

δ' έσχάτως κατεβλήθησαν εύγενείς φροντίδες διά τὰ όστὰ του, παρ' άτόμων άξιων πάσης τιμής. Τοϋ Βοναπάρτη αϋτοϋ περιεσώθησαν και ένθύμιά τινα πολύτιμα.

Ταϋτα πάντα μετά σεβασμοϋ άναγράφει ό κ. Παππάζ.

Τόν Παϋλον Βοναπάρτην δέν τόν έλαβεν ύπ' όψιν της ή 'Ιστορία, τόν έλημόνησαν δέ και αϋτοί οί ύπολειφθέντες εκ τής οίκογενείας του.

Τόν γνωρίζει όμως ή 'Ελλάς. Οίανδήποτε δέ μεταστροφήν και άν λάθωσιν έν τή μέλλοντι αι 'Ιστορικαι γνώμαι περι τών πρός έπικράτησιν πολέμων και περι τής έπικερδοϋς φιλοδοξίας τών κατακτήσεων ξένων χωρών, τó όνομα τοϋ Παϋλου Βοναπάρτη θα περιβληθή και αϋτό διά τοϋ φεγγίλου τής ιδεολογικής Ιερότητος, διά τής αίγλης τοϋ 'ιδανικωτάτου τών τίτλων, τοϋ τίτλου τών «φίλων τής 'Ελλάδος».

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. Φωτοχημική παρασκευή τής Διφαινυλοθειουρίας*,

ύπό κ.κ. **Ι. Γαζοπούλου** και **Γ. Κωνσταντινίδου**. Άνεκοινώθη ύπό κ. Άλεξάνδρου Χ. Βουρνάζου.

Η διφαινυλοθειουρία παρασκευάζεται ως γνωστόν διά διαφόρων μεθόδων κυρίως δέ διά θερμάνσεως θειούχου άνθρακος και άνιλίνης. Πρός διευκόλυνσιν τής αντίδράσεως ή θέρμανσις τοϋ μίγματος γίνεται είτε παρουσία καυστικού κάλειως και οίνοπνεύματος, είτε παρουσία σωμάτων δρώντων καταλυτικώς ως λ.χ. τοϋ θείου. Η πρώτη μέθοδος είναι και ή συνήθης έν τοίς έργαστηρίοις έφαρμοζομένη.

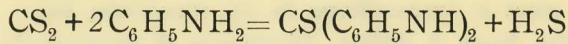
Διά τών πειραμάτων άτινα έξετελέσαμεν παρεσκευάσαμεν διφαινυλοθειουρίαν διά συμβολής τοϋ ήλιακοϋ φωτός. Κατά τὰ πειράματα ταϋτα έλάδομεν άνιλίνην και θειούχον άνθρακα εις ποσότητας αναλόγους πρός τās χρησιμοποιοιμένες και εις τās γνωστάς μεθόδους παρασκευής τής διφαινυλοθειουρίας.

Έξετελέσαμεν συγχρόνως δύο πειράματα, τó έν ύπό τήν άμεσον επίδρασιν τών ήλιακών ακτίνων, καλέσωμεν τοϋτο φωτεινόν, τó δέ έτερον μακράν πάσης επίδράσεως τοϋ φωτός, καλέσωμεν τοϋτο σκοτεινόν πείραμα, άμφοτέρα δέ έγέγοντο εις τήν αϋτήν θερμοκρασίαν. Μετά παρέλευσιν χρονικοϋ διαστήματος ώρων τινών παρετηρήσαμεν ότι ή άπόδοσις τοϋ φωτεινοϋ πειράματος ήτο σχεδόν πενταπλασία τής τοϋ σκοτεινοϋ. Πρός εξήγησιν τοϋ φαινομένου τούτου δεχόμεθα ότι ή δράσις αϋτη τών ήλιακών ακτίνων όφείλεται ίσως εις τήν παρουσίαν μικροϋ ποσοϋ θείου **φωτοχημικώς** σχηματισθέντος. Τó οϋτω δέ έν λεπτοτάτῳ διαμερισμῳ έν τῳ μίγματι θειούχου άνθρακος και άνιλίνης εύρισκόμενον θείον δρών προφανώς καταλυτικώς έπιταχύνει τήν αντίδρασιν.

