

χει πολὺ καλὰ καὶ ἄμεσα θεραπευτικὰ ἀποτελέσματα. Διὰ τῆς χρήσεως τοῦ ὑγροῦ τούτου ἡ χαρακτηριστικὴ δυσσομία παρήρηχτο ἐντελῶς καὶ τὰ τοπικὰ λοιμώδη φαινόμενα ὑπεχώρουν ταχέως ἢ οὐδὲν ἔνεφανίζοντο. Λίαν δ' ἐπίκουρος εἰς τὸν σκοπὸν τοῦτον ἀπεδείχθη ἡ ταυτόχρονος καὶ συνεχῆς διαβροχὴ τοῦ πάσχοντος μέρους διὰ φυσιολογικοῦ ὁροῦ. Ἄλλ' ἡ καταπολέμησις τοῦ κολοβακτηριδίου, ὅπερ, ὡς ἐλέχθη, μολύνει τὰ κρουπαγήματα καὶ ἐπιβαρύνει ταῦτα εἰς βαθμὸν λίαν ἐπικίνδυνον, δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἐξησφαλισμένη καὶ ἀπόλυτος, διὰ τῆς ὑπὸ τῶν ἐρευνητῶν ἐφαρμοσθείσης ταχυτάτης ἀνοσίας τοῦ ὄργανισμοῦ τῶν πασχόντων ὡς πρὸς τὸ κολοβακτηρίδιον.

Διὰ τὴν ἐπιτυχίαν τοιαύτης ἀνοσίας ἐχρειάζετο κυρίως ὁ ἀντικολοβακτηριδιακὸς ὁρός. Μὴ ὑπάρχοντος ὅμως τοιούτου, οἱ ἀνακοινούντες παρεσκεύασαν ἀντὶ τούτου ζωμὸν-ἐμβόλιον κατὰ τὴν μέθοδον Besredka. Διὰ τούτου, εὐκόλως καὶ ταχέως παρασκευαζομένου, ἐπέτυχον δι' ἐνδοφλεβίων ἐνέσεων ἰσχυρὰν ἀνοσίαν ἐντὸς 3-4 ἡμερῶν.

Τὰ δ' ἀποτελέσματα τῆς οὕτω προκληθείσης ἀνοσίας ἦσαν ἄριστα ἐπὶ τῶν λοιμώξεων, τοπικῶν καὶ γενικῶν, τῶν κρουπαγημάτων. Ἐπὶ τῇ βάσει δὲ τῶν παρατηρήσεων τούτων οἱ ἐρευνηταὶ συνιστοῦν τὴν ἀνοσοποίησιν τοῦ ὄργανισμοῦ ἐναντίον τοῦ κολοβακτηριδίου ἐπὶ πάντων τῶν προσερχομένων διὰ κρουπαγήματα ἀνδρῶν, γυναικῶν ἐκ παραλλήλου μετὰ τῆς ἐφαρμοζομένης συστηματικῶς εἰς τοὺς ἀσθενεῖς τούτους ἀνοσίας κατὰ τοῦ τετάνου.

Τοιουτοτρόπως ἐλπίζεται, ὅτι θέλουσιν ἀποφευχθῆ αἱ καταστροφαὶ τῶν ἄκρων καὶ αἱ θανατηφόροι λοιμώξεις αἱ ὀφειλόμεναι εἰς τὸ κολοβακτηρίδιον κατὰ τὴν ἐξέλιξιν τῶν κρουπαγημάτων.

Αἱ λεπτομέρειαι τῆς ἀνακοινώσεως ἀναγράφονται εἰς τὰ πρακτικά.

ΧΗΜΕΙΑ.—Παρατηρήσεις τινὲς ἐπὶ τοῦ σχηματισμοῦ κομμωδῶν οὐσιῶν κατὰ τὴν παλαιώσειν τῶν ἐκ πυροδιασπάσεως βενζινῶν*, ὑπὸ Ἰωάννου Τσαγοῦ καὶ Εὐαγγέλου Μπόμπου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Ζέγγελη.

Αἱ ἐκ πυροδιασπάσεως (cracking) βενζίνοι λόγῳ τῆς διαφόρου ὡς γνωστὸν χημικῆς συνθέσεώς των δεικνύουσιν, ἐν σχέσει μὲ τὰς ἐξ ἀπλῆς ἀποστάξεως λαμβανομένας βενζίνας, διάφορον ἐν πολλοῖς συμπεριφορὰν κατὰ τὴν χρησιμοποίησίν των.

Οὕτως ἡ ὑπαρξίς εἰς τὰς ἐκ πυροδιασπάσεως βενζίνας ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων καθιστᾷ ταύτας ἀφ' ἑνὸς μὲν μᾶλλον ἀντικερηκτικὰς¹, ἀφ' ἑτέρου ὅμως γίνονται πρόξενος μεγαλυτέρας ἀσταθείας τῶν βενζινῶν τούτων ἔναντι τῶν διαφόρων φυσικῶν ἐπιδράσεων. Καὶ πράγματι, αἱ ἐκ πυροδιασπάσεως βενζίνοι ἐκτιθέμεναι εἰς τὸ ἡλιακὸν ἢ καὶ τὸ διάχυτον ἀκόμη φῶς ὑφίστανται συνήθως ταχύτατα μεταβολὴν τινα, ἣτις καθίσταται ἀντιληπτὴ διὰ τοῦ ἐλαφροῦ πρὸς τὸ κίτρινον χρωματισμοῦ τούτων².

Ἄλλ' ὁ χρωματισμὸς τῆς βενζίνης δὲν γίνεται μόνον κατὰ τὴν ἐκθεσιν ταύτης

* J. TSAGRIS und E. BOMBOS.— Bemerkungen über die Bildung von Gummistoffen während der Alterung der Spaltbenzine,

εἰς τὸ ἡλιακὸν φῶς. Ἀήρ, θερμότης, ὡς καὶ μεταλλικαὶ καταλύσεις τὸ αὐτὸ ἐπιφέρουσιν ἀποτελεσμα. Ἐπίσης ἡ μακρὰ ἐναποθήκευσις, ἀκόμη καὶ ἐν παντελεῖ ἀπουσία ἀέρος, συντελεῖ εἰς τὴν ἐμφάνισιν χρώσεως³.

