

Z₃ b

Α Ι
ΝΕΩΤΑΤΑΙ ΠΡΟΟΔΟΙ
ΤΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ

ΛΟΓΟΣ ΕΝΑΡΚΤΗΡΙΟΣ
ΕΙΣ ΤΟ ΜΑΘΗΜΑ ΤΗΣ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΥΠΟ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Ε. ΤΣΑΚΑΛΩΤΟΥ

ΥΦΗΓΗΤΟΥ ΤΗΣ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΕΝ ΤΩ ΕΘΝΙΚΩ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΩ



ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ
ΤΥΠΟΙΣ Π. Δ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ
1907

Α Ι
ΝΕΩΤΑΤΑΙ ΠΡΟΟΔΟΙ
ΤΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ

ΛΟΓΟΣ ΕΝΑΡΚΤΗΡΙΟΣ
ΕΙΣ ΤΟ ΜΑΘΗΜΑ ΤΗΣ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΥΠΟ
ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Ε. ΤΣΑΚΑΛΩΤΟΥ
ΥΦΗΓΗΤΟΥ ΤΗΣ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΕΝ ΤΩ ΕΘΝΙΚΩ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΩ

ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ
ΤΥΠΟΙΣ Π. Δ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ
1907





ΑΙ ΝΕΩΤΑΤΑΙ ΠΡΟΟΔΟΙ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Κύριοι,

Τῇ εὐμενεῖ καὶ ἐπιεικεῖ ψήφῳ τῶν σεβαστῶν καθηγητῶν τῆς σχολῆς τῶν φυσικῶν καὶ μαθηματικῶν ἐπιστημῶν ἐνεκρίθην ὑφηγητῆς τοῦ μαθήματος τῆς γενικῆς Χημείας. Ἀρχόμενος δὲ τῶν παραδόσεων τοῦ μαθήματος τούτου ἐκφράζω αὐτοῖς τὴν βαθεῖαν εὐγνωμοσύνην μου, ὡς καὶ πρὸς τὸ σεβαστὸν ὑπουργεῖον τὸ κυρῶσαν τὴν ἀπόφασιν ταύτην τῆς σχολῆς.

Ὡς ἐναρκτήριον δὲ μάθημα θέλω πραγματευθῆ τὰς νεωτάτας προόδους τῆς Χημείας.

Ἀναντιρρήτως αἱ μεγαλείτεροι χημικαὶ ἀνακαλύψεις τῆς τελευταίας τριακονταετίας εἶνε αἱ μεγαλοφυεῖς φυσικοχημικαὶ θεωρίαι, ἧτοι ἡ θεωρία τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως τοῦ van't Hoff, ἡ θεωρία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τοῦ Arrhenius καὶ ἡ θεωρία τοῦ ἀσυμμέτρου ἀτόμου ἄνθρακος τοῦ Le Bel καὶ τοῦ van't Hoff. Αἱ ρηξικέλευθοι δὲ αὗται ἐργασίαι νέον ἐπέχυσαν φῶς καὶ νέας διήνοιξαν ὁδοὺς εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς γενικῆς Χημείας, ἰδίᾳ ἕνεκα τῆς ὑπὸ τοῦ Ostwald συστηματοποίησης καὶ διαδόσεως αὐτῶν.

Οὕτω αἱ θεωρίαι αὐται, εἰς ἃς πρέπει νὰ προσθέσωμεν ἔτι καὶ τὴν ὑπὸ τοῦ van't Hoff ἰδρυθεῖσαν χημικὴν δυναμικὴν μετὰ πολλὰς ἀντιρρήσεις κατέστησαν πλέον γενικῶς ἀποδεκταὶ καὶ μεγάλην ἐπήνεγκον πρόοδον εἰς τε τὴν θεωρητικὴν καὶ τὴν ἐφαρμοσμένην Χημίαν.

Τοιαύτην βιομηχανικὴν ἐφαρμογὴν τῶν θεωριῶν τούτων ἀποτελεῖ ἡ καταλυτικὴ παρασκευὴ τοῦ θεικοῦ ὀξέος. Ὁ Knietz, ἐν τῇ Badische Anilin- und Sodafabrik, μελετήσας τὸ ζήτημα κατ' ἀρχὰς ὑπὸ καθαρῶς φυσικοχημικῆν ἔποψιν ἠδυνήθη νὰ ἐπιτύχῃ τέλος καὶ βιομηχανικὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου ταύτης.

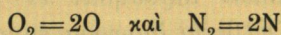
Ἰδίως ὁμως αἱ θεωρίαι αὐται καὶ ἐξαιρέτως αἱ τῆς χημικῆς δυναμικῆς ἐφηρμόσθησαν εἰς τὸ μέγα πρόβλημα τὸ ἀπασχολοῦν σήμερον τὴν χημικὴν βιομηχανίαν, τὸ πρόβλημα τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀζώτου πρὸς παρασκευὴν τῶν ἀζωτούχων ἐνώσεων.

Ὡς γνωστόν, αἱ ἀζωτοῦχοι ἐνώσεις σπουδαιότατην κέκτηνται σημασίαν· τὸ νιτρικὸν ὄξύ, ἡ ἀμμωνία, αἱ πλεῖσται τῶν ἐκρηκτικῶν ὑλῶν, καὶ τέλος τὰ πολυπληθῆ ἀζωτοῦχα λιπάσματα ἀνάγονται εἰς τὴν κατηγορίαν ταύτην. Πάντα δὲ ταῦτα τὰ προϊόντα λαμβάνονται μέχρι σήμερον σχεδὸν ἀποκλειστικῶς ἐκ τοῦ νίτρου τῆς Χιλῆς, οὗτινος ἡ ἔτησία ἐν Εὐρώπῃ εἰσαγωγὴ ἀνέρχεται εἰς ἓν ἑκατομμύριον τόννων περίπου.

