόφιγγος. Τὸ ἀπομένον ἀέριον, ὅπερ περιεῖχεν ἀκόμη μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, διωχετεύετο διὰ Α καὶ Μα εἰς ἕνα ἀπαγωγόν.

### Γ) ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΙΣΑΙ ΥΛΑΙ

#### 1. Καταλύται.

Ὡς ὀξειδίου χαλκοῦ ἐλήφθη χημικῶς καθαρὸν παρασκευάσμα τοῦ οἴκου Kahlbaum, τὸ ὁποῖον διὰ ζυμώσεως παρεσκευάσαμεν εἰς κόκκους. Ὁ χοπκαλίτης, ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖται ἀπὸ 60%  $MnO_2$  καὶ 40%  $CuO$  (7), παρεσκευάσθη διὰ συγχρόνου κατακρημνίσεως ἐκ τῶν ἀλάτων τῶν ἀνωτέρω ὀξειδίων ὑπὸ  $NaOH$ . Τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου παρεσκευάσθη ἀναλόγως καὶ ἀφοῦ ἐζυμώθη μὲ διάλυμα  $Mn(NO_3)_2$ , ἐθερμάνθη εἰς ρεῦμα ὀξυγόνου.

#### 2. Ἀέρια.

Τὸ ὀξυγόνον παρελήφθη ἐκ μιᾶς φιάλης ὀξυγόνου καὶ περιεῖχεν ὡς συνήθως 1% περίπου ἄζωτον.

Τὸ μονοξείδιον τοῦ ἄνθρακος παρεσκευάσθη διὰ στάξεως πυκνοῦ 95% μυρμηκικοῦ ὀξέος, εἰς περίσσειαν πυκνοῦ καὶ θερμοῦ θεικοῦ ὀξέος εἰς μίαν προηγουμένως ἐκκενωθεῖσαν συσκευὴν καὶ τὸ ὁποῖον ἠλευθεροῦτο μὲ καυστικὸν νάτριον τοῦ συμπαραομαρτοῦντος διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος.

Μίγματα τῶν δύο ἀερίων παρεσκευάσθησαν εἰς ἕν ἀerioφυλάκιον, τὸ ὁποῖον ἔφερε μίαν ὀγκομετρικὴν κλίμακα καὶ ὅπου τοῦτο ἀφίνετο ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν τοῦλάχιστον διὰ τὴν καλὴν ἀνάμειξιν.

### Δ) ΑΝΑΛΥΣΙΣ

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἐμετρεῖτο διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ χρόνου κατὰ τὸν ὁποῖον τὸ παραγόμενον ἔν τῷ ρεῦματι τοῦ ἀερίου, γνωστῆς ταχύτητος διόδου, διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, μετέβαλλεν εἰς ὀξίνην ἀνθρακικὴν μίαν προηγουμένως ἀκριβῶς καθορισθεῖσαν ποσότητα τιτλοποιημένου διαλύματος  $NaOH$ . Ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου τοῦ  $NaOH$  ἐφέροντο ἐκάστοτε 2-5 ccm μὲ μίαν σταγόνα φαινολοφθαλεΐνης καὶ ὕδατος εἰς τὸ δοχεῖον ἀντιδράσεως Α.

Καθ' ἣν στιγμὴν διήρχοντο ἐκ τοῦ διαλύματος αἱ πρῶται φυσαλλίδες ἐτίθετο ἀμέσως εἰς λειτουργίαν τὸ χρονόμετρον, ὅπως πάλιν ἐσταματᾶτο τοῦτο τὴν στιγμὴν καθ' ἣν ἀπεχρωματίζετο τὸ διάλυμα. Ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας προσδιωρίζετο τὸ  $CO_2$  ὡς ὀξινὸν ἀνθρακικὸν ἄλας, οὕτως ὥστε 1 ccm  $N/10 NaOH$  μὲ 86% ἐλεύθερον ἄλκαλι ἔδιδον 2,06 ccm  $CO_2$  εἰς 25° καὶ 760 mm πίεσιν.

### Ε) ΟΞΕΙΔΙΟΝ ΧΑΛΚΟΥ

#### 1. Θερμοκρασία ἐνάργεως ἀντιδράσεως.

Διὰ διοχετεύσεως μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ὑπεράνω ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ, εὑρισκομένου εἰς τὴν ἠλεκτρικὴν κάμινον, παρουσιάζεται ἀπὸ τοῦς 150° ἐξώθερος ἀντίδρασις, ἐπομένως αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας, ἥτις φθάνει μέχρι τῶν 200° καὶ ἥτις δι' αὐτομειώσεως τῆς ταχύτητος τοῦ ρεύματος τῆς διοχετεύσεως τοῦ ἀερίου αὐτομειοῦται ὁμοίως. Τὸ σχηματιζόμενον  $CO_2$  πιστοποιεῖται διὰ βαρίου ὕδατος εἰς τὸ δοχεῖον Α. Τὸ φαινόμενον τοῦτο τῆς ἐξωθ. ἀντιδράσεως ἀρχίζει καὶ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν τῶν 140°, ὅχι ὁμως καὶ ἀπὸ τοῦς 100°. Ἐπομένως ἡ ἀναγωγικὴ βαθμὶς τοῦ  $CuO$  κεῖται μεταξὺ 100° ἕως 140°.

Ἐὰν ἤδη διοχετεύσωμεν εἰς τὸν ἐξ ἀναγωγῆς προελθόντα χαλκόν, ρεῦμα ὀξυγόνου καὶ δὴ μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ  $CO$  ἐκ τοῦ W, τότε παρατηροῦμεν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας, ἤδη ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας τοῦ δωματίου, καὶ φθάνουσιν ἄνω τῶν 200°, ὥστε τὸ κατώφλιον τῆς θερμοκρασίας τῆς ὀξειδώσεως τοῦ ἰδικοῦ μας χαλκοῦ εὑρίσκεται κάτω τῆς θερμοκρασίας τοῦ δωματίου.

Ἐκ τῶν παρατηρήσεων τούτων καταφαίνεται μὲ μεγάλην πιθανότητα, ὅτι εἰς ὅλας τὰς ὄχι πολὺ μεγάλας θερμοκρασίας ἡ ὀξειδωσις τοῦ χαλκοῦ δι' ὀξυγόνου ὀδεύει πολὺ ταχύτερον ἀπὸ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ διὰ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος.

Ἐὰν λοιπὸν ἡ σύγχρονος ἢ ἐναλλασσομένη ὀξειδωσις καὶ ἀναγωγὴ παριστῶσι τὸν μηχανισμόν τῆς καταλυτικῆς ἀντιδράσεως ὑπὸ τὰς προκειμένας πειραματικὰς συνθήκας, ἡ ἀναγωγὴ πρέπει νὰ καθορίσῃ τὴν ταχύτητα, ἐπειδὴ αὕτη εἶναι βραδυτέρα τῶν δύο φαινομένων, δηλαδὴ τῆς ἀναγωγικῆς καὶ ὀξειδωτικῆς (βλέπε ἐπίσης L. Eckell (3) διὰ τὸ  $Fe_2O_3$ ). Τότε πρέπει ὁμως πάλιν ἡ θερμομετρικὴ περιοχὴ, ἐντὸς τῆς ὁποίας ἀρχίζει ἡ κατάλυσις, νὰ εἶναι ἰσοδύναμος μὲ τὴν τῆς ἀναγωγῆς. Ἐγένοντο πρὸς τούτοις πειράματα μὲ μίγματα ὀξυγόνου καὶ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, καθ' ἃ ἀπεδείχθη, ὅτι ἡ αὐτόματος θέρμανσις τοῦ καταλύτου πραγματικῶς ἀρχίζει εἰς τοῦς 150° περίπου, ὡς ἐκ τούτου ἡ θερμομετρικὴ περιοχὴ τῆς καταλύσεως εἶναι πράγματι ταύτσημος μὲ τὴν τῆς ἀναγωγῆς εἰς ὅλα τὰ ἀέρια μίγματα.

#### 2. Μεταβολαὶ τοῦ βάρους.

Ἐντὸς τοῦ ἐξ ὑάλου λεμβιδίου Β τοῦ ζυγοῦ ἐτέθησαν 2,5 gr  $CuO$ , τὰ ὁποῖα ἀνήχθησαν ἐν ρεῦματι  $CO$  καὶ εἰς θερμοκρασίαν 150° ἕως 170°, διὰ τὴν ἐνεργοποίησιν τοῦ καταλύτου. Ἡ ἀναγωγὴ διήρκεσεν ἡμίσειαν ὥραν, ἐνῶ τὸ χρῶμα τοῦ καταλύτου ἀπὸ μέλαν ἐγένετο ἐρυθρόν. Κατόπιν διωχετεύθη διὰ τοῦ προϊόντος ὀξυγόνου εἰς 200° περίπου, ὁπότε σχεδὸν ἀμέσως τοῦτο μετεβλήθη εἰς μέλαν. Μετὰ ταῦτα ἐμετρήθη



ή ταχύτης σχηματισμού του CO<sub>2</sub> με διάφορα μίγματα, αλλά πάντοτε περί την θερμοκρασίαν των 200°. Καθ' όν χρόνον ἐλάμβανον χώραν αἱ μετρήσεις τῶν ταχυτήτων ἐγένετο ἐκ παραλλήλου παρακολούθησις τῆς μεταβολῆς τοῦ βάρους τοῦ καταλύτου εἰς τὸν ζυγόν.

