

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή

Γ. Δρῆκος, Μ. Βαρνάβας, Θ. Γιαννακόπουλος, Ε. Δηλόρη, Κ. Μπέζας, Άν. Τσέτης, Α. Κοντορράβδης

## ΒΙΟΛΟΓΙΚΑΙ ΑΚΥΛΙΩΣΕΙΣ

### II. ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΕΠΙ ΤΗΣ IN VIVO ΑΚΕΤΥΛΙΩΣΕΩΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΑΜΙΝΟΕΝΩΣΕΩΝ

Υπό Κίμ. Α. Παναγοπούλου και Άντ. Γουλοπούλου

Ἡ Βιολογική ἀκετυλίωσις ἀνήκει εἰς τὰς ἀντιδράσεις ἐκεῖνας τοῦ ὄργανισμοῦ, διὰ τῶν ὁποίων ἐξουδετερῶναι οὗτος τὴν Βιολογικὴν δρᾶσιν τῆς  $\text{NH}_2$ -ὀμάδος. Κατὰ τὴν πορείαν ταύτης λαμβάνουν χώραν πολλὰ ἐπὶ μέρους ἀντιδράσεις διὰ τῆς συμμετοχῆς πολλῶν παραγόντων. Βασικώτεροι τῶν παραγόντων τούτων εἶναι, ἐκτὸς τῶν  $\text{RNH}_2$  ἐνώσεων, οἱ  $\text{CH}_3\text{CO}$  δόται, τὰ ἔνζυμα τὰ ρυθμίζοντα τὰς ἀντιδράσεις ταύτας, αἱ *trans*-ἀκετυλάσαι, δηλ. αἱ ἀκετοκινάσαι καὶ τὸ συνένζυμον Α ( $\text{CoA}$ ).

Περὶ τῆς σημασίας ἐνὸς ἐκάστου τούτων ἔχουν ἤδη ἀναφερθῆ ἄλλοι<sup>(1)</sup>.

Υπὸ κανονικὰς συνθήκας καὶ ἐφ' ὅσον ἡ συγκέντρωσις τούτων εὐρίσκειται εἰς ἀρμονικὴν σχέσιν μεταξύ των, τότε ἡ ἀποτοξικὴ αὕτη ἀντίδρασις διεξάγεται κανονικῶς.

Τὰ διὰ τὰς ἀντιδράσεις ταύτας ἀπαιτούμενα ἔνζυμα παρασκευάζονται ἀπὸ τὸν ὄργανισμόν μὲ πρῶτας ὕλας, αἱ ὁποῖαι πιθανώτατα σχηματίζονται ὑπὸ τούτου καὶ διατίθενται εἰς σχετικὴν περίσσειαν. Ἐν τούτοις ὅμως δύο ἐκ τῶν γνωστῶν τοῦλάχιστον συνενζύμων ἔχουν ἀνάγκην πρῶτων ὑλῶν, ἐξωθεν εἰσαγομένων. Τὰ συνένζυμα ταῦτα εἶναι τὸ καλούμενον συνένζυμον Α, παράγωγον τοῦ παντοθενικοῦ ὀξέος<sup>(2)</sup>, καὶ τὸ λιποϊκὸν ὀξύ, παράγωγον τῆς θειαμίνης<sup>(3)</sup>. Ἐφ' ὅσον λοιπὸν ὄργανισμός τις στερηθῆ ἀπὸ τὰ Βιταμινικά ταῦτα παράγωγα θὰ ἐκδηλωθῆ ἡ ἀντίστοιχος στερητικὴ νόσος μὲ εἰδικὸν ἐπὶ πλέον σύμπτωμα τὴν ἐλάττωσιν τῆς ἀκετυλίωσεως. Τοιοῦτόν τι παρατηρεῖται εἰς τὸ σκύλον, ἐνθα ἡ ἀκετυλίωσις ἐλλείπει ἢ εἶναι τόσο μικρὰ ὥστε διαφεύγει τὰ συνήθη ἀναλυτικὰ μέσα.

Ὁρισμένα παθολογικὰ καταστάσεις ἐπιφέρουν τροποποιήσεις τινὰς ἐπὶ τοῦ καλουμένου τρικαρβοξυλικοῦ κύκλου τοῦ Krebs, διάμεσα παράγωγα τοῦ ὁποῦ ἐνεργῶς μετέχουν εἰς τὴν Βιολογικὴν ἀκετυλίωσιν. Εὐνόητον εἶναι, ὅτι αἱ καταστάσεις αὗται θὰ ἐπιφέρουν ἀκόμη καὶ διαταραχὰς εἰς τὴν ἐν λόγω ἀκετυλίωσιν.

Τέλος τὸ ὀξικὸν ὀξύ ταχύτατα ἐπὶ φυσιολογικῶν καταστάσεων μεταβολίζεται, χρησιμοποιούμενον διὰ τὴν σύνθεσιν τῆς χοληστερίνης, τῶν πορφυρινῶν, τῶν λιπῶν κλπ. Τοῦτο ἐνεργῶς μετέχει εἰς τὴν Βιολογικὴν ἀκετυλίωσιν. Κατὰ συνέπειαν διαταραχαὶ ἐπὶ τῆς ἀνταλλαγῆς τοῦ ὀξέος τούτου ἢ τῶν προβαθμίδων του θὰ ἐπιφέρουν διαταραχὰς εἰς τὴν Βιολογικὴν ἀκετυλίωσιν.

Τούτων οὕτως ἐχόντων προέβημεν εἰς τὴν ἔρευναν τῆς Βιολογικῆς ἀκετυλίωσεως τόσο εἰς διάφορα ζῷα, ὅσον καὶ εἰς φυσιολογικά ἄτομα ἢ εὐρίσκόμενα εἰς διαφόρους παθολογικὰς καταστάσεις. Τὰ εὐρήματα ταῦτα ἐκθέτομεν κατωτέρω. Τὰ πειράματα ἤρχισαν ἐπὶ κατοχῆς. Κατὰ τὴν ἐποχὴν ταύτην, τόσο τὰ οὐδῆματα πείνης, ὅσον καὶ πολλοὶ στερητικαὶ νόσοι, ὅπως ὑποπρωτεϊναιμία καὶ ὑποβιταμινώσεις τῆς ὀμάδος Β ἦσαν πολὺ κοιναί.

Κατὰ τὰς παθήσεις ταύτας παρατηρεῖται πλημμύρα τοῦ ὄργανισμοῦ εἰς πυροσταφυλικὸν ὀξύ<sup>(4)</sup>. Τὸ ὀξύ ὅμως τοῦτο εἶναι βασικὸς παράγωγον διὰ τὴν ἀκετυλίωσιν. Ἐσκέφημεν λοιπὸν τὴν ἐποχὴν ἐκείνην νὰ χορηγήσωμεν σουλφοναμίδια, τὰ ὁποῖα, ἐφ' ὅσον θὰ ὑφίσταντο ἀκετυλίωσιν, θὰ προεκάλουν καὶ ἐλάττωσιν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος εἰς τὸ αἷμα, ὅπως τοῦλάχιστον συμβαίνει εἰς τὰ φυσιολογικά ἄτομα. Ἐὰν ἐπετυγχάνετο τοῦτο τότε τὰ ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος νευροτοξικά φαινόμενα ἔπρεπε νὰ ἐλαττωθῶν. Τὰ ἀποτελέσματα, ὅπως ἐκ τῶν παρατιθεμένων πειραμάτων ἐκτίθεται, ἀπέβησαν ἀρνητικά.

Τὰ πειράματα ἐσυνεχίσθησαν μέχρι τοῦδε, ἐχρησιμοποιήθησαν ὀρισμένα σουλφοναμίδια ἀναφερόμενα εἰς τὸ κείμενον, ἐπὶ πλέον δὲ καὶ π-ἀμινοβενζοϊκὸν ὀξύ.

#### Πειραματικὸν μέρος

Τὰ πειράματα ἐγένοντο ἐπὶ ἀνθρώπων καὶ ἐπὶ ζῶων. Τὰ χρησιμοποιηθέντα ἄτομα ἦσαν

έβελονταί, τρόφιμοι τοῦ Δρομοκαΐτειου Θεραπευτηρίου καὶ ἀσθενεῖς τῆς Προπαιδευτικῆς Κλινικῆς (Καθηγ. Ἀραβαντινός) ὡς καὶ τῆς 4ης Παθολογικῆς Κλινικῆς τοῦ θεραπευτηρίου «Εὐ-αγγελισμός», ἄρρενα καὶ θήλεα, παρουσιάζοντα ὑποπρωτεΐναιμίαν, ἀβιταμινώσεις τῆς ομάδος Β, ὅπως νευρίτιδα, πελλαγροειδῆ σύνδρομα καὶ ἄτομα πάσχοντα ἐκ διαφόρων νοσηρῶν καταστάσεων, ἐκτιθεμένων εἰς τοὺς κάτωθι πίνακας.

Τὰ ἐκτιθέμενα ἀποτελέσματα συγκρίνονται μὲ τὰ ληφθέντα ἐπὶ φυσιολογικῶν ἀτόμων. Ἡ δίαιτα τῶν ἀσθενῶν δὲν μᾶς ἀπησχόλησεν, ἐλαμβάνετο ὁμοῦ πρόνοια νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος.

Ἡ ἐκάστοτε χορήγησις σουλφαναμιδίου, π.αμινοβενζοϊκοῦ ὀξέος ἢ ἄλλης σουλφοναμιδικῆς ἐνώσεως\* ἐγένετο κυρίως διὰ τοῦ στόματος. Εἰς τινὰς ὁμοῦ περιπτώσεις, ὅπου κατὰ τὴν κρίσιν μᾶς ἢ ἀπὸ τοῦ ἐντέρου ἀπορρόφησις, ἦτο ἡλαττωμένη, τὰ σκευάσματα ἐχορηγοῦντο ἐνδοφλεβίως εἰς ὑδατικά διαλύματα 5% τοῦ μετὰ νατρίου ἁλατος.

Ἐλαμβάνοντο οὖρα ἀνὰ δύο ἢ τρεῖς ὥρας ἐπὶ ἕν δωδεκάωρον καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀνὰ 8ωρον ἐπὶ ἕν 48ωρον. Ἐπὶ ἐκάστου δειγματος ἐμετράτο ὁ ὄγκος, τὰ γλυκουρονικά, ἢ ἐλευθέρα καὶ ἀκετυλιωμένη  $\text{RNH}_2$ , καὶ τὸ κιτρικὸν ὀξύ. Τὰ ἐκ τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν γλυκουρονικῶν καὶ κιτρικοῦ ὀξέος ληφθέντα ἀποτελέσματα θέλουν ἐκτεθῆ ἀλλάχοῦ. Ἐνταῦθα θὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ μόνον ἢ ἀκετυλίωσις. Εἰς τινὰς περιπτώσεις ἐλήφθη καὶ αἷμα πρὸ τῆς χορηγήσεως τῆς  $\text{RNH}_2$  καὶ 12 ὥρας μετὰ τὴν χορήγησιν πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος. Ἡ χρησιμοποιοῦμεθα ἐνταῦθα μέθοδος ἦτο τῶν Friedemann καὶ Haugen. Ἡ τεχνικὴ διὰ τοὺς ἄλλους προσδιορισμοὺς ἐκτίθεται ὑπὸ τοῦ Rappoport<sup>(\*)</sup>.

Ἄτομα παρουσιάζοντα παθήσεις τῶν νεφρῶν δὲν ἐχρησιμοποιοῦντο. Πολλὰ πειράματα ἐπανελήφθησαν ἐπὶ τῶν αὐτῶν ἀτόμων. Ἐάν τὰ ἀποτελέσματα ἐπαρουσίαζαν διαφορὰς μεγαλύτερας τῶν 10% δὲν ἐχρησιμοποιοῦντο.

Εἰς πολλὰς περιπτώσεις ἐχορηγήθη διάλυμα 20% πυροσταφυλικοῦ ἢ ὀξικοῦ νατρίου ἐπὶ 1—3 ἡμέρας, πρὸ τῆς δοκιμῆς. Τὸ σύνολον τοῦ ληφθέντος ἁλατος ἦτο 15 γρ. Ἐχορηγήθη ἐπίσης διὰ τοῦ στόματος εἰς πολλὰς περιπτώσεις Βιταμίνη Β, καὶ παντοθενικὸν ὀξύ κεχωρισμένως. Εἰς τὰ περιστατικά τὰ ἀφορῶντα εἰς διαβητικούς ἢ ἔρευνα ἐγένετο πρὸ καὶ μετὰ χορήγησιν Ἴνσουλίνης.

Μέθοδοι: Τὰ οὖρα ἐκ τῶν ἀνθρώπων ἐλαμβάνοντο διὰ ἐθελουσίας οὐρήσεως, ἐκ τῶν σκύλων καὶ κονίκλων ἐλαμβάνοντο διὰ συλλογῆς ἢ κατόπιν καθετηριασμοῦ διὰ λεπτοῦ καθετήρος. Ἡ ἀκολουθηθεῖσα τεχνικὴ ἔχει ὡς κάτωθι:

Τὰ συλλεγόμενα οὖρα κατεργάζονται μὲ τὸ δέκατον τοῦ ὄγκου τῶν μὲ βασικὸν ὀξικὸν μόλυβδον πρὸς καθίζησιν τῶν γλυκουρονικῶν παραγῶν καὶ διηθοῦνται. Τὸ Ἴζημα φυλάσσεται διὰ προσδιορισμὸν τῶν γλυκουρονικῶν παραγῶν, ἐνῶ εἰς τὸ διήθημα προσδιορίζεται ἢ ἐλευθέρα καὶ ἀκετυλιωμένη ἀμινοένωσις κατὰ τὴν μέθοδον Marshall—Bratton, τροποποιημένην ὑπὸ τοῦ Rappoport<sup>(\*)</sup> καὶ προσαρμοσθεῖσαν εἰς φωτοηλεκτρικὸν χρωματόμετρον. Εἰς τὰς περιπτώσεις καθ' ἃς ἐχρησιμοποιοῦντο π.αμινοβενζοϊκὸν ὀξύ, ἐκρατήθη δεῖγμα διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ τυχόν σχηματισθέντος π.αμινοϊππουρικοῦ ὀξέος.

Ἡ κατεργασία διὰ βασικοῦ ὀξικοῦ μολύβδου εἶναι οὐσιαστικῆς σημασίας, φρονοῦμεν δέ, ὅτι διὰ τὴν ἔρευναν τῆς ἀκετυλίωσης τῶν ἀνωτέρω χρησιμοποιουμένων σκευασμάτων ἀποτελεῖ καινοτομίαν, διότι ὠρισμένα σουλφοναμίδια διὰ μερικῆς μετατροπῆς ἢ ὀξειδώσεως ἀποβάλλονται ὡς γλυκουρονικά παράγωγα. Ταῦτα κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν ἀποδίδουν τὴν ἀμινοένωσιν, ὡς 2—ὀξύ παράγωγον, ἢ ὁποῖα ἐξελαμβάνετο ἄλλοτε ὡς ἐλευθέρα ὁμάς καὶ ἄλλοτε ὡς ἀκετυλιωμένη.

Ἀπομόνωσις τῶν ἀκετυλοπαραγῶν: Προσπάθεια ἐγένετο διὰ τὴν ἀπομόνωσιν τῶν ἀκετυλοπαραγῶν. Σκοπὸς τῆς προσπάθειας ταύτης εἶναι ὁ καθορισμὸς τοῦ σημείου τήξεως καὶ ἡ μελέτη φυσικῶν τινῶν ἰδιοτήτων τούτων. Ἡ ἀπομόνωσις ἐστηρίχθη ἐπὶ τῆς διαφορᾶς διαλυτότητος τῶν δύο μορφῶν εἰς ἀκετόνην, ἐγένετο δὲ ὡς ἀκολούθως:

Ἐν τμήμα τῶν συλλεγόμενων οὐρῶν ἀνθρώπου λαβόντος 2 γρ. ἐφ' ἅπαξ τῆς ἀρωματικῆς ἀμινοένωσης συμπυκνοῦται ἐν κενῷ μέχρι τοῦ ἡμίσεος τοῦ ὄγκου. Ἐκχυλίζεται μὲ αἰθέρα ἐπὶ 48ωρον εἰς ἀναταρακτῆρα. Τὰ αἰθερικά ἐκχυλίσματα ἐξατμίζονται μέχρι ξηροῦ καὶ τὸ Ἴζημα διαλύεται εἰς θερμὴν ἀκετόνην. Προστίθενται 50 κ.έ. πετρελαϊκοῦ αἰθέρος, ὅποτε ἀποβάλλεται λευκὸν Ἴζημα ἐκ  $\text{RNH}_2$  καὶ  $\text{RNHCOCH}_3$ . Ἀπομακρύνεται διὰ ἀποχύσεως ὁ πετρελαϊκὸς αἰθέρ. Τὸ Ἴζημα, ἀποτελούμενον ἐκ τῆς ἀκετυλοένωσης καὶ μικροῦ ποσοῦ ἐλευθέρως  $\text{RNH}_2$  διηθεῖται καὶ τὸ ληφθὲν Ἴζημα διαλύεται εἰς 20 κ.έ. θερμῆς ἀκετόνης. Ἡ ἀκετόνη παραλαμβάνει τὰς ἀμινοένωσεις. Μετὰ ἀνακρυστάλλωσιν ἀπὸ μίγμα ὕδατος καὶ ἀλκοόλης 1:4, λαμβάνεται ἢ ἀκετυλοένωσις εἰς καθαρὰν μορφήν.

Εἰς τὸν πίνακα I περιλαμβάνονται τὰ εὑρεθέντα σημεῖα τήξεως τῶν ἐλευθέρων καὶ ἀκετυλιωμένων ἀμινοσκευασμάτων καὶ αἱ διαλυτότητες εἰς ἀκετόνην.

Τὰ εὑρεθέντα σημεῖα τήξεως τῶν ἀκετυλοπαραγῶν ἀντιστοιχοῦν μὲ τὰ εἰς τὴν διεθνή βιβλιογραφίαν παραδεδεγμένα<sup>(\*)</sup>.

Ἀκετυλίωσις εἰς τὰ διάφορα ζῶα. Ὅπως ἀνεφέρθη ἀνωτέρω ἢ in vino ἀκετυλίωσις εἶναι συνάρτησις πολλῶν παραγόντων. Πολλοὶ δέ-

\* Αἱ ἐνώσεις αὗται θὰ συμβολίζονται ὡς  $\text{RNH}_2$

χονται, ότι αί παρατηρούμεναι διαφοραί άκετυλιώσεως όφείλονται εις διαφοράς συγκεντρώσεως του συνενζύμου Α. Τοϋτο κατά την γνώμην μας είναι άσθαίρετον, διότι και άλλοι παράγοντες έξ ίσου βασικοί είναι δυνατόν να προκαλέσουν άνωμαλίας εις την υπό έρευναν αντίδρασιν. Έάν λοιπόν εις έκ των παραγόντων τούτων έλλείπη ή ύστερη, αντίστοιχος έλλειψις ή καθυστέρησις θα παρατηρηθῆ κατά την άκετυλίωσιν.

**ΠΙΝΑΞ Ι**

**Σημεία τήξεως και διαλυτότητες εις άκετόνην τών RNH<sub>2</sub> και RNHCOCH<sub>3</sub>**

	RNH <sub>2</sub>		RNHCOCH <sub>3</sub>		
	Σημ. τήξ. C°	Διαλυτότ. εις άκετον.	Σημ. τήξ. C°	Κρυσταλ. μορφή	Διαλ. εις άκετόνην
Σουλφανιλαμίδ.	166	1:5	217	Βελόναι	1:800
Σουλφαπυριδίνη	190	1:65	228	Ρόμβοι	1:600
Σουλφαθειαζόλ.	202	1:4	254	Θύσανοι	1:550
Σουλφαιμεθυλοθει-αζόλιον	237	—	266	Πίνακες	1:350
Σουλφογουανιδ.	189	1:1200	264	Ρόμβοι	1:300
π-Αμινοβενζ. όξυ	187	—	257	»	—
Σουλφαδιαζίνη	251	1:5000	279	Θύσανοι	—

"Άλλοι πάλιν δέχονται, ότι ό αυτός μηχανι-

σμός και οί αύτοί καταλύται μετέχουν διά την άκετυλίωσιν της χολίνης, ισταμίνης, γλυκοζαμίνης, τών άμινοξέων<sup>(16)</sup> και τών άρωματικών άντιρρήσεις. Έπί του σημείου τούτου έχομεν άντιρρήσεις, διότι υπάρχουν ζώα, όπως είναι ό σκύλος, τά όποια άκετυλιώνουν ταχύτατα τά άμινοξέα και ιδιαίτέρως την κυστίνη, ένφ άδυνατοϋν σχεδόν τελείως να άκετυλιώσουν τάς άρωματικές άμινοομάδας. Τοϋτο δέον να άποδοθῆ είτε εις παρεμπόδισιν ειδικής αντίδράσεως, είτε εις διαφοράν μηχανισμού άκετυλίωσεως<sup>(7)</sup>.

Ένφ λοιπόν εΐμεθα έκ των πραγμάτων ύποχρεωμένοι να δεχθώμεν διαφοράν εις την άκετυλίωσιν, έν τούτοις εις τό αντίθετον φαινόμενον, την άπακετυλίωσιν δηλ., δέν άνευρίσκομεν οϋδεμίαν άνωμαλίαν<sup>1</sup> πιθανώτατα διότι ή άπακετυλίωσις γίνεται διά της μεσολαβήσεως άλλων καταλυτών, οϋδεμίαν σχέσιν έχόντων με τούς μετέχοντας εις την άκετυλίωσιν<sup>(8)</sup>. Έκείνο μόνον που άντιμετωπίζομεν είναι ή αύξομείωσις της ταχύτητος άκετυλίωσεως και άποακετυλίωσεως ή όποια δέον να άποδοθῆ εις διαφοράς ύπαρχούσας εις την συγκέντρωσιν τών μετεχόντων παραγόντων.

Εις τόν κάτωθι πίνακα περιλαμβάνονται άπακετυλίωσεις, και άκετυλίωσεις εις τά διάφορα ζώα εις ήμιποσοτικήν έκφρασιν, αί ύφ' ήμων και υπό άλλων παρατηρηθεΐσαι.

**ΠΙΝΑΞ ΙΙ**

**Ίκανότης άκετυλίωσεως και άπακετυλίωσεως τών άρωματικών άμινοενώσεων εις διάφορα ζώα**

	Ανθρ.		Σκύλος		Κόνικλος		Ποντικός		Περιστ.		Ίππος		Βιβλιογραφία
	Άκετυλίωσις	Άπακετυλίωσις	Άκετυλίωσις	Άπακετυλίωσις	Άκετυλίωσις	Άπακετυλίωσις	Άκετυλίωσις	Άπακετυλίωσις	Άκετυλίωσις	Άπακετυλίωσις	Άκετυλίωσις	Άπακετυλίωσις	
Σουλφανιλαμίδιον	+++	+	—	++	++	++	+	+++	++	++	+	+	9,10,11,12,14,15,29
Σουλφαπυριδίνη	++	++	—	+	++	++	+	+++	++	++	++	++	9,10,11,12,13,28,30
Σουλφοθειαζόλιον	++	;	—	+	++	++	;	++	++	+	++	;	10,13,14,
Σουλφαιμεθυλοθειαζ.	+	;	—	;	+	+	;	;	;	;	;	;	3,14,15,16
Σουλφαδιαζίνη	+++	;	—	++	++	++	;	++	;	++	;	;	3,14,16,17,18,28
Κυστεΐνη	++	;	+++	;	++	++	;	++	;	++	;	;	19,20
π-Αμινοβενζοϊκόν όξυ	+++	++	—	+	++	++	++	+++	+	++	++	;	19,20,28,29
Σουλφογουανιδίνη	++	;	—	;	++	++	;	++	;	;	+	;	3,16,17
π-Αμινοσαλικιλικόν όξυ	++	;	—	;	;	;	;	++	;	;	;	;	21,22
π-Αμινοϊππουρικόν όξυ	+	;	—	;	;	;	;	;	;	;	;	;	23

+ = Άκετυλίωσις ή άπακετυλίωσις, — = Έλλειψις άκετυλίωσεως, ; = Δέν ύπάρχουν βιβλιογραφικά στοιχεία

Έκτός όμως τών αντίδράσεων τούτων της άκετυλίωσεως, αί υπό έρευναν άρωματικά ένώσεις ύφίστανται και άλλου είδους αντίδράσεις. Αΐται είναι δυνατόν να είναι διασπαστικά. Ύπερ της άπόψεως ταύτης συνηγορεί τό γεγονός, ότι κατά την χορήγησιν σουλφοναμιδίων τινών παρατηρείται αύξησις τών άποβαλλομένων έλευθέρων και έστεροποιημένωνθειϊκών.

Αί ένώσεις αΐται ή ώρισμένοι τουλάχιστον έξ αύτών, ύφίστανται όξειδωτικήν έπεξεργασίαν. Οϋτω ό σκύλος κατά τόν Scudí<sup>(25)</sup> δέν έχει την ίκανότητα της άκετυλίωσεως τών άρωματικών άμινοενώσεων, έχει όμως την εύχέρειαν να μετατρέπη ώρισμένας έξ αύτών εις όξυενώσεις, ή άκόμη να σχηματίζη π-άμινοϊππουρικόν όξυ, μετά χορήγησιν π-άμινοβεν-

ζοϊκοῦ ὀξέος. Τοιουτοτρόπως μέγα τμήμα τῆς σουλφαπυριδίνης μετατρέπεται εἰς τὸν ποντικὸν πρὸς 3—ὀξύ—4—ἀμινοβενζολοσουλφοναμιδοπυριδίνην. Ἐνῶ ὁ ἄνθρωπος καὶ ὁ κόνικλος δὲν προκαλοῦν τὴν ἀντίδρασιν ταύτην.

Τὰ παράγωγα τοῦ θειαζολίου, εἰς τὸν ποντικὸν ἀκετυλιούνται ταχύτερα ἀπὸ τὰ ἀντίστοιχα πυριδινικά καὶ πυραμιδινικά παράγωγα. Εἰς τὸν ἄνθρωπον παρατηρεῖται ἡ ἀντίθετος εἰκὼν ἢτοι καθυστέρησις τῆς ταχύτητος ἀκετυλίωσης τῶν θειαζολικῶν καὶ ἐπιτάχυνσις ἀκετυλίωσης τῶν πυριδινοπαραγῶγων.

Εὐνόητον εἶναι ὅτι ἡ ταχύτης ἀκετυλίωσης ἐξαρτᾶται καὶ ἀπὸ τὸν τρόπον χορηγήσεως τοῦ σκευάσματος. Ὁ Ἰωακείμογλου (\*) δέχεται ὅτι ὑπάρχουν διαφοραὶ ἀπορροφήσεως ἐκ τοῦ ἐντέρου τῶν διαφόρων  $\text{NH}_2$ -παραγῶγων. Ὡς ἐκ τούτου ἡ διὰ τῶν οὕρων ἀποβολὴ τῶν παραγῶγων τούτων θὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ταχύτητα ἀπορροφήσεως τῶν. Βάσει τῶν ἀνωτέρω ἠθελήσαμεν νὰ μελετήσωμεν τὴν ταχύτητα ἀκετυλίω-

σεως τῶν διαφόρων  $\text{RNH}_2$  χορηγοῦντες ταύτας ἀπὸ τοῦ στόματος. Ὡς τοιαύτας ἐχρησιμοποίησαμεν τὸ σουλφαναμιδίον εἰς ποσότητα 0,01γρ, καὶ τὸ π—ἀμινοβενζοϊκὸν ὀξύ εἰς ποσότητα 0,005γρ. κατὰ Kg. βάρους ἀτόμου. Τὰ πρὸς πειραματισμὸν ἄτομα, ἐχωρίσθησαν εἰς πέντε ὁμάδας. Εἰς ἐκάστην τούτων ἐχορηγήθη ἡ  $\text{RNH}_2$  καὶ ἐμελετήθη ἡ ἀπέκκρισις τῆς  $\text{RNHCOCH}_3$ . Μετὰ πέντε ἡμέρας εἰς μίαν ὁμάδα ἐχορηγήσαμεν 10γρ. ὀξικοῦ νατρίου, εἰς δευτέραν 10γρ. πυροσταφυλικοῦ νατρίου, εἰς τρίτην ὀξικὸν νάτριον καὶ 2γρ. παντοθενικοῦ ἄσβεστιου, εἰς τετάρτην πυροσταφυλικὸν ὀξύ καὶ παντοθενικὸν νάτριον, καὶ εἰς πέμπτην πυροσταφυλικὸν ὀξύ καὶ 2γρ. θειαμίνης. Τρεῖς ὥρας ἀπὸ τῆς τελευταίας χορηγήσεως τῶν ὡς ἄνω σκευασμάτων, ἐχορηγήθη τὸ αὐτὸ ὡς καὶ προηγουμένως ποσὸν  $\text{RNH}_2$  καὶ ἐλήφθησαν ἐκ νέου οὖρα εἰς τὰ ἀναγραφόμενα χρονικὰ διαστήματα τοῦ πίνακος III.

## Π Ι Ν Α Κ Ι Ι Ι

Ἰκανότης ἀκετυλίωσης εἰς ἄνδρας καὶ γυναῖκας μετὰ χορήγησιν ὀξικοῦ νατρίου καὶ πυροσταφυλικοῦ νατρίου. Οἱ ἀριθμοὶ ἐκφράζουν τὸ ἐπὶ τοῖς % ποσὸν  $\text{RNH}_2$  ὡς  $\text{RNHCOCH}_3$  ἐκπεφρασμένον εἰς  $\text{RNH}_2$

Χορηγηθεῖσα $\text{RNH}_2$	Φύλον	Περιστατικά	Ἀγωγή	Ἐπὶ τοῖς % διὰ τῶν οὕρων ἀποβληθὲν $\text{RNH}_2$ καὶ $\text{RNHCOCH}_3$								Ἐπὶ τοῖς % ἀποβληθέντα $\text{RNH}_2$ καὶ $\text{RNHCOCH}_3$	Ἀκετυλίωσις τοῖς %
				8 ὥραι ἀπὸ τῆς λήψεως		16		24		48			
				$\text{RNH}_2$	$\text{RNHCOCH}_3$	$\text{RNH}_2$	$\text{RNHCOCH}_3$	$\text{RNH}_2$	$\text{RNHCOCH}_3$	$\text{RNH}_2$	$\text{RNHCOCH}_3$		
Σουλφαναμιδία 0,01γρ. Kg	Ἄρρενα	4	—	19	28	4	9	1	1,5	0,1	0,3	63	61
	»	4	$\text{CH}_3\text{COONa}$	20	31	4	10	1	1	—	—	67	63
	»	4	$\text{CH}_3\text{COCOONa}$	14	25	4	12	1	1	—	—	57	65
	»	4	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{Παντοθ}$	12	30	5	13	1,5	2	0,2	0,2	64	70
	»	4	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{Bi}$	14	30	7	12	1	2	0,2	0,2	66,4	66
	»	4	$\text{CH}_3\text{COCOONa} + \text{Παν}$	9	27	6	14	—	—	1,2	3,8	61	73
	»	4	» + Bi	14	30	5	10	1	2	—	—	62	67
	»	3	—	18	30	4	11	1	2	0,2	0,4	66,5	65
	»	4	$\text{CH}_3\text{COONa}$	15	29	6	11	0,3	1	—	0,1	62	66
	»	4	$\text{CH}_3\text{COCOONa}$	11	26	8	13	—	—	—	2,2	62	65
P.A.B.A.	»	3	» + Παντ.	11	37	3	9	1	4	—	—	65	77
	»	4	» + Bi	17	23	5	24	1	3	0,2	0,3	73,5	68
	»	4	—	6	40	5	28	0,2	1	—	—	80	86
	»	4	Παντοθ.	3	40	3	31	0,7	2	—	0,2	81	90
0,005γρ. Kg	Θήλεα	4	—	2	37	4	29	0,2	1,8	—	—	74	92
	»	4	—	2	40	2	31	1	1	—	—	77	93

Ἐνταῦθα μελετῶντες ἰδιαίτερος τὴν συμπεριφορὰν τοῦ P.A.B.A. ἔχομεν νὰ παρατηρήσωμεν τὰ ἑξῆς: Κατ' ἀρχὴν ἀποροφᾶται ἐκ τοῦ ἐντέρου καὶ ἀποστέλλεται διὰ τῶν οὕρων πολὺ ταχύτερον καὶ εἰς μεγαλύτεραν ἀναλογίαν εἰς τὰς ὑπολοίπους  $\text{RNH}_2$  ἐνώσεις.

Τέλος, ἀκετυλιούνται πολὺ ταχύτερον καὶ εἰς μεγαλύτεραν ἀναλογίαν. Ἐνταῦθα δὲν κάμνομεν σύγκρισιν μὲ τὴν πιθανὴν σύζευξιν μὲ τὴν γλυκόκολλαν πρὸς σχηματισμὸν π-ἀμινοϊππουρικοῦ ὀξέος θέμα, τὸ ὁποῖον μᾶς ἀπασχολεῖ ἰδιαίτερος.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐμφαίνεται, ὅτι ἡ ἀκετυλίωσις ἐλάχιστα ἐπηρεάζεται καὶ μόλις κατὰ 6—10% μετὰ χορήγησιν θειαμίνης ἢ παντοθενικοῦ ὀξέος εἰς φυσιολογικά ἄτομα, πιθανῶς διότι εἷς τοιοῦτος ὀργανισμὸς ἔχει ἤδη ὑπερκα-

λύψει τὰς ἀνάγκας εἰς τὰς ἐν λόγω Βιταμίνης. Ἡ χορήγησις θειαμίνης ἢ παντοθενικοῦ μὲ ταυτόχρονον χορήγησιν ὀξικοῦ νατρίου ἢ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος τρεῖς ὥρας πρὸ τῆς λήψεως π-ἀμινοβενζοϊκοῦ ὀξέος αὐξάνει τὴν ἀκετυ-

λίωσιν κατά 15—25% εις δλα τὰ περιστατικά. Ἐνταῦθα δὲν παρατηρεῖται μεγάλη αὔξησις τῆς ἀποβαλλομένης  $RNHCOCH_3$ , ἀλλὰ ἡ ἀκετυλίωσις συντελεῖται εις μικρότερον χρονικὸν διάστημα. Κατὰ τὸ διάστημα τῆς ἀκετυλίωσης παρατηρεῖται καὶ ἐλάττωσις τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος, ἡ ὁποία εἶναι μεγαλύτερα μετὰ χορήγησιν θειαμίνης. Τὸ φαινόμενον τοῦτο τῆς πτώσεως τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος εἶναι γνωστὸν εις τὴν βιβλιογραφίαν.

Συγκρίνοντες τὴν ταχύτητα ἀκετυλίωσης τῶν διαφόρων  $RNH_2$ , δὲν δυνάμεθα νὰ ὑπαγάγωμεν ταύτην εις μαθηματικὴν ἀνάλυσιν, διότι ὑπεισέρχεται νέος βασικὸς παράγων εις τὸ ὅλον ζήτημα καὶ αὐτὸς εἶναι ἡ ἐκλεκτικὴ διὰ τοῦ νεφροῦ ἀποβολὴ τῆς  $RNH_2$  καὶ τῆς  $RNHCOCH_3$ , δεδομένου ὅτι τὸ ὄργανον τοῦτο ἀποβάλλει μὲ διάφορον ταχύτητα τὴν  $RNH_2$  ἀπὸ τὴν  $RNHCOCH_3$  (19).

Ἄλλος παράγων ἐνεργῶς μετέχων τόσον εις τὴν ἰσορροπίαν τῆς ἀκετυλίωσης, ὅσον καὶ εις τὴν διὰ τῶν νεφρῶν ἀποβολῆς τῆς  $RNHCOCH_3$ , εἶναι τὰ ἔνζυμα τῆς ἀπακετυλίωσης, διὰ τὰ ὁποῖα ἐλάχιστα γνωρίζομεν. Τέλος, διὰ τὴν μελέτην τοῦ ὄλου προβλήματος δὲν πρέπει νὰ παρίδωμεν καὶ τὴν καθ' οἰονδήποτε τρόπον πιθανὴν διάσπασιν ἢ ἀνταλλαγὴν τῆς  $RNH_2$ .

Ἐν δεύτερον, λίαν ἐνδιαφέρον φαινόμενον, παρατηρεῖται σχετικῶς μὲ τὴν χορήγησιν καὶ τὴν ἀντίστοιχον ἀκετυλίωσιν τῶν ἀρωματικῶν ἀμινοενώσεων. Τοῦτο ἀφορᾷ τὸ φύλον. Παρατηρήθη, δηλ. ὅτι τὸ θῆλυ ἀκετυλιώνει πολὺ ταχύτερον καὶ ἀποβάλλει ταχύτερον ἀπὸ τὸ ἄρρεν. Κατὰ δὲ τὴν κύησιν ἡ ταχύτης ἀκετυλίωσης εἶναι διπλασία σχεδὸν τοῦ ἄρρενος, διότι καὶ τὸ ποσὸν εἶναι ηὔξημένον καὶ ἡ ἀποβολὴ τοῦτου ἔχει πλήρως συμπληρωθῆ τὸ πρῶτον 24ωρον. Βεβαίως ἡ σχέσις  $RNH_2$ :  $RNHCOCH_3$  δὲν ἀλλάσσει αἰσθητῶς, ἀλλάσσει ὁμως αἰσθητῶς ἡ ταχύτης ἀποβολῆς τῆς  $RNHCOCH_3$ . Ἐπὶ

τοῦ ἀξιολόγου τοῦτου θέματος δὲν ἀπεκτεινόμεθα, προτιθέμενοι νὰ ἀσχοληθῶμεν ἰδιαιτέρως.