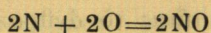
Ἐκ τούτου καταφαίνεται ποίαν σημασίαν δύναται νὰ ἔχῃ ἡ βιομηχανικὴ παρασκευὴ τῶν ἀζωτούχων προϊόντων ἐξ αὐτοῦ τοῦ ἀέρος καὶ ἰδίως μετὰ τὴν ἐπιχειμένην ἐξάντησιν τῶν κοιτασμάτων τοῦ νίτρου τῆς Χιλῆς.

Ἡ λύσις τοῦ προβλήματος τούτου ἀπησχόλησε πολλοὺς τῶν διαπρεπεστέρων χημικῶν. Ὁ Cavendisch εἶχε παρατηρήσει, ὅτι ἐπιδράσει ἠλεκτρικοῦ σπινθῆρος δύναται νὰ ἐνωθῇ τὸ ἀζωτον τοῦ ἀέρος μετὰ τοῦ ὀξυγόνου καὶ νὰ σχηματισθῇ ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου. Ἐν τῇ ὑψηλῇ θερμοκρα-

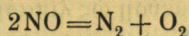
σία τῆ παρεχομένη ὑπὸ τοῦ ἠλεκτρικοῦ τόξου τὰ μόρια τοῦ ἄζωτου καὶ ὀξυγόνου διασπῶνται εἰς ἄτομα



τὰ δ' ἄτομα τοῦ ἄζωτου καὶ ὀξυγόνου ἐνοῦνται πρὸς ἀλλήλα καὶ σχηματίζουσιν ὀξειδίου τοῦ ἄζωτου



Ὡς κατέδειξεν ὁμοῦς ἡ δυναμικὴ μελέτη τῆς ἀντιδράσεως, ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀμφίδρομος, ἥτοι τὸ σχηματισθὲν ὀξειδίου δύναται ἐκ νέου νὰ διασπασθῆ εἰς ὀξυγόνον καὶ ἄζωτον



Ὅπως δ' ἡ εἰς ὀξειδίου ἄζωτου ἀπόδοσις λάβῃ τὴν μεγίστην τιμὴν αὐτῆς, πρέπει ἡ ἔνωσις τοῦ ὀξυγόνου καὶ ἄζωτου νὰ τελῆται ἐν λίαν ὑψηλῇ θερμοκρασίᾳ, ἵνα αὐξηθῆ ὄχι μόνον ἡ συγκομιδὴ, ἀλλὰ καὶ ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως, *) καὶ μετὰ ταῦτα τὰ ἀέρια ἀνάγκη εἶνε τάχιστα νὰ

*) Κατὰ τὰ πειράματα τοῦ Nernst παράγεται εἰς θερμοκρασίαν

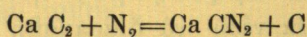
T° (ἀπολ.)	NO % εἰς ὄγκ.
1811	0,37
1877	0,42
2033	0,64
2195	0,97
2580	2,05
2675	2,23

Ἡ δὲ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως, ἥτοι ὁ χρόνος ὁ ἀπαιτούμενος ὅπως ἐκ τοῦ ἀέρος σχηματισθῆ τὸ ἥμισυ τοῦ ἀνωτάτου ὁρίου NO, εἶνε

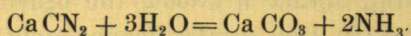
εἰς 1200°	λίαν βραδύς
> 1538°	9,7 δευτερ. λ.
> 1737°	3,5 >
> 2600°	0,118 > περίπου.

ψυχθῶσιν ὅπως ἀποφύγωμεν τὴν καταστροφὴν τοῦ σχηματισθέντος ὀξειδίου τοῦ ἀζώτου. Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν θεωρητικῶν τούτων ἐργασιῶν ιδρύθησαν ἐν Ἀμερικῇ, Νορβηγίᾳ, Γερμανίᾳ καὶ Ἑλβετίᾳ διάφορα ἐργοστάσια σκοποῦντα τὴν βιομηχανικὴν ἐκμετάλλευσιν τῆς μεθόδου ταύτης.

Ἐτέρα μέθοδος πρὸς χρησιμοποίησιν τοῦ ἀζώτου ἐπετεύχθη διὰ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Frank ἐν Charlottenburg. Κατὰ τὰς ἐργασίας ταύτας τὸ ἀνθρακασβέστιον θερμαινόμενον ἐν ὑψηλῇ θερμοκρασίᾳ (800°) παρουσίᾳ ἀζώτου μετατρέπεται εἰς κυαναμίδην, ἥτοι εἰς ἀζωτοῦχον ἄσβεστον



ἥτις δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ὡς λίπασμα, διότι τῇ ἐπιδράσει ὕδατος μεταβάλλεται βραδέως εἰς ἀμμωνίαν, πιθανῶς κατὰ τὴν ἐξίσωσιν



Ἡ μέθοδος αὕτη ἀπὸ δύο ἐτῶν ἔτυχε βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς, διότι χρησιμοποιηθεῖσα ἡ ἀζωτοῦχος ἄσβεστος ὡς λίπασμα ἔδωκε λίαν εὐάρεστα ἀποτελέσματα.

Καὶ ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ τῆς ἀμμωνίας εἰς νέαν εἰς-ἤλθεν ὁδόν. Κατὰ τὰ πειράματα τὰ ἐκτελεσθέντα ὑπὸ Briner καὶ Mettler δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ ποσοτικὴ σύνθεσις τοῦ ἀζώτου καὶ ὑδρογόνου δι' ἠλεκτρικοῦ σπινθῆρος, ἂν τὸ δοχεῖον ἐν ᾧ τελεῖται ἡ ἀντίδρασις ἐμβαπτισθῇ ἐντὸς ρευστοῦ ἀέρος, ὅτε ἡ παραγομένη ἀμμωνία ἀμέσως ὑγροποιεῖται εἰς τὸ βάθος τοῦ δοχείου καὶ οὕτω δὲν δύναται ἐκ νέου νάποσυντεθῇ ὑπὸ τοῦ ἠλεκτρικοῦ σπινθῆρος.

