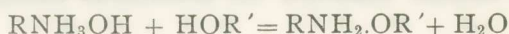
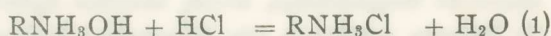
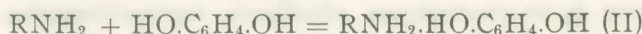


ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ. — Περί τοῦ χημισμού προσροφήσεως λιποδιαλυτῶν ὑδροξυλικῶν ἐνώσεων ὑπὸ ἀνιονανταλλακτικῶν ρητινῶν, ὑπὸ *Λυσιμ.* καὶ *Μαρίας Μπιρμπίλη - Νιννή\**. Ἀνεκoinώθη ὑπὸ Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Αἱ λιποδιαλυταὶ ὑδροξυλικαὶ ἐνώσεις προσροθοῦνται ὑπὸ ἀνιονανταλλακτικῶν ρητικῶν, ἀσθενοῦς τύπου, ἐκ διαλυμάτων εἰς πετρελαϊκὸν αἰθέρα. Διὰ τὴν προσρόφησιν αὐτὴν ἀπαραίτητον εἶναι τὸ ὑδρογόνον τῆς ὑδροξυλικῆς ὁμάδος. Ἐὰν τὸ ὑδρογόνον τοῦτο ἀντικατασταθῇ ὑπὸ ἀλκυλίου, οὐδεμία προσρόφησις παρατηρεῖται (6). Πρὸς ἐξήγησιν τῆς προσροφήσεως ταύτης ὑπὸ τῆς ρητίνης, δὲν δυνάμεθα εἰς τὴν παροῦσαν περίπτωσιν νὰ δεχθῶμεν τὸν δι' ὑδατικὰ διαλύματα παραδεδεγμένον χημισμόν προσροφήσεως (1).



Πιθανώτερον εἶναι ὅτι ἡ ρητίνη δρᾷ διὰ μηχανισμού προκαλοῦντος προσρόφησιν ὀλοκλήρου τοῦ μορίου (II).



Τοιαῦται προσροφήσεις ὀλοκλήρων μορίων ἔχουν παρατηρηθῆ ἐξ ὑδρογονανθράκων διὰ HCl, SO<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, φαινόλην, ὑδροκινόνην καὶ ὀργανικὰ ὀξέα (I).

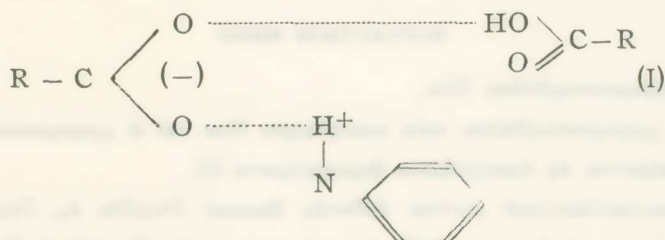
Τὰ λιπαρὰ ὀξέα προσροθοῦνται ἐξ ὑδρογονανθρακικῶν διαλυτῶν (ἀπρωτικῶν), εἰς τετραπλάσιον ποσότητα τῆς ἐξ ὕδατος παρατηρουμένης ἰσοδυνάμου προσροφήσεως ἀνοργάνων ὀξέων (ἀντίδρασις 1). Πρὸς ἐξήγησιν τῆς ὑπερβαινούσης τὸ στοιχειομετρικὸν ἰσοδύναμον τῶν δραστικῶν ὁμάδων τῆς ρητίνης, προσροφήσεως, ὁ L. Hammet δέχεται ὅτι ἡ κατάστασις κατὰ τὴν προσρόφησιν αὐτὴν εἶναι μία συσσώρευσις (βοστρύχωσις clustering) τῶν πολικῶν μορίων τοῦ ὀργανικοῦ ὀξέος (ὀξικοῦ) πέριξ τῶν πολικῶν δραστικῶν ὁμάδων τῆς ρητίνης (2). Ἀξιοσημείωτον εἶναι ὅτι ἡ ἠύξημένη αὐτὴ χωρητικότης ἐλαττοῦται εἰς τὰ φυσιολογικὰ περίπου ἐπίπεδα, ἐὰν χρησιμοποιηθῇ ὡς διαλύτης αἰθὴρ ἢ ἀλκοόλη. Οὕτω δι' ἀλλαγῆς τοῦ μὴ πολικοῦ διαλύτου ὑπὸ πολικοῦ ἐπέρχεται ἔκλουσις τῆς ἐπὶ πλεόν τοῦ στοιχειομετρικοῦ ἰσοδυνάμου ὑπὸ τῆς ρητίνης προσροφηθείσης ποσότητος λιπαρῶν ὀξέων.