**Πειράματα ἐπὶ διαφόρων παθολογικῶν καταστάσεων**

Ἡ ἔρευνα ἐπὶ τοῦ σημείου τοῦτου παρουσιάζει πολλὰς δυσκολίας. Ἐκ τούτων μίαν τῶν βασικωτέρων εἶναι ὅτι δὲν γνωρίζομεν ἐὰν ἡ ἔρευνωμένη πάθσις παρουσιάζη ἀνωμαλίαν τινὰ εις τὴν ἀπὸ τοῦ ἐντέρου ἀπορρόφησιν τῆς χορηγούμενης ἐνώσεως.

**Ἵποσιτισμοὶ - Ὑποπρωτεΐναιμιαί**

Ἐνταῦθα ἐμελετήθησαν 13 περιστατικά. Ἡ μελέτη ἐγένετο κυρίως ἐπὶ κατοχῆς διὰ χορηγήσεως σουλφανιλαμιδίου.

Τὰ ἀποτελέσματα, ἐκτιθέμενα εις τὸν πίνακα V, συνοψίζονται ὡς ἀκολούθως:

**ΠΙΝΑΞ V**

**Ἵκετυλίωσις ἐπὶ ὑποπρωτεΐναιμικῶν καὶ ὑποσιτιζομένων ἀτόμων. (Χορήγησις 1,5γρ. σουλφανιλαμιδίου) Ἄρρενα**

Ἵποσιτιζόμενα ἄτομα	Μετὰ 48 ὥρας		Ἵκετυλ. %	Λευκ. αἵματ. %	Παρατηρήσεις
	$RNH_2$ %	$RNHCOCH_3$ %			
Γ.Κ.	25	28	51	5,6	
Ε.Κ.	31	27	47	6,1	
Δ.Κ.	28	24	46	5,6	
Ι.Ρ.	35	8	18	4,2	
Γ.Γ.	43	7	14	3,7	
»	40	18	31	5,3	οιδήματα πείνης μετὰ πρωτ. διαίτ.
Ι.Π.	42	9	17	3,9	
Κ.Ν.	44	11	20	4,0	ἄνευ διαίτ.
»	37	30	44	5,8	μετὰ πρωτ. διαίτ.
»	32	35	52	5,9	μετὰ χορηγ. θειαμίνης

Τόσον ἡ ἀπὸ τοῦ ἐντέρου ἀπορρόφησις, ὅσον καὶ ἡ ἀκετυλίωσις, εἶναι ἐξαιρετικῶς ἠλατωμένοι εις τὰς περιπτώσεις ταύτας ἡ χορήγησις Βιταμίνης Β<sub>1</sub> περιέργως ἐλάχιστα ἐπετάχυνε τὴν ἀκετυλίωσιν. Χορήγησις τοῦ σκευάσματος παρεντερικῶς παρουσίασεν αὔξησιν τῆς ἐλευθέρης  $RNH_2$  καὶ μικρὰν τιμὴν τῆς ἀκετυλιωμένης  $RNH_2$ . Ἐπὶ τῶν περιπτώσεων τούτων παρατηρήθη ὅτι ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ ὑποπρωτεΐναιμία τόσον μικροτέρα εἶναι ἡ ἀκετυλίωσις καὶ τόσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ ἀποβολὴ τῆς ἐλευθέρης ἀμινοενώσεως.

Ὡς πρὸς τὴν σημασίαν τῶν πρωτεΐνων οἱ Kimmig καὶ Weselmann (14) δέχονται, ὅτι ἡ καθυστέρησις τῆς ἀποβολῆς δέον νὰ ἀποδοθῆ εις τὴν χημικὴν συγγένειαν τῶν πρωτεΐνων τοῦ πλάσματος καὶ ἰδιαιτέρως τῶν ἀλβουμινῶν μετὰ τὰς  $RNH_2$ . Σχηματίζεται δηλ. μίαν ἐνώσιν σουλφοναμιδοπρωτεϊνική, ἡ ὁποία τροφοδοτεῖ τὸ ἀκετυλιωτικὸν σύστημα. Ὅσον σταθερωτέρα εἶ-

**ΠΙΝΑΞ IV**

Φυσιολογικά ἄτομα	$RNH_2$ %	$RNHCOCH_3$ %	Ἵκετυλ. %	Λευκώμ. αἵμ. %	Παρατηρήσεις
Κ.Π.	27	46	63	7,35	
Ε.Δ.	22	51	69	6,90	
Ε.Α.	29	50	63	8,10	
Φ.Κ.	32	51	61	7,26	
Κ.Γ.	29	42	59	7,40	
Ι.Φ.	36	24	40	5,10	
»	33	26	43	—	μετὰ χορ. 10γρ $CH_3COONa$
Δ.Π.	29	17	36	4,7	
»	30	20	40	—	μετὰ χορ. 2γρ Βιταμίνης
Γ. Ἄν.	29	21	40	4,4	
»	30	24	44	4,4	μετὰ χορ. 2γρ. Βιταμίνης
»	30	34	53	5,9	μετὰ πρωτεΐν. διαίταν

ναι ή ένωση, τόσο βραδύτερα είναι ή άκετυλίωσις και ή διά τών ούρων άποβολή. Ούτω τó σουλφοναμίδιον ένοϋται μέ τήν άλβουμίνη κατά 20%, ή σουλφαπυριδίνη κατά 40%, ή σουλφαδιαζίνη κατά 55% και τó σουλφαθειαζόλιον κατά 70%. Η αντίστροφος μορφή άκολουθείται κατά τήν άποβολήν τής άκετυλοένωσης.

Υπάρχει όμως έν όριον διά τόν σχηματισμόν τής σουλφοναμιδοπρωτεϊνικής ένωσης και κατ' έπέκτασιν τής άκετυλίωσης και τής άποβολής διά τών ούρων. Τό όριον τούτο καλοϋμεν όριον κορεσμού. Τούτο έχει τήν αύτην τιμήν περίπου διά τόν άνθρωπον, κόνικλον και ίνδικόν χοιρίδιον τούλάχιστον.

Κάτω τοϋ ήμίσεος τής όριακής ταύτης τιμής ή ταχύτης άκετυλίωσης είναι συνάρτησις τής χορηγουμένης  $RNH_2$ . Άνω τών όρίων τούτων αύξάνει ή άποβολή τής έλευθέρως  $RNH_2$  εις τά ούρα. Ούτω διά τήν άποκατάστασιν τής σχέσεως  $RNH_2 : RNHCOCH_3$  εις τó σουλφαναμίδιον και τήν σουλφαπυριδίνη είναι μεταξύ 600—750 mg., ένϋ διά τó P.A.B.A. είναι 400 mg. Κάτω τών ποσοτήτων τούτων παρουσιάζεται ή ηύξημένη ή  $RNHCOCH_3$ , άνω τών ποσοτήτων τούτων εύρίσκεται ή ηύξημένη ή  $RNH_2$ .

Τέλος έκ τών μέχρι τοϋδε άποτελεσμάτων φαίνεται, ότι δέν υπάρχει άπόλυτος σχέσις μεταξύ βάρους άτομου και άκετυλίωσης.

Πολύ έντονότερα ήσαν τά φαινόμενα επί πελλαγοειδών συνδρόμων. Έκει όταν συνοδεύεται ή νόσος μέ αντίστοιχον ύποπρωτεϊναιμία, τότε τó φαινόμενον είναι έντονώτατον, ή δέ άκετυλίωσις ούδόλως έπηρεάζεται μετά χορήγησιν σκεύασματος περιέχοντος τó σύμπλεγμα τών Βιταμινών Β. Ένταϋθα είμεθα ύποχρεωμένοι νά τονίσωμεν ότι ό ρόλος τοϋ όρου τοϋ αίματος είναι φυσικοχημικός και όχι Βιοκαταλυτικός, διότι αί έν αύτω περιεχόμεναι πρωτεϊναι άπλώς παίζουσι ρόλον διαλύτου τών σουλφοναμιδίων.

Έπί πλέον έγένητο σειρά πειραμάτων και επί διαφόρων παθήσεων, αί όποια περιλαμβάνονται εις τόν κάτωθι πίνακα VI. Τά πειράματα ταύτα έλήφθησαν κατόπιν χορηγήσεως π—άμινοβενζοϊκού όξέος, σουλφαπυριδίνης, σουλφαδιαζίνης ή σουλφαναμιδίου.

Πρός άποφυγήν άσκόπων έπαναλήψεων, έκθέτομεν ένταϋθα μόνον τά διά π—άμινοβενζοϊκού όξέος άποτελέσματα, τά όποια είναι σαφέστερα και παραστατικώτερα.

## ΠΙΝΑΞ VI

Άκετυλίωσις in vivo επί διαφόρων παθολογικών καταστάσεων. (Χορήγησις 600 mg. π—άμινοβενζοϊκού όξέος).

	Ποσο- τικά	Άκετυλίωσις %	Όλική $RNH_2$	Πυροσταφιλικόν όξό	
				Πρό	Μετά
Φυσιολογικά τιμαί	12	84 ±3,1	90%±4,3	1,19±0,12	0,93±0,27
Ρευματοειδής άρθρίτις	6	82 ±2,9	88%±5,7	1,58±0,35	1,37±8,26
Λοιμώδης ήπατίτις	5	74%±1,9	78 ±6,2	1,86±0,17	1,58±0,36
Άποφρακτικός ίκτερος	3	80%±1,6	64 ±8,7	1,22±0,08	1,10±0,30
Αίμολυτικός ίκτερος	2	82 ±2,2	73 ±3,3	1,83	1,36
Κίρρωσις	4	68 ±3,2	52 ±4,0	2,14	1,88
Πνευμονία	2	83 ±3,1	84 ±2,7	1,58	0,93
Διαβήτης	7	80 ±2,1	72 ±5,7	3,24	3,20
Διαβήτης + Ινσουλινοθεραπεία	7	86 ±3,5	80 ±3,6	2,06	2,35
Πελλάγρα	6	35 ± 2	64 ±5	4,26	4,56
Άμοιβάδωσις	14	58 ± 7	62 ±4	2,58	2,70
Άλκοολισμός	3	60 ±12	68 ±6	2,68	2,20
Έπινεφριδική ανεπάρκεια	1	53	70	0,89	—
Υπερθυρεοειδισμός	1	86	94	—	—
Μυξοίδημα	2				

Ένταϋθα έχει κανείς νά παρατηρήση τά κάτωθι: Η άκετυλίωσις εις όλας τάς ήπατικές παθήσεις κυμαίνεται έντός φυσιολογικών όρίων. Τούτο εύρίσκεται εις συμφωνίαν μέ τούς Consiglio και Maggiore (1), οι όποιοι μετά άφαίρεσιν τών τριών τετάρτων τοϋ ήπατος ούδεμίαν αισθητήν διαταραχήν άνευρίσκουσι εις τήν άκετυλίωσιν, άλλα και ή δοκιμασία ίππουρικού όξέος δέν παρουσιάζει έπίσης αισθητάς διαταραχάς. Τά αύτά πειράματα εύρίσκονται όμως εις άσυμ-

φωνίαν μέ τούς Taylor και Finband (2), οι όποιοι άνευρίσκουσι αισθητήν τήν πτώσιν τής ικανότητος άκετυλίωσης εις ήπατικούς. Εις τάς παθήσεις όμως ταύτας έχομεν ήλαττωμένην τήν άπό τοϋ έντέρου άπορρόφησιν, ή χορήγησις δέ παντοθενικού όξέος ή θειαμίνης όλίγον έπηρεάζει τó φαινόμενον. Φρονοϋμεν, ότι τούτο όφείλεται εις τó ότι ό όργανισμός τοϋ κίρρωτικού δέν έχει τήν εύχέρειαν τής συνθέσεως τοϋ συνενζύμου Α ή τοϋ σχηματισμοϋ de καρβοξυλά-

σης. Είς τας παθήσεις ταύτας τὸ πυροσταφυλικὸν ὀξύ εἶναι ἠδξημένον εἰς τὸ τριπλάσιον καὶ ἢ συγκέντρωσις τῶν λευκωμάτων ἐπίσης κανονική. Τότε ἡ χορήγησις παντοθενικοῦ ἐξαιρετικῶς αὐξάνει τὴν ἀκετυλίωσιν. Αἰσθητὴν αὔξησιν ταύτης παρυσιάζουσι οἱ ἀμοιβαδιοί, οἱ ἀλκοολικοί καὶ πελλαγρικοί, ἔνθα ἡ χορήγησις Βιταμίνης Β<sub>1</sub> αὐξάνει ἐπίσης ἐντόνως τὴν ἀκετυλίωσιν.

Εἰς τοὺς τελευταίους μάλιστα ἡ ἀκετυλίωσις εἶναι ἠλαττωμένη πολλακίς κάτω τῶν 25%. Ἡ χορήγησις RNH<sub>2</sub> οὐδόλως ἐπηρεάζει τὴν συγκέντρωσιν τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον, ὡς γνωστόν, εἰς τὰς παθήσεις ταύτας εἶναι λίαν ἠδξημένον. Ἡ ταυτόχρονος χορήγησις Βιταμίνης Β<sub>1</sub> καὶ RNH<sub>2</sub> ἐλαττώνει πολὺ τὴν τιμὴν τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος, ἐνῶ ταυτοχρόνως αὐξάνει καὶ τὴν ἀποβολὴν τῆς ἀκετυλοενώσεως.

Εἰς τοὺς ἀλκοολικούς ἀνευρέθη λίαν ἠδξημένον τὸ πυροσταφυλικὸν ὀξύ, ἡ δὲ ἀκετυλίωσις ἠλαττωμένη. Ἡ πτώσις τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην εἶναι ἐλαχίστη, αὐξάνει δὲ μόνον μετὰ χορήγησιν παντοθενικοῦ ὀξέος.

Ὀλίγα περιστατικά εἶχομεν τὴν εὐκαιρίαν νὰ μελετήσωμεν εἰς ἐνδοκρिनοπαθείας. Εἰς τὸν διαβήτην ἡ ἀκετυλίωσις εἶναι φυσιολογικὴ ἢ ὀλίγον ἠλαττωμένη, αὐξάνει ὁμως αἰσθητῶς μετὰ χορήγησιν Ἴνσουλίνης καὶ παντοθενικοῦ ὀξέος. Σχετικὴ αὔξησις τῆς ἀκετυλίωσεως παρυσιάζεται μετὰ χορήγησιν Βιταμίνης Β<sub>1</sub>. Τί γίνεται μὲ τὸ συνένζυμον Α εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἀδυνατοῦμεν νὰ δώσωμεν ἀπάντησιν.

Εἰς δύο περιπτώσεις Addison ἡ ἀκετυλίωσις εἶναι κανονικὴ ἢ ὀλίγον ἠδξημένη. Ἐπὶ ὑποθυρεοειδισμοῦ ἡ ἀκετυλίωσις εἶναι ὀλίγον ἠδξημένη. Ἐπὶ δύο ὁμως περιπτώσεων ὑπερθυρεοειδισμοῦ ἡ τιμὴ τῆς ἀκετυλίωσεως εἶναι ἀρκετὰ ἠλαττωμένη, ἐνῶ καὶ ἡ τιμὴ τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος εἶναι ἐπίσης εἰς χαμηλὰ ὄρια. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ἡ χορήγησις ὀξικοῦ νατρίου προκαλεῖ αἰσθητὴν αὔξησιν τῆς ἀκετυλίωσεως.

#### Κρίσεις καὶ συμπεράσματα

Ἐκ τῶν γνωστῶν μέχρι τοῦδε δεδομένων ἀποδεικνύεται, ὅτι ἡ *in vivo* Βιολογικὴ ἀκετυλίωσις εἰς φυσιολογικά ἄτομα καὶ ζῶα βαίνει μὲ σχετικὴν σταθερότητα ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα. Εἰς τὰ διάφορα ζῶα παρατηρεῖται διάφορος ταχύτης ἀκετυλίωσεως, ἐξαρτωμένη ἀπὸ πολλοὺς παράγοντας γενικοὺς καὶ εἰδικούς.

Ἐκ τῶν γενικῶν παραγόντων ἡ συγκέντρωσις καὶ κατανομή τῶν δρῶντων καταλυτῶν, ἡ λειτουργικότης ἥπατος καὶ ἐντέρου καὶ ἡ ἰκανότης ἀπακετυλίωσεως εἶναι οἱ βασικώτεροι. Ἐκ τῶν εἰδικῶν εἶναι ἡ ἐκλεκτικὴ διαβατότης τοῦ νεφροῦ καὶ ἡ Βιολογικὴ ὑπόστασις τοῦ ζῴου. Ὡς παράδειγμα ἀναφέρομεν τὸν σκύλον, ὁ ὁποῖος, ἐνῶ ἔχει τὴν ἰκανότητα τῆς ἀνταλλαγῆς καὶ ἀκετυλίωσεως τῶν ἀμινοξέων, ἀδυνατεῖ τε-

λείως νὰ ἀκετυλιώσῃ τὰς ἀρωματικὰς ἀμινοενώσεις. Τοῦτο ἀποδίδομεν εἰς διαφορὰν ἀκετυλιωτικοῦ μηχανισμοῦ.

Εἰς τὸ ἀκετυλιωτικὸν σύστημα πιθανότατα μετέχει ἡ Βιταμίνη Β<sub>1</sub> καὶ ἄλλοι ἄγνωστοι παράγοντες ἀνήκοντες εἰς τὸν κύκλον τῶν πεπτικῶν καὶ πρωτεϊνικῶν παραγῶγων (<sup>20</sup>). Διότι ἔχει εὐρεθῆ ὅτι κατὰ τὰ οἰδήματα τῆς πείνης σχεδὸν ἐλλεῖπει ἡ ἀκετυλίωσις.

Ἡ συμμετοχὴ τοῦ νεφροῦ ἐνταῦθα παραβλέπεται, διότι διὰ τὴν Βιολογικὴν ἀκετυλίωσιν δὲν εἶναι ὑποχρεωτικὴ ἡ παρουσία του. Ὡς πρὸς τὴν ἀποβολὴν ὁμως τῆς RNH<sub>2</sub> καὶ RNHCOCH<sub>3</sub> ὁ νεφρὸς παρυσιάζει ἐκλεκτικότητα ἀποβολῆς, ἀποβάλλων τυχύτερον τὴν ἀκετυλοένωσιν τῆς ἀντιστοίχου RNH<sub>2</sub>. Ἡ ἀπομάκρυνσις ὁμως τῆς RNHCOCH<sub>3</sub> ἢ τῆς RNH<sub>2</sub> ἐκ τοῦ αἵματος δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγγένειαν μὲ τὰς πρωτεΐνας μὲ τὰς ὁποίας σχηματίζει ἡ RNH<sub>2</sub> ἔνωσιν, ἐνῶ ἡ ἀκετυλίωσις ὄχι.

Τέλος ἡ ἀκετυλίωσις συνδέεται ἀμέσως μὲ τὰ γενικώτερα φαινόμενα τῆς ἀνταλλαγῆς τῆς ὕλης. Τοῦτο δύναται νὰ ἀποδειχθῆ καὶ ἀπὸ τὰς διαταραχὰς αἱ ὁποῖαι παρυσιάζονται εἰς τινὰς παθολογικὰς καταστάσεις, ἰδιαίτερος δὲ εἰς τὰς ἐνδοκρινικὰς τοιαύτας.

Ἐκάστη τῶν ἐρευνηθεισῶν ἐνδοκρινικῶν νόσων παρυσιάζει ἰδίαν συμπεριφορὰν ὡς πρὸς τὴν ἀκετυλίωσιν.

Οὕτως εἰς τὸν ὑπερθυρεοειδισμόν παρυσιάζεται αὕτη ὡς αἰσθητῶς ἠλαττωμένη. Τοῦτο θὰ ἠδύνατο νὰ ἀποδοθῆ εἰς τὴν μὴ ὑπαρξίν ἀποθεμάτων CH<sub>3</sub>CO—δοτῶν λόγῳ τῆς μεγάλης χρησιμοποίησεως ἀφ' ἐνὸς καὶ τῶν ἠδξημένων καύσεων ἀφ' ἐτέρου, ὅπως ἄλλωστε ἀποδεικνύεται καὶ ἀπὸ τὴν μικρὰν τιμὴν τῆς χοληστερίνης, τὴν ὁποίαν πάντοτε ἀνευρίσκομεν εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας. Ὑπὲρ τῆς ἀπόψεως ταύτης συνηγορεῖ καὶ τὸ γεγονός ὅτι ἡ χορήγησις CH<sub>3</sub>COONa καὶ CH<sub>3</sub>COCOOONa ἄνευ Β<sub>1</sub> ἢ παντοθενικοῦ ὀξέος αὐξάνει τὴν ἀκετυλίωσιν. Ἐνταῦθα ἡ προσθήκη Β<sub>1</sub> ἢ παντοθενικοῦ ὀξέος σχεδὸν οὐδόλως ἐπηρεάζει τὴν ἀκετυλίωσιν. Τοῦτο ἐμφαίνει ὅτι ἀπὸ ἀπόψεως συνενζύμου Α ὁ ὄργανισμὸς εἶναι κεκορεσμένος.

Ἐπὶ ἥπατικῶν παθῶσεων δὲν φαίνεται νὰ ἐπηρεάζεται αἰσθητῶς ἡ ἀκετυλίωσις. Τοῦτο ἐμφαίνει ὅτι καὶ ἄλλοι ἴστοι, ἐκτὸς τοῦ ἥπατος, ἔχουν τὴν ἰκανότητα τῆς ἀκετυλίωσεως ἢ ἀναλαμβάνουν τὴν ἐργασίαν ταύτην. Τὸ εὕρημα τοῦτο εὐρίσκεται εἰς ἀντίθεσιν μὲ πολλοὺς δεχομένους ὅτι ἡ ἀκετυλίωσις εἰς τὸν ἄνθρωπον γίνεται κατὰ κύριον λόγον εἰς τὸ ἥπαρ.

Ὡς πρὸς τὸν διαβήτην γνωρίζομεν ὅτι κατὰ τὸν ἀλλοξανικὸν διαβήτην ἡ ἀκετυλίωσις εἶναι αἰσθητῶς ἠλαττωμένη. Πιθανώτατα ὁμως ὁ αὐτόματος διαβήτης εἰς τὸν ἄνθρωπον νὰ ἔχη τὴν αὐτὴν βιολογικὴν ὑπόστασιν, ἐκεῖθεν δὲ καὶ αἱ διαφοραὶ εἰς τὴν ἀκετυλίωσιν.

Ἐνταῦθα ἐλήφθη ὑπ' ὄψιν ἡ λειτουργικότης

του νεφρού. "Όλοι οι έρευνηθέντες άσθενείς δέν παρουσιάζουν στοιχεία έκ τών νεφρών χωρίς όμως και νά έλεγχθῆ ἡ νεφρική ίκανότης τούτων.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) **Κ. Παναγόπουλος και Α. Γουλόπουλος** : Χημ. μικά Χρονικά τόμος 20Α σελ. 1 (1955).
- 2) **Karlan Lipmann**: J. Biol. Chem. **174**, 37, (1948).
- 3) **Γ. Ίωακείμωγλου**: Συνταγολογία και Φαρμακολογία, 1949.
- 4) **Lynen**: Fed. Proc. **12**, 689 (1953).
- 5) **Peters van Slyke**: Quant. Clin. Chem. 1947 II.
- 6) **Rappoport**: Rapid microchemical methods for blood, (1949).
- 7) **Stekol**: J. Biol. Chem. **138**, 325, (1941).
- 8) **Katz-Lieberman, Barker J**: Biol Chem. **200**, 417, (1953).
- 9) **Krebs u. Sykes**: Biochem. J. **41**, 622, (1947).
- 10) **Chon. Lippmann J.**: Biol. Chem. **196**, 89, (1952).
- 11) **Shapiro Vertheimer**: Nature **156**, 690, (1945).
- 12) **Gsell Schweuz.**: Med. Wochen. 25.2.1941.
- 13) **Van Hung**: J. de Physiologie **45**, 154, (1953).
- 14) **Failley, Anderson Henderson Chen**: Journ. Pharm. Exp. Ther. **78**, 366, (1943).
- 15) **Work. Work**: Basis of Chemotherapy 313, (1948).
- 16) **Bentley, Philips**: Arch Biochem. **32**, 328 (1951).
- 17) **Tekwn Williams**: Detoxination Mechanisms, (1954).
- 18) **Shafee, Bieter**: J Pharmacology **100**, 192, (1950).
- 19) **Peyer, Patch, Peters Sprague**: J. Lab. Clin. Med. **31**, 65, (1946).
- 20) **v. du Vigneaud, Chon, Brown, Irish**: J. Biol. Chem. **131**, 273, (1940).
- 21) **Marnaiy C.R.**: Soc. Biol. **146**, 525, (1952).
- 22) **Menon, Venkatachalam**: Chem. Abot. **45**, 1215, (1951).
- 23) **Bertolani Lorenzini**: Arch. Pathol. et Clin. **5**, 343, (1950).
- 24) **Morvillo. Geratini** Chem. Abot. **47**, 7105, (1953).
- 25) **Scudi**: Science **91**, 486, (1940).
- 26) **Taylor Finband**: Ann. Int. Med. **14**, 1360, 1941.
- 27) **Polonowski**: Pathologie Chimique **1**, 460, (1952).
- 28) **Marshall**: Physiol rev. **19**, 240, (1939).
- 29) **Marshall**: J. Biol. Chem. **211**, 503, (1955).
- 30) **Marshall, Guting. Emerson**: I. Am. Med. An. **110**, 252, (1938).

## Ο ΣΤΥΦΝΙΚΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΚΑΙ Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΟΥ

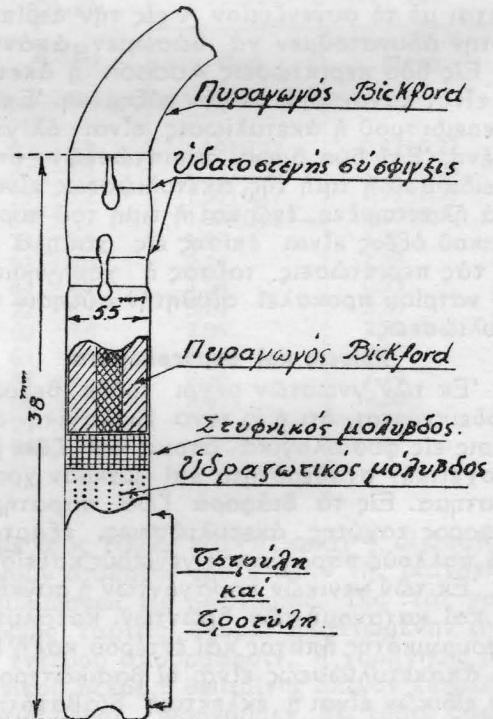
Υπό Άλεξ. Τ. Βρυώνη

Ο στυφνικός μόλυβδος, όπως άλλως καλείται τὸ διὰ μόλυβδου άλας τῆς 2,4,6-τρινιτρορεσορκίνης, χρησιμοποιεῖται σήμερον εὐρέως εἰς τὴν ὀργάνωσιν τῶν πυροκροτητῶν ἔμπορίου ὄλων σχεδὸν τῶν τύπων τῶν προοριζομένων κυρίως διὰ φυσίγγια δυναμιτίδων μεταλλείων (δηλαδὴ διὰ Commercial ἢ Blasting Explosives) ἐν συνδυασμῶ πάντοτε μετὰ τοῦ ὕδραζωτικού μόλυβδου, τοῦ ὁποῖου ὑποβοηθεῖ τὴν ἔναυσιν.

Ο ὕδραζωτικός μόλυβδος —Pb (N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>— ὅστις ἐπιτυχῶς ἔχει ἀντικαταστήσει πλέον τὸν βροντώδη ἢ κροτικὸν ὕδράργυρον —Hg (CNO)<sub>2</sub>— εἰς τὰς γομώσεις τῶν πυροκροτητῶν ἔμπορίου, παρουσιάζει τὸ μειονέκτημα τῆς σχετικῆς ἀπαθείας ἔναντι τῆς φλογός, διότι ἡ θερμοκρασία ἀναφλέξεως, ὑπὸ τὴν ὁποῖαν ἀποσυντιθέμενος ἐκρήγνυται, εἶναι περὶ τοὺς 90°C ἀνωτέρα τῆς τοῦ στυφνικοῦ μόλυβδου. Διὰ τοῦτο κατὰ κανόνα ὄλοι οἱ πυροκροτηταὶ οἱ φέροντες γόμωσιν Pb (N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ἔχουν ὡς τελευταίαν καλυπτικήν στιβάδα, τὴν ἐρχομένην εἰς ἀμεσον ἐπαφὴν μετὰ τὸ φλογίδιον τοῦ κοινοῦ πυραγωγοῦ ἢ τῆς ἠλεκτρικῆς θρυαλλίδος, ἓνα στρώμα ἐκ στυφνικοῦ μόλυβδου. Εἰς τὰ Σχ. 1 καὶ 2 παρέχεται ἐν μερικῇ τομῇ ἡ ὀργάνωσις συγχρόνων πυροκροτητῶν ἀπλοῦ τύπου ὡς καὶ δι' ἠλεκτρικῆς ἀντίστασεως λειτουργούντων καὶ ἐμφαίνεται ἡ τοποθέτησις τοῦ στρώματος τοῦ στυφνικοῦ μόλυβδου.

Ἡ βιομηχανικὴ παρασκευὴ τοῦ στυφνικοῦ μόλυβδου εἰς τὴν τελευταίαν καὶ σημαντικώτεραν αὐτῆς φάσιν, ἀπὸ ἀπόψεως κινδύνου ἐνδεχομένης ἐκρήξεως, ἀκολουθεῖ τὴν αὐτὴν ἀκριβῶς πορείαν τεχνικῶν χειρισμῶν ὅπως καὶ ἡ ἀντίστοιχος τοῦ ὕδραζωτικοῦ μόλυβδου (Καταβύθισις ἰζήματος—πλύσις—ξήρασις—κοσκίνισις). Κατὰ κανόνα ἀμφοτέραι αἱ ἐκρηκτικαὶ οὐσίαι παρασκευάζονται παραλλήλως εἰς εἰδικὰ ἐργαστήρια λειτουργούντα ὑπὸ τοὺς ἰδίους κανονισμοὺς καὶ προφυλάξεις. Ἡ μετὰ σχολαστικῆς προσηλώσεως τήρησις τῶν διαφόρων λεπτομερῶν κανόνων τῶν διειπόντων τὴν παρασκευὴν, τὸν χειρισμὸν καὶ τὸν ἔλεγχον τῶν ἐπικινδύνων αὐτῶν οὐσιῶν ἔχει περιορίσει σήμερον εἰς τὸ ἐλάχιστον τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀναποφεύκτως ἐπισυμβαίνόντων ἀτυχημάτων.

Ἡ κατωτέρω σύντομος ἐπισκόπησις τῆς ἀκολουθομένης τεχνικῆς τῆς παραγωγῆς τοῦ στυφνικοῦ μόλυβδου ἀποσκοπεῖ ἀκριβῶς εἰς τὸ νά δώσῃ μίαν γε



ΟΡΓΑΝΩΣΙΣ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΑΠΛΟΥ ΠΥΡΟΚΡΟΤΗΤΟΥ  
ΤΥΠΟΥ 6D ΒΡΙΣΚΑ (ΕΞ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ).

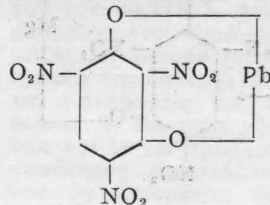
Σχ. 1



νικήν Ιδέαν των προφυλάξεων αι οποια λαμβάνονται εις τας συγχρόνους μεγάλας εγκαταστάσεις. Ως υπόδειγμα λαμβάνονται αι ακόλουθόμεναι μέθοδοι παραγωγής στυφνικού μολύβδου εις τὸ ἐν Modderfontein dynamite factory τῆς African Explosives and Chemical Industries Ltd (ἑγγὺς τοῦ Johannesburg, Transvaal, South Africa) ἔνθα ὁ γράφων διετέλεσεν προϊστάμενος (Plant Superintendent) τοῦ ἀντιστοίχου τμήματος.

Δέον νὰ ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὅτι, λόγω τῆς εἰς τεραστίαν ἔκτασιν ἐκμεταλλεύσεως τοῦ μεταλλευτικοῦ

φινικός μολύβδος ἔχει τὸν συντακτικὸν τύπον



καὶ μοριακὸν βάρος 450, 30.

Κρυσταλλοῦται ὑπὸ τὴν μορφήν λεπτῶν ρομβικῶν κρυστάλλων χρώματος πορτοκαλοχρόου μέχρις ἐρυθροκαστανοῦ προσλαμβάνων ἐν μόριον κρυσταλλικοῦ ὕδατος ἀνά δύο μόρια στυφνικοῦ μολύβδου. Ἐχει πυκνότητα κρυστάλλου 3,02 ἐνῶ ἡ φαινομενικὴ τοιαύτη ὑπὸ μορφήν κρυσταλλικῆς κόνεως, ὡς χρησιμοποιεῖται εἰς τὰς τεχνικὰς ἐφαρμογὰς, κύμαινεται ἀπὸ 1,0 ἕως 1,6. Ἐχει λίαν μικρὰν διαλυτότητα εἰς τὸ ὕδωρ, ἤτοι 0,04 γρ. οὐσίας διαλύονται εἰς 100 γρ. ὕδατος καὶ εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τοὺς συνήθεις ὀργανικοὺς διαλύτες καὶ ὡς ἐκ τούτου δύναται καλῶς νὰ διατηρηθῆ ὑπὸ τὸ ὕδωρ ἢ εἰς μίγμα ὕδατος-οἴνου πνεύματος. Παρουσιάζει ἐλαχίστην ὑγροσκοπικότητα μὴ ὑπερβαίνουσαν τὸ 0,05%. Δὲν προσβάλλεται ὑπὸ τοῦ NaOH καὶ τοῦ NH<sub>4</sub>OH, ἀλλ' ἀπουσιάζει ὑπὸ τοῦ πυκνοῦ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ἢ HNO<sub>3</sub>. Εἶναι ὀλιγώτερον εὐαίσθητος τοῦ κροτικού ὑδραργύρου καὶ τοῦ ἀμόρφου ὑδραζωτικοῦ μολύβδου εἰς τὴν τριβὴν καὶ τὴν κρούσιν, ἀλλ' εἶναι περισσότερο εὐαίσθητος τοῦ τελευταίου εἰς τὴν θερμότητα, ἰδιότης ἣτις χρησιμοποιεῖται ἐπιφελῶς εἰς τὸν συνδυασμὸν του ὡς ἐναυσματικῆς οὐσίας εἰς τοὺς πυροκροτητάς. Ἡ εὐαίσθησις του ἔναντι τῆς θερμοκρασίας ἐν συγκρίσει πρὸς τὸν ὑδραζωτικὸν μολύβδον ἐμφαίνεται ἐκ τῶν ἀκολουθῶν ἀριθμῶν (1).

**Ἐλαχίστη θερμοκρασία προκαλοῦσα ἐκρήξιν**

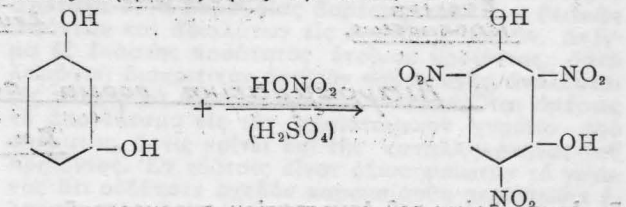
	ἐντὸς 0,1"	ἐντὸς 5"
Ἐλαζωτικός μολύβδος, κρυσταλλικός	383°	345
Ἐλαζωτ. μολυβ. δεξτρινου-χος	396°	325
Στυφνικός μολύβδος	293°	265

Εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀναφέρεται περίπτωσις δείγματος 0,05 g. στυφνικοῦ μολύβδου, τὸ ὁποῖον τοποθετήθη ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλήνος, ὅστις ἦτο ἐμβαπτισμένος ἐντὸς λουτροῦ ἐκ μεταλλοῦ Wood θερμαινόμενου με ρυθμὸν 20C ἀνά λεπτόν, ἐξερράγη εἰς τοὺς 267—268°C (2).