Ἔτι δ' ἐν τῶν σπουδαιότερων προβλημάτων τῆς γενικῆς Χημείας, ὁ προσδιορισμὸς τῶν ἀτομικῶν βαρῶν τῶν στοιχείων διὰ τῶν φυσικοχημικῶν μεθόδων εἰς νέον εἰσηλθε

στάδιον ἰδίᾳ συνεπείᾳ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Richards ἐν Ἀμερικῇ καὶ Guye ἐν Γενεύῃ. Αἱ ἐργασίαι τοῦ τελευταίου τούτου ἐρευνητοῦ θέλουσι δώσει οὐ μόνον τὰς ἀκριβεστερας τιμὰς τῶν ἀτομικῶν βαρῶν, ἀλλὰ καὶ τὴν τελείως ἀκριβῆ ἔκφρασιν τοῦ θεμελιώδους νόμου τῆς Χημείας, τοῦ νόμου Avogadro-Ampère.

Καὶ ἡ ἴδρυσις νέου κλάδου τῆς ἐφηρμοσμένης Χημείας τῆς μεταλλογραφίας (Le Chatelier) κυρίως ὀφείλεται εἰς τὴν σπουδὴν τῶν νόμων τῶν διεπόντων τὸ σημεῖον τῆς τήξεως καὶ πήξεως τῶν κραμάτων.

Ἐν τῇ ὀργανικῇ ὅμως Χημείᾳ αἱ νεώτεραι θεωρίαι εὗρον κατ' ἀρχὰς μεγάλην ἀντίδρασιν καὶ οἱ ὀργανικοὶ χημικοὶ ἐπὶ μακρὸν ἰδίαν ἠκολούθησαν ὁδόν. Αἱ ἐργασίαι ὅμως δύο ἐξεχόντων ἐρευνητῶν τῶν ἐνώσεων τοῦ ἄνθρακος, αἱ τοῦ Emil Fischer καὶ τοῦ Hantzsch, κατέδειξαν ὁποίαν σημασίαν ἐνέχει ὡς πρὸς τὴν ὀργανικὴν Χημείαν ἡ εἰσαγωγὴ τῶν φυσικοχημικῶν μεθόδων. Ἡ σύνθεσις τῶν σακχάρων βασίζεται ἐν πολλοῖς ἐπὶ τῆς θεωρίας τοῦ ἀσυμμέτρου ἀτόμου ἄνθρακος. Ἡ σύστασις τῶν διαζωτοενώσεων, τῶν ψευδοοξέων καὶ τῶν ψευδοβάσεων ὡς καὶ πολλῶν ἄλλων ὀργανικῶν ἐνώσεων μόνον διὰ τῶν φυσικοχημικῶν μεθόδων διευκρινίσθη. Ἡ μελέτη δὲ τῶν φυσικοχημικῶν σταθερῶν τῶν δυαδικῶν μιγμάτων ὀργανικῶν ἐνώσεων (Dunstan, Philipp, Kremann, Guye κ.λ.) πολλὰ προβλήματα τῆς ὀργανικῆς Χημείας διεφώτισε καὶ ἰδίᾳ τὰ περὶ σχηματισμοῦ ὀργανικῶν μοριακῶν ἐνώσεων. Ἄλλων δὲ προβλημάτων ἡ λύσις ἐπετεύχθη διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τῶν ἀρχῶν τῆς χημικῆς δυναμικῆς.

Λίαν δ' ὀρθῶς ὁ Ciamician παρατηρεῖ ὅτι ἡ περαιτέρω πρόοδος τῆς ὀργανικῆς Χημείας πρέπει νὰ εἶνε πρόο-

δος άνευ έπιβαρύνσεως. Πολύ δέ θα ήτο έπιθυμητόν να θεωρηθῆ ώς έπιδιωκτέος σκοπός τῆς όργανικῆς Χημείας όχι ή παρὰ τὰς παρασκευασθεΐσας ύπέρ τὰς 100,000 όργανικὰς ένώσεις προσθήκη ίσαρίθμων ένώσεων, άλλ' έάν ή σύστασις και ή σύνταξις τῶν γνωστῶν ένώσεων και οί διάφοροι τρόποι τῶν συνθέσεων έπιστημονικώτερον διευκρινίζοντο. Τοῦτο βεβαίως θα εΐνε εκ τῶν σπουδαιοτέρων προβλημάτων τοῦ προσεχοῦς μέλλοντος.

Ἔτι δέ εν εκ τῶν μελλόντων προβλημάτων τῆς όργανικῆς Χημείας θα εΐνε ή προσπάθεια όπως αΐ αντιδράσεις τελοῦνται όχι μόνον τῇ βοθηεία ενεργητικῶν μέσων και ύψηλῶν θερμοκρασιῶν, άλλὰ κυρίως τῇ ενεργεία ειδικῶν καταλυτῶν. Αΐ θαυμάσιαι έργασίαι τοῦ Sabatier και Senderens έπὶ τῆς άναγωγῆς τῶν όργανικῶν ένώσεων κατέδειξαν ποίαν σπουδαίαν σημασίαν δύνανται να έχωσιν αΐ μέθοδοι αὔται. Οὔτω έπὶ παραδείγματι οί δύο χημικοὶ παρεσκευάσαν τὸ κυκλοεξάνιον δι' άπλουστάτης έπιδράσεως ύδρογόνου έπὶ βενζελαίου παρουσία κόνεως νικελίου, εν ᾧ πρότερον ή παρασκευή αὔτου κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Bayer άπῆτει τὴν προπαρασκευὴν σειρᾶς όλης προϊόντων.

Αΐ καταλυτικαὶ αὔται μέθοδοι εΐνε αὔται αὔται αΐ μέθοδοι, ας ακολουθεΐ ή φύσις πρὸς παρασκευὴν τῶν διαφόρων προϊόντων αὔτης. Σχεδὸν εΐς πάσας τὰς φυσικὰς συνθέσεις ύποδηλοῦται ή ύπαρξις ειδικῶν καταλυτῶν ώργανωμένων ἢ μή, ὧν όμως μέχρι σήμεραν άτελεῆ μόνον γνῶσιν έχομεν.

