

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

Τόμος 22 Α 'Αρ. 2

Φεβρουάριος 1957

Προσδιορισμός και συμπεριφορά του BEROL SPIN 62 εἰς τὸ λουτρὸν κλωστοποιήσεως τῆς ραιγιὸν νέλσων

ὑπό τ'Ερν. Τοῦλ

Τὸ ἐργαστήριον τῆς Α.Ε. Τεχνητῆς Μετάξης Ε.Τ.Μ.Α. ἀντεμετώπισε τὴν δυσχέ-
ρειαν τοῦ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ εἰς τὸ λουτρὸν κλωστοποιήσεως τῆς
ραιγιὸν, ἐπὶ τῷ σκοπῷ διευκολύνσεως τοῦ καθαρμοῦ τοῦ ἀπὸ τὰς διαφόρους ἀποθέ-
σεις, προστιθεμένου Berol Spin 62. Οὔτε διὰ μετρήσεως τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως
οὔτε δι' ὀγκομετρήσεως μετὰ διάλυμα σουλφονωμένου κικινελαίου (ὡς συνιστάτο ἀπὸ
τὸν προμηθευτὴν ὁ ἑλεγχος τῆς περιεκτικότητος) ἦτο δυνατόν νὰ ληφθοῦν ἱκανο-
ποιητικῶς ἀκριβῆ ἐξαγόμενα, τουλάχιστον διὰ τὰς ἐν προκειμένῳ πυκνότητος διαλυ-
μάτων. Οὔτε ἄλλαι δοκιμασθεῖσαι μέθοδοι κατωρθώθη νὰ καταστοῦν ἐφαρμόσιμοι.

Ἐκκινῶντες ἀπὸ τὴν παρατήρησιν, ὅτι τὸ πικρικόν δξύ δίδει δυσδιάλυτον
ἴζημα μετὰ τὸ Berol Spin 62 καὶ ὅτι τὸ ἴζημα τοῦτο ἐμφανίζεται ὡς νεφέλωμα,
ἤχθημεν εἰς τὴν σκέψιν τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς περιεκτικότητος διὰ τῆς μετρήσεως
τῆς μειώσεως τῆς διαφανείας τοῦ διαλύματος. Διὰ μακρᾶς σειρᾶς πειραμάτων καὶ
ἀντιστοίχου θεωρητικῆς ἐπεξεργασίας τοῦ θέματος ἐξεπονήσαμεν μέθοδον ἐξασφα-
λίζουσαν τὴν δυνατότητα τοῦ ἐλέγχου μετὰ ἀκρίβειαν ἐξικνουμένην πολὺ πέραν τῶν
ἀπαιτήσεων τῶν πρακτικῶν ἀναγκῶν.

Ἀναφέροντες καὶ τὰ τῶν παρατηρήσεών μας ἐκ τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ
Berol Spin 62 διὰ τὰ λουτρά κλωστοποιήσεως καὶ τὴν ἀποψίν μας διὰ τὴν ἀξίαν
τῆς χρησιμοποιήσεως αὐτῆς.

Ἀπὸ καιροῦ χρησιμοποιοῦνται ὡς προσθήκαι
εἰς τὸ λουτρὸν κλωστ/σεως τῆς ραιγιὸν ὠρισμένα
προϊόντα (π. χ. συμπύκνωμα πολυγλυκολαιθέρος
μετὰ πολυαμίνην κλπ.) διαφόρων χημικῶν οἴκων (Norco
Chemical Co Inc. Harrison, New Jersey — Berol
Aktiebolag, Gothenburg κλπ.) ἐπὶ τῷ σκοπῷ διευ-
κολύνσεως τοῦ καθαρμοῦ τοῦ ἀπὸ τὰς διαφό-
ρους ἀποθέσεις, αἵτινες καθιζάνουσιν βαθμιαίως
ἐπὶ τῶν φιλιερῶν δύνανται νὰ τὰς ἀποφράξωσι
διὰ προϊούσης περιφερειακῆς συστολῆς τῶν ὀ-
πῶν τῶν.

Τὰ προϊόντα αὐτὰ ἀνήκουσιν εἰς τὴν κατηγορίαν
κατιονικῶς ἐνεργῶν⁽¹⁾ καὶ ἀνθεκτικῶν εἰς τὸ ὄξινον
περιβάλλον μέσων πλύσεως (τεχνητοὶ σάπωνες). Τὰ

μόριά των παρεμβαλλόμενα⁽²⁾ μεταξὺ τῶν ὑπὸ τοῦ
λουτροῦ κλωστοποιήσεως βρεχομένων ἐπιφανειῶν
(σκάφαι, σωλῆνες, φιλιέραι) καὶ τῶν σωματιδίων τῶν
ἀποθέσεων συντελοῦσιν εἰς τὴν ἀπόσπασιν, γαλά-
κτωσιν καὶ ἐκπλυσιν τῶν τελευταίων.

Αἱ ἀποθέσεις τοῦ λουτροῦ κλωστοποιήσεως δύ-
νυνται νὰ διακριθῶσιν ἀφ' ἑνὸς μὲν εἰς ἐνδογενεῖς
καὶ οὐσιώδεις ὡς τὸ θεῖον, αἵτινες δημιουργοῦνται
ὑποχρεωτικῶς ἐκ τῆς διασπάσεως τῆς βισκόζης, ἀφ'
ἐτέρου δὲ εἰς ἐξωγενεῖς καὶ ἐπουσιώδεις ὡς μηχαν-
νέλαιον, σκωρία, θειοῦχοι ἐνώσεις μετάλλων τῆς
δευτέρως ἀναλυτικῆς ομάδος, κόνις κλπ., αἵτινες
εἴτε πίπτουσι τυχαίως εἰς τὰ λουτρά, εἴτε ὀφείλονται
εἰς προσμίξεις τῶν χρησιμοποιουμένων πρώτων ὑλῶν

(H_2SO_4 , Zn). Έκ γενομένων αναλύσεων προκύπτει ότι συνήθως το θείο αποτελεί 80—90% των αποθέσεων αι δέ άλλαι ουσίαι το υπόλοιπον.

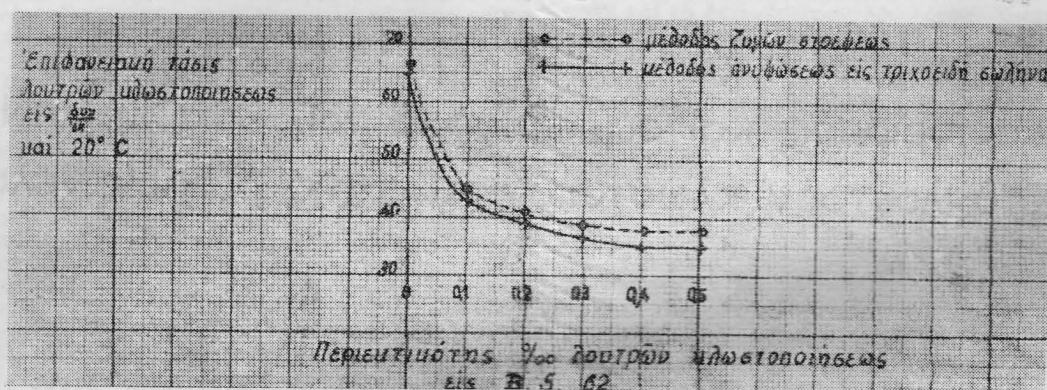
Ός εκ τούτου είναι ευνόητον, ότι εξητάσθη εν τῇ παρούσῃ μελέτῃ ἔαν ἡ προσθήκη κατιονικῶς ἐνεργοῦ προϊόντος εἰς τὸ λουτρὸν κλωστοποιήσεως ἐπηρεάζῃ τὴν κατανομὴν τοῦ θείου ἐντὸς αὐτοῦ.

Εἰς τὰς γενομένας παρ' ἡμῖν δοκιμὰς προεκρίθη τὸ προϊόν Bero Spin 62 (συντεμνόμενον ἐν συνεχείᾳ εἰς B.S. 62) τοῦ ὁμωνύμου σουηδικοῦ οἴκου, τὸ ὁποῖον συμφώνως πρὸς σύστασιν τοῦ ἐργοστασίου Dobson κατασκευαστοῦ τῶν κλωστοποιητικῶν μηχανῶν Νέλσων δύναται νὰ παρεμποδίσῃ τὴν ἀπόθεσιν σκληρᾶς καὶ ἐν θερμῷ κολλώσης στιβάδος θείου ἐπὶ τῶν κυλίνδρων ἐκπλύσεως τῆς ραιγιδὸν ἀπομακρυνομένης ἄλλως μηχανικῶς (σφυριδόπανον) μόνον ἀνά διετίαν

χανέλαιον, προϊόντα διασπάσεως τοῦ διθειάνθρακος), αἱ ὁποῖαι δυσκόλως δύνανται νὰ ἀπομακρυνθοῦν πλήρως διὰ διηθήσεως, προκαλοῦνται σημαντικαὶ διαταραχαὶ τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως, οὕτως ὥστε ἡ ἄνω μέθοδος λαμβάνει μᾶλλον ποιοτικὸν ἢ ποσοτικὸν χαρακτῆρα.

Ἐδοκιμάσθη κατόπιν ἡ ὀγκομέτρησις τοῦ B.S. 62 με σουλφονωμένον κικινέλαιον (λιπαρά=45%), ἥτις βασίζεται εἰς τὸ σταμάτημα τοῦ ἀφρισμοῦ τοῦ ἀναδευθέντος διαλύματος λόγῳ ἐξουδετερώσεως τοῦ κατιονικῶς ἐνεργοῦ B.S. 62 ὑπὸ τοῦ ἀνιονικῶς ἐνεργοῦ σουλφονωμένου κικινελαίου. Εὐρέθησαν τὰ ἀκόλουθα (βλ. πίναξ 1).

Διὰ νεφελομετρικοῦ προσδιορισμοῦ (σχῆμα 2) διεπιστώθη, ὅτι 6,5 κ.έ. 1% σουλφονωμένου κικινελαίου ἰσοφρίζουν 10 κ.έ. 1% B.S. 62.



Σχῆμα 1. Περιεκτικότης τοῦ λουτροῦ κλωστοποιήσεως εἰς B.S. 62 ὡς συνάρτησις τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως αὐτοῦ.

κατὰ τὴν γενικὴν ἐπισκευὴν τῆς μηχανῆς.

Τὸ B.S. 62 χρησιμοποιεῖται εἰς τὸ λουτρὸν κλωστοποιήσεως εἰς περιεκτικότητα 0,2 — 2% (*). Συμφώνως πρὸς τὰς ὁδηγίας τοῦ ἐργοστασίου παραγωγῆς ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τοῦ ἄνω προϊόντος εἰς τὸ λουτρὸν κλωστοποιήσεως εἶναι δυνατὸς εἴτε διὰ μετρήσεως τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως, εἴτε δι' ὀγκομετρήσεως μετὰ διάλυμα σουλφονωμένου κικινελαίου (sulfuricinat).

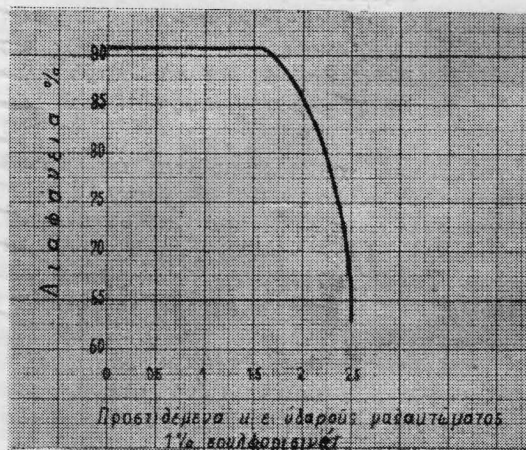
Ἐν πρώτοις ἐπεχειρήθη ὁ προσδιορισμὸς τῆς περιεκτικότητος εἰς B.S. 62 ἐντὸς τοῦ διηθημένου λουτροῦ κλωστοποιήσεως διὰ μετρήσεως τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως αὐτοῦ κατὰ δύο διαφόρους μεθόδους (3).

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων αὐτῶν δίδονται εἰς τὸ σχῆμα 1.

Καθὼς ἐμφαίνεται ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις τοῦ λουτροῦ κλωστοποιήσεως πίπτει ταχέως εἰς μικρὰς περιεκτικότητος B.S. 62 καὶ βραδέως εἰς μεγαλυτέρας τοιαύτας (4) προσεγγίζουσα ἀσυμπτωτικῶς πρὸς ὀρίσμενὴν τιμὴν. Ἀντιστοίχως μειοῦται καὶ ἡ εὐπάθεια τοῦ προσδιορισμοῦ. Ταῦτα ἰσχύουν ὑπὸ ἰδιαίτερας προφυλάξεως καὶ εἰς πολὺ καθαρὸν λουτρὸν κλωστοποιήσεως. Ἐπειδὴ ὅμως τὸ τελευταῖον περιέχει συχνὰ καὶ ἄλλας ἐπιφανειακῶς ἐνεργὰς οὐσίας (μη-

Πίναξ 1. Ὀγκομέτρησις λουτροῦ κλωστοποιήσεως με B.S. 62 διὰ σουλφονωμένου κικινελαίου.

Χρησιμοποιηθέντα κ.έ. λουτροῦ κλωστοποιήσεως με B.S. 62	Περιεκτικότης B.S. 62 % εἰς τὸ λουτρὸν κλωστοποιήσεως	Καταναλωθέντα κ.έ. 1% σουλφονωμένου κικινελαίου
10	1,0	6—7
10	0,5	3—4



Σχῆμα 2. Διαφάνεια μίγματος 5 κ.έ. ὕδατος διαλύματος 0,5% B.S. 62 καὶ προστιθεμένου ὕδατος γαλακτώματος 1% σουλφονωμένου κικινελαίου ὡς συνάρτησις τοῦ τελευταίου.

(*) Αἱ εἰς τὴν παρούσαν μελέτην περιεκτικότητες νοοῦνται κατ' ὄγκον (βάρος οὐσίας εἰς ὄγκον διαλύτου).

Ὡς ἐμφαίνεται ἡ ἄνω μέθοδος ἐνδείκνυται λόγω περιφωρισμένης ἀκρίβειας μόνον διὰ χονδρικήν ἐκτίμησην τῆς περιεκτικότητος εἰς B.S. 62 ἐντὸς σχετικῶς πυκνῶν διαλυμάτων. Κάτωθεν περιεκτικότητος 0,2% B.S. 62 εἰς τὸ λουτρόν κλωστοποιήσεως εἶναι ἀνεφάρμοστος λόγω ἀνεπαρκοῦς ἀφρισμοῦ τοῦ μίγματος παρὰ τὸ σημεῖον ἐξουδετερώσεως.

Ἐξαγωγή τοῦ B.S. 62 δι' αἰθέρος ἐκ τοῦ ἀλκαλοποιηθέντος λουτροῦ καὶ ἐν συνεχείᾳ ὀγκομέτρησιν τῆς αἰθερικῆς στιβάδος ἀπεδείχθη ἀνεφάρμοστος, διότι τὸ προϊόν διαλύεται περισσότερο εἰς τὸ ὕδωρ παρὰ εἰς τὸν αἰθέρα.

Ὁξείδωσις τοῦ B.S. 62 διὰ γνωστοῦ ποσοῦ $K_2Cr_2O_7$ ἐντὸς πυκνοῦ θειϊκοῦ ὀξέος μετ' ὀγκομέτρησιν τῆς περισσείας εἶναι δυνατή, ἀλλὰ δὲν δίδει ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα λόγω πηρουσίας ἐντὸς τοῦ λουτροῦ κλωστοποιήσεως ὀξειδωσίων οὐσιῶν (H_2S , Fe , ἡμικυτταρίνη κλπ.) εἰς ποικίλους ἀναλογίαν.

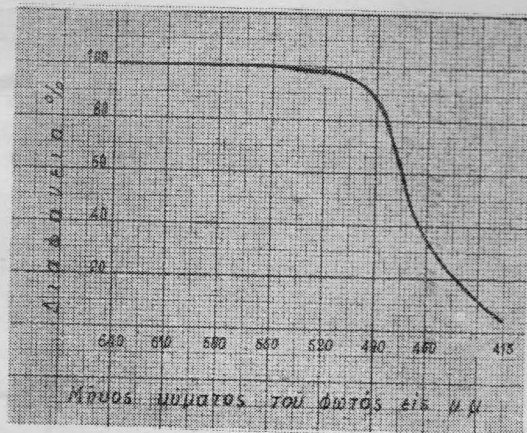
Καθὺς τοῦ B.S. 62 κατὰ Kjeldal μετ' προσδιορισμὸν τῆς σχηματιζομένης ἀμμωνίας εἶναι ἐφικτή, ἀλλ' ἀντεδείκνυται διὰ μαζικοὺς προσδιορισμοὺς.

Κατὰ τὴν δοκιμὴν διαφόρων ἀντιδραστηρίων παρατηρήθη, ὅτι τὸ πικρικόν ὀξύ δίδει δυσδιάλυτον ἴζημα μετ' τὸ B.S. 62 ἐνῶ δὲν ἀντιδρᾷ μετ' τὰ ἄλλα συστατικὰ τοῦ λουτροῦ κλωστοποιήσεως. Τὸ ἴζημα αὐτὸ ἐμφανίζεται ὡς νεφελώμα ἐκ λεπτῶν, κιτρίνων, ἰσχυρῶς θλώντων, δυσκόλως καθιζανόντων, ἐλαιωδῶν σταγονιδίων μετατρεπομένων βραδέως εἰς μικροκρυστάλλους, διότι κατὰ τὸν νόμον τοῦ W. Ostwald (9) σχηματίζεται ἀρχικῶς κατὰ προτίμησιν ἡ ἐνεργειακῶς ἄνωτέρα ἀλλ' ἀσταθὴς μορφή μεταπίπτουσα σὺν τῷ χρόνῳ εἰς τὴν ἐνεργειακῶς κατωτέραν καὶ σταθερὰν τοιαύτην. Ἡ ἄνωτέρω ἀντίδρασις ἐφαίνετο κατάλληλος διὰ τὸν ταχὺν νεφελομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ B.S. 62 εἰς τὰ λουτρά κλωστοποιήσεως. Πρωτοῦ ὅμως οὗτος διαμορφωθῇ κατέστη ἀπαραίτητον νὰ ἐξερευνηθοῦν αἱ καταλληλότεραι συνθήκαι διὰ σειρὰς δοκιμῶν.

Διὰ τοὺς νεφελομετρικοὺς προσδιορισμοὺς ἐχρησιμοποιεῖτο τὸ ἠλεκτρικὸν φωτόμετρον τοῦ οἴκου Leitz (New York) μετ' δοκιμαστικοὺς σωλῆνας τετραγωνικῆς διατομῆς καὶ διαμέτρου 1 ἐκ. Τὸ φῶς διεβίβαζετο δι' ἡθμοῦ μήκους κύματος 580 μ.μ. Εἰς αὐτὴν τὴν περιοχὴν ἡ διαφάνεια τοῦ μάρτυρος (μίγμα 1:1) ἦτο 98–99,5%, οὕτως ὥστε λαμβανομένης ὑπ' ὅσιν τῆς διαφάνειας τοῦ αὐτοῦσιου λουτροῦ ἡ ἀπορρόφησις τοῦ φωτὸς ὑπὸ τοῦ πικρικοῦ ὀξέος ἦτο ἀνεπαίσθητος (σχῆμα 3).

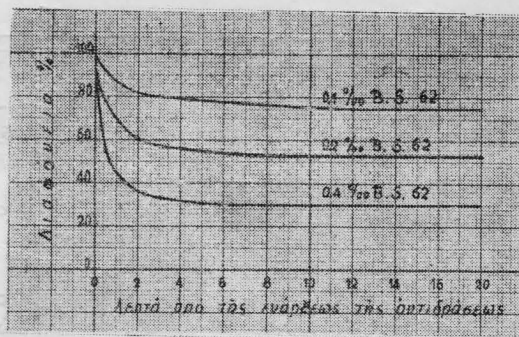
Ὁ καθαρισμὸς τοῦ λουτροῦ κλωστοποιήσεως καὶ τοῦ πικρικοῦ ὀξέος περιγράφεται εἰς τὸ μεθοδικὸν μέρος.

Ἡ διαφάνεια τοῦ μίγματος τοῦ περιέχοντος λουτρόν κλωστοποιήσεως μετ' B.S. 62 καὶ 1% ὕδαρὸς διαλύματος πικρικοῦ ὀξέος κατεδείχθη, ὅτι μειοῦται ἀσυμπτωτικῶς μετ' τὸν χρόνον ἀπὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς ἀντιδράσεως μέχρι ἐλαχίστης τιμῆς, ἥτις ἀναλόγως περιεκτικότητος τοῦ μίγματος εἰς B.S. 62 σημειοῦται εἰς 10'–30' (σχῆμα 4). Μετὰ σταθερότητα 10'–20' εἰς τὴν ἐλαχίστην τιμὴν παρατηρεῖται ἐλαφρὰ καὶ βρα-



Σχῆμα 3 Διαφάνεια μίγματος (1:1) λουτροῦ κλωστοποιήσεως καὶ 1% ὕδαρὸς διαλύματος πικρικοῦ ὀξέος (μάρτυς) ὡς συνάρτησις τοῦ μήκους κύματος τοῦ φωτὸς.

δεῖα αὐξησις τῆς διαφάνειας ὀφειλομένη πιθανῶς εἰς συνένωσιν σταγονιδίων (Rekombination). Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀνάγνωσις τῆς διαφάνειας τοῦ ἄνω μίγματος ὄρισθη εἰς 30'.

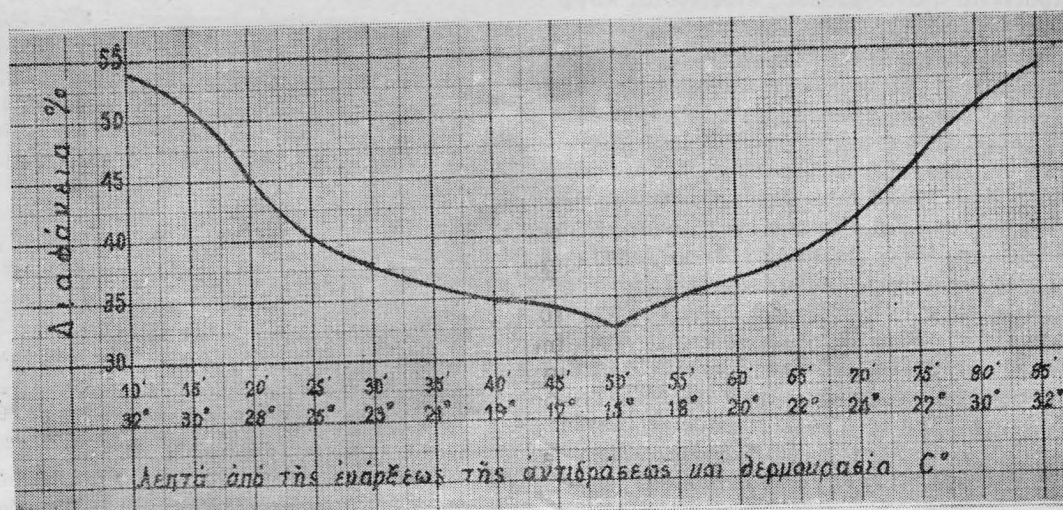


Σχῆμα 4. Διαφάνεια μίγματος (1:1) λουτροῦ κλωστοποιήσεως μετ' B.S. 62 καὶ 1% ὕδαρὸς διαλύματος πικρικοῦ ὀξέος ὡς συνάρτησις τοῦ χρόνου ἀντιδράσεως.

Ἡ τελικὴ διαφάνεια τοῦ μίγματος (1:1) λουτροῦ κλωστοποιήσεως μετ' B.S. 62 καὶ 1% ὕδαρὸς διαλύματος πικρικοῦ ὀξέος κατεφάνη, ὅτι κατέρχεται μετ' πίπτουσαν θερμοκρασίαν καὶ ἀνέρχεται μετ' αὐξουσαν τοιαύτην. Ἐντὸς ὀρισμένων χρονικῶν ὁρίων διατρέχονται μετ' κάποιαν ὑστέρησιν περίπου αἱ αὐταὶ τιμαὶ διαφάνειας εἰς ἐκάστην θερμοκρασίαν ἀνεξαρτήτως διευσθύνσεως τῆς μεταβολῆς (Σχῆμα 5).

Ἐκ τούτου προκύπτει διὰ τὰς συνθήκας περιεκτικότητος καὶ μίξεως τῆς δοκιμῆς ὡς καὶ δι' ἐκάστην θερμοκρασίαν (θ°) ἡ ἀκόλουθος μέση διαφάνεια $[\Delta]_{\theta^\circ}$ τοῦ νεφελώματος (πίναξ 2 σχῆμα 6), δυναμένη νὰ ἀποδοθῇ ἀρκούντως καλῶς διὰ τοῦ τύπου:

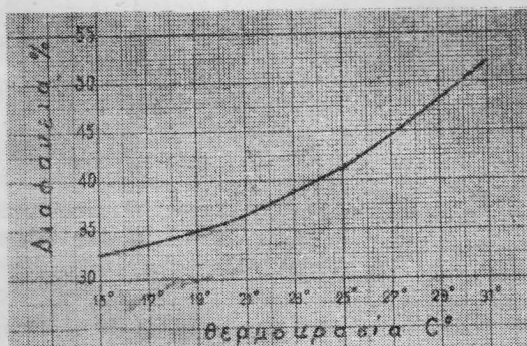
$$[\Delta]_{\theta^\circ} \% = [\Delta]_{15^\circ} \% + 4 \cdot \left(\frac{15 - \theta}{25} - 1 \right) \% \quad (II)$$



Σχήμα 5. Μεταβολή της διαφανείας μίγματος (1 : 1) λουτρού κλωστοποιήσεως με 0,35‰ B.S. 62 και 1‰ ύδαρου διαλύματος πικρικού όξεος κατά την ψύξιν και αναθέρμανσιν.