Μία ἄλλη ἐξήγησις τῆς ὑπὲρ τὸ ὑδατικὸν στοιχειομετρικὸν ἰσοδύναμον προσροφήσεως εἶναι καὶ ὁ σχηματισμὸς δεσμοῦ ὑδρογόνου. Οὕτω κατὰ τὸν G. M. Barrow (3) ἡ ἀντίδρασις μεταξὺ πρωτονικῶν ὀξέων καὶ βάσεων ἐντὸς μὴ προκαλούντων διάστασιν διαλυτῶν ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν ἰοντικοῦ ζεύγους ἐζευγμένου διὰ δεσμοῦ

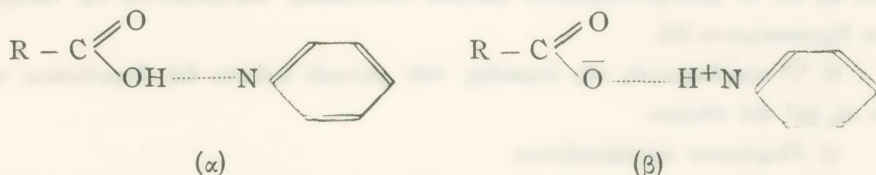
\* LYSIM. and MARIA L. NINNIS, *The Chemism of absorption of the fat soluble hydroxyyl compounds by anionexchange resins.*

υδρογόνου. Είς τήν περίπτωσιν ὀξέων καὶ βάσεων σημαντικῆς ἰσχύος, τὸ πρωτόνιον τῶν ὀξέων μεταφέρεται τελείως καὶ ὁ δεσμὸς υδρογόνου πρὸς τὸ ἀνιὸν θεωρεῖται ὅτι εἶναι κατ' οὐσίαν ἠλεκτροστατικός. Δι' ἀσθενέστερα ὀξέα καὶ βάσεις ἐντὸς παρομοίων διαλυτῶν, τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως εἶναι σύμπλοκόν τι σχηματιζόμενον διὰ δεσμοῦ υδρογόνου. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ὑποτίθεται ὅτι τὸ πρωτόνιον παραμένει ἕτεροπολικῶς ἠνωμένον πρὸς τὸ ἀνιὸν καὶ ἡ βάση προσάπτεται εἰς τὸ ὄξυ δι' ἠλεκτροστατικῆς ἑλξεως.

Ἴσχυρὰ σχετικῶς ὀξέα, ὡς τὸ τριφθοροξικὸν ἢ τριχλωροξικὸν, σχηματίζουν μετὰ τῆς πυριδίνης ἐντὸς χλωροφορμίου στοιχειομετρικῶς τήν ἀκόλουθον ἔνωσιν.



Ἀσθενέστερα ὀξέα σχηματίζουν ἀρχικῶς προϊόν ἀντιδράσεως εἰς ἀναλογίαν 1 : 1 καὶ μόνον ἐὰν ὑπάρχη ἐπαρκῆς περίσσεια ὀξέος ἐμφανίζεται τὸ σύμπλοκον 1. Κατὰ τήν ὀγκομέτρησιν διαλύματος πυριδίνης εἰς χλωροφόρμιον ὑπὸ διαλύματος ὀξέος, σχηματίζεται ἀρχικῶς τὸ μονομερὲς α ἢ β.