Ἡ ύπὸ τοῦ Grignard έπιτευχθεΐσα πρὸ όλίγων έτῶν συνθετικὴ μέθοδος πλείστων όργανικῶν ένώσεων τῇ βοθηεία μαγνησιακῶν ένώσεων άποτελεΐ μίαν τῶν σπουδαιοτέρων συνθετικῶν μεθόδων, δι' ὧν έπροικίσθη κατὰ τὰ τελευταΐα έτη ή Χημεία. Ὑπὸ τοῦ Willstätter όμως κατεδείχθη, ότι ή χλωροφύλλη ενέχει μαγνήσιον και ίσως θα

ἦτο δυνατὸν ἡ μεγάλη συνθετικὴ δύναμις τῆς χλωροφύλλης εἰς τὴν παρουσίαν τοῦ μετάλλου τούτου νάποδοθῆ.

Ἡ γνῶσις τῆς λειτουργίας τῆς ἀφομοιώσεως ἐπετέλεσε κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη σπουδαίαν πρόοδον. Ὡς πρῶτα προϊόντα τῆς ἀφομοιώσεως συμφώνως τῇ γνώμῃ τοῦ Bayer παρεδέχοντο τὴν φορμαλδεϋδην. Πολλαχῶς λοιπὸν ἐπεχειρήθη ἢ τε ἀνεύρεσις τῆς φορμαλδεϋδης ἐν τοῖς φυτοῖς, ὡς καὶ ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ τῆς φορμαλδεϋδης ἐκ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Τὸ πρῶτον μέρος τοῦ ζητήματος εἶνε ἔτι ἄλυτον, ἐνῶ τοῦ δευτέρου ἐδόθη πρὸ μικροῦ χρόνου ἡ λύσις ὑπὸ τοῦ Walther Löb, ὅστις ἠδυνήθη ἐπιδράσει σκοτεινῆς ἠλεκτρικῆς ἐκκενώσεως ἐπὶ τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος παρουσίᾳ ὑδρατμοῦ, νὰ μετατρέψῃ αὐτὸ εἰς φορμαλδεϋδην καὶ ὑπεροξειδίου ὑδρογόνου. Πλὴν δὲ τούτου οἱ Priestley καὶ Usher διατείνονται ὅτι ἠδυνήθησαν νὰ ἀναγάγωσιν ἐκτὸς τοῦ φυτικοῦ σώματος τῇ ἐπιδράσει χλωροφύλλης ἐν τῷ φωτὶ τὸ ἀνθρακικὸν ὀξὺ εἰς φορμαλδεϋδην. Ὡς δὲ ἀπέδειξαν αἱ σπουδαῖαι ἐργασίαι τοῦ Fischer ἐκ τῆς φορμαλδεϋδης δυνάμενα νὰ ἐπιτύχωμεν τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τῶν ἑξοζῶν, ἦτοι αὐτῶν τούτων τῶν ὕδατανθράκων τῆς ὁμάδος τοῦ σταφυλοσακχάρου.

Ἡ ἐπιβεβαίωσις τῶν ἐπὶ τῆς ἀναγωγῆς τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος ἐργασιῶν τούτων μέγα θὰ ἐπιχύσῃ φῶς εἰς τὸ πρόβλημα τῆς ἀφομοιώσεως, καὶ οὕτω θὰ ἐπιτευχθῆ πραγματικὴ ἀναπαράστασις τῆς σπουδαιοτάτης ταύτης τοῦ φυτοῦ λειτουργίας ἐν τῷ χημικῷ ἐργαστηρίῳ.

Ἄλλὰ καὶ ἡ τῶν λευκωματωδῶν οὐσιῶν σύνθεσις μεγίστην ἐπετέλεσε πρόοδον κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη. Αἱ σπουδαιόταται ἐργασίαι τοῦ Emil Fischer ἐν πολλοῖς διευκρίνησαν τὸ δυσκολώτερον τῶν προβλημάτων τῆς ὀργανικῆς Χημείας, καὶ ἂν μὴ ἔτι ἡ τοῦ λευκώματος σύνθεσις ἐπετεύχθη, ἐν τούτοις δυνάμεθα νῦν νὰ ἐλπίζωμεν, ὅτι δὲν εἶνε

μακρὰν ἢ ἐποχὴ καθ' ἣν τὸ σχεδὸν ἄλτον θεωρούμενον πρό τινων ἐτῶν πρόβλημα τοῦτο θὰ ἐπιλυθῆ.

Καὶ ἡ Χημεία τῶν ἀλκαλοειδῶν μεγάλας ἐπετέλεσε προόδους. Ἀπὸ τῆς ἀξιοσημειώτου ἐποχῆς, καθ' ἣν τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Ladenburg παρεσκευάσθη συνθετικῶς ἀλκαλοειδές, ἡ κωνεΐνη, πλείσται καὶ σπουδαῖαι ἐργασίαι τὴν σύνταξιν τῶν ἀλκαλοειδῶν διευκρίνησαν, αἱ δὲ τελευταῖαι ἐργασίαι τοῦ Pictet τείνουσι νὰ διαφωτίσωσι καὶ τὴν ἐν τῷ φυτῷ ὑπαρξίν αὐτῶν. Ὁ χημικὸς οὗτος ἠδυνήθη ἐκ τῶν φύλλων τοῦ καπνοῦ, καρότου, πεπέρεως καὶ ἄλλων φυτῶν νὰ ἐξαγάγῃ ἐκτὸς τῶν γνωστῶν καὶ ἄλλα ἀλκαλοειδῆ ἀπλουστερας συνθέσεως καὶ εἰς λίαν μικρὰς ποσότητος ἀπαντῶντα. Τὰ ἀλκαλοειδῆ ταῦτα (πρωτο-αλκαλοειδῆ) θεωρεῖ ὁ Pictet ὡς τὰ πρῶτα ἐκκριτικὰ προϊόντα τοῦ φυτοῦ, ἀνάλογα πρὸς τὴν οὐρίαν. Τὸ φυτὸν ὁμῶς στερούμενον ἐκκριτικῶν ὀργάνων καὶ μὴ δυνάμενον νὰποβάλλῃ αὐτά, τὰ μετατρέπει εἰς ἄλλα πολυπλοκώτερα ἀλκαλοειδῆ (νικοτίνην, καροτίνην, πεπερίνην κ.λ.).

