

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικητική Ἐπιτροπή : Ι. Ν. Ζαγανιάρης, Ι. Δ. Κανδήλης, Α. Δ. Σαραντίτης, Ν. Σ. Κερνής

ΕΤΟΣ Β΄.

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 1937

ΑΡΙΘ. 4

ΑΝΑΣΤ. Σ. ΚΩΝΣΤΑ

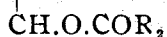
Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ
ΕΙΣ ΤΗΝ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ ΤΩΝ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ

ΑΝΑΤΥΠΟΝ

Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΙΣ ΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ ΤΩΝ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ*)

Υπό τοῦ κ. ΑΝΑΣΤ. Σ. ΚΩΝΣΤΑ, χημικοῦ,
Διδάκτορος τῶν Φυσικῶν Ἐπιστημῶν.

Τὰ λίπη καὶ τὰ ἔλαια προέρχονται ἐκ τοῦ ζωϊκοῦ καὶ τοῦ φυτικοῦ βασιλείου καὶ χρησιμοποιοῦνται κυρίως πρὸς διατροφήν καὶ πρὸς παρασκευὴν σαπῶνων, ὡς καὶ δι' ἄλλας χρήσεις. Ἡ χημικὴ σύστασις αὐτῶν εἶναι γνωστὴ ἐκ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Chevreul ἀπὸ τὰς ἀρχὰς τοῦ παρελθόντος αἰῶνος. Ὡς γνωστόν, τὰ λίπη καὶ τὰ ἔλαια ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἀπλοῦς καὶ μικτοῦς ἐστέρας τῆς γλυκερίνης μετ' ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων, ἔχουν δηλαδὴ τὸν γενικὸν τύπον:



ὅπου R₁, R₂, R₃ εἶναι ρίζαι κεκορεσμένων ἢ ἀκορεστών ὑδρογονανθράκων τῆς ἀλειφατικής σειρᾶς μετ' ἀριθμὸν ἀτόμων C μεταξὺ 10 καὶ 20 καὶ συνηθέστερον 15 καὶ 17.

Αἱ εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων ἐφαρμοσθεῖσαι συνθετικαὶ μέθοδοι ἀπέβλεψαν εἰς τὰ ἑξῆς:

- 1) Συνθετικὴν παρασκευὴν γλυκερίνης.
- 2) Συνθετικὴν παρασκευὴν ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων.
- 3) Συνθετικὴν παρασκευὴν γλυκεριδίων.
- 4) Συνθετικὴν παρασκευὴν νέου τύπου σαπῶνων καὶ ἐμουλγικῶν μέσων.
- 5) Ὑδρογόνωσιν τῶν ἐλαίων.
- 6) Πολυμερισμοὺς κ.λ.

Συνθετικὴ παρασκευὴ γλυκερίνης.

Ἡ παρασκευὴ τῆς γλυκερίνης διὰ καθαρῶς συνθετικῆς ὁδοῦ, ἂν καὶ δυνατὴ, δὲν κατέστη οἰκονομικῶς συμφέρουσα. Ἀντιθέτως ἐφηρμόσθη εἰς Γερμανίαν καὶ Αὐστρίαν κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πολέμου βιοχημικὴ μέθοδος παρασκευῆς, ἡ δὲ οὕτω ληφθεῖσα γλυκερίνη ἐκλήθη πρωτόλη. Εἶναι γνωστόν ὅτι κατὰ τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν παράγονται τελικῶς καὶ μικρὰ ποσὰ γλυκερίνης καὶ ἡ μελέτη τῶν κατὰ τὴν ζύμωσιν ταύτην λαμβανουσῶν χώραν ἐνδιάμεσων ἀντιδράσεων ἀπέδειξεν ὅτι ἡ γλυκερίνη εἶναι μετὰ τῆς ἀκεταλδεϋδης μεταξὺ τῶν ἐνδιάμεσων παραγῶγων¹⁾. Δι' ἐκτελέσεως τῆς ζυμώ-

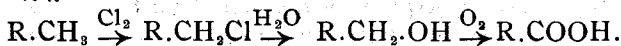
σεως εἰς ἀλκαλικὸν μέσον καὶ παρουσίᾳ θειώδους νατρίου, δι' εἰδικῶς εἰθισμένης ζύμης, ἐπιτυγχάνεται σημαντικωτάτη αὐξήσις τῆς ἀποδόσεως εἰς γλυκερίνην μετ' ἀσύνχρονον αὐξήσιν τῆς ἀκεταλδεϋδης εἰς βάρους τῆς ἀλκοόλης. Αἱ ἀποδόσεις ἔφθασαν μέχρι 30% γλυκερίνης ἐπὶ τοῦ σακχάρου, ἀλλ' ὁ καθαρισμὸς τῆς οὕτω παραγομένης γλυκερίνης ἦτο πολὺ δυσχερὴς καὶ ἡ μέθοδος ἐγκατελείφθη μετὰ τὴν λήξιν τοῦ πολέμου. Τελευταίως μελετᾶται καὶ πάλιν εἰς τὰς Ἡνωμένας Πολιτείας καὶ ἔχουν βελτιωθῆ σημαντικῶς αἱ συνθήκαι τῆς ἐργασίας.

Παρ' ἡμῖν ἐμελέτησεν ὁ κ. Π. Κριάρης μέθωδον ἀποβλέπουσαν εἰς τὴν ἀνάκτησιν τῆς γλυκερίνης τῆς παραγομένης κατὰ τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν τοῦ γλεύκου τῆς σταφίδος. Ἡ μέθοδος αὕτη, συνισταμένη εἰς ἐπανειλημμένην ἐκχύλισιν τῆς ξηρᾶς σταφίδος διὰ βινάσσης ἐκ προηγουμένων ζυμώσεων, εἰς τρόπον ὥστε νὰ ἐπιτευχθοῦν σχετικῶς πυκνὰ διαλύματα γλυκερίνης καὶ καταστῆ²⁾ συμφέρουσα ἡ κατεργασία τούτων, εὐρίσκεται ἀκόμη εἰς τὸ στάδιον τῶν δοκιμῶν.

Σύνθεσις ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων.

Ἐπανειλημμένοι προσπάθειαι ἐγένοντο καὶ συνεχίζονται πρὸς συνθετικὴν παραγωγήν ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων ὁμοίων πρὸς τὰ εὐρισκόμενα εἰς τὰ λίπη καὶ τὰ ἔλαια. Ὡς πρώτη ὕλη ἐχρησιμοποίηθησαν ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον οἱ ἀνωτεροὶ ὑδρογονάνθρακες τῶν πετρελαίων.

Μεταξὺ τῶν πρώτων προταθεισῶν μεθόδων ἐργασίας ἦτο ἡ βασιζομένη εἰς χλωρίωσιν τῶν ὑδρογονανθράκων, ὑδρόλυσιν τῶν χλωρισπαραγῶγων πρὸς ἀνωτέρας ἀλκοόλας καὶ ὀξειδωσιν τούτων πρὸς καρβονικὰ ὀξέα κατὰ τὸ σχῆμα:



Ἡ μέθοδος δὲν ἔδωκεν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα, διότι παράγονται πολλὰ δευτερεύοντα προϊόντα μειώνοντα τὴν ἀπόδοσιν εἰς βαθμὸν ὥστε νὰ μὴ συμφέρη οἰκονομικῶς. Συμπερωτέρα ἀπεδείχθη ἡ ἀπ' εὐθείας ὀξειδωσις τῶν ὑδρογονανθράκων. Ἐκ τῶν δοκιμασθέντων διαφόρων ὀξειδωτικῶν μέσων καταλληλότερον ἀπεδείχθη τὸ ἀέριον ὀξυγόνον καὶ δι' ἡραιωμένου δι' ἄδρανῶν ἀερίων εἴτε ὑπὸ μορφήν κοινοῦ ἀέρος εἴτε καὶ ἀέρος ἡραιωμένου διὰ καθαρῶν καυσαερίων. Ἡ ἀντίδρασις δίδει τὰς καλυτέρας ἀποδόσεις εἰς θερμοκρασίας 120—150° ὑπὸ πίεσιν ὀλίγων ἀτμοσφαιρῶν καὶ παρουσίᾳ δια-

*1) Διάλεξις γενομένη ἐν τῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημείου τοῦ Πανεπιστημίου τὴν 20ὴν Ἰανουαρίου 1937 κατὰ τὴν 69ην συνάθροισιν τῆς σειρᾶς τῶν Ὁμιλιῶν ἐπὶ θεμάτων Χημείας καὶ Φυσικῆς.