Παραλλήλως πρὸς τὴν ἀνωτέρω χρῶσιν αἱ διὰ τῆς μεθόδου τῆς πυροδιασπάσεως παρασκευαζόμεναι βενζίνοι μεταξὺ τοῦ χρόνου τῆς παρασκευῆς των καὶ τοῦ χρόνου τῆς χρησιμοποίησεως (καταναλώσεως) παρουσιάζουσι μίαν ἄλλην σπουδαιότεραν ἀλλοίωσιν, ἣτις γίνεται ἀντιληπτὴ διὰ τοῦ σχηματισμοῦ σωμαμάτων, τὰ ὅποια καλοῦμεν γενικῶς κομμιώδεις οὐσίας.

Αἱ κομμιώδεις αὗται οὐσίαι εἶναι ρητινοειδοῦς φύσεως, στερεαὶ εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν, καὶ παραμένουσιν ὑπὸ μορφῇ λευκοῦ νεφελώδους πως ἰζήματος μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τῶν βενζινῶν ἐντὸς τῶν ὁποίων περιέχονται ἐν διαλύσει ἢ αἰωρήσει.

Ὁ σχηματισμὸς τῶν κομμιωδῶν οὐσιῶν ἐπιφέρει καὶ μεταβολὴν τῆς χημικῆς συνθέσεως τῆς βενζίνης, διότι τὰ διὰ πολυμερισμοῦ ἢ ἄλλως πως σχηματιζόμενα στερεὰ ταῦτα προϊόντα μεταφέρονται ἐκ τῶν ἐλαφρῶν ἀποσταγμάτων τῆς βενζίνης εἰς τὰ τελευταῖα ἀποστάγματα ταύτης.

Ἡ ὑπαρξίς κομμιωδῶν οὐσιῶν ἐν τῇ βενζίνῃ γίνεται πρόξενος ἀνωμαλιῶν κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν ταύτης. Τοῦτο δὲ διότι κατὰ τὴν ἐξάτμισιν τῆς βενζίνης αἱ κομμιώδεις αὗται οὐσίαι ἐναποτίθενται εἰς τὰ διάφορα μέρη τοῦ κινητήρος ἐπιφέρουσαι βλάβας εἰς αὐτόν, εἴτε ἀποφράσσουσαι τὸ σύστημα σωληνώσεως ἢ τὰ φίλτρα, εἴτε ἐπιφέρουσαι ἀπόφραξιν τοῦ ἐξαερωτήρος κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ὀλικήν, ἧς ἀποτέλεσμα εἶναι ἀνώμαλος ἐν ἀρχῇ τροφοδότησις τοῦ κινητήρος, ἐλάττωσις τῆς ἀποδόσεως αὐτοῦ, ὡς ἐπίσης καὶ ἀνωμαλίαι κατὰ τὴν καῦσιν, λόγῳ διαταραχῆς τῆς σχέσεως καυσίμου - ἀέρος, τέλος δὲ καὶ ἡ ἐπίσχεσις ἐνίοτε τῆς λειτουργίας αὐτοῦ.

Ἐπίσης αἱ κομμιώδεις αὗται οὐσίαι δύνανται νὰ ἐναποτεθῶσιν ἐπὶ τῆς ἔδρας τῆς βαλβίδος εἰσαγωγῆς καὶ διὰ τοῦ σχηματισμοῦ στερεοῦ δακτυλίου νὰ καταστήσωσιν ἀτελεῖ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς βαλβίδος ἐπὶ τῆς ἔδρας τῆς μὲ ἀποτέλεσμα τὴν πτώσιν τῆς ἀποδόσεως τοῦ κινητήρος συνεπεία ἐλαττώσεως τῆς συμπίεσεως λόγῳ κακῆς ἐφαρμογῆς τῆς βαλβίδος. Ἐπίσης αἱ κομμιώδεις αὗται οὐσίαι δύνανται νὰ σχηματίσωσι στερεὰ ἀποθέματα ἐντὸς τῶν κυλίνδρων, ἅτινα λόγῳ τῆς κακῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος αὐτῶν δύνανται νὰ προκαλέσωσι τὰς πολλακίς λίαν ἐπιβλαβεῖς προῦρους ἀναφλέξεις τοῦ καυσίμου. Κατὰ τοὺς ἐρευνητὰς Hans Fischer καὶ Bleickwood⁴, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς γνώμας ἄλλων ἐρευνητῶν, αἱ κομμιώδεις οὐσίαι μόνον εἰς τὰς βαλβίδας εἰσαγωγῆς εἶναι δυνατὸν νὰ ἔχουν σημασίαν, οὐχὶ ὅμως καὶ εἰς τὴν ρύπανσιν τῶν κυλίνδρων, τῶν ἐλατηρίων, τῶν ἐμβόλων καὶ τῶν βαλβίδων ἐξαγωγῆς.

Συνεπεία τῆς τάσεως τῶν ἐκ πυροδιασπάσεως βενζινῶν ὅπως σχηματίζουσι κομμιώδεις οὐσίας, ἀποφεύγεται γενικῶς ἡ χρῆσις τοιούτων βενζινῶν εἰς τὴν ἀεροπορίαν⁵.

Πράγματι δὲ εἰς πάσας τὰς γνωστὰς ἡμῖν προδιαγραφὰς βενζινῶν ἀεροπορίας ὀρίζεται περιεκτικότης εἰς ἀκορέστους ἐνώσεις, ὑπολογιζομένης εἰς ἀμιλένιον, κατωτέρα τοῦ 1 %.

Τὸ σύνολον τῶν ἐν τινι βενζίνῃ περιεχομένων ἀρχικῶς κομμωιδῶν οὐσιῶν καλοῦμεν ἀρχικὰς κομμωίδεις οὐσίας (gommes actuelles). Μετὰ τινα χρόνον ἐναποθηκεύσεως τὸ ποσὸν τῶν οὐσιῶν τούτων αὐξάνει, ὡς ἐλέχθη, σχηματιζομένων καὶ νέων τοιούτων οὐσιῶν, ἃς καλοῦμεν δευτερογενεῖς κομμωίδεις οὐσίας (gommes potentielles).

Δυνάμεθα νὰ σχηματίσωμεν γνώμην περὶ τῆς ποσότητος τῶν δευτερογενῶν κομμωιδῶν οὐσιῶν, αἵτινες εἶναι δυνατὸν νὰ σχηματισθῶσιν εἰς μίαν βενζίνην κατὰ τὴν ἐναποθήκευσίν τῆς, ὑποβάλλοντες αὐτὴν εἰς τεχνητὴν παλαιώσιν, ἐπιταχύνοντες δηλ. ἐργαστηριακῶς τὸν σχηματισμὸν τῶν κομμωιδῶν οὐσιῶν, τὰς ὁποίας καὶ προσδιορίζομεν ἀκολούθως.