Ἐν δὲ τῇ Χημείᾳ τῶν χρωστικῶν οὐσιῶν ὡς σπουδαιότερα πρόοδος τῶν τελευταίων ἐτῶν καταλέγεται ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ τοῦ ἰνδικοῦ. Ἡ πολύτιμος αὕτη χρωστικὴ οὐσία, ἐξ ἧς δαπανᾶται ἐτησίως ποσὸν 4.000.000 περίπου χιλιογραμμῶν, παρασκευάζεται νῦν καὶ συνθετικῶς εἴτε κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Bayer εἴτε κατὰ τὴν τοῦ Heumann καὶ εἰς τιμὴν δυναμένην νὰ συναγωνισθῆ πρὸς τὸ ἐκ τῶν ἰνδικοφόρων φυτῶν ἐξαγόμενον ἰνδικόν.

Ἡ μεγίστη ὁμῶς χημικὴ ἀνακάλυψις τῆς τελευταίας δεκαετηρίδος εἶνε ἡ ἀνακάλυψις τοῦ ραδίου. Ὁ Curie ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τῆς συζύγου του ἠδυνήθη κατόπιν μακροχρονίου καὶ ἐπιπόνου ἐργασίας νὰ ἐξαγάγῃ ἐκ τοῦ ὀρυκτοῦ

πισσουρανίτου νέον στοιχειῖον, τὸ ράδιον. Εἰς τὸ αὐτὸ δὲ ὄρυκτὸν ἐνέχονται καὶ ἕτερα δύο στοιχεῖα τὸ ἀκτίνιον καὶ τὸ πολώνιον, ἀλλ' εἰς τόσῃ μικρὰν ποσότητα, ὥστε δὲν ἠδυνήθησαν μέχρι σήμερον νὰ τὰ ἀπομονώσωσι. Τοῦ ραδίου ὁμοῦς ἠδυνήθησαν νὰ ἐξαγάγωσι ποσότητα ἐπιτρέπουσαν τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀτομικοῦ βάρους καὶ τοῦ φάσματος αὐτοῦ. Τὸ ἀτομικὸν βᾶρος εὐρέθη ἴσον πρὸς 226, ἦτοι τὸ ράδιον κατέχει ἐν τῶν μεγαλειτέρων ἀτομικῶν βαρῶν.

Ἡ σπουδαιότερα τῶν ιδιοτήτων τοῦ ραδίου εἶνε ἡ μεγάλη ποσότης ἐνεργείας τὴν ὁποίαν περικλείει. Τὸ ράδιον ἐκπέμπει εὐκόλως ἀέριόν τι κληθὲν « αἰγλοβολίαν », καὶ ἦτις ἐνέχει τὰ τρία τέταρτα τῆς ἰδίας αὐτοῦ ἐνεργείας. Ἐὰν συλλέξωμεν τὸ κροτοῦν ἀέριον, ἦτοι τὸ μίγμα ὀξυγόνου καὶ ὑδρογόνου τὸ προερχόμενον ἐκ τῆς ἠλεκτρολύσεως ἁλατός τινος ραδίου, καὶ ἐπὶ τοῦ μίγματος ἐπιφέρωμεν ἠλεκτρικὸν σπινθῆρα, τότε, ὡς γνωστὸν, τὸ ὀξυγόνον καὶ ὑδρογόνον ἐνοῦνται πρὸς ὕδωρ καὶ ὑπολείπεται καθαρὰ ἡ αἰγλοβολία.

Ἡ αἰγλοβολία αὕτη ἐνέχει τρία ἑκατομμύρια περίπου φορὰς περισσοτέραν ἐνεργειαν τῆς παρεχομένης διὰ τῆς ἐνώσεως ἴσου ὄγκου μίγματος ὀξυγόνου καὶ ὑδρογόνου. Ὅπως ὁμοῦς χρησιμοποιοιθῆ ἡ μεγάλη αὕτη ποσότης ἐνεργείας, πρέπει ἡ αἰγλοβολία νὰ ἐπιδράσῃ ἐπὶ τριάκοντα ἡμέρας ἐπὶ τινος οὐσίας, διότι τόσον χρόνον διαρκεῖ ἡ ἀποσύνθεσις τῆς.

Πρὸ τεσσάρων ἐτῶν ὁ Ramsay καὶ ὁ Soddy ἔδειξαν ὅτι αἰγλοβολία ἀποσυντιθεμένη δίδει ἀέριόν τι τὸ ἥλιον, τὸ ὁποῖον πρὸ ὀλίγων ἐτῶν ὁ αὐτὸς Ramsay (1895) εἶχεν ἀνακαλύψει ἐγκλεισμένον εἰς τινὰ ὄρυκτὰ καὶ ἰδίως εἰς τὸν κλεβεῖτην. Τὸ στοιχεῖον ἥλιον εἶχε παρατηρήσει ἤδη ἐν ἔτει 1868 ὁ Lockyer φασματοσκοπικῶς εἰς τὴν διάπυρον ἠλιακὴν μᾶζαν.