1) Μ. Ο. Δέφνερ, Ἀλκοολικὴ ζύμωσις. Γλυκόλυσις. Χημικὰ Χρονικὰ Α', 57 (1936).

φόρων καταλυτών. Ὡς καταλύται φαίνονται καταλληλότεροι ὁ κοινός νατριοσάπων, οἱ σάπωνες βαρέων μετάλλων καὶ ἰδίᾳ τοῦ μαγγανίου, ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου, ὀξειδίου τοῦ ἀσβεστίου, ὀξειδία ἢ ἄλατα βαρέων μετάλλων. Ἐπίσης ἡ παρουσία ὑδρατμοῦ προκαλεῖ αἰσθητὴν βελτίωσιν τῶν ἀποδόσεων. Διὰ παρατάσεως τῆς διοχετεύσεως τοῦ ἀέρος εἰς ἐπὶ 20 ὥρας καὶ ἄνω ἐπιτυγχάνεται παραγωγή προϊόντος μὲ μόνον 10—15% ὑδρογονάνθρακος. Τὰ ὑπόλοιπα ἔχουν μεταβληθῆ εἰς προϊόντα ὀξειδώσεως, μεταξύ τῶν ὁποίων ὑπερτεροῦν μὲν τὰ ἀνώτερα ὀξέα, ἀλλὰ συνυπάρχουν εἰς μεγάλας ἀναλογίας καὶ ἀνυδρίται, λακτόναι, ἀλκοόλαι, ὀξυοξέα, ἐστολιδία καὶ προϊόντα μικροῦ μοριακοῦ βάρους προερχόμενα ἐκ διασπάσεων τῶν ἀρχικῶν μορίων. Διὰ τὸν καθαρισμὸν τῶν παραχθέντων προϊόντων ἐκτελεῖται κλασματικὴ ἀπόσταξις ἐν κενῷ ἢ προτιμότερον σαπωνοποιήσις τοῦ προερχόντος μίγματος καὶ διαχωρισμὸς τῶν μὴ σαπωνοποιησίμων συστατικῶν διὰ ἐκχυλιστικῶν ὑγρῶν.

Ἡ φύσις τῶν παραγομένων ὀξέων ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ὑποβληθεῖσαν εἰς ὀξειδωσιν πρώτην ὕλην. Οὕτως ἀπὸ ὑδρογονάνθρακος μὲ 10 ἕως 20 ἄτομα C λαμβάνονται ὀξέα ὅμοια πρὸς τὰ ἀπαντώντα εἰς τὰ λίπη καὶ τὰ ἔλαια.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πολέμου ἐμελετήθη ἐκτενῶς ἐν Γερμανίᾳ ἡ ἀνωτέρω ἐργασία, ἀπεμονώθησαν τὰ λιπαρὰ ὀξέα, δι' ἐστεροποιήσεως δὲ τούτων μὲ ἀλκοόλην ἢ γλυκόλην παρεσκευάσθησαν βρώσιμα λίπη τῶν ὁποίων οἱ ὀργανοληπτικοὶ χαρακτῆρες δὲν διέφερον φαίνεται πολὺ ἀπὸ ἄλλα λίπη καὶ ἔλαια τῆς ἐποχῆς ἐκείνης. Σήμερον ἐξακολουθεῖ ἡ μελέτη τοῦ προβλήματος πρὸς καθορισμὸν τῶν καλυτέρων συνθηκῶν ἐργασίας καὶ πρὸς ἐξεύρεσιν τῶν καταλληλοτέρων καταλυτῶν καὶ τὰ παραγόμενα λιπαρὰ ὀξέα χρησιμοποιοῦνται πρὸς παραγωγήν εἰδικῶν τύπων σαπῶνων διὰ βιομηχανικὰς χρήσεις.

Σύνθεσις γλυκεριδίων.

Ἡ ἐστεροποιήσις τῶν λιπαρῶν ὀξέων ἐφηρμόθη διὰ πρώτην φοράν βιομηχανικῶς εἰς τὴν Γερμανίαν κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πολέμου. Ἐλλείπει γλυκερίνης παρεσκευάζοντο αἰθυλικοί καὶ γλυκολικοί ἐστέρες μετὰ λιπαρῶν ὀξέων διαφόρων προελεύσεως. Ὁ Frank περιγράφει μέθοδον συνθέσεως χρησιμοποιούσαν ὡς καταλύτην πυκνὸν H_2SO_4 καὶ ἐφαρμοσθεῖσαν ὡς φαίνεται, ἡ ὁποία ἐκτελεῖται εἰς 70-80°. Μετὰ τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως ἐπακολουθεῖ διαχωρισμὸς ἀπὸ τὸ H_2SO_4 , ἀπομάκρυνσις τῶν μὴ ἐστεροποιηθέντων ὀξέων διὰ $NaOH$, ἀποχρωματισμὸς καὶ ἀπόσμησις. Ἐννοεῖται ὅτι ἀφ' ἐνὸς ἢ κακῆ ποιότητος τῶν λιπαρῶν ὀξέων, ἀφ' ἑτέρου ἢ ἐπίδρασις τοῦ H_2SO_4 καθίστων δυσκολῶτατον τὸν καθαρισμὸν καὶ τὴν παραγωγήν προϊόντων μὲ καλὰς ὀργανοληπτικὰς ἰδιότητες.

Μὲ τὴν σύνθεσιν διὰ γλυκερίνης ἡσχολήθη

ἐκ τῶν πρώτων ὁ Twitchell χρησιμοποιῶν ὡς καταλύτην τὸ περίφημον ἀντιδραστήριόν του ὑδρολύσεως τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων. Τὸ ἀντιδραστήριον αὐτὸ εἶναι, ὡς γνῶστόν, σουλφοξὺ λαμβανόμενον δι' ἐπίδρασεως πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ μίγματος ναφθαλίνης καὶ ἐλαϊκοῦ ὀξέος. Ἡ ὄρασις του εἶναι διττή, ὀφειλομένη ἀφ' ἐνὸς εἰς τὴν μεγάλην του ἰκανότητα νὰ ἐμουλγοποιῇ τὰ λίπη καὶ ἀφ' ἑτέρου εἰς τὴν καταλυτικὴν ἐπίδρασιν τῆς σουλφομάδος του. Ἐνῶ εἰς τὴν ὑδρόλυσιν τῶν λιπαρῶν οὐσιῶν ἔχει εὐρυτάτην βιομηχανικὴν ἐφαρμογήν, διὰ τὴν ἐστερικὴν σύνθεσιν δὲν ἐχρησιμοποιήθη βιομηχανικῶς. Τελευταίως ἐμελετήθη ὑπὸ τῶν κ.κ. Ζαγανιάρη καὶ Βάρβογλη²⁾ ἡ συνθετικὴ ἰκανότης τούτου ἐπὶ διαφόρων ἐστέρων μὲ πολὺ ἐνδιαφέροντα ἀποτελέσματα.