* J. GASOPOULOS et G. CONSTANTINIDÈS. — Préparation photochimique de la Diphenylthiouree.

* Άνεκοινώθη κατά τήν Συνεδρίαν τής 3 Μαρτίου 1927.

Εἰς τὰ πειράματα τὰ γενόμενα εἰς ταπεινὴν θερμοκρασίαν ἢ ἔναρξις τῆς ἀντιδράσεως γίνεται καταφανῆς μετὰ παρέλευσιν χρονικοῦ διαστήματος σχετικῶς μικροῦ, δι' ἐκλύσεως ὑδροθείου κατὰ τὴν ἐξῆς ἀντίδρασιν:



Κατὰ τὰς ἐρέυνας ταύτας παρατηρήσαμεν ἐπίσης ὅτι ἐὰν μετὰ τὴν ἀρχικὴν ἔκθεσιν τοῦ μίγματος ὑπὸ τὴν ἄμεσον ἐπίδρασιν τῶν ἡλιακῶν ἀκτίνων, ἢ ἀλληλεπίδρασις παραταθῆ καὶ ὑπὸ σκιάν, ἐπὶ ὠρισμένον τι χρονικὸν διάστημα, δυνάμεθα νὰ λάβωμεν ἀπόδοσιν ἴσην σχεδὸν πρὸς τὴν λαμβανομένην κατὰ τὴν διὰ καυστικοῦ κάλεως μέθοδον.

ΜΕΡΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ

Πείραμα 1^{ον}.

- Ἐντὸς σφαιρικῆς, φιάλης συνδεδεμένης πρὸς κάθετον ψυκτῆρα ἐτέθησαν 25 γρ. θειοῦχου ἄνθρακος, 20 γρ. ἀνιλίνης καὶ 25 γρ. οἰνοπνεύματος. Ἐντὸς τῆς φιάλης ἐτέθη θερμοόμετρον πρὸς παρακολούθησιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ μίγματος καὶ ἡ φιάλη ἐξετέθη εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἡλιακοῦ φωτὸς ἐπὶ 7 συνεχῶς ὥρας.

Κατὰ τὸ χρονικὸν τοῦτο διάστημα ἡ θερμοκρασία τοῦ ἐντὸς τοῦ φιαλιδίου μίγματος ἐκυμαίνετο μεταξὺ 42°-43°. Μετὰ τὴν παρέλευσιν τῶν 7 ὥρῶν τὸ μίγμα ὑπεβλήθη ἀμέσως εἰς κατεργασίαν δι' ὕδρατμῶν. Διὰ τῆς κατεργασίας ταύτης ἀπεμακρύνθησαν ἐκ τοῦ φιαλιδίου τὸ οἰνόπνευμα καὶ τὰ τμήματα τῆς ἀνιλίνης καὶ τοῦ θειοῦχου ἄνθρακος ἄτινα ἔμειναν ἀναλλοίωτα παρέμεινεν δὲ ἐντὸς τοῦ φιαλιδίου ἡ σχηματισθεῖσα διφαινυλοθειουρία.

Ὑπεβλήθη αὕτη εἰς ἔκπλυσιν διὰ διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ὕδατος ἀπεσταγμένου. Ἀκολουθῶς δὲ ἐξηράνθη ἐντὸς ἀτμοपुरιαντηρίου. Κατόπιν τῆς ὡς ἄνω κατεργασίας ἐλήφθησαν 4,2 γρ. διφαινυλοθειουρίας.

Πείραμα 2^{ον}.