Τὸ ἥλιον ἔχει χαρακτηριστικώτατον φάσμα, οὗτινος ἐξέχει ἰδίως λαμπρὰ κίτρινη γραμμὴ, ἐπομένως καὶ ἡ διάγνω-

σις αὐτοῦ δύναται νὰ γίνῃ ἄνευ ἀμφιβολίας. Ἐὰν διὰ τοῦ φασματοσκοπίου παρακολουθήσωμεν τὴν μετατροπὴν ταύτην τῆς αἰγλοβολίας, βλέπομεν ἐμφανιζομένην μετὰ τρεῖς ἡμέρας τὴν γραμμὴν D_3 τοῦ φάσματος τοῦ ἡλίου καὶ εἶτα τὸ φάσμα καθίσταται ἐμφανεστερον, τέλος δὲ ὁλόκληρον ὄρατόν. Οὕτω ἔχομεν συνεχῆ μεταβολὴν τοῦ ραδίου εἰς αἰγλοβολίαν καὶ ταύτης πάλιν εἰς ἥλιον.

Ἡ ἀνακάλυψις αὕτη ἐπιβεβαιωθεῖσα εἶτα ὑπὸ ἄλλων σοφῶν ἦτο ἡ πρώτη παραγωγὴ στοιχείου τινὸς ἐξ ἑτέρου στοιχείου. Ὅθεν δικαίως κατέπληξε σύμπαντα τὸν ἐπιστημονικὸν κόσμον.

Ἐκτὸς τοῦ ἡλίου ἡ αἰγλοβολία ἐκπέμπει σωματίδια δύο μεγεθῶν, τὰ τῶν ἀκτίνων α , ἅτινα κατέχουσιν ἕκαστον τὴν μᾶζαν δύο ἀτόμων ὑδρογόνου, καὶ τὰ τῶν ἀκτίνων β , ἅτινα ἔχουσι μᾶζαν πολὺ μικροτέραν. Κατ' ἀρχὰς παρεδέχοντο ὅτι αὐτὰ ταῦτα τὰ σωματίδια α συνίστων τὸ στοιχεῖον ἥλιον, ἀλλὰ κατόπιν τῶν νεωτάτων ἐργασιῶν τοῦ Ramsay, τοῦτο εἶνε ἀπίθανον.

Ὁ Ramsay διαλύσας τὴν αἰγλοβολίαν ἐν ὕδατι καὶ ἠλεκτρολύσας μετὰ πάροδον τεσσάρων ἐβδομάδων τὸ διάλυμα παρετήρησε μόνον ἐλάχιστα ἴχνη ἡλίου καὶ παρ' αὐτῶ τὸ νέον, ἧτοι ἄλλο στοιχεῖον μεγαλειτέρας πυκνότητος τοῦ ἡλίου, ἀλλ' ὑπαγόμενον καὶ αὐτὸ εἰς τὴν στήλην O μετὰ τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Τὸ στοιχεῖον τοῦτο εἶχεν ἀνακαλυφθῆ τὸ πρῶτον πρὸ ὀλίγων ἐτῶν (1898) ὑπὸ τοῦ Ramsay, μετὰ τοῦ κρυπτοῦ καὶ ξένου ἐν τῷ ἀτμοσφαιρικῷ ἀέρι.

Ἄν ὅμως ἡ αἰγλοβολία διαλυθῆ εἰς διάλυμα ἁλατος χαλκοῦ δὲν σχηματίζεται τότε οὔτε ἥλιον οὔτε νέον, ἀλλὰ μόνον ἀργόν, ἧτοι τὸ στοιχεῖον τὸ ὁποῖον ὑπὸ τοῦ λόρδου Rayleigh καὶ τοῦ Ramsay εἶχεν ἀνακαλυφθῆ ὡς συστατικὸν τῆς ἀτμοσφαίρας (1895).

Τὰ πειράματα δὲ ταῦτα ἐξετέλει ὁ Ramsay μετὰ τοῦ

Cameron ἐντὸς ὑαλίνων σφαιρῶν, ἐπίστευε δὲ ὅτι τὸ ὕδωρ θὰ διέλυε τὰ συστατικὰ τῆς ὑάλου, ἤτοι τὴν ἄσβεστον καὶ τὴν σόδαν λίαν παραδόξως ὁμως, ἀφοῦ ἀφήρσεν ἐκ τοῦ διαλύματος τὸν χαλκόν, εὔρεν εἰς τὸ ὑπόλειμμα τὸ μέταλλον λίθιον.

Τὸ πείραμα τοῦτο ἐπανελήφθη τετράκις μετὰ τῆς αὐτῆς πάντοτε ἐπιτυχίας. Πρὸς παραβολὴν δὲ ἐτέθησαν ἐντὸς ὁμοίων ὑαλίνων σφαιρῶν καὶ διαλύματα χαλκοῦ μὴ ἐνέχοντα τὴν αἰγλοβολίαν. Τὰ διαλύματα ταῦτα δὲν περιεῖχον μετὰ πάροδον τεσσάρων ἐβδομάδων τὸ λίθιον, ἐνῶ τὰ ἐνέχοντα τὴν αἰγλοβολίαν περιεῖχον πάντοτε αὐτό. Πλὴν δὲ τούτου παρετήρησεν ὅτι τὸ ἀλκαλικὸν ὑπόλειμμα, ὅπερ ἐλάμβανε μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τοῦ χαλκοῦ, ἦτο τὸ διπλάσιον πρὸς τὸ διδόμενον. ἐκ τῶν διαλυμάτων τῶν μὴ ἐνεχόντων τὴν αἰγλοβολίαν καὶ συνίστατο κατὰ τὸ πλεῖον ἐξ ἀλάτων νατρίου, ἐξ οὗ δυνάμεθα ἴσως νὰ συμπεράνωμεν ὅτι ἐσχηματίζετο καὶ νάτριον.