Ἡ πρᾶξις ἀπέδειξεν ὅτι ἐν μεγάλῳ ἢ ἐστερικῇ σύνθεσις τῶν λιπαρῶν ὀξέων μετὰ γλυκερίνης εἶναι πραγματοποιησίμος ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὰ χρησιμοποιούμενα ὀξέα καὶ ἡ γλυκερίνη εἶναι τελείως καθαρὰ καὶ λαμβάνεται πρόνοια καλῆς ἀναταράξεως καὶ συνεχοῦς ἀπομακρύνσεως τοῦ ὕδατος τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ἀντίδρασις ἐπιταχύνεται καταλυτικῶς διὰ τῆς παρουσίας σαπῶνων βαρέων μετάλλων εἰς ἀναλογίας μέχρι 3% περίπου. Ἡ ἐστεροποιήσις βαίνει βαθμιαίως, σχηματιζομένων ταχύτατα κατ' ἀρχὰς μονογλυκεριδίων, τὰ ὁποῖα, τῇ ἐπίδρασει τῶν λιπαρῶν ὀξέων, μεταβάλλονται εἰς δι- καὶ τέλος εἰς τριγλυκερίδια.

Τὰ δι' ἐστεροποιήσεως παραγόμενα λίπη καὶ ἔλαια διαφέρουν τῶν φυσικῶν. Π.χ. ἂν ὑδρολύσωμεν ζωϊκὸν λίπος καὶ τὰ ἐξ αὐτοῦ παραχθῆσόμενα καθαρὰ λιπαρὰ ὀξέα ἀνασυνθέσωμεν διὰ γλυκερίνης, δὲν θὰ λάβωμεν λίπος τελείως ὅμοιον πρὸς τὸ ἀρχικόν, διότι ἡ ταχύτης ἐστεροποιήσεως τῶν διαφόρων λιπαρῶν ὀξέων εἶναι διάφορος καὶ οὕτω παράγονται κατὰ προτίμησιν ἄπλᾳ γλυκερίδια, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν πληθώραν τῶν ἐν τῇ φύσει ἀπαντώντων μικτῶν γλυκεριδίων.

Ἡ δι' ἐστεροποιήσεως συνθετικὴ παραγωγή λιπῶν καὶ ἐλαίων, ἂν καὶ ἐκτελεῖται σήμερον βιομηχανικῶς, δὲν ἀπέκτησε μεγάλην σημασίαν, διότι ἡ πρὸς τὸν σκοπὸν τούτων ἀπαιτουμένη γλυκερίνη θὰ προέλθῃ πάντως ἐκ σαπωνοποιήσεως λιπαρῶν οὐσιῶν καὶ ἡ τιμὴ τῆς εἶναι τοιαύτη ὥστε νὰ καθιστᾷ τὴν σύνθεσιν ἀσύμφορον.

Πλὴν τῆς ἐστεροποιήσεως ἐμελετήθη σοβαρῶς καὶ ἡ βιολογικὴ σύνθεσις τῶν λιπῶν καὶ τῶν ἐλαίων ἐκ σακχάρου. Εἶχον παρατηρηθῆ εἰς ἐπιφανειακὰς καλλιέργειας, εἰς τὸ χῶμα, ἐπὶ σακχαρούχων φυτικῶν χυμῶν κ.λ. μονοκύτταροι ὀργανισμοὶ πλουσιώτατοι εἰς λίπος. Ἡ λεπτομερὴς μελέτη τοῦ ζητήματος ἀπέδειξεν

²⁾ J. N. Zaganiaris - G. A. Varvoglis, Studien mit Twitchells Reagens, I. Mitteil.: Über Twitchells Reagens als Esterbildner. - Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft 69, 2277 (1936). Χημικά Χρονικά Α', 164 (1936).

ἴτι ἡ γένεσις τοῦ λίπους συνδέεται μὲ μείωσιν τῆς πλασματικῆς οὐσίας τοῦ κυττάρου καὶ ὅτι τὰ ὑποστάντα τὴν πάχυνσιν αὐτὴν κύτταρα δὲν πολλαπλασιάζονται πλέον, δηλαδὴ εὐρίσκονται εἰς στάδιον ἐκφυλισμοῦ καὶ καταπτώσεως.

Τὸ φαινόμενον ἐμελετήθη ἐπὶ ἐνὸς μύκητος, τοῦ *Endomyces Vernalis* Ludwig, καὶ ἐξηκριβώθη ὅτι οὗτος δύναται νὰ ἀναπτυχθῆ ἤχι μόνον ἐπὶ διαλυμάτων τῶν περισσοτέρων σακχάρων, ἀλλ' ἀκόμη καὶ εἰς τὰ ἀπόνερα τῆς διὰ θειώδους νατρίου καταργασίας τοῦ ζύλου, τὰ ὁποῖα εἶναι, ὡς γνωστόν, πλοῦσια εἰς ὑδατάνθρακα. Ἐπίσης παρατηρήθη ὅτι καὶ πολλοὶ ἄλλοι μικροργανισμοὶ ἔχουν τὴν ἰκανότητα τῆς παραγωγῆς λίπους ὑπὸ καταλλήλους συνθήκας καὶ μάλιστα ἤχι μόνον ἀπὸ ὑδατάνθρακα ἀλλὰ καὶ ἀπὸ ἀλκοόλην.

Ὁ Lindner, ὁ ὁποῖος ἐξετέλεσε τὰς σπουδαιότερας μελέτας ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου, δὲν θεωρεῖ ἀπίθανον τὴν παραγωγὴν ἐνὸς εἰδικοῦ λιπομύκητος ὥστε νὰ ἐπιτευχθῆ ἡ βιομηχανικὴ παρασκευὴ λίπους διὰ βιολογικῆς ὁδοῦ.

Νέοι σάπωνες.

Τὸ κοινότερον καὶ πασίγνωστον ἀπορρυπαντικὸν μέσον εἶναι ὁ σάπων, ἀποτελούμενος κατὰ κανόνα ἀπὸ ἄλατα νατρίου τῶν ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων. Ἡ πρώτη ἀφορμὴ εἰς τὴν μελέτην πρὸς ἐξεύρεσιν ἀνωτέρων ἀπορρυπαντικῶν μέσων ἐδόθη ἀπὸ τὴν μελέτην τῶν προϊόντων ἐπιδράσεως πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος ἐπὶ ἐλαίων, τῶν γνωστῶν ὡς ἐλαίων τουρκικοῦ ἐρυθροῦ καὶ χρησιμοποιουμένων εὐρύτατα εἰς τὴν κλωστοῦφαντουργίαν.

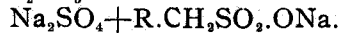
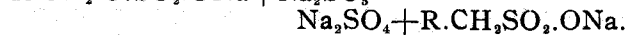
Τὸ H_2SO_4 δύναται νὰ ἐπιδράσῃ ἐπὶ ἐνὸς ἐλαίου κατὰ τοὺς κάτωθι διαφόρους τρόπους :

- 1) Νὰ διασπάσῃ τὸν διπλοῦν δεσμόν τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος διὰ σουλφουρώσεως.
- 2) Νὰ ἐστεροποιήσῃ τὴν ὑδροξυλικὴν ὁμάδα ἐνὸς ὀξυοξέος.
- 3) Νὰ ἀντικαταστήσῃ ἐν οἰονδήποτε H διὰ τῆς σουλφομάδος.
- 4) Νὰ προκαλέσῃ ὑδρολυτικὴν διάσπασιν τοῦ γλυκεριδίου πρὸς γλυκερίνην καὶ ὀξύ.
- 5) Νὰ προκαλέσῃ ὀξειδῶσιν, ἀναγόμενον πρὸς SO_2 .
- 6) Νὰ προκαλέσῃ σχηματισμὸν ἐστολιδίων δι' ἐστεροποιήσεως τοῦ ὑδροξυλίου ἐνὸς ὀξυοξέος διὰ τοῦ καρβοξυλίου ἐνὸς ἄλλου, καὶ τέλος κατὰ ποικίλους ἄλλους τρόπους.