Ὁ σχηματισμὸς κομμωιδῶν οὐσιῶν ἐνδιαφέρει ἰδιαιτέρως εἰς τὰς περιπτώσεις καθ' ἃς ἡ κατανάλωσις τῆς βενζίνης πρόκειται νὰ γίνῃ κατόπιν μακρᾶς ἐναποθηκεύσεως, ὡς τοῦτο συμβαίνει ἰδίως κατὰ τοὺς στρατιωτικούς καὶ ναυτικούς ἐφοδιασμούς.

Αἱ διάφοροι ὅμως ἐκ πυροδιασπάσεως βενζίνας συμπεριφέρονται διαφόρως κατὰ τὴν ἐναποθήκευσίν των, ὅσον ἀφορᾷ τὴν τάσιν πρὸς σχηματισμὸν κομμωιδῶν οὐσιῶν, τῆς τοιαύτης διαφόρου συμπεριφορᾶς ἐξαρτωμένης βεβαίως ἐκ τῆς χημικῆς συνθέσεως τῶν βενζινῶν τούτων.

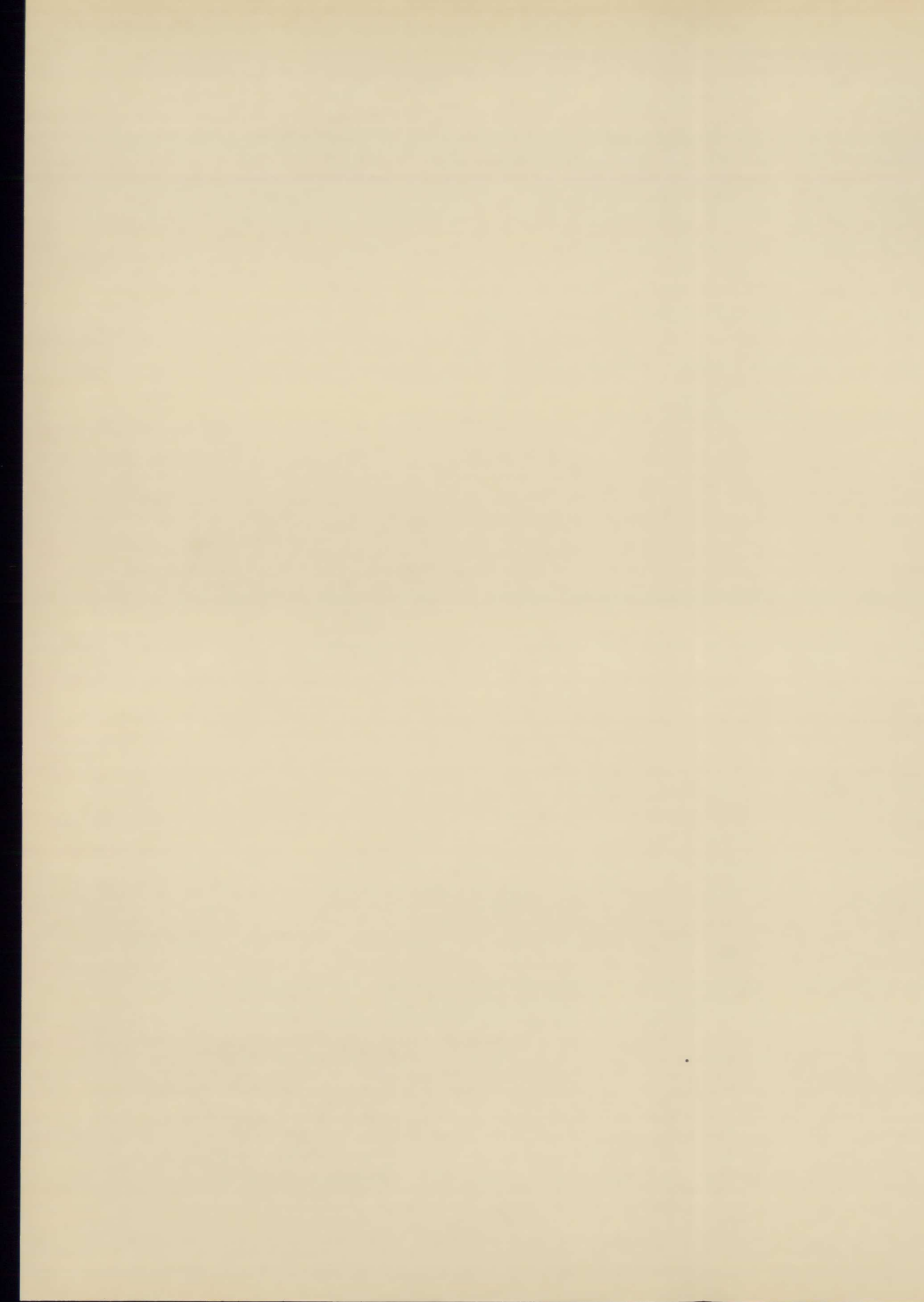
Ἐν τοῖς ἐπομένοις θὰ ἐρευνήσωμεν τὸν σχηματισμὸν τῶν κομμωιδῶν τούτων οὐσιῶν ἐν σχέσει μὲ τὴν χημικὴν σύνθεσιν τῶν βενζινῶν.

ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΙΣΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Ἐν τῇ παρούσῃ ἐργασίᾳ ἡμῶν ἐχρησιμοποίησαμεν τὰς ἐπίσημους μεθόδους ἐξετάσεως τῶν βενζινῶν, τὰς ἐφαρμοζομένας καὶ ἐν τῷ Χημείῳ τοῦ Βασιλικῆς Ναυτικοῦ, ἰδιαιτέρως δέ:

- α) Ἡ ἀνίχνευσις τῶν μερκαπτανῶν ἐγένετο διὰ τῆς μεθόδου Doctor Test.
- β) Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ὀλικῆς θείου ἐγένετο διὰ κατακαύσεως τῆς βενζίνης ἐν λυχνίᾳ κατὰ τὴν μέθοδον A.S.T.M., Serial Designation: D 90-26 T.
- γ) Ἡ ἀνίχνευσις ἐλευθέρου θείου καὶ ὑδροθείου ἐγένετο δι' ἐμβραπτίσεως χαλκίνου ἐλάσματος ἐν τῇ βενζίνῃ, κατὰ τὴν μέθοδον A.S.T.M., Designation: D 130-30.
- δ) Ἡ κλασματικὴ ἀπόσταξις τῆς βενζίνης ἐγένετο κατὰ τὴν μέθοδον A.S.T.M., Serial Designation: D 86-27 (κλασματῆρ Engler 100 κ. ἐκ.).
- ε) Ὁ προσδιορισμὸς τῶν ἀρχικῶν κομμωιδῶν οὐσιῶν (gommes actuelles) ἐγένετο κατὰ τὴν μέθοδον τῶν γαλλικῶν προδιαγραφῶν (Methode Afnor, B. 6-13)⁶, διὰ χρησιμοποίησεως κάψης 100 κ. ἐκ. ἐξ ὑάλου Pyrex.
- στ) Πρὸς προσδιορισμὸν τῶν δευτερογενῶν κομμωιδῶν οὐσιῶν (gommes poten-

Ἐξετασθεῖσαι βενζίναι	Ἀριθ. 1	Ἀριθ. 2	Ἀριθ. 3
Ἰδιότητες			
Χρῶμα	ἄχρους	ἄχρους	ἐλαφρ.
Διαφάνεια	διαφανής	διαφανής	δ.
Ὅρατὰ αἰωρήματα	ἐλευθέρα	ἐλευθέρα	ἐλ.
Ὅσμη	χαρακτηριστικὴ βενζίνης πυροδιασπάσεως	χαρακτηριστικὴ βενζίνης πυροδιασπάσεως	ισχυρ.
Εἰδικὸν βάρους	0,731	0,727	
Ἀντίδρασις	οὐδετέρη	οὐδετέρη	ο.
Ὀλικὸν θείου	ἕλη	ἕλη	
Διάβρωσις χαλκίνου ἐλάσματος (θέρμανσις ἐπὶ 3 ὥρ. εἰς 50° κ)	οὐδεμία	οὐδεμία	ο.
Χημικὴ σύνθεσις			
Παραφινικοὶ ὑδρογονάνθρακες	49,00 %	27,00 %	
Ναφθениκοὶ ὑδρογονάνθρακες	44,66	58,10	
Ἀκόρεστοι (αιθυλενικοὶ) ὑδρογονάνθρακες (ὑπολογισθέντες εἰς ἀμυλένιον)	5,59	11,80	
Ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες	0,75	3,10	
Κομμιώδεις οὐσίαι			
Ἀρχικαὶ κομμιώδεις οὐσίαι	0,0008	0,0014	
Δευτερογενεῖς κομμιώδεις οὐσίαι μετὰ τεχνικήν παλαίωσιν	0,0035	0,0068	



tielles) ύπεβάλομεν τὰς πρὸς ἐξέτασιν βενζίνας εἰς τεχνητὴν παλαίωσιν διὰ θερμάνσεως τούτων εἰς θερμοκρασίαν 100°K ἐν ἀτμοσφαίρᾳ ὀξυγόνου καὶ ὑπὸ τὴν συνήθη ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν. Πρὸς τοῦτο ἠκολουθήσαμεν τὴν μέθοδον Voorhése et Eisinger^{7,8} τροποποιήσαντες ταύτην ἐλαφρῶς. Ἀντὶ δηλαδὴ ὑαλίνου δοχείου πρὸς θέρμανσιν τῆς πρὸς παλαίωσιν βενζίνης ἐχρησιμοποιήσαμεν δοχεῖον ἐξ ἀνοξειδώτου χάλυβος 2 VA Krupp, περιεκτικότητος 250 κ. ἐ., φέρον κατ'ἀλληλον κοχλιωτὸν πῶμα κλειτὸν ἀεροστεγῶς καὶ ἐφωδιασμένον διὰ στροφίγγων πρὸς εἴσοδον καὶ ἐξοδον τοῦ ὀξυγόνου. Ἡ παλαίωσις ἐξετελέσθη ἐν γενικαῖς γραμμαῖς ὡς ἐξῆς:

Ἐντὸς τοῦ ὡς ἄνω χαλυβδίνου δοχείου ἐθέσαμεν 125 κ. ἐκ. τῆς πρὸς παλαίωσιν βενζίνης, ἐκλείσαμεν καλῶς τὸ πῶμα καὶ διεβιβάσαμεν ἀσθηνὲς ρεῦμα ὀξυγόνου ἐπὶ 2 πρῶτα λεπτά, ὥστε νὰ ἐκδιωχθῇ δι' ἐκτοπίσεως ὁ ἀτμοσφαιρικὸς ἀήρ καὶ παραμείνη τὸ δοχεῖον πλήρες καθαροῦ ὀξυγόνου. Μετὰ ταῦτα ἐκλείσθησαν καὶ αἱ δύο στρόφιγγες. Τὸ δοχεῖον ἐτέθη ἐπὶ τοῦ πρὸς τοῦτο καταλλήλου ἀτμολούτρου καὶ ἐθερμάνθη ἐπὶ τρίωρον εἰς 100°K , μεθ' ὃ ἀφέθη πρὸς βραδεῖαν ψύξιν. Ἐκ τῆς οὕτω παλαιωθείσης βενζίνης ἐλάβομεν 100 κ. ἐκ. καὶ προσδιωρίσαμεν τὸ σύνολον τῶν ἐμπεριεχομένων κομμωδῶν οὐσιῶν συμφώνως τῇ ἄνω ρηθείσῃ μεθόδῳ.

Κατὰ τὸν ὡς ἄνω προσδιορισμὸν τῶν κομμωδῶν οὐσιῶν ἀπεβλέψαμεν οὐχὶ τόσον εἰς τὴν ἀπόλυτον πιστοποίησιν τοῦ ποσοῦ τῶν οὐσιῶν τούτων, ὅσον εἰς τὴν συγκριτικὴν μελέτην αὐτῶν.

ζ) Ὁ προσδιορισμὸς τῆς φύσεως τῶν ὑδρογονανθράκων ἐγένετο τῇ βοήθειᾳ τῆς κριτικῆς θερμοκρασίας διαλύσεως ἐντὸς ἀνιλίνης* ἀφ' ἑνός, καὶ τοῦ ἀριθμοῦ βρωμίου ἀφ' ἑτέρου^{9,10,11,12}.