Ἴδου λοιπὸν τὸ μέγα ὄνειρον τῆς Χημείας πληρούμενον. Ὅχι μόνον ἡ μετατροπὴ ἑνὸς στοιχείου εἰς ἕτερον ἐπετεύχθη, ἀλλ' ἡ γένεσις σειρᾶς ὅλης στοιχείων. Ἡ αἰγλοβολία μετετρέπη κατὰ τὰ μεγαλοφυᾶ ταῦτα πειράματα εἰς ἥλιον, νέον, ἀργόν, λίθιον καὶ νάτριον, ἤτοι ἡ αἰγλοβολία αὕτη ἐπέχει τὴν θέσιν τοῦ φανταστικοῦ στοιχείου τοῦ Κρούξ, τῆς πρωτύλης.

Ὁ Ramsay ἐζήτησε νὰ ἐξηγήσῃ τὴν μετατροπὴν ταύτην τῆς αἰγλοβολίας. Παραδέχεται τὴν αἰγλοβολίαν ὡς στοιχεῖον ἀνήκον εἰς τὴν ὁμάδα τῶν εὐγενῶν ἀερίων, διότι ὡς ἔδειξαν ὁ Rutherford καὶ ὁ Soddy κατέχει αὕτη πάσας τὰς ιδιότητας τῶν εὐγενῶν ἀερίων, ἤτοι τοῦ ἡλίου, νέου, ἀργοῦ, κρυπτοῦ καὶ ξένου διότι οὔτε ὑπὸ τῶν ἰσχυροτέρων ὀξειδωτικῶν μέσων ὡς τοῦ ὀξυγόνου ἐν λίαν ὑψηλῇ θερμοκρασίᾳ προσβάλλεται οὔτε ὑπὸ τῶν ἰσχυροτέρων ἀναγω-

γκῶν. Ἡ αἰγλοβολία κατὰ τὸν Ramsay θὰ ἔχη πιθανῶς ἀτομικὸν βάρους 215, ὥστε θὰ ἀποτελῆ μετὰ τῶν λοιπῶν εὐγενῶν ἀερίων τὴν ἐξῆς σειράν :

	ἀτομικὸν βάρους	σημεῖον τήξεως*)	σημεῖον ζέσεως*) (ἐπὶ 760 χλ.)
Ἡλιον	4	—	1,5 (;)
Νέον	20	20	30
Ἄργον	40	85	87
Κρυπτόν	82	104	121
Ξέον	128	133	164
Αἰγλοβολία	215 (;)	—	—

Τὰ στοιχεῖα ταῦτα ἀποτελοῦσι τὴν στήλην Ο τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, ἐνῶ ἡ στήλη 1 ἀποτελεῖται ἐκ τῶν στοιχείων :

Λίθιον, νάτριον, κάλιον, χαλκός, ρουβίδιον, ἄργυρος, καίσιον κ.λ.

Κατὰ τὸν Ramsay ἡ αἰγλοβολία κατὰ τὴν ἀποσύνθεσιν αὐτῆς ἐκπέμπει μετὰ μεγίστης ταχύτητος σωματίδια α καὶ β, ἅτινα ἕνεκα τούτου κατέχουσι μέγιστον ποσὸν ἐνεργείας. Τὰ σωματίδια ταῦτα συναντῶντα τὰ ἀδιάσπαστα ἔτι μόρια τῆς αἰγλοβολίας συγκρούονται πρὸς αὐτὰ καὶ τὰ μετατρέπουσιν εἰς ἓν τῶν εὐγενῶν ἀερίων.

Καὶ ἂν μὲν συγκρουσθῶσιν ἐλευθέρως, ἦτοι ὅταν ἡ αἰγλοβολία εἶνε μόνη, ἡ μεταστοιχειώσις ἐξακολουθεῖ μέχρι τοῦ τελευταίου μέλους τῆς σειρᾶς τοῦ ἡλίου. Ἐὰν ὁμως εὐρίσκειται διαλελυμένη ἐν ὕδατι, μέρος τῆς ἐνεργείας δαπανᾶται εἰς διάσπασιν τῶν μορίων τοῦ ὕδατος, καὶ ἐπομένως ἡ αἰγλοβολία δὲν δύναται νὰ μεταστοιχειωθῇ μέχρι τοῦ ἡλίου, ἀλλὰ μόνον μέχρι τοῦ νέου. Ἐὰν ἐν τῷ διαλύματι ὑπάρχει καὶ

*) Ἐν ἀπολύτῳ θερμοκρασίᾳ $T^0 = (t + 273)$.

χαλκός, οὗτος ἐμποδίζει καὶ τὴν μέχρι τοῦ νέου μεταστοιχείωσιν, καὶ τότε παράγεται τὸ ἀργόν. Ἄλλὰ συγχρόνως καὶ αὐτὸς ὁ χαλκός προσβάλλεται καὶ παράγονται τὰ δύο πρῶτα μέλη τῆς σειρᾶς τὸ λίθιον καὶ τὸ νάτριον.

Ἡ ὑπόθεσις αὕτη εἶνε ἄρα γε ἀληθής; Ὁ Ramsay λίαν ὀρθῶς παρατηρεῖ ὅτι ἡ λέξις ἀλήθεια δὲν ὑπάρχει ἐν τῇ ἐπιστήμῃ, ἀλλὰ ὑπόθεσις τις ἀρκεῖ νὰ δίδῃ ἐξηγήσιν τῶν φαινομένων καὶ νὰ εἶνε ὠφέλιμος, ἦτοι νὰ χρησιμεύῃ ὡς ὁδηγὸς εἰς τὴν περαιτέρω ἐξακολούθησιν τῶν πειραματικῶν ἐρευνῶν.