Εἰς τὸν πίνακα I ἀποδίδονται κατὰ σειρὰν αἱ μεταβολαὶ τοῦ βάρους τοῦ καταλύτου αἵτινες ἐπερατοῦντο μετὰ 20 ἕως 30 λεπτά τῆς ὥρας.

ΠΙΝΑΞ I

% CO	Θερμ. °C	Παρατηρήσεις	Χιλιοστά ζυγοῦ
22	160 ÷ 170	Οὐδεμία ἀναγωγὴ	—
100	150 ÷ 170	Ἀναγωγὴ	περίπου 4
0	200	Ὁξειδωσις	—
88	215	Ἀναγωγὴ	—
55	202	Ὁξειδωσις	3
21	205	Οὐδεμία ἀναγωγὴ	—
71,5	210	Ἀναγωγὴ	3
60,5	206	Ὁξειδωσις	2,3
100	220	Ἀναγωγὴ	2,4

Ἐξάγεται ἐκ τούτου τὸ σπουδαῖον συμπέρασμα, ὅτι μέχρι τοῦ μίγματος 60,5% CO ὑπεισέρχεται ὀξειδωσις τοῦ χαλκοῦ, ἀπὸ τοῦ μίγματος 71,5% CO ὁμοίως ἀναγωγὴ αὐτοῦ. Ἐπειδὴ εἰς 66,7% CO κεῖται ἡ στοιχειομετρικὴ ἀναλογία τῆς συνθέσεως 2CO + O<sub>2</sub>, σημαίνει τοῦτο, ὅτι εἰς μίγματα μὲν περίσσειαν μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἔχομεν ἀναγωγὴν, εἰς ἐκεῖνα δὲ μὲν περίσσειαν ὀξυγόνου, ὀξειδωσιν.

### 3. Ταχύτητες ἀντιδράσεων.

α) Συντελεστὴς θερμοκρασίας. Κατ' ἀρχὰς ἠρευνήθη ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως εἰς δύο διαφόρους θερμοκρασίας, 140° καὶ 200°, μὴ τυχὸν ἦθελε παρατηρηθῆ συντελεστὴς θερμοκρασίας.

Ὁ συντελεστὴς θερμοκρασίας εἶναι πολὺ μικρὸς (1,2 διὰ 60°). Εἷς τινα ἄλλην μέτρησιν οὗτος ἦτο σχεδὸν ἴσος πρὸς τὴν μονάδα.

Τείνομεν νὰ πιστεύσωμεν, ὅτι τοῦτο ὀφείλεται ἐν μέρει εἰς τοῦτο, ὅτι εἰς ὅλας τὰς θερμοκρασίας τοῦ λουτροῦ ὁ καταλύτης αὐτοθερμαίνεται εἰς θερμοκρασίας διαφόρους τῆς θερμοκρασίας τοῦ πειράματος. Ἀλλὰ καὶ τότε ἡ ἀκριβὴς ἰσότης τῶν ταχυτήτων εἰς τόσον διαφόρους ἐξωτερικὰς θερμοκρασίας εἶναι νοητὴ μόνον, ἐὰν ἡ ἐξάρτησις ἐκ τῆς ἀληθοῦς θερμοκρασίας τοῦ φαινομένου εἶναι πολὺ μικρά.

β) Ὁξειδωτικὰ μίγματα. Ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως ἑνὸς μίγματος μὲν περίσσειαν ὀξυγόνου εἶναι ἀνεξάρτητος ἐκ τοῦ ἀνὸς καταλύτης εὐρίσκειται ἐν μέρει μὲν εἰς ἀναγωγικὴν κατάστασιν ἢ ἐὰν εὐρίσκειται εἰς ὀξειδωθεῖσαν κατάστασιν. Ἡ κατάστασις αὕτη ἐπιτρέπει νὰ προσ-

διορίσωμεν καλῶς τὴν ταχύτητα δι' ἕκαστον ἀέριον μίγμα. Εἰς τὸν πίνακα II δίδονται αἱ ταχύτητες ἐν ἐξαρτήσει πρὸς τὴν περιεκτικότητα εἰς CO τῶν μιγμάτων. Αὗται ἰσχύουσιν πάντοτε διὰ ρεῦμα 40 ccm/min καὶ θερμοκρασίαν 200°.

ΠΙΝΑΞ II

% CO	ccm CO <sub>2</sub> λεπτά	0.078 (% CO)
21	1.3	1.6
55	4.3	4.3
60,5	5.2	4.7

Ὅπως βλέπει τις, αἱ εἰς τὴν τελευταίαν στήλην ὑπολογισθεῖσαι τιμαὶ δεικνύουσιν, ὅτι ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως, κατὰ πρώτην προσέγγισιν, εἶναι ἀνάλογος τῆς περιεκτικότητος τοῦ ἀερίου εἰς CO.

γ) Ἀναγωγικὰ μίγματα. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ μίγματα μὲν περίσσειαν ὀξυγόνου, τὰ μίγματα μὲν περίσσειαν μονοξειδίου δὲν δεικνύουσιν σταθερὰς ταχύτητας, μάλιστα αὗται πίπτουσιν ἐν τῷ μέτρῳ τῆς πτώσεως τοῦ βάρους τοῦ καταλύτου. Ὡς παράδειγμα ἔστω σειρὰ μετρήσεων παρεχομένη ἐν τῷ πίνακι III.

ΠΙΝΑΞ III

Χρόνος (λεπτά)	Ζυγὸς	ccm CO <sub>2</sub> λεπτά	0.078 (% CO)
10	— 5.0	7.26	} 5. 6.
12	— 4.8	6.18	
17	— 4.2	5.90	
21	— 3.8	5.80	
30	— 3.0	5.10	
50	— 1.9	5.10	

Ὅμοίως πίπτει ἡ ταχύτης εἰς τὸ μίγμα 88% CO ἀπὸ 4,09 ἕως 1,22. Ἡ πτώσις αὕτη μὲν τὴν πάροδον τοῦ χρόνου δηλοῖ, ὅτι ὁ ἀναχθεὶς καταλύτης δὲν εἶναι πλέον καταλύτης. Ἐπίσης οἱ Almqvist καὶ Bray (8) παρατήρησαν τὴν ζημίαν τὴν ὁποίαν πάσχει τὸ CuO δι' ἀναγωγῆς. Εἶναι ἐνδιαφέρουσα ἡ σύγκρισις τῆς ταχύτητος ἀναγωγῆς διὰ καθαροῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, μὲ τὴν ταχύτητα καταλύσεως τῶν ἀναγωγικῶν μιγμάτων. Εὐρίσκομεν δηλαδή τὰς τιμὰς τοῦ πίνακος IV.

Ἡ ταχύτης ἀναγωγῆς εἶναι ἐπομένως κατὰ μεγάλην προσέγγισιν ἴση μὲ τὴν ταχύτητα καταλύσεως καὶ πίπτει ἐπίσης κατὰ τὸ αὐτὸ ποσοδὸν καὶ κατὰ τὸν αὐτὸν χρόνον. Ὡστε ἐκ τῶν πειραμάτων δύναται νὰ ἐξαχθῆ, ὅτι ὑπὸ τὰς ἰδικὰς μας πειραματικὰς συνθήκας, ἡ ἀναγωγὴ τοῦ CuO εἶναι ἡ προσδιορίζουσα τὴν ταχύτητα τῆς καταλύσεως. Ὅλον τὸ μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος, τὸ ὁποῖον ὀξειδοῦται, ὀξειδοῦται κατ'

ΠΙΝΑΞ IV

Χρόνος (λεπτά)	Ζυγός	ccm CO <sub>2</sub> /λεπτά
0	-5.0	5.0
2	-4.0	5.4
6	-3.0	1.7
20	-2.6	0.3

άρχας εκ του CuO, το οποίο εν εὐθὺς ἀμέσως πάλιν με ὀξυγόνον ἀναγεννᾶται. Ταχύτης καταλύσεως καὶ ταχύτης ἀναγωγῆς ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὸ ὑπάρχον ποσὸν ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ. Δὲν εἶναι πιθανόν, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὑπαρχούσης βιβλιογραφίας, ὅτι ἡ ταχύτης ἀναγωγῆς εἶναι μία ταχύτης ἑτερογενοῦς χημικῆς ἀντιδράσεως (βλέπε Roginsky καὶ Zeldowitsch (4), Juliard (5)). Τοῦτο φαίνεται νὰ προκύπτῃ ἰδιαιτέρως καὶ ἀπὸ τὸν μικρὸν συντελεστὴν θερμοκρασίας.

Τὸ ὅτι τὸ στοιχειομετρικὸν μίγμα ἀποτελεῖ τὰ ὄρια τῆς ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς, δύναται, κατὰ τὰς ἡμετέρας ἀντιλήψεις, μόνον οὕτω νὰ καταστῇ νοητόν, ὅτι δηλαδὴ εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ καταλύτου ὑπεισέρχεται ποσοτικὴ μεταβολὴ τῆς περισεύσεως τοῦ ἀερίου, οὕτως ὥστε ἡ περίσσεια τοῦ πλεονάζοντος ἀερίου μένει διαθέσιμος δι' ὀξειδωσιν ἢ ἀναγωγὴν τοῦ καταλύτου. Ἐν ἰσχυρὸν στήριγμα τῆς ὑποθέσεως ταύτης εἶναι ἡ ἀναλογικότης μεταξὺ τῆς ταχύτητος καταλύσεως καὶ τῆς περιεκτικότητος εἰς CO. Δηλαδὴ ἐὰν εὐρίσκωμεν, ὅτι ἡ ἑκατοστιαία μετατροπὴ εἶναι τάξεως μεγέθους 30%, τοῦτο σημαίνει ὅτι μόνον αὐτὸ τὸ τμήμα τοῦ ἀερίου ἔφθασεν εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ καταλύτου, ἐνῶ τὸ ὑπόλοιπον ἀέριον διήλθε τὸ κενὸν μέρος τοῦ σωλήνος (ἴδε εἰκ. 2). Ἡ ἰδικὴ μας λοιπὸν «ταχύτης ἀντιδράσεως» εἶναι ἐν τῇ ἀληθείᾳ μία ταχύτης μεταφορᾶς.