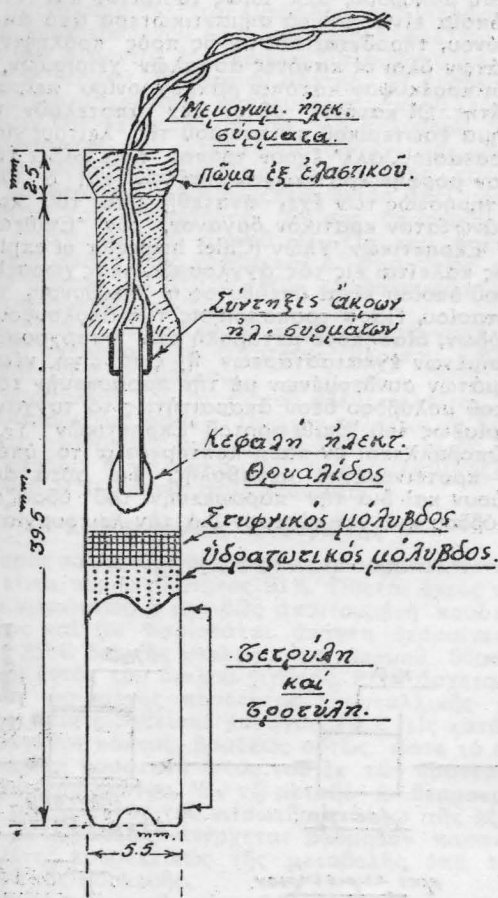
Ἐχει μεγάλην εὐστάθειαν διατηρήσεως. Λόγω τῆς περιορισμένης ἰκανότητός του νὰ δημιουργῆ ἐπαρκῆς ἐκρηκτικὸν κύμα πρὸς διέγερσιν τῆς τροτύλης (T.N.T.) ἢ τετρούλης δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ μόνος πρὸς πρόκλησιν τῆς ἐκρήξεως τῶν φυσικῶν δυναμίτιδος, δι' ὃ συνδυάζεται πάντοτε μετὰ τοῦ Pb (N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Ἡ διομηχανικὴ παρασκευὴ τοῦ στυφνικοῦ Μολύβδου**

Αὕτη τελεῖται κατὰ τὰ ἀκόλουθα τρία στάδια :



2) Παρασκευὴ τοῦ στυφνικοῦ μαγνησίου ἐκ τοῦ στυφνικοῦ δξέος καὶ δεξειδίου τοῦ μαγνησίου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



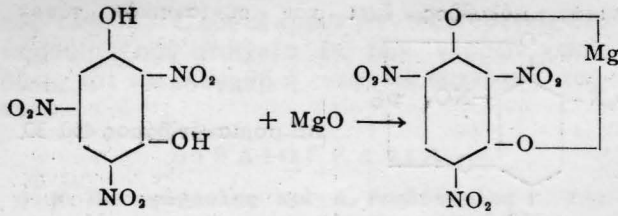
**ὈΡΓΑΝΩΣΙΣ ΑΚΑΡΙΑΙΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΠΥΡΟΚΡΟΤΗΤΟΥ ΑΠΛΟΥ ΤΥΠΟΥ 6D.**

**Σχ 2.**

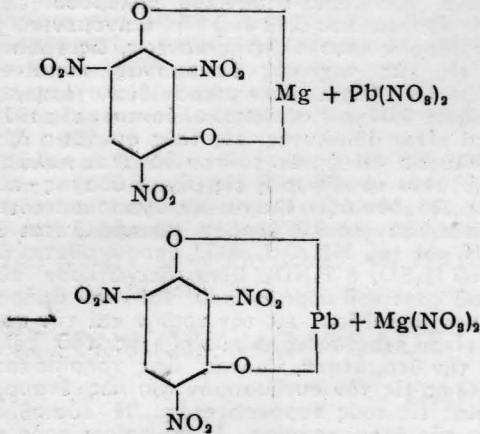
πλούτου, κυρίως τῆς Νοτίου καὶ Κεντρῶς Ἀφρικῆς (χρυσοῦ, ἀδαμάντων, χαλκοῦ, ἄνθρακος κλπ.) τόσον αἱ ἐγκαταστάσεις τοῦ ὡς ἄνω ἐργοστασίου, λαμβανόμενου ὡς αὐτοτελοῦς μονάδος, ὅσον καὶ ἡ παραγωγή του ἐπὶ τῶν ἐκρηκτικῶν ὕλων ἐμπορίου (Blasting Explosives) καὶ πυροκροτητῶν θεωροῦνται ἐκ τῶν μεγαλύτερων ἐν τῷ κόσμῳ. Ἡ ἡμερησία παραγωγή τοῦ ἐργοστασίου ἐγγίζει τὰς 800.000 πυροκροτητῶν ὅλων τῶν τύπων (ἀπλοῦ πυραγωγῶ, ἀσφαλείας, ἡλεκτρικῶν ἀκαριαίας ἐνεργείας καὶ ἡλεκτρικῶν ἐπιβραδυνόμενης τοιαύτης).

**Ἰδιότητες στυφνικοῦ Μολύβδου**

Ὡς ἄλλας τῆς 2,46—τρινιτρορεσορκίνης ὁ στυ-



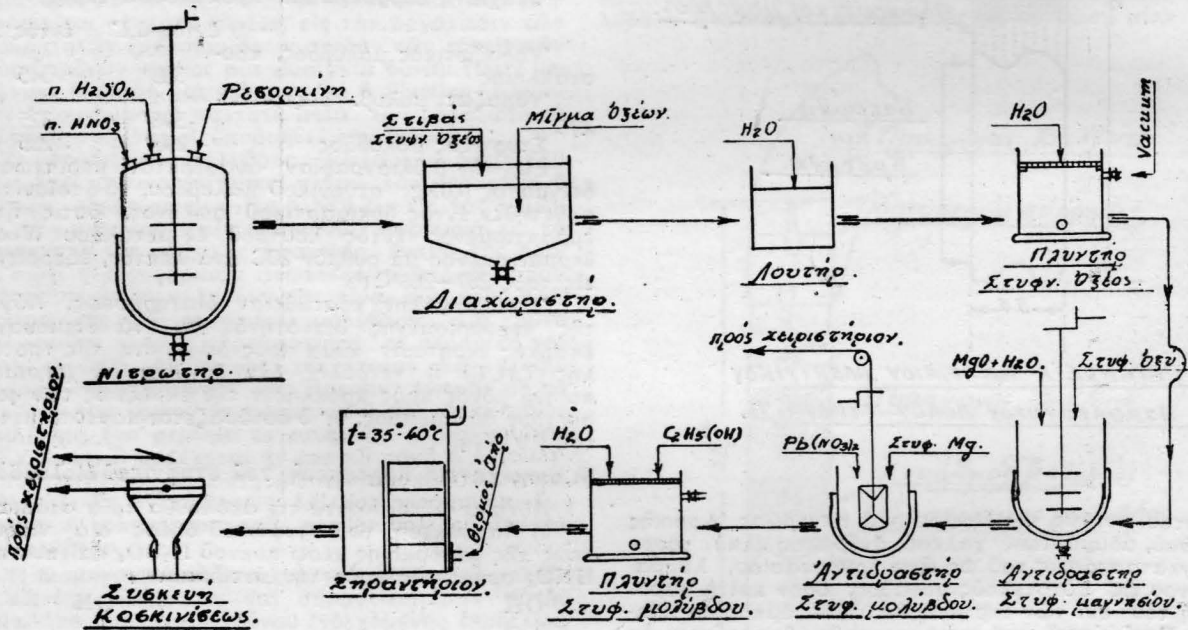
3) Καταβύθισης του στυφνικού μολύβδου δι' άλλη λεπιδράσεως διαλυμάτων στυφνικού μαγνησίου και νιτρικού μολύβδου κατά την αντίδρασιν :



4) Πλύσις, ξήρασις και κοσκίνισις του ιζήματος του στυφνικού μολύβδου.

Εις τὸ Σχ. 3 ἐμφαίνεται διαγραμματικῶς ἡ πορεία τῶν χημικῶν καὶ φυσικῶν διεργασιῶν τῆς παρασκευῆς τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου. Οὐσιῶδες γνώρισμα τῆς ἀκολουθουμένης τεχνικῆς, κοινὸν δι' ὄλας τὰς εὐαίσθητους ἐκρηκτικὰς ὕλας, εἶναι ὅτι ἡ παρασκευὴ τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου γίνεται κατὰ μικρὰς ἐκάστοτε ποσότητας. Ἐφ' ὅσον ἐπιζητεῖται μεγάλη ἡμερησία παραγωγῆς πολλαπλασιάζεται ἀπλῶς ὁ ἀριθμὸς τῶν σχετικῶν συσκευῶν διατηρουμένων ἀμεταβλήτων τῶν ἀνωτάτων ἐπιτρεπομένων ὀρίων τῶν διαστάσεών των.

Καθ' ὅλα τὰ στάδια τῆς παρασκευῆς τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου, ἀλλ' ἰδίως τὸ τρίτον καὶ τέταρτον, τὰ ὁποῖα εἶναι καὶ τὰ σημαντικώτερα ἀπὸ ἀπόψεως κινδύνου, τηροῦνται αὐστηρῶς πρὸς πρόληψιν ἀτυχημάτων ὅλοι οἱ κανόνες ἀσφαλῶν χειρισμῶν, οἱ ὁποῖοι προέκυψαν κατόπιν μακροχρονίου πείρας καὶ μελέτης. Οἱ κανόνες οὗτοι δὲν ἀποτελοῦν ἀπλῶς ζήτημα ἐσωτερικοῦ κανονισμοῦ τῆς λειτουργίας τοῦ ἐργοστασίου, ἀλλ' ἔχουν τρόπον τινὰ λάβει τὴν ἐπίσημον μορφήν κρατικῶν διατάξεων καὶ ὁ ἔλεγχος τῆς τηρήσεώς των ἔχει ἀνατεθῆ ὑπὸ τοῦ κράτους εἰς ἀνώτατον κρατικὸν ὄργανον, τὸν Ἐπιθεωρητὴν τῶν Ἐκρηκτικῶν Ὑλῶν (Chief inspector of explosives, ὅπως καλεῖται εἰς τὰς ἀγγλοσαξωνικὰς χώρας), ἐναντι τοῦ ὁποῖου εἶναι ὑπεύθυνος ἢ διεύθυνσις τοῦ ἐργοστασίου. Πᾶσα τροποποίησις τῶν ἀκολουθουμένων μεθόδων, οἰαδήποτε μεταβολὴ τῶν ὑπαρχουσῶν ἐγκριμένων ἐγκαταστάσεων ἢ εἰσαγωγή νέων συστημάτων συνδεομένων μετὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου δέον ἀπαραιτήτως νὰ τυγχάνη τῆς ἐγκρίσεως τοῦ Ἐπιθεωρητοῦ Ἐκρηκτικῶν Ὑλῶν εἰς ὃν ὑποβάλλεται ἐν πάσῃ λεπτομερείᾳ τὸ ὑπόμνημα τῆς προτεινομένης μεταβολῆς. Τὰ αὐτὰ ἀκριβῶς ἰσχύουν καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ὕδραζωτικοῦ μολύβδου καὶ γενικώτερον διὰ τὴν λειτουργίαν ὄλων



Διαγραμματικὴ πορεία παρασκευῆς Στυφνικοῦ Μολύβδου

Σχ. 3.

τῶν ἐργαστηρίων τοῦ ἐργοστασίου πυροκροτητῶν.

**Παρασκευὴ τοῦ στυφνικοῦ ὀξέος**

Ἄν καὶ αὐτὸ τοῦτο τὸ στυφνικὸν ὀξὺ εἶναι ἀ-

σθενέστερον τοῦ πικρικοῦ ὀξέος ὡς ἐκρηκτικὴ ὕλη συνάμα δὲ καὶ δαπανηρότερον τούτου, δι' οὗς ἀκριβῶς λόγους οὐδέποτε εὑρεθὲν πρακτικὴν ἐφαρμογήν, ἐν τούτοις τὰ ἄλατά του καὶ ἰδίᾳ ὁ στυφνικὸς μὀ-

λυβδος είναι ισχυρότερα των αντίστοιχων του πυκνού οξέος.

Το στυφνικόν οξύ δύναται να παρασκευασθῆ διὰ κατ' εὐθείαν νιτρώσεως τῆς ρεσορκίνης διὰ πυκνοῦ  $\text{HNO}_3$  ἐν θερμῷ. Ἐν τούτοις ἐπειδὴ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἡ νίτρωσις δὲν βαίνει ἀπολύτως ὁμαλῶς καὶ τὸ τελικὸν προϊόν δὲν εἶναι τῆς ἐπιθυμητῆς καθαρότητος προτιμᾶται πάντοτε ἐν τῇ πράξει νὰ γίνεται πρῶτον σουλφούρωσις τῆς ρεσορκίνης μέσῳ πυκνοῦ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  καὶ κατόπιν νὰ τελεῖται ἡ νίτρωσις τοῦ σουλφουρωμένου προϊόντος. Κατ' ἀκολουθίαν ὡς πρῶται ὕλαι τῆς παρασκευῆς τοῦ στυφνικοῦ οξέος χρησιμοποιοῦνται ἡ ρεσορκίνη τὸ πυκνὸν  $\text{H}_2\text{SO}_4$  καὶ τὸ πυκνὸν  $\text{HNO}_3$ .

Ἡ ἀντίδρασις τελεῖται ἐντὸς δοχείου νιτρώσεως σιδηροῦ ἐπενδεδυμένου ἐσωτερικῶς διὰ φύλλον μο-λύβδου καὶ φέροντος ἐξωτερικῶς διπλοῦν χιτῶνα κυκλοφορίας θερμοῦ καὶ ψυχροῦ ὕδατος. Ἡ ἀνάδευσις τελεῖται διὰ μηχανικοῦ ἀναδευτήρος ἀπλοῦ τύπου περυγίων ἐπενδεδυμένου ἐπίση διὰ μολύβδου. Ἐπι τοῦ καλύμματος τοῦ νιτρωτῆρος ὑπάρχει θερμόμετρον τοῦ ὁποίου τὸ ὑδραργυρικὸν στέλεχος καταλλήλως προστατευόμενον βυθίζεται ἐντὸς τῆς μάζης τῶν ὑγρῶν τοῦ νιτρωτῆρος. Ἐπίσης ὑπάρχουν αἱ χοάναι εἰσαγωγῆς τοῦ πυκνοῦ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , τοῦ πυκνοῦ  $\text{HNO}_3$ , τῆς ρεσορκίνης καθὼς καὶ ὁ ἀπαγωγὸς σωλῆν τῶν ἀερίων καὶ ἀτμῶν τῶν λαμβανουσῶν χώ-ραν ἀντιδράσεων νιτρώσεως.

Ὁ νιτρωτῆρ θεωρούμενος κατὰ προσέγγισιν κυλινδρικοῦ σχήματος ἔχει διαστάσεις περίπου 1.60 μ. ὕψους καὶ 1.0 μ. διαμέτρου.

Ἡ παρασκευὴ τοῦ στυφνικοῦ οξέος τελεῖται εἰς δύο διακεκριμένας φάσεις. Πρῶτον τελεῖται ἡ θειό-νωσις τῆς ρεσορκίνης διὰ πυκνοῦ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  καὶ ἐν συνεχείᾳ κατόπιν ἡ νίτρωσις τοῦ θειονωμένου οξέος διὰ πυκνοῦ  $\text{HNO}_3$  πρὸς στυφνικὸν οξύ.

#### Σουλφούρωσις Ρεσορκίνης

Τὸ πρὸς σουλφούρωσιν χρησιμοποιούμενον πυκνὸν  $\text{H}_2\text{SO}_4$  εἶναι περιεκτικότητος 96%. Τίθεται ἐντὸς τοῦ δοχείου νιτρώσεως ἡ ἀκριβῶς ἀπαιτούμενη ποσότης τοῦ οξέος καὶ ἂν παρίσταται ἀνάγκη θερμαίνεται εἰς τοὺς 25°C διὰ τῆς κυκλοφορίας θερμοῦ ὕδατος (ἢ ἀτμοῦ) ἐντὸς τοῦ διπλοῦ χιτῶνος. Εἶτα ἄρχεται ἡ προσθήκη ὠρισμένης ποσότητος κρυσταλλικῆς ρεσορκίνης, λειοτριβηθείσης προηγουμένως εἰς κατάλληλον μέγεθος κόκκου, βραδέως οὕτως ὥστε τὸ σύνολον νὰ ἔχη προστεθῆ ἐντὸς τοῦ ἐκ τῶν προτέρων καθοριζόμενου χρόνου. Ἐν τῷ μεταξὺ ἡ θερμοκρασία τῆς μάζης ἐντὸς τοῦ νιτρωτῆρος λόγω τῆς ἐξω-θέρμου ἀντιδράσεως ἀνέρχεται βαθμηδὸν παρακο-λουθουμένης προσεκτικῶς τῆς μεταβολῆς ὑπὸ τοῦ χειριστοῦ τῆς συσκευῆς.

Μετὰ τὸ πέρας τῆς προσθήκης τῆς ρεσορκίνης ἄρχεται ἡ κυκλοφορία ρεύματος ἀτμοῦ ἐντὸς τοῦ χιτῶνος τοῦ νιτρωτῆρος οὕτως ὥστε ἡ θερμοκρασία τῆς μάζης ἀνέρχεται ἔτι πλέον καὶ διατηρεῖται εἰς τὸ καθοριζόμενον ὄριον ἐπὶ τινα χρόνον. Εἶτα διακόπτεται ἡ θέρμανσις καὶ ἄρχεται ἡ ψύξις διὰ τῆς κυκλοφορίας ψυχροῦ ὕδατος, μέχρις οὗ ἡ θερμοκρασία τῆς συνεχῶς ἀναδευομένης μάζης κατέλθῃ εἰς τὰ κατάλληλα ὄρια ὁπότε θεωρεῖται περατωθεῖσα ἡ φάσις τῆς σουλφουρώσεως τῆς ρεσορκίνης.

#### Νίτρωσις τοῦ σουλφουρωμένου οξέος

Εὐθὺς ὡς ἡ μάζα προσλάβῃ τὴν ἐπιθυμητὴν θερμοκρασίαν, ἄρχεται ἡ προσθήκη τοῦ πυκνοῦ  $\text{HNO}_3$  βαθμιαίως, ἐνῶ παρακολουθεῖται ἐπιμελῶς ἡ θερμοκρασία τῆς ἀντιδράσεως. Ὁ ρυθμὸς τῆς προσθήκης τοῦ  $\text{HNO}_3$  ἀποτελεῖ τὸ οὐσιωδέστερον στοιχεῖον τῆς ἐπιτυχίας τῆς νιτρώσεως καὶ διὰ τοῦτο ὁ ὑπεύθυνος αὐτῆς ἀκολουθεῖ πιστῶς τὴν προκαθορισμένην χρονικῶς σειρὰν χειρισμῶν, τὴν ὁποῖαν ἀναγράφει τὸ ἐντυπον δελτίον τῆς ἡμερησίας παραγωγῆς. Διὰ ρυθμίσεως τόσον, τῆς ροῆς τοῦ οξέος ὅσον καὶ τοῦ ὕδα-

τος ψύξεως, τηρεῖ τὴν ἐπιθυμουμένην θερμοκρασίαν ἐντὸς τοῦ νιτρωτῆρος. Μετὰ τὸ πέρας τῆς προσθήκης τοῦ πυκνοῦ  $\text{HNO}_3$ , ἥτις πρέπει νὰ διαρκῆ αὐστηρῶς καθοριζόμενον χρόνον, συνεχίζεται ἡ ἀνάδευσις τῆς μάζης ἐφ' ἱκανὸν χρονικὸν διάστημα, ὁπότε ἡ θερμοκρασία τῆς κατέρχεται εἰς τοὺς 25°C. Τότε διακόπτεται ἡ ἀνάδευσις καὶ ἡ νίτρωσις θεωρεῖται περατωθεῖσα. Ἡ ἐπιτυχία τῆς νιτρώσεως ἐξαρτᾶται οὐσιωδῶς καὶ ἐκ τοῦ ἐμβολιασμοῦ τῆς μάζης δι' ὠρισμένης ποσότητος Κρυστάλλων στυφνικοῦ οξέος, τελουμένου ὑφ' ὠρισμένας συνθήκας εἰς τὴν κατάλληλον στιγμήν.

#### Διαχωρισμὸς τοῦ στυφνικοῦ οξέος ἐκ τοῦ ἀλμολοιπού

Μετὰ τὸ πέρας τῆς νιτρώσεως, ἡ μάζα ἐκ τοῦ νιτρωτῆρος φέρεται δι' ἀγωγοῦ εἰς τὸν διαχωριστήρα, ἐνθα ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ ἐπ' ἀρκετὸν χρόνον, ὅτε τὸ στυφνικὸν οξύ σχηματίζει στιβάδα ἐπιπλέουσαν τοῦ ἐν περισσεῖα μίγματος τῶν πυκνῶν οξέων  $\text{HNO}_3$  καὶ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ἡ κατωτέρα αὕτη στιβάς ὁδηγεῖται εἰς ἕτερον δοχεῖον ἐναποθηκέυσεως, κείμενον ἐκτὸς τοῦ κυρίου χώρου τῆς νιτρώσεως, ἐνῶ τὸ στυφνικὸν οξύ συλλέγεται ἄνωθεν καὶ μεταφέρεται διὰ δοχείων ἐξ ἀλουμινίου εἰς τὸ ἐργαστήριον πλύσεως εἰς ἰδιαίτερον οἶκημα, ὅπερ ἀπέχει περὶ τὰ 10 μέτρα ἀπὸ τοῦ τῆς νιτρώσεως.

#### Καθαρισμὸς τοῦ στυφνικοῦ οξέος

Τὸ στυφνικὸν οξύ φέρεται πρῶτον ἐντὸς μικρῶν πηλινῶν ἢ μεταλλικῶν (ἐξ ἀνοξειδώτου χάλυβος) δεξαμενῶν περιεχουσῶν ὕδωρ.

Ἐκεῖ παραμένει ἐπὶ τινὰς ὥρας ἀναδευόμενον ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν πρὸς ἐκδιώξιν τῶν ἐκ τῆς νιτρώσεως συγκρατουμένων νιτρωδῶν ἀτμῶν. Ἡ κατεργασία αὕτη ἥτις Ἀγγλιστὶ καλεῖται Drowning (ἐμβάπτισις) δέον νὰ προηγήται πάντοτε τῆς πλύσεως.

Ἐκ τῆς δεξαμενῆς τῆς ἐμβάπτισεως μεταφέρεται τὸ στυφνικὸν οξύ εἰς τὴν κυρίως συσκευὴν ἐκπλύσεως κενοῦ, ἥτις ἀποτελεῖται ἐξ ἐνὸς πηλίνου κυλινδρικοῦ δοχείου φέροντος ψευδοπυθμένα, ἐφ' ὃ ἀπλοῦται διηθητικὸν ὕφασμα πρὸς συγκράτησιν τῆς κρυσταλλικῆς μάζης τοῦ στυφνικοῦ οξέος. Κάτωθεν τοῦ ψευδοπυθμένου ὑπάρχει πλευρικὸς σωλῆν θειόμενος μέσῳ διακόπτου μετὰ τῆς ἀντίλιας κενοῦ.

Τὸ στυφνικὸν οξύ πλένεται διὰ συνήθους ὕδατος, ὅσον τὸ δυνατόν μικρᾶς σκληρότητος, μέχρις οὗ τὸ ἐξεργόμενον ὕδωρ ἐκπλύσεως παρέχει ἀρνητικὴν τὴν διὰ διαλύματος  $\text{BaCl}_2$  ἀντίδρασιν τῶν  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ἐκ τῆς διηθητικῆς συσκευῆς τὸ Ἴζημα τοῦ στυφνικοῦ οξέος, ἀφοῦ προηγουμένως ἀπαλλαγῆ τοῦ ἐν περισσεῖα μηχανικῶς συγκρατουμένου ὕδατος, διὰ μυζήσεως τῆς βοηθείᾳ τοῦ κενοῦ τῆς πλυντηρίου συσκευῆς, φέρεται ἐντὸς ξυλίνων κιβωτίων εἰς τὸ παραπλεύρως κείμενον ἰδιαίτερον οἶκημα ἐναποθηκέυσεως. Εἰς τὴν κατάσταση αὕτη λαμβάνεται δείγμα πρὸς χημικὴν ἀνάλυσιν. Ἡ ὕγρασις τοῦ στυφνικοῦ οξέος ὑπὸ τὴν μορφήν αὐτὴν κυμαίνεται περίπου εἰς 20—30%.

Ἡ καθαρότης τοῦ ἐλέγχεται διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ σημείου τήξεως, ὅπερ δέον νὰ εἶναι μεγαλύτερον τῶν 175°C (ἐπὶ ζηροῦ προϊόντος), ἐνῶ ἐπιπροσθέτως αἱ πρὸς διαγράφαί τοῦ ἐργαστασίου θέτουν ἀνώτατα ὄρια παρουσίας βαρέων μετάλλων, θεικῶν ἀνιόντων καὶ ἀδιαλύτων εἰς ἀσετόνην οὐσιῶν. Δείγμα ἐξ ἐκάστης ποσότητος ἐτοιμοῦ προϊόντος, ὅπερ λαμβάνει διακριτικὸν ἀριθμὸν παραγωγῆς, ἀναλύεται εἰς τὰ χημικὰ ἐργαστήρια καὶ ἀνακοινοῦται ἀμέσως τὸ ἀποτέλεσμα εἰς τὸν προϊστάμενον χημικὸν τοῦ τμήματος, ὅστις κρίνει ἐπὶ τῆς καταλληλότητος τοῦ προϊόντος. Ἐν τούτοις εἶναι ἀξιοσημείωτον τὸ γεγονός ὅτι οὐδέποτε σχεδὸν παρουσιάσθη περίπτωση ἐλαττωματικοῦ προϊόντος.

Διατίθεται σύστημα περισυλλογῆς τόσον τῶν δέξων ὅσον καὶ τῶν ὑγρῶν πλύσεως πρὸς παραλαβὴν

του παρασυρομένου η και έν διαλύσει υπάρχοντος στυφνικού οξέος, ούτως ώστε να περιορίζονται αι ά- πώλειαι εις τὸ ἐλάχιστον. Ἐπίσης υπάρχει δίκτυον ἀποχέτευσεως τῶν ὑγρῶν πλύσεως τόσον τοῦ ἰζήμα- τος τοῦ στυφνικοῦ οξέος ὅσον και τῶν ὑδάτων τῆς καθάρσεως τῶν συσκευῶν τῶν ἐργαστηρίων νιτρώσε- ως και πλύσεως. Τά τελικῶς πρὸς ἀπόρριψιν ὑγρὰ ὀδηγοῦνται ἐντὸς εἰδικῆς δεξαμενῆς ἐνθα καθιστάμε- να διὰ χημικῶν μέσων ἀβλαβῆ δύνανται νὰ ἀπορρι- φθοῦν ὁμοῦ μετὰ τῶν ἄλλων ἀπορριπτομένων ὑγρῶν ἄλλων τμημάτων τοῦ ἐργοστασίου.

Ἐκαστον ἐργαστήριον ἔχει ἀνώτατον ὄριον ἐπι- τρεπομένου φόρτιον στυφνικοῦ οξέος καθὼς και τὸν ἀριθμὸν τῶν προσώπων τὰ ὅποια δύνανται ἐκάστοτε νὰ ὑπάρχουν ἐντὸς τῶν διαφόρων ἐργαστηρίων. Μο- λονότι και εἰς τὰ τρία ἐργαστήρια τοῦ στυφνικοῦ οξέος ἐφαρμόζονται οἱ κανόνες περὶ ἐκρηκτικῶν ὑ- λῶν και πάντες οἱ ἐργαζόμενοι ἢ οἱ ὁπωσδήποτε εἰ- σέρχόμενοι εἰς αὐτὰ δεόν νὰ φέρουν τὰ εἰδικὰ ὑπο- δήματα ἐξ ἐλαστικοῦ, ἐν τούτοις οὐδόλως θεωρεῖται ἀναγκαῖον νὰ περιβάλλωνται τὰ οἰκήματα διὰ πρό- προστατευτικῶν ἀναχώματος.

Ἡ ἐπικοινωνία μετὰ τῶν ἐργαστηρίων γίνεται πάντοτε διὰ τῶν εἰδικῶν διαβάσεων, συνήθως πλά- τος περίπου 1,20 μέτρον και ὕψους 0,50μ. ὑπὲρ τῆν ἐπιφάνειαν τοῦ ἐδάφους κατασκευασμένον ἐκ σκυρο- κονιάματος (Clean Walk Way).

Ἐκαστον δοχεῖον νιτρώσεως, χρησιμοποιούμενος διὰ μίαν μόνον νίτρωσιν ἡμερησίως, ἀποδίδει περὶ τὰ 22 χιλιόγραμμα στυφνικοῦ οξέος, ποσότης ἐπαρ- κῆς διὰ τὴν παρασκευὴν στυφνικοῦ μολύβδου πρὸς γόμεσιν 200.000 περίπου πυροκροτητῶν.

#### Παρασκευὴ Στυφνικοῦ Μαγνησίου

Τὸ στυφνικὸν μαγνήσιον παρασκευάζεται ὑπὸ τὴν μορφήν λίαν πυκνοῦ διαλύματος ἐξ οὗ λαμβάνε- ται ἐκάστοτε δι' ἀραιώσεως τὸ τελικὸν διάλυμα διὰ τὴν καταβύθισιν τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου.

Τὸ δοχεῖον ἀντιδράσεως σχήματος κυλινδρικοῦ εἶναι σιδηροῦν ἐπενδεδυμένον ἐσωτερικῶς διὰ καταλλήλου ἐφυσάλωματος (enamelled) και φέρει δι- πλοῦν χιτῶνα κυκλοφορίας θερμοῦ ὑδάτος καθὼς και μηχανικὸν ἀναδευτήρα ἐξ ἀνοξειδώτου χάλυβος.

Ἐντὸς τοῦ δοχείου τίθεται ὠρισμένη ποσότης ὑ- δατος, οξείδιον τοῦ μαγνησίου πληροῦντος τὰς προ- διαγραφὰς τοῦ ἐργοστασίου και στυφνικοῦ οξέος και τὸ μίγμα ἀναδευτεῖται ἐφ' ἱκανὸν χρονικὸν διάστημα. Τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως προσδιορίζεται διὰ λή- ψεως δείγματος και τιλοδοτήσεως διὰ N/1 NaOH. Διὰ προσθήκης στυφνικοῦ οξέος ἢ MgO ἐπιφέρονται αἱ ἀναγκαῖοι διαορθώσεις.

Ἐκ τοῦ πυκνοῦ τούτου διαλύματος παρασκευά- ζεται ἀραιότερον τοιοῦτον ὅπερ φέρεται εἰς τὰ με- τρήτικα δοχεῖα πρὸς λήψιν τῆς ἀναγκαίουσης ἐκά- στοτε ποσότητος διὰ τὴν ἀντίδρασιν μετὰ τοῦ δια- λύματος Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

#### Καταβύθισις στυφνικοῦ μολύβδου

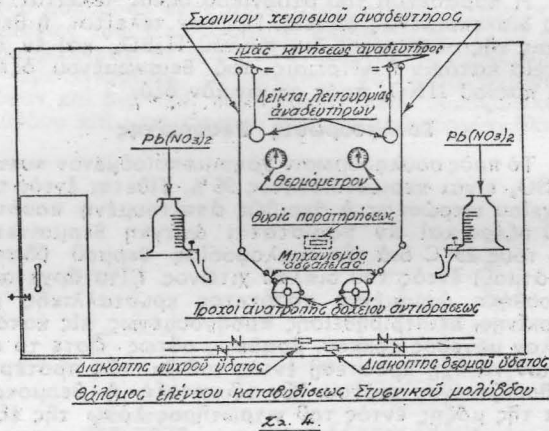
Εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀναφέρεται γενικῶς ὅτι ἡ συνηθεστέρα μέθοδος παρασκευῆς τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου εἶναι ἢ διὰ προσθήκης ἐν θερμῷ διαλύμα- τος στυφνικοῦ μαγνησίου ἐντὸς διαλύματος οξείκου μολύβδου ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν, ὅποτε παράγεται τὸ βασικὸν ἄλας τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου ὑπὸ μορ- φὴν ὀγκώδους ἰζήματος. Ἐν συνεχείᾳ τῆ προσθήκη ἀραιοῦ νιτρικοῦ οξέος μετατρέπεται τὸ βασικὸν εἰς τὸ κανονικὸν ἄλας τοῦ μολύβδου (\*). Ἐπίσης πλὴν τῆς ὡς ἄνω-μεθόδου ἀναφέρεται και ἡ δι' ἄλληλε- πιδράσεως διαλυμάτων νιτρικοῦ μολύβδου και στυ- φνικοῦ νατρίου ἐπὶ τῆ παρουσίᾳ οξείκου οξέος (\*).

Ἐν τούτοις εἰς τὴν σύγχρονον τεχνικὴν τῆς ἐν μεγάλῳ βιομηχανικῆς παραγωγῆς τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου ὡς πρόσφορῶτερα μέθοδος ἀκολουθεῖται ἢ δι' ἄλληλεπιδράσεως διαλυμάτων στυφνικοῦ μαγνη-

σίου και νιτρικοῦ μολύβδου ὠρισμένης πυκνότητος ἐν θερμῷ, ὅποτε προκύπτει κατ' εὐθείαν τὸ κανονι- κὸν ἄλας τοῦ κρυσταλλικοῦ στυφνικοῦ μολύβδου.

Παρασκευάζεται ἐν πρώτοις τὸ διάλυμα τοῦ Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ἐκ κρυσταλλικοῦ ἄλατος πληροῦντος αὐ- στηρῶς ὠρισμένας προδιαγραφὰς καθαρότητος. Τὸ ἐργαστήριον τῆς παρασκευῆς τοῦ διαλύματος Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> εὐρίσκεται κατὰ κανόνα εἰς τὸν ὑπὲρ τοῦς θαλάμου καταβύθσεως ὄροφον παραπλευρῶς τῶν ἐργαστη- ρίων παρασκευῆς στυφνικοῦ μαγνησίου και ὑδραζω- τικοῦ νατρίου, ἀλλὰ τηρεῖται αὐστηρῶς ἀπομονω- μένον ἀπὸ τούτων. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἢ μετα- φορὰ τῶν ἐτοιμῶν διαλυμάτων τοῦ Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> και τοῦ στυφνικοῦ μαγνησίου ἐπιτελεῖται τῆ βοήθεια τῆς βα- ρύτητος.

Τὰ δοχεῖα ἀντιδράσεως, τὰ ὅποια συνήθως ἐγ- καθίστανται ἀνά δύο εἰς ἕκαστον θάλαμον καταβυ- θίσεως εἶναι ἐξ ἀνοξειδώτου χάλυβος, ἄνευ καλύμ- ματος, φέραντα διπλοῦν χιτῶνα κυκλοφορίας θερμοῦ και ψυχροῦ ὑδάτος. Ἡ χωρητικότης των εἶναι περί- που 150 λίτρων. Εἶναι πανομοιότυπα τῶν χρησιμο- ποιούμενων διὰ τὴν καθίζησιν τοῦ Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> φέροντα πλαγίως ἄξονας ἐδράσεως ἐπὶ ἀνεξαρτήτου βάσεως ὅστε νὰ δύνανται διὰ συστήματος ἀτέρμονος κο- χλίου και ὀδοντωτοῦ τροχοῦ νὰ ἀνατρέπωνται ἐξ ἀποστάσεως διὰ μέσου τοῦ διαχωρίζοντος τὸν θά- λαμον καταβύθσεως ἀπὸ τοῦ θαλάμου χειρισμοῦ και ἐλέγχου προστατευτικῶν τοίχων. Ἡ ἀνάδευσις τελεῖται διὰ μηχανικοῦ ἀναδευτήρος ἐξ ἀνοξειδώτου χάλυβος, ὁ ὅποιος εἶναι καταλλήλως τοποθετημένος



Σχ. 4.

ὅστε νὰ δύναται ν' ἀνυψοῦται ἢ νὰ καταβιβάζεται κατὰ βούλησιν τῆ βοήθεια συστήματος τροχαλιῶν και μοχλῶν ἀσφαλείας χειριζομένων ἀπὸ τοῦ παρα- κειμένου θαλάμου ἐλέγχου (σχ. 4). Μηχανισμὸς ἐνδει- κτικός τῆς κινήσεως τοῦ ἀναδευτήρος καταλλήλων ἐπὶ εὐμεγέθους ἐρυθροῦ δίσκου κινουμένου ἔμπρο- σθεν τῆς θέσεως τοῦ ὑπευθύνου ἐπόπτου ἐπὶ τοῦ θα- λάμου ἐλέγχου ἐπιτρέπει και τὴν ἐκ τοῦ μακρόθεν ἀκόμη διαπίστωσιν πάσης ἀνωμαλίας κινήσεως ἢ και ἀποτόμου διακοπῆς τῆς ἀναδευσεως συνεπείᾳ τυ- χαιοῦ συμβάντος (Σχ. 4).

Ἡ καταβύθισις τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου θεωρεῖ- ται ὡς λίαν ἐπικίνδυνος χημικὴ ἐργασία και διὰ τοῦ- το λαμβάνονται τὰ αὐτὰ ἀκριβῶς μέτρα ἀσφαλείας, ὅπως και κατὰ τὴν ἀντίστοιχον καταβύθισιν τοῦ Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ἢ εἰς τελεῖται εἰς παρακεκλιμένους θαλάμους τοῦ ἰδίου κτιρίου. Τὸ συγκρότημα τοῦ κτιρίου τὸ περ- ριλαμβάνον τὰς αἰθούσας παρασκευῆς τῶν διαλυμά- των καταβύθσεως τοῦ στυφνικοῦ και ὑδραζωτικοῦ μολύβδου δὲν περιβάλλεται ὑπὸ ἀναχώματος, ἀλλὰ πρὸς τὴν προσθίαν πλευρὰν τῶν θαλάμων καταβυθί- σεως καθορίζεται μία ζώνη βάθους περίπου 30 μέ- τρων ὡς περιοχὴ ἀπηγορευμένης προσπελάσεως,

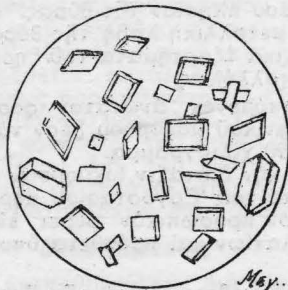
Πέραξ και έγγυς του κτιρίου υπάρχει έπαρκής άριθμός άλεξικεραυνών.

