

κνύουν οί συγγραφείς διά λεπτομερών πειραμάτων. Ούτως εις μίγμα $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ καί NaNO_3 εύρέθη 19,5% άμμωνιακόν άζωτον άντί τοῦ πράγματι περιεχομένου 21,04%. Είς έτερον μίγμα έπίσης $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ καί NaNO_3 εύρέθη άμμωνιακόν άζωτον μόνον 15,25% άντί τοῦ περιεχομένου 21,04%· όταν ή επίδρασις τοῦ σιδηροάλατος γίνη έν άτμοσφαίρα CO_2 , αί άνωτέρω άπώλειαι έλαττοῦνται σημαντικῶς.

Έάν έργασθῆ τις εις μίγμα άσβεστιοκυαναμιδίου καί νιτρικου άλατος, ή έπίσημος βελγική μέθοδος δίδει άποτελέσματα έντελῶς άπαράδεκτα· εις μίγμα 0,7 γρ. άγοραίου άσβεστιοκυαναμιδίου περιεκτικότητος 18,43% εις άζωτον καί 0,7 γρ. νιτρικου νατρίου μετά την επίδρασιν τοῦ FeCl_2 έν τῷ άέρι άνευρίσκονται μόνον 13,5% άζώτου διά τὸ άσβεστιοκυαναμιδιον άντί τῶν 18,43%. Είς άτμόσφαιραν CO_2 τὸ οὔτω προσδιοριζόμενον ποσόν άζώτου άνέρχεται εις 18,1%.

Πρὸς άποφυγήν τῶν άνωτέρω σφαλμάτων οί συγγραφείς ώδηγήθησαν νά χρησιμοποιήσουν κατά την επίδρασιν τοῦ σιδηροάλατος όργανικήν τινα ένωσιν δεσμεύουσιν τὸ χλώριον, ὡς π.χ. τερεβινθέλαιον, έκ τῆς παρατηρήσεως των ότι εις μίγμα πλακούντων (ύπολειμμάτων πίεσεως) έλαιοσπόρων, νιτρικου άλατος καί άμμωνιακου τὰ εύρισκόμενα άποτελέσματα πλησιάζουν την πραγματικότητα.

Οὔτως έπιτελοῦντες την διά τοῦ σιδηροάλατος άποσύνθεσιν παρουσία 10 σταγόνων τερεβινθελαίου άνεῦρον :

1) Είς μίγμα νιτρικου-άμμωνιακου άλατος 21% άζωτον άντί τῶν περιεχομένων 21,04%.

2) Είς μίγμα νιτρικου άλατος-άσβεστιοκυαναμιδίου 18,3% άζωτον άντί 18,4%.

3) Είς μίγμα νιτρικου άλατος-πλακούντων βαμβακοσπόρου 4,55% άζωτον άντί 4,66%.

Έν συμπεράσματι οί συγγραφείς άποφαίνονται ότι ή έπίσημος βελγική μέθοδος, άπαράδεκτος ὡς έφαρμόζεται μέχρι σήμερα, άποβαίνει άρκετὰ άκριβῆς, έάν προστεθῆ κατά την διά σιδηροάλατος άποσύνθεσιν σῶμά τι δεσμεῦον τὸ χλώριον.

Ε. Γ. ΣΚΥΛΑΚΑΚΗΣ

Τὸ κουπρένιον ὡς ύποκατάστατον τοῦ φελλου.
Υπό F. Fritz. - Chemiker - Zeitung 61, 737 (1937).

Δι' επίδρασεως άκετυλενίου επί χαλκου λαμβά-

νονται διάφορα έκρηκτικὰ σώματα. Οί Erdmann καί Köthner ὅμως εἶρον ότι, άν διοχετευθῆ εις 230° άκετυλένιον ύπεράνω Cu_2O , ληφθέντος δι' επίδρασεως γλυκόζης επί διαλύματος CuSO_4 εις κατάστασιν λεπτοῦ διαμερισμοῦ, λαμβάνονται όγκῶδεις νιφάδες, άνοικτῶς καστανόχροοι, περιέχουσαι C (77,1 - 77,6%) H (5,6 - 5,7%) καί Cu (14,4 - 15,8%). Διά ζέσεως τοῦ προϊόντος μετ' άραιου ύδροχλωρικού όξέος έπιτυγχάνεται ή έξ αὔτων άπομάκρυνσις τοῦ χαλκου. Βραδύτερον οί Sabatier καί Senderens κατέληξαν εις άνάλογα άποτελέσματα. Οὔτοι διωχέτευον άκετυλένιον ύπεράνω λεπτῶς μεμερισμένου Cu εις θερμοκρασίας 180-250° ὅτε ὁ σωλήν, έν ᾧ θερμαίνεται ὁ χαλκός, πληροῦται διά σπογγῶδους μάζης, ήτις είναι εις θέσιν ν' άπορροφήση μεγάλας εισέτι ποσότητος άκετυλενίου. Τὸ έκ τοῦ άκρου τοῦ σωλήνος έξερχόμενον άέριον περιείχε, πλην μικρῆς ποσότητος άναλλοιώτου άκετυλενίου, αίθάνιον, αίθυλένιον, προπυλένιον, βενζόλιον, στυρόλιον κ.λ.