* ΣΗΜΕΙΩΣΙΣ. Διὰ τὴν περίπτωσιν βενζινῶν περιεχουσῶν ἀρωματικούς ὑδρογονάνθρακας εἰς ποσότητα ἀνωτέραν τῶν 15-20 % καὶ ἀκορέστους ὑδρογονάνθρακας εἰς ποσότητα ἀνωτέραν τῶν 5% (δεδομένου ὅτι ἡ ἐφαρμοσθεῖσα μέθοδος εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας δὲν παρουσιάζει ἱκανὴν ἀκρίβειαν), ἐλαμβάνετο πρόνοια ὥστε ἡ βενζίνη αὕτη νὰ ἀραιῶται δι' ἴσης, διπλασίας κλπ. ποσότητος ἐκ τῆς αὐτῆς βενζίνης, ἀλλ' ἀπηλλαγμένης τῶν ἀρωματικῶν καὶ ἀκορέστων ἐνώσεών της διὰ κατεργασίας ταύτης μετὰ νιτροθεικοῦ μίγματος. Οὕτως ἐλαμβάνετο βενζίνη μὲ περιεκτικότητα ἀκορέστων καὶ ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων ἐντὸς τῶν ἄνω ὁρίων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἐμελετήθησαν ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ 8 βενζίνοι συνήθεις (αὐτοκινήτων) διαφόρου προελεύσεως καὶ χημικῆς συνθέσεως.

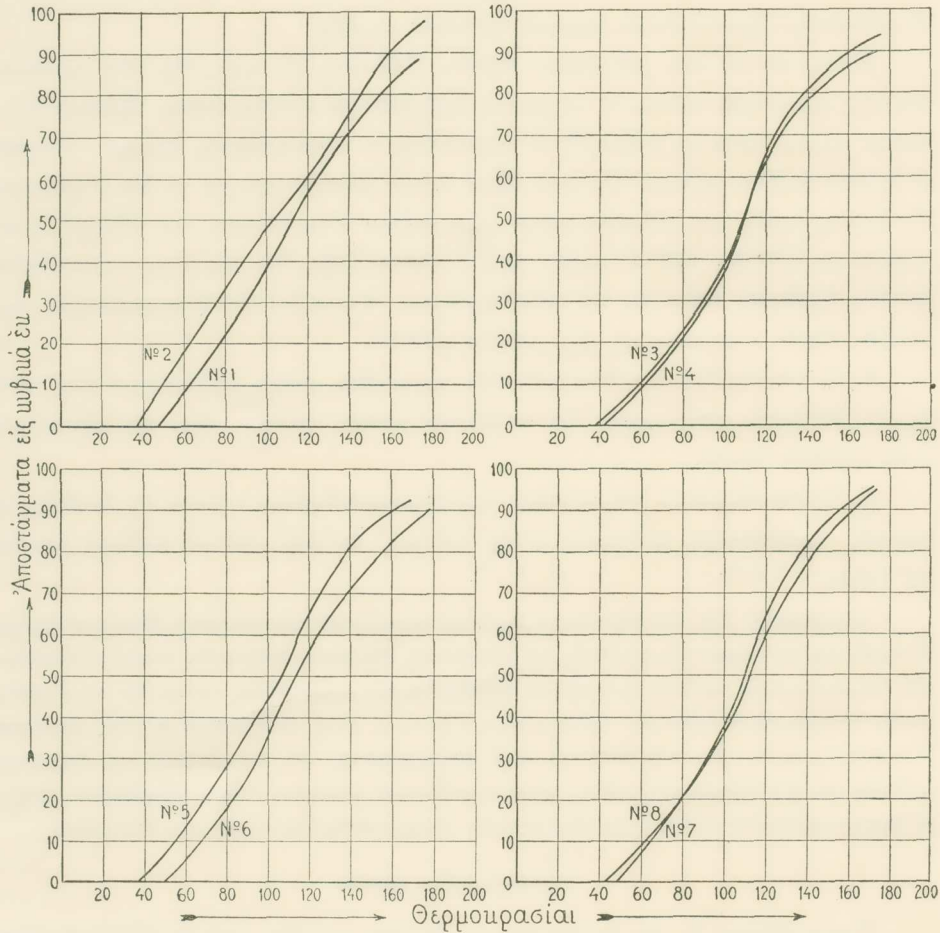
Ἰδιότητες, χαρακτηριστικὰ καὶ χημικὴ σύνθεσις τῶν ἐξετασθεισῶν βενζινῶν ἐμφαίνονται εἰς τὸν πίνακα I.

Ἡ κατὰ τὴν μέθοδον A.S.T.M. ἀπόσταξις τῶν βενζινῶν ἔδωκε τὰς ἐν τῷ πίνακι II ἐμφαινόμενας καμπύλας.

Ἐκ τῶν βενζινῶν τούτων ἕξ, αἱ ὑπ' ἀρ. 1 ἕως 6, εἶναι βενζίνοι ἐκ πυροδιασπάσεως (cracking), ἐμπεριέχουσαι κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ποσότητά τινα ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων, ἐν ᾧ αἱ ἕτεραι δύο (αἱ ὑπ' ἀρ. 7 καὶ 8) ἦσαν βενζίνοι ἐκ κανονικῆς ἀποστάξεως πετρελαίου, ἐλεύθεραι σχεδὸν ἀκορέστων ἐνώσεων.

Ἐπειδὴ τινες τῶν ἐρευνητῶν¹³ θεωροῦσιν, ὅτι ἡ παρουσία θείου καὶ θειούχων ἐνώσεων ἐν ταῖς βενζίναις εὐνοεῖ τὴν γένεσιν τῶν κομμωιδῶν οὐσιῶν, ἐκ πολλῶν βεν-

ΠΙΝΑΞ II



ζινῶν ἃς εἶχομεν τὴν εὐκαιρίαν νὰ ἐξετάσωμεν ἐν τῷ Ναυτικῷ Χημείῳ ἐξελέξαμεν τὰς ὡς ἄνω 8, αἵτινες πάντως δὲν περιεῖχον θεῖον εἰμὴ μόνον εἰς ἐλάχιστα ἔχνη. Ἐπράξαμεν δὲ οὕτως, ἵνα κατὰ τὴν μελέτην ἡμῶν ἀποκλεισθῇ ὁ παράγων τοῦ θείου καὶ τῶν θειούχων ἐνώσεων.