Τά έργαστήρια καταβυθίσεως του στυφνικού μολύβδου έχουν περίπου τās διαστάσεις ένός συνήθους εύρουχάρου δωματίου, χωριζόμενα από τής κυρίως αίθούσης χειρισμών και έλέγχου δι' ίσχυράς τοιχοποιίας έκ ταιμεντοκονάματος πάχους περί τά 70 εκ. Η θύρα επικοινωνίας έργαστηρίου και χειριστηρίου είναι επενδεδυμένη διά χαλυβδίνου φύλλου. Είς έκαστον χώρο καταβυθίσεως στυφνικού μολύβδου διατίθενται κατ' άνώτατον όριον δύο μόνον συσκευαί καταβυθίσεως με έπιτρεπόμενον όριον βάρους του παρασκευαζομένου έκάστοτε στυφνικού μολύβδου περί τά 9 χιλιογράμμα δι' άμφοτέρας. Διάταξις έπίσης του κυβερνητικού 'Επιθεωρητού έκρηκτικών ύλών καθορίζει τον άριθμόν τών προσώπων τά όποία έπιτρέπεται νά εύρισκονται επί του θαλάμου χειρισμού, συνήθως τρία, καθώς και όλας τās λεπτομερείας τών έπιβαλλομένων χειρισμών κατά τήν καταβύθισιν και τήν μεταφοράν του ιζήματος του στυφνικού μολύβδου.

'Ιδιαιτέρα μέριμνα κατοβάλλεται διά τήν προσγείωσιν τόσον τών συσκευών καταβυθίσεως όσον και τών μετρητικών δοχείων τών διαλυμάτων προς έξουδετέρωσιν πάσης πηγής τυχαίας δημιουργίας ήλεκτροστατικών φορτίων.

'Επί του δοχείου αντίδράσεως τοποθετείται ώρισμένη ποσότης διαλύματος στυφνικού μαγνησίου, έκ του μετρητικού ύαλινου δοχείου, τó όποίον είναι τοποθετημένο έντός του χώρου καταβυθίσεως και θερμαίνεται υπό άνάδευσιν μέχρι τής κατλήλου διά τήν αντίδρασιν θερμοκρασίας διά τής κυκλοφορίας θερμού ύδατος έντός του χιτώνος.

Είς τó θερμοόν ύγρον προστίθεται ήρέμα διά βραδείας ροής ή καθωρισμένη ποσότης διαλύματος  $Pb(NO_3)_2$  έκ του αντίστοιχου μετρητικού δοχείου τó όποίον όμως εύρίσκεται τοποθετημένο έντός του θαλάμου έλέγχου. Η χρονική διάρκεια τής προσθήκης του διαλύματος του  $Pb(NO_3)_2$  είναι αύστηρότατα κα-



Μεγ. 1x100.

Κρύσταλλοι Στυφνικού μολύβδου.

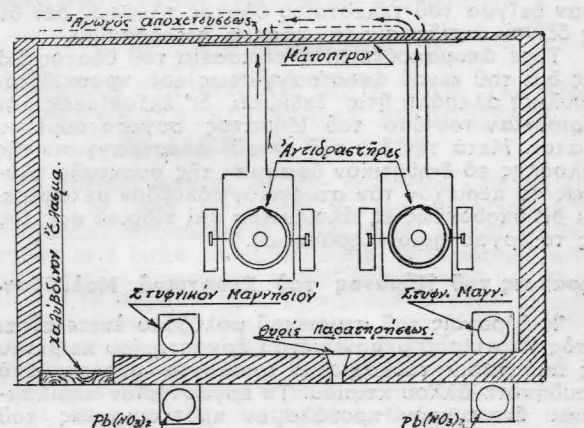
θωρισμένη και ό υπεύθυνος έπόπιης άκολουθών τήν πορείαν έργασίας τήν προδιαγραφόμενην επί ειδικού έντύπου, κανονίζει τήν ροήν διά ρυθμίσεως τής στρόφιγγος, όσάκις παρίσταται άνάγκη. Ταυτόχροτως παρακολουθείται ή θερμοκρασία τών αντιδρωσών μαζών έκ του μακρόθεν, δηλαδή από τής αίθούσης έλέγχου, τή βοηθεία θερμομέτρου χαλυβδίνης ύδραυλικής λεκάνης μετά καλωδίου έπιτρέποντος τήν έξ αποστάσεως άνάγνωσιν τών θερμομετρικών ένδειξεων επί πίνακος (Mercury in steel, distant type thermometer) (Σχ. 4).

Μετά τó πέρας τής προσθήκης του διαλύματος  $Pb(NO_3)_2$  έπακολουθεί ή ψύξις του ύγρου ή όποία έπιτελείται έντός καθωρισμένου χρονικού διαστήματος μετά τήν πάροδον του όποίου διακόπτεται ή άνάδευσις και άνυψοίται ό άναδευτήρ. Τότε ό χειριστής εισέρχεται έντός του θαλάμου καταβυθίσεως και έκτελεί τήν άπαραίτητον προετοιμασίαν διά τήν άπόχυσιν του περιεχομένου του δοχείου αντιδρά-

σεως. Ταυτόχροτως λαμβάνεται δείγμα έκ του ιζήματος προς μικροσκοπικήν εξέτασιν τών σχηματισθέντων κρυστάλλων του στυφνικού μολύβδου και έφ' όσον ή όψις και τó μέγεθος των πληρούν τās προδιαγραφάς του έργοστασίου προχωρεί ή περαιτέρω έπεξεργασία του ιζήματος. 'Εν τή παρατιθεμένη εικόνη εμφαίνεται ή κανονική όψις τών κρυστάλλων του στυφν. μολύβου. 'Ο διά του μικροσκοπίου έλεγχος, λόγω τής λεπτότητος και σοβαρότητος τής εξέτάσεως, τελείται είτε υπό του προϊσταμένου Χημικού είτε υπό του ειδικώς επί τούτω εκπαιδευθέντος έπόπτου τής καθιζήσεως του στυφνικού μολύβδου. Είς όίαν όμως περίπτωσιν ή εμφάνισις τών κρυστάλλων δέν είναι ίκανοποιητική, τότε λαμβάνεται ή άπόφασις καταστροφής του στυφνικού μολύβδου συμφώνως προς τούς ειδικούς κανονισμούς του έργοστασίου και υπό τήν άμεσον έποπτείαν του ύπευθύνου προϊσταμένου Χημικού. 'Εν τούτοις λόγω τής μετά σχολαστικότητος τηρήσεως τών κανόνων έργασίας ούδεμία τοιαύτη περίπτωσις παρουσιάσθη επί σειράν όλην έτών.

Η άπόχυσιν του ύγρου μετά του ιζήματος του στυφνικού μολύβδου γίνεται από του χειριστηρίου μετά τής μεγίστης προσοχής διά τής βραδείας περιστροφής του τροχού άνατροπής του δοχείου, ένω ό χειριστής παρακολουθεί διά τής θυρίδος παρατήρησεως τήν όμαλήν πορείαν τής άποχύσεως επί του κατόπτρου του ύπάρχοντος επί τής άπέναντι πλευράς του τοίχου (Σχ. 5).

'Ο άποχυνόμενος στυφν. μολύβδος περισυλλέγε-



Διάταξις συσκευών καταβυθίσεως Στυφν. μολύβδου.

Σχ. 5.

ται έντός τών διηθητικών ύφασμάτων, τά όποία περισφιγγονται προς έκδίωξιν όσον τó δυνατόν περισσοτέρου ύδατος και μεταφέρονται διά καταλήλου φορείου εις τó έργαστήριον έκπλύσεως. Τά άποχυσθέντα άλμόλοιπα του στυφνικού μολύβδου φέρονται προς κατεργασία έντός ειδικών δεξαμενών ένθα διά χημικής κατεργασίας άποχωρίζεται ό έν διαλύσει ύπάρχων μολύβδος και άνακομίζεται ή περισσεία του ύπάρχοντος στυφνικού μαγνησίου.

Ειδικό κανονισμοί προβλέπουν τήν κάθαρσιν τών δοχείων αντίδράσεως και τήν καταστροφήν τών τελικώς άπορριπτομένων ύγρων έντός ειδικών δεξαμενών ένθα διά χημικής έπεξεργασίας καθίστανται ταύτα άκίνδυνα. 'Επίσης διά λεπτομερών όδηγιών του κανονισμού προβλέπεται ή άκόλουθησόμενη πορεία εις όίαν περίπτωσιν έκσπάση καταιγίς μετά κεραυνών, όποτε δέον νά διακοπή πάσα έργασία εις όλόκληρον τó συγκρότημα του έργοστασίου πυροκροτητών. Τό σύνθημα τής εγκαταλείψεως τών έργοστασίων ύφ' όλοκλήρου άνεξαρτήτως του έργαζομένου προσωπικού δίδεται υπό του γενικού προϊσταμένου

του συγκροτήματος δια δειρήνος κινδύνου του έργου-στασίου, ενώ οι υπεύθυνοι χημικοί προϊστάμενοι των διαφόρων τμημάτων έποπτεύουν την τήρησιν των κανονισμών. Η επίδειξις πνεύματος πειθαρχίας υπό πάντων επιτρέπει την ήρεμον και άνευ νευρικότητος αντιμετώπισιν των έκτάκτων περιστάσεων. Σημειώ-τέον ότι όλόκληρον τό προσωπικόν των τεχνιτών των εργαζομένων εις τὰ διάφορα τμήματα του έργου-στασίου πυροκροτητών, αλλά δλωσ ιδιαιτέρως οί χειριστάι των συσκευών καταβυθίσεως, πλύσεως, ξη-ράνσεως και κοσκινήσεως του στυφνικού και ύδραζω-τικού μολύβδου εκλέγονται υπό των εργοδηγών κα-τόπιν έπαρκούς προπαιδύσεως και λεπτομερούς έ-ξετάσεως τής ικανότητός των. Κατ' αυτόν τόν τρόπον επιλέγονται πάντοτε τὰ καταλληλότερα πρό-σωπα.

#### Πλύσις του ίζήματος του Στυφνικού Μολύβδου

Αυτή εκτελείται έντός ίδιου εργαστηρίου εύρι-σκομένου εις ικανήν απόστασιν από του κτιρίου καταβυθίσεως, αλλά μη περιβαλλομένου δι' αναχώμα-τος. Τό εργαστήριον προστατεύεται καταλλήλως δι' άλεξικεραύνων.

Τά διηθητικά ύφάσματα εις των δύο δοχείων καταβυθίσεως συνεννοούνται εις έν επί τής ξυλίνης τρα-πέζης πλύσεως, έπενδεδυμένης δια φύλλου μολύβδου και προεκτεινομένης ύπέρ την συσκευήν πλύσεως δια κενού. Τό ίζημα του στυφνικού μολύβδου μεταφέρε-ται προσεκτικώς δια ροής ύδατος επί τής δια κενού λειτουργούσης πηλίνης έφυσάλωμένης συσκευής πλύ-σεως. Η πλύσις δι' ύδατος θεωρείται περατωθείσα όταν δείγμα του τελευταίου ύδατος πλύσεως δέν δι-δη δξινον αντίδρασιν επί χάρτου ήλιοτροπίου.

Τότε απομακρύνεται ή περισεσία του ύδατος δια τής δια του κενού αποστραγγίσεως και προστίθεται αίθυλική άλκοόλη ήτις εκδιώκει δι' εκτοπίσεως την περισεσίαν του υπό του ίζήματος συγκρατούμένου ύδατος. Μετά την δια του κενού αποστράγγισιν τής άκλόολης τό διηθητικόν ύφασμα τής συσκευής πλύ-σεως τό περιέχον τόν στυφνικόν μολύβδον μεταφέρε-ται δι' ύποδοχέως έξ άλουμινίου επί ειδικού φορείου εις τό εργαστήριον ξηράνσεως.

#### Ξήρανσις του ίζήματος του Στυφνικού Μολύβδου.

Η ξήρανσις του στυφνικού μολύβδου επιτελείται έντός ιδιαιτέρου μεμονωμένου εργαστηρίου κειμένου εις απόστασιν τουλάχιστον τριάκοντα μέτρων από οίουδήποτε άλλου κτιρίου. Τό εργαστήριον περιλαμ-βάνει ένα μικρόν προθάλαμον προετοιμασίας του στυφνικού μολύβδου και τόν κυρίως θάλαμον ξηράν-σεως όστις φέρει εις δύο σειράς τὰ έν είδη έρμα-ρίων διαχωρίσματα έφ' ών τοποθετούνται τὰ ξύλινα πλαίσια τὰ φέροντα την προς ξήρανσιν μάζαν του στυφνικού μολύβδου. Όλόκληρον τό οίκημα ξηράν-σεως θεωρούμενον κατ' έξοχήν ύποκειμενον εις τόν κίνδυνον τής εκρήξεως δέον, συμφώνως προς τὰ κει-μένως διατάξεις, να περιβάλλεται υπό ισχυρού ανα-χώματος, τό όποίον άποτελείται έσωτερικώς μεν έξ άμμου (ή κοινού λεπτοκόκκου χώματος) έξωτερικώς δε από λεπτόν έπίστρωμα εκ συμεντοκονιάματος. Τό περιμετρικόν σχήμα του αναχώματος είναι περίπου τετραγωνικόν με διατομήν μορφής ίσοσκελοϋς τρα-πεζίου. Έξωθι τής περιμέτρου του αναχώματος εύρίσκειται έντός ιδιαιτέρου οικίσκου ή έγκατάστα-σις προσφυσήσεως θερμού άέρος δι' άγωγού οδη-γούντος εις τόν ξηραντήριον θάλαμον. Πέριξ και έγγύς του αναχώματος διατάσσονται περι 2—3 στύλοι άλεξικεραύνων. Ό άτμοσφαιρικός άήρ διερ-χόμενος πρώτον δια καθαρτηρίου πλέγματος προ-θερμαίνεται εις προθερμαντήρα δι' άτμού και έν συ-νεχεία προσωθούμενος δια του φυσητήρος φέρεται δι' άγωγού έντός του ξηραντήρος. Τό ίζημα του στυφνικού μολύβδου αναμιγνύεται έν τώ προθαλά-μω επί τής Τραπεζής εργασίας δι' ειδικής σπαθίδος

μετά τής αναγκαίας ποσότητος οίνοπνεύματος μέ-χρις οϋ άποκτήση την ύψην πολτού και έφαπλούται προσεκτικώς επί φύλλου χάρτου, τό όποίον ύποστη-ρίζόμενον υπό νηματίου πλέγματος τοποθετείται επί του ξυλίνου πλαισίου. Τοϋτο έν συνεχεία τοπο-θετείται επί τής ξυλίνης βάσεως του κυρίου θαλά-μου ξηράνσεως. Η ξήρανσις τελείται δια βραδέως κυκλοφορούντος ρεύματος θερμού άέρος ρυθμιζόμε-νου οϋτως ώστε ή έν τώ θαλάμω θερμοκρασία να κυμαίνεται μεταξύ 35° έως 40°C. Τό άνώτατον έπι-τρεπόμενον όριον είναι 45°C, πέραν του όποίου ύφι-σταται άμεσος κίνδυνος. Δια τοϋτο παρακολουθούν-ται έπιμελώς πολλάκις τής ήμέρας αί ένδείξεις των εις διάφορα σημεία του θαλάμου έγκατεστημένων θερμομέτρων και ρυθμίζεται αναλόγως ή θερμοκρα-σία του θερμαίνοντος άέρος οϋτως ώστε να μη λαμ-βάνη χώραν ύπέρβασις του καθωριζόμενου όριου των 40°C.

Συνήθως ή πλήρης ξήρανσις τής μάζης του στυ-φνικού μολύβδου συντελείται μετά πάροδον άρκετών ώρών. Ό οϋτω ξηρανθείς στυφνικός μολύβδος ύπο-βάλλεται περαιτέρω εις ειδικής φύσεως έπεξεργα-σίαν (Conditioning) κατεργαζόμενος καταλλήλως δια διαλύματος ώρισμένης χημικής συστάσεως, τό όποίον σχηματίζει λεπτοτάτην προστατευτικήν μεμβράνην περίξ του κρυσταλλικού κόκκου του στυφνικού μο-λύβδου προσδίδουσαν άδιαβρόχους ιδιότητας.

Έν συνεχεία ό οϋτω προστατευθείς κρυσταλλι-κός στυφνικός μολύβδος άφίεται να έλθη εις έπα-φήν μετά νέφους ύδρατμού τουλάχιστον επί δεκάλε-πτον προετοιμαζόμενος δια την κοσκίνισιν.

Όλοι οί χειρισμοί τής ξηράνσεως επιτελούνται υπό ένός μόνον προσώπου. Σχετική διάταξις καθο-ρίζει ότι έν μόνον πρόσωπον επιτρέπεται να εύρί-σκειται εκάστοτε έντός του θαλάμου ξηράνσεως έν-τός του έποπτεύοντος ύπευθύνου χημικού. Πάς ό ει-σερχόμενος άνεξαιρέτως έντός του εργαστηρίου ό-φείλει να βεβαιωθή προηγουμένως ότι δέν φέρει μεθ' έαυτού ήλεκτροστατικά φορτία δι' έπαφής των χειρών του επί ήλεκτροσκοπίου ύπάρχοντος έντός του προθαλάμου πλησίον τής θύρας. Δια πρόσθετον ασφάλειαν ή μεταλλική λαβή τής θύρας καθώς και έτερα μεταλλικά έξαρτήματα του ξηραντηρίου προσ-γειούνται καταλλήλως.

Τό επιτρεπόμενον άνώτατον φορτίον του υπό ξήρανσιν στυφνικού μολύβδου δέον να μη ύπερβαίη εκάστοτε τὰ 90 χιλίογραμμα.

Κατά γενικήν διάταξιν ίσχύουσιν εις όλόκληρον τό συγκρότημα του Έργοστασίου πυροκροτητών τό εργατοτεχνικόν προσωπικόν φέρει ειδικήν ένδυμα-σίαν άνευ θυλακίων και πρόσθετα ύποδήματα έξ έ-λαστικού.

Μόνον οί εργοδηγοί μετά των βοηθών των και τό άνώτερον τεχνικόν προσωπικόν δύναται να φέρη χιτώνα εργαστηρίου μετά θυλακίων μεθ' οϋ όμως δέν επιτρέπεται να έξέρχεται τής περιφραγμένης ζώνης ήτις περιβάλλει τας έγκαταστάσεις. Η έπικοινωνία μετά των άλλων εργαστηρίων γίνεται πάντοτε δια των ειδικών διαδρόμων.

#### Κοσκίνισις

Αυτή τελείται έντός ιδιαιτέρου χώρου άποτε-λουμένου εκ του κυρίου θαλάμου και του θαλαμί-σκου χειριστηρίου και έλέγχου χωριζόμενου από του πρώτου δι' ίσχυράς προστατευτικής τοιχοποιίας. Βάσει των κειμένων διατάξεων τό εργαστήριον κο-σκίνισεως είναι άπομεμονωμένον εύρισκόμενον εις απόστασιν τουλάχιστον 50 μέτρων από άλλου τινός κτιρίου. Η διάταξις του ισχυρού αναχώματος, περι-βάλλοντος τό οίκημα είναι ή αύτή ως και του εργα-στηρίου ξηράνσεως. Πέριξ του αναχώματος διατίθεν-ται τὰ προστατευτικά άλεξικέραυνα.

Έντός του κυρίου θαλάμου κοσκίνισεως ύπάρ-χει ή κοσκινιστική συσκευή άποτελουμένη εκ δερμα-

τίνου κυκλικού πλαισίου περιβάλλοντος τὸ ἐκ λεπτοτάτου μεταξωτοῦ πλέγματος κόσκινον.

Τὸ κόσκινον στηρίζεται ἐπὶ σκληρᾶς δερματίνης κωνικῆς βάσεως, ἥτις διὰ κυλινδρικοῦ ἀγωγοῦ ἐκ λεπτοῦ μαλακοῦ δέρματος ἐπικοινωνεῖ πρὸς τὸν ἐπίσης ἐκ σκληροῦ δέρματος ὑποδοχέα τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου. Ἡ τροφοδότησις τοῦ κοσκίνου τελεῖται κατ' αὐστηρῶς καθωρισμένην τάξιν μέσῳ ἐνὸς ἡμι-κυλινδρικοῦ σχήματος πινακίου ἐξ ἀλουμινίου κειμένου ἀκριβῶς ἄνωθεν τοῦ κοσκίνου καὶ τοῦ ὁποῦοῦ ἢ ἀνατροπῇ ἐπιτελεῖται διὰ συστήματος μοχλῶν χειριζομένων ἐκ τοῦ μακρόθεν ἐντὸς τοῦ παρακειμένου θαλάμου τοῦ χειριστηρίου.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς κοσκίνισεως πρέπει νὰ ὑπάρχῃ ὁρατὸν νέφος ἀτμοῦ ἐντὸς τοῦ θαλάμου. Ἐν οὐδεμίᾳ περιπτώσει ἐπιτρέπεται ἡ κοσκίνισις ὑπὸ τὰς συνθήκεις ἀτμοσφαιρικᾶς συνθήκας.

\*Ὅταν ἡ βάσει τῶν καθοριζομένων διατάξεων ποσότης τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου ἔχει μεταφερθῆ εἰς τὸ κόσκινον, τοῦτο καλύπτεται διὰ λεπτοῦ δέρματος περισφυγγομένου γύρωθεν διὰ δερματίνης λωρίδος.

Ἡ ἐκάστοτε κοσκινιζομένη ποσότης δέον νὰ μὴ ὑπερβαίῃ τὰ 4 χιλιόγραμμα. Ἡ κοσκίνισις ἐπιτελεῖται ἀπὸ τοῦ ἰδιαιτέρου θαλαμίσκου χειρισμῶν διὰ μέσου συστήματος μοχλῶν διὰ τῶν ὁποίων προσδίδεται ἐλαφρὰ ταλαντευτικὴ κίνησις εἰς τὸ κόσκινον, ἐπ' ὀλίγα λεπτά. Μικρὸν ποσοστὸν χονδροκόκκου ὕλικου συγκρατεῖται ἐπὶ τοῦ κοσκίνου ἐνῶ τὸ μεγαλύτερον μέρος τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου ὑπὸ μορφὴν λεπτοκόκκου ὕλικου συλλέγεται ἐντὸς τοῦ δερματίνου ὑποδοχέως ἐξ οὗ διαμοιράζεται ἐντὸς μικροτέρων κυλινδρικῶν ὑποδοχέων χωρητικότητος περίπου  $\frac{3}{4}$  χλγρ.

Οἱ ὑποδοχεῖς οὗτοι καλύπτονται διὰ καλύμματος ἐξ ἐλαστικοῦ καὶ τίθενται ἐντὸς καταλλήλων διαστάσεων ξυλίνων κιβωτιδίων δι' ὧν μεταφέρονται ἀνὰ δύο πάντοτε διὰ τῶν χειρῶν εἰς τὸν θάλαμον ἐναποθηκέυσεως.

Ἡ συγκρατηθεῖσα ἐπὶ τοῦ κοσκίνου ποσότης χονδροκόκκου στυφνικοῦ μολύβδου συνενουμένη μετ' ἄλλων ὑπολειμμάτων ἐκ καθαρισμοῦ τῆς κοσκινιστικῆς συσκευῆς μεταφέρεται καταλλήλως εἰς τὸ ἐργαστήριον ἐκπλύσεως προστιθεμένη εἰς ἐπόμενον φορτίον ἰζήματος στυφνικοῦ μολύβδου. Τὸ αὐτὸ ἐφαρμόζεται καὶ διὰ τὸ ποσοστὸν τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου τοῦ συγκρατουμένου ἐπὶ τοῦ χάρτου ξηράνσεως. Μετὰ τὴν ἐκπλυσιν τὰ τεμάχια τοῦ χάρτου συγκεντρῶνται καὶ καταστρέφονται διὰ καύσεως.

#### Ἐναποθήκευσις

Τὸ κτίριον ἐναποθηκέυσεως διὰ τὰς ἡμερησίας ἀνάγκας τοῦ ἐργοστασίου πυροκροτητῶν ἀποτελεῖται ἐκ μιᾶς μόνον μικρᾶς αἰθούσης (3X4 μέτρων) περιβαλλομένης γύρωθεν ὑπὸ ἰσχυροῦ προστατευτικοῦ ἀναχώματος μετὰ τοῦ ἀναγκαίου ἀριθμοῦ ἀλεξικεραυνῶν. Ἡ διαφύλαξις τοῦ ἐτοίμου στυφνικοῦ μολύβδου γίνεται πάντοτε ἐν ὑγρᾷ ἀτμοσφαίρᾳ τῆς ὁποίας ὁ ὑγρομετρικὸς βαθμὸς παρακολουθεῖται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἡμέρας ἐκ τῶν ἐνδείξεων τοῦ μονίμου ἐγκατεστημένου ὑγρομέτρου. Τὸ ἐπιτρεπόμενον ἀνώ-

τατον φορτίον στυφνικοῦ μολύβδου εἶναι 90 χιλιόγραμμα. Διὰ τὰς εἰς τὴν βίωσιν ἐκρηκτικῶν ὕλων ἐπιτρέπεται τὴν παραμονὴν ἐντὸς τῆς αἰθούσης μόνον ἐνὸς προσώπου ἐκάστοτε.

Διὰ τοῦτο εἰς τὴν δίωδον τοῦ ἀναχώματος διατάσσονται κάτοπτρα δι' ὧν εὐκόλως ἐξακριβοῦνται ἡ παρουσία τοῦ εἰσελθόντος ἀτόμου.

Ἐν κατακλείδι θεωρεῖται ἀναγκαῖον καὶ πάλιν νὰ τονισθῇ τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἀνωτέρω ἐκτεθεῖσα λίαν περιληπτικῶς τεχνικὴ τῆς βιομηχανικῆς παρασκευῆς τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου, ὡς εἶναι εὐνόητον, δίδει μόνον μίαν γενικὴν ἰδέαν τῆς ἀκολουθουμένης πορείας, διότι εἰς τὰ πλαίσια τοῦ παρόντος ἄρθρου δὲν θὰ ἦτο δυνατόν νὰ δοθῇ πλήρης περιγραφή ὅλων τῶν οὐσιώδους σημασίας παραγόντων. Ἡ χρονικὴ διάρκεια τῶν διαφόρων ἀντιδράσεων, ἡ τήρησις τῶν θερμοκρασιακῶν ὁρίων, τὰ περιθώρια ἀνοχῆς τῶν πυκνοτήτων τῶν διαλυμάτων, ἡ καθαρότης τῶν χρησιμοποιουμένων οὐσιῶν, ὁ διὰ τοῦ μικροσκοπίου ἔλεγχος, αἱ λεπτομέρειαι μεταφορᾶς τῶν ἰζημάτων, ἡ ἐπιμελὴς ὀργάνωσις τοῦ δικτύου ἀποχετεύσεως ὡς καὶ ὁ ἀδιάλειπτος ἔλεγχος τῆς ὀμαλῆς λειτουργίας καὶ ἀμέμπτου μηχανικῆς καταστάσεως τῶν διαφόρων συσκευῶν ἀποτελοῦν σημεῖα ἐξαιρετικῆς σπουδαιότητος διὰ τὴν ἐπιτυγῆ καὶ ἀσφαλῆ παρασκευὴν τοῦ στυφνικοῦ μολύβδου εἰς μίαν ἀρτίως λειτουργοῦσαν ἐγκατάστασιν. Μόνον διὰ τοῦ ἐπιτυχῆς συνδυασμοῦ ὅλων τῶν ἀνωτέρω παραγόντων ἐπιτυγχάνεται ἡ διασφάλισις τοῦ ἐμφύχου ὕλικου ἐναντι τοῦ κινδύνου ἐνδεχομένων ἀτυχημάτων.

#### SUMMARY

#### THE LEAD STYPHNATE AND THE TECHNIQUE OF ITS INDUSTRIAL PRODUCTION

By ALEX. T. VRIONIS.

A general outline of the properties and the application of lead styphnate in the manufacture of commercial detonators is given. The manufacturing process in a large industrial scale is described with some detail. Resorcinol is first sulphonated and then nitrated to styphnic acid. This is converted to magnesium styphnate by the reaction with MgO. Finally lead styphnate is obtained by precipitation under certain conditions when a solution of Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is added to a hot solution of magnesium styphnate.

It is especially emphasised that certain rules must be strictly observed in order to minimise the dangers usually associated with the manufacture of lead styphnate.

#### BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

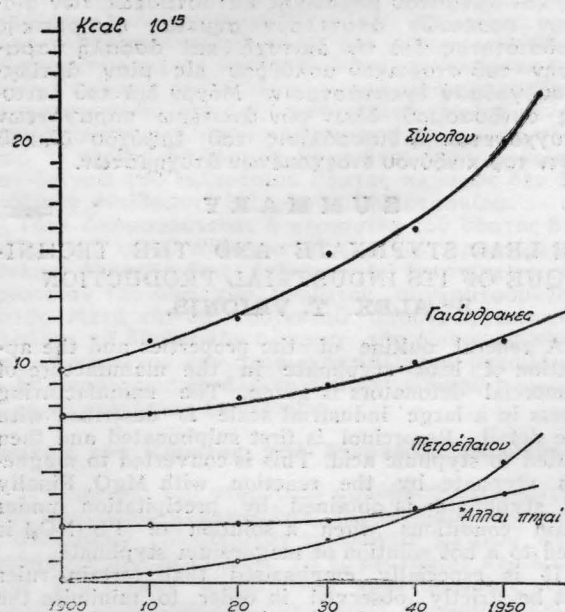
- 1) R.E. Kink and D.F. Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 6, σελ. 18, 16 (1951).
- 2) T.L. Davis. The Chemistry of powder and Explosives σελ. 441, (1943).
- 3) T.L. Davis. ὁμοίως, σελ. 169.
- 4) » » » 440.

## ΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑΙ ΠΡΟΟΔΟΙ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ(\*)

Υπό Άναστ. Κώνστα

Ένα από τα σημαντικώτερα φαινόμενα της εποχής μας είναι η συνεχής αύξησης της καταναλισκόμενης διά τας ανάγκας μας ενέργειας. Υπολογίζεται ότι κατά το πρώτον ήμισυ του αιώνας μας αι ενεργειακά μας ανάγκαι έχουν υπερδιπλασιασθή και ανέρχονται σήμερα περίπου εις  $20 \cdot 10^{15}$  Kcal ετησίως. Το 1900 οί γαιάνθρακες εκάλυπτον τὰ 80% και σήμερα καλύπτουν ολιγώτερον τῶν 50% ενώ αντίστοιχος τὸ ποσοστὸν πού καλύπτουν τὰ παράγωγα τοῦ πετρελαίου ἀνῆλθεν ἀπὸ 2% εις 40% (Σχ. 1)

Πρὸ 100 ἐτῶν ἡ διεθνὴς παραγωγή πετρελαίου ἀνῆρχετο εις χιλίους τόννους, ἐνῶ σήμερα ἔφθασε εἰς ἑκατομύρια τόννων. Τὰ γνωστὰ ἐκμεταλλεύσιμα ἀποθέματα ὑπολογίζονται σήμερα εις 18 δισεκατομύρια τόννων ἐκ τῶν ὁποίων ἄνω τοῦ ἡμίσεος



Σχ. 1. Ξεξέλιξις διεθνῶν ενεργειακῶν ἀναγκῶν.

εὐρίσκεται εις τὴν Μέσην Ἀνατολήν. Τὰ ἀποθέματα αὐτὰ ἐπαρκοῦν διὰ 25-30 ἔτη ἀκόμη, ἀλλὰ εἶναι βέβαιον ὅτι θὰ εὐρεθοῦν και νέαι πετρελαιοφόροι περιοχαί. Εἶναι ἐξ ἄλλου γνωστὸν ὅτι ἀπὸ τὸ περιεχόμενον τῶν πετρελαιοφῶρων κοιτασμάτων ἀπολαμβάνεται μέχρι σήμερα μόνον τὸ 1/3 περίπου, ἤδη δὲ καταβάλλονται μεγάλα προσπάθειαι πρὸς ἀπόκτησιν και τῶν ὑπολοίπων 2/3. Μεταξὺ τῶν δοκιμαζομένων μεθόδων ἐνδιαφέρουσα εἶναι και ἡ εἰσαγωγή εις τὸ κοιτάσμα ὕδατος περιέχοντος διαβρέκτας διὰ τῶν ὁποίων ἐπιδιώκεται ἀποχωρισμὸς τοῦ πετρελαίου ἀπὸ τὴν φέρουσαν τοῦτο συνήθως ἄμμων. Εἶναι πλέον γενικῶς παραδεδεγμένον ὅτι τὰ πετρέλαια εἶναι φυτικῆς και ζωϊκῆς προελεύσεως (9) και ὅτι εις τὴν γενεσίν τῶν συνήγησαν διάφοροι μικροοργανισμοί.

Αἱ δαπάναι τῶν συνήθων γεωτρήσεων ἀνέρχονται εις τὰς Η.Π.Α. εις 70-80 δολλάρια ἀνά μέτρον βάθους και δι' ἓνα μέσον βάθος περί τὰ 1500 μέτρα Κάθε γεωτρήσις στοιχίζει 100-120 χιλιάδας δολλάρια.

(\*) Διάλεξις γενομένη εις τὸ Ἀμφιθέατρον τοῦ Χημείου τὴν 29ην Μαρτίου τρ.ξ.

Αἱ ἐτήσιαι δαπάναι διὰ γεωτρήσεις και ἐρεῦνας καλύπτουν περί τὰ 50% τῆς ἀξίαις τοῦ παραγομένου πετρελαίου. Λέγεται ὅτι μία γεωτρήσις γενομένη τελείως εις τὴν τύχην ἔχει πιθανότητα 1% νὰ συναντήσῃ πετρέλαιον, ἀν γίνῃ εις τὴν τύχην εις πετρελαιοφόρον περιοχὴν ἡ πιθανότης εἶναι περί τὰ 10% ὅταν προηγηθῇ μόνον γεωλογικὴ μελέτη ἡ πιθανότης φθάνει 5-10%, και ὅταν προηγηθῇ πλήρως γεωλογικὴ και γεωφυσικὴ μελέτη τότε ἡ πιθανότης ἀνεβαίνει εις τὰ 16%.

Ἡ Ἑλλάς, παρὰ τὰς ὑπαρχούσας σοβαρὰς ἐνδείξεις, δὲν κατῴρθωσεν ἀκόμη νὰ μάθῃ ἀν ἔχη ἡ δὲν ἔχη πετρέλαιον διότι ποτὲ δὲν ἔγιναν συστηματικαί ἐρευναι (9). Ἦδη ἰδρύεται παρὰ τὸν Σκαρμαγκᾶν διυλιστήριον πετρελαίου, τὸ ὅποιον θὰ κατεργάζεται ετησίως 1.300.000 τόννους πετρελαίου, εἰσαγομένου ἀπὸ τὰς Χώρας τῆς Μέσης Ἀνατολῆς.

Μέχρι τῶν ἀρχῶν τοῦ αἰῶνος μας τὸ κύριον προϊόν τῆς κατεργασίας τοῦ ἀργοῦ πετρελαίου ἦτο τὸ φωτιστικὸν πετρέλαιον και ἡ ἀπαλλαγὴ ἀπὸ τὴν βενζίνη και τὰ ἄλλα δευτερεύοντα προϊόντα ἀπέτελε πρόβλημα. Σήμερα τὰ πράγματα ἀνετράπησαν εις τρόπον ὥστε ἡ φυσικῶς περιεχομένη εις τὸ ἀργὸν πετρέλαιον βενζίνη νὰ μὴ ἐπαρκῆ πλέον. Τὸ πρόβλημα ἐλύθη μετὰ τὴν ἀνακάλυψιν τῆς πυρολύσεως διὰ τῆς ὁποίας μετατρέπονται βαρύτερα κλάσματα διὰ βενζίνη, σήμερα δὲ αἱ ἀνά τὸν κόσμον ἐγκαταστάσεις πυρολύσεως ἔχουν δυναμικότητα ἴση πρὸς τὰ 50% τῆς δυναμικότητος τῶν ἀποστακτικῶν ἐγκαταστάσεων.

Παραλλήλως ἐμελετήθησαν και ἐφηρμόσθησαν πολλαὶ ἄλλαι νέαι μέθοδοι κατεργασίας εις τρόπον ὥστε, ἡ βιομηχανία τοῦ πετρελαίου ἐξέφυγε τελείως ἀπὸ τὴν ἐμπειρίαν. Πλὴν τούτου, τὸ πετρέλαιον ἀποτελεῖ σήμερα μίαν ἀνεξάντλητον πηγὴν συνθετικῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Τὸ 1925 μόνον τὸ 0,1% τῶν ὀργανικῶν χημικῶν προϊόντων παρήγετο ἀπὸ πετρέλαιον, ἐνῶ σήμερα παράγονται τὰ 70%, ἀντιπροσωπεύοντα 14 ἑκατομμ. τόννων και ταῦτα ἀποτελοῦν μόλις τὸ 2% τοῦ παραγομένου ἀργοῦ πετρελαίου (1,4).