Πίναξ 2. Διαφάνεια του νεφελώματος εις το μίγμα (1 : 1) λουτρού κλωστοποιήσεως με 0,35‰ B.S. 62 και 1‰ ύδαρου διαλύματος πικρικού όξεος ως συνάρτησις της θερμοκρασίας

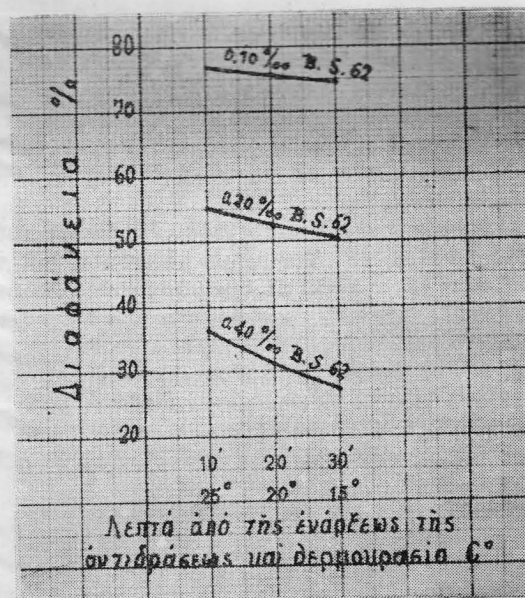
Θερ/σία C°	15	17	19	21	23	25	27	29	31
Διαφάνεια % εύρεθείσα	32,5	33,7	34,9	36,5	38,7	41,0	44,6	48,3	52,0
Διαφάνεια % υπολογισθείσα	32,5	33,7	35,0	36,3	38,3	40,7	43,7	47,6	52,3



Σχήμα 6. Διαφάνεια μίγματος (1 : 1) λουτρού κλωστοποιήσεως με 0,35‰ B.S. 62 και 1‰ ύδαρου διαλύματος πικρικού όξεος ως συνάρτησις της θερμοκρασίας.

Το φαινόμενον αυτό σχετίζεται με την διαλυτότητα του ιζήματος του πικρικού άλατος είναι δέ επί σταθεράς προσθήκης πικρικού όξεος εις το μίγμα πλέον έντονον εις μεγάλην παρά εις μικράν περιεκτικότητα B.S. 62 (σχήμα 7).

Η Ισχυρά επίδρασις του παράγοντος της θερμοκρασίας επί της διαλυτότητος και έπομένως επί της διαφανείας του νεφελώματος επιβάλλει την τήρησιν χαμηλής και σταθεράς θερμοκρασίας κατά την κατακρήμνισιν αυτού, προεκρίθη προς τοῦτο ή θερμοκρασία 20°C, διότι άφ' ένός είναι εύκόλως προσιτη έν τῷ χημείῳ του έργοστασίου λόγω ύπάρξεως ύδρο-



Σχήμα 7. Διαφάνεια μίγματος (1 : 1) λουτρού κλωστοποιήσεως με B.S. 62 και 1‰ ύδαρου διαλύματος πικρικού όξεος ως συνάρτησις της θερμοκρασίας και περιεκτικότητος εις B.S. 62.

λούτρου αυτής της θερμοκρασίας δια τούς προσδιορισμούς του Ιξώδους της βισκόζης και άφ' έτέρου έπειδή εις 20°C δέν εμφανίζεται άκόμη δρόσος επί

των δοκιμαστικών σωλήνων, ήτις δύναται νά ἐπη-
ρεάσῃ τὰ ἀποτελέσματα μετρήσεως.

Ἡ δημιουργία τοῦ πικρικοῦ ἁλατος τοῦ B.S. 62
δύναται νά παρασταθῇ διὰ τοῦ τύπου :

(B.S. 62) + (πικρικὸν ὀξύ) \rightleftharpoons (B.S. 62 πικράτ) (2)
ἢ κατὰ τὸν νόμον τοῦ Guldberg καὶ Waage (6) εἰς
περιεκτικότητα (Π) ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν :

$$\frac{\Pi_{\text{B.S. 62}} \cdot \Pi_{\text{πικρ. ὀξ.}}}{\Pi_{\text{B.S. 62 πικρ. κθ.}}} = \text{const.} \quad (3)$$

K_{θ}° = σταθερὰ ἀντιδράσεως εἰς θερμοκρασίαν θ° .

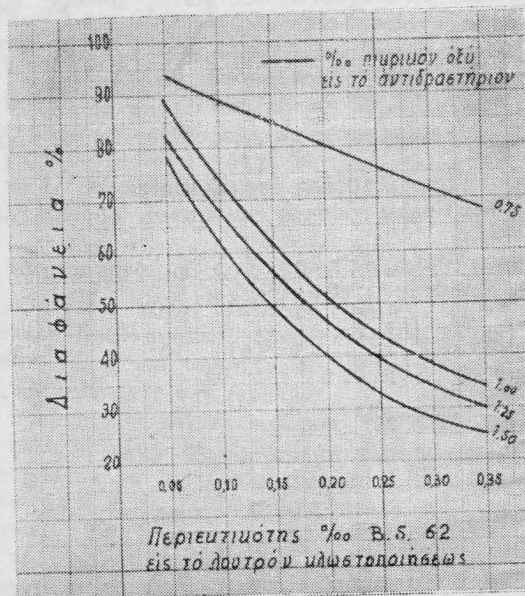
Ἡ Π πικράτ εὐρίσκεται ἐν μέρει ὑπὸ ἀδιά-
B.S. 62

λυτον καὶ ἐν μέρει ὑπὸ διαλυτὴν μορφήν. Ἡ τελευ-
ταία (κεκορεσμένον διάλυμα) πρέπει εἰς ἐκάστην
θερμοκρασίαν νά εἶναι σταθερά. Ὡς ἐκ τούτου ὅταν
αὐξάνῃ ἡ περιεκτικότης τοῦ μέσου κατακρημνίσεως

$\left[\Pi_{\text{πικρ. ὀξ.}} \right]$ ἐν τῷ μίγματι θὰ μειοῦται ἐκείνη τῆς

κατακρημνιζομένης οὐσίας $\left[\Pi_{\text{B.S. 62}} \right]$ καὶ ἡ κατα-

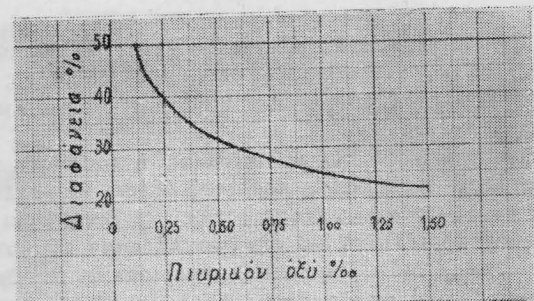
κρημνις θὰ γίνεταί τελειότερα μὲ αὐξήσιν τῆς εὐ-
παθείας τῆς ἀντιδράσεως. Τοῦτο πράγματι παρατη-
ρεῖται (Σχῆμα 8).



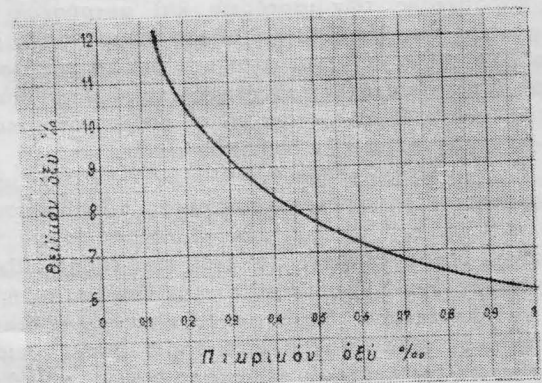
Σχῆμα 8. Διαφάνεια μίγματος (1:1) λουτροῦ κλωστοποιήσεως μὲ
B.S. 62 καὶ ὕδαρος διαλύματος πικρικοῦ ὀξέος εἰς 20°C ὡς συνάρ-
τησις τῆς περιεκτικότητος τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν.

Ἡ περιεκτικότης τοῦ μίγματος εἰς πικρικὸν ὀξύ
δὲν δύναται νά αὐξηθῇ πέραν ὠρισμένου ὁρίου
ἐκ κινδύνου κατακρημνίσεως τοῦ αὐτουσίῳ ὀξέος,
ἂφ' ἑνὸς μὲν διότι ἡ φυσικὴ του διαλυτότης (?) εἶναι
μικρά (1,2% εἰς θερμοκρασίαν δωματίου) καὶ ἂφ' ἑτέ-
ρου ἐπειδὴ μειοῦται περαιτέρω σημαντικῶς ἐν τῷ
μίγματι λόγω τῆς παρουσίας τοῦ θειικοῦ ὀξέος καὶ
θειικοῦ νατρίου τοῦ λουτροῦ κλωστοποιήσεως. Ὁ

προσδιορισμὸς τῆς διαλυτότητος τοῦ πικρικοῦ ὀξέος
ἐντὸς κατὰ τὸ μᾶλλον καὶ ἥττον ἀραιωμένου λου-
τροῦ κλωστοποιήσεως γνωστῆς συνθέσεως ἐγένετο
ὀπτικῶς διὰ μετρήσεως τῆς διαφανείας τοῦ κεκορε-
σμένου καὶ διηθημένου μίγματος εἰς 460 μ.μ. μετὰ
ἀναγωγῆς τῶν ἀποτελεσμάτων εἰς τὴν διαφάνειαν
ὕδαρος διαλύματος πικρικοῦ ὀξέος γνωστῆς περιε-
κτικότητος εἰς τὸ αὐτὸ μήκος κύματος (Σχῆματα
9 καὶ 10)



Σχῆμα 9. Διαφάνεια ὕδαρος διαλύματος πικρικοῦ ὀξέος εἰς 460 μ.μ.
ὡς συνάρτησις τῆς περιεκτικότητός του.



Σχῆμα 10. Διαλυτότης τοῦ πικρικοῦ ὀξέος εἰς 20°C ἐντὸς ἀραιοῦ
λουτροῦ κλωστοποιήσεως ὡς συνάρτησις τῆς περιεκτικότητός του
εἰς θειικὸν ὀξύ.

Ἡ διαλυτότης τοῦ πικρικοῦ ὀξέος εἰς τὸ
ἀραιωμένον λουτρόν κλωστοποιήσεως καὶ 20°C

$\left[\delta_{\text{πικρ. ὀξ. εἰς ἄρ. λουτρ. κλπ.}} \right]$ συναρτῆσαι τῆς πε-
ριεκτικότητος τοῦ μίγματος εἰς θειικὸν ὀξύ
 $\left[\Pi_{\text{H}_2\text{SO}_4 \% \text{ μιν.}} \right]$ ἀποδίδεται κατὰ προσέγγισιν εἰς
τὴν ἐξετασθεῖσαν περιοχὴν διὰ τοῦ τύπου :

$$\left[\delta_{\text{πικρ. ὀξ. εἰς ἄρ. λουτρ. κλ.}} \right] 20^{\circ} \% =$$

$$\frac{225}{\left[\Pi_{\text{H}_2\text{SO}_4 \% \text{ μιν.}} \right]^3} \quad (4)$$

Πίναξ 3.

Χρησιμοποιηθείς όγκος λουτρού κλωστούσεως	Χρησιμοποιηθείς όγκος διαλύμ. πικρικού όξέος	H ₂ SO ₄ % μίγματος	Όριον πικρ. όξ. % μίγματος	Όριον πικρ. όξ. % προσθήκης
4	2	8,7	0,35	1,25
3	2	7,9	0,46	1,35
2	2	6,8	0,70	1,60
2	3	5,5	1,35	2,50
2	4	4,7	2,10	3,45

Έκ του τύπου αυτού υπολογίζεται ή ανωτάτη επιτρεπόμενη περιεκτικότης πικρικού όξέος εις τὸ προστιθέμενον διάλυμα ὡς ἐξῆς διὰ διάφορα μίγματα (βλ. πίναξ 3).

Ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος ή προσθήκη περισσοτέρου διαλύματος πικρικού όξέος ἐν σχέσει πρὸς τὸ λουτρόν κλωστοποιήσεως με Berol Spin 62 εἶναι διττῶς εὐνοϊκὴ διὰ τὴν συμπλήρωσιν τῆς κατακρημνίσεως, διότι ἐξασφαλίζει περίσσειαν ἀντιδραστηρίου ὄχι μόνον εις ὅγκον ἀλλὰ καὶ εις περιεκτικότητα.

Ἡ ὀρθότης τῶν ἐνδείξεων τοῦ πίνακος 3 ὡς πρὸς ἐνδεχομένην κατακρημνίσιν πικρικού όξέος ἠλέγχθη διὰ παρασκευῆς τῶν μαρτύρων καὶ μετρήσεως τῆς διαφανείας τῶν εις 20°C καὶ μήκος κύματος 580 μ.μ. Παρ' ὅλα ταῦτα κρίνεται σκόπιμον διὰ λόγους ἀσφαλείας ή περιεκτικότης τοῦ χρησιμοποιουμένου διαλύματος πικρικού όξέος νὰ εἶναι τοῦλάχιστον κατὰ 10—20 % κατωτέρα τῶν δοθεισῶν τιμῶν.

Ἐκ τῶν μέχρι τοῦδε ἐκτεθέντων προκύπτει μετὰ βεβαιότητος, ὅτι ὁ νεφελομετρικὸς προσδιορισμὸς τοῦ B.S. 62 εις τὸ λουτρόν κλωστοποιήσεως διὰ πικρικού όξέος ἀπαιτεῖ ἀφ' ἑνὸς τὴν τήρησιν ἀκριβῶς καθωρισμένων συνθηκῶν κατὰ τὴν κατακρημνίσιν καὶ ἀφ' ἑτέρου τὴν κατασκευὴν καμπύλης διαφανείας τοῦ νεφελώματος (στάνταρτ) βάσει σειρᾶς μετρήσεων ἐπὶ λουτροῦ κλωστοποιήσεως ποικιλοῦσης ἀλλὰ γνωστῆς περιεκτικότητος εις B.S. 62.

Πρὸ τῆς περιγραφῆς τῆς μεθόδου ἐξετάσεως εἶναι ἀνάγκη νὰ δοθῶσι θεωρητικὰ τινὰ στοιχεῖα ὡς πρὸς τὴν καμπύλην διαφανείας τοῦ νεφελώματος τοῦ B.S. 62 πικράτ (στάνταρτ).

Κατὰ τὸν νόμον τοῦ Lambert-Beer (*) ἰσχύει ἐπὶ στιβάδος πάχους 1 ἐκ. περιεχούσης τὸ διάλυμα οὐσίας ἀπορροφῶσης τὸ φῶς ὀρισμένου μήκους κύματος ή ἀκόλουθος σχέσις:

$$[\Delta] = [\Delta]_0 \cdot 10^{-\alpha \cdot \mu \cdot \Pi} \quad (5)$$

$[\Delta]$ = διαφάνεια διαλύματος με ἀπορροφῶσαν οὐσίαν.
 $[\Delta]_0$ = διαφάνεια διαλύματος ἄνευ ἀπορροφῶσης οὐσίας.

$\alpha \mu$ = σταθερὰ ἀπορροφῆσεως τοῦ φωτὸς μήκους κύματος μ .

Π = περιεκτικότης διαλύματος εις ἀπορροφῶσαν οὐσίαν.

Ἐν προκειμένῳ συνήθως ὁ μάρτυς δεικνύει ἐλαφρῶς μειωμένην διαφάνειαν ἔναντι τοῦ ὕδατος, τὸ δὲ νεφέλωμα τοῦ B.S. 62 πικράτ παρουσιάζει διάχυσιν τοῦ φωτὸς καὶ ὀρισμένην διαλυτότητα. Ἐπέρχονται ὡς ἐκ τούτου αἱ ἀκόλουθοι τροποποιήσεις τοῦ τύπου (5).

$$\frac{[\Delta]_{\text{διορ.}}}{[\Delta]_{\text{μαρτ.}}} = \frac{[\Delta]_{\text{εὐρ.}}}{[\Delta]_{\text{μαρτ.}}} \quad (6)$$

$[\Delta]_{\text{διορ.}}$ = διαφάνεια διορθωμένη νεφελώματος B.S. 62 πικράτ.

$[\Delta]_{\text{εὐρ.}}$ = διαφάνεια εὐρεθείσα νεφελώματος B.S. 62 πικράτ.

$[\Delta]_{\text{μαρτ.}}$ = διαφάνεια μάρτυρος (λουτρον κλωστ/σεως καὶ πικρικόν όξύ).

$$[\Delta]_{\text{διορθ.}} = [\Delta]_{\text{εὐρ.}} \cdot 10^{-\frac{\delta \mu \cdot \Pi}{\delta \theta \cdot \text{B.P. } \theta^{\circ}}} \quad (7)$$

$$[\Delta]_{\text{εὐρ.}} = \frac{[\Delta]_{\text{μαρτ.}} \cdot 10^{-\frac{\delta \mu \cdot \Pi}{\delta \theta \cdot \text{B.P. } \theta^{\circ}}}}{[\Delta]_{\text{μαρτ.}}} \quad (7)$$

$[\Delta]_{\text{εὐρ.}}$ = διαφάνεια ὕδατος.

$\delta \mu$ = σταθερὰ διαχύσεως τοῦ φωτὸς μήκους κύματος μ .

$\Pi_{\text{B.S. 62 } \theta^{\circ}}$ = περιεκτικότης μίγματος εις ἀδιάλυτον

B.S. 62 πικράτ ὑπὸ θερμοκρασίαν θ° .

$\Pi_{\text{B.P. } \theta^{\circ}}$ = περιεκτικότης μίγματος εις B.S. 62 πικράτ

(σύνολον) ὑπὸ θερμοκρασίαν θ°

$\Pi_{\text{B.P. } \theta^{\circ}}$ = περιεκτικότης μίγματος εις διαλυτὸν

B.S. 62 πικράτ ὑπὸ θερμοκρασίαν θ°

Ὁ συνδυασμὸς τῶν τύπων (6) καὶ (7) δίδει:

$$[\Delta]_{\text{διορθ.}} = \frac{[\Delta]_{\text{εὐρ.}}}{[\Delta]_{\text{μαρτ.}}} = [\Delta]_{\text{εὐρ.}} \cdot 10^{-\frac{\delta \mu \cdot \Pi_{\text{B.P. } \theta^{\circ}}}{\delta \theta \cdot \text{B.P. } \theta^{\circ}}} \quad (8)$$

Συμφώνως πρὸς τὸν τύπον (3) ἔπεται:

$$\Pi_{\text{B.P. } \theta^{\circ}} = \frac{\Pi_{\text{B.S. 62. πικρ.}}}{K \theta^{\circ}} \quad (9)$$

Ἐπειδὴ χρησιμοποιεῖται σταθερὰ περιεκτικότης πικρικού όξέος εις τὸ μίγμα δύναται νὰ γραφῇ:

$$\frac{\Pi_{\text{πικρ.}}}{K \theta^{\circ}} = \alpha = \text{σταθερὰ} \quad (10)$$

Αὕτη εἰσαγομένη εις τὴν (9) δίδει:

$$\Pi_{\text{B.P. } \theta^{\circ}} = \alpha \cdot \Pi_{\text{B.S. 62}} \quad (11)$$

Ἀπὸ τῆς ἄλλης πλευρᾶς ή μέτρησις τῆς διαφανείας τοῦ νεφελώματος τοῦ B.S. 62 πικράτ γίνεται εις σταθερὰν θερμοκρασίαν ($\theta^{\circ} = 20^{\circ} \text{C}$) καὶ περιεκτικότης πικρικού όξέος. Ἐπομένως ή διαλυτότης (*) αὐτοῦ δέον νὰ εἶναι σταθερά.

$$\Pi_{\text{B.P. } \theta^{\circ}} = \Pi_{\text{B.P. } 20^{\circ} \text{C}} = \beta = \text{σταθερὰ} \quad (12)$$

Δι' εισαγωγής της (11) και (12) εις την (8) και λαμβανομένου υπ' όψιν ότι εις το ηλεκτρικόν φωτόμετρον Leitz η διαφάνεια του υδατος $[\Delta] = 100$ υδ.

προκύπτει:

$$[\Delta]_{\text{διορθ.}} = \frac{[\Delta] \text{ εϋρ.}}{[\Delta] \text{ μαρ.}} = 100 - 10 \frac{-\delta \mu (\alpha. \Pi - \beta)}{B.S. 62} \quad (13)$$

Διά λογαριθμώσεως της (13) λαμβάνεται:

$$\log [\Delta]_{\text{διορθ.}} = \log [\Delta] \text{ εϋρ.} - \log [\Delta] \text{ μαρ.} = 2 - \delta \mu \frac{(\alpha. \Pi - \beta)}{B.S. 62} \quad (14)$$

Η εφαρμογή του νόμου Lambert—Beer υπό την λογαριθμικήν του μορφήν επί της διαφανείας του νεφελώματος του B.S. 62 πικράτ (στάνταρτ) δίδει υπό την προϋπόθεσιν δμ, α, β=σταθεραί συμφώνως πρὸς τὸν τύπον (14) εὐθείαν γραμμὴν. Τοῦτο πρᾶγματι παρατηρεῖται ὑπὸ ὀρισμένης συνθήκας κατακρημνίσεως ἀναφερομένης περαιτέρω.

Πρὸς κατασκευὴν τῆς καμπύλης διαφανείας τοῦ νεφελώματος τοῦ B.S. 62 πικράτ (στάνταρτ) ἐχρησιμοποιήθησαν τὰ ἀκόλουθα:

1) Διηθημένον διὰ φίλτρου Wabag λουτρὸν κλωστοποιήσεως (εἶδ. βάρος 1,270 εἰς 45°C, 12% H₂SO₄, 20% Na₂SO₄ καὶ 0,5% ZnSO₄), τὸ ὁποῖον πρὸς ἀπομάκρυνσιν τυχόν αἰωρουμένου θείου διηθεῖτο ἐκ νέου διὰ σκληροῦ ἡθμοῦ (1^{ου}) (διάμετρος πόρων 1 μ), οὕτως ὥστε ἡ διαφάνειά του εἰς μῆκος κύματος 580 μ.μ. ἀνῆρχετο εἰς 96—99%. Εἰς τοῦτο προσετίθεντο τὰ ὑπολογιζόμενα ποσὰ 1% ὕδατος διαλύματος B.S. 62, πρὸς ἀπόκτησιν διαλυμάτων ὀρισμένης περιεκτικότητος.

2) Ὑδαρὲς διάλυμα πικρικοῦ ὀξέος ὀρισμένης περιεκτικότητος λαμβανόμενον διὰ ζυγίσεως τοῦ ὑπολογιζομένου ποσοῦ καθαροῦ (purum) καὶ ἀνακρυσταλλωμένου πικρικοῦ ὀξέος, διαλύσεως αὐτοῦ εἰς θερμὸν ὕδωρ καὶ συμπληρώσεως διὰ βρασμένου ὕδατος εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην.

Ὁ ἔλεγχος τῆς περιεκτικότητος τοῦ διαλύματος αὐτοῦ εἰς πικρικὸν ὀξύ εἶναι ἐκάστοτε δυνατὸς δι' ὀγκομετρήσεως μὲ δείκτην φαινολοφθαλεῖνην (κατανάλωσις 4,4 κ. ἐ. N/100 NaOH διὰ 10 κ. ἐ. 1% πικρικόν ὀξύ).

Τὰ ἄνω διαλύματα ἐψύχοντο ἐντὸς ὑδρολούτρου εἰς 20°C. Εἰσέγοντο διὰ σιφωνίου 5 (ἢ 10) κ. ἐ. διαλύματος πικρικοῦ ὀξέος 1% (ἢ 3%) εἰς ποτήριον ζέσεως 50 κ. ἐ. καὶ προσετίθεντο διὰ σιφωνίου ὑπὸ ἀνάδευσιν 5 κ. ἐ. λουτρὸν κλωστοποιήσεως μὲ B.S. 62. Ἐκ τῶν μιγμάτων ἐπληροῦντο δοκιμαστικοὶ σωληνίδες τοῦ ηλεκτρικοῦ φωτομέτρου μέχρι ὀρισμένου σημείου, οἷτινες κατόπιν παραμονῆς 30' (ἢ 15') ἐντὸς ὑδρολούτρου 20°C ἐμετροῦντο ὥς πρὸς τὴν διαφάνειάν των.

Ἐκ τοῦ μέσου ὁρου τῶν ἄνω μετρήσεων κατηρτίσθησαν δύο καμπύλαι διαφανείας τοῦ νεφελώματος τοῦ B.S. 62 πικράτ (στάνταρτ) ἐκ τῶν ὁποίων ἡ πρώτη (πίναξ 4, σχῆμα 11) βασίζεται ἐπὶ πολλῶν σειρῶν μετρήσεων, ἀλλὰ παρουσιάζει τὸ μειονέκτημα ὅτι εἰς μεγαλυτέρας περιεκτικότητας B.S. 62 ἀποκλί-

νει τοῦ νόμου Lambert—Beer πρὸς χαμηλωτέρας τιμὰς διαφανείας, ἐνῶ ἡ δευτέρα (πίναξ 5, σχῆμα 12) βασίζεται ἐπὶ μιᾶς σειρᾶς μετρήσεων, ἀλλὰ παρουσιάζει τὰ πλεονεκτήματα ὅτι καὶ εἰς μεγαλυτέρας περιεκτικότητας B.S. 62 ἀκολουθεῖ τὸν νόμον Lambert—Beer καὶ ἀνωτέραν ἀκρίβειαν δεικνύει.

Πίναξ 4. Διορθωμένη διαφάνεια % τοῦ νεφελώματος τοῦ B.S. 62 πικράτ ἐντὸς μίγματος (1:1) 1% πικρικοῦ ὀξέος καὶ λουτροῦ κλωστοποιήσεως μὲ B.S. 62 εἰς 20°C καὶ 30'.

B.S. 62 % εἰς λουτρὸν κλωστοποιήσεως.	B.S. 62 % εἰς μίγμα (1:1)	Διορθωμένη διαφάνεια % τοῦ νεφελώματος τοῦ B.S. 62 πικράτ εἰς 20°C καὶ 30'.
0,025	0,0125	98,1
0,050	0,0250	90,3
0,075	0,0375	83,2
0,100	0,0500	75,7
0,125	0,0625	68,3
0,150	0,0750	61,7
0,200	0,1000	51,8
0,250	0,1250	44,4
0,300	0,1500	38,8
0,350	0,1750	33,9
0,400	0,2000	30,2
0,450	0,2250	27,8
0,500	0,2500	26,0

Πίναξ 5. Διορθωμένη διαφάνεια % τοῦ νεφελώματος τοῦ B.S. 62 πικράτ ἐντὸς μίγματος (2:1) 3% πικρικοῦ ὀξέος καὶ λουτροῦ κλωστοποιήσεως εἰς B.S. 62 εἰς 20°C καὶ 15'.