δ) Ταχύτης ὀξειδώσεως. Ἐὰν τοῦτο εἶναι ὀρθόν, πρέπει μία ἀντίδρασις, τῆς ὁποίας οὕτε τὰ προϊόντα, οὕτε τὰ μέλη ἐπιβραδύνουν τὴν διαχύσιν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ καταλύτου, νὰ ὀδεύῃ με μεγάλην ταχύτητα, καὶ με μίαν ἀπόδοσιν 100%. Τοῦτο ἠλέγχθη εἰς τὸ ἓν μέρος τῆς ἀντιδράσεως τῶν καταλύσεων μας καὶ μάλιστα τὴν ὀξειδωσιν τοῦ χαλκοῦ διὰ καθαροῦ ὀξυγόνου. Ὁ καταλύτης ἀνήχθη με CO τελείως, ἐπληρώθη τὸ δοχεῖον W με CO<sub>2</sub> καὶ κατόπιν διωχτετέθη ρεῦμα ὀξυγόνου με σταθεράν, μετρομένην, ταχύτητα ρεύματος εἰς 200" καὶ τὸ ἐκ τοῦ W ἐξερχόμενον ἀέριον συνελήγετο καὶ ἐμετρεῖτο. Πράγματι ἡ ὀξειδωσις με καθαρὸν ὀξυγόνον εἶναι πολὺ ταχύτερα τῆς ἀναγωγικῆς καὶ καταλυτικῆς καὶ ἡ ταχύτης τῆς εἶναι σχεδὸν ἴση με ἐκείνην τὴν ὁποίαν καθορίζει ἡ ταχύτης ρεύματος. Τοῦτο προέρχεται ἐκ τοῦ ὅτι ἐδῶ δὲν ὑπάρχει ἀντίστασις διαχύσεως πρὸς ὑπερνίκησιν, ἵνα φθάσῃ τὸν καταλύτην.

ε) Ἐπίδρασις τῆς ταχύτητος τοῦ ρεύματος.

Ἡ ἐξάρτησις τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως ἐκ τοῦ ρεύματος παρίσταται διὰ τῆς ἐξισώσεως

$$Rg = c(k_1 + k_2 v) \frac{v}{v + k_1 + k_2 v}, \text{ ὅπου}$$

Rg ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως, c ἡ συγκέντρωσις τοῦ CO τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος, v ἡ ταχύτης ρεύματος τοῦ ἴδιου, k<sub>1</sub> καὶ k<sub>2</sub> σταθεραί. Διὰ τὴν ὀρικὴν περίπτωσιν μικρῶν ταχυτήτων ρεύματος φθάνει ὁ ὅρος αὐτὸς τὴν ὀρικὴν τιμὴν

$$Rg = c \cdot v$$

καὶ διὰ πολὺ μεγάλης ταχύτητος ρεύματος τὴν δευτέραν ὀρικὴν τιμὴν

$$Rg = c(k_1 + k_2 v).$$

Ἡ ἔκφρασις σημαίνει ὅτι ἐκ τοῦ ποσοῦ τῶν εἰσρχομένων ἀερίων cv πάντοτε ἐν μικρὸν ποσοστὸν kv ἔρχεται εἰς ἐπαφὴν με καταλύτην καὶ ὅτι ἐν ἄλλο μικρότερον μέρος k<sub>1</sub>, τὸ ὁποῖον δὲν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ταχύτητος τοῦ ρεύματος ἀλλὰ μόνον ἐκ τῆς συγκεντρώσεως, ἀντιδρᾷ κατ' ἄλλον τρόπον, ἴσως εἰς τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου ἢ ἤδη εἰς τοὺς ὑαλίνοὺς ἀγωγούς τῆς εἰσαγωγῆς, καὶ ὅτι αἱ δύο ταχύτητες ὁμοῦ δὲν δύναται νὰ εἶναι μεγαλύτεραι ἀπὸ τὴν ποσότητα τοῦ εἰσαγομένου ρεύματος, ἥτις εἶναι ἡ ἀνωτέρα ὀρικὴ τιμὴ. Αὐταὶ αἱ κινητικαὶ μετρήσεις ἐπικυροῦν ἐπομένως πλήρως τὰς ὑφ' ἡμῶν γενομένας ὑποθέσεις, ὡς πρὸς τὴν πορείαν τῶν φαινομένων εἰς τὸ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ ἐπὶ τῇ βάσει τῶν παρατηρήσεων.

## 5) ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΝ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ

### 1. Θερμοκρασία ἐνάρξεως ἀντιδράσεως.

Με ὀξειδωτικὰ μίγματα ἀρχίζει ἡ μεταβολὴ εἰς τοὺς 90° ἕως 120°, ἐνῶ, ἀντιθέτως, με τὰ ἀναγωγικά, τὰ ὁποῖα κυρίως ἠρευνήθησαν (89% CO), ἀπὸ τοὺς 30-40° καὶ ἀφοῦ προηγουμένως ὁ καταλύτης εἶχεν ὀξειδωθῆ.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἡ ἀναγωγὴ εἶναι σημαντικῶς εὐκολωτέρα ἀπὸ τὴν τοῦ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ, ὡς φαίνεται μάλιστα, ὀλίγον εὐκολωτέρα ἀπὸ τὴν ὀξειδωσιν ὅπερ καὶ χημικῶς φαίνεται νοητόν.

### 2. Μεταβολαὶ τοῦ βάρους.

Τὸ ὑπεροξείδιον τοῦ μαγγανίου ἐπὶ μὲν τῆς ἐπιδράσεως ἀναγωγικῶν μιγμάτων λαμβάνει ἀνοικτότερον χρῶμα, ἐπὶ δὲ ὀξειδωτικῶν ἀντιθέτως. Αἱ μεταβολαὶ τοῦ βάρους φαίνονται εἰς τὸν πίνακα V.

Αἱ ἀναλογίαι εὐρίσκονται πάλιν ὁμοιαί ὅπως καὶ εἰς τὸ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ, καθ' ὅσον μίγματα με περίσσειαν ὀξυγόνου ὀξειδοῦσι, μίγματα δὲ με περίσσειαν CO ἀνάγουν (ἴδε Mathieu-Lévy (6)). Εἶναι λοιπὸν ἡ συνολικὴ μεταβολὴ τοῦ βάρους περίπου τρεῖς φορὰς μικροτέρα ἀπὸ



ΠΙΝΑΞ V

% CO	Θερμ. °C	Παρατηρήσεις	Κλίμαξ ζυγοῦ
54	80	°Οξειδωσις	0.2
89	60	°Αναγωγή	1.0
63	100	°Οξειδωσις	0.4
18.5	70	>	0.4

τὴν τοῦ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ, ἂν καὶ ἐχρησιμοποιοῦντο περίπου ἰσοδύναμοι ποσότητες.

### 3. Ταχύτητες ἀντιδράσεων.

α) Συντελεστής θερμοκρασίας. Καὶ εἰς ἀναγωγικὸν μίγμα μεταξὺ 30° καὶ 100°, ὅπως καὶ εἰς ὀξειδωτικὸν μίγμα μεταξὺ 80° καὶ 100°, ἐξηκριβώθη οὐχὶ ἀπόλυτος ἐξάρτησις τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

β) °Οξειδωτικὰ μίγματα. Ἐγένοντο κατ' ἀκολουθίαν πάντοτε μετρήσεις εἰς τοὺς 100°. Αἱ λαμβανόμεναι ταχύτητες εἶναι καὶ ἐδῶ ἐπίσης πάλιν ἀνάλογοι τῆς περιεκτικότητος τοῦ μίγματος εἰς CO.

γ) °Αναγωγικὰ μίγματα. Ἐρευνήθη μόνον ἐν μίγμα 89% CO. Ἡ ἀντίδρασις ἄρχεται ὅπως εἰς τὸ ὀξείδιον τοῦ χαλκοῦ, μὲ μίαν μεγάλην τιμὴν καὶ πίπτει κατόπιν, ἀλλ' οὐχὶ εἰς οἰανδήποτε μικρὰν τιμὴν. Ἐπειδὴ ἡ ἀναγωγή ὀδεύει οὐχὶ πλήρως, σταματᾷ αὕτη εἰς μίαν σταθερὴν τελικὴν τιμὴν, ἣτις ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸν ὑπάρχοντα ἐν ἀναγωγῇ καταλύτην.

δ) Ἐπίδρασις τῆς ταχύτητος τοῦ ρεύματος. Ἡ ἐπίδρασις τῆς ταχύτητος τοῦ ρεύματος εἶναι ποιοτικῶς ὁμοία μὲ τὴν τοῦ CuO, ὅπως ἐπίσης καὶ εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν. Αὕτη ἡ ὁμοιότης ὁμιλεῖ πάλιν διὰ τὴν ἀρμοδιότητα ἐνὸς καθαροῦ φαινομένου μεταφορᾶς.