Διὰ τῶν μέχρι τοῦδε γνωστῶν μέσων οἱ χημικοὶ δὲν ἠδύναντο νὰ μετατρέψωσιν ἀριθμὸν τινα σωμάτων, ἅτινα ἐκάλεσαν στοιχεῖα. Οὕτω οἱ χημικοὶ ἠναγκάσθησαν νὰ δημιουργήσωσι τὸ ἀξίωμα τῆς διατηρήσεως τοῦ στοιχείου. Διὰ τῆς ἀνακαλύψεως ὅμως τοῦ ραδίου νέα πηγὴ κολοσιαίας ποσότητος ἐνεργείας ἐδόθη εἰς τὴν Ἐπιστήμην. Διὰ τῆς ἐνεργείας ταύτης ἠδυνήθη ὁ Ramsay νὰ μετατρέψῃ τινὰ τῶν στοιχείων εἰς ἄλλα μικροτέρου ἀτομικοῦ βάρους, ἀλλ' εἰς τὴν αὐτὴν σειρὰν ὑπαγόμενα.

Ἡ ζωὴ ἐνὸς ἀτόμου ραδίου, κατὰ τοὺς ὑπολογισμοὺς τοῦ Soddy καὶ τοῦ Rutherford, διαρκεῖ 1500-2000 ἔτη. Τὸ ράδιον βαθμηδὸν μεταβάλλεται εἰς ἄλλα στοιχεῖα μικροτέρου ἀτομικοῦ βάρους. Ἄλλὰ καὶ ἐν τῷ περιοδικῷ συστήματι τῶν στοιχείων ἐλλείπουσι πολλὰ στοιχεῖα καὶ ἰδίως τὰ ἀναλόγου ἀτομικοῦ βάρους πρὸς τὸ ράδιον, ἦτοι τὰ στοιχεῖα τὰ κατέχοντα τὰ μεγαλείτερα ἀτομικὰ βάρη. Ἐπομένως δὲν εἶνε ἀπίθανον νὰ παραδεχθῶμεν ὅτι τὰ στοιχεῖα ταῦτα δὲν ὑπάρχουσι πλέον, ἀλλ' ὅτι ἐν τῇ παρόδῳ τοῦ χρόνου μετεβλήθησαν, ἀναλόγως πρὸς τὸ ράδιον, εἰς ἄλλα στοιχεῖα μικροτέρου ἀτομικοῦ βάρους. Εἰς ἐπικύρωσιν τῆς θεωρίας ταύτης ἔρχεται καὶ τὸ γεγονὸς ὅτι τὰ μόνα γνωστὰ στοιχεῖα τὰ κατέχοντα ἀνάλογον ἀτομικὸν βᾶρος πρὸς τὸ ράδιον, τὸ οὐράνιον δηλ.

καὶ τὸ θόριον

Ra 226

Th 232,5

U 238,5

εἶνε ἀμφοτέρα ραδιοενεργὰ στοιχεῖα.

Ἰδού, Κύριοι, τὸ ἀξίωμα τῆς διατηρήσεως τοῦ στοιχείου καταρριπτόμενον διὰ τῶν μεγαλοφυῶν τούτων ἐργασιῶν. Νέον δὲ μέσον εἰσάγεται ἐν τῷ χημικῷ ἐργαστηρίῳ: Ἐνέργεια εἰς μέγιστον βαθμὸν συμπετυκνωμένη. Ποῖα θὰ εἶνε τὰ ποτελέσματα τοῦ νέου τούτου μέσου κατάδηλον γίνεται ἐκ τῶν πρώτων τούτων ἀνακαλύψεων, αἵτινες βεβαίως θὰ ἐπιφέρωσι γενικὴν μεταβολὴν τῶν χημικῶν θεωριῶν.

Αὗται εἶνε ἐν γενικαῖς γραμμαῖς αἱ νεώταται πρόοδοι τῆς Χημείας. Ὡς εἶδομεν δύο σημεῖα ἐξέχουσιν αὐτῶν: Ἡ εἰσαγωγή ἐν τῇ γενικῇ Χημείᾳ τῶν νέων φυσικοχημικῶν θεωριῶν καὶ μεθόδων, δι' ὧν ἡ χημεία ἔλαβε τὴν ἀληθῆ ἐπιστημονικὴν μορφήν της, καὶ ἡ ἀνακάλυψις τοῦ ραδίου καὶ τῶν μεταβολῶν αὐτοῦ. Αἱ πρόοδοι, ἃς θὰ προσπορισθῇ ἡ Χημεία διὰ τῶν τελευταίων τούτων ἀνακαλύψεων, ὡς λέγει ὁ Ostwald, θὰ εἶνε ἴσως ἀνάλογοι πρὸς τὴν πρόοδον, ἣν ὑπέστη αὕτη διὰ τῆς ὑπὸ τοῦ Λαβοαζιέρου εἰσαγωγῆς τῆς ὀξειδωτικῆς θεωρίας τῆς καύσεως.



ΤΟΥ ΑΥΤΟΥ

Αί ἄζωτοχρωστικά οὐσία. (Διατριβὴ ἐπὶ διδακτορία). 'Εν 'Αθήναις. Τύποις Π. Δ. Σακελλαρίου 1904.

Sur le point de fusion des hydrocarbures homologues du méthane. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences. Paris 1906.*

Sur la variation des tensions de vapeur en fonction de la température et la détermination des constantes ébullioscopiques (ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ κ. G. Baume). *Comptes rendus de l'Académie des Sciences. Paris 1907.*

Application de la loi de Trouton à la détermination des élévations moléculaires de points d'ébullition des dissolutions. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences. Paris 1907.*

Sur la détermination exacte de l'eau de cristallisation (ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τοῦ καθηγητοῦ Ph. A. Guye). 'Ανακοίνωσις ἐν τῷ 90^ῳ συνεδρίῳ τῶν Ἑλβετῶν φυσιοδιφῶν. *Archives des Sciences physiques et naturelles. Genève 1907.*

Tables numériques et logarithmiques à l'usages des chimistes. *Paris. Gauthier Villars, éditeur 1907.*

Τὸ σημεῖον ζέσεως καὶ τήξεως χημικῶς ἐξεταζόμενον καὶ ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀρχῶν τῆς θερμοδυναμικῆς (Διατριβὴ ἐπὶ ὑφηγεσίᾳ). 'Εν 'Αθήναις, τύποις Π. Δ. Σακελλαρίου 1907.
