

## ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΟΙ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΣΥΜΜΕΤΑΣΧΟΥΝ ΕΝΕΡΓΩΣ ΕΙΣ ΤΗΝ ΠΟΛΙΤΙΚΗΝ ΗΓΕΣΙΑΝ ΤΗΣ ΧΩΡΑΣ

Όταν τὸ παρὸν τεύχος θὰ ἔχη κυκλοφορήσει ὁ ἑλληνικὸς λαὸς θὰ ἔχη ἐκφέρει τὴν ἐτυμηγορίαν του καὶ ἡ Χώρα θὰ ἔχη ἀποκτήσει τὴν νέαν πολιτικὴν τῆς ἡγεσίας. Δὲν ἀμφιβάλλομεν ὅτι αὕτη θ' ἀπαρτισθῆ ἀπὸ τοὺς καλυτέρους μεταξὺ ἐκείνων οἵτινες ἐχρίσθησαν ὑπὸ τῶν διαφόρων κομμάτων καὶ τοὺς ὁποίους τελικῶς θὰ ἐπιλέξῃ ἡ ψήφος τῶν πολιτῶν. Δὲν ἀμφισβητοῦμεν τὴν πολιτικὴν δεξιότητα οὔτε τὸ ὑπὲρ τῆς Πατρίδος ἀνιδιοτελὲς ἐνδιαφέρον οὐδενός. Ἐρωτῶμεν ὅμως : οἱ πολιτικοὶ μας ἡγέται, οἱ ἀπαρτίζοντες τὸ νομοθετικὸν μας σῶμα—τὴν Βουλὴν—καὶ οἱ ὅποιοι θὰ καθοδηγοῦν καὶ θὰ στηρίζουν τὴν ἐκάστοτε Κυβέρνησιν, ἔχουν ὡς σύνολον καὶ τὴν ἀπαιτουμένην πολὺπλευρον εἰδίκηυσιν ἐπὶ τῶν τεραστίας σημασίας διὰ τὴν ζωὴν τῆς Χώρας θεμάτων, ἅτινα θὰ διαχειρισθοῦν ;

Κατὰ τὴν σημερινὴν ἐποχὴν, ἡ διεθνὴς τοποθέτησις καὶ ἀλληλεξάρτησις τῶν Κρατῶν καὶ ἡ οἰκονομικὴ τῶν ὑπόστασις, ἐξ οὗ καὶ ἡ ἐσωτερικὴ εὐστάθεια καὶ ἡ εὐημερία τῶν λαῶν τῶν, δευτερευόντως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν διοικητικὴν καὶ διπλωματικὴν δεξιότητα τῶν ἡγετῶν τῶν. Ἐχει ἐπέλθει μία κοσμοϊστορικὴ σημασίας ἀλλαγὴ συστημάτων, ἡ ὁποία μετετόπισεν ἐπὶ ἄλλων, τελειῶς νέων, βάσεων τὴν ὑπόστασιν αὐτῶν. Ἡ δύναμις ἐπιβολῆς τῶν καὶ ἡ διεθνὴς ἰσορροπία ἐκπορεύονται ἀπὸ τὸ ἐρευνητικὸν ἐργαστήριον καὶ τὴν τεχνικὴν τῆς βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς τῶν ἀνακαλύψεων αὐτοῦ.

Ἡ πυρηνικὴ ἐνέργεια, ἐγκαινισθεῖσα κατὰ τὸ 1945 ὡς δύναμις καταστροφῆς καὶ μετὰ 10ετίαν ἐξελιχθεῖσα ὡς κοσμογονικὴς σημασίας δύναμις προόδου, ἔχει ριζικῶς μεταβάλει τὰς ἀντιλήψεις καὶ τὰ σχήματα τῆς πολιτικῆς διοικήσεως τῶν Κρατῶν. Ἡ μεγάλη ἀπήχησις τοῦ Συνεδρίου τῆς Γενεύης διὰ τὰς εἰρηνικὰς ἐφαρμογὰς τῆς δυνάμεως αὐτῆς καὶ ἡ ἀποφασισθεῖσα ἐπιστημονικὴ συνεργασία, εἶχε τὸ εὐόκωτον ἀποτέλεσμα, αἱ Κυβερνήσεις τῶν διαφόρων χωρῶν τοῦ κόσμου νὰ ἀρχίσουν ἐξετάζουσαι τὰ μεταξὺ τῶν προβλήματα ὑπὸ νέον πρῖσμα.

Ἐνῶ ὅμως αὐταὶ εἶναι αἱ νέαι πολιτικαὶ τάσεις, ἐξαρτώμεναι ἀπολύτως ἀπὸ τὰς προόδους τῆς τεχνικῆς, καὶ ἐνῶ τὰ Κράτη βασιζοῦν τὴν

οἰκονομικὴν τῶν εὐημερίαν ἀπὸ τὴν ἐξέλιξιν τῆς ἐρεῦνης καὶ τῆς τεχνικῆς, εἰς τὴν Χώραν μας ἡ πολιτικὴ ἡγεσία ἐξακολουθεῖ ν' ἀπαρτίζεται κατ' ἀποκλειστικότητα ἀπὸ τοὺς παλαιοὺς ἐπαγγελματίας πολιτικοὺς ἢ ἄλλους, τὸ πρῶτον μὲν ἀναμιγνυομένους εἰς τὰ κοινὰ, ἀλλ' ὅπωςδήποτε, τελειῶς ξένους τῶν προόδων τῆς ἐφηρμοσμένης τεχνικῆς καὶ τῆς ἀμέσου παραγωγῆς. Ἐάν ρίψωμεν ἕν βλέμμα εἰς τοὺς ὑποψηφίους τῶν διαφόρων συνδυασμῶν, θὰ ἴδωμεν ὅτι οἱ τεχνικοὶ καὶ οἱ πραγματικοὶ ἐκπρόσωποι τῶν παραγωγικῶν τάξεων ἢ ἀπουσιάζουν τελειῶς ἢ ἀποτελοῦν ἀσήμαντον μειοψηφίαν. Καὶ οἱ ἐλάχιστοι μάλιστα ἐξ αὐτῶν, ὅσοι ἐμφανίζονται, προέρχονται συνήθως ἀπὸ τὴν θεωρίαν τῆς τεχνικῆς—ἀπὸ τὴν ἔδραν τῆς διδασκαλίας—καὶ ὄχι ἀπὸ τὴν πρᾶξιν, δηλ. ἀπὸ τὸν παραγωγικὸν τομέα τοῦ ἐργοστασίου.

Ἡ τοιαύτη νομοκρατικὴ διάρθρωσις τῆς ἡγεσίας μας, ἀποδειχθεῖσα κατὰ τὸ πρόσφατον παρελθὸν ἀνίκανος νὰ συλλάβῃ τὰ μεγάλα τεχνικοοικονομικὰ προβλήματα τῆς Χώρας, ὅπως καὶ ἄλλοτε ἐγράψαμεν, ὑπῆρξεν ἡ κυρία αἰτία τοῦ νὰ σπαταληθῇ τὸ κατὰ τὴν μεταπολεμικὴν 10ετίαν εἰσρεῦσαν ἄφθονον ξένον κεφάλαιον εἰς ἔργα ἀλλότρια καὶ νὰ μὴ πραγματοποιηθῇ ἡ ἐκβιομηχανίσις, ἡ μόνη ἀσφαλῶς ὁδὸς διὰ τῆς ὁποίας θὰ ἠδυνάμεθα νὰ φθάσωμεν εἰς τὴν ἐξυγίανσιν καὶ τὴν σταθεροποίησιν τῆς οἰκονομίας μας.

Ἐξ ἀφορμῆς λοιπὸν τῶν τελευταίων ἐκλογῶν, αἱ ὁποῖαι δυστυχῶς διεξήχθησαν μὲ τὰ παλαιὰ συστήματα καὶ χωρὶς τὴν ἐπιβαλλομένην ὡς ἐκ τῶν συγχρόνων συνθηκῶν ἀλλαγὴν, τὰ «Χημικὰ Χρονικά» ποιοῦνται θερμὴν ἐκκλησίαν πρὸς ὅλον τὸν πολιτικὸν κόσμον τῆς Χώρας. Καὶ συνιστοῦν χάριν τῆς Πατρίδος ν' ἀντιληφθῇ τὴν ἀνάγκην τῆς ἐπανδρώσεώς της, δι' ἱκανῶν στελεχῶν ἐκ τῶν τάξεων τῶν τεχνικῶν τῆς ἐφαρμογῆς. Ἡ ἀντιπροσώπευσις δὲ αὕτη δὲν πρέπει νὰ εἶναι μόνον ἀναλογικὴ, ἀλλὰ καὶ ἐπιτυχημένη. Διότι, χωρὶς νὰ θεωρηθῇ ἐγωκεντρισμὸς, ὁ τεχνικὸς εἶναι πάντοτε εὐκολώτερον νὰ κατανοήσῃ καὶ ἐφαρμόσῃ ἕν οἰκονομικὸν ἢ διοικητικὸν θέμα, παρὰ εἷς θεωρητικὸς ἐπιστήμων νὰ κατανοήσῃ ἕν τεχνικὸν πρόβλημα. Ἀπλού-

στατα, διότι στερείται τών βασικών τεχνικών γνώσεων, τὰς ὁποίας εἶναι ἀδύνατον νὰ ἐννοήσῃ ἢ ἐκ τοῦ προχείρου νὰ αὐτοδίδαχθῇ.

Οἱ χημικοί, εἰς χεῖρας τῶν ὁποίων εὐρίσκεται ἡ βιομηχανία τῆς Ἑλλάδος καὶ οἱ ὁποῖοι ἀπέδειξαν τὰς ἰκανότητάς των, κατορθώσαντες, παρὰ τὴν ἐπίμονον κατὰ τοῦ ἔργου των ἀντίδρασιν, ἐντὸς μιᾶς 30ετίας νὰ μετατρέψουν τὴν Χώραν εἰς ὑπολογίσιμον βιομηχανικῶς, οὐδέποτε ἔξεπροσωπήθησαν διὰ πραγματικῶν ἀντιπροσώπων των εἰς τὴν Βουλὴν.

Εἰς τὸν αἰῶνα ὅμως τοῦ θριάμβου τοῦ τεχνικοῦ πολιτισμοῦ δὲν εἶναι ἐπιτετραμμένον νὰ διοικούμεθα μόνον ἀπὸ τοὺς δικηγόρους καὶ τοὺς ὀλίγους ἰατροὺς, οἵτινες ἀπαρτίζουν τὰς Βουλὰς μας. Διὰ θέματα βασικῆς διὰ τὴν οἰκονομίαν τῆς χώρας μας σημασίας—καὶ πάντα ταῦτα εἶναι τεχνικοοικονομικῆς μορφῆς—ὁ ὑπεύθυνος Ὑπουργὸς πρέπει νὰ ἔχῃ ἴδιαν γνώμην καὶ νὰ μὴ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς ἀντιλήψεις, τὰς ὅχι πάντοτε ἀδιабλήτους, τῶν περὶ αὐτῶν ἐκ κρατικῶν ὑπαλλήλων συμβούλων. Μόνον τότε θὰ ἔχῃ τὸ θάρρος καὶ τὴν ἀποφασιστικότητά διὰ ταχείας καὶ πρακτικῶς λύσεις.

Τὴν ἐνεργὸν ἀνάμιξιν τῶν τεχνικῶν εἰς εὐρεῖαν κλίμακα δὲν θεωροῦμεν ἀπαραίτητον μόνον μεταξὺ τῆς πολιτικῆς ἡγεσίας, ἀλλὰ ἐπίσης μεταξὺ τῆς ἀνωτάτης δημοσιοὑπαλληλικῆς ἱεραρχίας. Εἶναι ἀνάγκη ἄμεσος αἰ κρατικαὶ ὑπηρεσίαι νὰ ἐπανδρωθοῦν διὰ πολλῶν καὶ ἰκανῶν τεχνικῶν. Πρέπει νὰ τὸ παραδεχθῶμεν, ὅτι ἐκεῖνοι μὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ ἀντιληφθοῦν ἐν οἰκονομικὸν θέμα, ἐνῶ οἱ ἄλλοι δὲν θὰ ἠμπορέσουν ποτὲ νὰ κατανοήσουν ἕνα μαθηματικὸν ὑπολογισμὸν ἢ νὰ ἐξηγήσουν ἕνα τεχνικὸν σχέδιον. Δὲν εἶναι ἐπιτετραμμένον εἰς Ὑπουργεῖα ἐφαρμογῆς, ὅπως εἶναι τῆς Βιομηχανίας, τοῦ Ἐμπορίου, τῶν Οἰκονομικῶν κλπ., μὲ τὰς χιλιάδας τῶν ὑπαλλήλων, οἱ εἰδικοί ἐπιστήμονες νὰ μετρῶνται εἰς τὰ δάκτυλα τῆς μιᾶς χειρός.

Τονίζομεν τὰ ἀνωτέρω, τὴν ἐπομένην ἀκριβῶς τῶν ἐκλογῶν, ὅταν ἴσως θὰ ἠδύνατο νὰ

μὰς λεχθῆ ὅτι ὀμιλοῦμεν κατόπιν ἐορτῆς, διότι δὲν θὰ ἠθέλαμεν νὰ παρεξηγηθῶμεν ὡς ἐπιδιώκοντες νὰ ἐπιβάλωμεν τὴν ἀνάμιξιν ἐπιστημονικῶν ὀργανώσεων εἰς τὴν πολιτικὴν. Ὁ σκοπὸς μας δὲν εἶναι νὰ ὑπεισέλθωμεν εἰς ξένα ἔργα, ὅπως, ὁ ἐπιτόλαιος συζητητῆς θὰ ἠδύνατο νὰ νομίση. Ἀναγκαζόμεθα νὰ προβάλωμεν καὶ νὰ ὑποστηρίξωμεν ἐντόνως τὴν ἰδέαν αὐτὴν, διότι τοῦτο ἀπαιτεῖ τὸ συμφέρον τῆς Πατρίδος. Διότι φρονοῦμεν ὅτι ἡ πολιτικὴ ἡγεσία πρέπει ἐπὶ τέλους νὰ τὸ ἀντιληφθῆ καὶ νὰ ἐπιζητήσῃ ἐκείνη τὴν βοήθειάν μας. Καὶ τότε οἱ τεχνικοί, χάριν τῆς χώρας, νὰ παράσχουν ὅπως ἔχουν ὑποχρέωσιν τὰς ὑπηρεσίας των μὲ τὸν αὐτὸν ζῆλον καὶ ἀποτελεσματικότητά καὶ εἰς τὸν τομέα τῆς πολιτικῆς.

Μόνον κατὰ μίαν σύντομον χρονικὴν περίοδον, κατὰ τὰ πρῶτα μεταπολεμικὰ ἔτη, ἐχρησιμοποιήθησαν εὐρύτερον ὑπὸ τοῦ Κράτους οἱ τεχνικοί, ἢ συνεργασία δὲ αὐτὴ πολλὰ ἀπέδωσε. Κατηρτίσθησαν ἐπιτυχητὰ προγράμματα ἀξιοποιήσεως τῶν πλουτοπαραγωγικῶν μας πηγῶν, τὰ ὁποῖα δυστυχῶς, χάρις εἰς τὴν ἔλλειψιν κατανοήσεως καὶ θάρρους ἐκ μέρους τῆς πολιτικῆς ἡγεσίας παρέμειναν ἀνεκτέλεστα καὶ ἀποτελοῦν σήμερον χαμένον ὄνειρον. Θὰ εἶχον ὅμως τὴν τύχην αὐτὴν ἐάν οἱ τεχνικοὶ συμμετείχον ἐνεργῶς τῆς πολιτικῆς ἡγεσίας ἢ ἔστω συνεχιζετο ἡ μετ' αὐτῶν στενὴ συνεργασία;

Αἱ σκέψεις αὐταὶ ἄς ἀποτελέσουν τὸν σπόρον ὁ ὁποῖος ρίπτεται σήμερον διὰ νὰ καλλιεργηθῆ καὶ νὰ ἀποδώσῃ βραδύτερον. Εἶναι ἀνάγκη νὰ τὸ κατανοήσωμεν ὅλοι καὶ πρὸ παντός οἱ πολιτικοὶ ἀρχηγοὶ τῆς Χώρας, ὅτι εἰς τὴν ἐποχὴν μας δὲν εἶναι λογικὸν οὔτε συμφέρον νὰ διοικούμεθα ἀποκλειστικῶς ἀπὸ τοὺς δικηγόρους καὶ τοὺς ἄλλους ἀνθρώπους τοῦ λόγου. Πρέπει ἢ διοικήσεις, κατὰ μεγάλην ἀναλογίαν, νὰ περιέλθῃ εἰς χεῖρας τῶν ἀνθρώπων τῆς πρακτικῆς ἐφαρμογῆς.

Η Δ.Ε. τῶν Χ.Χ.

# Η ΥΔΡΑΖΙΝΗ ΚΑΙ ΤΟ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟΝ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΑ ΤΩΝ ΠΥΡΑΥΛΩΝ

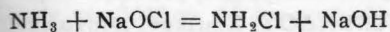
Υπό ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Ι. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΥ

Ἡ ἀλματική ἐξέλιξις εἰς τὴν κατασκευὴν πυραύλων καὶ πυραυλοκινήτων ἀεροπλάνων ἐν Γερμανίᾳ κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ β' παγκοσμίου πολέμου, ἐπέβαλε τὴν ἀναζήτησιν ἐιδικῶν καυσίμων ὑλῶν μεγίστης ἀποδόσεως εἰς ἐνέργειαν καὶ εἰς ὄγκον παραγομένων ἀερίων. Ἡ ἐρευνα αὕτη ὠδήγησεν εἰς τὴν χρησιμοποίησιν, ὡς καυσίμου, μίγματος ἀνύδρου ὑδραζίνης μετὰ πικνοτάτου ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ὡς ὀξυγονοδοτικοῦ σώματος.

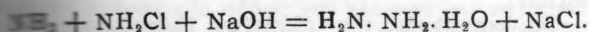
Κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τῆς ὑδραζίνης εἰς συνήθη θερμοκρασίαν ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος παράγεται, ὡς γνωστόν, ὕδωρ καὶ στοιχειακὸν ἄζωτον. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη παρουσιάζει ὀξυγονοδοτικῶν σωμάτων διεξάγεται ὑπὸ μορφήν ἰσχυροτάτης ἐκρήξεως ὑπὸ παραγωγῆν πρᾶσιον ὄγκον ἀερίων, τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν ἐκτόξευσιν καὶ τὴν προώθησιν τῶν πυραύλων. Ἡ κατὰ τὴν κατάκαυσιν τῶν τεσσάρων ἰσομερῶν ὑδρογόνου τῆς ὑδραζίνης ἐκλυομένη ἐνέργεια ἀποδεικνύεται ἰκανὴ ὅπως διασπάσῃ καὶ τὸν σταθερωπικόν θεσμὸν μεταξὺ τῶν ἀτόμων τοῦ ἄζωτου, ἐξ οὗ συνάγεται ὅτι ἡ ὑδραζίνη περιέχει εἰς μικρότατον ὄγκον τεράστιον ποσὸν ἐναποταμιευμένης ἐνεργείας. Πράγματι, ἐὰν θεωρηθῇ ἡ θερμικὴ ἐνεργειακὴ ἀπόδοσις κατὰ τὴν καθῆναι 1 Mol μαύρης πυρίτιδος ἴση πρὸς 1, ἡ τῆς νιτρογλυκερίνης ὑπολογίζεται εἰς 2,85, μίγματος ἀνιλίνης καὶ νιτρικοῦ ὀξέος εἰς 3,35 καὶ μίγματος ἐνύδρου ὑδραζίνης καὶ ὀξυγονοδοτικοῦ σώματος εἰς 4,50. Ἡ ἀρχικὴ ταχύτης τῶν ἐκ Γερμανίας ἐκτοξευθέντων κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πολέμου πυραύλων διὰ χρησιμοποίησιν μίγματος ἀνύδρου ὑδραζίνης καὶ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ἀνήρχετο εἰς 5.500 μέτρα κατὰ τὸ πρῶτον δευτερόλεπτον, ἐνῶ ἐὰν εἶχε χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν αὐτὸν σκοπὸν ἄκαπνος πυρίτις, ἡ ταχύτης αὕτη δὲν θὰ ὑπερέβαινε τὰ 3.000 μέτρα.

## 1. Ὑδραζίνη

Ἡ ὑδραζίνη παρεσκευάζεται εἰς τὰς ἀπαιτούμενας ποσότητας κατὰ τὴν γνωστὴν μέθοδον Raschig, δι' ἐπιδράσεως ὑποχλωριώδους νατρίου ἐπὶ ὕδατικῶν διαλυμάτων ἀμμωνίας, ὁπότε ἐνδιάμεσως παράγεται χλωραμίνη:



Ἡ χλωραμίνη ἀντιδρᾷ εἴτα, εἰς δευτέραν φάσιν τῆς ἐπιδράσεως, μετὰ τῆς περισσεύσεως τῆς ἀμμωνίας ὑπὸ παραγωγῆν ἐνύδρου ὑδραζίνης:



Καμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἀσταθείας τῆς χλωραμίνης καὶ πρὸς ἀποφυγὴν τῆς διασπάσεως αὐτῆς πρὸς στοιχειακὸν ἄζωτον, προστίθενται, κατὰ Raschig, εἰς τὸ διάλυμα σώματα ἐπαυξάνοντα τὸ ἰξῶδες αὐτοῦ, καθὼς ζελατίνη, ἄμυλον ἢ ζωϊκὴ κόλλα. Τὴν ἀρίστην ἐπιλογὴν ἀναπτύσσει ἡ ὀστεόκολλα καὶ εἰς ἐλαχίστην ἀποκλίσει ἀκόμη, 0,015–0,03%, ἥτις, κατὰ Bodenstein, κατὰ ὡς ἀρνητικὸς καταλύτης, δεσμεύουσα τὰ ἴχνη τῶν βαρέων μετάλλων, ἰδίᾳ δὲ χαλκοῦ, τὰ ὁποῖα ἐκ τῶν πρώτων ὑλῶν μεταφέρονται εἰς τὸ διάλυμα, καταλύοντα τὴν ἀντίδρασιν διαστάσεως τῆς χλωραμίνης.

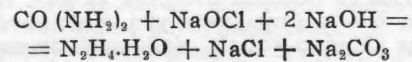
Προϊὸν τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἡ ἐνύδρος ὑδραζίνη,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ὑγρὸν λίαν φωτοθλαστικόν, ἐλαιώδους συστάσεως, χαρακτηριστικῆς ὡς ἀπὸ ἰχθύων ὁσμῆς, ἀπυκνῶν εἰς τὸν ἀέρα, πηγνύμενον εἰς  $-40^\circ$ .

Ἡ συμπύκνωσις διμως τοῦ ὑγροῦ τῆς ἀντιδράσεως, παράγοντος ὑδραζίνην εἰς ἀναλογία 10% κατὰ μέγιστον ὄγκον, καὶ ἡ ἐν συνεχείᾳ ἀφυδάτωσις τῆς ἐνύδρου

ὑδραζίνης, προσκόπτει εἰς σοβαρὰς τεχνικὰς δυσχερείας λόγῳ τῆς ἀπαιτούμενης ἐγκαταστάσεως πολυδαπάνων ἀποστακτικῶν στηλῶν, λειτουργουσῶν μὲ μεγάλην κατανάλωσιν θερμικῆς ἐνεργείας. Ἡ τιμὴ τῆς οὕτω παρασκευαζομένης ὑδραζίνης εἶναι λίαν ὑψηλὴ, δυναμένη νὰ ἀντιμετωπισθῇ μόνον ὑπὸ τῆς πολεμικῆς οἰκονομίας.

Πρὸς ὑπερνίκησιν τῆς δυσχερείας παρασκευῆς ἀνύδρου ὑδραζίνης μελετᾶται σήμερον ἡ δυνατότης τῆς βιομηχανικῆς αὐτῆς παραγωγῆς ἐντὸς μὴ ὕδατικῶν διαλυμάτων, δι' ἐπιδράσεως ἐπὶ ἀμμωνίας ὑποχλωριώδους τριτ. βουτυλεστέρος, ὁπότε παρασκευάζεται αὕτη ἀπ' εὐθείας ἀνύδρος.

Εὐθὺς μετὰ τὸν πόλεμον ζωηρὸν ἐξεδηλώθη ἐκ μέρους τῶν Ἑνωμένων Πολιτειῶν ἐνδιαφέρον διὰ τὰς μεθόδους συνθέσεως τῆς ὑδραζίνης. Προπολεμικῶς παρήγετο μικρὰ ποσότης ὡς ἐνδιάμεσος ἔνωσις συνθέσεως ἐναυσματικῶν ἐκρηκτικῶν ὑλῶν, μὲ βάσιν τὸν ἀζωτικὸν μόλυβδον, διὰ τῆς χρησιμοποίησεως οὐρίας ὡς πρώτης ὕλης.



Σήμερον εἰς πλείονα ἐργοστάσια τῆς Ἀμερικῆς συντίθεται εἰς σημαντικὰς ποσότητας ὑδραζίνη κατὰ τὴν μέθοδον Raschig καὶ διὰ τῆς ἐρεύνης ἐξελιχθησαν πλείστα παράγωγα αὐτῆς, τὰ ὁποῖα συνεχῶς κατακτοῦν ἔδαφος ὡς ἀναγωγικὰ μέσα, ὡς ἐπιταχυνταὶ τῆς θειώσεως τοῦ καουτσούκ, ὡς παρασιτοκτόνα εἰς τὴν γεωργίαν κτλ. Ἰδιαίτερον σημασίαν ἀποκτοῦν παράγωγα τῆς ὑδραζίνης εἰς τὴν φαρμακευτικὴν βιομηχανίαν ὡς θεραπευτικὰ μέσα τῆς φυματιώσεως καὶ βακτηριοκτόνα γενικῶς, ὡς μέσα καταπολεμήσεως τῆς ὑψηλῆς πιέσεως τοῦ αἵματος, ὡς ἐπίσης πρὸς ἀπομύκνωση ὁρμονῶν, βιταμινῶν καὶ ἐνζύμων ἐκ τῶν φυσικῶν ὑλῶν. Ἐξ ἐτέρου ἡ παρένθεσις μορίων ὑποκατεστημένης ὑδραζίνης εἰς τὰς μακρομοριακὰς συνθετικὰς ὕφανσιμους ὕλας τῆς τάξεως τῶν πολυαμιδίων βελτιώνει τὴν ἐλαστικότητα καὶ ἀντοχὴν τῶν ἰνῶν εἰς τὴν θραύσιν καὶ τὴν ἰκανότητα προσλήψεως χρωμάτων. Ἡ εὐκόλος ὀξειδωσις, τέλος, τῆς ὑδραζίνης καὶ τῶν παραγῶγων αὐτῆς, ὠδήγησεν εἰς τὴν χρησιμοποίησιν αὐτῶν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν τελευταίων ὑπολειμμάτων ὀξυγόνου ἐκ τοῦ ὕδατος τροφοδοτήσεως λεβητῶν ὑψηλῆς πιέσεως καὶ ἀπόφυγῆν τῆς διαβρώσεως αὐτῶν, ὡς ἐπίσης καὶ εἰς τὴν πρόσομιν αὐτῶν εἰς τὰ συγκολλητήρια κράματα μετάλλων εὐαίσθητων εἰς τὸ ὀξυγόνον τοῦ ἀέρος.

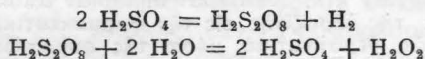
## 2. Ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου

Τὸ ἰδανικὸν ὑγρὸν πρὸς παραγωγὴν ἐξ αὐτοῦ ἐνεργείας θὰ ἔπρεπε νὰ συγκεντρῶνῃ πληθὺν χαρακτηριστικῶν ἰδιοτήτων, ἰδίᾳ δὲ τὴν μεγίστην δυνατὴν ἀπελευθέρωσιν ἐνεργείας κατὰ τὴν διεξαγωγὴν χημικῆς ἀντιδράσεως καὶ σταθερότητα εἰς τὴν κρούσιν. Διὰ τὴν χρησιμοποίησιν δὲ τοῦ ὑγροῦ τούτου εἰς τοὺς κινητήρας τῶν πυραύλων θὰ πρέπει νὰ ἐμφανίσῃ ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ἀντιδράσεως, μικρὸν μέσον μοριακὸν βάρους τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως καί, περαιτέρω, νὰ μὴ εἶναι διαβρωτικὸν ἢ τοξικόν, νὰ ἔχῃ ὑψηλὸν βαθμὸν ζέσεως καὶ χαμηλὸν σημείον πήξεως, μεγάλην πυκνότητα, μικρὸν ἰξῶδες κτλ. Ὀλίγια μόνον ὄλα προσεγγίζουν ἀπὸ ἀπόψεως ἰδιοτήτων τὰς ἀπαιτήσεις ταύτας καὶ ἐξ αὐτῶν μόνον τρεῖς ὀξυγονοδοτικαὶ τὸ ὑγρὸν ὀξυγόνον, τὸ πυκνὸν νιτρικὸν ὀξὺ καὶ τὸ πυκνὸν ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου. Ἐν τῇ ἐφαρ-

μογή και έν συνδυασμῶ πρὸς διάφορα καύσιμα ἀπεδείχθη ὅτι μεταξύ τῶν τριῶν αὐτῶν ὀξυγονοδοτικῶν ὀξυγόνου δὲν ἐμφανίζονται διαφοραὶ ἀποδόσεως μεγαλύτερα τῶν 10-20 %.

Εἰδικώτερον, τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου δύναται ὡς πηγὴ ἐνεργείας νὰ ἐφαρμοσθῇ εἴτε ἀμιγῆς, διασπώμενον ὑπὸ πίεσιν πρὸς παραγωγὴν μίγματος ὀξυγόνου καὶ ὑπερθέρμων ὑδρατμῶν, εἴτε ὡς ὀξυγονοδοτικὸν ἐν μίγματι μετὰ διαφόρων καυσίμων. Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ἡ χρῆσις αὐτοῦ εἶναι ἀπλή, καίτοι ἡ ἐξ αὐτοῦ ἐνεργεια ὑπολείπεται αἰσθητῶς τῆς κατὰ τὴν δευτέραν περίπτωσιν ἐκλυομένης. Οὕτως ἐχρησιμοποιήθη ὡς μέσον ἐκτοξεύσεως τῶν ὄπλων V-1 καὶ ὡς πηγὴ ἐνεργείας διὰ τὴν λειτουργίαν τῶν βαλβίδων καὶ λοιπῶν ἐξαρτημάτων εἰς τοὺς πυραύλους V-2. Ἐν μίγματι μετὰ καυσίμων, ἰδίᾳ δὲ ὑδραζίνης, ἐφηρμόσθη τὸ πυκνὸν ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου ὑπὸ τῶν Γερμανῶν διὰ τὴν προώθησιν τορπιλλῶν, ὑποβρυχιῶν, πυραυλοκινήτων ἀεροπλάνων τῶν πυραύλων V-2 καί, τελευταίως, εἰς τὸ βρετανικὸν ὑποβρύχιον «Ἐξερρευνητῆς».

Μέχρι τοῦ τέλους τῆς παρελθούσης ἐκατονταετηρίδος τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου παρεσκευάζετο εἰς μικρὰν κλίμακα καὶ ἀραιόν, δι' ἐπιδράσεως θεικικοῦ ὀξέος ἐπὶ ὑπεροξειδίου τοῦ βαρίου, ἐχρησιμοποιοῦτο δὲ ὡς ἀποστειρωτικὸν τῶν πληγῶν καὶ ὡς ἀποχρωστικὸν τῆς μετάξης, τῶν πτερῶν, τῶν τριχῶν, τοῦ ἐρίου κτλ. Ἡ πρώτη ἠλεκτροχημικὴ παρασκευὴ αὐτοῦ τῷ 1908 ἐν Αὐστρίᾳ ἀνέτρεψε πλήρως τὴν εἰκόνα, καθ' ὅσον διὰ ταύτης ἐπετεύχθη ἡ εἰς μεγάλην βιομηχανικὴν κλίμακα καὶ εἰς καθαρωτέραν κατάστασιν, συνενεργῶς καὶ εἰς σταθερωτέραν μορφήν, παρασκευὴ μετρίως πυκνοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου. Ἡ μέθοδος αὕτη βασίζεται, ὡς γνωστὸν, εἰς τὴν ἠλεκτρόλυσιν σχετικῶς πυκνοῦ θεικικοῦ ὀξέος, ὅποτε εἰς τὸν χῶρον τῆς ἀνόδου σχηματίζεται ἐνδιαμέσως ὑπεροξειδιθεϊκὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ ὑδρολύεται πρὸς θεικὸν ὀξύ καὶ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου:



Ἡ τιμὴ τοῦ οὕτω παρασκευαζομένου ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου ἐξαρτᾶται κυρίως ἐκ τῆς τιμῆς τῆς ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας, καθ' ὅσον ἀπαιτοῦνται 15 περί-

που ὠριατὰ χιλιοβάττ ἀνὰ χιλιόγραμμα ὑπεροξειδίου (ὑπολογιζομένου ὡς 100 %). Ἡ σημασία τῆς μεθόδου ταύτης καταφαίνεται ἐκ τοῦ 15πλασιασμοῦ τῆς παραγωγῆς ἐν Ἀμερικῇ ἐντὸς τῆς τελευταίας 20ετίας.

Πλὴν τῆς ἀνωτέρω γενικῶς παραδεδομένης μεθόδου, ἐδοκιμάσθησαν καὶ πολλαὶ ἄλλαι, μὴ ἠλεκτρολυτικαί, βασιζόμεναι εἰς τὴν παραγωγὴν ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου κατὰ τὴν αὐτοξειδωσιν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Τεχνικὴν ἐφαρμογὴν ἔσχεν ἡ αὐτοξειδωσις ἀλκυλιωμένης ἀνθραῦδροκινόνης, λαμβανομένης δι' ἀναγωγῆς τῆς ἀντιστοιχοῦ ἀλκυλανθρακινόνης, πρὸς τὴν ἀρχικὴν ἐνώσιν καὶ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, τὸ ὁποῖον ἐκχυλλίζεται δι' ὕδατος.

Ἡ κυριώτερα τεχνικὴ ἐφαρμογὴ τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου παραμένει ἡ λευκαντικὴ αὐτοῦ δράσις. Καίτοι ὑψηλότερας τιμῆς τοῦ χλωρίου, χρησιμοποιεῖται οὐχ ἧττον εἰς ὀλονέν ἀποχρωστικὴν κλίμακα διὰ τὸν ἀποχρωστικισμόν τῶν ἐκ κυτταρίνης εἰδῶν, λόγω τῶν σοβαρῶν αὐτοῦ πλεονεκτημάτων. Δι' αὐτοῦ δὲν μειοῦται ἡ ἀντοχὴ τῶν ὑφανσίμων ἰνῶν, οὐδὲ μεταφέρονται ἐξένοι ὅλοι εἰς τὰ λουτρὰ ἀποχρωστικῶν ἐνῶν ἢ ἐμφάνισις τῶν λευκανθέντων ἐτοιμῶν προϊόντων καθίσταται σημαντικῶς ἀνωτέρα. Ἄλλὰ καὶ ὁ χαρτοπολιτὴς λευκαίνεται τελευταίως δι' ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, διότι δι' αὐτοῦ περιορίζονται εἰς τὸ ἐλάχιστον αἱ ἀπώλειαι τῆς πρώτης ὕλης κατὰ τὴν κατεργασίαν. Εἰς τὰς πλείστας τῶν ἐφαρμογῶν χρησιμοποιεῖται ἐν μίγματι μετὰ τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ νατρίου, τοῦ ὁποῖου ἡ τιμὴ εἶναι κατὰ 25 % μικροτέρα.

Διὰ πολεμικοὺς σκοποὺς ἡ πυκνότης τοῦ ἠλεκτρολυτικῶς λαμβανομένου ὕδατικοῦ διαλύματος τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, κυμαινομένη μεταξύ 25 καὶ 35 %, εἶναι μικρά. Κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πολέμου παρεσκευάζετο ἐν Γερμανίᾳ πυκνότερον, περίπου 90 % κατὰ βάρος, δι' ἐπανειλημμένων ἀποστάξεων ἐν κενῷ καὶ σταθεροποιήσεως τοῦ προϊόντος. Αἱ μέθοδοι τῆς σταθεροποιήσεως τηροῦνται εἰσέτι ἐν ταῖς λεπτομερείαις αὐτῶν μυστικά, μόνον ὅμως διὰ τῆς ἀπολύτου κατὰ τὸ δυνατόν σταθεροποιήσεως καθίσταται δυνατὴ ἡ μεταφορὰ τῆς ἰσχυρῶς ἐνδοθερμῶν ἐνώσεως ταύτης καὶ ἡ χρησιμοποίησις αὐτῆς εἴτε ἀμιγροῦς ὡς πηγῆς ἐνεργείας εἴτε ὡς ἰσχυροτάτου ὀξυγονοδοτικοῦ μέσου πρὸς διεξαγωγὴν ἀντιδράσεων καύσεως ὑπὸ συνθήκας ἐκμεταλλεύσεως τῆς κατ' αὐτὰς μεγίστης ἐνεργειακῆς ἀποδόσεως.

## Η ΕΞΕΛΙΞΙΣ ΤΗΣ ΒΑΦΙΚΗΣ

ὑπὸ ΜΑΝΟΥ Α. ΑΝΤΩΝΙΑΔΟΥ, Χημικοῦ - Μηχανικοῦ Ε.Ν.Σ.Σ.Ρ

### Εἰσαγωγή

Ἡ βαφικὴ εἶναι μία ἀπὸ τὰς παλαιότερας τέχναις τοῦ ἀνθρώπου καὶ ἡ χρονολογία τῆς πρώτης ἐμφάνισεώς της χάνεται εἰς τὰ βάθη τῶν αἰώνων. Οἱ ἀρχαῖοι Αἰγύπτιοι, 4000 ἔτη π. Χ., ἐχρησιμοποιοῦν ἤδη τὴν βαφήν. Ἡ πορφύρα τῆς Τύρου ἦτο πασίγνωστος πλέον τῶν 1000 ἐτῶν π. Χ.

Ἡ βαφικὴ, ὅπως τὴν ἐννοοῦμεν σήμερον, εἶναι τελείως διάφορος ὄχι μόνον ἀπὸ τὴν τέχνην ἐκείνην τῶν ἀρχαίων, ἀλλὰ ἀκόμη καὶ ἀπὸ αὐτὴν τῆς σχετικῶς συγχρόνου ἐποχῆς. Δυνάμεθα, χωρὶς νὰ εἰμεθα πολὺ αὐθαίρετοι, νὰ καθορίσωμεν μίαν συγκεκριμένην ἡμερομηνίαν ἐνάρξεως τῆς συγχρόνου αὐτῆς περιόδου. Ἡ ἡμερομηνία αὕτη εἶναι τὸ 1856 καὶ αἱ περιστάσεις ἕνα τυχαῖον πείραμα τοῦ νεαροῦ τότε χημικοῦ Πέρκιν εἰς τὴν Ἀγγλίαν. Παραδόξως τὸ πείραμα δὲν εἶχε καμίαν σχέσιν μετὰ τὰ χρώματα ἢ τὴν βαφικὴν \*, ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον μᾶς ἐνδιαφέρει ἕμως εἶναι

ὅτι κατέληξεν εἰς τὴν ἀνακάλυψιν τοῦ πρώτου συνθετικοῦ χρώματος, τῆς Μωβεϊνης (ἐν τῶν βασικῶν χρωμάτων).

Ἡ ἀνακάλυψις τῆς Μωβεϊνης ἦλθεν εἰς μίαν κατάλληλον ἐποχὴν, καθ' ἣν ἡ ὀργανικὴ χημεία ἤρχισε νὰ ἐδράζεται ἐπὶ στερεῶν βάσεων. Ἡ ἀνακάλυψις αὕτη εἶχε μεγάλην ἀπήχησιν καὶ ὑπῆρξεν ἡ ἀφετηρία τῆς δημιουργίας ὄλων τῶν σημερινῶν συνθετικῶν χρωμάτων.

Θεωροῦμεν τὴν ἀνακάλυψιν τοῦ Πέρκιν ὡς ἐγκαινιάζουσαν τὴν περίοδον τῆς συγχρόνου βαφικῆς, διότι ἄνευ τῶν συνθετικῶν χρωμάτων δὲν θὰ ἦδύνατο νὰ λάβῃ αὕτη τὴν σημερινὴν τῆς μορφήν. Πράγματι, αἱ παλαιαὶ φυσικαὶ χρωστικαί, ζωϊκαὶ ἢ φυτικά δὲν ἦσαν σταθεραὶ οὔτε καθαραὶ ἀπὸ ἀπόψεως χημικῆς, ἡ δὲ ἐφαρμογὴ τῶν ἦτο μίᾳ σειρά ἀπὸ ζηλοτύπων φυλασσόμενα πρακτικὰ μυστικά ἢ «ρετσέτες» με ἀσταθῆ ἀποτελέσματα. Μετὰ ταυτὴν βάσιν ἐργασίας ἡ βαφικὴ ἦτο καταδικασμένη νὰ παραμῆναι μίᾳ βιοτεχνίᾳ.