Συγχρόνως ἐξετελέσθη τὸ σκοτεινὸν πείραμα εἰς τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω θερμοκρασίαν. Ἐλήφθησαν τὰ αὐτὰ ποσὰ θειοῦχου ἄνθρακος, ἀνιλίνης καὶ οἰνοπνεύματος καὶ ἐτέθησαν ἐντὸς φιαλιδίου συνδεδεμένου πρὸς κάθετον ψυκτῆρα. Τὸ φιαλίδιον ἐκαλύφθη καλῶς διὰ μελανοῦ ὑφάσματος καὶ χάρτου καὶ ἐνεδαπτίσθη ἐντὸς ἀτμολούτρου τοῦ ὁποίου ἡ θερμοκρασία διετηρεῖτο εἰς τὸ αὐτὸ σχεδὸν ἐπίπεδον μὲ τὸ τοῦ φωτεινοῦ πειράματος.

Ἡ θέρμανσις τοῦ φιαλιδίου ἐγένετο εἰς θερμοκρασίαν 45°-51° ἐπὶ 7 συνεχεῖς ὥρας. Ἀκολούθως δὲ τὸ ἐντὸς τοῦ φιαλιδίου μίγμα ὑπεβλήθη εἰς τὴν αὐτὴν κατεργασίαν

εἰς ἦν καὶ τὸ τοῦ φωτεινοῦ πειράματος. Διὰ τῆς ὡς ἄνω κατεργασίας ἐλήφθησαν 0,8 γρ. διφαινυλοθειουρίας.

Ἀπόδοσις φωτεινοῦ πειράματος	4,2 = 5
» σκοτεινοῦ »	0,8 = 1

Πείραμα 3^{ον}.

α') Φωτεινόν. Ἐλήφθησαν 20 γρ. ἀνιλίνης, 25 γρ. θειούχου ἄνθρακος 25. κ. ἐ. οἰνοπνεύματος· θερμοκρασία πειράματος 37°-38°. Διάρκεια 7 ὥρας. Ἀπόδοσις 5,3 γρ. διφαινυλοθειουρίας.

β') Σκοτεινόν. Ἐλήφθησαν 20 γρ. ἀνιλίνης, 25 γρ. θειούχου ἄνθρακος, 25 κ. ἐ. οἰνοπνεύματος· θερμοκρασία πειράματος 37°-42. Διάρκεια 7 ὥρας. Ἀπόδοσις 0,58 γρ.

Ἀπόδοσις φωτεινοῦ πειράματος	5,3 = 9
» σκοτεινοῦ »	0,58 = 1

Πείραμα 4^{ον}.

Ἐντὸς πλατυστόμου δοχείου ψυχομένου διὰ πάγου ἐτέθησαν 4. γραμ. ἀνιλίνης, 5 γρ. θειούχου ἄνθρακος καὶ 5 γρ. οἰνοπνεύματος. Τὸ δοχεῖον ἐκαλύφθη διὰ ὑαλίνης πλακῶς διαφανοῦς καὶ ἐξετέθη εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἡλιακῶν ἀκτίνων. Μετὰ παρέλευσιν μιᾶς περίπου ὥρας χάρτης διηθητικὸς ἐμβαπτισθεὶς ἐντὸς διαλύματος ὀξεικοῦ μολύβδου καὶ ἐκτεθεὶς ἄνωθεν τοῦ δοχείου τοῦ περιέχοντος τὴν ἀνιλίνην καὶ τὸν θειοῦχον ἄνθρακα ἤρχισε νὰ ἀμαυροῦται λόγῳ ἐκλύσεως ὑδροθείου. Ἡ ἐκλυσις αὕτη τοῦ ὑδροθείου ἀπετέλεσεν ἔνδειξιν τῆς ἐνάρξεως τοῦ σχηματισμοῦ τῆς διφαινυλοθειουρίας. Τὴν στιγμὴν ἐκείνην τὸ μίγμα οἰνοπνεύματος ἀνιλίνης καὶ θειούχου ἄνθρακος εἶχε θερμοκρασίαν +3°.

Πείραμα 5^{ον}.

Τὸ ὡς ἄνω πείραμα ἐπανελήφθη ὑπὸ τὰς αὐτὰς ὡς ἄνω συνθήκας ἐμελανώθη δὲ καὶ πάλιν χάρτης ἐμβαπτισθεὶς ἐντὸς ὀξεικοῦ μολύβδου καὶ ἐκτεθεὶς ἄνωθεν τοῦ δοχείου τοῦ περιέχοντος τὸ μίγμα θειούχου ἄνθρακος, ἀνιλίνης καὶ οἰνοπνεύματος καθ' ἦν στιγμὴν τοῦτο εἶχε θερμοκρασίαν 0°.