ε) Συμπεράσματα. Ἡ συνολικὴ κινητικὴ εἰκὼν ἀντιστοιχεῖ λοιπὸν ἀκριβῶς μὲ τὴν διὰ τὸ ὀξείδιον τοῦ χαλκοῦ λαμβανομένην, οὕτως ὥστε μόνον ἀπὸ τὰς σπουδαιότερας διαφορὰς νὰ διακρίνωνται ἀπ' ἀλλήλων. Κατ' ἀρχὰς προκύπτει, ὅτι ἡ ἀναγωγή εἶναι εὐκολωτέρα, ὡς φαίνεται μάλιστα εὐκολωτέρα ἀπὸ τὴν ὀξειδωσίαν. Τέλος εἶναι ἡ ἰκανότης ἐπιδράσεως καὶ συγχρόνως ἡ καταλυτικὴ ἐπίδρασις σημαντικῶς μεγαλυτέρα, ἐπειδὴ ἤδη εἰς θερμοκρασίαν κατὰ 100° μικροτέραν αἱ χημικαὶ πορεῖαι εἶναι ταχύτεραι παρά αἱ πορεῖαι μεταφορῶν.

### Z) ΧΟΠΚΑΛΙΤΗΣ

#### 1. Θερμοκρασία ἐνάρξεως ἀντιδράσεως.

Ἡ περιοχὴ τῆς ἀναγωγῆς μὲ καθαρὸν CO κεῖται μεταξὺ 64° καὶ 82°, ἐπομένως χαμηλοτέρα παρά εἰς τὸ ὀξείδιον τοῦ χαλκοῦ καὶ μεγαλυτέρα εἰς ὑπεροξείδιον τοῦ μαγγανίου. Ἀπὸ τῆς ἀπόψεως ταύτης ὁ χοπκαλίτης εἶναι προσθετικός. Ἀντιθέτως ἡ ὀξειδωσις τοῦ ἀναχθέντος καταλύ-

του μὲ ὀξυγόνον ἀρχίζει, κατὰ παρέκκλισιν τῆς προσθετικότητος καὶ ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὸ ὀξείδιον τοῦ χαλκοῦ, ἤδη εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου.

#### 2. Μεταβολαὶ τοῦ βάρους.

Τὰ ὄρια μεταξὺ ἀναγωγῆς καὶ ὀξειδώσεως κεῖνται μεταξὺ 59% CO καὶ 75% CO, ἦτοι πάλιν παρά τὸ στοιχειομετρικὸν μίγμα τῶν 66,7%. Ἡ περιοχὴ τῶν μεταβολῶν τοῦ βάρους ἀντιστοιχεῖ περίπου πρὸς ἐκείνην, ἣτις θὰ ἀνεμένετο διὰ τὸ περιεχόμενον ὀξείδιον τοῦ χαλκοῦ. Κατ' ἀντιστοιχίαν γίνεται καὶ τὸ χρῶμα τοῦ ἀρχικῶς σχεδὸν μελανοῦ παρασκευάσματος κατὰ τὴν ἀναγωγὴν ἐρυθρότερον.

#### 3. Ταχύτητες ἀντιδράσεων.

α) Συντελεστής θερμοκρασίας. Εὐρέθη ἐπὶ δύο ὀξειδωτικῶν μιγμάτων (59% καὶ 34,5% CO), ὅτι ἡ ταχύτης παραμένει τελείως ἀμετάβλητος κατὰ τὴν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας τοῦ δωματίου ἕως τοὺς 100° καὶ κατὰ τὴν καταβίβασιν μεταξὺ τῶν ἰδίων ὀρίων (ἐπὶ μίγματος 20% CO μεταξὺ 60° καὶ 30°). Κατ' ἀκολουθίαν ἐργάσθημεν πάντοτε εἰς τοὺς 100° περίπου, ὅπως καὶ μὲ τὸ MnO<sub>2</sub>.

β) Ὄξειδωτικὰ μίγματα. Ἡ ταχύτης εἶναι ἡ αὕτη μὲ τὴν διὰ τὸ MnO<sub>2</sub> εἰς τὴν ἰδίαν θερμοκρασίαν.

γ) Ἀναγωγικὰ μίγματα. Ἐδῶ ἡ ἐπίδρασις τῶν μεταβολῶν τοῦ καταλύτου ἐπὶ τῆς ταχύτητος εἶναι πολὺ μικρά, παρά εἰς τὸ ὀξείδιον τοῦ χαλκοῦ καὶ σταματᾷ συντόμως τελείως εἰς μίαν σταθερὰν ὀριακὴν τιμὴν τῆς καταλύσεως. Αὕτη εἶναι τῶρα ἀνάλογος μὲ τὴν συγκέντρωσιν εἰς ὀξυγόνον οὕτως, ὥστε δυνάμεθα νὰ παραδεχθῶμεν ὅτι ἐδῶ ἡ ἀναγωγικὴ φάσις ἔχει ὁμοίως καταλυτικὰς ἰδιότητας καὶ ὅτι κατ' αὐτὴν τὴν κατάλυσιν τὸ τὴν ἐπιφάνειαν φθάνον ὀξυγόνον ποσοτικῶς μεταβάλλεται.

δ) Ἐπίδρασις τῆς ταχύτητος τοῦ ρεύματος. Ἡ ἐπίδρασις τῆς ταχύτητος τοῦ ρεύματος ἀντιστοιχεῖ μὲ τὴν διὰ τὸν χαλκὸν εὐρεθεῖσαν σχετικῶς ἐν πλήρει συμφωνίᾳ μὲ τὴν παραδοχὴν τῶν προσδιοριζομένων φαινομένων μεταφορᾶς.

### H) ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ

Ἐὰν συγκρίνωμεν καὶ τοὺς τρεῖς καταλύτας μεταξὺ τῶν, συνάγομεν τὰ ἑξῆς :

Ὁ ἐνεργὸς χαλκὸς ὀξειδοῦται μὲ ὀξυγόνον, κατὰ βούλησιν, εἰς κάθε θερμοκρασίαν, ταχέως.

Τὸ ὀξείδιον τοῦ χαλκοῦ ἀνάγεται ἀπὸ τὸ μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ἀπὸ τοὺς 150°, ἀναλόγως τοῦ βαθμοῦ διαχύσεως ἐκ τοῦ παραγομένου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

Εἰς τὸ MnO<sub>2</sub>, ἀντιθέτως, εἶναι δυνατὴ ἡ μικρὰ ἀναγωγή ἤδη ἀπὸ τὰς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας. Εἰς τὸ μίγμα τῶν δύο καταλυτῶν, τὸν χοπκαλίτην, ἡ ἀναγωγή γίνεται εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ καὶ ἔχει τὴν εὐκο

λιαν του  $MnO_2$ , ενώ η οξειδωσις συμπεριφέρεται προσθετικώς ως προς τας δύο ταύτας ιδιότητας. Δυναμέθα επομένως νά εἴπωμεν, ὅτι τὸ  $MnO_2$  εὐκολύνει ἢ προκαλεῖ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ  $CuO$ .

Ὅσον ἀφορᾷ αὐτὴν ταύτην τὴν κατάλυσιν, δυστυχῶς προχωρεῖ ἡ πραγματικὴ ἀντίδρασις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας καὶ εἰς τοὺς τρεῖς καταλύτας, πολὺ ταχέως ἔναντι τοῦ φαινομένου μεταφορᾶς, ὀλιγώτερον ὅμως εἰς τὴν περιοχὴν ὅπου αὕτη εἶναι σημαντικὴ. Τὸ ὅτι ἡ περιοχὴ αὕτη τόσον εἰς τὸ  $MnO_2$ , ὅσον καὶ εἰς τὸν χοπκαλίτην εἶναι κατὰ  $100^\circ$  χαμηλότερα, παρὰ εἰς τὸ οξειδίου τοῦ χαλκοῦ, σημαίνει ὅτι εἰς αὐτοὺς τοὺς καταλύτας ἡ ἀντίδρασις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας εἶναι, ἴση καὶ εἰς τὰς χαμηλότερας θερμοκρασίας, τόσον ταχεῖα, ὥστε αὕτη ὑπερβαίνει τὴν ταχύτητα διαχύσεως. Ἡ ταχύτης, ἣτις προσδιορίζει τὸ φαινόμενον ἀπὸ τὸ ὅποιον αὕτη ἐξαρτᾶται, εἶναι εἰς περιοχὴν οξειδωτικῶν μιγμάτων, ἢ ἀναγωγῆ τοῦ καταλύτου καὶ αὕτη εὐκολύνεται διὰ  $MnO_2$ , εἰς τὸν χοπκαλίτην.

Ὅσον ἀφορᾷ τὰ ἀνάγοντα μίγματα ἀερίων, εἰς ταῦτα ἔχει τὸ  $MnO_2$  τὴν περαιτέρω ἐπίδρασιν, ὥστε, ἐπειδὴ τοῦτο δὲν ἀνάγεται εὐκόλως καὶ μετὰ τὴν πλήρη ἀναγωγὴν καὶ τὴν ἐκ τούτου ἀπομάκρυνσιν τοῦ οξειδίου τοῦ χαλκοῦ νά διατηρηται σταθερὰ μία τελικὴ τιμὴ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως.