Ἀναλόγως τῆς φύσεως τῶν περιεχομένων ὑδρογονανθράκων πού ἐπικρατοῦν, τὰ πετρέλαια διακρίνονται εις παραφινικῆς και ναφθενικῆς βάσεως μετὰ ὅλας τὰς ἐνδιαμέσους διαβαθμίσεις (1). Ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες περιέχονται ἐπίσης ἀλλὰ τὸ ποσοστὸν αὐτῶν σπανίως εἶναι τόσον ὥστε νὰ μπορῇ νὰ χαρακτηρισθῇ τὸ πετρέλαιον ὡς ἀρωματικῆς βάσεως. Οἱ περιεχόμενοι ὑδρογονάνθρακες ἀρχίζουν ἀπὸ τὸ  $CH_4$  και φθάνουν μέχρι στερεῶν μεγίστου μοριακοῦ βάρους. Ἡ ἀκριβὴς σύνθεσις τῶν βαρύτερων κλασμάτων εἶναι ὀλίγον γνωστὴ. Ἡ στοιχειακὴ σύνθεσις τῶν ἀργῶν πετρελαίων κυμαίνεται μεταξὺ εὐρυτάτων ὀρίων ὡς ἑξῆς περίπου:

C 82-87%, H 10-14%, O μέχρι 7%, N μέχρι 2,2%, S μέχρι 7%.

## Ἡ ἀπόσταξις.

Τῆς ἀποστάξεως προηγεῖται συνήθως ἀφυδάτωσις. Μεγάλαι ποσότητες νεροῦ διαχωρίζονται μετὰ φυσικὴν ἀπόθεσιν εις κλειστὰς δεξαμενάς. Διὰ μικρότερα ποσοστὰ ἐφαρμόζεται συμπληρωματικῶς θέρμανσις εις 40-60° C, φυγοκέντρισις, διήθησις και ἡ νεώτερα μέθοδος τοῦ ἠλεκτροστατικῶν διαχωρισμοῦ εις πεδία ἐναλασσομένου ρεύματος 15.000-30.000 V.

Εἰς τὸ Σχ. 2 (σελ.17) δίδεται μία καμπύλη ἀποστάξεως ἐνός ἀργοῦ πετρελαίου ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν εις τὴν ὁποίαν ἔχουν ἀναρχῆ και τὰ σημεῖα

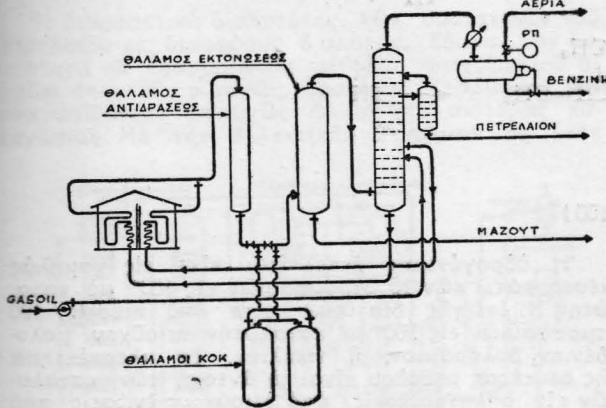






προϊόν της αντίδρασεως έκτονουται μέχρι 5 ατμοσφαιρών, όποτε δια της έξατμίσεως των πητικωτέρων προϊόντων ή θερμοκρασία πίπτει εις 400° περίπου και έκειθεν φέρεται εις άποστακτικήν στήλην προς διαχωρισμόν των παραχθέντων προϊόντων.

Τό μη πυρολυθέν ύλικόν επανέρχεται προς άνακατεργασίαν, ένώ παραλλήλως άποσύρεται έν τμήμα τουτου. Έάν επιδιώκεται να μη παραχθή καθόλου υπόλειμμα άποστάξεως τότε παρεμβάλλονται δύο θάλαμοι άπανθρακώσεως όπου, υπό πίεσιν 10 ατμοσφαιρών περίπου παραμένει τό θερμόν ύλικόν μέχρις ότου ή πυρόλυσις προχωρήση μέχρι σχηματισμού κόκ. Όταν ό ξνας θάλαμος γεμίση από κόκ άπομονούται προς καθαρισμόν και άντικαθίσταται από τόν άλλον. Η άπόδοσις της θερμοκικής πυρόλυσεως εις βενζίνην από gasoil είναι περί τά 50%, από βαρύ μαζούτ περί τά 20 % και ό αριθμός όκτανίου 60-65.



Σχ. 4.

Τών άνωτέρω μεθόδων ύπάρχουν πλείστα όσα παραλλαγαι (viscosity breaking, delayed coking κλπ).

**Καταλυτική πυρόλυσις.**

Πρός ελάττωσιν των άπωλειών των προκαλουμένων κατά την θερμοκικήν πυρόλυσιν και προς άποκτησιν βενζίνης πλουσίας εις άρωματικούς, ναφθενικούς και ίσοπαραφινικούς ύδρογονάθρακας με καλύτερον αριθμόν όκτανίου χρησιμοποιούνται διάφοροι καταλύται μεταξύ των όποιων ιδιαιτέρως διαδεδομένοι είναι φυσικαί άργιλλιοί ή συνθετικά άργιλλιοπυριτικά και μαγνησιοπυριτικά άλατα υπό διαφόρους μορφάς, (σκόνη, σφαιρίδια, κόκκοι, παστίλιες, κλπ). Η αντίδρασις λαμβάνει χώραν χωρίς αύξησιν πίεσεως και ήδη εις 450° έχει ίκανοποιητικήν ταχύτητα. Έπί του καταλύτου αποβάλλεται κόκ, παράσταται δε άννάγκη τακτικών άναγεννήσεων δια καύσεως του άνθρακος, ή όποία εκτελείται συνεχώς ή άσυνεχώς. (Βλ. σχετικόν άρθρον εις τό φύλλον 'Ιανουαρίου 1956) ².

²Από gasoil λαμβάνονται άνω των 50 % βενζίνη και από μαζούτ 30 % με άρ. όκτανίου 80-82.

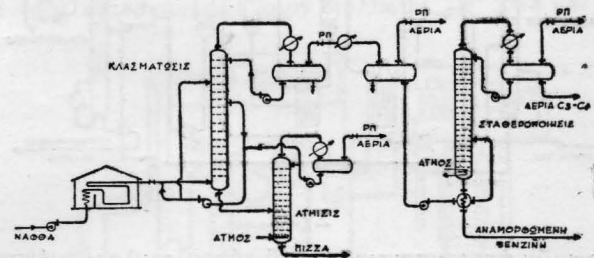
Η λειτουργία και ή κυβέρνησις μιās καταλυτικής πυρολυτικής έγκαταστάσεως, απαιτεί μεγάλην προσοχήν, ή τήρησις σταθερών θερμοκρασιών εις τά διάφορα στάδια είναι άπαραίτητος άναφέρονται δε και μερικά σοβαρά άτυχήματα λόγω έκρήξεων των θαλάμων αντίδρασεως. Τά απαιτούμενα όργανα αυτόματου ρυθμίσεως άποτελούν σημαντικόν τμήμα της έγκαταστάσεως π.χ. εις μίαν μεγάλην τοιαύτην έγκατάστασιν αναφέρονται 88 όργανα ένδειξεως και έλέγχου και 54 αυτόγραφικά, ή αξία των όποιων πλησιάζει τάς 100.000 δολλάρια.

**Άναμόρφωσις.**

Διά περαιτέρω διόρθωσιν του αριθμού όκτανίου

της βενζίνης εφαρμόζεται σήμερα μία άλλη θερμοκική κατεργασία, ή αναμόρφωσις θερμοκική ή καταλυτική (Reforming). Λόγω της μεγάλης σταθερότητος των ύδρογονανθράκων της βενζίνης απαιτούνται ύψηλότεραι θερμοκρασίαι δια να έπιτευχθί άπόσπασις ύδρογόνου και σχηματισμός κυκλικών ένώσεων. Εις την θερμοκικήν μέθοδον (Σχ. 5) ή προς αναμόρφωσιν βαρεία βενζίνη θερμαίνεται εις αύλωτόν θερμοαντήρα μέχρι 600° υπό πίεσιν 30 άτμ. Η θερμανσις διαρκεί περί τά 40 δευτερόλεπτα, τά όποία έπαρκούν δια την αντίδρασιν, προς διακοπήν δε ταύτης και άποτροπήν έντόνου πολυμερισμού εισάγεται εις τό τέλος της αντίδρασεως ψυχρά βενζίνη. Παρά ταύτα σχηματίζονται 5-7% πίσσα και αρκετά άέρια εις τρόπον ώστε ή άπόδοσις κυμαίνεται από 70-80 % με αριθμόν όκτανίου αντίστοίχως 80-70. Υπό άναλόγους συνθήκας έπιτυγχάνεται δια πολυμερισμού μετατροπή άερίων ύδρογονανθράκων εις βενζίνην (Polyforming). Τά άέρια διαλύονται υπό πίεσιν έν τήν βαρείαν βενζίνην, τό μίγμα υποβάλλεται εις ταχείαν θερμανσιν υπό ύψηλήν πίεσιν και τότε λαμβάνει χώραν πολυμερισμός των άερίων και άφυδρογόνωσις των βαρυτέρων. Τά παραμένοντα άέρια άνακυκλούνται.

Σοβαρωτάτη αύξησις των άποδόσεων έπετεύχθη δια καταλυτών έχόντων άφυδρογονωτικήν δράσιν, ένώ δι' άνακυκλοφορίας του κατά την αντίδρασιν παραγομένου ύδρογόνου παρεμποδίζεται ό σχηματισμός πίσσης και κόκ και τό θεϊον μεταβάλλεται εις ύδρόθειον, λαμβάνεται συνεπώς βενζίνη άποθειωμένη πολύ επιδεκτική διορθώσεως του αριθμού όκτανίου με τετρααιθυλιουχονμόλυβδον. Πρός όποφυγήν σχηματισμού κόκ ή προς αναμόρφωσιν βενζίνης υποβάλλεται εις έπιμελή κλασμάτωσιν, άναμιγνύε-



Σχ. 5.

ται με τό άνακυκλούμενον ύδρογόνον θερμαίνεται και φέρεται εις τόν πρώτον θάλαμον αντίδρασεως επί σταθερού καταλύτου. Δια την άφυδρογόνωσιν ένός ναφθενικού δακτυλίου προς άρωματικών άποροφώνται περί τάς 600 Kcal παρίσταται συνεπώς άννάγκη άλλεπαλλήλων άναθερμάνσεων. Τελικώς τά προϊόντα της αντίδρασεως φέρονται εις άποστακτικήν στήλην όπου λαμβάνεται βενζίνη ώρισμένης τάσεως άτμών (σταθεροποίησις) ένώ τά παραχθέντα άέρια έν μέρει μόν άνακυκλούνται έν μέρει δε αξιοποιούνται περαιτέρω δια συνθετικούς σκοπούς. Από μίαν βενζίνην 80-200° με αριθμόν όκτανίου 50 λαμβάνονται 90-95% με αριθμόν όκτανίου 85 και τά λαμβανόμενα άέρια περιέχουν 80-85% ύδρογόνον. Τό Σχ. 6 παριστά άπλοποιημένην μίαν έγκατάστασιν άναμορφώσεως ένός πολύ διαδεδομένου τύπου (Platforming).

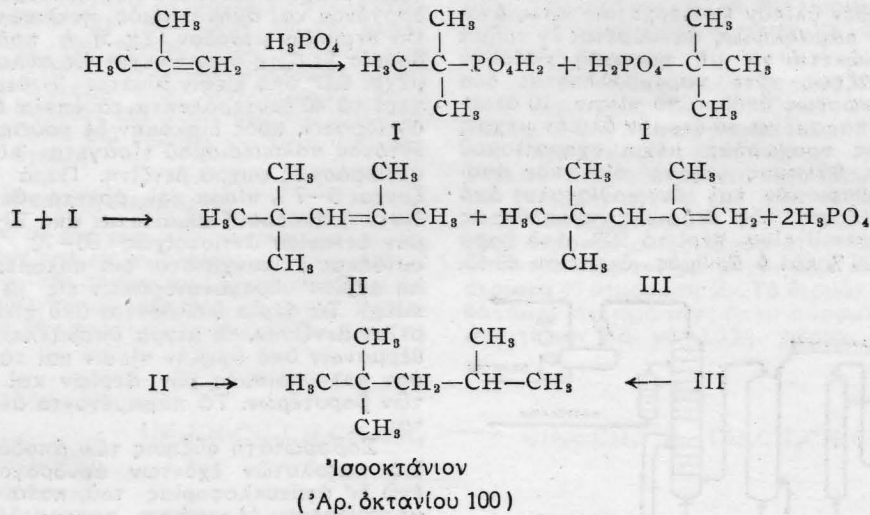
**Πολυμερισμοί. Ύδρογόνωσις. Άλκυλιώσις. Ίσομερισμοί.**

Πρός παραγωγήν ίσοπαραφινικών από όλεφινικούς ύδρογονάνθρακας και ειδικότερον ίσοοκτανίου από ίσοβουτάνιον εφαρμόζεται εις εύρεία κλίμακα πολυμερισμός με καταλύτην φωσφορικόν οξύ διαποτισμένον επί γής διατόμων εις πάσταν υπό

μορφήν κυλινδρικών εις στοιβάδα, διά της οποίας κυκλοφορούν τὰ ἀέρια υπό πίεσιν 50 ατμοσφαιρών καί 200° περίπου. Ἀνάλογον ἐπίδρασιν ἔχει καί τὸ

θεικόν ὄξυ τὸ ὁποῖον ἀφοῦ ἀντιδράσει μετὰ ἀέρια διαχωρίζεται ἀπὸ τὰ ὑγρά προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως καί ἐπανέρχεται εἰς τὴν κυκλοφορίαν.

#### Κατολυτικός πολυμερισμός

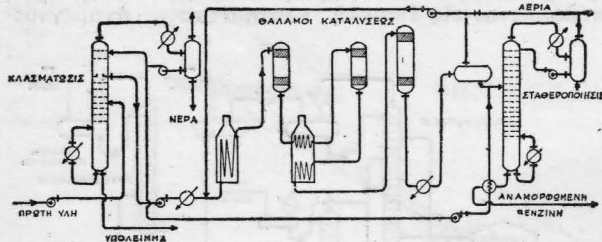


Μετὰ ἀνάλογον πολυμερισμὸν παράγεται ἀπὸ προπυλένιον τετραμερές δωδεκάνιον μετὰ τὸ ὁποῖον ἀκυλιούται βενζόλιον πρὸς τελικὴν παραγωγὴν συν-

Ἡ ὑδρογόνωσις ἐκτελεῖται εἴτε εἰς χαμηλὰς πιέσεις κάτω τῶν 10 ατμοσφαιρών εἰς 180° μετὰ καταλύτην Ni ἐπὶ γῆς διατόμων εἴτε ὑπὸ πίεσεις 100 ατμοσφαιρών εἰς 300° μετὰ καταλύτην θειοῦχον μολυβδένιον, βολφράμιον, ἢ νικέλιον. Τὸ πλεονέκτημα τῆς δευτέρας μεθόδου εἶναι ἡ ἀντοχὴ τῶν καταλυτῶν εἰς δηλητηριάσεις ἀπὸ θειοῦχου ἐνώσεις ποῦ ὑπάρχουν πάντοτε εἰς τὰ ἀέρια καί πρὸς τὰς οποίας εἶναι πολὺ εὐαίσθητος ὁ νικελιοῦχος καταλύτης.

Ἡ ἀλκυλίωσις ἀποσκοπεῖ εἰς εἰσαγωγὴν ἀλκυλικῶν ὁμάδων εἰς κυκλικούς ἢ παραφινικούς ὑδρογονάνθρακας. Ὡς καταλύτης χρησιμοποιεῖται  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ἢ  $\text{HF}$ , ἢ ἀντιδράσεις λαμβάνει χώραν εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας (10—20°) καί ὑπὸ χαμηλὰς πιέσεις ἢ δὲ διαβρωτικὴ ἐπίδρασις ἐπὶ τοῦ χάλυβος τῶν συσκευῶν εἶναι μηδαμινὴ ἐφ' ὅσον λαμβάνεται πρόνοια νὰ μὴ εἰσέλθῃ ὑγρασία εἰς τὴν κυκλοφορίαν.

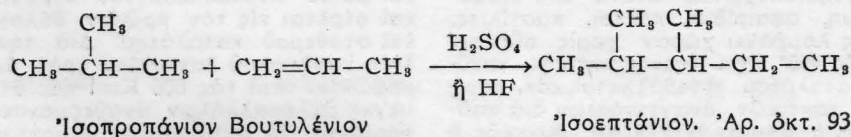
Μεταξὺ τῶν μεθόδων ἀποκτίσεως ὑδρογονανθράκων μετὰ ὑψηλὸν ἀριθμὸν ὄκτανίου εἶναι καί ὁ ἴσο-



Σχ. 6.

θετικῶν ἀπορρυπαντικῶν τοῦ τύπου σουλφονωμένων ἀλκυλαρωματικῶν.

#### Ἀλκυλίωσις



μερισμὸς τῶν κανονικῶν πρὸς ἰσοπαραφινικούς ἐκτελούμενος μεταξὺ 50 καί 100° C. ὑπὸ 10—30 ἀτμ. καί μετὰ καταλύτην  $\text{AlCl}_3$  καί  $\text{HCl}$ .

#### Ραφινάρισμα διὰ χημικῶν κατεργασιῶν

Τὰ ἐκ τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως λαμβανόμενα προϊόντα περιέχουν κατὰ κανόνα συστατικὰ ὑποκειμένα εἰς ἀλλοιώσεις, ἔχουν δὲ ἀνάγκην περαιτέρω ἐπεξεργασιῶν διὰ νὰ ἀποκτήσουν τὰς ἰδιότητας ποῦ ἀπαιτεῖ ἡ κατανάλωσις. Τὸ σύνολον τῶν κατεργασιῶν αὐτῶν ἀποτελεῖ τὸν ἐξευγενισμόν, τὸ ραφινάρισμα, αἱ δὲ ἐφαρμοζόμεναι μέθοδοι ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν φύσιν τῶν κατεργαζομένων ἀποσταγμάτων.

Διὰ τὴν βενζίνη, ἔχει σημασίαν ἡ ἀφαίρεσις ἀκορεστῶν συστατικῶν ὑποκειμένων εἰς ὀξειδώσεις καί πολυμερισμούς, συνέπεια τῶν ὁποίων εἶναι ὁ σχηματισμὸς ρητινωδῶν οὐσιῶν. Παλαιότερον τὸ ρα-

φινάρισμα τῆς βενζίνης ἤρχιζε μετὰ πλύσιν μετὰ διάλυμα  $\text{NaOH}$  πρὸς ἀφαίρεσιν  $\text{H}_2\text{S}$  καί μερκαπτανῶν καί ἐν συνεχείᾳ κατεργασίαν μετὰ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  78% (ὄχι 100% πρὸς ἀποφυγὴν τῆς προσβολῆς τῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων) νέαν πλύσιν μετὰ  $\text{NaOH}$ , μετὰ καί τέλος μετατροπὴν τῶν ἀπομενουσῶν μερκαπτανῶν εἰς ἀβλαβὴ δισουλφίδια διὰ μολυβδικοῦ νατρίου (διάλυμα Doctor), δι' ὑποχλωριωδῶν ἀλάτων ἢ ἀλάτων χαλκοῦ. Σήμερον αἱ κατεργασίαι αὐταί τείνουσι νὰ ἀντικατασταθοῦν ἀπὸ θερμοχημικὰς κατεργασίας διὰ τῶν ὁποίων ἐπιτυγχάνεται ἡ μετατροπὴ τῶν ἀκορεστῶν ὑδρογονανθράκων πρὸς κεκορεσμένους καί τῶν μερκαπτανῶν πρὸς ὑδρογονάνθρακας καί  $\text{H}_2\text{S}$ , αἱ ἀντιδράσεις δὲ αὐταί συνδυάζονται συχνὰ μετὰ τὰς περιγραφείσας εἰς τὴν ἀναμόρφωσιν (Hydroforming, Hydrosulfurization, Autofining). Οἱ χρησιμοποιούμενοι καταλύτες εἶναι ὀξειδία ἢ θειοῦχοι ἐνώσεις τοῦ Mo, Cr, W, Ni, Co, ἐπὶ φορέων καί

αί αντιδράσεις λαμβάνουν χώραν εις 300—450° υπό πιέσεις 20—75 άτμ. με μεγάλην περίσσειαν ύδρογόνου.

Ανάλογον εξέλιξιν υπέστησαν και αι μέθοδοι έπεξεργασίας του φωτιστικού πετρελαίου. Εις τα βαρύτερα κλάσματα και δη τα όρυκτέλαια και τας κηρώδεις ύλας, (παραφίνην και κηρεζίνην) ή χρήσις πυκνού και άμιζζόντος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και NaOH ή άλλων άλκαδικών ούσιών, έξακολουθει να είναι ευρύτατα διαδεδομένη διότι ή έφαρμογή των προηγουμένως περιγραφεισών θερμοχημικών κατεργασιών προσκόπτει εις τό ύψηλόν σημείον βρασμού τούτων. Ο κυριώτερος νεωτερισμός είναι ή εκτέλεσις των χημικών κατεργασιών εις συνεχή ροήν διά παρεμβολής φυγοκεντρικών διαχωριστήρων μεταξύ των άλλεπαλλήλων κατεργασιών.

**Έκλεκτική διάλυσις και έκχύλισις**

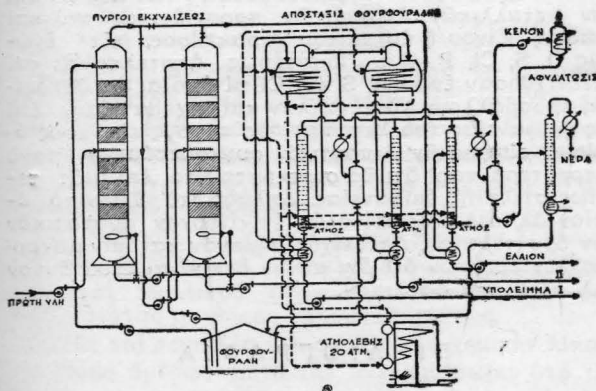
Η διαφορετική διαλυτότης των συστατικών του πετρελαίου εις διαφόρους δ.αλύτας, έδωσε την δυνατότητα να έφαρμοσθούν μέθοδοι διαχωρισμού αι όποια αποκτούν συνεχώς ευρυτέρας έφαρμογας και συναγωνίζονται έπιτυχώς άλλας παλαιότερας κατεργασίας. Με την εκλεκτική έκχύλισιν άφ' ένός

φην υπό κατάλληλον θερμοκρασίαν εις τρόπον ώστε εις τό τέλος λαμβάνονται από την κορυφήν του πύργου τό καθαρόν έλαιον με ένα ποσοστόν διαλύτου και από την βάση ο διαλύτης εμπλουτισμένος με τα διαλυθέντα ανεπιθύμητα συστατικά. Κάθε στοιβάς άποστάζεται ιδιαιτέρως διά να άνακτηθ ή ο διαλύτης. Παρόμοια είναι και αι έγκαταστάσεις με άλλους διαλύτες, αι προκύπτουσαι δε διαφοραί όφείλονται εις ειδικας ιδιότητας των διαλυτών κλπ.

Άλλη κατεργασία διά διαλύτου είναι ή άπασφάλτως διά προπανίου τό όποιον έχει την ιδιότητα υπό πίεσιν και εις θερμοκρασίαν 50-60° να μη διαλύη τά άσφαλτικά και ρητινικά συστατικά.

Πολύ συχνά έν συνεχεία εκτελείται και άποπαραφίνωσις δι' έξαμίσεως ένός ποσοστού προπανίου ή όποια προκαλεί ταπεινώσιν της θερμοκρασίας μέχρι του σημείου της άποβολής των στερεών ύδρογονανθράκων.

Ο άποχωρισμός των στερεών, των κηρωδών ύδρογονανθράκων από τους ρευστούς, ή άποπαραφίνωσις, έξετελείτο άλλοτε διά βραδείας κρυσταλλώσεως προς άπόκτησιν μεγάλων κρυστάλλων παραφίνης εύκόλως διαχωριζομένων από τά ύγρά έλαια. Ο λαμβανόμενος κρυσταλλικός πολτός υπεβάλλετο εις ύδραυλικήν πίεσιν, έξίδρωσιν κλπ. Η άποπαραφίνωσις έξηυγενίσθη σήμεραν διά της χρησιμοποίησης διαλυτών οι όποιοι εις χαμηλάς θερμοκρασίας διαλύουν μόνον τά ρευστά συστατικά ένω ή παραφίνη και ή κηρεζίνη άποβάλλονται εις κρυσταλλικήν κατάσταση. Ως διαλύται δύναται να χρησιμοποιηθούν προπάνιον εις χαμηλήν θερμοκρασίαν ή συνηθέστερον διάφορα μίγματα ως π.χ. βενζόλιον-άκετόνη, βενζόλιον-τολουόλιον-μεθυλαιθυλοκετόνη-μεθυλενοχλωρίδιον-διχλωραιθάνιον κλπ. Εις τό εργοστάσιον ΕΛΒΥΝ. (Μοσχάτων) εφαρμόζεται ή άποκλήρωσις διά μίγματος βενζολίου-άκετόνης. (Σχ. 8) Τό προς κατεργασίαν έλαιον διαλύεται εις 3-4 μέ-

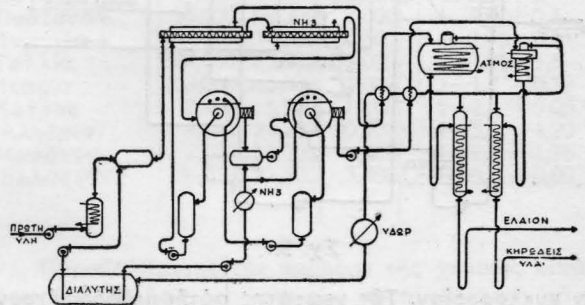


Σχ. 7.

μέν λαμβάνονται ευγενέστερα προϊόντα, άφ' έτέρου ρε άξιοποιούνται καλλίτερον τά προϊόντα.

Η άρχαιοτέρα περίπτωση όπου έφηρμόσθη ή εκλεκτική διάλυσις ήτο ο καθαρισμός του φωτιστικού πετρελαίου με ύγρον SO<sub>2</sub> (Edeleanu-1912) τό όποιον έχει την ίκανότητα να διαλύη κατά μεγάλην προτίμησιν τους άρωματικούς και άκορέστους ύδρογονάνθρακας χωρίς να διαλύη τους κεκορεσμένους. Η κατεργασία αυτή άντικατέστησε κατά μέγα μέρος την χρήσιν του πυκνού H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και τελειοποιηθείσα έξακολουθει να εφαρμόζεται και σήμεραν.

Παράλληλως έμελετήθησαν και έφηρμόσθησαν και άλλα διαλυτικά όπως π.χ. μίγμα SO<sub>2</sub>-βενζόλιον, φαινόλη, φουρφοουράλη κλπ. Η έκχύλισις έγένητο άλλοτε εις διαδοχικά δοχεία όπου άλλεπαλλήλως έξετελείτο άνάμιξις, διαχωρισμός και έν συνεχεία άνάμιξις με νέον διαλύτην κατ' άντίστροφον ροήν. Σήμεραν ή έκχύλισις γίνεται εις ύψηλούς κατακόρυφους πύργους γεμάτους με σώματα πληρώσεως (δακτυλίους Raschig ή άλλα παρόμοια). Τό Σχ. 7 περισταξοματικώς την διβάθμιον έγκατάστασιν έκχυλίσεως διά φουρφοουράλης του εργοστασίου ΕΛΒΥΝ διά την παραγωγήν όρυκτελαίων ύψηλού δείκτου Ιξώδους. Εις τό επάνω μέρος του πύργου εισάγεται τό διαλυτικόν ύγρον και περι τό μέσον τό προς έκχύλισιν έλαιον τό όποιον ως έλαφρότερον άνέρχεται και συναντά τον κατερχόμενον διαλύτην. Τά δύο ύγρά κατανέμονται λόγω της παρουσίας των σωμάτων πληρώσεως και έρχονται εις στενωτάτην έπα-



Σχ. 8.

ρη διαλύτου, τό διάλυμα ψύχεται βραδέως και υπό αυστηρώς καθωρισμένης συνθήκας διά να έπιτευχθ ή κανονική κρυστάλλωσις εις-15° C., φιλτράρεται υπό κενόν εις περιστροφικά φίλτρα συνεχούς λειτουργίας, ή κρυσταλλική μάζα εκπλύνεται επί του φίλτρου με ψυχρόν διαλυτικόν, έπαναφέρεται υπό μεγάλην άραίωσιν εις ψυχρόν διαλυτικόν, φιλτράρεται εκ νέου και τέλος άφ' ένός τό διήθημα εις τό όποιον περιέχεται τό άποκηρωμένον έλαιον και άφ' έτέρου τά κηρώδη συστατικά άποστάζονται ιδιαιτέρως προς άνάκτησιν του διαλύτου.

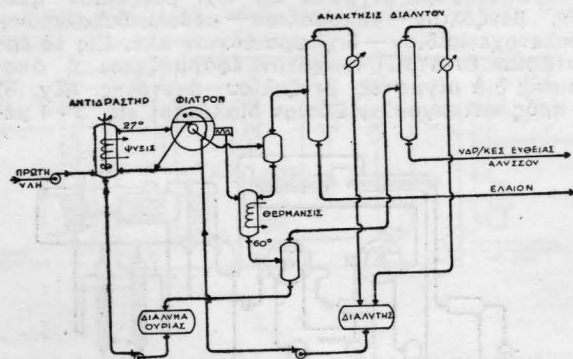
Από τά παραδείγματα αυτά καταφαίνεται ποίαν σημασίαν απέκτησαν κατά τά τελευταία έτη αι έφαρμογαί της εκλεκτικής έκχυλίσεως εις την βιομηχανίαν του πετρελαίου.

**Προσρόφησις.**

Η παλαιότερα κατεργασία που έξακολουθει και σήμεραν να εφαρμόζεται ευρύτατα είναι ο άποχρωματισμός και ή διαύγασις διά προσροφήσεως επί

φυσικών ή ένεργοποιημένων χωμάτων. Είς μεγάλας έγκαταστάσεις ή δύσκολος αυτή και πολυδάπανος έργασία έκτελείται είς συνεχή ροήν διά ειδικών σταθερών ή περιστροφικών φίλτρων υπό πίεσιν ή υπό κενόν. Η προσρόφησης έφαρμόζεται επίσης πρὸς διαχωρισμόν διαφόρων αερίων ή ατμών όπου ως προσροφητικόν μέσον χρησιμοποιείται ένεργός άνθραξ, βασίζεται δέ είς διάφορον προσροφητικήν ικανότητα τούτου έναντι τῶν διαφόρων συστατικῶν τοῦ μίγματος (α).

Τελευταίως ήρχισε νά έφαρμόζεται μία νέα μέθοδος έκχυλιστικής κρυσταλλώσεως ή όποία βασίζεται είς ικανότητα τής ούριας νά σχηματίζει κρυσταλλικά σύμπλοκα κατά προτίμησιν με υδρογονάνθρακες εϋθείας αλύσσου, τὰ όποία με έλαφράν θερμάνσιν άποσυντίθενται και ή ούρία επανέρχεται είς τήν κυκλοφορίαν. (Σχ. 9). Η ούρία χρησιμοποιείται ως κεκορεσμένον υδατικόν διάλυμα και τὸ πρὸς κατεργασίαν έλαιον διαλύεται είς κατάλληλον διαλύτην (π.χ. μεθυλο-ισοβουτυλοκετόνην). Ταῦτα αναμιγνύονται είς 25—30° περίπου και υπό σύγχρονον ψύξιν πρὸς άπαγωγήν τής έκλυόμενης θερμότητος και κατόπιν φιλτράρονται. Ἐπί τοῦ φίλτρου παραμένει τὸ κρυσταλλικόν σύμπλοκον τὸ όποίον άφοῦ έκπλυθῆ με διαλύτην θερμαίνεται είς 25—30° άνω τής θερμοκρασίας αντίδράσεως όποτε διασπάται και διαχωρίζεται είς άνω στοιβάδα άποτελουμένην από διάλυμα τῶν υδρογονανθράκων εϋθείας αλύσου και κάτω στοιβάδα περιέχουσαν τήν ούρίαν και τὸ περισσεύον υδατικόν διάλυμα τὸ όποίον επανέρχεται είς



Σχ. 9.

τήν κυκλοφορίαν. Τής νεωτάτης αυτής μεθόδου έχουν γνωσθή ήδη τρείς βιομηχανικά έφαρμογά.

#### Πρόσθετα.

Έκτός τῶν μεθόδων που άποβλέπουν είς άπόκτησιν προϊόντων έχόντων τὰς άπαιτουμένας ιδιότητας διά τής άπομακρύνσεως τῶν άνεπιθυμητών συστατικῶν, αἱ προσπάθειαι έστράφησαν και πρὸς τήν κατεύθυνσιν τής προσδόσεως ιδιοτήτων διά καταλλήλων προσμίξεων (Additives). Η πρώτη από τὰς ούσιας αὐτάς, είναι ὁ τετρααιθυλιοϋχος μόλυβδος πρὸς αύξησιν τοῦ αριθμοῦ ὀκτανίου τής βενζίνης. Τελευταίως διαφημίζονται και άλλα προϊόντα, ως π.χ. τὸ φωσφορικόν τρικρεζύλιον, έχοντα ως σκοπόν

τήν άποτροπήν άποθέσεως έξανθρακωμάτων επί τῶν παρείων τῶν κυλίνδρων τοῦ κινητήρος.

Έξαιρετικήν σημασίαν απέκτησαν τὰ πρόσθετα τῶν λιπαντικῶν τὰ όποία διακρίνονται είς διαφόρους κατηγορίας. Διάφοροι μεταλλικοί σάπωνες έχουν διαβρεκτικήν επίδρασιν και έπιτυγχάνουν συνεχή καθαρισμόν τῶν λιπαιομένων έπιφανειῶν. Κατά τήν χρῆσιν είς τὸν κινητήρα τὰ ὀρυκτέλαια υπόκεινται είς ὀξειδώσεις συνέπεια τῶν όποίων είναι άφ' ένδός μεν άποικοδόμησις τῶν μορίων αὐτοῦ τούτου τοῦ έλαίου άφ' έτέρου δέ προσβολή τῶν μεταλλικῶν έπιφανειῶν έκ σχηματιζόμενων ὀξέων. Πρὸς πρόληψιν τῶν άνωτέρω, χρησιμοποιούνται αντιοξειδωτικάί ούσια άποτελούμεναι κυρίως από ὀργανικάς ένώσεις S, P, Se ή και άλλων μετάλλων. Ὁ χημισμός τῶν αντιδράσεων αὐτῶν δέν έχει καθορισθῆ, ύποτίθεται όμως ὅτι αἱ ούσιας αὐταί είτε άνάγουν ένώσεις ύπεροξειδικοῦ τύπου μόλις σχηματισθοῦν, είτε σχηματίζουν επί τῶν μεταλλικῶν έπιφανειῶν λεπτότατον ύμένα θειούχων ή φωσφορούχων ένώσεων ὃ όποίος έμποδίζει τήν ὀξειδῶσιν.

Διά τήν διόρθωσιν τοῦ δείκτου ιξώδους χρησιμοποιούνται πολυμερή ὀλεφινικά εϋθείας αλύσου, ή αναλόγου μοριακής μορφῆς πολυμερή άκορεστῶν έστέρων.

Διά τήν αύξησιν τής προσφύσεως τῶν ελαίων επί τῶν μεταλλικῶν έπιφανειῶν προστίθενται πολικαί ένώσεις ὀξίνου ή έστερικοῦ χαρακτήρος, είτε ένώσεις O, S, Cl, P κλπ. Ἰδιαιτέρως άποτελεσματικά άπεδείχθησαν ένώσεις S και Cl αἱ όποια ως άπεδείχθη προσβάλλουν τὸ μέταλλον και σχηματίζουν επί τής έπιφανείας του λεπτοτάτους πόρους είς τούς ὃποίους εἰσχωροῦν λιπαντικά συγκρατούμενα πολὺ στερεότερα παρ' ὅτι θά συνεκρατοῦντο επί μιάς τελείως στιλπνῆς έπιφανείας. Δηλαδή τὸ θεῖον τὸ όποίον άλλοτε έθεωρεῖτο ως επικίνδυνον συστατικόν τῶν ὀρυκτελαίων, άπεδείχθη σήμεραν κατόπιν μακροχρονίων έρευνῶν ὅτι ὄχι μόνον δέν είναι επικίνδυνον άλλ' είναι και ὀφέλιμον.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) **Κ. Άσκητοπούλου**: Τὸ πετρέλαιον ως πρώτη ὕλη ὀργανικῶν ένώσεων. Χημ. Χρον. Τόμ. 14 Α σελ. 33, (1949).
- 2) **Α. Δερλερέ**: Η εξέλιξις τής βιομηχανίας τῶν πετρελαίων. Χημ. Χρον. Τόμ. 21 Α σελ. 8, (1956)
- 3) **Α. Κώνστα**: Αἱ λιπαντικά ὀλαι. Χημ. Χρον. Τόμ. 3 σελ. 119, (1938).
- 4) **Α. Κώνστα**: Τὸ πετρέλαιον πηγὴ πρώτων ὕλων διά τήν χημικήν βιομηχανίαν. Χημ. Χρον. Τόμ. 11, σελ. 8, (1946).
- 5) **Α. Κώνστα**: Τὸ πετρέλαιον είς τήν Ἑλλάδα. Χημ. Χρον. Τόμ. 19 Β σελ. 43, (1954).
- 6) **Κ. Μακρή και Π. Δημοτάκη**: Η περιεκτικότητα τῶν Ἑλλην. πετρελαίων είς πορφυρίνας και ή σημασία αὐτῶν. Χημ. Χρον. Τόμ. 21 Α σελ. 41, (1956).
- 7) **Ε. Μπόμπου**: Η χημική σύνθεσις τῶν πετρελαίων. Χημ. Χρον. Τόμ. 5 Α σελ. 31, (1940).
- 8) **Ε. Μπόμπου**: Ὁ χημισμός και ή τεχνική τής πυροδιασπάσεως Χημ. Χρον. Τόμ. 5 Α σελ. 52, (1940).