Εἰς τὸ μονομερὲς αὐτὸ ἐπικρατεῖ ὁ τύπος α ἢ β ἀναλόγως τῆς ἰσχύος τοῦ ὀξέος. Οὔτω διαλύματα τριφθοροξικοῦ καὶ τριχλωροξικοῦ ὀξέος παρουσιάζουν ὑπέρυθρον ἀπορρόφησιν εἰς 6,12 καὶ 6,72, χαρακτηριστικὴν διὰ τὸν τύπον β. Εἰς τήν περίπτωσιν τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος μικρὰ μόνον παρουσιάζεται μετατόπισις τῆς ἀπορροφήσεως τῆς πυριδίνης εἰς τετραχλωράνθρακα ἐκ τῶν 6,33 μ. εἰς 6,24 μ. διὰ τὸ κάτωθι σύμπλοκον.



καὶ ὡς ἐκ τούτου συνάγεται ὅτι δὲν ὑφίσταται μεταφορὰ πρωτονίου καὶ ἐπομένως ἡ συγκράτησις τοῦ συμπλόκου γίνεται δι' ἠλεκτροστατικῆς ἑλξεως.

Κατὰ τὸν L. Hammet (4) ὁ δεσμὸς ὑδρογόνου εὐνοεῖται ὑπὸ τὰς ἰδίας ἀκριβῶς συνθήκας πρὸς εὐνοοῦν τὴν τελείαν μεταφορὰν τοῦ πρωτονίου.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν διερευνᾶται ὁ χημισμὸς προσροφῆσεως τῶν λιποδιαλυτῶν ὑδροξυλικῶν ἐνώσεων ὑπὸ ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν. Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦνται διάφοροι ρητῖναι ἰσχυροῦ καὶ ἀσθενοῦς βασικοῦ τύπου, ὑπὸ τὴν μορφήν ἐλευθέρως βάσεως καὶ ὑδροχλωρικοῦ ἄλατος.

Διὰ τὴν προσρόφησιν χρησιμοποιοῦνται αἱ αὐταὶ πάντοτε ἐνώσεις, ἰσχυρῶς ἢ ἀσθενῶς προσροφούμεναι, ὡς ἡ χοληστερίνη, ἡ τοκοφερόλη, ἡ κετυλικὴ ἀλκοόλη, ἡ ἐλαϊκὴ ἀλκοόλη καὶ ἡ βιταμίνη D<sub>2</sub>.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

α) Χρησιμοποιηθεῖσαι ὕλαι.

1) Αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι πρὸς προσρόφησιν ὕλαι καὶ οἱ χρησιμοποιηθέντες διαλύται ἀναγράφονται εἰς προηγούμενα δημοσιεύματα (6).

2) Ἴονανταλλακτικαὶ ρητῖναι ἀσθενῶς βασικαὶ Duolite A<sub>2</sub>, Duolite A<sub>7</sub> πολυαμινικοῦ τύπου καὶ A<sub>6</sub> τριτοταγῆς ἀμινικὴ κατασκευῆς Chemical Process Co.

3) Ἴονανταλλακτικὴ ρητίνη ἰσχυρῶς βασικὴ Amberlite IR 400 κατασκευῆς Rohm & Haas.

β) Χρησιμοποιηθέντα ὄργανα καὶ μέθοδοι ἀναλύσεως.

1) Τὰ κατὰ τὴν διεξαγωγὴν τοῦ πειραματικοῦ μέρους χρησιμοποιηθέντα ὄργανα, ὡς καὶ αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι μέθοδοι ἀναλύσεως, ἀναγράφονται εἰς προηγούμενα δημοσιεύματα (6).

2) Ὁ προσδιορισμὸς τῆς ὑγρασίας τῶν ρητινῶν ἐγένετο διὰ θερμάνσεως τούτων εἰς 50° ἐπὶ 48ωρον.

γ) Πειράματα προσροφῆσεως.