#### Περίληψις.

Ἐμετρήθη ἡ ταχύτης ἐνώσεως τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος μετὰ τοῦ οξειδίου τοῦ χαλκοῦ, ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου καὶ μίγματος τῶν δύο τούτων. Συγχρόνως παρηκολουθῆθη ἡ μεταβολὴ τοῦ βάρους τῶν καταλυτῶν.

Ἡ ἀναγωγὴ τοῦ οξειδίου τοῦ χαλκοῦ ὑπὸ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ἄρχεται εἰς τοὺς  $150^\circ$ , ἢ ἐπανοξειδωσις δ' αὐτοῦ δι' οξειδίου εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου. Διὰ τὸ ὑπεροξείδιον τοῦ μαγγανίου αἱ ἀντίστοιχοι θερμοκρασίαι εἶναι  $30^\circ$  καὶ  $100^\circ$ , διὰ δὲ τὸν χοπκαλίτην (τὸ μίγμα  $CuO + MnO_2$ )  $70^\circ$  καὶ ἡ θερμοκρασίαι τοῦ δωματίου. Μίγματα ἀερίων, μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος καὶ οξειδίου, μὲ περίσσειαν μο-

νοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, ἀνάγουσι, μὲ περίσσειαν δὲ οξειδίου οξειδοῦσι τοὺς καταλύτας, ἐνῶ διὰ τὸ ὑπεροξείδιον τοῦ μαγγανίου ἐπιδρῶσι μόνον κατὰ τι. Εἰς ὅλους τοὺς καταλύτας ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὰ οξειδωτικὰ μίγματα, εἶναι ἀνάλογος τῆς περιεκτικότητος εἰς μονοξείδιον τοῦ ἄνθρακος. Εἰς τὰ ἀναγωγικὰ μίγματα ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι κατ' ἀρχὰς μεγάλη, ἀλλὰ πίπτει μὲ τὴν πάροδον τῆς ἀναγωγῆς καὶ ἐπὶ μὲν τοῦ οξειδίου τοῦ χαλκοῦ λαμβάνει πολὺ μικρὰς τιμὰς, ἐνῶ ἐπὶ τοῦ χοπκαλίτου καὶ τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου φθάνει εἰς σταθερὰ μεγέθη. Αὕτη εἶναι ἀνάλογος τῆς περιεκτικότητος τοῦ μίγματος τοῦ οξειδίου. Ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως αὐξάνεται μὲ τὴν ταχύτητα τῆς διοχετεύσεως τοῦ μίγματος κανονικῶς. Αἱ ἀπόλυτοι τιμαὶ τῶν ταχυτήτων εἶναι ἐπὶ μὲν τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου καὶ τοῦ χοπκαλίτου περίπου αἱ αὐταί, ἐνῶ διὰ τὸ οξειδίου τοῦ χαλκοῦ λαμβάνομεν τὰς αὐτὰς τιμὰς μόνον εἰς θερμοκρασίαν κατὰ  $100^\circ$  ἀνωτέραν. Παραδεχόμεθα ὅτι, προκειμένου τοῦλάχιστον περὶ οξειδίου τοῦ χαλκοῦ καὶ χοπκαλίτου, ἡ ἀναγωγὴ τοῦ καταλύτου εἶναι ἐκείνη ἣτις καθορίζει τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως καὶ ὅτι εἰς τὸν μικτὸν καταλύτην ἢ ἀναγωγῆ τοῦ οξειδίου τοῦ χαλκοῦ γίνεται εὐκολωτέρα ὡς ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ εὐκόλως δυναμένου νά ἀναχθῆ διοξειδίου τοῦ μαγγανίου.

#### BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

- (1) *J. Frazer*, Journ Phys Chem. **38** (1931) 405. **38** (1934) 735.
- (2) *Reckleben* καὶ *Lockemann*, Ztschr. f. chem Apparatenkunde **1**, 238.
- (3) *L. Eckell*, Ztschr f. Elektroch **39** (1933), 807.
- (4) *S. Roginsky* καὶ *Zeldowitsch*, Acta Physicochim. **1** (1934), 554.
- (5) *A. Juliard*, Bul. Soc. Chim Belg. **41** (1932), 65, 138, 234, 289.
- (6) *L. S. Mathieu Levy*, Compt. rend. **196** (1933), 496.
- (7) *F. Ullmann*, Enzyklop. d. techn. Chem. Bd. **6**.
- (8) *J. A. Almquist* καὶ *W. C. Bray*, Journ. Am. Chem. Soc. **45** (1923), 2305.
- (9) *Tiede-Richter*, Handb d. Arb.-Meth i. d. anorg. Chem Leipzig, Bd. **1**, 248.



## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

## ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Κατάταξις πολεμικών χημικών ουσιών.** Υπό *H. E. Cox*, *Analyst* **64**, 764, 807-813 (1939).

Από άνιχνευτικής πλευράς αί πολεμικά χημικά ούσια δύνανται νά καταταγοϋν εις τās έξής κατηγορίας:

1) Τās μετά του ύδατος παρεχούσας ύδραλογονικόν δξύ, άνιχνευόμενον δι' ένός δείκτου, π. χ. έρυθροϋ του μεθυλίου: Χλώριον, φωσγένιον, διφωσγένιον, βενζυλοβρωμίδιον, ξυλοβρωμίδιον, διφαινυλοχλωραρσίνη, μεθυλοδιχλωραρσίνη, αίθυλοδιχλωραρσίνη, χλωροβινυλαρσίνη, διχλωροδιαιθυλοσουλφίδιον.

2) Τās παρουσίā άλκοολικού καλιρρύματος ταχύτατα διασπώμενας και παρεχούσας άλογονούχον κάλι: Βρωμοξικός αίθυλεστήρ, ίωδοξικός αίθυλεστήρ, βενζυλοβρωμοκυανίδιον, βρωμακετόνη, χλωρακετοφαινόνη, βρωμακετοφαινόνη, χλωροπικρίνη.

3) Τās δι' ύδρολύσεως παρεχούσας ύδροκυανικόν δξύ: Χλωροκυάνιον, διφαινυλοκυαναρσίνη, διφαινυλαμινοκυαναρσίνη.

4) Τās παρεχούσας την αντίδρασιν του As μετ' άπορρόφησιν διά διαλύματος  $KMnO_4$ : Διφαινυλοχλωραρσίνη, διφαινυλοκυαναρσίνη, χλωροβινυλαρσίνη.

5) Τās μετά πυκνού  $H_2SO_4$  παρεχούσας έγχρώμους αντιδράσεις: Διφαινυλαμινοχλωραρσίνη, βενζυλοβρωμοκυανίδιον.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Διαχωρισμός κοβαλτίου και μαγγανίου.** Υπό *J. G. Fairchild*, *Ind. Eng. Chem. (Analyt. Ed.)* **11**, 6, 326-327 (1939).

Ο συγγραφέυς, βασιζόμενος εις τó γεγονός, ότι παρουσίā κιτρικών ίόντων καθιζάνει μόνον τó μαγγάνιον διά φωσφορικού άμμωνίου, και ούχι τó κοβάλτιον, ύποδεικνύει τόν ποσοτικόν διαχωρισμόν τούτων, καθ' όν δυνατάί τις νά διαχωρίση 0,002 gr κοβαλτίου άπό 0,1 gr μαγγανίου, παρουσίā 2 gr κιτρικού δξέος. Η καθιζήσις δέον νά είναι βραδεία, έπιτυγχάνεται δέ διά ζέσεως, προσθήκη άραιās καυστικής άμμωνίας.

Διά καλύτερον διαχωρισμόν δύναται τις νά έπαλαβάη την κατακρήμνισιν' πάντως μία έως τρεις κατακρημνίσεις άρκοϋν διά τέλειον διαχωρισμόν.

Έκ του χρώματος του ίζήματος είναι δυνατόν νά γίνη άντιληπτόν, έάν έπετεύχθη τέλειος διαχωρισμός, καθόσον, τó σαρκόχρον χρώμα του καθαροϋ φωσφορικού μαγγανίου γίνεται ίωδες, όταν περιέχη 0,001 gr κοβαλτίου ή περισσότερο.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Άπλή μέθοδος διά την μικροάνιχνευσιν του χαλκού.** Υπό *E. Heyman* και *Lucy F. Kerley*, *Analyst* **64**, 760, 502-503 (1939).

Η αντίδρασις του χαλκού μετά του έλαϊκού δξέος είναι λίαν ευάισθητος. Έκ του κυανοϋ χρώματος του σχηματιζόμενου έλαϊκού χαλκού είναι δυνατόν νά άνιχνευθοϋν 0,5 έως 0,000001 Cu. Προς

τούτο λαμβάνονται 100 ccml του διαλύματος του χαλκού και προστίθεται 1 σταγών έλαϊκού δξέος, ίση πρós 0,05 ccml.

Διά νά άποφευχθῆ πρακτικώς ή έπήρεια του pH του διαλύματος του χαλκού επί τῆς έντάσεως του χρώματος, δέον τó pH νά είναι μεταξύ 5 και 8.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Έλεγχος πρερουσίας και προσδιορισμός γαλακτικού δξέος εις άποζυμωθέντα οίνοπνευματούχα ύγρά.** Υπό *M. Niculescu*, *Z. Analyt. Chemie* 1939, **116**, 5-6, 175-183 (1939).