Ἐπὶ ἐκάστης τῶν ἐξετασθεισῶν βενζινῶν, ἀφοῦ προσδιωρίζετο κατὰ πρῶτον

ΠΙΝΑΞ ΙΙΙ*

Βενζίνη α	Κλασματική απόσταξις βενζίνης κατά A. S. T. M.		Χημική σύνθεσις τῶν ἀποσταγμάτων εἰς ὑδρο- γονάνθρακας ἐπὶ τοῖς %		Δευτερογενεῖς κομμώ- δεις οὐσίαι ἀποδιδόμεναι ἔξ 100 κ.έ. ἐκάστου κλάσματος***	Ἀντιστοιχοῦσα ποσότης τῶν εἰς ἕκαστον κλάσμα περιχομένων δευτερογε- νῶν κομμωδῶν οὐσιῶν (ἔξ ὑπολογισμοῦ)
	Θερμοκρασίαι	Ἀποστάγματα ἐπὶ τοῖς %	Ἀκόρεστοι	Ἀρωματικοὶ		
Ἀρ. 1	Ἀρχὴ ἀποστάξεως	47° κ				
	μέχρις 60° κ	8	3	0		
	60—100	30	2,5	0,4	0,0008	0,00024
	100—125	22	9	0,9	0,0012	0,00026
	125—155	20	6	1,4	0,0094	0,00188
	155 καὶ ἄνω	19**	7	1,2	0,0022	0,00042
						0,00280
Ἀρ. 2	Ἀρχὴ ἀποστάξεως	37° κ				
	μέχρις 60° κ	18	9	0	0,0008	0,00014
	60—100	30	7	4	0,0026	0,00078
	100—125	16	34,3	5	0,0096	0,00154
	125—155	24	9,1	2,3	0,0080	0,00192
	155 καὶ ἄνω	11	4,5	5	0,0065	0,00072
						0,00510
Ἀρ. 3	Ἀρχὴ ἀποστάξεως	38° κ				
	μέχρις 60° κ	10	4	0	0,0004	0,00004
	60—100	28	11	3	0,0016	0,00045
	100—125	30	27	7	0,0124	0,00372
	125—155	17	35	4	0,0097	0,00165
	155 καὶ ἄνω	14	11	0	0,0092	0,00129
						0,00715
Ἀρ. 4	Ἀρχὴ ἀποστάξεως	42° κ				
	μέχρις 60° κ	9	7	0	0,0004	0,00004
	60—100	28	6,5	5	0,0018	0,00050
	100—125	33	42	5	0,0180	0,00594
	125—155	18	45	11	0,0106	0,00191
	155 καὶ ἄνω	11	9	0,8	0,0170	0,00187
						0,01026
Ἀρ. 5	Ἀρχὴ ἀποστάξεως	38° κ				
	μέχρις 60° κ	13	5	0	ἴχνη	—
	60—100	31	11	3	0,0034	0,00105
	100—125	26	29	7	0,0038	0,00099
	125—155	18	31	3	0,0092	0,00166
	155 καὶ ἄνω	11	18	0	0,0104	0,00114
						0,00484
Ἀρ. 6	Ἀρχὴ ἀποστάξεως	50° κ				
	μέχρις 60° κ	5	7	0	ἴχνη	—
	60—100	30	14	7	0,0028	0,00084
	100—125	25	21	6	0,0048	0,00120
	125—155	20	44	9	0,0104	0,00208
	155 καὶ ἄνω	19	43	0	0,0126	0,00239
						0,00651

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ*.—Αἱ ὑπ' ἀριθ. 7 καὶ 8 βενζίνας, ἐμπεριέχουσαι ἐλαχίστας ποσότητας ἀρχικῶν κομμωδῶν οὐσιῶν, δὲν ὑπεβλήθησαν εἰς κλασματικὴν ἀπόσταξιν πρὸς ἔξακριβωσιν τῶν ἐν ἑκάστῳ κλάσματι σχηματιζομένων μετὰ τὴν παλαιωσιν δευτερογενῶν κομμωδῶν οὐσιῶν.

** Ἡ μέχρις 100 διαφορὰ ἀντιπροσωπεύει τὴν ἀπώλειαν ἀποστάξεως.

*** Ἀρχικὰς κομμωδῆεις οὐσίας δὲν ἀναγράφομεν εἰς τὰ κλάσματα, καθ' ὅτι μετὰ τὴν ἀπόσταξιν, ὡς εἶναι φυσικόν, ἡ ποσότης τούτων ἐν ἑκάστῳ κλάσματι εἶναι 0.

ή εις κλάσματα περιεκτικότης ταύτης (κατὰ τὴν μέθοδον A.S.T.M.), ἐλαμβάνετο εἶτα μεγαλύτερα ποσότης ταύτης (περὶ τὰ 1000 κ.έκ.), καὶ ἀπεστάζετο εἰς κλασματῆρα ἐφωδιασμένον διὰ κλασματικῆς στήλης συστήματος Hempel, εἰς τρόπον ὥστε τὰ λαμβανόμενα κλάσματα νὰ εἶναι κατὰ τὸ δυνατὸν ὁμοιογενῆ. Ἐπὶ ἐκάστου τῶν οὕτω λαμβανομένων κλασμάτων προσδιωρίζετο ἀφ' ἑνὸς μὲν ἡ χημικὴ σύνθεσις τῶν ἀποτελούντων τὸ κλάσμα ὑδρογονανθράκων (διὰ τοῦ σημείου ἀνιλίνης καὶ τοῦ ἀριθμοῦ βρωμίου), ἀφ' ἑτέρου δὲ ἕκαστον κλάσμα κεχωρισμένως ὑπεβάλλετο εἰς τεχνητὴν παλαίωσιν διὰ τῆς ἐν τοῖς ἀνωτέρω ἐκτεθείσης μεθόδου. Μετὰ τὴν τεχνητὴν παλαίωσιν προσδιωρίζετο εἰς ἕκαστον κλάσμα ἰδιαιτέρως ἡ ποσότης τῶν δευτερογενῶν κομμωδῶν οὐσιῶν. Τὰ εὐρεθέντα ἀποτελέσματα δι' ἐκάστην βενζίνην περιλαμβάνονται εἰς τὸν πίνακα III.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Αἱ κατὰ τὸν σχηματισμὸν κομμωδῶν οὐσιῶν λαμβάνουσαι χώραν χημικαὶ ἀντιδράσεις εἶναι ἐξαιρετικῶς πολὺπλοκοί, πλεῖστοι δὲ ἐρευνῆται ἔχουσιν ἐπιληφθῆ τῆς μελέτης τοῦ ζητήματος τούτου.