Μετά τὸ πέρας τῆς αντιδράσεως άπομένει έν τῷ σωλήνι έλαφρόν, κιτρινωπόν σῶμα ὑπό μορφήν μικρῶν βελονῶν, τὸ ὅποιον περιέχει μόνον 1,5% Cu καί είναι άδιάλυτον εις τὰ διάφορα διαλυτικὰ μέσα. Υπό θεικου όξέος δέν προσβάλλεται, εις 400° δέ περίπου άπανθρακοῦται. Καιόμενον άναδίδει έλαφράν άρωματικήν, ὡς άπό λεμονίων, όσμῆν. Δι' ύδροχλωρικού όξέος άπομακρύνεται σχεδόν ὅλος ὁ χαλκός. Η στοιχειακή άνάλυσις τοῦ έλευθέρου χαλκου σώματος συμφωνεῖ πρὸς τὸν τύπον $(\text{C}_7\text{H}_6)_n$. Τὴν ὀνομασίαν κουπρένιον έλαβεν ὡς έκ τοῦ τρόπου τοῦ σχηματισμοῦ αὔτου (curium=χαλκός).

Ο L. Horwitz καί ὁ A. Zander έπέτυχον την έν μεγάλῳ παρασκευῆν τοῦ κουπρένιου, ὁ μὲν πρῶτος δι' επίδρασεως άκετυλενίου επί μίγματος Cu καί Ni, παρουσία όξυγονου ή άέρος, ὁ δέ δεύτερος δι' επίδρασεως άκετυλενίου επί λεπτῶς μεμερισμένου Cu ή CuO εις θερμοκρασίαν 230° καί πίεσιν 15 mm Hg έν τὸς σιδηρῶν στρεφομένων τυμπάνων. Τὸ οὔτω παρασκευαζόμενον κουπρένιον χρησιμεύει πρὸς άντικατάστασιν τοῦ φελλου, αλλά καί πρὸς πλήρωσιν έλαστικῶν άεροθαλάμων, ὡς μονωτικόν τῆς θερμότητος, πρὸς παρασκευῆν linoleum κ.λ. Έν τούτοις είναι βέβαιον ότι τὸ κουπρένιον θά είναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθῆ μετ' έπιτυχίας καί εις ποικίλας άλλας χρήσεις.

Γ. Α. ΒΑΡΒΟΓΛΗΣ

Η ΧΗΜΕΙΑ ΕΙΣ ΤΟ Β' ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟΝ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ *

Τὴν 14ην Ιουνίου ε. ε. συνήλθεν εις Παρισίους τὸ Β' Διεθνές Συνέδριον πετρελαίου. Είς αὔτὸ παρέστησαν 1630 σύνεδροι, άντεπροσωπεύθησαν έπισήμως 33 κράτη καί κατετέθησαν εις τὰ 5 τμήματα τούτου 392 άνακοινώσεις, έξ ὧν αί 127 άφεώρων την φυσικήν, χημείαν καί κατεργασίαν τοῦ πετρελαίου, αί 77

τὰ ὑλικά, τὰς έγκαταστάσεις καί τὰ διάφορα προϊόντα καί αί ὑπόλοιποι την γεωλογίαν καί τὸ οικονομικόν μέρος. Κατωτέρω έκτίθενται έν συντόμῳ τὰ κυριώτερα σημεία τῶν χημικῶν καί χημικοτεχνικῶν άνακοινώσεων.

Έξέλιξις τῶν συνθετικῶν μεθόδων. Τὰ άέρια τὰ παραγόμενα κατά την πυρόλυσιν (cracking) τοῦ πετρελαίου, μέχρι πρὸ ὀλίγων έτῶν έχάνοντο ή έχρησιμοποιοῦντο ὡς καύσιμος ὕλη. Ο Ipatieff πρὸ τριά-

* Κατά τὸν Ch. Berthelot.—Chimie et Industrie 38, 632-646 (1937).