ΕΠΙ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΑΖΩΤΟΥ ΕΝ ΕΛΛΑΔΙ(\*)

Υπό Κ. Ι. Νεύρου

Ός εισαγωγή εις τὸ θέμα τῆς ἐνδεδειγμένης πολιτικῆς ὡς πρὸς τὴν ἐγκατάστασιν βιομηχανίας συνθετικοῦ ἀζώτου μία ταχεῖα ἀναδρομὴ εἰς τὴν πορείαν τῆς χημικῆς λιπάνσεως εἰς τὴν Ἑλλάδα εἶναι ἰδιαζόντως σκόπιμος.

Κατὰ τὴν τελευταίαν πρὸ τοῦ πολέμου δεκαετίαν ἡ πορεία αὕτη εἶχεν ὡς ἀκολουθῶς :

Ἔτος	Ποσότης καταναλωθέντος λιπάσματος τῆς ἐγχωρίου βιομηχανίας
1932	24.445 τόννοι
1933	35.444 »
1934	44.774 »
1935	54.607 »
1936	56.006 »
1937	69.827 »
1938	109.000 »
1939	115.000 »

Εἰς τοὺς ἀνωτέρω ἀριθμοὺς δεόν νὰ προστεθῇ 20%, ποσοστὸν ὄπερ ἀντιπροσωπεύει τὰ ὑπὸ τοῦ ἐλευθέρου ἐμπορίου εἰσαχθέντα ἐκ τοῦ ἐξωτερικοῦ λιπάσματα. Ἡ σχέση τῶν λιπαντικῶν στοιχείων μεταξὺ τῶν κατὰ τὰ ἔτη 1938—39 ἦτο ἀζωτῶν 1 — φωσφορικῶν 1,95 — κάλι 0,4.

Ἡ διάδοσις τῆς χρήσεως τῶν χημικῶν λιπασμάτων εἰς τὴν Ἑλλάδα ἀποτελεῖ ἔργον ἀληθῶς ἠρωϊκῶν ἐνός ἰδιωτικοῦ Ὄργανισμοῦ συντελεσθέν ὑπὸ γλισχροτάτας συνθήκας χρηματοδοτήσεως.

Νέα καὶ ρωμαλέα ὥθησις εἰς τὴν χημικὴν λιπανσίν ἐδόθη ἀμέσως μετὰ τὴν ἀπελευθέρωσιν ὑπὸ τῆς ΕΜΕΛ καὶ τὴν ΟΥΝΡΡΑ χάρις εἰς τὴν δωρεάν διακομὴν λιπασμάτων. Οὕτω ἐνῶ προπολεμικῶς ἡ λιπανσις ἦτο ἐν χρήσει περιορισμένως εἰς τὴν Κρήτην, τὴν Πελοπόννησον, τὴν Ἀττικὴν καὶ μόλις εἰσήγετο εἰς τὰς ἄλλας ἐπαρχίας, ἐγενικεύθη καθ' ὅλην τὴν ἐπικράτειαν. Τὸ 1954 ἡ κατανάλωσις ἐσημείωσε τὸν ὑποβλητικὸν ἀριθμὸν τῶν 432.000 τόννων.

Γενικῶς ἡ πορεία τῆς καταναλώσεως χημικῶν λιπασμάτων σημειοῦται ἀπὸ τῆς ἀπελευθερώσεως ὡς κάτωθι :

Κατανάλωσις Χημικῶν Λιπασμάτων εἰς Μονάδας Λιπαντικῶν Στοιχείων (Στοιχεῖα Ὑπουργείου Γεωργίας)

Ἔτος	Εἰς Τόννους			Σχέσις Λιπαντικῶν στοιχείων μεταξὺ τῶν N—P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> —K <sub>2</sub> O
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	
1945 46	3931	5648	3216	1—1,4 —0,8
1946 47	7263	9422	2861	1—1,3 —0,4
1947 48	10907	12260	3047	1—1,0 —0,3
1948 49	13266	12397	1507	1—0,9 —0,1
1949 50	17225	15452	2830	1—0,89 —0,1
1950 51	27267	22657	4576	1—0,83 —0,1
1951 52	30083	22561	3430	1—0,75 —0,1
1952 53	28083	23090	3305	1—0,83 —0,1
1953 54	37321	36337	3312	1—0,97 —0,1
1954 55	43757	38510	4452	1—0,88 —0,1

Συγκρίνων τῆς τοῦς δύο προηγηθέντας πίνακας καταλήγει εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι παρ' ὅλην τὴν εὐμενῆ συρροὴν (χορήγησις ἀχρεωστήτως λιπασμάτων κατ' ἀρχὰς καὶ πιστοδοτήσις ἀνευ περιορισμῶν ἐν συνεχείᾳ) ἡ ἑκατοστιαία αὐξήσις τῆς χρήσεως τῶν λιπαντικῶν στοιχείων παρέμεινεν ἡ αὐτὴ μετὰ τὴν προπολεμικὴν διὰ τὰ φωσφορικὰ τοῦλάχιστον λιπάσματα. Ἐξαίρεσιν ἀποτελοῦν τὰ ἀζωτοῦχα, ὡς θὰ ἴδωμεν.

Κατωτέρω παραθέτομεν πίνακα ἐξ οὗ ἐμφαίνεται ἡ σχέση τῶν λιπαντικῶν στοιχείων ὡς ἐχρησιμοποιήθησαν κατὰ τὰ μεταπολεμικὰ ἔτη καὶ διὰ τὰ ἔτη 1953|54 εἰς διαφόρους χώρας. Τὰ στοιχεῖα ἐλήφθησαν ἀπὸ τὴν ἐπίσημον στατιστικὴν τῆς FAO :

	Εἰς χιλιάδας τόννων ἑτησίως			Σχέσις Λιπαντικ. στοιχ. μεταξὺ τῶν N—P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> —K <sub>2</sub> O
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	
Φινλανδία	33,000	69,300	50,000	1—2,1 —1,51
Σουηδία	74,500	103,500	69,300	1—1,39 —0,9
Ἄγγλια	250,000	384,000	244,000	1—1,53 —1
Δανία	80,600	97,500	156,000	1—1,20 —2
Πορτογαλ.	34,500	69,200	3,000	1—2,0 —0,1
Ἰσπανία	122,000	214,000	58,600	1—1,75 —0,5
Γαλλία	304,000	565,000	476,000	1—1,85 —1,5
Ἰταλία	203,000	340,000	38,000	1—1,7 —0,18
Κύπρος	2,300	5,500	100	1—2,4 —0,05
Ἀλγέριον	8,100	24,200	10,100	1—3,0 —1,20
Μαρόκον	2,500	17,500	4,400	1—7,0 —1,76
Ἑλλάς (**)	36,000	31,600	3,300	1—0,8 —0,09

Παραβάλλοντες τὴν πρόδον τῆς χημικῆς λιπάνσεως ἐν Ἑλλάδι μετὰ τὴν τῶν προηγηθέντων αὐτῆς μεσογειακῶν χωρῶν, αἰτινες παρουσιάζουν τὰς συγγενεστέρως ἀναλογίας ἀπὸ ἀπόψεως ἱστορικῆς ἀναπτύξεως, φύσεως, ἐδαφῶν καὶ εἰδῶν καλλιέργειας, παρατηρεῖ τις ὅτι ἡ Ἑλλάς ἠκολούθησε προπολεμικῶς τὴν ὀρθοτέραν ὁδόν, ἀπὸ τῆς ἀπόψεως τῆς χρήσεως τῶν λιπαντικῶν στοιχείων πρὸς ἄλληλα. Ἡ ἰσορροπία διατηρήθη μεταπολεμικῶς, μετὰ ἀποτελέσματα λίαν δυσάρεστα διὰ τὴν ποιοτικὴν καὶ ποσοτικὴν παραγωγὴν τῶν διαφόρων γεωργικῶν κλάδων.

Εἶναι ἀποδεδειγμένον, ὅτι αἱ ὑπερβολαὶ εἰς τὴν χρῆσιν ἀζώτου ὀδηγοῦν εἰς ὑπέρμετρον βλάστησιν τῶν ἐν γένει, ἐπὶ ζημιά τῆς καρποφορίας. Ἐπὶ πλέον καθιστᾷ τὰ πάσης φύσεως προϊόντα ἰδιαιτέρως εὐπαθῆ εἰς τὰς πάσης φύσεως προσβολὰς, ἐλαττώνει τὴν

(\*) Τὸ ὑπόμνημα τοῦτο ἀνεπτύχθη κατὰ τὴν συνεδρίασιν τῆς Ἐπιτροπῆς Ἀζώτου τοῦ Ὑπουργείου Συντονισμοῦ κατὰ τὴν 11 - 6 - 56.

(\*\*) Κατὰ τὴν Ἀγροτικὴν Τράπεζαν τῆς Ἑλλάδος ἡ σχέση λιπαντικῶν στοιχείων ὡς ἄνω ἦτο κατὰ τὰ ἔτη 1953|54 : 1—0,97—0,1).

άντοχην καί τήν διατηρησιμότητα, βλάπτει τήν γευσιν καί τήν ποιότητά των. Ἡ εἰς τὸ ἐλαχιστότατον μείωσις τῆς χρήσεως καλίου ἀντιθέτως, ἀποτελεῖ σφάλμα καταλογιστέον εἰς τὴν ἀσκηθεῖσαν μεταπολεμικῶς λιπασματικὴν πολιτικὴν. Δοθέντος ἕξ ἄλλου, ὅτι ἡ τιμὴ λιπαντικῆς μονάδος τοῦ ἀζώτου βαρύνει κατὰ 40% ἐπὶ πλέον τῆς τοῦ φωσφορικοῦ, ἡ ἀζωτομανία καταλήγει ἐν τῇ κυριολεξίᾳ εἰς ἀλόγιστον πέταγμα χρημάτων, τόσον μᾶλλον ἀσυγχώρητον, καθόσον ἡ σπατάλη αὐτῆ οὐδὲν ὠφελεῖ, ἀλλὰ βλάπτει καί τὰς καλλιεργείας καί τὰ προϊόντα καί εἰδικῶς, προκειμένου περὶ τοῦ νιτρικοῦ νατρίου, ἐπιδρῶ καταστροφικῶς ἐπ' αὐτοῦ τούτου τοῦ βασικοῦ κεφαλαίου τῆς γεωργίας, ἤτοι τοῦ ἐδάφους τοῦ ὁποῦ καταστρέφει αὐτὴν ταύτην τὴν φυσικὴν σύστασιν. Ἡ σπατάλη τοῦ ἀζώτου ἀνήλθε, καθ' ἃ ὑπολογίζω, μόνον διὰ τὸ 1953-54 εἰς 18.000 ὄλους τόννους ἀξίας 4.500.000 δολλαρίων. Ὅσον ἀφορᾷ τὴν ζημίαν τὴν προκαλουμένην εἰς τὴν ποιότητα τῶν ἐλληνικῶν προϊόντων, αὕτη εἶναι αὐτόχρημα ἀνυπολόγιστος, διεπιστώθη δὲ τόσον εἰς τὰ σιτηρά, ὅσον καί εἰς ὅλας ἀνεξαιρέτως τὰς δενδρώδεις καλλιεργείας καί ἐφ' ὧν ἐν γένει τῶν πολυτίμων προϊόντων, τῶν ὁποῦν ἡ ποιοτικὴ ὑπεροχὴ ἔδει νὰ διαφυλάσσεται ὡς κόρη ὀφθαλμοῦ.

Ἐχομεν παραδείγματα ἐγκληματικῆς ἐκτροπῆς ἀκόμη καί εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ καπνοῦ εἰς χορηγήσεις νιτρικῆς ἀμμωνίας πρὸς λίπανσιν τῶν καπνοφυτειῶν.

Αὐτὸ τοῦτο τὸ Ὑπουργεῖον Γεωργίας, ἐνῶ τάσσεται διὰ τοῦ ἐκπροσώπου του ὑπὲρ τῆς ὀρθοδόξου ἀπόψεως τῆς χρήσεως ἐκ τῶν ἀζωτοῦχων οὐσιῶν μόνον τῶν καταλειπόντων ὄξυνον ὑπόλειμμα, ἀνέχεται τὴν ὑπὸ τῆς Ἀγροτικῆς Τραπεζῆς εἰσαγωγὴν καί διάθεσιν νιτρικοῦ νατρίου (30.000 τ. τὸ 1954) τὸ ὁποῖον καταστρέφει τὴν φυσικὴν σύστασιν τῶν ἐδαφῶν καί αὐξάνει τὴν ἀλκαλικότητα.

Ἐπὶ τοῦ εἰδικοῦ τούτου σημείου ἐπιβάλλεται ταχεῖα καί ἀποτελεσματικὴ ἀντίδρασις συνισταμένη εἰς ἄμεσον ἐν χρήσει ἐπαναφορὰν τῆς ἀναμίκτου λιπάνσεως διὰ τῆς καθιερώσεως μικροῦ ἀριθμοῦ βασικῶν τύπων ἕξ ἐκείνων, οἵτινες ἐπεβλήθησαν καί ἔλαβον εὐρυτάτην διάδοσιν πρὸ τοῦ πολέμου καί οἱ ὁποῖοι δὲν ἔπαυσαν ἐπιτακτικῶς νὰ ζητοῦνται εἰς τὴν ὑπαιθρον. Δὲν εἶναι μόνον εὐχρηστος καί προσιτὴ εἰς τὴν πρακτικὴν χρῆσιν καί διὰ τὸν ἀδαέστερον τῶν γεωργῶν ἡ ἀνάμικτος λίπανσις, ἀλλὰ καί οἰκονομικῶς ἀκόμη πλέον συμφέρουσα.

Διὰ τὴν βασικὴν λίπανσιν ἐπιβάλλεται ἡ καθιέρωσις σχέσεως ἀζώτου πρὸς φωσφορικὸν 1:2 διὰ τὰς πλείστας τῶν ἐτησίων καλλιεργειῶν καί 1:1,5 διὰ τὰς κηπευτικὰς, παραλλήλως δὲ νὰ ἐνταθῇ εἰς τὸ ἀνώτατον δυνατόν ὄριον ἡ ἐπέκτασις τῆς καλλιεργείας ἀζωτολόγων φυτῶν, ὡς ἡ κατ' ἐξοχὴν ἐνδειγμένη διὰ τὸν ἐμπλουτισμὸν τῶν ἐδαφῶν μὲ ἀζωτον καί ὀργανικὴν οὐσίαν.

Μία πρόχειρος σύγκρισις μὲ τὴν τόσον προηγμένην γεωργικὴν Ἰταλίαν, δίδει καταπληκτικὸν τὸ μέτρον τῆς σπατάλης ἀζώτου, εἰς τὸ ὁποῖον ἀλογίστως ἐφθάσαμεν. Ἡ ἀναλογία ἀζώτου πρὸς φωσφορικόν,

κατὰ στρέμμα, εἰς τὴν Ἰταλίαν εἶναι σήμερον 1,10 Kg ἀζώτου, 2,08 Kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ἔναντι 1,37-1,1 Kg εἰς τὴν Ἑλλάδα. Εἰς τὴν Κεντρικὴν, Νότιον καί Νησιωτικὴν Ἰταλίαν τὴν περισσότερον προσδιάζουσιν πρὸς τὰς ἐλληνικὰς συνθήκας, ἡ σχέσις ἀζώτου πρὸς φωσφορικὸν εἶναι 1:2,07.

Ἡ ἀνάγκη χρήσεως μεγαλυτέρας ἀναλογίας φωσφορικοῦ ἐπιβάλλεται καί ἀπὸ τὸ γεγονός, ὅτι τὰ ἐλληνικὰ ἐδάφη εἶναι πλούσια εἰς ἀνθρακικὰς καί σιδηρούχους ἐνώσεις πρᾶγμα ὅπερ ἀκίνητοποιεῖ μεγάλην ποσότητα τοῦ παρεχομένου φωσφορικοῦ καί πρώτη πρᾶξις μιᾶς ὀρθῆς λιπαντικῆς πολιτικῆς, εἰς Χώρας μὲ κλίμα καί ἔδαφος ὡς τὸ τῆς Ἑλλάδος, εἶναι ἡ ἐνίσχυσις τοῦ ἀποθέματος τοῦ ἐδάφους εἰς φωσφορικὸν ὄξύ.

Τὴν πολιτικὴν ταύτην ἠκολούθησαν ὅλαι αἱ Μεσογειακαὶ Χῶραι, αἱ διαθέτουσαι καί λιπασματολογικὴν πείραν πλουσιωτέραν τῆς ἰδικῆς μας καί κέντρα ἐπιστημονικῆς ἐρεῦνης καί παρακολουθήσεως τῆς θρέψεως τῶν φυτῶν πολὺ παλαιότερα. Εἰς τὰς χώρας ταύτας προπολεμικῶς, ἐπὶ σειρὰν ἐτῶν, ἡ ἀναλογία ἀζώτου πρὸς φωσφορικὸν ὄξύ ἦτο πολὺ ἀνωτέρω τοῦ 1:2.

Ἡ παραγωγή μικτῶν βασικῶν τύπων ἐπιβάλλεται ἀκόμη καί ἀπὸ τεχνολογικοὺς καθαρῶς λόγους. Ὡς γνωστὸν, τὸ ἀπλοῦν ὑπερφωσφορικόν, παραγόμενον ἀκόμη ἐν Ἑλλάδι εἰς μεγάλας ποσότητας, ὅταν διατίθεται αὐτούσιον, πετρώνει εὐκόλως, καθισταμένης ὡς ἐκ τούτου δυσχεροῦς τῆς διασκορπίσεώς του εἰς τοὺς ἀγρούς. Ἀντιθέτως, ἐν ἀναμίξει μὲ ἀζωτοῦχα λιπάσματα μετὰ τὴν πρώτην ἀντίδρασιν παύει νὰ ὑπόκειται εἰς πέτρωμα καί οὕτω ἐξουδετεροῦται ἡ δυσχέρεια τῆς χρήσεώς του. Ἀκόμη περισσότερον ἀπλοποιεῖται ἡ χρῆσις τοῦ λιπάσματος μὲ τὰ ἀζωτοφωσφοροῦχα λιπάσματα πυκνῆς συνθέσεως τῶν ὁποῦν, πρὸς τὸ συμφέρον τῆς γεωργίας, ἐπιβάλλεται ἡ αὐξήσις τῆς παραγωγῆς των. Μικτὰ λιπάσματα χρησιμοποιοῦνται εἰς πλείστας προηγμένας τεχνικῶς καί γεωργικῶς χώρας.

Καί εἰς αὐτὰς τὰς Ἠνωμένας Πολιτείας τ' 65% τῶν χημικῶν λιπασμάτων ἀναλίσκονται ὑπὸ ἀνάμικτον σύνθεσιν.

Ἐνδειγμένον εἶναι ἀπὸ τοῦδε νὰ ὑπάρξη πρόβλεψις ἐπενδύσεως 7 περίπου ἐκ. δολλ. διὰ παραγωγὴν θεϊκοῦ ὄξεος μὲ γύψον ὡς πρώτην ὕλην καί 40.000 τόννων P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ἀπαραιτήτου διὰ μίαν σχέσιν 1:1,8 ἀζώτου πρὸς φωσφορικόν, ἄλλως θὰ βαδίσωμεν εἰς μονιμοποίησιν καί μείζονα ἔντασιν τῶν ἀνισορρόπων λιπάνσεων πρὸς μεγίστην ζημίαν τῆς γεωργίας.

Ἡ Ἑταιρία Koppers εἰς ἐκτέλεσιν ἐντολῆς τῆς Ἑλληνικῆς Κυβερνήσεως!! εἰσηγήθη τὴν ἐφαρμογὴν τῆς ἀμερικανικῆς μεθόδου εἰς τὴν ἐκμετάλλευσιν τῶν λιγνιτοφόρων στρωμάτων τῆς Πτολεμαίδος.

Ἡ μέθοδος αὕτη ἐξασφαλίζει ὀργάνωσιν τοῦ λιγνιτορυχείου ἱκανὴν ν' ἀποδώσῃ 2.720.000 τόννους ἐτησίως λιγνίτου μὲ ὑγρασίαν 60% διὰ δαπάνης 6.620.000 δολλ. ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν γερμανικὴν ἢ ὁποῖα διὰ τὴν ἰδίαν παραγωγὴν προϋποθέτει ἐπένδυσιν 9.900.000 δολλάρια.

Διὰ τῆς ἀμερικανικῆς μεθόδου ἐπιτυγχάνεται κό-



στος λιγνίτου δολλ. 0,94 κατάτόνον εναντι 0,98 δολ. της γερμανικής. Επίσης κατά τας βεβαιώσεις της μελέτης Koppers τὰ αναγκαιοῦντα διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς ἀμερικανικῆς μεθόδου μηχανήματα δύνανται νὰ κατασκευασθοῦν ὅπουδήποτε ἐν Εὐρώπῃ ἢ ἐν Γερμανίᾳ ἐπομένως δὲν τίθεται ἴσως πρὸς αὐτὰ ζήτημα γερμανικῶν πιστώσεων. Γενικῶς διὰ τῆς λύσεως τὴν ὁποῖαν εἰσηγείται ἡ μελέτη Koppers θὰ εἴχομεν διαφορὰν 3.280.000 δολλαρίων ὀλιγωτέρων διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τοῦ ἔργου καὶ ἐτήσιον κόστος (λειτουργίας) μικρότερον κατὰ 110.000 δολλ.

Ὁ ἤδη ἀγορασθεὶς γερμανικῆς προελεύσεως ἐκσκαφεὺς θὰ ἐχρησιμοποιεῖτο καὶ εἰς ἣν περίπτωσιν προεκρίνετο ἡ ἀμερικανικὴ μέθοδος, ὡς βεβαίωσις ἢ αὐτῆ μελέτη Koppers.

Ἡ Ἑταιρία Koppers ἐμελέτησεν ἐπίσης τὸ ἐργοστάσιον παραγωγῆς ἀζωτούχων λιπασμάτων καὶ ὑπέδειξεν ὡς κατάλληλον χῶρον διὰ τὰς σχετικὰς ἐγκαταστάσεις τοποθεσίαν παρὰ τὸ Κίτρος. Ἐκρινεν ἐπίσης προτιμητέαν τὴν ὑπὸ μορφὴν οὐρίας ἀντὶ τῆς θεϊκῆς ἀμμωνίας παραγωγῆν τῶν ἀζωτούχων λιπασμάτων.

Πρὸς αἰτιολόγησιν τῶν συμπερασμάτων εἰς τὰ ὁποῖα καταλήγω ἔπειτα ἀπὸ πολυετῆ μελέτην τοῦ θέματος τῆς ἀζωτούχου λιπάνσεως καὶ ὑπὸ τὸ φῶς τῆς νεωτέρας πείρας τῶν ξένων, θὰ μοι ἐπιτραπῇ μία ἐποπτικὴ ἀνασκόπησις τῶν εἰς ἀζωτούχα λιπάσματα ἀναγκῶν τῆς ἑλληνικῆς ἀγορᾶς κατὰ τὸ παρὸν στάδιον τῆς γεωργικῆς μας ἀναπτύξεως. Τὴν στιγμὴν αὐτὴν τὰ καταναλισκόμενα εἰς τὴν χώραν μας ἀζωτούχα λιπάσματα κατανέμονται κατὰ τὰ 60% εἰς τὴν Νότιον καὶ Νησιωτικὴν Ἑλλάδα καὶ κατὰ τὰ ὑπόλοιπα 40% εἰς τὴν Βόρειον. Διὰ τὸ ἐγγύς, πάντως, μέλλον ἡ πρόβλεψις εἶναι ὅτι ἡ κατανομὴ αὐτῆ μάλλον θὰ ἐξισωθῇ.

Δοθέντος ὅτι λόγῳ τῶν ἰδιαζουσῶν τῆς Χώρας συνθηκῶν, ἢ ἐκ τῶν μεταφορικῶν ἐπιπτώσεως ἐπὶ τοῦ κόστους τῆς λιπάνσεως εἶναι ἰδιαιτέρας βαρεῖα, αὐτομάτως ἀνακύπτει τὸ ἐρώτημα: διατὶ νὰ καταμερισθῇ ἡ παραγωγὴ εἰς δύο ἴσας μονάδας, ἀντὶ τῆς προγραμματισθείσης μιᾶς τῶν 74.000 τόννων, μεταξὺ Βορείου καὶ Νοτίου Ἑλλάδος;

Ἐπεὶ τῆς λύσεως ταύτης συνηγορεῖ ἐπὶ πλέον καὶ τὸ γεγονός ὅτι ἡ δυναμικότης τῶν 37.000 τόννων εὐρίσκειται ἐγγύτατα καὶ ἀπο τῆς οἰκονομικῆς πλευρᾶς πρὸς τὸ ἐνδεδειγμένον Optimum τῆς βιομηχανίας ἀζωτούχων λιπασμάτων. Πράγματι, εἰς πλείστας εὐρωπαϊκὰς χώρας, ἡ δυναμικότης τῶν ἐργοστασίων ἀζώτου κυμαίνεται μεταξὺ τῶν 20.000 καὶ 40.000 τόννων ἐτησίας παραγωγῆς.

Εἰς τὴν Ἰταλίαν ἐλειτούργουν κατὰ τὸ 1950 7 ἐργοστάσια δυναμικότητος παραγωγῆς ἀπὸ 15 - 40.000 τόννων. Εἰς τὴν Γαλλίαν 8, ἐξ ὧν μόνον ἓν τῶν 110.000 τόννων. Τῶν ὑπολοίπων τὸ ἀνώτατον ὄριον παραγωγῆς δὲν ὑπερβαίνει τοὺς 40.000. Εἰς τὸ Βέλγιον 5 ἐργοστάσια μὲ ἀνώτατον ὄριον δυναμικότητος 35.000 τόννων. Τὰ ἐλάχιστα ἐργοστάσια τῶν ὁποίων ἡ παραγωγὴ ὑπερβαίνει σημαντικῶς τὸ ὡς ἄνω τεθὲν ὄριον λειτουργοῦν εἰς Χώρας τελοῦσας ὑπὸ συν-

θήκας ὅπως δυσαναλόγους τῶν ἡμετέρων καὶ δι' ἄλλου, ἐκτὸς τῶν ἰγεωργικῶν σκοποῦς.

Ἡ θέσις τοῦ ἐργοστασίου ἀζώτου, τοῦ προοριζομένου διὰ τὰς ἀνάγκας Βορείου Ἑλλάδος, εἰς ἣν περίπτωσιν θὰ κατελήγωμεν εἰς τὴν Πτολεμαῖδα. Ὁ λιγνίτης τῆς περιοχῆς, περιέχων ὑγρασίαν 60% καὶ πλέον τῶν 25% τέφρας ἐπὶ ξηροῦ, εἶναι καύσιμον εὐτελέστατον, οὐδόπως ἀντέχων ἀπὸ ἀπόψεως οἰκονομικῆς, εἰς μετακίνησιν. Ὁφείλομεν νὰ τὸν ἀναλώσωμεν ἐπὶ τόπου. Ἡ λύσις τοῦ Κίτρος πλὴν τοῦ ἀντιοικονομικοῦ, παρουσιάζει καὶ ἄλλα βαρύτερα μειονεκτήματα. Δὲν ὑπάρχει ἐκεῖ οὔτε ὕδωρ ἐπαρκές, οὔτε ἀβεστολόλιθος, δὲν παρέχεται λιμὴν ἀσφαλῆς, προβληματικὴ εἶναι ἀκόμη καὶ ἡ ἐξεύρεσις ἐργατῶν ἐν ἐπαρκείᾳ.

Θὰ ἦτο ἄνευ ὑπερβολῆς παρακινδυνευμένον εἰς ἄκρον, νὰ ριψοκινδυνεύσωμεν εἰς τὸ καλάθῃ τῆς Πτολεμαίδος ὄλα τ' αὐτὰ, τῆς δι' ἐγκατάστασιν βιομηχανίας ἀζώτου ἐν τῇ χώρᾳ προσπαθείας, στηριζόμενοι εἰς πρώτην ὕλην, τῆς ὁποίας ἀγνοοῦμεν τελείως τὴν διαγωγὴν κατὰ τὸ στάδιον τῆς ἐξαερίωσης (δὲν γνωρίζομεν ἄλλην ἐγκατάστασιν ἐν Εὐρώπῃ, λειτουργοῦσαν μὲ λιγνίτην τοῦ εἴδους τῆς Πτολεμαίδος). Αὐτὸς οὗτος ὁ λιγνίτης στερεῖται ποιοτικῆς ὁμοιομορφίας, ἢ τέφρα του περιέχει CaO εἰς μεγάλην ποσότητα καὶ ἀσφαλῶς δὲν θ' ἀποφύγωμεν διάβρωσιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐπενδύσεως ἀεριογόνων (ἴδε ἐπιστολὴν κ. Χρηστίδῃ, μονίμου ἀντιπροσώπου Ἑλλάδος ἐν Παρισίοις 16.5.56) μὲ ἐπακόλουθα δυσμενῆ οἰκονομικῶς. Τέλος καὶ αὐτὸ τὸ κόστος παραχθησομένου λιγνίτου, ἐπὶ τοῦ ὁποῖου οἰκοδομοῦμεν, εἶναι ἐντελῶς θεωρητικόν. Δὲν ἐπιθυμῶ νὰ ἐπηρεάσω ἀποθαρρυντικῶς κανένα. Δὲν ἀπακλείω τὸ δυνατόν τῆς ὑπερνικήσεως τῶν μειονεκτημάτων τῆς πρώτης μας ὕλης, ἀλλὰ ἡ ὑπερνίκησις αὐτῆ ἀδύνατον εἶναι νὰ μὴ ἀπολήγῃ πάντοτε εἰς οἰκονομικὴν ἐπιβάρυνσιν καὶ ἐπὶ πλέον πάντων τούτων, οὐδὲν εὐρίσκω πλεονέκτημα, συνηγοροῦν ὑπὲρ τῆς μεγάλης μονάδος τῶν 74.000 τόννων ἀζώτου.

Ἡ ἴδρυσις μονάδος 37.000 τόννων εἰς τὴν Πτολεμαῖδα μὲ πρόβλεψιν χώρου διὰ διπλασιασμὸν ἐν καιρῷ εἶναι ὅτι ἐπιβάλλεται τὴν στιγμὴν αὐτὴν.

Εἶδομεν νὰ γίνεταί κατὰ κόρον σύγκρισις μὲ τὴν Braunkohle τῆς Γερμανίας. Αὕτη εἶναι ἄτοπος καθόσον ἡ Braunkohle μόνον καθ' ὅσον ἀφορᾷ τὴν περιεχομένην ὑγρασίαν καὶ μόνον εἶναι δυνατόν νὰ συγκρίνεταί μὲ τὸν λιγνίτην τῆς Πτολεμαίδος. Καθ' ὅλα τὰ λοιπὰ εἶναι τελείως διάφορος.

**Τοποθεσία ἐργοστασίου Νοτίου Ἑλλάδος.** Ὑπάρχουν δύο λύσεις. Ἡ πρώτη εἶναι ἡ τοποθέτησις ἐργοστασίου ἀζωτούχων λιπασμάτων παραπλεύρως τοῦ διύλιστηρίου πετρελαίου παρὰ τὸν Ἀσπρόπυργον, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν φυσικὰ, χρησιμοποίησεως ὡς πρώτων ὑλῶν διὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ ἀερίου συνθέσεως τῶν ἀερίων τοῦ διύλιστηρίου καὶ Mazut. Κατὰ τὴν Ἑταιρίαν Hydrocarbon, ἥτις κατασκευάζει τὸ διύλιστήριον ἢ παραγωγὴν ἀερίων καταλλήλων θὰ ἀνέρχεται εἰς 26,8 τόννους ἡμερησίως. Ἐπομένως θὰ χρειασθοῦν ἀκόμη διὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ ἀπαι-

τουμένου αερίου συνθέσεως, πρὸς κάλυψιν τῶν ἀναγκῶν τοῦ ἐργοστασίου 37.000 τόννων ἀζώτου νὰ ἐξαεριώνωνται ἄλλοι 95 τόννοι Μαζούτ ημερησίως.

Εἰς τὴν ἐξέλιξιν τῆς βιομηχανίας τοῦ ἀζώτου ἀπὸ τινος παρατηρούμεν σταθερὰν στροφὴν πρὸς τὴν χρησιμοποίησιν τῶν προϊόντων τοῦ πετρελαίου καὶ κυρίως τῶν αερίων αὐτῶν, λαμβανομένων ἐκ διύλισεως τοῦ τελευταίου ἢ ἐξαεριώσεως μαζούτ.

\*Ἐπὶ τούτου μοι ἐδόθη ἡ εὐκαιρία νὰ ἐπιστήσω τὴν προσοχὴν τῆς Κυβερνήσεως ἤδη πρὸ διετίας, ὅτι συνεζητεῖτο ἡ ἴδρυσις τοῦ διυλιστηρίου πετρελαίου. Εἰς ὑπόμνημα ὑποβληθὲν τότε πρὸς τὸν Ὑπουργὸν Συντονισμοῦ ὑπὸ ἡμερ. 17 Φεβρουαρίου 1951, ἔγραψον σὺν τοῖς ἄλλοις καὶ τὰ ἐξῆς:

#### **Συνδυασμὸς διυλιστηρίων πετρελαίων καὶ βιομηχανίας συνθετικοῦ ἀζώτου**

\*Ἀπὸ τινων ἐτῶν σημειοῦται στροφή εἰς τὴν ἀναζήτησιν πρώτης ὕλης διὰ τὴν βιομηχανίαν συνθετικοῦ ἀζώτου, ἀνατρέπουσα τὰς παλαιότερας γνωστὰς μεθόδους. Ἐγκεῖται δὲ ἡ στροφή αὕτη εἰς τὴν χρησιμοποίησιν φυσικοῦ αερίου ἢ αερίων προερχομένων ἐκ διύλισεως καὶ θερμικῆς ἀναμορφώσεως προϊόντων πετρελαίου. Τὴν μέθοδον ταύτην εὐρίσκω ἰδιαιτέρως ἐνδεδειγμένην καὶ διὰ τὴν Ἑλλάδα, ὅπου πηγὰς μὲν φυσικοῦ αερίου δὲν διαθέτομεν, μέχρι τῆς στιγμῆς τοῦλάχιστον, ὅπως δὲν διαθέτομεν οὔτε καὶ εὐθηνούς ἀνωτέρων ποιότητων ἄνθρακα. (Τὰ λιγνιτικὰ κοιτάσματα τῆς Πτολεμαίδος ἀντιπροσωπεύουν ἀναντιρρήτως σπουδαῖον ἐθνικὸν θησαυρὸν καυσίμων, ἀλλὰ τὸ νὰ διαπιστώνεται ἡ κατωτέρα των ποιότης οὔτε μείωσιν οὔτε ἄρνησιν τῆς σημασίας των ὑποδηλώνει). Ἀδιαφιλονίκητον θεωρῶ ὅτι δυνάμεθα καὶ ἐπιβάλλεται νὰ προτιμήσωμεν νὰ λάβωμεν τὰ ἀπαιτούμενα διὰ τὴν λειτουργίαν βιομηχανίας συνθετικοῦ ἀζώτου ἀέρια ἀπὸ τὰ ἐν σχεδίῳ διυλιστήρια πετρελαίου καὶ τοῦτο διότι διὰ τῆς νέας μεθόδου, τῆς ὁποίας εἰσηγοῦμαι τὴν ἀποδοχὴν, εἶναι ἀπολύτως ἐφικτὸν νὰ ἔχωμεν ἀπὸ τὴν ὑπὸ ἐκτέλεσιν ἐγκατάστασιν διύλισεως πετρελαίων, ἡμερησίας δυναμικότητος 30.000 βαρελίων, ἀέρια ἱκανὰ νὰ τροφοδοτοῦν ἐγκαταστάσεις συνθετικοῦ ἀζώτου, δυναμικότητος 35.000 τόννων ἀζώτου. Τὸ πλεονέκτημα τῆς λύσεως, τὴν ὁποίαν ἐμπεριστατωμένως ἐμελέτησα, θὰ εἶναι οἰκονομία δολλ. 5.000.000. (Τόση ὑπολογίζω, ὅτι θὰ ἀπαιτηθῇ ἐπὶ πλέον δαπάνη, εἰς τὴν περίπτωσιν ἤθελε προτιμηθῇ ἢ διὰ ἐξαεριώσεως τοῦ λιγνίτου ἀπὸ κτησις τῶν αερίων τῶν ἀπαραιτήτων διὰ τὴν βιομηχανίαν συνθετικοῦ ἀζώτου).