Μία ἄλλη σημαντικὴ συνέπεια τῆς ἀνακαλύψεως τῶν συνθετικῶν χρωμάτων εἶναι ἡ ἐμφάνισις ἐπὶ τοῦ προσκηνίου τοῦ βιομηχανοῦ χρωμάτων. Προηγούμενος

\* Ὁ Πέρκιν προσεπάθει νὰ παρασκευάσῃ συνθετικὴν κινίνην δι' ὀξειδώσεως τῆς ἀλλιλοτολουιδίνης μετὰ διχρωμικὸν κάλι.

η κατασκευή των χρωμάτων κατά τα τελευταία του-  
λάσματα είναι πιο κυρίαρχη του βαφέως. Θα  
πρέπει να αναζητήσουμε τον ρόλον, τον όποιον έπαιξαν  
εις την ανάπτυξη των χρωμάτων εις την έν γενεί  
επιπέδω της βαφής.

Είνας άριστός διανοητής να προσδιορίση κανείς  
ένας τής συνθέσεως, οι όποιοι επενέβησαν εις την  
ανάπτυξιν μιας νέου έκτεταμένης και πολυμόρφου  
πρωτεϊνης, ή απορριφθήσαν χωρίς χρονολογικήν σειράν  
της γενετικής ή ιστορικής εξέλιξης αυτής, τους όποιους  
είναι άναγκαίον κατόπιν ιδιαιτέρως.

- 1) Η άσκηση των συνθετικών χρωμάτων.
- 2) Η άσκηση των βοηθητικών βαφής.
- 3) Η άσκηση των μηχανημάτων βαφής.
- 4) Η άσκηση των πλαστικών υλών και των  
των συνθετικών υλών.
- 5) Η άσκηση των μεθόδων συνεχούς βαφής.
- 6) Η άσκηση εις θερμοκρασίας άνω των 100°.
- 7) Η άσκηση των φυσικοχημικών έρευνών, ή τε-  
λευτικώς των μεθόδων έλέγχου άντοχής και γενι-  
κώς της συνεργασίας έργαστηρίου και πράξεως.

#### 2. Η άσκηση των συνθετικών χρωμάτων

Κατασκευάζονται ήδη διά των βασικών ρόλων των συνθε-  
τικών χρωμάτων εις την σημερινήν διαμόρφωσιν της βα-  
φής. Ο αριθμός των έξ αυτών γνωστών είναι μεγάλος  
(περίπου 2000, έναντι 100 περίπου φυσικών χρωμά-  
των). Ο βαφέως δύναται σήμερα να κάμη έπιλογήν  
μεταξύ πολλών χρωμάτων, αναλόγως των συνθηκών  
και των απαιτήσεων από άπόψεως άντοχής.

Το θέμα είναι γενικώς άρκετά γνωστόν εις τους  
χημικούς. Θα άρκεσθώμεν ένταύθα εις μίαν κατάτα-  
ξιν βάσει βαφικών ιδιοτήτων, των κυριωτέρων ομάδων  
χρωμάτων.

1) **Χρώματα νιτρέτι ή οξιασινικά.** Βάφουν τας κυτ-  
ταρινικάς ίνας\* εις άσθενώς άλκαλικόν περιβάλλον  
ή προσθήκη άνθρακικής σόδας και άλατος ή θειϊκού  
νιτρίου.

Χρώματα εύθινα, εύκολωτάτης χρήσεως, αλλά συνή-  
θως άντοχης, έκτος έκείνης εις το φώς της κα-  
τασκευής Siriuslicht, Chlorantine Lumière κ.λ π.

2) **Χρώματα όξινα ή μάλλινα.** Το γενικόν γνώρισμα  
των χρωμάτων αυτών είναι, ότι βάφουν το ξριον εις  
έξαιρετικόν λουτρόν. Η βαφή γίνεται εις ίσχυρως όξινον  
λουτρόν διά τα χρώματα με καλό στρώσιμον και εις  
έπιπέδω όξινον διά τα χρώματα δυσκόλου στρωσί-  
ματος. Άντοχαι έπαρκεϊς διά συνήθεις περιπτώσεις.

3) **Χρώματα χρωμίου.** Βάφουν τας πρωτεϊνικάς ίνας  
ή βαφεία προστύματος (διχρωμικών κάλιον ή νά-  
τρίου) εις όξινον περιβάλλον. Αι άντοχαι των χρωμά-  
των αυτών είναι πολύ καλά.

4) **Χρώματα θείου.** Μη διαλυτά εις ύδωρ, βάφουν  
τας κυτταρινικάς ίνας κατόπιν διαλύσεως εις θειού-  
ρον νάτριον (1—2 φορές το βάρος του χρώματος) τη  
προσθήκη άνθρακικής σόδας και χλωριούχου νάτρίου.  
Αι άντοχαι πολλών έξ αυτών βελτιούνται διά μετα-  
σχηματισμόν με όξεικόν όξύ, διχρωμικών κάλι και θει-  
ϊκόν χαλκόν. Χρωματισμοί όχι πολύ ζωηροί με γενι-  
κώς καλώς άντοχάς.

5) **Χρώματα κάδου.** Μη διαλυτά εις ύδωρ, βάφουν  
τας κυτταρινικάς ίνας ως άλατα νάτρίου της λευκοε-  
νίδως των. Αι φάσεις της βαφής είναι: 1) Αναγωγή  
και διάλυσις με ύδροθειώδες νάτριον και καυστικήν  
αμμωνίαν, 2) βαφή με νέαν προσθήκη των δύο αυτών  
πρωτεϊνών, 3) όξειδωσις επί έμπορεύματος και άνάπτυ-  
ξιν με σάπωνα. Χρώματα ζωηρά, με έξαιρετικώς άντο-  
χάς, αλλά δυσκόλου χρήσεως.

6) **Βασικά χρώματα.** Βάφουν τας πρωτεϊνικάς ίνας  
τη προσθήκη όξεικού όξέος (το όποιον εις την παρου-

σαν περίπτωσην δρᾶ ως έπιβραδυντικόν), και τας κυτ-  
ταρινικάς μόνον διά προστύματος. (π.χ. Κατανθλ ΟΝ).  
Είναι τα ζωηρότερα όλων των χρωμάτων, αλλά λόγω  
πολύ μετριών άντοχών, ή χρησιμοποίησις των περιορί-  
ζεται εις τα είδη, εις τα όποια ή στερεότης δέν ένδια-  
φέρει.

7) **Άδιάλυτα άζωϊκά (Χρώματα Ναφθόλ).** Άδιάλυτα  
χρώματα σχηματιζόμενα επί κυτταρινικών ίνων δι' έμ-  
ποτισμόν του έμπορεύματος διά συνθετικού συζεύ-  
ξεως, έκθλιψεως και νέου έμποτισμού εις διαζωτόσωμα  
(έμφανιστήν). Ως συνθετικά συζεύξεως χρησιμοποιο-  
ούνται σήμερα σχεδόν άποκλειστικώς τα άλατα να-  
τρίου των ναφθολών των σειρών AS και συναφών  
και ως έμφανισται τα διαζωϊκά άλατα ειδικών άρω-  
ματικών άμινών.

Χρώματα με έξαιρετικώς άντοχάς, ιδιαιτέρως χρή-  
σιμα δι' έρυθρούς χρωματισμούς.

8) **Χρώματα όξειδώσεως.** Χρώματα σχηματιζόμενα  
έπι ίνός δι' έμποτισμόν εις όργανικήν ούσιαν, έκθλι-  
ψιν και έμποτισμόν εις όξειδωτικώς ούσιαν διά βαφήν  
κυτταρινικών ίνων. Κυριωτέρα έφαρμογή, το μαύρον  
άνιλίνης με ύδροχλωρικήν άνιλίνην και ως όξειδωτι-  
κόν το χλωρικό νάτριον παρουσιάζ χλωριούχου χαλ-  
κού ως καταλύτου.

9) **Χρώματα διασποράς** Βάφουν την όξεικήν κυττα-  
ρίνην ως αίωρημα λεπτοτάτης άδιάλυτου κόνεως και  
άνευ προσθήκης, πλην διαβρεκτικού, εις τους 80°C.  
Είναι παραδεκτόν σήμερα, ότι κατά την βαφήν γί-  
νεται στερεά διάλυσις του χρώματος εις την όξεικήν  
κυτταρίνην. Τα χρώματα διασποράς βάφουν επίσης  
το νάυλον και άλλας συνθετικώς ίνας.

10) **Χρώματα έπιστρώσεως και όρνιτά.** Η βαφή των  
χρωμάτων έπιστρώσεως γίνεται ως έξής: Εις αίωρημα  
του άδιάλυτου χρώματος (pigment) προστίθεται συν-  
θετική ρητίνη διαλυτή (δηλ. ρητίνη εις ένδιάμεσον  
στάδιον κατασκευής). Το ύφασμα έμποτίζεται διά του  
λουτρού αυτού, συνήθως εις φουλάρ, και κατόπιν διά  
ξηράνσεως εις 130 - 150°C. άδιαλυτοποιείται ή ρητίνη  
και σταθεροποιείται το pigment επί του ύφασματος.  
Χρησιμοποείται διά παντός είδους ύφάσματα\*. Τα  
όρνιτά χρώματα, πολύ περιορισμένου ένδιαφέροντος  
σήμερα, σχηματίζονται διά κατακρημνίσεως των  
άλμάτων ώρισμένων μετάλλων (κυριώς σιδήρου και  
χρωμίου) επί των ύφασμάτων.

Κυριώς λόγω του σημαντικού του ρόλου εις την  
παλαιότεραν βαφικήν, μνημονεύομεν ένταύθα το τουρ-  
κικόν έρυθρόν, κύριον μέρος της ομάδος χρωμάτων  
προστυψεως των βαμβακερών. Τουτό, βαφόμενον με  
άλιζαρίνην και θειϊκόν άργίλλιον ως πρόστυμμα έχει  
σήμερα κατά μέγα μέρος έκτοπισθῆ από τα κόκκινα  
ναφθόλης.

Η προσπάθεια των τελευταίων έτών στρέφεται  
πρός έπίτευξιν χρωμάτων συνδυαζόντων την εύκο-  
λον βαφήν με πολύ καλώς άντοχάς. Δύο είναι αι γε-  
νικαι κατευθύνσεις:

1) **Επιδιώκεται ή δημιουργία διαλυτών μορφών εις  
τα άδιάλυτα χρώματα ή μορφών εύκολωτέρας χρή-  
σεως εις τα χρώματα με πολύπλοκον βαφήν. Ούτω  
εις την κατηγορίαν των χρωμάτων κάδου εύρέθησαν  
το 1921 τα διαλυτά χρώματα κάδου (Indigosols), θει-  
ϊκοί έστέρες των λευκοενώσεων. Εις την κατηγορίαν  
των άδιάλυτων άζωϊκών έξευρέθη σταθερά μορφή έτοι-  
μων διαζωϊκών άλμάτων (Salt) χρησιμοποιούμενων ως  
έμφανιστών αντί των άμινών (βάσεων) και άποφεύγε-  
ται ούτω ή λεπτή έργασία της διαζωτώσεως. Εις την  
κατηγορίαν των χρωμάτων προστύματος καταρβώθη  
ή «εισαγωγή» χρωμίου έντός αυτού τουτύτου του μορίου  
του χρώματος υπό σύμπλοκον μορφήν (χρώματα Pala-  
tinecht, Néolan, ΧΡΩΠΑΛ) και τα ούτω έπιτευχθέντα  
χρώματα με έξαιρετικώς στερεότητος βάφονται περι-  
που όπως τα όξινα. 2) **Επιδιώκεται ή στερεώσις διά****

\* Διά της έκφράσεως κυτταρινικάς ίνας νοούνται, ό βάμβαξ  
και τα διάφορα είδη αναγεννημένης κυτταρίνης ραιγιόν, ούχι δέ ή  
έκρη κυτταρίνη.

\* Εις τα χρώματα Pigment άνήκουσιν επίσης τα βάφοντα  
την ραιγιόν ή τολύπην από του σταδίου της βισκόζης (Mikrosol  
Luxanthol).

μετακατεργασίας των χρωμάτων εύκολου χρήσεως. Η περίπτωση αυτή αφορά ειδικώς τα χρώματα ντιρέκτ. Σαφής επιτυχία εσημειώθη μόνον εις την μετακατεργασίαν με άλατα χαλκού, αι δε λοιπαί πολλαπλαί προσπαθείαι δέν έδωσαν μέχρι τουδε πολυ σημαντικά άποτελέσματα, παρ' ότι βελτιώνουν ώρισμένας άντοχάς.

## 2. Η εφαρμογή των βοηθητικών βαφής

Η έκφρασις «βοηθητικά βαφής» ή βοηθητικά κλωστοϋφαντουργίας (Textile auxiliaries) καλύπτει όλα τα προϊόντα, τα όποια έκτός των χρωμάτων έπεμβαίνουν εις την βαφήν. Από πρακτικής πλευράς όμως δέν συμπεριλαμβάνονται εις αυτά τα κλασσικά προϊόντα της βαφής: σόδα, θειϊκόν νάτριον, όξέα κλπ., αλλά κυρίως τα νεώτερα προϊόντα, των όποίων ή εισαγωγή εις την βαφικην βελτιώνει ή συντομεύει την μέχρι τουδε έπεξεργασίαν. Δέν πρέπει έξ άλλου νά έρμηνευθί ή λέξις βοηθητικά ως χαρακτηρισμός δευτερευόντων ή μη σημαντικών προϊόντων.

Έκ των βοηθητικών τα πλέον ένδιαφέροντα είναι τα διαβρεκτικά ή έπιφανειακώς ενεργά σώματα (surface active agents), με τα όποια θα άσχοληθώμεν ιδιαιτέρως.

Οί διαβρέκται διαιρούνται εις τρεις κατηγορίας:

1) **Άνιονικοί**, εις τους όποιους τό έπιφανειακώς ενεργόν τμήμα του μορίου είναι τό άνιόν. Παράδειγμα: άνωτεραι θειϊκαί λιπαραι άλκώλαι.

2) **Κατιονικοί**, εις τους όποιους τό ενεργόν τμήμα είναι τό κατιόν. Τό κατιόν είναι συνήθως ύδατανθρακική άλυσος μεγάλου μορίου (10 - 25 άτομα άνθρακος) και τό άνιόν χλώριον, βρώμιον, θειϊκόν άνιόν ή όξέικον άνιόν.

3) **Μη ίονικοί**, οι όποιοι δέν ιονίζονται έν διαλύματι. Παράδειγμα: πολυοξειδία του αίθελυνίου του τύπου:



Οί διαβρέκται των δύο πρώτων κατηγοριών δέν δύνανται νά χρησιμοποιηθούν ταυτοχρόνως, διότι έπέρεχεται κατακρήμνισις. Οί μη ίονικοί μινύονται και με τας δύο άλλας κατηγορίας. Οί άνιονικοί διαβρέκται έχουν «τράβηγμα» διά τας πρωτεϊνικάς ίνας και οι κατιονικοί διά τας κυτταρινικάς. Οί μη ίονικοί δέν έχουν τράβηγμα διά καμμίαν ίνα.

Δεδομένου ότι τό ύδωρ είναι τό περιβάλλον, εις τό όποιον γίνεται οιαδήποτε βαφή και ή ταχεία διάβροχή του ύφαντικού ύλικου, όσον και ή διείσδυσις του λουτρού έντός αυτού είναι κατά κανόνα πολυ έπιθυμηταί, είναι φυσικόν ή διαβρετικότητα νά είναι ένα από τα βασικά προσόντα των βοηθητικών.

Από της άπόψεως αυτής όλοι οι διαβρέκται βοηθούν κατά τό μάλλον ή ήτιον την βαφήν.

Άλλά σήμεραν προτιμώνται οι διαβρέκται εκείνοι, οι όποιοι πλην της διαβροχής έκτελούν και ειδικόν προορισμόν κατά την βαφήν. Θα εξετάσωμεν τας περιπτώσεις κατά τύπον χρώματος.

**Βαφή των κυτταρινικών ίνων.** 1) **Χρώματα ντιρέκτ.** Χρησιμοποιούνται συνήθως σουλφωνομένα έλαια ή θειϊκοί έστέρες άνωτέρων λιπαρών άλκοολών. Δεδομένου ότι ή βαφή είναι εύκολος, έπιδιώκεται κυρίως ή καλύτερα διείσδυσις.

2) **Άδιάλυτα άζωϊκά.** Χρησιμοποιούνται διαδοχικώς δύο διαβρέκται διαφόρου τύπου: Είς ισχυρός άνιονικός διαβρέκτης διά την διάλυσιν της ναφθόλης και έτερος ειδικός μη ίονικός διαβρέκτης κατά την βαφήν και τό σαπούνισμα διά την διασποράν του μη φιξαρισμένου χρώματος\*. Πράγματι τό ελάττωμα των άναπτυσσομένων επί ίνός χρωμάτων αυτών είναι ότι

\* Μεταχειριζόμεθα συχνά, διά νά είμεθα κατανοητοί, την καθιερωμένην ειδικήν φρασεολογίαν των βαφών. Νομίζομεν πάντως ότι θα ήτο χρήσιμον νά γίνη ή απαιτουμένη προεργασία διά την βαθμιαίαν άντικατάστασιν ώρισμένων ξενικών ή μη εϋήχων έκφράσεων.

συγκρατούν, διά προσροφήσεως, μέρος του άδιάλυτου χρώματος και ό μη ίονικός διαβρέκτης συντελεί πολυ εις την κατάτμησιν και άπομάκρυνσιν του χρώματος υπό μορφήν κολλοειδούς αίωρήματος.

3) **Χρώματα κάδου.** Δύο τύποι διαβρεκτών και εις τα χρώματα κάδου αναλόγως της μεθόδου βαφής. Εις την βαφήν φουλάρ χρησιμοποιούνται έπιλεγέντες μη άφρίζοντες άνιονικοί διαβρέκται, συνήθως σουλφωνομένα κυκκινέλαια ή έλαια. Εις την βαφήν υπό άνηγμένην μορφήν ειδικοί «έπιβραδυνταί» βαφής, συνήθως μη ίονικοί (π.χ. κικκινέλαια Peregai, Tinagal, Albatex) ένίστε και άνιονικοί, οιτινες σχηματίζουν σύμπλοκον με την λευκώσασιν και την άπελευθερώνουν βαθμιαίως.

**Βαφή των πρωτεϊνικών ίνων.** Οί άνιονικοί διαβρέκται έκτός της διαβρεκτικής και διείσδυτικής των ενεργείας δρουν και ως έπιβραδυνταί, διευκολύνοντες την όμοιομορφον άπορρόφσιν του χρώματος. Οί διαβρέκται ούτοι έχουν «τράβηγμα» διά τα πρωτεϊνικά και άπορροφώνται από αυτά, έκτοπιζόμενοι κατόπιν βαθμιαίως από τό χρώμα. Προτιμώνται οι διαβρέκται μακράς άλύσου, ως σουλφωνομένα έλαια.

Μία ένδιαφέρουσα πλευρά σχετική με την βαφήν των κυτταρινικών ίνων είναι ή αύξησις της άντοχής ώρισμένων χρωμάτων ντιρέκτ διά μετακατεργασίας με συγκεκριμένους κατιονικούς διαβρέκτας (π.χ. Levogen WW, Fixanol, Lyofix). Οί διαβρέκται ούτοι σχηματίζουν άδιάλυτα σύμπλοκα μετά του χρώματος και βελτιώνουν την άντοχήν εις τό ύδωρ, τόν ιδρώτα και τό σιδέρωμα.

Εις την κατηγορίαν των μη διαβρεκτών βοηθητικών άξιοσημείωτα είναι τα Calgon (έξαμεταφωφορικόν νάτριον) και Τριλόν, έχοντα την ιδιότητα σχηματισμού συμπλόκων διαλυτών άλάτων μετά του άσβεστίου και του μαγνησίου του ύδατος, του όποιου έξουδετεροϋται ούτω ή σκληρότης.

Τα βοηθητικά παίζουν σημαίνοντα ρόλον εις όλα τα στάδια της προεργασίας των ύφαντουργικών προϊόντων πρό της βαφής, διαβροχήν, άπορρύπανσιν, βρασμόν με καυστικήν σόδα κλπ., όπως και εις όλας τας μορφάς του φινιρίσματος. Διά τό φινιρίσμα, εις την κατηγορίαν των μη διαβρεκτών παρουσιάζουν ιδιαίτερον ένδιαφέρον αι πλαστικά όλαι, ιδίως διά τα λεγόμενα μόμια φινιρίσματα.

Τέλος δέον νά άναφερθούν τα όπτικά λευκαντικά σώματα με κυανούν ή λώδη φθορισμόν εις τό φώς (Uvitex RS, Tinopal) κατατασσόμενα μέχρι και σήμεραν εις τα βοηθητικά βαφής, αλλά συμπεριφερόμενα ως ούσιαστικά χρώματα, τα όποια χρησιμοποιούνται άντι του λουλακίου πρός έξουδετέρωσιν του κιτρινισματος των ύφασμάτων και όπτικην αύξησιν της λευκότητος αυτών.

Ο άριθμός των βοηθητικών της κλωστοϋφαντουργίας είναι πολυ μεγάλος και τό κεφάλαιον αυτό της βαφικής είναι φαινομενικώς κάπως περίπλοκον. Άλλ' ή συνεχής μελέτη και ή όρθολογιστική χρήσις τα καθιστούν πολύτιμα έργαλεία εις χείρας των βαφών.

## 3. Η εξέλιξις των μηχανημάτων βαφής

Η εύρεία χρήσις του άνοξειδωτου χάλυβος και ή εις σημαντικόν σημείον πρόοδος της αυτοματοποιήσεως είναι τα κυριώτερα χαρακτηριστικά ένός σημερινού συγχρονισμένου βαφείου. Εις αυτά πρέπει να προστεθούν ή ύπαρξις νέων τύπων μηχανημάτων και ή όρθολογιστικώτερα γραμμή των ύπαρχόντων παλαιόθεν τύπων.

Ο έλαφρός και άνθεκτικός εις σχεδόν όλας τας χημικας ούσιας άνοξειδωτος χάλυψ άντικαθιστά βαθμηδόν τα βαρέα και συγχρόνως εύπρόσβλητα παλαιότερα ύλικά (ξύλον και σίδηρον).

Από μιάς έντελώς γενικής σκοπιάς ή βαφή συνίσταται εις τό νά θέσωμεν την ύφαντουργικην ύλην εις στενήν έπαφήν με τό οιοδήποτε λουτρόν βαφής υπό τοιαύτας συνθήκας, ώστε ή έπαφή νά είναι όμοιομορφος και ίσου χρόνου, και έκαστον σημείον

νά έχω τὰς ἰδίας δυνατότητας ἀπορροφήσεως τοῦ χρώματος.

Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται εἴτε διὰ κινήσεως τοῦ ὑφάσματος ἢ νήματος ἐντὸς τοῦ ἀκίνητου λουτροῦ, εἴτε διὰ κυκλοφοροῦντος λουτροῦ μετὰ ἀκίνητον ὑφαντουργικὸν ὕλικόν.

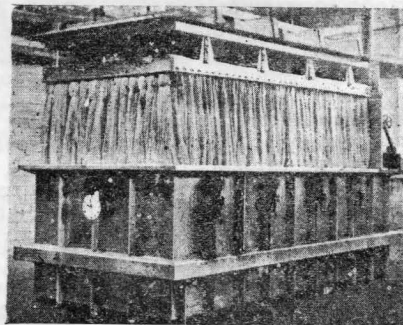
Ὁ δεύτερος αὐτὸς τρόπος βαφῆς, ἐφαρμοζόμενος κυρίως εἰς τὰ νήματα, ἀντιπροσωπεύει τὴν ἐξέλιξιν τῶν μηχανημάτων εἰς τὸν τομέα αὐτόν. Εἰς τὴν βαφὴν τῶν ὑφασμάτων ἡ πρόοδος συνίσταται ἀπ' ἐνός μὲν εἰς σημαντικὰς βελτιώσεις καὶ πολὺ μεγαλύτεραν αὐτοματοποιήσιν τῶν γνωστῶν ἤδη τύπων μηχανημάτων, ἀπ' ἐτέρου δὲ εἰς τὰ μηχανήματα συνεχοῦς βαφῆς.

Τὰ ὑφαντουργικὰ ὑλικά βάφονται κυρίως ὑπὸ τριῶν μορφῶν: ὡς ἐλεύθερα ἴνες (ἀκατέργαστον ὕλικόν), ὡς νήματα, ὡς ὑφάσματα.

1) **Βαφὴ ὑπὸ μορφῆν ἐλευθέρων ἰνῶν.** Ἡ βαφὴ αὕτη γίνεται ἀποκλειστικῶς εἰς μηχανήματα κινητοῦ λουτροῦ μετὰ τὴν ἐξῆς γενικὴν διάταξιν:

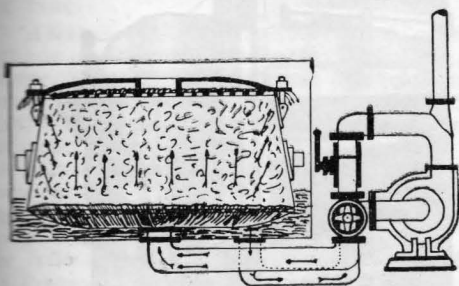
Ἐν μεταλλικὸν δοχεῖον διάτρητον περιέχον τὰς πρὸς βαφὴν ἴνας εὐρίσκεται ἐντὸς δευτέρου μεγαλύτερου κλειστοῦ δοχείου. Τὸ σύστημα εἶναι ἐφωδιασμένον μετὰ ἀντλίαν καὶ λειτουργεῖ μετὰ κλειστὴν κυκλο-

(συνήθως μετὰ ἐναλλασσομένην φορὰν), ἢ ὅποια κυκλοφορεῖ τὸ λουτρόν διὰ μέσου τοῦ νήματος (Εἰκὼν 2).



Εἰκ. 2. Μηχανὴ βαφῆς νημάτων εἰς κούκλας.

Ὁ δεύτερος γενικὸς τύπος, προοριζόμενος διὰ τὴν βαφὴν κυλινδρικών μπομπινῶν καὶ κώνων, εἶναι πλη-



Εἰκ. 1. Μηχανὴ βαφῆς ἀκατεργάστου ὕλικου.

ρῶσαν ρυθμιζομένην, ὥστε τὸ λουτρόν βαφῆς νὰ διέρχεται ἀπὸ τὸ ἐξωτερικὸν δοχεῖον εἰς τὴν ἀντλίαν καὶ ἀπ' αὐτῆς εἰς τὸ ἐσωτερικὸν διὰ μέσου τῶν ἰνῶν καὶ πάλιν εἰς τὸ ἐξωτερικόν. (Εἰκὼν 1).

Υπάρχουν πολλοὶ τύποι μηχανημάτων, ἐπὶ τῆς ἑκάστης γενικῆς ἀρχῆς βασιζόμενοι. Εἰς τοὺς τελευταίους τύπους τὰ ἐσωτερικὰ δοχεῖα εἶναι κινητὰ καὶ ἡ μηχανὴ βάφει μετὰ τὸ ἕνα, ἐνῶ τὸ δεύτερον εἰσμάχεται μετὰ ὕλικόν διὰ νέαν βαφὴν.

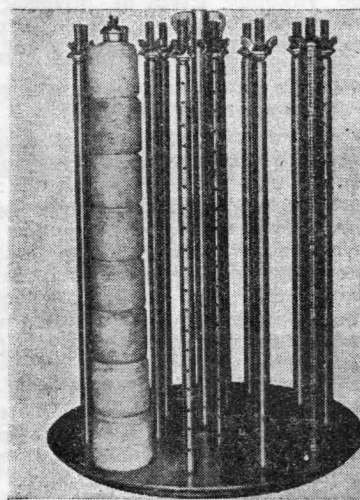
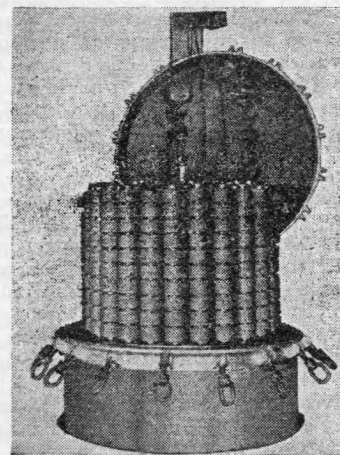
Μετὰ τὴν εἰσαγωγὴν κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη τῆς βαφῆς ἐνὸς τῶν 100° κατασκευάζονται μηχανήματα τοῦ αἰσθητοῦ γενικοῦ τύπου, ἀλλὰ διαρρυθμισμένα ὡς δοχεῖα πίεσεως, διὰ θερμοκρασίας 130° περίπου.

Ἡ βαφὴ ὑπὸ μορφῆν ἐλευθέρων ἰνῶν ἔχει ἰδιαιτέρας σημασίαν διὰ τὸ ἔριον τὰς τολύπας καὶ τὰς πρὸς συνθετικὰς ἴνας.

2) **Βαφὴ νημάτων.** Καὶ οἱ δύο γενικοὶ τρόποι βαφῆς συναντῶνται εἰς τὴν βαφὴν τῶν νημάτων.

α) Τὰ μηχανήματα κινητοῦ λουτροῦ, τὰ ὅποια εἶναι καὶ τὰ σημαντικώτερα, ἀνήκουν εἰς δύο τύπους ἐπιπέδους τῆς συσκευασίας τοῦ νήματος.

Ὁ πρῶτος τύπος, χρησιμοποιούμενος διὰ τὴν βαφὴν τῶν κούκλων, ἀποτελεῖται ἀπὸ βαθεῖαν ὀρθογώνιον σκάφην, ἐφωδιασμένην μετὰ κινητὸν κάλυμμα. Τὸ νῆμα κρέμεται ἀπὸ τὸ ἐσωτερικὸν μέρος τοῦ καλύμματος περασμένον ἀπὸ ράβδους ὀριζοντίας, προσηλωμένον εἰς τὸ κάλυμμα. Ἡ ποσότης δύναται νὰ ἐπιπέσει μέχρι τῶν 50 κιλῶν. Ὄταν κοχλιωθῇ τὸ κάλυμμα ἐπὶ τῆς σκάφης, τὸ νῆμα ἐμβαπτίζεται τελείως εἰς τὸ λουτρόν βαφῆς, τὸ ὅποιον πληροῖ σχεδὸν ἐξ ὀκτακλήρου τὴν σκάφην. Τὸ μηχανήμα εἶναι ἐφωδιασμένον μετὰ σωλῆνας ἀτμοῦ καὶ ἀντλίαν κυκλοφορίας



Εἰκ. 3 & 4. Μηχανὴ βαφῆς μπομπινῶν καὶ λεπτομεροῦς τοποθετήσεως τῶν μπομπινῶν.

σιέστερος πρὸς τὰ μηχανήματα βαφῆς ἐλευθέρου νήματος. Τὸ ἐσωτερικὸν δοχεῖον ἀντικαθίσταται ἐδῶ ἀπὸ σκελετὸν ἀπὸ διατρήτους σωλῆνας ἐπὶ τῶν ὁποίων περ-

νώνται και στοιβάζονται αί μπομπίνα. Ἡ κυκλοφορία γίνεται διὰ τῶν σωλήνων καὶ ἀπὸ τὰς ὁπὰς αὐτῶν εἰς τὰς μπομπίνας καὶ πάλιν εἰς τοὺς σωλήνας μέσῳ τῆς ἀντλίας (Εἰκόνες 3 καὶ 4). Προκειμένου περὶ κῶνων ὁ συνήθης μικρὸς ἐσωτερικὸς χάρτινος κῶνος ἀντικαθίσταται μὲ διατρήτους κῶνους ἐξ ἀνοξειδωτοῦ χάλυβος, ἀπὸ τοὺς ὁποίους κυκλοφορεῖ τὸ λουτρόν.

β) Ἡ μέθοδος κινουμένου νήματος ἀντιπροσωπεύεται ἀπὸ μὴχάνημα μὲ χαμηλὴν ἐπιμήκη σκάφην, ἐπὶ τῆς ὁποίας εὐρίσκεται συσκευή ἐφωδισμένη μὲ ράβδους ἐκ πορσελάνης, εἰς τὰς ὁποίας περνᾶται τὸ νήμα. Αἱ ράβδοι περιστρέφονται συνεχῶς μὲ περιοδικὴν ἀλλαγὴν φορᾶς. Εἰς τὰς συσκευὰς κινητοῦ νήματος ὑπάρχονται, φυσικὰ, καὶ αἱ ἀκόμη συχνάκις συναντώμεναι πρωτόγονοι ὀρθογώνιοι σκάφαι μὲ κίνησιν νήματος διὰ χειρὸς.

3) **Βαφή ὑφασμάτων.** Τὰ ὑφάσματα βάφονται εἰς *Jiggers* ἢ μὴχάνημα ἀνοικτοῦ πλάτους ἢ εἰς καρούτας (ἀνέμας). Παραλλήλως πρὸς τὴν βαφὴν αὐτὴν ὑπάρχει καὶ ἡ βαφὴ εἰς φουλάρ, μὴχάνημα ποῦ ἀποτελεῖ ἐξέλιξιν τοῦ *Jigger* καὶ ἡ συνεχῆς βαφὴ.

Ἡ ἀρχὴ αὐτῆ τοῦ *Jigger* εἶναι πολὺ γνωστὴ. Τὸ ἐναλλασσόμενον τύλιγμα τοῦ τεντωμένου καὶ ἀνοικτοῦ εἰς ὄλον τὸ πλάτος ὑφάσματος ἐπὶ δύο παραλλήλων ρόλλων, τοῦ ὑφάσματος ὑποχρεουμένου νὰ περάσῃ τῇ βοήθειᾳ μικρῶν ρόλλων ὁδηγῶν διὰ τοῦ λουτροῦ εὐρισκομένου ἐντὸς σκάφης εἰς σχῆμα V. Ἡ βαφὴ παρατείνεται μέχρις ἐπιτεύξεως τοῦ ἐπιθυμητοῦ χρωματισμοῦ. Χαρακτηριστικὸν τοῦ μὴχανήματος εἶναι, ὅτι ἡ βαφὴ γίνεται κυρίως ἐπὶ τοῦ ρόλλου, διότι τὸ πέρασμα ἐντὸς τοῦ λουτροῦ εἶναι βραχύτατον.

Τὸ φουλάρ ἀποτελεῖται ἀπὸ 2 ἢ 3 ἐκθλιπτικὸς κυλίνδρους ἐπενδεδυμένους μὲ ἐλαστικὸν καὶ μίαν χαμηλὴν σκάφην πολὺ μικρᾶς περιεκτικότητος, μὲ ρόλλον ὁδηγόν, ἐφωδισμένην μὲ ἀντλία. Τὸ ὑφάσμα (συνήθως προλευκασμένον καὶ πάντοτε ξηρὸν) διέρχεται ἀπαξ διὰ τῆς σκάφης καὶ ἐμποτίζεται διὰ λουτροῦ βαφῆς καὶ ἀφοῦ ὑποστῇ ἐκθλιψιν τυλίσσεται εἰς ρόλλον.

Εἰς τὰς καρούτας (ἀνέμας) τὸ ὑφάσμα μὲ τὰ δύο ἄκρα αὐτοῦ ἐνωμένα καὶ ὑπὸ μορφήν χαλαρὰν, κυκλοφορεῖ βραδέως ἐντὸς μεγάλης σκάφης εἰς τὸ λουτρόν τῆς ὁποίας εἶναι σχεδὸν ὀλόκληρον ἐμβαπτισμένον παρασυρόμενον ἀπὸ μίαν ὑπερκειμένην ἐλλειψοειδῆ ἀνέμην. (Εἰκόνες 5 καὶ 6).

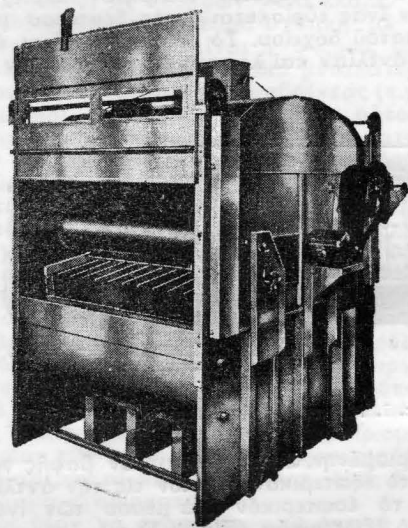
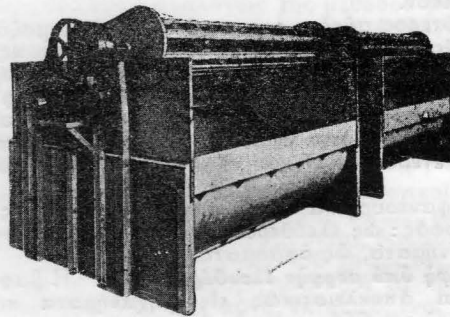
Ἡ καρούτα εἶναι παλαιὸν μὴχάνημα, ἀλλὰ οἱ νέοι τύποι αὐτῆς ἐμφανίζονται ἐντελῶς συγχρονισμένοι καὶ ἐξ ἀνοξειδωτοῦ χάλυβος. Εἶναι δὲ συνήθως κλειστοὶ πρὸς ἀποφυγὴν ἀπωλείας ἀτμοῦ. Ἡ καρούτα χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ μεταξωτᾶ, ραιγιὸν καὶ μάλλινα.

#### 4. Ἡ ἐπίδρασις τῶν πλαστικῶν ὑλῶν καὶ τῶν νέων συνθετικῶν ἰνῶν

Αἱ πλαστικαὶ ὕλαι, τῶν ὁποίων ἡ μεγάλη ἀνάπτυξις εἶναι ἕνα ἀπὸ τὰ χαρακτηριστικὰ γνωρίσματα τοῦ 20οῦ αἰῶνος ἐπηρέασαν διττῶς τὴν βαφικὴν: ἀφ' ἑνὸς διὰ τῆς χρησιμοποίησεως συνθετικῶν ρητινῶν, ἀφ' ἑτέρου διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς ἐιδικῆς τεχνικῆς τῶν πλαστικῶν. Ὁ μεγαλύτερος ἀντίκτυπος ἐσημειώθη εἰς τὸ φινίρισμα. (Γνωστὸν παράδειγμα, τὰ ἀτσαλάκωτα ὑφάσματα δι' ἐπεξεργασίας μὲ συνθετικὰς ρητίνας τοῦ τύπου οὐρίας φορμαλδεϋδης) ἀλλὰ καὶ ἡ καθ' αὐτὸ βαφὴ παρουσιάζει σημαντικὰς ἐφαρμογὰς, (π.χ. χρώματα ἐπιστρώσεως).

Αἱ νέαι συνθετικαὶ ἴνες ὑπάρχονται καὶ αὐταὶ εἰς τὰς πλαστικὰς ὕλας. Ὁ ὅρος αὐτὸς καλύπτει ἴνας ὡς πολυαμιδικαὶ (νάυλον, περλόν), πολυβινιλικαὶ (βίνιον, σαράν), πολυακριλικά (ὄρλόν, ἀκριλάν), ἐκ πολυεστέρων (ντακρόν, τερυλένιον). Βαφικῶς δέον νὰ προστεθῇ εἰς αὐτὰς καὶ ἡ ὀξεικὴ κυτταρίνη. Πλὴν τῆς τελευταίας, αἱ νέαι συνθετικαὶ ἴνες διαφέρουν ριζικῶς ἀπὸ ἀπόψεως συνθέσεως ἀπὸ τὰς φυσικὰς. Ἐν συγκρίσει μὲ τὰς νέας συνθετικὰς ἴνας ἢ βισκόζη καὶ ἡ μεταξὰ χαλκαμμωνίας ἀφ' ἑνὸς καὶ αἱ ὀλιγώτερον γνωστὰ τεχνητὰ πρωτεϊνικά ἴνες ἀφ' ἑτέρου δὲν δια-

φέρουν βασικῶς ἀπὸ τὰς ἀντιστοίχους φυσικὰς, ἢ δὲ βαφὴ τῶν προσμοιάζει πολὺ πρὸς τὴν βαφὴν βάμβακος καὶ ἐρίου. Ἀντιθέτως ἡ βαφὴ τῶν νέων συνθετικῶν ἰνῶν καὶ τῆς ὀξεικῆς κυτταρίνης διαφέρει σημαντικῶς ἀπὸ τὰ μέχρι τοῦδε γνωστὰ.



Εἰκ. 5 & 6. Ἀνοικτοὶ καὶ κλειστοὶ τύποι καρούτων.