κοντα έτων είχε καταδείξει την δυνατότητα πολυμερισμού του αιθυλενίου εις 350-400° C και υπό πίεσιν. Η μελέτη κατέδειξεν ότι η αντίδρασις υποβοηθείται υπό ώρισμένων καταλυτών με βάσιν το φωσφορικόν όξυ και φωσφορικά άλατα. Τα προϊόντα του πολυμερισμού είναι κεκορεσμένοι, άκόρεστοι, άρωματικοί και ναφθενικοί υδρογονάνθρακες, δηλαδή όλη ή σειρά των φυσικών πετρελαίων. Αί εκ των προϊόντων αυτών παραγόμεναι βενζίναι χαρακτηρίζονται από έξαιρετικά ύψηλόν δείκτην όκτανίου (80 και άνω) και είναι καταλληλόταται διά τους νέους κινητήρας ύψηλης συμπίεσεως.

Οί Ipatieff και Egloff άνεκοίνωσαν επίσης μέθοδον κατεργασίας άερίων πλουσίων εις κεκορεσμένους υδρογονάνθρακας, συνισταμένην εις διοχέτευσιν των άερίων αυτών πρώτον διά διαπύρου Ni μετά FeSO₄, όποτε γίνεται η αντίδρασις $CH_4 \rightarrow >CH_2 + H_2$, δηλαδή γένεσις άκορέστων υδρογονανθράκων, και κατόπιν επί καταλύτου εκ φωσφορικών άλάτων, FeSO₄ και MnSO₄. Αί αντιδράσεις εκτελούνται υπό πίεσιν 12 άτμ. ή πρώτη και 40 ή δευτέρα και αί θερμοκρασίαι δι' άμφοτέρας φθάνουν μέχρις 980°. Διά της μεθόδου ταύτης παρήχθησαν από φυσικά άέρια 1-2 λίτρα βενζίνης κατά 1 κυβ. μέτρον. Ίδιαιτέρα σημασία αποδίδεται εις τον συνδυασμόν των μεθόδων αυτών με τας μεθόδους Bergius και Fischer.

Επί της υδρογονώσεως των βαρέων πετρελαίων άνεκοινώθη ότι εις 300-350° και 200-300 άτμ. επιτυγχάνεται παρουσία τριθειομολυβδαινίου ή παραγωγή μέχρι 50% βενζίνης σημ. ζέσεως κάτω των 150°. Επί της μεγάλης άγγλικής έγκαταστάσεως του Billingham, υδρογονώσεως γαιανθράκων, έγνώσθη ότι αύτη δέν άνταπεκρίθη εις τας προσδοκίας, ότι ή παραγωγή φθάνει μόνον τα 75% της προβλεφθείσης, κρίνεται δε προτιμοτέρα ή γερμανική και ή Ιταλική κατεύθυνσις της υδρογονώσεως ασφάλτου, πετρελαίων και πισσών διαφόρων προελεύσεων. Εις την Γερμανίαν τείνουν σήμερα εις την έξης μέθοδον έργασίας: Πλινθοποίησιν των λιγνιτών, απόσταξιν τούτων εις χαμηλήν θερμοκρασίαν όποτε διατηρούν ως ήμικώκ το σχήμα των και αποδίδουν 7% πίσσης, και υδρογόνωσιν της πίσσης. Το υδρογόνον παράγεται από ύδραέριον εκ του ήμικώκ ή έξ άλλης ύλης. Εις την κατασκευήν των σωλήνων αντιδράσεως και των καταλυτών έπετεύχθησαν πολλάί πρόοδοι, καθώς και εις τας ποσοτικές αποδόσεις και την ποιότητα της βενζίνης (δείκτης όκτανίου 65 έναντι 48 άλλοτε).

Ίδιαιτερον ενδιαφέρον παρουσίασε μία νέα μέθοδος αποστάξεως λιγνιτών του Michot-Dupont διά μεθυλιώσεως. Η μέθοδος αποβλέπει εις μετατροπήν των άφθόνων φαινολών της πίσσης, κατά την στιγμήν της αποστάξεως, εις υδρογονάνθρακας δι' αντικαταστάσεως του -OH διά του -CH₃; επιτυγχάνει δε τούτο διά της προσθήκης 1,5% (CH₃.COO)₂Ca, 2-4% Na₂CO₃ και 1% Fe (ρινίσματα), άνευ πίεσεως, δι' αποστάξεως εις 500° εις λεπτόν στρώμα (70-90 χιλ.). Τα έξοδα έγκαταστάσεως λέγεται ότι θα είναι μικρότερα πάσης άλλης μεθόδου και ή απόσταξις καταλήγει εις παραγωγήν κυρίως άρωματικών υδρο-

γονανθράκων, ένω το ήμικώκ γίνεται έντελώς δευτερεύον προϊόν.