B.S. 62 % εἰς λουτρὸν κλωστοποιήσεως.	B.S. 62 % εἰς μίγμα (2:1).	Διορθωμένη διαφάνεια % τοῦ νεφελώματος B.S. 62 πικράτ εἰς 20°C καὶ 15'.
0,050	0,0167	86,7
0,100	0,0333	72,4
0,150	0,0500	58,1
0,200	0,0667	49,0
0,250	0,0833	39,8
0,300	0,1000	34,2
0,350	0,1167	28,6
0,400	0,1333	35,5
0,450	0,1500	21,7
0,500	0,1667	18,9

Διὰ τὸ εὐθὺ μέρος τοῦ διαγράμματος (μέχρι 0,25% B.S. 62 εἰς λουτρὸν κλωστοποιήσεως) ἰσχύουσιν οἱ τύποι:

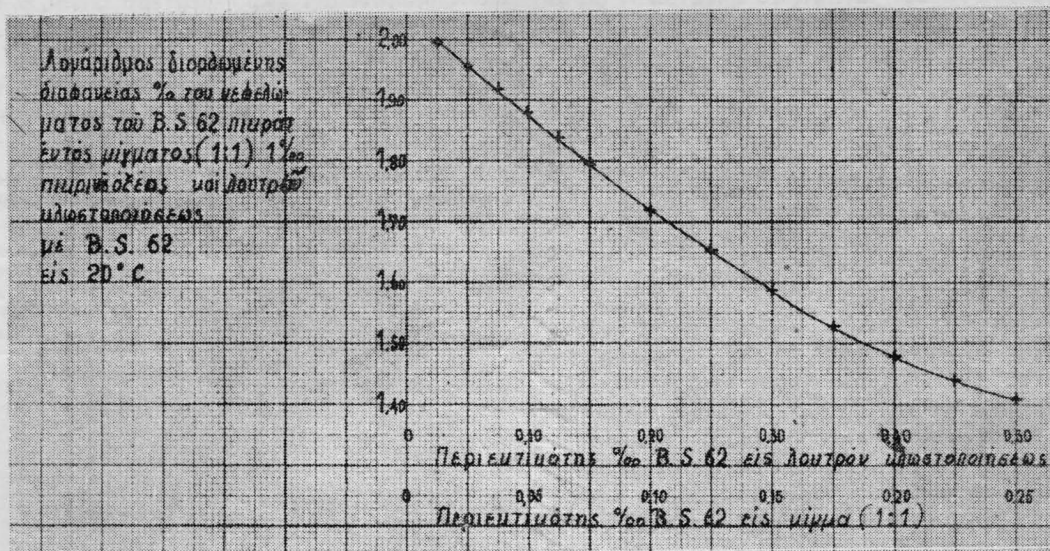
$$\log [\Delta] \text{ διορθ. μίγματος (1:1) ὡς ἄνω καὶ } 20^\circ\text{C} = 2 - 1,548 (\Pi\lambda - 0,022) \quad (17)$$

$$\text{ἢ } \log [\Delta] \text{ διορθ. μίγματος (1:1) ὡς ἄνω καὶ } 20^\circ\text{C} = 2 - 3,096 (\Pi\mu - 0,011) \quad (18)$$

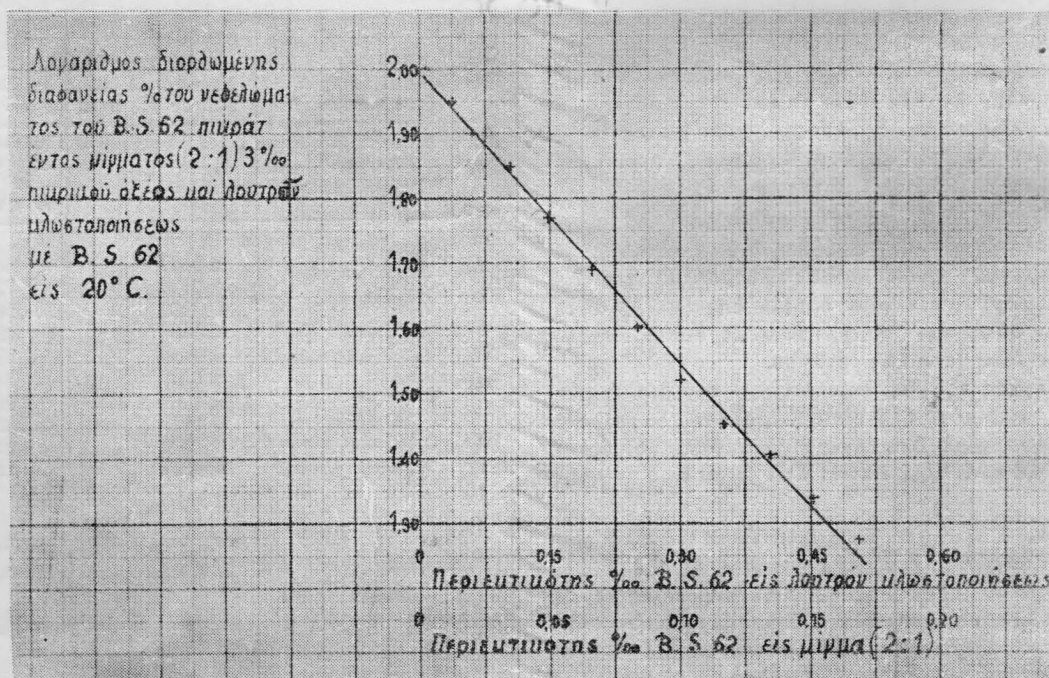
$\Pi\lambda$ = περιεκτικότης % B.S. 62 εἰς λουτρὸν κλωστοποιήσεως,

$\Pi\mu$ = περιεκτικότης % B.S. 62 εἰς μίγμα (1:1). Ἐκ τοῦ τύπου (18) προκύπτει, ὅτι εἰς τὸ ἄνω μίγμα (1:1) καὶ θερμοκρασίαν 20°C εὐρίσκονται 0,011% B.S. 62 ἐν διαλύσει.

Διὰ τὸ εὐθὺ μέρος τοῦ διαγράμματος (μέχρι 0,5% B.S. 62 εἰς λουτρὸν κλωστο/σεως), ἰσχύουσιν οἱ τύποι:



Σχήμα 11. Λογαριθμός διορθωμένης διαφανείας % του νεφελώματος του B.S. 62. πικράτ εντός μίγματος (1 : 1) 1‰ πικρικού όξους και λουτρού κλωστοποιήσεως με B.S. 62 εις 20° C και 30' ως συνάρτησις τῆς περιεκτικότητος εις B.S. 62,



Σχήμα 12. Λογαριθμός τῆς διορθωμένης διαφανείας % του νεφελώματος του B.S. 62 πικράτ εντός μίγματος (2 : 1) 3‰ πικρικού όξους και λουτρού κλωστοποιήσεως με B.S. 62 εις 20° C και 15' ως συνάρτησις τῆς περιεκτικότητος εις B.S. 62.

$\log [\Delta \%$ διορθ. μίγματος (1 : 1) ὡς ἄνω καὶ 20°C = 2—1,550 (Πλ—0,010) (19) ἢ $\log [\Delta \%$ διορθ. μίγμ. (2 : 1) ὡς ἄνω καὶ 20°C = 2—4,650 (Πμ—0,0033) (20)

Πλ=περιεκτικότης % B.S. 62 εις λουτρόν κλωστοποιήσεως

Πμ=περιεκτικότης % B.S. 62 εις μίγμα (2 : 1).

Ὁ συντελεστὴς τοῦ Πμ εἶναι εἰς τὸν τύπον (20)

1,5 φορές μεγαλύτερος παρὰ εἰς τὸν τύπον (18) καὶ ἡ ἀντίδρασις ὡς ἀνεμένετο εὐπαθεστέρα.

Ἐκ τοῦ τύπου (20) προκύπτει, ὅτι εἰς τὸ ἄνω μίγμα (2 : 1) καὶ θερμοκρασίαν 20°C εὐρίσκονται 0,0033 % B.S. 62 ἐν διαλύσει. Τὸ ποσὸν αὐτὸ εἶναι 3,3 φορές μικρότερον ἀπὸ ἐκεῖνον τοῦ τύπου (18). Τοῦτο συμφωνεῖ ἀρκούντως καλῶς μετὰ τὸν νόμον τοῦ

Guldberg καὶ Waage, ἐφόσον ἡ περιεκτικότης εἰς πικρικὸν δὲ εἰς τὸ μίγμα ἠὲξήθη κατὰ 4 φορές (ἀπὸ 0,5 εἰς 2,0 %). Καλύτερα συμφωνία δὲν ἀνεμνετο δεδομένου ὅτι τὸ B.S. 62 δὲν εἶναι ἀπλὴ χημικὴ ἔνωσις, ἀλλὰ μίγμα πολυμερῶν ὁμολόγων.

Βάσει τῆς κτηθείσης πείρας τὸ μέσον ἀπόλυτον σφάλμα τῆς μετρήσεως ἀξάνει περίπου ἀναλογικῶς μὲ τὴν αὐξήσιν τῆς διαφανείας τοῦ νεφελώματος, B.S. 62 πικράτ. Λόγω ὑπάρξεως αὐτῆς τῆς σχέσεως τὸ μέσον σχετικὸν σφάλμα τῆς μετρήσεως χαρακτηρίζει κατὰ ἀπλούστερον τρόπον τὴν ἀκριβείαν τῆς μεθόδου. Τοῦτο εἶναι εἰς παραλλήλους δοκιμὰς τῆς αὐτῆς σειρᾶς $\pm 1-2\%$ καὶ εἰς παραλλήλους δοκιμὰς διαφόρων σειρῶν $\pm 2-4\%$ ἐπὶ τῆς ἐκάστοτε μετρομένης τιμῆς διαφανείας. Κατὰ τὴν θεωρίαν ⁽¹⁾ 68,3%

τῶν ἀτομικῶν σφαλμάτων εἶναι κατώτερα τοῦ μέσου σφάλματος καὶ 95,4% αὐτῶν εἶναι κατώτερα τοῦ διπλασίου μέσου σφάλματος. Εἰς ἀκραίας περιπτώσεις τὸ ἀτομικὸν σφάλμα δύναται ἐπομένως νὰ φθάσῃ μέχρι $\pm 4-8\%$ ἐπὶ τῆς ἐκάστοτε μετρομένης τιμῆς διαφανείας. Ἡ τελευταία τιμὴ σημαίνει ἐπὶ τοῦ λουτροῦ κλωστοποιήσεως εἰς τὸν πίνακα ἀρ. 4 $\pm 0,0125$ ἕως 0,025 % B.S. 62 εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς κλίμακος καὶ $\pm 0,024$ ἕως 0,050 % B.S. 62 εἰς περιεκτικότητα 0,50 % B.S. 62. Τὰ ἀνώτατα αὐτὰ σφάλματα δέον νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν κατὰ τὴν ἐκτίμησιν τῶν δυνατοτήτων τῆς μεθόδου, διότι ἀποτελοῦν τὰ ὅρια ἀκριβείας ἐντὸς τῶν ὁποίων κινεῖται αὕτη.

(Ἡ συνέχεια τῆς παρούσης ἐργασίας δὰ δημοσιευθῇ εἰς προσεχὲς τεῦχος τοῦ περιοδικοῦ τούτου).

Ἡ χρησιμοποίησις τεχνητῶν ἀτμοσφαιρῶν εἰς τὴν διατήρησιν. Τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὑπὸ τὴν στερεάν καὶ ἀέριον αὐτοῦ μορφήν ὡς μέσον διατηρήσεως καὶ προψύξεως. Δυνατότητες ποὺ παρουσιάζει ἡ ἐφαρμογὴ του εἰς τὴν Ἑλλάδα.

ὑπὸ Σωκράτους Α. Καλογερέα

Διάφορα ἀέρια ἀδρανῆ καὶ μὴ ἐκρησμοποιήθησαν κατὰ καιροῦς διὰ τὴν διατήρησιν τροφῶν ἰδίως νωπῶν φρούτων, χυμῶν κλπ. Ἐξ αὐτῶν, μετὰ τῶν ὁποίων συγκαταλέγονται τὸ ἥλιον, τὸ ὕδρον, γόνον, τὰ ἄζωτον καὶ τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, τὴν μεγαλυτέραν πρακτικὴν σημασίαν παρουσιάζουν τὰ δύο τελευταῖα καὶ ἰδίως τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καθόσον ὁ ρόλος τοῦ ἀζώτου ἔχει μᾶλλον περιορισθῇ εἰς τὴν διατήρησιν λιπῶν καὶ ξηρῶν καρπῶν πλουσίῶν εἰς λίπος. Εἶναι ἐπομένως σκόπιμον ὅπως ἐξετασθῇ ἐνταῦθα τὸ πρόβλημα τῆς χρήσεως τῶν ἀδρανῶν ἀερίων εἰς τὴν διατήρησιν γενικῶς καὶ εἰδικώτερον ἐκεῖνο τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὑπὸ τὴν ἀέριον καὶ στερεάν αὐτοῦ μορφήν.

Ἡ ἐφαρμογὴ τῶν ἀδρανῶν ἀερίων εἰς τὴν διατήρησιν θεωρεῖται ὅτι ἀνήκει εἰς τὰς νεωτέρας μεθόδους διατηρήσεως, ἐν τούτοις ἡ μέθοδος αὕτη δὲν εἶναι νέα, δεδομένου ὅτι ἀποτελεῖ συνέχειαν τῶν μεθόδων περικαλύψεως (enrobage) ποὺ ὑπὸ τὴν ἀπλουστεράν των μορφήν (χρησιμοποίησις ἀχύρου, ἄμμου, τύρφης, τέφρας, ἀσβέστου, μέλιτος καὶ γλεῦκος) εἶναι τόσο παλαιά, ὅσον καὶ οἱ παλαιότεροι πολιτισμοὶ τοῦ ἀνθρώπου ⁽¹⁾. Ἡ χρησιμοποίησις τῆς ἀσβέστου λ. χ. διὰ τὴν διατήρησιν τῶν αὐγῶν εἰς τὴν Κίνα θεωρεῖται ὅτι εἶναι ἡλικίας τοῦλάχιστον 10 χιλ. ἐτῶν. Ἀλλὰ καὶ ὑπὸ τὴν ἀέριον αὐτῆς μορφήν (gas storage) ἡ μέθοδος τῆς περικαλύψεως δὲν φαί-

νεται νὰ εἶναι τόσο νέα ὅσον πιστεύεται, διότι ὑπάρχουν συνταγαὶ τοῦ Κασιανοῦ Βάσσου ⁽²⁾ διατηρήσεως σταφυλῶν καὶ σούκων, ἀποδιδόμεναι εἰς τὸν Ταραντῖνον, κατὰ τὰς ὁποίας ἡ διατήρησις ἐπιτυγχάνεται διὰ τοποθετήσεως των εἰς κλειστὰ βαρέλια ἀνωθεν ζυμουμένου γλεῦκος ποὺ οὐσιαστικῶς εἶναι μέθοδοι διατηρήσεως εἰς ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Ὅπως λοιπὸν καὶ εἰς πλείστας ἄλλας περιπτώσεις συγχρόνων ἐφευρέσεων, ἡ ἀρχικὴ ἰδέα τῆς χρησιμοποίησεως τῶν τεχνητῶν ἀτμοσφαιρῶν εἶναι παλαιὰ καὶ μόνον ἡ θεωρία τῆς μεθόδου καὶ ἡ τεχνικὴ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς ὑπέστησαν ἐξέλιξιν, ἀνάλογον μὲ τὴν ἐξέλιξιν ποὺ ὑπέστησαν ἐν τῷ μεταξὺ ἡ ἐπιστήμη καὶ ἡ τεχνικὴ. Ἐκεῖ ποὺ ὡς ὕλικὸν περικαλύψεως ἐκρησμοποιοῦντο ἄλλοτε φυσικὰ προῖόντα ὅπως τὸ ἄχυρον, ἡ τύρφη, ἡ ἄμμος, τὸ μέλι, τὸ γλεῦκος κλπ., σήμερον εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ χρησιμοποιοῦμεν τεχνητὰ καὶ συνθετικὰ ὕλικά ποὺ ἀνταποκρίνονται καλλίτερον πρὸς τὸν σκοπὸν μας ὅχι μόνον ἀπὸ ἀπόψεως ἐμφανίσεως καὶ καθαριότητος, ἀλλὰ καὶ κυρίως ἀπὸ ἀπόψεως συνθηκῶν διατηρήσεως τοῦ προϊόντος, τὸ ὁποῖον ὡς ζωντανὸς ὄργανισμὸς ἔχει ἀνάγκη ἀκόμη καὶ κατὰ τὴν διατήρησιν του εἰς τὴν ἀποθήκην ἐνὸς ἐλαχίστου (minimum) ἱκανοποιήσεως τῶν φυσιολογικῶν του ἀναγκῶν (ἀναπνοῆς κτλ.). Ὑγρὰ ἐπιστρώματα ποὺ ἀφίνουν μικροὺς πόρους, φιλμ ἐκλεκτικῆς διαπερατότητος εἰς τὰ

άερια και τους υδρατμούς και χάρται εμπειρογισμένοι εις ούσας παρεμποδιστικές της αναπτύξεως των μικροοργανισμών ή άλλας δυνάμεις ν' απορροφήσουν τα βλαπτικά προϊόντα της αναπνοής είναι τα σύγχρονα υλικά περιτυλίξεως. Όμοιως την θέσιν των αερίων της ζυμώσεως του γλεύκου ως ατμοσφαιρικής διατηρήσεως έλαβον διάφορα καθαρά άέρια και μίγματα αερίων εις αναλογίας καθωρισμένας και έπακριβώς έλεγχομένους που νά ανταποκρίνονται τελείως προς τας ανάγκας της μεθόδου διά κάθε συγκεκριμένην περίπτωσιν. Μία σύντομος θεωρητική εξέτασις των βασικών στοιχείων της μεθόδου εις τὸ σημερινόν της στάδιον εξέλιξεως θά ήτο έπομένως πολὺ χρήσιμος διά τὴν πλήρη κατανόησιν τοῦ θέματος ἀπὸ τῆς πρακτικῆς πλευρᾶς τῆς χρήσεως τῆς μεθόδου ὅχι μόνον εις τὰς σημερινὰς ἐφαρμογὰς τῆς ἀλλὰ καὶ εις τὰς μελλοντικὰς νέας χρήσεις τῆς.

Οἱ γενικοὶ παράγοντες ποὺ ἐπηρεάζουν τὴν διατήρησιν ἑνὸς νωποῦ προϊόντος (καρποὶ, λαχανικὰ κτλ.) εἶναι ἄφ' ἑνὸς ἡ ἀνάπτυξις τῶν μικροοργανισμῶν καὶ ἄφ' ἑτέρου αἱ φυσιολογικαὶ δράσεις τοῦ προϊόντος αὐτοῦ καθ' ἑαυτοῦ (ἀναπνοή, ἀπώλεια ὕδατος καὶ λοιπαὶ ἐνζυμικαὶ δράσεις ποὺ λαμβάνουν χώραν κατὰ τὴν διατήρησιν τοῦ). Ἡ ἐπιτυχία μιᾶς μεθόδου διατηρήσεως συνίσταται συνεπῶς εις τὴν παρεμπόδισιν τῆς ἀναπτύξεως τῶν πρώτων καὶ εις τὸν περιορισμὸν τῆς ἐντάσεως τῶν δευτέρων εις ἕνα ὅριον ποὺ θά ἐπέτρεπε τὴν ἐξακολούθησιν τῆς ζωῆς τῶν κυττάρων ὁμαλῶς καὶ ὑπὸ χαμηλὴν ἔντασιν, ὅσον τὸ δυνατόν μακρότερον. (Κάθε διατάραξις τῆς ὁμαλῆς πορείας τῶν φυσιολογικῶν λειτουργιῶν τῆς ζωῆς καὶ ἰδίᾳ τῆς ἀναπνοῆς συνεπάγεται ἀτελεῖς δόξιδωσιν τῶν ὕδατανθράκων μὲ παραγωγὴν ἀλκοόλης, ἀκεταλδεϋδης κλπ. ποὺ ἄφ' ἑνὸς ἀλλοιώνουν δυσαρέστως τὴν γεῦσιν τῶν καρπῶν καὶ ἄφ' ἑτέρου προκαλοῦν περαιτέρω ἐσωτερικὰς βλάβας, ποὺ καθιστοῦν τὸ προϊόν μὴ ἐμπορεύσιμον). Τὸ πρῶτον εἶναι σχετικῶς εὐκόλον νὰ ἐπιτευχθῇ καὶ ἐξαρκᾶται ἀπὸ τὰ μέσα ποὺ ἔχομεν εις τὴν διάθεσίν μας (χρησιμοποιοῦντες χαμηλῶν θερμοκρασιῶν, ἀπολυμαντικῶν οὐσιῶν κτλ.). Τὸ δεύτερον ὅμως εἶναι πολὺ δυσκολώτερον διότι ἀπαιτεῖ τὴν ἐπίτευξιν καὶ διατήρησιν μιᾶς δυναμικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ ὄλων ἐκείνων τῶν παραγόντων ποὺ ἐπηρεάζουν τὴν ζωὴν καὶ τὸν θάνατον τῶν κυττάρων. Τὸ πεδίον τοῦτο, τὸ ὁποῖον φαίνεται νὰ εἶναι τὸ ἀσθενὲς σημεῖον τῶν μεθόδων διατηρήσεως, εἶναι ἐπίσης καὶ τὸ πλέον σημαντικὸν διὰ τὸν ἐρευνητὴν, διότι ἐκεῖ προβάλλεται ἐνώπιόν του διαρκῶς καὶ προκλητικῶς τὸ πρόβλημα τοῦ μυστηρίου τῆς ζωῆς ὑπὸ συνεχῶς νέον φῶς. Κάθε πρόοδος ποὺ συντελεῖται εις τὸν τομέα αὐτὸν διὰ τὴν κατανίκησιν μιᾶς ὑπαρχούσης δυσκολίας γεννᾷ αὐτομάτως νέα προβλήματα ποὺ καὶ αὐτὰ μὲ τὴν σειράν των πρέπει νὰ κατανικηθοῦν, καὶ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον αἱ γνώσεις μας εις τὸ πεδίον αὐτὸ τῆς ἐπιστήμης τῆς ζωῆς εὐρύνονται διαρκῶς περισσότερον καὶ περισσότερον.

Ἀναφορικῶς μὲ τὰς ἀπώλειας ὕδατος τῶν καρπῶν εις ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακός ἡ πειραματικὴ ἐργασία τοῦ Emblick^(*) ἔδειξεν ὅτι ὁ συν-

τελεστής ἐξατμίσεως εἶναι 0,53 ἐκείνου τοῦ αἵρος. Εἶναι φυσικὸν λοιπὸν νὰ ἀναμένεται ὅτι καρποὶ διατηρούμενοι εις ἀτμόσφαιραν περιέχουσαν διοξειδίον τοῦ ἀνθρακός εις σημαντικὴν ποσότητα θά ἔχουν πολὺ μικροτέρας ἀπώλειας ὕδατος καὶ βάρους καὶ θά ἔχουν νωποτέραν ἐμφάνισιν ἀπὸ ἐκείνους ποὺ διατηροῦνται εις τὸν αἶρα. Τὸ σημεῖον αὐτὸ εἶναι πολὺ σημαντικὸν διὰ περιοχὰς ἰδίως ξηροῦ κλίματος ὅπως ἐκεῖναι τῆς Ἑλλάδος.

Ὁ ἕτερος καὶ μᾶλλον σημαντικὸς παράγων τῆς ἀναπνοῆς δὲν φαίνεται νὰ ἔχη τόσον καλὰ μελετηθῇ εις τὸ περιβάλλον τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακός ὅπως εις τὸ περιβάλλον τοῦ αἵρος καὶ τοῦ ἀζώτου. Οὕτω ἡ ἀναπνευστικὴ σχέσις $\epsilon = \frac{y}{y_1}$ ὅπου $y =$ ἀνα-

πνοὴ εις ἀτμόσφαιραν ἑνὸς αἵρου καὶ $y_1 =$ ἀναπνοὴ εις τὸν αἶρα, ἔχει τελείως μελετηθῇ ὡς πρὸς τὸ ἀζώτον. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἀζώτου διὰν $\epsilon > 0,5$ τότε οἱ καρποὶ θεωροῦνται ἀκατάλληλοι πρὸς διατήρησιν εις ἀτμόσφαιραν ἀζώτου. Μόνον διὰν $\epsilon < 0,1$ οἱ καρποὶ θεωροῦνται ἐπιδεκτικοὶ καλῆς διατηρήσεως εις ἀτμόσφαιραν ἀζώτου. Σημαντικῆς σημασίας εἶναι καὶ ἡ ἐπιτάχυνσις ἀναπνοῆς (respiratory gradient) $\frac{dy_1}{dx}$ τῆς ὁποίας ἡ τιμὴ εἶναι ἀρνητικὴ διὰ καλῶς διατηρουμένους καρπούς. Σχετικῶς μὲ τὴν ἀναπνοὴν εις ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακός τὰ πειράματα τοῦ Kidd^(*) δείχνουν ὅτι διὰ ἀναλογίας CO_2 ἀπὸ 0—50% ἡ ἐλάττωσις τῆς ἀναπνοῆς εἶναι ἀνάλογος τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τῆς περιεκτικότητος τοῦ CO_2 εις τὸν χῶρον.