Ὅλαι αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι ρητῖναι εἶχον μέσῃν διάμετρον κόκκων 0,1-0,2 m.m. Αἱ βασικαὶ μορφαὶ τῶν ρητινῶν παρεσκευάσθησαν διὰ κατεργασίας τούτων μετὰ διαλύματος NaOH 5% διὰ τὰς ἀσθενεῖς καὶ 10% διὰ τὰς ἰσχυράς, εἰς ἑκατονταπλάσιαν ἀναλογίαν τοῦ στοιχειομετρικοῦ ἰσοδυνάμου τῆς ρητίνης καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐκπλύσεως δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος μέχρις ὅτου τὸ ὕδωρ τῆς ἐκπλύσεως εἶχε πυκνότητα ἰόντων ὑδρογόνου PH 7.0 - 7.2. Ἐν συνεχείᾳ ἡ ρητίνη ὑπεβλήθη εἰς κατεργασίαν δι' ἀκετόνης καὶ ἀπολύτου ἀλκοόλης μέχρις ὅτου ἡ ἀλκοόλη δὲν παρελάμβανε ὀργανικὰς ὕλας (100 ml ἀλκοόλης ἀξατμιζόμενα ἐπὶ προζυγισθείσης κάψης παρεῖχον στερεὸν ὑπόλειμμα μὴ ὑπερβαῖνον τὸ 0,0001 γρ.).

Ἡ οὕτω ἐπεξεργασθεῖσα ρητίνη μετεφέρθη ἐντὸς χρωματογραφικῆς στήλης οὕτως, ὥστε νὰ σχηματισθῇ στήλη ὕψους 20 cm, διαμέτρου 1 cm καὶ ἀπεμακρύνθη

ή αλκοόλη υπό ελαφρῶς βενζίνης σ. ζ. 35 - 45°. Προκειμένου νὰ χρησιμοποιηθῆ ἡ ρητίνη ὑγρά, αὕτη μετὰ τὴν κατεργασίαν δι' αλκοόλης ἐξηραίνεται εἰς τὸν ἀέρα καὶ παρέμενεν ὑπεράνω ὑγρᾶς ἀτμοσφαιρας μέχρις ὅτου προσελαμβάνετο ἡ ἐπιθυμητὴ ποσότης ὑγρασίας. Αἱ χλωριοῦχοι μορφαι παρεσκευάσθησαν διὰ κατεργασίας τῶν βασικῶν μορφῶν τῶν ρητινῶν μετὰ 100πλάσιος τοῦ στοιχειομετρικοῦ ἰσοδυνάμου αὐτῶν ποσότητος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 5%, ἐκπλύσεως διὰ τριπλασίου ὄγκου ὕδατος καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐκπλύσεως δι' αλκοόλης μέχρις ὅτου ἡ αλκοόλη τῆς ἐκπλύσεως δὲν ἔδιδεν ἀντίδρασιν χλωριόντων. Αἱ οὕτω παρασκευασθεῖσαι ὑδροχλωρικαὶ μορφαι τῶν ρητινῶν ἐχρησιμοποιήθησαν περαιτέρω εἰς τὰ πειράματα κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον κατὰ τὸν ὅποιον ἐχρησιμοποιήθησαν καὶ αἱ βασικαί.

Πρὸς διεξαγωγὴν ἐνὸς ἐκάστου τῶν πειραμάτων προσροφήσεως διεβιβάζετο διὰ τῆς στήλης βενζίνη σ. ζ. 35 - 45°, μέχρις ὅτου ὁ ἐξερχόμενος διαλύτης δὲν ἔδιδε σταθμητὸν ὑπόλειμμα ἢ φάσμα ἀπορροφήσεως εἰς τὴν περιοχὴν ἀπορροφήσεως τοῦ πρὸς προσρόφησιν χρησιμοποιουμένου σώματος.