Μέθοδος ποσοτική: Ποσότης του άποζυμωθέντος ύγρου άραιούται δι' ύδατος μέχρι 200 ccml, διηθείται, λαμβάνονται πρós άνάλυσιν 50 ccml διηθήματος και ύποβάλλονται εις άπόσταξιν δι' ύδρατμών πρós άπομάκρυνσιν τών πτητικών δξέων. Τó ύπόλειμμα συμπυκνοϋται διά θερμάνσεως έν άτμολούτρφ, μίγνυται μετά γύψου μέχρι συστάσεως συμπαγοϋς ζύμης, ξηραίνεται, κονιοποιείται και έκχυλίζεται δι' αίθέρος έν συσκευῆ Soxhlet επί 9-10 ώρας πρós παραλαβήν του γαλακτικού δξέος. Έξατμίζεται τó διαλυτικόν ύγρόν, παραλαμβάνεται τó έκχύλισμα δι' ύδατος, άραιούται μέχρις 100 ccml και εις ποσότητα καθορισμένην τῆς διαλύσεως προσδιορίζεται τó γαλακτικόν δξύ κατά την μέθοδον τών Fürt και Charnass, ως αύτη έτροποποιήθη ύπό τών Tanaka και Endo, και ήτις συνίσταται εις δξειδωσιν δι' ύπερμαγγανικού καλίου.

Η σχηματισθείσα άλδεϋδη συλλέγεται μετ' άπόσταξιν έντός διαλύσεως διθειώδους νατρίου κορεσθείσης πρότερον διά  $CO_2$  και τιτλοδοτείται ή περίσσεια του διθειώδους νατρίου διά διαλύματος ίωδίου.

Ι. ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ

**Ταχύς προσδιορισμός ύδατος εις βουτυλικήν άλκοόλην.** Υπό *G. Lazzari*, *Chimie et Industrie (Milan)* **21**, 2, 68-69 (1939).

Περιγραφή μιās νεφελομετρικής μεθόδου προσδιορισμού ύδατος εις βουτυλικήν άλκοόλην, βασιζομένης επί τών παραλλαγών τῆς μίξεως, άς προκαλεί εις τó μίγμα: ύδωρ-βουτυλική άλκοόλη ή προσθήκη καταλλήλων όργανικών διαλυτικών ύγρών.

Έντός άχρόου ύαλίνης φιάλης με έσφυρισμένον πώμα, εισάγομεν διά σιφωνίου 20 ccml τῆς πρós άνάλυσιν βουτυλικῆς άλκοόλης και 2 ccml μίγματος άπαρτιζόμενου έκ 2 όγκων χημικώς καθαροϋ βενζόλιου και 1 όγκου χημικώς καθαράς άκετόνης. Έίτα διά προχοϊδος ύποδιηρημένης εις  $\frac{1}{20}$  του ccml άφίνομεν νά έκρεύση κατά σταγόνας άπεσταγμένον ύδωρ. Πωματίζομεν την φιάλην, άνακινούμεν ίσχυρώς ταύτην επί τινα δευτερόλεπτα και, όταν τó ύγρόν έμφανίση μιαν μορφήν νεφελώδη μόνιμον, έξακριβοϋμεν τόν όγκον του προστεθέντος ύδατος. Σημειώτεον, ότι μία λίαν παρατεταμένη άνάδευσις τῆς φιάλης έχει ως άποτέλεσμα τόν έξαφανισμόν του άρχικου γαλακτώ-

ματος, επιφέρουσα κατά συνέπειαν τὴν αὔξησιν τοῦ προστιθεμένου ὕδατος πρὸς σχηματισμὸν τοῦ νεφελώματος. Ἡ ἐκτίμησις τοῦ τελικοῦ σημείου ἀποβαίνει λίαν σαφής: 0,025 ccml ὕδατος ἐν περισσεῖα ἐπαρκούν διὰ νὰ προσδώσουν εἰς τὸ ὑγρὸν σαφῶς νεφελώδη σύστασιν.

Γνωρίζοντες τὸν ὄγκον τοῦ προστεθέντος ὕδατος προσδιορίζομεν τὴν ἑκατοστιαίαν ἀναλογίαν τοῦ ἐν τῇ βουτυλικῇ ἀλκοόλῃ ἐμπεριεχομένου ὑπ' ἀρχῆς τοιοῦτου βάσει γραφικοῦ διαγράμματος ρυθμισμένου ἐπὶ τῶν διαφόρων γνωστῶν εἰς ὕδωρ περιεκτικότητων βουτυλικῆς ἀλκοόλης, τιτλοδοτηθεισῶν διὰ τῆς ὡς ἄνω μεθόδου, ἢ, ἐφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία δὲν ἀφίσταται αἰσθητῶς τῶν 16°, βάσει τοῦ κατωτέρω τύπου:

$$H_2O \% \text{ κατ' ὄγκον} = 4,27n + 15,8 + 0,07 (t - 16),$$

ἐνθα  $n$  ἐμφαίνει τὸν ἀριθμὸν τῶν προστεθέντων ccml ὕδατος καὶ  $t$  τὴν θερμοκρασίαν, εἰς ἣν ἔλαβε χώραν ἡ ὄλη ἐργασία.

Ι. ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ

**Διαχωρισμὸς μετάλλων τῆς 3ης ὁμάδος διὰ πυριδίνης.** Ὑπὸ *E. A. Ostrovumov*. Troudy. Vsess. Inst. Min. Syria 139, 1 - 30 (1939).— *Chimie et Industrie* 43, 6.

Διὰ προσθήκης ἐν θερμῷ διαλύματος πυριδίνης 20 % εἰς ἐλαφρῶς ὄξινον διάλυμα, τὰ μέταλλα Fe, Al, U, Cr, Zr καὶ Ti καθιζάνουν ποσοτικῶς. Τὰ Ni, Co, Mn, Mg, τὰ γαιακάλια καὶ τὰ ἀλκάλια εὐρίσκονται εἰς τὸ διήθημα.

Τὸ Co καὶ τὸ Ni διαχωρίζονται ἐκ τοῦ θερμοῦ διαλύματος, τὸ ὁποῖον περιέχει ὑδροχλωρικὴν πυριδίνην καὶ πυριδίνην διὰ κατακρημνίσεως διὰ  $H_2S$ .

Διὰ τὸν διαχωρισμὸν τοῦ Mn, προστίθεται ἀνθρακικὸν νάτριον καὶ ζέεται τὸ διάλυμα πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς πυριδίνης. Μετὰ ταῦτα καθιζάνεται τὸ Mn, ὡς θειοῦχον παρουσία οὐροτροπίνης.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Ἀπλὴ καὶ ταχεῖα μέθοδος διὰ τὸν ποσοτικὸν διαχωρισμὸν τεχνητῶν ἰνῶν ἐξ ὑδροκελλουλόξης ἀπὸ ἰνας ἐκ φυσικῆς κελλουλόξης.** Ὑπὸ *K. Schwertassek*. Kunstseide 21, 12, 422 - 426 (1939).— *Chimie et Industrie* 43, 5.

Ἐπιδρῶμεν ἐν ψυχρῷ ἐπὶ τῶν ἰνῶν διὰ διαλύματος 10 % NaOH, ὁπότε αἱ ἐξ ὑδροκελλουλόξης ἰνες διογκοῦνται καὶ ἐν μέρει διαλύονται, ἐνῶ ὁ βάμβας δὲν προσβάλλεται. Αἱ οὕτω διογκωθεῖσαι ἰνες τῆς ὑδροκελλουλόξης εἶναι λίαν εὐαίσθητοι εἰς τὴν πίεσιν, οὕτως ὥστε πιεζόμεναι διὰ μεταλλικῶν ραβδωτῶν κυλίνδρων διαλύονται ταχέως καὶ εὐκόλως καὶ οὕτω διαχωρίζονται αἱ ἰνες τῆς κελλουλόξης.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Προσδιορισμὸς τῆς αἰθυλαλκοόλης, παρουσίας μεθυλαλκοόλης, ἰσοπροπυλαλκοόλης καὶ ἀκετόνης.** Ὑπὸ *E. J. Boorman*. Analyst 64, 764, 791 - 794 (1939).

250 ccml πυκνοῦ  $H_2SO_4$  ἀραιοῦνται διὰ 750 ccml ὕδατος. Εἰς τὸ ἀραιωθὲν οὕτω  $H_2SO_4$  διαλύονται 100

gr  $HgO$ . Μετὰ τὴν διάλυσιν, τὸ ὄλον ἀραιοῦται εἰς 2 λίτρα καὶ προστίθενται 135,7 gr  $K_2Cr_2O_7$ .

Τὸ παρασκευασθὲν οὕτω διάλυμα τοῦ διχρωμικοῦ ὑδραργύρου ὀξειδοῖ ποσοτικῶς τὴν αἰθυλαλκοόλην πρὸς δξικὸν ὀξύ, τὴν μεθυλαλκοόλην πρὸς  $CO_2$  καὶ  $H_2O$ , τὴν ἰσοπροπυλαλκοόλην πρὸς ἀκετόνην, σχηματίζει δὲ μετὰ τῆς ἀκετόνης πορτοκαλόχρουν ἢ ἐρυθρὸν ἰζημα.