Ἐὰν ἀντὶ τοῦ αἵρου CO_2 χρησιμοποιοῦνται ξηροὶ πάγος ὡς πηγὴ τοῦ αἵρου τότε θά ἔχωμεν καὶ τὸ πρόσθετον πλεονέκτημα τῆς ψύξεως. Τὸ παραγόμενον ψύχος κατὰ τὴν ἐξαέρωσιν τοῦ ξηροῦ πάγου ὅχι μόνον θά ἐπιδράσῃ εις τὴν παρεμπόδισιν τῆς δράσεως τῶν μικροοργανισμῶν ἀλλὰ θά ἐπιδράσῃ ἐπίσης ἐπὶ τῆς μειώσεως τῆς ἀναπνοῆς συμφώνως πρὸς τὸν ἀκόλουθον τύπον τοῦ Gore^(*).

$$\log y = \log y_0 + at$$

ὅπου $y = \text{mg CO}_2$ παραγόμενα εις τὴν θερμοκρασίαν t ἀπὸ ἕν χιλιογρ. καρπῶν εις μίαν ὥραν $y_0 = \text{mg. CO}_2$ παραγόμενα εις τὴν θερμ. 0°C . καὶ $a =$ συντελεστής ἐπιταχύνσεως ἀναπνοῆς μὲ τὴν θερμοκρασίαν. Ὁ συντελεστής αὐτὸς εἶναι ὁμοιος πρὸς ἐκεῖνον τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων (Q_{10}) καὶ κυμαίνεται μεταξὺ τῶν τιμῶν 2 καὶ 3 συμφώνως πρὸς τὸν ἐμπειρικὸν κανόνα τοῦ Van't Hoff (διὰ διαφορὰς θερμοκρασιῶν 10°C).

Ἐκτὸς τῆς ἐπιδράσεώς του ἐπὶ τῆς ἀναπνοῆς καὶ ἐξατμίσεως τοῦ ὕδατος, τὸ CO_2 ἐξασκεῖ ἐπίδρασιν ἐπίσης καὶ ἐπὶ τοῦ pH τῶν διατηρουμένων προϊόντων^(*) καὶ ἐπηρεάζει ὡσαύτως μεταβολὰς ποὺ ἔχουν σχέσιν μὲ τὴν διάσπασιν τῆς ταννίνης καὶ ἐξάλειψιν τῆς στυφότητος (ἀχλάδια, δίδσπυρος κτλ.). Ἡ ἐπίδρασις τοῦ CO_2 ἐπὶ τοῦ pH εις τὰ αὐτὰ καὶ τὸ κρέας θεωρεῖται σημαντικὸς παράγων διατηρήσεως. Εἰς τὰ φρούτα γενικῶς ἡ ἐπίδρασις τοῦ CO_2 τείνει πρὸς αὐξήσιν τοῦ pH, εις τὰ αὐτὰ ἀντιθέτως. Ἡ

προτίμησις τοῦ ἀζώτου διὰ τὴν διατήρησιν τῶν λιπῶν ὀφείλεται εἰς τὴν ἐπίδρασιν ποῦ ἔχει τὸ CO_2 ἐπὶ τῆς δξύτητος αὐτῶν.

Ἡ ἐπίδρασις τῶν τεχνητῶν ἀτμοσφαιρῶν καὶ εἰδικώτερον τοῦ CO_2 εἰς τὴν διατήρησιν τῶν προϊόντων εἶναι μᾶλλον σημαντικὴ ὅταν συνδυάζεται αὕτη μὲ τὴν κατάλληλον πρὸς τοῦτο θερμοκρασίαν καὶ ἡ ὁποία διὰ τὸ CO_2 εἶναι περὶ τοὺς 5°C . Ὑπὸ κανονικοῦς ὁρους διατηρήσεως ἡ χρησιμοποίησις τοῦ CO_2 εἰς τὸ κρέας, τὰ ψάρια, τὰ αὐγά, τὰ φρούτα καὶ λαχανικά, τὰ ἄνθη κτλ. αὐξάνει τὸν χρόνον διατηρήσεως ἀπὸ τοῦ διπλασίου ἕως τὸ τετραπλάσιον. Ἡ ἀναλογία τοῦ CO_2 εἰς τὴν τεχνητὴν ἀτμόσφαιραν διαφέρει ἀναλόγως τοῦ εἶδους τοῦ προϊόντος καὶ τῶν λοιπῶν συνθηκῶν διατηρήσεως. Διὰ τὸ κρέας καὶ τὰ ψάρια ἀναλογία 50% θὰ ἦτο καλλίτερα διὰ τὴν παρεμπόδισιν τῆς ἀναπτύξεως τῶν μικροοργανισμῶν ἐπειδὴ ὅμως ἡ ἀναλογία αὕτη εἰς τὸ κρέας ἐπιρεάζει κάπως τὸν χρωματισμὸν προτιμᾶται διὰ τὸ εἶδος τοῦτο ἀναλογία γύρω τοῦ 15%. Διὰ τὴν διατήρησιν τῶν αὐγῶν αἱ ἐν χρήσει μέθοδοι εἶναι δύο εἰδῶν 1) εἰς μικρὰν ἀναλογίαν CO_2 περίπου 2,5% καὶ 2) εἰς μεγάλην ἀναλογίαν CO_2 συνήθως 60%. Ἀμφότεραι αἱ μέθοδοι ἔχουν τὰ ὑπὲρ καὶ τὰ κατὰ αὐτῶν (1). Ὅσον ἀφορᾷ τὰ φρούτα ἡ μεγαλύτερα χρησις τεχνητῶν ἀτμοσφαιρῶν μὲ βάσιν τὸ CO_2 ἔχει γίνεῖ εἰς τὰ μήλα καὶ τὰ ἀχλάδια. Ταῦτα διατηροῦνται γενικῶς εἰς ἀποθήκας ἀεροστεγεῖς ποῦ ἀνοίγουν ἐκ τῶν ἄνω διὰ τὴν εἰσαγωγὴν καὶ ἐξαγωγὴν τῶν καρπῶν. Τὸ πρόσθετον CO_2 εἰς τὸν χῶρον παράγεται ἀπὸ τὴν ἀναπνοὴν τῶν καρπῶν ἡ δὲ ἀναλογία τοῦ διατηρεῖται σταθερὰ καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς διατηρήσεως εἰς τὸ 10—15%. Παραλλήλως τὸ ὀξυγόνον τοῦ ἀέρος διατηρεῖται μειωμένον εἰς τὸ 10% περίπου. Εἰς τὰ φρούτα γενικῶς παρατηρεῖται μεγάλη διαφορά ἀπὸ ποικιλίας εἰς ποικιλίαν ὡς πρὸς τὴν ἀντοχὴν αὐτῶν εἰς ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Σημαντικὰς διαφορὰς παρατηρήσαμεν καὶ ἡμεῖς κατὰ τὰ πειράματά μας εἰς τὴν Ἑλλάδα εἰς ποικιλίας σταφυλῶν καὶ πορτοκαλίων. Τὸ μαῦρο ροζακί λ.χ. παρουσίασε διπλασίαν ἀντοχὴν ἐκείνης ἄλλων ποικιλιῶν εἰς δὲ τὰ γλυκὰ πορτοκάλια (douce) ἡ ἀντοχὴ ὑπερέβαινε κατὰ πολὺ ἐκείνην τῶν ἄλλων ποικιλιῶν (2).

Γενικῶς ἡ χρησιμοποίησις τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος εἰς τὴν διατήρησιν καὶ μεταφορὰν νωπῶν προϊόντων θεωρεῖται ὡς ἱσχυρὰ τοῦλάχιστον σημασίας πρὸς ἐκείνην τῆς προψύξεως (3).

Καὶ ἐφ' ὅσον σήμερον εἰς τοὺς κύκλους τῆς Ἀγροτικῆς Τραπεζῆς συζητεῖται ζωηρῶς τὸ ζήτημα τῆς προσφορωτέρας λύσεως διὰ τὸ ζήτημα τῆς προψύξεως τῶν εἰς τὸ ἐξωτερικὸν ἐξαγομένων νωπῶν φρούτων καὶ λαχανικῶν ὅς μᾶς ἐπιτραπῇ νὰ ἐκφράσωμεν εἰς γενικὰς κάπως γραμμάς τὰς ἀποφύσεις μας ἐπὶ τοῦ σοβαροῦ αὐτοῦ διὰ τὴν χώραν προβλήματος.

Κατ' ἀρχὴν δὲν εἴμεθα γενικὰ σύμφωνοι μὲ τὴν κριτικὴν ποῦ ἔγινε ἐσχάτως εἰς βάρος τῶν «containers». Δὲν ἀμφιβάλλομεν ὅτι ὑπὸ ὠρισμένους ὁρους οἱ «containers» συγκρινόμενοι πρὸς τὰ βαγόνια ψυ-

γεῖα ἀπὸ ἀπόψεως κόστους μονάδος μεταφερομένου προϊόντος θὰ εἶναι κάπως ἀκριβώτεροι, ἀλλὰ ὅμως τοιοῦτου εἶδους ἐπὶ μέρους ὑπολογισμοὶ δὲν εἶναι ἀρκετοὶ διὰ νὰ καθορίσουν τὴν σημασίαν τῆς ὑπηρεσίας τῶν «containers». Αὕτη θὰ πρέπει νὰ κριθῇ συνολικῶς βάσει τοῦ συνόλου ἐξυπηρετήσεως ποῦ προσφέρουν εἰς τὸ ὅλον σύστημα τῆς ἐξαγωγῆς. Ἡ ἰδιοτυπία τοῦ Ἑλληνικοῦ χώρου γενικὰ δὲν προδικάζει ἀπόλυτον ὑπεροχὴν διὰ κανὲν σύστημα μεταφορᾶς καὶ προψύξεως· ὅλα τὰ συστήματα καὶ αἱ μέθοδοι ἔχουν λίγο—πολὺ τὴν θέσιν τους εἰς τὴν Ἑλλάδα ἀρκεῖ οἱ ρόλοι ποῦ τοὺς δίδονται νὰ εἶναι χρονικὰ καὶ γεωγραφικὰ περιορισμένοι καὶ μεταβλητοί. Διὰ σήμερον καὶ διὰ τὸ μεγαλύτερον μέρος τῶν ἐξαγομένων προϊόντων μας τὰ βαγόνια ψυγεῖα καὶ εἰς ἔνα ὠρισμένον ποσοστὸν καὶ οἱ «containers» ἐφοδιασμένοι μὲ εἰδικούς φορητοὺς ἀνεμιστήρες (pre-coolers) εἶναι τὰ ἀπλούστερα καὶ οἰκονομικώτερα μέσα προψύξεως ποῦ ἡμποροῦμεν νὰ ἔχωμεν. Ἐνισχυόμενα τὰ εἶδη αὐτὰ τῆς μεταφορᾶς καὶ προψύξεως καὶ μὲ τὴν δυνατότητα χρησιμοποίησεως ξηροῦ πάγου ἐν συνδυασμῷ μὲ τὸ ἐξαερούμενον διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, θὰ ἀποτελοῦσε ἰδεώδη λύσιν τεχνικῶς καὶ οἰκονομικῶς διὰ τὴν Ἑλληνικὴν πραγματικότητα ποῦ οἱ συνθήκες κλίματος, παραγωγῆς καὶ γεωγραφικῆς θέσεως τὴν κάνουν νὰ διαφέρῃ σημαντικὰ ἐκείνης ἄλλων Εὐρωπαϊκῶν χωρῶν. Τὸ CO_2 ὑπὸ τὴν στερεάν καὶ ἀέριον αὐτοῦ μορφήν εἶναι μοναδικὸν μέσον διατηρήσεως ποῦ συνδυάζει τὰ πλεονεκτήματα τῆς ταχείας ψύξεως μὲ σύγχρονον παραγωγὴν ἀτμοσφαίρας ἐνὸς σχεδὸν ἄδρανους ἀερίου. Εἶναι δηλαδὴ ἔνα μέσον δυναμικόν, εὐθηνόν καὶ εὐκόλου χρήσεως ποῦ εἰς τὰς χεῖρας ἐμπείρων τεχνικῶν θὰ ἡδύνατο νὰ παῖξῃ σπουδαῖον ρόλον εἰς τὴν λύσιν πολλῶν προβλημάτων διατηρήσεως εἰς τὴν Ἑλλάδα, ποῦ ἔως τώρα παραμένουν ἄλυτα, διότι αἱ διάφοροι συμβατικαὶ λύσεις ποῦ ἀντιμετωπίζονται συνήθως ἀπὸ τοὺς ἄρμοδιους «συμφῶνως πρὸς τὰ ἰσχύοντα ἄλλαχοῦ» ἀπαιτοῦν σημαντικὰς δαπάνας καὶ κεφάλαια ἐγκαταστάσεων ποῦ εἶναι δύσκολον νὰ ἐξευρεθοῦν. Τὸ ὅτι τοιαῦται δαπανηραὶ ἐγκαταστάσεις ὑπάρχουν ἄλλαχοῦ, ὅπου ἰσχύουν ἐντελῶς ἄλλοι ὁροι καὶ ὅπου ἔγιναν ἄλλωστε εἰς ἐποχὴν ποῦ ὁ ξηρὸς πάγος ἦτο ἄγνωστος ἢ πολὺ δαπανηρὸς, δὲν ἔπεται ὅτι καὶ ἡ Ἑλλὰς ὀφείλει νὰ ἀκολουθήσῃ ἀναγκαίως τὴν ἰδίαν ὁδόν. Τὸ κακὸν εἶναι ὅτι διὰ νὰ προταθοῦν συμβατικαὶ λύσεις «κατὰ τὰ ἄλλαχοῦ ἰσχύοντα» ποῦ κατὰ κανόνα δὲν συνεπάγονται καὶ συγκεκριμένην εὐθύνην διὰ τὸν προτείνοντα, δὲν χρειάζεται οὔτε θάρρος οὔτε ἐξαιρετικὴ γνῶσις, ἰδίως μάλιστα ὅταν ἡ πρότασις δὲν συνοδεύεται καὶ μὲ κριτικὴν ἀνάλυσιν τῶν νέων συνθηκῶν ὑπὸ τὰς ὁποίας θὰ πρέπει αὕτη νὰ ἐφαρμοσθῇ. Διὰ νὰ ἐμφανισθῇ ὅμως μία λύσις πρωτότυπος χρειάζεται ὁ εἰσηγητὴς τῆς νὰ ἔχη ὄχι μόνον βαθεῖαν γνῶσιν τοῦ ζητήματος ἀλλὰ καὶ ἐξαιρετικὴν ἠθικὴν τόλμην, δεδομένου ὅτι αὐτομάτως οὗτος ἀναλαμβάνει ἐξ ὀλοκλήρου τὴν εὐθύνην τῆς προτάσεώς του. Τόσον τὸ κράτος ὅσον καὶ ἡ ἰδιωτικὴ πρωτοβουλία εἰς τὴν Ἑλλάδα σπανίως ἐνεθάρρυναν τοιαύτας τάσεις πρωτοτυπίας ἐκ μέρους

τῶν τεχνικῶν τοὺς καὶ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον τὸ πεδὶον παραμένει ἐλευθέρων εἰς τοὺς συντηρητικοὺς «ἀπὸ καθέδρας» τεχνικοὺς μὲ τὴν περιωρισμένην γνῶσιν καὶ φαντασίαν νὰ προτείνουν λύσεις συμβατικές καὶ κατὰ κανόνα δαπανηρὰς διὰ τὴν χώραν. Τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι ἢ νὰ μὴ γίνεταί τίποτε διότι αἱ προτεινόμεναι λύσεις εἶναι πολὺ δαπανηραὶ ἢ νὰ γίνεταί κάτι ποὺ δὲν θὰ ἔπρεπε τίς περισσότερες φορὲς νὰ εἶχε γίνει. Ἦταν καιρὸς πλέον νὰ γίνῃ κάτι καὶ ἐπὶ τοῦ ζητήματος αὐτοῦ καὶ ἐγὼ προσωπικῶς ποὺ παρακολουθῶ πάντα μὲ συγκίνησιν κάθε τι καλὸν ποὺ σημειώνεται στὸν τόπο μας, διακρίνω μὲ χαρὰ μεγάλη, ἀπὸ τὴν κίνησιν τῶν Τεχνικῶν τῆς Ἑλλάδος, ἰδίως τῶν μηχανικῶν καὶ χημικῶν, ὅτι ἔρχεται ἡ στιγμή, ποὺ οἱ νεώτεροι Ἕλληνες τεχνικοὶ θὰ παίξουν ὑπεύθυνον ρόλον εἰς τὰς τύχας τῆς χώρας μας, ὅχι ἀπλῶς μόνον ὡς ἐκτελεσταὶ ἀλλὰ ὡς πρωτότυποι δημιουργοί.

Ἐπανερχόμενοι εἰς τὸ ζήτημα τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ CO_2 ὑπὸ τὴν στερεάν καὶ ἀέριον αὐτοῦ μορφήν παραθέτομεν τὰς κάτωθι συγκεκριμένας περιπτώσεις εἰς τὰς ὁποίας κατόπιν πειραματισμοῦ ἐπέισθημεν ὅτι ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ εἰς τὴν Ἑλλάδα θὰ ᾔτο ἐπωφελής.

1) Πρόψυξις φθαρτῶν καὶ ἰδίως νωπῶν προϊόντων ἐξαγωγῆς⁽¹⁰⁾.

2) Πρόψυξις γάλακτος⁽¹¹⁾.

3) Ἐπίσπευσις ὀριμάνσεως τυροῦ⁽¹¹⁾.

4) Διατήρησις κρέατος καὶ ψαριῶν⁽¹⁰⁾.

5) Διατήρησις μὴ τελείως ἀπεξηραμένων προϊόντων⁽¹²⁾.

Δὲν κρίνομεν σκόπιμον ὅπως ἐπεκταθῶμεν περὶ σσότερον ἐπὶ τῶν ἀνωτέρω περιπτώσεων δεδομένου ὅτι αἱ σχετικαὶ ἔρευναι ἡμῶν ἔχουν ἤδη δημοσιευθῇ εἰς τὴν Ἀγγλικήν, ἀνάπτυκα δὲ τῶν ἐργασιῶν μας εὐρίσκονται εἰς τὴν βιβλιοθήκην τῆς Ἐνώσεως τῶν Ἑλλήνων Χημικῶν. Ὑπὸ τοὺς ὅρους ποὺ θὰ ἐλάμβανε χώραν ἡ πρόψυξις τῶν φρούτων εἰς τὴν Ἑλλάδα ἡ ψυκτικὴ δύναμις τοῦ ξηροῦ πάγου θὰ πρέπει νὰ εἶναι 10—15 φορὰς μεγαλυτέρα ἐκείνης τοῦ κοινοῦ πάγου, ἐνῶ ἡ διατηρητικὴ τοῦ δύναμις, θὰ εἶναι ἀκόμη μεγαλυτέρα. Λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν καὶ τῶν ἄλλων πλεονεκτημάτων τοῦ ξηροῦ πάγου⁽¹³⁾ (ἐξοικονόμησις χώρου φορτώσεως, ἐξοικονόμησις ναύλων, ταχύτης ψύξεως ἀποφυγὴ ἀνανεώσεως τοῦ πάγου κατὰ τὴν διαδρομὴν κτλ.) εὐρίσκομεν ὅτι ἡ χρησιμοποίησις τοῦ ξηροῦ πάγου διὰ τὴν πρόψυξιν καὶ μεταφορὰν τῶν νωπῶν προϊόντων εἰς τὸ ἐξωτερικὸν θὰ εἶναι ὅχι μόνον ἡ τεχνικῶς καλλιτέρα λύσις ἀλλὰ καὶ ἡ οἰκονομικῶς μᾶλλον συμφέρουσα⁽¹⁴⁾.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) **Καλογερέα Σωκρ. Α.:** «On the History of Food Preservation» Scientific Monthly vol. LXXI No 6 Dec. 1950.
- 2) **Κασσιανὸς Βάσσος :** «Γεωπονικά» σελ. 80. Ἐκδοσις Ὑπουργείου Γεωργίας 1930.
- 3) **Embllick Ed. :** «Untersuchungen über die Gaslagerung von Obst und Gemüse». Zeitschrift für die gesamte Kälte Industrie vol. 43 p. 1—11 (1936).
- 4) **Kidd Franklin :** «The Controlling Influence of carbon dioxide on Respiration», Proc. Roy. Soc. B. vol. 89. p. 136 1916 London.
- 5) **Gore H. C. :** «Studies on Fruit Respiration» U.S. Dept. of Agr. Bur of Chem. Bull. 142, 1911.
- 6) **Thornton Norwood C. :** The Influence of CO_2 on the acidity of plant tissue». Boyce Thompson Inst. vol. 5. p. 403. 1933.
- 7) **Brooks J. :** «Eggs» Food Science p. 42. Symposium on quality and preservation of foods. Cambridge University Press 1952.
- 8) **Καλογερέα Σωκράτους Α. :** «Πειράματα διατηρήσεως σταφυλῶν καὶ ἄλλων φρούτων εἰς τεχνητὰς ἀτμοσφαιράς» Ἀκαδημία Ἀθηνῶν Ἰούλιος 13 — 1935.
- 9) **Καλογερέα Σωκρ. Α. :** «Conservation des fruits et legumes notamment pendant le transport.» Rapport general au 5eme Congrès International de Chimie et des Industries Agricoles. Schevenigne Holland 1939
- 10) **Καλογερέα Σωκρ. Α. :** «Use of dry ice and carbon dioxide gas for food Preservation» Refrigerating Engineering. May 1949.
- 11) **Καλογερέα Σωκρ. Α. καὶ Α. J. Gelpi :** «Experiments on the use of CO_2 on ripening cheese». La Acad. Sci Vol. XIV Nov. 1951 p. 45—54.
- 12) **Καλογερέα Σωκρ. Α. :** «A new Method of preservation of rough rice by gas storage». Rice Journal Febr. 1955.
- 13) Trockeneis für den Transport leichtverderblichen Güter in Eisenbahn-Küllwagons. Kälte Augsburg. Febr. 1940 Heft. 2.
- 14) **Καλογερέα Σωκράτης :** «Τὸ τεχνικὸν ψυχρὸς καὶ αἱ δυνατότητες τῆς χρήσεως ξηροῦ πάγου διὰ τὴν ἐξαγωγὴν τῶν νωπῶν μας προϊόντων εἰς τὸ ἐξωτερικόν». Τεχνικά Χρονικά Τομ. 32. 1933.

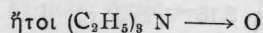
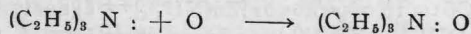
Χηλικοί ενώσεις. Σημασία αὐτῶν εἰς τὴν διατροφήν φυτῶν καὶ ζώων

ὑπὸ Κ. Μπέζα

Ὡς γνωστὸν εἰς τὰς συμπλόκους ενώσεις ἔχομεν σχηματισμὸν ἡμιπολικῶν δεσμῶν μεταξὺ τοῦ κεντρικοῦ ατόμου καὶ τῶν συνδεομένων πρὸς αὐτὸ ατόμων.

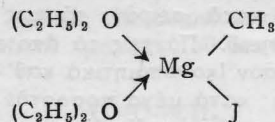
Κατὰ τὸν σχηματισμὸν ἡμιπολικοῦ δεσμοῦ ἔχομεν προσφορὰν ἑνὸς ζεύγους ἡλεκτρονίων ἐκ μέρους ἑνὸς ἐκ τῶν συνδεομένων ατόμων (δότης) πρὸς τὸ ἕτερον (δέκτης). Οὕτω τὸ ζεῦγος αὐτὸ τῶν ἡλεκτρονίων καθίσταται κοινὸν διὰ ἀμφότερα τὰ συνδεόμενα ἄτομα. Ἐπομένως εἶναι ἀπαραίτητος ἡ ὑπαρξὶς ἑνὸς μονήρους ζεύγους ἡλεκτρονίων εἰς τὸν δότην. Ὁ ἀριθμὸς ἡλεκτρονίων σθένους τοῦ τελευταίου παραμένει σταθερὸς, ἐνῶ ἀντιστοίχως ὁ ἀριθμὸς ἡλεκτρονίων σθένους τοῦ δέκτης αὐξάνεται κατὰ δύο, ὁπότε ὁ δέκτης θὰ πρέπει νὰ ἔχη κατάλληλον χώρον εἰς τὴν στιβάδα σθένους του, ὥστε νὰ δεχθῇ τὰ δύο αὐτὰ ἡλεκτρόνια. Τοῦτο δύναται νὰ γίνῃ κατὰ τοὺς ἐξῆς τρόπους (1):

1) Ὁ δέκτης νὰ εἶναι ἀκόρεστον μεμονωμένον δισθενὲς ἄτομον π.χ. O, S ἔχον μόνον 6 ἡλεκτρόνια σθένους π.χ.



Εἰς τὰς ενώσεις αὐτάς ὁ ἡμιπολικὸς δεσμὸς εἶναι ἐξαιρετικὰ ἰσχυρὸς.

2) Ὁ δέκτης πρέπει νὰ ἔχη ἀσυμπλήρωτον ὀκτάδα ἀπὸ ὁμοιοπολικῶς συνεισφερόμενα ἡλεκτρόνια ὅπως τὸ Mg εἰς τὸ CH_3-Mg-J ὅπου τοῦτο συγκρατεῖ ἀπὸ κοινοῦ μὲ τὸ μεθύλιον καὶ τὸ J, 4 ἡλεκτρόνια. Αἱ ενώσεις αὐταὶ ἂν καὶ δὲν εἶναι τόσον ἀσταθεῖς, δύνανται ὅμως νὰ σχηματίσουν σύμπλοκα ὅπως τὸ

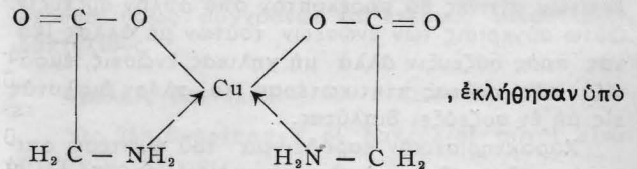


3) Ὁ δέκτης δύναται νὰ εἶναι σταθερὸν κατιὸν ὅπως Na^+ , Zn^{++} , τὸ ὁποῖον καίτοι ἔχει συμπληρωμένην ἐξωτερικὴν στιβάδα ἀπὸ 8 ἢ 18 ἡλεκτρόνια, δύναται νὰ μερισθῇ μίαν ἄλλην πλήρη δμάδα σθένους ἀπὸ 8 ἢ περισσότερα ἡλεκτρόνια ὅπως κατὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ $[Zn(NH_3)_4]^{++}$.