Ἐν συνεχείᾳ διεβιβάζοντο 5,0 ml διαλύματος καὶ συνελέγοντο κλάσματα 50.0 ml πρὸς ἀνάλυσιν. Εἰς τὰς περιπτώσεις ἰσχυρᾶς προσροφήσεως, μετὰ διαβίβασιν μεγάλης ποσότητος βενζίνης, ἠκολούθει ἔκλουσις δι' ἐλευθέρου ὑπεροξειδίων αἰθέρος, συλλεγομένων κλασμάτων 50.0 ml πρὸς ἀνάλυσιν.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν διεξαχθέντων πειραμάτων συνοψίζονται εἰς εἰς πῖνακα I.

#### ΣΧΟΛΙΑ ΕΠΙ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

Ἄσθενῶς βασικαὶ ρητῖναι πολυαμινικοῦ τύπου, ὡς Duolite A<sub>2</sub> καὶ A<sub>7</sub>, εὐρισκόμεναι ὑπὸ τὴν μορφήν ἐλευθέρως βάσεως, παρουσιάζουν ἰκανότητα προσροφήσεως λιποδιαλυτῶν ὑδροξυλικῶν ἐνώσεων ἐκ διαλυμάτων εἰς βενζίνην. Ἐκ τῶν ὑδροξυλικῶν ἐνώσεων αἱ λιπαραὶ αλκοόλαι προσροφοῦνται ἀσθενῶς, ἐνῶ ἡ χοληστερίνη καὶ ἡ τοκοφερόλη ἰσχυρῶς. Αἱ αὐταὶ ρητῖναι ὑπὸ τὴν μορφήν ὑδροχλωρικοῦ ἄλατος, ἔχουν ἀσήμαντον ἢ οὐδεμίαν προσροφητικὴν ἰκανότητα.

Ἄσθενῶς βασικαὶ ρητῖναι τριτοταγοῦς ἀμινικοῦ τύπου, ὡς Duolite A<sub>6</sub>, ὑπὸ τὴν μορφήν ἐλευθέρως βάσεως παρουσιάζουν προσροφητικὴν ἰκανότητα ἀνάλογον πρὸς τὰς ἄλλας ρητῖνας ἀσθενοῦς τύπου. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ προσρόφησις τῶν ἀσθενῶς συγκρατουμένων λιπαρῶν αλκοολῶν εἶναι ἀσθενεσττέρα τῆς τῶν ρητινῶν πολυαμινικοῦ τύπου.

Ἡ ὑπαρξίς ὑγρασίας ἐντὸς τῆς ρητινικῆς φάσεως δὲν εὐνοεῖ τὴν προσρόφησιν. Αἱ αὐταὶ ρητῖναι ὑπὸ τὴν μορφήν ὑδροχλωρικοῦ ἄλατος παρουσιάζουν προσροφητικὴν ἰκανότητα καὶ μάλιστα ἐλαφρῶς ἰσχυροτέραν τῆς ἐλευθέρως βασικῆς μορφῆς. Ἐπὶ πλεόν εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς προσροφήσεως τοκοφερόλης παρατηρεῖται τελεία καὶ

