

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικητική Έπιτροπή: Ι. Ν. Ζαγανιάρης, Ι. Δ. Κανδήλης, Α. Δ. Σαραντίτης, Χ. Α. Στεριόπουλος, Ν. Σ. Καρνής

ΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΑΙ ΜΟΝΑΔΕΣ ΤΗΣ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ

Υπό τοῦ κ. ΚΩΝΣΤ. Δ. ΖΕΓΓΕΛΗ, Μέλους τῆς Ἀκαδημίας
Τακτ. καθηγητοῦ τῆς Ἀνοργάνου Χημείας ἐν τῷ Πανεπιστημίῳ Ἀθηνῶν

Β΄.

1. Καθοδικαὶ ἀκτίνες.

Ἡ σπουδὴ τῶν ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων εἰς σωλήνας περιέχοντας ἀέρια εἰς ἐξόχως ἠραιωμένην ποσότητα ὑπῆρξε τὸ πρῶτον βῆμα πρὸς ἀποκάλυψιν τοῦ μικροκόσμου τῶν συστατικῶν τῶν ἀτόμων.

Ὁ Hittorf (1869) πρῶτος κατέστησε γνωστὰς τὰς καθοδικὰς ἀκτίνας, τούτέστι τὰς ἀπὸ τῆς καθόδου τοιούτων σωλήνων ἐκπεμπομένας κατ' εὐθείαν γραμμὴν. Αὗται συναντῶσαι εἰς τὸ ἀντικρυνὸν σημεῖον τοῦ σωλήνος τὴν ὕαλον τῆς μεταδίδουν ἰσχυρὸν φθορισμὸν, μετακινούνται δὲ ὅταν ἐπιδράσῃ ἐπ' αὐτῶν πεδίων μαγνητικὸν ἢ ἠλεκτρικόν. Ἀκολούθως ὁ Κρούξ (1880) ἐτελειοποίησε πολὺ τὰ ἐπὶ τοιούτων σωλήνων πειράματα καὶ ἤχθη εἰς τὸ συμπέρασμα—χωρὶς νὰ δυνηθῇ νὰ τ' ἀποδείξῃ—ὅτι αἱ ἐμφανιζόμεναι κατὰ τὴν ἐκκένωσιν εἰς τοὺς σωλήνας αὐτοὺς ἀκτινοβολαὶ σημεῖουν τὰς τροχιάς ὑλικῶν σωματίων πολὺ μικροτέρων τῶν ἀτόμων καὶ ἀποτελούντων οἶονεἰ τετάρτην μορφήν, ὑπεραέριον, τῆς ὕλης φορτισμένην ἀρνητικῶς. Ταύτην ἐθεώρησε πηγάζουσαν εἴτε ἐκ τῆς ὑπερεξαερωμένης καθόδου, εἴτε ἐκ τοῦ περιβάλλοντος τὴν κάθοδον ἀερίου καὶ ἀπωθουμένην λόγῳ τῆς φορτίσεως αὐτῆς με ἀρνητικὸν ἠλεκτρισμὸν.

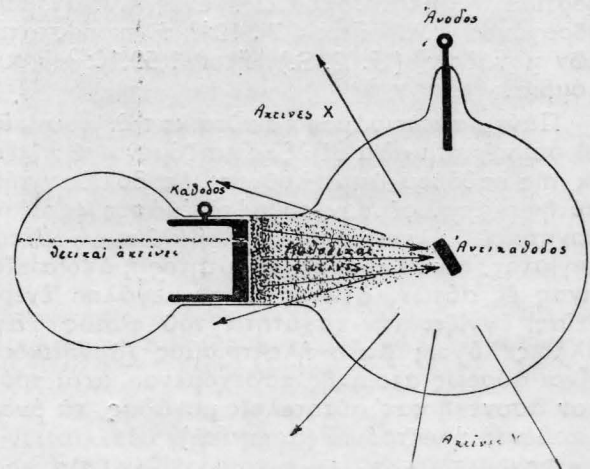
Ἡ ἐξήγησις αὕτη ἀπερρίφθη μετὰ τινα χρόνον ὑπὸ τοῦ Hertz. Οὗτος παρὰ τὰ ἐπίμονα πειράματα αὐτοῦ δὲν κατάρθωσε νὰ καταστήσῃ κατάδηλον τὸ ἠλεκτρικὸν αὐτῶν φορτίον, κατάρθωσεν ὅμως νὰ δείξῃ ὅτι δύνανται νὰ ἐξέλθουν τοῦ σωλήνος τῆς παραγωγῆς τῶν ἐάν λεπυνθῇ ἐξόχως εἰς τὸ κατάλληλον σημεῖον ἢ ὕαλος τοῦ σωλήνος ἢ ἀντικατασταθῇ διὰ λεπτοτάτου μεταλλικοῦ φυλλιδίου πάχους ὀλίγων μικρῶν. Ἐκ τῆς ἰδιότητος ταύτης συνεπέρανε ὅτι αἱ ἀκτίνες αὗται δὲν εἶναι ὑλικῆς φύσεως, δηλ. δὲν ἔχουν μάζαν, ἀλλὰ εἶναι ἀκτινοβολαὶ ἀναλόγου μορφῆς με τὰς φωτεινὰς ἀκτινοβολίας.

Τὴν ἀντίληψιν τοῦ Κρούξ ἐστερέωσεν ὁ Lenard (1894), ὅστις ἀντικατέστησεν εἰς μέρος τι τοῦ σωλήνος τὴν ὕαλον διὰ φυλλιδίου μεταλ-

λικοῦ καὶ ἠρεύνησε τὰς ἀκτίνας καὶ ἔξω αὐτοῦ. Τὸ ἐπόμενον ἔτος ὁ Perrin κατάρθωσε διὰ καταλλήλου συσκευῆς νὰ φέρῃ τὰς ἔξω τοῦ σωλήνος καθοδικὰς ἀκτίνας ἐντὸς ἠλεκτροσκοπίου καὶ νὰ καταδείξῃ ὅτι φέρουν πράγματι ἀρνητικὸν ἠλεκτρισμὸν.

Αἱ πειραματικαὶ ἐργασίαι ἐπὶ τῶν ἀκτίνων τούτων ταχέως ἐπολλαπλασιάσθησαν καὶ ἡ φύσις αὐτῶν διηρευνήθη καθ' ὅλας τὰς πλευράς (Wiechert, Kaufmann, Thomson, 1897).

Αἱ ἀκτίνες αὗται, τῶν ὁποίων τὴν πορείαν δυνάμεθα νὰ παρακολουθῆσωμεν (σχ. 1), ἐκτρέ-



Σχῆμα 1.

Ἀκτίνες τῶν σωλήνων Κρούξ.

πονται ὑπὸ ἠλεκτρικοῦ πεδίου ὡς καὶ ὑπὸ μαγνητικοῦ. Ὑπὸ τὴν ἐπήρειαν ἠλεκτρικοῦ πεδίου τὸ ἀρνητικὸν αὐτῶν φορτίον τρέπεται πρὸς τὸν θετικὸν πόλον, ὅπως τὸ βλήμα πυροβόλου πρὸς τὴν γῆν, καὶ διαγράφει τροχίαν παραβολοειδῆ, ἣτις ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ φορτίου αὐτῶν, τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου, τῆς μάζης καὶ τῆς ταχύτητος τῶν ἠλεκτρονίων. Ἡ συνδέουσα τὴν ἐξάρτησιν ταύτην ἐξίσωσις διὰ ταχύτητας μὴ ἀσυνήθεις εἶναι:

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1)$$

ἔνθα e τὸ φορτίον τοῦ ἠλεκτρονίου, V ἡ δια-

φορά δυναμικού, m ή $m\alpha$ και v ή ταχύτης του ηλεκτρονίου.

Ἄλλα καὶ ἡ ἔκτροπή ὑπὸ μαγνητικοῦ πεδίου ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν αὐτῶν ὄρων.

Μὲ διπλᾶ λοιπὸν τοιαῦτα πειράματα ἐπὶ ἀκτίνων παραγομένων μὲ τὴν αὐτὴν διαφορὰν δυναμικοῦ (Volt), ὅτε ἡ ταχύτης εἰς ἀμφοτέρω εἶναι ἡ αὐτή, καὶ ἐπὶ τῇ ὑποθέσει—ἥτις, ὡς θὰ ἴδωμεν, ἀπεδείχθη ἀκριβῆς—ὅτι ὅλα τὰ ἠλεκτρόνια ἔχουν ἕκαστον τὸ αὐτὸ φορτίον προσδιορισθῆ ἡ $m\alpha$ τοῦ ἠλεκτρονίου καὶ εὐρέθη ἴση πρὸς $1/1847$ τῆς μάζης ἑνὸς ἀτόμου ὕδρογόνου.

Ἡ ὑπόθεσις ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια κατ' ἀναλογίαν τῶν χημικῶν ἰσοδυνάμων φέρουν τὸ αὐτὸ ἕκαστον φορτίον, ἐξηλέγχθη ἀκριβῆς διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ φορτίου τούτου τὸσον δι' ἐμμέσων μεθόδων (Townsend, J. Thomson, Wilson κ.ἄ.) ὅσον καὶ δι' ἀμέσου μετρήσεως διὰ τῶν περιωνύμων πειραμάτων τοῦ Millikan, προσδιορίσαντος διὰ μεγίστου ἀριθμοῦ παρατηρήσεων τὸ φορτίον τὸ ὅποιον προσλαμβάνει φορτιζόμενον ἢ ἀποβάλλει ἀποφορτιζόμενον μικροσκοπικὸν σφαιρίδιον αἰωρούμενου ἐλαίου. Τὸ φορτίον τοῦτο εὐρέθη πάντοτε, μὲ προσέγγισιν $1/100$, ἀπλοῦν πολλαπλάσιον τοῦ στοιχειώδους φορτίου τῆς ἠλεκτρολύσεως, ἑνὸς λ.χ. ἀτόμου ὕδρογόνου κ.λ., ἥτοι $4,7 \cdot 10^{-10}$ ἠλεκτροστατικῶν μονάδων (U. E. S.) ἥτοι $1,59 \cdot 10^{-19}$ κουλόμβια.

Πάντα τὰ πειράματα ταῦτα καταλήγουν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι αἱ ἐξακοντιζόμεναι ἀκτίνες ἐκ τῆς καθόδου ἀποτελοῦνται ἐκ βολίδων τῆς αὐτῆς μάζης, φέρουν τὸ αὐτὸ ἐκάστη φορτίον ἀρνητικοῦ ἠλεκτρισμοῦ καὶ βάλλονται μετὰ μεγίστης, ποικιλλοῦσης, ταχύτητος ἢ ὅποια εἶς τινὰς ἐξ αὐτῶν, αἵτινες εἶναι μεγάλης ἐνεργείας, ἐγγίζει τὴν ταχύτητα τοῦ φωτός. Ἐν ἄλλοις λόγοις ὅτι ὁ ἠλεκτρισμὸς (ἀρνητικὸς) εἶναι φύσεως ἀτομικῆς παρεχόμενος κατὰ τρόπον ἀσυνεχῆ κατ' αὐτοτελεῖς μονάδας, τὰ ὀνομασθέντα ἠλεκτρόνια (ἀρνητικά).

Οὕτω ἐδικαιώθη ἡ τὸσον τολμηρὰ διὰ τὴν ἐποχὴν τῆς (1881) ὑπόθεσις τοῦ Helmholtz περὶ τῆς ἀτομικῆς μορφῆς τοῦ ἠλεκτρισμοῦ, εἰς τὴν ὁποίαν οὗτος ὠρμήθη ἐκ τῆς προσπάθειας τῆς ἐξηγήσεως τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ νόμου τοῦ Faraday.

Περαιτέρω ὁ Lenard (1899) καὶ ὁ Thomson εὗρον καὶ ἄλλας περιπτώσεις παραγωγῆς τοιούτων ἠλεκτρονίων, ὡς π.χ. κατὰ τὴν διαπύρωσιν τῶν μετάλλων, ἀνακάλυψις ἥτις ἐχρησιμοποίηθη τὸσον ἐπιφωλῶς διὰ τὴν κατασκευὴν τῶν σωλῆνων Coolidge, καθ' ἣν τὸ λευκοπυρούμενον μέταλλον (μολυβδαίνιον ἢ βολφράμιον) εἰς τὸ κενὸν τῶν σωλῆνων ὑπὸ μεγάλην διαφορὰν δυναμικοῦ καθίσταται πηγὴ καθοδικῶν ἀκτίνων μεγίστης ἐνεργείας καὶ ταχύτητος. Αἱ ἀκτίνες αὗται γεννῶσιν εἰς τοὺς σωλῆνας

Röntgen δευτερογενεῖς ἰσχυροτάτας (σκληρὰς) ἀκτίνες X.

Ἰδιαιτέρως ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ ἔκσπασις ἠλεκτρονίων ἐκ μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν, ὅταν αὗται προσβληθῶσιν ὑπὸ κυμάτων φωτός καὶ μάλιστα βραχυτάτων. Εἰς τὴν ἰδιότητα ταύτην στηρίζεται ἡ κατασκευὴ φωτοηλεκτρικῶν στοιχείων τὰ ὅποια σήμερον ἔχουν μεγάλην ἐφαρμογὴν τὸσον εἰς ἐπιστημονικὰς φωτομετρήσεις, —ὡς εἰς τὴν ἀστρονομίαν— ὅσον καὶ εἰς τὸν ὀμιλοῦντα κινηματογράφον καὶ τὴν τηλεφωτογραφίαν καὶ τηλεόρασιν. Τὰ φωτοηλεκτρικὰ ταῦτα στοιχεῖα συνίστανται ἐξ ἀεροκένου σωλῆνος φέροντος ὡς κάθοδον κατοπτρικὸν ἐπίστρωμα ἐκ καλίου, νατρίου, καϊσίου ἢ ρουβιδίου. Διὰ τῆς προσπτώσεως ἐπ' αὐτῶν φωτεινῶν ἀκτίνων διαφόρου ἐντάσεως καὶ τῆς ἀναλόγου ἐκσπάσεως ἠλεκτρονίων ἐκ τῆς μεταλλικῆς ἐπιφανείας, προκύπτουν ρεύματα ἠλεκτρικὰ ἀντιστοίχου πρὸς τὸ προσπίπτον φῶς ἐντάσεως.

Ἰσχυρὰ πηγὴ ἠλεκτρονίων καθίστανται ἐπίσης καὶ μέταλλα δύστηκτα καὶ δυσοξεῖδωτα ἢ ὀξειδία ἀλκαλικῶν γαιῶν ἐν λευκοπύρῳ καταστάσει. Καὶ ἡ ἰδιότης αὕτη εὖρε σήμερον εὐρύτεας ἐφαρμογὰς διὰ τῆς κατασκευῆς τῶν ἠλεκτρονικῶν σωλῆνων, οἵτινες χρησιμεύουν εἴτε ὡς πομποὶ εἴτε ὡς δέκται ἢ ἀνορθωταί εἰς τὴν ραδιοφωνίαν καὶ τὸν ἀσύρματον. Τούτων βάσις εἶναι ἡ ἐκπομπὴ ἀθρόων ἠλεκτρονίων ἐκ διαπυρούμενου εἰς ἐξόχως ὑψηλὴν θερμοκρασίαν σύρματος ἐκ βολφραμίου.

Τέλος τὸ 1900 ἡ Curie ἀνακαλύπτει τὰς ἀκτίνες β τοῦ ραδίου καὶ καταδεικνύει ὅτι καὶ αὗται εἶναι ὁμοίας φύσεως πρὸς τὰς καθοδικὰς, ἀποτελούμεναι ἀπὸ ἀρνητικὰ ἠλεκτρόνια.

2. Μεταβολὴ τῆς μάζης τῶν ἠλεκτρονίων μετὰ τῆς ταχύτητος.

Αἱ κατὰ τοὺς διαφόρους αὐτοὺς τρόπους παραγόμεναι καθοδικαὶ ἀκτίνες διαφέρουν μόνον ὡς πρὸς τὴν ταχύτητα μεθ' ἧς ἐκπορεύονται. Ὀλιγώτερον ταχεῖα εἶναι αἱ βαλλόμεναι ἐκ τῶν μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν καὶ τοῦτο διότι τὰ μέταλλα εἶναι ἠλεκτροθετικά καὶ ἡ ἀπόσπασις ἠλεκτρονίων ἐξ αὐτῶν ὑπὸ ἀκτίνων φωτός εὐκολωτέρα. Ἡ ταχύτης τῶν διὰ τὸ ἴδιον χρῶμα εἶναι 1.000 χλμ. κατὰ 1", αὐξάνει δὲ πολὺ μετὰ τῆς συχνότητος. Οὕτω διὰ τῶν σωλῆνων Coolidge παράγονται καθοδικαὶ ἀκτίνες ταχύτητος μέχρι καὶ 200.000 χλμ. κατὰ 1", τῶν δὲ ἀκτίνων β ἢ ταχύτης εἰς πολλὰ ἀκτινεργὰ στοιχεῖα (RaB, RaC) εἶναι ἔτι μεγαλυτέρα, προσεγγίζουσα πρὸς τὴν ταχύτητα τοῦ φωτός.

Εἴπομεν ἀνωτέρω ὅτι ὁ ὑπολογισμὸς τῆς μάζης τῶν ἠλεκτρονίων ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ φορτίου καὶ τῆς ταχύτητος αὐτῶν κατὰ τὴν ἐξίσωσιν $(1) eV = \frac{1}{2} mv^2$ ἰσχύει διὰ μὴ ἀσυνήθεις ταχύτητας ἠλεκτρονίων, δηλαδὴ μικρὰς σχετι-

κώς προς την ταχύτητα του φωτός. Άλλ', ως ειδομεν, ή ταχύτης αὐτῶν, ὅταν ή παραγωγή των ὀφείλεται εἰς ἰσχυροτάτας πηγὰς ἐνεργείας, πλησιάζει ἐπὶ μᾶλλον καὶ μᾶλλον πρὸς τὴν ταχύτητα τοῦ φωτός. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ή μᾶζα αὐτῶν παύει νὰ εἶναι σταθερά, αὐξάνουσα ὀλοὲν μετὰ τῆς ταχύτητος σύμφωνα πρὸς τὴν ἐξίσωσιν :

$$m = \frac{m^0}{\sqrt{1-b^2}} \quad (2)$$

ἔνθα b ὁ λόγος τῆς ταχύτητος τῶν ἠλεκτρονίων πρὸς τὴν ταχύτητα τοῦ φωτός $\left(\frac{v}{c}\right)$ τιθεμένην ἴσην πρὸς τὴν μονάδα.

Ἐκ τοῦ τύπου τούτου προκύπτει ὅτι, ὅταν τὸ b αὐξάνῃ, αὐξάνει καὶ ή μᾶζα τείνουσα, καθ' ὅσον ή τιμή του πλησιάζει πρὸς τὴν μονάδα, πρὸς τὸ ἄπειρον. Ἐκ τούτου προκύπτουν δύο σημαντικὰ γεγονότα διὰ τὴν ἐπιστήμην :

1^{ον} Ὅτι εἰς τοιαύτας ταχύτητας ή μᾶζα, παρ' ὅτι δέχεται ή κλασσικὴ μηχανικὴ, δὲν εἶναι σταθερά, ἀλλ' αὐξάνει μετὰ τῆς ταχύτητος. Διὰ τὴν περίπτωσιν δὲ ταύτην ή ὡς ἄνω ἐξίσωσις (1) μεταβάλλεται σύμφωνα πρὸς τὴν δυναμικὴν τῆς σχετικότητος (2).

2^{ον} Ὅτι ή ταχύτης τοῦ φωτός εἶναι ὀριακὴ ταχύτης μὴ δυναμένη νὰ ὑπερβληθῇ. Ἐπὶ τῇ περιστάσει ταύτῃ σημειοῦμεν ὅτι ὁ Einstein δέχεται ὡς θεμελιῶδες ἀξίωμα ὅτι ή ταχύτης τοῦ φωτός εἶναι σταθερά καὶ χρησιμοποιεῖ τοῦτο ὡς τὸ ἕτερον σκέλος τῆς εἰδικῆς θεωρίας αὐτοῦ περὶ τῆς σχετικότητος.

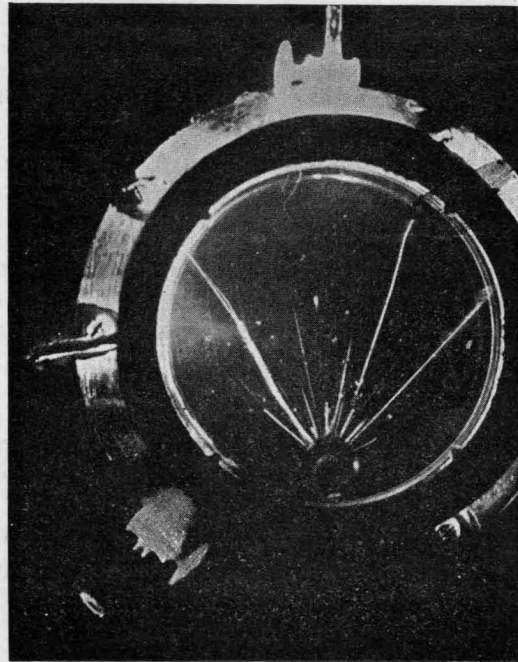
3. Ἡ σπουδὴ τῶν ἠλεκτρονίων.

Ἄορατα καὶ ἀσυνείδητα ὑπὸ τῶν αἰσθητηρίων τὰ ἠλεκτρόνια εἶναι δυνατόν ἄριστα νὰ σπουδασθῶσιν ἐμμέσως ἀπὸ τὰ ἴχνη τῆς δράσεώς των ὅταν διαβαίνουν με τὴν ὀρμὴν των δι' ἀερίων ή ἐκσφενδονίζονται ὑπὸ τοῦ φωτός κ.λ.

Ἡ δίοδος των δι' ἀερίων παρακολουθεῖται ἐκ τῆς συγκρούσεως αὐτῶν πρὸς τὰ ἀέρια μόρια ὑπὸ σχηματισμοῦ πληθῶρας ἰόντων ἐκ τῶν συγκρουομένων ἀερίων. Ἡ παραγωγή των δύναται νὰ ἐλεγχθῇ καὶ τὸ ἀποτέλεσμά των νὰ μετρηθῇ γενικῶς διὰ ἠλεκτρικῶν πυκνωτῶν καὶ ἠλεκτρικῶν μετρητῶν. Διὰ τῶν ραδιοφωνικῶν μηχανημάτων δυνάμεθα νὰ διαπιστώσωμεν καὶ τὴν δίοδον ἑνὸς μόνου ἠλεκτρονίου. Ἄλλ' ή πλέον ἀριστοτεχνικὴ μέθοδος καὶ τὸ τελειότερον μέσον τῆς σπουδῆς αὐτῶν εἶναι ὁ θάλαμος τοῦ Wilson (1911), δι' οὗ καὶ φωτογραφήματα ἀκριβῆ τῶν τροχιῶν αὐτῶν δυνάμεθα νὰ λάβωμεν. Ὁ θάλαμος τοῦ Wilson εἶναι ὑπέρκωρος ὕδρατμῶν. Ἡ διέλευσις ἠλεκτρονίων δι' αὐτοῦ προκαλεῖ, διὰ τῶν σχηματιζομένων ἰόντων, συμπύκνωσιν τῶν ἀτμῶν εἰς τὰ σημεῖα διελύσεως τῶν ἰόντων, τὰ ὁποῖα ἀκριβῶς χρησιμεύουν ὡς

πυρῆνες σχηματισμοῦ σταγονιδίων. Διὰ στιγμαίου φωτισμοῦ φωτίζονται τὰ σταγονίδια καὶ καθίσταται οὕτως ὀρατὴ ἐκ τοῦ φωτογραφήματος ή ὕπαρξις καὶ ή πορεία τῶν ἠλεκτρονίων (σχ. 2).

Ἡ ἐκσπασίς τῶν ἠλεκτρονίων ἐκ τοῦ μετάλλου τῆς καθόδου ή μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν προσβαλλομένων ὑπὸ τοῦ φωτός κ.λ., τούτέστιν ἐκ τῆς ὕλης, καταδεικνύει ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια ἀποτελοῦν συστατικὸν τῆς ὕλης, δηλ. συστατικὸν τῶν ἀτόμων.



Σχῆμα 2.

Πρωτόνια φωτογραφούμενα ἐν τῷ θαλάμῳ τοῦ Wilson καὶ προερχόμενα ἐκ τῆς συντριβῆς τοῦ Al διὰ προσβολῆς ἀκτίνων α.

Διαυλικαὶ ἀκτίνες τοῦ Goldstein. Θετικὰ ἠλεκτρόνια. Ἦτο φυσικὸν μετὰ τὴν ἀποκάλυψιν αὐτὴν νὰ ζητηθῇ ή εὔρεσις καὶ ἐλευθέρου θετικοῦ φορτίου καὶ ὁ προσδιορισμὸς τῆς μάζης κ.λ. τούτου. Οἱ πειραματισταὶ ἐστράφησαν πρὸς τὸν θετικὸν πόλον, τὴν ἄνοδον, ἐπὶ τῇ προσδοκίᾳ ἀνευρέσεως ἀναλόγου με τὴν κάθοδον παραγωγῆς ἀκτινοβολίας ἀντιθέτου ἠλεκτρισμοῦ, φερομένης ἀπὸ τῆς ἀνόδου πρὸς τὴν κάθοδον. Πρὸς ἀνεύρεσιν τοιαύτης τυχὸν ἀκτινοβολίας διέτρησαν τὴν κάθοδον εἰς διάφορα σημεῖα (Goldstein) καὶ διεπίστωσαν ὅτι διὰ τῶν γενομένων ὀπῶν διέρχεται ἀκτινοβολία θετικοῦ ἠλεκτρισμοῦ. Τὰς ἐκ τῆς ἀνόδου ἐκπεμπομένας τοιαύτας ἀκτῖνας ὠνόμασαν διαυλικὰς (σχ. 1) ή ἀνοδικὰς ή θετικὰς. Αἱ ἀκτῖνες αὗται, ὡς εὔρον, λαμβάνουν γένεσιν ἀπὸ τὴν φωτεινὴν δέσμη, ή ὁποῖα περιβάλλει ἀπὸ ἀποστάσεως τὴν κά-

θοδον, διαμορφουμένην παραλλήλως πρὸς ταύτην. Τὸ φορτίον τῶν ἀκτίνων τούτων εὐρέθῃ πάντοτε ἴσον μετὰ τὸ θεμελιώδες φορτίον $4,7 \cdot 10^{-10}$ U.E.S. ἢ ἀπλοῦν πολλαπλάσιον αὐτῶν. Ἡ μᾶζα ὅμως αὐτῶν δὲν εἶναι ἢ αὐτῇ δι' ὄλας τὰς ἀκτίνας, ἀλλ' ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ εἴδους τοῦ ἀερίου τοῦ σωλῆνος, λ.χ. ἂν ὁ σωλὴν περιέχῃ ἄζωτον, μετὰ τὴν μᾶζαν τοῦ μορίου ἢ τοῦ ἀτόμου τοῦ ἀζώτου κ.λ. Αἱ διαυλικαὶ ἀκτίνες ἐπομένως δὲν εἶναι ἀνάλογοι καὶ ἀντίστροφοι, πρὸς τὰ ἀρνητικὰ ἠλεκτρόνια, μονάδες θετικοῦ ἠλεκτρισμοῦ, οἶονεὶ θετικὰ ἠλεκτρόνια, ἀλλὰ ἰόντα σχηματιζόμενα ἐκ τοῦ περιεχομένου ἀερίου διὰ φορτίσεως τῶν ἀτόμων ἢ μορίων αὐτῶν ὑπὸ θετικοῦ ἠλεκτρισμοῦ, ἥτοι ἐκσπάσεως ἐξ αὐτῶν ἠλεκτρονίων ἀρνητικῶν.