4) Δεδομένου ὅτι ἡ ὀκτάς δὲν εἶναι ἡ μόνη σταθερὰ δομὴ, καθ' ὅσον εἰς τινὰ ἄτομα ἢ στιβάς σθένους δύναται νὰ συμπεριλάβῃ 12 ἢ καὶ 16 ἡλεκτρόνια, ἄτομον μὲ συμπληρωμένην ὀκτάδα δύναται νὰ ἐμφανισθῇ ὡς δέκτης, αὐξάνον οὕτω τὸν ἀριθμὸν ἡλεκτρονίων τῆς στιβάδος σθένους του. Π.χ. κατὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ SiF_4 εἰς K_2SiF_6 , ὁ ἀριθμὸς τῶν ἡλεκτρονίων σθένους τοῦ Si αὐξάνει ἀπὸ 8 εἰς 12.

Εἰς τὰς ἀνωτέρω περιγραφείσας ενώσεις δότης καὶ δέκτης ἀποτελοῦν τμήματα δύο μέχρι τοῦδε ἐλευθέρων σωματιδίων (μορίων, ατόμων κλπ.).

Ἐνίοτε ὅμως εἶναι δυνατόν ὁ ἡμιπολικὸς δεσμὸς νὰ λάβῃ χώραν μεταξὺ δύο ατόμων, τὰ ὁποῖα ἤδη ἀποτελοῦν συστατικὰ τοῦ αὐτοῦ μορίου. Αἱ οὕτω σχηματιζόμεναι ενώσεις, αἱ ὁποῖαι θὰ περιέχουν ὁπωσδήποτε εἰς τὸ μόριόν των δακτύλιον ὡς π.χ.



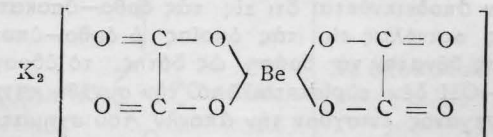
τοῦ Morgan (2) χηλικοί ενώσεις (Chelate compounds).

Ὁ καθηγητὴς Morgan χρησιμοποιεῖ τὸν ὅρον χήλῃσις (chelation)* δι' ὅλους τοὺς δακτυλίους τοὺς περιέχοντας ἡμιπολικοὺς δεσμούς. Ὁ ὅρος ὅμως οὕτως ἔχει γενικευθεῖ, περιλαμβάνον καὶ δακτυλίους ἐκ μόνον ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν. Ἡ ὑπαρξὶς τῶν ἐνώσεων αὐτῶν ἡγνοεῖτο ἐπὶ ἀρκετὸν χρονικὸν διάστημα καὶ τοῦτο διότι τὸ μόριόν των ἦτο δυνατόν νὰ παρασταθῇ ὑπὸ μορφήν ἀνοικτῆς αλύσου, χωρὶς παραδοχὴν ὑπάρξεως ἡμιπολικοῦ δεσμοῦ. Αἱ ενώσεις αὗται ἀποτελοῦν σταθερὰ συγκροτήματα, καθ' ὅσον καὶ ἔαν παύσῃ ὑπάρχων ὁ ἡμιπολικὸς δεσμὸς, τὸ μόριον διατηρεῖται διὰ τῶν ὑπαρχόντων ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν.

Ἡ διαπίστωσις ὑπάρξεως εἰς τι μόριον χηλικοῦ δακτυλίου (chelate ring) ἀποτελεῖ δύσκολον πρόβλημα, ἀντιμετωπιζόμενον ἐκάστοτε μὲ τὰς παρεχόμενας δυνατότητας. Ἐκ τῶν χρησιμοποιουμένων μεθόδων ἀναφέρονται αἱ κάτωθι:

α) Εἰς τὰ μεταλλικὰ παράγωγα ἀρκεῖ κυρίως νὰ δειχθῇ, ὅτι τὸ μέταλλον δὲν εὑρίσκεται ὑπὸ μορφήν ἰόντος, ὁπότε εἴτε τὸ ὅλον μόριον εἶναι ὁμοιοπολικὸν ἢ ἔαν εἶναι ἰοντισμένον, ἀρκεῖ τότε νὰ δειχθῇ, ὅτι τὸ μέταλλον εἶναι συστατικὸν συμπλόκου ἰόντος περιλαμβάνοντος χηλικὸν δακτύλιον.

β) Εἰς τὰ σύμπλοκα ἅλατα τοῦ τύπου:



δισθενὲς ἀνιὸν ὅπως τὸ $C_2O_4^{--}$ ἀποδεικνύεται ὅτι εἶναι ὁμοιοπολικῶς ἠνωμένον πρὸς τὸ κεντρικὸν ἄτομον ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι τὸ σύμπλοκον δὲν δίδει

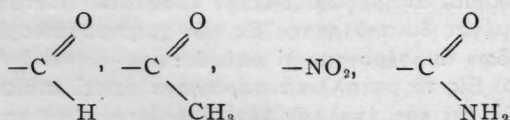
* Ὁ ὅρος προήλθε ἐκ τοῦ ἑλληνικοῦ χηλή.

αντιδράσεις του ανιόντος αυτού. Διαπιστώνεται δε ο σχηματισμός δακτυλίου εκ του ότι η συμπλήρωση του αριθμού συντάξεως του κεντρικού ατόμου προϋποθέτει άπασχόλησιν της δξαλικής ρίζης εις δύο θέσεις αυτού.

Η δημιουργία χηλικού δακτυλίου μέσω ατόμου υδρογόνου θα εξαρτηθῇ ἀπ' τὴν δυνατότητα τούτου νὰ σχηματίσῃ δεύτερον δεσμὸν (ἡμιπολικὸν χαρακτήρος) μ' ἕνα ἄλλο ἄτομον τοῦ αὐτοῦ μορίου. Ἐν τῇ αὐτῇ περιπτώσει τὸ μόριον τοῦτο δὲν εἶναι πλέον ἱκανὸν νὰ ὑποστῇ σύζευξιν (association). Δεδομένου ὅτι τὸ υδρογόνον εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν εὐρίσκεται συνήθως ὡς ὕδροξύλιον, τούτεστιν ὑπὸ μορφήν εὐνοοῦσαν τὴν σύζευξιν, εἶναι φανερόν, ὅτι αἱ ιδιότητες τῆς ἐνώσεως ταύτης θὰ εἶναι οὐσιωδῶς διάφοροι εἰς περίπτωσιν σχηματισμοῦ δακτυλίου, ἐκείων αἵτινες θὰ προέκυπτον ἀπὸ ἀπλῆν σύζευξιν. Οὕτω σύγκρισις τῶν ἐνώσεων τούτων μετ' ἄλλας ἱκανὰς πρὸς σύζευξιν ἀλλὰ μὴ χηλικὰς ἐνώσεις, ἐμφανίζει τὰς πρώτας πτητικώτερας καὶ πλέον διαλυτὰς εἰς μὴ ἐν συζεύξει διαλύτας.

Χαρακτηριστικὸν παράδειγμα τοῦ ἀνωτέρω φαινομένου ἀπαντᾷται εἰς ἀρωματικὰ ἰσομερῆ ὅπου τὰ μέτα—καὶ πάρα—ἰσομερῆ πολυμερίζονται, ἐνῶ τὰ ὀρθο—ῶχι. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι εἰς τὰ ὀρθο—παράγωγα ἔχομεν σχηματισμὸν χηλικοῦ δακτυλίου μέσω τοῦ ατόμου υδρογόνου λόγω τῆς ἀμέσου γεινιάσεως δέκτου καὶ δότου (ortho effect). Τοιαύτην συμπεριφορὰν δεικνύουν ἡ νιτροφαινόλη, ἡ σαλικυλικὴ ἄλδεϋδη, ὁ σαλικυλικὸς μεθυλεστήρ, τὸ νιτροακετανιλίδιον κ.ά. Ἡ μὴ ἐμφάνισις πολυμερισμοῦ δὲν εἶναι δυνατόν νὰ θεωρηθῇ ὡς ἐπαρκὲς κριτήριον σχηματισμοῦ χηλικοῦ δακτυλίου. Ἐν συνδυασμῷ ὅμως μετ' ἄλλα πειραματικὰ δεδομένα, δύναται νὰ στηρίξη τοιαύτην ὑπόθεσιν.

Περισσότερα δεδομένα παρέχονται διὰ τῆς ὑπερύθρου φασματοσκοπίας. Οὕτω ὁ Wulf καὶ οἱ συνεργάται του (3) ἔδειξαν ὅτι ἀραιὰ διαλύματα φαινολῶν περιεχουσῶν ὡς ὀρθο—ὑποκαταστάτας ὁμάδας ὅπως



καὶ γενικῶς οἵανδήποτε ὁμάδα δυναμένην νὰ δράσῃ ὡς δότης ἡλεκτρονίων δὲν ἐμφανίζουν εἰς τὸ ὑπερύθρον ἀπορρόφησιν χαρακτηριστικὴν τῆς ὕδροξυ—ὁμάδος. Ἀντιθέτως παρουσιάζεται ἀπορρόφησις εἰς τὰ μέτα—καὶ πάρα ἰσομερῆ (4,5). Ἐκ τῶν ἀνωτέρω δεδομένων ἀποδεικνύεται ὅτι εἰς τὰς ὀρθο—ὑποκατεστημένας φαινόλας εἰς τὰς ὁποίας ὁ ὀρθο—ὑποκαταστάτης δύναται νὰ δράσῃ ὡς δότης, τὸ υδρογόνον τοῦ —OH δὲν εὐρίσκεται ὑπὸ τὴν συνήθη κατάστασιν, γεγονὸς ἐνισχυὸν τὴν ἄποψιν τοῦ σχηματισμοῦ χηλικοῦ δακτυλίου. Δέον νὰ τονισθῇ, ὅτι ἡ σύζευξις τῶν μέτα καὶ πάρα ἰσομερῶν εἰς ἀραιὰ διαλύματα τῶν, δὲν δύναται νὰ ἐξαλείψῃ τελείως τὴν ταίναν ἀπορροφήσεως τοῦ ὕδροξυλίου, καθ' ὅσον θὰ ὑπάρχῃ ἔστω καὶ ἕν ὕδροξύλιον ἐλεύθερον.

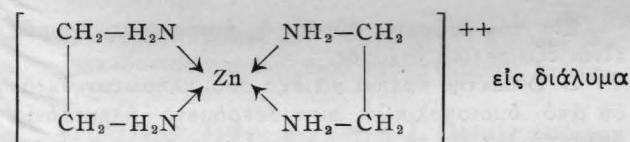
Ἐνίοτε πρὸς ἀπόδειξιν σχηματισμοῦ χηλικοῦ

δακτυλίου δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ τυχὸν ἐμφάνισις ὀπτικῆς ἰσομερείας (4,5). Οὕτω οἱ Mills καὶ Gotts (6) ἐπέτυχον διαχωρισμὸν εἰς ὀπτικῶς ἐνεργοὺς μορφὰς παραγῶγων Be, Cu, Zn μετ' βενζοϋλπυροσταφυλικὸν δξύ, γεγονὸς ὅπερ ἀποδεικνύει ὅτι τὰ μέταλλα ταῦτα δροῦν ὡς κέντρα σχηματισμοῦ χηλικοῦ δακτυλίου.

Ἄν καὶ ἡ χήλησις (chelation) ἀποτελῇ εἰδικὸν τύπον σχηματισμοῦ συμπλόκου, ἐν τούτοις ἐμφανίζει ἀναλογίαν ιδιοτήτων πρὸς τὰ συνήθη σύμπλοκα. Οὕτω κατὰ τὴν χήλησιν τὸ χρώμα ἰόντος δύναται νὰ βαθύνῃ, νὰ ἐξασθενήσῃ καὶ γενικῶς νὰ μεταβληθῇ, μία δυσδιάλυτος οὐσία δύναται νὰ δ αλυτοποιηθῇ διὰ προσθήκης χηλιοῦντος μέσου (chelating agent), ἡ σταθερότης τῆς δξειδωτικῆς καταστάσεως μεταλλικοῦ ἰόντος δύναται νὰ μεταβληθῇ αἰσθητῶς, ἡ τὸ pH ἑδατικοῦ διαλύματος χηλιοῦντος μέσου δύναται νὰ ἐλαττωθῇ διὰ προσθήκης μεταλλικοῦ ἰόντος (ὅπως ἀκριβῶς τὸ pH ὑδατικοῦ διαλύματος HCN ἐλαττοῦται κατὰ τὴν προσθήκην AgNO₃, καθ' ὅσον ἐκ τοῦ σχηματισμοῦ Ag(CN)₂⁻ ἀπελευθεροῦνται H⁺)

Σταθερότης χηλικῶν ἐνώσεων.

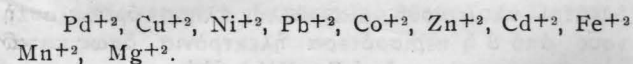
Παρατηρεῖται γενικῶς ὅτι τὰ μέταλλα μεταπτώσεως σχηματίζουν σταθερωτέρας χηλικὰς ἐνώσεις ἀπ' ὅτι τὰ προηγούμενα καὶ ἐπόμενα τούτων. Εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων ἡ χηλικὴ ἔνωσις εἶναι σταθερωτέρα ἀπὸ ἀνάλογον μὴ χηλικὸν σύμπλοκον. Οὕτω τὸ σύμπλοκον [Zn(NH₃)₄]⁺⁺ ἔχει εἰς διάλυμα [Zn(NH₃)₄](NO₃)₂ συγκεντρώσεως 10⁻³ M, βαθμὸν διαστάσεως 8.10⁻², ἐνῶ τὸ



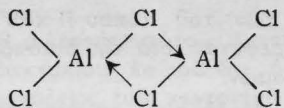
νιτρικοῦ τοῦ ἁλατος συγκεντρώσεως 10⁻³ M ἔχει βαθμὸν διαστάσεως 1.10⁻².

Ἐγένοντο προσπάθειαι κατατάξεως τῶν συνήθων κατιόντων κατὰ σειρὰν τάσεως σχηματισμοῦ ἡμιπολικοῦ δεσμοῦ. Πάντως τὰ ἀποτελέσματα δὲν ὑπῆρξαν καὶ τόσο ἐκαστοὶ κατὰ ὅσον ἡ τάσις αὕτη ἐξαρτᾶται κατὰ μέγα ποσοστὸν ἀπὸ τὸ συγκατατάσσον μέσον (co-ordinating agent).

Οἱ Mellor καὶ Maley μελετήσαντες περιωρισμένον ἀριθμὸν δισθενῶν ἰόντων ἐπρότεινον τὴν κάτωθι σειρὰν :



Παραλληλισμὸς τῆς σειρᾶς ταύτης πρὸς τὴν τοῦ δυναμικοῦ ἰοντισμοῦ ἐμφανίζει διαφορὰς ὡς πρὸς Pb, Zn καὶ Pd. Καίτοι ὑπάρχουν ἐξαιρέσεις ἐν τούτοις ἕνας σημαντικὸς ἀριθμὸς συγκατατασσόντων μέσων (co-ordinating agents) ἀκολουθεῖ τὴν σειρὰν Mellor—Maley. Τέλος θὰ πρέπει ν' ἀναφερθῇ ὅτι γενικῶς διὰ μίαν σειρὰν ἰόντων ἐχόντων τὸ αὐτὸ φορτίον, τὰ μικρότερα ἰόντα σχηματίζουν περισσό-

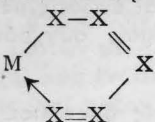


5 μελεῖς δακτύλιοι.

Δακτύλιοι 5μελεῖς ἐμφανίζονται ἀνήκοντες καὶ εἰς τοὺς τρεῖς τύπους I, II, III. Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι τὸ πλεῖστον τῶν 5 μελῶν δακτυλίων δὲν περιλαμβάνει διπλοὺς δεσμούς. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι ὁ ἀνηγμένος 5μελής δακτύλιος ἐμφανίζει ἐλάχιστην τάσιν.

6 μελεῖς δακτύλιοι.

Αἱ ἐνώσεις τῆς κατηγορίας ταύτης ἀποτελοῦν τὸ μεγαλύτερον μέρος τῶν χηλικῶν τοιούτων. Οἱ πλεῖστοι τῶν 6μελῶν δακτυλίων περιέχουν σύστημα συζυγιακῶν διπλῶν δεσμῶν μὲ ἀποτελεσμα νὰ ἐμφανίζουν ἐλάχιστην τάσιν π.χ.



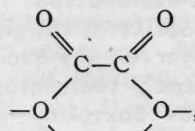
Τὸ μεγαλύτερον μέρος τῶν 6μελῶν δακτυλίων ἀνήκει εἰς τὸν τύπον II ἥτοι μ' ἓνα ἡμιπολικόν δεσμόν.

Ἀπλοῖ δακτύλιοι ἀνώτεροι τῶν 6μελῶν ὡς ἀπεδείχθη πειραματικῶς εἶναι σχετικῶς ἀσταθεῖς. Παρ' ὅλα ταῦτα, ὡς ἤδη ἀνεφέρθη, ὑπάρχουν χηλικά ἐνώσεις μὲ πολυμελῆ δακτύλιον, περιέχουσαι ὅμως συγχρόνως καὶ ἕτερον μικρότερον δακτύλιον.

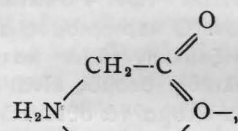
Συνήθως ἡ σταθερότης τῆς χηλικῆς ἐνώσεως εἶναι συνυφασμένη μὲ τὴν ὑπαρξίν δακτυλίου περιέχοντος ὁμοεπίπεδον σύστημα ατόμων συνδεομένων δι' ἐναλασσομένων διπλῶν δεσμῶν. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ἡ πυκνότης τῶν π-ἡλεκτρονίων κατανέμεται εἰς ὁλόκληρον τὸν δακτύλιον, αἱ δὲ ἐνώσεις δύνανται νὰ ἀποδοθοῦν διὰ περισσοτέρων τῆς μιᾶς μεσομερῶν μορφῶν, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον δικαιολογεῖ τὴν σταθερότητά των. Ἡ δυνατότης μεσομερείας ἀποτελεῖ προϋπόθεσιν σχηματισμοῦ χηλικῆς ἐνώσεως. Ὡς παράδειγμα ἀναφέρεται ἡ ἀκετυλακετόνη καὶ ἡ 4-ὕδροξυπεντανόνη-2 κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἐπὶ τοῦ Cu^{++} .

Χηλιοῦντα μέσα.

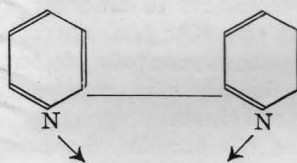
Ὅπως ἤδη ἀνεφέρθη, ἡ αἰθυλενοδιαμίνη, ἥτις συμβολίζεται διὰ en καὶ ἡ προπυλαμίνη, ἥτις συμβολίζεται διὰ pn δύνανται ν' ἀντικαταστήσουν δύο μόρια NH_3 . Αἱ διάφοροι ἐνώσεις αἰτινες διαθέτουν ἄτομα δυνάμενα νὰ σχηματίσουν ἡμιπολικούς δεσμούς ἥτοι τὰ χηλιοῦντα μέσα καλοῦνται καὶ ligands. Ἡ αἰθυλενοδιαμίνη καὶ ἄλλα ligands διαθέτοντα δύο ἄτομα ἀνὰ μόριον δυνάμενα νὰ συνδεθοῦν ἡμιπολικῶς, καλοῦνται διοδοντωτὰ (bidentate = two teeth)^(8,10). Εἰς τὴν κατηγορίαν ταύτην ὑπάγονται τὰ ^(9,11):



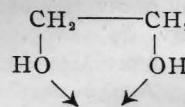
ὄξαλικόν



γλυκινικόν



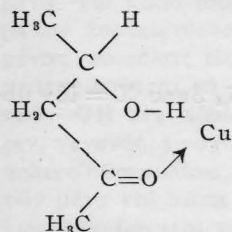
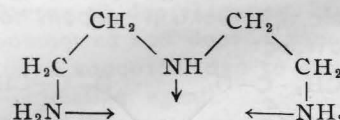
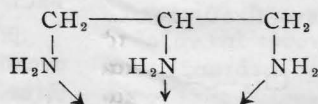
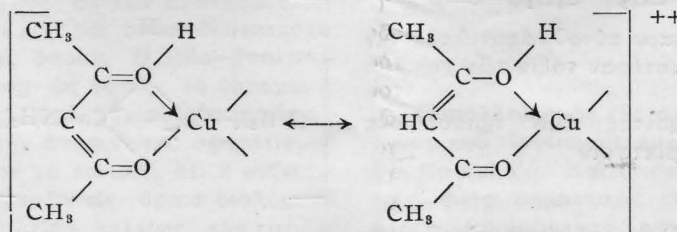
α, α' διπυριδύλ.



αἰθυλενογλυκόλη

Γενικῶς κατὰ τὸν Morgan⁽⁹⁾ ὁ ὅρος χηλίων μέσα περιλαμβάνει ομάδας ατόμων ἱκανὰς νὰ σχηματίσουν δακτυλίους μὲ μεταλλικά κυρίως ἄτομα μέσω ἐνὸς ἢ περισσοτέρων ἡμιπολικῶν δεσμῶν.

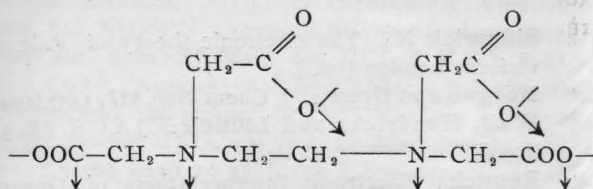
Χηλιοῦντα μέσα διαθέτοντα 3 ἄτομα ὡς δότας καλοῦνται τριοδοντωτὰ (tridentate) ὅπως π.χ. τὸ α,β,γ-τριαμινοπροπάνιον κ.λ.π.⁽¹⁰⁾.

4 - ὕδροξυπεντανόνη - 2
ὅχι χήλησιςΧηλικόν παράγωγον τῆς ἀκετυλακετόνης
(ἐνολική μορφή)

Ἡ γλυκερίνη παρ' ὅλον ὅτι διαθέτει 3 ὕδροξύλια ἐν τούτοις, ὅπως καὶ ἀναμένεται ἀπὸ στερεοχημικῆς ἀπόψεως, συμπεριφέρεται ὡς διοδοντωτὸν⁽⁹⁾.

Ὡς τετραοδοντωτὰ (quadridentate) συμπεριφέρονται αἱ β,β'β"—τριαμινοτριαιθυλαμίνη $N(CH_2CH_2NH_2)_3$, καὶ ἡ τριαιθυλενοτετραμίνη $(NH_2CH_2CH_2NH)_2CH_2CH_2$.

Πολυπλοκώτερα χηλιούντα μέσα δύνανται νὰ ἔχουν καὶ 6 ἄτομα ὡς δότας, ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει χαρακτηρίζονται ὡς ἑξαοδοντωτὰ (sexadentate) π.χ. τὸ



Κατὰ Mann⁽¹⁴⁾ τὰ χηλιούντα μέσα διακρίνονται εἰς δύο κατηγορίας :

α) ἐκεῖνα ἅτινα δύνανται νὰ συμπληρώσουν καὶ τὰς ἑξ ἡμιπολικὰς θέσεις εἰς σύμπλοκα ἀριθμοῦ μοριακῆς συντάξεως, 6 ὅπως ἡ αἰθυλενοδιαμίνη καὶ ἡ ὀξαλικὴ ρίζα

β) ἐκεῖνα ἅτινα δύνανται νὰ συμπληρώσουν τὶς 4 θέσεις εἰς σύμπλοκον μοριακῆς συντάξεως 4, δὲν δύνανται ὅμως νὰ συμπληρώσουν περισσοτέρας τῶν 4 ἡμιπολικῶν θέσεων ὅταν εἰσάγονται εἰς σύμπλοκα ἀριθμοῦ μοριακῆς συντάξεως 6. Εἰς τὴν κατηγορίαν ταύτην ὑπάγεται ἡ διμεθυλγλυοξίμη^(12,13).

Χρησιμοποίησις τῶν χηλικῶν ἐνώσεων εἰς τὴν διατροφήν φυτῶν καὶ ζώων.

Ἡ ἀνάπτυξις τῆς χημείας τῶν χηλικῶν ἐνώσεων ἔλαβε χώραν τὰς δύο τελευταίας δεκαετίαις, ὁ ἀριθμὸς δὲ τῶν ἐφαρμογῶν τούτων εἶναι ἀρκετὰ σημαντικὸς.

Οὕτω κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἔγιναν σημαντικαὶ ἔρευναι εἰς τὴν χρῆσιν μεταλλικῶν χημικῶν ἐνώσεων, πρὸς κάλυψιν μεταλλικῶν ἀνεπαρκειῶν ἐμφανιζομένων εἰς φυτὰ καὶ ζῶα. Σύνθηες εἶναι τὸ φαινόμενον τῆς ἀνεπαρκείας εἰς Fe τὸ ἀπαντῶμενον εἰς τὰ ἐσπεριδοειδῆ ἀκόμη καὶ εἰς ἐδάφη πλούσια εἰς Fe, ὅταν οὗτος εὐρίσκεται ὑπὸ μορφὴν μὴ ἀφομοιώσιμον διὰ τὰ φυτὰ.