Ἐν τῇ παρούσῃ μελέτῃ, ἔχοντες ὑπ' ὄψιν ὅτι παρὰ τινῶν παρατηρητῶν ἡ πρὸς κομμίωσιν τάσις ἐσχετίσθη μὲ τὴν ὑπαρξίν θειούχων ἐνώσεων ἐν τῇ βενζίνῃ, ἐξελέξαμεν πρὸς μελέτην, ὡς ἤδη ἐλέχθη καὶ ἀνωτέρω, βενζίνας περιεχοῦσας ἐντελῶς ἀσήμαντα ποσὰ θείου, οὕτως ὥστε νὰ ἀποκλείσωμεν τὸν παράγοντα τοῦτον.

Ἡ συγκριτικὴ μελέτη τῶν ἐπιτευχθέντων ἀποτελεσμάτων κατὰ τὴν τεχνητὴν παλαίωσιν τῶν ἐξετασθεισῶν βενζινῶν δεικνύει, ὅτι τὸ αἷτιον τοῦ σχηματισμοῦ κομμωδῶν οὐσιῶν εἶναι γενικῶς οἱ ἐμπεριεχόμενοι ἐν τῇ βενζίνῃ ἀκόρεστοι ὑδρογονάνθρακες, ἀφ' οὓν αἱ βενζίναι 7 καὶ 8, μὴ ἐμπεριέχουσαι ἀκορέστους ὑδρογονάνθρακες, δὲν ἔδωσαν κατὰ τὴν τεχνητὴν παλαίωσιν ἢ ἐντελῶς ἀσήμαντον ποσὸν κομμωδῶν οὐσιῶν.

Εἰς τὰς πλείστας τῶν ἐξετασθεισῶν βενζινῶν (ὡς εἰς τὰς ὑπ' ἀρ. 1 ἕως 5) τὸ ποσὸν τῶν ἀρχικῶν ὅσον καὶ τῶν δευτερογενῶν κομμωδῶν οὐσιῶν εὐρίσκεται ἐν σχετικῇ ἀναλογίᾳ μὲ τὸ ποσὸν τῶν ἀκορέστων ἐνώσεων.

Ἡ ἐφαρμοσθεῖσα τεχνητὴ παλαίωσις τῶν ἀποτελούντων ἐκάστην βενζίνην κλασμάτων ἔδειξεν, ὅτι οἱ πρὸς κομμίωσιν τείνοντες περισσότερον ὑδρογονάνθρακες εἶναι γενικῶς οἱ περιεχόμενοι ἐντὸς τῶν μέσων καὶ βαρυτέρων ἀποσταγμάτων, χωρὶς ὅμως τοῦτο νὰ δύναται νὰ ληφθῆ καὶ ὡς μέτρον διὰ τὸ μέγεθος τῆς κομμώσεως. Κατὰ συνέπειαν καταφαίνεται, ὅτι αἰτία τῆς κομμώσεως δὲν εἶναι μόνον ἡ ποσότης τῶν ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων ἀλλὰ κυρίως τὸ εἶδος τούτων, ὡς καὶ ἄλλοι ἐρευνῆται παρετήρησαν¹⁴.

Ἐπίσης παρατηρεῖται, ὅτι ἡ ποσότης τῶν δευτερογενῶν κομμωδῶν οὐσιῶν μετὰ

τὴν παλαιώσιν μιᾶς ἐκάστης αὐτουσίας βενζίνης εἶναι πάντοτε αἰσθητῶς μεγαλυτέρα τοῦ ἀθροίσματος τῶν κομμωδῶν οὐσιῶν τῶν λαμβανομένων ἐκ τῆς παλαιώσεως ἐνὸς ἐκάστου κλάσματος τῆς αὐτῆς βενζίνης, ὡς δεικνύει ὁ κατωτέρω παρατιθέμενος πίναξ.

*Αριθ. ἐξετασθεισῶν βενζινῶν (ἐκ πυροδιασπάσεως)	1	2	3	4	5	6
Δευτερογενεῖς κομμιώδεις οὐσίαι προσδιορισθεῖσαι μετὰ τὴν πα- λαιώσιν αὐτουσίας τῆς βενζίνης (Βλέπε πίνακα I)	0,0035	0,0068	0,0076	0,0178	0,0083	0,0069
Ἄθροισμα τῶν δευτερογενῶν κομ- μιωδῶν οὐσιῶν τοῦ συνόλου τῶν ἀποτελούντων τὴν βενζίνην κλα- σμάτων κεχωρισμένως παλαιω- θέντων (Βλέπε πίνακα III)	0,0028	0,0051	0,0071	0,01026	0,0048	0,0065

Τοῦτο δὲν δύναται νὰ ἐξηγηθῆ εἰμὴ διὰ τούτου, ὅτι ἡ συνύπαρξις ἐν τῇ βενζίνῃ ἀκορέστων ὑδρογονανθράκων κατωτέρων μελῶν μετὰ ἀνωτέρων (ὡς συμβαίνει κατὰ τὴν παλαιώσιν αὐτουσίας τῆς βενζίνης) εὐνοεῖ τὰς ἀντιδράσεις πολυμερισμοῦ, πρᾶγμα ὅπερ δὲν συμβαίνει κατὰ τὴν παλαιώσιν ἐνὸς ἐκάστου κλάσματος κεχωρισμέ-
νωσ. Τοῦτο ἐνισχύει σοβαρῶς τὴν παρά τινων ἐρευνητῶν διατυπωθεῖσαν γνώμην, ὅτι ἡ κομμίωσις τῶν ἐκ πυροδιασπάσεως βενζινῶν ὀφείλεται κατὰ μέγιστον μέρος εἰς ἀντιδράσεις πολυμερισμοῦ καὶ οὐχὶ εἰς ἀντιδράσεις ὀξειδώσεως.

Ἐκ τοῦ ἐργαστηρίου τῶν Καυσίμων καὶ Λιπαντικῶν ὑλῶν
τοῦ ἐν τῷ Ναυστάθμῳ Χημεῖου τοῦ Ὑπουργείου Ναυτικῶν.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Spaltbenzine erleiden bei langem Lagern Änderungen, welche einerseits eine gelbe Färbung, andererseits Bildung von Gummistoffen verursachen. Diese Gummistoffe bleiben in festem Zustand nach der Verdampfung des Benzins, und unterscheiden sich in diejenigen, die bereits im Benzin vorhanden sind (Actual Gum) und in solche, die sich bei Lagerung nach einiger Zeit bilden (Potential Gum).

Das Vorhandensein im Benzin von Gummistoffen verursacht bei ihrem Gebrauch grosse Störungen und Pannen im Motor.

Bei dieser Arbeit wurde die Gummistoffbildung im Verhältnisse zum Gehalt des Benzins an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, besonders wurde diese Gummistoffbildung in jeder Fraktion untersucht.