	Ρ η τ ί ν η	Διαβιβασθείσα ένωσις	Ποσό- της 1	1ov	2ov	3ov	4ov	5ov	6ov	7ov	8ov	9ov	10ov	11ov	12ov
1	Duolite A6 (OH)	Κετυλακωόλη	646	4	16	284	158	50	21	4	4	4	4	—	
2	»	Κετυλακωόλη όξιμος έατηρ	566	198	287	38	10	4	4	4	2	2	—		
3	»	a-dl-Τοχοφερόλη	0,525*	0,002	0,005	0,002	0,002	0,002	—	—	—	—	—		
4	»	(3)		0,040	0,140	0,035	0,027	0,025	0,022	0,022	0,015	0,010	0,008	0,008	(4)
5	»	a-dl-Τοχοφερόλη όξιμος έατηρ	0,280*	0,003	0,270	0,004	—	—	—	—	—	—	—		
6	»	Χοληστερίνη	148	1	0	0	0	0	0	0	0	0	—		
7	»	(3)		54	63	19	1	0	0	—	—	—	—		
8	»	Χοληστερίνη όξιμος έατηρ	189	110	80	1	—	—	—	—	—	—	—		
9	»	Βιταμίνη D <sub>2</sub>	0,220*	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	—	—	—	—	—		
10	»	(3)	0,180	0,030	0,005	0,000	0,000	0,000	—	—	—	—	—		
11	Duolite A6 (HCl)	Κετυλακωόλη	501	2	0	1	153	110	50	50	25	16	—		
12	»	(3)		50	30	10	1	—	—	—	—	—	—		
13	»	Κετυλακωόλη όξιμος έατηρ	600	238	205	110	20	5	2	—	—	—	—		
14	»	a-dl-Τοχοφερόλη	0,790*	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	—	—	—	—	—		
15	»	(3)		0,430	0,253	0,100	0,007	0,001	—	—	—	—	—		
16	»	a-dl-Τοχοφερόλη όξιμος έατηρ	0,280	0,000	0,005	0,008	0,012	0,045	0,105	0,075	0,031	0,002	—		
17	»	Χοληστερίνη	148	0	0	0	0	0	0	—	—	—	—		
18	»	(3)		22	102	22	0	0	0	—	—	—	—		
19	Duolite A7 (OH)	Χοληστερίνη	50	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—		
20	»	(3)		29	24	0	0	0	0	0	0	—	—		
21	»	Χοληστερίνη όξιμος έατηρ	270	2	256	10	0	0	0	—	—	—	—		
22	»	Κετυλακωόλη	400	24	133	150	58	20	2	0	—	—	—		
23	Duolite A7 (HCl)	Κετυλακωόλη	430	128	240	32	10	0	0	0	—	—	—		

	Ρ η τ ί ν η	Διαβιβασθείσα ένωσις	Ποσό- της <sup>1</sup>	1ov	2ov	3ov	4ov	5ov	6ov	7ov	8ov	9ov	10ov	11ov	12ov
24	Duolite A7 (HCl)	α-Τοχοφερόλη	0,420	0,010	0,055	0,010	0,028	0,040	0,060	0,010	0,003	—	—	—	—
25	» Duolite A7 (OH) (όγρoσiα 18,1%)	(3) Κετυλαλοόλη	404	0,005	0,012	0,018	0,038	0,005	0,057	0,050	0,000	—	—	—	—
26	» Duolite A7 (HCl) (όγρoσiα 19,0%)	Κετυλαλοόλη	430	8	4	276	92	25	0	—	—	—	—	—	—
27	» »	»	97	0	7	14	36	26	8	2	—	—	—	—	—
28	» »	» Ελαϊκή αλοόλη	195	5	11	12	34	32	26	21	20	15	12	12	11
29	Duolite A2 (OH)	Κετυλαλοόλη	205	70	65	45	11	2	—	—	—	—	—	—	—
30	»	(3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31	» »	Κετυλαλοόλη όξιός εστιη	205	184	15	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—
32	Duolite A2 (HCl)	Χοληστερίνη	50	20	22	9	0	0	0	—	—	—	—	—	—
33	» »	Χοληστερίνη όξιός εστιη	274	94	106	54	10	2	0	0	—	—	—	—	—
34	» »	α-Τοχοφερόλη	455	280	165	12	0	0	—	—	—	—	—	—	—
35	Amberlite IR 400 (OH)	Κετυλαλοόλη	240	104	130	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36	» »	Κετυλαλοόλη όξιός εστιη	890	824	40	24	10	0	0	—	—	—	—	—	—
37	» »	Χοληστερίνη	466	201	210	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	Amberlite IR 400 (Cl)	Κετυλαλοόλη	1256	1229	10	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39	» »	Παλμιτικός όξύ	1794	2	863	252	96	78	34	30	28	28	27	25	24 <sup>6</sup>

<sup>1</sup> Ποσότης διαβιβασθείσης ύλης εις δεκάκις χιλιοστά του γραμμαρίου.

<sup>2</sup> Οπτική άπορρόφησις εις 285 μμ., στοιβάδα 10 m.m. και άραιώσιν 50,0 ml.