Τὰ μέταλλα ὅπως Zn, Co, Cu, Cr, Mo, Mn, τὰ ὁποῖα εὐρίσκονται εἰς ἔχνη εἰς τοὺς φυτικούς καὶ ζωϊκοὺς ὁργανισμούς, καλοῦνται ἰχνημέταλλα καὶ εἶναι ἀπαραίτητα διὰ τὴν φυσιολογικὴν ἀνάπτυξιν τῶν καθ' ὅσον δρῶν καταλυτικῶς εἴτε ὡς συστατικὰ φυραμάτων εἴτε κατὰ ἄγνωστον εἰσέτι τρόπον. Ὁ Fe παρ' ὅλον ὅτι εἰς τὰ ζῶα εὐρίσκεται εἰς σχετικῶς μεγάλα ποσά, ἐν τούτοις κατατάσσεται καὶ αὐτὸς εἰς τὰ ἰχνημέταλλα. Ἐλλειψις ἐπαρκοῦς ποσότητος ἰχνημέταλλου προκαλεῖ τὴν ἐμφάνισιν τῶν γνωστῶν συμπτωμάτων ἀνεπαρκείας (εἰς φυτὰ καὶ ζῶα) με ἀποτέλεσμα τὴν ἐμφάνισιν διαφόρων ἀσθενειῶν. Οὕτω ἔλλειψις Fe προκαλεῖ εἰς τὰ ἐσπεριδοειδῆ τὴν σιδηροχλωρίωσιν, ἀσθένεια ἣτις χαρακτηρίζεται ἀπὸ μαρασμόν καὶ κιτρίνισμα τῶν φύλλων, ἀκολουθοῦμένη ἀπὸ κάμψιν τῶν κλάδων. Ὁμοίως ἔλλειψις εἰς Mn,

Cu, Zn, Mo προκαλεῖ ἀντιστοίχως ἀνάλογα συμπτώματα ἀνεπαρκείας. Τὰ μέταλλα ταῦτα, τὰ ὁποῖα ἀπαιτοῦνται εἰς ἔχνη, δὲν ἐπιτρέπεται φυσικὰ νὰ ὑπερβοῦν τὸ ἀνεκτὸν ποσοστὸν διὰ τὸν ὁργανισμόν τοῦ φυτοῦ ἢ τοῦ ζώου, διότι τότε λόγω ὑπερεπαρκείας ἔχομεν παρεμπόδισιν εἴτε τῆς ἀπορροφῆσεως ἐνὸς ἄλλου μετάλλου εἴτε τῆς κανονικῆς δράσεως τούτου. Τὸ ἀνταγωνιστικὸν αὐτὸ φαινόμενον μεταξὺ τῶν μετάλλων ἔχει πολλάκις ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἐπαγωγικὴν ἐμφάνισιν ὠρισμένων ἀσθενειῶν. Οὕτω ὑπερεπάρκεια εἰς Cu ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα παρεμπόδισιν τῆς δράσεως τοῦ Fe καὶ μιᾶς ἐπαγομένης ὑπὸ τοῦ Cu σιδηροχλωρίσεως.

Οἱ φυσικοὶ φορεῖς τῶν ἰχνημετάλλων εἶναι ἀριθμὸς ἰόντων, τὰ ὁποῖα ἀπαντοῦν συνήθως εἰς τὰ ὕδατικά διαλυτικὰ συστήματα τῶν φυτῶν καὶ ζώων καθὼς καὶ εἰς τὰ ἐδάφη. Ὡς τοιαῦτα δύνανται νὰ ἀναφερθοῦν τὰ κιτρικόν, τρυγικόν, μηλικόν καὶ διάφορα ἰόντα ἀμινοξέων. Ἡ δρᾶσις τῶν ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι σχηματίζουν μετὰ τῶν ἰχνημετάλλων σταθεράς εὐδιαλύτους χηλικὰς ἐνώσεις. Τὸ συνηθέστερον καὶ πλέον γνωστὸν εἶναι τὸ κιτρικὸν ἰὸν εἰς τὸ ὁποῖον ὀφείλεται ἡ διαλυτοποίησις καὶ μεταφορὰ τοῦ ἀσβεστίου εἰς τὸ αἷμα. Πιστεῖται, ὅτι αἱ ἐκκρινόμεναι ὑπὸ τῶν ριζῶν τῶν φυτῶν οὐσίαι, ἀπελευθερώνουν μικρὰ ποσὰ ὁργανικῶν οὐσιῶν, τὰ ὁποῖα βοηθοῦν εἰς τὴν διαλυτοποίησιν καὶ μεταφορὰν τῶν ἰχνημετάλλων. Προφανῶς αἱ οὐσίαι αὗται θὰ εἶναι χηλιούντα μέσα, καθ' ὅσον μόνον αὗτα ἔχουν ἀρκετὴν συγγένειαν μετὰ τὰ βαρέα μεταλλικὰ ἰόντα ὥστε νὰ σχηματίσουν σταθερά εὐδιάλυτα σύμπλοκα ὑπὸ τὰς κρατούσας ἐδαφολογικὰς συνθήκας. Αἱ οὐσίαι αὗται εἶναι κατὰ τὸ πλεῖστον ὀξυοξέα ἐνίοτε δὲ καὶ ἀμινοξέα καθ' ὅσον καὶ ταῦτα δύνανται νὰ ἔχουν παρομοίαν δρᾶσιν ὡς δεσμεύοντα ἐπίσης ἰσχυρῶς τὰ βαρέα μέταλλα.

Εἰς τοὺς ζωϊκοὺς ὁργανισμούς τὰ ἰχνημέταλλα δύνανται νὰ διαλυθοῦν εἰς μικρὸν βαθμὸν ἀπὸ τὰ φυσικὰ χηλιούντα μέσα, τὰ ἀπαντῶντα εἰς τὸν ὅρρον τοῦ αἵματος, ὅπως π.χ. κιτρικόν καὶ γαλακτικόν ἰόν. Τὰ περισσότερα μεταλλικὰ ἰόντα συνδέονται μετὰ τὰς πρωτεΐνας καὶ μεταφέρονται ὑπὸ κολλοειδῆ μορφὴν ὡς συστατικὰ μεταλλοπρωτεϊνικῶν συμπλόκων. Ἀλλὰ μέταλλα προσροφῶνται ὑπὸ τῶν ὀστέων ἅτινα δρῶν ὡς μεταλλιοντανταλλάκται, ἐνῶ ἄλλα, ὅπως ὁ Fe, ὅστις ἀπαντᾷ εἰς τὴν αἰμοσφαίρην καὶ τὸ κυτῶ χρωμα, τὸ Co εἰς τὴν βιταμίνην B₁₂ εἶναι τόσοσιν σταθερῶς συνδεδεμένα ὥστε δὲν δύνανται ν' ἀνταλλαχθοῦν μετὰ ἄλλους μεταλλικοὺς φορεῖς.

Ὅταν ὑπάρχη ἔλλειψις ἰχνημετάλλων ἢ ὅταν ταῦτα εὐρίσκονται εἰς τὰ ἐδάφη ὑπὸ μὴ ἀφομοιώσιμον μορφὴν, ἐνδείκνυται ἡ χρησιμοποίησις συνθετικῶν χηλιούτων μέσων ὡς φορέων τῶν μεταλλιόντων⁽¹⁵⁾.

Κατόπιν πειραματικῶν δοκιμῶν διαφόρων ἀντιδραστηρίων ἀπεδείχθη ὅτι τὸ αἰθυλενοδιαμινοτετραοξικὸν ὀξύ (EDTA) καὶ τὸ δξυαιθυλ-αἰθυλενοδιαμινοτριοξικὸν ὀξύ (HEDTA) δύνανται ἱκανοποιητικῶς νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς φορεῖς διὰ τὸ ἰὸν τοῦ Fe⁺⁺⁺, τὸ δὲ EDTA ἔχει ἤδη χρησιμοποιηθεῖ ἐπιτυχῶς ὡς φορεὺς τῶν Zn, Cu, Mn καὶ Co.

Τὸ χηλικὸν παράγωγον τοῦ Fe^{+++} μὲ τὸ EDTA εἶναι σταθερὸν εἰς ὅξιν καὶ οὐδέτερα διαλύματα μέχρι pH 8. Εἰς pH ὑψηλότερον σχηματίζεται $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Εἰς ἀλκαλικά διαλύματα τὸ HEDTA παρέχει ἱκανοποιητικώτερα ἀποτελέσματα καθ' ὅσον λόγω συντάξεως εἶναι σταθερὸν εἰς τὸ ἀλκαλικὸν περιβάλλον. Τοῦτο δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς μεταλλοφορεὺς εἰς ἐδάφη μὲ μεγάλο pH. Ὅλα τὰ ἰχνημέταλλα τὰ ἀπαραίτητα διὰ τὰ φυτὰ δύνανται νὰ προσφερθοῦν εἰς αὐτὰ ὑπὸ μορφὴν εὐδιαλύτων χηλικῶν ἐνώσεων μὲ ἐξαίρεσιν τὸ Mo.

Τ' ἀποτελέσματα τῶν δοκιμῶν αὐτῶν ὑπῆρξαν πράγματι καταπληκτικὰ δι' ἀνεπαρκείας εἰς Fe καὶ ἄλλα μέταλλα. Εἰς τὴν Φλωρίδα καὶ ἄλλα μέρη χρησιμοποιοῦνται εὐρέως εἰς περιπτώσεις ἀνεπαρκείων τὸ EDTA προκειμένου δι' ὅξιν ἐδάφη καὶ τὰ HEDTA καὶ DTPA (διαθυλενοτριαμινοπενταοξεικὸν ὅξυ) δι' ἀλκαλικά τοιαῦτα.

Τέλος διὰ τὰς μεταλλοανεπαρκείας τῶν ζώων ἀπεδείχθη ὅτι τὰ ἀποτελέσματα θεραπείας αὐτῶν εἶναι ἱκανοποιητικώτερα ὅταν τὸ μέταλλον προστίθεται εἰς τὴν τροφήν ὡς χηλικὴ ἔνωση παρά ὑπὸ μορφὴν ἀπλοῦ ἁλατος.

Εἶναι περιττὸν νὰ τονισθῇ ὅτι τὰ ἐκτεθέντα ἀποτελοῦν λίαν σύντομον ἀνασκόπησιν τῆς χημείας τῶν χηλικῶν ἐνώσεων, τὰ δὲ ἐκτεθέντα παραδείγματα ἐφαρμογῶν τούτων, ἀπλὴν ἐπιλογὴν ἀπὸ τὴν ἐκτεταμένην χρησιμοποίησίν των.

SUMMARY

CHELATE COMPOUNDS — CHELATES IN PLANT AND ANIMAL NUTRITION

py CONST. BEZAS

A short review of the chemistry of chelate compounds is given in this article. It mainly deals with the methods of determination, the stability as well as the features of chelate rings.

The chelate rings are classified either according

to the nature of the bond or the number of atoms which form the ring. The so called chelating agents or ligands are described and classified either as bi-, tri-dentate and so on or according to Mann.

Finally, out of the many applications of the chelate compounds, is discussed their importance for the nutrition of animals and plants.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

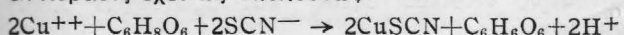
1. **Sidgwick N**: The electronic theory of Valence. Oxford, London (1942).
2. **Morgan and Drew**: J. Chem. Soc. **117**, 1457 (1920).
3. **Wulf, Hendricks and Liddell**: J.A.C.S. **56**, 548 (1939).
4. **Remick**: Electronic Interpretations of Organic Chemistry. Wiley, New York (1945).
5. **Gould**: Inorganic Reactions and Structure. Holt and Co, New York (1955).
6. **Mills and Gotts**: J. Chem. Soc. **123**, 3121 (1926).
7. **Sugden**: The parachor and Valency. Routledge, London, (1930).
8. **Moeller T.**: Inorganic Chemistry. An advanced textbook. Wiley, New York (1952).
9. **Emeleus H. J. and Anderson J. S.**: Modern Aspects of Inorganic Chemistry. Van Nostrand, New York (1938).
10. **Diehl H.**: «The Chelate Rings» Chem. Reviews, **21**, 39 (1937).
11. **Ephraim F.**: Inorganic Chemistry. Oliver and Boyd, London (1954).
12. **Hückel W.**: Structural Chemistry of Inorganic Compounds. Elsevier, Amsterdam (1950).
13. **Rice**: Electronic Structure and Chemical Binding. Mac Graw Hill.
14. **Mann**: J. Chem. Soc. **130**, 412 (1933).
15. **Haertl J.E. and Martell E.A.**: Agr. and Food Chem. **4**, 26 (1956).
16. **Brown G.I.**: A Simple Guide to Modern Valency theory. Longmans, London (1953).

Περίληψεις έργων εκ του έπιστημονικού τύπου.

Προσδιορισμός και διαχωρισμός χαλκού εις μεταλλουργικά προϊόντα.

Υπό Έλευθ. Σιάθη. Anal. Chim. Acta **16**, 21—24 (1957).

Μία εκ των πλέον εύχρηστων μεθόδων διαχωρισμού του χαλκού είναι η καταβύθισις αυτού ως CuSCN (μέθοδος Rivot). Η καταβύθισις επιτυγχάνεται διά NH_4SCN παρουσία οξίνου θειώδους αμμονίου, εις άσθενώς όξινα διά HCl ή H_2SO_4 διαλύματα Cu^{++} . Απαραίτητος προϋπόθεσις διά την πλήρη καθίζησιν του χαλκού ως CuSCN , είναι η άπουσία παντός ίχνους HNO_3 και γενικώς οξειδωτικών σωμάτων. Έπειδή κατά τό πλείστον η διαλυτοποίησις κραμάτων χαλκού πραγματοποιείται διά HNO_3 , ή πλήρης απομάκρυνσις αυτού δι' εξατμίσεως συνεπάγεται σημαντικήν απώλειαν χρόνου. Έκτός τούτου ή παρουσία Pb^{++} και Bi^{+++} έν τῷ διαλύματι έπιδρά έπί της άκριβείας των εξαγομένων άποτελεσμάτων, καθισταμένης ούτω άπαραιτήτου της απομακρύνσεως αυτών πρό της καθιζήσεως του χαλκού. Ο συγγραφεύς έν τῇ προσπάθειά του όπως καταστήση ταχείαν την μέθοδον προτείνει την καθίζησιν του χαλκού εις τό όξινα διά HNO_3 διαλύματα, διά KSCN παρουσία άσκορβικού όξέος. Η λαμβάνουσα χώραν αντίδρασις έχει ως άκολουθως:



Η προτεινομένη μέθοδος πλεονεκτεί και της ηλεκτρολυτικής, εις τό ότι ή εξαίρετος ηλεκτρολυτική μέθοδος δέν δύναται να εφαρμοσθῇ διά διαλύματα περιέχοντα Cd^{++} και Bi^{+++} . Έπειδή ή παρουσία PO_4^{--} , Zn^{++} , Sb^{+++} , Fe^{+++} , Mn^{++} , Ni^{++} , και Cr^{+++} δέν επηρεάζει τον προσδιορισμόν του χαλκού κατά την προτεινομένην μέθοδον, δύναται αύτη να εφαρμοσθῇ επιτυχώς εις την ανάλυσιν βρούτζου, χάλυβος και άλλων σχετικών κραμάτων. Εις κράματα $\text{Ag}-\text{Cu}$ επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός άμφοτέρων εις τό αυτό δείγμα, δι' άναγωγής κατ' άρχάς του Ag δι' άσκορβικού όξέος και έν συνεχεία καθιζήσεως έν τῷ διηθήματι του Cu διά KSCN .

Τά κατά την άνωτέρω μέθοδον εξαχθέντα άποτελέσματα έπί προτύπων δειγμάτων συμφωνούν άπολύτως πρός τάς αναλύσεις του National Bureau of Standards και British Chemical Standards.

Κ. ΜΠΕΖΑΣ

Μελέτη της γηράνσεως των διά καυστικού νατρίου καταβυθιζομένων υδροξειδίων του άργύρου και βασικού δειϊκού χαλκού.

Υπό Γ. Σβάμπ και Ε. Καλδη. Τεχνικά Χρονικά **33**, 424 (1956).

Κατά διερεύνησιν της γηράνσεως του AgOH και του $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, γενομένην διά παρακολουθήσεως του pH κατά την εκ των διαλυμάτων των διά KOH καταβύθισιν τούτων και κατά την άναδιάλυσιν των διά HNO_3 άπεδείχθη ότι :

1) Τό ίζημα του AgOH γηράσκει ταχύτατα.

2) Η γήρανσις επέρχεται ποσοτικώς κατά τά πρώτα λεπτά από της παρασκευής του. Δέν επέρχεται δε μεταβολή τούτου κατά την περαιτέρω παραμονήν.

3) Η παρουσία NaNO_3 δέν επηρεάζει αισθητώς την ταχύτητα γηράνσεώς του.

4) Η παρουσία κολλοειδών συστημάτων (π.χ. ζελατίνης ή άμύλου) κατά την καταβύθισιν αίρει την γήρανσιν πλήρως, διότι ταύτα δρώντα πιθανώς ως προστατευτικά κολλοειδή έμποδίζουν την άνακρυστάλλωσιν πρός κρυσταλλικά μορφώματα χαμηλωτέρας στάθμης ένεργείας.

5) Τό ίζημα του $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ γηράσκει βραδύτατα (μεταβολή πρός οξειδίων). Ποσοτική γήρανσις τούτου τελείται εις διάστημα 30 ήμερων.

6) Παρουσία περισσείας αλκάλεως ή γήρανσις επιταχύνεται.

7) Πλήρης άρσις της γηράνσεως επιτυγχάνεται και ένταύθα παρουσία κολλοειδούς συστήματος κατά την καταβύθισιν.

Κ. ΜΠΕΖΑΣ

Ταχύτης προσλήψεως χρωστικής υπό άνοδικώς οξειδωθέντος άργιλίου.
III. Βαφή υπό διαφόρους συγκεντρώσεις λουτρού.

Υπό Θ.Ν. Σκουλικίδη και Ν.Π. Λαλακάκη.
Τεχνικά Χρονικά **33**, 176 (1956).

Εις σειράν προηγούμενων έργων ειχεν άποδειχθῇ ή ύπαρξις δύο έπαλλήλων στρωμάτων οξειδίου ($x_1-\text{Al}_2\text{O}_3$, $x_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) εις άνοδικώς οξειδωθέν άργίλιον. Είχεν έπίσης διερευνηθῇ ή κινητική της βαφής των οξειδίων τούτων. Εις την έργασίαν ταύτην μελετάται ή ταχύτης βαφής των οξειδίων τούτων υπό διαφόρους συγκεντρώσεις λουτρού βαφής. Άπεδείχθη δε ότι :

1) Αύξανόμενης της συγκεντρώσεως του λουτρού βαφής, ή ταχύτης προσλήψεως της χρωστικής αύξάνει δι' άμφοτέρα τά στρώματα του οξειδίου.

2) Μεταξύ σταθεράς ταχύτητος —προκυπτούσης εκ των ίσχυουσών παραβολών εξανθήσεως, αίτινες άπεικονίζουν την χρονικήν εξέλιξιν της βαφής διά τάς διαφόρους συγκεντρώσεις του λουτρού— και συγκεντρώσεως ίσχύει ή σχέσις $K=\beta \cdot C^a$, όπου K : σταθερά ταχύτητος, C : συγκεντρώσις λουτρού βαφής, β και a σταθεραί. Αί τιμαί διά τό β και a είναι διά $x_1-\text{Al}_2\text{O}_3$ 1,4 και $1,5 \cdot 10^{-4}$ άντιστοίχως και διά τό $x_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 1,6 και $5 \cdot 10^{-4}$.

3) Η ίσχύς της εξισώσεως ταύτης, ήτις είναι μαθηματικώς όμοία πρός την έξίσωσιν Freundlich, άφορῶσαν εις πολυμοριακάς φυσικάς και χημικάς ροφήσεις, ένισχύει την διά των προηγούμενων μελετών δοθείσαν εικόνα του μηχανισμού της βαφής.

Κ. ΜΠΕΖΑΣ

Πολαρογραφία εις τήγματα αλάτων. Έμβαπτιζόμενον μικροηλεκτρόδιον λευκοχρύσου.

Υπό Σ.Ν. Φλέγγα, J. Chem. Soc. **109**, 534 (1956)

Σκοπός της ως άνω εργασίας υπήρξεν ή έφαρμογή της πολαρογραφικής αναλύσεως εις συστήματα τετηγμένων αλάτων και ή έρευνα της συμπεριφοράς του δι' αερίου άζώτου περιοδικώς έμβαπτιζομένου μικροηλεκτροδίου λευκοχρύσου εις αντιδράσεις καθίζσεως έντός τετηγμένων αλάτων. Τό έμβαπτιζόμενον μικροηλεκτρόδιον λευκοχρύσου έχρησιμοποιήθη αντί του σταγονομετρικού ηλεκτροδίου ύδραργύρου λόγω της πτητικότητας του ύδραργύρου εις ύψηλάς θερμοκρασίας.

Συγκεκριμένως τά γινόμενα διαλυτότητας AgCl AgBr προσδιορισθέντα ως άνωτέρω, εύρέθησαν έν συμφωνία με τά αντίστοιχα τοιαύτα, προσδιορισθέντα δι' ηλεκτρομετρικής τιτλοδοτήσεως (Χημ. Χρονικά **21**, 116 (1956)).

Δ. ΜΑΡΚΕΤΟΣ

Χημική δομή μορίων ύάλου.

Υπό Δημ. Ν. Άγγελουπούλου. Άκαδημία Άθηνών. Τόμος 22, άρ. 3 (1956).

Εις την εργασία ταύτην ό συγγραφεύς διαθέτων Ιθετή πείραν επί της Βιομηχανίας ύάλου, διερευνά το θέμα της δομής των μορίων διαφόρων ύάλων. Ως βασική προϋπόθεσις δια την σύνταξιν οιασδήποτε πυριτικής ένώσεως λαμβάνεται τό 4σθενές του Si. Έκκινών από την δομήν των άπλων πυριτικών δεσμών, προχωρεί έν συνεχεία εις την δομήν άπλων και πολυπλόκων πυριτικών αλάτων. Παρέχεται ή δομή άπλων ύάλων ως και πολυπλοκωτέρων τοιούτων εύρισκουσών εύρειαν χρήσιν. Δίδεται ή χημική δομή των μορίων της άχρόου διαφανούς ύάλου, ύαλοπίνακος, κρυστάλλων, άδιαφανών ύάλων opal, σμάτων, έμαγιέ κ.λ.π. Παρατίθεται πίναξ των δομών των μεταλλικών ούσιών των σχηματιζομένων έντός της ύαλομάζης μ' αποτέλεσμα την εμφάνισιν άνομοιογενείας και λιθοσχηματισμών. Όμοίως αναφέρονται αι πηγαί προελεύσεως των άνεπιθυμητών αυτών σχηματισμών παραγομένων έκ λανθασμένης πορείας ύαλοτήξεως. Τέλος παρέχονται γενικοί κανόνες ως προς την διεργασία της τήξεως εις την ύαλουργίαν με σκοπόν την παρασκευήν ύάλου καλής ποιότητας.

Ό συγγραφεύς προτίθεται νά δημοσιεύση προσεχώς εργασία περιλαμβάνουσαν τρόπους και λεπτομερείας όσον άφορā ύπολογισμούς προσθήκης διαφόρων στοιχείων και ρυθμίσεως του ίξώδους της ύαλομάζης.

Κ. ΜΠΕΖΑΣ

Παραγωγή χημικών προϊόντων με την βοήθειαν της ραδιενεργείας.

Υπό Ρ. Harteck και S. Dondes. Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N.Y. Nucleonics Ιούλιος 1956.

Οί πυρηνικοί αντιδραστήρες χρησιμοποιούνται σήμερα δια την παραγωγήν θερμότητας, ή οποία

μετατρέπεται εις ηλεκτρισμόν, με την χαμηλήν όμως άπόδοσιν 10%. Οί συγγραφείς του παρόντος άρθρου ήρχισαν τά πειράματά των με την σκέψιν ότι ή μετατροπή της πυρηνικής ενεργείας εις χημικήν είναι δυνατή και συμφερωτέρα.

Τάς καλλιτέρας δυνατότητας αντιδράσεως δια άκτινοβολήσεως παρουσιάζουν τά μίγματα αερίων. Μπορεί κανείς νά θέση 2 κυρίως περιορισμούς, όσον άφορā εις την έκλογήν των αντιδρωσών ένώσεων και τόν τρόπον εργασίας. Πρέπει δηλαδή νά μην καθίστανται αι ούσαι επικινδύνως ραδιενεργοί και εις την περίπτωσιν αναμίξεως με τό υγρόν του αντιδραστήρος, νά δύνανται νά διαχωρισθούν εύκόλως. Εύτυχώς έκ των στοιχείων C, H₂, N₂, και O₂ μόνον ό άνθραξ καθίσταται ραδιενεργός, αλλά προκύπτει άσήμαντον ποσοστόν C¹⁴ με ήμιπερίοδον 5580 έτη.

Πρώτον εξετέθη εις άκτινοβολίαν τό διοξειδίου του άνθρακος, όποτε, παρουσία άναστάλτου της αντιστρόφου αντιδράσεως, έλήφθη μίγμα μονοξειδίου και όξυγόνου κατά τό σχήμα CO₂ → CO + 1/2 O₂. Ούτω ή πυρηνική ενεργεια μετατρέπεται εις χημικήν, με άπόδοσιν 20—25%, δυναμένην νά έλευθερωθή δι' άπλης καύσεως του μίγματος.

Έν συνεχεία οί συγγραφείς έμελέτησαν την άκτινοβολήσιν μίγματος N₂ και O₂, ήτις παρουσιάζει άμεσον πρακτικόν ένδιαφέρον, δεδομένης της μεγάλης ζητήσεως νιτρικού όξέος και άζωτούχων λιπαμάτων.

Τά κύρια προϊόντα της αντιδράσεως είναι NO₂ και N₂O. Έκείνο τό όποιον άπησχόλησεν τους έρευνητάς ήτο ή εξεύρεσις των συνθηκών εκείνων συγκεντρώσεως, θερμοκρασίας και πίεσεως που θα ηνόουν περισσότερον τά προϊόντα, ήτοι την όσον τό δυνατόν μεγαλυτέραν άξιοποίησιν της άκτινοβολίας. Διότι ή άκτινοβολία προσφέρει μέν ενεργειαν ώστε νά ενεργοποιηθούν τά μόρια N₂ και O₂ και νά αντιδράσουν, έν συνεχεία όμως δύναται και νά διασπάση τās προκυπτούσας ένώσεις. Ούτω έγιναν πειράματα με συγκεντρώσεις N₂ 1—99%, θερμοκρασίαν 193°—300° και πίεσιν 0,01—50 άτμόσφ.

Έξ αυτών προέκυψεν ότι α) ή καλλιτέρα σχέσις N₂:O₂ συμπίπτει με την του άτμοσφαιρικού άέρος, ήτοι 80 μέρη άζωτον προς 20 όξυγόνον, β) εύνοϊκωτέρα θερμοκρασία εις την όποιαν λαμβάνομεν τό μεγαλύτερον ποσοστόν NO₂ είναι ή μεταξύ 175° και 225°. γ) Η πίεσις πρέπει νά είναι μεγαλυτέρα των 10 άτμοσφ.