Αἱ νέαι συνθετικαὶ ἴνες καὶ ἰδίως τὸ νάυλον ἐγένοντο ἐνθουσιωδῶς δεκταὶ ἀπὸ τοὺς καταναλωτὰς καὶ τοὺς κλωστοῦφαντουργοὺς, λόγῳ τῶν πράγματι ἐξαιρετικῶν προσόντων τῶν. Οἱ βαφεῖς ὁμῶς εἶχον πολὺ ὀλιγωτέρους λόγους νὰ εἶναι ἱκανοποιημένοι, διότι αἱ ἴνες αὐταὶ ἐν τῷ συνόλῳ τῶν βάφονται πολὺ δυσκόλως μὲ τὰ ὑπάρχοντα χρώματα. Μερικαὶ ἐκ τῶν ἰνῶν αὐτῶν δὲν ἔχουν ὁμάδας ἱκανὰς νὰ ἐνωθοῦν μὲ τὸ χρῶμα, εἰς ἄλλας δὲ ἡ διάταξις εἶναι τόσο πυκνὴ, ὥστε δὲν δύνανται νὰ εἰσδύσουν τὰ μόρια τοῦ χρώματος. Αἱ ἴνες αὐταὶ εἶναι κατὰ τὸ μάλλον ἢ ἥττον ὑδρόφοβοι, πλὴν τοῦ νάυλον καὶ περλόν, τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν ἐλαφρὰν φυσικὴν ἀπορρόφησιν τοῦ ὕδατος.

Εἶναι εὐτύχημα ὅτι ἡ ἀνακάλυψις πρὸ 30ετίας τῶν χρωμάτων διασπορᾶς, τὰ ὁποῖα βάφουν κατὰ τὸ πλεῖστον τὰς νέας ἴνας, ἐπέτρεψε εἰς τοὺς βαφεῖς νὰ ἀντιμετωπίσουν τοῦλάχιστον προχειρῶς τὸ ἐπίγειον πρόβλημα. Ὅπως παρουσιάζεται σήμερον τὸ ζήτημα, αἱ προσφερόμεναι λύσεις εἶναι:

1) Ἐλάττωσις τοῦ ὄγκου τοῦ μορίου τοῦ χρώματος, διότι τὰ μικροῦ μοριακοῦ βάρους χρώματα εἰσδύουν καὶ ἀπορροφῶνται πολὺ εὐκολώτερον.

2) Χρῆσις φορέων (Carriers). Ὁ ρόλος τῶν ἐιδικῶν αὐτῶν βοηθητικῶν: φαινωλῶν, ἀμινῶν, ὀξέων, ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων, χλωριωμένων ὑδρογονανθράκων δὲν εἶναι πολὺ σαφῆς καὶ αἱ ἐρμηνεῖαι τῆς



καταστάσεις των είναι ποικίλοι, αλλά είναι βέβαιοι ότι η παρουσία των επιταχύνει πολύ την βαφήν.

3) Βαφή εις θερμοκρασίας άνω των 100°.

Ας εξετάσωμεν ειδικώτερον την βαφήν του νάυλον.

2) **Χρώματα διασκορπής.** Η βαφή είναι όμοια με εκείνη της άδεικής κυτταρίνης, αλλά τό ίδιοι χρώμα έλα διασκορπίζονται άπορροφώνται με τας δύο αυτάς ίνας. Έπί τούτων είναι δύσκολος ή επίτευξις ζωηρών άπορροφώντων, διότι τό νάυλον έχει περίπου τό ήμισυ «απόρροφον» της άδεικής κυτταρίνης.

3) **Χρώματα ντιρέκτ.** Χρώματα άξινα, διαλυτά χρώματα άδεικής κυτταρίνης. Βάφουν κατ' εύθειαν τό νάυλον εις τας 120-130° άνευ ούδεμιάς προσθήκης. Η προσθήκη άδεικής ούδόλλως έπηρεάζει την βαφήν. Η άδεικής άπορροφής άποχρώσεως (νυανσάρισμα) είναι πολύ διασκορπισμένη παρά εις τας συνήθεις ίνας.

4) **Χρώματα κίβου.** Βάφονται με την γνωστήν μέθοδον, αλλά τό τράβηγμα είναι μικρόν. Έπί πλέον, παραμένει ή άντοχή εις τό φώς είναι μετριωτάτη.

5) **Χρώματα χρωμίου.** Βάφουν με τας γνωστές μεθόδους, αλλά ή χρωμίωσις έπιτυγχάνεται πολύ δυσχερέστερον και με την διπλασίαν ποσότητα διχρωμιού καίτοι από την χρησιμοποιουμένην διά τας συνήθεις ίνας.

6) **Άδιάλυτα άζωϊκά.** Τά άδιάλυτα άζωϊκά βάφουν τό νάυλον με μεγάλην δυσκολίαν λόγω μικρού τραβήγματος. Ο καλύτερος τρόπος βαφής είναι ό ταυτοχρόνως έμποτισμός με συνθετικόν συζεύξωσ (ναφθαλίνη) και άμινην (μη διαζωτωμένην). Έπακολουθεί ή διαζωτώσις επί έμπορευματος.

Τά όλίγα αυτά περί νάυλον είναι άρκετά διά νά πείσουν περί της διαφοράς της βαφής αυτής, τόσον με την βαφήν των κυτταρινικών ίνων, όσον και με την βαφήν των πρωτεϊνικών. Τό ίδιο ισχύει και διά την βαφήν των λοιπών συνθετικών ίνων, με διαφοράς έπισης έντονότερας.

Η βαφική μέχρι σήμερα έχει μίαν σαφή διαδικίην διακρίνουσαν εις βαφήν κυτταρινικών ίνων και βαφήν πρωτεϊνικών ίνων. Η διαίρεσις αυτή είναι αισθητή εις την κατάταξιν των χρωμάτων, εις τας μεθόδους βαφής, άκόμη και εις την ειδικότητα των βαφών. Η παρασκευή άρκετών νέων ίνων διαφερουσών αισθητώς και με τας δύο ομάδας, αλλά και με άρκετά σημαντικές διαφοράς μεταξύ των, άρχίζει νά αλλάζει την κοινήν μορφήν της βαφικής. Άρκει νά φυλλομετρήσασ τις άμερικανικά βαφικά περιοδικά, εις τά όποια περί 25 της ύλης άφιερώνται συνήθως εις τας νέας βαφές διά νά τό άντιληφθῆ.

Έπταν τούτου ή έντονωτάτη προσπάθεια άντιμετώπιζουσ των δυσκόλων προβλημάτων, άτινα έθεσεν ή βαφή των συνθετικών ίνων ώφέλησε την βαφικήν και είναι έκδηλος ή έπιρροή αυτή και επί της βαφής των πρωτεϊνικών ίνων.

## 5. Η εφαρμογή της συνεχούς βαφής

Η θεαματικώτερα άσφαλώς εξέλιξις της συγχρόνου βαφικής ήτο ή κατά τας παραμονάς του δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου εφαρμογή των μεθόδων συνεχούς βαφής:

Ποίαι είναι αι προϋποθέσεις της βαφής αυτής; Τό θεώδες χρώμα διά συνεχή βαφήν δέον νά έχει δύο βασικά προσόντα.

1) Νά έχει δύο μορφάς: Μίαν έλαχίστου και μίαν μεγάλου τραβήγματος.

2) Νά φιξάρεται ταχύτατα επί του ύφασματος. Τά χρώματα κάδου άνταποκρίνονται πλήρως εις τας απαιτήσεις αυτές έφ' όσον υπό μέν την άδιάλυτον μορφήν των είναι τελείως άδρανῆ, υπό δέ την διαλυτήν των (λευκοένωσιν) έχουν πολύ τράβηγμα. Έπί πλέον, τῆ βοηθεία καυστικής σόδας και ύδροθειώδους νατρίου εις άπόσφαιραν κεκορεσμένου άτμου, μετατρέπονται εις λευκοένωσιν και στερεώνονται έντός 15-20 δευτερολέπτων.

Όμιλήσαμεν ήδη έν συντομίαι επί της συνεχούς βαφής των χρωμάτων κάδου, κυριωτέρας εφαρμογής των συνεχών μεθόδων (Χημ. Χρον. 1954 Α αριθ. 7-8 σελ. 62). Θα προσθέσωμεν όλίγας λέξεις διά τά άποτελέσματα της βαφής αυτής με ντιρέκτ.

Όπως είναι εύνόητον, έγέγοντο και γίνονται σοβαρά προσπάθειαι διά την έπιτυχή εφαρμογήν της συνεχούς βαφής εις χρώματα ντιρέκτ.

Τά χρώματα αυτά, τά εύκολώτερα όλων με τας συνήθεις μεθόδους, δέν προσφέρονται καθόλου διά την συνεχή βαφήν, διότι άφ' ένός δέν έχουν μορφήν έλαχίστου τραβήγματος, άφ' έτέρου χρειάζονται πολύ περισσότερο χρόνον φιξάρισματος. Δηλ. 3-6 λεπτά έναντι 15-30 δευτερολέπτων διά τά χρώματα κάδου.

Τό τράβηγμα έχει ως άποτέλεσμα άπορρόφωσιν του χρώματος από τό ύφασμα, έπταν του ποσοστού τό όποϊον προσλαμβάνεται μηχανικώς, ταυτοχρόνως με τό λουτρόν. Τούτο διότι τό ύφασμα «τραβά» χρώμα και από τό υπόλοιπον λουτρόν. Έχομεν ούτω έξασθένισιν του λουτρού και διάφορον άπόχρωσιν εις τό τέλος, (φαινόμενον tailing). Ός αντίδοτον εφαρμόζονται σήμεραν πολύ μικράι σκάφαι του φουλάρ έμποτισμού (10 λίτρα και κάτω), αλλά τούτο θα άπετέλει πλήρως ίκανοποιητικήν λύσιν μόνον εις περιπτώσιν καθ' ήν θα έφθάνωμεν εις μίαν ιδεώδη θεωρητικήν σκάφην περιέχουσαν τόσον λουτρόν, όσον άφαιρεί τό ύφασμα κατά τό πέρασμά του.

Δεδομένου ότι άφου διαβιβασθῆ ώρισμένη ποσότης ύφασματος έπέρχεται ίσορροπία, λόγω της άραιώσεως του λουτρού, ή εφαρμοζόμενη πρόχειρος λύσις είναι ή κατά προσέγγισιν άραιώσις του άρχικώς εύρισκόμενου εις την σκάφην του φουλάρ λουτρού. Τούτο όμως δέν είναι λύσις διά τά μίγματα χρωμάτων ή χρώματα με μεγάλο τράβηγμα.

Όσον άφορῶ την ταχύτητα φιξάρισματος τό πρόβλημα άντιμετωπίζεται με μεγαλύτερον άτμοθάλαμον χωρητικότητος π. χ. 120 - 200 ύαρδών διά ταχύτητα 40 μέτρων κατά λεπτόν, ή 300 - 500 ύαρδών διά ταχύτητα 100 μέτρων. Οί μεγάλοι αυτοί άτμοθάλαμοι είναι όμως πολύ δαπανηροί και τό δίλημμα τίθεται μεταξύ μεγάλων έξόδων διά μεγαλύτερον άτμοθάλαμον ή περιορισμόν της ταχύτητος.

Όπως βλέπομεν, χρειάζεται άκόμη πολλή έργασία διά την έπιτυχή εφαρμογήν των συνεχών μεθόδων εις τά χρώματα ντιρέκτ.

Σήμεραν εφαρμόζονται μεθόδοι συνεχούς βαφής εις ύφασματα κυτταρινικών ίνων διά τας κάτωθι κατηγορίας χρωμάτων: μαυρο άνιλίνης, ναφτόλ, Ιντιγκοζόλ, ώρισμένα χρώματα θείου (άνοικτα και μέσαι άποχρώσεις), ντιρέκτ (άνοικτα και μέσαι άποχρώσεις), χρώματα κάδου.

Γίνονται έπίσης και δοκιμαί διά την συνεχή βαφήν των μαλλίνων ύφασμάτων. Τό σύστημα Krakenhul συνίσταται εις φουλάρισμα μαλλίνου ύφασματος με όξινον χρώμα και έν συνεχεία βρασμόν με όξύ.

## 6. Η βαφή της θερμοκρασίας άνω των 100° C

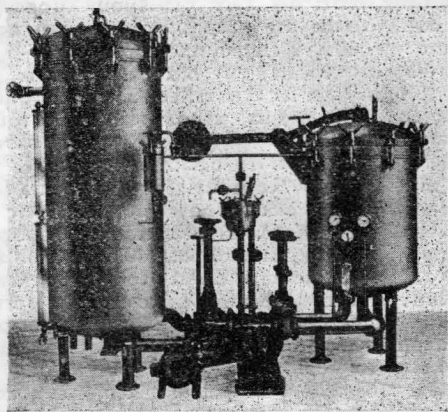
Ο τρόπος αυτός βαφής άποτελεί την τελευταίαν εξέλιξιν εις την βαφικήν, έφ' όσον σοβαρά έργασια επί του ζητήματος ήρχισαν μόνον τό 1948, δείγμα δέ της ταχείας εξέλιξεως των μεθόδων βαφής, είναι ή ήδη ύπάρχουσα πλούσια βιβλιογραφία και έκτεταμένη εφαρμογή της βαφής άνω των 100° C.

Μέχρι της έμφανίσεως του θέματος ή βαφή είχε ως άνωτάτον όριον θερμοκρασίας τό σημείον βρασμού του ύδατος εις έλευθέραν άτμόσφαιραν, ήτοι 100° C. Αι δυσκολία κυρίως της βαφής των νέων συνθετικών ίνων ώθησαν εις πειράματα άνω των 100° C και ή άμέσως σημειωθείσα έπιτυχία ώδήγησεν εις εφαρμογήν της μεθόδου και διά τας συνήθεις ύφαντουργικάς ίνας: βάμβακα, τολύπην και έριον.

Είναι άμέσως άντιληπτόν, ότι αι θερμοκρασία αυτοί συνεπάγονται πίεσιν και ως έκ τούτου κλειστά δοχεία (αυτόκαυστα). Άπόπειρα αύξήσεως της θερμοκρασίας ζέσεως του λουτρού διά προσθήκης σημαντι-

κῆς ποσότητος ξένων οὐσιῶν ἀπέτυχαν πλήρως. Συνέπεια τῶν ὡς ἄνω εἶναι ὅτι ἡ βαφή αὐτῆ ἐφαρμόζεται εὐκολώτερον εἰς νήματα καὶ ἐλευθέρας Ἴνας, παρά εἰς ὑφάσματα.

Ἡ ἐφαρμογὴ τῶν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν ἔθεσεν ἀμέσως σοβαρὰ φυσικοχημικὰ προβλήματα. Ἀφ' ἑνὸς τίθεται τὸ ζήτημα τῆς συμπεριφορᾶς τῆς ἴνως εἰς θερμοκρασίας μέχρις 120°C, εἰς περιβάλλον ἀλκαλικόν, δεινὸν ἢ οὐδέτερον (κυρίως διὰ τὰς Ἴνας ἐρίου, τολύτης ἢ



Εἰκ. 7. Μηχανὴ βαφῆς ὑπὸ πίεσιν (130° C) διὰ κυλινδρικές μπόμπινας καὶ κόνους.

συνθετικῆς), ἀφ' ἑτέρου τὸ ζήτημα τῆς ἀντοχῆς τῶν διαφόρων κατηγοριῶν χρωμάτων εἰς παρατεταμένην παραμονὴν εἰς 120° C.

Τὰ κυριώτερα χαρακτηριστικὰ τῆς βαφῆς ἄνω τῶν 100° C εἶναι ἡ μεγαλύτερα διεισδύσεις, τὸ πολὺ καλύτερον στρώσιμον εἰς αἰσθητῶς βραχύτερον διάστημα καὶ ἡ σαφῆς πτώσις τοῦ τραβήγματος ἐν σχέσει μετὴν συνήθη βαφῆν. Τὸ τελευταῖον τοῦτο ἀποτελεῖ ἕν ἄγνωστον μέχρι πρό ὀλίγων ἐτῶν δεδομένον.

Ὁ Dr Allessandre Bolgianni ἐξέθεσεν ὡς ἐξῆς τὴν θεωρίαν τῆς βαφῆς ἄνω τῶν 100° C εἰς τὸ Διεθνὲς Συνέδριον Βάμβακος τοῦ Buxton, τὸ 1954 :

Τὰ χρώματα εὐρίσκονται ἐν διαλύσει ὑπὸ μορφήν μορίων, μικρῶν συστάδων μορίων ἢ μεγάλων συστάδων μορίων. Ἡ βαφή ἀρχίζει μετὴν ἀπορρόφησιν ὑπὸ τῶν ἰνῶν τῶν μορίων ἢ τῶν μικρῶν συστάδων, διότι αἱ μεγάλα συστάδες δὲν δύναται λόγω τοῦ ὄγκου τῶν νὰ εἰσδύσων ἐντὸς τῶν ἰνῶν. Γενικῶς διὰ τῆς αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας, ἀλλὰ πολὺ ἐντονώτερον ἄνω τῶν 100° C, ἡ ἰσορροπία μετατρέπεται πρὸς ὄφελος τῶν ἐλευθέρων μορίων, ἐνῶ ταυτοχρόνως αὐξάνεται ἡ διόγκωσις τῶν ἰνῶν, ἐπιτυγχανομένης οὕτω τῆς διεισδύσεως τοῦ χρώματος. Ἡ διπλῆ αὐτῆ ἐνέργεια ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ταχύτεραν διάχυσιν τοῦ χρώματος ἐντὸς τῶν ἰνῶν καὶ ἄγει ὡς ἐκ τούτου εἰς ταχεῖαν ἰσορροπίαν μεταξὺ τῶν καλῶς καὶ κακῶς βεβαμμένων τμημάτων. Ἐπιτυγχάνεται οὕτω «στρωτῆ» βαφή καὶ ταχύτερα ἐξάντησις τῶν λουτρῶν.

**Βαφή τῶν κυτταρινικῶν ἰνῶν.** Αἱ Ἴνες βάμβακος ἀντέχουν καλῶς εἰς θερμοκρασίας ἄνω τῶν 100° C, ἀλλὰ ἡ βαφή αὐτῆ ἐφαρμόζεται συνήθως μόνον εἰς τὰς δυσκόλους περιπτώσεις τῶν πολὺ στριμμένων νημάτων ἢ τῶν πάκων, ἅτινα παρουσιάζουν ἰδιαίτερον δυσκολίαν εἰς τὴν διείσδυσιν τοῦ λουτροῦ.

Ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ βαφή τῆς τολύτης, πάντοτε δύσκολος, ἰδιαίτερος εἰς τὰ λεπτότερα νήματα. Βεβαίως χρειάζεται μεγαλύτερα προσοχὴ διὰ τὴν εὐαίσθητον αὐτὴν Ἴνα, ἀλλὰ συστηματικὰ πειράματα ἀπέδειξαν ὅτι ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας ἀλκαλικότητος ἢ βισκόζης δὲν ὑφίσταται φθοράν. Κατὰ κατηγορίαν χρωμάτων ἡ βαφή τῶν κυτταρινικῶν ἰνῶν ἄνω τῶν 100° C ἔχει ὡς ἐξῆς:

Τὰ χρώματα ντιρέκτ ἀντέχουν γενικῶς πολὺ καλὰ εἰς θερμοκρασίας 120°-130° C, ἀρκεῖ νὰ ἀποφεύγεται ἀλκαλικὸν περιβάλλον.

Ἐπειδὴ τοῦτο δὲν εἶναι πάντοτε δυνατόν, ἐνδείκνυται εἰς τὰς περιπτώσεις προσθήκης ἀλκάλειος ἢ χρησιμοποιοῦσις προστατευτικῶν οὐσιῶν, ὡς χλωρικόν κάλι καὶ ὀξεικόν ἀμμώνιον ἢθεικόν ἀμμώνιον εἰς ἀναλογία 0,2%<sub>100</sub>. Μερικὰ ντιρέκτ χρώματα ἀντενδείκνυται ὑπὸ οἰασδῆποτε συνθήκας.

Ἡ βελτίωσις ἀπὸ ἀπόψεως στρώσιματος εἶναι σημαντικῆ. Ἡ βαφή τῶν πάκων τολύτης εἶναι ἰδιαίτερος ἐπιτυχῆς. Ἀκόμη καὶ μετὰ χρώματα τῆς τάξεως C, δηλαδή τὰ μειονεκτικώτερα ἀπὸ ἀπόψεως στρώσιματος, ἐπιτυγχάνεται ὁμοίμορφος βαφή. Ἀξιοσημειωτὸς εἶναι ἐπίσης ἡ μικρὰ ἐπίδρασις τῶν ἠλεκτρολυτῶν εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας.

Ἡ πτώσις τοῦ τραβήγματος ἄνω τῶν 100° C εἶναι ἰδιαίτερος αἰσθητῆ εἰς τὰ ντιρέκτ χρώματα καὶ δι' αὐτὸ ὀρισμένα ἐξ αὐτῶν δέον νὰ βάφονται εἰς «ψυχόμενον» λουτρόν, ἥτοι ἀφοῦ γίνῃ ἡ βαφή εἰς τοὺς 120° C ἀφίνεται νὰ ψυχθῆ τὸ λουτρόν διὰ νὰ ἀπορροφηθῆ ὑπὸ τοῦ ὑφαντουργικοῦ ὕλικου τὸ ὑπόλοιπον χρῶμα.

Τὸ ζήτημα τῆς σταθερότητος ἄνω τῶν 100° C εἶναι πολὺ ὀξύτερον διὰ τὰ χρώματα κάδου, λόγω τῶν ἀλλοιώσεων ἐξ ὑπεραγωγῆς, τὰς ὁποίας ὑφίστανται αἱ λευκοενώσεις τῶν χρωμάτων αὐτῶν. Ἐπροτάθησαν διάφοροι προστατευτικαὶ προσθήκαι, ὡς δεξτρίνη, γλυκόζη, ἄλατα κοβαλτίου, νιτρώδη ἄλατα κλπ., τῶν ὁποίων ἡ ἐπίδρασις εἶναι εὐεργετικῆ. Πάντως καὶ σήμερον ἀκόμη ἡ βαφή ἄνω τῶν 100° C τῶν χρωμάτων κάδου ἐφαρμόζεται μόνον εἰς ἐπιλεγέντα χρώματα, καὶ ὑπάρχει ἰδιαίτερα ἔλλειψις εἰς μπλε καὶ καφέ. Ἡ βαφή ἄνω τῶν 100° C δίδει καὶ εἰς τὰ χρώματα κάδου σαφῆ βελτίωσιν ἀπὸ ἀπόψεως στρώσιματος.

Τὰ χρώματα θείου συμπεριφέρονται πολὺ καλῶς ἄνω τῶν 100° C μετὰ ἄριστον ἀποτέλεσμα διὰ τὸ στρώσιμον καὶ μείωσιν χρόνου βαφῆς εἰς τὸ 1/6 τοῦ συνήθους.

**Βαφή τῶν πρωτεϊνικῶν ἰνῶν.** Ἡ βελτίωσις τῆς βαφῆς διὰ τῆς ἐπιδράσεως τῶν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν εἶναι ἀκόμη πλέον αἰσθητῆ εἰς τὸ ἔριον. Χρειάζεται ὁμοίως ἰδιαίτερα προσοχὴ εἰς τὸν ἐλεγχον τῆς θερμοκρασίας, διότι ἐπέρχεται ἀλλοίωσις τοῦ ἐρίου εἰς τοὺς 108°—110° C, καὶ διὰ τοῦτο ἐνδείκνυται θερμοκρασία ἀσφαλείας 106° C. Διὰ τῆς βαφῆς αὐτῆς ἐπιτυγχάνεται ἄριστον στρώσιμον ἐντὸς τοῦ 1/3 τοῦ κανονικοῦ χρόνου. Πρὸς τοῦτοις ἐπιταχύνεται καὶ ἡ χρωμίωσις εἰς τὴν περίπτωσιν χρωμάτων χρωμίου. Ἐπὶ πλέον λαμβανομένων τῶν ὡς ἄνω προφυλάξεων διὰ τὴν θερμοκρασίαν ἔχομεν καὶ καλύτεραν μεταχείρισιν τοῦ ἐρίου λόγω τοῦ βραχέος χρόνου βαφῆς. Ὁρισμένα δέξινα χρώματα ἀποσυντίθενται ἄνω τῶν 115° C καὶ γενικῶς δέον νὰ ἀποφεύγονται ἰσχυρῶς δέξινα ἢ ἐντελῶς οὐδέτερα μπάνια.

**Βαφή τῶν συνθετικῶν ἰνῶν.** Ἡ πολὺ ταχύτερα βαφή καὶ ἡ καλύτερα διείσδυσις, τὴν ὁποίαν ἐπιτρέπουν αἱ ἄνω τῶν 100° C θερμοκρασίαι παρουσιάζουν ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον διὰ τὰς δυστρόπους ἀπὸ βαφικῆς πλευρᾶς συνθετικῆς Ἴνας, αἱ ὁποῖαι ἐμφανίζουν μεγάλην ἀντίδρασιν εἰς τὴν διείσδυσιν τοῦ χρώματος, καὶ βάφονται συνήθως, ἰδίως τὰ ὄρλων καὶ περιλένιον, τῆ βοηθεῖα φορέων. Ἡ χρῆσις τῶν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν ὄχι μόνον καθιστᾷ δυνατὴν τὴν κατάργησιν τῶν δαπανηρῶν καὶ δυσχρήστων αὐτῶν βοηθητικῶν, ἀλλὰ ἐπιτρέπει ταχύτεραν βαφήν, καλύτερον στρώσιμον, μεγαλύτεραν διείσδυσιν, ἀκόμη δὲ καὶ χρῆσιν χρωμάτων, ἅτινα ἐθεωροῦντο ἀκατάλληλα εἰς τὰς συνήθεις θερμοκρασίας. Αἱ θερμοκρασίαι βαφῆς εἶναι συνήθως 120°—130° C.

Τὰ πλεονεκτήματα αὐτὰ ὠδήγησαν εἰς τὴν ἐφαρμογὴν, παρά τὰς τεχνικὰς δυσκολίας, τῆς βαφῆς ἄνω τῶν 100° C καὶ ἐπὶ ὑφασμάτων. Χρησιμοποιεῖται αὐτόματον Jigger ἐξ ἀνοξειδώτου χάλυβος τοποθετημένον ἐπὶ σιδηροτροχιῶν, ἐντὸς ὀριζοντίου λέβητος πίεσεως,

μέ την κίνηση εξωθεν αυτού. Η φόρτωση γίνεται εκτός του λέβητος. Το Jigger τοποθετείται εις αυτόν, ρυθμίζεται ή πιέσει και εκτελείται ή βαφή εις τους 120°—130°C. Υπάρχει και ειδική διαρρυθμισις δειγματοληψίας άνευ αφαιρέσεως της πιέσεως.

### 7. Η επίδρασις των φυσικοχημικών έρευνών, ή τυποποιήσις των μεθόδων έλέγχου άντοχής και γενικότερον ή συνεργασία εργαστηρίου και πράξεως

Από της ανακαλύψεως της μωβείνης μέχρι του Πρώτου Παγκοσμίου Πολέμου ή μεγάλη έρευνητική προσπάθεια των έπιστημόνων ένετοπίσθη κυρίως εις τον τομέα της συνθετικής οργανικής χημείας με άποτέλεσμα την ανακάλυψιν έντός έβδομήκοντα περίπου έτών των περισσότερων εκ των σημερινών χρωμάτων.

Συγκρινομένη με την πρώτην ταύτην φάσιν της συγχρόνου βαφικής ή σημερινή περίοδος χαρακτηρίζεται από την έμφασιν εις την μελέτην των δεδομένων των μεθόδων έφαρμογής και του μηχανισμού της βαφής και από τον όλον έν εξάνοντα ρόλον των έρευνών φυσικού και φυσικοχημικού χαρακτήρος, χωρίς να σταματήση βεβαίως και ή έρευνα διά την παραγωγή νέων χρωμάτων,

Μεγάλο μέρος των έρευνητικών εργασιών επί βαφικών θεμάτων εκτελείται σήμερα εις τα εργαστήρια «έρευνας έφαρμογής» των βιομηχανιών χρωμάτων. Η οργανώσις των βιομηχανιών αυτών ανά τον κόσμον εις όλίγας μονάδας έπιβλητικού μεγέθους, πραγματικούς βιομηχανικούς κολοσσούς, επέτρεψε την συγκρότησιν και συντήρησιν έπιστημονικών έπιτελειών εξαιρετικών εις αριθμόν και ποιοτικήν άξιαν.

Τά τμήματα «έρευνας έφαρμογής» επέτυχον την δημιουργίαν εις εργαστηριακήν κλίμακα των συνθηκών της Βιομηχανίας διά τας περισσότερας των έφαρμογών της βαφικής.

Ο χώρος δέν μας έπιτρέπει παρά μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα της συνεχούς συμβολής του εργαστηρίου εις την πρόοδον, συμβολής ή όποια έπεκτείνεται εις όλους τους τομείς της βαφικής.

Μία όλόκληρος σειρά εργασιών επί της ταχύτητος βαφής των χρωμάτων ντιρέκτ υπό διαφόρους συνθήκας (άλας, θερμοκρασία) επέτρεψε την κατάταξιν των εις τρεις κατηγορίας Α.Β.С., αναλόγως της εύκολιας στρωσίματος. Η έργασία αύτη προσέφερε μεγάλας ύπηρεσίας, ίδίως εις την βαφήν της ραιγιόν.

Επί του ίδιου θέματος έτέρα έρευνα επί των χρωμάτων ντιρέκτ απέδειξεν ότι ή ταχύτης βαφής (rate of dyeing) είναι άμεσος συνάρτησις του συντελεστού διαχύσεως του χρώματος έντός της ίνός, όστις είναι περίπου 3000 φορές μικρότερος του συντελεστού διαχύσεως έντός του ύδατος (και εις τά έπίπεδα του  $1 \times 10^{-7}$  τετρ. εκ. (cm<sup>2</sup>) κατά λεπτόν διά την ραιγιόν. Τοúτο εξηγεί διατί επί ίσοις όροις τά λεπτότερα νήματα βάφονται ταχύτερον ώς και την βραδύτητα βαφής των νέων συνθετικών ίνών λόγω του μικρού συντελεστού διαχύσεως.

Τό ζωτικόν διά την συνεχή βαφήν και την βαφήν άνω των 100°C ζήτημα της συμπεριφοράς των λευκοενώσεων των χρωμάτων κάδου εις ύψηλάς θερμοκρασίας διερευνήθη διά της ώραιας έργασίας του M. R. Fox, όστις κατέταξε τας ύφισταμένες αλλοιώσεις εις τέσσαρας κατηγορίας: ύδρόλυσιν, άπόλειαν αύτοχρώμων, ίσομερισμόν, υπερανάγωγην.

Αί έργασίαι των W. S. Marshall και K. H. Peters επί του προσδιορισμού της ταχύτητος άναγωγής των χρωμάτων κάδου διά μετρήσεως των φασμάτων άπορροφήσεως των διαλυμάτων έδωσαν χρησιμότητα στοιχείαι διά την τεχνικήν της διαλύσεως.

Η εισαγωγή της έννοιας της διαφοράς δυναμικού όξυδοαναγωγής (Redox Potential) και αι σχετικαί έργασίαι του Άμερικανού O.E. Marnon έπιτρέπουν τον άκριβή ύπολογισμόν των καταλληλοτέρων αναλογιών καυστικής σόδας και ύδροθειώδους νατρίου και τον έλεγχον αυτών κατά την διάρκειαν της βαφής.

Αί μελέται της έπιδράσεως του σαπουνιόματος επί της άποχρώσεως και της στερεότητος των χρωμάτων κάδου του Έλβετου Dr Weigman και του Άγγλου

H. H. Summer διεσαφήνισαν την σημαντικήν αύτην φάσιν της βαφής και δίδουν κατευθύνσεις διά την διεξαγωγήν της.

Μία έργασία επί της βαφής του νάυλον δι' όξινων χρωμάτων άποδεικνύει, ότι τά χρώματα παράγωγα των μονοσουλφονικών όξέων άπορροφώνται τρεις φορές περισσότερον από τά παράγωγα των τρισουλφονικών όξέων, λόγω του περιορισμένου αριθμού των ίκανών προς αντίδρασιν άμινοομάδων του νάυλον, πράγμα σημαντικόν διά την έπιτευξιν βαθέων άποχρώσεων.

Η συμβολή του εργαστηρίου εις την καθημερινήν πράξιν της βαφής γίνεται και υπό άλλην μορφήν: Τήν παροχήν εις τον βαφέα πολυτίμων στοιχείων δι' έκαστον χρώμα, τό όποιον θα χρησιμοποιήση. Διά τά περισσότερα χρώματα υπάρχουν σήμερα διάφορα καμπύλαι βαφής με συντεταγμένας άφ' ένός τό τράβηγμα (έκπεφρασμένον εις έξάντλησιν του λουτρού επί τοις εκατόν του χρώματος), άφ' έτέρου: 1ον) τον χρόνον και την θερμοκρασίαν συνδυασμένας, 2ον) την θερμοκρασίαν μόνον (με σταθερόν χρόνον), 3ον) την προσθήκην άλατος προς ύφασμα με χρόνον και θερμοκρασίαν σταθεράν, 4) την σχέσιν ύδατος. Υπάρχει έπίσης καμπύλη διά την ίκανότητα μεταναστεύσεως.

Τά στοιχεία ταύτα, αντιπροσωπεύοντα μεγάλην εργαστηριακήν έργασίαν (έκαστον σταθερόν σημείον της καμπύλης άπαιτεί και μίαν βαφήν) είναι ιδιαίτερας χρήσιμα διά την έκλογην και την βαφήν συνδυασμών. Τά μέσα αυτά χωρίς να καταργήσουν βεβαίως τον προσωπικόν παράγοντα σημαίνουν αισθητήν πρόοδον προς μίαν θετικήν έπιστήμη της βαφής.

Παραλλήλως προς τας έρευνας έφαρμογής ή συνεχής μελέτη και ή εξέλιξις των μεθόδων έλέγχου άντοχής, καταλήξασα τό πρώτον τό 1934 εις διεθνή τυποποίησιν αυτών υπό την αγίδα του Διεθνούς Όργανισμού Προτύπων (International Standards Organisation) είχαν άποφασιστικήν επίδρασιν επί της βαφικής. Άμεσον άποτέλεσμα της ποσοτικής πλέον αντίληψεως των άντοχών ήτο ή πολύ αύστηροτέρα έπιλογή των χρωμάτων και ό έλεγχος των μεθόδων έφαρμογής από άπόψεως στερεοτήτων και έμμεσον ή έν γένει βελτίωσις του έπιπέδου των άντοχών.

Η βελτίωσις των μεθόδων έλέγχου άντοχής και ό διεθνής συντονισμός της έπιτευχθείσης προόδου έξακολουθούν και σήμερα με τον ίδιον ρυθμόν. Θά αναφέρωμεν την εισαγωγήν της κλίμακος των γκρι διαφορών χρησιμοτάτης διά την έκτίμησιν της άπωλείας τόνου και της τελευταίας τροποποίησεως εις την μεθοδον έλέγχου άντοχής εις τό πλύσιμον. Θά πρέμει άσφαλώς να αναμένωμεν εις τό μέλλον και πολλάς νέας εξελίξεις των μεθόδων αυτών, άλλ' ή συντελεσθείσα μέχρι σήμερα πρόοδος είναι ήδη άξιοθαύμοστος.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. H. A. Turner. Dying of Cotton and Cellulosic Fibres. Retrospect to 1879. The Dyer Vol. CXII No 10 November 12 1953.
2. Dr Alessandro Bolgianni Technical progress in scouring and dyeing in the form of fibre, silver and yarn. Άνακοίνωσις εις τό Διεθνές Συνέδριον Βάμβακος του Buxton 1954.
3. A. T. Kertess. Developments in textile Chemicals. The Dyer Vol. CXII No 10 November 12 1953.
4. J. Weigman. (Ciba Ltd.). A new approach of the continuous dyeing of cellulosic fibres with direct cotton dyes.
5. W. J. Marshall. Affinity effects during padding. Journal of the Society of Dyers and Colorists 71, 13—20 (January 1955).
6. Prot. Dr W. Justus. Dying at above 100°C. SVF vol. 8 No 11 November 1953 pp. 487—488.
7. H. Riding. How the laboratory aids the dyer. Διάλεξις ένώπιον του Guild of Technical Dyers (1954).
8. L. Drijvers. Application d' une Methode de teinture d'integration a haute temperature. Melliand Textilberichte Decembre 1954 p. 1355—1358.

# ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΙΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΥ ΠΗΓΗΣ $\text{Co}^{60}$ ΙΣΧΥΟΣ 10 CURIE ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΤΑΣΕΩΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΠΕΡΙ ΑΥΤΗΝ

Υπό ΤΡΥΦ. ΚΑΡΑΝΤΑΣΗ, Καθηγητού και ΠΑΥΛΟΥ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ, Υφηγητού  
Ανοργ. Χημείας Πανεπιστημίου Αθηνών και Ανοργ. Χημείας Πανεπιστημίου Αθηνών  
(Εισήχθη τη 29η Ιανουαρίου 1956)

Ός είναι γνωστόν, κατά την έκθεσιν διαφόρων σωμάτων εις την επίδρασιν της ακτινοβολίας της έκπεπομένης υπό του ατομικού αντιδραστήρος, επέρχονται αξιοσημείωτοι μεταβολαί εις την μοριακήν κατασκευήν και τας φυσικοχημικάς ιδιότητας των εν λόγω σωμάτων. Η επίδρασις αυτή των ακτινοβολιών είναι λίαν χαρακτηριστική εις ώρισμένας περιπτώσεις, όπως επί παραδείγματι εις τὰ ιονικήν κατασκευής στερεά και τὰ πλαστικά υλικά. Εύρεθη επίσης ότι η επίδρασις αυτή των ακτινοβολιών είναι ανάλογος της έντάσεως, του χρόνου επίδρασεως και της φύσεως της ακτινοβολίας.

Εφ' όσον όμως η υπό της στήλης έκπεπομένη ακτινοβολία είναι σύνθετος, αποτελούμενη ως γνωστόν από ακτινοβολίας  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  και νετρόνια, είναι αδύνατος η εύρεσις σχέσεων μεταξύ των προκαλουμένων φαινομένων αφ' ενός και του είδους και έντάσεως της ακτινοβολίας αφ' άλλου. Δηλαδή πρακτικώς είναι αδύνατον να διαπιστωθῇ τὸ εἶδος τῆς ακτινοβολίας, τὸ ὅποιον συμβάλλει βασικῶς εις τὰς προκαλουμένας μεταβολάς.

Κατὰ συνέπειαν, μόνον η χρησιμοποίησις πηγῶν ακτινοβολίας καθωρισμένου είδους, π. χ. αποτελουμένης αποκλειστικῶς από ακτίνας  $\gamma$ , δύναται να οδηγήσῃ εις συμπεράσματα ἀφορώντα τὰς σχέσεις μεταξύ του ποσοῦ τῆς προσφερομένης ακτινοβολίας και τῆς προκαλουμένης μεταβολῆς.

Μεταξὺ τῶν πηγῶν, αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦνται σήμερον πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτόν, εύρυτάτην ἐφαρμογὴν εύρισκει τὸ ἰσότοπον τοῦ κοβαλτίου ( $\text{Co}^{60}$ ), τὸ ὅποιον δύναται να ἀντικαταστήσῃ, με σημαντικὰ πλεονεκτήματα, τὸ ράδιον ὡς πηγὴ ακτίνων  $\gamma$ .

Πράγματι, καίτοι η περίοδος ζωῆς τοῦ  $\text{Co}^{60}$  είναι κατὰ πολὺ βραχυτέρα ἐκείνης τοῦ ραδίου (5,3 ἔτη ἔναντι 1500 ἔτων τοῦ ραδίου), ἡ τιμὴ του είναι ἀφαντάστως μικρότερη (55 λίραι Ἀγγλίας τὰ 10 curie).

Επί πλέον ἡ ακτινοβολία ἡ έκπεπομένη υπό τοῦ κοβαλτίου ἀντιστοιχεῖ εις μίαν περιοχὴν ἐνεργείας ἀρκετὰ περιωρισμένην (2 κβάντα τῶν 1,1 και 1,3 MeV).

Τὸ Ἔργαστήριον Ἀνοργάνου Χημείας παρέλαβεν ἐσχάτως, ἐκ τοῦ Κέντρου Ἀτομικῶν Ἐρευνῶν τοῦ Harwell, ποσότητα  $\text{Co}^{60}$  10 curie\* και ὡς ἐκ τούτου ἔπρεπε να ἐπιλυθῇ σειρά προβλημάτων ἀφορώντων τὴν μεταφορὰν και ἐγκατάστασιν τῆς πηγῆς κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε να εἶναι δυνατὴ ἡ μετὰ πλήρους ἀσφαλείας χρησιμοποίησις τῆς.

Ἡ περιγραφή τῆς ἐγκαταστάσεως και τοῦ τρόπου χρησιμοποίησεως τῆς πηγῆς θὰ εἶναι χρήσιμος δι' ἀναλόγους περιπτώσεις, αἱ ὁποῖαι ἀσφαλῶς θὰ παρουσιασθοῦν λίαν προσεχῶς.