Εἶναι φανερόν κατόπιν τούτων ὅτι τὰ προϊόντα τῆς ἐπιδράσεως τοῦ H_2SO_4 θὰ εἶναι ποικιλώτατα, ἐξαρτώμενα ἤχι μόνον ἀπὸ τὸ ἔλαιον, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὰς συνθήκας τῆς ἐπιδράσεως, ἥτοι πυκνότητα, θερμοκρασίαν, ἀνακίνησιν, διάρκειαν κ.λ. Παραλλήλως πρὸς τὸ H_2SO_4 χρησιμοποιεῖται συχνὰ καὶ τὸ χλωροσουλφονικὸν ὀξύ, $ClSO_3H$. Τὰ οὕτω παραγόμενα σουλφουρέλαια καὶ σουλ-

φονέλαια εἶναι ὑδροδιαλυτὰ καὶ ἔχουν ἰκανότητα διαβρεκτικὰς πολὺ ἀνωτέρας τῶν κοινῶν σαπῶνων, χρησιμοποιοῦνται δὲ εὐρύτατα εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν κλωστικῶν ὑλῶν, τὴν βυρσοδεψίαν κ.λ. Ὅμοίαις χρήσεσι ἔχουν καὶ οἱ διὰ σαπωνοποιήσεως τούτων παρασκευαζόμενοι σάπωνες.

Εἰς πλείστας περιπτώσεις εἶχεν ἀποδειχθῆ ἐπιβλαβὴς ἡ παρουσία τῆς καρβοξυλικῆς ὁμάδος διὰ πολλὰς ἐφαρμογὰς τῶν σαπῶνων, διὸ καὶ εἶχεν ἐπιδιωχθῆ ἡ ἐξουδετέρωσις ταύτης εἴτε δι' ἐστεροποιήσεως, εἴτε διὰ ἀμιδῶσεως κ.ο.κ. Πρότινων ὁμῶς ἐτῶν παρεσκευάσθησαν καὶ νέα εἶδη ἀπορρυπαντικῶν μέσων, μὴ περιέχοντα πλέον τὴν καρβοξυλικὴν ὁμάδα. Πρὸς ἀπομάκρυνσιν ταύτης ἐκτελεῖται ὑπὸ συνθήκας περιγραφόμενας κατωτέρω ὑδρογόνωσις τῆς καρβοξυλικῆς ὁμάδος πρὸς ἀλκοολικὴν. Οὕτω π.χ. ἐκ τοῦ στεατικοῦ ὀξέος, $C_{17}H_{35}COOH$, παράγεται ἡ στεατικὴ ἀλκοόλη, $C_{17}H_{35}CH_2OH$. Διὰ σουλφουρώσεως τῶν ἀλκοολῶν τούτων λαμβάνονται ὀξέα τοῦ γενικοῦ τύπου $R.CH_2.O.SO_3OH$, ἥτοι ὀξεῖνοι θεικοὶ ἐστέρες τῶν ἀνωτέρων ἀλκοολῶν, καὶ ἐξ αὐτῶν τὰ διὰ νατρίου ἄλατα. Ἐκ τούτων δι' ἐπιδράσεως θειώδους νατρίου δύναται νὰ παραχθοῦν τὰ σουλφονωμένα παράγωγα :



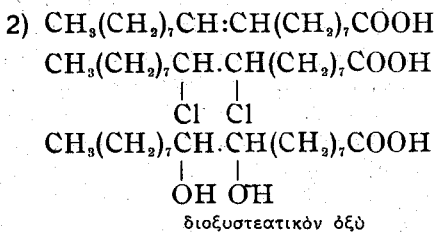
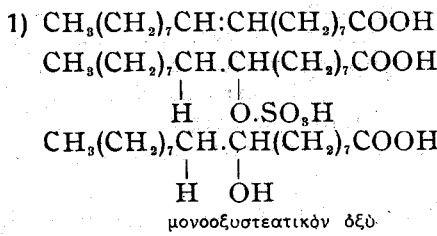
Τὰ σώματα ταῦτα φέρονται εἰς τὸ ἐμπόριον ὡς νέοι τύποι σαπῶνων. Ἐναντι τῶν κοινῶν σαπῶνων ἔχουν πολλὰ πλεονεκτήματα καὶ διὰ πολὺ μεγαλυτέρας ἐμουλγοποιητικὰς καὶ ἀπορρυπαντικὰς ἰκανότητας (πενταπλασίως καὶ ἄνω τῶν κοινῶν σαπῶνων), δὲν σχηματίζουν διὰ τῶν ἐν τῷ κοινῷ ὕδατι περιεχομένων ἀλάτων ἀδιάλυτους σάπωνας Ca καὶ Mg , δύναται νὰ χρησιμοποιηθοῦν εἰς ὀξείνα διαλύματα κ.ο.κ. Διὰ τῶν πλεονεκτημάτων αὐτῶν οἱ ἀλκοολοσουλφονικοὶ σάπωνες εἰσεχώρησαν ἤδη εἰς τὰς κλωστοῦφαντουργικὰς βιομηχανίας καὶ ἀρχίζουν νὰ ἐμφανίζονται καὶ εἰς σάπωνας οἰκιακῆς χρήσεως^{*)}.

Ὑδρογόνωσις.

Λόγω τῆς μεγαλυτέρας τιμῆς τῶν λιπῶν ἡ βιομηχανία ἐπέδωθη εἰς προσπαθείας μετατροπῆς τῶν εἰς τὰ ἔλαια περιεχομένων ὑγρῶν λιπαρῶν ὀξέων εἰς στερεὰ. Αἱ πρῶται προσπάθειαι ἐγένοντο ἤδη πρὸ 80 ἐτῶν καὶ εἶχον ὡς βᾶσιν τὴν ἐλαϊδικὴν ἀντίδρασιν, κατὰ τὴν ὁποῖαν δι' ἐπιδράσεως νιτρώδους ὀξέος τὸ ἐλαϊκὸν ὀξύ μεταπίπτει εἰς τὴν *cis*-μορφήν, δηλαδὴ εἰς τὸ στερεὸν ἐλαϊδικὸν ὀξύ. Ἡ προσπάθεια αὕτη δὲν ἀπέληξεν εἰς βιομηχανικὴν ἐφαρμογὴν.

Ἐδοκιμάσθη ἐπίσης ἡ μετατροπὴ τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος εἰς στερεὰ ὀξυοξέα κατὰ τὰ ἐξῆς σχήματα :

^{*)} Δ. Καραθανάση. Πρὸς ἀντικατάστασιν τοῦ σάπωνος. - Χημικά Χρονικά Β', 4 (1937).



3) Δι' επιδράσεως αερίου χλωρίου υπό πίεσιν καὶ εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ἐπὶ ἐλαϊκοῦ ὀξέος παρουσίᾳ ἀλκαλίων λαμβάνεται στερεὸν χλωροξυστεατικὸν ὀξύ.

4) Δι' επιδράσεως ὕδατος ὑπὸ πίεσιν εἰς 200—300° παρουσίᾳ NaOH ἐπιτυγχάνεται ἄμεσος διάσπασις τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ διὰ σχηματισμοῦ μονοοξυστεατικοῦ ὀξέος.

Αἱ ἀνωτέρω μέθοδοι ἢ παραλλαγαὶ τούτων ἐφημέρησαν εἰς τὸ παρελθόν πρὸς παραγωγὴν στερεῶν ὀξέων διὰ τὰς ἀνάγκας τῆς σαπωνοποιίας.