Κατὰ τὸ στάδιον διύλισεως ἀργοῦ πετρελαίου παράγονται ἀέρια συνθέσεως καταλληλοτάτης διὰ τὴν βιομηχανίαν ἀζώτου καὶ ἄλλων χημικῶν προϊόντων. Ἡ ἐν τῷ προγράμματι βιομηχανία διύλισεως ἀργοῦ πετρελαίου δυναμικότητος 30.000 βαρελίων, διὰ τὴν δώση καλῆς ποιότητος προϊόντα, προϋποθέτει ἐγκατάστασιν θερμικῆς ἀναμορφώσεως, δυναμικότητος 5 - 6.000 βαρελίων ἡμερησίως. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἡ ἐν σχεδίῳ ἐγκατάστασις διυλιστηρίων πετρελαίου ἐπαρκεῖ νὰ δώσῃ ποσότητα αερίων καταλλήλου συνθέσεως, τόσην, ὅση ἀρκεῖ διὰ νὰ παρῶσθαι,

35.000 τόννοι ἀζώτου, ἢτοι ἐκ τῶν ἐν χρήσει εἰς τὴν γεωργίαν ἀζωτούχων λιπασμάτων, ὄγκον 170.000 τόννων, ὑπολογιζομένου τοῦ ἀζώτου ὡς νιτρικῆς ἀβεστούχου ἀμμωνίας 20,5% Ν. ἀξίας δὲ σημερινῆς 8.500.000 δολλ. ἐξ ὧν, μετὰ ἀφαίρεσιν δολλ. 1.200.000. - (ἀξίας πρώτης ὕλης) ὀλόκληρον τὸ ὑπόλοιπον ἢτοι Δολλ. 7.300.000. - θὰ ἀποτελῇ συμβολὴν εἰς τὴν ἀπαλλαγὴν τῆς οἰκονομίας μας ἀπὸ τὴν ἐξωτερικὴν ἐξάρτησιν.

Εἰς τὴν βιομηχανίαν διύλισεως τὰ ἀέρια χρησιμοποιοῦνται διὰ κάλυψιν θερμαντικῶν ἀναγκῶν τῶν ἐγκαταστάσεων. Εἰς τὴν ἡμετέραν περίπτωσιν θὰ χρησιμοποιηθῇ, ἀντὶ αερίων, ἰσοδύναμος θερμικῶς ποσότης ἀκαθάρτου πετρελαίου. Θὰ διατίθεται δὲ οὔτω τὸ πλεῖστον μέρος τῶν αερίων διὰ τὴν βιομηχανίαν ἀζώτου. Ἐντεῦθεν θὰ προκύψῃ ἀπλούστευσις τοῦ ὄλου τῶν ἐγκαταστάσεων τῆς τελευταίας ταύτης βιομηχανίας, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν μείωσιν τοῦ κόστους παραγωγῆς τοῦ προϊόντος τῆς κατὰ 25%.

Οἴκοθεν νοεῖται, ὅτι ὁ ὡς ἄνω συνδυασμὸς ἀποκλείεται ἀπολύτως νὰ ἐπηρεάσῃ, κατ' ἐλάχιστον ἔστω, τὸ οἰκονομικὸν ἀποτέλεσμα τῶν διυλιστηρίων.

Τὸ πλεονέκτημα εἶναι τὸσον μέγα καὶ σημαντικόν, ὥστε θὰ διεπράττομεν ἀσύγγνωστον παράλειψιν, μὴ ἐπωφελοῦμενοι τῆς εὐτυχοῦς εὐκαιρίας ἧτις μᾶς παρέχεται, διὰ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν δύο ἔργων, τοῦ προγράμματος ἀνασυγκροτήσεως, (τῆς βιομηχανίας δηλ. διύλισεως πετρελαίου ἀφ' ἑνὸς καὶ τῆς βιομηχανίας συνθετικοῦ ἀζώτου ἀφ' ἑτέρου) καὶ ἐξασφαλίσωμεν οὔτω χάριν τῆς πτωχῆς ἑλληνικῆς γεωργίας, τὴν σπουδαιοτάτην πρώτην ὕλην τῆς, τὸ ἀζώτου, εἰς τὴν χαμηλοτέραν ἐφικτὴν τιμὴν. Παραλείπων νὰ ἀπαριθμῶσω τὰς ἐν τῇ Β. καὶ Ν. Ἀμερικῇ πολυπληθεῖς βιομηχανίας συνθετικοῦ ἀζώτου, τὰς λειτουργούσας κατὰ τὴν ὡς ἄνω νέαν μέθοδον, περιορίζομαι νὰ σημειώσω μόνον ὅτι ἐγγύτατα ἡμῶν, εἰς τὸ Σουέζ, λειτουργεῖ ἤδη ἀπὸ διετίας, κατὰ τὴν ἰδίαν μέθοδον, ἐργοστάσιον παραγωγῆς ἀζώτου, δυναμικότητος 20—25.000 τόννων ἀζώτου. Ἐντὸς ὀλίγου δὲ ἀποπερατοῦται ἡ ἐγκατάστασις καὶ ἑτέρου τοιοῦτου εἰς Χάϊφαν τῆς Παλαιστίνης. Ἀμφότερα τὰ ὡς ἄνω ἐργοστάσια τροφοδοτοῦνται ἐξ ὀλοκλήρου μὲ ἀέρια προερχόμενα ἐκ γειτονικῶν ἐγκαταστάσεων διυλιστηρίων πετρελαίου.»

\*\*\*

Ἡ Ἑλληνικὴ Κυβέρνησις προέκρινε τελικῶς τὴν καταλυτικὴν ἀναμόρφωσιν ἢ ὁποία δίδει ἀέρια ὀλιγώτερα, μὴ ἐπαρκοῦντα διὰ τὴν στήριξιν οἰκονομικῶς βιωσίμου βιομηχανίας ἀζωτούχων λιπασμάτων. Παρὰ τοῦτο, ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν σύγχρονον ἐξαερίωσιν Mazut καὶ τὰ οὔτω μειωμένα ἀέρια ἀποκτοῦν πάλιν μεγάλην σημασίαν. Κατὰ τοὺς ὑπολογισμοὺς τῆς Ἑταιρίας Foster Wheeler, ἧτις ἐμελέτησεν ἐπιτοπίως τὸ πρόβλημα τοῦ διυλιστηρίου πετρελαίου, ὑπὸ τὴν ἔννοιαν τοῦ συνδυασμοῦ τῆς λειτουργίας του μετὰ βιομηχανίας ἀζωτούχων λιπασμάτων. ἡ θερμικὴ ἀναμόρφωσις θὰ ἔδιδε 61.500 τόννους αερίων ἡμερησίως, ὑπερπερακῶν διὰ τὴν τροφοδοτήσιν βιομηχανίας ἀζωτούχων λιπασμάτων ἡμερησίως δυναμικότητος μέχρι 64.000 τόννων ἀζώτου καὶ παραγωγὴν βενζίνης 251.000 τόννων. Ἡ καταλυτικὴ ἀναμόρ-

φωσις κατά τόν ίδιον οίκον θά ἔδιδε 274.500 τόννους βενζίνης καί 27.300 τόννους ἀέρια.

Αἱ ἐξελίξεις τῶν τελευταίων τριῶν ἐτῶν ἐνίσχυσαν ἐπὶ πλέον τὴν ἄποψιν τὴν ὁποῖαν ὑπεστήριζον τότε, ἤτοι τοῦ συνδυασμοῦ τοῦ διύλιστηρίου πετρελαίου μετὰ τῆς βιομηχανίας ἀζωτούχων λιπασμάτων, δι' ἐφαρμογῆς τῆς θερμικῆς, ἀντὶ τῆς καταλυτικῆς ἀναμορφώσεως. Διὰ τὴν ἑλληνικὴν οἰκονομίαν, ἡ δυνατότης παραγωγῆς ἀερίων συνθέσεως ἔχει ἀπὸ οἰκονομικῆς ἀπόψεως πολὺ μεγαλύτεραν σημασίαν ἀπὸ τὴν κατὰ τι ἠϋξημένην παραγωγὴν βενζίνης. Ἐν τῷ μεταξὺ ἐτελειοποιήθη ἡ ἑξαερίωσις τοῦ Μαζούτ καὶ βλέπομεν σήμερον νὰ ἰδρύνονται βιομηχανία ἀζωτούχων λιπασμάτων δι' ἑξαερίωσεως Μαζούτ, ἀκόμη δὲ καὶ ἀργοῦ πετρελαίου, εἰς πλείστας χώρας, πολλαὶ τῶν ὁποίων καὶ καλῆς ποιότητος γαιάνθρακα διαθέτουν καὶ ἀπέχουν πολὺ περισσότερον ἡμῶν ἀπὸ τῶν πηγῶν παραγωγῆς τοῦ Μαζούτ. Ἡ στροφὴ αὕτη ὀφείλεται εἰς τὴν εὐθηνότεραν κατασκευὴν τῶν σχετικῶν ἐγκαταστάσεων καὶ εἰς τὸ χαμηλότερον κόστος τῶν τελικῶν προϊόντων.

Κατὰ τὰς συζητήσεις τῆς Ἐπιτροπῆς Ἀζώτου σὶ καθηγηταὶ κ.κ. Ἐ. Σακελλάριος καὶ Κ. Ἀσκητόπουλος ἐπέμειναν ἰδιαιτέρως εἰς τὴν ἄποψιν ὅπως τὸ ἐκλυόμενον κατὰ τὸ στάδιον τῆς καταλυτικῆς ἀναμορφώσεως ὑδρογόνον χρησιμοποιηθῆ δι' ἀποθείωσιν τοῦ Diesel Oil καὶ φωτιστικοῦ πετρελαίου καὶ ἐπομένως δὲν θά περισσεύῃ διὰ παραγωγὴν ἀμμωνίας.

Θεωρῶ ἀπορριπτὴν τὴν ἄποψιν ταύτην διὰ τοὺς κάτωθι λόγους. Δεδομένου ὅτι τὸ διύλιστήριον θά κατεργάζεται ἀργὸν πετρέλαιον προελεύσεως Μέσης Ἀνατολῆς εἶναι βέβαιον ὅτι θά παρέχῃ φωτιστικὸν πετρέλαιον καὶ Diesel Oil ποιότητος τοῦλάχιστον ἴσης μὲ τὰ σήμερον ἐν τῇ Χώρα καταναλισκόμενα εἶδη τῶν καυσίμων τούτων χωρὶς οὐδὲν νὰ χρειασθῆ νὰ ὑποβληθοῦν ταῦτα εἰς ἀποθείωσιν.

Μία ἐγκατάστασις ἀποθείωσεως θ' ἀπαιτήσῃ ἐπένδυσιν τοῦλάχιστον 1.000.000 δολλ. καὶ δαπάνας λειτουργίας ὑψηλὰς καὶ θά ἐπιβαρύνῃ ἐπομένως τὸ κόστος τῶν παραχθησομένων προϊόντων. Πλὴν ὅμως τῆς οἰκονομικῆς ἀπόψεως δυσχερῆ προβλήματα θά παρουσιάσῃ ἡ ἑξαφάνισις τοῦ ὑδροθείου τοῦ ὁποίου οἱ ἡμερησίως παραχθησόμενοι 10 τόννοι θά ἐμόλυνον τὴν ἀτμόσφαιραν ὀλοκλήρου τῆς περιοχῆς. Ἐάν πάλιν, διὰ τῆς καύσεως μετετρέπετο εἰς διοξειδίου τοῦ θείου καὶ τούτου πάλιν ἡ παρουσία θά ἐδημιούργει ἄλλα πολὺπλοκα προβλήματα. Ἀποδιδόμενον τυχόν, αἴφνης, τοῦτο εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν (20 τόννοι ἡμερησίως) θά ἐγένετο πρόξενος ὑπὸ τὰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας τοῦ κλίματός μας, τοιαύτης ἐκτάσεως ζημιῶν, εἰς τὴν γεωργίαν τῆς περιοχῆς, ὥστε ζήτημα εἶναι ἂν θά ἔφθαναν ὅλα τὰ κέρδη τοῦ διύλιστηρίου διὰ ν' ἀποζημιώσουν τοὺς ζημιωθησομένους. Σκέψις ἐξ ἄλλου μετατροπῆς του εἰς στερεὸν θεῖον ἀποκλείεται διότι εἶναι πολὺ μικρὰ ἡ ἀπόδοσις του διὰ νὰ δικαιολογῆ οἰκονομικῶς τὴν ἀπαιτουμένην ἐγκατάστασιν.

Καταλήγω δι' ὅλα ταῦτα ἐπιμένων ὅτι ζήτημα χρησιμοποίησεως τοῦ ὑδρογόνου δι' ἀποθείωσιν τοῦ Diesel Oil ἀποκλείεται νὰ προκύψῃ διὰ πολλὰ ἀκόμα

ἔτη. Ἀλλὰ καὶ ὅταν θά προέκυπτε τοιοῦτον ζήτημα πάλιν ἔχω τὴν γνώμην ὅτι συμφερότερον ἀπὸ οἰκονομικῆς ἀπόψεως θά ἦτο τὸ ἀπαιτηθόμενον ὑδρογόνον νὰ λαμβάνεται ἀπὸ τὴν γειτονικὴν ἐγκατάστασιν παραγωγῆς ἀμμωνίας παρὰ νὰ σαταληθοῦν ἐπὶ πλέον κεφάλαια εἰς εἰδικὴν ἐπὶ τούτῳ ἐγκατάστασιν παραγωγῆς καθαροῦ ὑδρογόνου ἐξ ἀερίων τοῦ διύλιστηρίου. Ἀποκλείεται ὁμοίως ἡ ἀπορρόφησης κατὰ τὸ προσεχὲς μέλλον ὑπὸ τῆς ἑλληνικῆς οἰκονομίας τῶν 12.000 τόννων ὑγραερίου (τόση ὑπολογίζεται ἡ ἑτησίᾳ ἀπόδοσις) ἐπομένως καὶ τούτου ἡ πλήρης ἀξιοποίησις μόνον διὰ παραγωγῆς ἀμμωνίας εἶναι ἐφικτή.

Εἰς τὸν φίλον μου καθηγητὴν κ. Ἀσκητόπουλον θά ὑπομνήσω ὅτι δὲν ἦσαν πολὺ διάφοροι αἱ γνώμαι του πρὸ διετίας τουλάχιστον, εἰς εἰδικὸν τεχνικὸν του ὑπόμνημα πρὸς τὴν Κυβέρνησιν χρονολογούμενον ἀπὸ 20-5-54 καταχωρημένον εἰς τὴν ὑπ' ἀριθ. 93 ἔκδοσιν τοῦ Ὑπουργείου συντονισμοῦ Ἰουλίου 1955, ὑπὸ τὸν τίτλον. «Τὸ Διύλιστήριον Πετρελαίου» «Ἐπίσημα ἔγγραφα, Τόμος Β'». Ὁμιλῶν περὶ τῆς προσφορᾶς τῆς Ἐταιρίας Hydrocarbon εἰς σελ. 24 ὁ κ. Ἀσκητόπουλος ἔγραφεν ἐπὶ λέξει : «Ἐκ τῶν 1.325.000 τ. ἐτησίως ἀργοῦ πετρελαίου (Abqaiq) λαμβάνονται 320.000 τ. βενζίνης καὶ 21.000 τ. καυσίμου ἀερίου πλουσίου εἰς ὑδρογόνον». Καὶ εἰς τὴν σελ. 28, ἐπὶ τῆς προσφορᾶς τοῦ οἴκου Friedrich Ude, ἐπὶ λέξει ἐπίσης : «ἐξ 1.340.000 τ. πετρελαίου ἀργοῦ προελεύσεως Aramco θά προκύπτουν ἐτησίως 339.000 τ. βενζίνης ὡς ἄνω καὶ 28.000 τ. ἀερίου πλουσίου εἰς ὑδρογόνον». Ἐπὶ τῆς προσφορᾶς τοῦ Οἴκου Foster Wheeler σελ. 37 ἀναγιγνώσκωμιν εἰς τὸ αὐτὸ ὑπόμνημα τοῦ κ. Καθηγητοῦ : «Διὰ τῆς ἀντικαταστάσεως τῆς θερμικῆς μεθόδου τῆς βενζίνης ὑπὸ τῆς καταλυτικῆς ὁ κατασκευαστικὸς οἶκος προβλέπει αὐξήσιν ἀποδόσεως εἰς συνολικὴν βενζίνην ἐκ 251.700 τ. εἰς 274.300 τ. ἐτησίως, πρὸς τούτοις δὲ μείωσιν τοῦ ἐκ τῆς μονάδος ἀναμορφώσεως ἐκλυομένου ὡς παραπροϊόντος καυσίμου ἀερίου ἐξ 69.500 τόννων εἰς 27.300 τ. ἐτησίως».

Τέλος εἰς τὴν σελ. 23 ἀναγιγνώσκωμιν καὶ τὰ κάτωθι :

«Αἱ προτεινόμενα ὑπὸ τῶν κατασκευαστικῶν Οἴκων μέθοδοι προβλέπουν τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ ἐκ τῆς μονάδος τῆς καταλυτικῆς ὑδρογονώσεως ὡς παραπροϊόντος προκύπτοντος ἀερίου ὡς καυσίμου ἐν 1ῷ Διύλιστηρίῳ, καίτοι ἡ ὑψηλὴ σχετικῶς περιεκτικότης αὐτοῦ εἰς ὑδρογόνον καθιστᾷ τοῦτο λίαν εὐπρόσδεκτον πρῶτην ὕλην διὰ τὴν παραγωγὴν συνθετικῆς ἀμμωνίας καὶ ἐξ αὐτῆς ἀζωτούχων λιπασμάτων. Δέον, ἐπομένως, νὰ θεωρῆται ὡς λίαν πιθανή, ἂν μὴ ἐπιβεβλημένη ἡ ἐγκατάστασις εἰς γειτονικὴν τοῦ Διύλιστηρίου θέσιν μονάδος συνθέσεως ἀμμωνίας διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ ἀερίου τούτου, ὅποτε ἡ θέρμανσις τῶν ἐγκαταστάσεων τοῦ διύλιστηρίου θά πραγματοποιεῖται ἀποκλειστικῶς διὰ τῶν ἐξ ὑπολειμμάτων καυσίμων. Τὸ διαθέσιμον ὑδρογόνον ὑπολογίζεται ὅτι ἐπαρκεῖ διὰ παραγωγὴν 75700 τόννων ἀμμωνίας ἐτησίως περίπου».

Οἱ ἀναφερόμενοι 75700 τόννοι ἀμμωνίας ἀντι-

στοιχοῦν εἰς δυναμικότητα ἐργοστασίου 62.000 τόννων Ἀζώτου ἐτησίως. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο ὁ κ. Ἀσκητόπουλος νομίζω ὅτι μὲ ὑπερβάλλει. Κατὰ τοὺς εἰδικούς τὰ παραχθησόμενα ἀέρια κατὰ τὴν καταλυτικὴν ἀναμόρφωσιν δὲν θὰ εἶναι περισσότερα τῶν 27000 τόννων Ἀζώτου ἐτησίως.

Ὁ κ. Σακελλάριος ὑπεστήριξε ὅτι ἀντενδεικνύται ἡ συνύπαρξις παραγωγῆς νιτρικῆς ἀμμωνίας παραπλευρῶς τοῦ διϋλιστηρίου διὰ τὸν φόβον τῶν ἐκρήξεων. Τὴν προφύλαξιν αὐτὴν θεωρῶ ὑπερβολικὴν. Ἐκρήξεις τοιαύτης φύσεως παρετηρήθησαν μόνον εἰς ἀποθήκας ἐτοιμοῦ προϊόντος νιτρικῆς ἀμμωνίας, οὐδαμῶς δὲ εἰς ἐγκαταστάσεις παραγωγῆς. Ἐξ ἄλλου χάρις εἰς τὰς σημερινὰς βελτιωμένας μεθόδους παραγωγῆς αἱ περιπτώσεις ἐκρήξεων ἐξουδετερώνονται. Ἐπὶ πλέον ὑπάρχει ἡ διέξοδος τῆς εἰς ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ ἐργοστασίου ἀποθηκεύσεως τῆς νιτρικῆς ἀμμωνίας.

Διὰ τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν ἡ Κυβέρνησις δι' οἰονδήποτε λόγον δὲν θ' ἀπεφάσιζε νὰ συνδυάσῃ τὸ διϋλιστήριον μὲ τὸ ἐργοστάσιον ἀζώτου, ἡ δευτέρα λύσις εἶναι ἡ χρησιμοποίησις μαζοῦτ ὡς πρώτης ὕλης διὰ τὴν παραγωγὴν ἀζωτούχων λιπασμάτων. Τὸ ὑποστηοιχθὲν ὅτι τοῦτο θὰ ἤρχετο εἰς ἀντίφασιν μὲ τὴν πολιτικὴν βελτιώσεως τοῦ ἰσοζυγίου πληρωμῶν τῆς χώρας εἶναι ἀπλουστάτα ἄστοπον. Ἄλλως διατὶ νὰ μὴ τίθεται ζήτημα καταργήσεως τῶν βιομηχανιῶν τσιμέντου, ὑαλοφυγίας καὶ τῆς Πάουερ κλπ. εἰς τὸ κόστος προϊόντων τῶν ὁποίων τὸ μαζοῦτ ὑπεισέρχεται κατὰ ποσοστὸν μεγαλύτερον τοῦ τοῦ ἀζώτου, εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὁποῖου πρώτιστον μέλημα ὀφείλει νὰ τίθεται ἡ ἐξασφάλισις χαμηλοῦ κόστους λιπασμάτων διὰ τὴν γεωργίαν.

Δευτέρα εἰς σειρὰν σπουδαιότητος ὕλη διὰ τὴν παραγωγὴν ἀζωτούχων λιπασμάτων εἶναι μετὰ τὸ καύσιμον τὸ νερό. Διὰ τοῦτο κατάλληλος τοποθεσία διὰ τὴν τοποθέτησιν βιομηχανίας ἀζώτου μὲ βάσιν μαζοῦτ θὰ ἦσαν οἱ Μῦλοι τοῦ Ἄργους ἢ αἱ Πάτραι καὶ αἱ δύο τοποθεσίαι ἔχουν ἄφθονο νερό, ἀντιπροσωπεύουν κόμβους συγκοινωνιακοῦς, διαθέτουν ἐργάτας, δὲν δημιουργοῦν προβλήματα οἰκισμοῦ καὶ εὐρίσκονται εἰς περιοχὰς ἀναλισκούμεσας ἀζωτοῦχα λιπάσματα εἰς μεγάλας ποσότητας. Διὰ τῆς ἰδρύσεως δύο ἐργοστασίων λιπασμάτων θὰ ἔχωμεν ἐτησίως καὶ οἰκονομίαν ἐκ μεταφορῶν ὑπολογιζομένων εἰς 428.000 δολλάρια, ποσὸν εἰς ὃ ἐκφράζεται περίπου ἐπὶ πλέον δαπάνη διακινήσεως 140.000 τόννων ἀζωτούχων λιπασμάτων ἐκ Πτολεμαΐδος πρὸς τὴν Νότιον καὶ Νησιωτικὴν Ἑλλάδα. Ἀλλὰ καὶ μία ἄλλη ἄποψις οὐχὶ ὀλιγώτερον σημαντικὴ δὲν θὰ ἦτο ὀρθὸν νὰ μᾶς διαφύγῃ. Ἡ τῆς μονοπωλήσεως. Δύο ἐργοστάσια ἀζώτου θὰ ἦσαν δύο κέντρα ἀμίλης καὶ

συναγωνισμοῦ πρὸς πρόοδον ἀλλὰ καὶ ἐπ' ὠφελείᾳ τῆς γεωργίας.

#### Εἶδος παραχθησομένων ἀζωτούχων λιπασμάτων

Τὸ Ὑπουργεῖον Γεωργίας καὶ Ἀγροτικὴ Τράπεζα ἐπρότειναν εἰς τὴν Ἑταιρίαν Koppers νὰ κατανεῖμῃ τὴν ποσότητα τοῦ εἰς νιτρικὴν ἀμμωνίαν, μετατρεπομένην εἰς ἀσβεστοῦχον τοιαύτην καὶ εἰς θεικὴν, πλέον μικρῶν ποσοτήτων ὕγρᾶς, προοριζομένης διὰ κάλυψιν ἀναγκῶν βιομηχανίας ψύχους καὶ βιομηχανίας φωσφορικῆς ἀμμωνίας. Ὁ Koppers ἔδωσε τὴν προτίμησιν εἰς τὴν οὐσίαν.

Ἐπ' αὐτοῦ σημειῶν ὅτι κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἔχομεν ραγδαίαν στροφὴν πρὸς χρῆσιν τῆς οὐρίας εἰς τὴν λίπανσιν. Αἱ μέθοδοι παραγωγῆς τῆς τελευταίας ἔχουν ἀπλουστευθῆ καὶ ἐπετεῦθῃ ἡ ὑπὸ καλούς οἰκονομικούς ὄρους παραγωγή τῆς ὑπὸ σπειρωτὴν μορφήν, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον διευκολύνει πολὺ τὴν διασκόρπισιν.

Ὡς πρῶται ὄλαι διὰ τὴν παραγωγὴν οὐρίας χρησιμοποιοῦνται ἀμμωνία καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Τὸ διδιοξειδίου τοῦ ἀνθρακος λαμβάνεται εἰς μέγαν ποσότητα ὡς ὑποπροϊόν, κατὰ τὸ στάδιον παραγωγῆς ἀερίου συνθέσεως, δὲν προσφέρεται δὲ διὰ τὰς ἑλληνικὰς μᾶς συνθήκας ἄλλος τρόπος, οἰκονομικῆς χρησιμοποίησέως του. Ἡ οὐρία διακρίνεται διὰ τὴν ὑψηλὴν εἰς ἀζῶτον περιεκτικότητά, 46,5% καὶ ὑπὸ σπειρωτὴν μορφήν 42—43%. Ἐπομένως καὶ μόνον ἐξ οἰκονομίας σάκκων καὶ μεταφορικῶν πλεονεκτεῖ μεγάλας.

Τὸ ἀζῶτον τὸ περιεχόμενον εἰς τὴν οὐρίαν τελεῖ ὑπὸ ἀμιδικὴν μορφήν καὶ ὡς τοιοῦτον τρέφει τοὺς ὀφελίμους μικροοργανισμοὺς τοῦ ἐδάφους, τοὺς μετατρέποντας τὰ φυσικὰ ὑπολείμματα εἰς φυτικὴν γῆν (Humus). Οὐδὲν καταλείπει ὑπόλειμμα εἰς ἔδαφος καὶ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς λίπασμα βάσεως, δι' ὅλας τὰς ἑλληνικὰς καλλιέργειας καὶ δι' ὅλα τὰ ἐδάφη. Μακρᾶς σειρᾶς ἐτῶν συγκριτικὰ πειράματα εἰς προηγμένας γεωργικῶς χώρας κατάδειξαν ὅτι ἡ λιπαντικὴ ἀξία τοῦ ἐν τῇ οὐρίᾳ περιεχομένου ἀζώτου εἶναι ἡ αὐτὴ ἂν μὴ μεγαλύτερα τῆς τοῦ περιεχομένου εἰς τὴν θεικὴν ἀμμωνίαν ἀζώτου.

Ἐπὶ πλέον ἀποτελεῖ σπουδαίαν πηγὴν πρωτεϊνῶν διὰ τὴν κτηνοτροφίαν. Διὰ ταῦτα ἀδιστακτικῶς θὰ ἐπρότεινον ὅπως τὸ ἥμισυ καὶ μέχρι τῶν 2/3 ἀκρόμῃ τοῦ ἀζώτου καὶ τῶν δύο ἐργοστασίων παράγεται ὑπὸ μορφήν οὐρίας.

Θὰ ἔχωμεν οὕτω οἰκονομίαν μόνον ἀπὸ δαπάνην ἐγκαταστάσεως 2.791.000 τοῦλάχιστον δολλάρια κατὰ Koppers.

Παραθέτομεν κατωτέρω τὸ κόστος τῶν τεσσάρων σπουδαιότερων ἀζωτούχων λιπασμάτων ἐκ τῆς μελέτης τῆς Ἑταιρίας Koppers:

Εἶδος λιπάνσεως	Κόστος εἰς Πτολεμαΐδα κατὰ τόννον	Κόστος ἐκάστης λιπαντικῆς μονάδος ἐπὶ τοῦ ἐργοστασίου
*Υγρά ἀμμωνία	82% N Δολλ. 62,79 = Δρ. 1.883	Δολλ. 0,07 = Δρ. 2,29
Οὐρία	46,5 N Δολλ. 56,25 = Δρ. 1.687	Δολλ. 0,12 = Δρ. 3,60
*Ασβεστοῦχος νιτρικὴ ἀμμωνία	20,5 N Δολλ. 29,94 = Δρ. 898	Δολλ. 0,146 = Δρ. 4,38
Θεικὴ ἀμμωνία	28,5 N Δολλ. 36. = Δρ. 1.080	Δολλ. 0,175 = Δρ. 5,25

Τὰ συναγόμενα ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀριθμῶν εἶναι ὅτι τὸ κόστος ἑνὸς κιλοῦ ἀζώτου, ὑπὸ μορφὴν θειϊκῆς ἀμμωνίας, θὰ εἶναι 46% ὑψηλότερον τοῦ ὑπὸ μορφὴν οὐρίας τοιοῦτου. Ἡ ἐπιβάρυνσις ἐκ τῆς διαφοράς αὐτῆς εἶναι 1.559.000 δολλ. ἑτησίως.

Ἡ διαφορά αὕτη αὐξάνει ἔτι πλέον ὑπὲρ τῆς οὐρίας ἐὰν ὑπολογισθοῦν τὰ κόμιστρα καὶ λοιπὰ ἔξοδα ἀποθηκεύσεως καὶ διανομῆς. Μὲ τὴν ἐπιβάρυνσιν μεταφοράς ἑνὸς τόννου θὰ παραδίδονται εἰς τὴν γεωργίαν 465 κιλὰ ἀζώτου εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς οὐρίας ἔναντι 205 μόνον τῆς θειϊκῆς ἀμμωνίας. Τοῦτο σημαίνει ἐξοικονόμησιν 553.000 δολλαρίων ἑτησίως. Ὅφειλε ὅθεν νὰ ἔχη ὑπ' ὄψιν ἡ Κυβέρνησις ὅτι προκρίνουσα τὴν ἐγκατάστασιν παραγωγῆς θειϊκῆς ἀμμωνίας ἀντὶ τῆς οὐρίας, θὰ χρειασθῆ ἐπένδυσιν ἠὺς ἡμέρην τὰ 2.791.000 δολλ. καὶ θὰ ἐπιβαρῶνῃ ἑτησίως τὴν ἑλληνικὴν γεωργίαν κατὰ 2.112.000 δολλάρια ἄνευ οὐδενὸς πλεονεκτήματος ἀπὸ λιπαντικῆς ἀπόψεως δικαιολογούντος τὰς ἐπιβαρύνσεις αὐτάς.

Ἡ ὑπόλοιπος δυναμικότης τοῦ ἐργοστασίου τῆς Βορείου Ἑλλάδος θὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ παραγωγὴν νιτρικῆς ἀμμωνίας 33% περιεκτικότητος εἰς ἄζωτον.

Τὰ ὅσα ἀνωτέρω ἀνεπτύξαμεν ἐν σχέσει πρὸς τὴν θειϊκὴν ἀμμωνίαν καὶ τὴν οὐρίαν ἰσχύουν ὡσαύτως προκειμένου καὶ περὶ τῆς νιτρικῆς καὶ ἀσβεστοῦ χου νιτρικῆς ἀμμωνίας.

Ἡ τελευταία ἐπεβλήθη πρὸς ἀποφυγὴν τοῦ μειοεκτιμήματος τῆς ὑγροσκοπικότητος τῆς νιτρικῆς ἀμμωνίας, παράγεται δὲ δι' ἀραιώσεως μὲ ἀνθρακικὴν ἀσβεστον. Τοῦτο ὅμως ἀπολήγει εἰς μείωσιν τῆς εἰς ἄζωτον περιεκτικότητος ἀπὸ 33% εἰς 20,5%. Δοθέντος ὅθεν ὅτι αἱ νεώτεροι μέθοδοι παραγωγῆς ἔχουν ἐξουδετερώσει τὴν ὑγροσκοπικότητα οὐδεὶς ὑφίσταται πλέον λόγος μετατροπῆς τῆς νιτρικῆς εἰς ἀσβεστοῦ χου νιτρικὴν ἀμμωνίαν. Διὰ τὴν παραγωγὴν νιτρικῆς ἀμμωνίας οὐδεμία ἀπαιτεῖται ἑτέρα πρώτη ὕλη πλὴν τῆς ἀμμωνίας.

Τὸ ὑπόλοιπον τῆς δυναμικότητος τοῦ ἐργοστασίου τῆς Νοτίου Ἑλλάδος δεόν νὰ μετατραπῆ: 1ον εἰς νιτρικὸν ὀξύ διὰ τὴν κάλυψιν τῶν ἀναγκῶν τῆς ἑλληνικῆς βιομηχανίας, 2ον εἰς ὑγρὰν ἀμμωνίαν ὅση χρειάζεται διὰ νὰ καλύψῃ τὰς ἀνάγκας τῆς βιομηχανίας ψύχους καὶ τῆς βιομηχανίας φώσφορικῆς ἀμμωνίας καὶ εἰς νιτρικὴν ἀμμωνίαν διὰ τὰς λιπαντικὰς ἀνάγκας τῆς Νησιωτικῆς Ἑλλάδος.

Ἡ Νιτρικὴ ἀμμωνία περιέχουσα τὸ 1/2 τοῦ ἀζώτου ὑπὸ νιτρικὴν μορφὴν, τὸ δὲ ὑπόλοιπον 1/2 ὑπὸ ἀμμωνιακὴν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ τόσον ὡς λίπασμα βάσεως ὅσον καὶ ὡς λίπασμα ἐπιφανείας.

Ἡ Νιτρικὴ ἀμμωνία, χρησιμοποιουμένη ὡς λίπασμα βάσεως εἰς τὰ σιτηρά, βοηθεῖ πολὺ τὰ φυτὰ διὰ τοῦ περιεχομένου ἐν αὐτῇ νιτρικοῦ ἀζώτου κατὰ τὸ πρῶτον στάδιον τῆς ἀναπτύξεώς των, εἰς περίοδον κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ νιτροποίησης ἀμμωνιακοῦ ἀζώτου συντελεῖται βραδέως. Οἱ κίνδυνοι ἀποπλύσεως καὶ ἀπωλείας, κατὰ συνέπειαν, ἀζώτου, δὲν εἶναι

σοβαροί, διότι οὔτε αἱ βροχαὶ ἀφθονοῦν παρ' ἡμῖν, οὔτε ἔχομεν ἀμμώδη ὑπεδάφη.

Εἶναι ἀπείρως προτιμότερον προκειμένου νὰ θεμελιώσωμεν τεχνολογικῶς καὶ οἰκονομικῶς ἐπὶ τῆς ὀρθοτέρας βάσεως τὴν βιομηχανίαν μας ἀζωτούχων λιπασμάτων, ν' ἀντιμετωπίσωμεν ἀκόμη καὶ τὴν ἐπὶ τινὰ χρόνον εἰσαγωγὴν θειϊκῆς ἀμμωνίας, ἐκ τοῦ ἐξωτερικοῦ, μέχρις ὅτου ὁ ἕλληνας γεωργὸς διαφωτισθῆ καὶ πειθόμενος, ἐθισθῆ εἰς τὴν χρῆσιν τῆς οὐρίας καὶ τῆς νιτρικῆς ἀμμωνίας καὶ πιστεύσῃ εἰς τὴν πλεονεκτικότητά των.

Πάντως ἐὰν παρ' ὅλα ταῦτα ἠθέλομεν ἐπιμεῖναι εἰς τὴν παραγωγὴν καὶ θειϊκῆς ἀμμωνίας ὁ ρόλος οὗτος θὰ ἔπρεπε νὰ ἐπιφορτισθῆ εἰς τὸ ἐργοστάσιον τῆς Νοτίου Ἑλλάδος καὶ οὐχὶ τῆς Πτολεμαΐδος, τὸ ὁποῖον ὑπερμέτρως θὰ ἐπιβαρύνετο διὰ μεταφορὰν γύψου καὶ θειϊκοῦ ὀξέος 6.000 τόννων 60 βαθμῶν ἑτησίως, ὅσον ἀπαιτεῖται διὰ παραγωγὴν 140.000 τόννων θειϊκῆς ἀμμωνίας κατὰ τὴν μέθοδον τῆς Basf.

Ἀσύγγνωστον θὰ ἦτο, ἐν τῇ μερίμνῃ ὅπως δώσωμε μακροχρόνιον λύσιν εἰς τὸ πρόβλημα τοῦ ἀζώτου, νὰ μὴ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν σοβαρῶς ὅτι ἡ γεωργικὴ πρᾶξις κατευθύνεται πρὸς τὴν λιπανσιν καὶ δι' ὑγρᾶς ἀμμωνίας περιεκτικότητος 82% εἰς ἄζωτον. Τοῦτο ἐπιβάλλει ὅπως, ἐν τῇ ἐπιλογῇ τῶν μεθόδων συνθέσεως προτιμήσωμεν τὴν παρέχουσαν τοῦλάχιστον τὸ 40-50% τῆς παραχθησομένης ἀμμωνίας ὑπὸ ὑγρὰν μορφὴν 100%.