Διὰ τελειοποιήσεως τῶν σχετικῶν πειραμάτων κυρίως ὑπὸ τοῦ Thomson (1913) κατωρθώθη ἀκριβὴς προσδιορισμὸς τοῦ λόγου $\frac{e}{m}$ καὶ προέκυψαν γεγονότα μηδὲν ὡς προβλεπόμενα. Οὕτω πλὴν τῶν θετικῶν ἀκτίνων ἐξ ἰόντων H^+ H_2^+ He^+ O^+ O_2^+ CH_4^+ κ.λ. ἀνευρέθησαν ἐκ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς μάζης καὶ ἰόντα CH_2^+ H_3^+ He_2^+ OH_2^+ OH_3^+ κ.λ.

Οὕτω δὲν κατωρθώθη ἡ ἀναμενομένη ἀνεύρεσις ἐλευθέρων θετικῶν φορτίων, ἀλλὰ ἐφαίνετο καὶ ἐπιστεύετο μέχρι ἐσχάτων ὅτι τὸ θετικὸν φορτίον τοῦ ἠλεκτρισμοῦ εἶνε ἀδιάσπαστον ἀπὸ τὴν ὕλην καὶ πολλοὶ μάλιστα εἶχον ἀχθῆ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἕν μόνον εἶδος ἠλεκτρισμοῦ ὑπάρχει, ὁ ἀρνητικὸς, μετὰ δὲ τὴν ἐκ τῆς ὕλης ἐκσπασιν αὐτοῦ ἢ ὕλη ἐμφανίζεται ὑπὸ μορφήν θετικῶς ἠλεκτρισμένην. Τελευταίως ὅμως (1932), ὡς θὰ ἴδωμεν περαιτέρω, ἀνευρέθη καὶ τὸ ἀντίστοιχον πρὸς τὸ ἀρνητικόν, θετικὸν ἠλεκτρόνιον ἢ ποζιτρόνιον.

4. Ἀτομιστικὴ φύσις τῆς ἀκτινοβόλου ἐνεργείας.

Ἡ ἔναρξις τοῦ εἰκοστοῦ αἰῶνος ἐχαιρετίσθη μετὰ μίαν ἀνακάλυψιν ἐξαιρετικὴν διὰ τῆς ὁποίας ἐγεφυρώθη τὸ χάσμα μεταξὺ ὕλης καὶ ἀκτινοβόλου ἐνεργείας, ὀφειλομένην εἰς τὸν μεγάλον φυσικὸν τῆς Γερμανίας Max Planck.

Τὸ γεγονὸς τῆς ἀτομιστικῆς φύσεως τῆς ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας ὑπῆρξε θεμελιώδης ἀνατροπὴ τῶν ἀντιλήψεων μας περὶ ἐνεργείας, ἀλλ' ὅπωςδήποτε τοιοῦτον τι διεφαίνεται ὡς ἀπὸ τὸν νόμον τοῦ Faraday.

Ἀπροσδόκητος ὅμως ἦτο ἡ ἀνάλογος ἐν πολλοῖς ἐξηγήσις τῆς παραγωγῆς καὶ διαδόσεως τῆς ἀκτινοβόλου ἐνεργείας εἰς τὴν ὁποίαν

ἤχθη ὁ Planck ὅπως διατυπώσῃ νόμον ἀσφαλῆ τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ μέλανος σώματος, δηλαδή τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας τῆς ἀκτινοβολίας θερμότητος—τῆς αὐτῆς θερμοκρασίας— ἐν χώρῳ ἐν ᾧ οὐδεμία ἀνάκλασις χωρεῖ.

Ἡ θεωρία τοῦ Planck συνίσταται ἐν γενικωτάτῃ γραμμῇ εἰς τὴν παραδοχὴν ὅτι ἡ ἀκτινοβόλος ἐνέργεια παράγεται καὶ διαδίδεται κατὰ τρόπον ἀσυνεχῆ. Ὅτι δεδομένον ποσὸν ἀκτινοβόλου ἐνεργείας ἀποτελεῖται ἀπὸ αὐτοτελεῆ στοιχεῖα ἐνεργείας—τὰ κληθέντα κ β ἄ ν τ α παριστάμενα διὰ τοῦ ἑλληνικοῦ γράμματος ε—ἀλλὰ ταῦτα δὲν ἔχουν ἕκαστον σταθερὰν τιμὴν, ὅπως λ.χ. τὰ ἠλεκτρόνια. Ἡ τιμὴ αὐτῶν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συχνότητος τοῦ κύματος τῆς ἀκτινοβολίας καὶ συνδέονται πρὸς αὐτὴν διὰ μιᾶς σταθερᾶς (h)

$$e = hv \quad (3)$$

Ἡ σταθερὰ αὕτη προσδιοριθεῖσα κατὰ διαφόρους μεθόδους εὐρέθῃ ἴση μετὰ $6,548 \cdot 10^{-27}$ ἐργ. δευτερ. Ἡ σταθερὰ αὕτη ἔχει πάντοτε τὴν αὐτὴν τιμὴν εἰς πάσας τὰς θερμοκρασίας καὶ τὰς συχνότητας, ἐξ οὗ καὶ παγκόσμιος σταθερὰ καλεῖται.

Ἡ καινοτόμος αὕτη ὑπόθεσις εὔρε κατ' ἀρχὰς πολλὴν ἀντίδρασιν. Ἡ πιστοποίησις ὅμως τῆς ὀρθότητος αὐτῆς εἰς πολλὰς περιπτώσεις καὶ ἡ δι' αὐτῆς ἐξηγήσις πολλῶν φαινομένων μὴ ἐξηγουμένων διὰ τῆς κλασσικῆς μηχανικῆς καὶ ὀπτικῆς ἔδωσε εἰς αὐτὴν μέγα κύρος καὶ ἐχρησιμοποιήθη ὡς μία τῶν βασικῶν ἀρχῶν τῆς νεωτέρας φυσικῆς.

Οὕτως εὐρέθη ἡ σταθερὰ αὕτη συνδεομένη πρὸς τὴν σταθερὰν R τῶν ἀερίων διὰ τοῦ τύπου

$$K = \frac{R}{N}$$

ἐνθα K ἢ πρὸς τὴν σταθερὰν h συνδεομένη σταθερὰ τοῦ Boltzmann = $1,346 \cdot 10^{-16}$ ἐργ.βαθμ. Ἐπὶ τῇ βάσει ταύτης προσδιορίσθη ἡ τιμὴ τοῦ ἀριθμοῦ τοῦ Avogadro (N) εἰς $6,175 \cdot 10^{23}$, ἀριθμὸν συμπίπτοντα μετὰ τοὺς δι' ἄλλων ὁδῶν προσδιορισθέντας.

Τὸν θρίαμβον ὅμως τῆς θεωρίας ταύτης ἀπέτελεσεν ἡ δι' αὐτῆς ὑπὸ τοῦ Bohr ἐπεξηγήσις τῆς γενέσεως τῶν ραβδώσεων τῶν φασμάτων καὶ περαιτέρω τῆς συγκροτήσεως τῶν ἀτόμων καὶ τῆς περιοδικότητος τῶν φυσικῶν καὶ χημικῶν ἰδιοτήτων τῶν στοιχείων, ὡς καὶ θεμελιωδῶν φαινομένων τῆς χημικῆς συγγενείας καὶ τοῦ συνδέσμου τῶν ἀτόμων κατὰ τὸν ἐξ αὐτῶν σχηματισμὸν τῶν μορίων.

Οὕτω διὰ τῆς εἰσαγωγῆς αὐτῆς εἰς τὴν χημείαν ἠδυνήθη αὕτη νὰ διαλευκάνῃ ἱκανοποιη-

τικῶς τὰ οὐσιωδέστερα καὶ μᾶλλον σκοτεινὰ χημικὰ προβλήματα καὶ κατάρθωσε νὰ διεισδύσῃ δι' αὐτῆς εἰς αὐτὸν τὸν ἐσωτερικὸν μηχανισμόν τοῦ ἀτομικοῦ μικροκόσμου, ὡς περαιτέρω θὰ ἀναπτύξωμεν.

5. Τὸ φωτοηλεκτρικὸν φαινόμενον.

Ἦξι μικροτέραν σημασίαν ἔλαβεν ἡ θεωρία τῶν κβάντα διὰ τῆς ἐξηγήσεως, ἐπὶ τῇ βάσει ταύτης, τοῦ φωτοηλεκτρικοῦ φαινομένου ὑπὸ τοῦ Einstein (1905), ὅστις μετέφερεν αὐτὴν ἀπὸ τῆς θερμικῆς εἰς τὴν φωτεινὴν ἀκτινοβολίαν, γενόμενος οὕτως ὁ θεμελιωτὴς τῶν σήμερον κρατούντων περὶ τῆς φύσεως τοῦ φωτός.

Τὸ φωτοηλεκτρικὸν φαινόμενον, ὡς εἶδομεν, συνίσταται εἰς τὴν ἔκσπασιν ἠλεκτρονίων ἐκ μεταλλικῆς τινος ἐπιφανείας, ἐφ' ἧς προσπίπτει φῶς, τοὔτεστι τὴν μεταβολὴν τῆς φωτεινῆς ἐνεργείας εἰς κινητικὴν ἐνέργειαν, δυνάμει τῆς ὁποίας ἐκσπῶνται ἐκ τῆς ὕλης ἠλεκτρόνια. Τοιαύτην ἔκσπασιν δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν διὰ κοινου, ὡς εἶδομεν, φωτός προσπίπτοντος ἐπὶ ἀλκαλίων. Ἰσχυροτέραν δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν δι' ὑπεριώδων καὶ ἐν γένει ὑπὸ ἀκτίνων μεγαλυτέρας συχνότητος καὶ ἐπομένως ἰδιαιτάτα ὑπὸ τῶν ἀκτίνων Χ.

Μεταβολὴν ἀκτινοβόλου ἐνεργείας εἰς ἔργον καὶ κινητικὴν ἐνέργειαν ἰδιαιτέρως ἔχομεν καὶ εἰς τὴν θερμότητα. Ἡ θερμοδυναμικὴ ἀκριβῶς ἀσχολεῖται περὶ τὴν περίπτωσιν ταύτην. Διδάσκει δὲ ὅτι ἐπὶ τοσοῦτον τὸ ἔργον εἶναι μεγαλύτερον ἐφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία τοῦ θερμοῦ σώματος εἶναι ὑψηλοτέρα. Οὕτωςεἰ τὸ ἔργον ἐμφανίζεται ὡς θερμότης ἀπείρως ὑψηλῆς θερμοκρασίας.

Ἐκ πρώτης ὄψεως ἡδύνατό τις νὰ νομίσῃ ὅτι ὅσον ἡ ἔντασις τοῦ φωτός εἶναι μεγαλυτέρα τόσον δραστικωτέρα θὰ ἦτο ἡ ἔκσπασις τῶν ἠλεκτρονίων καὶ ἡ ταχύτης τούτων μεγαλυτέρα. Δὲν συμβαίνει ὅμως οὕτω. Ἡ ἔντασις ἐκπροσωπεῖ τὴν ποσότητα, ἡ συχνότης τὴν ποιότητα τοῦ φωτός. Κάτι ἀνάλογον μὲ τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος καὶ τὴν θερμοκρασίαν, ἢ τὸ ποσὸν ἠλεκτρικῆς καὶ τὸ ἠλεκτροδυναμικὸν (Volt). Τὸ φαινόμενον δὲν ἡδύνατο νὰ ἐξηγηθῇ διὰ τῆς κλασσικῆς μηχανικῆς (ὀπτικῆς). Ὁ Einstein τὸ ἐξήγησε διὰ τῆς θεωρίας τοῦ Planck. Κατὰ ταύτην ἡ ἀκτινοβόλος ἐνέργεια κυμάτων συχνότητος V ἀκτινοβολεῖται καὶ

ἀπορροφᾶται μόνον κατὰ ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ στοιχείου ἐνεργείας (κβάντουμ) συμφώνως πρὸς τὸν τύπον: $e = h\nu$.

Ἐνάλογόν τι εὐρίσκομεν καὶ κατὰ τὰς χημικὰς δράσεις, καθ' ἃς στοιχεῖα ἐνοῦνται μετ' ἄλλων ἢ ἐλευθεροῦνται ἐκ τῶν ἐνώσεων αὐτῶν κατὰ ὀρισμένα ποσὰ (ἀτομικὰ βάρη ἢ πολλαπλάσια τούτων), ποικίλλοντα ἀνάλογως τοῦ στοιχείου.

Ἐντεῦθεν συνάγεται ὅτι ἐκάστη ἀκτὶς φωτός ὀρισμένου μήκους κύματος ἀποτελεῖται ἀπὸ κόκκους αὐτοτελεῖς, οἵτινες συγκεντρώνουν τὴν ἐνέργειαν, οἶονεἰ ἀπὸ ἄτομα ἐνεργείας ὀνομασθέντα ὑπὸ τοῦ Einstein φωτόνια. Τὸ εἶδος τούτων—ἦτοι ἡ ἐνέργεια αὐτῶν—ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συχνότητα καὶ ἀυξάνει μετ' αὐτῆς. Ἡ ἐνέργεια τοῦ φωτονίου εἶναι τοὔλάχιστον ἴση πρὸς τὴν ἐνέργειαν τοῦ ἐκσπόμενου ἠλεκτρονίου (eV) πλέον ποσοῦ τινος ὄπερ δαπανᾶται διὰ τὴν ἀπόσπασιν αὐτοῦ. Ἦτοι εἶναι ἴση πρὸς $a + eV$. Ἡ τιμὴ ἀφ' ἐτέρου eV εἶναι (3) ἀνάλογος τῆς συχνότητος. Ὅθεν ἔπεται $eV = h\nu - a$.

Προκειμένου περὶ κυμάτων μεγάλης συχνότητος ἢ ποσότης a εἶναι ἀμελητέα.

Ἡ μᾶζα τοῦ φωτονίου σύμφωνα πρὸς τὴν θεωρίαν τῆς σχετικότητος (2) εἶναι $= \frac{h\nu}{c^2}$, ἢ δὲ ὄσιν (impuls) αὐτοῦ $\frac{h\nu}{c}$.

Ἡ μᾶζα αὐτοῦ δεδομένου ὅτι ἡ ταχύτης εἶναι πάντοτε ἡ αὐτὴ—ἡ ταχύτης τοῦ φωτός—εἶναι σταθερὰ κατ' ἀντίθεσιν τῆς τοῦ ἠλεκτρονίου, ἧτις ὡς εἶδομεν ἐπηρεάζεται ὑπὸ τῆς ταχύτητος. Ἐνῶ πάλιν ἡ μᾶζα τοῦ ἠλεκτρονίου δὲν ἐπηρεάζεται ὑπὸ τῆς ἐνεργείας ἦτοι τοῦ φορτίου αὐτοῦ, διότι ὡς εἶδομεν τοῦτο εἶναι ποσότης σταθερὰ εἰς ἕκαστον ἠλεκτρόνιον.

Ἡ θεωρία αὕτη τοῦ Einstein ἀποτελεῖ νέαν σκοπιάν ἐρεύνης τῆς παραγωγῆς καὶ μεταδόσεως τοῦ φωτός καὶ τὸ ἀκριβὲς αὐτῆς διεπιστώθη ὑπὸ πολλῶν πειραματιστῶν καὶ μάλιστα διὰ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Millikan, δέκα ἔτη βραδύτερον, δι' ὧν διὰ πειραμάτων ἐπὶ Li καὶ Na, καὶ ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ νόμου τοῦ Einstein ὑπελογίσθησαν αἱ τιμαὶ τῆς παγκοσμίου σταθερᾶς εἰς $6,58 \cdot 10^{-27}$ καὶ $6,57 \cdot 10^{-27}$ μὲ πλήρη συμφωνίαν πρὸς τὰς προηγουμένως δι' ἄλλων μεθόδων προσδιορισθείσας τιμάς.

ΑΙ ΝΕΩΤΑΤΑΙ ΠΡΟΟΔΟΙ ΕΙΣ ΤΟ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΝ ΚΑΟΥΤΣΟΥΚ

*Υπό τοῦ κ. ΓΕΩΡΓ. Δ. ΛΕΥΚΑΔΙΤΗ

Τεχν. Διευθυντοῦ Α. Ε. Βιομηχανίας Καουτσούκ «Καρθαία»

Εἰς τὴν μεταπολεμικὴν περίοδον τῆς περὶ τὸ συνθετικὸν καουτσούκ ἐρεῦνης ἤλθεν ἀπροσδοκῆτως νὰ προσδώσῃ μέγα ἐνδιαφέρον μία τυχαίως ἀνακαλυφθεῖσα νέα μέθοδος εὐκόλου συνθέσεως ἐξ ἀκετυλενίου. Χαρακτηριστικὰ τῆς μεθόδου δικαιούντα τὸν θόρυβον, τὸν ὁποῖον ἐπροκάλεσεν, εἶναι τὸ ἀνεξάντλητον τῆς πρώτης ὕλης, ἡ ταχύτης τῆς παρασκευῆς καουτσούκ καὶ αἱ ἀνευ προηγουμένου ἱκανοποιητικαὶ ἰδιότητες τοῦ ἐπιτευχθέντος προϊόντος.

Θεωροῦμεν γνωστὴν τὴν ἱστορίαν καὶ τὴν τεχνικὴν τοῦ συνθετικοῦ καουτσούκ κατὰ τὴν περίοδον τοῦ μεγάλου πολέμου ¹⁾, ὥστε εἰς τὴν ἀκολοθοῦσαν περιγραφὴν τῶν νεωτάτων κατακτήσεων ἐπὶ τοῦ ἐν λόγῳ θέματος νὰ ἀρκεσθῶμεν εἰς σύντομον μόνον ἀναδρομὴν, χάριν συνεχείας καὶ συγκρίσεως τῶν νέων μεθόδων πρὸς τὰς παλαιάς.

Οἰκονομικοὶ λόγοι πρὸ τοῦ εὐρωπαϊκοῦ πολέμου καὶ ἡ σπάνις καουτσούκ κατὰ τὴν πολεμικὴν περίοδον ἐν Γερμανίᾳ, ἔδωσαν ὥθησιν εἰς καταπληροῦσαν ἐκτάσεως ἐρεῦνας πρὸς σύνθεσιν καουτσούκ. Δὲν μειώνει καθόλου τὴν ἀξίαν τῆς προσπάθειας καὶ τὴν τιμὴν ἡ ὁποία ὀφείλεται εἰς τοὺς πρωτεργάτας τὸ γεγονός ὅτι τὸ συνθετικὸν καουτσούκ τῆς πολεμικῆς περιόδου ὑστέρει αἰσθητῶς εἰς ἰδιότητας τοῦ φυσικοῦ προϊόντος. Αἱ διαμορφωθεῖσαι μέθοδοι ἦσαν ἐκ τῶν εὐφρεστερῶν τῆς ὀργανικῆς συνθέσεως, ἀλλ' ἄς μὴ λησμονῆται ὅτι ἐπεδίωκον τὴν παρασκευὴν ἄκρως ἰδιοτύπου κολλοειδοῦς, ἀτελέστατα γνωστῆς τότε συστάσεως, προϊόντος βραδυτάτων χημικῶν σχηματισμῶν συμβαινόντων εἰς τὰ φυτικά κύτταρα ὑπὸ τὴν θερμότητα καὶ τὸ φῶς τῶν τροπικῶν.

Βάσιν τῶν μεθόδων συνθέσεως καουτσούκ τῆς πολεμικῆς περιόδου ἀπετέλει ἡ διαπίστωσις, ὅτι κύριον συστατικὸν τοῦ φυσικοῦ καουτσούκ εἶναι ὕδρογονάνθραξ τῆς συνθέσεως (C₅H₈)_n, ἀνοικτῆς πιθανώτατα ἀλύσεως ἀπαρτιζομένης ἐκ σειρᾶς ριζῶν—CH₂.C(CH₃):CH.CH₂— καὶ ὅτι τὸ ἰσοπρένιον CH₂:C(CH₃).CH:CH₂ ὡς καὶ ἀνάλογοι ἀκόρεστοι ὕδρογονάνθρακες μὲ συζυγιακὸν σύστημα διπλῶν δεσμῶν ἔχουν τὴν ἰδιότητα νὰ πολυμερίζωνται, δίδοντες ἐλαστικὰς οὐσίας. Ὡς τοιοῦτοι βασικοὶ ὕδρογονάνθρακες ἐχρησιμοποιήθησαν κυρίως τὰ πρῶτα μέλη τῆς σειρᾶς τοῦ βουταδιενίου, καὶ διὸ τὸ

βουταδιένιον ἢ διβινύλιον, CH₂:CH.CH:CH₂, τὸ 2-μεθυλοβουταδιένιον ἢ ἰσοπρένιον, CH₂:C(CH₃).CH:CH₂, καὶ τὸ 2,3-διμεθυλοβουταδιένιον, CH₂:C(CH₃).C(CH₃):CH₂.

Ἡ παρασκευὴ τοῦ καουτσούκ ἐγένετο εἰς τρία στάδια: α) παρασκευὴ τῶν βασικῶν ὕδρογονανθράκων, ἐκ ποικιλωτάτων πρώτων ὑλῶν, β) πολυμερισμὸς πρὸς ἐλαστικὰς μάζας καὶ γ) κατεργασία τούτων, ὅπως καταστοῦν κατάλληλοι πρὸς βιομηχανοποίησιν.

Αἱ προταθεῖσαι πρῶται ὕλαι καὶ αἱ ἀντίστοιχοι μέθοδοι παρασκευῆς τῶν ὕδρογονανθράκων ὑπῆρξαν πολυάριθμοι, μέτρον ὅμως προτιμήσεως κατὰ τὴν ἐποχὴν ἐκείνην ἦτο κυρίως ἡ ἐπάρκεια. Ἐκ τῶν πενιχρῶν σχετικῶν δημοσιευμάτων φαίνεται, ὅτι κυρίως ἐχρησιμοποιήθησαν ἐν Γερμανίᾳ προϊόντα τῆς λιθανθρακοπίσεως κατὰ τὴν μέθοδον τῶν Hofmann καὶ Coutelle (π-κρεσόλη, ὕδρογόνωσις πρὸς μεθυλοκυκλοεξανόλην, ὀξειδωσις πρὸς μεθυλαδικὸν ὀξύ, μετατροπὴ τούτου εἰς διαμίδιον, ὅπερ δι' ἐξαντλητικῆς μεθυλιώσεως δίδει μεθυλοτερταμεθυλενοδιαμίνην διὰ κατεργασίας ταύτης μὲ ἄλκαλι παράγεται ἰσοπρένιον). Κατ' ἄλλην μέθοδον, ἀνεχώρουν ἐξ ἀνθρακασβεστίου καταλήγοντες εἰς διμεθυλοβουταδιένιον (ἀκετυλένιον → ἀκετόνη, ἀναγωγὴ πρὸς πινακόνην καὶ δι' ἀφυδατώσεως διμεθυλοβουταδιένιον).

Πρὸς παρασκευὴν ἐλαστικῶν μαζῶν ἐκ τῶν ὕδρογονανθράκων ἐχρησιμοποιήθη κυρίως μέθοδος αὐτοπολυμερισμοῦ. Κατ' ἀνακοίνωσιν τοῦ Gottlob ²⁾, διευθύνοντος τὰς σχετικὰς ἐργασίας παρὰ τῆ «Fr. Bayer & Co» τὸ διμεθυλοβουταδιένιον ἐτίθετο εἰς μεγάλα ἀβαθῆ δοχεῖα, τὰ ὁποῖα ἐκλείοντο στεγανῶς καὶ διετηροῦντο εἰς θερμοκρασίαν εἴτε 30° (μεθυλοκαουτσούκ H) εἴτε 70° (πρῶτον W) ἐπὶ διάστημα τριῶν ἕως πέντε μηνῶν. Μικρὰ ποσότης πολυμερισμένης ἤδη μάζης ἐπεῖχε θέσιν καταλύτου.

Τὰ οὕτω λαμβανόμενα προϊόντα πολὺ ἀπεῖχον ἀπὸ τοῦ νὰ ἐμφανίζον ἰδιότητας φυσικοῦ καουτσούκ, ὑστέρουν αἰσθητῶς εἰς πλαστικότητα καὶ ἐδυστρόπουν εἰς τὴν μετὰ θείου ἔνωσιν πρὸς ἐπίτευξιν βουλκανισμένου καουτσούκ. Μερικῶς παρεκάμφθησαν αἱ δυσχέρειαι διὰ προσμίξεως ἀζωτούχων καὶ πλαστικοποιῶν οὐσιῶν, ἐχρησιμοποιήθησαν δὲ τὰ μεθυλοκαουτσούκ ἐκεῖνα κυρίως δι' ἐβονίτην δοχείων συσσωρευτῶν τῶν ὑποβρυχίων. Συνολικῶς πα-

¹⁾ Ἔργα VII, 523—527 (1932). — Χημικά Χρονικά Α', 8—9.

²⁾ India Rubber Journal 57, 305—433 (1919).

ρεσκευάσθησαν κατά τον πόλεμον 2350 τόννοι καουτσούκ, επί δεκαπενταετίαν δ' έκτοτε δέν παρεσκευάσθη συνθετικόν καουτσούκ εις βιομηχανικήν κλίμακα.

Χαρακτηριστικά τών μεθόδων ήσαν τὰ μεγάλα χρονικά διαστήματα ἄτινα ἀπητούντο πρὸς πολυμερισμὸν τών ὑδρογονανθράκων καὶ ἡ μετριότης τών ιδιοτήτων τών προϊόντων. Ἐκτενὴ μελέτην τών ιδιοτήτων τών μεθυλοκαουτσούκ ἐδημοσίευσαν ἐσχάτως οἱ Whitby καὶ Katz³⁾.

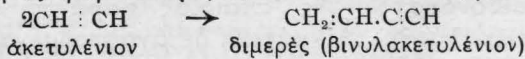
ΠΟΛΥΧΛΩΡΟΠΡΕΝΙΑ

Χλωροπρένιον.—Περὶ τὸ τέλος τοῦ 1931 τὰ

ἐρευνητικὰ ἐργαστήρια τῆς μεγάλης Ἀμερικανικῆς Ἐταιρίας Du Pont de Nemours ἐδημοσίευσαν σειρὰν ἀρτιωτάτων ἐργασιῶν⁴⁾ ἐπιστεφομένων διὰ τῆς ἀγγελίας ὅτι τὸ χλωροπρένιον (2-χλωροβουταδιένιον-1,3) οὐσία παρ' αὐτῶν ἀνακαλυφθεῖσα, πολυμερίζεται εὐκόλως πρὸς ἐξαιρετὸν συνθετικὸν καουτσούκ.

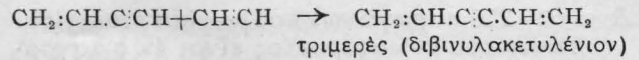
Τὸ ἱστορικὸν τῆς ἀνακαλύψεως ἔχει ὡς ἐξῆς: Ὁ Nieuwland, ἐργαζόμενος ἐπὶ θέματος ὅπως ἀσχετοῦ πρὸς τὸ συνθετικὸν καουτσούκ, παρατήρησεν ὅτι ἀκετυλένιον διοχετευόμενον διὰ πυκνοῦ ἀμμωνιακοῦ διαλύματος χαλκοχλωριδίου μετατρέπεται εἰς πολυμερῆ, διὰ καταλλήλου δὲ ἐλέγχου τών συνθηκῶν τῆς ἀντιδράσεως δύνανται νὰ ληφθοῦν τὸ διμερές, τριμερές ἢ ἀνώτερα πολυμερῆ.

Μεθοδικὴ ἔρευνα ἔδειξεν ὅτι ἐπιτελεῖται καταλυτικὴ ἐνεργοποίησις καὶ προσθήκη ἑνὸς ἐνεργοῦ μορίου πρὸς σύνθητες, περαιτέρω δὲ ἐνεργοῦ πρὸς ἤδη πολυμερές καὶ οὕτω καθεξῆς:



³⁾ Journal of Industr. and Engineering Chemistry 25, 1204—11, 1338—48 (1933).