Πείραμα 6^{ον}.

Ἐντὸς δοχείου συνδεδεμένου πρὸς ἀπαγωγὸν σωλῆνα τὸ ἄκρον τοῦ ὁποίου μόλις ἐβυθίζετο ἐντὸς διαλύματος ὀξεικοῦ μολύβδου ἐτέθησαν 20 γρ. ἀνιλίνης, 25 γρ. οἰνοπνεύματος καὶ 25 γρ. θειούχου ἄνθρακος. Τὰ τρία σώματα παρέμειναν ἐν συνεπαφῇ ἐπὶ 48 ὥρας ἤτοι ἐπὶ 8 ὥρας ὑπὸ τὴν ἄμεσον ἐπίδρασιν τῶν ἡλιακῶν ἀκτίνων (θερμ. 44°) καὶ ἐτέρας 40 ὥρας ὑπὸ σκιὰν ἐν τῷ δωματίῳ. Μετὰ τὴν πάροδον τοῦ ὡς ἄνω χρονικοῦ διαστήματος τὸ παρασκευάσμα ὑπεβλήθη εἰς κατεργασίαν δι' ὑδρατ-

μῶν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ οἰνοπνεύματος καὶ τῶν μὴ ἀλλοιωθέντων τμημάτων τῆς ἀνιλίνης καὶ τοῦ θειούχου ἄνθρακος. Ἀκολούθως οἱ κρύσταλλοι ὑπεβλήθησαν εἰς ἔκπλυσιν διὰ διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ὕδατος καὶ τέλος ὑπεβλήθησαν εἰς ξήρανσιν ἐντὸς ἀτμοπυριαντηρίου. Ἀπόδοσις 14,6 γρ.

RÉSUMÉ

On sait qu'ordinairement on prépare dans les Laboratoires la diphenylthiourée en chauffant un mélange d'aniline et de sulfure de carbone. A fin de faciliter et d'accélérer la réaction l'échauffement du mélange se fait en présence soit de potasse caustique soit d'autres corps tels que le soufre qui jouent le rôle de catalyseurs.

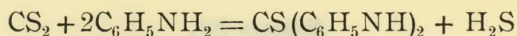
Nous avons entrepris la préparation de ce même produit en nous basant soit sur l'action directe de la lumière solaire soit à l'absence de toute de lumière. A cet effet deux échantillons de mélange d'aniline et de sulfure de carbone en quantités égales à celles utilisées pour la préparation ordinaire de la diphenylthiourée, ont été exposés pendant un certain temps déterminé, l'un à l'action directe des rayons solaires (expérience que nous qualifions de nom d'expérience lumineuse) et l'autre à l'abri de toute lumière (expérience que nous qualifions de nom d'expérience sombre).

Ces deux expériences ont été effectuées à la même température.

Le résultat de nos expériences en ce qui concerne le rendement a été bien différent et nous avons observé que le rendement de l'expérience qui a été soumise directement à l'influence de la lumière solaire fut cinq fois plus grand du rendement de l'expérience.

Pour expliquer ces phénomènes nous admettons que très probablement il se produit *photochimiquement* une petite quantité de soufre à l'état d'externe division et uniformément repartie sur toute la masse réagissante, qui agit sur le mélange d'aniline et de sulfure de carbone d'une façon catalytique.

Pour les expériences faites à base température et sous l'influence des rayons solaires la réaction se déclare, à un laps de temps relativement court, par un dégagement d'hydrogène sulfuré selon l'équation :



Un autre échantillon a été soumis d'abord à l'action directe de rayons solaires pendant un petit espace de temps. Ensuite après nous avons laissé la réaction se poursuivre à l'ombre. Le Résultat de cette expérience est que le rendement de ce mode d'opérer pourrait presque atteindre de rendement obtenu par la méthode courante de potasse caustique.