Ὁ προσδιορισμὸς ἐκτελεῖται ὡς ἐξῆς: Λαμβάνεται ποσότης τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν διαλύματος περιέχουσα τὸ πολὺ 0,5 ccml ἀλκοόλης, προστίθενται 100 ccml τοῦ ὡς ἄνω ἀντιδραστηρίου καὶ ἀφίεται τὸ μίγμα ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 30' τῆς ὥρας, ἀναδευόμενον ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν. Εἶτα βράζεται μετὰ καθέτου ψυκτῆρος ἐπὶ 15'-20'. Μετὰ ταῦτα, χωρὶς νὰ ἀπομακρυνθῇ τὸ σχηματισθὲν ἰζημα, ἀποστάζεται μεθ' ὕδρατμῶν μέρος τοῦ διαλύματος. Ὄταν συλλεχθοῦν περίπου 500 ccml ἀποστάγματος, διακόπτεται ἡ ἀπόσταξις καὶ ὀγκομετρεῖται τὸ ὀξικὸν ὀξύ, τὸ ἐν τῷ ἀποστάγματι, διὰ  $N/10 NaOH$ .

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

#### ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**Ταχεῖα μέθοδος διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σακχαρόξης εἰς τὴν σοκολάταν.** Ὑπὸ *D. B. Sabine*. Chem. Analyst 28, 2, 32 - 33 (1939).— *Chimie et Industrie* 43, 5.

Ἐντὸς ἰγδίου κονιοποιεῖται 1 gr σοκολάτας παρουσία λεπτῆς ἄμμου. Μετὰ ταῦτα βράζεται ἐπὶ 5' μὲ 100 ccml ὕδατος καὶ διηθεῖται ἐν θερμῷ. Τὸ διήθημα ὀξινίζεται καὶ ζέεται, εἶτα δὲ ἀραιοῦται εἰς 500 ccml. Εἰς 1 ccml τοῦ διαλύματος τούτου προστίθενται 4 ccml ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ 5 ccml ἀντιδραστηρίου χαλκοῦ, παρασκευαζομένου ὡς ἀκολούθως: διαλύονται ἐντὸς ὕδατος 40 gr ἀνύδρου  $Na_2CO_3$ , 5 gr  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 7,5 gr τρυγικοῦ ὀξέος, 0,7 gr KJ, καὶ 18,4 gr ὀξάλικοῦ καλίου, συμπληροῦται δὲ εἰς λίτρον.

Τὸ διάλυμα τοῦ σακχάρου μετὰ τοῦ χαλκοῦ βράζεται ἐπὶ 15', ψύχεται ταχέως καὶ προστίθενται 5 ccml  $N/1 H_2SO_4$ . Μετὰ 1' ὀγκομετρεῖται τὸ ἰώδιον διὰ 0,005N  $Na_2SO_3$ .

Παραλλήλως δέον νὰ γίνῃ μέτρησις ἐν λευκῷ, ἐκ τοῦ πίνακος δὲ ἀντιστοιχίας δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἡ περιεκτικότης εἰς καλαμοσάκχαρον.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Προσδιορισμὸς τῶν ὠν εἰς τὰ παγωτά, ὡς καὶ εἰς ἄλλα παρασκευάσματα τροφίμων.** Ὑπὸ *L. Dessier*. Ann. Fals. Fraudes 31, 359 - 360, 464 - 467 (1938).

Διαλύονται κατ' ἀρχάς τὰ λευκώματα διὰ κατεργασίας δι' ἄμμωνίας τῆς πρὸς ἀνάλυσιν οὐσίας. Αἱ ἀπελευθερούμεναι λεκιθίνας διαλύονται εἰς μίγμα αἰθυλαίθερος καὶ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος. Τὸ διάλυμα τοῦτο ἐξατμίζεται, τὸ δὲ ὑπόλειμμα σαπωνοποιεῖται διὰ ζέσεως μὲ  $N/2$  ἀλκοολικὸν καλίρρυμα. Μετὰ ταῦτα ἐξατμίζεται μέχρι ξηροῦ, καὶ πυροῦται μέχρις ἐμφανίσεως ἐξανθρακώσεως.

Ἡ ἐξανθρακωθεῖσα μάζα παραλαμβάνεται διὰ



ζέοντος ύδατος, διηθείται, έξουδετεροϋται και προσδιορίζεται ό φωσφόρος χρωματομετρικώς κατά μέθοδον ανάλογον τής τών Bell και Doisy, βοηθεία αντιδραστηρίου με μολυβδικόν όξύ και ύδροκινόνην, και διαλύματος Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

Η περιεκτικότητα εις όά ύπολογίζεται έκ του γεγονότος, ότι τά όά περιέχουν 0,35% φωσφόρου, τό δέ γάλα 0,025 gr κατά λίτρον.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Προσδιορισμός τής ύγρασίας και τής όξύτητος εις τά άλευρα.** Υπό H. Diller. Mühlenlaborator 9, 3, 37 - 40 (1939).

Συγκριτική περίληψις τών διαφόρων μεθόδων προσδιορισμού ύγρασίας και όξύτητος εις τά άλευρα.

Αναφορικώς πρός τήν ύγρασίαν, τά καλύτερα άποτελέσματα επιτυγχάνονται διά τής μεθόδου του Fornet, συνισταμένης εις τήν ξήρανσιν του άλεύρου επί 16 ώρας εις θερμοκρασίαν 115°.

Η ταχεία μέθοδος του Fornet (ξήρανσις εις 160° επί 75' τής ώρας), ή μέθοδος του Neumann (ξήρανσις εις 105° επί 3 ώρας), ώς και ή δι' άποστάξεως μέθοδος κατά Normann, παρέχουν έξ ίσου καλά άποτελέσματα.

Όσον άφορᾷ τόν προσδιορισμόν τής όξύτητος, δέον όπως χρησιμοποιηθῆ μόνον ή μέθοδος Lehmann, συνισταμένη εις τόν επί 1 ώραν βρασμόν 10 gr άλεύρου μεθ' ύδατος και προσδιορισμόν ειτα τής όξύτητος έν τῷ διηθήματι, ή ή ταχεία μέθοδος του Schulerud, συνισταμένη εις τήν επί τινα λεπτά τής ώρας κατεργασίαν (έκπλυσιν) του άλεύρου δι' οινόπνευματούχου διαλύσεως 67%.

Ι. ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ

**Αί άπώλειαι αι προκαλούμεναι κατά τόν βρασμόν του γάλακτος.** Υπό Mary Andross. J. Soc. Chem. Ind. 58, 7, 252 - 254 (1939).—Chimie et Industrie 43, 4.

Κατά τόν βρασμόν του γάλακτος σχηματίζεται ειδος άφροϋ, ό όποιος χάνεται, ώς και ύμην επί τής επιφανείας. Η άνάλυσις, μετά ταϋτα, παρέχει τό αυτό ποσόν πρωτεϊνών, λιπαρών ουσιών και ύδατανθράκων, ώς και εις τό άβραστον γάλα. Τοϋτο όφείλεται, εις τό ότι ή άπώλεια καλύπτεται έκ τής έλαττώσεως του όγκου. Έν τούτοις ύπάρχει πραγματική άπώλεια άνερχομένη εις 10% περίπου τής θρεπτικής αξίας του γάλακτος.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Μεταβολαι εις τό άρωμα του βούτυρου κατά τήν διάρκειαν τής παραμονής του.** Υπό W. Mohr, E. Schrimpl και A. Arbes. Molkerei - Ztg. 53, 50, 1501 - 1503 (1939).—Chimie et Industrie 43, 4.

Βούτυρον παρασκευασθέν από μη ξυρισμένην κρέμαν μικρᾷς περιεκτικότητος εις διακετύλιον, χάνει τοϋτο έντός έξ μηνών. Αντιθέτως, δέν συμβαίνει τοϋτο πάντοτε εις βούτυρα παρασκευασθέντα από ξυρισμένην κρέμαν.

Η συσκευασία, ώς και ή παρουσία ή όχι άλατος, CO<sub>2</sub>, κλ. δέν μεταβάλλουν τήν περιεκτικότητα εις καροτένιον.

Ο σίδηρος και ό χαλκός, προερχόμενοι από τό ύδωρ ή τά δοχεία, αύξάνουν τό ποσόν του διακετυλίου, ταϋτοχρόνως όμως είναι δυνατόν νά άλλοιωθούν τήν γεϋσιν.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Οί όροι τής άποθηκεύσεως τών γεωμήλων και ή επίδρασις των επί τής περιεκτικότητος εις σολανίνην.** Υπό V. M. Naoumov. Voprossy Pitania 7, 4-5, 208 - 216 (1938).—Chimie et Industrie 43, 4.

Κατά τήν διάρκειαν τής άποθηκεύσεως τών γεωμήλων ή περιεκτικότης των εις σολανίνην αύξάνει, ιδία, όταν ή θερμοκρασία ύπερβαίνη τούς 5-7°, ότε έπέρχεται άλλοιώσις, άποξήρανσις και έκβλάστησις τοϋτων.

Τά γεώμηλα, καθαριζόμενα και μαγειρευόμενα, διατηροϋν περίπου τό ήμισυ τής αρχικής ποσότητος σολανίνης.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Σύνθεσις του έλαίου τών σπόρων του ύδροπέπονος.** Υπό A. J. Nolte και H. W. von Loesecke. J. Amer. Chem. Soc. 61, 4, 889 - 891 (1939).

Οί συγγραφείς έμελέτησαν τήν σύστασιν του έλαίου του ληφθέντος έκ τών σπόρων μιᾷς ποικιλίας ύδροπέπονος (reine de Cuba), τά γλυκερίδια του όποιου περιέχουν τά εξής όξέα:

Παλμιτικού	8,84%
Στεατικού	5,60%
Αραχιδικού	0,72%
Έλαϊκού	13,03%
Μηλαϊκού	68,38%

Ασαπνωποίητα περιέχουν 1,19%

Σταθεραι του έλαίου: Ειδ. βάρος 0,9197 εις 25° C, αριθμός ιωδίου 133,8, αριθμός σαπωνοποιήσεως 197,4 και όξύτης 0,42.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

#### ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ

**Τά δημητριακά, ως πηγή βιταμίνης Β<sub>1</sub> εις τήν διατροφήν του ανθρώπου.** Υπό R. R. Williams. Cereal Chem. 16, 3, 301 - 309 (1939).—Chimie et Industrie 43, 4.