Ὡς γνωστὸν, τὰ ρευστὰ ἔλαια περιέχουν κυρίως τὰ ὀξέα ἐλαϊκόν, λινολικόν καὶ λινολενικόν, τὰ ὀξέα δὲ ταῦτα διαφέρουν τοῦ στεατικοῦ ὀξέος μόνον κατὰ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων ὑδρογόνου, περιέχουν δηλαδὴ 1, 2 ἢ 3 διπλοῦς δεσμούς. Αἱ πρῶται προσπάθειαι πρὸς ἐπίτευξιν ὑδρογόνωσης ἐβασίζοντο ἐπὶ τῆς γνωστῆς μεθόδου ἀναγωγῆς διὰ HJ ἢ διὰ H₂ παρουσίᾳ J, Br, Cl καὶ ἐγένοντο ἤδη πρὸ 50 ἐτῶν, χωρὶς νὰ τύχουν εὐρείας βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς λόγῳ τοῦ πολυδαπάνου καὶ τῶν μικρῶν ἀποδόσεων. Παραλλήλως ἐμελετήθη ἡ ὑδρογόνωσις δι' ὑδρογόνου ἐν τῷ γεννώσθαι παραγόμενου δι' ἠλεκτρολύσεως ὕδατος ἀναμειγμένου ἢ ἐμουλγοποιημένου μετὰ τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος ὑπὸ πίεσιν μέχρι 12 ἀτμ. εἰς θερμοκρασίαν μέχρι 200°. Εἰς τὰς προσπαθείας αὐτάς καὶ κατὰ τὰς μελέτας πρὸς ἐξεύρεσιν τῶν καταλληλοτέρων ἠλεκτροδίων εἶχεν ἤδη παρατηρηθῆ ὅτι ὅταν ἢ κάθοδος ἦτο ἐκ Pt, Pd, Ni καὶ μάλιστα σπογγώδους μορφῆς, τὰ λαμβανόμενα ἀποτελέσματα ἦσαν πολὺ ἱκανοποιητικώτερα.

Σήμεραν ὅλαι αἱ ἀνωτέρω μέθοδοι ἐγκατελείφθησαν, ἀντικατασταθεῖσαι ὑπὸ τῆς καταλυτικῆς ὑδρογόνωσης.

Ἡ καταλυτικὴ ὑδρογόνωσις τῶν ἐλαίων, ἀναπτυχθεῖσα κατὰ τὴν τελευταίαν εἰκοσαετίαν, ἀποτελεῖ ἐν ἀπὸ τὰ θριαμβευτικώτερα παραδείγματα συμβολῆς τῆς καθαρᾶς ἐπιστήμης εἰς τὴν βιομηχανίαν καὶ κλασσι-

κὸν παράδειγμα ἐφαρμογῆς τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν ἐργαστηριακῶν ἐρευνῶν εἰς μεγάλην βιομηχανικὴν κλίμακα. Ἡ ἐργασία αὕτη ἔχει τὰς πρῶτας τῆς βάσεις εἰς τὰς ἐρεῦνας τοῦ Sabatier, ὁ ὁποῖος πρῶτος ἐμελέτησε τὰς καταλυτικὰς ἰδιότητας τοῦ νικελίου εἰς ἀναγωγικὰς ἀντιδράσεις. Αἱ πρῶται ἀπόπειραι ἐφαρμογῆς τοῦ νικελίου εἰς τὴν ὑδρογόνωσιν τῶν ἐλαίων ὀφείλονται εἰς τὸν Normann (1902), ταύτας δὲ ἐπηκολούθησαν προσπάθειαι τοῦ Erdmann (1907), κατόπιν τῶν Bedford, William, Erdmann (1911) καὶ Wilbuschewitsch (1910). Κατὰ τὴν ἔναρξιν τῆς βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς τῆς τελευταίας μεθόδου ἤρχισε δικαστικὸς ἀγὼν μεταξὺ τῶν ἀνωτέρω, κατόχων ἰδίων προνομίων εὐρεσιτεχνίας, διαρκέσας ἐπὶ πολλὰ ἔτη καὶ εἰς τὸν ὁποῖον ἔλαβον μέρος ὡς πραγματογνώμονες ἐπιστημονικαὶ κορυφαί, ὡς ὁ Lewkowitsch καὶ ὁ Ubbelohde. Αἱ διαφοραὶ μεταξὺ τῶν διαφόρων προνομίων ἦσαν κυρίως ἐπὶ τοῦ χρησιμοποιομένου καταλύτου καὶ ἡ γενομένη μελέτη ἀπέδειξεν ὅτι ἡ καταλυτικὴ δράσις δὲν ὀφείλεται οὔτε εἰς τὸ ὀξειδίου, οὔτε εἰς ὑποξείδιον οὔτε εἰς ἄλλας ἐνώσεις τοῦ Ni, ἀλλ' εἰς τὸ καθαρὸν Ni λεπτότατα κατανεμημένον καὶ ἡ πρῶσις ἐπεββαίωσεν ὅτι ἡ καλυτέρα μέθοδος ἦτο ἡ διὰ τοῦ καταλύτου τοῦ Wilbuschewitsch. Ἡ μέθοδος αὕτη τροποποιηθεῖσα ἐφαρμόζεται καὶ σήμερον ἀκόμη εὐρύτατα· χρησιμοποιεῖ δὲ ὡς καταλύτην νικελιοῦχον γῆν διατόμων. Παρ' αὐτὴν ἐφαρμόζονται σήμερον καὶ ἡ μέθοδος διὰ καταλύτου ἄνευ φορέως ὡς καὶ ἡ μέθοδος δι' ἀκινήτου καταλύτου. Ἐκαστῶν τῶν μεθόδων αὐτῶν ἔχει τὰ ἀντίστοιχα πλεονεκτήματα καὶ μειονεκτήματα, ὥστε νὰ μὴ εἶναι δυνατόν νὰ ἀποφανθῇ τις γενικῶς ὑπὲρ τῆς μίας ἢ τῆς ἄλλης. Ὡς καταλύτης χρησιμοποιεῖται πάντοτε τὸ νικέλιον μὲ μικρὰς προσθήκας χαλκοῦ καὶ ἄλλων μετάλλων.

Τὸ παλλάδιον καὶ ἡ πλάτινα, παρὰ τὴν ἰσχυροτάτην καταλυτικὴν τῶν, ἱκανότητα, ἔχουν μόνον ἐργαστηριακὴν σημασίαν.

Εἰς τὴν ὑδρογόνωσιν λαμβάνουν μέρος τὸ ἔλαιον, τὸ ὑδρογόνον καὶ ὁ καταλύτης. Ὡς ἔλαια χρησιμοποιοῦνται τὰ εὐτελέστερα τῶν ἐλαίων καὶ κατὰ πρῶτον λόγον ἰχθυέλαια καὶ φαλαινέλαια, ἀκολουθοῦν δέ, ἀναλόγως τῶν δι' ἐκάστην χώραν ἰσχυροῦσων συνθηκῶν, τὸ λινέλαιον, τὸ ἠλιέλαιον, τὸ βαμβακέλαιον κ.λ. Τὰ πρὸς ὑδρογόνωσιν προοριζόμενα ἔλαια ὀφείλουν νὰ εἶναι κατὰ τὸ δυνατόν καθαρὰ, διότι τὰ λευκώματα, αἱ χρωστικαὶ ὕλαι καὶ τὰ προΐοντα ἀποσυνθέσεως ὀργανικῶν οὐσιῶν εἶναι ἰσχυρότατα δηλητήρια διὰ τὸν καταλύτην. Ὁ καθαρῶς γίνεται διὰ κατεργασίας μὲ διαλύματα καυστικῆς σόδας, ὁπότε ὁ διὰ τῆς ἐξουδετερώσεως τῶν ἐλευθέρων ὀξέων παραγόμενος σάπων συμπαρασύρει ἀποχωριζόμενος καὶ τὸ μέγιστον μέρος τῶν ξένων ὑλῶν, καὶ διὰ ἀποχρωματισμοῦ μὲ ἀποχρωστικὰ χρώματα. Εἰς εἰδικὰς περιπτώσεις

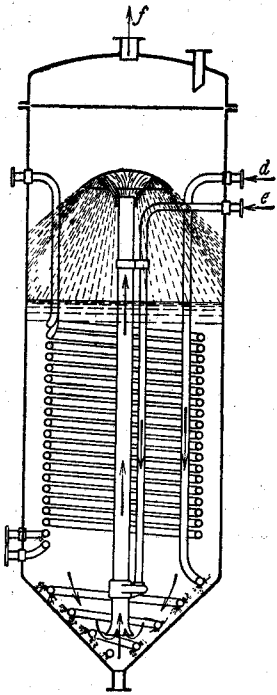
ἐφαρμόζονται και ἄλλοι εἰδικοί τρόποι προκα-
θαρσιμοῦ.