⁴⁾ Journ. Amer. Chem. Society 53, 4197, 4203 (1931).
Τὰ δημοσιεύματα συνεχίζονται καὶ εἰς τὰ ἀκόλουθα ἔτη.



Τὰ πολυμερῆ τοῦ ἀκετυλενίου εἶναι ὑγρά, καὶ δὴ μὲ χαμηλὸν σημεῖον ζέσεως τὸ πρῶτον (5° C), τινὰ δὲ πολὺ ἐκρηκτικά. Τὰ πολυμερῆ ταῦτα εὐκόλως πολυμερίζονται περαιτέρω πρὸς διαφανῆ σκληρὰν ρητίνην ἀπρόσβλητον ἀπὸ τοὺς συνήθεις ὀργανικοὺς διαλύτες καὶ πλείοστα δραστικά ἀντιδραστήρια.

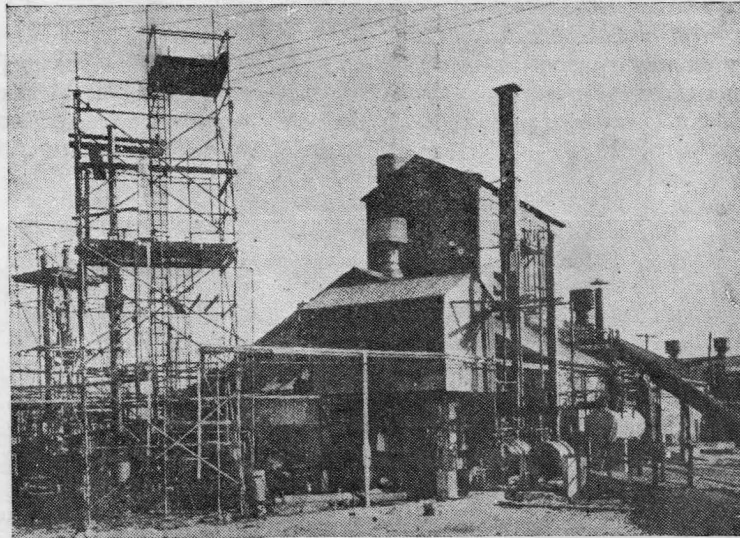
Ἐνωρὶς ἀνεγνωρίσθη ὑπὸ τοῦ Nieuwland καὶ τών συνεργατῶν του ἡ σπουδαιότης τών ἀνακαλυφθεισῶν οὐσιῶν διὰ περαιτέρω ἀντιδράσεις λόγῳ τών πολλαπλῶν δεσμῶν καὶ τών ἐνεργῶν ὑδρογόνων των. Καὶ ἤδη ἐκ τών πρῶτων δοκιμῶν ἤχθησαν εἰς

προϊὸν προσθήκης βινυλακετυλενίου καὶ ὑδροχλωρίου, τὸ 2-χλωροβουταδιένιον-1,3, CH₂:CCl.CH:CH₂, τὸ ὁποῖον ἐκάλεσαν χλωροπρένιον ὡς ἐκ τῆς ἀναλογίας του πρὸς τὸ ἰσοπρένιον. Εὗρον δὲ ὅτι, ἀντιστοίχως πρὸς τὸ ἰσοπρένιον, τὸ χλωροπρένιον εἶναι ἐπιδεκτικὸν πολυμερισμοῦ καὶ δίδει ἐλαστικὴν μάζαν ἐν πολλοῖς ἀνάλογον πρὸς τὸ καουτσούκ. Οὐσιώδη

δμως πλεονεκτικὴν διαφορὰν δεῖκνύει τὸ χλωροπρένιον, καθότι πολυμερίζεται πολὺ ταχύτερον τοῦ ἰσοπρενίου, ὡς ἐκ τῆς ἰσχυροτέρας πολικότητος τὴν ὁποίαν τοῦ προσδίδει τὸ ἄτομον τοῦ χλωρίου.

Θεωρητικὰ πορίσματα.—Ἡ ταχύτης πολυμερισμοῦ τών ὁμολόγων τοῦ χλωροπρενίου κατέστησε δυνατὴν τὴν ἐν βραχυτάτῳ χρόνῳ πλουσίαν εἰς συμπεράσματα μελέτην τοῦ μηχανισμοῦ τῆς παρασκευῆς τών μακρομοριακῶν πολυμερῶν, παρὰ τοῦ ἐκλεκτοῦ καὶ πολυπληθοῦς ἐπιτελείου τών χημικῶν τῆς Du Pont de Nemours, ὑπὸ τὴν ἡγεσίαν τοῦ Carothers.

Ἄς σημειωθῆ παραεπιπτώτως ὅτι ὀλίγους ἤδη μῆνας ἀπὸ τῆς ἀνακαλύψεως τοῦ Nieuwland εἶχον παρασκευασθῆ καὶ μελετηθῆ τελείως



Εἰκὼν 1.

Ὁ «δοκιμαστικὸς σωλὴν» τοῦ Deerwater Point, N. J., ὅπως ἐκλήθη, εἶνε ἡ πρώτη μικρὰ ἐγκατάστασις παραγωγῆς συνθετικοῦ καουτσούκ (δουπρενίου) ἐν Ἀμερικῇ. Ἰδρύθη κυρίως πρὸς πειραματισμὸν.

άνω τών 250 παραγώγων του βινυλακετυλενίου.

Ίδιαιτέρου ενδιαφέροντος είναι έν σκιαγραφή τὰ ἐξῆς πορίσματα :

1) Ὡς καί εἰς τὴν σειράν του βουταδιενίου οὕτω καί εἰς τὴν χλωροπρενικήν ὁ ἀριθμὸς τῶν ὁμολόγων, ἅτινα δίδουν συνθετικὸν καουτσούκ, εἶναι περιωρισμένον εἰς τὰ πρῶτα μέλη.

2) Ἀλκυλικὴ ὑποκατάστασις εἰς μέσην θέσιν του βουταδιενικοῦ συστήματος του χλωροπρενίου ἐλάχιστα ἐπιδρᾶ ἐπὶ τῆς ἰκανότητος πολυμερισμοῦ, ἀντιθέτως δὲ μειώνει αὐτὴν ὑποκατάστασις εἰς ἀκραίαν θέσιν καί δὴ κατὰ σχέσιν ἀντίστροφον πρὸς τὸ μέγεθος του ἀκραίου ἀλκυλο-ὑποκαταστάτου.

3) Εἰσαγωγή προσθέτου ἀτόμου χλωρίου εἰς μέσην θέσιν ἐπιταχύνει τὸν πολυμερισμόν, ἐν ᾧ εἰς ἀκραίαν τὸν ἐπιβραδύνει.

Ἐπανερχόμενοι ἐπὶ τῆς σχέσεως ταχυτήτων πολυμερισμοῦ ἰσοπρενίου καί χλωροπρενίου ἦν οἱ ἐρευνηταὶ τῆς εὐλόγως ἀποδίδουν εἰς διαφοράν πολικότητος προσφυῶς παριστωμένην ὡς $-(CH_2:C(CH_3).CH:CH_2)^+$ καί $-(CH_2:CCl.CH:CH_2)^+$ θὰ ἠθέλαμεν νὰ ὑπενθυμίσωμεν ὅτι ἡ πολικότης εἶναι κυρίως στερεοχημικῶς νοητή.

4) Γενικὸν συμπέρασμα εἶναι ὅτι πρωτεύοντα ρόλον κατὰ τὸν πολυμερισμόν παίζουν τὰ ἀκραία ὑδρογόνα.

Ἐξόχως ἐνδιαφέρουσα θεωρητικῶς εἶναι ἡ συμβολὴ τῶν ἐπὶ του χλωροπρενίου ἐργασιῶν εἰς τὴν διαφώτισιν του δυσκόλου προβλήματος του βουλκανισμοῦ. Ἐπέκτασις ὁμοῦ ἐπὶ του θέματος τούτου θὰ ἀπῆται περισσότερον χώρον.

Ἰδιότητες τῶν πολυχλωροπρενίων.—Τὰ πολυμερῆ του χλωροπρενίου (πολυχλωροπρενία) παρουσιάζουν κατὰ περίεργον σύμπτωσιν ἰδιότητας αἵτινες ἀμέσως τὰ κατατάσσουν ὡς τὰ ἄριστα ἀναπληρώματα του φυσικοῦ καουτσούκ, δυνάμενα μάλιστα νὰ βιομηχανοποιηθοῦν μετὰς αὐτὰς ἀκριβῶς ὡς ἐκεῖνο μεθόδους. Αἱ ἰδιότητες αὗται εἶναι αἱ ἐξῆς :

Χλωροπρενιον παραμένον ἐν τῷ σκότει εἰς συνήθη θερμοκρασίαν πολυμερίζεται τελείως

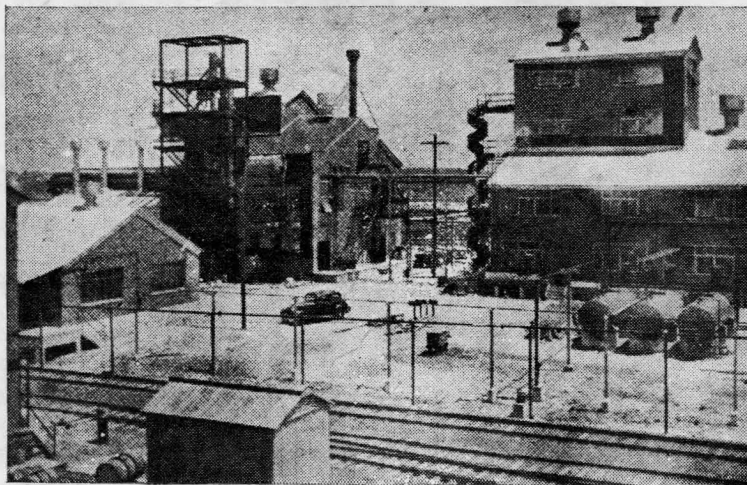
μετὰ 10 ἡμέρας πρὸς ἐλαστικὴν μάζαν διαφανῆ ἀνάλογον πρὸς τὸ βουλκανισμένον καουτσούκ, δηλαδὴ οὐσίαν μὴ πλαστικὴν, διογκουμένην ἀλλὰ μὴ διαλυομένην εἰς ὄργανικούς διαλύτες. Τὸ πολυμερὲς τοῦτο ἐκλήθη μ-πολυμερὲς καί προφανῶς εἶναι ἀκατάλληλον πρὸς βιομηχανοποίησιν. Ἐάν ὁμοῦ ὁ πολυμερισμὸς ἐκτελεσθῆ μερικῶς μόνον καί τὸ πολυμερὲς χωρισθῆ ἀπὸ τοῦ παραμένον μονομερέος, ἐπιτυγχάνεται πλαστικὴ ἡμιπολυμερισμένη μάζα, τὸ α-πολυμερὲς, καθ' ὅλα ἀνάλογον πρὸς τὸ ἀκατέργαστον καουτσούκ, διαλυόμενον εἰς διαλύτες, μαλασόμενον ἐπὶ μαλακτῆρων καί δυνάμενον νὰ περιλάβῃ ἐν τῇ μάζῃ λεπτόκοκκα προσμίγματα. Ἄπλη θέρμανσις του α-πολυμεροῦς ἀρκεῖ διὰ νὰ ἐπιφέρῃ τὴν πλήρη σταθεροποίησιν. Τὸ φαινόμενον εἶναι ἐκπληκτικῶς ἀνάλογον μετὰ τὸν βουλκανισμόν του καουτσούκ διὰ θερμάνσεως. Ἡ ἔκφρασις δὲν πρέπει νὰ θεωρηθῆ ὑπερβολικὴ ἂν ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὅτι τὰ πολυμερῆ του βουταδιενίου καὶ ὁμολόγων δυσκολώτατα δίδουν βουλκανισμένον καουτσούκ,

ἐν ᾧ ἐν προκειμένῳ χαρακτηριστικὴ εἶναι ὄχι μόνον ἡ εὐκολία τῆς σταθεροποιήσεως, ἀλλὰ καί ἡ παντελής ἔλλειψις θείου. (Ἡ θεωρητικὴ σημασία του ἄνευ θείου βουλκανισμοῦ εἶναι ἀξιοσημείωτος, καθόσον ἐνίσχυει τὴν ἄποψιν τῶν Ostwald καί Whitby ὅτι ὁ βουλκανισμὸς εἶναι ἰδιάζων καταλυτικὸς πολυμερισμὸς).

Θεμελιώδεις τεχνολογικαὶ ἐργασίαι ἔδωσαν

τὰς συνθήκας ὑπὸ τὰς ὁποίας ἐπιτυγχάνεται τὸ μέγιστον τῶν χρησίμων φυσικοχημικῶν καί μηχανικῶν ἰδιοτήτων τῶν πολυχλωροπρενίων.

Τὸ ἐξ α-πολυχλωροπρενίου ἀποτελούμενον συνθετικὸν καουτσούκ ἐκλήθη δουπρένιον (ἐκ του ὀνόματος τῆς Ἑταιρίας παρὰ τῇ ὁποίᾳ ἀνεκαλύφθη). Αἱ κάτωθι δὲ ἀναφερόμεναι ἰδιότητες τὸ προϊόν τοῦτο ἀφορᾷ⁵⁾. Εἶναι προφανές ὅτι βουλκανισμένον δουπρένιον εἶναι τὸ μ-πολυχλωροπρενιον.



Εἰκὼν 2.

Τὸ πρό τινων μηνῶν τεθὲν εἰς λειτουργίαν νεώτερον ἐργοστάσιον δουπρενίου τῆς ἐταιρίας Du Pont de Nemours, ἐτησίας παραγωγῆς 500 τόννων.

⁵⁾ The Duprene Manual, 1934.

Πλαστικότητα.—Ός και εις τὸ φυσικὸν καουτσούκ, ποικίλλει μετὰ τῆς θερμοκρασίας καὶ εὐνοεῖται ὑπὸ τῆς παρουσίας λιπαντικῶν κ.ἄ., ὥστε νὰ καταστῆ δυνατὴ ἡ σχηματοποίησις τῆς μάζης. Μετὰ τὸν βουλκανισμόν ἡ πλαστικότης ἐξαφανίζεται.

Εὐστάθεια.— Ἰγνη ὀργανικῶν τινῶν οὐσιῶν (πολυφαινόλαι, κινόναι κ.ἄ.) καθιστοῦν τὸ α-πολυμερές εὐσταθές ὥστε νὰ μὴ αὐτοβουλκανισθῆ. Ἀντιθέτως ἄλλαι οὐσίαι ἐπιταχύνουν κατ' ἐπιθυμίαν τὸν βουλκανισμόν (μεταλλοξειδία, βενζιδίνη κ.ἄ.).

Ἐλαστικότης.—Εἶναι σχεδὸν ὅση καὶ εἰς τὸ φυσικὸν καουτσούκ (μέχρις 800—1000 % ἐπιμήκυνσις κατὰ τὴν ρῆξιν).

Ἀντοχή ρήξεως.— Πλησιάζει τὰ μεγέθη τοῦ φυσικοῦ καουτσούκ, κυμαινομένη μετὰξὺ 150—200 χλγρ. κατὰ τετρ. ἐκ. περίπου.

Πυκνότης.—Εἶναι διὰ τὸ ἀμιγές προϊόν 1,23, ἐνῶ τοῦ καουτσούκ δὲν ὑπερβαίνει τὸ 0,92.

Ἀνθεκτικότης εἰς ἀντιδραστήρια.— Ὑπερέχει τοῦ φυσικοῦ καουτσούκ ὡς πρὸς τὴν ἀνθεκτικότητα εἰς πολλοὺς ὀργανικοὺς διαλύτες. Εἰς ἀρωματικούς ὁμῶς καὶ χλωροφόρους διαλύτες συμπεριφέρεται ὡς τὸ φυσικόν. Εἶναι ἀνθεκτικώτερον τοῦ καουτσούκ εἰς ὀξέα, ὄζον, ἐπίδρασιν ἡλιακῶν ἀκτίνων καὶ συνεπῶς εἰς τὴν παλαιώσιν γενικῶς.

Δείγματα τοῦ νέου συνθετικοῦ καουτσούκ παρακολουθούμενα ἐπὶ τετραετίαν ὑπὸ τοῦ γράφοντος παρουσιάζουν ἀρίστην ἀντοχὴν εἰς φυσικὴν παλαιώσιν.

Διαπερατότης.— Ἡ ἀντίστασις ἦν παρουσιάζει εἰς τὴν διαπίδυσιν ὕδρογόνου καὶ ἡλίου εἶνε διπλάσια τῆς τοῦ φυσικοῦ καουτσούκ.

Ἀντοχή εἰς ἔλαια.— Ἡ περισσότερον ἐκτιμηθεῖσα ἰδιότης τοῦ πολυχλωροπρενίου (δουπρενίου) εἶνε ὅτι καὶ ὀλίγον μόνον διογκοῦται εἰς ἔλαια ἀλλὰ καὶ ἐλάχιστα χάνει τὴν μηχανικὴν του ἀντοχὴν, ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ φυσικόν.

Τὸ δουπρένιον εἶνε ἀνθεκτικώτερον τοῦ φυσικοῦ καουτσούκ εἰς τὴν διαβροχὴν ὑπὸ τοῦ ὕδατος, ὡσαύτως δὲ λόγῳ τῆς μεγάλης περιεκτι-

κότητος εἰς χλώριον (40 %) εἶνε δυσκαυστότερον.

Τὸ δουπρένιον εἶνε τὸ μόνον συνθετικὸν καουτσούκ τὸ ὁποῖον δίδει φάσμα πλέγματος ὅπως τὸ φυσικόν, περαιτέρω δὲ παρουσιάζει φαινόμενον Joule.

Γαλακτώματα.— Πολλοῦ λόγου ἄξιον εἶνε ὅτι τὸ δουπρένιον δύναται νὰ παρασκευασθῆ καὶ εἰς γαλακτώμα ἐντελῶς ἀνάλογον πρὸς τὸ φυσικὸν λατικόν. Ἀναλόγως τοῦ βαθμοῦ πολυμερισμοῦ, μετὰ τὴν ξήρανσιν ἀπομένει εἴτε πλαστικόν εἴτε βουλκανισμένον καουτσούκ. Λόγῳ τοῦ ἐξόχως μικροῦ μεγέθους τῶν

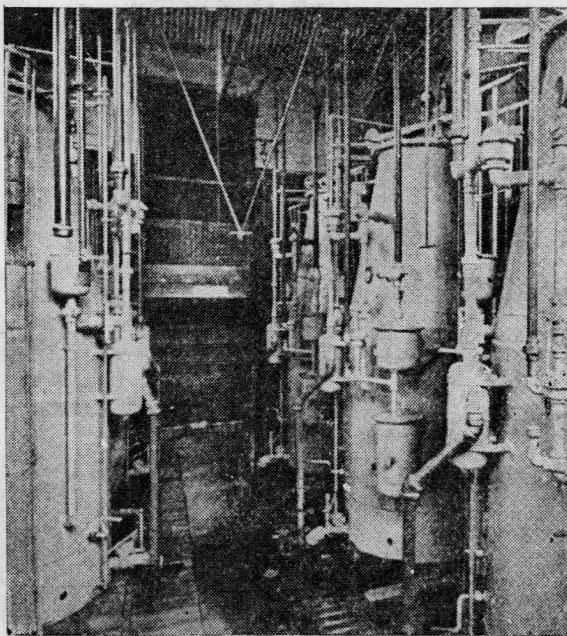
σωματιδίων (0,1—1μ) τὸ γαλακτώμα δουπρενίου εἶνε διαποτιστικώτερον τοῦ φυσικοῦ λατικοῦ.

Βιομηχανικὴ παρασκευὴ τοῦ δουπρενίου.— Αἱ ἱκανοποιητικαὶ ἰδιότητες τοῦ ἐκ χλωροπρενίου συνθετικοῦ καουτσούκ ἔδωσαν ἀμέσως ἐλπίδας εὐρείας ἐφαρμογῆς του, ἰδίως εἰς χρήσεις, ὅπου ὑπερέχει τοῦ φυσικοῦ καουτσούκ. Πρὸς δοκιμὴν τῆς ἐν βιομηχανικῇ κλίμακῃ παρασκευῆς του ἐθεωρήθη σκόπιμον νὰ γίνῃ ἀπ' εὐθείας ἱκανοῦ μεγέθους ἐγκατάστασις, ὥστε νὰ φανοῦν τὰ τεχνικὰ προβλήματα τὰ ὁποῖα θὰ παρουσίαζεν ἡ εἰς ὄγκον παραγωγή.

Ἰδρύθη οὕτω πρὸ τριετίας ὁ περίφημος γιγαντιαῖος «δοκιμαστήκις σωλὴν τοῦ Deepwater Point» (εἰκ.1) εἰς τὸν ὁποῖον παρεσκευάσθησαν αἱ πρῶται βιομηχανικαὶ ποσότητες δουπρενίου καὶ ἐμελετήθησαν αἱ καταλληλότεραι συνθηκαὶ ἱκανοποιητικῶν ἀποδόσεων. Εἰς τὸ μικρὸν αὐτὸ ἐργοστάσιον, τὸ ὁποῖον ἀπὸ τῆς ἰδρύσεώς του διαρκῶς ἠλλάσσει μορφήν λόγῳ προσθηκῶν δοκιμαστικῶν τμημάτων, πλεῖστα τῶν ὁποίων προσηρμύσθησαν ἔξω τοῦ κτιρίου, παρεσκευάσθησαν μέχρι σήμερον περὶ τὰ 200.000 χιλιόγραμμα συνθετικοῦ καουτσούκ, λόγῳ δὲ τῆς μεγάλης ζητήσεως ἰδρύθη καὶ ἐτέθη ἐσχάτως εἰς λειτουργίαν κανονικὸν ἐργοστάσιον δυναμικότητος 500.000 χιλιογράμμων κατ' ἔτος (εἰκ. 2) *).

Ἡ τεχνικὴ τῆς βιομηχανικῆς παρασκευῆς του περιλαμβάνει τὰς κάτωθι φάσεις:

* Gosler, I. Rubber World 93, Nov. 1935.



Εἰκὼν 3.

Ἐσωτερικὸν τοῦ ἐργοστασίου δουπρενίου. Ἀεριογόνος συστοιχία παραγωγῆς τοῦ ἀκετυλενίου.

- 1) $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$, άκετυλένιον.
 2) $\text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{καταλύτης}} \text{HC} : \text{C} : \text{CH} : \text{CH}_2$, βινυλακετυλένιον.
 3) $\text{HC} : \text{C} : \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{HCl} \xrightarrow{\text{καταλύτης}} \text{H}_2\text{C} : \text{CCl} : \text{CH} : \text{CH}_2$, χλωροπρένιον.
 4) Μερικός πολυμερισμός προς πλαστικόν πολυμερές (άκατέργαστον καουτσούκ).
 5) Περαιτέρω κατεργασία έπιτελουμένη εις τὰ συνήθη έργοστάσια καουτσούκ.

Κατά τὰς τρεῖς πρώτας φάσεις τῆς παρασκευῆς γίνονται χειρισμοί μετέραστίους όγκους αερίων λίαν έκρηκτικῶν, ὥστε απαιτοῦνται προσοχή καί ειδικά προσταξίαι.

Τὸ άκετυλένιον, παραγόμενον εις μεγάλα αεριογόνα (εἰκ. 3) καί καθαριζόμενον, διοχετεύεται εις τὸν καταλύτην, ἥτοι διάλυμα άμμωνιοχλωριδίου καί χαλκοχλωριδίου. Διά νά μή παραχθοῦν άνώτερα πολυμερή, τὸ παραγόμενον διμερές (μονοβινυλακετυλένιον) άπάγεται ταχέως έντός ρεύματος άκετυλενίου, άφουδατοῦται, καθαρίζεται άπό συμπαρομαρτοῦντα παραπροϊόντα καί χωρίζεται άπό τὸ άκετυλένιον διά ψύξεως, συμπυκνώσεως καί κλασματώσεως (εἰκ. 4). Εἰδική διάταξις άνανεώνει τὸν καταλύτην καί άφαιρεῖ τὴν σχηματιζομένην βαθμιαίως πίσσαν.

Τὸ στάδιον 3 εἶναι άνάλογον πρὸς τὸ 2. Τὸ καθαρὸν βινυλακετυλένιον μεθ' ὕδροχλωρικοῦ όξέος διαβιβάζονται δι' όμοίου καταλύτου, ἵνα δέ προληφθῆ ὁ σχηματισμός διχλωροβουτενίου, άπάγεται τὸ παραγόμενον χλωροπρένιον εις ρεῦμα βινυλακετυλενίου. Ἀκολουθεῖ καθαρισμός, χωρισμός τοῦ χλωροπρενίου διά κλασματώσεως καί τέλος μερικὸς πολυμερισμός μετὰ πρόσμιξιν σταθεροποιητικῶν οὔσιων, πρὸς

μᾶζαν καθ' ὅλα σχεδὸν άνάλογον πρὸς τὸ άκατέργαστον καουτσούκ.

Ἐφαρμογαί.—Καίτοι τὸ δουπρένιον στοιχίζει σήμερον περὶ τὰ 2 δολλάρια κατὰ χιλιόγραμμον, ἥτοι πενταπλάσιον περίπου τοῦ φυσικοῦ καουτσούκ, αἱ έφαρμογαί του εἶναι πολυάριθμοι. Εὐρέθη καταλληλότατον διά σωλήνας μεταγγίσεως πετρελαίου καί βενζίνης, έλαίου, δραστικῶν ὑγρῶν κλπ. Χρησιμοποιεῖται πολλὰ

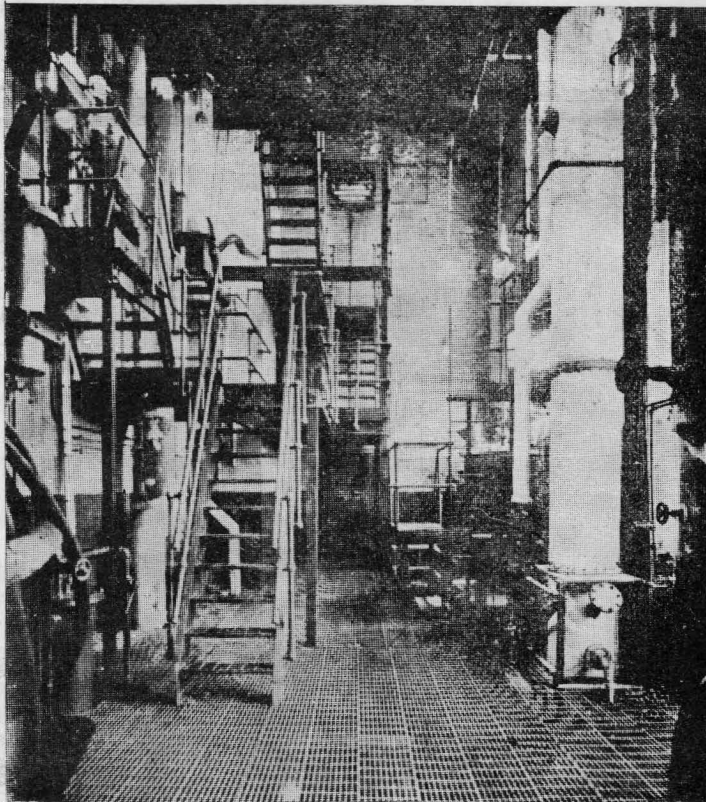
πλῶς εις τὴν τυπογραφίαν, λιθογραφίαν, εις κατασκευὴν ἱμάντων μεταφορᾶς έντός χημικῶν έργοστασίων, βαλβίδων, πρὸς έπένδυσιν δεξαμενῶν καί δαπέδων, ὡς συνδετικὸν εις σκευάσας άμιάντου ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν, δι' άτμοστεγῆ παρεμβύσματα, πρὸς κατασκευὴν ειδικῶν καλωδίων καί πλείστας άλλας ειδικὰς χρήσεις.