Διά την παρασκευήν βενζινών με ύψηλόν δείκτην όκτανίου, δύνανται ήδη να χρησιμοποιηθούν έπωφελέστατα αί μέθοδοι υδρογονώσεως επί υδρογονανθράκων κατά προτίμησιν άρωματικών ή και όλεφινικών. Αί παραγόμεναι βενζίναι έχουν δείκτην όκτανίου περί το 80, δύνανται δε διά μολυβδοτετρααιθυλίου (0,8-1,5%₀₀) να αναβιβασθῆ ούτος μέχρις 100.

Εξέλιξις των μεθόδων καθαρισμού. Η συνήθης μέθοδος άπομακρύνσεως των θειοενώσεων από τα παράγωγα του πετρελαίου είναι ή κατεργασία με διάλυμα μολυβδικού νατρίου (Doctor Treatment). Αύτη ήρχισεν αντικαθισταμένη διά κατεργασίας με ξηρόν CuSO₄ άποτεθειμένον μετά NaCl ή NH₄Cl επί άποχρωστικής γῆς. Ούτως επιτυγχάνεται ή άποθείωσις πετρελαίου με 0,02% χαλκούχον γῆν, συγχρόνως δε και ή άποχρωματισμός με 0,5% καθαρὰν άποχρωστικήν γῆν διά άναμίξεως επί 1/2 ώραν και διηθήσεως.

Σοβαρωτάτας προόδους έπετέλεσαν αί μέθοδοι παραγωγής λιπαντικών ελαίων από βαρέα ελαία διά της χρήσεως διαλυτικών υγρών προς άποχωρισμόν των ασφαλτικών και άλλων επιβλαβών συστατικών. Ως διαλυτικά χρησιμοποιούνται νιτροβενζόλιον, φαινόλη, κρεσόλη κ.λ., ή και άνόργανα υγροποιημένα άέρια (SO₂) ή μίγματα τούτων, άποφεύγεται δε ούτως ή πολυδάπανος κατεργασία διά H₂SO₄ και αί ύπ' αύτης προκαλούμεναι άπώλειαι.

Εις τας μεθόδους αναλύσεως των πετρελαίων εισηγήθησαν μετ' έπιτυχίας τα φάσματα Raman, χρησιμοποιθέντα κυρίως εις τον καθορισμόν των περιεχομένων ενώσεων.

Εις το συνέδριον έξετέθησαν επίσης αί νεώτεραι έρευναι επί της όξειδώσεως και διαβρώσεως σιδήρου και χάλυβος και αί μέθοδοι προστασίας τούτων διά των νεωτέρων βερνικίων με βάσιν νέας ένώσεις κυταρίνης και συνθετικής ρητίνας. Η βιομηχανία των πετρελαίων ενδιαφέρεται όλως ιδιαιτέρως διά την προστασίαν των μεγάλων δεξαμενών και των μακρών σωληνώσεων. Διά τας σωληνώσεις αξίζει να αναφερθῆ μία ήλεκτρική μέθοδος. Κατά την έπαφήν του σιδήρου με το έδαφος δημιουργείται ήλεκτρική στήλη με άνοδον τον Fe, τούτο δε είναι ή άπαρχή της διαβρώσεως. Προς πρόληψιν τούτου διοχετεύουν εις τας σωληνώσεις ήλεκτρικόν ρεύμα 0,8 V, το όποιον εις έρήμους εκτάσεις παράγεται διά μικρών άνεμοκινήτων αυτομάτων σταθμών έγκατεστημένων καθ' ώρισμένα διαστήματα.

Εύχαι του Συνεδρίου. Εις το τέλος του Συνεδρίου διετυπώθησαν εύχαι αναφερόμεναι εις την δημιουργίαν κοινής διεθνούς ονοματολογίας και μεθόδων αναλύσεως του πετρελαίου, εις την μελέτην της σχέσεως Ιξότητος και θερμοκρασίας, εις την συγκέντρωσιν στοιχείων επί των φαινομένων διαβρώσεως και γενικών στατιστικών δεδομένων επί της διεθνούς θέσεως των παραγών του πετρελαίου κ.λ., άνετέθη δε εις μόνιμον έπιτροπήν έδρεύουσαν έν Λονδίνω ή παρακολούθησις των ζητημάτων και ή διοργάνωσις του προσεχούς Συνεδρίου διά το 1940.