Τὸ ὑδρογόνον πρέπει ὁμοίως νὰ εἶναι κατὰ
τὸ δυνατόν καθαρὸν, ἀπηλλαγμένον θειού-
χων ἐνώσεων, μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος κ.λ.
διότι καὶ ταῦτα προκαλοῦν δηλητηρίασιν τοῦ
καταλύτου.

Οἱ ἄνευ φορέως καταλύται παρασκευάζον-
ται δι' ἀναμίξεως ὀργανικῶν ἀλάτων τοῦ νικε-
λίου (συνήθως μυρμηκικοῦ νικελίου) μὲ ἔλαιον
καὶ κατεργασίαν τοῦ μίγματος εἰς 200-250° ὑπὸ
διοχέτευσιν H_2 , ὅποτε διασπᾶται τὸ ἄλας καὶ τὸ
παραγόμενον NiO ἀνάγεται εἰς μεταλλικὸν νι-
κέλιον λεπτότατον, αἰωρούμενον εἰς τὸ ἔλαιον.

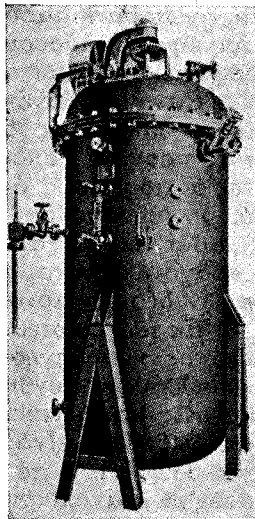
Ὁ οὕτω παραχθεὶς καταλύτης προστίθεται κατὰ
μικρὰς ἀναλογίας εἰς τὸ πρὸς ὑδρογόνωσιν ἔλαιον.
Ἡ παρασκευὴ τῶν ἐπὶ φορέως καταλυτῶν
εἶναι πολυπλοκωτέρα. Ὡς φορέως χρησιμοποι-
εῖται κατὰ κανόνα τελείως καθαρὰ γῆ διατό-
μων, ἢ ὅποια φέρεται ἐν αἰωρήσει εἰς διάλυμα
ἀλατος Ni · καὶ εἰς τὸ αἰώρημα αὐτὸ καταβυθί-
ζεται τὸ Ni διὰ καυσικῶν ἢ ἀνθρακικῶν ἀλ-
καλιῶν. Οὕτω τὸ παραγόμενον $Ni(OH)_2$ ἀποτί-
θεται ἐπὶ τῆς γῆς διατόμων καὶ ἀφοῦ ἐκπλυθῆ
καλῶς καὶ ξηρανθῆ, θερμαίνεται ἐν ἀτμοσφαίρᾳ
 H_2 εἰς 500° ὅποτε ἀνάγεται εἰς μεταλλικὸν Ni .

Συνήθως ὁ καταλύτης
περιέχει περὶ τὰ 20%
 Ni καὶ χρησιμοποιεῖ-
ται εἰς ἀναλογίαν
1-3% ἐπὶ τοῦ ἐλαί-
ου (εἰκ. 1 καὶ 2).



Εἰκ. 1.

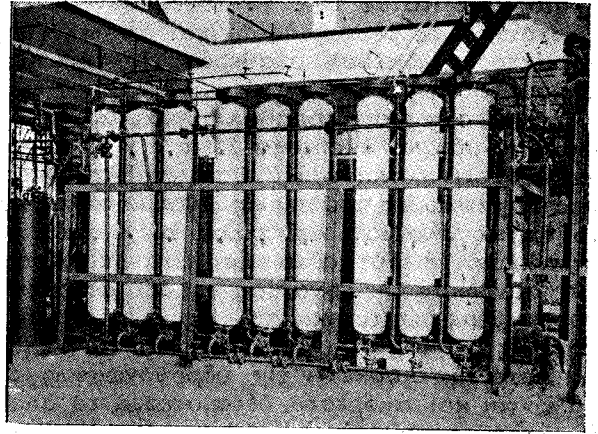
Ἐσωτερικὴ διάταξις λέβη-
τος ὑδρογόνωσης κατα-
σκευῆς A. Borsig.



Εἰκ. 2.

Λέβης ὑδρογόνωσης
κατασκευῆς Barmag-
Meguin.

Ni ὀξειδωθέντων ἐπιφανειακῶς καὶ ἀναχθέντων
κατόπιν, διατεταγμένων ἐντὸς κατακορύφων
στηλῶν, ἐπὶ τῶν ὁποίων ρεεῖ τὸ πρὸς ὑδρογόνω-
σιν ἔλαιον παρουσίᾳ H_2 καὶ ἐν θερμῷ (εἰκ. 3 καὶ



Εἰκ. 3.

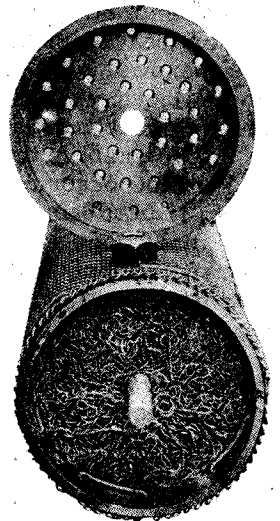
Ἐγκατάστασις συνεχοῦς ὑδρογόνωσης ἡμερησίως
παραγωγῆς 10 τόννων, συστήματος Technical
Research Works Ltd.

4). Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἐπιτυγχάνεται ἡ
ὑδρογόνωσις ἐν συνεχεῖ λειτουργίᾳ.

Ἐν Ἑλλάδι λειτουργοῦν δύο ἐργοστάσια
ὑδρογόνωσης, τὸ ἐν μὲ καταλύτην νικελιοῦχον
γῆν διατόμων καὶ τὸ ἄλ-
λο μὲ σταθερὸν κατα-
λύτην.

Ὅλοι οἱ χρησιμοποι-
ούμενοι καταλύται χά-
νουν ὀλίγον κατ' ὀλίγον
τὴν δραστικότητά των
καὶ τότε ὑποβάλλονται
εἰς ἀναγέννησιν κατὰ
διαφόρους μεθόδους, ἀ-
ναλόγως τοῦ εἴδους τοῦ
καταλύτου.

Ἡ ὑδρογόνωσις ἐκτε-
λεῖται βιομηχανικῶς εἰς
θερμοκρασίαν περὶ τοὺς
200°. Ἡ αὔξησης τῆς
θερμοκρασίας ἐπιταχύ-
νει τὴν ἀντίδρασιν ἀλλὰ
προκαλεῖ καὶ ἐπιβλα-
βεῖς δευτερευούσας ἀντι-
δράσεις. Ἡ πίεσις ἐπιτα-
χύνει ἐπίσης τὴν ὑδρο-
γόνωσιν καὶ πρὸς τοῦτο
χρησιμοποιοῦνται πίε-
σεις 5-10 ἀτμ. Σπου-
δαιότατος παράγων τῆς
ὑδρογόνωσης εἶναι ἡ καλὴ ἀνακίνησις τοῦ ἐ-
λαίου, ὥστε τοῦτο νὰ ἔρχεται εἰς ὄσον τὸ δυνα-
τὸν καλυτέραν καὶ συνεχῆ ἐπαφὴν μὲ τὸν κατα-



Εἰκ. 4.

Κυλινδρικός κλωβὸς
δι' ἐγκατάστασιν συ-
νεχοῦς ὑδρογόνωσε-
ως, πλήρης νικελίνων
συρμάτων.