Άκολουθεί πίναξ περιλαμβάνων τās 27 κυριωτέρας αντιδράσεις που λαμβάνουν χώραν. Ταύτας δυνάμεθα νά διαιρέσωμεν α) εις αντιδράσεις ενεργοποιήσεως των μορίων άζώτου και όξυγόνου ως αποτέλεσμα των όποιων προκύπτουν έλεύθερα δραστικά άτομα N και O β) εις τās αντιδράσεις των έλευθέρων τούτων ατόμων με μόρια N₂ και O₂ αντιστοίχως έκ των όποιων προκύπτουν όξειδια του άζώτου και τέλος, γ) εις τās άνεπιθυμήτους αντιδράσεις διασπάσεως των σχηματισθέντων όξειδίων.

Τό άρθρον κλείνει με την έξέτασιν του κατά πόσον μία τοιαύτη έγκατάστασις εις βιομηχανικήν

κλίμακα δύναται νά αποδώση οικονομικώς. Λαμβανόμενου ύπ' όψιν ότι έξ εκάστου Mol U^{235} παράγονται 5×10^6 Mol NO_2 , (ήτοι 235 μετρικοί τόννοι), δυνάμει νά μετατραπούν εις τό πολύτιμον νιτρικόν όξύ, εύρίσκεται ότι έξ ένός Mol U^{235} εύρισκομένου εις άναλογίαν 20 % εις εμπλουτισμένην μορφήν, τó όποιον κοστίζει 6.000 δολλ., λαμβάνομεν HNO_3 αξίας 76.000 δολλ. Τό μόνον δηλαδή, τó όποιον δύναται νά έμποδίση τήν εκμετάλλευσιν, είναι τó τυχόν ύψηλόν κόστος τής εγκατάστασεως. Οί συγγραφείς όμως υποστηρίζουν ότι τά περιθώρια κέρδους είναι τόσο μεγάλα, ώστε ή εγκατάστασις αποσβέννυται ταχύτατα. "Ητοι έργοστάσιον αξίας 20 έκ.τ. δολλαρίων, καταναλίσκον 1000 Mol U^{235} έτησίως αξίας 6 έκ.τ. δολλαρίων, αποδίδει: α) HNO_3 αξίας 60 έκ.τ. δολλαρίων, β) ποσόν θερμότητος, εις τούς 200°, άντιστοιχούν εις 500.000 τόννους άνθρακος και γ) N_2O , διά τó όποιον μέχρι στιγμής δέν έχει εύρεθίη χρήσις εις εύρεϊαν κλίμακα.

Έκ τών άνωτέρω προκύπτει, ότι ύπάρχει πλήρης δυνατότης ιδρύσεως έργοστασίου παραγωγής νιτρικών με βάση τήν πυρηνικήν ένέργειαν.

ΣΤΕΦ. ΚΩΝΣΤΑΣ

Ι) 'Αλκαλοειδή τής Ραουβόλφια. ΙΙ) 'Αλκαλοειδή του Στρώχνου melinoniana Baillon

Υπό Κωνσταντίνου Ι. Βαμβακά. Διατριβή επί Διδασκτορία. Πανεπιστήμιον Ζυρίχης 1956.

Τό γένος Ραουβόλφια περιλαμβάνει διάφορα είδη ανήκοντα εις τήν οικογένειαν τών 'Αποκυνιδών. "Ηδη από παλαιότερων χρόνων έχρησιμοποιήθη ή Ραουβόλφια, και δη ή *R. serpentina* ως θεραπευτικόν μέσον κατά του πυρετού, τής δυσεντερίας και τών δηγμάτων τών όφρων, κατά δέ τó έτος 1930 έπιστοιπήθη διά σειράς μελετών ή σπουδαιότερα θεραπευτική αυτής αξία ως υποτασικού μέσου.

Τήν συνεχώς αύξανόμενην σπουδαιότητα του εκχυλίσματος τής Ραουβόλφια διά τήν θεραπευτικήν δέν ήκολούθησεν έντοούτοις και εκ παραλλήλου έρευνα τής χημικής συστάσεως του φυτού. Μόλις κατά τó έτος 1950—περίοδος ανάπτυξεως τής χρωματογραφικής μεθόδου—ανελήφθη ή συστηματική προσπάθεια απομονώσεως τών διαφόρων συστατικών ουσιών, ήτις και έλαβεν τοιαύτην εξέλιξιν, ώστε σήμερον νά κατέχουν αύται μίαν σπουδαίαν θέσιν εις τήν ομάδα τών άλκαλοειδών του Ινδολίου. Τοúτο όφείλεται και εις τας πολλές και ένδιαφερούσας έργασίας, αίτινες έλαβον χώραν διά τήν απομόνωσιν, τόν χαρακτηρισμόν και τήν σύνθεσιν του κυριωτέρου δραστικού συστατικού τής δρόγης, τής Reserpin. Σήμερον γνωρίζομεν πλέον τών 40 απομονωθέντων άλκαλοειδών, όλα ανήκοντα εις τήν ομάδα του Ινδολίου, τών πλείστων τών όποίων έχει καθορισθί ήδη ό συντακτικός τύπος.

Τό πρώτον μέρος τής Διατριβής ασχολείται με τήν περιγραφήν όλων τών μέχρι σήμερον απομονωθέντων άλκαλοειδών τής Ραουβόλφια. Διασαφηνίζεται κατ' άρχήν ή όνοματολογία και παρατίθενται δύο συνοπτικοί πίνακες όπου αναφέρονται άφ' ένός μεν τά ένυπάρχοντα άλκαλοειδή εις έκαστον είδος του

φυτού, άφ' έτέρου δέ ή εμφάνισις εκάστου τών άλκαλοειδών εις τά διάφορα είδη τής Ραουβόλφια. Αί ένώσεις κατατάσσονται βάσει του συντακτικού αύτών τύπου εις 3 ομάδας και ακολουθεί δι' έκαστον τών απομονωθέντων γνωστών άλκαλοειδών ό τρόπος τής εύρέσεως του συντακτικού των τύπου, τά κυριώτερα παράγωγα εκάστης ένώσεως χαρακτηρίζονται διά του σημείου τήξεως και τής στροφικής Ικανότητος και παρέχονται στοιχεία του υπερίδους και υπερύθρου φάσματος καθώς και τής φυσιολογικής επιδράσεως.

Έν ιδιαίτερον κεφάλαιον αφιερούται εις τόν τρόπον τής εύρέσεως του σχετικού και άπολύτου στερεοχημικού τύπου τής Reserpin και Deserpidin. Διά τής συγκρίσεως του υπερύθρου φάσματος έξάγονται συμπεράσματα διά τήν στερεοχημικήν σχέσιν ώρισμένων άλκαλοειδών. Είς ιδιαίτερος πίναξ διασαφηνίζει τó ζήτημα τών διαφόρων στερεοϊσομερών τής Yohimbine, επί τών όποίων μέχρι πρό τινος άκόμη αί γνώμαι διίσταντο.

Είς τó δεύτερον μέρος τής Διατριβής αναφέρονται τά πειραματικά άποτελέσματα τής χημικής εξέτασεως ένός είδους Στρώχνου, του *S. Melinoniana* Baill. τó όποιον ύποτίθεται ότι χρησιμοποιείται μετ' άλλων ειδών Στρώχνου κατά τήν παρασκευήν του Curare, δηλητηρίου τών βελών. Τό φυτικόν εκχύλισμα έχρωματογραφήθη και άπεμονώθη εις μεγάλος αριθμός άλκαλοειδών, τινών τών όποίων ό συντακτικός τύπος ήτο ήδη γνωστός, ως ή Melinonin-A, 1-Narcotin, Thebain, ένώ άλλων ήτο άγνωστος, ως ή Melinonin-B, Mavacurin, Fluorocurin, κ.θ. Έν συνεχεία προσδιορίσθη κατά τó μεγαλύτερον μέρος ό συντακτικός τύπος τής Melinonin-B.

Τά δύο μέρη τής Διατριβής συμπληρούνται και περατούνται διά του κεφαλαίου περί Βιογενέσεως τών άλκαλοειδών του Ινδολίου εις τήν Ραουβόλφια και τόν Στρώχνον, όπου συζητείται εις πιθανός τρόπος δημιουργίας εις τó φυτόν τών πολυπλόκων άλκαλοειδών του Ινδολίου εκ του συνδυασμού τριών άμινοξέων.

Υπ' όψιν έλήφθη ή μέχρι του έτους 1956 διεθνής βιβλιογραφία. 256 βιβλιογραφικά παραπομπά.

Ε. ΔΗΛΑΡΗ

Έπιστημονικά Νέα

Νέα καταλυτική πυρηνική αντίδρασις.

Monterey Meeting of the American Physical Society.

Ο Dr Alvarez του Πανεπιστημίου τής California προέβη κατά τó έν λόγω συνέδριον, εις μίαν ένδιαφέρουσαν ανακοίνωσιν, ήτις συνωδεύετο και υπό φωτογραφιών ληφθεισών από «θάλαμον φασαλλίδων» πεπληρωμένου δι' ύγρου ύδρογόνου.

Όταν ό θάλαμος έβομβαρδίζετο δι' έξαιρετικώς μεγάλης ένεργείας σωματίων από τó Bevatron του Berkeley, αί τροχιαί τών σωματιδίων φαίνοντο εκ τών Ιχνών τών σχηματιζομένων μικροσκοπικών φασαλλίδων. Μερικά εκ τών τροχιών όφείλοντο εις

m—μεσόνια, προερχόμενα εκ των πυρήνων. Όλγαι εκ των τροχιών ησαν ασυνήθεις. Παρουσίαζον ασυνέχειαν, ήτις ενέβαλε εις άμηχανίαν τούς έρευνητάς.

Λεπτομερεστέρα σπουδή έδειξεν ότι τα m—μεσόνια, τα όποια έχουν άρνητικόν φορτίον, συνεκροτούντο υπό τοϋ θετικοϋ πυρήνος τοϋ υδρογόνου και περιστρέφοντο περίξ αϋτοϋ, όπως τα ηλεκτρόνια και εις απόστασιν ίσην περίπου πρός τό 1/210 τής απόστάσεως των ηλεκτρονίων. Τό οϋτω σχηματιζόμενον μεσονικόν άτομον (mesic atom) υδρογόνου είναι μέν βαρύτερον τοϋ συνήθους άτόμου υδρογόνου, άλλ' εξαίρετικώς μικρόν· δύναται δέ νά διεισδύσῃ και νά συντακῇ με τόν πυρήνα ενός έτέρου άτόμου υδρογόνου.

Τοϋτο συνέβαινε και εις τόν θάλαμον φυσαλλίδων. Μεσόνια έσχημάτιζον μεσονικά άτομα με τόν πυρήνα βαρέως υδρογόνου (δευτέριον). Τοϋτο δέν έσχημάτιζεν φυσαλλίδας και ως εκ τούτου δικαιολογείται τό κενόν εις την τροχίαν τοϋ μεσονίου.

Όταν όμως προσέκρουε εις έν άτομον συνήθους υδρογόνου συνετήκετο μετ' αϋτοϋ, σχηματιζόμενον ενός άτόμου Ηλίου 3 (³He) υπό σύγχρονον έκλυσιν ένεργείας 5,4 Mev, την όποίαν έφερε τό άπομακρυνόμενον μεσόνιον υπό μορφήν κινητικῆς ένεργείας.

Τοϋτο δύναται νά σχηματίσῃ νέον μεσονικόν άτομον, όπερ δύναται νά συντακῇ με έτερον άτομον συνήθους υδρογόνου κ.ο.κ.

Όταν τό μεσόνιον δρᾷ οϋτω, συμπεριφέρεται ως καταλύτης.

Ο Dr Alvarez, όμιλητής δια λογαριασμόν τής όμάδος, ήτις έπραγματοποίησεν την ανακάλυψιν αϋτήν, έτόνισεν ότι καταλυτικά μεσόνια δέν προσφέρουν άπ' εϋθείας μέσον δια την άπελευθέρωσιν ένεργείας συντήξεως εις άρκετά ποσά και οϋτε ύπάρχει πρός τό παρόν σημαντική πηγή μεσονίων, εκτός των γιγαντιαίων μηχανών, ως τό Bevatron, τοϋ Berkeley κλπ.

Έξ άλλου τα m—μεσόνια είναι λίαν βραχύβια, διασπώμενα εις 2 microseconds.

Εάν τοιαῦτα καταλυτικά συντήξεις έγέγοντο πρακτικώς θά είχαν πλεονεκτήματα ξναντι των άλλων γνωστών μεθόδων άπελευθερώσεως πυρηνικῆς ένεργείας. Δέν θά απαιτούσαν δαπανηράς ύλας, ως απαιτεῖ ή σχάσις οϋρανίου οϋτε ύψηλάς θερμοκρασίας ως συμβαίνει εις τās θερμοπυρηνικάς αντιδράσεις (H-βόμβας).

Διά την ιστορίαν αναφέρεται ότι ό Dr Alvarez έμέτρησεν τό κύμα πιέσεως τής πρώτης δοκιμαστικῆς άτομικῆς έκρήξεως εις τό Alamoogordo τοϋ New Mexico ως και τής άτομικῆς βόμβας, ήτις έρρίφθη εις την Χιροσίμα άκολουθών τό φέρον την βόμβαν άεροπλάνον B-29.

A. ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΣ

Ήλεκτροσύνθεσις αιδανίου κατά Kolbe δι' έναλλασσομένου ρεύματος.

Υπό Chr. Wilson και W. Lippincott
J. Electrochem Soc. **103**, 672 (1956).

Ένταῦθα μελετᾶται ή ως άνω ήλεκτροσύνθεσις εις διάφορα διαλυτικά. Τά ήλεκτρόδια είναι εκ Pt ένφ ή ήλεκτρολυτική κυψέλη εκ Pyrex.

Ή ανάλυσις των αερίων έγένετο φασματομετρικώς δι' υπέρυθρου ακτινοβολίας. Κατά την διάρκειαν τής ήλεκτρολύσεως, ή πυκνότης ρεύματος ως και ή θερμοκρασία έρυθμίζετο.

Ή κρίσιμος πυκνότης ρεύματος δια διάλυμα 1 M όξεικοϋ καλίου με ήλεκτρόδια Pt εϋρέθη ότι είναι 4 amp/cm² ένφ με συνεχές ρεύμα υπό τās αϋτάς συνθήκας 0,25 amp/cm². Ή απόδοσις ήτο 25% μικρότερα τής δια συνεχούς ρεύματος.

Ωρισμένα κατιόντα ως Cu⁺⁺, Co⁺⁺ κλπ. εις 0,03 M διάλυμα, τα όποια έμποδίζουν τόν σχηματισμόν αιθανίου με συνεχές ρεύμα, δέν έχουν μεγάλην έπίδρασιν εις έναλλασσόμενον. Τοϋτο δημιουργεί κάποιον σκεπτικισμόν όσον άφορᾷ την θεωρίαν Glasstone και Hickling περί σχηματισμοϋ H₂O₂ εκ των υδροξυλιόντων ή απαιτεῖ ιδιαιτέραν εξήγησιν.

Δέον νά σημειωθῇ ότι εις όργανικούς διαλύτας με συνεχές ρεύμα τα ως άνω κατιόντα δέν επιδρουν εις την σύνθεσιν Kolbe.

Ή έπίδρασις θερμοκρασίας ως και αλλαγή διαλυτικοϋ είναι περίπου ή αϋτή με την ήλεκτρόλυσιν δια συνεχούς ρεύματος.

H₂SO₄ διαλυόμενον εις CH₃COOH glacial φαίνεται νά αποτελῇ έξοχον διαλυτικόν μέσον δια την παραγωγήν αιθανίου. Κρίσιμος πυκνότης ρεύματος 1,8 amp/cm².

Ή αιθυλενογλυκόλη έπίσης είναι καλόν διαλυτικόν μέσον και με έλαχίστην κρίσιμον πυκνότητα ρεύματος.

Επίσης έρευνᾶται ή έπίδρασις φουρανίου, βενζολίου και άνισόλης και ό σχηματισμός έστέρων.

A. ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΣ

Πρότυπον διάλυμα ύψηλοϋ pH.

J. Electrochem. Soc. **103**, 247C (1956)

Δι' άκριβείς μετρήσεις pH εις ύψηλήν αλκαλικήν περιοχήν τό National Bureau of Standards συνιστά τό κάτωθι νέον πρότυπον διάλυμα. Τοϋτο είναι διάλυμα υδροξειδίου τοϋ άσβεστίου κεκορεσμένον εις 25°C, παρασκευάζεται δέ εύκόλως. Ή ζύγισις δέν είναι άπαραίτητος, έφ' όσον διάλυμα αναπαραγωγίμου συνθέσεως δύναται νά παρασκευασθῇ άπλως δι' ανατάραξεως λεπτοκόκκου υδροξειδίου τοϋ άσβεστίου δι' ύδατος.

Τό υδροξείδιον τοϋ άσβεστίου παρασκευάζεται δια πυρώσεως άνθρακικοϋ άσβεστίου συμφώνου πρός τās προδιαγραφάς τής American Chemical Society δι' αντιδραστήρια μικράς περιεκτικότητος εις άλκάλια. Τό στερεόν ύλικόν δέν πρέπει νά περιέχῃ διαλυτά άλκάλια, άλλ' ή παρουσία άνθρακικοϋ δέν ενδιαφέρει πολύ, έφ' όσον τό σχηματιζόμενον άνθρακικόν άσβέστιον θά καθιζάνῃ εκ τοϋ διαλύματος κατά τόν χρόνον τής παρασκευῆς.

Τό φιλτραρισθέν υδροξείδιον τοϋ άσβεστίου υπερχορέννυται εύκόλως και δύναται κανονικώς νά χρησιμοποιηθῇ εις εϋρείαν περιοχήν θερμοκρασιών άνευ άποχωρισμοϋ τής στερεᾶς φάσεως.

Τό pH τοϋ διαλύματος τούτου είναι 12,45 εις

25°C και είναι μάλλον ευαίσθητον εις μεταβολάς θερμοκρασίας.

Τιμαί pH εις την υπό του National Bureau of Standards συμβατικήν κλίμακα pH ένεργότητος έχον προσδιορισθῇ ανά 5 βαθμούς από 0° έως 60°C.

Μολονότι πρότυπα δείγματα υδροξειδίου του άσβεστίου δέν χορηγοῦνται πρὸς τὸ παρὸν υπό του N.B.S., έν τούτοις τονίζεται, ότι δύναται νά παρασκευασθῇ μεγάλης καθαρότητος υδροξειδίου έκ του άνθρακικοῦ άσβεστίου του έμπορίου.

A. ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΣ

12ον Συμπόσιον επί της Τεχνολογίας των Χημικών Αντιδράσεων

Τήν 7ην, 8ην καί 9ην Μαΐου 1957 θά λάβη χώραν εις τὸ Ἀμστερνταμ τὸ 12ον Συμπόσιον της Τεχνολογίας των Χημικών Αντιδράσεων, υπό την αιγίδα της Εὐρωπαϊκῆς Ὁμοσπονδίας Χημικῆς Τεχνολογίας.

Τὸ πρόγραμμα περιλαμβάνει: κατὰ τήν πρώτην συνεδρίαν, εισαγωγικὸς ἀνακοινώσεις.

Κατὰ τήν δευτέραν συνεδρίαν θά γίνουν ἀνακοινώσεις ἐπὶ τῶν φαινομένων μεταφορᾶς εις τὰς ἑτερογενεῖς ἀντιδράσεις.

Κατὰ τήν τρίτην συνεδρίαν θά γίνουν ἀνακοινώσεις ἐπὶ τῶν μὴ ἀνομοιογενῶν κατανομῶν συγκεντρώσεως.

Κατὰ τήν τετάρτην συνεδρίαν θά γίνουν ἀνακοινώσεις ἐπὶ της ἀποδόσεως ἀντιδραστικῆς.

Κατὰ τήν πέμπτην καὶ τελευταίαν συνεδρίαν θά περιληφθοῦν ἀνακοινώσεις ἐπὶ της ἐξελίξεως ἀντιδραστικῆς.

Οἱ ἐπιθυμοῦντες νά συμμετάσχουν δέον ν' ἀπευθυνθοῦν εις τὸν γραμματέα: Dr K. Rietema—23 Driftweg—Huizen (N.H.) Nederland.

K. ΜΠΕΖΑΣ

Εὐρωπαϊκὴ συγκέντρωσις χημικῶν τεχνῶν 1958

Εἰς τὰς 28—29 Μαΐου 1958 θά λάβη χώραν εις τὰς Βρυξέλλας καὶ έν συνεχείᾳ εις Φραγκφούρτην ἀπὸ 31 Μαΐου ἕως 8 Ἰουνίου 1958 τὸ 2ον συνέδριον της Fédération Européenne du Génie Chimique.

Παραλλήλως ἀπὸ 31 Μαΐου ἕως 8 Ἰουνίου 1958 ἐπίσης εις Φραγκφούρτην θά λάβη χώραν καὶ τὸ 2ον συνέδριον της Fédération Européenne de la Corrosion.

Σκοπὸς τοῦ μὲν πρώτου συνεδρίου θά εἶναι νά συμβάλλῃ εις τήν ἀνάπτυξιν της χημικῆς τεχνολογίας, τοῦ δὲ δευτέρου εις τήν ἔρευναν ἐπὶ τῶν αἰτίων της διαβρώσεως, χάρις εις μίαν διεθνή συνεργασία.

Θά γίνουν ἀνακοινώσεις εις ὅλους τοὺς τομεῖς δραστηριότητος της Féd. Europ. de la Corrosion καὶ της Féd. Europ. du Génie Chimique. Ἐπίσης θά γίνουν ἀνά 6 πλήρεις διαλέξεις εις κάθε συνέδριον, αἱ ὁποῖαι ἔχουν ἀνατεθεῖ εις εἰδικὰς προσωπικότητας, αἱτινες παρεκλήθησαν πρὸς τοῦτο υπό τῶν ὀργανουσῶν ἑταιριῶν.

Αἱ ἀνακοινώσεις ἀπεφασίσθη νά γίνουν εις μίαν τῶν γλωσσῶν Ἀγγλική, Γαλλική, Γερμανική, Ἰσπανική, Ἰταλική, ἔχει δὲ καθορισθῇ ἀνωτάτη χρονικὴ διάρκεια 20 λεπτῶν.

Ὡς τελευταία προθεσμία ἐγγραφῆς διὰ τὰς ἀνακοινώσεις ἔχει ὁρισθῇ ἡ πρώτη Μαΐου 1957, διότι πρέπει μέχρι τοῦ Ὀκτωβρίου 1957 νά ἔχη κυκλοφορήσῃ τὸ πλήρες πρόγραμμα της Εὐρωπαϊκῆς συγκεντρώσεως τῶν χημικῶν τεχνῶν 1958.

Συνεπῶς ἐπειδὴ ἡ Ε.Ε.Χ. εἶναι μέλος τῶν δύο προαναφερθεισῶν ὀργανώσεων, δέον νά ἔχουν ὑπ' ὄψιν τῶν οἱ Ἕλληνες χημικοὶ ότι δύνανται νά παρουσιάσουν ἀνακοινώσεις ἐάν ἐπιθυμοῦν, ἐφ' ὅσον βεβαίως θά τηρήσουν τὰ ὡς ἄνω καθωρισμένα χρονικὰ ὅρια.

X. ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΣ

Ὁ Ἀγὼν κατὰ της Πολιομυελίτιδος καὶ ἡ Συμβολὴ της Χημικῆς πείρας εις αὐτόν.

Εἰς ὅλας τὰς πολιτισμένας χώρας γίνεται μία μεγάλη προσπάθεια διὰ τήν καταπολέμησιν της φοβερᾶς μάλιστα της ἀνθρωπότητος, της πολιομυελίτιδος. Ἐχει ἀποδειχθῇ ότι, τουλάχιστον σήμερον, διαθέτομεν τὸ ἐμβόλιον Salk ὡς τὸ καλύτερον ὅπλον προφυλάξεως ἀπὸ της μολύνσεως κατὰ τήν ἐποχὴν της ἐπιδημίας. Διὰ νά εἶναι τοῦτο ἀποτελεσματικόν οἱ εἰδικοὶ ἐπιστήμονες συνιστοῦν τὸν ἐμβολιασμόν τουλάχιστον, ὅλων τῶν παιδιῶν, γυναικῶν καὶ ἀνδρῶν τῶν κάτω της ἡλικίας τῶν 35 ἐτῶν. Τὸ ἐμβόλιον Salk, ἐξ 1 κ.έκ. δίδεται εις τὸν ἄνθρωπον εις τρεῖς δόσεις ἐντὸς ὀκτῶ μηνῶν κατὰ τὸ χρονικὸν διάστημα τὸ πρὶν της ἐποχῆς της ἐπιδημίας.

Δέν ὑπάρχει ἀμφιβολία, ότι τήν μεγαλυτέραν εὐθύνην διὰ τήν ἐπιτυχίαν τοῦ ἐμβολιασμοῦ, τήν φέρει ἡ κυβέρνησις ἐκάστης χώρας.

Ἐν τούτοις πρὶν ἀπὸ ὀλίγους μῆνας, ἡ ἀμερικανικὴ φαρμακευτικὴ βιομηχανία ὑπέστη σοβαρὰν κριτικὴν ἐκ μέρους τῶν ἀμερικανῶν πολιτῶν. Ἡ κατηγορία ἦτο, ότι δέν ὑπῆρχε διαθέσιμος ἀρκετὴ ποσότης ἐμβολίου ἐφικτὴ εις κάθε πολίτην κάτω τῶν 35 ἐτῶν.

Εἰς τὰ διάφορα ὅμως συνέδρια ποῦ ἔλαβον χώραν, ἐξητάσθησαν εὐθύναι, ἐξαπελύθησαν κατηγορίαι ἀναρμοδιότητων κ.λ.π. μὲ βαρύνουσαν εὐθύνην τήν Ἀμερικανικὴν Κυβέρνησιν. Οὕτω ἡ πλέον καταπληκτικὴ καὶ φοβερὴ διαπίστωσις ἦτο ότι, ὁ Basil O' Connor διευθυντῆς της National Foundation For Infantile Paralysis, εἶχε κάνει ἤδη γνωστὸν πρὸ μηνῶν ότι, μεταξὺ ἑξ ἀμερικανῶν μόνον ὁ ἕνας εἶχεν ἀρχίσει νά ἐμβολιάζεται. Εἰς τοὺς περισσοτέρους δὲ ἀπὸ αὐτοὺς ἡ τρίτη δόσις δέν θά προφθάσῃ νά γίνῃ ἐντὸς της κανονικῆς ἐποχῆς ἐμβολιασμοῦ, ἀλλὰ εις τήν ἐποχὴν της ἐπιδημίας ἦτοι κατὰ τὸ τέλος τοῦ καλοκαιριοῦ.