<sup>3</sup> Έκλουσις προηγουμένου περιόματος δι' αιθέρος.

<sup>4</sup> Ατελής έκλουσις.

<sup>5</sup> Οπτική άπορρόφησις εις 265 μμ., στοιβάδα 10 m.m. και άραιώσιν 50,0 ml.

<sup>6</sup> Έλαφρά προσρόφησις.

ποσοτική έκλυσις άνευ αλλοιώσεως του φάσματος απορροφήσεως, ενώ εκ της βασικής μορφής της αυτής ρητίνης ή έκλυσις είναι βραδεία και άτελής. Η ύπαρξις ύγρασίας εις την ρητινικήν φάσιν δέν παρεμποδίζει την προσρόφησιν και εις ώρισμένην αναλογίαν ή ύγρασία ευνοεί τὸ φαινόμενον.

Ίσχυρῶς βασικαί ρητίναι τεταρτοταγοῦς άμμωνιοβασικοῦ τύπου, ὡς ή Amberlite IR 400, τόσον ὑπὸ τήν μορφήν ἐλευθέρας βάσεως ὡσον και ὑπὸ τήν μορφήν χλωριούχου άλατος, οὐδεμίαν παρουσιάζουν προσροφητικὴν ικανότητα λιποδιαλυτῶν ὕδροξυλικῶν ἐνώσεων ἐκ διαλυμάτων εις βενζίνην.

Ἐκ τοῦ ὄλου πειραματικοῦ μέρους συνάγεται ὅτι διὰ νὰ παρατηρηθῆ προσρόφησις λιποδιαλυτῶν ἐνώσεων ἐκ βενζίνης ἐπὶ άνιονανταλλακτικῆς ρητίνης πρέπει νὰ ὑπάρχη ἐπὶ τῆς άμινικῆς ομάδος τουλάχιστον ἓν ἄτομον ὕδρογόνου. Ὡς ἐκ τούτου αἱ τεταρτοταγεῖς άμμωνιοβασικαί ρητίναι δέν παρουσιάζουν προσροφητικὴν ικανότητα.

Ἐξ ὄλων τῶν ρητινῶν μόνον αἱ τριτοταγεῖς παρουσιάζουν ὑπὸ τήν μορφήν ὕδροχλωρικοῦ άλατος προσροφητικὴν ικανότητα, ἂν και περιέχουν ἐπὶ τῆς άμινικῆς αὐτῶν ομάδος μόνον τὸ πρωτόνιον τοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος. Πιθανῶτατα τὸ πρωτόνιον αὐτὸ συντελεῖ εις τήν ἔλξιν τῆς ὕδροξυλικῆς ἐνώσεως εἴτε διὰ σχηματισμοῦ δεσμοῦ ὕδρογόνου εἴτε δι' ἠλεκτροστατικῆς ἔλξεως. Εἰς τήν περίπτωσιν τῶν πρωτοταγῶν και δευτεροταγῶν ρητινῶν, πιθανῶτατα τὸ φορτίον τοῦ θετικοῦ ἠλεκτρισμοῦ διαμοιράζεται μεταξύ ὄλων τῶν ἀτόμων ὕδρογόνου τῆς άμινικῆς ομάδος, καταστρεφόμενον οὕτω τοῦ μηχανισμοῦ προσροφήσεως.