Οἱ λόγοι τῆς προτιμῆσεως του ένδιαφέρουν τὴν τεχνολογίαν τοῦ καουτσούκ· ἥμποροῦν όμως νά συνοψισθοῦν εις τὴν ὑπεροχὴν τῶν ιδιοτήτων του διά τὰς ειδικὰς αὐτὰς έφαρμογὰς. Νέαι δυνατότητες πλεονεκτικῆς χρησιμο-

ποιήσεως καθημερινῶς γίνονται γνωσταί, δέν διαφεύγει δέ τὴν αντίληψιν οὔδενός δι τὴν έπιτελεσθεῖσαν ἤδη πρόοδον εις τὴν κατὰ μέγας ποσότητος παρασκευὴν του, άποτελεῖ τὸ νέον τοῦτο συνθετικὸν καουτσούκ τὸ κατὰ φύγιον τοῦ έφοδιασμοῦ εις καουτσούκ κάθε βιομηχανικῶς προηγμένης χώρας εις περίπτωσιν πολεμικοῦ άποκλεισμοῦ.

ΤΟ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΝ ΚΑΟΥΤΣΟΥΚ ΕΙΣ ΤΗΝ ΣΟΒΙΕΤΙΚΗΝ ΡΩΣΣΙΑΝ

Εἰς τὴν Ρωσσίαν άνευέωθη άπό τινος τὸ ένδιαφέρον περὶ τὸ συνθετικὸν καουτσούκ, καί



Εἰκὼν 4.

*Άνω τμήμα τῶν στηλῶν καθαρισμοῦ τοῦ βινυλακετυλενίου εις έργοστάσιον συνθετικοῦ καουτσούκ.

δή βραχύ πρό της εμφάνισης του δυπρενίου, όποτε είχαν κάμει άξιολόγους προόδους εις μεθόδους ταχείου πολυμερισμού του βουταδιενίου, διά των όποιων έπιτυγχάνουν και καλής ποιότητος προϊόν. Αναφέρεται *) ότι εις τό ύπ' άριθ. 1 έργοστάσιον του Jaroslavl, όπου έργάζονται με άφειτηριάν τό βουταδιένιον, παρασκευάζουν τοϋτο εύκόλως διά νέας καταλυτικής μεθόδου του Lebedew έξ άλκοόλης ⁸⁾. Η άπόδοσις είναι περί τά 25 %^ο. Ο πολυμερισμός, έπισταμένως μελετηθείς έσχάτως, γίνεται άρκατά συντόμως βοηθεία καταλύτου μεταλλικού νατρίου λεπτότατα καταμερισμένου επί κτενίων σιδήρου. Τό άέριον θερμαίνεται άρχικώς εις μέγαν κλίβανον εις 30° C ύπό πίεσιν 5 άτμοσφαιρών και μόλις άρχίσει ή αντίδρασις άκολουθεϊ ήπία έξωτερική ψύξις πρός άπορρόφησιν της έκ του έξωθέρμου πολυμερισμού θερμότητος. Η μέση θερμοκρασία κατά τόν πολυμερισμόν είναι 65° και ή πίεσις 8 άτμ.

Η άπόδοσις, έξαρτωμένη κυρίως έκ της εύστόχου τρήσεως της άρμοζούσης έκάστοτε θερμοκρασίας, φθάνει τά 80 %^ο. Η διάρκεια της θερμάνσεως είναι 3—4 ήμέραι και άκολουθεϊ διάστημα «ώριμάνσεως» της μάζης, 6—15 ήμερών. Η σύγκρισις των χρονικών τούτων διαστημάτων πρός τά άπαιτηθέντα έν Γερμανία κατά τόν πόλεμον έμφανίζει βεβαίως σημαντικήν πρόοδον. Τό οϋτω παραγόμενον καουτσούκ καλεϊται SKB (άπό τά άρχικά των λέξεων Συνθετικόν Καουτσούκ της μεθόδου B) και χρησιμοποιεϊται εύρέως έν Ρωσσία ως μερική πρώτη ύλη της βιομηχανίας του καουτσούκ.

Έκ παραλλήλου με την βιομηχανικήν παρασκευήν καουτσούκ SKB έχουν ήδη γίνει έν Ρωσσία μεγάλαί έγκαταστάσεις πρός παραγωγήν και άλλων τύπων συνθετικού καουτσούκ και συγκεκριμένως: 1) του SKA, ήτοι καουτσούκ βουταδιενίου παραγομένου όμως έκ πετρελαίου, 2) του Sovprene, τό όποιον δέν είναι άλλο άπό τό περιγραφέν ήδη πολυχλωροπρένιον και 3) του Thiookol, τό όποιον, έσχάτως έπίσης γνωσθέν, είναι άμερικανικής έπινοήσεως συνθετικόν προϊόν κάπως άνάλογον εις τάς ιδιότητας πρός τό δουπρένιον, παρασκευαζόμε-

νον δι' έπιδράσεως νατριοπολυσουλφιδίου επί αιθυλενίου. Η έντύπωσις του γράφοντος είναι ότι τό Thiookol (ή κατά παλαιότεραν όνομασίαν Resinit) ύπολείπεται εις μηχανικάς ιδιότητας του δουπρενίου, ίδια δ' εις ύψηλάς πωσ θερμοκρασίας.

Τά κάτωθι στατιστικά στοιχεία έγνώσθησαν διά την ρωσικήν βιομηχανίαν ⁹⁾: Παραγωγή συνθετικού καουτσούκ κατά τό 1932 375 τόννοι, τό 1933 2.370 τόννοι. Διά τό 1937 προϋπολογίζουν παραγωγήν 20.000 τ. και πρός τοϋτο ιδρύουν άνάλογα έργοστάσια. Έντύπωσιν έκαμε πρός διετίας ή όργάνωσις μεγάλης διαδρομής 17 αυτοκινήτων εις την Κεντρικήν Άσίαν με σκοπόν νά δοκιμάσουν συγκριτικώς την άντοχήν των έκ διαφόρων καουτσούκ κατασκευασθέντων έλαστικών έπισώτρων. Τά έκ συνθετικού καουτσούκ SKB διήνυσαν κατά μέσον όρον 3—4000 χιλιομέτρα, έναντι 20—30.000 χιλιομέτρων άντοχής των έκ φυσικού καουτσούκ.

ΝΕΩΤΑΤΑΙ ΕΠΙΤΥΧΙΑΙ ΕΝ ΓΕΡΜΑΝΙΑ

Μεγάλη μυσικότης καλύπτει τάς νεωτέρας γερμανικάς έπιτυχίας επί του θέματος. Έκ πολλών όμως ένδείξεων, ως οι πίνακες προνομίων και σποραδικά δημοσιεύματα, συνάγεται ότι έπετελέσθη έσχάτως σημαντική πρόοδος τόσον εις την ανάπτυξιν μεθόδων ταχείας παραγωγής όσον και εις την ποιότητα του συνθετικού καουτσούκ. Η γερμανική κυβέρνησις πρότινων μηνών άνεκοίνωσεν ότι ή αυτάρκεια εις καουτσούκ είναι πλέον ζήτημα λελυμένον, χάρις εις τά γερμανικά έργοστάσια, άπό του παρελθόντος έτους.

Εις την έφετεινήν εκθεσιν αυτοκινήτων έν Βερολίνω έξετέθησαν δύο έλαστικά έπίσωτρα έχοντα διανύσει 25.000 χιλιομέτρων. Τό έν ήτο σύνηθες έπίσωτρον έκ φυσικού καουτσούκ, τό άλλο δέ περιείχε 25%^ο του νέου γερμανικού συνθετικού καουτσούκ Buna (=Butadien-Natrium Kautschuk), και έν τούτοις έδεικνυε μόνον τά 0,74 της φθοράς του πρώτου. Ποικίλα βιομηχανικά είδη κατεσκευάσθησαν ήδη έκ Buna και απέδωσαν πολυ ίκανοποιητικά άποτελέσματα έν τή χρήσει.

*) I. Akobzhanov, Rubber Chemistry and Technology 8, 431 (1935).

⁸⁾ Άγγλ. Προνόμ. 331.482 (1930).

⁹⁾ I. Rubber World 91, 60 (Okt. 1934).

ΕΠΙ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΞΕΤΑΣΕΩΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΠΥΡΕΘΡΟΥ

Υπό του κ. Κ. Ι. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΥ, χημικού

Ἐκ τῶν ἀνθέων πυρέθρου τοῦ σποδοφυτοφύλλου (*Pyrethrum cinerariaefolium* Willd), φυτοῦ Ἰθαγενεῦς τῆς Δαλματίας, τοῦ ὁποίου ἡ καλλιέργεια εἰσήχθη εἰς τὰς πλείστας χώρας τοῦ παλαιοῦ καὶ νέου κόσμου, τελευταίως δὲ καὶ παρ' ἡμῖν, παραλαμβάνονται δι' ἐκχυλίσεως, συνήθως διὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος, ὕλαι ἀπαντῶσαι εἰς μικρὰ ποσὰ εἰς τὰ ἄνθη ταῦτα, χαρακτηριζόμενα δὲ ἐκ τῆς δηλητηριώδους ἐνεργείας, τὴν ὁποίαν ἔχουν ἐπὶ τῶν ἐντόμων καὶ μόνον. Τὸ ἐκχύλισμα τοῦτο τοῦ πυρέθρου φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον πρὸς παρασκευὴν τῶν διαφόρων παρασκευασμάτων ἢ δρογῶν πρὸς καταπολέμησιν τῶν ἐντόμων.

Διὰ τὸν ἔλεγχον τῶν ἀρκετὰ ὑψηλῆς τιμῆς ἐκχυλισμάτων τούτων, ὡς καὶ τῶν ἐξ αὐτῶν παρασκευασμάτων, τὰ ὁποῖα ἔχουν σήμερον εὐρυτάτην κυκλοφορίαν, πρὸς ἀποφυγὴν τῶν νοθειῶν αὐτῶν, ἐχρησιμοποιοῦντο ἄλλοτε βιολογικὰ μέθοδοι, αἱ ὁποῖαι ἐβασίζοντο ἐπὶ τοῦ καθορισμοῦ τῆς ἐντομοκτονίας αὐτῶν ἐνεργείας. Κατόπιν δὲ τῶν ἐργασιῶν τῶν H. Staudinger καὶ L. Ruzicka ἐπὶ τῶν ἐνώσεων αὐτῶν καὶ τοῦ καθορισμοῦ τῆς χημικῆς αὐτῶν συντάξεως ἐπρόταθησαν καὶ ἀσφαλεῖς χημικὰ μέθοδοι ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν τῆν ἐντομοκτόνων δραστικῶν συστατικῶν τοῦ ἐκχυλίσματος τοῦ πυρέθρου.

Ὑπὸ τῶν ἄνω ἐρευνητῶν ἐδείχθη ὅτι ἡ ἐντομοκτονία ἰδιότης τοῦ πυρέθρου ὀφείλεται εἰς τὰς εἰς μικρὰ ποσὰ ἐν αὐτῷ περιεχομένας πυρεθρίνας I καὶ II. Αἱ πυρεθρίνας εἶναι ἐστέρες, τῶν ὁποίων τὸ ἀλκοολικὸν συστατικόν, κοινὸν εἰς ἀμφοτέρας, περιέχον δὲ καὶ μίαν κετονικὴν ὁμάδα, εἶναι ἢ πυρεθρολόνη (μεθυλο-πενταδιενυλο-κυκλοπεντανολόνη, τύπος I). Τὰ δὲ ἕτερα συστατικὰ τῶν ἐστέρων τούτων, τὰ ὀξέα, εἶναι τῆς μὲν πυρεθρίνης I τὸ διμεθυλο-ισοβουτενυλοτριμεθυλενο-καρβονικὸν ὄξύ, τὸ ὁποῖον καὶ χρυσανθεμο-μονοκαρβονικὸν ὄξύ ἐκλήθη (τύπος II), τῆς δὲ πυρεθρίνης II ἐστεροξύ τι, ὁ μονομεθυλεστήρ ἀναλόγου πρὸς τὸ προηγού-

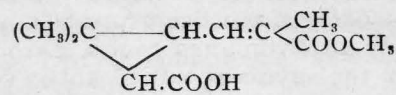
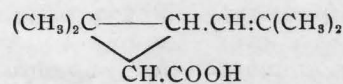
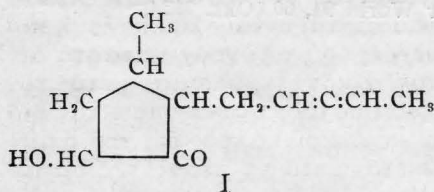
δὲ κατόπιν ἐστεροποιήσεως αὐτῶν ἀναφαίνεται ἡ δηλητηριώδης ἐνέργεια τῶν ἐστέρων.

Οἱ J. Ripert καὶ O. Gaudin ἔδειξαν ὅτι ἡ πυρεθρίνη II ἐνεργεῖ ἐπὶ τῶν ἐντόμων δηλητηριωδέστερον τῆς πυρεθρίνης I, ἂν καὶ μίγμα τῶν δύο τούτων ἐνώσεων εἰς ἴσην περίπου ἀναλογία, ὡς ἀπαντᾷ καὶ εἰς τὰ φυτὰ, ἔχει ἰσχυροτέραν ἐντομοκτόνον ἐνέργειαν ἐκάστης τῶν δύο πυρεθρινῶν χωριστά.

Ἐν τῷ ἐκχυλίσματι τοῦ πυρέθρου συνυπάρχουν καὶ ἄλλοι ἐστέρες, καὶ δὴ μετὰ γλυκερίνης κυρίως, διαφόρων ὀργανικῶν ὀξέων, ἐν οἷς ἀνευρέθησαν τὰ ὀξέα: πρωτοκατεχικὸν καὶ μεθυλωμένον αὐτοῦ παράγωγον, λαυρικόν, παλμιτικόν, ἐλαϊκόν, λινολικόν, λινολενικόν κ.ἄ., ὡς καὶ προϊόντα ὀξειδώσεως τῶν ἀκορέστων ὀξέων.

Εἰς τὰ κύτταρα τῶν φυτῶν αἱ πυρεθρίνας εὐρίσκονται ἐν διαλύσει ἐντὸς τῶν γλυκεριδίων τῶν λιπαρῶν καὶ ἀκορέστων ὀξέων. Κατὰ τὴν μακρὰν ἐναποθήκευσιν τῶν φυτῶν ἐπιτελοῦνται ὀξειδώσεις ἐν τῷ μορίῳ τῶν ἀκορέστων κυρίως ὀξέων. Τὰ προϊόντα ταῦτα τῆς ὀξειδώσεως χαρακτηρίζονται ἐκ τῆς δυσδιαλυτότητος αὐτῶν εἰς τὸν πετρελαϊκὸν αἰθέρα, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον καθιστᾷ ἀτελεῖ τὴν παραλαβὴν τῶν ἐγκεκλεισμένων πυρεθρινῶν δι' ἐκχυλίσεως. Τότε ἐπιβάλλεται νὰ ἐκτελῶνται νέαι ἐκχυλίσεις, δι' αἰθέρος ὁμοῦς ἢ χλωροφορμίου, ὅποτε αἱ πυρεθρίνας παραλαμβάνονται ποσοτικῶς. Περαιτέρω παρατηρήθη ὅτι κατὰ τὴν ἐναποθήκευσιν τῶν ἀνθέων τῶν φυτῶν αὐτῶν σχηματίζεται καὶ μεθυλοπυρεθρολόνη, μὴ κεκτημένη ἐντομοκτόνος ἰδιότητος, ἡ ὁποία δὲν ἀποτελεῖ συστατικὸν τῶν προσφάτως συλλεγέντων ἀνθέων.

Ἐκτὸς τῶν ἀλλοιώσεων τούτων, αἱ ὁποῖαι κυρίως ἀντανάκλουν εἰς τὴν περιεκτικότητα τῶν ἀνθέων εἰς πυρεθρίνην, ἐλαττώνουσαι ταύτην, παρατηρήθη ὅτι καὶ τὰ ἐκχύλισμα τοῦ πυρέθρου χάνουν ὀλίγον κατ' ὀλίγον τὴν τοξικὴν ἐπὶ τῶν ἐντόμων ἐνέργειαν αὐτῶν. Πολλοὶ ἐρευνηταὶ προσδιώρισαν τὰς ἀλλοιώσεις τῶν



μενον συντάξεως δικαρβονικοῦ ὀξέος, τοῦ χρυσανθεμο-δικαρβονικοῦ ὀξέος (τύπος III).

Αἱ ἐνώσεις αὗται, τὰ ὀξέα καὶ ἡ πυρεθρολόνη, δὲν κέκτηνται τοξικὴν ἐνέργειαν, μόνον

πυρεθρινῶν, τὰς ὑπὸ τοῦ ἠλιακοῦ ἢ ἠλεκτρικοῦ φωτὸς προκαλουμένας. Οὕτως εἰς ἐκχύλισμα πυρέθρου ἀναμιχθὲν μὲ τάλκη καὶ ἐκτεθὲν ἐπὶ 16 ὥρας εἰς τὸ φῶς ἠλεκτρικοῦ λαμπτήρος 1000

Watt κατεστράφη τελείως ή πυρεθρίνη I.

Έκ τών άνωτέρω σαφώς καταφαίνεται ή σημασία, τήν όποιαν κέκτηται μία άκριβής μέθοδος αναλύσεως τών έκχυλισμάτων του πυρέθρου, βασιζομένη επί τών χημικών ιδιοτήτων τών περιεχομένων πυρεθρινών. Τοιαύται μέθοδοι αναλύσεως έπρωτάθησαν πολλαί, διακρινόμεναι εις τρεις κατηγορίας, και δη:

1) Εις μεθόδους προσδιορισμού τής καρβονυλικής ομάδος τής πυρεθρολόνης.

2) Εις μεθόδους βασιζομένας εις τήν αναγωγικήν ικανότητα τής πυρεθρολόνης και

3) Εις μεθόδους προσδιορισμού τών χρυσανθεμοκαρβονικών όξέων.

Εις τήν πρώτην κατηγορίαν άνάγεται ή άρχειότερα υπό τών Staudinger και Harder προταθείσα μέθοδος. Κατά ταύτην τό πετρελαϊκόν έκχύλισμα διαλύεται εις μεθυλαλκοόλην, ψύχεται ίσχυρως πρός άπομάκρυνσιν τών έστέρων τών λιπαρών όξέων και τών ρητινικών όξέων και κατακρημνίζεται δια σεμικαρβαζιδίου ή ύπάρχουσα πυρεθρίνη. Δια προσδιορισμού ειτα του άζώτου τής σεμικαρβαζόνης κατά Kjeldahl ύπολογίζεται ή εις πυρεθρίνην περιεκτικότης τής άρχικής ούσιας. Η μέθοδος αύτη παρουσιάζει άτελείας, καθ' όσον μέρος μόνον τών λιπαρών όξέων και τών έστέρων αύτων κατά τήν ψύξιν άπομακρύνεται, έν φ' τά φαινολογικώς άπομακρύνονται, λόγω τής μεγάλης αύτων διαλυτότητος εις άλκοόλην, παραμένουν έν διαλύσει έπηρεάζοντα τήν άκρίβειαν τής μεθόδου. Έκτός τούτου μικρά ποσά τής κετοναλκοόλης διαφεύγουν τήν συμπύκνωσιν μετά του σεμικαρβαζιδίου, τέλος δε ή άπομάκρυνσις τής περισεύσεως του άντιδραστηρίου τούτου παρουσιάζει δυσκολίας.

Εις τήν δευτέραν τάξιν μεθόδων αναλύσεως άνήκει ή μέθοδος τών Gnadinger και Corl. Κατά ταύτην χρωματομετρικώς προσδιορίζεται ή πυρεθρολόνη έκ τής χρώσεως, τήν όποιαν προκαλεί κατά τήν αναγωγήν άλκαλικού διαλύματος τρυγικού χαλκού. Έπί μακρόν ή μέθοδος αύτη έθεωρείτο ως ή μόνη άσφαλής, συνιστωμένη υπό πολλών έρευνητών. Απεδείχθη όμως ότι κατά τήν κατεργασίαν του άρχικού έκχύλισματος μετά βασικού όξικού μολύβδου έλαττοϋται ή διαλυτότης τών πυρεθρινών, μέρος δε αύτων συγκατακρημνίζεται μετά τών έστέρων τών λιπαρών όξέων, εις τό μόριον τών όποίων εύρίσκονται αύται έν διαλύσει, ή δε τοξική ικανότης τών ύλών αύτων δέν συμβαδίζει με τήν αναγωγικήν αύτων συμπεριφοράν. Έκτός τούτου και οι όροι τής έργασίας και τό ποσόν και ή πυκνότης τών χρησιμοποιουμένων άντιδραστηρίων έπηρεάζουν σημαντικώς τήν άκρίβειαν τών άποτελεσμάτων. Έτερον μειονέκτημα τής μεθόδου ταύτης, ως και τών λοιπών μεθόδων τών στηριζομένων επί του προσδιορισμού τής πυρεθρολόνης, ειναί τό ότι κατ' αύτάς άναγκαστικώς συμπροσδιορίζεται και ή κατά τήν παραμονήν

παραγομένη μεθυλοπυρεθρολόνη, ήτις, ως και άνωτέρω έγράφη, δέν κέκτηται έντομοκτόνον ικανότητα.

Έπί τής αύτης άρχής βασιζεται και μία μικρομέθοδος αναλύσεως κατά Martin και Tattersfield, κατά τήν όποιαν προκαλείται άναγωγή διαλύματος καλιοσιδηρικούανιδίου και δια τήν όποιαν έπαρκει ποσότης ούσιας 0.5 γρμ.

Αί εις τήν τρίτην κατηγορίαν αναγόμεναι μέθοδοι αναλύσεως έκχυλισμάτων πυρέθρου δια τό προσδιορισμού τών περιεχομένων χρυσανθεμικών όξέων παρουσιάζουν τό πλεονέκτημα του δυνατού του χωριστού προσδιορισμού τών δύο πυρεθρινών. Αί μέθοδοι αύται βασιζονται κατ' άρχήν επί τής παρατηρήσεως του Staudinger και συνεργατών, ότι κατόπιν σαπωνοποιήσεως τών έστέρων, έλευθερώσεως δι' άνοργάνου όξέος έκ του σαπωνοδιαλύματος τών όξέων και ειτα άποστάξεως μεθ' ύδρατιμών μόνον τό χρυσανθεμομονοκαρβονικόν όξύ παρασύρεται, δυνάμενον δι' όγκομετρήσεως νά προσδιορισθί. Τό εις τήν φιάλην τής άποστάξεως παραμένον χρυσανθεμοδικαρβονικόν όξύ δύναται νά έκχυλισθί έκειθεν και ιδιαιτέρως νά όγκομετρηθί. Τά σφάλματα όμως μιας τοιαύτης αναλύσεως ειναί σημαντικά, άνερχόμενα προκειμένου περι πυρεθρίνης I εις 3% περίπου, δια πυρεθρίνην II δε εις 7% περίπου.

Η όκριβεστερα έκ τών μέχρι τουδε προταθεισών μεθόδων αναλύσεως ειναί ή του J. Ripert, αναγομένη και αύτη επί του κατ' ιδίαν προσδιορισμού τών χρυσανθεμοκαρβονικών όξέων.

Η μέθοδος αύτη βασιζεται κατ' άρχήν εις τήν εις ύδωρ διαλυτότητα τών μετά βαρίου άλάτων τών χρυσανθεμικών όξέων. Τά λοιπά έν τω πυρέθρω άπαντώντα όργανικά όξέα, ως και τά προΐόντα όξειδώσεως τών άκορέστων όξέων, σχηματίζουν μετά άλάτων βαρίου δια διπλής άντικαταστάσεως δυσδιάλυτα εις τό ύδωρ άλατα δυνάμενα εύκόλως νά άπομακρυνθούν.

Έκτέλεισις του προσδιορισμού. Προκειμένου περι άρωματισμένου έκχύλισματος πυρέθρου φέρονται 500 κ. έ. έκ τούτου έντός φιάλης λίτρου, προστίθενται 200 κ. έ. ύδατος, έξουδετεροϋνται δι' ύδατικού άλκαλιρρύμματος, πρός δέσμευσιν τών τυχόν ένεχομένων έλευθέρων όξέων, και άποστάζονται 200 κ. έ. ή και πλέον αύτου μέχρις οϋ τό ύγρόν καταστή άοσμον. Τό πετρελαϊκόν έκχύλισμα, μετά τόν άποχωρισμόν του ύδατος, σαπωνοποιείται δια 50 κ. έ. μεθυλαλκοολικού κάλεος επί του άτμούλουτρου, έκδιώκεται μετά τό πέρας τής σαπωνοποιήσεως (μετά 1 1/2 ώραν περίπου) ή μεθυλική άλκοόλη, ψύχεται τό ύγρόν και φέρεται εις διαχωριστικήν χοάνην 1 λίτρου. Τά μετά καλίου άλατα τών όξέων παραλαμβάνονται δι' ίσχυρως άνακινήσεως τή προσθήκη 50 κ. έ.

ύδατος. Ἡ τοιαύτη ἔκπλυσις ἐπαναλαμβάνεται τρίς, συνενούνται δὲ τὰ ὑγρά ταῦτα τῆς ἐκπλύσεως πρὸς ἐκτέλεσιν εἰς αὐτὰ τοῦ προσδιορισμοῦ.

Τὸ ὑδατικὸν αὐτὸ διάλυμα τῶν ἀλάτων τῶν ὀξέων τοῦ πυρέθρου κορέννεται διὰ μαγειρικοῦ ἁλατος καὶ μίγνυται μετὰ διαλύματος βαριοχλωριδίου μέχρις οὗ δὲν παράγεται πλέον ἴζημα. Πρὸς συσπείρωσιν τῶν ἀποβαλλομένων μετὰ βαρίου ἀλάτων τῶν συμπαραμαρτούντων ὀξέων προστίθενται 100 κ. ἑ. αἰθέρος, ὁπότε τὸ ἴζημα συγκεντρῶνται εἰς τὴν ἐπιφανείαν διαχωρισμοῦ τῶν δύο στοιβάδων. Διηθεῖται νῦν ἡ ὑδατικὴ στοιβάς, ἡ περιέχουσα τὰ μετὰ νατρίου ἅλατα τῶν χρυσανθεμικῶν ὀξέων, ὀξινίζεται διὰ N/4 διαλύματος HCl μέχρι σαφοῦς ὀξίνης ἀντιδράσεως καὶ παραλαμβάνονται τὰ ἀποβληθέντα ὀξέα δι' ἐπανεπιλημμένων ἐκχυλίσεων μετὰ 200 κ. ἑ. ἐν ὄλῳ αἰθέρος. Τὸ αἰθερικὸν διάλυμα τῶν ὀξέων ἐκπλύνεται δι' ἀλατούχου ὕδατος, πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς περισεύσεως τοῦ HCl, ὑποβάλλεται εἰς ἀπόσταξιν τοῦ αἰθέρος καὶ παραλαμβάνεται τὸ ὑπόλειμμα δι' ἐξουδετερωμένης ἀλκοόλης. Τὰ ἐλεύθερα χρυσανθεμικὰ ὀξέα ὀγκομετροῦνται τέλος διὰ N/5 ἀλκοολικοῦ ἀλκάλους.