Προκειμένου περί μίας τόσοσιν ἰσχυρῶς ραδιενεργοῦ πηγῆς δὲν εἶναι ἐπιτρεπτή ἡ ἀμεσος ἐκθεσις εις τὴν πηγὴν ἔστω και κατὰ τὰ μικρὰ χρονικά διαστήματα τὰ ὁποῖα ἀπαιτοῦνται ἐκάστοτε διὰ τὴν εἰσαγωγὴν και τὴν ἐξαγωγὴν τῶν παρασκευασμάτων εις τὸν χῶρον τῆς ραδιενεργείας.

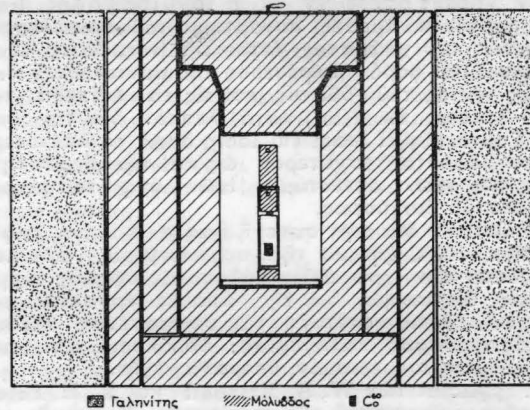
\* 1 Curie  $\text{Co}^{60}$  παρέχει  $3,7 \cdot 10^{10}$  διασπάσεις ἀτόμων ἀνὰ δευτερόλεπτον και προκαλεῖ 13600 r/hr (roentgen ἀνὰ ὥραν) εις ἀπόστασιν 1 cm. Ἀντιστοιχεῖ δὲ πρὸς 1,6 curie ραδίου.

1 roentgen (r) εἶναι ποσότης ραδιενεργείας παράγουσα  $2,082$  δισεκατομμύρια ζεύγη ἰόντων ἀνὰ  $\text{cm}^3$  ἀέρος υπό κανονικὰς συνθήκας.

Ός γνωστόν, ἡ έντασις τῆς ακτινοβολίας εις ἀπόστασιν ἐνός μέτρου ἀπὸ μίας ραδιενεργοῦ πηγῆς εἶναι 1,3 milliroentgen ἀνὰ ὥραν και ἀνὰ millicurie, κατὰ συνέπειαν ἡ υπό 10 curie και εἰς ἀπόστασιν ἐνός μέτρου έκπεπομένη ραδιενεργεία θὰ πρέπει να εἶναι 13 roentgen ἀνὰ ὥραν.

Ἡ ἐπιτρεπομένη δόσις ραδιενεργείας διὰ τὸν ἄνθρωπον εἶναι 0,3 roentgen καθ' ἑβδομάδα δι' ὀκτῶν ἡμερησίων ἐργασίαν ἡμερησίως ἐπὶ πέντε ἡμέρας. Κατὰ συνέπειαν, παραμονὴ ὀλίγων μόνον δευτερολέπτων ἡμερησίως εἰς ἀπόστασιν ἐνός μέτρου ἀπὸ τῆς πηγῆς ἀρκεῖ να ὑπερκαλύψῃ τὴν ἐπιτρεπομένην δόσιν ραδιενεργείας. Ἀνεξαρτήτως ὁμως τοῦ ἐν ὑπερκαλύπτεται ἢ μὴ κατὰ τὸ βραχυτάτον τοῦτο χρονικὸν διάστημα ἡ ἑβδομαδιαίως ἐπιτρεπομένη δόσις ραδιενεργείας, ἡ ἐκθεσις εις τόσοσιν ἰσχυρῶς πηγῶς δύναται να ἔξη σοβαροτάτας συνεπείας, καθόσον ἡ ἐπιτρεπομένη δόσις ραδιενεργείας δέον να λαμβάνεται κατὰ μικρὰ ποσὰ καθ' ὅλον τὸ χρονικὸν διάστημα τῆς ἑβδομάδος και οὐχὶ κατὰ μεγάλα ποσὰ ἐντός βραχυτάτου χρονικοῦ διαστήματος.

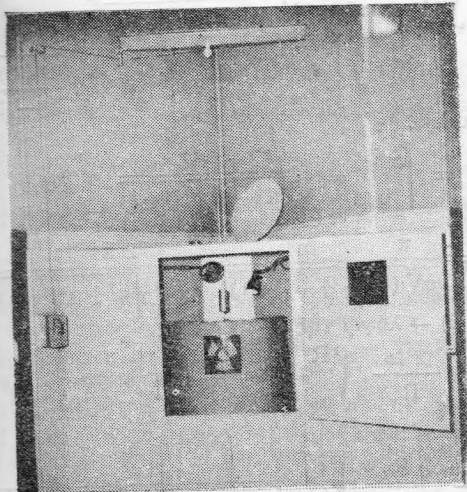
Ἀπαιτουμένη θωράκισις ἐκ μολύβδου. Διὰ τὴν μείωσιν τῆς έντάσεως τῆς ραδιενεργείας τοῦ  $\text{Co}^{60}$  εις τὸ 1/2 ἀπαιτεῖται πάχος μολύβδου 1,27 cm ἢ 4,11 cm διὰ τὴν μείωσιν αὐτῆς εις τὸ 1/10. Κατὰ συνέπειαν θωράκισις μολύβδου πάχους 15 cm εις πηγὴν 10 curie περιορίζει τὴν έντασιν τῆς διερχομένης ραδιενεργείας εις ὀλιγώτερα τῶν 10 millicurie ἀνὰ ὥραν. Ἡ ποσότης αὐτῆς τῆς διερχομένης ραδιενεργείας ἐπιτρέπει τὴν ἀνευκινδύνου ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα παραμονὴν, εἰς τὴν αἴθουσαν ὅπου εἶναι ἐγκατεστημένη ἡ πηγή. Τὸ ἐκ μολύβδου δοχεῖον ἐντός τοῦ ὁποῖου ἐγκα-



τεσθῆ ἡ πηγή εἶναι κυλινδρικοῦ σχήματος διαμέτρου 40 cm και ὕψους 45 cm. Ὁ εις τὸ κέντρον αὐτοῦ κενὸς χῶρος εις τὸν ὅποιον ἐτοποθετήθη τὸ  $\text{Co}^{60}$  και ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖ τὸν χῶρον ραδιενεργείας, ἔχει διάμετρον 12 cm και ὕψος 18 cm. Τὸ συνολικὸν βάρος τοῦ δοχείου εἶναι περίπου 700 Kgr. Διὰ τὴν εύκολωτέραν δὲ κατασκευὴν, μεταφορὰν και τοποθέτησιν του τὸ δοχεῖον τοῦτο κατεσκευάσθη ἐκ πέντε συναρμολογουμένων τμημάτων τὸ βάρος ἐκάστου τῶν ὁποῖων δὲν ὑπερβαίνει τὰ 160—180 Kgr. Τὸ σχῆμα

και οι σχετικές διαστάσεις ενός εκάστου εκ των τμημάτων αυτών εμφανίζονται εις το σχήμα (1) ενώ η είκον (2) παριστά έξωτερικην όψιν της πηγής.

Τό όλον δοχείον έτοποθετήθη έντός χυτοσιδηρού θαλάμου πάχους 0,5 cm με άνοιγματα τόσον εις τό έμπροσθεν όσον και εις τό άνω μέρος αυτού. Τη βοηθεία κινητού κατόπτρου και ηλεκτρικού λαμπτήρος προσημοσμένων εις τό έσωτερικόν του θαλάμου είναι δυνατή ή παρατήρησις έξ άποστάσεως εις τό έσωτερικόν του μολυβδίνου δοχείου κατά την διάρκειαν της έξαγωγής και εισαγωγής των παρασκευασμάτων εις τόν χώρον της ραδιενεργείας. Τό άνοιγμα του πάματος του δοχείου γίνεται μηχανικώς έξ άποστάσεως. Διά μεγαλυτέραν προφύλαξιν, περίξ του μολυβδίνου δοχείου έτοποθετήθη συμπληρωματική θωράκισις άποτελουμένη από στρώμα πάχους 12 cm εκ λεπτός κομποποιηθέντος καθαρού γαληνίου συμπιεσμένου έντός σιδηρού κυλινδρικού δοχείου.



**Μεταφορά και εγκατάστασις της πηγής εις την όριστικήν της θέσιν.** Προκειμένου περί εγκατάσεως μιας τόσον ισχυράς ραδιενεργού πηγής είχομεν νά εκλέξωμεν μεταξύ δύο λύσεων. Η πρώτη έξ αυτών προϋποθέτει μετακινουμένην πηγήν. Θα πρέπει δηλαδή ή τοποθέτησις του  $Co^{60}$  έντός του μολυβδίνου θώρακος νά γίνη κατά τοιοῦτον τρόπον ώστε νά είναι δυνατή ή άπομάκρυνσις της πηγής εκάστοτε εκ του χώρου της ραδιενεργείας, κατερχομένη έντός κρύπτεις εκ μολυβδίνης θωρακίσεως άρκετής ώστε νά εκτελήται άνευ κινδύνου ή τοποθέτησις και άπομάκρυνσις των πρός ραδιενέργειαν ύλικών εις τό έσωτερικόν του δοχείου. Η λύσις αυτή άπαιτεί άφ' ένός μέν μηχανικήν μετακίνησιν της πηγής μετά μεγίστης άκριβείας ούτως ώστε μετά εκάστην άπομάκρυνσίν της αυτή νά επαναφέρεται εις έπακριβώς καθωρισμένην θέσιν έντός του χώρου ραδιενεργείας, άφ' έτέρου δέ συμπληρωματικήν θωράκισιν εκ μολύβδου εις τόν πυθμένα του δοχείου.

Η δευτέρα λύσις συνίσταται εις την τοποθέτησιν της πηγής εις σταθεράν θέσιν εις τό κέντρον του χώρου ραδιενεργείας και εισαγωγήν έξαγωγήν των πρός ραδιενέργειαν σωμάτων εις τόν περι τήν πηγήν χώρον, διά χειρισμού έξ άποστάσεως.

Έκ των δύο λύσεων έπροτιμήσαμεν την δευτέραν ως δημιουργούσαν όλιγωτέρας δυσκολίας τεχνικής πραγματοποιήσεως.

Διά την τοποθέτησιν της πηγής εις τόν κεντρικόν χώρον της μολυβδίνης θωρακίσεως κατεσκευάσθη ειδικός φορέας έξ άργιλλίου. Ο ότος άποτελείται εκ κυκλικής βάσεως πάχους 10 mm και διαμέτρου 113 mm.

Έπι της βάσεως ύπάρχει τριγωνική έγκοπή βάθους 7 mm επί τόξου χορδής 39 mm, ή όποια χρησι-

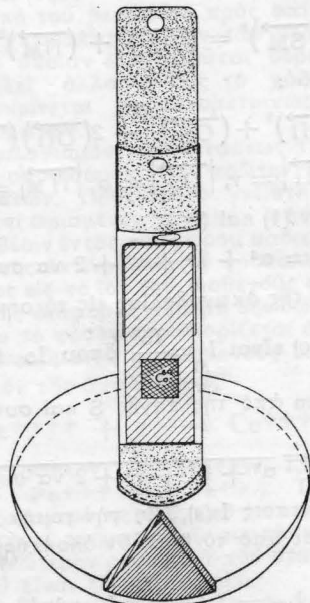
μείυι ως οδηγός διά την τοποθέτησιν εις την αυτήν πάντοτε θέσιν του φορέως των πρός ραδιενέργειαν σωμάτων. Εις τό κέντρον της βάσεως είναι προσημοσμένος σωλήν έξ άργιλλίου πάχους 1 mm διαμέτρου 25 mm, και ύψους 120 mm, εις τόν πυθμένα του όποιου προσετέθη χυτός μολύβδος μέχρις ύψους 22 mm περίπου.

Εις τό άνω μέρος του σωλήνος ύπάρχουν μικράι κυκλικάι όπαι χρησιμεύουσαι εις την λήψιν του όλου φορέως, δι' ειδικής λαβίδος έξ άποστάσεως και τοποθέτησιν αυτού εις τόν χώρον ραδιενεργείας.

Η πηγή έστάλη εκ του Harwell έντός ειδικού μολυβδίνου δοχείου διαστάσεων 40 x 50 cm βάρους 680 Kgr. Τό  $Co^{60}$  του όποιου αι διαστάσεις είναι κύβος πλευράς 12 mm εύρίσκειτο συντετηγμένον εις τό κέντρον όρειχαλκίνου κυλίνδρου διαμέτρου 22 mm και ύψους 66 mm. Ο κύλινδρος αυτός διά την εύκολον μεταφοράν φέρει εις τό άνω μέρος αυτού διακτύλιον εκ λεπτού σύρματος, εύρίσκειτο δέ τοποθετημένος εις τό κέντρον του μολυβδίνου δοχείου έντός κενού κυλινδρικού χώρου διαμέτρου 35 mm και ύψους 80 mm.

Διά την έξαγωγήν του  $Co^{60}$  τό δοχείον τό περιέχον την πηγήν έτοποθετήθη όριζοντίως επί του δαπέδου με τό πάμα του πρός τό δοχείον ραδιενεργείας και εις μικράν άπόστασιν άπ' αυτού.

Μετά τό άνοιγμα του δοχείου, έξήχθη ό όρειχαλκίνος κύλινδρος, ό φέρων την πηγήν τη βοηθεία λαβί-

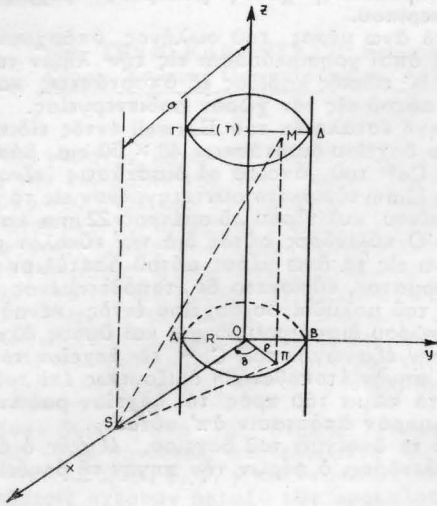


δος μήκους 3 μέτρων και έτοποθετήθη ταχέως έντός του φορέως αυτής, εύρισκομένου επίσης επί του δαπέδου και εις μικράν άπόστασιν από του πάματος του δοχείου. Έν συνεχεία, τη βοηθεία έτέρας λαβίδος μήκους επίσης 3 μέτρων, ό φορέας της πηγής ελήφθη διά μιας των όπών των εύρισκομένων εις τό άνω μέρος του σωλήνος αυτής και έτοποθετήθη έντός του χώρου ραδιενεργείας. Τό χρονικόν διάστημα, τό όποιον άπητήθη διά τους άνωτέρω χειρισμούς κατέστη δυνατόν νά περιορισθί εις 30" περίπου. Τό σχήμα (3) παριστά τόν φορέα της πηγής με την πηγήν τοποθετημένην έντός αυτού.

**Θεωρητικός ύπολογισμός της έντάσεως της πηγής.** Πρόκειται νά ύπολογισθί ή υπό ώρισμένου όγκου άπορροφωμένη άκτινοβολία (εις r/min). Έστω ότι ό όγκος αυτός είναι ό κατεχόμενος υπό του κυλίνδρου ΑΒΓΔ (άκτινος R και ύψους h), του όποιου ό κεντρικός άξων ΟΑ εύρίσκειται εις άπόστασιν a από της πηγής S (σχήμα 4). Έστω σημείον Μ της διά των ΓΔ διερχο-

μένης τομής T καθέτου πρὸς τὸν ἄξονα OZ καὶ Π ἡ προβολὴ αὐτοῦ ἐπὶ παραλλήλου τομῆς εὐρισκομένης εἰς τὸ ὕψος τῆς πηγῆς S.

Ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ σχήματος (4) ἔχομεν :



$$(\overrightarrow{SM})^2 = (\overrightarrow{PS})^2 + (\overrightarrow{PM})^2 \quad (1)$$

ἐξ ἄλλου εἶναι :

$$(\overrightarrow{PS})^2 = (\overrightarrow{OP})^2 + (\overrightarrow{OS})^2 + 2(\overrightarrow{OP})(\overrightarrow{OS}) \cos \theta \quad (2)$$

θέτοντες :  $|\overrightarrow{OP}| = v$ ,  $|\overrightarrow{OS}| = \alpha$ ,  $|\overrightarrow{PM}| = h$ ,  $|\overrightarrow{SM}| = \rho$  ἔχομεν ἐκ τῶν (1) καὶ (2)

$$\rho^2 = \alpha^2 + h^2 + v^2 + 2 \alpha v \cos \theta \quad (3)$$

Ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας εἰς τὸ σημεῖον M (ἄνευ ἀπορροφῆσεως) εἶναι  $I_M = \frac{I_0}{\rho^2}$ , ὅπου  $I_0$  ἡ ἔντασις εἰς ἀπόστασιν 1 cm ἀπὸ τῆς πηγῆς S καὶ συνεπῶς :

$$I_M = \frac{I_0}{\alpha^2 + h^2 + v^2 + 2 \alpha v \cos \theta} \quad (4)$$

Ἡ μέση ἔντασις I(s), εἰς τὴν τομὴν T τοῦ κυλίνδρου παρέχεται ἀπὸ τὸ διπλοῦν ὀλοκλήρωμα :

$$I(s) = \frac{1}{\pi R^2} \int_T I_M v dv d\theta \quad (5)$$

(ὅπου R ἡ ἀκτίς τῆς τομῆς T)

Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς  $I(s)$  γίνεται ὡς ἑξῆς :

Ἐκ τῆς (5) — λόγω καὶ τῆς (4) — ἔχομεν :

$$I(s) = \frac{I_0}{\pi R^2} \int_0^R \left( \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{\alpha^2 + h^2 + v^2 + 2\alpha v \cos \theta} \right) v \quad (6)$$

Ἐπίσης ἔχομεν :

$$A_0^{2\pi} \equiv \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{\alpha^2 + h^2 + v^2 + 2\alpha v \cos \theta} = \frac{1}{2\alpha} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{K^2 + \cos \theta}$$

μὲ  $K^2 \equiv \frac{\alpha^2 + h^2 + v^2}{2\alpha v}$

Εἶναι τώρα φανερόν ὅτι :

$$A_0^{2\pi} = \frac{1}{2\alpha} \left[ \int_0^\pi \frac{d\theta}{K^2 + \cos \theta} + \int_0^\pi \frac{d\theta}{K^2 - \cos \theta} \right] \quad (8)$$

εἶναι ἐξ ἄλλου :

$$B \equiv \int \frac{d\theta}{K^2 + \cos \theta} = \frac{1}{\sqrt{(K^2-1)(K^2+1)}} \operatorname{arctan} \sqrt{\frac{K^2-1}{K^2+1}} \tan \frac{\theta}{2} + C$$

καὶ

$$\Gamma \equiv \int \frac{d\theta}{K^2 - \cos \theta} = \frac{1}{\sqrt{(K^2-1)(K^2+1)}} \operatorname{arctan} \sqrt{\frac{K^2+1}{K^2-1}} \tan \frac{\theta}{2} + C$$

καὶ συνεπῶς :

$$B_0^\pi = \Gamma_0^\pi = \frac{\pi}{\sqrt{(K^2-1)(K^2+1)}} \quad \text{ὅθεν}$$

$$A_0^{2\pi} = \frac{\pi}{\alpha \sqrt{(K^2-1)(K^2+1)}} = \frac{2\pi}{\sqrt{(\alpha^2 + h^2 + v^2)^2 - 4\alpha^2 v^2}} \quad (9)$$

Ἡ (6) — λόγω τῆς (9) γίνεται :

$$I(s) = \frac{2 I_0}{R^2} \int_0^R \frac{v dv}{\sqrt{(\alpha^2 + h^2 + v^2)^2 - 4\alpha^2 v^2}} \quad (10)$$

θέτοντες  $v^2 = \omega$  ἔχομεν ἐκ τῆς (10) :

$$I(s) = \frac{I_0}{R^2} \int_0^R \frac{d\omega}{\sqrt{\omega^2 + 2(h^2 + \alpha^2)\omega + (h^2 + \alpha^2)^2}}$$

Ὅθεν τελικῶς προκύπτει :

$$I(s) = \frac{I_0}{R^2} \ln \frac{h^2 - \alpha^2 + R^2 + \sqrt{(h^2 + \alpha^2 + R^2)^2 - 4R^2 \alpha^2}}{2 h^2} \equiv f(h) \quad (11)$$

$h \neq 0$

Ἡ σχέσηις αὕτη παρέχει τὴν μέσην ἔντασιν εἰς πᾶσαν κάθετον τομὴν τοῦ κυλίνδρου πλὴν τῆς διὰ τῆς πηγῆς S διερχομένης τομῆς ( $h=0$ ). Διὰ τὴν περίπτωσιν αὕτην ὑπολογίζομεν τὴν ὀριακὴν τιμὴν τῆς  $f$  διὰ  $h \rightarrow 0$  ἐκ τῆς σχέσεως :

$$\lim_{h \rightarrow 0} f(h) = \frac{I_0}{R^2} \ln \frac{\alpha^2}{\alpha^2 - R^2} \quad (12)$$

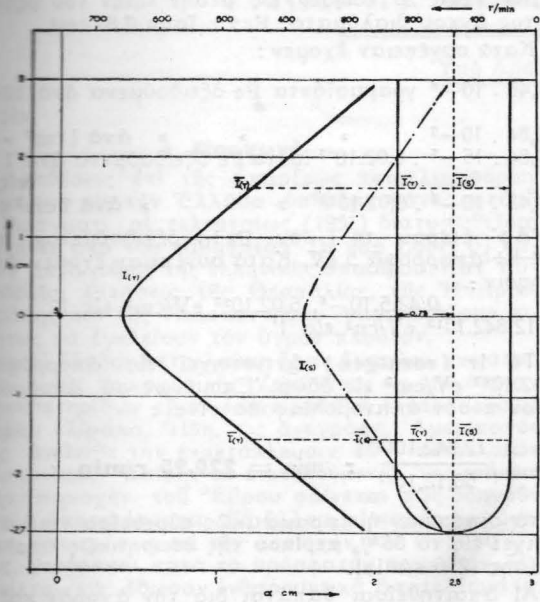
Ἄφ' ἑτέρου ἡ σχέσηις (11) πολλαπλασιαζομένη ἐπὶ  $\pi R^2$  μᾶς παρέχει τὸ ποσὸν τῆς ραδιενεργείας ( $I_T$ ) τὸ διερχόμενον διὰ μιᾶς τομῆς T καθέτου πρὸς τὸν ἄξονα τοῦ κυλίνδρου καὶ εἰς ὕψος h ἐνῶ ἡ ἀντίστοιχος τιμὴ ( $I_{T_0}$ ) τῆς τομῆς  $T_0$  εἰς ὕψος  $h=0$  προκύπτει ἐκ τῆς (12) διὰ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ  $\pi R^2$ .

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς μέσης ἐντάσεως εἰς ἓν τμήμα τοῦ κυλίνδρου π. χ. ἀπὸ ο ἕως h ἔχομεν :

$$I(v) = \frac{1}{h} \int_0^h f(h) dh \quad (13)$$

Ἡ σχέσηις αὕτη πολλαπλασιαζομένη ἐπὶ  $\pi R^2 h$  μᾶς παρέχει τὸ διὰ τοῦ ὄγκου V διερχόμενον ποσὸν ραδιενεργείας.

Η ως άνω ολοκλήρωση πρέπει να γίνει γραφικώς αφού πρώτον σχεδιασθή το διάγραμμα της f. Είς το διάγραμμα του σχ. (5) παρίσταται η μετα-



βολή των  $I(s)$  και  $I(T)$  εις την περίπτωση κυλίνδρου  $10\text{ cm}^3$  ακτίνας  $0,75\text{ cm}$  και ύψους  $5,68\text{ cm}$ , εύρισκομένου εις απόσταση  $2,5\text{ cm}$  εκ της πηγής.

Η εύρεθείσα μέση τιμή του μέν  $I(s) = 225,23\text{ r/min}$  του δέ  $I(T) = 450,55\text{ r/min}$ .

Κατά συνέπειαν ή διά του δγκου των  $10\text{ cm}^3$  μέση τιμή της διερχομένης ποσότητας ραδιενεργείας ανά  $\text{cm}^2$  και ανά λεπτόν είναι ίση προς:

$$\frac{450,55\text{ } \pi R^2 h}{10} = \frac{450,55 \cdot 3,14 \cdot 0,563 \cdot 5,68}{10} = 256\text{ r/min}$$

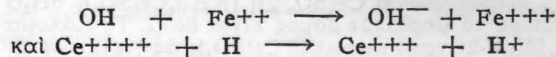
**Μέτροις της κατανομής της έντάσεως της πηγής δια χημικής δόσ.** Αι διά χημικής δόσ μέθοδοι προσδιορισμού έντάσεως ακτινοβολίας παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των φυσικών μεθόδων, ιδίως προκειμένου περι λίαν ισχυρών και ούχι όμοιογενών πηγών. Συνίστανται εις την μετ' ακριβείας μέτρησην της αποδόσεως μιὰς χημικής μεταβολής προκαλουμένης υπό τινος ακτινοβολίας. Ο ύπολογισμός δέ της έντάσεως της ραδιενεργού πηγής γίνεται βάσει ποσοτικών σχέσεων μεταξύ της αποδόσεως της προκαλουμένης χημικής μεταβολής εις την μονάδα του χρόνου και της έντάσεως της ακτινοβολίας.

Ο μηχανισμός του χημικού φαινομένου του προκαλουμένου υπό της ακτινοβολίας είναι ο ακόλουθος: Σωματία ενεργείας μεγαλύτερας από μερικά KeV διασχίζοντα την ύλην, δύνανται να μεταδώσουν μέρος ή και το σύνολον της ενεργείας των εις τα περιφερειακά ηλεκτρόνια των ατόμων, από τα όποια είναι κατασκευασμένον το έν λόγω μέσον. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσλαμβάνοντα την ενέργειαν της ακτινοβολίας ή προκαλούν μετάπτωσιν του ατόμου εις μίαν διηγερμένην κατάστασιν ανώτεραν της προηγούμενης ή αποσπώνται τελείως από το άτομον και κατά συνέπειαν, εις την περίπτωσην αυτήν, προκύπτουν Ιονισμένα άτομα ή μόρια, τα όποια δύνανται να προκαλέσουν την χημικήν αντίδρασιν.

Η χημική αντίδρασις, ή όποια θα χρησιμοποιηθή ως αναλυτική μέθοδος προς προσδιορισμόν της έντάσεως μιὰς ακτινοβολίας, πρέπει να είναι ανεξάρτητος τόσον της απορροφωμένης ενεργείας και της έντάσεως της ακτινοβολίας, όσον και της συγκεντρώσεως του αντιδρώντος σώματος.

Μεταξύ των αντιδράσεων, αι όποια έχουν χρησιμοποιηθή μέχρι σήμερον, εκείναι αι όποια δίδουν τα περισσότερον Ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι ή οξειδωσις (εις υδατικόν διάλυμα  $0,8\text{ N H}_2\text{SO}_4$ ) του Ιόντος του δισθενούς σιδήρου προς τρισθενές και ή αναγωγή του τετρασθενούς δημητρίου προς τρισθενές.

Αι αντιδράσεις αύται οξειδώσεως και αναγωγής προκαλούνται υπό των ριζών OH και H, αι όποια σχηματίζονται έν υδατι κατά την διέλευσιν των πυρηνικών ακτινοβολιών. Σχηματικώς αι αντιδράσεις αύται δύνανται να αναγραφούν ως εξής:

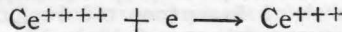


Η απόδοσις των αντιδράσεων αυτών είναι ανεξάρτητος της ενεργείας της ακτινοβολίας γ έφ' όσον αυτή περιλαμβάνεται μεταξύ  $100\text{ KeV}$  και  $2\text{ MeV}$  και της συγκεντρώσεως του αντιδρώντος Ιόντος, έφ' όσον αυτή περιλαμβάνεται μεταξύ  $10^{-2}$  και  $10^{-5}\text{ M}$ . Η πρώτη εκ των ανωτέρω αντιδράσεων, δηλαδή ή οξειδωσις  $\text{Fe}^{++} \longrightarrow \text{Fe}^{+++}$  είναι ανεξάρτητος του ποσού της διερχομένης ακτινοβολίας ανά μονάδα του χρόνου μεταξυ των όρίων  $0,02$  και  $200\text{ r/sec}$  ένω διά την δευτέραν αντίδρασιν το όριον τουτο είναι  $0,02$  μέχρι μερικων έκατομμυρίων  $\text{r/sec}$ .

Πλήν των ανωτέρω αντιδράσεων και άλλαι τοιαύται έχρησιμοποιήθησαν διά τον αυτόν σκοπόν όπως π.χ. ή μετατροπή του βενζολίου προς φαινόλην και ή διάσπασις των χλωροπαραγών των υδρογονανθράκων κατά την όποιαν έλευθερούται υδροχλώριον το όποιον προκαλεί άλλαγήν εις το χρώμα δείκτου, το όποιον συγκρίνεται χρωματομετρικώς με σειράν γνωστών διαλυμάτων.

Διά τον ύπολογισμόν της έντάσεως της ήμετέρας πηγής έχρησιμοποίησαμεν την πρώτην εκ των ανωτέρω αντιδράσεων. Προς τουτο γνωστή ποσότης Fe τοποθετείται επί ώρισμένον χρονικόν διάστημα εις την καθωρισμένην θέσιν έντός του χώρου ραδιενεργείας της πηγής. Ο υπό της ακτινοβολίας γ προκαλούμενος βαθμός οξειδώσεως εις το Ιόν του δισθενούς σιδήρου ύπολογίζεται εκ της διαφοράς του μη οξειδωθέντος σιδήρου του όποίου το ποσόν προσδιορίζεται όγκομετρικώς διά γνωστού διαλύματος τετρασθενούς δημητρίου.

Το δυναμικόν της αντιδράσεως



είναι σχετικώς ύψηλόν ( $1,68\text{ V}$  έναντι  $1,50$  του  $\text{KMnO}_4$  και  $0,78$  του  $\text{Fe}^{+++} \longrightarrow \text{Fe}^{++}$ ). Το δυναμικόν τουτο και ή σταθερότης του  $\text{Ce}^{++++}$  έπηρεάζονται σημαντικώς λόγω σχηματισμού συμπλόκων έν διαλύματι. Το ευνοϊκώτερον μέσον διά την σταθερότητα του σθένους αυτού είναι το θειϊκόν όξύ.

Ούτω τα θειϊκά του διαλύματα άκόμη και εις μεγάλας άραιώσεις διατηρούνται πολυ καλάς. Διά τον λόγον αυτόν ως άλλας τετρασθενούς δημητρίου χρησιμοποιείται συνήθως το έναμμώνιον θειϊκόν δημητρίου  $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  έν διαλύματι έντός  $0,8\text{ N H}_2\text{SO}_4$ . Έκ των οξειδο-αναγωγικών δεικτών προτιμάται ο όρθο-φαινανθρολινικός δισθενής σίδηρος, του όποίου το δυναμικόν άλλαγής χρώματος είναι σχετικώς ύψηλόν ( $1,24\text{ V}$ ) το δέ χρώμα του μεταβάλλεται εκ του ζωηρώς έρυθρου προς το άσθενώς κυανού, εις το ση-

μειον δέ της άλλαγής του χρώματος ο λόγος  $\frac{\text{Ce}^{++++}}{\text{Ce}^{+++}}$

κατέρχεται εις το  $10^{-3}$  (διά κανονικόν περίπου διάλυμα).

Αι συνθήκαι προσδιορισμού πρέπει εκάστοτε να τηρούνται αυστηρώς. Έπι πλέον έφ' όσον κάθε όργανική ένωσις, ή όποια τυχόν ύπάρχει, τόσον εις τα αντιδραστήρια όσον και εις τας χρησιμοποιουμένας συσκευάς, δύνανται να προκαλέση οξειδωσιν του δισθενούς σιδήρου, πρέπει να δοθή μεγάλη προσοχή εις την άπόλυτον καθαρότητα, τόσον των αντιδραστηρίων όσον και των χρησιμοποιουμένων σκευών.

Τὰ ἀπαραίτητα διαλύματα διὰ τὸς προσδιορισμοὺς εἶναι τὰ ἀκόλουθα :

α) 5 λίτρα 0,8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> τιτλοδοτηθέντος ὑπὸ ἀνθρακικοῦ νατρίου χρησιμοποιουμένου ὡς δείκτου πορτοκαλλιοχρόου τοῦ μεθυλίου.

β) 1 λίτρον 0,01 M Fe SO<sub>4</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Δοθέντος ὅτι τὸ μοριακὸν βάρος αὐτοῦ εἶναι 392,15, διελύθησαν 3,9215 γρ. εἰς 1 λίτρον 0,8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

γ) 1 λίτρον 0,001 M FeSO<sub>4</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Ἦτοι 100cm<sup>3</sup> ἐκ τοῦ 0,01 FeSO<sub>4</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O ἀραιοῦνται εἰς 1 λίτρον διὰ 0,8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

δ) 1 λίτρον 0,01 M Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ἢ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O τοῦ ὁποῖου τὸ μοριακὸν βάρος εἶναι 648,2. Τὸ διάλυμα τοῦτο, ἰδίως ἂν χρησιμοποιηθῇ Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ἀφήνεται 24 ὥρας πρὸς κατακάθισιν τοῦ τυχόν σχηματισθέντος βασικοῦ θειικοῦ δημητρίου. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν διηθίζεται.

ε) 1 λίτρον 0,001 M Ce (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ἢ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ce (SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Ἦτοι 100 cm<sup>3</sup> ἐκ τοῦ προηγουμένου διαλύματος ἀραιοῦνται εἰς ἓν λίτρον ὑπὸ 0,8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

στ) Διάλυμα ὀξέο - φαινανθρολινοῦ σιδήρου. Πειραματικῶς εὑρέθη ὅτι τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα παρέρχονται διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως διαλύματος 0,025 M εἰς 0,8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἐντάσεως τῆς πηγῆς, ἀριθμὸς δοκιμαστικῶν σωλῆνων χωρητικότητος 10cm<sup>3</sup> μὲ ἐσμυρισμένον πρῶτα ἐπλύθησαν κατ' ἀρχὰς μὲ χρωμοθεικὸν ὀξέο πρὸς καταστροφὴν πάσης λιπαρᾶς οὐσίας, ἐν συνεχείᾳ δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος, ἀλκοόλης καὶ ἀφου ἐξηράνησαν, ἐτοποθετήθησαν ἐντὸς εἰδικῶν φορέων καὶ εἰς θέσεις ἀντιστοιχοῦσας εἰς διαφόρους ἀποστάσεις ἀπὸ τῆς πηγῆς τοῦ Co<sup>60</sup>. Ὁ εἰδικὸς αὐτὸς φορὸς ἀποτελεῖται ἀπὸ κυκλικὴν μεταλλικὴν βᾶσιν διαμέτρου 115mm, ἄνωθεν τῆς ὁποίας καὶ εἰς ἀποστάσεις ἀντιστοιχοῦσας 10 καὶ 100mm ὑπάρχουν δύο ἔτεραι κυκλικαὶ πλάκες τῆς ἰδίας διαμέτρου διὰ τρητοῖς εἰς διάφορα σημεία ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ καὶ τῆς διαμέτρου τῶν δοκιμαστικῶν σωλῆνων τοὺς ὁποῖους προκρίεται νὰ φέρῃ ὁ φορὸς.

Αἱ τρεῖς πλάκες συγκρατοῦνται μεταξύ των διὰ τριῶν μεταλλικῶν στελεχῶν τοποθετημένων συμμετρικῶς ἐπὶ τῆς ἐξωτερικῆς περιφέρειας τῶν πλακῶν. Εἰς τὸ κέντρον των καὶ αἱ τρεῖς πλάκες φέρουν ὀπὴν διαμέτρου 33mm. Ἐπὶ τῆς κεντρικῆς δὲ ὀπῆς τῆς ἀνωτάτης πλακῶς εἶναι προσηρμοσμένος σωλὴν διαμέτρου ἑπίσης 33mm καὶ ὕψους 80mm εἰς τὸ ἄνω μέρος τοῦ ὁποῖου ὑπάρχουν μικραὶ ὀπαὶ χρησιμεύουσαι διὰ τὴν λήψιν τοῦ ὄλου φορέως ἐξ ἀποστάσεως διὰ τὴν εἰσαγωγὴν καὶ ἐξαγωγὴν του εἰς τὸν χῶρον ἀκτινεργείας τῆς πηγῆς.

Ἐντὸς ἐκάστου τῶν σωλῆνων ἐτοποθετήθησαν 10cm<sup>3</sup> ἐκ τοῦ διαλύματος 0,001 M FeSO<sub>4</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, τὸ δὲ σύνολον τοῦ φορέως μετὰ τῶν σωλῆνων εἰσάγεται ἐν συνεχείᾳ εἰς τὸν χῶρον ραδιενεργείας τῆς πηγῆς καὶ ἀφήνεται πρὸς ἀκτινοβολίαν ἐπὶ 20 λεπτά συμπεριλαμβανομένων 30 δευτερολέπτων περίπου, τὰ ὁποῖα ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν εἰσαγωγὴν καὶ ἐξαγωγὴν τοῦ φορέως εἰς τὸν χῶρον τῆς πηγῆς.

Μετὰ τὴν ἐξαγωγὴν ἐκ τῆς πηγῆς τῶν σωλῆνων, τὸ διάλυμα ἐνὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν φέρεται ἐντὸς κωνικῆς φιάλης τῶν 250 cm<sup>3</sup>, ἢ ὁποία ἔχει προηγουμένως πλυθῆ μετὰ διάλυμα 0,8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Προστίθενται 10cm<sup>3</sup> 0,8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> καὶ τὰ οὕτω προκύπτοντα διαλύματα ἐξ ἐνὸς ἐκάστου σωλῆνος ὄγκομετροῦνται διὰ διάλυμα 0,001 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O χρησιμοποιουμένου ὡς δείκτου ὀρθο-φαινανθρολινοῦ σιδήρου μέχρις ἐμφανίσεως ἀσθενῶς κυανῆς χροιάς.

**Υπολογισμοί :** Ἀναφέρομεν ὡς παραδείγματα ἕνα ἐκ τῶν ἐκτελεσθέντων ὑπολογισμῶν. Ἡ περίπτωσις ἀφορᾷ διάλυμα σωλῆνος τοποθετηθέντος εἰς ἀπόστασιν 2,5 cm ἐκ τῆς πηγῆς (ἀπόστασις τοῦ κεντρικοῦ ἄξονος τοῦ σωλῆνος ἐκ τοῦ κέντρου τῆς πηγῆς 10η πρὸς 2,5 cm).

Μία σειρά πειραμάτων, κατὰ τὰ ὁποῖα ἐχρησιμοποιήθησαν πάντοτε 10 cm<sup>3</sup> διαλύματος 0,001 N FeSO<sub>4</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O μὲ χρόνον παραμονῆς εἰς τὸν χῶρον ἀκτινεργείας 20' ἔδωσαν ὡς μέσην τιμὴν τοῦ ὀξειδωθέντος ὄγκου διαλύματος Fe<sup>++</sup> ἴσην 0,84 cm<sup>3</sup>.

Κατὰ συνέπειαν ἔχομεν :

$$\begin{aligned} 0,48 \cdot 10^{-6} \text{ γραμμοῖοντα Fe ὀξειδούμενα ἀνὰ } 10 \text{ cm}^3 & \text{ εἰς } 20' \\ = 0,84 \cdot 10^{-7} & \text{ » » » ἀνὰ } 1 \text{ cm}^3 \text{ » » } \\ = 0,84 \cdot 16^{-7} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ ἰόντα Fe ὀξειδούμενα ἀνὰ } 1 \text{ cm}^3 & \text{ εἰς } 20' \\ = 0,42 \cdot 10^{-8} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} & \text{ » » » ἀνὰ } 1 \text{ cm}^3 \text{ εἰς } 1' \end{aligned}$$

Ἄφ' ἐτέρου τὸ 1 ἰὸν Fe<sup>++</sup> ὀξειδούμενον πρὸς Fe<sup>+++</sup> ἀπορροφᾷ 5 eV. Κατὰ συνέπειαν ἔχομεν ἀπορρόφησιν :

$$\begin{aligned} 0,42 \cdot 5 \cdot 10^{-8} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ eV/cm}^3 \text{ εἰς } 1' \\ = 12,842 \cdot 10^{15} \text{ eV/cm}^3 \text{ εἰς } 1' \end{aligned}$$

Τὸ 1r (roentgen) ἀντιστοιχεῖ εἰς ἀπορρόφησιν 58,12 · 10<sup>12</sup> eV/cm<sup>3</sup> εἰς ὕδωρ. Ἐπομένως τὸ ἀπορροφώμενον ποσὸν ἀκτινοβολίας θὰ εἶναι :

$$\frac{12,842 \cdot 10^{15}}{58,12 \cdot 10^{12}} \text{ r/min} = \mathbf{220,95 \text{ r/min}}$$

Κατὰ συνέπειαν ἡ πειραματικῶς εὑρεθεῖσα τιμὴ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ 86% περίπου τῆς θεωρητικῶς ὑπολογισθείσης (256 r/min).