Zur Bestimmung der Potential Gum wurde die künstliche Alterung der zu untersuchenden Benzine angewandt. Die Methode nach Voorhees und Eisinger wurde etwas verändert, d. h. zur Erwärmung des Benzins bei der Alterung haben wir ein Gefäss aus 2 VA rostfreiem Kruppstahl 250 ccm.

Inhaltes benutzt und auf einem geeigneten Dampfbade drei Stunden lang auf 100° C erwärmt.

Insgesamt wurden 8 Benzine (gewöhnliche Autobenzine) von verschiedener Herkunft und chemischer Konstitution untersucht. Von diesen waren 6 Spaltbenzine und 2 Erdöl-Destillatbenzine (Straight run Benzine).

Eigenschaften, Daten und chemische Konstitution der untersuchten Benzine sind in Tabelle I aufgestellt. Die Destillation nach A.S.T.M. gab die in Tabelle II gezeigten Kurven.

Jedes der untersuchten Benzine wurde nach der Bestimmung der Fraktionen unter Zuhilfenahme eines Hempelschen Fraktionieraufsatzes destilliert. Von jeder der so gewonnenen Fraktionen bestimmten wir einerseits die chemische Konstitution der die Fraktion bildenden Kohlenwasserstoffe und andererseits unterzogen wir jede Fraktion einer künstlichen Alterung zur Bestimmung der Potential Gum. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Aus dem Vergleich der erzielten Resultate zeigt sich, dass die Bildung von Gummistoffen mit der Menge der ungesättigten Verbindungen wächst. Die mehr zur Gummistoffbildung neigenden Kohlenwasserstoffe sind im allgemeinen diejenigen, die in den mittleren und schweren Destillaten enthalten sind, wobei aber dieses nicht als absolutes Mass der Grösse dieser Bildung zu nehmen ist. Folglich kann man annehmen, dass die Ursache der Gummistoffbildung nicht nur in der Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu sehen ist, sondern hauptsächlich in ihrer Art.

Auch beobachtet man, dass die Menge der durch Alterung in jedem Benzin gebildeten Gummistoffe immer deutlich grösser ist, als die Summe der Gummistoffe, die bei der Alterung der einzelnen Fraktionen gewonnen werden. Dies kann man nur so erklären, dass man annimmt, dass das gleichzeitige Vorhandensein in einem Benzin von ungesättigten Kohlenwasserstoffen niedriger Stufe mit solchen von höherer Stufe (wie es bei der Alterung der verschiedenen Benzine der Fall ist) die Polymerisierungsreaktionen begünstigt. Dies verstärkt die geäusserte Meinung, dass die Gummistoffbildung der Spaltbenzine zum grössten Teil durch Polymerisierungsreaktionen und nicht durch Oxydationsreaktionen verursacht wird.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. BERL-LUNGE, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden (1932) II, σ. 60.
2. EGLOFF, FARAGHER καὶ MORELL, Oil and Gas Journ. 28, 116, 257 (1929).
3. SCHULTZE G., Oel und Kohle 1938, σ. 113.
4. S. A. E. Journ. 1930, 1931.
5. MARDER, M., Oel und Kohle 1938, σ. 701.
6. Essais physiques et chimiques 1937, σ. 395.
7. Essais physiques et chimiques 1937, σ. 399.

8. WOOG, P., GIVANDON, J., DACHEAUX, P., *Revue Petroliifère* N° 584 (1934), σ. 724.
9. CHAVANNE, G., SIMON, J. L., Température critique de dissolution dans l'aniline des principaux carbures renfermés dans les essences de petrole. *C. R. Acad. Scien.* t. 168, N° 22, 2 Juin 1919, σ. 1111.
10. CHAVANNE, G., SIMON, J. L., Préparation de quelques hydrocarbures volatils, acycliques ou cycliques saturés renfermés dans les essences de petrole. *C. R. Acad. Scien.* N° 26, 30 Juin 1919, σ. 1324.
11. CHAVANNE, G., SIMON, J. L., Emploi de la température critique de dissolution dans l'aniline à l'analyse sommaire d'une essence de petrole. *C. R. Acad. Scien.* t. 169, N° 2, 15 Juillet 1919, σ. 70.
12. CHAVANNE, G., SIMON, J. L., Température critique de dissolution dans l'aniline des mélanges d'hydrocarbures. Application à l'analyse des essences de petrole. *C. R. Acad. Scien.* t. 169, N° 4, 28 Juillet 1919, σ. 185.
13. SCHULTZE G., Oel und Kohle, 1938, σ. 113.
14. KAUFMANN A. H., Oel und Kohle, 1938, σ. 199.

XHMEIA.—Résumé des Notes de Panos Grammaticakis présentées à l'Académie d'Athènes le 12 Juin 1941, par M^r Em. Emmanuel.

1^{re} Note. Contribution à l'étude spectrale de quelques dérivés de l'isocyanate de phényle. I. Absorption dans l'U. V. moyen des phénylurées des cétimines.

L'étude spectrale des phénylurées des cétimines de la forme Ar. (R) C=N. CO. NH. C⁶ H⁵ montre que: 1° Le remplacement du groupe CH³ de la phénylurée de l'acétophénonimine par un aryle est accompagné d'un effet bathochrome. 2° La substitution de tous les hydrogènes du même groupe CH³ de la phénylurée précédente par des groupes ayant une absorption très inférieure à celle du groupe Ar. CH=N provoque une diminution d'absorption (déplacement de l'absorption vers l'U. V. lointain et forte diminution du log. ε de l'absorption). 3° Les relations spectrales entre les phénylurées des cétimines des formes Ar. (R) C=N. CO. NH. C⁶ H⁵, Ar. (Ar') C=N. CO. NH. C⁶ H⁵ et Ar. [(R' R'' R''') C] C=N. CO. NH. C⁶ H⁵ (où R R' R'' R''') Ar'=radicaux d'absorption très inférieure à celle du groupe Ar. CH=N—) sont tout à fait analogues aux relations spectrales observées dans le cas des composés de la forme Ar. (R) C=N. X, Ar. (Ar') C=N. X et Ar. [(R' R'' R''') C] C=N. X (où X=H, OH, NH², etc).

2^{me} Note. Contribution à l'étude spectrale de quelques dérivés de l'isocyanate de phényle. II. Absorption dans l'U. V. moyen des anilinoformyloximes.

L'étude spectrale des anilinoformyloximes, produits de condensation