Εἰς τὸ ἐν τῇ φιάλῃ τῆς ὀγκομετρήσεως εὐρισκόμενον διάλυμα τῶν χρυσανθεμικῶν ἀλάτων προστίθεται περίσσεια διαλύματος N/1 θεικοῦ ὀξέος, μεθ' ὃ ὑποβάλλεται τοῦτο εἰς ἀπόσταξιν μεθ' ὑπερθέρμων ἀτμῶν, θερμοκρασίας 180—200°. Ἐκ τοῦ ἀποστάγματος παραλαμβάνεται τὸ χρυσανθεμομονοκαρβονικὸν ὀξύ διὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος καὶ ὀγκομετρεῖται διὰ N/50 διαλύματος NaOH, λαμβανομένης προνοίας, ὅπως δι' ἰσχυρᾶς ἀνακινήσεως ἐντὸς φιάλης με ἐσμυρισμένον πῶμα ἔρχεται εἰς στενὴν ἐπαφὴν τὸ πετρελαϊκὸν διάλυμα μετὰ τοῦ ὑδατικοῦ ἀλκαλικοῦ τοιούτου.

Τὸ μετὰ τὴν ἐκχύλισιν διὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος παραμένον ὑγρὸν, ὡς καὶ τὰ ὕδατα τῆς ἐκπλύσεως τοῦ διαλύματος τοῦ χρυσανθεμομονοκαρβονικοῦ ὀξέος εἰς τὸν πετρελαϊκὸν αἰθέρα συνενούνται καὶ ὀγκομετροῦνται κατ' ἰδίαν ἐπίσης διὰ N/50 NaOH. Πρὸς πλήρη βεβαιότητα διοχετεύεται καὶ νέα ποσότης ὑδρατμῶν, τὸ δὲ νέον ἀπόσταγμα ὑποβάλλεται εἰς τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω κατεργασίαν, τὰ δὲ εὐρεθέντα κ. ἑ. προστίθενται εἰς τὰ ἀρχικῶς καταναλωθέντα. Ὁ ἀριθμὸς αὐτῶν δέον νὰ εἶνε ἐλάχιστος. Ὁ ἀριθμὸς τῶν κ. ἑ. ἀλκάλους ὁ ἀπαιτούμενος πρὸς ἐξουδετέρωσιν τῶν μὴ διὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος παραλαμβανομένων ὀξέων ἀντιστοιχεῖ εἰς λιπαρὰ ὀξέα χαμηλοῦ μοριακοῦ βάρους, ἀφαιρεῖται δὲ ἐκ τοῦ ὄλικοῦ ἀριθμοῦ τῶν καταναλωθέντων κ. ἑ. διὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τοῦ συνολικοῦ ποσοῦ τῶν χρυσανθεμικῶν ὀξέων,

διὰ νὰ ὑπολογισθῇ ἡ περιεκτικότης εἰς πυρεθρίνην II.

Υπολογισμός. Ἐστω πρὸς ἀνάλυσιν ἐκχύλισμα πυρέθρου προερχόμενον ἐκ 40 γρ. ἀνθέων. Ἐὰν πρὸς ἐξουδετέρωσιν τοῦ συνολικοῦ ποσοῦ τῶν ὀξέων κατηναλώθησαν 9,5 κ. ἑ. N/5 NaOH (= 95 κ. ἑ. N/50 NaOH), πρὸς ἐξουδετέρωσιν τοῦ διὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος ἐκ τοῦ ὑγροῦ τῆς ἀποστάξεως ἐκχυλισθέντος μονοκαρβονικοῦ ὀξέος 30,4 κ. ἑ. N/50 NaOH καὶ διὰ τὰ ἐν τῷ ὑγρῷ τῆς ἀποστάξεως περιεχόμενα ἐν ὕδατι διαλυτὰ ὀξέα 13,1 κ. ἑ., τότε θὰ ἔχωμεν διὰ τὸ δικαρβονικὸν ὀξύ:

$$95 - (30,4 + 13,1) = 51,5 \text{ κ. ἑ. N/50 NaOH.}$$

Δεδομένου ὅτι 1 κ. ἑ. N/50 ἀλκάλους ἀντιστοιχεῖ πρὸς 3,7 χιλιοστόγραμμα πυρεθρίνης II, θὰ ἔχωμεν $51,5 \times 3,7 = 0,190$ γρ. πυρεθρίνης II ἐπὶ τῆς ληφθείσης οὐσίας ἢ 4,75 γρ. δι' 1 χιλιογραμμον. Ἡ πυρεθρίνη I ὑπολογίζεται λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν ὅτι 1 κ. ἑ. N/50 ἀλκάλους ἀντιστοιχεῖ πρὸς 6,6 χιλιοστόγραμμα πυρεθρίνης I, ὁπότε διὰ τὴν ἀρχικὴν οὐσίαν εὐρίσκομεν περιεκτικότητά ἴσην πρὸς $30,4 \times 6,6 = 0,200$ γρ. ἢ 5 γρ. πυρεθρίνης I κατὰ χιλιογραμμον.

Ἡ μέθοδος αὕτη τοῦ προσδιορισμοῦ διαφέρει ἄλλων ὁμοίων μεθόδων, καθ' ὅσον ἐμμέσως μόνον προσδιορίζεται τὸ χρυσανθεμοδικαρβονικὸν ὀξύ. Τοῦτο κατὰ τὴν μεθ' ὑδρατμῶν ἀπόσταξιν τῇ ἐπιδράσει τοῦ εἰς περίσσειαν ὑπάρχοντος θεικοῦ ὀξέος καταστρέφεται ἐν μέρει μεταβαλλόμενον εἰς λαιβουλικὸν ὀξύ.

Πλεονεκτεῖ δὲ τῶν ἄλλων ἡ μέθοδος αὕτη, καθ' ὅσον ἡ ὑπάρχουσα ποσότης λιπαρῶν ὀξέων δὲν ἐπηρεάζει τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως, ἐν ᾧ εἰς τὰς λοιπὰς προταθείσας μεθόδους ἡ ἀπομάκρυνσις τῶν ὀξέων τούτων ἢ τῶν ἐστέρων αὐτῶν προσκόπτει εἰς σημαντικὰς δυσκολίας.

Μειονέκτημα ὅμως τῆς μεθόδου τοῦ Ripert εἶνε τὸ ὅτι ἡ παρουσία, ἢ ἐπὶ σκοπῆν νοθείας προσθήκη, ὀξέος, τοῦ ὁποῖου τὸ μετὰ βαρίου ἄλας νὰ εἶνε εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ δύναται νὰ ἀλλοιωσῇ τὰ ἀποτελέσματα, καθόσον τοῦτο συμπροσδιορίζεται μετὰ τῶν χρυσανθεμικῶν ὀξέων. Τοιοῦτο μονοκαρβονικὸν ὀξύ δύναται νὰ εἶνε τὸ καπρονικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον καὶ πτητικὸν μεθ' ὑδρατμῶν εἶνε καὶ διαλυτὸν εἰς τὸν πετρελαϊκὸν αἰθέρα. Τὸ δικαρβονικὸν ὀξύ δύναται νὰ νοθευθῇ ὑπὸ ἀρωματικοῦ τινος ἢ λιπαρωματικοῦ ὀξέος. Διὰ περισσοτέραν ἀκρίβειαν συνιστᾶται ὁ καθορισμὸς τῶν ἀποχωρισθέντων καὶ ὀγκομετρηθέντων χρυσανθεμικῶν ὀξέων. Ὁ καθορισμὸς οὗτος γίνεται διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀριθμοῦ ὀξέων, ὁ ὁποῖος προκειμένου περὶ καθαροῦ χρυσανθεμομονοκαρβονικοῦ ὀξέος ἀνέρχεται εἰς 336, περὶ δικαρβονικοῦ ὀξέος εἰς 531. Καπρονικὸν ὀξύ μόνον εἰς ἴχνη ἀνευρέθη εἰς τὰ ἄνθη.

ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΙΣ ΕΚ ΧΗΜΙΚΩΝ ΥΛΩΝ

Υπό του κ. ΘΕΟΔ. Γ. ΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΥ
Καθηγητού ἐν τῷ Ἐθν. Μ. Πολυτεχνείῳ

Μεταξύ τῶν εἰς τὰς τέχνας χρησιμοποιουμένων χημικῶν ὑλῶν εὐρεῖται ἐφαρμογὴν ἔχει τὸ βενζόλιον, οὗτινος ἡ ἐπὶ τοῦ ὀργανισμοῦ ἐπίδρασις εἶνε ἐπιβλαβής. Τὸ βενζόλιον ἐπιδρᾷ τοξικῶς ἐπὶ τοῦ νευρικοῦ συστήματος, τῶν αἱμοποιητικῶν ὀργάνων καὶ τοῦ αἵματος. Εἶνε δὴμῶς δύσκολον νὰ καθορισθῇ ἡ διὰ τὸν ἄνθρωπον δηλητηριώδης δόσις τούτου. Πάντως παρετηρήθησαν (Α. Feil) θανατηφόροι δηλητηριάσεις ἐκ βενζολίου εἰς τόπους ἔνθα ὁ ἀήρ εὐρέθῃ περιέχων 1‰ βενζόλιον. Γενικῶς δύναται νὰ λεχθῇ ὅτι ποσὸν 10 χιλιοστογρ. βενζολίου κατὰ λίτρον ἀέρος ἐπιφέρει κακουχίαν, 15 χλστ. εἰσπνεόμενα ἐπὶ 30' ἐπιφέρουσι κάματον μετὰ διανοητικῆς συγχύσεως, 20 δὲ ἕως 30 χλστ. λιποθυμίαν ἐντὸς ὥρων τινῶν.

Ἐπὶ ὀξείας δηλητηριάσεως διὰ βενζολίου ἐπέρχεται νάρκωσις, παρεμφερῆς πρὸς τὴν διὰ χλωροφορμίου· καὶ κατὰ μὲν τὴν ἐλαφρὰν μορφήν παρατηροῦνται ἀσθενῆς μέθη, ζάλη, ἴλιγγος, κεφαλαλγία, ἔμετοι, βάδισμα ἀσταθές· κατὰ δὲ τὴν βαρεῖαν, παροξυσμοὶ σπασμῶν, παράλυσις, λιποθυμία μετὰ διατάσεως τῶν κορῶν.

Ἡ χρονία δηλητηρίασις ἐνεργεῖ ἐπὶ τῶν ἐρυθρῶν αἱμοσφαιρίων. Καὶ κατὰ μὲν τὴν ἐλαφρὰν ταύτης μορφήν παρατηροῦνται ἴλιγγος, θάμβωσις, μυρμηκιάσεις τῶν μελῶν, ἐπίσταξις, γαστρικὸς πόνος καὶ ἔμετος, ἐν δὲ τῷ αἵματι αὐξήσις τῶν ἑωσινοφίλων αἱμοσφαιρίων μετὰ ἢ ἄνευ οὐδετεροφίλων πολυπυρήνων κυττάρων. Ἡ δὲ βαρεῖα μορφή παρουσιάζει ὁμοιότητά τινα πρὸς τὴν νόσον τοῦ Werloff. Μετὰ τῶν νευρικῶν ἐκδηλώσεων, παρουσιάζει ἀναιμο-αιμορραγικὴν συνδρομὴν ἐκδηλουμένην δι' ἀλλοιώσεων τῶν οὐλῶν. Τὸ αἷμα δεικνύει βαρεῖας ἀλλοιώσεις: μειώσιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν αἱμοσφαιρίων, ἐλάττωσιν τῶν αἱματοβλαστῶν, ἐπιβράδυνσιν τῆς πήξεως, αὐξήσιν τοῦ χρόνου τῆς αἱμορροίας, ζωηρὰν ἐρυθρὰν χροιάν, ὡς εἰς τὴν διὰ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος δηλητηρίασιν. Τέλος παρατηρεῖται λίαν χαρακτηριστικὴ λευκοπενία, ἣτις ἐπέρχεται μετὰ βραχεῖαν περίδον λευκοκυτταρώσεως.

Ἡ προφύλαξις ἀπὸ τῶν ἀτμῶν τοῦ βενζολίου τῶν ἐργαζομένων εἶνε δυσχερῆς ἐν τῇ πράξει, ὡς ἐκ τῆς φύσεως τῶν διὰ βενζολίου ἐργασιῶν, διὸ καὶ μόνον καλὸς ἀερισμὸς τῶν χώρων ἐπιβάλλεται νὰ γίνεται, καὶ μάλιστα νὰ εἰσάγεται καθαρὸς ἀήρ ἐκ τῶν ἄνω καὶ νὰ κενοῦται ἐκ τῶν κάτω, δοθέντος ὅτι οἱ ἀτμοὶ τοῦ βενζολίου εἶναι τρεῖς βαρύτεροι τοῦ ἀέρος.

Ἀλλὰ καὶ ἐκ τοῦ πετρελαίου προκαλοῦνται νοσηρὰ διαταραχαί, ἰδίᾳ εἰς τοὺς ἐργαζομένους εἰς τὴν ἀπόσταξιν αὐτοῦ. Καὶ ἄλλαι μὲν προέρχονται ἐκ τῆς ἐπίδράσεως τῶν πητι-

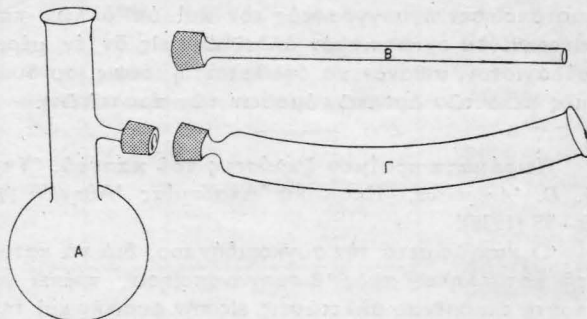
κῶν ὑδρογονανθράκων—«μέθη ἐκ πετρελαίου»—ἄλλαι δὲ ἐκ τοῦ κατὰ τὴν ἀπόσταξιν ἐκλυομένου ὑδροθείου. Ἡ τοξικότης τοῦ τελευταίου τούτου εἶνε γνωστὴ ποσότης 0,005 ἐπὶ τοῖς 100 ἐν τῇ ἀτμοσφαίρᾳ προξενεῖ παράλυσιν τῶν ἀναπνευστικῶν κέντρων καὶ ἀναστολὴν τῆς ἀναπνοῆς. Τὰ συμπτώματα ἀρχίζουσι διὰ συμφορήσεως καὶ οἰδήματος τοῦ βολβοῦ τοῦ ὀφθαλμοῦ, ὡς καὶ τοῦ ἐπιπεφυκότος μετὰ φωτοφοβίας, πρὸς δὲ ξηροῦ καὶ παροξυντικοῦ βηχός.

Καὶ ἐνταῦθα ἐπιβάλλεται τέλειος ἀερισμὸς τῶν χώρων, οἱ ὅποιοι πρέπει πάντοτε νὰ ἔχωσι καταλλήλους ὑψηλοὺς ἀεραγωγούς.

ΣΥΣΚΕΥΗ ΔΙΑ ΤΗΝ ΕΝ ΚΕΝῳ ΑΠΟΣΤΑΞΙΝ ΜΙΚΡῶΝ ΠΟΣΟΤΗΤῶΝ ΣΤΕΡΕῶΝ ΣΩΜΑΤῶΝ

Υπό του κ. Γ. Α. ΒΑΡΒΟΓΛΗ

Πολλάκις ὁ χημικὸς, εἰδικώτερον δὲ ὁ ὀργανικὸς, εὐρίσκειται εἰς τὴν ἀνάγκην ν' ἀποστάξῃ ἐν κενῷ στερεὸν σῶμα, διαλελυμένον ἀρχικῶς εἰς πτητικὸν τι διαλυτικὸν ὑγρὸν. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει δέον ἀρχικῶς ν' ἀποσταχθῇ τὸ διαλυτικὸν ὑγρὸν, εἴτα δὲ νὰ ἐπακολουθήσῃ ἡ ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν ἀπόσταξις τοῦ στερεοῦ σώματος. Ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ θὰ γίνῃ δι' ἀποστάξεως αὐτοῦ εἴτε ἐκ κοινοῦ κλασματῆρος ὑπὸ συνήθη πίεσιν, εἴτε ἐκ τοιοῦτου Claisen ὑπὸ ἡλαττωμένην τοιαύτην. Τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως θὰ μεταφερθῇ ἀκολούθως εἰς σπαθοειδῆ κλασματῆρα,



ἐξ οὗ θὰ γίνῃ ἡ ἐν κενῷ ἀπόσταξις τοῦ στερεοῦ σώματος. Ἡ διπλῆ αὕτη ἐργασία συνοδεύεται ὑπὸ ἀπωλειῶν καὶ σπατάλης χρόνου. Ἰδίως προκειμένου περὶ μικρῶν ποσοτήτων οὐσίας αἱ ἀπώλειαι εἶναι σημαντικαί.

Διὰ τῆς προτεινομένης νέας συσκευῆς, τὴν ὁποίαν εἰκονίζει τὸ ἄνωθι σχῆμα, αἱ ἐκ τῆς ἐργασίας ἀπώλειαι περιορίζονται εἰς τὸ ἐλάχιστον. Ἐκ τοῦ σχήματος καταφαίνεται ἤδη σαφῶς ἡ διάταξις τῆς συσκευῆς, οὗσης συνδυασμοῦ κλασματῆρος κοινοῦ καὶ σπαθοειδοῦς τοιοῦτου, ὡς καὶ ὁ τρόπος τῆς χρησιμοποιήσεως ταύτης. Αὕτη ἀποτελεῖται ἐκ τριῶν μερῶν, τοῦ κυρίως κλασματῆρος Α, τοῦ σωλῆνος Β καὶ τοῦ σπαθοειδοῦς μέρους Γ. Τὰ δύο τελευταῖα ταῦτα μέρη δύναται νὰ συνδεθῶσι μετὰ τοῦ κυρίου σώματος διὰ κανονικοῦ ἐσμυρίσματος (Normalschliff). Συνδεομένου ἀρχικῶς μετὰ τοῦ κλασματῆρος Α τοῦ σωλῆνος Β ἀποστάζεται τὸ διαλυτικὸν ὑγρὸν, μεθ' ὃ ἀφαιρουμένου τούτου καὶ συνδεομένου τοῦ σπαθοειδοῦς μέρους Γ ἐπιτελεῖται ἡ ἀπόσταξις τοῦ στερεοῦ σώματος.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Παρατηρήσεις τινές ἐπὶ τῆς δι' ἐλαίων δέψεως. Ὑπὸ Ἰω. Ν. Ζαγαριάδη. Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 11, 24—26 (1936).

Ἡ δι' ἐλαίων δέψις, καθ' ἣν χρησιμοποιοῦνται κυρίως τὸ μουρουνέλαιον καὶ τὸ ἔλαιον τῆς φώκης, ἐφαρμόζεται κυρίως ἐπὶ δορῶν προβάτων, ἐξ ὧν ἀφηρέθη δι' εἰδικῶν σχιστικῶν μηχανῶν τὸ πρὸς τὸ τρίχωμα μέρος. Τὰ ὑποστάντα τοιαύτην δέψιν δέρματα (peaux de chamois) διακρίνονται διὰ τὴν εὐκαμψίαν καὶ μαλακότητα αὐτῶν.

Ὁ συγγραφεὺς, ἐπιθυμῶν νὰ συμβάλῃ εἰς τὴν διευκρίνισιν τῶν αἰτίων τῆς δέψεως, ἐσκέφθη νὰ χρησιμοποίησιν κατὰ τὰς δοκιμὰς του, παραλλήλως μὲ ἰχθυέλαια, καὶ πυρηνέλαια, καὶ δὴ τόσον πρόσφατα τοιαῦτα ὅσον καὶ ἐκ παλαιῶν πυρήνων, πλούσια εἰς ὠξειδωμένα ὀξέα. Δὲν ἐπέτυχεν ὅμως δέψιν οὔτε διὰ προσφάτων οὔτε διὰ παλαιῶν πυρηνελαιῶν (ἀμετάβλητος θερμοκρασία ζελατινοποιήσεως κατὰ Schiaparelli, σκληρὰ καὶ κερατοειδῆς σύστασις τῶν δερμάτων, ἀρνητικὴ ἢ ἔκβασις τοῦ προσδιορισμοῦ ἠνωμένου πρὸς τὸ δέρμα ἐλαίου μετὰ τὸ πέρασ τῆς κατεργασίας). Συνεπῶς συνάγει τὸ συμπέρασμα ὅτι οὔτε τὰ ἀκόρεστα ὀξέα τῆς αἰθυλενικῆς σειρᾶς ἔχουν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς δέψεως, ὡς ἰσχυρίζονται ἐρευνῆται τινες, οὔτε ὅμως καὶ τὰ ὠξειδωμένα, τὰ ἐνεχόμενα εἰς παλαιὰ πυρηνέλαια.

Ἀντιθέτως κατὰ τὰς διὰ μουρουνελαιῶν δοκιμὰς ἐπιστοποίησεν ὁ συγγραφεὺς τὸν καὶ ὑπ' ἄλλων παρατηρηθέντα σχηματισμὸν ἀλδεϋδῶν, εἰς ὃν, ἐν μέρει τοῦλάχιστον, πιθανὸν νὰ ὀφείλεται ἡ δέψις (συνδυασμὸς μετὰ τῶν ἀμινικῶν ὁμάδων τῶν πρωτεϊνῶν).

Πειράματα πρῶιμου ζυμώσεως τοῦ καπνοῦ. Ὑπὸ Θ. Β. Ἀνδρεάδου.—Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 11, 29—35 (1936).

Ὁ καπνὸς μετὰ τὴν συγκομιδὴν του, διὰ νὰ καταστῇ κατάλληλος πρὸς βιομηχανοποίησιν, πρέπει νὰ ὑποστῇ ὠρισμένης ἀλλοιώσεως εἰς τὴν φυσικὴν καὶ τὴν χημικὴν σύστασιν αὐτοῦ. Τὸ σύνολον τῶν φυσικοχημικῶν τούτων μεταβολῶν καλεῖται ζύμωσις τοῦ καπνοῦ.

Ἐν τῇ μελέτῃ ἀναφέρονται αἱ σπουδαιότεραι χημικαὶ μεταβολαὶ αἱ ἐπιτελούμεναι κατὰ τὴν ζύμωσιν, ὡς ἐπίσης καὶ αἱ ἀπὸ τεχνικῆς ἀπόψεως τοιαῦται, αἱ ἐπιδρῶσαι ἐπὶ τῆς ποιότητος τοῦ καπνοῦ.

Ἐν Ἑλλάδι ἡ ζύμωσις τοῦ καπνοῦ ἄρχεται κατὰ τὴν ἀνοιξιν καὶ περατοῦται τὸ φθινόπωρον. Ἐπομένως, ἵνα καταστῇ δυνατὸν νὰ μεταφερθῇ ὁ καπνὸς εἰς τὸ ἐξωτερικὸν ἢ νὰ βιομηχανοποιηθῇ ἐπὶ τόπου, πρέπει νὰ παρέλθῃ τοῦλάχιστον ἕτος ἀπὸ τῆς ἐποχῆς τῆς συγκομιδῆς του. Ἡ καθυστέρησις αὕτη παρουσιάζει πολλὰ μειονεκτήματα εἰς τὸν καπνοβιομηχανὸν καὶ τὸν καπνέμπορον ἀπὸ οἰκονομικῆς ἀπόψεως καὶ ἕνεκα τούτου ἐγένετο σκέψις νὰ μεταφερθῇ ἡ ἐποχὴ τῆς ζυμώσεως ἀπὸ τοῦ θέρους εἰς τὸν χειμῶνα διὰ δημιουργίας ἐντός εἰδικῶν χώρων καταλλήλου κλίματος (θερμοκρασίας καὶ ὑγρασίας) διὰ μηχανικῶν ἐγκαταστάσεων.

Ὁ συγγραφεὺς ἐπετέλεσε πειράματα πρῶιμου ζυ-

μώσεως ἐπὶ ἐλληνικῶν καπνῶν, ὧν τὰ πορίσματα εἶναι τὰ ἐξῆς: Ὁ φυσικῶς ζυμωθείς καπνὸς παρουσίασεν ἐλαφρὰ πλεονεκτήματα ἔναντι τοῦ πρῶιμως ζυμωθέντος τοιοῦτου εἰς χρωματισμὸν καὶ στιλπνότητα, καθὼς καὶ κατὰ τὸ κάπνισμα, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸ ἄρωμα. Εἰς γεῦσιν πλεονεκτεῖ ὁ πρῶιμως ζυμωθείς καπνός. Αἱ διαφοραὶ πάντως εἶναι ἀσήμαντοι καὶ ἡ πρῶιμος ζύμωσις δύναται ἀνευδοιάστως ἀπὸ ζυμοτεχνικῆς καὶ ἀπὸ καπνοτεχνικῆς ἀπόψεως νὰ ἐφαρμοσθῇ ἐν τῇ πράξει. Μεταξὺ δὲ πρῶιμου βραδείας καὶ ταχείας ζυμώσεως ἡ πρῶτη ἐνδείκνυται διὰ τὸν εὐγενῆ καπνόν, ἡ δὲ δευτέρα διὰ τὸν κατωτέρων ποιότητων.

Περὶ τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος κατὰ τὴν κάθαρσιν τῶν βιομηχανικῶν ἀερίων. Ὑπὸ Κ. Θ. Καββασιάδου.—Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 11, 48—59 (1936).

Θέμα τῆς ἐρεύνης ταύτης ὑπῆρξεν ἡ ἀνεύρεσις τῶν ὄρων, ὑπὸ τοὺς ὁποίους συντελεῖται βιομηχανικῶς ἡ ἀπορρόφησις τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ὑπὸ διαλυμάτων CuCl .

Τὰ πειράματα ἐξετελέσθησαν ἐν εἰδικῇ συσκευῇ, μικρογραφία ἀπορροφητικοῦ πύργου, ὅπου τὸ μὲν διάλυμα τοῦ CuCl κατέρχεται διαβρέχον τὰ ἐσωτερικὰ τοιχώματα τῆς συσκευῆς, τὸ δὲ ἀέριον ἀνέρχεται ἐσωτερικῶς ἀντιθέτως.

Τὰ συμπεράσματα, εἰς τὰ ὁποῖα καταλήγει ὁ συγγραφεὺς, εἶναι τὰ ἀκόλουθα:

1) Αὐξανομένης τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ ἀερίου ἡ ποσότης τοῦ CO , ἣτις ἀποροφᾶται κατὰ κυβ. ἐκ. διαλύματος CuCl , αὐξάνει κατ' ἀρχὰς ταχέως μέχρι ταχύτητος 30 ἐκ. μ. κατὰ δευτερόλεπτον. Πέραν τῆς ταχύτητος ταύτης ἡ ἀπορρόφησις συνεχίζεται αὐξανομένη, ἀλλ' ὄχι τόσον ταχέως.

2) Αὐξανομένης τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ διαλύματος ἡ ποσότης τοῦ κατὰ λεπτόν ἀπορροφωμένου CO αὐξάνει δι' ὄλας τὰς ταχύτητας τοῦ ἀερίου. Ὅπωςδήποτε ἢ κατὰ κυβ. ἐκ. ἀπορροφωμένη ποσότης εἶναι μικροτέρα διὰ τὰς ὑψηλότερας ταχύτητας ροῆς διαλύματος.

3) Αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας ἡ ποσότης τοῦ CO ἐλαττοῦται.

4) Ἡ ἀπορροφητικὴ ἰκανότης τοῦ πύργου πρὸς κατακράτησιν τοῦ CO ἀπὸ τὸ πρὸς κάθαρσιν ἀέριον ἐλαττοῦται αὐξανομένης τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ ἀερίου.

Οἱ ἐγκεφαλόλιθοι τῶν ἰχθύων ὡς φάρμακον. Ὑπὸ Θ. Γ. Σταθοπούλου.—Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 11, 81—83 (1936).

Ἐντός τῆς κρανιακῆς κοιλότητος ἰχθύων τινῶν ἀνευρίσκονται λιθάρια ἀρκετοῦ ὀπωσδήποτε μεγέθους, τὰ ὁποῖα ὑπὸ τῶν λαϊκῶν τάξεων θεωροῦνται ὅτι ἀποτελοῦσι φάρμακον ἔχον μεγάλην θεραπευτικὴν ἀξίαν πρὸς διάλυσιν τῶν λίθων τῶν νεφρῶν καὶ τῆς χοληδό-

χου κύστεως. Πρὸς τοῦτο οἱ περὶ ὧν πρόκειται λίθοι πυροῦνται, εἶτα δ' ἀφίνονται ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν χυμοῦ λεμονίων, μεθ' ὃ τὸ κατέργασμα λαμβάνεται ὑπὸ τοῦ πάσχοντος.