Αἱ ἀπαιτηθεῖσαι δαπάναι διὰ τὴν ἀγορὰν καὶ ἐγκατάστασιν τῆς ραδιενεργοῦ πηγῆς, καθὼς ἐπίσης διὰ τὴν ἀγορὰν τῶν ἀπαραίτητων ὀργάνων, ἐκαλύφθησαν ἐξ ἰδιωτικῶν δωρεῶν. Τὸ Ἔργαστήριον Ἀνοργάνου Χημείας ἐκφράζει καὶ δημοσίᾳ τὰς θερμότητάς του εὐχαριστίας πρὸς τὴν Α. Ε. Ἑλληνικοῦ Πυριτιδοποιείου καὶ Καλυκοποιείου διὰ τὴν δωρεάν τοῦ ἀπαιτηθέντος μολύβδου καὶ γαλνίου τοῦ καθὼς ἐπίσης διὰ τὴν ἀγορὰν τοῦ ραδιενεργοῦ Κοβαλτίου καὶ τῶν ἀτομικῶν μετρητῶν Geiger. Ὁμοίως εὐχαριστοῦμεν θερμῶς τὴν Τράπεζαν τῆς Ἑλλάδος καὶ τοὺς κ. κ. Κ. Δαμβέργην, Α. Δεληγιάννην, Γ. Καταπόδην, Ο. Κολοκοτρώνην, Γ. Παναγάκη καὶ Τ. Παναγιώτου διὰ τὴν οἰκονομικὴν τῶν συνδρομῶν πρὸς συμπλήρωσιν τοῦ Ἔργαστηρίου Ραδιοχημείας.

## R É S U M É

INSTALLATION D'UNE SOURCE DE 10c DE RADIOCOBALE DESTINÉE A DES RECHERCHES RADIOCHIMIQUES,

Par T. Karantassis et P. Sakellaridis

Dans cet article on décrit l'installation au laboratoire de Chimie Minérale de l'Université d'Athènes, d'une source de 10 curie de radiocobalt destinée aux recherches en radiochimie. L'installation a été montée de sorte que le Co<sup>60</sup> soit situé dans une position fixe au centre de la chambre d'irradiation dont les dimensions sont : cylindre de 12 cm diamètre et 15 cm de hauteur. Cette chambre est entourée de tout côté d'un blindage de plomb de 15 cm et d'un autre complémentaire de galène de 12 cm d'épaisseur. L'ouverture de la chambre d'irradiation et la manipulation nécessaire pour placer ou retirer les produits à irradier ont lieu à distance.

Le calcul théorique et les mesures chimiques (en utilisant la méthode de dosimétrie au sulfate ferreux) de la répartition de l'intensité moyenne du rayonnement émis par la source montrent que les valeurs théoriques diffèrent à peu près 15% de celles qui ont été trouvées par expérience.



# Η ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΣ ΕΛΛΗΝ. ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ ΕΙΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΑΣ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΑΥΤΩΝ

Υπό Δρος Κ. Γ. ΜΑΚΡΗ, Χημικού και Π. Ν. ΔΗΜΟΤΑΚΗ, Χημικού

Εισήχθη τη 29η Ιανουαρίου 1956

## 1. Εισαγωγή

Αι υποθέσεις επί της ύπαρξεως πετρελαιοφόρων κοιτασμάτων εις την Ελλάδα υπήρξαν πάντοτε ευόμοιαι. Πράγματι αι τελευταίως (1951) διατυπωθείσαι πιθανότητες υπό του καθηγητού Dr von Loscy (1) καλύπτουν μέγα μέρος της ελληνικής υπαίθρου. Κατ' αὐτὸν, εὐρεΐαι ἐκτάσεις τῆς Θεσσαλίας, τῆς Ἠπείρου, τῆς Θράκης καὶ τῆς Πελοποννήσου παρουσιάζουν πιθανότητα νὰ ἐγκλείουν τὸν ὑγρὸν πλοῦτον.

Φυσικαὶ ἔξοδοι πετρελαίου ἦσαν ἔκπαλαι γνωσταί, ὡς π.χ. ἡ τῆς περιοχῆς τῆς Ζακύνθου, εἰς τὴν ὁποίαν ἀπὸ δεκαετηρίδων εἶχεν ἐπιχειρηθῆ ἡ ἐκμετάλλευσίς εἰς μικρὰν κλίμακα. Ἡδῆ, ὡς ἀνεγράφη, Ἀμερικανὸς ἰδιώτης ἀνέλαβε τὴν ἐκμετάλλευσιν τῶν πετρελαίων τῆς Ζακύνθου. Ἐπίσης αἱ ἐπιτελούμεναι γεωτρήσεις εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ Ἐβρου φαίνεται πὼς ὀδηγοῦν εἰς θετικὰ ἀποτελέσματα. Ἐξ ἄλλου, αἱ περιέργως διακατεΐσαι γεωτρήσεις εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ Πύργου τῆς Ἠλείας, γενόμεναι κατὰ τὸ πρόσφατον παρελθόν, δὲν ἀποκλείεται νὰ ἔδωσαν ἐνθαρρυντικὰ ἀποτελέσματα, εἴηαι ὁμοῦ δὲν ἐγένοντο γνωστά.

Τὸ συνεχῶς αὐξανόμενον ἐνδιαφέρον πάντων περὶ τῶν ἑλληνικῶν πετρελαίων ἔδωσεν ἀφορμὴν εἰς ἡμᾶς νὰ μελετήσωμεν δύο ἑλληνικὰ δείγματα, ἓν ἐκ Ζακύνθου καὶ ἓν ἐκ τοῦ Ἁγίου Τρύφου Αἰτωλοακαρνανίας, ὡς καὶ ἓν ζένης προελεύσεως (Ras Tanura) \* πρὸς σύγκρισιν. Ἀντικείμενον τῆς μελέτης ἦτο ἡ ἀπομόνωσις τῶν ὑπαρχουσῶν ἐντὸς αὐτῶν πορφυρινῶν καὶ ὁ χαρακτηρισμὸς τούτων ἐκ τοῦ φάσματος ἀπορροφῆσεως, καθ' ὅσον αὐταὶ ἀποτελοῦν κριτήριον τῆς πιθανῆς προελεύσεως τῶν πετρελαίων ἐκ τοῦ ζωϊκοῦ ἢ φυτικοῦ κόσμου.

## 2. Θεωρητικὸν μέρος

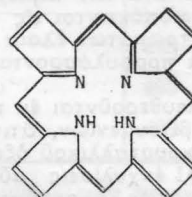
Τὰ ἀνερχόμενα τῆς γῆς πετρέλαια, ὡς προϊόντα γεωχημικῶν μεταβολῶν ζωϊκῶν ἢ φυτικῶν ὀργανισμῶν, περιέχουν διάφορα ὀργανικὰ παράγωγα πολυπλόκου δομῆς, κατὰ προφανῆ λόγον ἀποδιδόμενα εἰς χαρακτηριστικὰς ἐνώσεις βιολογικῆς σημασίας τῶν ζώων καὶ τῶν φυτῶν. Οὕτω εἰς πετρελαιοὺς διαφόρων ἡλικιῶν, ἀνευρέθησαν ἐντὸς τῶν πετρελαίων πορφυρίνας (2), χιτίνη (3), χρωστικαὶ ἀνθρακινόνης (4), οἰστρογόνοι ἐνώσεις (5) κλπ.

Κατὰ τὸ 1933 ἀνευρέθησαν εἰς ὑποστρώματα τῆς τριτογενοῦς περιόδου ἀνέπαφα παράγωγα τῆς χλωροφύλλης (6) πρασίνου χρώματος, ὡς καὶ τῆς αιματίνης (7). Ἡ διαπίστωσις τῆς ὑπαρξεως αὐτῶν ὠδήγησε τὸν Treibs εἰς τὸ νὰ ἐπιληφθῆ συστηματικῆς μελέτης πρὸς καθορισμὸν τῶν ὀργανικῶν τούτων ἐνώσεων. Οὗτος παρέτήρησεν ὅτι τὰ ἐκχυλίσματα τῶν βιτουμινωδῶν σχιστολίθων λίαν παλαιᾶς γεωλογικῆς ἐποχῆς, ὡς τοῦ τριαδικοῦ, ὡς ἐπίσης καὶ τὰ ἐκχυλίσματα τῶν πετρελαίων, παρουσιάζον τὰ χαρακτηριστικὰ φάσματα τῶν συμπλόκων ἀλάτων τῶν πορφυρινῶν μετὰ διαφόρων μετάλλων (8). Τελευταίως ἡ ἐντὸς τῶν πετρελαίων παρουσία τῶν μετὰ βαναδίου συμπλόκων τῶν πορφυρινῶν ἐπεβεβαιώθη ὑπὸ τοῦ Skinner (9), ὁ δὲ Overberger κ. ἄ. (10), ἐπροχώρησαν μέχρι τῆς ἀπο-

μόνωσεως αὐτῶν. Ἐξ ἄλλου ὁ Dunning κ. ἄ. (11) ἀπέδειξαν ὅτι αἱ συμπλοκοὶ μεταλλοπορφυρίνας εἶναι οἱ κύριοι συντελεσταὶ τῆς μεσεπιφανειακῆς ἐνεργείας τῶν ὀρυκτελαίων.

Ἡ ἀνεύρεσις εἰς ἴχνη τοιαύτης φύσεως ἐνώσεων ἡύξησε μεγάλως τὸ ἐνδιαφέρον αὐτῶν, ἀφ' ἐνός ἐπὶ τῆς ὅλης πορείας τῆς κλασματώσεως τῶν πετρελαίων \* καὶ ἀφ' ἑτέρου ἐπὶ τοῦ προβλήματος τῆς προελεύσεως αὐτῶν. Πράγματι, αἱ πορφυρίνας, ὡς κατὰλοιπα προϊστορικῶν ζωϊκῶν ἢ φυτικῶν ὀργανισμῶν, δύνανται νὰ συμβάλουν εἰς τὴν διερεύνησιν τοῦ ὅλου γεωχημικοῦ προβλήματος τῶν πετρελαίων, ἀλλὰ καὶ νὰ καθορίσουν τὴν ζωϊκὴν ἢ φυτικὴν προέλευσιν αὐτῶν.

ὑπὸ τὸ ὄνομα πορφυρίνας ὑποδηλοῦται ἐν εὐρείᾳ ἐννοίᾳ ὀλόκληρος τάξις ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐχουσῶν τὴν ὡς ἔπειτα γενικὴν δομὴν:



Ἡτοι συνίσταται ἐκ τεσσάρων πυρρολικῶν δακτυλίων ἠνωμένων μεταξύ των, οὕτως ὥστε νὰ σχηματίζεται εἰς μεγαλύτερος δακτύλιος.

Γνωστοῦ ὄντος ὅτι τὰ μόρια τῆς χλωροφύλλης (τῆς πρασίνης χρωστικῆς τῶν φυτῶν) καὶ τῆς αιματίνης (τῆς ἐρυθρᾶς χρωστικῆς τοῦ αἵματος) ἔχουν τὸν βασικὸν σκελετὸν τῆς πορφυρίνης, δύνανται τις εὐκόλως ν' ἀντιληφθῆ τὴν βιολογικὴν σπουδαιότητα τῶν πορφυρινῶν, ὡς κατὰλοιπων τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων.

Αἱ πορφυρίνας, αἵτινες ἀπαντοῦν εἰς τὴν φύσιν ὑπὸ ποικίλας μορφᾶς, εἶναι στερεὰ σώματα ὑψηλοῦ σημείου τήξεως. Αὐταὶ, ὡς μὴ δυνάμεναι νὰ κρυσταλλωθῶν εὐκόλως, λαμβάνονται συνήθως ὑπὸ μορφήν φαιᾶς κόνης. Διαλύονται εἰς ὀργανικοὺς διαλύτες προσδίδουσαι ὀραίους ἐρυθροὺς χρωματισμούς, ἡ δὲ παρουσία των εἰς ἓν διάλυμα δύναται νὰ πιστοποιηθῆ καὶ εἰς ἐλαχίστην ἀκρίβη ποσότητα φασματοσκοπικῶς. Τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως αὐτῶν δεικνύει χαρακτηριστικὰς τινὰς ζώνας εἰς τὸ ὄρατὸν φῶς (ἐκ τοῦ πρασίνου μέχρι τοῦ ἐρυθροῦ), τέσσαρες δὲ ἐκ τῶν ζωνῶν αὐτῶν εἶναι τὸσον χαρακτηριστικαὶ διὰ τὴν τάξιν αὐτὴν τῶν χρωστικῶν, ὥστε οὐδεμία παραμένει ἀμφιβολία περὶ τῆς ταυτότητός των. Αἱ τέσσαρες αὐταὶ ζῶναι ἐμφανίζονται εἰς τὴν καμπύλην τοῦ φάσματος ἀπορροφῆσεως ὡς τέσσαρα μέγιστα. Ταῦτα διὰ μὲν τὰς πορφυρίνας ἐκ τῆς χλωροφύλλης εἶναι εἰς τὰ μήκη κύματος 497,5, 531,7, 567,5 καὶ 621,6 μμ, διὰ δὲ τὰς ἐκ τῆς αιματίνης εἰς τὰ μήκη κύματος 494,9, 528,2, 567,6 καὶ 623,3 μμ. Παρ' ὅλον ὅτι αἱ δύο αὐταὶ καμπύλαι ἔχουν βασικῶς τὴν αὐτὴν μορφήν, δυνάμεθα νὰ διακρίνωμεν τὸ εἶδος τῶν πορφυρινῶν δι' ἐπακριβοῦς παρατήρησεως τῶν μεγίστων τούτων.

Αἱ πορφυρίνας εὐρίσκονται ἐντὸς τῶν πετρελαίων ὡς συμπλοκοὶ ἄλατα μετὰ διαφόρων μετάλλων, ὡς

\* Τὰ συκκρατούμενα μέταλλα ὑπὸ μορφήν συμπλόκων ἀλάτων τῶν πορφυρινῶν (Fe, V, Ni), δηλητηριάζουν τοὺς καταλύτας τῆς κατεργασίας τῶν πετρελαίων.

\* Τὸ ἐκ Ζακύνθου δεῖγμα προσεκομίσθη εἰς ἡμᾶς ὑπὸ τοῦ χημικοῦ κ. Ἰωάννου Βαβουγιῶ, ὅστις συνέλεξε τοῦτο κατόπιν παρακλήσεώς μας. Τὸ ἐξ Ἁγίου Τρύφου δεῖγμα προσεκομίσθη ἐκ τοῦ ιδιώτου, ἐσφραγισμένον ὑπὸ τῆς Χωροφυλακῆς, πρὸς ἀνάλυσιν εἰς τὸ Χημικὸν καὶ Μικροβιολογικὸν Ἰνστιτούτον. Τὸ ἐκ Ras Tanura δεῖγμα μᾶς παρεχωρήθη ὑπὸ τῆς Ἑταιρείας ΕΛΒΥΝ τῆς εὐγενεῖς ἀποτίμει τοῦ τεχνικοῦ συμβούλου αὐτῆς Δρος Ἀναστασ. Κώνστα.

μετά Ni, Fe, V. Άνευρέθησαν επίσης εις έλευθέραν κατάστασιν, καθώς και ως χλωροφύλλη και ως ένδιάμεσα προϊόντα άποσυνθέσεως αυτής (φυλλίναι, φαιοφορβίδαι, χλωρίναι, ροδίναι κλπ.). Λαμβανόμενου ύπ' όψιν του λίαν πολυπλόκου της χημικής δομής της χλωροφύλλης και της αιματινης, είναι άδύνατον, τουλάχιστον προς τό παρόν, να καθορίση τις την έπακριβή χημικήν σύνταξιν εκάστης των άνωτέρω ένώσεων. Ένεκα τούτου εις τά πετρέλαια προσδιορίζεται τό σύνολον των πορφυρινών.

Η περιεκτικότητα των πετρελαίων εις πορφυρίνας είναι λίαν μικρά. Ο Treibs διά φασματικών αναλύσεων εδρεν ότι η ποσότης αυτών έντός των άκατεργάστων πετρελαίων ποικίλλει από μηδέν μέχρι 400 μέρη εις τό εκατομύριον (ή 0,04%). Παρόμοια άποτελέσματα άνευδρεν επίσης και ο Groenings. Η μεγαλύτερα ποσότης πορφυρινών, ήτις άνευρέθη εις βιτουμενικήν ύλην, είναι εις βιτουμενιοϋχον οχιστόλιθον (μάργαν) του Τριαδικού. Οδτος περιείχε πορφυρίνας 0,4%. Δεδομένου ότι τά ξηρά φύλλα των δένδρων περιέχουν μόνον 0,8% χλωροφύλλη, συμάντιστοιχοϋσαν προς 0,6% πορφυρίνας, δύναται τις να περάνη ότι η ποσότης αυτή ήτο πράγματι λίαν άξιοσημείωτος.

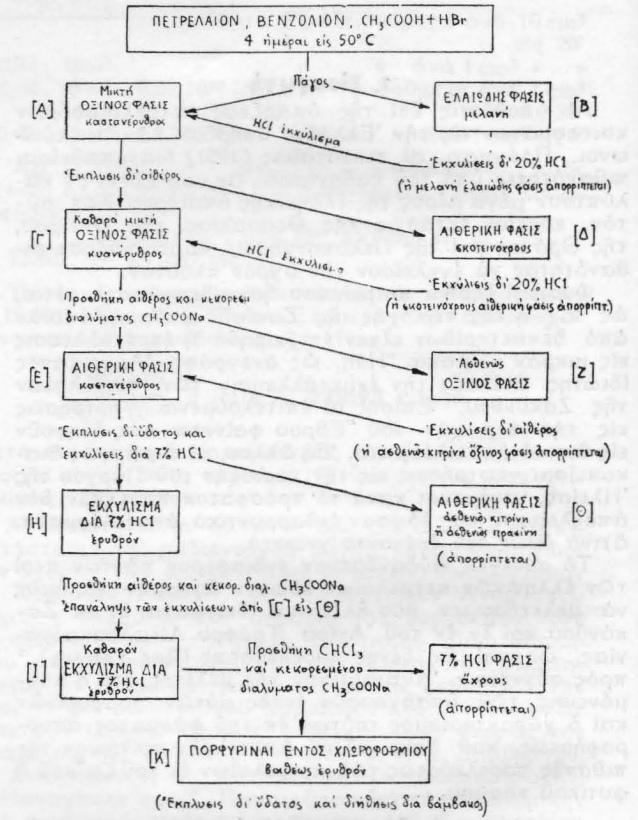
Αι πορφυρίναι και ίδίως τά μετά βαναδίου και σιδήρου σύμπλοκα άλλατά των περιεχόμενα έντός της έλαιώδους ύλης δέν υπόκεινται εις όξειδωσιν. Ός έκ τούτου εις τά έκ πετρωμάτων έλαια και εις τά πετρέλαια, αι πορφυρίναι προφυλάσσονται κάλλιστα από της όξειδώσεως.

Αι πορφυρίναι έλευθεροϋνται έκ των ένώσεων των δι' έκχυλίσεως των βιτουμενίων, άτινα προηγουμένως κατεργάζονται διά κρυσταλλικού όξεικού όξέος κεκορεσμένου δι' HBr. Αι έκχυλίσεις αϋται έπιτελοϋνται δι' ύδατικών διαλυμάτων άνοργάνων όξέων εις τά όποια αι πορφυρίναι διαλύονται πλήρως. Τέλος, διαλύονται αϋται έντός αιθέρος, όπου και έπιτελείται η φασματοσκοπική ανάλυσις. Διά τόν ποσοτικόν προσδιορισμόν, αι πορφυρίναι διαλύονται έντός χλωροφορμίου.

**3. Πειραματικόν μέρος**

**Άπομόνωσις των πορφυρινών δι' έκχυλίσεων.** Ποσότης έξ 100 gr. δρυκτελαίου άποστάζεται προς έκδιωξιν των μέχρι των 250° C ζέόντων πτητικών συστατικών. Τά μη πτητικά εις την θερμοκρασίαν ταύτην διαλύονται εις ίσον όγκον βενζολίου και εισάγονται έντός ύαλίνης φύσιγγος ψυχομένης έξωτερικώς διά ξηρού πάγου (στερεόν CO<sub>2</sub>). Έντός του μίγματος τούτου προστίθεται ποσότης κεκορεσμένου διαλύματος HBr εις άνυδρον όξεικόν όξύ. Ίση προς τόν όγκον του δείγματος. Η φύσιγγ συντήκεται εις τό άνοικτόν άκρον, περιτυλίσσεται δι' ύφάσματος δι' ασφάλειαν και εισάγεται έντός κλιβάνου θερμοκρασίας 50° C, όπου και παραμένει επί τετραήμερον, άναταρασσομένη από καιρού εις καιρόν. Μετά τό χρονικόν αυτό διάστημα έξάγεται του κλιβάνου και ψυχομένη έξωτερικώς, διά μίγματος ύδατος και πάγου, άνοιγεται. Τό περιεχόμενον μίγμα φέρεται έντός διαχωριστικής χοάνης περιεχοϋσης 50 gr. πάγου. Η φύσιγγ εκπλύνεται διά μικράς ποσότητος βενζολίου, ήτις προστίθεται εις την διαχωριστικήν χοάνην. Μετά την ανατάραξιν του μίγματος η διαχωριστική χοάνη άφήνεται επί έν εικοσιτετράωρον προς πλήρη διαχωρισμόν των δύο στοιβάδων (ύδατικής και έλαιώδους). Παραλαμβάνεται η κατωτέρα στοιβάς (Α), ύδατική Ισχυράς δξινος, ήτις και περιέχει τας πορφυρίνας (σχήμα 1). Αϋτη είναι κεχρωσμένη καστανέρυθρος. Προς παραλαβήν των άπομενοντων Ιχνών των πορφυρινών εις την έλαιώδη στοιβάδα, εκχυλίζεται αϋτη διά μικρών ποσοτήτων (25 κ. έκ.) υδροχλωρικού όξέος 20%, μέχρις ότου τό χρώμα της λαμβανομένης εκάστοτε δξίνου στοιβάδος καταστή κίτρινον. Τά υδροχλωρικά ταϋτα εκχυλίσματα ένοϋνται μετά της Α και η έλαιώδης στοιβάς άπορρίπτεται.

Πλείστα των έλαιωδών προσμίξεων, αίτινες περιέχονται εις την Α, άπομακρύνονται διά δύο εκχυλίσεων μετά 50 κ. έκ. αιθέρος (ό αιθήρ δέν δύναται να παραλάβη πορφυρίνας έξ Ισχυρως δξίνου ύδατικής στοιβάδος). Πάντως, προς άποφυγήν άπωλειών, η αιθερική



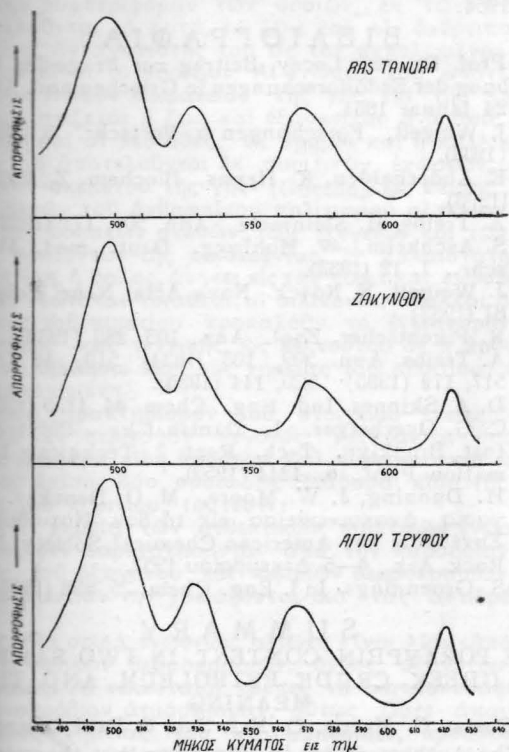
Σχ. 1. Παραστατικόν διάγραμμα των εκχυλίσεων των πετρελαίων προς άπομόνωσιν και καθαρισμόν των πορφυρινών.

φάσις Δ εκχυλίζεται άπαξ διά 10 κ. έκ. 20% HCl και η δξίνος φάσις ένοϋται μετά της κυρίας δξίνου φάσεως (Γ). Ο αιθήρ άπορρίπτεται. Μετά ταϋτα αι πορφυρίναι καθαρίζονται ξηι διά μεταφοράς αυτών έντός αιθέρος, έντός του όποιου τόσον αι πορφυρίναι, όσον και αι έλαιώδεις προσμίξεις είναι διαλυταί. Οϋτω εις την κυανέρυθρον δξίνην φάσιν Γ προστίθεται περίπου 400 κ. έκ. αιθέρος και Ικανή ποσότης κεκορεσμένου ύδατικού διαλύματος όξεικού νατρίου, μέχρις ότου καταστή τό pH περίπου 5 (άλλαγή του δείκτου έρυθρού του Congo έκ του κυανού εις τό έρυθρόν). Αι πορφυρίναι είναι άδιάλυτοι εις τό άσθενώς δξινον αυτό διάλυμα, ένεκα δε τούτου εισέρχονται εις την αιθερικήν φάσιν, ήτις χρωματίζεται καστανέρυθρος. Προς άποφυγήν πιθανών άπωλειών έκ παραμονής πορφυρινών εις την δξίνον φάσιν Ζ, αϋτη εκχυλίζεται τρίς, δι' 25 κ. έκ. αιθέρος εκάστοτε, μέχρις ότου η δξίνος φάσις καταστή σχεδόν άχρους, όποτε και άπορρίπτεται. Τά αιθερικά ταϋτα διαλύματα ένοϋνται μετά της κυρίας αιθερικής φάσεως Ε. Αϋτη εκπλύνεται άπαξ δι' ίσου όγκου άπεσταγμένου ύδατος. Αι πορφυρίναι εκχυλίζονται έκ του αιθέρος εκάστοτε διά 25 κ. έκ. 7% HCl, μέχρις ότου τό χρώμα της αιθερικής φάσεως Θ καταστή άσθενέστατα κίτρινον ή πρασινον. Τό εκχύλισμα διά διαλύματος 7% HCl (Η) είναι έρυθρόν. Μετά ταϋτα αι πορφυρίναι μεταφέρονται εις τόν αιθήρα τη βοηθεία όξεικού νατρίου, ως άνωτέρω και εκχυλίζονται εις δι' HCl 7%, (I). Η λήψις του φάσματος άπορροφήσεως έπιτελείται

εις αιθερικών διαλύμα. Πρὸς ποσοτικὸν φωτομετρικὸν προσδιορισμὸν αἱ πορφυρίναι μεταφέρονται ἐκ τῆς ὑδροχλωρικής φάσεως I εἰς χλωροφόρμιον, διὰ προσθήκης, ὡς ἀνωτέρω, ὀξεικοῦ νατρίου. Ἡ βαθέως ἐρυθρὰ χλωροφορμιακὴ στοιβάς K ἐκπλύνεται δις δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ διηθεῖται διὰ βάμβακος πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῆς ὑγρασίας.

**Δῆψις φάσματος ἀπορροφῆσεως.** Ἡ ἀνίχνευσις τῶν εἰς ἴζην εὑρισκομένων πορφυρινῶν ἐπιτελεῖται διὰ λήψεως τοῦ φάσματος ἀπορροφῆσεως αὐτῶν.

Ὡς γνωστὸν, ἐκάστη χημικὴ ἔνωσις, κεχρωσμένη ἢ ἔχρους, φωτιζομένη διὰ τινος δέσμης ἀκτίνων ἐκπεμ-



Σχ. 2. Φάσματα ἀπορροφῆσεως αιθερικοῦ διαλύματος πορφυρινῶν ἐκ δειγμάτων πετρελαίου Ζακύνθου, Ἁγ. Τρύφου καὶ Ras Tanura. Φασματοφωτόμετρον Beckman DU.

πομένων ὑπὸ μιᾶς φωτεινῆς πηγῆς, ἀπορροφᾷ ἐκλεκτικῶς ὠρισμένας ἀκτίνας ἀφίνουσα ἄλλας νὰ διέλθουν διὰ μέσου αὐτῆς. Ἡ ἀπορρόφησης αὕτη τῶν ἀκτίνων, ἐνέχουσα οὐσιαστικῶς ποσοτικὸν χαρακτήρα ἐκάστην ἀκτίναν ὠρισμένου μήκους κύματος, συνίσταται διὰ τινος περιοχῆν τοῦ φάσματος τῶν ἠλεκτρομαγνητικῶν κυμάτων, ἐν χαρακτηριστικὸν φάσμα ἀπορροφῆσεως.

Τοῦτο διὰ μὲν τὰς κεχρωσμένας ἐνώσεις εὑρίσκειται εἰς τὴν ὁρατὴν περιοχὴν, διὰ δὲ τὰς ἀχρῶους ἐνώσεις, εἰς τὴν ἀόρατον (ὑπεριώδη ἢ προέρουθρον περιοχὴν).

Ἡ ἐκλεκτικὴ αὕτη ἀπορρόφησης τοῦ φωτὸς ὀφείλεται εἰς τὴν δομὴν ἐκάστης χημικῆς ἐνώσεως. Οὕτω τὰ μόρια τῶν πορφυρινῶν συνιστῶν μίαν μεγάλην πρωτοφόρον ὁμάδα παρουσιάζει χαρακτηριστικὸν φάσμα ἀπορροφῆσεως εἰς τὴν ὁρατὴν περιοχὴν (ὡς ἀνεπαρῆδη ἐν ἀρχῇ).

Ἡ λήψις τοῦ φάσματος ἀπορροφῆσεως ἐπιτελεῖται διὰ πινος φασματοφωτομέτρου εἰς 8 μετρεῖται ἡ ἀπορρόφησης ἢ παρουσιάζει τὸ αιθερικὸν διάλυμα τῶν πορφυρινῶν εἰς ἕκαστὸν μήκος κύματος καὶ διὰ διάφορα τοιαῦτα. Διὰ συνδέσεως τῶν σημείων ἐκάστης μετρήσεως εἰς τὸ διάγραμμα τῆς σχέσεως: ἀπορρό-

φησης πρὸς μήκος κύματος, προκύπτει καμπύλη ἣτις ἐκφράζει τὴν μεταβολὴν τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ φωτὸς συναρτήσῃ τοῦ μήκους κύματος.

Κατὰ τὴν παρούσαν ἐργασίαν ἐχρησιμοποιήθη φασματοφωτόμετρον τύπου Beckman Du.

Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο ἀνὰ 2 ἢ 4 μμ ἀπὸ τοῦ μήκους κύματος 460 μέχρι 630μμ, μηδενιζομένου ἐκάστοτε τοῦ ὄργανου ὡς πρὸς τὸν διαλύτην (αἰθέρα). Εἰς τὰς περιοχὰς τῶν τεσσάρων μεγίστων αἱ μετρήσεις ἐγένοντο ἀνὰ 1 μμ.

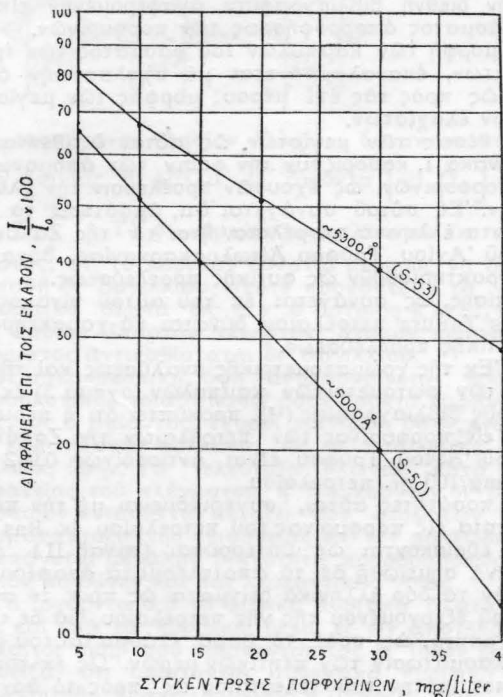
Εἰς τὸ σχῆμα 2 ἐκτίθενται αἱ ληφθεῖσαι καμπύλαι τῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως τῶν τριῶν δειγμάτων πετρελαίου. Παρατηρεῖται ὅτι ἡ μορφή τῆς καμπύλης τῶν πορφυρινῶν ἐπαναλαμβάνεται κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον, ὡς ἀναγράφεται εἰς τὴν διεθνή βιβλιογραφίαν.

Τὰ κατωτέρω ἀναγραφόμενα εἰς τὸν πίνακα I μέγιστα τῶν καμπυλῶν καὶ διὰ τῆς περιοχῆς τῶν 497,5 μμ μᾶς ἀποκαλύπτουν τὴν φύσιν τῶν πορφυρινῶν ὡς ἐχούσης προέλευσιν ἐκ τῆς χλωροφύλλης.

**ΠΙΝΑΞ I**  
**Μέγιστα φασμάτων ἀπορροφῆσεως ἐκχυλίσματος πετρελαίων**

Πετρέλαια	Μήκη κύματος εἰς μμ			
Ζακύνθου	498	530	570	624
Ἁγίου Τρύφου	498	530	567	621
Ras Tanura	497	531	568	631

**Ποσοτικὸς προσδιορισμὸς πορφυρινῶν.** Ὡς ἀνωτέρω ἐξετέθη αἱ πορφυρίναι μεταφέρονται πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν ἐντὸς χλωροφορμίου. Ἡ ἀκολουθηθεῖσα



Σχ. 3. Φωτομετρικαὶ καμπύλαι χλωροφορμιακοῦ διαλύματος πορφυρινῶν. Φωτόμετρον Pulfrich. Ὀπτικοὶ ἡθμοὶ Zeiss S-50 καὶ S-53. Κυβέττες τοῦ 1 κ. ἐκ.

μέθοδος τοῦ S. Groennings (12) συνίσταται εἰς τὴν μέτρησιν τῆς διαφανεῖας (ἀντίστροφος ἔννοια τῆς ἀπορροφῆσεως) τοῦ χλωροφορμιακοῦ διαλύματος αὐτῶν

διά φωτομέτρου (Stufenphotometer) Pulfrich. Προς τοῦτο χρησιμοποιούνται οἱ ὀπτικοὶ ἡθμοὶ Zeiss S - 50 καὶ S - 53.

Τὸ πρὸς μέτρῃσιν διάλυμα συμπυκνύεται οὕτως ὥστε νὰ ἔχη 20—50% διαφάνειαν καὶ φέρεται ἐντὸς κυψελίδος τοῦ 1 κ. ἐκ. ἐνῶ εἰς ἑτέραν τοιαύτην φέρεται ὁ διαλύτης (χλωροφόρμιον).

Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο διὰ χρησιμοποίησεως καὶ τῶν δύο ὀπτικῶν ἡθμῶν, ἐλήφθη δὲ ἡ μέση τιμὴ τῶν δύο τούτων μετρήσεων.

Ἀδῶται ἐκ τῶν ἐκτιθεμένων φωτομετρικῶν καμπυλῶν (1<sup>2</sup>) (σχῆμα 3) μᾶς παρέχουν διὰ τὰ τρία δείγματα πετρελαίων τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα. (Πίναξ II).

### ΠΙΝΑΞ II

#### Περιεκτικότης πετρελαίων εἰς πορφύρινας

	Εἰς mg/100 gr. πετρελαίου
Πετρελαίον Ζακύνθου	0,042
> Ἀγ. Τρύφου	0,035
> Ras Tanura	0,175

**Χρωματογραφικὸς διαχωρισμὸς τῶν πορφυρινῶν.** Ἐγένετο ἡ χρωματογράφησις τοῦ ἀνωτέρω χλωροφορμιακοῦ διαλύματος τῶν πορφυρινῶν, διὰ στήλης ἐξ  $Al_2O_3$  κατὰ Brockmann. Ἐχρησιμοποιήθη στήλη μήκους 10 ἐκ. μ. καὶ διαμέτρου 1 ἐκ. μ.

Αἱ πορφύρινας διαχωρίσθησαν οὕτω: Αἱ μὲν τῶν δύο ἑλληνικῶν πετρελαίων εἰς τρεῖς ζώνας (κιτρίνη, φαικοκίτρινη καὶ ἐρυθρά), αἱ δὲ τοῦ ἐκ Ras Tanura δείγματος εἰς δύο (φαικοκίτρινη καὶ ἐρυθρά).

#### 4. Συμπεράσματα καὶ παρατηρήσεις

Ἐκ τῶν προκυψάντων ἀποτελεσμάτων τῆς παρούσης μελέτης, ἐξάγομεν τὰ κάτωθι συμπεράσματα:

1) Αἱ ἀπομονωθείσαι κατόπιν ἐπανειλημμένων ἐκχυλίσεων πορφύρινας ἐχαρακτηρίσθησαν πλήρως διὰ τῆς φασματοφωτομετρικῆς ἀνιχνεύσεως. Αἱ καμπύλαι τῶν δύο ἑλληνικῶν δειγμάτων, ὡς καὶ τοῦ τῆς ἀλλοδαπῆς προελεύσεως, προσομοιάζουν πλήρως μὲ τὴν εἰς τὴν διεθνή βιβλιογραφίαν ἀναφερομένην εἰκόνα τοῦ φάσματος ἀπορροφῆσεως τῶν πορφυρινῶν.

Ἡ μορφή τῶν καμπυλῶν τοῦ φάσματος τῶν τριῶν δειγμάτων, ἐπαναλαμβάνεται μὲ σχολαστικὴν ἀκρίβειαν ὡς πρὸς τὰς ἐπὶ μέρους μορφὰς τῶν μεγίστων καὶ τῶν ἐλαχίστων.

Αἱ θέσεις τῶν μεγίστων, ὡς αὐταὶ ἐκτίθενται εἰς τὸν πίνακα I, καθορίζουν τὴν φύσιν τῶν ἀπομονωθεισῶν πορφυρινῶν, ὡς ἔχουσῶν προέλευσιν τὴν χλωροφύλλην. Ἐξ αὐτοῦ συνάγεται ὅτι, ἀμφότερα τὰ ἐξετασθέντα ἑλληνικὰ πετρελαία, ἢτοι τὰ τῆς Ζακύνθου καὶ τοῦ Ἀγίου Τρύφου εἶναι ἀντιστοιχῶς, δύνανται νὰ χαρακτηρισθῶν ὡς φυτικῆς προελεύσεως.

Ἐπίσης, ὡς συνάγεται ἐκ τοῦ αὐτοῦ πίνακος, τὸ ἐκ Ras Tanura πετρελαίον δύναται νὰ χαρακτηρισθῆ ὡς φυτικῆς προελεύσεως.

2) Ἐκ τῆς χρωματομετρικῆς ἀναλύσεως καὶ τῆ βοήθειᾶ τῶν φωτομετρικῶν καμπυλῶν (σχῆμα 3) ἐκ τῆς διεθνοῦς βιβλιογραφίας (1<sup>2</sup>), προκύπτει ὅτι ἡ περιεκτικότης εἰς πορφύρινας τῶν πετρελαίων τῆς Ζακύνθου καὶ τοῦ Ἀγίου Τρύφου εἶναι ἀντιστοιχῶς 0,042 καὶ 0,035 mg/100 gr. πετρελαίου.

Αἱ ποσότητες αὗται, συγκρινόμεναι μὲ τὴν περιεκτικότητα εἰς πορφύρινας τοῦ πετρελαίου ἐκ Ras Tanura, εὐρίσκονται ὡς ὑστεροῦσαι (πίναξ II). Δέον ὅμως νὰ σημειωθῆ ὅτι τὰ ἀποτελέσματα ἀναφέρονται διὰ μὲν τὰ δύο ἑλληνικὰ δείγματα ὡς πρὸς τὸ σύνολον τοῦ ἐξερχομένου τῆς γῆς πετρελαίου, διὰ δὲ τὸ ἐκ Ras Tanura, ὡς πρὸς τὸ βαρὺ κλάσμα αὐτοῦ μετὰ τὴν κλασμάτωσιν τῶν πτητικῶν μερῶν. Ὡς ἐκ τούτου ἡ περιεκτικότης τοῦ τελευταίου ὡς πρὸς τὸ ἀρχικὸν ἀκατέργαστον πετρελαίον, πρέπει νὰ εἶναι μικρότερα.

3) Ἐκ τοῦ χρωματογραφικοῦ διαχωρισμοῦ τῶν πορφυρινῶν τῶν δύο ἑλληνικῶν δειγμάτων διὰ στήλης ἐξ  $Al_2O_3$ , προέκυψαν τρεῖς διακεκριμέναι ζώναι, ἔξωθεν τῶν δύο τοῦ ἐκ Ras Tanura πετρελαίου.