Ἀνακεφαλαιῶντων λέγω:

Πρῶτον ὅτι κατανέμοντες τὸ ἔργον εἰς δύο μονάδας ὅχι μόνον δὲν θὰ χρειασθῆ νὰ δαπανήσωμεν κεφάλαια περισσότερα, ἀλλὰ θὰ ἐξοικονομήσωμε 3.000.000 δολλάρια ὅση εἶναι ἡ ἐπιέλαττον διαφορά κόστους κατασκευῆς τοῦ ἐργοστασίου τῆς Νοτίου Ἑλλάδος μὲ βάσιν τὰ ἀέρια διυλιστηρίου σὺν μαζοῦτ ἢ μόνον μαζοῦτ ὡς πρώτης ὕλης.

Δεύτερον: ἡ λύσις οὐρίας καὶ νιτρικῆς ἀμμωνίας θὰ δώσῃ οἰκονομίαν 2.791.000 δολλάρια, ἔναντι τῆς ἐγκαταστάσεως θειϊκῆς ἀμμωνίας καὶ ἀσβεστοῦ χου νιτρικῆς ἀμμωνίας, ἥτοι σύνολον 5.791.000 δολλάρια.

Ὡς πρὸς τὸ κόστος ἐτοιμῶν Προϊόντων μὲ τὴν λύσιν τῶν δύο ἐργοστασίων θὰ εἶναι μικρότερον κατὰ 3.184.000 δολλάρια. ὡς ἡ κάτωθι ἀνάλυσις:

1) Διαφορὰ κόστους ἀζωτούχων προϊόντων τῆς μονάδος νοτίου Ἑλλάδος	\$ 644.000
2) Διαφορὰ ἐκ δαπανῶν διακινήσεως ἐτοιμῶν προϊόντων ἐκ Βορείου πρὸς Νότιον Ἑλλάδα	\$ 428.000
3) Διαφορὰ βιομηχανικοῦ κόστους καὶ δαπανῶν μεταφοράς καὶ διανομῆς οὐρίας καὶ νιτρικῆς ἀμμωνίας ἀντὶ θειϊκῆς καὶ ἀσβεστοῦ χου νιτρικῆς ἀμμωνίας	\$ 2112.000
Σύνολον ἑτησίως	\$ 3.184.000

Νομίζω ὅτι οἱ ἀριθμοὶ ὀμιλοῦν ἀρκετὰ εὐγλῶττως ὥστε νὰ περιτεύῃ πᾶσα ἐπὶ πλέον ἀνάπτυξις ἐπιχειρημάτων.

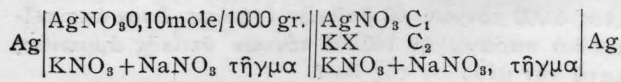
## ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

## Ήλεκτρομετρικά τιτλοδοτήσεις εις τήγματα αλάτων

Υπό S. N. Flengas και Sir Eric Rideal  
Proc. Roy. Soc. A. 233, 443 (1956)

Υπό των εν έπι κεφαλίδι έρευνητών έμελετήθη διά πρώτην φοράν ή δυνατότης έφαρμογής τής ήλεκτρομετρικής τιτλοδοτήσεως εις αντιδράσεις καθιζήσεως και σχηματισμού συμπλόκων έντός τετηγμένων αλάτων. Πρός τούτο ήρηνήθησαν τιτλοδοτήσεις εις αντιδράσεις μονοσθενούς κατιόντος άργύρου μετά των ανιόντων  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $CrO_4^{2-}$  και  $CN^-$  εις θερμοκρασίας κυμαινομένας μεταξύ 250—350°.

Ως κατάλληλος διαλύτης—τήγμα έχρησιμοποιήθη ευθηκτικόν μίγμα έξ ίσομοριακών ποσοτήτων  $KNO_3$  και  $NaNO_3$ , ώς γαλβανικόν δέ στοιχείον τó άκόλουθον έκ διαφοράς συγκεντρώσεων :



Εις τούτο τó έξ άριστερόν ήμιστοιχείον συνιστά τó ήλεκτρόδιον άναφοράς τó δέ έκ δεξιών τó ήλεκτρόδιον μετρήσεως, τού τελευταίου περιλαμβάνοντος πλην τού υπό τιτλοδοτήσιν άργύρου και μεταβλητήν ποσότητα τού άλατος  $KX$  με άνιόν  $X$  έν έκ των προαναφερθέντων.

Εις τó ήλεκτρόδιον άναφοράς έλήφθη πρόνοια ώστε νά άποφευχθή οιαδήποτε πρόσμιξις έκ διαχύσεως, τó δέ δυναμικόν διαχύσεως ήρθη ώς έκ τής χρησιμοποίησεως τού αυτού διαλύτου—τήγματος εκατέρωθεν τού ήλεκτρολυτικού συνδέσμου.

Η τιτλοδοτήσις συνίστατο εις τήν μέτρησιν τού δυναμικού τού στοιχείου, τή βοηθεία προτύπου ποτενσιομέτρου, μεθ' έκάστην προσθήκην γνωστής ποσότητος τού άλατος  $KX$ .

Έκ των άποτελεσμάτων των μετρήσεων έδείχθη ή ίσχύς τής έξιώσεως τού Nernst ώς και ήδανική συμπεριφορά των έρευνηθέντων συστημάτων. Υπελογίσθησαν αί σταθεραί τού γινομένου διαλυτότητος των δυσδιαλύτων αλάτων τού άργύρου μετά των χρησιμοποιηθέντων ανιόντων ώς και ή σταθερά σχηματισμού τού συμπλόκου  $Ag(CN)_2^-$ .

Έκ τού θερμοκού συντελεστού των ώς άνω σταθερών υπελογίσθησαν αί θερμοότητες διαλύσεως των αλάτων ώς και ή θερμοότης σχηματισμού τού συμπλόκου εις τó χρησιμοποιηθέν τήγμα. Παρέχονται πρόσ τούτοις, έξ έφαρμογής των αντίστοιχων θερμοδυναμικών σχέσεων, ή έλευθέρα έέργεια και ή έντροπία διαλύσεως των προαναφερθεισών ούσιών.

Σύγκρισις των ούτως εύρεθεισών τιμών μετά των αντίστοιχων εις ύδατικά διαλύματα διαπιστώνει τήν κατά πολύ μεγαλύτεραν διαλυτότητα των αλάτων τούτων εις τó τήγμα. Άτιθέτως τά θερμοδυναμικά δεδομένα τούτων εις τάς δύο περιπτώσεις είναι τής αυτής τάξεως μεγέθους παρά τόν ούσιωδώς διάφορον μηχανισμόν διαλύσεως εις τó ύδωρ και τó τήγμα.

Έκ τής θερμοότητος διαλύσεως έν συνδυασμῶ με τήν έέργειαν κρυσταλλικού πλέγματος (τής τελευταίας ύπολογισθείσης δι' έφαρμογής τού κατά Born—Haber θερμοδυναμικού κύκλου) υπελογίσθη ή θερμοότης έπιδιαλυτώσεως (Solvation) εις τó τήγμα. Κατά παρόμοιον τρόπον υπελογίσθη και ή έλευθέρα έέργεια έπιδιαλυτώσεως τούτων, έκ ταύτης δέ, δι' έφαρμογής τής σχετικής έξιώσεως τού Born, ή διηλεκτρική σταθερά τού τήγματος, ύπό τήν δικαιολογημένην προϋπόθεσιν ότι ή περί έπιδιαλυτώσεως θεωρία τού Born είναι μάλλον πρόσφορος εις ίοντικά τήγματα.

## Χρωματογραφία εις άέριον φάσιν.

Υπό W. J. Podbielniak και S.T. Preston Petroleum Refiner Νοέμβριος και Άπρίλιος 1956.

Πρόκειται διά μίαν νέαν μέθοδον, άπλην και ταχείαν, διά αναλύσεις αερίων και άτμών υγρών σημείου ζέσεως έως 300° C. Ο διαχωρισμός στηρίζεται εις έκλεκτικήν προσρόρησιν ή άπορρόφησιν των αερίων ή άτμών από στήλας περιεχούσας είτε στερεόν μέσον προσροφήσεως, είτε υγρόν διαλυτικόν, έλαχίστης τάσεως άτμών, με τó όποιον έχει διαποτισθή γή διατόμων ή άλλη άνενεργός πορώδης ύλη. Άπαιτεί μικράς ποσότητας, έως 3 cc αερίου και χρωμικών διαστήμα 10 έως 40 λεπτών, δίδει δέ ακρίβειαν 1—4%. Ως ιδέα διετυπώθη τó 1941 από τόν Dr A.J.P. Martin (βραβείον Νόμπελ), άνεπτύχθη όμως μετά τó 1952 κυρίως από Βρετανούς, Σουηδούς και Τσεχοσλοβάκους έρευνητάς.

Η άρχή τής μεθόδου είναι ή αύτή με τήν τής γνωστής πλέον χρωματογραφικής αναλύσεως εις υγρόν φάσιν. Αί συσκευαί και ή τεχνική τής χρωματογραφίας εις άέριον φάσιν είναι αί αύταί, είτε εργαλόμεθα στηριζόμενοι εις τήν έκλεκτικήν προσρόρησιν, είτε εις τήν έκλεκτικήν διαλυτότητα, με τήν διαφοράν ότι εις τήν πρώτην περίπτωση γμιζόμεν τήν στήλην με ένεργόν άνθρακα, αλούμιναν ή κολλοειδές διοξειδίου τού πυριτίου (silica gel), εις δέ τήν δευτέραν με άδρανές στερεόν διαποτισμένον με μη πιητικόν υγρόν, ώς υγρόν σιλικόνην, φθαλικόν διενεϋλεστέρα, τριακονταεξανόνην κλπ.

Εις τήν έξοδον τής στήλης εύρίσκειται ό άνιχνεύτης. Υπάρχουν διάφοροι τύποι, στηριζόμενοι εις τήν θερμοκήν άγωγιμότητα, τήν πυκνότητα τού αερίου, τó φάσμα υπέρυθρων άκτίων, τήν τιτλοδοτήσιν εις περίπτωσιν οξέων ή βάσεων κλπ.

Η άνάλυσις εκτελείται κατά τρεις γενικώς μεθόδους.

1) Μετωπική άνάλυσις (Frontal analysis).

Διοχετεύομεν τó άέριον μίγμα εις ποσότητα μεγαλύτεραν τής απαιτουμένης διά τόν κορεσμόν τής στήλης. Λόγω τής έκλεκτικής συγκρατήσεως των συστατικών του, τó όλιγότερον συγκρατούμενον έξ αυτών έξέρχεται πρώτον, εις καθαράν κατάσταση, τά έπόμενα όμως εις μίγμα με όλα όσα προηγήθησαν. Τó γεγονός αυτό άποτελεί και τó μειονέκτημα τής μεθόδου και περιορίζει τήν έφαρμογήν τής.

2) Άνάλυσις δι' έκτοπίσεως (Displacement analysis).

Εισάγομεν τó πρόσ άνάλυσιν δείγμα αερίων ή άτμών εις τήν στήλην και έν συνεχεία διοχετεύομεν άέριον συγκρατούμενον ίσχυρότερον από όποιοδήποτε συστατικόν τού δείγματος, όποτε από τήν στήλην άρχίζει ή έξοδος των συστατικών τού μίγματος κατά τάξιν αύξανόμενης συγγενείας προς τó μέσον πληρώσεως αυτής και εις καθαράν κατάσταση, γεγονός έπιτρέπον τήν μέτρησιν τού όγκου των και έξ αυτού τήν συγκέντρωσιν. Περιορισμόν τής μεθόδου άποτελεί τó γεγονός ότι τά συστατικά εκλύονται κατά συνεχή τρόπον, τó έν κατόπιν τού άλλου, με συνέπειαν νά έμφανίζεται ένδιάμεσον μικτόν κλάσμα πού έλαττώνει τήν ακρίβειαν των μετρήσεων.

3) Άνάλυσις δι' εκπλύσεως (Elution analysis).

Κατ' αύτήν εισάγομεν εις τήν στήλην τó δείγμα και άναγκάζομεν τά συστατικά νά κινηθούν διά μέσου αυτής διαβιβάζοντες ένα άέριον—φορέα. Η ταχύτης κινήσεως των συστατικών έξαρτάται από τήν συγγένειαν προς τó μέσον προσροφήσεως ή τόν συντελεστήν κατανομής, εις περίπτωσιν υγρής στασίμου φάσεως. Τά συστατικά χαρακτηρίζονται έκ τού όγκου αερίου—φορέως πού διαβιβάζεται από τήν άρχήν τής έργασίας μέχρι τής έμφάνισεως εκάστου συστατικού εις τόν άνιχνεύτην. Η ποσότης των συστατι-

κῶν εὐρίσκεται γραφικῶς. Γενικῶς ἐμφανίζονται ἐλευθέρως προσμίξεις. Πρόκειται δηλαδή διὰ τὴν ἀκριβεστέραν καὶ περισσότερον ἐφαρμοζομένην μέθοδον, ἢ ὅποια ἔχει καὶ τὴν μεγαλυτέραν ἀναλογίαν πρὸς τὴν χρωματογραφικὴν ἀνάλυσιν εἰς ὑγρὰν φάσιν. Ἔχει ἐπίσης τὸ σοβαρὸν πλεονέκτημα ὅτι, ἀντιθέτως πρὸς τὰς ἄλλας δύο μεθόδους, μετὰ τὴν ἀνάλυσιν ἢ στήλη εἶναι ἀμέσως ἔτοιμη διὰ νέον δειγμα.

Αἱ χρησιμοποιούμεναι συσκευαὶ εἶναι ἀπλῆαι καὶ εὐχρηστοί, ἀκόμη καὶ ἀπὸ μὴ εἰδικευμένους, ἀποτελοῦμεναι ἀπὸ 1) τὴν πηγὴν τοῦ ἀερίου—φορέως με ρυθμιστὴν πίεσεως, 2) τὴν στήλην, μήκους 1—2,5 μέτρων, με διπλοῦν μανδύαν διὰ νὰ θερμαίνεται εἰς τὴν ἐπιθυμητὴν θερμοκρασίαν καὶ 3) τὸν ἀνιχνευτήν, συνήθως στοιχείον θερμικῆς ἀγωγιμότητος.

Ἡ παρεχόμενη ἀκρίβεια αὐξάνει μετὰ τὴν ταπεινῶσιν τῆς θερμοκρασίας λειτουργίας καὶ τῆς ταχύτητος τοῦ διερχομένου ἀερίου. Εἰς τινὰς περιπτώσεις δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν συστατικὸν εὐρισκόμενον εἰς συγκέντρωσιν ἕως 10 μερῶν εἰς τὸ ἑκατομύριον.

Μετὰ τὴν βοήθειαν τῆς χρωματογραφίας εἰς τὸ ἀέριον φάσιν ἔχει ἐπιτευχθῆ ὁ πλήρης διαχωρισμὸς ἐνώσεων με παραπλήσια σημεῖα ζέσεως καὶ ἀζεotropικῶν, εἰς αὐτὰ δὲ τὰ σημεῖα ὑπερέχει τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως.

Παρ' ὅλον ὅτι εὐρίσκεται εἰς τὸ πειραματικὸν στάδιον, ἐν τούτοις ὑπάρχει πλουσία σχετικὴ βιβλιογραφία. Ἐξ αὐτῆς βλέπομεν ὅτι ἔχει ἐφαρμοσθῆ διὰ διαχωρισμὸς ἀλκοολῶν, ἐστέρων, κετονῶν, ἀλειφατικῶν ὀξέων (ἐπιστοποιήθη ἡ παρουσία εἰς τὰ φυσικὰ λιπαρὰ ὀξέα, κεκορεσμένων καὶ ἀκορεστων, με περιττὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἄνθρακος καθὼς καὶ με διακλαδουμένην ἄλυσσον, ὀξέων), μιγμάτων ὕδρογόνου, ἡλίου, νέου, ὀξυγόνου, ἀζώτου κλπ. καθὼς καὶ ὕδρογονανθράκων, με μεγάλην ἐπιτυχίαν.

Πάντως ἡ μέθοδος εὐρίσκεται ὑπὸ ἐντατικὴν μελέτην καὶ πρέπει νὰ ἀναμένωμεν ὅτι, κυρίως διὰ τοῦ συνδυασμοῦ διαφόρων οὐσιῶν πρὸς πλήρωσιν τῆς στήλης (π. χ. πολικῶν καὶ μῆ), θὰ εὐρυνθῆ τὸ πεδίον ἐφαρμογῆς τῆς καὶ θὰ λύσῃ πολλὰ προβλήματα.

ΣΤΕΦΑΝΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ

## ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΝΕΑ

### Ἡ ἀπονομὴ τοῦ βραβείου Otto Hahn εἰς τὸν Heinrich Wieland.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν ἐργασιῶν τοῦ Χημικοῦ Συνεδρίου τοῦ Μονάχου (11—16 Σεπτεμβρίου 1955) ἐγένετο ἡ πρώτη ἀπὸ τῆς καθιερώσεώς του ἀπονομῆ τοῦ προτάσει τῆς Ἐνώσεως Γερμανῶν Χημικῶν θεσπισθέντος ὑπὸ τῶν ἐπιστημονικῶν Ὄργανώσεων τῶν ἀνηκουσῶν εἰς τὴν «Κεντρικὴν Γερμανικὴν Ἐπιτροπὴν διὰ τὴν Χημείαν» καὶ τὸν «Σύνδεσμον τῶν Γερμανικῶν Φυσικῶν Ἐταιριῶν» βραβείου Otto Hahn διὰ τὴν Φυσικὴν καὶ τὴν Χημείαν. Τὸ βραβεῖον τοῦτο, ἀποτελούμενον ἀπὸ χρυσοῦν ἀναμνηστικὸν μετάλλιον καὶ ἀφορολόγητον χρηματικὸν ποσὸν ἐξ 25.000 μάρκων, ἀπενεμήθη διὰ μὲν τὴν Φυσικὴν εἰς τὴν Καθηγήτριαν κ. Lise Meitner, διὰ δὲ τὴν Χημείαν εἰς τὸν διαπρεπῆ ὀργανικὸν Χημικὸν Heinrich Wieland, ὡς διάκρισις «ἀπονεμομένη ἐξ ἴσου εἰς τὸν Ἄνθρωπον, τὸν Ἐρευνητὴν καὶ τὸν Διδάσκαλον, πρὸς ἐπιβράβευσιν τῆς γονίμου ἐπιστημονικῆς του σταδιοδρομίας».

Ὁ Heinrich Otto Wieland, υἱὸς τοῦ ἐπίσης χημικοῦ Dr. Theodor Wieland, ἐγεννήθη τὴν 4ην Ἰουνίου 1877 εἰς Pforzheim (Baden) τῆς Γερμανίας. Μετὰ τὸ πέρασ τῶν γυμνασιακῶν του σπουδῶν εἰς τὴν γενετήριαν του (1896) ἐσπούδασε Χημείαν εἰς τὰ Πανεπι-

στήμια Μονάχου καὶ Βερολίνου καὶ τὴν Ἄνωτέραν Τεχνικὴν Σχολὴν τῆς Στουτγάρδης, ὁ Καθηγητὴς τῆς ὁποίας Hell ἐτύγγανεν ἀπὸ τῶν φοιτητικῶν χρόνων φίλος τοῦ πατρὸς του. Τὸ 1899 ἤρχισεν ὑπὸ τὴν καθοδήγησιν τοῦ Johannes Thiele νὰ ἐπεξεργάζεται τὴν διατριβὴν του περὶ φαινυλιωμένων ἀλλεϊῶν καὶ τὴν 8ην Ἰουλίου 1901 ἀνηγορεύθη προτάσει τοῦ Α. von Baeyer Διδάκτωρ τῆς Φιλοσοφίας με τιμητικὰς διακρίσεις. Τὸ 1909 ἔτυχε τοῦ τίτλου τοῦ ἐκτάκτου Καθηγητοῦ τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Μονάχου, ὀνομασθεὶς τὸ 1913 Διευθυντὴς τοῦ Ὄργανικοῦ Τμήματος τῶν Χημικῶν ἐργαστηρίων του ὡς διάδοχος τοῦ Dimroth. Κατὰ τὰ ἔτη 1917—1918 εἰργάζετο εἰς τὸ Ἰνστιτούτον Χημείας τοῦ Αὐτοκράτορος Γουλιέλμου εἰς Βερολίνον—Dahlem διὰ λογαριασμὸν τῆς ἀμύνης τῆς χώρας. Τὴν αὐτὴ ἐποχὴν (1917) ἀνηγορεύθη τακτικὸς Καθηγητὴς τῆς Ὄργανικῆς Χημείας εἰς τὴν Ἄνωτέραν Τεχνικὴν Σχολὴν τοῦ Μονάχου, τὸ 1921 εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τοῦ Freiburg εἰς τὴν αὐτὴν ἔδραν καὶ τέλος εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τοῦ Μονάχου ὡς διάδοχος τοῦ ἀποχωρήσαντος Willstätter. Ἐκεῖ ἐδίδαξε μέχρι τοῦ 1950, ὅτε ἀπεσύρθη. Τὸ 1927 ἔλαβε τὸ βραβεῖον Nobel τῆς Χημείας. Φέρει τοὺς τίτλους τοῦ Διδάκτορος Μηχανικοῦ, τοῦ Διδάκτορος Ἰατρικῆς καὶ τοῦ Διδάκτορος Φιλοσοφίας, ὡς καὶ τοῦ Μυστικοσυμβούλου τῆς Κυβερνήσεως καὶ εἶναι Ἰππότης τοῦ Τάγματος «Pour le mérite». Ἡ Chemical Society τοῦ Λονδίνου, ἡ Ἑλβετικὴ ἢ Ρουμανικὴ Χημικὴ Ἐταιρία καθὼς καὶ ἡ Ἐνωσις Γερμανῶν Χημικῶν τὸν ὀνόμασαν ἐπίτιμον μέλος τῶν. Ἀνήκει ἐπίσης εἰς τὴν Βαυαρικὴν καὶ τὴν Γερμανικὴν Ἀκαδημίαν τῶν Ἐπιστημῶν, καθὼς καὶ τὰς Ἐπιστημονικὰς Ἀκαδημίας τῆς Göttingen, Heidelberg, Μόσχας, Οὐάσιγκτων καὶ Βοστώνης.

Τὸ ἐπιστημονικὸν ἔργον τοῦ Wieland εἶναι πολὺμορφον καὶ λίαν ἐκτεταμένον. Ἡ ὑπ' αὐτοῦ ἀνακάλυψις τῶν ριζῶν με δισθενῆς ἄζωτον ἦνοιξε νέα πεδία εἰς τὴν Θεωρητικὴν Ὄργανικὴν Χημείαν. Ἡ θεωρία του τῆς ἀφυδρογονώσεως διηλεκτῶν τὴν κατατόνησιν πολλῶν λειτουργιῶν ἐντὸς τῶν ζώντων κυττάρων καὶ τῶν ἰστών. Χαρακτηριστικὴ εἶναι ἡ ἀφθονία τῶν φυσικῶν οὐσιῶν φυτικῆς καὶ ζωικῆς προελεύσεως, τῶν ὁποίων τὴν ἀπομόνωσιν καὶ ἐξήγησιν τῆς συντάξεως ἐπέτυχεν ὁ Wieland.

Εἰς τὰς οὐσίας ταύτας περιλαμβάνονται τὰ ἀλκαλοειδῆ τῆς Lobelia inflata, ἅτινα διεγείρουσι τὸ κέντρον τῆς ἀναπνοῆς, τὰ ἐπιφοβα δηλητήρια τοῦ κουραρίου καθὼς καὶ τὸ δηλητήριον τῶν βατράχων, ἡ χρωστικὴ τῶν ψυχῶν (πεταλοῦδες), αἱ πικραὶ ὕλαι τῆς βρυωνίας (ἀγριοκολοκυθία), τὰ χολικά ὀξέα, πολλὰ στεροειδῆ καὶ ἄλλαι οὐσίαι φαρμακολογικῆς καὶ φυσιολογικῆς σπουδαιότητος, ἴδια ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἐναλλαγὴν τῆς ὕλης.

Τὴν Πανεπιστημιακὴν διδασκαλίαν τῆς Χημείας προήγαγεν ἀποφασιστικῶς διὰ τοῦ εἰς πολλαπλὰς ἐκδόσεις κυκλοφορήσαντος ἔργου τοῦ J. Gattermann «Πρακτικὴ τοῦ ὀργανικοῦ Χημικοῦ».

Τέλος ὡς ἐκδότης τοῦ ὑπὸ τοῦ Justus Liebig ἰδρυθέντος περιοδικοῦ «Annalen der Chemie» προσέφερε σημαντικὴν συμβολὴν εἰς τὴν χημικὴν βιβλιογραφίαν, ἀποδειχθεὶς ἀντάξιος διάδοχος τοῦ Liebig.

Ἐνδεικτικὸς τοῦ τρόπου τοῦ σκέπτεσθαι τοῦ μεγάλου τούτου ἐπιστήμονος εἶναι ὁ εὐχαριστήριος λόγος του κατὰ τὴν πανηγυρικὴν ἀπονομὴν τοῦ βραβείου Otto Hahn. Ὁ λόγος οὗτος ἐξεφωνήθη ὑπὸ τοῦ υἱοῦ του ἐπίσης Καθηγητοῦ Theodor Wieland, καθ' ὅσον ὁ ἴδιος λόγῳ ἀσθενείας δὲν ἠδυνήθη νὰ παραστῆ εἰς τὴν τελετὴν. Ἄς ἐπιτραπῆ νὰ παρατεθοῦν κατωτέρω οὐσιώδη ἀποσπάσματα τοῦ ἀξιοσημειώτου τούτου λόγου :

«Ἀνατρέγων συντόμως εἰς τὴν ἐπιστημονικὴν μου δρασιν θεωρῶ ἐπιβεβλημένον νὰ ἐξάρω ὑπὲρ πάν ἄλλο τὸ ὅτι ἀδιακόπως με περιστοιχίζεν ἐκλεκτὸς κύκλος ἐντελῶς διακεκριμένων μαθητῶν, ἡ συνεργα-

σία μου μετά των οποίων υπήρξε διά βίου η μεγαλύτερα μου χαρά. Γενικώς ξλώστε ήμεις οί Χημικοί εύρισκόμεθα εις προνομιούχον θέσιν έναντι των λοιπών διδασκόντων εις τὰ Ἀνώτερα Ἰδρύματα Καθηγητῶν κατὰ τὸ ὅτι ἔχομεν τὴν εὐτυχίαν νὰ εὐρισκώμεθα συνεχῶς εις στενήν ἐπαφήν με τοὺς μαθητὰς μας καὶ οὕτω νὰ εἰσδύωμεν καὶ εἰς τὴν ἀνθρωπίνην των φύσιν. Οὕτω ἠδυνήθην νὰ δημιουργήσω ἀρκετοὺς ἀκριβοὺς φίλους, ἢ ἀφοσίωσις τῶν οποίων μου ἔρριψεν ὀλίγα ἀναλαμπὰς φωτὸς εἰς τὸ σκότος τῶν μεταπολεμικῶν καιρῶν.

Ὅταν, κατὰ τὰς ἀρχὰς τοῦ αἰῶνος μας, ἀποσπώμενος ἀπὸ τὸν ὄχι καὶ τὸσον ἰσχυρὸν δεσμόν με τὸν διδάσκαλόν μου Thiele, ἐστράφην πρὸς τὴν περιοχὴν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων τοῦ ἀζώτου, δὲν ὑπῆρχον σημαντικὰ προβλήματα ἀπορροφῶντα τὸ ἐνδιαφέρον μου, ἀλλ' ἀπλῶς καὶ μόνον ἡ ποικιλία τῶν ἀντιδράσεων καὶ ἡ ἀφθονία τῶν ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον καλῶς κρυσταλλουμένων ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι κατὰ τὴν ἐποχὴν ἐκείνην ἔτερπον ἀκόμη τὴν καρδίαν τοῦ χημικοῦ. Ἀκόμη καὶ κατὰ τὸν ἰδικόν μας ἀμορφόφιλον εἶτε κρυσταλλόφοβον αἰῶνα θεωρῶ ὀρθὸν ὁ προαλειφόμενος ἐρευνητὴς ν' ἀναπτύσσει περαιτέρω τὰς παρασκευαστικὰς καὶ πειραματικὰς του ἰκανότητας, πρὶν ἐπιδιώξῃ ὑψηπετὴ θεωρητικὰ σχέδια.

Κατὰ τὸ ἔτος 1911 ἀνέλαβα τὴν ἐπεξεργασίαν δύο θεμάτων, τὰ ὁποῖα ἀπασχόλησαν ἀρκετοὺς συνεργάτας μου καὶ ἐμὲ μέχρι ἐσχάτως. Ὅταν με τὸν ὑποψήφιον Διδάκτορά μου Josef Weil ἀπὸ τὴν Πράγαν ἐπεχείρησα τὴν ἀπομόνωσιν τῶν χολικῶν ἐξέων ἀπὸ χολὴν βοῦς, δὲν ὑποπτεύομεθα ποῖα ἀξιόλογος συγγένεια (στερίναι, βιταμίναι, σεξουαλικαὶ ὁρμόναι, ὁρμόναι τῶν ἐπινεφριδίων, δηλητήριον τοῦ βατράχου, σαπωνίνας κ.ἄ.) ὑπῆρχεν ὄπισθεν τοῦ μυστικοῦ τῆς συντάξεως τῶν χολικῶν ἐξέων. Ὁ ἀπὸ μακροῦ φίλος μου Windaus, ὅστις ἀρκετὰ ἔτη προηγουμένως εἶχεν ἀρχίσει τὴν ἐρευναν τῆς χοληστερίνης, κατῶρθωσε συντόμως νὰ δείξῃ ὅτι ἐκ τῶν χολικῶν ἐξέων τὸ χολανικὸν ἦτο δυνατόν νὰ ληφθῇ καὶ ἐκ τοῦ κοπροστανίου, τοῦ στερεοϊσομεροῦς τοῦ χολεστανίου, δι' ὀξειδώσεως. Οὕτω ἐθεμελιώθη γέφυρα μεταξὺ στερινῶν καὶ χολικῶν ἐξέων καὶ ἠδυνήθημεν ὡς σύμμαχοι νὰ βσθίσωμεν διὰ τὴν ἐπίτευξιν τοῦ αὐτοῦ σκοποῦ, τῆς ἐξακριβώσεως τῆς δομῆς τοῦ βασικοῦ σκελετοῦ.

Ἡ δευτέρα ἐκτεταμένη περιοχὴ ἐργασίας εἰς τὴν ὁποίαν προσηλώθη κατὰ τὸ ἔτος 1911 διὰ σειράν ἐτῶν ἀνήκεν εἰς τὴν δικαιοδοσίαν τῆς Βιοχημείας. Διὰ πολλοὺς λόγους δὲν ἠδυνάμην νὰ κατανοήσω διατὶ αἱ λειτουργίαι ὀξειδώσεως ἐντὸς τοῦ ζῶντος κυττάρου ἔδει ν' ἀνάγωνται εἰς μίαν «ἐνεργοποίησιν» τοῦ μοριακοῦ ὀξυγόνου. Ἀντιθέτως ἐφαίνετο λίαν ἐνθαρρυντικὸν τὸ ν' ἀποδώσῃ τις τὸν ἀποφασιστικὸν ρόλον εἰς τὸ ἐνζυματικῶς ἐνεργοποιηθὲν ὕδρογόνον. Ὅταν ἐπετεύχθη, κατὰ τινὰ βιολογικὴν ἀντίδρασιν ὀξειδώσεως, ἢ παραμέρισις τοῦ ὀξυγόνου καὶ ἡ ἀντικατάστασις του δι' ἐτέρου ὕδρογονομένου μέσου, ἐτέθησαν αἱ βάσεις τῆς καλουμένης «Θεωρίας τῆς ἀφυδρογονώσεως» τοῦ σώματος. Ἡδη κατὰ τὸ ἔτος 1912 ἠδυνήθημεν νὰ δειξώμεν ὅτι ἡ αἰθυλακκόλη δύναται νὰ ἀφυδρογονωθῇ δι' ὀξοβακτηρίων πρὸς

ὀξικὸν δξὺ ὑπὸ πλήρη ἀποκλεισμόν ὀξυγόνου, ὅταν πρὸς δέσμευσιν τοῦ ὕδρογόνου διατίθεται κυανοῦν τοῦ μεθυλενίου, ὅπερ ἀποχρωματίζεται εἰς ποσὸν ἰσοδύναμον πρὸς τὸν σχηματισμὸν ὀξικοῦ ὀξέος. Μὲ τὸ βασικὸν τοῦτο πείραμα μᾶς ἤνευξε τὸ ὀξικὸν δξὺ τὴν εἴσοδον εἰς νέαν περιοχὴν ἐρευνῶν. Μὲ τὴν πάροδον τῶν ἐτῶν τὸ εἶδομεν νὰ προάγεται εἰς τὴν σπουδαιότητα «οὐσίαν - κλεῖδα» κατὰ τὴν βιολογικὴν ἀποδόμησιν τῶν ὕδατανθράκων, λιπῶν καὶ πρωτεϊνῶν. Δι' ἐμὲ εἶναι ὄλως ἰδιαιτέρα ἱκανοποίησις τὸ ὅτι τὸ αἶνιγμα τῆς «ἐνεργοποιήσεως» τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος καὶ τὸ τῆς πλήρους ὀξειδώσεως του κατέστη δυνατόν νὰ λυθῇ εἰς τὸ ἐν Μονάχῳ Ἔργαστήριόν μας.

Συγκρίνων τὸ παρὸν με τοὺς πρώτους χρόνους τῆς ἐπιστημονικῆς μου σταδιοδρομίας εὐρίσκω ὅτι τὰ θέματα τῆς Ὄργανικῆς Χημείας κατὰ βάσιν παρέμειναν τὰ ἴδια ὅπως τότε. Μόνον ἡ σταθερὰ δομὴ τῶν μεγαλομαριακῶν οὐσιῶν ἀνυψώθη ἐν τῷ μεταξὺ ὑπεράνω τοῦ φράγματος τῆς ἐρεύνης. Αἱ σαφέστεραι παραστάσεις τῆς φύσεως τῆς χημικῆς συγγενείας ἐπιτρέπουν σήμερον βαθεῖαν ἐπισκόπησιν τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ἀντιδράσεων καὶ συχνὰ τὴν πρόβλεψιν αὐτῆς ταύτης τῆς δυνατότητος καὶ τῆς πορείας των.

Πολὺ ἰσχυροτέραν αἰσθάνομαι τὴν ἀντίθεσιν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῶν μεθόδων ἐργασίας μεταξὺ παρελθόντος καὶ παρόντος καὶ ὁ θουμασμός μου διὰ τὴν πρόοδον ταύτην δὲν εἶναι πάντοτε ἀπηλλαγμένος φθόνου τινός.

Θεωρῶ ὡς ἰδιαιτέραν εὐνοίαν τῆς μοίρας τὸ ὅτι ἠξιώθην νὰ ἐπιζήσω διὰ νὰ ἴδω πῶς ἡ Χημεία μας καὶ ὡς Ἐπιστήμη καὶ ὡς Τεχνικὴ ἀναρθοῦται πάλιν καθ' ὅλην τὴν γραμμὴν. Δι' αὐτῆς θὰ παρέχωμεν ὅπως καὶ κατὰ τὸ παρελθὸν τὴν συμβολὴν μας διὰ τὸ καλὸν καὶ τὴν πρόοδον τῆς ἀνθρωπότητος.

Κ. Α. ΚΑΜΠΙΤΣΗΣ

#### Ἀνακοίνωσις ἀτομικῶν μυστικῶν.

[Chem Week τόμ. 78 Νο 14 σ. 88 (1956)].

Ἡ χημικὴ βιομηχανία μελετᾷ πυρετωδῶς 30.770 τεχνικὰς ἀνακοινώσεις καὶ σημειώσεις τῆς Ἄμερ. Ἐπιτροπῆς Ἄτομ. Ἐνεργείας αἱ ὁποῖαι ἐτέθησαν ἀναλόγως τοῦ ἐνδιαφέροντος εἰς τὴν διάθεσιν τῶν ἀντιστοίχων βιομηχανιῶν καὶ ὀρισμένων ἀτόμων. Περισσότεραι ἀπὸ τὰς ἡμῶν ἐκ τῶν 10.916 πλῆρων ἀνακοινώσεων ἀφοροῦν ἀποκλειστικῶς τὴν χημείαν, ἐτέραι δὲ 14.000 παρουσιάζουν κατὰ τὸ πλεῖστον χημικὸν ἐνδιαφέρον.

Μεταξὺ αὐτῶν ὑπάρχουν μελέται ἀφορῶσαι ἐπινοήσεις ἐπὶ τῶν μεθόδων διαχωρισμοῦ χημικῶν οὐσιῶν, μέθοδοι ἀπομονώσεως οὐρανίου ἐκ τοῦ θαλασσοῦ ὕδατος ἢ τῆς ὑποστάθμης τῶν ὠκεανῶν, περιγραφαὶ ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν καὶ τέλος ἀναφέρεται ἡ δρᾶσις θερμοῦ χαλκοῦ διὰ τὴν ἀφαίρεσιν ὀξυγόνου καὶ ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου ἐκ ρεύματος ἀερίων.

Ἡ Ἄμερ. Ἐπιτρ. Ἄτομ. Ἐνεργείας ἀπεφάσισεν ὅπως, ἐκάστη μελλοντικὴ μελέτη ἢ ὁποῖα δὲν ἀποτελεῖ στρατιωτικὸν μυστικόν, ἀποδίδεται εἰς τὴν βιομηχανίαν πρὸς ἐκμετάλλευσίν της.

Α. ΟΙΚΟΝΟΜΟΥ