Ὁ συγγραφεὺς, ἐξετάσας τοιαῦτα λιθάρια, προβαίνει εἰς περιγραφὴν αὐτῶν ὡς καὶ τῆς χημικῆς τῶν συστάσεως, ἐξ ἧς καταφαίνεται ὅτι ταῦτα ἀποτελοῦνται κατὰ τὰ 97—98,5% περίπου ἐξ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου, ἐν ᾧ τὰ λοιπὰ συστατικά εἶναι ἀνθρακικὸν μαγνήσιον, πυριτικὸν ὀξύ καὶ ὀξειδία σιδήρου καὶ ἀργιλίου· λίθιον δὲν ἀνευρέθη. Συνεπῶς δὲν δικαιολογεῖται θεραπευτικὴ τις τῶν λιθαρίων τούτων ιδιότης.

Νεφελομετρικὸς προσδιορισμὸς τῆς δι' ὕδατος νεφύσεως τοῦ γάλακτος. Ὑπὸ Κ. Ν. Κυριαζίδου. — Ἔσκληπιὸς Ζ', 184—198 (1936).

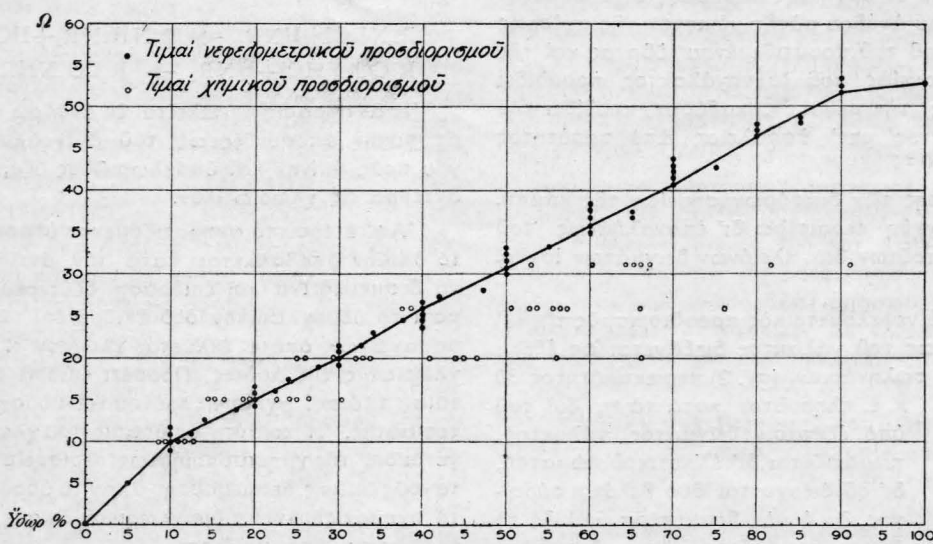
Ἡ μεταβολὴ τῆς διαφανείας τοῦ γάλακτος κατὰ τὴν δι' ὕδατος νόθευσιν αὐτοῦ παρέχει τὴν ἐντύπωσιν ὅτι εἶναι δυνατὸς ὁ ἀγορανομικὸς ἔλεγχος τῆς προστεθεισῆς εἰς τὸ γάλα ποσότητος ὕδατος ἐκ τῆς μεταβολῆς τῆς τιμῆς τῆς ἀδιαφανείας αὐτοῦ.

Ὁ τρόπος ὁμοῦς τοῦ ἀγορανομικοῦ ἐλέγχου προσέκοψε μέχρι σήμερον εἰς τὴν παρεμβάλλομένην δυσχερίαν ὡς ἐκ τῆς εὐρύτητος τῶν ὁρίων μεταξὺ τῶν ὁποίων κυμαίνεται κατὰ κανόνα ἡ τιμὴ τῆς διαφανείας τοῦ γάλακτος, καὶ ἥτις διακύμανσις ὀφείλεται εἰς τὰς παρατηρουμένας φυσιολογικῶς ποσοτικὰς διαφορὰς τῶν στερεῶν συστατικῶν ἐπὶ τῶν διαφόρων δειγμάτων γάλακτος. Οὐχ ἤττον, ἀναλύοντες τὴν ὀλικὴν ἀδιαφάνειαν τοῦ γάλακτος ὑπὸ τὴν ἔννοιαν τῆς φυσικοχημικῆς συστάσεως αὐτοῦ ὡς πολυδιαμεριστικοῦ συστήματος, παρατηροῦμεν ὅτι εἰς τὴν τιμὴν αὐτῆς διαφόρως συμβάλλει ἕκαστον τῶν στερεῶν συστατικῶν τοῦ γάλακτος, καὶ δι' ἀναλόγως τοῦ ποσοῦ ἀλλὰ καὶ τοῦ τρόπου τοῦ διαμερισμοῦ αὐτοῦ ἐν τῷ διαμεριστικῷ ὕγρῳ, ἥτοι τῷ ὕδατι. Ἐκ τῶν συστατικῶν τούτων τὸ λίπος ὡς τὸ ἀδρομερέστερον διανεμημένον ἀποτελεῖ τὸν ἰσχυρότερον συντελεστὴν θολερότητος, συγχρόνως ὁμοῦς κατὰ τὸν νόμον τοῦ Wiegner καὶ τὸν δεικνύοντα τὰς μεγαλυτέρας ποσοτικὰς διαφορὰς, αἱ πρωτεΐναι ὡς κολλοειδῶς διανεμημένα ἀποτελοῦσιν ἀσθενέστερον συντελεστὴν θολερότητος ἄνευ αἰσθητῆς κατὰ τὸν

αὐτὸν νόμον ποσοτικῆς διακυμάνσεως. Τέλος τὸ γαλακτοσάκχαρον καὶ τὰ ἀνόργανα ἄλατα, ἐν διαλύσει εὐρισκόμενα, δὲν συντελοῦσιν εἰς τὴν θολερότητα τοῦ ὕγρου.

Ὅθεν ἡ κατὰ τὴν προσθήκην ὕδατος πρὸς νόθευσιν τοῦ γάλακτος ἐπερχομένη αὔξησις τῆς τιμῆς τῆς διαφανείας αὐτοῦ ὀφείλεται κυρίως μὲν εἰς τὸ ἀραιωθῆν λίπος, κατὰ δεύτερον δὲ λόγον εἰς τὰς πρωτεΐνας. Ἡ αὔξησις αὕτη τῆς τιμῆς τῆς διαφανείας, ἐν ἣ περιπτώσει πρόκειται περὶ νοθείας ἐντὸς τῶν συνήθων ὁρίων, δὲν ὑπερβαίνει τὰ ὅρια τῆς διαφανείας γάλακτος τῆς αὐτῆς πρὸς τὸ ἀραιωθῆν περιεκτικότητος εἰς λίπος, ἐξ οὗ καὶ ἡ προαναφερθεῖσα δυσχερία τῆς ἐκτιμήσεως τοῦ προστεθέντος ποσοῦ ὕδατος ἐκ τῆς τιμῆς τῆς ἀδιαφανείας τοῦ γάλακτος. Ἀφαιρουμένου ὁμοῦς τοῦ μεταβλητοῦ συντελεστοῦ θολερότητος, ἥτοι τοῦ λίπους, τότε ἐναπομένει ὡς συντελεστὴς θολερότητος ὁ ἐκ τῶν κολλοειδῶν ἐξαρθώμενος, ὅστις εἶναι καὶ σταθερός. Ἡ ἀπομόνωσις ἀπ' ἀλλήλων τῶν συντελεστῶν τούτων θολερότητος διὰ τῆς χημικῆς ὁδοῦ, ἥτοι

δι' αἰθέρος ἢ ἄλλου μέσου, εἶναι ὀλως ἀκατάλληλος, διότι ἀλλοιοῦται αὐτῶς ἡ τιμὴ τῆς ἀδιαφανείας τῶν προμνημονευθέντων συντελεστῶν. Τοῦναντίον ὁμοῦς τὸ διὰ φυγοκεντρήσεως λαμβανόμενον ἰσχυρόγαλα, ὡς περιέχον τὰς πρωτεΐνας ἀναλλοιω-



Σχ. 1

τους φυσικοχημικῶς, παρέχει τὴν δυνατότητα τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς τιμῆς αὐτοῦ ὡς συντελεστοῦ θολερότητος τοῦ γάλακτος.

Ἡ μελέτη τῆς φυσικοχημικῆς συστάσεως τοῦ ἰσχυρογάλακτος ἀποδεικνύει μὲν ὅτι τοῦτο διατηρεῖ τὸν πολυδιαμεριστικὸν χαρακτήρα τοῦ γάλακτος, ἀλλ' ὅτι ἡ ὀλικὴ τιμὴ τῆς ἀδιαφανείας τούτου, ἐπειδὴ τὰ καθ' ἕκαστα συστατικά αὐτοῦ δὲν παρουσιάζουν ποσοτικὰς διακυμάνσεις, δύναται νὰ θεωρηθῆ σταθερά. Τοῦτο ἀπεδείχθη πειραματικῶς διὰ τῆς νεφελομετρῆσεως πλειόνων δειγμάτων ἰσχυρογάλακτος τῆ βοηθεία τοῦ ἀποσβεσιόμετρου τοῦ Moill, ἀραιουμένου διὰ τὴν μέτρησιν ἐκάστου ὑπὸ ἐξέτασιν δείγματος ἐν ἀναλογίᾳ 1:10 καὶ λαμβανομένου ὡς προτύπου συγκρίσεως ἰσχυρογάλακτος παρασκευασθέντος ἐκ μίγματος γάλακτος ὕγιων ζῶων. Ἐπὶ 54 δειγμάτων ἰσχυρογάλακτος μετρηθέντων κατὰ τὸν τρόπον τοῦτον ἀπεδείχθη ὅτι ἡ τιμὴ τῆς διαφανείας αὐτοῦ κυμαίνεται ἐντὸς τῶν στενῶν

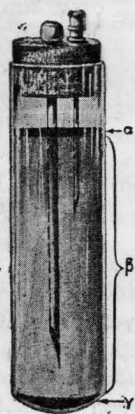
όριων, ώστε αυτή εν τῇ πράξει δύναται νὰ ἐκληφθῆ ὡς σταθερά. Ἐπὶ τῆς τιμῆς ταύτης τῆς διαφανείας τοῦ ἰσχυογάλακτος οὐδεμίαν ἐπίδρασιν ἀσκοῦσιν ἡ ὀξινισίς καὶ ἡ ἐπὶ σκοπῶ παστερισμοῦ θέρμανσις τοῦ γάλακτος.

Ἦδη, δοθέντος ὅτι ἡ νεφελομετρικὴ τιμὴ τοῦ ἰσχυογάλακτος εἶναι σταθερά, ἐχρησιμοποίηθη αὕτη ὡς βάσις ἀγορανομικοῦ ἐλέγχου τῆς δι' ὕδατος νοθεύσεως τοῦ γάλακτος. Ἡ προοδευτικὴ προσθήκη ποσότητος ὕδατος εἰς τὸ ἰσχυογάλα ἀπὸ ποσότητος 5%, 10%—90% αὐξάνει τὴν τιμὴν τῆς διαφανείας τοῦ μίγματος ἐν ἀρχῇ ἀλματωδῶς, καὶ δὴ διὰ προσθήκης 5% ὕδατος ἐπέρχεται αὐξήσις αὐτῆς κατὰ 5Ω (Ω=μονὰς Ohm), ἐπὶ δὲ προσθήκης ὕδατος 10% αὐξήσις αὐτῆς κατὰ 10Ω. Ἡ περαιτέρω προσθήκη ὕδατος ἀνὰ 10% αὐξάνει τὴν τιμὴν τῆς διαφανείας αὐτοῦ μόνον κατὰ τὸ ἡμισυ τῆς ἀρχικῆς αὐξήσεως, ἥτοι κατὰ 5—6Ω. Μεταφερομένων τῶν δύο τούτων παραγόντων ἐπὶ συστήματος συντεταγμένων λαμβάνεται καμπύλη (σχ.1), ἣτις ἐν ἀρχῇ μὲν παρουσιάζει ἀπότομον ἄνοδον, εἶτα δ' ὅμως ἐκπτύσσεται ὀμαλῶς· τὸ ἐν ἀρχῇ τῆς καμπύλης σημειούμενον διὰ τῆς ἀποτόμου ἄνοδου αὐτῆς μέγιστον τῆς σχέσεως μεταξὺ τοῦ ποσοῦ τοῦ προστιθεμένου ὕδατος καὶ τῆς τιμῆς τῆς διαφανείας τοῦ ἰσχυογάλακτος προσδίδει εὐαισθησίαν εἰς τὴν μέθοδον, καθόσον προδίδει τὴν προσθήκην ὕδατος μετ' ἀσφαλείας ἀπὸ ποσότητος 5% καὶ ἄνω.

Ἡ σταθερότης τῶν διαφόρων σημείων τῆς καμπύλης ταύτης ἠλέγχθη περαιτέρω δι' ἐπαναλήψεως τοῦ προσδιορισμοῦ τούτων διὰ πλειόνων δειγμάτων ἰσχυογάλακτος.

Πρακτικῶς ὁ νεφελομετρικὸς προσδιορισμὸς τῆς δι' ὕδατος νοθεύσεως τοῦ γάλακτος διεξάγεται ὡς ἑξῆς: Φυγοκεντρικὸν σωληνᾶριον (σχ. 2) περιεκτικότητος 30 κ. ἐ. πληροῦται κατὰ τὰ $\frac{3}{4}$ διὰ τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν δειγματος γάλακτος, πωματίζεται δι' ἐλαστικοῦ πώματος, δι' οὗ διέρχονται δύο βελόναι σύριγγος, ὧν ἡ μὲν βραχυτέρα καὶ ἥς τὸ ἄκρον κανονίζεται ὅπως διεισδύσῃ ὀλίγον κάτωθι τῆς σχηματισσομένης ἐκ τῆς φυγοκεντρήσεως στιβάδος λίπους (α), ἡ δὲ μακροτέρα καὶ ἥς τὸ ἄκρον κανονίζεται ὅπως ἐμβαπτίζεται μέχρι τῶν $\frac{2}{3}$ τῆς στήλης τοῦ σχηματισσομένου ἐκ τῆς φυγοκεντρήσεως ἰσχυογάλακτος (β). Μετὰ φυγοκέντησιν τοῦ σωληναρίου ἐπὶ 15' δι' ἠλεκτρικῆς φυγοκέντρου, ἀναρροφῶνται διὰ σύριγγος ἐφαρμοζομένης εἰς τὸ ρύγχος τῆς μακροτέρας βελόνης 4—5 κ. ἐ. τοῦ παρασκευασθέντος ἰσχυογάλακτος. Τοῦ ἰσχυογάλακτος τούτου προσδιορίζεται νῦν ἡ τιμὴ τῆς διαφανείας διὰ τοῦ ἀποσβεσιομέτρου τοῦ MoII ὑπὸ ἀραίωσιν 1:10 καὶ εἶτα ἐκ τῆς καμπύλης εὐρίσκεται τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν τιμὴν ταύτην ποσὸν ὕδατος ὅπερ ἀνάγεται εἰς ὄγκον γάλακτος.

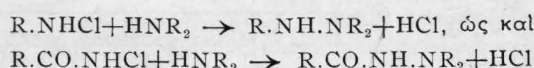
Σχ. 2



Τὰ προτερήματα τῆς νεφελομετρικῆς ταύτης μεθόδου ἐλέγχου τῆς δι' ὕδατος νοθεύσεως τοῦ γάλακτος ἐν παραβολῇ πρὸς τὸν ἔλεγχον τούτον διὰ τῶν ἐν χρήσει χημικῶν μεθόδων εἶναι πρόδηλα ὡς πρὸς τὴν ἀπλότητα τοῦ προσδιορισμοῦ καὶ τὴν ταχύτητα μετ' ἧς διεξάγεται οὗτος. Ἐπὶ πλέον ὅμως, ὡς ἀπεδείχθη διὰ συγκριτικῶν προσδιορισμῶν σειρᾶς δειγμάτων γάλακτος νοθευθέντων διὰ γνωστῆς ποσότητος ὕδατος, ἡ νεφελομετρικὴ μέθοδος ὑπερέχει τῶν χημικῶν μεθόδων καὶ ὡς πρὸς τὴν ἀκρίβειαν τῶν λαμβανομένων ἀποτελεσμάτων.

Ἐπὶ τῶν ἀμινοαλογονοπαράγωγων καὶ τῆς ἐπιδράσεως αὐτῶν ἐπὶ τῶν δευτεροταγῶν ἀμινῶν. Ὑπὸ Κ. Βασιλειάδου. (Διατριβὴ ἐπὶ διδακτορικῶν). Ἐπιστημονικὴ Ἐπετηρὶς Φυσικομαθηματικῆς Σχολῆς Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, 1935.

Τὰ Ν-άλογονοπαράγωγα τῶν ἀμινῶν καὶ τῶν ἀμιδίων τῶν ὀξέων ἀντιδρῶν μετὰ δευτεροταγῶν ἀμινῶν, σχηματιζομένων ὑδραζινικῶν παραγῶγων κατὰ τὸ σχῆμα π.χ.



Ἡ ἀντίδρασις ἐπιτελεῖται ἐν ἀνύδρῳ ἀκετόνῃ πρὸς ἀποφυγὴν ἀποσυνθέσεως τοῦ ἀμινοαλογονοπαράγωγου πρὸς ἀμίνην καὶ ὑποχλωριῶδες ὄξύ, τὸ ὅποιον θὰ ἀντέδρα ὡς χλωριωτικόν.

Ἀφ' ἑτέρου τὸ σχηματιζόμενον ὑδροχλωρικόν ὄξύ, τὸ ὅποιον ἀποβάλλεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν, πρέπει νὰ δεσμευθῆ ἵνα μὴ ἐπιδράσῃ δευτερευόντως. Πράγματι τὸ ὑδροχλωρικόν ὄξύ ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῶν Ν-άλογονοπαράγωγων, ὅποτε ἐκλύεται χλώριον καὶ ἐπιτελεῖται χλωρίωσις τῆς ἀμίνης. Προσέτι ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς τελευταίας ταύτης, σχηματιζομένου τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ἄλατος αὐτῆς. Ἡ τοιαύτη ἐπίδρασις τοῦ χλωρίου ἀποφεύγεται διὰ τῆς χρησιμοποίησεως περισσεύσεως τῆς δευτεροταγοῦς ἀμίνης, δεσμευούσης ἅπαν τὸ ὑδροχλωρικόν ὄξύ· τὸ σχηματιζόμενον ὑδροχλωρικόν ἄλας ὡς ἀδιάλυτον ἐν ἀκετόνῃ ἀποχωρίζεται.

Κατ' ἐξαιρέσιν πρὸς τὰ λοιπὰ ἄλογονοπαράγωγα τὸ Ν-βρωμακεταμιδίου ἐπιδρᾷ μόνον βρωμιωτικῶς, ἡ δὲ Ν-χλωροδιαθουλαμίνη μετατρέπεται πιθανώτατα κατὰ τὴν ἀντίδρασιν εἰς πρωτοταγῆ ἀμίνην καὶ ἀλδεϋδην.

Παρεσκευάσθησαν κατὰ τὰς μεθόδους ταύτας τὸ πρῶτον αἱ ἐνώσεις: Ν-πιπεριδινοβενζαμιδίου, β.τ. 122—123°, Ν-διαθουλαμινοβενζαμιδίου, β.τ. 112—113°, Ν-πιπεριδινακεταμιδίου, β.τ. 173—174°, Ν-διαθουλαμινακεταμιδίου, β.τ. 168—169°, Ν-πιπεριδινακετο-π-τολουϊδίου, β.τ. 163—164°, Ν-διαθουλαμινακετο-π-τολουϊδίου, β.τ. 144—145°, Ν-πιπεριδινοβενζανιλιδίου, β.τ. 154—155°, Ν-διαθουλαμινοβενζανιλιδίου, β.τ. 152—153°, Ν-πιπεριδινο-π-νιτρακεταμιδίου, β.τ. 210—211°, Ν-διαθουλαμινο-π-νιτρακεταμιδίου, β.τ. 208—209°, Ν-πιπεριδινοφθαλιμίδιου, β.τ. 100—101°, Ν-διαθουλαμινοφθαλιμίδιου, λίαν ὑγροσκοπικοὶ κρύσταλλοι, Ν-πιπεριδινοσουκινιμίδιου, β.τ. 108—109°, Ν-διαθουλαμινοσουκινιμίδιου, β.τ. 105—106°.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Ἡ χημεία τῶν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν. Ὑπὸ *Otto Ruff*.—*Chimie et Industrie* 35, 255—266 (1936).

Τὰ στερεὰ σώματα ὑποβαλλόμενα εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ὑφίστανται μετακρυσταλλώσεις, ἔναρξιν τήξεως, τήξιν καὶ τέλος ἐξάτμισιν ἢ διάσπασιν. Τὰ ἀέρια καθίστανται ἐνεργότερα ὅπως καὶ δι' ὀπτικῶν ἢ ἠλεκτρικῶν μέσων.

I. Μετακρυστάλλωσις. Τὸ βολφράμιον τῆ-κόμενον εἰς 3400° ἀνακρυσταλλοῦται αἰσθητῶς εἰς 950°. Ὁ ἄμορφος ἄνθραξ μετατρέπεται εἰς γραφίτην περὶ τοὺς 1'00°. Ἡ ἰδιότης αὕτη ἐφαρμόζεται διὰ νὰ προσδῶσθαι ὀρισμένας μορφὰς εἰς δύσπηκτα ὕλικά μὴ πλαστικά.

II. Ἐναρξίς τήξεως. Αὕτη ὀφείλεται εἰς παρουσίαν ξένων ὑλῶν εἰς μικράς ποσότητας. Ἡ ἰδιότης αὕτη ἐφαρμόζεται εἰς τὴν παρασκευὴν συμπαγῶν πυριμάχων ὕλικῶν ἄνευ πόρων.

III. Τήξις. Σημεῖα τήξεως (προσέγγιαις ± 20°):

ThO ₂	3050° W	3670° 4TaC + 1HfC	4215°
MgO	2800° C	3760° TiN	3220°
CaO	2585° Re	3440° ZrN	3255°
Al ₂ O ₃ ·MgO	2135° ZrC	3805° HfN	3580°
Al ₂ O ₃	2050° TiC	3410° HfB	3350°
SiO ₂	1710° HfC	4160° ZrB	3265°

Διὰ ταχείας θερμάνσεως τοῦ γραφίτου εἰς 3670° παρατηροῦνται κατόπιν ἐπ' αὐτοῦ τετηγμένα σημεῖα. Αἱ προσπάθειαι παρασκευῆς ἀδάμαντος διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἀπέτυχον ὅλαι.

IV. Ἐξάτμισις. Εἰς τὰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ἢ ἐξάτμισις ἐξακριβοῦται διὰ ζυγίσεως τῆς ἐξεταζομένης οὐσίας ἢ διὰ παρατηρήσεως τοῦ βρασμοῦ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ταύτης. Εἰς τὸ ἄρθρον περιγράφονται λεπτομερῶς μέθοδοι προσδιορισμοῦ σημείων ζέσεως καὶ τάσεων ἀτμῶν εἰς ὑψηλοτάτας θερμοκρασίας. Ἡ ἐξάτμισις προκαλεῖ διαφόρους ἀντιδράσεις μεταξὺ δυστήκτων ὀξειδίων καὶ μετάλλων.

V. Ἐνεργοποίησις ἀερίων. Ἡ ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας δὲν εἶναι ὁ καταλληλότερος τρόπος διὰ τὴν ἐκτέλεσιν ἀντιδράσεων μεταξὺ ἀερίων. Ἡ ἀπαιτούμενη ἐνέργεια προσφερομένη ὡς θερμικὴ προκαλεῖ μειονεκτήματα (ὑπερθέρμανσιν, διάσπασιν) τὰ ὅποια ἀποφεύγονται ὑπὸ ἄλλας συνθήκας, ὡς δι' ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων, καταλυτῶν κ.λ.

Εἰς 4000° τὰ 62,5% τῶν μορίων τοῦ H₂ εἶναι διεσπασμένα εἰς ἄτομα· ἀφ' ἑτέρου ὑπελογίσθη ὅτι ἀπαιτοῦνται 22.000° διὰ νὰ διασπασθῇ τὸ σύνολον τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου εἰς πρωτόνια καὶ ἠλεκτρόνια.

A. ΚΩΝΣΤΑΣ

Καταλυτικὴ μετατροπὴ ἑτεροκυκλικῶν ἐνώσεων.

Ὑπὸ *J. K. Jurjew*.—*Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 69, 440—443, 1002—1004 (1936).

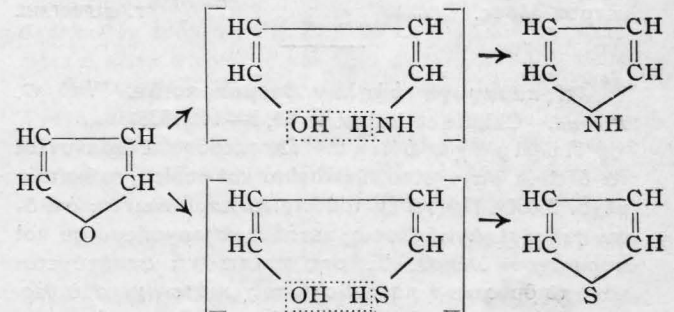
Ὡς γνωστόν, τὸ πυροβλεννικόν ὀξύ-θερμαινόμενον καθ' ἑαυτὸ δίδει φουράνιον, μετὰ βαραιοσουλφιδίου δὲ θειοφαίνιον, ἐνῶ τὸ μετ' ἀμμωνίου ἄλλας αὐτοῦ

δίδει πυρρόλιον. Ὁ σχηματισμὸς τοῦ τελευταίου τούτου δύναται νὰ ἐξηγηθῇ διὰ τῆς ἐνδιαμέσου διασπάσεως τοῦ πυροβλεννικοῦ ἀμμωνίου εἰς φουράνιον, CO₂ καὶ NH₃ καὶ εἶτα ἐπιδράσεως τῆς ἀμμωνίας ἐπὶ τοῦ φουρανίου.

Ἄκετυλένιον διοχετευόμενον μετ' ἀμμωνίας καὶ ἰχνῶν ὕδατος ὑπεράνω Al₂O₃ μετατρέπεται εἰς πυρρόλιον· πιθανῶς σχηματίζεται ἀρχικῶς ἐκ τοῦ ἀκετυλενίου καὶ τοῦ ὕδατος ἀκεταλδεϋδη, ἣτις συμπυκνοῦται εἶτα πρὸς φουράνιον, τελικῶς δ' ἐπιδρᾷ ἢ ἀμμωνία ἐπὶ τούτου. Ἡ τοιαύτη πορεία τῆς ἀντιδράσεως ἐπιβεβαιοῦται ἐκ τοῦ ὅτι ἀκεταλδεϋδη διοχετευομένη καθ' ἑαυτὴν ὑπεράνω Al₂O₃ μετατρέπεται εἰς φουράνιον, μετὰ H₂S δὲ εἰς θειοφαίνιον.

Διὰ τῆς ἐπιδράσεως εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν NH₃ καὶ H₂S ἐπὶ φουρανίου παρουσίᾳ Al₂O₃ ὡς καταλύτου ἐπέτυχεν ὁ συγγραφεὺς τὴν ἄμεσον μετατροπὴν τοῦ φουρανίου εἰς πυρρόλιον καὶ θειοφαίνιον.

Ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως ἐξηγεῖται διὰ τῆς ἀμέσου ἀντικαταστάσεως τοῦ ἑτεροατόμου, ἢ διὰ τοῦ ἐνδιαμέσου σχηματισμοῦ ἀσταθοῦς προϊόντος προσθήκης κατὰ τὸ σχῆμα:



Αἱ ἀποδόσεις ἀνέρχονται διὰ μὲν τὸ πυρρόλιον εἰς 30%, διὰ δὲ τὸ θειοφαίνιον εἰς 31% τῆς θεωρητικῆς.

Περαιτέρω ἐπέτυχεν ὁ συγγραφεὺς τὴν μετατροπὴν τοῦ πυρρόλιου εἰς θειοφαίνιον διὰ διοχετεύσεως τῶν ἀτμῶν αὐτοῦ μετὰ H₂S ὑπεράνω Al₂O₃, ὡς καὶ τοῦ θειοφανίου εἰς πυρρόλιον δι' ἀναλόγου κατεργασίας παρουσίᾳ NH₃. Αἱ ἀποδόσεις κυμαίνονται μεταξὺ 2—2,5%.

Ἡ μετατροπὴ πυρρόλιου καὶ θειοφανίου εἰς φουράνιον διὰ διοχετεύσεως τῶν ἀτμῶν αὐτῶν μετ' ὑπερθέρμων ὕδρατμῶν ὑπεράνω Al₂O₃ ἐπιτυγχάνεται εἰς ἐλάχιστα μόνον ποσά, οὕτως ὥστε μόνον ποιοτικὴ ἀνίχνευσις τοῦ σχηματισθέντος φουρανίου κατέστη δυνατή.

Ἡ διαφορά αὕτη τῆς ἀποδόσεως κατὰ τὰς ἀμοιβαίας μετατροπὰς τῶν ἑτεροκυκλικῶν τούτων ἐνώσεων ὀφείλεται εἰς τὸν διάφορον βαθμὸν σταθερότητος τοῦ ἑτεροκυκλικοῦ πυρήνος. Οὕτως ὁ σχετικῶς ἀσταθέστερος φουρανικὸς πυρὴν κατὰ τὴν μετατροπὴν παρέχει μεγαλύτεραν ἀπόδοσιν τῶν σταθερωτέρων θειοφαινικοῦ καὶ πυρρολικοῦ, τὸ ἀντίθετον δὲ συμβαίνει κατὰ τὴν ἀντίστροφον μετατροπὴν.

Γ. ΒΑΡΒΟΓΛΗΣ

Ειδική ανίχνευσις διχλωροδιαιθυλοσουλφιδίου παρουσίας άλλων πολεμικών αερίων. Υπό *M. Obermiller*.—*Angewandte Chemie* 49, 162—164 (1936).

Έκ τών μέχρι σήμερον προταθεισών μεθόδων ανίχνευσεως του διχλωροδιαιθυλοσουλφιδίου—αερίου του κιτρίνου σταυρού—οὐδεμία εἶναι ειδική. Ἡ συγγραφεὺς ἀνευρίσκει ὡς ειδικὴν τοιαύτην τὸ κατὰ τὴν ἐπὶ τούτου ἐπίδρασιν διαλύματος 0,1% AuCl_3 ἢ 0,05% PdCl_2 ἀναφαινόμενον κιτρινωπὸν κολλοειδὲς θόλωμα, τὸ ὁποῖον παρουσιάζει μεγαλύτερων ποσοτήτων τοῦ διχλωροδιαιθυλοσουλφιδίου μετατρέπεται εἰς ἐρυθρὰ ἐλαιώδη σταγονίδια. Ἡ ἀντίδρασις δίδεται καὶ ὑπὸ χάρτου διαποτισμένου διὰ διαλύματος AuCl_3 10% (καστανέρυθρος κηλὶς) ἢ PdCl_2 0,2% (κιτρινὴ κηλὶς). Ἐκ τών δύο ἀντιδραστηρίων προτιμότερον εἶναι τὸ χρυσοχλωρίδιον.

Ὁ χημισμὸς τῆς ἀντιδράσεως δὲν ἔχει πλήρως ἐξηγηθῆ. Πιθανῶς πρόκειται περὶ προσθήκης τοῦ ἁλτος εἰς τὸ θεῖον τῆς ἐνώσεως.

Ἡ ἀντίδρασις δὲν ἐπηρεάζεται ἐκ τῆς παρουσίας ὕδροκυανίου, λεβισίτου, ἀρσενοτριχλωριδίου, διφαινυλαρσινοχλωριδίου, διφαινυλαρσινοκυανιδίου, χλωροπικρίνης κ.ἄ.

Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης, καὶ χρησιμοποιουμένου ειδικοῦ ἐκμυζητήρος κατὰ *Kölliker*, ἐπιτυγχάνεται ἡ ἐντὸς 4' ἀσφαλῆς ἀνίχνευσις τοῦ διχλωροδιαιθυλοσουλφιδίου μέχρι ποσοτήτων 10 χστγρ. ἀνά κυβικὸν μέτρον ἀέρος.

Γ. ΒΑΡΒΟΓΛΗΣ

Ἡ παραγωγή ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν. Υπό *G. Ribaud*.—*Chimie et Industrie* 35, 3—11 (1936).

Πυρίμαχα ὑλικά. Ὡς τοιαῦτα ἐνδείκνυνται τὰ ὀξειδια μαγνησίου, ζirkονίου καὶ θορίου, ἀνθεκτικὰ μέχρι 3.000°. Πρέπει ἐν τούτοις νὰ λαμβάνωνται ὑπ' ὄψιν πιθαναὶ ἀντιδράσεις μεταξύ κατεργαζομένου καὶ πυριμάχου ὑλικοῦ. Ἐπίσης πρέπει νὰ ἀποφεύγεται κατὰ τὸ δυνατόν ἡ παρεμβολὴ τοιχωμάτων μεταξὺ θερμαντικῆς πηγῆς καὶ οὐσίας. Ἡ παρεμβολὴ αὕτη προκαλεῖ πολλὰκις ἀπώλειαν ἑκατοντάδων βαθμῶν.

Κλίβανοι διὰ φλογῶν. Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα ἀναγράφονται αἱ ἀνώτεροι ἐπιτυγχανόμενοι θερμοκρασίαι διὰ διαφόρων φλογῶν.

	Καύσις εἰς τὸν ἀέρα	Καύσις ἐντὸς ὀξυγόνου
Φωταέριον + 6,5 O_2	1840°	2800°
» διὰ προθερμάνσεως τοῦ ἀέρος εἰς 1000°.	2200°	—
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	2000°	2700°
$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	2025°	2720°
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2$	1850°	2850°
$\text{C}_2\text{H}_6 + 6,5 \text{O}_2$	1900°	2900°
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$	2050°	3100°

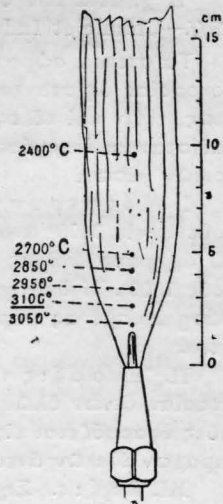
Εἰς τὴν εἰκ. 1 σημειοῦνται αἱ θερμοκρασίαι μιᾶς ὀξυακετυλενικῆς φλογός. Διὰ τὴν ἀπόκτησιν ὑψηλοτέρων θερμοκρασιῶν εἰς τὴν ὀξυυδρικήν φλόγα ὁ *Langmuir* προκαλεῖ πρὸ τῆς καύσεως διάσπασιν τοῦ H_2 εἰς ἄτομα, ὅποτε εἰς τὴν θερμότητα καύσεως προστίθεται ἡ θερμότης ἀνασυνθέσεως εἰς μόρια (100.000 θερμ. κατὰ γραμμόμοριον H_2). Ἡ διάσπασις προκαλεῖται δι' ἡλεκτρικοῦ τόξου μεταξύ ἡλεκτροδίων βολφραμίου, ὡς

εἰς τὸ σχῆμα 2, ὅποτε ἐπιτυγχάνεται θερμοκρασία ἄνω τῶν 3.400°.

Ἡλεκτρικοὶ κλίβανοι. α) Διὰ τριμμάτων ἄνθρακος. Ρεῦμα ὑψηλῆς τάσεως διοχετεύεται διὰ τριμμάτων ἄνθρακος. Ἐπιτυγχάνονται θερμοκρασίαι 1700—1800°. Οἱ κλίβανοι οὗτοι παρουσιάζουν πολλὰ μειονεκτήματα.

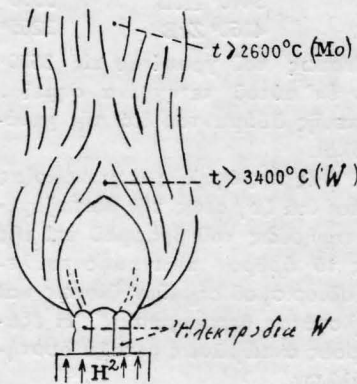
β) Διὰ περιελίξεων. Οἱ γνωστοὶ ἐργαστηριακοὶ κλίβανοι διὰ σύρματος ἐκ κράματος Ni-Cr ἢ Pt ἐπιτυγχάνουν 1100—1400°. Ἐὰν ἀποφευχθῆ ἡ ἐπαφή τοῦ σύρματος μὲ τὸ πυρίμαχον ὑλικὸν καὶ διοχετευθῆ διὰ τοῦ χώρου H_2 , τότε αἱ θερμοκρασίαι δύνανται νὰ φθάσουν 2000° μέχρι 2800°. Δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ μετάλλου δι' ἕλικος ἐκ γραφίτου ἐντὸς ἀδρανοῦς ἀτμοσφαίρας ἐπιτυγχάνονται 3.000°.

γ) Διὰ σωλῆνων. Ἡ εἰκ. 3 δεικνύει σωλῆνα ἐκ γραφίτου, ἐντὸς τοῦ ὁποίου τίθεται ἡ πρὸς κατεργασίαν οὐσία. Τὰ ἄκρα τοῦ σωλῆνος εἶναι ἐξ ὀρειχάλκου καὶ ψύχονται δι' ὕδατος.



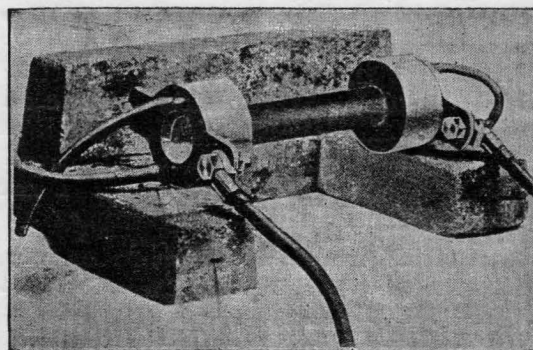
Σχ. 1

δ) Διὰ ράβδου. Ἡ εἰκ. 4 δεικνύει κλίβανον φέροντα κεντρικὴν ράβδον ἐκ γραφίτου, διὰ τῆς ὁποίας διοχετεύεται ρεῦμα 30 v. καὶ 3.000 amp. Παρόμοιοι κλίβανοι χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν τήξιν τοῦ χαλαζίου καὶ τοῦ

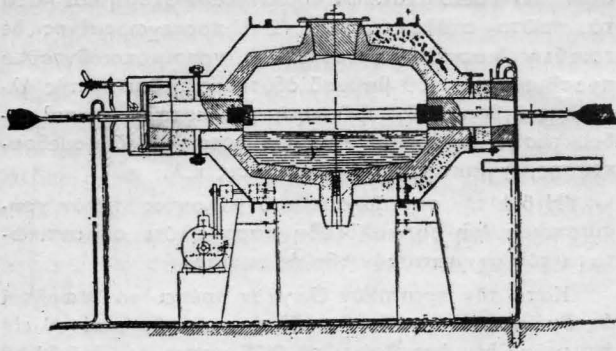


Σχ. 2

ἀνθρακοπυριτίου (carborundum).



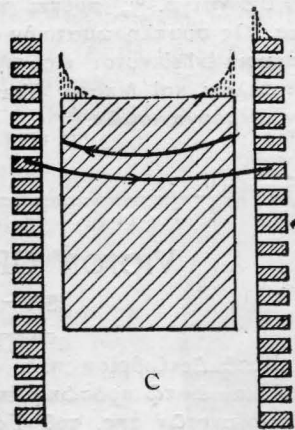
Σχ. 3



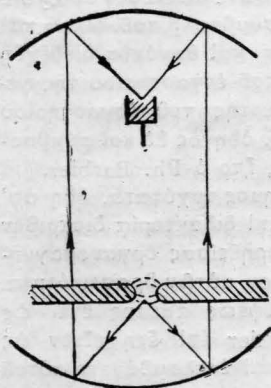
Σχ. 4

ε) Διά τόξου. Είναι γνωστά αί εφαρμογαί του τύπου τούτου υπό του Moissan. Είς τὸ ἐργαστήριον εἶναι εὐκολωτάτη ἡ τήξις τοῦ πυριμάχου ὀξειδίου (μαγνησίου κ.λ.) διά τόξου παραγομένου μεταξύ δύο ἠλεκτροδίων ἐκ γραφίτου.

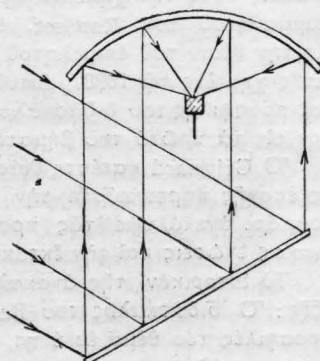
Κλίβανοι ἄνευ θερμαντικοῦ μέσου. α) Δι' ἐπαγωγῆς ἄνευ σιδήρου. Εἰς τὴν εἰκ. 5 μία σωληνοειδῆ σπεῖρα διατρέχεται ὑπὸ ρεύματος ὑψηλῆς συχνότητος, προκαλοῦντος ἐντὸς τῆς οὐσίας C (ἐξ ἠλεκτραγωγοῦ ὑλικοῦ) ρεύματα ἐξ ἐπαγωγῆς, τὰ ὅποια ἀναβιάζουν τὴν θερμοκρασίαν ταύτης. Διὰ μικροὺς κλιβάνους ἀπαιτοῦνται ρεύματα 10.000 περιόδων, διὰ βιομηχανικοὺς 1.000 περιόδων. Εἰς τὴν θέσιν τοῦ C δύναται νὰ τοποθετηθῆ χωνευτήριον, ἡ δὲ ἐργασία δύναται νὰ γίνῃ ἐντὸς ἀτμοσφαιράς ἀδρανοῦς ἀερίου. Τοιοῦτοι κλιβανοὶ χρη-



Σχ. 5



Σχ. 6



Σχ. 7

σιμοποιοῦνται διὰ τήξιν χαλαζίου, ἐπετεύχθησαν δὲ

δι' αὐτῶν καὶ 3.770° (ἐξάχνωσις ἄνθρακος ὑπὸ συνήθη πίεσιν).

β) Διὰ καθοδικῶν ἀκτίνων. Βασίζονται εἰς βομβαρδισμόν τῆς οὐσίας δι' ἠλεκτρονίων. Ἡ ἐργασία εἶναι δυνατὴ μόνον ἐν κενῷ.

γ) Διὰ συγκεντρώσεως ἀκτινοβολίας. Εἰς τὴν εἰκ. 6 δεικνύεται ἡ συκέντρωσις τῆς ἀκτινοβολίας ἐνός ἠλεκτρικοῦ τόξου διὰ δύο κοίλων κατόπτρων.

Εἰς τὴν εἰκ. 7 παρίσταται συσκευή χρησιμοποιοῦσα τὴν ἡλιακὴν θερμότητα. Ὡς γνωστὸν ἡ ἡλιακὴ θερμότης εἶναι 2 θερμ. κατὰ 1 ἐκ² καὶ 1'. Ὁ οἶκος Zeiss κατεσκεύασεν ἐπὶ τῆς ἀρχῆς αὐτῆς συσκευὴν με κάτοπτρα διαμέτρου 3 μ. διὰ τῆς ὁποίας ἐντὸς ἡμίσεος λεπτοῦ ἐπιτυγχάνονται θερμοκρασίαι ὑπερβαίνουσαι τοὺς 3.000°.

A. ΚΑΝΕΤΑΣ

Περὶ τῆς γνωματεύσεως περὶ τοῦ γάλακτος ἐπὶ τῇ βάσει τῆς περιεκτικότητος αὐτοῦ εἰς ἀμμωνίαν.
ὑπὸ *H. Kluge*. — Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 71, 232—245 (1936).

Ὁ συγγραφεὺς ὑποδεικνύει ταχεῖαν καὶ ἀρκούντως ἀκριβῆ μέθοδον προσδιορισμοῦ τῆς ἀμμωνίας ἐν τῷ γάλακτι καὶ παρέχει πολὺτιμα στοιχεῖα διὰ τὴν γνωματεύσιν περὶ αὐτοῦ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς εἰς ἀμμωνίαν περιεκτικότητος.

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς ἀμμωνίας γίνεται κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον: Εἰς 25 ἢ 50 κ. ἔ. γάλακτος προστίθεται κατὰ σταγόνας καὶ ὑπὸ ἀνατάραξιν ἴση ποσότης τριχλωροξικοῦ ὀξεός (20%). Μετὰ νέαν βραχεῖαν ἀνατάραξιν διηθεῖται τὸ ὅλον διὰ πτυχωτοῦ ἠθμοῦ. (Οἱ ἠθμοὶ οὗτοι πρέπει νὰ διατηροῦνται εἰς καλῶς κλειόμενα δοχεῖα ἵνα προφυλάσσωνται ἀπὸ τῶν ἀμμωνιακῶν ἀτμῶν τῆς ἀτμοσφαιράς τοῦ ἐργαστηρίου).

Ἐπὶ ἰσχυρῶς ἠλλοιωμένου γάλακτος τὸ διήθημα εἶναι συνήθως θολόν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὸ ὑγρὸν ἀναμιγνύεται μετὰ μικρᾶς ποσότητος γῆς διατόμων καὶ ζωάνθρακος καὶ διηθεῖται διὰ μὴ πτυχωτοῦ ἠθμοῦ (τελείως ἀπηλλαγμένου πάλιν ἀμμωνίας). Ἡ γῆ διατόμων καὶ ὁ ἄνθραξ πρέπει πρὸ τῆς χρησιμοποίησεως αὐτῶν νὰ διαπυροῦνται προσεκτικῶς πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς τυχόν ὑπαρχούσης ἀμμωνίας. Ἀκολούθως 25 ἢ 50 κ. ἔ. τοῦ διαυγοῦς διηθήματος ἀναμιγνύονται μετὰ νατρορρύμματος (10%) μέχρις οὗ παραμείνῃ ἀσθενεστάτη ὀξίνη ἀντίδρασις (σταγονοδοκιμασία ἐπὶ χάρτου ἠλιοτροπίου). Τὸ ὑγρὸν εἶτα μεταφέρεται ποσοτικῶς διὰ τριπλῆς ἐκπλύσεως δι' ὕδατος εἰς ὄγκομετρικὴν φιάλην τῶν 100 κ. ἔ. εἰς ἣν ἔχουν τεθῆ 2 γρ. περμουτίτου νατρίου. Ὁ περμουτίτης προηγουμένως, πρὸς καθαρισμόν, ἀναταράσσεται μετὰ 20 κ. ἔ. ὕδατος καὶ 2 κ. ἔ. νατρορρύμματος (10%), πλύνεται δις δι' ὕδατος, ἀναταράσσεται εἶτα μετὰ 20 κ. ἔ. περιπίου ὀξικοῦ ὀξεός (2%) καὶ πλύνεται πάλιν δις δι' ὕδατος. Μετὰ ἰσχυρὰν ἀνατάραξιν διαρκείας 3 λεπτῶν ἀποχύνεται ὁ ὀρός τοῦ γάλακτος, ἀφοῦ προηγουμένως ἀπομακρυνθῆ ὁ περμουτίτης, δι' ἐκτινάξεως ὕδατος, ἐκ τοῦ λαιμοῦ καὶ τῶν τοιχωμάτων τῆς φιάλης. Ὁ παραμείνων περμουτίτης, ὅστις λόγῳ τῆς βαρῆτός του συλλέγεται πάντοτε ταχέως ἐπὶ τοῦ πυθ-

μένος της φιάλης, πλύνεται τρίς δι' ύδατος και αναμειγνύεται εἶτα μετὰ 20 κ. ἑ. περίπου ὕδατος καὶ 2 κ. ἑ. νατρορρύμματος (10 %) (τελικὸν διάλυμα). Μετὰ τὴν συμπλήρωσιν δι' ὕδατος μέχρι περίπου 80 κ. ἑ. προστίθενται 2 κ. ἑ. ἀντιδραστηρίου τοῦ Nessler, συμπληροῦνται τὸ ὄλον δι' ὕδατος μέχρι 100 κ. ἑ. καὶ ἀφίνεται νὰ παραμείνῃ, μετὰ καλὴν ἀνατάραξιν, ἐπὶ 5—10 λεπτά περίπου. Τὸ διάλυμα μεταφέρεται ἀκολούθως εἰς κύλινδρον τοῦ χρωματομέτρου Hehner καὶ διὰ χρωματομετρικῆς συγκρίσεως πρὸς διάλυμα γνωστῆς περιεκτικότητος εἰς ἀμμωνίαν ὑπολογίζεται ἢ εἰς ταύτην περιεκτικότητος τοῦ γάλακτος. Τὸ βασικὸν διάλυμα συγκρίσεως διὰ τὸν χρωματομετρικὸν προσδιορισμὸν παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως 3,8792 γρ. θεικοῦ ἀμμωνίου εἰς 1 λίτρον ὕδατος. Τὸ διάλυμα τοῦτο διατηρεῖται ἐπὶ 4 ἑβδομάδας περίπου. Ὡς διάλυμα συγκρίσεως, ὅπερ ἐκάστοτε πρέπει νὰ παρασκευάζεται προσφάτως, χρησιμοποιεῖται δεκαπλάσιως ἀραιωθὲν βασικὸν διάλυμα (1 κ. ἑ. = 0,1 χστγρ. NH_3). Τὸ διάλυμα συγκρίσεως, συνήθως 0,1 χστγρ. NH_3 εἰς 100 κ. ἑ. ὕδατος, πρέπει νὰ ἔχῃ περίπου τὴν αὐτὴν περιεκτικότητα εἰς ἀμμωνίαν πρὸς τὸ διάλυμα εἰς ὃ πρόκειται νὰ προσδιορισθῇ αὕτη, διὰ νὰ μὴ ὑπάρχῃ κατὰ τὴν χρωματομέτρῳ μεγάλη διαφορά εἰς τὸ ὕψος τῶν στηλῶν τῶν ὕγρων εἰς τοὺς κυλίνδρους τοῦ χρωματομέτρου Hehner.

Κατὰ τὴν ἐξέτασιν τῶν δειγμάτων γάλακτος διὰ τῆς ἀνωτέρω μεθόδου τὸ προσφάτως ἀμελχθὲν γάλα δεικνύει κατὰ μέσον ὄρον περιεκτικότητα 0,13 χστγρ. % εἰς ἀμμωνίαν.

Ἡ περίοδος τῆς γαλουχίας φαίνεται ὅτι δὲν ἔχει ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς περιεκτικότητος εἰς ἀμμωνίαν, ἀντιθέτως ὁμως τὸ γάλα ἀσθενῶν ἀγελάδων παρουσιάζει ἐπαύξεισιν τοῦ ποσοῦ τῆς ἀμμωνίας.

Εἰς τὸ θερμανθὲν γάλα παρατηρεῖται, ἀναλόγως τοῦ εἴδους τῆς θερμάνσεως, αὐξήσις τοῦ ποσοῦ τῆς ἀμμωνίας. Ἡ αὐξήσις αὕτη δύναται νὰ ἀνέλθῃ ἐπὶ μόνιμου παστεριώσεως εἰς 0,06 χστγρ. % ἀμμωνίας.

Εἰς γάλα ἀκάθαρτον ἐκ κοπράνων τῶν ἀγελάδων ἐπέρχεται ἰσχυρὰ αὐξήσις τῆς περιεκτικότητος εἰς ἀμμωνίαν, ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν αὐξήσιν τῶν μικροργανισμῶν. Ἡ περιεκτικότης εἰς ἀμμωνίαν ἐπιτρέπει ἐπομένως ἀσφαλῆ γνωμάτευσιν περὶ τῆς ἀμέμπτου παραλαβῆς καὶ νωπότητος τοῦ γάλακτος καὶ εἰς περιπτώσεις ὅπου αἱ μέθοδοι τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ὀξύτητος, ἢ δοκιμῆ τῆς ἀλκοόλης κ.λ. δὲν δύνανται νὰ δείξουν τὴν ἐλαττωματικότητα τοῦ γάλακτος.

Διὰ καθαρῶν καλλιέργειῶν βακτηρίων τῆς γαλακτικῆς ζυμώσεως εἰς καλῶς ἀποστειρωθὲν γάλα δὲν σχηματίζεται κατὰ τὴν ἀρχὴν τῆς ὀξίνισεως ἀμμωνία, ἐπὶ προκεχωρημένης δὲ ὀξίνισεως παρετηρήθη μείωσις αὐτῆς. Ἐπὶ τελείας ἀλλοιώσεως καὶ πήξεως τοῦ γάλακτος ἐπέρχεται σημαντικὴ ἐπαύξεισις τῆς περιεκτικότητος εἰς ἀμμωνίαν.

Καθαρὰ καλλιέργειαι κολοβακτηριδίων, ὡς καὶ σειρὰ ὅλη ἄλλων βακτηρίων, σχηματίζουν ἀμέσως εἰς τὰ πρῶτα στάδια τῆς διασπάσεως ἀμμωνίαν καὶ ἐπομένως ἢ περιεκτικότης εἰς ἀμμωνίαν τοῦ γάλακτος ἐπιτρέπει ὄριστα τὴν γνωμάτευσιν περὶ τῆς ἀλλοιώ-

σεως διὰ πρωτεολυτικῶν βακτηρίων, ἀκόμη καὶ κατὰ τὰ πρῶτα στάδια αὐτῆς. Ἐπὶ προκεχωρημένης δὲ τοιαύτης διασπάσεως πρέπει νὰ χρησιμοποιοῦνται ὁ προσδιορισμὸς τοῦ βαθμοῦ ὀξύτητος, ἢ δοκιμῆ τῆς ἀλκοόλης ἢ βρασμοῦ, ἢ δοκιμῆ τῆς καταλάσης καὶ ρεοδουκτάσης, ἢ δοκιμῆ τῆς ζυμώσεως καὶ ζυμορεδοκτάσης, ἢ βακτηριολογικὴ ἐξέτασις κ.λ.

Ἡ διὰ τὴν συντήρησιν τοῦ γάλακτος τυχόν χρησιμοποιουμένη φαρμακευθὴ παρακαλύει σημαντικῶς τὸν σχηματισμὸν τῆς ἀμμωνίας.

Κατὰ τὸν πρακτικὸν ἔλεγχον πρέπει νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀμέμπτον τὸ γάλα ὅταν ἢ περιεκτικότης αὐτοῦ εἰς ἀμμωνίαν δὲν ὑπερβαίνει τὰ 0,25 χστγρ. %, διὰ δὲ τὸ διὰ τὴν βουτυροκομίαν ἢ τυροκομίαν προοριζόμενον τὰ 0,35 χστγρ. %. Ποσότητες ἀμμωνίας μέχρι 0,5 χστγρ. % πρέπει νὰ προκαλοῦν ὑπονοίας περὶ ἀκαθάρτου παραλαβῆς ἢ ἀκαταλλήλου διατηρήσεως ἢ ὀπωσδήποτε ἐπιβλαβῶν ἐπιδράσεων καὶ νὰ παρέχουν ἀφορμὴν πρὸς περαιτέρω ἐξέτασιν. Δείγματα γάλακτος μὲ περιεκτικότητα εἰς ἀμμωνίαν μεγαλυτέραν τῶν 0,5 χστγρ. % πρέπει νὰ θεωροῦνται ὡς ἀπορρίψιμα. Ὡς συμπληρωματικὸν στοιχεῖον δὲ διὰ τὴν γνωμάτευσιν ἐνδείκνυται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, πλὴν τῶν ἄλλων, καὶ ἡ κατὰ Skar ἀρίθμησις τῶν σπορίων τῶν μικροργανισμῶν.