Πλὴν τῶν ἀνωτέρω ἐκτεθέντων δύνανται νὰ ἐξαχθοῦν λίαν ἐνδιαφέροντα συμπεράσματα τὸσον ἀπὸ

γεωλογικῆς ὅσον καὶ ἀπὸ γεωχημικῆς πλευρᾶς. Οἱ εἰδικοί ἐπὶ τῶν θεμάτων αὐτῶν, πιστεύομεν, ὅτι θὰ εὑρουν εἰς τὴν παρούσαν ἐργασίαν μίαν μικρὰν συμβολὴν διὰ τὴν λύσιν τοῦ τὸσον ζωτικοῦ διὰ τὴν Ἑθνικὴν Οἰκονομίαν προβλήματος τῶν ἑλληνικῶν πετρελαίων. Δέον νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀπαρχὴ συστηματικῆς μελέτης, τῶν ἑλληνικῶν πετρελαίων, ἀπὸ χημικῆς καὶ βιοχημικῆς πλευρᾶς, μελέτης, ἣτις θὰ πρέπει νὰ ἐπαναληφθῆ καὶ διὰ τὰ ἄλλα ἀνευρεθέντα ἢ μέλλοντα νὰ ἀνευρεθοῦν\*.

Ἡ ἐν λόγῳ ἐργασία ἐξετελέσθη εἰς τὸ ἐργαστήριον τοῦ Χημικοῦ καὶ Μικροβιολογικοῦ Ἰνστιτούτου, ἐν Ἀθήναις ὁδὸς Σωκράτους 22, κατὰ τὸ ἰον ἐξάμηνον τοῦ 1954.

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Prof. Dr. von Loczy, Beitrag zur Frage der Belegung der Erdölforschungen in Griechenland, Athen, 24 Januar 1951.
2. J. Weigelt, Forschungen u. Fortschr. 8, 300, 357 (1932).
3. E. Abderhalden, K. Heyns, Biochem. Z., 259, 320 (1933).
4. A. Treibs, H. Steinmetz Ann. 506, 171 (1933).
5. S. Aschheim, W. Hohlweg. Deut. med. Wochschr., 1, 12 (1933).
6. J. Weigelt, K. Noack. Nova Acta, Neue Folge, 1, 87 (1932).
7. R. Fikentscher. Zool. Anz., 103, 289 (1933).
8. A. Treibs. Ann. 509, 103 (1934) 510, 42 (1934) 517, 172 (1935) 520, 144 (1935).
9. D. A. Skinner. Ind. Eng. Chem. 44, 1159 (1952).
10. C. G. Overberger, I. Danish-lyky. Polytechnic Inst. Brooklyn, Tech. Rept. 2 Technical Information Pilot, 6, 4244 (1952).
11. H. Dunning, J. W. Moore, M. O. Denekas. Ἐργασία ἀνακοινωθείσα εἰς τὸ 8ον Νοτιοδυτικὸν Συνέδριον τῆς American Chemical Society, Little Rock. Ark., 4—6 Δεκεμβρίου 1952.
12. S. Groennings. Ind. Eng. Chem. 25, 938 (1953).

### SUMMARY

#### THE PORAYPRIN CONTENT IN TWO SAMPLES OF GREEK CRUDE PETROLEUM AND THEIR MEANING

By Costas G. Macris, D. Nat. Sci., & Paul Dimotakis.

The Authors report in this paper that the presence of porphyrins in two samples of genuine Greek petroleum, coming from Zante and St. Tryphos of Eurytania, has been confirmed by them, and their coincidence has been certified by their spectrum of absorption.

The separated porphyrins have been characterized by the Authors as of vegetative origin, by means of some maxima of the curve of their spectrum.

Furthermore, by means of the absorption photometrical methods, the determination of the total amount of the separated porphyrins was achieved, as well as the separation among them by the chromatography in a column of aluminium oxide, prepared after Brockmann.

By the Authors it is presumed that the already searched samples of Greek petroleum can be characterized as of vegetative origin. In addition, it is found, by the comparative examination to a sample of crude petroleum of foreign origin (Ras Tanura) and by the data related in literature, that the searched samples of Greek petroleum present a low content in porphyrins.

\* Οἱ συγγραφεῖς θεωροῦν ὑποχρέωσιν τῶν ὅπως εὐχαριστήσουν τὸν χημικὸν τῆς Ἀγροτικῆς Τραπεζῆς κ. Α. Φανουράκη, διὰ τὴν διάθεσιν τοῦ φασματοφωτομέτρου, τὸν χημικὸν Δρα κ. Α. Κώνσταν, τεχνικὸν Σύμβουλον τῆς ΕΛΒΥΝ, διὰ τὴν διάθεσιν τοῦ δείγματος πετρελαίου ἐκ Ras Tanura καὶ τὸν Χημικὸν κ. Ἰω. Βαβουγιῶν διὰ τὴν δι' αὐτοπροσώπου μεταβάσεως συλλογὴν τοῦ δείγματος πετρελαίου Ζακύνθου.

# Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ\*

Υπό τοῦ Καθηγητοῦ  
Δρος ROBERT SCHWARZ (Aachen)

Εἰς τὴν δομὴν τῆς γῆς συμμετέχουν περίπου 90 στοιχεία. Ἡ συχνότης καὶ σημασία των διαφέρουν. Δύο στοιχεία προπάντων ἀποτυπώνουν τὴν σφραγίδα των ἐπὶ τοῦ χαρακτήρος των φαινομένων τοῦ κόσμου μας, τὸ πυρίτιον καὶ ὁ ἄνθραξ. Ὁ ἄνθραξ ὡς φορεὺς τῆς ζωῆς ὕλης ἔχει τὴν ἰδικὴν του χημείαν, τὴν λεγομένην ὀργανικὴν, ἣτις μᾶς διδάσκει τὴν σύνθεσιν καὶ τὴν συμπεριφορὰν τῶν οὐσιῶν, ἐκ τῶν ὁποίων ἀποτελοῦνται τὰ φυτὰ, τὰ ζῶα καὶ οἱ ἄνθρωποι. Ὁ μεγάλος ἀνταγωνιστὴς του εἰς τὸν πεπολωμένον μας κόσμον εἶναι τὸ πυρίτιον. Αἱ ἐνώσεις του ἀποτελοῦν τὴν ἀνάγλυφον ἐπιφάνειαν τῆς γῆς, ἐπὶ τῆς ὁποίας καθραματίζεται ἡ ζωὴ καὶ ἐξασκεῖται ἡ δρᾶσις μας. Τὰ ὄρη καὶ αἱ πεδιάδες, αἱ ἔρημοι καὶ ἡ καλλιεργήσιμος γῆ ἀποτελοῦνται ἐκ πυριτικῶν ἐνώσεων, «τοῦ ὄρυκτου σκελετοῦ τῆς γῆς» (Goethe), ὡς ἐπίσης ἀπὸ τῶν ἀρχῶν τοῦ ἀνθρώπινου πολιτισμοῦ αἱ οἰκίαι, μέρος τῶν οἰκιακῶν σκευῶν, τῶν ἀγγείων καὶ τῶν λοιπῶν προϊόντων τῆς οἰκοτεχνίας. Ἡ παλαιοτάτη τεχνητὴ ὕλη, ἡ ὕαλος, ἀνήκει εἰς τὰς πυριτικὰς ἐνώσεις ὡς καὶ αἱ νεώταται τοιαῦται, αἱ σιλικόναι. Πολλοὶ ἄλλαι ἐνώσεις τοῦ πυριτίου προκαλοῦν τὸ ἐνδιαφέρον τῆς ἐπιστῆμης καὶ τεχνικῆς, ὡς ἐκ τούτου δὲ ἡ πρόθεσις μου νὰ ὀμιλήσω περὶ τῆς χημείας τοῦ πυριτίου εἶναι δικαιολογημένη.

Πρὸς χαρακτηρισμὸν τοῦ στοιχείου ἐπιθυμῶ νὰ τονίσω ἓν περιέργον γεγονός. Ὑφίστανται δύο τελείως διάφορα εἶδη ἐνώσεων τοῦ πυριτίου καὶ ὡς ἐκ τούτου ἐπίσης δύο οὐσιωδῶς διάφορα εἶδη τῆς χημείας τοῦ πυριτίου, τοῦτέστι:

1) Ἡ χημεία τῶν ἀνθεκτικῶν πυριτικῶν ἐνώσεων, αἵτινες δὲν παρενοχλοῦνται ἀπὸ τὴν παρουσίαν τοῦ ἀέρος, τοῦ ὀξυγόνου καὶ ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν, ἀλλὰ τούναντίον τὴν χρειάζονται διὰ τὰς ἀντιδράσεις των.

2) Μία σειρά ἐνώσεων, αἵτινες εἶναι λίαν εὐπαθεῖς ἐναντι ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν, ἀέρος, ὀξυγόνου καὶ ὕγρασιος. Αἱ τελευταῖαι πρέπει νὰ κατασκευασθοῦν εἰς ἀναερόβιον ἀτμόσφαιραν, οὕτως ὡστε ἀπαιτοῦν ἓν εἶδος χημείας τοῦ «Homunculus», προσδεδεμένην εἰς τὸν κλειστὸν χώρον τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως. Μεταξὺ τῶν δύο εἰδῶν ἐνώσεων ὑφίστανται μεταβατικὰ τοιαῦτα σημαντικῆς πρακτικῆς σημασίας ὡς αἱ σιλικόναι, αἵτινες ἐκκινοῦν ἀπὸ λίαν εὐπαθεῖς εἰς τὸν ἀέρα ἐνώσεις μετασχηματιζόμενας εἰς σταθερὰς τοιαύτας. Αἱ σιλικόναι εἶναι ὁ καρπὸς μιᾶς ὀρυκτῶς ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς ἀσημάντου φαινομένης βασικῆς ἐρεύνης, αἵτινες αἰφνιδίως ἀπέκτησαν ἕξοχον πρακτικὴν σημασίαν.

## 1. Ἐνώσεις τοῦ πυριτικοῦ ὀξέος

Ἐκ τοῦ λίαν ἐκτενοῦς πεδίου τῶν ἐνώσεων τοῦ πυριτικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον περιλαμβάνει ὡς τμήματα τὰ κεραμευτικὰ προϊόντα, τὴν ὕαλον καὶ τὸ τιμμέντο, θὰ θίξω κατ' ἀρχὴν μόνον δύο σημαντικὰ θέματα:

1) Τὴν ὕφην τῶν ἐνώσεων τοῦ πυριτικοῦ ὀξέος καὶ τὴν ὑπαρξίν των πυριτικῶν ὀξέων.

2) Τὰ πυρίμαχα ὑλικά, ἅτινα ἐκκινοῦν ἀπὸ τὴν καολίνην.

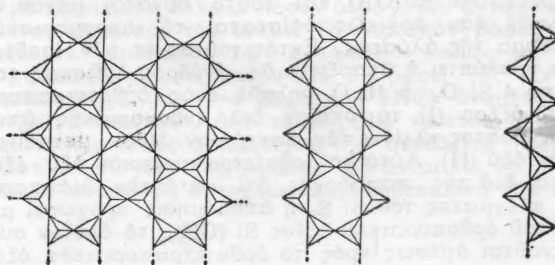
Πολυάριθμοι ἔρευναι πρὸς διαφώτισιν τῆς συγκροτήσεως τῶν ἐνώσεων τοῦ πυριτικοῦ ὀξέος κατὰ τὴν κλασσικὴν μέθοδον τῆς χημείας, ὡς ἐχρησιμοποίηθη μετ' ἐπιτυχίας εἰς τὴν ὀργανικὴν χημείαν, ἔμειναν ἀνεπιτυχεῖς. Ἦσαν καταδικασμένοι νὰ ναυαγήσουν, διότι — ὡς γνωρίζομεν σήμερον — ἀστοχεῖ ἡ ἔννοια τοῦ μορίου ἐπ' αὐτῶν.

Μία οὐσία ἀπλῆς συνθέσεως ὡς ὁ βολαστονίτης (Ca Si O<sub>3</sub>) δὲν εἶναι ἀπλοῦν μόριον ὡς π.χ. ἡ οὐρία,

ἀλλὰ ἀπεριορίτως μεγάλον σύμπλεγμα ἀποτελούμενον ἐκ τῶν ἰόντων ἐνὸς συντακτικοῦ πλέγματος ἀνευ καθωρισμένου μεγέθους τοῦ μορίου.

Τοῦτο μᾶς ἀπεκάλυψεν ἡ ἀκτινογραφία δι' ἀκτίνων Roentgen, ἣτις ὑπῆρξεν ἡ μόνη ἐπιτυχὴς μέθοδος ἐρεύνης ἐν προκειμένῳ. Τὸ ἀναφερθὲν γίνεται ἀμέσως κατανοητόν, ἐὰν ἀναλογισθῶμεν, ὅτι εἰς μίαν ἔνωσιν τοῦ πυριτικοῦ ὀξέος, ἀδιαφόρως συνθέσεως, ἡ ὁμάς Si O<sub>3</sub>, δηλαδὴ τὸ ἰόν τοῦ μεταπυριτικοῦ ὀξέος, δὲν ὑφίσταται, ἐφ' ὅσον ἕκαστον ἄτομον πυριτίου περιβάλλεται ὑπὸ 4 ἰόντων ὀξυγόνου καταλαμβάνοντων τὰς κορυφὰς ἐνὸς τετραέδρου. Τὸ ἄτομον τοῦ πυριτίου ἀπαιτεῖ εἰς ὄλας τὰς ἐνώσεις τοῦ συντακτικῶν ἀριθμὸν 4. Ἐὰν ὁ ὄρος δὲν τηρηθῆ, τότε λαμβάνει χώραν πολυμερισμὸς μέχρι πληρώσεως τῆς ἀπαιτήσεως.

Ἐκαστον τετράεδρον SiO<sub>4</sub> συνδέεται πάντοτε (ἐκτὸς τοῦ ὀρθοπυριτικοῦ μαγνησίου Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> μὲ ἀνιόντα περιωρισμένου μεγέθους) δι' ἐνὸς τῶν ἰόντων ὀξυγόνου μὲ τὸ γειτονικὸν SiO<sub>4</sub>, οὕτως ὡστε δημιουργεῖται πυριτικὸν ἔλας μὲ ἀνιόντα ἀπεριορίστου μεγέθους, ἀποτελούμενον ἐξ ἀλύσεων, τῶν ὁποίων αἱ ἀρνητικαὶ φορτώσεις ἐξουδετεροῦνται ὑπὸ τῶν θετικῶν φορτώσεων τῶν μεταλλικῶν κατιόντων (εἰκὼν 1). Αἱ ἀλύ-



σεις τασσόμεναι πλησίον ἀλλήλων δύνανται νὰ δώ-

σουν ταινίας ἢ φύλλα μὲ ἀνιόντα  $[Si_4 O_{11}]^{6-}$  κα

$[Si_2 O_5]^{2-}$ . Τὸ φαινόμενον περιπλέκεται ἐκ τοῦ γε-

γονότος, ὅτι τὸ πυρίτιον δύναται μερικῶς νὰ ἀντικατασταθῆ δι' ἀργιλίου, ὅποτε προκύπτουν τὰ ἀργιλοπυριτικὰ ἄλατα ὡς π.χ. ὁ ἄστριος  $KAlSi_3O_8$ , εἰς τὸν ὁποῖον ἕκαστον τέταρτον ἄτομον πυριτίου τοῦ πλέγματος ἀντικαθίσταται δι' ἀργιλίου.

Ἡ μακροσκοπικὴ ὕψη ἀνταποκρίνεται πρὸς τὴν μικροσκοπικὴν τοιαύτην, ἐφ' ὅσον ὄρυκτὰ ἐμφανίζονται ἴνας, ὡς ὁ ἄμιαντος, ἔχουσι ταινιώδη ὕφην, ἐνὼ ὄρυκτὰ ἐμφανίζοντα φυλλίδια, ὡς ὁ καολινίτης, ἔχουσι φυλλώδη ὕφην. Τὰ τελευταῖα θλῶνται κατὰ μῆκος ἐπιφανείας τοῦ πλέγματος ἢ διογκοῦνται δι' ὕδατος, τὸ ὁποῖον ἐντάσσεται μεταξὺ τῶν στρώσεων. Ἡ μεγάλη ἀνάπτυξις τῆς ἐπιφανείας εἰς τὴν φυλλώδη ὕφην συνεπάγεται μεγάλην ἱκανότητα προσροφήσεως, π.χ. εἰς τὸν καολίνην καὶ τὰς λευκαντικὰς γαῖας.

Τὰ ἰσχύοντα διὰ τὰ φυσικὰ πυριτικὰ ἔλατα ἰσχύουσι καὶ διὰ τὰ πυριτικὰ ὀξέα, ἐξ ὧν ἀποτελοῦνται.

Καίτοι ἤδη πρὸ τριακονταετίας δι' ἰδίων ἐρευνῶν ἀπέδειξα, ὅτι ὑφίστανται ἀθθεντικὰ πυριτικὰ ὀξέα, ἠμφεσβητήθη ἐπανειλημμένως ἡ ὑπαρξίς των. Τοῦτο ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι ἐντὸς τοῦ πηκτώματος τοῦ πυριτικοῦ ὀξέος κυριαρχοῦν τόσοι τὰ χημικὰ

\* Ὁμιλία γενομένη γερμανιστὶ ἐνώπιον τῆς Χημικῆς Σχολῆς τοῦ Ἐθνικοῦ Μετσόβειου Πολυτεχνείου τὴν 7.4.1955.

φαινόμενα έντος τριχοειδών σωλήνων, ώστε κατά την ξήρανσιν δέν λαμβάνονται σαφείς καμπύλαι άποδομήσεως, όπως εις ένυδρα άλατα. Αναμφισβητήτως όμως δέν είναι όρθόν τοιαύτας ούσίας νά τας εξέτάζωμεν μόνον από τής σκοπιάς τής χημείας τών κολλοειδών. Νεώτερον πειραματικών υλικόν, τό όποιον άποφαινεται ύπέρ τής ύπάρξεως πυριτικών όξέων, προσκομίσθη τελευταίως έκ μέρους μου δι' εξέτάσεως προϊόντος ύδρολύσεως του διθειούχου πυριτίου. Αυτό τό κρυσταλλικόν, άκριβώς καθωρισμένον, ξναντι του ύδατος λίαν εύπαθές υλικόν, κατά την ύδρόλυσιν του όπολου σχηματίζεται άέριον και έπομένως μή ένοχλοΰν ύδρόθειον, έθεωρήθη ιδιαιτέρως κατάλληλον προς εξέτασηιν του έξ αυτόΰ παραγομένου πυριτικού όξέος.

Κατά την ύδρόλυσιν με ύδρατμόν δέν δημιουργείται πήκτωμα. Η αντίδρασις λαμβάνει χώραν τοποχημικώς. Αί ίσοθερμιοι καμπύλαι εις 30°C παρασκευάσματος ληφθέντος εις 0°C έκ Si S<sub>2</sub> και ύγρου άτμοσφαιρικού άέρος είναι σχεδόν όριζόντιοι εις την περιοχήν με 27,3 και 23% ύδωρ. Δεικνύουν έπομένως την ύπαρξιν ώρισμένου στερεοΰ σώματος, τό όποιον αντίστοιχει εις τό σημειον τής καμπής προς τό μεταπυριτικόν όξύ. Ένώ οι Α. Weiss και Α. Weiss (!) παραδέχονται, ότι έκ του άπεριορίστου Si S<sub>2</sub> σχηματίζεται κατά την ύδρόλυσιν ένα άλυσωτόν άπεριόριστον μεταπυριτικόν όξύ (H<sub>2</sub> Si O<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, άποκλίνω ύπέρ τής άπόψεως, ότι τό μεταπυριτικόν όξύ δέν είναι πολυμερές, άλλ' άποτελείται έξ άρκοΰντως μικρομοριακού έτεροκυκλικού όκταδακτυλίου τής συνθέσεως (H<sub>2</sub> Si O<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Κατά την άλκοόλυσιν του Si S<sub>2</sub> δια CH<sub>3</sub> OH σχηματίζεται ό όρθοεσθέρ Si (OR)<sub>4</sub> και τοΰτο δύναται μόνον νά εξηγηθῆ, εάν άρχικώς ύφίσταται τό μικρομοριακόν θραύσμα τής άλύσεως. Έκτός τούτου έκ τών ίσοθερμίων προκύπτει ή ύπαρξις μιás ένύδρου ένώσεως του τύπου 4 Si O<sub>2</sub> . 5 H<sub>2</sub> O, δηλαδή ένός όρθοτετραπυριτικού όξέος (I), τό όποιον δια ένδομοριακής άπώλειας ύδατος κλείνει τόν δακτύλιον, δίδον μεταπυριτικόν όξύ (II) Αυτό τό όρθοτετραπυριτικόν όξύ εξηγείται δια τής παραδοχής, ότι κατά την διάσπασιν του πλέγματος του Si S<sub>2</sub> ή άποδόμησις προχωρεί μέχρι του όρθοπυριτικού όξέος Si (OH)<sub>4</sub>, τό όποιον συμπυκνούται άμέσως προς τό όρθοτετραπυριτικόν όξύ:

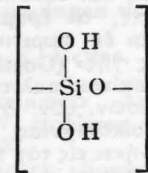
Διά την κυκλικήν σύνταξιν συνηγορεί έκτός τής κυκλικής δομής πολυαριθμών πυριτικών άλάτων και ή σύνταξις μερικόν πολυεστέρων, εις τούς όποιους βάσει προσδιορισμού του μοριακού βάρους είναι δυνατή ή αναμφισβήτητος άπόδειξις τής.

Έν συνόψει, προκύπτει δια την χημείαν του πυριτικού όξέος ή ακόλουθος εικών:

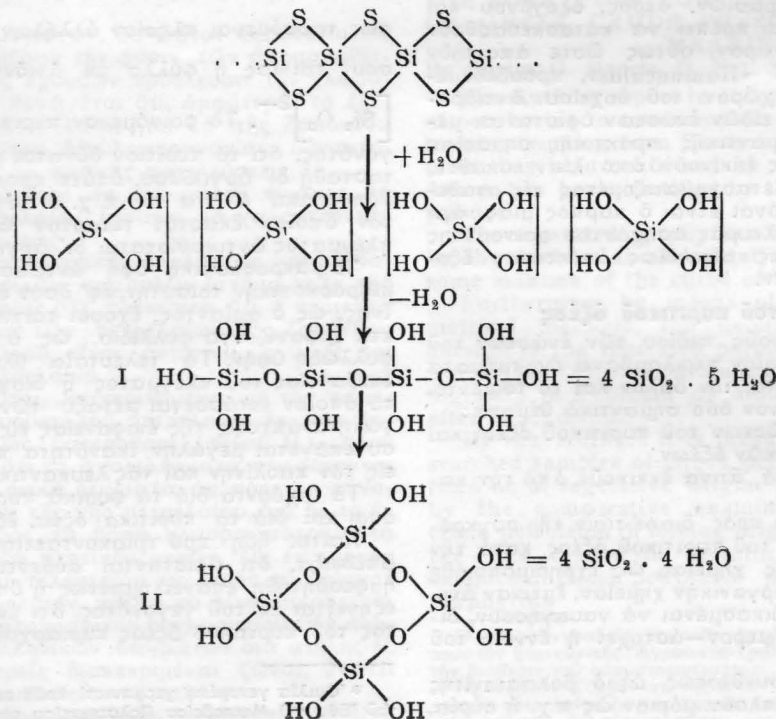
Κατά την ύδρόλυσιν άλογονιδίου του πυριτίου, όρθοεστέρος του πυριτίου ή διθειούχου πυριτίου, λαμβάνεται άρχικώς λόγω του συντακτικού αριθμού 4 του πυριτίου τό μονομερές Si (OH)<sub>4</sub>, τό όποιον αναλόγως του ύφισταμένου pH συμπυκνούται κατά τό μάλλον και ήττον ταχέως προς πολυμερή όξέα.

Η συμπύκνωσις έπιβραδύνεται σημαντικώς, όταν φθάση εις την εξαμερή βαθμίδα, γεγονόςς δυνάμενον νά εξηγηθῆ με τό κλείσιμον του δακτυλίου.

Παραλληλισμούς προς τοΰτο αποτελοΰν οι κυκλικοί έστέρες με 8 ή 12 έτεροκυκλικά μέλη. Με τό κλείσιμον του δακτυλίου έπιτυγχάνεται ό μεταπυριτικός τύπος.

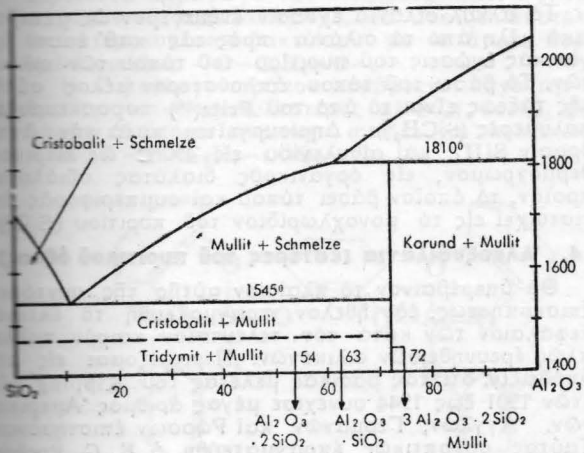


Η εις έργαστηριακήν κλίμακα ξήρανσις πήκτωμάτων ληφθέντων έκ Si X<sub>4</sub> δι' ύδρολύσεως εις 0°C, δίδει προϊόντα περιέχοντα αυτήν την ένυδρον ένωσιν Si O<sub>2</sub> . H<sub>2</sub> O. Αί δι' έκαστον άτομον άκόμη ύπάρχουσαι δύο έλεύθεραι ομάδες -OH προκαλοΰσι περαιτέρω συμπύκνωσιν. Αναλόγως τής προϊστορίας περιλαμβάνει έν πήκτωμα πυριτικό όξύς κατά τό μάλλον και ήττον πολυμερισμένα όξέα, άνευ άμφιβολίας όμόλογα πολυμερή μίγματα, τό όποια δέν δύνανται νά χαρακτηρισθοΰν άκριβέστερον δια τών ίσοθερμίων καμπυλών ή δι' έκλούσεως. Πρώτον τό λεγόμενον διπυριτικόν όξύ (2 Si O<sub>2</sub> . H<sub>2</sub> O)<sub>n</sub> έχει ώρισμένην σταθερότητα. Τοΰτο εύρίσκεται π. χ. κατά την άφυδάτωσιν πήκτωμάτων, άτινα έσχηματίσθησαν έκ διαλυμάτων ύδραλου κατόπιν προσθήκης όξέος. Κατά την θέρμανσιν



ήμεται τὸ παρασκευάσμα συνεχῶς πτωχότερον εἰς ἑδροξυλικὰς ομάδας, τείνει πρὸς τὸ σύστημα τῶν τετραεδρῶν  $\text{SiO}_4$  καὶ φθάνει τέλος τὴν ὑψηλὴν τοῦ κρυσταλλίτου εἰς  $1100^\circ\text{C}$ . Ἐφ'ὅσον ὑπάρχει σύστημα ποικιλιῶν μετὰ τὰς δικτυωτὰς συνδέσεις του, πρέπει απαραίτητως νὰ ὑφίσταται μεγάλη ἑσωτερικὴ ἐπιφάνεια. Ὡς ἐκ τούτου εἶναι σπογγώδες καὶ περιλαμβάνει μεγάλα ποσὰ «ὕδατος διαβροχῆς». Ἡ ἐξοδος αὐτοῦ τοῦ ὕδατος ἐκ τοῦ πηκτώματος ὑπόκειται εἰς τοὺς γνωστοὺς νόμους, τοὺς ὁποίους ὁ Van Bemmelen καὶ Zsigmondy ἐμελέτησαν καὶ περιέγραψαν λεπτομερῶς. Τὰ συμπεράσματά των δὲν ἐπηρεάζονται ἐκ τῶν ὑφισταμένων ἀπόψεων ὡς πρὸς τὸν χημικὸν χαρακτήρα τῶν ἀποτελουσῶν τὰ πηκτώματα ἐνώσεων. Ἡ χημικὴ καὶ ἡ κολλοειδοχημικὴ ἀποψις ἀλληλοσυμπληροῦνται ἀνευ ἀμοιβαίας παρενοχλήσεως.

Πρὸς σύντομον ἐπισκόπῃσιν τῶν συνθηκῶν τῶν πυριμάχων ὑλῶν μετὰ βᾶσιν τὸν πηλὸν παρατηρεῖται τὸ διάγραμμα  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (Εἰκὼν 2). Τὸν πυρίμαχον



πηλὸν ἢ τὴν ἐκ τούτου κατασκευαζομένην Chamotte ἀντιπροσωπεύει εἰς τὴν καθαροτέραν του μορφήν ἢ κολλίνη τῆς συνθέσεως  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ἥτις ἔτι εἰς  $430^\circ\text{C}$  χάνει τὸ χημικῶς ἠνωμένον ὕδωρ. Ὁ ἀπομένον μετακαολίνης διασπᾶται εἰς  $\text{Al}_2\text{O}_3$  καὶ  $\text{SiO}_2$  καὶ ἀνωθεν  $1100^\circ\text{C}$  ἐνοῦνται τὰ δύο συστατικὰ πρὸς μουλλίτην  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Αὐτὸ τὸ ἰνώδες, κρυσταλλικὸν πυριτικὸν ἄλας τήκεται εἰς  $1810^\circ\text{C}$ , ἔχει μεγάλην χημικὴν ἀντοχὴν καὶ δὲν εἶναι μόνον συστατικὸν ὄλων τῶν πυριμάχων ὑλῶν μετὰ βᾶσιν τὸν πηλὸν, ἀλλὰ τὸ κύριον κρυσταλλικὸν συστατικὸν τῆς πορσελάνης, εἰς τὴν ὁποῖαν εὐρίσκεται ἐμβαπτισμένος ἐντὸς ὑελώδους τήγματος τοῦ ἀστρίου.

Τὸ διάγραμμα δεικνύει, ὅτι καθαρὸς πηλὸς τήκεται εἰς  $1750^\circ\text{C}$  καὶ ὅτι προσθήκη  $\text{SiO}_2$  μειώνει τὸ σημεῖον τήξεως μέχρι  $1545^\circ\text{C}$ . Καθαρὸν  $\text{SiO}_2$  ὡς κρυσταλλίτης τήκεται εἰς  $1710^\circ\text{C}$ . Ὁ τεχνικῶς σημαντικὸς πυρίμαχος λίθος Silica περιέχει 95—97%  $\text{SiO}_2$ . Ἀπὸ τῆς ἄλλης πλευρᾶς προσθήκη  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ὑπὸ τὴν μορφήν κορουνδίου ἀνοφώνει τὸ σημεῖον τήξεως, γεγονός χρησιμοποιοῦμενον εἰς τὰς Chamottes ἐκ πηλοῦ. Τὸ ὄριον ἀποτελεῖ καθαρὸν  $\text{Al}_2\text{O}_3$  μετὰ σημεῖον τήξεως  $2050^\circ\text{C}$  καὶ τὸ ὁποῖον σήμερον ἀπέκτησε σημασίαν ὡς «Sinterkorund» καὶ «Alsiat» διὰ τὴν κατασκευὴν πυριατηρίων καὶ σωλῶν.

Τοχυρῶς πυρίμαχοι καὶ ἀεροστεγεῖς μᾶζαι ὡς ἡ λεγομένη Pythagoras masse κάμνον ἐπίσης χρῆσιν τῆς δράσεως τοῦ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  εἰς τὸ νὰ ἀυξάνῃ τὸ σημεῖον τήξεως, πυκνῶνουν ὁμῶς τὸν χάλικα δι' ὑάλου ἀστρίου, ἥτις συγκολλᾷ ἀεροστεγῶς τοὺς κρυστάλλους τοῦ μουλλίτου καὶ κορουνδίου.

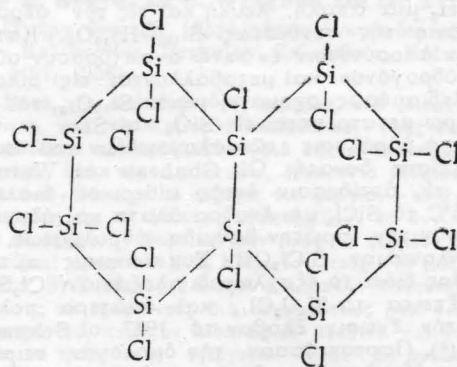
**2. Τὰ ἀλογονίδια τοῦ πυριτίου**

Ἐνῶ τὰ πρῶτα μέλη τῆς ἐκ τοῦ  $\text{SiCl}_4$  ἐκκινούσης ἀμολόγου σειρᾶς  $\text{SiCl}_3\text{H}$  εἶναι ἀπὸ μακροῦ γνωστὰ

καὶ λαμβάνονται εὐκόλως διὰ τῆς διοχετεύσεως  $\text{SiCl}_4$  ἀνωθεν σιδηροπυριτίου ἢ πυριτίου, ἐπιτυγχάνεται ἡ παρασκευὴ ἀνωτέρων ὁμολόγων κατὰ τὸν R. Schwarz διὰ θερμικῆς ἐπιδράσεως ἐπὶ ἀτμῶν  $\text{SiCl}_4$  εἰς συσκευὴν ὀνομαζομένην σωλὴν ἀποτόμου ψύξεως. Τὸ συμπύκνωμα εἶναι πολὺ πυκνόρρευστον καὶ δύναται νὰ διαχωρισθῇ διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως, ὅποτε ἀπομονοῦται ὡς ἀνώτατον μέλος τὸ  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  ἢ κατὰ τὴν ἐργασίαν ἐντὸς ἀτμοσφαίρας ὑδρογόνου τὸ  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ . Ἐκτὸς τούτου δημιουργεῖται ρητινώδες ἐπίχρισμα ἐπὶ τοῦ ψυχροῦ τοιχώματος τοῦ σωλῆνος ἀποτόμου ψύξεως, τὸ ὁποῖον εἶναι ἔτι ἀνώτερον ὁμολόγον διαλυόμενον εἰς αἰθέρα. Ἡ ἀνάλυσις δίδει  $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$ . Πρόκειται περὶ ἀνοργάνου μακρομορίου μοριακοῦ βάρους 2546.

Κατὰ τὴν θερμικὴν διάσπασιν τῶν δεκαμελῶν χλωριδίων δημιουργεῖται συμφώνως πρὸς μελέτην τῶν Schwarz καὶ Gregor (\*) ἓνα ὀλιγώτερον χλωριωμένον παράγωγον τοῦ τύπου  $(\text{SiCl})_x$ . Αὐτὸ τὸ πολυμερές, κίτρινον καὶ εἰς ὄλους τοὺς διαλύτας ἀδιάλυτον μονοχλωρίδιον, δημιουργεῖται κατὰ πολύπλοκον τρόπον μέσω ἐνδιαμέσων μελῶν, τὰ ὁποῖα οἱ Schwarz καὶ Köster (\*\*) ἠδυνήθησαν νὰ ἀπομονώσουν.

Κατὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$  παρατηρεῖται εἰς  $260-280^\circ\text{C}$  ἀποσύνθεσις ὑπὸ ἀφρισμῶν καὶ ἀνάπτυξιν ἀτμῶν. Τὸ ἰξώδες τοῦ ὑπολείμματος αὐξάνει μετὰ τὴν αὐξάνσιν τῆς θερμοκρασίας δημιουργουμένου προϊόντος, τὸ ὁποῖον εἰς συνήθη θερμοκρασίαν ὁμοιάζει μετὰ βαζελίνη καὶ εἶναι διαλυτὸν εἰς βενζόλιον. Εἰς  $320^\circ\text{C}$  δημιουργεῖται ὡς πορτοκαλλόχρους καὶ ἐν ψυχρῷ κίτρινος ἀφρός τὸ ἀδιάλυτον μονοχλωρίδιον. Ἡ πρώτη βαθμὶς ἔχει τὴν σύνθεσιν  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$  καὶ ἀναπτύσσει μετὰ καυστικὸν ἄλκαλι ποσὸν ὑδρογόνου ἀνταποκρινόμενον εἰς αὐτὸν τὸν τύπον. Τὸ μοριακὸν βᾶρος εἰς βενζόλιον εὐρίσκεται 947, συμφωνοῦν καλῶς μετὰ τὸ θεωρητικῶς ὑπολογιζόμενον 935. Τὸ βᾶσει τῆς ἀντιδράσεως  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2 \rightarrow \text{Si}_{10}\text{Cl}_{18} + 2\text{HCl}$  ἀναμενόμενον  $\text{HCl}$  ἀπεμονώθη. Διὰ τὸ  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$  γίνεται δεκτὸς συντακτικὸς τύπος ἀντίστοιχος τῆς δεκαλίτης (εἰκὼν 3). Κατ' ἀναλογίαν τῆς χημείας τοῦ ἀνθρακος θὰ ἠδύνατο νὰ ὀνομασθῇ ὑπερχλωροπυριτιοδεκαλίνη. Διὰ πε-

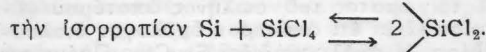


ραιτέρω αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας ἀνωθεν  $280^\circ\text{C}$  λαμβάνει χώραν πυρογενῆς συμπύκνωσις, ὡς προκύπτει ἐκ τῶν αὐξανόμενων μοριακῶν βαρῶν, κατὰ τὴν ὁποῖαν σχηματίζονται συμπετυκνωμένα συστήματα δακτυλίων μετὰ τέρμα τὸ «ἄπειρον»  $(\text{SiCl})_\infty$ . Ἐὰν αὐξηθῇ ἀκόμη ἡ θερμοκρασία λαμβάνεται μέσω ἐρυθρῶν ἐνδιαμέσων προϊόντων εἰς  $700^\circ\text{C}$  πυρίτιον ἐλεύθερον χλωρίου. Τοῦτο εἶναι μὲν σκοτεινόφαιον μετὰ μεταλλικὴν στιλπνότητα, ἀλλὰ ἄμορφον. Μόνον μετὰ τετραήμερον θέρμανσιν εἰς  $800^\circ\text{C}$  ἄρχεται ἡ τακτοποίησις τῶν ἀτόμων τοῦ πυριτίου καὶ ἐμφανίζονται κατὰ τὴν διαβίβασιν ἀκτίνων Röntgen αἱ γραμμαὶ τοῦ κανονικοῦ πυριτίου μετὰ τετραεδρικὴν κατάταξιν.

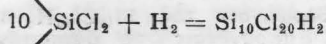
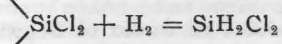
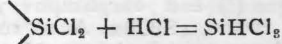
Μίαν λίαν ἐνδιαφέρουσαν μελέτην ἐπὶ τοῦ μηχανισμοῦ σχηματισμοῦ τῶν ἀνωτέρων χλωριδίων τοῦ πυριτίου εἰς τὸν σωλῆνα ἀποτόμου ψύξεως ὀφείλομεν εἰς τὸν Schä-

fer<sup>(4)</sup>. Καίτοι οι Schwarz και Meckbach<sup>(5)</sup> υπέθεσαν ήδη, ότι εις την θερμήν ράβδον Silite του σωλήνος άποτόμου ψύξεως θά έπρεπε να έμφανίζονται ρίζαι ως  $-SiCl_3$

ή  $\left\{ SiCl_2 \right\}$ , αΐτινες κατόπιν συμπυκνούνται προς τα άνωτερα πολυμελή χλωρίδια, έβεβαίωσε τουτο πρώτον ο Schäfer διά λεπτομεροΰς έρεύνης της Ισορροπίας της αντίδρασεως βάσει στατιστικών μετρήσεων, διά της όποίας κατεφάνη, ότι ή αντίδρασις κυριαρχείται από



Τό  $\left\{ SiCl_2 \right\}$  δύναται είτε να ένωθι μεθ' έαυτού, είτε μετά ξένων μορίων ως έξής:

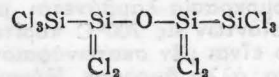


Ή ύπαρξις του  $\left\{ SiCl_2 \right\}$  εις τον έναέριον χώρον άπεδείχθη και υπό των Wieland και Heise<sup>(6)</sup>, οΐτινες κατά την έπίδρασιν  $SiCl_4$  επί Si εις 1000° C διεπίστωσαν την ύπαρξιν των ριζών  $\left\{ SiCl_2 \right\}$  και  $\left\{ SiCl \right\}$  εις τό φάσμα άπορροφήσεως.

### 3. Σιλοξάνια και Άλογονοσιλοξάνια

Κατά την προσεκτικην ύδρολύσιν των άνωτέρων χλωριδίων του πυριτίου άρχικώς σχηματίζονται άνευ διασπάσεως της άλύσου των ατόμων του πυριτίου, ένώσεις, εις τας όποίας άντικαθίσταται τό άλογόνον διά ύδροξυλίου ή όξυγόνου. Οΰτω παρεσκευάσθη από τους Schwarz και Danders<sup>(7)</sup> δι' ύδρολύσεως του  $Si_{10}Cl_{20}H_2$  μία άπαλή, λευκή και εις τον άέρα καιομένη κόνις της συνθέσεως  $Si_{10}(OH)_{10}O_6$ . Κατά την θερμικην άποσύνθεσιν έν κενώ αναπτύσσουσιν αυτά αΐ ουσία ύδρογόνου και μεταβάλλονται εις σιλοξάνια, ως τό ένδιαμέσως σχηματιζόμενον  $Si_{10}O_{16}$ , τό όποιον περαιτέρω μετατρέπεται εις  $SiO_2$  και Si.