Η βιταμίνη Β<sub>1</sub> είναι ύδατοδιαλυτή, είναι δέ παράγωγον τής πυριμιδίνης και του θειαζολίου, εις δ έδόθη ή όνομασία θειαμίνη.

Η βιταμίνη αϋτη εύρίσκεται κυρίως εις τόν φλοιόν τών σπόρων' επομένως ό σίτος, καθώς και ή όρυζα, άποφλοιούμενα, σχεδόν στεροϋνται τελείως τής βιταμίνης Β<sub>1</sub>, ή όποία έλευθερά, είτε ύπό μορφήν πυροφωσφορικού άλατος, παίξει σπουδαϊόν ρόλον εις τόν μεταβολισμόν τών ζωϊκών ιστών.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Αί άντισκορβουτικαι ιδιότητες τών φύλλων τής άμπέλου.** Υπό L. A. Aroutiounian. Voprossy Pitania 8, 2, 54 - 57 (1939).—Chimie et Industrie 43, 4.

Έκ πειραμάτων εύρέθη, ότι 1 kg νωπών φύλλων

άμπέλου περιέχει πλέον των 4.000 βιολογικών μονάδων. Η αντισκορβουτική ενέργεια των φύλλων αυξάνει άμέσως μετά το πότισμα.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Η τεχνητή χρωσίς του κιτρίνου του ώου.** Υπό *A. Asshoff*. Z. Untersuch. Lebensm. 77, 6, 578-579 (1939).— *Chimie et Industrie* 43, 4.

Διά την τεχνητήν χρωσίς του κιτρίνου του ώου έχορηγήθη εις τας θριθας χρώμα ξυθρόν του Sudan. Αί άπορροφήσασαι τὸ χρώμα τοῦτο θριθες δὲν δύνανται πλέον νά καταναλωθοῦν.

Τὸ χρώμα χορηγούμενον εις δόσιν 0,1 gr ἡμερησίως δρᾷ τοξικῶς, διακοπτομένης τελείως τῆς φωτοκίας. Ἐξ ἄλλου, τὸ χρώμα, συγκεντρούμενον ἐντὸς τοῦ κιτρίνου τοῦ ώου, ἀναστέλλει τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ ἐμβρύου.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Η περιεκτικότης εις βιταμίνην D διαφόρων ἰχθύων καὶ τῶν προϊόντων αὐτῶν.** Υπό *V. Aschehong*, *H. Kringstad* καὶ *G. Lunde*. J. Soc. Chem. Ind. 58, 6, 220-223 (1939).

Ἐκ βιολογικῶν μετρήσεων γενομένων, ἀφ' ἑνὸς μὲν ἐπὶ νωπῶν ἀριγγῶν, εις ἃς εὐρέθη περιεκτικότης εις βιταμίνην D 70-160 U. I. κατὰ γραμμάριον ἐλαίου, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐπὶ κονσερβαρισμένων σαρδελῶν, εις ἃς εὐρέθη περιεκτικότης 15-45 U. I. εις τὸ μίγμα ἐλαίου σαρδέλλας καὶ ἐλαιολάδου, συνάγεται τὸ συμπέρασμα, ὅτι ἡ κονσερβοποίησις δὲν καταστρέφει αἰσθητῶς τὴν βιταμίνην D.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

#### ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Ταχύτης κρυσταλλώσεως τῆς σακχαρόζης.** Υπό *G. Dubourg* καὶ *R. Saunier*. Bull. Soc. Chim. de France 6, 7, 1196-1208 (1939).

Ἐμελετήθη διὰ μικροσκοπίου, φέροντος προσοφθάλμιον φακόν με μικρομετρικὴν κλίμακα, εις ὑπερκορον διάλυμα ἢ ἀνάπτυξις ἐνὸς κρυστάλλου καὶ ἢ γραμμική του ἐπιμήκυνσις κατὰ δύο διευθύνσεις, εις διαφόρους θερμοκρασίας.

Οἱ εὐνοοῦντες τὴν ταχέϊαν κρυστάλλωσιν ὄροι εἶναι ἡ χαμηλὴ θερμοκρασία καὶ ἡ ἀνάδευσις.

Ἡ αὐξησης τοῦ pH ἐλαττώνει τὴν ταχύτητα. Ὁμοίως ἡ παρουσία καραμέλλας καὶ ἀλάτων, ἰδίᾳ NaCl, CaCl<sub>2</sub> καὶ Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Ἡ ἐπίδρασις τῆς γλυκόζης ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας τοῦ διαλύματος.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Παρασκευὴ ἀπεσταγμένου ὕδατος δι' ἐναλλαγῆς τῶν ἰόντων.** Υπό *R. Loosjes* καὶ *W. R. Domingo*. Chem. Weekblad 36, 50, 835-836 (1939).— *Chimie et Industrie* 43, 4.

Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς παρασκευάζεται ὕδωρ, ἀνάλογον πρὸς τὸ ἀπεσταγμένον, τοῦ ὁποίου ἡ τιμὴ εἶναι 50άκις μικροτέρα τοῦ διὰ τῆς συνήθους μεθόδου λαμβανομένου.

Στηρίζεται ἐπὶ τῆς ποσοτικῆς σχεδὸν καθιζήσεως τῶν ἐν τῷ φύσικῳ ὕδατι περιεχομένων κατιόντων καὶ ἀνιόντων ὑπὸ δύο ὀργανικῶν οὐσιῶν. Ἡ μία ἐξ αὐτῶν εἶναι προϊόν κατεργασίας τοῦ γαιάνθρακος διὰ πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος· ὑπὸ τὴν ἐνεργὸν αὐτῆς μορφήν, ἀντικαθιστᾷ τὰ κατιόντα τοῦ ὕδατος δι' ἰόντων τοῦ ἐν αὐτῷ περιεχομένου ὕδρογόνου.

Ἡ ἄλλη εἶναι κινονιμίνη, ἡ ὁποία, ὑπὸ τὴν ἐνεργὸν τῆς μορφήν, ἀντικαθιστᾷ τὰ ἀνιόντα διὰ τῆς ἐν αὐτῇ περιεχομένης ὕδροξυλιακῆς ὁμάδος.

Ἡ ἀναζωογόνησις τῶν οὐσιῶν τούτων γίνεται εις μὲν τὴν πρώτην δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, εις δὲ τὴν δευτέραν δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου.

Τὸ ἀνθρακικὸν καὶ τὸ πυριτικὸν ὀξύ, ὡς ἀσθενῆ ὀξέα, δὲν συγκρατοῦνται ὑπὸ τῆς κινονιμίνης.

Ἐκ τούτων, τὸ πρῶτον ἀπομακρύνεται διὰ βρασμοῦ ἢ ἀερισμοῦ, τὸ δὲ δεύτερον διὰ προσθήκης ἀργιλικοῦ νατρίου καὶ διηθήσεως.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Η ἀποχρωστικὴ ἰκανότης τοῦ ἐνεργοῦ ἄνθρακος εις τὰ διαλύματα τῆς γλυκόζης.** Υπό *W. Kroner* καὶ *H. Kothe*. Z. Spiritusind. 62, 50, 347-348 (1939).— *Chimie et Industrie* 43, 5.

Ἡ ἀποχρωστικὴ ἰκανότης τοῦ ἐνεργοῦ ἄνθρακος ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος τῆς γλυκόζης· εις ὄξινον περιβάλλον εἶναι οὗτος δραστικώτερος ἢ εις οὐδέτερον.

Ὁ ἀποχρωστικὸς ἄνθραξ, ἀναλόγως τῆς χρησιμοποίησεως μεθόδου διὰ τὴν παρασκευὴν του, καταλείπει εις τὰ διαλύματα τῆς γλυκόζης διαφόρους οὐσίας (ἄσβεστον, ἀλκάλια, ἄλατα θειικά, χλωριούχα, κ.λ.), τὰ ὁποῖα ὁμως, λόγῳ τῆς μικρᾶς ποσότητος δὲν παίζουν ρόλον κατὰ τὴν κατασκευὴν τῆς γλυκόζης.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

#### ΖΥΜΟΧΗΜΕΙΑ

**Παρατηρήσεις ἐπὶ μελάσεως δυσκόλως ζυμουμένης.** Υπό *F. Wendel*. Brenneri-Ztg. 56, 2406 (1939).— *Chimie et Industrie* 43, 4.

Εἰς πολλὰς περιπτώσεις, ἡ μεγαλύτερα αἰτία τῆς ἐλαττωματικῆς ζυμώσεως τῆς μελάσεως ὀφείλεται εις ἠδξημένην περιεκτικότητα εις ἄλατα πτητικῶν λιπαρῶν ὀξέων.

Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἡ μέλασσα μετὰ τὴν ἀραίωσιν καὶ ἐξουδετέρωσιν αὐτῆς, δέον νά βρασθῆ εἰσέτι ἐπὶ 1/2 ὥραν. Οὕτως ἀναβιβάζεται ἡ ἀπόδοσις εις 22-28 cem ἄλκοόλης κατὰ 100 gr οὐσίας.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