Ὡς ἐλέγχθη ἀνωτέρω, ὑπάρχουν καὶ μέθοδοι
ὑδρογόνωσης δι' ἀκινήτων καταλυτῶν ἀποτε-
λουμένων ἐξ ἑλικοειδῶν συρμάτων ἢ ρινημάτων

λύτην καὶ μὲ τὸ ὑδρογόνον. Ἡ συνήθης διάρ-
κεια μιᾶς κατεργασίας εἶναι 2-5 ὥραι, ἀναλό-
γως τοῦ ἐπιδιωκομένου σημείου τήξεως τοῦ λί-
πους. Ἡ πορεία τῆς ἐργασίας ἐλέγχεται διὰ τοῦ
σημείου τῆς τήξεως καὶ τοῦ ἀριθμοῦ ἰωδίου, ὃ
ὁποῖος ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ ποσοστὸν τῶν ἐνυ-
παρχόντων ἀκόρεστων ὀξέων καὶ ἀποτελεῖ τὴν
χαρακτηριστικώτεράν σταθεράν εἰς τὴν περί-
πτωσιν ταύτην.

Ἡ ὑδρογόνωσις προσβάλλει κατ' ἀρχὰς γε-
νικῶς τὰ μᾶλλον ἀκόρεστα ὀξέα, π.χ. εἰς ἔλαιον
περιέχον λινολενικὸν ὀξύ θὰ μεταβληθῆ κατὰ
προτίμησιν τοῦτο πρῶτον εἰς λινολικόν, κατόπιν
τοῦτο εἰς ἐλαϊκόν καὶ τέλος τὸ ἐλαϊκόν εἰς
στεατικόν. Ἄλλὰ τοῦτο ἐξαρτᾶται πολὺ ἀπὸ
τὰς συνθήκας τῆς ἐργασίας καὶ ὑπὸ ὠρισμένας
προϋποθέσεις ἐπιτυγχάνεται καὶ ἐκλεκτικὴ ὑδρο-
γόνωσις.

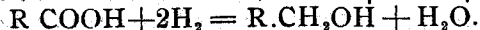
Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ὑδρογονώσεως πα-
ράγονται καὶ ἀκόρεστα ὀξέα στερεὰ τὰ ὁποῖα
δὲν προϋπήρχον εἰς τὰ ἔλαια καὶ τὰ ὁποῖα
ἐκλήθησαν ἰσοελαϊκὰ ὀξέα. Ταῦτα εἶναι ἰσομε-
ρῆ πρὸς τὸ ἐλαϊκόν ὀξύ, διαφέρουν δὲ τούτου
μόνον ὡς πρὸς τὴν θέσιν τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ.
Ἐνομιζέτο ἄλλοτε ὅτι ταῦτα προέρχονται ἀπὸ
μερικὴν ὑδρογόνωσιν τοῦ λινολικοῦ ὀξέος, π.χ.
ἐκ τῶν δύο διπλῶν δεσμῶν εἰς τὰς θέσεις 9, 10
καὶ 12, 13 δύναται νὰ ὑδρογονωθῆ μόνον ὁ δε-
σμὸς 9, 10 καὶ νὰ παραχθῆ τὸ ἰσοελαϊκόν ὀξύ
12, 13. Ἄλλὰ νεώτεροι μελέται ἀπέδειξαν ὅτι
καὶ ἀπὸ καθαρὸν ἐλαϊκόν ὀξύ παράγονται ἰσοε-
λαϊκὰ ὀξέα. Εἰς μελέτην ἐπὶ τῆς ὑδρογονώσεως
τοῦ ἐλαιολάδου τὴν ὁποίαν ἐξετελέσαμεν μετὰ
τοῦ συναδέλφου κ. Χριστοπούλου πρὸ τριετίας *)
παρατηρήσαμεν ὅτι εἰς ὠρισμένην στιγμὴν τῆς
ὑδρογονώσεως πλέον τοῦ ἡμίσεος τοῦ ἐλαϊκοῦ
ὀξέος ἔχει μετατραπῆ εἰς ἰσοελαϊκόν, πρόκει-
ται δηλαδὴ περὶ μεταθέσεως τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ
τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος ἀπὸ τὴν θέσιν 9, 10 εἰς ἄλλας
θέσεις. Ἡ μετάθεσις αὕτη λαμβάνει χώραν κατὰ
προτίμησιν πρὸς κατεύθυνσιν ἀντίθετον τῆς θέ-
σεως τῆς καρβοξυλικῆς ὁμάδος καὶ τὰ παραγό-
μενα ἰσοελαϊκὰ ὀξέα εἶναι τὰ Δ_{10,11}, Δ_{11,12} καὶ
Δ_{12,13}.

Ἡ παρουσία τῶν ἰσοελαϊκῶν ὀξέων εἰς τὰ
ὑδρογονωμένα ἔλαια εἶναι τὸσον χαρακτηρι-
στικὴ, ὥστε δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ὡς ἀσφαλε-
στάτη μέθοδος ἀνιχνεύσεως τῶν ὑδρογονωμέ-
νων εἰς μίγματα μετ' ἄλλων λιπῶν καὶ ἐλαίων.

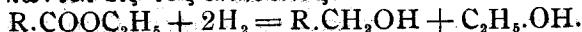
Τὰ κατὰ τὴν μίαν ἢ τὴν ἄλλην μέθοδον πα-
ραγόμενα λίπη, ἀφοῦ ἀπαλλαγῶν διὰ διηθή-
σεως τοῦ καταλύτου, ὑποβάλλονται εἰς νέον
καθαρισμὸν διὰ συμπληρωματικῆς ἐξουδε-
τερώσεως μικρῶν ποσοτήτων ἐλευθέρων λιπα-
ρῶν ὀξέων γεννηθέντων κατὰ τὴν ὑδρογό-
νωσιν, ἀποχρωματισμοῦ καὶ ἀποσμῆσεως, χρη-

σιμοποιοῦνται δὲ σήμερον εὐρύτατα καὶ παρ'
ἡμῖν πρὸς παρασκευὴν μαγειρικῶν λιπῶν καὶ
μαργαρίνης.

Ὅταν ἡ ὑδρογόνωσις ἀποβλέπῃ εἰς παρα-
γωγὴν ἐσκληρυμένων λιπῶν, τότε ἐκτελεῖται
εἰς χαμηλὰς πιέσεις μέχρι 10 ἀτμ. καὶ θερμο-
κρασίας περὶ τοὺς 200°. Εἰς ὑψηλότερας θερμο-
κρασίας, 250° περίπου, καὶ πιέσεις 200 ἀτμ. ἡ
ὑδρογόνωσις προσβάλλει καὶ τὴν καρβοξυλικὴν
ὁμάδα παραγομένων ἀνωτέρων ἀλκοολῶν, τῶν
κλθεισῶν λιπαλκοολῶν, κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας οἱ ἑστέρες δια-
σπῶνται εἰς τὰς ἀλκοόλας:



Κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν ὁμως τῶν γλυκερι-
δίων δὲν ἀνευρίσκεται ἡ γλυκερίνη, διότι ἡ ἀνα-
γωγὴ προχωρεῖ ἀμέσως μέχρι τῆς προπυλικῆς
ἀλκοόλης, ἡ ὁποία καὶ ἀνευρίσκεται εἰς τὰ προῖ-
όντα τῆς ἀντιδράσεως. Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς
ὑδρογονώσεως ταύτης ἐπιτελοῦνται καὶ δευτε-
ρεύουσαι ἀντιδράσεις. Οὕτω παράγονται οἱ ἑ-
στέρες τῶν ὀξέων μετὰ τῶν σχηματισθεῶν ἀ-
νωτέρων ἀλκοολῶν, αἰθέρες καὶ ἀνώτεροι ὑδρο-
γονάνθρακες εἰς μικρὰ ποσά. Ὡς καταλύται
χρησιμοποιοῦνται ἡ συνήθης νικελιοῦχος γῆ δια-
τόμων, ἡ χαλκονικελιοῦχος γῆ ἢ καὶ ἄλλοι κα-
ταλύται μετὰ βᾶσιν χρωμικὸν χαλκόν, κασσιτερι-
κὰ ἢ μολυβδαϊνικὰ ἄλατα κ.λ.

Τὰ προϊόντα τῆς τοιαύτης ὑδρογονώσεως
χρησιμοποιοῦνται πρὸς παραγωγὴν τῶν νέων
εἰδῶν σαπῶνων.