Αἱ άμιναι γενικῶς παρουσιάζουν άνωμαλίας τινὰς μεγάλου θεωρητικοῦ ἔνδιαφέροντος. Οὕτω εις τὰ ὕδατικά διαλύματα ή διαιθυλαμίνη είναι ἰσχυροτέρα βάσις ἀπὸ τήν μονοαιθυλαμίνη και τριαιθυλαμίνη. Ἐναντιθέτως ἐντὸς ὀργανικῶν διαλυτῶν μικρᾶς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς ἰσχυροτέρα ὄλων είναι ή τριαιθυλαμίνη (7). Διὰ νὰ ἐξηγηθῆ ή παράδοξις αὐτὴ συμπεριφορὰ τῶν άμινῶν άνεπτύχθη ή στερεοχημικὴ θεωρία τῆς B ή ὀπισθίας τάσεως. Κατὰ τήν θεωρίαν αὐτὴν εις τὸ μόριον τῆς ἐλευθέρας άμίνης σχηματίζει ή διεύθυνσις τῶν μονάδων συγγενείας γωνίας μεγαλύτερας ἀπὸ τὰς τοῦ κανονικοῦ τετραέδρου. Διὰ νὰ καταδειχθῆ ή βασικότης τῶ άμινῶν, πρέπει νὰ εἰσαχθῆ μία τετάρτη ὀμάς εις τήν κενὴν θέσιν τοῦ ἄζώτου, ἐξαναγκάζουσα τὸ ὄλον μόριον νὰ λάβη τήν τετραεδρικήν μορφήν. Εἰς τήν περίπτωσιν τῶν τριτοταγῶν άμινῶν, τὰ ἄγκύλια, λόγω τοῦ μεγάλου μεγέθους των ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ ἄτομα τοῦ ὕδρογόνου, συνωστίζονται και ὡς ἐκ τούτου κατὰ τήν ἀποκατάστασιν τῆς τετραεδρικῆς μορφῆς προκαλοῦν εις τὸ μόριον τάσιν, συνεπεία τῆς ὀποίας ή σχηματιζομένη ἔνωσις είναι ἄσταθῆς.

## SUMMARY

In this paper, the adsorption of fat soluble hydroxyl compounds in solution of petroleum ether, by different types of anion exchange resins as free bases or hydrochloride salts, is being investigated. Only the free bases of the weak tertiary, the polyamine type and the hydrochloric form of the tertiary resins showed good adsorption efficiency.

From the experimental data, it is concluded, that the structure of the amino group of a resin, affect the adsorption of hydroxyl compounds.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. D. A. ROBINSON and G. F. MILLS, *ἐν Ind. Eng. Chem.*, 1949, *σελ.*
2. G. W. BODAMER and R. KUNIN, *ἐν Ind. Eng. Chem.*, 1953, *σελ.* 2577.
3. G. M. BARROW, *ἐν J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 5802.
4. L. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, *σελ.* 36.
5. Α. ΝΙΝΝΗΣ καὶ Μ. ΜΠΙΡΜΠΛΗ-ΝΙΝΝΗ, *ἐν Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν*, τόμος 31, 1956, *σελ.* 308.
6. R. G. PEARSON, *ἐν J. Am. Chem. Soc.*, 1948, *σελ.* 204.
7. R. G. PEARSON and D. C. VOGELSONG *ἐν J. Am. Chem. Soc.* 1958, *σελ.* 1038.

ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΧΗΜΕΙΑ.— *Étude de l'équilibre entre l'iode et l'iodure de cadmium dans les solutions aqueuses*, *par Paul U. Sakellariadis*\*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Les travaux concernant l'équilibre entre l'iode et les iodures de métaux bivalents dans des solutions aqueuses sont peu nombreux et ont donné des résultats contradictoires. Dans trois travaux antérieurs (1-3) j'ai donné les résultats concernant l'étude du phénomène dans le cas des iodures de calcium, de baryum et du strontium, en appliquant à la spectrophotométrie la méthode des «variations continues». On trouvera ci-dessous les résultats relatifs au cadmium.

D'après le travail fait par R. G. Van Name et W. G. Brown (4) et concernant les mesures cryoscopiques et les mesures de la force électromotrice, ainsi que l'étude des spectres d'absorption dans l'ultraviolet, faite par P. Job (5) et par l'auteur (6), les solutions aqueuses de l'iodure de cadmium, de concentration plus grande que  $10^{-3}$  M, contiennent des molécules et des ions complexes. Par conséquent pour étudier l'équilibre entre l'iode et l'io-

\* ΠΑΥΛ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗΣ, Μελέτη τῆς ἰσορροπίας μεταξύ ἰωδίου καὶ ἰωδιούχου καδμίου εἰς ὕδατικὰ διαλύματα.