Διεπιστώθη, ἐξ ἄλλου, ότι ἡ παραγωγή τοῦ ἐμβολίου κατὰ τὸ τέλος τοῦ 1956, ἀπὸ τὰ διάφορα ἔργοστάσια, ἠδξήθη εις ποσότητα ἱκανὴν νά καλύψῃ τὸν ἐμβολιασμόν 97 ἐκ. ἀνθρώπων. Ἐν τούτοις ἀπεδείχθη ότι μόνον 7 ἐκ, ἔχουν συμπληρώσῃ τὸν ἐμβολιασμόν

τους. Ένα μεγάλο μέρος εκ του έμβολλου έμεινε άχρησιμοποίητον εις άποθήκας φαρμακείων και εις γραφεία Ιατρών. Μία παρομοία κατάσταση υπήρξεν και κατά την εποχήν της άνακαλύψεως του έμβολλου της εϋλογίας. Καί τότε υπήρχον διάφοροι γνώμαι όσον άφορᾷ εις την Ικανότητα του έμβολλου. Άλλοι υπεστήριζον ότι ήτο άδρανές άλλοι ότι ήτο έπικίνδυνον κ.λ.π. Μόνον διά του νόμου περί ύποχρεωτικού έμβολιασμού άπεμακρύνθη τελικά ό κίνδυνος της άσθενείας ταύτης.

Σήμερον ή εξέλιξις της έπιστήμης μάς δίδει περισσότερα όπλα διά την χρησιμοποίησιν των διαφόρων έμβολίων και χημικοθεραπευτικών μέσων, με μεγαλύτεραν βεβαιότητα έπιτυχίας και μεγαλύτεραν ασφάλειαν άποφυγής των διαφόρων παρενεργειών.

Η χημική έπιστήμη με την εξέλιξιν της σήμερον έχει άπ' εϋθείας ένδιαφέρον και ύποχρέωσιν νά συμβάλῃ εις την ένθάρρυνσιν της ευρύτερας χρήσεως των προϊόντων αυτών, βεβαίως πάντοτε υπό την έπίβλεψιν της Ιατρικής έπιστήμης. Είμαι γνωστόν πλέον ότι έν μεγάλον μέρος άπό την εξέλιξιν πού έχει γίνει εις την άνακάλυψιν έμβολίων και άντιβιοτικών όφείλεται εις τούς έρευνητάς χημικούς.

Πάντως διεπιστώθη ή ανάγκη καθιερώσεως ένός προγράμματος διαφωτίσεως του πληθους διά την έν γένει προσπάθειαν καταπολεμήσεως των σοβαρών άσθενειών και ιδίως της πολιομυελίτιδος. Πρός τόν σκοπόν αυτόν είναι άνάγκη νά συντονισθούν αι εργασίαι όλων των έπιστημόνων. Οί χημικοί Ιδιαίτερος έχουν νά παίξουν ένα σημαντικόν ρόλον εις τόν πόλεμον αυτόν. Ός χημικοί ή ως χημικοί μηχανικοί θά ύποδείξουν μέσα Ικανά διά τόν έλεγchon των παρασκευαζομένων έμβολίων ή άντιβιοτικών. Ός βιοχημικοί θά συμβάλλουν εις την άνακάλυψιν νέων θεραπευτικών μέσων ή εις την καλύτερευσιν των παλαιών. Τέλος άπεδειχθη ότι ό ένημερωμένος χημικός είναι ό μοναδικός διά νά πείση τόν πληθος διά την θαυμασίαν εξέλιξιν πού έχει γίνει εις τόν πεδόν της χημειοθεραπείας καθώς έπίσης νά πείση τόν κόσμον εις την καλήν έφαρμογήν των οδηγίων των ύποδειχθέντων υπό ειδικών εις τόν θέμα τοϋτον. Αυτό βεβαίως δέν σημαίνει ότι οι χημικοί παίρνουν τόν ρόλον του Ιατρού, αλλά σημαίνει ότι ή συμβολή της χημικής πείρας, είναι πολύ μεγάλη σήμερον εις την καταπολέμησιν των φοβερών άσθενειών. Πιστεύεται δε ότι με την συνεργασίαν πολλών έπιστημόνων τέλος θά δυνηθῇ ή ανθρωπότης ν' άπαλλαγῇ και άπό αυτήν την μάστιγα της πολιομυελίτιδος.

E. ΔΗΛΑΡΗ

«Έπ' ευκαιρία της 75ετηρίδος του Beilstein» Chem. and Eng. News, 6310 (1956)

Τό «Handbuch der Organischen Chemie» του Beilstein, ή μεγάλη έγκυκλοπαίδεια, ή τόσον γνωστή εις όλους τούς χημικούς διά την χρησιμότητά της κατά την έκτέλεσιν της εργασίας των, συνεπλήρωσε τόν παρελθόντα Δεκέμβριον 75 χρόνια άπό της έκδόσεώς της.

Έπ' ευκαιρία της έπετείου αυτής άγγέλλεται ή

έντός του 1957 έκδοσις της επί τόσα έτη άναμενομένης τρίτης συμπληρωματικής σειράς της 4ης έκδόσεως.

Ο χημικός Friedrich Richter διευθυντής σήμερον του «Beilstein Institut für Literatur der Organischen Chemie» επί 40 έτη εργαζόμενος διά τούς σκοπούς του Ινστιτούτου, έτιμήθη έξαιρετικώς κατά την έπέτειον ταύτην.

Κατά τὰ 75 αυτά έτη προσπάθειας τó έργον τοϋτο έχρειάσθη πολλήν ύπομονήν και σθένος, διότι δέν υπήρχε μόνον τó πρόβλημα της εύρέσεως συντακτών και Ικανών συνεργατών, αλλά και εκείνο της ύπερπηδήσεως τόσων δυσχερειών, καθυστερήσεων και κινδύνων, οι όποιοι παρουσιάσθησαν με την έλευσιν δύο παγκοσμίων πολέμων.

Έμπνευστής της έκδόσεως της έγκυκλοπαίδειας ταύτης, ήτο ό Γερμανός Beilstein καθηγητής του Παν/μίου του Göttingen και άργότερον διευθυντής του Αύτοκρατορικού Τεχνολογικού Ινστιτούτου.

Μετά 20 έτών άδιακόπου εργασίας συνεπλήρωσε οϋτος τó πρώτον μέρος εκ 2200 σελίδων, ήτοι τó δίτομον της πρώτης έκδόσεως. Τοϋτο δημοσιευθέν τó 1881 έδωσε πλήρη περίληψιν της έπιστημονικής βιβλιογραφίας των οργανικών ένώσεων. Αδται κατενεμήθησαν με κριτήριο την σύνταξιν, διά την άποφυγήν δυσκολιών ονοματολογίας.

Ο έκδότης Leopold Voss επέμεινε άμέσως διά μίαν δευτέραν έκδοσιν. Ο Beilstein οϋτω με την βοήθειαν μόνον ένός γραμματέως, έτοίμασε μίαν έκδοσιν εκ 4000 σελίδων, ή όποία έκαμε την εμφάνισιν της τó 1886—1889. Με τόν ίδιο τρόπο έκαμε την τρίτη έκδοσι εκ 6840 σελίδων, ή όποία έδημοσιεύθη τó 1892—1899. Η Χημεία όμως άνεπτύσσετο τόσο ταχέως, ώστε ήτο αδύνατον ένας μόνον συντάκτης νά φέρῃ εις πέρας ένα τοιοϋτον έργον.

Η Γερμανική Χημική Έταιρεία, υπό την καθοδήγησιν του τότε αντιπροέδρου της Emil Fischer ώργάνωσε μίαν «ύπηρεσίαν—Beilstein» διά την έκπόνησιν των συμπληρωματικών σειρών της 3ης έκδόσεως. Ο γενικός γραμματέας της έταιρίας Paul Jacobson έγινε ό συντάκτης του «Beilstein», συγχρόνως δε έχρησιμοποιήθη ως συντάκτης των «Berichte» και «Chemisches Zentralblatt» ένός δελτίου περιλήψεων, τó όποιον ήρχισε έκδιδόμενον άπό την έταιρίαν τó 1897. Τό δελτίον τοϋτο προέβλέπετο και ως πηγή ύλης διά τó «Beilstein».

Περί τó 1906 παρουσιάζεται έπιτακτική άνάγκη διά μίαν πλήρως αναθεωρημένην έκδοσιν. Η άναθεώρησις ήρχισε με συντάκτην τόν Bernard Prager και τόν Paul Jacobson ως σύμβουλον, βοηθουμένων άπό τούς D. Stern και P. Schmidt. Διά την 4ην έκδοσιν τó παλαιόν ύλικόν άνεκατενεμήθη και συνελέγη ή κατόπιν βιβλιογραφία μέχρι τó 1910.

Ο 1ος όμως παγκόσμιος πόλεμος καθυστέρησε τó πρόγραμμα και ό πρώτος τόμος δέν ήτο έτοιμος παρά μόνον τó 1918.

Έντός όλίγων έτών έφάνη εκ νέου ή άνάγκη έκδόσεως ένός συμπληρωματικού της 4ης έκδόσεως. Ωργανώθησαν δύο έπιτελεία, ένα τó 1924 διά την

βιβλιογραφίαν τῶν ἐτῶν 1910—1920 καὶ τὸ ἄλλο τὸ 1928 δι' ἐκείνην τῶν ἐτῶν 1920—1930.

Ἀμφότερα τὰ ἐπιτελεῖα εἰργάζοντο ὑπὸ τὴν ἐπίβλεψιν τοῦ Friedrich Richter μέλους τῆς συντάξεως ἀπὸ τὸ 1917. Ὁ Richter ἔγινε συντάκτης ὅλης τῆς ἐργασίας μετὰ τὸν θάνατον τοῦ Jacobson τὸ 1923 καὶ τὴν ἀπαλλαγὴν τοῦ Prager ἐκ τῶν καθηκόντων του, λόγῳ πολιτικῶν πεποιθήσεων τὸ 1933. Αἱ οἰκονομικαὶ δυσκολίαι καὶ αἱ δυσκολίαι ἐργασίας ἔγιναν τώρα ἀκόμη μεγαλύτεραι. Παρὰ ταῦτα ὅμως καὶ παρὰ τὴν ἀναγκαστικὴν ἀναδιοργάνωσιν λόγῳ φυλετικῶν διακρίσεων, αἱ κύριαι σειραὶ τῆς 4ης ἐκδόσεως συνεπληρώθησαν τὸ 1937 μὲν ἓνα σύνολον 22.000 σελίδων καὶ τὸ πρῶτον συμπληρωματικὸν τὸ 1938. Ἡ ἀπόφασις τῆς ἐκπονήσεως τοῦ 2ου συμπληρωματικοῦ κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ δευτέρου παγκοσμίου πολέμου, ἦτο μία πρᾶξις μεγάλου θάρρους. Ἐν τῶν μεγαλύτερων ἐμποδίων ὑπῆρξε ἡ ἀνάγκη ἐγκαταλείψεως τῶν κτιρίων Hofmannshaus στὸ Βερολῖνον διὰ λόγους ἀσφαλείας ἐκ τῶν ἐναερίων ἐπιδρομῶν καὶ ἡ ἐγκατάστασις εἰς νέα γραφεῖα πλησίον τοῦ Breslau στὴν Silesia. Παρ' ὅλα ταῦτα 6 τόμοι τοῦ 2ου συμπληρωματικοῦ ἐνεφανίσθησαν τὸ 1945. Μετὰ τὸ πέρας τοῦ πολέμου προέκυψεν ἡ ἀνάγκη νέας στέγης διὰ γραφεῖα καὶ νέας βιβλιοθήκης.

Τὸ ἐκδοτικὸν γραφεῖον ἐνεσωματώθη εἰς ἓν ἴδρυμα «Beilstein Institut für Literatur der Organischen Chemie» ὑπὸ τὴν διεύθυνσιν τοῦ Friedrich Richter καὶ νέα στέγη καὶ βιβλιοθήκη παρεχωρήθησαν ὑπὸ τῆς Farbwerke Hoechst A.G. Εἰς τὸ μικρὸ διάστημα τῶν 10 ἐτῶν ποὺ ἠκολούθησε τὴν ἐπανεγκατάστασιν τοῦ ὁργανισμοῦ εἰς Hoechst συνεπληρώθη τὸ 2ον συμπληρωματικὸν καὶ ἐφοδιάσθη τοῦτο μὲ εὐρετήρια ὁλοκλήρου τῆς 4ης ἐκδόσεως. Προσέτι τὸ 3ον συμπληρωματικόν, τὸ ὁποῖον καλύπτει τὰ ἔτη 1930—1950, ἐτοιμάζεται συγχρόνως μὲ τὴν ἐλπίδα νὰ τελειώσῃ τὸ 1965. Οἱ χημικοὶ ὅλου τοῦ κόσμου εἶναι εὐγνώμονες πρὸς τὸν Friedrich Beilstein καὶ πρὸς ὅλους τοὺς συντάκτας καὶ συνεργάτας του. Τὸ μεγάλο ὅμως εὐχαριστῶ στρέφεται πρὸς τὸν Friedrich Richter, τὸν σημερινὸν συντάκτην, ὁ ὁποῖος μὲ τὴν ἔκδοσιν τοῦ 3ου συμπληρωματικοῦ τῆς 4ης ἐκδόσεως συμπληρώνει τώρα 40 ἔτη ὑπηρεσίας εἰς τὸ ἔργον τοῦτο. Χωρὶς τὴν ἀκάματη δραστηριότητά του τὸν ἄσβεστον ζῆλον του καὶ τὴν ἐμπνευσμένην του καθοδήγησιν, τὸ «Beilstein» ἴσως θὰ εἶχε πάψει νὰ ὑπάρχῃ πρὸ πολλῶν ἐτῶν. Τὸ Πανεπιστήμιον τῆς Φραγκφούρτης τὸν ἀνηγόρευσε προσφάτως ἐπίτιμον καθηγητὴν του. Μὲ αἰωνίαν εὐγνωμοσύνην πρὸς αὐτὸν οἱ χημικοὶ ὅλου τοῦ κόσμου τοῦ ἀπευθύνουν τὰ συγχαρητήριά των, διὰ τὴν ἐπιτυχίαν του εἰς τὴν σύνταξιν καὶ δημοσίευσιν τοῦ «Beilstein», ὑποσχόμενοι τὴν δμέριστον συμπαράστασιν των καὶ τὸ ἐνδιαφέρον των διὰ τὰ ἐπερχόμενα ἔτη.

Α. ΤΣΟΛΗΣ

BIBLIOKRISIA

Ἀπεστάλησαν εἰς Χημικὰ Χρονικὰ τὰ κάτωθι βιβλία:

Ἐπετηρὶς τῆς Ἑνώσεως Φυσικῶν Ἑλλάδος

Ἀθῆναι 1956.

Ἡ Ἑνωσις Φυσικῶν Ἑλλάδος, ἐν τῇ μερίμνῃ τῆς πρὸς διάδοσιν τῶν γνώσεων τῶν σχετικῶν μὲ τὰς Φυσικὰς Ἐπιστήμας εἰς τὴν χώραν μας, ἀπεφάσισε τὴν κατ' ἔτος ἔκδοσιν Ἐπετηρίδος. Σκοπὸς τῆς ἐκδόσεως ταύτης εἶναι ἡ ἐνημέρωσις ὅλων τῶν ἀσχολουμένων καὶ τῶν ἐνδιαφερομένων μὲ τὰς Φυσικὰς Ἐπιστήμας ἐπὶ τῶν τελευταίων ἐπιτευγμάτων καὶ προόδων τῶν Ἐπιστημῶν τούτων. Εἰς τὸ κυκλοφορήσαν τεύχος δημοσιεύονται μελέται ἐιδικῶν, δυναμένων νὰ ἔχουν ἔγκυρον γνῶμην ἐπὶ τῶν ἐξελίξεων κατὰ τὰ τελευταῖα πεντήκοντα ἔτη, τῆς Φυσικῆς, τῆς Μετεωρολογίας, τῆς Ἀστροφυσικῆς, τῆς Χημείας, τῆς Βοτανικῆς καὶ τῶν Γεωλογικῶν Ἐπιστημῶν.

Αἱ περιεχόμεναι μελέται εἶναι κατὰ σειράν: Μ. Ἀναστασιάδου: Ἡ Φυσικὴ τῆς τελευταίας πεντηκονταετίας, Λ. Καραπιπέρη: Ἡ ἐξέλιξις τῆς Μετεωρολογίας κατὰ τὸ πρῶτον ἡμῖς τοῦ παρόντος αἰῶνος, Κ. Μακρῆ: Αἱ νεώτεροι κατακτήσεις τῆς Ἀστροφυσικῆς, Ε. Στάθης: Ἡ Χημεία κατὰ τὰ τελευταῖα πεντήκοντα ἔτη, Χ. Διαπούλης: Ἡ Βοτανικὴ ὡς σύγχρονος ἐπιστήμη, Ι. Παπασταματίου: Αἱ πρόοδοι τῶν γεωλογικῶν Ἐπιστημῶν κατὰ τὴν τελευταίαν πεντηκονταετίαν.

Κ. ΜΠΕΖΑΣ

Bulletin Analytique de bibliographie hellénique 1954. Sciences

Ἐκδοσις Γαλλικοῦ Ἰνστιτούτου Ἀθηνῶν. Ἀθῆναι 1956

Πρόκειται διὰ τὸ ἐκδιδόμενον κατ' ἔτος ὑπὸ τοῦ Γαλλικοῦ Ἰνστιτούτου Ἀθηνῶν ἀναλυτικὸν βιβλιογραφικὸν δελτίον. Τοῦτο περιλαμβάνει τὰς ἀνακοινωθείσας κατὰ τὸ ἔτος 1954 ἐπιστημονικὰς ἐργασίας ἐπὶ θεμάτων Ἀστρονομίας, Γεωλογίας, Μετεωρολογίας, Ἀνθρωπολογίας, Βοτανικῆς, Μαθηματικῶν, Χημείας, Φυσικῆς, Γεωπονίας, Μηχανικῆς, Μηχανολογίας, καὶ Ἰατρικῆς.

Ἐπίσης περικλείεται ἐν αὐτῷ πλήρης κατάλογος τοῦ ἐκδοθέντος κατὰ τὸ 1954 ἐπιστημονικοῦ περιοδικοῦ τύπου καὶ τὰ δημοσιευόμενα εἰς αὐτὸν ἐπιστημονικὰ ἄρθρα. Εἰς τὸ τέλος τοῦ βιβλίου παρατίθεται εὐρετήριον συγγραφέων.

Οἱ τίτλοι τῶν ἐργασιῶν καὶ τῶν δημοσιευθέντων ἄρθρων εἶναι γραμμένοι εἰς τὴν Γαλλικὴν ἐν συνεχείᾳ δὲ εἰς τὴν Ἑλληνικὴν, ἡ δὲ περίληψις αὐτῶν εἰς τὴν Γαλλικὴν.

Τὸ ὅλον βιβλίον διακρίνεται διὰ τὴν ἐπιμελημένην ἔκδοσιν του καὶ ὁμολογουμένως ἡ ὑπεύθυνος διὰ τὴν ἔκδοσιν του ἐπιτροπὴ εἶναι ἀξία παντὸς ἐπαίνου διὰ τὴν καταβληθεῖσαν προσπάθειαν.

Κ. ΜΠΕΖΑΣ

Αί Φυσικαί Ἐπιστήμαι. Χημεία—Χημικοί.

ὑπὸ Ἐπιτροπῆς Συνταξιούχων τοῦ Ταμείου Ἐπικουρικῆς Ἀσφαλίσεως Χημικῶν. Ἔκδοσις Χ. Λεοντιάδη. Ἀθήναι Ἰανουάριος 1957. Σελ. 104, τιμὴ 25 δρχ.

Πρόκειται περὶ τοῦ πρώτου μέρους τοῦ Ἀναμνηστικοῦ Τεύχους τῶν Συνταξιούχων τοῦ Τ.Ε.Α.Χ. Τὸ τεῦχος τοῦτο ἐξεδόθη ἐπιμελείᾳ ἐπιτροπῆς μὲ ἐπικεφαλῆς τὸν ἀκούραστον καὶ σεβαστὸν καθηγητὴν κ. Δημ. Δάλμαν. Εἰς τοῦτο περιλαμβάνεται σύντομον ἱστορικὸν τῆς ἰδρύσεως τῆς Ε. Ε. Χημικῶν, τοῦ Τ.Ε.Α.Χ. καὶ τῶν Χημικῶν Χρονικῶν. Ἀκολουθῶς ἀναφέρεται εἰς τὸ ἱστορικὸν τοῦ Συνδέσμου συνταξιούχων τοῦ Τ.Ε.Α.Χ., ἰδρυτῆς τοῦ ὁποῦ ὑπῆρξεν ὁ ἀειμνηστὸς Κων/τῖνος Δόσιος—καὶ εἰς τὸ ἱσχυρὸν καταστατικὸν τοῦ Συνδέσμου τῶν συνταξιούχων.

Ἀκολουθεῖ σύντομος ἀνασκόπησις τῶν διαφορῶν

βιοτεχνικῶν ἐφαρμογῶν ἀπὸ τοὺς προϊστορικοὺς χρόνους μέχρι σήμερον καὶ παρατίθεται τὸ ἱστορικὸν τῆς ἀνακαλύψεως καὶ διαπιστώσεως ἐκάστου μετάλλου. Ἰδιαιτέρον κεφάλαιον ἀφιερῶνται εἰς βιογραφικὰ σημειώματα τῶν πρωτοπόρων τῶν Φυσικῶν Ἐπιστημῶν. Εἰς τὸ τεῦχος τοῦτο παρατίθεται ἐκτεταμένη ἐξιστόρησις τῆς ζωῆς καὶ τῆς δράσεως τοῦ Ampère. Τὸ τεῦχος κλείει διὰ δημοσιεύσεως σειρᾶς προσωπογραφιῶν ἐκ τῶν πρωτοπόρων τῆς Ἐπιστήμης. Τὸ βιβλίον εἶναι γραμμένον εἰς ἀπλὴν γλῶσσαν μὲ τὸ γνωστὸν γλῶσσον ὕφος, τὸ ὁποῖον διακρίνει τὸν ἀγαπητὸν καὶ σεβαστὸν κ. Δημ. Δάλμαν. Συνιστᾶται εἰς τοὺς συναδέλφους ἢ ἀπόκτησις τοῦ τεύχους τοῦτου ἀφ' ἑνὸς λόγῳ τοῦ ἐνδιαφέροντος, τὸ ὁποῖον παρυσιάζει τοῦτο καὶ ἀφ' ἑτέρου ἵνα διευκολυνθῇ οὕτω ἡ ἐπιτροπὴ εἰς τὴν ὁλοκλήρωσιν τοῦ ἔργου τῆς.

Κ. ΜΠΕΖΑΣ

Ὁρολογικὴ στήλη

Δίδομεν κατωτέρω ἀποδόσεις εἰς τὴν ἑλληνικὴν τῶν εἰς τὸ τεῦχος Δεκεμβρίου 1956 δημοσιευθέντων ἐπιστημονικῶν ὄρων :

bore oils : Γρυπανέλαια, ἔλαια διατρήσεως.

chelate : χηλικός.

chelation : χήλησις.

conglomerate : συσσωμάτωμα.

copolymerisation, cross-polymerisation : συμπολυμερισμός, μικτοπολυμερισμός.

copolymer : συμπολυμερές, μικτοπολυμερές.

disproportionation : αὐτοοξειδοαναγωγή, δυσαναλόγησις.

elution : ἔκλουσις.

fugacity : ἀπόλυτος ἐνεργότης, διαφυγή.

hybrid bond : ὕβριδικὸς δεσμός, μιγαδικὸς δεσμός.

hybridisation : ὕβριδοποίησις, μιγαδοποίησις.

inhibitor : ἀναστολέυς, ἀναστάλτης.

inhibition : ἀναστολή, ἀιάσχεσις.

interfacial : μεσεπιφανειακός, διεπιφανειακός.

intermolecular : διαμοριακός.

multicomponent : πολυσυστατικός.

process : διεργασία, μέθοδος, πορεία.

promoter : προαγωγός, ὑποκινητής.

solvation, solvation : ἐπιδιαλύτωσις.

solvolysis, lyolysis : λυόλυσις, διαλυτόλυσις.

standard : πρότυπος, τυποποιημένος.

tracer : ἰχνηθέτης.

trace element : ἰχνοστοιχεῖον.

Agricultural chemicals : γεωργικὰ χημικά.

Association : σύζευξις.

coincidence : σύμπτωσης.

dispersion : διασπορά, σκεδασμός.

flotation : ἐπίπλευσις, πλωτισμός.

fumigant : καπνογόνον.

identification : ταυτισμός, ταύτισις, ταυτοποίησις.

plasticizer : πλαστικοποιητής.

potentiation : ἐπίτασις, συνέργεια.

repellent : ἀπωστικός.

Scintillation : λαμπυρισμός, σπινθηρισμός.

solute : ἐνδιάλυτον, διαλελυμένον.

thermoplastic : θερμοπλαστικός.

thermosetting : θερμοσκληρυνόμενος.

thermostable : θερμοσταθής.

vitrifiable pigments : σμαλτοχρώματα, χρωμοϋαλώματα.

Θέτομεν ὑπ' ὄψιν τῶν συναδέλφων τοὺς ἀκολουθοῦς ὄρους παρακαλοῦντες συγχρόνως διὰ τὴν συνεργασίαν πρὸς ἀποδοσίν των εἰς τὴν ἑλληνικὴν :

antibonding electron.

bonding electron.

counter current, contre courant, Gegenstrom.

counter current distribution, Gegenstromverteilung.

electromer.

emulsifier, émulateur, Emulgator.

interstitial compound—composé d'insertion—Nichtstöchiometrische Verbindung.

molality.

occlusion, occlusion, Okklusion.

orthogonality.

pattern.

resonance energy.