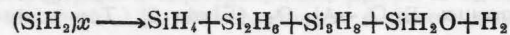
Μερικη ύδρολύσις των άλογονιδίων του πυριτίου είναι επίσης δυνατή. Οι Goubeau και Warncke<sup>(8)</sup> έφεραν εις αντίδρασιν έντός αΐθερικού διαλύματος εις -75° C τό  $SiCl_4$  με ένυδρα άλατα και ήδυνήθησαν να λάβουν την πρώτην βαθμίδα ύδρολύσεως, τό τριχλωροσιλανόλιον  $SiCl_3OH$ . Συμπύκνωσις αυτού του προϊόντος διδει τό έξαχλωροδισιλοξάνιον  $Cl_3Si-O-SiCl_3$ , έπειτα τό  $Si_4O_8Cl_{10}$  και άνωτερα πολυμερή. Την αΐτην ένωσην έλαβον τό 1947 οι Schumb και Steven<sup>(9)</sup>. Παρεσκευάσαν την όμόλογον σειράν αυτών των όξυχλωριδίων ή χλωροσιλοξανίων μέχρι του μέλους  $Si_7O_8Cl_{16}$ . Κυκλική ένωσις δέν έλήφθη. Τό τετραμερές δέν έχει τον τύπον  $Si_4O_4Cl_8$ , αλλά  $Si_4O_8Cl_{10}$ . Ο Schumb έλαβεν επίσης κατά την μερικην ύδρολύσιν του έξαχλωροσιλοξανίου την ένωσην  $Si_4O_8Cl_{10}$ , τουτέστι έν μικτόν μόριον σιλανίου και σιλοξανίου του τύπου:



Τά όλίγα αυτά παραδείγματα έπαρκουν να καταδείξουν, ότι ή τάξις των σιλοξανίων, των όποίων τό πρώτον μέλος άποτελεί τό υπό του Stock τό 1919 άνακαλυφθέν προσιλοξάνιον ( $SiH_2O$ ) και των όποίων τά κατώτερα μέλη είναι από καιρού γνωστα ουσία, ως τό σιλικο-μυρμηκικόν όξύ και τό σιλικο-όξαλικόν όξύ, δύναται κατά βούλησιν να διευρυνθι.

### 4. Σιλάνια και άλκυλοσιλάνια

Ή από καιρού γνωστή μέθοδος διά την παρασκευην των κεκορεσμένων σιλανίων έγκείται εις την έπίδρασιν πυκνού ύδροχλωρικού όξέος εις ύδαρές περιβάλλον ή άμμωνιοβρωμιδίου εις ύγρην άμμωνίαν επί  $Mg_2Si$ . Ο μηχανισμός της αντίδρασεως είναι λίαν πολύπλοκος και διεφωτίσθη μεταξύ των έτων 1922 και 1933 υπό του Schwarz και των συνεργατών του. Άγει μέσω του πρώτου προϊόντος ύδρολύσεως  $(OH)_2Mg_2SiH_2$  και του έκ τούτου προκύπτοντος σιλανίου  $(SiH_2)_x$  εις την σειράν των κεκορεσμένων σιλανίων με ταυτόχρονον σχηματισμόν προσιλοξανίου. Τό κατά την άνω αντίδρασιν ύποθεθέν σιλάνιον δύναται να παρασκευασθι έκ  $CaSi$  και άπολύτου άλκοολικού ύδροχλωρικού όξέος. Δίδει με άραιά όξέα, βάσει της έκτεθέσεως θεωρίας, την σειράν των κεκορεσμένων σιλανίων ως έξής:



Τά άλκυλ-σιλάνια έχουν ένδιαφέρον ως μεταβατικά μέλη από τα σιλάνια προς τας καθ' έαυτό οργανικάς ένώσεις του πυριτίου του τύπου των σιλικονών. Τό βάσει του τύπου άπλούστερον μέλος αΐτης της τάξεως είναι τό υπό του Fritz<sup>(10)</sup> παρεσκευασθέν πολυμερές  $(SiCH_3)_n$ . Δημιουργείται κατά την αντίδρασιν  $SiH_4$  και αΐθυλενίου εις 450° C ως κίτρινον, θερμόχρωμον, εις οργανικούς διαλύτες άδιάλυτον προϊόν, τό όποιον βάσει τύπου και συμπεριφορής αντιστοιχεί εις τό μονοχλωρίδιον του πυριτίου  $(SiCl)_n$ .

### 4. Άλκοξυσιλάνια (έστέρες του πυριτικού όξέος)

Θά υπερέβαινον τό πλαίσιον αΐτης της συντόμου έπισκοπήσεως, εάν ήθελον πραγματευθι τό έκτενές κεφάλαιον των κατά τον τελευταίον καιρόν πολλών έρευνηθεισών σιλικονών. Περιορίζομαι εις την υπόδειξιν, ότι τας βασικάς μελέτας του Kipping των έτων 1901 έως 1944 συνέχισε μέγας αριθμός Άμερικανών, Άγγλων, Γερμανών και Ρώσων έπιστημόνων. Ταύτας συνοπτικώς έπραγματεύθη ο E. G. Kochow εις τό γνωστόν του βιβλιον «An Introduction to the Chemistry of the Silicones».

Ήπιθυμώ όμως περαίνων να ειπω τινά περι του παλαιού κεφαλαίου των έστέρων του πυριτικού όξέος, τό όποιον τελευταίως έμελετήθη και διηρυνθη σημαντικώς.

Ή υπό του Ebelmen τό 1846 περιγραφείσα παρασκευη των έστέρων του πυριτικού όξέος έκ  $SiCl_4$  και άλειφατικών άλκοολών είναι ακόμη σήμερα ή σπουδαιότατη μέθοδος συνθέσεως των έστέρων του όρθο-πυριτικού όξέος.

Κατά τας τελευταίας δεκαετίας παρεσκευάσθησαν περίπου εκατόν κατά πλειονότητα άλειφατικοί έστέρες.

Αριθμός νέων άρωματικών έστέρων, έν μέρει άρκούντως πολυπλόκων, συνετέθη τό 1953 υπό των Schwarz και Kuchen<sup>(11)</sup>. Έφ' όσον οι έστέρες αυτοί άποτελοδν έλαια ύψηλου σημείου ζέσεως, δύναται να χρησιμοποιηθοδν ως λουτρά θερμάνσεως ή ως άποσβέστα κραδασμών (άμορτισέρ). Έστέρες ρητινώδους χαρακτήρος δύναται να χρησιμοποιηθοδν διά βερνίκια.

Ο μηχανισμός της μεταβάσεως των όρθοεστέρων προς πολυεστέρας διά μερικης ύδρολύσεως διεφωτίσθη τό 1929 από τους Konrad, Bächle και Signer. Ουσιώδης ήτο ή διαπίστωσις, ότι κατά την συμπύκνωσιν, ήτις άκολουθει την σαπωνοποίησην, έλευθεροδται ύδωρ, τό όποιον έκ νέου σαπωνοποιεί. Τό σύνολον του άντιδρώντος ύδατος είναι οΰτω διπλάσιον του προστεθέντος. Ένψ 0,5 μορίου ύδατος έπαρκει όπως δημιουργήση έκ του όρθοεστέρος τόν διεστέρα, άγει 1 μόριον ήδη εις πολυεστέρα μοριακού βάρους άνω των 10.000. Ολοι αΐ κατώτεροι βαθμίδες λαμβάνονται με ποσόν ύδατος αντιστοιχούν εις 0,5 μέχρι 1 μορίου  $H_2O$

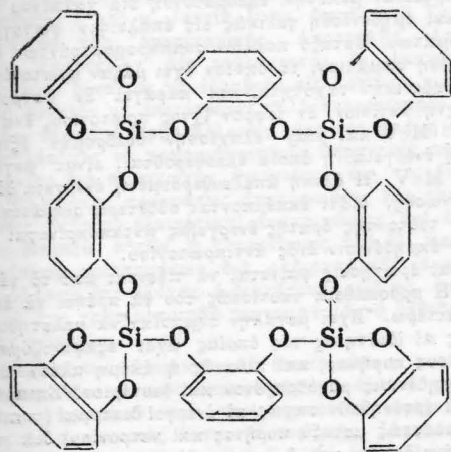


π. χ. η όκταμελής άλυσος με 7/8 μορίου H<sub>2</sub>O ανά 1 μόριο Si (OR)<sub>4</sub>.

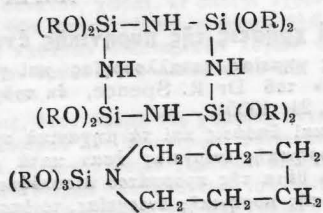
Οι πολυεστέρες δύνανται να έχωσι γραμμική ή κυκλική δομήν. Οι Schwarz και Kessler<sup>(12)</sup> έδειξαν δια δοκιμών επί ισοπροπύλ— και ισοβουτυλεστέρων, ότι ο τετραεστέρ είναι κυκλικός και πολυμερίζεται εις ύψηλάς θερμοκρασίας προς όκταεστέρα, του πολυμερισμού επιτυγχανομένου δι' άποσπάσεως αιθέρος. Η αντίδρασις δύνανται να παρακολουθηθί μέχρι της βαθμίδος ενός ρητινώδους τριάκοντα διεστέρος του συνόπτικού τύπου 32 SiO<sub>2</sub> · 16 R<sub>2</sub>O.

Εις όλους αυτούς τους πολυεστέρας και τα αιλο-έξια πρόκειται περί ενώσεων, εις τας οποίας τα άτομα του πυριτίου είναι συνδεδεμένα άναμεταξύ των δια γεφυρών έξ οξυγόνου. Δύνανται όμως να υπάρχουν περιπτώσεις, εις τας οποίας ή συνδέσεις γίνονται μέσω οξυγονούχων οργανικών ριζών, ούτως ώστε δημιουργείται νέα τάξις πολυεστέρων. Εις τούτους ανήκουν τα έκ μέρους του Schwarz και Kuchen εφρεθέντα παράγωγα των διοξυβενζολίων, π. χ. το παράγωγον της πυροκατεχίνης, το όποιον άποτελείται από έτεροκυκλικόν δακτύλιον με 4 άτομα πυριτίου και 4 ομάδας —O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—.

Κατ' ανάλογον τρόπον λαμβάνεται κατά την αντίδρασιν σαλικυλομεθυλεστέρος με S.Cl<sub>4</sub> έστέρ, εις τόν όποιον 6 άτομα πυριτίου συνδέονται κυκλικώς δι' ομάδων —O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—COO—.



Ενώσεις ανάλογοι των έστέρων άλλα με άζωτον, εις τας οποίας αντί της γεφύρας έξ οξυγόνου υπάρχει τοιαύτη έκ της λινο-ομάδος, δύνανται να ληφθούν κατά τους Schwarz και Weigel<sup>(13)</sup> δι' αντιδράσεως οργανοχλωροσιλανίων και άμμωνίας, προς οργανο-σιλικό-άμινια και περαιτέρω συμποκνώσεως των τελευταίων προς δισιλαζάνας. Ούτω σχηματίζονται έκ διαμιδίων κυκλοσιλαζάναι π. χ. ή όκτα-ισοπροποξυ-κυκλοτετρα-σιλαζάνη του τύπου:



Η δοθείσα σύνοψις επί της σημερινής βαθμίδος έρεύνης της χημείας του πυριτίου, έδειξεν, ότι οι χημικοί οι έργαζόμενοι με τα νεώτατα μέσα έπ' αυτού του πεδίου έσημείωσαν ένδιαφερούσας και συχνά άπροόπτους επιτεύξεις. Συγχρόνως κατεφάνη, ότι τα

προβλήματα δέν εξηνητήθησαν εισέτι. Ούτω δύνανται να προβλεφθί, ότι ή μέλλουσα έρευνα θα οδηγίση εις περαιτέρω διαμόρφωσιν της χημείας του στοιχείου, το όποιον ποσοτικώς είναι το κύριον συστατικόν δομής της γής και ειχεν από χιλιετηρίδων εις τας ενώσεις του τεχνικήν σημασίαν δια τόν άνθρωπον.

E. ΤΟΥΛΑ

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. Weiss u. A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 276, 95 (1954).
2. R. Schwarz u. V. Gregor, Z. anorg. allg. Chem. 241, 1 (1939).
3. R. Schwarz u. A. Köster, ebenda 270, 2 (1952).
4. H. Schäfer, ebenda 274, 265 (1953).
5. R. Schwarz u. H. Meckbach, ebenda 232, 241 (1937).
6. K. Wieland u. M. Heise, Angew. Chemie. 63, 43 (1951).
7. R. Schwarz u. Ch. Danders, Z. anorg. allg. Chem. 253, 273 (1947).
8. J. Goabeau u. R. Warncke, ebenda 259, 109 (1949).
9. W. C. Schumb u. A. J. Stevens, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3178 (1950).
10. G. Fritz, Z. Naturforsch. 8b, 776 (1953).
11. R. Schwarz u. W. Kuchen, Chem. Ber. 86, 1144 (1953).
12. R. Schwarz u. A. Kessler, Z. anorg. allg. Chem. 263, 15 (1950).
13. R. Schwarz u. F. Weigel, ebenda 268, 291 (1952).

## ΧΗΜΙΚΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΝΕΑ

### Αντιπρωτόνια

Άρθρον του καθηγητού O. Chamberlain, καθηγητού E. Segré, Dr C. Wiegand και Dr T. Ypsilantis.

(Τμήμα Φυσικών, Έργαστήριον Άκτινοβολίας, Πανεπιστήμιον Καλιφορνίας, Berkeley, Καλιφορνία, Nature, Vol. 177, No 4497, 1956).

Μετά την ανάπτυξιν της θεωρίας του Dirac, περί ήλεκτρονίου, και την λαμπράν επιβεβαίωσιν μιὰς έκ των έκπληκτικώτερων του προβλέψεων, δια της ανακαλύψεως του ποζιτρονίου από τόν Anderson, έθεωρείτο βέβαιον ότι και το πρωτόνιον θα ειχε το συζυγές του φορτίον—το αντιπρωτόνιον. Αί ιδιότητες, αι όποίαι χαρακτηρίζουν το αντιπρωτόνιον είναι αι εξής: 1) Φορτίον ίσον προς το φορτίον του ήλεκτρονίου (και άρνητικόν). 2) Μάζα ίση προς την μάζαν του πρωτονίου. 3) Σταθερότης έναντι αὐτομάτου άποσυνθέσεως. 4) Δυνατότης να εξαφανισθί δια συγκρούσεως μεθ' ενός πρωτονίου ή νετρονίου, παράγον πιθανώς Π-μεσονία και αποδίδον κατά κάποιον τρόπον την ενέργειαν 2 mc<sup>2</sup>. 5) Δυνατότης να παραχθί κατά ζεύγη με συνήθη νουκλεόνια. 6) Ανάπτυξις μαγνητικής όρμης ίσης άλλ' αντίθετου της του πρωτονίου. 7) Η τιμή της στροφικής του όρμης να ίσοῦται προς την του ήλεκτρονίου = 1/2. Όλοι αύται αι ιδιότητες δέν είναι άνεξάρτητοι, αλλά δύνανται εῖλαι να εξετασθούν τελικώς δια πειραμάτων.

Εις τας κοσμικές ακτίνας, όπου τοιαύτα αντιπρωτόνια θα ήτο δυνατόν να εῖρεθούν, παρατηρήθησαν ώρισμένα φαινόμενα, τα όποια θα ήδύναντο να αποδοθούν εις αντιπρωτόνια. Άλλ' ή έρμηνεία των είναι άμφίβολος.

Το άπόλυτον ελάχιστον όριον ενεργείας, το όποιον χρειάζεται δια να παραχθούν αντιπρωτόνια εις το εργαστήριον, είναι 2 mc<sup>2</sup>=1,88 BeV. Άλλ' ο μηχανισμός συγκρούσεως και ή διατήρησις της όρμης, επηρεάζουν το όριον τούτο το όποιον υφούται εις 5,6 Be μεν εάν ή αντίδρασις είναι σύγκρουσις μεταξύ δύο νουκλεονίων, εις 4,4 BeV δε εάν ή αντίδρασις προχωρή εις δύο βαθμίδας δια παραγωγής ενός Π-μεσονίου κατά την σύγκρουσιν δύο νουκλεονίων ακολου-

θουμένην από σύγκρουσιν Π - μεσονίου και νουκλεονίου, κατά την οποίαν παράγεται το ζεύγος νουκλεόνιον - αντινουκλεόνιον. Τα κατώτατα ταύτα όρια δύνανται να ελαττωθούν σημαντικώς δι' έσωτερικών κινήσεων των νουκλεονίων εντός του πυρήνος.

Ότε έσχεδιάσθη το bevatron του Berkeley, ύπελογίσθη να έχη ενέργειαν 6 BeV, με την έλπίδα ότι ή ενέργεια αυτή θα ήρκει προς παραγωγήν αντιπρωτονίων. Αι μέθοδοι άνιχνεύσεως του αντιπρωτονίου δύνανται να χρησιμοποιήσουν οϊανδήποτε εκ των 7 ιδιοτήτων, τās όποίας προηγουμένως άνεφέραμεν. Έφαινετο ότι αι ιδιότητες (1), (2) και (3) ήδύναντο να επιβεβαιωθούν ευκολώτερον των άλλων. Θα ήτο λίαν επιθυμητόν να επιβεβαιωθώ ή (4). Έξ άλλου είναι πολύ δύσκολον επί του παρόντος να παρατηρηθούν αι ιδιότητες (5)-(7).

Υπάρχουν κλασσικαι μέθοδοι μετρήσεως φορτίου και μάζης ή πρώτη αρχή των όποιων άνάγεται εις τον J. J. Thomson. Αύται συνεπάγονται την ταυτόχρονον με τρησιν επί του αυτού σωματίδιου, δύο οϊωνδήποτε εκ των κάτωθι ποσοτήτων: όρμην, ταχύτητα ή ενέργειαν, αι όποιαί έξ άλλου επιτυγχάνονται διά παρατηρήσεως ήλεκτρικών ή μαγνητικών έκτροπών, χρόνον διαδρομής, έμβεβείας, διασκεδασμού εις φωτογραφικόν γαλάκτωμα κλπ. Όσον άφορξ το φορτίον, άρκει να εδρεθώ εάν είναι θετικόν ή άρνητικόν και να μετρηθώ χονδροειδώς μόνον ή άπόλυτος τιμή του, διότι υποτίθεται θεβαίως ότι θα είναι άκέραιον πολλαπλάσιον του φορτίου του ήλεκτρονίου.

Κατόπιν λεπτομεροδς συζητήσεως άπεφασίσθη ότι ή όρμη p και ή ταχύτης v άπετέλουον τον επιτυχέστερον συνδυασμόν τής μάζης. Το πρώτον επιτυχές πείραμα εξετέλεσθη κατά το τέλος του Σεπτεμβρίου 1955 ως άκολούθως: Η όρμη σωματίων παραχθέντων διά βομβαρδισμού χαλκίνου στόχου με πρωτόνια άνεργείας 6,2 BeV έμετρείτο, διά τής διόδου των μεταξύ δύο έκτρεπόντων μαγνητικών πεδίων και δύο μαγνητικών φακών. Το σύστημα τούτο επέστρεπε να διέλθουον έξ αυτού μόνον σωματϊα διά τὰ όποια  $p=1,19 \text{ BeV}/c$ , εάν το φορτίον των ίσοιτο προς το του ήλεκτρονίου και ως προς την ποσότητα και ως προς το σημειον. Η ταχύτης ύπελογίζετο διά μετρήσεως του χρόνου διαδρομής μεταξύ δύο σπινθηριστών, των όποιων ή άπόστασις ήτο 40 ποδών. Το μέγεθος παλμού εις τούς σπινθηριστάς έδεικνυε ότι τὰ σωματϊα έφερον έν μόνον φορτίον.

Η βασική δυσχέρεια του πειράματος έγκειται εις το γεγονός ότι τα αντιπρωτόνια συνοδεύονται από πολλά Π - μεσόνια—44.000 Π - μεσόνια κατά αντιπρωτόνιον υπό τās ευνοϊκώτερας συνθήκας. Διά τον λόγον αυτόν πρέπει να ληφθούν μέτρα εξουδετερώσεως των άσχετών επιδράσεων. Έν εκ των σπουδαιωτέρων μέτρων είναι ή παρεμβολή εις την άκτίνα δύο

μετρητών Cerenkov: δ εις τίθεται εις άνεργειαν από σωματϊα με  $v/c = \beta > 0,79$  και δ άλλος είναι ειδικου τύπου και τίθεται εις άνεργειαν από σωματϊα  $0,75 < \beta < 0,78$ . Τὰ Π - μεσόνια με  $p = 1,19 \text{ BeV}/c$  έχουν  $\beta = 0,99$  ενώ τὰ αντιπρωτόνια τὰ έχοντα την ίδιαν τιμήν p έχουν  $\beta 0,78$ , οι δέ αντίστοιχοι χρόνοι διαδρομής των, δι' άπόστασιν 40 ποδών, είναι  $40 \times 10^{-9}$  δευτερόλεπτα και  $51 \times 10^{-9}$  δευτερόλεπτα. Τὰ σωματϊα των όποιων το β είναι μεταξύ 0,75 και 0,78 θέτουον εις κίνησην τον δεικτην ενός φωρατου ταλαντώσεων εις τον όποιον καταγράφεται δ χρόνος διαδρομής μεταξύ δύο μετρητών σπινθηρισμών άποστάσεως 40 ποδών. Ο χρόνος ούτος διαδρομής έμφανίζεται ως ή άπόστασις μεταξύ των δύο ακουστικών ένδειξεων, τὰ όποια όφείλουται εις την διέλευσιν διά των μετρητών. Έξ αυτού του χρόνου διαδρομής ύπολογίζεται ή μάζα με άκρίθειαν 10 τοις εκατόν διά κάθε σωματϊον. Έως τώρα παρατηρήθησαν περίπου 250 σωματϊα, και ή μέση μάζα είναι γνωστή με άκρίθειαν 5 τοις εκατόν. Είναι δε ίση προς  $1840 \pm 90$  μάζας ήλεκτρονίου.

Η λειτουργία δλοκλήρου τής συσκευής έλέγχεται διά διελεύσεως έξ αυτής θετικών πρωτονίων εις χωριστήν διαδρομήν. Τὰ πρωτόνια ταύτα επιτυγχάνονται από ένα βοηθητικόν στόχον, και αι τροχιαί των έχουν έκληγή ούτως ώστε να έχουν την ίδιαν όρμην με το αντιπρωτόνιον.

Τὰ σωματϊα είναι δυνατόν να παρατηρηθούν μετά χρόνον  $10^{-7}$  δευτερολέπτων διαδρομής. Ούτω εκφεύγουσ τής παρατηρήσεως σωματϊα έχοντα μέσην ζώην πολύ βραχυτέραν των

$10^{-8}$  δευτερολέπτων, κυρίως τὰ γνωστά ύπερόνια. \* Ούτω αι μετρήσεις αύται συμφωνούν με τὰ προαναφερθέντα σημεία (1), (2) και (3) Είναι φυσική ή ταύτισις του νέου σωματίου με το αντιπρωτόνιον μολονότι δεν είναι έντελώς άποδοδειγμένη.

Υπάρχουν επίσης μερικαι ένδειξεις επί τής τετάρτης ιδιότητος, την όποιαν άνεφέραμεν, δηλαδή την τελικήν αντίδρασιν του σωματίου. Σωματϊα, τὰ όποια εξελέγησαν ως αντιπρωτόνια από την συσκευήν την άναφερομένην εις την μελέτην των συγγραφέων την δημοσιευθεσαν εις το Phys. Rev. 100, 947 (1955), άπεστάλησαν εις ένα όγκον θαρσείας όάλου και έμετρήθη ή έντός τής όάλου άναπτυχθεσα άκτινοβολία

Cerenkov. Η άκτινοβολία αυτή δεν ανταποκρίνεται θεβαίως εις το σύνολον τής έκλυθείσης άνεργείας. Εις την πραγματικότητα είναι μόνον έν μικρόν μέρος έξ αυτής. Μολοντούτο κατεσκευάσθη μία καμπύλη και ή δρατή άνεργεια ύπελογίσθη βάσει του μεγέθους κυμάσεως. Εδρέθησαν τιμαί έως 800 MeV. Τούτο ανταποκρίνεται προς τούς άναμενομένους τρόπους εκμηθένσεως του αντιπρωτονίου και προς την άνεργειαν, ή όποια θα μετεβάλλετο εις ευκόλως άνιχνευομένην άκτινοβολίαν Cerenkov. Άλλά τούτο δεν είναι ακόμη άρκετόν ώστε να γίνη ή ταύτισις επ' αυτής μόνον τής βάσεως.

Επί του τελικού φαινομένου, το όποιον συνοδεύει την άπορρόφησιν του αντιπρωτονίου έγένετο και άλλου είδους παρατήρησις, διά τής τεχνικής τής φωτογραφικής πλακόδ.

Η ταχύτης σωματίων ώρισμένης όρμής, τὰ όποια εξελέγησαν διά συσκευής όμοίας προς την περιγραφείσαν εις την προαναφερθείσαν μελέτην, έπεδραδύθη διά χαλκίνου άπορροφητου, και έμηνδενίσθη τελικώς εις έπάλειψιν φωτογραφικών γαλακτωμάτων. Μεταξύ πολλών συμπαρομαρτούντων Π - μεσονίων εδρέθη σωματίον, το όποιον έχει μάζαν πρωτονίου, φθάνει εις μηδενικήν ταχύτητα, και παράγει έν άστρον με 6 μαδρα ίχνη άκτίων, έν τεφρόν ίχνος πρωτονίου, ένα π—μεσόνιον 58 MeV και μίαν έλαχίστην διαδρομήν εξιονισμού. Η δρατή άνεργεια, ή όποια έλευθεροϋται, είναι μεγαλύτερα των 830 MeV. Η όλική άπελευθερουμένη άνεργεια δεν δύνανται να γνωσθώ, διότι εκπέμπονται ούδέτερα σωματϊα. Άλλά το ποσόν τούτο τής δρατής άνεργείας ανταποκρίνεται επίσης προς την εκμηθένεισιν ενός αντιπρωτονίου.

Πολλαι έρωτήσεις φαίνεται να τίθενται από το νέον σωματίον. Η προσπάθεια ταυτίσεως του θα πρέπει να επιβεβαιωθώ περαιτέρω. Έχει μεγάλην σημασίαν να μελετηθούν λεπτομερώς αι ιδιότητες τās όποιας έχει εξαφανιζόμενον διά πολυπλόκους πυρήνας, και πιθανώς ή ακόμη πλέον ένδιαφέρουσα εκμηθένεισις με ύδρογονόν και δευτερίον. Έπιπροσθετως πρέπει να έρευνηθούν σαφώς αι άνεργοί διατομαί (=πιθανότητες συγκρούσεως μεταξύ πυρήνος και νετρονίου) διά την πυρηνικήν αντίδρασιν και δ μηχανισμός παραγωγής.

Η ύπαρξις του αντιπρωτονίου συνεπάγεται με θεωρητικήν θεβαίότητα την ύπαρξιν του αντινετρονίου. Πιθανώς ή δέσμη νετρονίων του bevatron εις Berkeley περιέχει ικανόν αριθμόν έξ αυτών, άλλ' δ διαχωρισμός των από τὰ συνθήκη νετρονια φαίνεται πολύ δύσκολος. Είναι πιθανόν ότι ή καλύτερα προσέγγισις θα επιτευχθώ ως εξής: 1) Μετατροπή αντιπρωτονίου εις αντινετρονίου διά συγκρούσεως με πρωτόνιον. ή 2) Μετατροπή αντινετρονίου εις αντιπρωτόνιον διά συγκρούσεως με σύνθετα νετρονιον. Εις την (1) θα πρέπει να άνιχνεύσομεν το τελικόν αντινετρονιον, εις δε την (2) το τελικόν αντιπρωτόνιον.

ΜΑΡΙΑ ΠΕΡΤΕΣΗ

### Ειρηνικαι χρήσεις τής πυρηνικής άνεργείας

(Συνεδρίασις χημείας, μεταλλουργίας και γενικής τεχνολογίας. Άρθρον του Dr R. Spence, εκ του Nature 176, No 4482, Sept, 24, 1955).

Αι οικονομικαι άπόψεις και τὰ μηχανικα σχέδια των άντιδραστήρων πυρηνικής άνεργείας ήσαν κατά φυσικήν συνέπειαν το κύριον θέμα τής προσφάτου Διασκεψεως περι ειρηνικών χρήσεων τής πυρηνικής άνεργείας, το όποιον συνεκλήθη εις Γενεύην. Αι έπιστήμαι και οι τεχνολογικοί κλάδοι, διά

\* Τὰ ύπερόνια είναι άσταθή σωματϊα με μάζαν κατά τι μεγαλύτεραν από την μάζαν του πρωτονίου. Είναι διαφόρων ειδών και εδρέθησαν εις τās κοσμικās άκτίνας. Παρασκευάζονται και χημητάς.

ταίς όποιους έγινάντο λόγος, άπησχόλησαν παραλλήλους χωρικές συσκέψεις, οι όποιαί ήρχισαν εις τας 11 Αυγούστου και ήταλειώσαν εις τας 20 του ίδιου μηνός. Το τμήμα Α ήτο άφι- κρημένον εις τήν φυσικήν και τόν ύπολογισμόν τών αντίδρα- στήρων. Εις τό τμήμα Β συζητήθησαν προβλήματα πρώτων ύλών. Χημείας, χημικής τεχνολογίας, μεταλλουργίας και άπο- θέσεως του άρχήστου όλικου, ένφ τό τμήμα Γ ήσχολήθη με ήπειρικά και βιολογικά προβλήματα και με τήν εφαρμογήν τών ραδιοϊσοτόπων.

Έως πρό τινος δέν θα καθίστατο δυνατόν νά αναπτυ- χθών χρήσιμοι διεθνώς συζήτησεις επί μερικών έξ αυτών τών θεμάτων, άλλ' ή κατάστασις ήλλαξε τόσον ταχέως κατά τούς τελευταίους μήνας, ώστε οι Η.Π.Α., ή Μεγάλη Βρεταν- νία και ο Καναδάς ήσαν εις θέσιν νά παρουσιάσουν ούσιαστι- κώς μεγάλην ποσότητα τεχνικών πληροφοριών. Ότε δέ έγινώ- σθη ότι θα ήπήρχε σημαντική συμβολή εκ μέρους τής Ε.Σ.Σ.Δ. ή ήπιτυχία τής Διασκέψεως κατέστη θεθαία. Αναμφιβόλως, οι περισσότεροι πληροφοροί, εις όλα σχεδόν τά πεδία παρε- σέθησαν υπό τών Η.Π.Α., περιλαμβάνοντο δέ εις ταύτας και πολλά πραγματογνωμοσύναι ιδιαιτέρως περιεκτικά.

Όσον άφορᾷ τήν ρωσικήν συμβολήν ήτο τόσον μεγάλη όσον και ή βρετανική, άλλ' επί ολιγωτέρων πεδίων. Δέν ήπήρχον π. χ. ρωσικοί έργασίαι επί χημικών μεθόδων ή περι- άποθέσεως άρχήστου όλικου. Η συμβολή εκ μέρους τών άλ- λων χωρών ήτο άρκούντως μεγάλη και άρκούντως σημαντική, ώστε νά δώση εις τήν Διάσκεψιν άληθώς διεθνή χαρακτήρα.

Μία από τας σημαντικώτερας εργασιάς, τας παρουσιασθεί- σασ εις τό τμήμα Β, και ίσως και εις όλόκληρον τήν Διά- σκεψιν, ήπήρξεν ή του κ. Jessie Jons, διευθυντού Τμήματος Πρώτων Ύλών τής 'Αμερικανικής 'Αποστολής 'Ατομικής Ένεργείας. Ύπελόγιζεν ότι τουλάχιστον έν εκατομμύριον τόνοι ούρανίου θύνανται νά εξαχθούν εις λογικήν τιμήν, και ότι θα ήτο δυνατόν νά ήπιτύχωμεν πολύ περισσότερον. Τοϋτο σημαίνει ότι δέν θα ήπάρξη έλλειψις ούρανίου άκόμη και διά σχέδια προβλέποντα νά χρησιμοποιηθούν σημαντικά ποσά φυ- σικού ούρανίου διά παραγωγήν ένεργείας, ως τό υπό τής Μεγάλης Βρεταννίας προσφάτως ανακοινωθέν. Εις τας ρωσι- κās έκθέσεις ήπήρξαν έξαιρετικά ανακοινώσεσι επί όρυκτών ούρανίου Μεταξύ αυτών ή ανακοινώσις του Η. Sankhoff επί έντοπίσεως κοιτασμάτων διά ραδιοχημικής άναλύσεως ύπογειων ύδάτων ήτο εξόχως ένδιαφέρουσα, ίδίως διότι δέν φαίνεται νά έχη χρησιμοποιηθή συστηματικώς ή μέθοδος αυτή από άλλων χωρών.

Αεπιμερέσταται άμερικανικαι ανακοινώσεσι περι παρα- γωγής θαρέος ύδατος, περι παραγωγής μετάλλων χρησίμων δι' άτομικήν ένεργείαν και περι γραφίτου άνεγνώσθησαν συγχρόνως με σημαντικās ανακοινώσεσι τής 'Αγγλίας, του Καναδά, τής Γαλλίας και τής Ε.Σ.Σ.Δ. Οι ανακοινώσεσι αυ- ται, ως και οι συζητήσεις, οι όποιαί ήπηκολούθησαν, θα ήπι- τρέψουν εις τας χώρας εκείνας, οι όποιαί ήλπίζουν νά άρχί- σουν έν ιδιόκων των πρόγραμμα άτομικής ένεργείας, νά εκτι- μήσουν κατά πόσον είναι δυνατή ή παραγωγή μερικών εκ τών έν λόγφ άπαραιτήτων όλικών.

Εις μερικές οικονομικές συζητήσεις τών όλομελειών τών συσκέψεων ήδειχθη καταφανώς ότι οι παράγοντες τούς όποιους θα ύπελόγιζον εις τας εκτιμήσεις των οι χώραι οι όνομαζό- μεναι ύποανάπτυκτοι, είναι όλως διαφορετικοί εκείνων, οι όποιοι ήθεωρουντο σημαντικοί από χώρας με τεχνικήν πρό- σδον.

Όβτω, είναι δυνατόν, χώραι, οι όποιαί έχουν τοπικά άπο- θέματα μιας εκ τών άπαραιτήτων πρώτων ύλών, νά μη πα- ρεμποδισθούν εκ καθάρων οικονομικών λόγων διά νά άπο- κτήσουν ιδικά των έργοστάσια καθαρισμού και έμπλουτισμού τών μεταλλευμάτων.

Η κατάστασις, όσον άφορᾷ τας χημικές αντιδράσεις άκτι- νοβοληθέντος καυσίμου αντιδραστήρων, φαίνεται μάλλον διά- φορος. Μολονότι τό έργοστάσιον χημικών έπεξεργασιών είναι έν εκ τών σπουδαιότερων παραγόντων του συνόλου τής βιο- μηχανικής πυρηνικής ένεργείας και παρ' όλον ότι οι ανακοι- νωθεταί πληροφοροί ήσαν πληρέσταται, ή συζήτησις εις τά τμήματα τά άσχοληθέντα με τό θέμα τουτο περιωρίσθη μετα- ξύ τών ειδικών, κυρίως τών προσερχομένων έξ Η.Π.Α. και 'Αγγλίας. Ίσως τουτο νά ώφείλετο εις τό ότι τό θέμα αυτό συζητήθη κατά τήν προτελευταίαν ήμέραν τής Διασκέψεως,

όποτε οι σύνεδροι είχαν πλέον κουρασθή. 'Αλλ' είναι πιθανώ- τερον άκόμη νά ώφείλετο και εις τήν γενικήν παραδοχήν τής άπόψεως ότι τοιαύτα έργοστάσια πρέπει πρώτον νά σχε- διασθούν, νά κτισθούν και πιθανώς νά λειτουργήσουν άπο- κλειστικώς έντός τών τεχνικώς προοδευμένων χωρών.

Οι συσκέψεις επί τής άποθέσεως άρχήστου όλικου ήσαν διδακτικώταται, μολονότι τό κυριώτερον μέρος αυτών ήδόθη υπό τών Η.Π.Α. και τής 'Αγγλίας. Η έκθεσις περι ένός λε- πτομερώς έπεξεργασμένου συστήματος άποθηκείσεως ύγρών μεγάλης ραδιενέργειας, τό όποιον έχσι εφαρμοσθή εις τά με- γάλα έργα του Hanford εις Η.Π.Α., ήτο εξόχως ένδιαφέ- ρουσα. Πολλοί ήμιληται ύπεστήριζαν έμφαντικώς ότι ή κλι- μαξή και ή δαπάνη δυνατότητος άποθηκείσεως και άποθέ- σεως όλικών ισχυράς ραδιενέργειας εξαρτώνται κυρίως εκ τής φύσεως του αντιδραστήρος και του χημικού έργοστασιου με τό όποιον συνδέονται. Έξ άλλου παρεδέχθησαν ότι έστω και τά πλέον έπεξεργασμένα συστήματα θα προσέθετον ελά- χιστον μόνον ποσοτόν τοίς εκατόν εις τήν δαπάνην τής πα- ραγωγής ένεργείας. Το πραγματικόν πρόβλημα συνίσταται εις τόν ύφιστάμενον κίνδυνον και εις τας δυσχερείας, οι όποιαί θα προκύψουν, εάν κατά τύχην εξαπλωθούν εις τό έδαφος τά ισχυράς ραδιενεργά ταύτα ύγρὰ. Ύπήρξε γενική συμφωνία νά υιοθετηθή ή πολιτική εις τά σχέδια πυρηνικής ένεργείας: Συγκέντρωσις και διαχωρισμός του καϊσιου 137 και στροντίου 90. 'Αποθήκευσις του ολιγώτερον επικινδύνου ύπολειμματος διά 10 ή 15 έτη με τελικήν έναπόθεσιν εις μεγάλο βάθος ή καταπόνησιν εις τήν θάλασσαν, ίσως μετά τήν άπομόνωσιν τών χρησιμώτερων ίσοτόπων.

Έν αντιθέσει προς τά τμήματα χημικών έπεξεργασιών και άποθέσεως άρχήστου όλικου, ή ρωσική συμβολή ήπήρξεν άξιολογητέωτος εις τά τμήματα τά όποια έχουν θέμα τόν εργαστηριακόν εξοπλισμόν εις τόν χειρισμόν ισχυράς ραδι- ενεργών όλικών και τά άποτελέσματα άκτινοβολίας τών δια- φόρων όλικών. Μολονότι τίποτε τό έντελώς νέον δέν άνε- κδιωνόθη, ήτο φανερόν ότι τά ρωσικά εργαστήρια έχουν κα- λήν εξάρτυσιν διά τοιαύτας έρευνας και ότι γίνεται εκεί πολλή και χρήσιμος έργασία. Όμοίως, ήτο καταφανές ότι εις θέματα άνοργάνου χημείας, ραδιοχημείας και αναλυτικής χημείας, οι Ρώσοι έπιστήμονες έχουν πολύ προχωρήσει. 'Ανεκίνωσαν π. χ. ένδιαφερούσας εργασιάς επί στοιχείων ως τό ρουθηνιον, τό άμερικιον και τό τεχνέτιον και μίαν νέαν εφαρμογήν τής τεχνικής άραιώσεως ίσοτόπων, εις τήν φα- σματογραφικήν μέθοδον εκπομπής, προς άνάλυσιν ίσοτόπων. Εις τά περισσότερα εκ τών τμημάτων αυτών οι 'Αμερικανοί έπιστήμονες παρουσίασαν έξαιρετικās μελέτας έπισκοπήσεως. Ύπήρξεν έπίσης σπουδαία ή συμβολή του 'Ηνωμένου Βασι- λείου, κυρίως ή ανακοινώσις επί τής χημείας του ρουθη- νίου. Η σημειωθετα πρόδος ήτο πολύ μεγαλύτερα από εκείνην ή όποία ήσημειώθη εις όλας τας άλλας εργασιάς επί του στοιχείου τουτου τας άναφερθείσας εις τήν Διά- σκεψιν.

Ό πολυογράφος Barber, ο έποιος έπεδείχθη εις τήν έκθεσιν του 'Ηνωμένου Βασιλείου εις τό Μέγαρον τών Έθνων, προσκάλεσεν έπίσης μεγάλην προσοχήν εκ μέρους τών αναλυτικών χημικών, ως νέον και πρωτότυπον όργανον μεγάλων δυνατοτήτων.

Οι δύο έκθέσεις, ή μία εις τό Μέγαρον τών Έθνων, και ή άλλη εις τήν Αίθουσαν τών Έκθέσεων τής Γενεύης, ήσαν άμφότεραι πολύ καλά.