Σ. ΓΑΛΑΝΟΣ

VICTOR GRIGNARD

1871—1935

Κατὰ Δεκέμβριον π. ἑ. ἡ χημεία ὑπέστη βαρεῖαν ἀπώλειαν ἐν τῷ προσώπῳ ἐνὸς ἐκ τῶν διαπρεπετέρων ἐρευνητῶν τῆς, τοῦ Γάλλου καθηγητοῦ Victor Grignard, οὐτινος αἱ γόνιμοι ἐργασίαι αἱ ἀφορῶσαι εἰς τὰς συνθέσεις διαφόρων ὀργανικῶν ἐνώσεων, τῇ βοηθείᾳ ἰδίᾳ τῶν ὑπ' αὐτοῦ τὸ πρῶτον παρασκευασθεισῶν ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων τοῦ τύπου R. Mg.X, εἶναι γνωστόταται εἰς πάντα χημικόν.

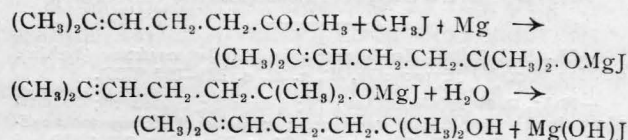
Ὁ Grignard ἐγεννήθη ἐν Cherbourg τῷ 1871. Τὰς πανεπιστημιακὰς του σπουδὰς συνεπλήρωσεν ἐν Lyon, τραπεὶς πρὸς τὴν χημείαν τῇ συμβουλῇ τοῦ φίλου καὶ συμμαθητοῦ του Rousset, ὃν καὶ θανόντα διεδέχθη εἰς τὴν θέσιν τοῦ ἐπιμελητοῦ τοῦ ἐργαστηρίου τῆς γενικῆς χημείας τῷ 1898. Διευθυντῆς τοῦ ἐργαστηρίου καὶ προσφιλῆς του διδάσκαλος, ὀδηγὸς δὲ καὶ σύμβουλος εἰς τὰ πρῶτά του βήματα, ἦτο ὁ Ph. Barbier.

Ὁ Grignard κατέστη διάσημος ταχύτατα, ἤδη ἀφ' ἧς ἐποχῆς παρεσκεύαζε τὴν ἐπὶ διδακτορικῇ διατριβῇ του, ὅτε ἀνεκάλυψε τὰς προρρηθείσας ὀργανομαγνησιακὰς ἐνώσεις καὶ τὴν ἑκτακτον αὐτῶν δραστηριότητα.

Τὸ ἱστορικὸν τῆς ἀνακαλύψεως ταύτης ἔχει ὡς ἐξῆς: Ὁ διδάσκαλός του Barbier ἐπὶ ἔτη εἶχεν ὡς προσφιλῆς του θέμα ἐρεύνης, καὶ ἐπελαμβάνετο αὐτοῦ κατὰ περιόδους, τὴν χρησιμοποίησιν μαγνησίου ἀντὶ ψευδαργύρου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τοῦ Saytzeff (σχηματισμὸς τριτοταγῶν ἀλκοολῶν δι' ἐπιδράσεως ψευδαργυρακκυλίων ἐπὶ κετονῶν).

Δοκιμαί πρὸς παρασκευὴν ἀναλόγων πρὸς τὰ ψευδαργυραλκύλια ἐνώσεων, περιεχοσῶν Mg ἀντὶ Zn, ἵνα χρησιμεύσουν ἀντὶ ἐκείνων πρὸς συνθέσεις, ἀναφέρονται τινες εἰς παλαιότερας ἐποχάς (Hallwachs καὶ Schafarik 1858, Cahours 1860), ὁ δὲ Löhr (1891) περιγράφει καὶ μαγνησιαλκύλια τινὰ (MgR₂), σώματα εὐανάφλεκτα, ἀσταθῆ, ἀδιάλυτα εἰς τὰ πλεῖστα διαλυτικά ὑγρά, δυσκόλως δ' ἐπὶ πλέον παρασκευαζόμενα. Ὡς ὅμως μεταγενέστερα ἔρευνα ἀπέδειξαν, δὲν ἐπρόκειτο περὶ καθαρῶν, ἐνιαίων σωμάτων. Πρότινων μόνον ἐτῶν παρεσκευάσθησαν καὶ καθαρὰ μαγνησιαλκύλια.

Ὁ Barbier ἔσχε τὴν ἰδέαν νὰ ἐπιτελέσῃ τὴν ἀντίδρασιν ἐπιδρῶν διὰ μίγματος μαγνησίου καὶ ἀλκυλαλογονιδίου ἐπὶ κετόνης, τελικῶς δ' ἐπέτυχε τὸ ποθοῦμενον, παρασκευάσας τὴν διμεθυλεπτενόλην καὶ διατυπώσας τὴν παρασκευὴν τῆς κατὰ τὸ ἑξῆς σχῆμα :



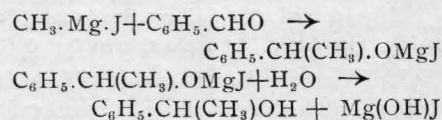
Μετὰ τὴν ἐπιτυχίαν ταύτην ὁ Barbier ἐδοκίμασε νὰ ἐφαρμόσῃ τὴν αὐτὴν ἀντίδρασιν δι' ἄλλας συνθέσεις καὶ ὁ Grignard ἤρχισε νὰ τὸν βοηθῇ τῷ 1898 εἰς τὰς δοκιμάς του αὐτάς. Τὰ ἀποτελέσματα ὅμως ἦσαν πενιχρότατα, αἱ ἀντιδράσεις δὲν ἔβαινον κανονικῶς καὶ ὁ Barbier μετὰ τινὰ χρόνον ἐγκατέλειψε τὰς περαιτέρω ἐρεῦνας.

Διερευνῶν τὴν βιβλιογραφίαν ὁ Grignard ἐπρόσεξεν ἰδιαιτέρως μίαν μέθοδον παρασκευῆς τῶν ψευδαργυραλκυλίων, καθ' ἣν ἔθερμαίνοντο ψευδάργυρος καὶ ἀλκυλαλογονίδια παρουσίᾳ ἀνύδρου αἰθέρος. Ἡ ἀντίδρασις ἐπετελεῖτο, μερικῶς ὅμως. Ὁ Grignard ἐσκέφθη ὅτι, ἂν χρησιμοποιήσῃ ἀντὶ τοῦ Zn τὸ ἠλεκτροθετικώτερον Mg, θὰ ἐπιτύχῃ τὴν ποσοτικὴν ἀντικατάστασιν τοῦ ἀλογόνου. Τὰς σκέψεις του αὐτάς ἀνεκοίνωσεν εἰς τὸν διδάσκαλόν του, ὁ ὁποῖος ὅμως δὲν ἠσπάσθη τὴν ἰδέαν του καὶ δὲν ἐνέκρινε τὸν τρόπον αὐτὸν τῆς ἐργασίας.

Αἱ περὶ τὸ μαγνήσιον ἔρευναί, διακοπεῖσαι τότε, ἐσυνεχίσθησαν μόνον μετὰ διετίαν, ὅποτε ὁ Barbier συνεβούλευσε τὸν Grignard, ἐπιθυμοῦντα νὰ διεξαγάγῃ ἐργασίαν πρὸς ἀπόκτησιν τοῦ διδακτορικοῦ διπλώματος, νὰ συνεχίσῃ τὰς παλαιὰς τῶν ἐρεῦνας. Ὁ Grignard ἐτέθη ἐπὶ τὸ ἔργον μετὰ νέου ζήλου καὶ ἐδοκίμασε τὴν ἐπίδρασιν Mg ἐπὶ μίγματος ἰσοβουτυλοβρωμιδίου καὶ βενζαλδεϋδης κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Barbier. Τὰ ἀποτελέσματα ὅμως δὲν ἦσαν ἱκανοποιητικά. Τότε ἐπανῆλθεν αἴφνης εἰς τὸν Grignard ἡ παλαιὰ του σκέψις, τῆς ἐπιδράσεως διὰ μόνου τοῦ ἀλκυλαλογονιδίου ἐπὶ μαγνησίου παρουσίᾳ αἰθέρος. Ἐνριπῇ ὀφθαλμοῦ καὶ χωρὶς νὰ εἴπῃ εἰς κανένα τίποτε

ἐφήρμοσεν ἀμέσως τὴν ἰδέαν του : ἀνέμιξε ρινήματα Mg μετὰ ἰσοβουτυλοβρωμιδίου, προσέθεσεν ἄνυδρον αἰθέρα καὶ ἐθέρμανεν ἐπ' ἀτμολούτρου. Ἐκαστος φαντάζεται τὴν ἔκπληξιν καὶ τὴν χαρὰν τοῦ Grignard ὅταν παρετήρησεν ὅτι ἐν βραχυτάτῳ χρονικῷ διαστήματι ἤρχισε ζωηρὰ ἀντίδρασις, τὸ δὲ μαγνήσιον μετ' ὀλίγον διελύθη. Τὸ ληφθὲν αἰθερικὸν διάλυμα τῆς μετὰ Mg ἐνώσεως τοῦ ἰσοβουτυλοβρωμιδίου ἀντέδρασεν εἰς ὀμαλώτατα μετὰ βενζαλδεϋδης, ὡς καὶ μετ' ἄλλων ἀλδεϋδῶν. Ἡ «ἀντίδρασις κατὰ Grignard» εἶχεν ἀνακαλυφθῆ.

Χωρὶς νὰ χάσῃ καιρὸν ὁ Grignard ἐδοκίμασεν εὐθὺς κατόπιν ὅσα ἄλλα ἀλογονίδια εἶχε πρόχειρα· μετὰ εἶχεν ἱκανοποιητικά ἀποτελέσματα· ὅλα ἀντέδρων μετὰ μαγνησίου, χωρὶς νὰ σχηματίζεται ὡς παραπροῖον μαγνησιαλογονίδιον¹⁾· αἱ δ' ἐνώσεις αὐτῶν μετ' ἀλδεϋδῶν ἢ κετονῶν περιείχον ἅπαν τὸ ἀλογόνον τοῦ ἀρχικοῦ ἀλκυλαλογονιδίου. Οὕτως αἱ σχηματιζόμεναι ὀργανομαγνησιακαὶ ἐνώσεις ἔχουν τὸν τύπον R.Mg.X (ὅπου X=ἀλογόνον). Ὁ Grignard ἐκάλεσε τὰς ἐνώσεις ταύτας «μικτὰς ὀργανομαγνησιακὰς ἐνώσεις» ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰς συμμετρικὰς διαλκυλικὰς. Ἦδη δ' εἰς τὸ πρῶτόν του σχετικὸν δημοσίευμα ὁ Grignard διετύπωσεν ὡς ἀκολούθως τὰς ἐπιτελουμένας ἀντιδράσεις :



Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐργασίας του ταύτης, ἡ ὁποία καὶ τὸν κατέστησε διάσημον, ὁ Grignard ἀνηγορεύθη διδάκτωρ τῷ 1901.

Ἐπηκολούθησε ραγδαίᾳ διερεῦνησις καὶ ἐπέκτασις τῶν ἀντιδράσεων τοῦ Grignard τὸσον ὑπ' αὐτοῦ καὶ συνεργατῶν του, ὅσον καὶ, βραδύτερον, ὑπὸ πλείστων ἄλλων ἐρευνητῶν, εἰς τρόπον ὥστε ἐχρησιμοποιήθησαν αἱ ὀργανομαγνησιακαὶ ἐνώσεις πρὸς πλῆθος συνθέσεων.

Τῷ 1910 ὁ Grignard ἐγένετο καθηγητῆς τῆς Ὀργανικῆς Χημείας ἐν τῷ Πανεπιστημίῳ τοῦ Nancy.

Τῷ 1912 τῷ ἀπενεμήθη, ἀπὸ κοινοῦ μετὰ τὸν ἕτερον περίφημον Γάλλον χημικὸν Sabatier, τὸ βραβεῖον Nobel τῆς χημείας.

Κατὰ τὸν παγκόσμιον πόλεμον ἐχρησιμοποιήθη εἰς τὴν ὑπηρεσίαν τῶν πολεμικῶν ἀερίων, ἀποσταλεῖς πρὸς συντονισμόν τῶν σχετικῶν ἐρευνῶν καὶ εἰς τὰς Ἠνωμ. Πολιτείας κατὰ τὰ ἔτη 1917 καὶ 1918.

Τῷ 1919, μολοντί τοῦ προσεφέρετο ἔδρα ἐν Παρισίοις, ἐπροτίμησε νὰ ἐπανέλθῃ, ὀριστικῶς πλέον, εἰς Lyon, ἵνα καταλάβῃ τὴν ἔδραν τῆς γενικῆς χημείας,

1) Σημειωτέον ὅτι κατὰ νεωτέρας ἐργασίας (Schlenk, Gilman καὶ Fothergill) εἰς τὰ αἰθερικά διαλύματα τῶν ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων ὑπάρχει ἰσορροπία μεταξὺ μοναλκυλικῶν καὶ διαλκυλικῶν κατὰ τὸ σχῆμα $2R.Mg.X \rightleftharpoons R_2Mg + MgX_2$, ὑπερ-χοῦσης ὅμως σημαντικώτατα τῆς μοναλκυλικῆς μορφῆς.



Victor Grignard

κνωθείσαν εκ της αποχωρήσεως του παλαιού του διδασκάλου Barbier. Μετά διετίαν εξέλεγη και Διευθυντής της Χημικής Σχολής, όπου εδίδασκε μέχρι του θανάτου του την οργανικήν χημείαν.

Τῷ 1929 εξέλεγη παμψηφεί κοσμητῶν τῆς Φυσικομαθηματικῆς Σχολῆς, ἐπανεκλεγείς δὲ δις ἔτι ἔκτοτε διετέλεσε τοιοῦτος μέχρι τοῦ θανάτου του.

Διετέλεσε μέλος πλείστων ἀκαδημιῶν καὶ ἄλλων ἐπιστημονικῶν συλλόγων διαφόρων χωρῶν, πλείστας δὲ τιμὰς εἶδεν ἀπονεμομένας εἰς αὐτόν ἐν τῇ πατρίδι αὐτοῦ.

Ἀπὸ τινων ἐτῶν διηύθυνε τὴν ἔκδοσιν πολυτόμου Ἐγχειριδίου Ὀργανικῆς Χημείας, οὗτινος μόνον δύο τόμοι ἐξεδόθησαν πρὸ τοῦ θανάτου του, τρεῖς δ' ἕτεροι ἦσαν σχεδὸν συμπεπληρωμένοι. Ἐπρόφθασε πάντως νὰ θέσῃ τὰς βάσεις τοῦ ὄλου ἔργου.

Τὸ ἐπιστημονικὸν ἔργον τοῦ Grignard ὑπῆρξε τεράστιον. Δὲν ὑπάρχει ὀργανικὸς χημικὸς μὴ χρησιμοποίησας ὀπωσδήποτε τοὺς ὑπ' αὐτοῦ ὑποδειχθέντας τρόπους συνθέσεως. Ὑπὲρ τὰς 150 μελέτας διεξήγαγεν αὐτὸς προσωπικῶς ἢ διηύθυνε διεξαγομένας. Εἰς 3.000 δὲ ὑπολογίζονται αἱ μέχρι τοῦδε δημοσιευθεῖσαι ἔρευναι εἰς τὰ περιοδικὰ πασῶν τῶν χωρῶν, αἱ στηριζόμεναι καθ' ἓνα οἰονδήποτε τρόπον εἰς τὰς ἐργασίας τοῦ Grignard.

Ἀλλὰ καὶ ἐπὶ ἄλλων θεμάτων τῆς ὀργανικῆς χημείας εἰργάσθη ἀποτελεσματικῶς ὁ Grignard (χρησιμοποίησας ὄζοντος ἐν τῇ ὀργαν. χημείᾳ, καταλυτικὴ ὑδρογόνωσις ὑπὸ χαμηλῆν πίεσιν, ἀκόρεστοι ἀλκοόλαι, ἀλδόλαι, πινένιον κ.λ.).

Ὁ Grignard ἦτο ἀκούραστος ὡς ἐρευνητής, γόνιμος εἰς ἀποτελέσματα, εἰλικρινῆς ἂν καὶ ἀπότομος ἐνίοτε ὡς ἄνθρωπος, μεθοδικὸς ὡς διδάσκαλος.

Ἡ ὀργανικὴ χημεία τοῦ ὀφείλει πολλά.

ΙΩ. Ν. ΖΑΓΑΝΙΑΡΗΣ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ — ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ

Προβλήματα θεωρητικῆς καὶ ἐφηρμοσμένης Χημείας. Ὑπὸ Μιχαήλ Α. Περτέση, Προισταμένου τοῦ Χημικοῦ Ἐργαστηρίου Ὑπουργείου Ἐθνικῆς Οἰκονομίας, Ἀθῆναι 1936. Σχῆμα 8ον. Σελ. 96. Δραχ. 65.

Ἡ ἄλλειψις βιβλίου προβλημάτων Χημείας ἦτο ὀμολογουμένως αἰσθητὴ παρ' ἡμῖν. Τὸ δημοσίευμα συνεπῶς τοῦ κ. Περτέση ἔρχεται νὰ πληρῶσῃ πραγματικὸν κενὸν τῆς ἑλληνικῆς χημικῆς βιβλιογραφίας.

Ἡ ἐκλογή τῶν προβλημάτων ἐγένετο ὑπὸ τοῦ συγγραφέως λίαν ἐπιτυχῶς, εἰς τρόπον ὥστε νὰ ἀντιπροσωπεύωνται ὅλα τὰ κεφάλαια τῆς θεωρητικῆς καὶ τῆς ἐφηρμοσμένης Χημείας.

Πολλὰ τῶν προβλημάτων τούτων ἔχουν ὡς θέμα τὴν ἔρευναν βιομηχανικῶν ἐφαρμογῶν ἐπὶ τῇ βάσει φυσικοχημικῶν νόμων. Ἰδιαιτέρα σημασία ἀποδίδεται ἐπίσης εἰς τὸν ὑπολογισμὸν ζητημάτων τῆς ἀναλυτικῆς Χημείας τῇ βοήθειᾳ τοῦ pH, τῶν σταθερῶν διαστάσεως καὶ τοῦ γινομένου διαλυτότητος. Ἐπίσης καθαρῶς φυσικοχημικὰ ζητήματα, ὡς π.χ. ἡ ἔνδρασις βαθμοῦ ὕδρῳλυσεως, βαθμοῦ διαστάσεως, ταχύτητος ἀντιδράσεως κ.τ.λ. εἰναι τὸ θέμα πολλῶν ἐκ τῶν προβλημάτων αὐτῶν.

Ἡ διάταξις τῆς ὕλης εἶναι μεθοδική, βαίνουσα ἐκ τῶν ἀπλουστερῶν (ἀτομικὰ βάρη, θερμοχημεία κ.τ.λ.) πρὸς τὰ συνθετώτερα, αἱ δὲ λύσεις εἶναι σύντομοι καὶ σαφεῖς.

Τὸ δημοσίευμα τοῦτο εἶναι ἀπὸ πάσης ἀπόψεως ἐνδιαφέρον διὰ τὸν σπουδαστὴν τῆς Χημείας, τὸν χημικὸν-ἀναλύτην καὶ τὸν χημικὸν-βιομήχανον.

Καύσιμοι καὶ λιπαντικαὶ ὅλοι (Προέλευσις—ἔλεγχος—ἐφαρμογὰς). Ὑπὸ Νίκωνος Η. Κυβέλου, Ἐπισημηγοῦ Μηχανικοῦ, χημικοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν κ.λ. Τόμος Ι, Ἀθῆναι 1934. Σχῆμα 8ον, σελ. 294, δρχ. 100.

Τὸ ἀνωτέρω σύγγραμμα εἶναι τὸ πρῶτον ἐκδιδόμενον εἰς τὴν ἡμετέραν γλῶσσαν διὰ τὴν ἀπὸ ἐπιστημονικῆς πλευρᾶς μελέτην τῶν καυσίμων καὶ λιπαντικῶν ὀλῶν. Ἡ μεγίστη σημασία καὶ αἱ πολυποίκιλοι ἐφαρμογαὶ αὐς εὐρίσκουν ἐν τῇ βιομηχανίᾳ καὶ ἀλαχοῦ, ἰδίᾳ σήμερον, αἱ ἐν λόγῳ ὄλοι καθιστοῦν αὐτὸ πολυτιμότερον βοήθημα παντός περὶ αὐτὰς ἀσχολουμένου. Ὁ κ. Κυβέλος εἰδικῶς ἐκπαιδευθεὶς ἐν Γαλλίᾳ ἐπὶ τῶν θεμάτων αὐτῶν, ὡς ἐκ τῆς φύσεως δὲ τῆς ὑπηρεσίας του ἔχων προσέτι καὶ ὄλην τὴν σχετικὴν πείραν, πραγματεύεται εἰς τὸν ἀνὰ χεῖρας πρῶτον τόμον τοῦ συγγράμματός του, μὲ ἐξαιρετικὴν μεθοδικότητα καὶ σαφήνειαν τὰ σχετικὰ κεφάλαια τῶν ὕδρων καυσίμων καὶ λιπαντικῶν ὀλῶν. Ἀναπτύσσονται ἐν αὐτῷ ἐν πάσῃ λεπτομερείᾳ τὰ τοῦ πετρελαίου, βενζινῶν καὶ ἐλαφρῶν ἐλαίων, λιπαντικῶν μέσων κ.λ. τόσον ἀπὸ τῆς πλευρᾶς τῆς προελεύσεως, βιομηχανικῆς ἐπεξεργασίας, χρησιμοποίησεως, κατατάξεως κ.λ., ὅσον καὶ ἀπὸ τῆς πλευρᾶς τοῦ ἐλέγχου αὐτῶν. Πρὸς συμπλήρωσιν τοῦ ὄλου ἔργου προβλέπεται ἡ ἔκδοσις τριῶν ἀκόμη τόμων εἰς τοὺς ὁποίους θὰ περιληφθῶν αἱ τεχνικαὶ καὶ αἱ στερεαὶ καύσιμοι καὶ λιπαντικαὶ ὄλοι ὡς καὶ αἱ ἀεριογόνοι συσκευαί.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΚ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

—**Α. Καλυβιάρη**, Περίθλασις τῶν ὀλικῶν κυμάτων (ὀμίλια). Δελτίον Φυσικῶν Ἐπιστημῶν, Β', τ. 22, σ. 228—237 (1935).

—**Μιλτ. Γ. Μεντζελοπούλου**, Τίς ἡ ἀκριβὴς ἔννοια τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως πρὸς ἄρσιν συγχύσεως τινος μετ' ἄλλων φαινομένων. Δελτίον Φυσικῶν Ἐπιστημῶν, Β', τ. 22, σ. 238—248 (1935).

—**Ε. Lasausse—F. Frocrain**, Περὶ τῆς ἐφαρμογῆς τῶν ταχυτῆτων αἰμολύσεως ἐν τῇ ἀντιδράσει Bordet-Wassermann. Ἀρχεῖα Φαρμακευτικῆς, 5, τ. 3, σ. 65—66.

—**Ι. Δαλιέτου**, Ποιοτικὴ χημικὴ ἀνάλυσις ἀνευ χρησιμοποίησεως ὕδροθειοῦ. Ἀρχεῖα Φαρμακευτικῆς, 5, τ. 2—3, σ. 33—46, 66—78.

—**Ε. Ἐμμανουήλ**, Ὁ Ἑλληνικὸς πόλεμος καὶ αἱ πρῶται βοήθειαι. Ἀρχεῖα Φαρμακευτικῆς, 5, τ. 3, σ. 86—93.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Διὰ Β. Διατάγματος δημοσιευθέντος εἰς τὸ ὑπ' ἀριθ. 159 τῆς 4ης Ἀπριλίου 1936 φύλλον τῆς Ἐφημερίδος τῆς Κυβερνήσεως ἰδρύεται ἐν τῇ Φυσικομαθηματικῇ Σχολῇ τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν τακτικὴ ἔδρα τῆς Φυσικῆς Χημείας ἀντὶ τῆς μέχρι σήμερον ἐκτάκτου αὐτοτελοῦς τοιαύτης.

Ἡ Φυσικομαθηματικὴ Σχολὴ τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν κατὰ τὴν συνεδρίαν αὐτῆς τῆς 15ης Μαΐου ἐ.ε. ἐξέλεξε παμψηφεί τακτικὸν καθηγητὴν τῆς Ὀρυκτολογίας καὶ Πετρολογίας τὸν κ. Γεώργ. Γεωργαλᾶν, καθηγητὴν τῆς Ἀνατ. Γεωπονικῆς Σχολῆς καὶ Διευθυντὴν τῆς Γεωλογικῆς Ὑπηρεσίας τῆς Ἑλλάδος.

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Ἡ Διοικ. Ἐπιτροπὴ ἀναμένει ἐνεργότεραν τὴν συνεργασίαν ἀπὸ τῶν στηλῶν τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» τῶν ἀπανταχοῦ τῆς Ἑλλάδος χημικῶν. Ἰδίᾳ ἡ συνεργασία αὐτῶν ἔσται πολυτίμητος εἰς τὴν ἐκ τοῦ ξένου ἐπιστημονικοῦ τύπου σταχυολόγησιν τῶν σημαντικωτέρων ἐργασιῶν. Παρακαλοῦνται ὅθεν οἱ δυνάμενοι νὰ συνεισφέρουν ἀπὸ τῆς πλευρᾶς ταύτης, ὅπως ἔλθουν εἰς ἐπαφὴν μετὰ τῆς Δ.Ε., ἐκεῖνη δὲ θὰ τοὺς κατατοπίσῃ ἐπὶ τοῦ συστήματος ἐργασίας καὶ θὰ τοὺς διευκολύνη εἰς τὴν ἐξασφάλισιν τῶν σχετικῶν συγγραμμάτων καὶ περιοδικῶν.

Τὰ «Χημικά Χρονικά» θὰ παράσχουν μεγάλην ὑπηρεσίαν εἰς τὴν πρόδον τῆς χημείας καὶ ἰδίᾳ τῶν ἐφαρμογῶν τῆς ἐν Ἑλλάδι ἐφ' ὅσον θὰ καταχωροῦν τὰς ἐκ τῆς μακρᾶς πείρας τῆς ἐργασίας παρατηρήσεις τῶν συναδέλφων. Μία π.χ. διαφωτιστικὴ παρατήρησις ἐπὶ ἐνόδῳ βιομηχανικοῦ φαινομένου περιέχουσα στοιχεῖα πρωτοτύπια ἢ πρωτοτύπου ἐρμηνείας, δύνανται, φερομένη εἰς γῶνιν εὐρύτερου κύκλου, διὰ τῆς δημιουργηθσομένης συζητήσεως καὶ μελέτης, νὰ λύσῃ ἴσως ἐν σημαντικῶν ἐπιστημονικῶν πρόβλημα. Οἱ εἰς τὰς ποικίλας εἰδικότητας τῆς χημείας ἀσχολούμενοι συναδέλφοι παρακαλοῦνται ἐπομένως ὅπως μᾶς γνωρίζουν τὰς τοιαύτης φύσεως παρατηρήσεις τῶν, ἐκ τῆς ταξινομήσεως τῶν ὀσίων καὶ τῆς δημοσιεύσεως τῶν ἐξ αὐτῶν σημαντικωτέρων δύνανται νὰ προκύψῃ θετικὴ ὠφέλεια τῆς ἐπιστήμης.