Δι' ἑστεροποιήσεως τῶν λιπαλκοολῶν αὐτῶν
με ἀνώτερα λιπαρὰ ὀξέα παράγονται νέοι τύ-
ποι κηρῶν παρουσιάζοντες ἀνώτερα σημεῖα τή-
ξεως τῶν φυσικῶν κηρῶν.

Ἐάν ἡ ὑδρογόνωσις γίνῃ εἰς ἀκόμη ὑψηλο-
τέραν πίεσιν, εἰς 500 ἀτμ., καὶ εἰς 250—300°,
τότε προχωρεῖ ἀκόμη περαιτέρω καὶ τὸ προϊόν
τῆς ἀντιδράσεως ἀποτελεῖται κυρίως ἀπὸ ἀνω-
τέρους ὑδρογονάνθρακας. Ἐάν ὁμως ἡ θερμο-
κρασία εἶναι χαμηλὴ, κάτω τῶν 100°, τότε ἡ
ὑδρογόνωσις σταματᾷ εἰς τὸν κορεσμὸν τῶν δι-
πλῶν δεσμῶν μόνον.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω καταφαίνεται ὅτι ὑπάρχει
τρόπος νὰ ὀδηγήσωμεν τὴν ὑδρογόνωσιν διὰ
καταλλήλων συνθηκῶν πρὸς χωριστὰς κατευ-
θύνσεις καὶ ἡ περαιτέρω μελέτη τοῦ ζητήματος
ἀπέδειξεν ὅτι εἶναι δυνατὴ καὶ ἐκλεκτικὴ ὑδρο-
γόνωσις. Π.χ. τὸ κικινέλαιον περιέχει ὡς γνω-
στὸν τὸ ρικινολικόν ὀξύ, $CH_2(CH_2)_7CH(OH).CH_2$,
 $CH:CH(CH_2)_7COOH$. Τοῦτο ὑδρογονούμενον
βιομηχανικῶς ὑπὸ πίεσιν 5 ἀτμ. με νικελιοῦχον
καταλύτην εἰς θερμοκρασίαν 160—180° δίδει
ὀξυστεατικόν ὀξύ, $CH_3(CH_2)_7CH(OH).CH_2$, CH_2 ,
 $CH_2(CH_2)_7COOH$. Ἐάν ἡ θερμοκρασία εἶναι περὶ
τοὺς 200°, τότε ἀνάγεται συγχρόνως καὶ ἡ ὑδρο-
ξυλικὴ ὁμάς καὶ γίνεται στεατικόν ὀξύ, ἐνῶ ἀνω-
τῶν 200° βαίνει ταχύτερον ἡ ἀναγωγὴ τῆς ὑδρο-
ξυλικῆς ὁμάδος, παραγομένου κατὰ προτίμησιν

*) Τ. Χριστοπούλου - Α. Κώνστα, Μελέτη ἐπὶ τῆς
ὑδρογονώσεως τοῦ ἐλαιολάδου. - Πρακτικά Ἀκαδη-
μίας Ἀθηνῶν 9, 26 (1934).

ελαϊκού όξέος. Εάν όμως ή κατεργασία γίνη εις 220° και 200 άτμ. παρουσία κοβαλιούχου καταλύτου, τότε παράγεται κατά προτίμησιν ή δεκαοκτανοδιόλη, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2(\text{OH})$. Εις ύψηλοτέραν πίεσιν και θερμοκρασίαν παράγεται δεκαοκτάνιον. Δηλαδή από τό αυτό όξύ, υπό διαφορετικάς συνθήκας, δύνανται νά ληφθοϋν πέντε διάφορα προϊόντα ύδρογονώσεως.

Η ύδρογόνωσις είναι μία από τας εύρύτατα διαδεδομένας σήμερον βιομηχανίας.

Πρό τής εφαρμογής τής καταλυτικής ύδρογονώσεως έγένοντο προσπάθειαι ύδρογονώσεως τών ελαίων παρουσία ήλεκτρικών έκκενώσεων, αι όποϊαι απέληξαν και εις βιομηχανικάς εφαρμογάς. Εις όλα τά κατατεθέντα προνόμια εύρεσιτεχνίας έπεδιώκετο ή απόκτησις όσον τό δυνατόν μεγαλυτέρας έπιφανείας διά τας ήλεκτρικάς έκκενώσεις και διά τό έλαιον. Η έργασία έξετελεϊτο υπό ήλαττωμένην πίεσιν ($1/10$ άτμ.) και εις θερμοκρασίαν 50 - 100°. Η διάρκεια τής κατεργασίας ήτο πολύ μεγάλη (20 - 40 ώραι), ή έπιτυγχανομένη ύδρογόνωσις άτελής και τά λαμβανόμενα προϊόντα ήσαν πλουσιώτατα εις προϊόντα πολυμερισμού μεγάλης ίξότητος. Ένεκα τούτου ή μέθοδος αύτη έχρησιμοποιήθη και χρησιμοποιεϊται ακόμη διά παρασκευήν λιπαντικών ελαίων ειδικών χρήσεων. Διά τών ήλεκτρικών έκκενώσεων έχομεν κατά πάσαν πιθανότητα γένεσιν άτομικού Η, διά του όποιου έπιτυγχάνεται ή ύδρογόνωσις.

Προσφάτως άνεκοίνωσεν ό κ. Γ. Καραγκούνης μέθοδον φωτοχημικής ύδρογονώσεως⁵⁾, κατά τήν όποιαν είναι δυνατόν νά γίνη ύδρογόνωσις

ελαίου παρουσία υπεριωδών ακτίνων παραγομένων εις λυχνίας Hg. Τό μόριον H_2 , προσβαλλόμενον υπό τών ακτίνων μήκους κύματος 2543 Å, διασπάται εις άτομα, τά όποια προστίθενται άμέσως εις τόν διπλοϋν δεσμόν του ελαϊκού όξέος. Δέν είναι ακόμη γνωστόν αν ή μέθοδος είναι έπιδεκτική βιομηχανικής εφαρμογής.

Πολυμερισμοί κ.λ.

Έκτός τών άνωτέρω αναφερθεισών, εφαρμοζονται εις τήν βιομηχανίαν τών ελαίων και άλλαι κατεργασίαι, έχουσαι ως σκοπόν τόν πολυμερισμόν, τήν όξειδωσιν, τήν θειώσιν τούτων κ.ο.κ.

Ο πολυμερισμός έπιτυγχανόμενος είτε δια παρατεταμένης θερμάνσεως εις θερμοκρασίας άνω τών 250°, παρουσία καταλυτών (διά κασσιτέρου κ.λ.), είτε, ως άνωτέρω άνεφέρθη, δι' έπιδράσεως ήλεκτρικών έκκενώσεων (έλαια Voltol), έχει ως κύριον σκοπόν τήν παραγωγήν παχυρρεύστων ελαίων διά λιπαντικούς ή άλλους ειδικούς σκοπούς.

Η όξειδωσις εφαρμοζεται συνηθέστερον εις τά ξηραϊνόμενα έλαια πρός παραγωγήν ελαίων ειδικών διά τά έλαιοχρώματα και λινοξίνης διά τά είδη έπιστρώσεων (Linoleum, μουσαμάς κ λ.).

Διά τής θειώσεως τέλος έπιτυγχάνεται ή παραγωγή μιås μάζης προσομοίας πρός τό θειωμενον καουτσούκ, όνομαζομένης factice και έχούσης εύρυτάτην χρήσιν εις τήν βιομηχανίαν του έλαστικού.

Αί άνωτέρω κατεργασίαι, αν και μεταβάλλουν τελείως τόν μοριακόν σχηματισμόν τών ελαίων, δέν δύνανται νά θεωρηθοϋν ως καθαρως συνθετικά, διότι βασίζονται εισέτι μάλλον εις έμπειρικά δεδομένα.

⁵⁾ Γ. Καραγκούνη, Περί φωτοχημικών ύδρογονώσεων. Πρακτικά Ακαδημίας Αθηνών 11, 404 (1936). Χημικά Χρονικά Β', 16 (1937).