Η Διάσκεψις ήπήρξε μεγάλη ήπιτυχία, τόσον διά τούς χημικούς και τούς μεταλλουργούς, όσον και διά τούς μη- χανικούς και τούς φυσικούς. Η συζήτησις ζητημάτων, τά όποια επί μακρόν είχαν κρατηθή μυστικά, εις τήν έλευθεράν άτιμόσφαιραν διεθνώς διασκέψεως ήτο κάτι έξαιρετικώς ευ- χάριστον, και ή συναψις σχέσεων με άλλους έπιστήμονας οι όποιοι ειργάζοντο επί του αυτου πεδίου, ώφελιμωτάτη. Βε- θαίως, εάν κρίνωμεν αυστηρότερον τά πράγματα, πιθανόν νά ήδρεθη ότι ή αξία τής Διασκέψεως διά τας 'Ηνωμένας Πολι- τείας, τόν Καναδά και τήν Μεγάλην Βρεταννίαν συνίστατο κυρίως εις τοιούτου είδους ώφέλη, τά όποια δέν είναι πολύ άπτά. 'Αλλά δέν ύπάρχει άμφιβολία ότι, γενικώς διά τόν κό- σμον, τό κέρδος ήπήρξε μεγάλο.

ΜΑΡΙΑ ΠΕΡΤΣΗ

**Στοιχεία εις Ίχνη, άπαραίτητα διά τήν ανάπτυξιν τών φυτών**

(Nature 176 No 4483 σ. 621, 1955)

Εις τήν τελευταίαν συγκέντρωσιν τής British Association εις Bristol συνεζητήθη τό θέμα «Στοιχεία εις Ίχνη, άπαραίτητα διά τήν ανάπτυξιν τών φυτών». Η συνεδρίασις ήρχισε μέ εισαγωγικήν μελέτην του καθηγητού T. Wallace, (Long Ashton) ήτις έθεώρει άπόψεις του θέματος, αί όποια ένδιέφερον συγχρόνως τούς βοτανολόγους και τούς γεωπόνους, έδιδε δέ, εις τά ουσιώδη σημεια, παραδείγματα άναφερόμενα κυρίως εις δημητριακά.

Κατ' άρχάς παρουσίασεν μίαν γενικήν εικόνα τών άνοργάνων στοιχείων τών έυρισκομένων εις φυτά, διά τά όποια ό έρος «άνόργανος κατάστασις» δύναται νά χρησιμοποιηθή διά νά έκφράσθι τήν συνισταμένην των ποσών και τής άλληλεπίδράσεως τών στοιχείων τών έυρισκομένων εις τά φυτά κατά τās ένεργείας μεταβολισμού και τήν ανάπτυξιν των. Τά άνόργανα στοιχεία, τά όποια έυρίσκονται εις τά φυτά κατατάσσονται γενικώς εις τρεις ομάδας: 1) άπαραίτητα θρεπτικά στοιχεία, 2) έυεργετικά στοιχεία, 3) άλλα στοιχεία. Καθ' όν χρόνον τά άπαραίτητα θρεπτικά άνόργανα στοιχεία περιλαμβάνουν τήν σημαντικωτέραν ομάδα, τά άλλα στοιχεία είναι έπίσης σημαντικά αί δύναται νά παρουσιάξουν ειδικά προβλήματα και εις τήν ανάπτυξιν και εις τήν χρησιμοποίησιν τών φυτών.

Ο συνολικός αριθμός τών άνοργάνων στοιχείων, τά όποια τώρα θεωρούνται άπαραίτητα διά τήν ανάπτυξιν άνωτέρων φυτών είναι 13 και αυτά συνήθως διαιρούνται εις δύο ομάδας: στοιχεία εις μεγάλην ποσότητα και στοιχεία εις Ίχνη, μέ θάσιν άπλώς τās ποσότητας, αί όποια συνήθως έυρίσκονται εις τά φυτά. Κατατάσσονται δέ ως ακολούθως:

**Εις μεγάλην ποσότητα:** Φωσφόρος, άσέστιον, μαγγάνιον, κάλιον και θειον.

**Εις Ίχνη ή εις μικράν ποσότητα:** Σίδηρος, μαγγάνιον, βόριον, χαλκός, ψευδάργυρος, μολυβδένιον και χλώριον.

Τό χλώριον είναι τό τελευταίον στοιχείον του όποιου ή χρησιμότης πρόκειται νά άποδειχθή και έχει δοκιμαστικώς τοποθετηθή εις τήν ομάδα τών στοιχείων τών έυρισκομένων εις Ίχνη, μολοντί πιθανώς ή θέσις του είναι μεταξύ τών δύο ομάδων. Εις τά έπόμενα μέρη τής μελέτης του καθηγητού Wallace ή συζήτησις περιωρίσθη εις τά έξη στοιχεία, τών όποιων ή παρουσία εις Ίχνη είναι άπολύτως έξηκριβωμένη—Fe, Mn, B, Cu, Zn και Mo. Έχουν δέ άποδειχθή όλα άπαραίτητα διά πολλά φυτά και μεγάλην σπουδαιότητος εις τήν παραγωγήν δημητριακών.

Κατόπιν έπισκοπήσεως τών ιστορικών άπόψεων τών εις Ίχνη έυρισκομένων στοιχείων, αί όποια χρονολογούνται άπό τά πειράματα τών Sachs και Knop περί τό 1860, ή ειδική έπίδρασις τών εις Ίχνη στοιχείων έν σχέσει μέ έλλείμμα, ήπερβολικήν ποσότητα και άλληλεπίδράσεις, ήπεγαρμίσθη και άπεικονίσθη διά φωτογραφιών. Ο καθηγητής Wallace υπέδειξεν ότι τά ειδικά άποτελέσματα, τά όποια παρουσίασεν δέν είναι μόνον οικονομικής σημασίας, άλλα χρησιμεύουν έπίσης εις τόν καθορισμόν τής άνοργάνου καταστάσεως τών φυτών και εις τήν έρευναν ειδικών προβλημάτων τής διατροφής τών φυτών, ως ή έιερύνησις παραγόντων προκαλούντων βλάβας, αί όποια εις όξινά έδάφη παρατηρούνται έπί πολλών φυτών.

Έβόθη σχεδιάγραμμα τών έδαφικών παραγόντων, ή έπίδρασις τών όποιων είναι ιδιαίτερας σημασίας έπί τής προσλήψεως τών εις Ίχνη έυρισκομένων στοιχείων. Έγένετο δέ ιδιαιτέρα μνεία τών άποτελεσμάτων του pH, τών οργανικών όλων και τών συνθηκών άποστραγγίσεως του έδάφους. Η διαθεσιμότης τών 5 πρώτων εκ τών 6 στοιχείων τείνει νά έλαττωθή όλίγον κατ' όλίγον, έφ' όσον τό pH άνέρχεται, άλλα τό αντίθετον συμβαίνει διά τό μολυβδένιον. Τά άποτελέσματα τών οργανικών ούσιών είναι περίπλοκα και ή διαθεσιμότης του Mn, Cu και Zn δύναται νά μειωθή σοβαρώς εκ του φαινομένου τής «θεσμεύσεως». Τά άποτελέσματα τής άποστραγγίσεως όφειλονται πιθανώς κατά μέγιστον μέρος εις μεταβολάς τών συνθηκών, αί όποια επηρεάζουν τήν όξείδωσιν και άναγωγήν έντός του έδάφους. Υφίστανται σήμερα πολύ κακά μέθοδοι διά τόν έλεγchon του έλλείμματος όλων τών εις Ίχνη έυρισκομένων στοιχείων εις άγροτικάς συγκομιδάς, μέ τήν έξάφρσιν ίσως του σιδήρου. Άλλά και διά τόν σίδηρον έπε-

τεύθησαν τελευταίως άποτελέσματα, τά όποια ύπόσχονται πολλά, διά τών οργανομεταλλικών ένώσεων, όπως π. χ. τό διά σιδήρου άλας του αιθυλενο-διαμινο-τετρα-όξεικου όξέος, τό όποιον χρησιμοποιείται και ως ψεκαστικόν των φυλλωμάτων και ως λίπασμα. Μέθοδοι πολύ ίκανοποιητικά διά τόν έλεγchon του πλεονασμού τών στοιχείων δέν ύπάρχουν, κυρίως διά τόν χαλκόν και ψευδάργυρον, οι όποιοι δημιουργούν, μεταξύ άλλων άποτελεσμάτων, και έλλείμμα σιδήρου.

Μετά τήν εισαγωγήν του καθηγητού Wallace, άνεγνώσθησαν τρεις μελέται, άσχολούμεναι μέ ειδικά θέματα τρεχούσης έρεύνης έπί στοιχείων έυρισκομένων εις Ίχνη. Η πρώτη εκ τών μελετών αυτών ήτο του Dr E. J. Hewitt (Long Ashton), ή όποια περιέγραφε τās εις Long Ashton έφαρμοσθείσας μεθόδους προς δημιουργίαν έλλείμματος τών εις Ίχνη έυρισκομένων στοιχείων καλλιέργειαν εις άμμον και ύδωρ. Περιέγραφεν έπίσης μεθόδους έφαρμοσθείσας εις έρεύνας προς άπόδειξιν του άπαραίτητου ώρισμένου άλλων στοιχείων, τά όποια άναμένεται ότι έυρισκόμενα εις Ίχνη θά είναι άναγκαία διά τά φυτά. Αί χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι περιλαμβάνουν πολλές παρατηρήσεις, αί όποια έφαρμόζονται έξ ίσου εις έρέυνας άνωτέρων φυτών και εις έρέυνας μικροοργανισμών. Μόλυνσις δι' άνοργάνων στοιχείων, άπό άμελητέων μέχρι διαθερών συγκεντρώσεων, δύναται τυχαίως νά συμβή εκ πολλών αίτιων. Θά πρέπει πάντοτε νά θεωρηται ότι ύπάρχει μόλυνσις και ειδικάί προφυλάξεις πρέπει νά λαμβάνονται διά νά υποδιεάζουν τήν μόλυνσιν ταύτην εις τό έλάχιστον. Ίθανικώς, τό περιβάλλον καλλιέργειας θά έπρεπε νά περιέχη ποσότητας άκριβώς γνωστάς όλων τών στοιχείων τών θεωρουμένων ως άπαραίτητων.

Η συσκευή καλλιέργειας και τά υλικά, τά όποια περιλαμβάνουν τά περιέχοντα δοχεία, δηλ. τό ύδωρ, τά στερεά μέσα και τά αντιδραστήρια διατροφής, πρέπει όλα νά εκλέγονται ειδικώς και νά ύφίστανται καταργασίαν προς άπομάκρυνσιν πιθανών άκαθαρσιών. Τό έλάχιστον των συγκεντρώσεων μερικων γνωστών σημαντικών στοιχείων—π.χ. μολυβδένιου—είναι δυνατόν νά χρειάζεται εις ποσότητας τάξεως μεγέθους 0,000005 μερών εις τό έκατομύριον διά νά έπιτευχθούν άποτελέσματα σοβαρού έλλείμματος. Αί συγκεντρώσεις αυτά δύναται νά έπιτευχθούν εις ύδωρ, τό όποιον έχει καθαρισθή μέ ιονικούς ανταλλάκτας ρητίνης ή δι' άποστάσεως εις συσκευάς Pyrex. Ειδικάί μέθοδοι προς κάθαρσιν των θρεπτικών όλων θά έπρεπε νά φθάσουν μέχρι 99,95% ίκανότητος άπομακρύνσεως εις αρχικάς συγκεντρώσεις όλίγων γ (έκατομμυριστών του γραμμαρίου), χωρίς τήν άνάμειξιν υποστημάτων φυσιολογικώς ένεργών. Σπόρος ή φύτρον άφευκτως παρέχει στοιχεία άπαραίτητα εις τά διαφόρα είδη και δύναται νά έχη άνάγκην αρχικής άπομακρύνσεως υπό συνθήκας άνεπαρκείας πριν άναφανούν φαινόμενα έλλείμματος. Μόλυνσις εκ τής άτμοσφαιρας δύναται νά εισέλθι διά μέσου των φυλλωμάτων ή άναγκαίων ψεκασμών τότε καθίσταται άναγκαία κλιματική συσκευή.

Πειράματα εις μεγάλην κλίμακα αύξάνουν κατά πολύ τās δυσχερείας. Υπολογισμοί γενικής άνοργάνου μόλυνσεως και τών πηγών αυτής είναι έπιθυμητοί, και διά τόν προσδιορισμόν των, αί χημικάί και φασματογραφικάί μέθοδοι, τά ραδιενεργά ισότοπα και ό βιολογικός έλεγχος έχουν περιωρισμένην άποτελεσματικότητα.

Πολλά πειράματα, τά όποια είχαν σκοπόν νά άποδείξουν τό άπαραίτητον των άνοργάνων στοιχείων εξεμεταλλεύθησαν ύπαρχούσας μεθόδους έως τά τελευταία όρια τής άποδοτικότητος των. Η έρμηγεία άρνητικών άποτελεσμάτων εις ταιούτας έρέυνας θά έπρεπε νά περιορισθή από τό γεγονός ότι ή ζητούμενη άκρίβεια είναι κάτω από τά όρια τά όποια έπιτυγχάνονται εις τό πείραμα. Πειράματα, εις τά όποια έλήφθησαν κοπιώδεις φροντίδες, συχνάκις άποτυγχάνουν εις τό νά άπομακρύνουν Ίχνη ώρισμένων στοιχείων εκ τής τέφρας του οργανισμού έπί του όποιου θά εκτελεσθή τό πείραμα. Πειράματα προς έξακρίβωσιν του έλλείμματος κοβαλτίου, νικελίου και θαναδιου, έπί τομάτας ύδατικής καλλιέργειας άποδεικνύουν μόλυνσιν του ύποστήματος, ήτις είναι 10—100 φορές μεγαλύτερη τής άναμενομένης εκ των ερευνησιών τάξεων μεγέθους, εις κανονικά ύποστήματα διά χαλκόν ή μολυβδένιον, δι' άναλόγων μεθόδων ή δέ ερευνησις τάξεως μεγέθους είναι μεταξύ τών γνωστών όριων έπαρκούς προμηθείας μερικων άπαραίτητων θρεπτικών όλων εις μικράς ποσότητας. Έξ

Είλω, μολοντί ώρισμένα στοιχεα — π.χ. τώ μαγνήσιον — θεωρούνται ότι είναι γενικώς άπαραίτητα, αι άπόλυτοι ή ποσοτικά άνάγκαι τών όργανισμών δύνανται νά διαφέρουν δι' ώρισμένα στοιχεα ή διά τώ ίδιον στοιχεον υπό διαφορετικάς συνθήκας διατροφής. Αί τελευταίαι πρόοδοι εις τήν γνώσιν τών διαφορών εις τήν χρησιμοποίησιν τού κοβαλτίου, μολυβδένιου, θαναδίου και νατρίου εις θακτήρια, φύκη και μύκητας, ύποστηρίζουν τήν έξής άποψιν, ή όποια συμπέδζεται με τά άποτελέσματα τής έξελιξέως επί διαφορών εις ειδικάς ιδιότητας τών πρωτεϊνών τών ένζύμων. 'Επίσης δύνανται νά άποκαλυφθώσιν στοιχεα εύεργετικά, τά όποια μολοντί δέν είναι άπολύτως ούσιαστικά, δύνανται νά έκπονηθώσιν τήν άνάπτυξιν ή τήν ίκανότητα πρós μεταβολισμόν, ειτε υπό συνθήκας μερικού έλλείμματος, ειτε παρουσίας όλων άνεξαιρέτως τών γνωστών άπαραίτητων στοιχείων, έφ' όσον δύο ή περισσότερα συστήματα ένζύμων έχουσι άσυμβατά όρτιμα άπαιτήσεων δι' έν στοιχείον.

Υπάρχει σημαντικόν πεδιον πρós περαιτέρω έρευναν αύτων τών πλέον ειδικευμένων άπόψεων επί τών αναγκών διατροφής δι' άνοργάνων στοιχείων. Τά όρια τών ύπαρχουσών μεθόδων πρέπει νά επεκταθώσιν εις μεγαλύτερα όρια εύαισθησίας διά στοιχεα τών όποιων ή θρεπτική αξία είναι άκόμη άβέβαια: έπίσης πρέπει νά αύξηθή κατά πολύ ό αριθμός τών έρευνωμένων όργανισμών.

Ο Dr D. J. D. Nicholas (Long Ashton) συνεζήτησε τόν ρόλον τού μολυβδένιου κατά τόν μεταβολισμόν τού άζώτου τών φυτών και περιέγραψεν έρευνας επί τού συστήματος τής νιτρικής ρεδουκτάσης άνωτέρων φυτών και μικροοργανισμών, εις τά όποια έχει άποδειχθή ότι τώ μολυβδένιου είναι τώ μεταλλικόν συμπλήρωμα τού ένζύμου. Τά άποτελέσματα άπέδειξαν διά πρώτην φοράν ότι τώ μολυβδένιου παίζει καθιερωμένον ρόλον εις τόν μεταβολισμόν τών φυτών. Τό ένζυμον τώ όποιον καταλύει τήν άναγωγήν τού νιτρικού άλατος πρós νιτρώδες εις άνωτερα φυτά, μύκητας, και μερικά θακτήρια είναι μιá μολυβδοφλαβοπρωτεϊνη, ή όποια μεταφέρει ήλεκτρόνια εκ τών άνηγγμένων πυριδινικών νουκλεοτιδών διά μέσου τής φλαβίνης και τού μολυβδένιου εις τώ νιτρικόν, τώ όποιον άνάγεται κατ' αύτόν τόν τρόπον εις νιτρώδες. 'Απεδείχθη ότι τώ μολυβδένιου είναι συστατικόν τού ένζύμου, άφ' ένός διότι αύξουσα δόσις τού ένζύμου συνάβαστο από αύξησης τής ποσότητος τού μολυβδένιου εις τώ ένζυμον, ένφ' τά άλλα μέταλλα ήσαν άνευ άποτελέσματος. 'Αφ' έτέρου δέ διότι ήτο δυνατόν νά ένεργοποιηθή εκ νέου τώ ένζυμον, τώ όποιον ειχε καθαρισθή διά διαπιδύσεως ειδικώς με μολυβδένιον.

Κατά τήν δρασιν τής νιτρικής ρεδουκτάσης τώ μολυβδένιον όρίσεται όξειδο-αναγωγικώς μεταβολάς, περιλαμβανούσας  $M_0^{6+}$  και  $M_0^{5+}$ . Μολυβδένιον με διάφορα σθένη — περιλαμβανόντα  $M_0^{6+}$ ,  $M_0^{5+}$  και  $M_0^{3+}$ , παρεσκευασμένα διά χρωματογραφίας επί χάρτου, έχρησιμοποιήθησαν εις πειράματα μετά τού καθαρού ένζύμου. Τό  $M_0^{5+}$  δρξ άποτελεσματικώς ως δότης πρωτονίων κατά τήν ένζυματικήν άναλογίαν τού νιτρικού άλατος, τώ  $M_0^{6+}$  όμως είναι άνευ άποτελέσματος. Τό  $M_0^{3+}$  άνάγει τώ νιτρικόν άλας άνευ παρουσίας ένζυμου. Δέν φαίνεται ότι ή χημική άναγωγή τού νιτρικού ίόντος με  $M_0^{3+}$  είναι σημαντική διά τήν νιτρικήν άναγωγήν εις τά φυτά. Διότι τώ  $M_0^{3+}$ , τώ όποιον εύκόλως όξειδοποιείται πρós  $M_0^{5+}$ , παρουσία  $M_0^{6+}$  δέν έχει άνευρεθθή εις φυτικούς ιστούς και ή ένζυματική άναγωγή τού νιτρικού ίόντος γίνεται μόνον παρουσία  $M_0^{5+}$  και  $M_0^{6+}$ .

Δέν κατέστη δυνατόν νά πραγματοποιηθή μη ένζυματική άναγωγή  $M_0^{6+}$  πρós  $M_0^{5+}$  ή  $M_0^{5+}$  πρós  $M_0^{3+}$  ειτε με άνηγγμένην τρι ειτε με άνηγγμένην δι-φωσφορουριδινικήν νουκλεοτιδην, ως δότην ήλεκτρονίων. Ούδεμία εκ τών άνηγγμένων νουκλεοτιδών φαίνεται νά δύνανται νά άναγάγῃ τώ  $M_0^{6+}$  πρós  $M_0^{3+}$  χημικώς ή ένζυματικώς. Τό  $M_0^{4+}$  είναι άπίθανον νά είναι σημαντικόν διά τόν μεταβολισμόν, διότι μεταπίπτει ταχέως εις  $M_0^{3+}$  και  $M_0^{5+}$  παρουσία ίχνών ύδατος, είναι δέ σταθερόν μόνον εις ίσχυρως άλκοολικόν διάλυμα. Η νιτρική ρεδουκτάση απαιτεί φωσφόρον διά νά φθάσῃ τώ μέγιστον τής δραστικότητός της, ώστε τώ μολυβδένιου είναι εύκολώς συνδεόμενον με τώ άποένζυμον ως φωσφορομολυβδενικόν σύμπλοκον και πιθανώς όφίσταται όξειδοαναγωγήν υπό τήν μορφήν αύτήν. Η όμως —SH εις τώ ένζυμον δύνανται νά

παίξῃ σημαίνοντα ρόλον εις τήν σύνδεσιν τού φωσφορομολυβδενικού άλατος με τώ πρωτεϊνικόν τμήμα.

Τώ μολυβδένιου, εις κατωτέρας βαθμίδας σθένους, φαίνεται ότι είναι σημαντικόν εις τά άρχικά στάδια τής δεσμεύσεως τού άτμοσφαιρικού άζώτου υπό τού άζωτοβακτηρίου. Η πρόκλησις τού μολυβδένιου και ή δέσμευσις τού άζώτου κατά μονάδα πρωτεϊνης είναι μεγαλύτερα, όταν παρέχεται εις τόν όργανισμόν  $M_0^{5+}$  άντι  $M_0^{6+}$ . 'Εάν άντικαταστήσωμεν τώ νιτρικόν άζωτον με άμμωνιακόν άζωτον εις τώ διάλυμα καλλιέργειας, ή δέσμευσις τού άζώτου καθυστερεί και δέν ύπάρχει πλέον εκλεκτική άπορρόφησις μολυβδένιου εκ διαλυμάτων καλλιέργειας τά όποια περιέχουσι άντιστοιχώς  $Mo_6+$ ,  $Mo_+$  5 και  $Mo_4+$ .

Εις τήν τελευταίαν ανακοίνωσιν τής συνεδριάσεως ό J.W. Hannay (Μάντσοστερ) περιέγραψε τάς μεθόδους του πρós καλλιέργειαν άποκοπείσων ριζών και άνέφερε ώρισμένα άποτελέσματα τά όποια έπέτυχε με μαγγάνιον, ιώδιον και μολυβδένιον. Η ταχεία άνάπτυξις τής ρίζης εκ ένός μικρού φύτρου διευκολύνει τήν παραγωγήν έλλείμματος διατροφής στοιχείων εις έλαχίστην ποσότητα, και ή στεία φύσις τών καλλιέργειών επιτρέπει τήν προμήθειαν μεταβολικών ένδιαμέσων τά όποια ό έρευνητής όποκτεύεται.

Κατά τήν καλλιέργειαν ένός άπομεμονωμένου όργάνου έμφανίζεται ή δυνατότης νά είναι διαφορετικά αι άπαιτήσεις τού όργάνου αύτου διά στοιχεα εις ίχνη από τάς τού άκραιού φυτού. Καί πράγματι εις εκ τών έρευνητών υπέβαλε τήν ιδέαν ότι μόνον ό χαλκός και ό σίδηρος έχουσι ούσιαστικήν σημασίαν διά τήν άνάπτυξιν άποκοπείσων ριζών τομάτας. 'Εξ άλλου όμως άλλοι έρευνηται άπέδειξαν ότι και τώ μολυβδένιου και ό ψευδάργυρος είναι άπαραίτητοι, ό δέ Hannay περιέγραψε μεθόδους, διά τών όποιων άπεδείχθη ή μεγάλη σημασία τού μαγγανίου. Τό άπαραίτητον τού μαγγανίου δέν ήδύνατο νά άντικαταστήσουν ούτε τώ κοβάλτιον, ούτε τώ νικέλιον, διότι και τά δύο είναι τοξικά άκόμη και εις 0,005 p. p. m. (μέρη εις τώ εκατομμύριον) ειτε παρουσία ειτε άν ύπουσία τού μαγγανίου. Ούτω, ό χαλκός, ό σίδηρος, ό ψευδάργυρος και τώ μολυβδένιου είναι άπαραίτητα στοιχεα διά τήν άνάπτυξιν άποκοπείσων ριζών τομάτας, όπως άκριθώς διά τήν άνάπτυξιν τού άκραιού φυτού. Η σημασία τού βορίου δέν έχει καθορισθή έφ' όσον τά χρησιμοποιηθέντα δοχεία καλλιέργειας ήσαν εξ βάλου Pyrex και αύτά πιθανώς ήσαν ικανά νά προμηθεύσουν τάς εις βόριον άπαιτήσεις τών ριζών.

Εις τά πειράματα τού Hannay προσετέθη και τώ ιώδιον ως θρεπτικόν ίχνοστοιχείον εις τώ χρησιμοποιούμενον πρότυπον μέσον καλλιέργειας τού White. Παράδειξις τού ιωδίου ειχεν ως άποτέλεσμα τήν ελάττωσιν κατά 25 % τής παρατηρούμένης άναπτύξεως εις μιαν έβδομάδα: μετά τρεις εβδομάδας ή άνάπτυξις ήλαττώθη περισσότερο από 50 %. Τό optimum συγκεντρώσεως τού ιωδίου, τώ όποιον προσετέθη ως ιωδιοϋχον κάλι, ήτο μεταξύ 0,1 και 0,5 μέρη εις τώ εκατομμύριον ιωδίου. Όταν τώ ιωδιοϋχον κάλι άντικατεστάθη υπό ιωδοοξεικόν όξέος, τώ άποτέλεσμα ήτο νά αύξηθῃ έτι μάλλον ή ταχύτης άναπτύξεως: πάλιν δέ τώ optimum τής συγκεντρώσεως ήτο μεταξύ 0,1 και 0,5 p. p. m. ιωδίου. Τά άποτέλεσματα υποβάλλουν τήν ιδέαν ότι τώ ιωδοοξεικόν άλας είναι ένεργόν εξ αιτίας τού ιωδίου τώ όποιον περιέχει: ή ιδέα αύτη υποστηρίζεται εκ τού γεγονότος ότι ή όμως —SH, ή όποια έχει άνασταλτικώς ιδιότητας, π. χ. τώ παραχλωρουδραργυρο-σενζοϊκόν δξύ, δέν θα προκαλέσῃ όμοίαν αύξησιν ταχύτητος άναπτύξεως κατά τήν άπουσίαν τού ιωδίου. Τά άποτέλεσματα ταύτα τού ιωδίου είναι ένδιαφέροντα έν όψει τής έννοίας τού «εύεργετικώ» στοιχείου», τώ όποιον προσετέθη εις τήν μελέτην τού Hewitt.

Έρευναι άφορώσαι τά άποτελέσματα τής πηγής τού άζώτου επί τών αναγκών εις μολυβδένιον τών άποκοπείσων ριζών τομάτας άνκοινώθησαν έπίσης. Υπεργραμμίσθησαν έπίσης αι τεχνικαί μέθοδοι διά τήν χρησιμοποίησιν περισσείας άνθρακικού άσβεστίου ως ρυθμιστικού (buffer) εις τώ περιβάλλον εις τώ όποιον αναπτύσσονται ρίζαι με άζωτον προσρόμουν εξ άμμωνίας και διά τήν άσηπτικήν προσθήκην νιτρικού άζώτου. Αί άλληλεπιδράσεις μεταξύ τής πηγής τού άζώτου και τής αναγκαίας ποσότητος τού μολυβδένιου έχουσι εξής: Όταν νιτρικόν ή νιτρώδες άζωτον έδίδετο ως πηγή άζώτου, ή άνάπτυξις ήλαττώσεται κατά πολύ, εάν ύπάρχῃ άπουσία μολυβδένιου εις τώ περιβάλλον: όταν άμμωνία ή άζωτον

έξ άμινης έδίδετο ώς ή μόνη πηγή άζώτου, δέν δηήρχε ση-  
μαντική διαφορά όφειλομένη εις τό μολυβδένιον. Τά θεδομέ-  
να ταύτα δείκνυον ότι τό μολυβδένιον είναι άπαραίτητον  
όχι μόνον εις τό ένζυμον νιτρικής ρεδοκτάσης, αλλά και εις  
τό άνάγον τό νιτρώδες άλας σύστημα. Τό τελευταίον τουτο  
σημειον άπαιτεί όμως περαιτέρω έρεύνας. Δέν κατάστη δυνα-  
τόν, εις τά πειράματα ταύτα, νά καταδειχθώ, εάν τό μολυ-  
βδένιον δύναται νά έχη και άλλην σημασιαν διά τήν διατρο-  
φήν των φυτών, πλην έκείνης τήν όποιαν έχει διά τόν νιτρι-  
κόν μεταβολισμόν.

ΜΑΡΙΑ ΠΕΡΤΕΣΗ

## ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

### Μαθήματα Γενικής Τεχνικής των Ισοτόπων εις τό Ίνστιτ. Πυρηνικών Σπουδών του Oak Ridge

Κατόπιν τής διακηρύξεως του Άτζενχάουερ επί τής ειρη-  
νικής εφαρμογής τής πυρηνικής ενεργείας ή Άμερ. Έπιτρο-  
πή Άτομικής Ένεργείας διωργάνωσεν μεταξύ άλλων και δύο  
σειράς μαθημάτων ειδικώς διά ξένους επιστήμονας. Αι σειράι  
αυται ήσαν ή 45η (Μάιος 1955) και ή 47η (Όκτώβριος 1955),  
διαρκείας ενός μηνός έκάστη. ατινες άπασχολήθησαν με μα-  
θήματα Γενικής Τεχνικής των Ισοτόπων εις τό Ίνστιτούτον  
Πυρηνικών Σπουδών του Ώκ—Ριτζ (Τέννεση).

Τήν 45ην σειράν παρηκολούθησεν, άποσταλείς έντεθεν  
(Διεύθυνσις Τεχνικής Βοηθείας Ύπουργ. Συντονισμού και  
Ε.Ε.Α.Ε.), ο Ιατρός κ. Γ. Δακκος τής Θεραπευτικής Κλινικής  
του Πανεπιστημίου και τήν 47ην ο καθηγητής τής Φυσικής  
του Πανεπιστημίου κ. Θ. Κουγιουμτζέλης.

Έκάστη σειρά μαθημάτων διαρκεί τέσσαρας έβδομάδας.  
Παράλληλως γίνονται και άνά 13 πειραματικά άσκήσεις καθ'  
ομάδας εκ δύο εκπαιδευμένων. Εις τήν σειράν του Όκτω-  
βρίου έλαβον μέρος 32 επιστήμονες εξ 21 χωρών. Η Εύρωπή  
άντεπροσωπέτω εις αυτήν δι' ενός Έλληνος, ενός Γερμανού,  
ένος Ιταλού, δύο Ισπανών και ενός Τούρκου. Μέγα μέρος τής  
διδασχθείσης ύλης άφώρα τήν Πυρηνικήν Χημείαν. Θέματα  
έπίσης τής διδασχθείσης ύλης ήσαν ή Πυρηνική Φυσική και  
ή Ραδιοβιολογία με άσκήσεις και έπιδείξεις ειδικώς δι' Ια-  
τρούς. Οί συμμετασχόντες επιστήμονες κατενόμωτο εις τās  
άκολουθους ειδικότητας: Χημικοί, Φυσιολογοί—Βιολόγοι,  
Ίατροί και Μηχανικοί.

Η πόλις του Ώκ—Ριτζ είναι πολύ έκτεταμένη και δη-  
μιουργήθη μετά τό 1942. Έχει κτισθή προχείρως διά ξυλι-  
νων οικημάτων προς έξυπνρήτησιν των εργαζομένων εις τά  
έκει Ιδρυθέντα πλώρια εργαστηριακά και έργοστασιακά  
συγκροτήματα παραγωγής Ουρανίου 235. Εις τήν θέσιν  
αυτήν εξεταίνετο άλλοτε μία ώραία δασωμένη έκτασις εκ  
χθαμαλών λόφων και μικρών κοιλάδων. Ηδη τήν καιοικουόν  
35.000 και ήρχισε νά λαμβάνη τήν μορφήν κανονικής πόλεως  
με θημόσια κτίρια κλπ. Άλλοτε έθεωρείτο ώς άπηγορευμένη  
περιοχή, αλλά σήμερον ο περιορισμός αυτός παραμένει μόνον  
διά τά εργαστήρια και έργοστάσια και ήδη πās τις δύναται  
έλευθέρως νά κυκλοφορή εις τήν πόλιν, ή όποία καταλαμβάνει  
έκτασιν 10 τετραγ. μιλίων και μετά των άλλων έγκατα-  
στάσεων συνολικώς 90 τετραγ. μιλίων.

Συνήθως οί εκει μετεκπαιδευόμενοι, μετά τήν παρακολού-  
θησιν των μαθημάτων, μεταβαίνουν εις άλλα εργαστήρια ή  
κλινικάς των Η.Π.Α. προς ειδικέσιν επί των εφαρμογών  
των ισοτόπων σχετικώς με τόν κλάδον τής ιδικής των ει-  
δικότητος. Ο καθηγητής όμως κ. Κουγιουμτζέλης, όστις έχει  
παρακολουθήσει κατά τό 1951 και τά μαθήματα τής Σχο-  
λής του Χάργουελ, διέθεσε τόν δεύτερον μήνα τής εις Αμε-  
ρικάνην παραμονής του διά τήν έπίσκεψιν διαφόρων κέντρων  
Πυρην. Ένεργείας, ίνα κατατοπισθώ επί των προόδων τής  
σχεδιάσεως, κατασκευής και λειτουργίας πειραματικών αντι-  
δραστήρων, ιδίως του τύπου τής «άνοικτης δεξαμενης» του  
προκρηθέντος και άποστελλομένου εις τήν Ελλάδα. Επίσης  
παρηκολούθησεν τό εις Κλήβελαντ (10—16 Δεκεμβρίου 1955)  
πρώτον Συνέδριον Πυρηνικής Φυσικής, Χημείας και Μηχα-  
νικής.

Τά κέντρα τά όποια έπισκέφη είναι τά εξής: Εις Ρά-  
λεϊ Β. Καρολίνας τόν αντιδραστήρα κλειστού δοχείου (όμο-  
γενές διάλυμα άλατος Ουρανίου). Τά κρατικά εργαστήρια  
του Μπρούκχαϊθεν και Άργκόν. Τά εργαστήρια τής Έται-

ρίας Τζένεραλ Έλέκτρικ εν Σκενέκταντι. Τόν αντιδραστή-  
ρα του κρατικού Κολλεγίου τής Πενσυλβανίας και τās έγ-  
καταστάσεις τής Μασσαχουσέτης εν Καϊμπριτζ

Εις τό Συνέδριον του Κλήβελαντ έγινοντο πολλοί ενδια-  
φέρουσαι ανακοινώσεις άνερχόμεναι εν συνόλω εις 360. Ά-  
ναφέρωμεν τούς τίτλους μερικών εξ αυτών: Τό  $UO_2 \cdot NaK$   
ώς καύσιμον αντιδραστήρος. Τό  $NaOH$  ως φυκτικών μέσον και  
ή δράσις του επί του νικελίου. Η δράσις των άκτινων γ επί  
του ύδατικού διαλύματος αιθυλενίου—έξυγόνου. Τό αυτό  
έπί Η και  $H_2O_2$ . Τό θετον 35 εις τήν θέσιωιν καουτσούκ'  
Άνταλλαγή ιόντων προς άπαλλαγήν από ραδιοενεργόν μόλυ-  
σιν. Ραδιοχημεία των Ισοτόπων κλπ.

Αντί 30 σέντς έκαστον άποστελλονται άνάπτυκα των με-  
λετών αυτών από τό Ίδρυμα American Institute of Che-  
mical Engineers 25 West 45 Street, New York 36, N. Y.

### Ο Perkin

#### και ή ανακάλυψις των συνθετικών χρωμάτων 1856 — 1956

Κατά τās διακοπās του Πάσχα του 1856 ένας νεαρός Άγ-  
γλος, ο Perkin, έδούλευε εις τό όποτυπώδες χημικόν του  
εργαστήριον, τό έγκατεστημένον εις τήν οικίαν του, εις τό  
Λονδίον, με άντικειμενικόν σκοπόν τήν σύνθεσιν τής κινίνης,  
με δάσιν τήν λιθανθρακόπισσαν. Αί προσπάθειαι του όπηρεσαν  
άνεπιτυχείς, αλλά τά πειράματα έδωσαν τελικώς εν στερεόν  
οώμα σκοτεινού χρώματος, εις τήν παραιτέρω εξέτασιν του  
όποίου έπεδόθη με ζήλον ο 18ετής W. Perkin. Άπεδείχθη  
ότι τουτο ειχεν εξαιρετικώς ισχυράς βαφικάς ιδιότητες χρώ-  
ματος πορφυρού. Είχεν άνακαλύψει, χωρίς νά είναι αυτός ο  
άντικειμενικός του σκοπός, τήν Μωβεστίνη, τό πρώτον συνθε-  
τικόν χρώμα, και ειχεν ούτω θέσει τόν θεμέλιον λίθον μιās  
νέας τεραστίας βιομηχανίας—τής βιομηχανίας παρασκευής των  
συνθετικών χρωμάτων.

Από τό 1856 και έντεθεν, ή μία ανακάλυψις άκολουθεί  
τήν άλλην και ο αριθμός των χημικών, οί όποιοί έγκύπτουν  
έπί του τεραστίου ενδιαφέροντος έρευνητικού πεδίου των νέων  
χρωμάτων αυξάνει καταπληκτικώς. Από τās έρεύνας αυτές  
προήλθον όχι μόνον χρώματα ποικιλοτάτων αποχρώσεων και  
δυνατοτήτων, αλλά και πολλά άλλα φαρμακευτικά προϊόντα  
και όργανικά σκευάσματα βασικής διά τόν άνθρωπον σημα-  
σίας. (Βλέπε και άρθρον κ. Μ. Άνωινιάδη σελ. 28).

Ο Perkin ήτο υιός εργολάβου και ο πατέρας του τόν  
προώρizei δι' αρχιτέκτονα. Ο νέος όμως αυτός ένθουσιάζθηκε  
από ώρισμένα χημικά πειράματα που έτυχε νά παρακολουθή-  
ση. Κατεπλάγη με τήν «θαυμασίαν ικανότητα των ουσιών νά  
κρυσταλλώνονται εις συγκεκριμένες μορφάς». Άντελήφθη ότι  
μόνον ή χημεία θά του έδιδε τήν ικανοποίησιν τήν όποιαν έζη-  
τούσε τό έρευνητικόν του πνευμα, περισσότερο από κάθε άλλην  
τέχνην. Παρ' ότι, μετά τό 1856 αφιέρωσε πολύν χρόνον διά  
τήν παραγωγήν του νέου του χρώματος, και έρήκε πολλά  
έμπόδια εις τήν προσπάθειαν αυτήν, δέν έπαυσε νά ενδιαφέ-  
ρεται διά τήν έρευναν. Έκαμε μάλιστα και πολλās άλλας  
χρησίμους ανακαλύψεις Η πρώτη όμως έπίτευξις του δηήρ-  
ξεν ή αιωνία δόξη του. Διότι δηήρξεν ο Ιδρυτής τής βιομη-  
χανίας του θησαυρού των τεχνικώς χρωμάτων και δι' αυτής  
έδωσε τήν χάριν και τήν όμορφίαν εις τήν ζωήν εκατομμυ-  
ρίων ανθρώπων.

Η Άμερικανική Έταιρεία των Χημικών Ύφαντουργίας  
και Βαφικής όργανώνει ήδη και χρηματοδοτεί τόν έορτασμόν  
τής έκαιονταετηρίδος τής ανακαλύψεως του Perkin. Η έορ-  
τή θά λάβη χώραν εις τό Ξενοδοχείον Wallorf—Astoria  
τής Ν. Υόρκης. Έπ' ευκαιρία αυτής, επί μίαν έβδομάδα, θά  
γίνουν όμιλαιοι και ανακοινώσεις επί όλων των συγχρόνων  
άπόψεων διά τήν χρήσιν των χρωμάτων. Επίσης θά έκτεθη  
γενικώτερον ή συμβολή των χημικών εις τās προσπάθειας διά  
τήν βελτίωσιν του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων.

I. Δ. Κ.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ήλ. Κριμπά, Προέδρου του Έλλ. Κέντρου Παραγωγι-  
κότητος. Τεχνικά θέματα και όργανώσεις εργασίας. Τεχνι-  
κά Χρονικά (Γενική Έκδοσις) τεύχος 90—91 (15.9—1.10.55)  
σ. 9—24.