

ΤΟΜΟΣ 34ος

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ — ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 1969

ΑΡΙΘΜΟΣ 1 — 2

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΙΣ

VOLUME 34rd

JANUARY — FEBRUARY 1969

NUMBER 1—2

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ
ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

REVIEW PUBLISHED BY THE ASSOCIATION
OF THE GREEK CHEMISTS

ΔΙΟΙΚΟΥΣΑ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως
ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ

Μέλη

ΜΙΛΤΙΑΔΗΣ ΒΑΡΝΑΒΑΣ
ΠΑΣΧΑΛΗΣ ΜΟΣΧΟΣ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΟΡΟΣ
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΛΑ

Έκ του Διοικητικού Συμβουλίου

ΣΤΕΦΑΝΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ, Γεν. Γραμματέας
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ, Ταμίας



ΓΡΑΦΕΙΑ

ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Όδος Κάνιγγος 27 (δροφος 6ος)
Τηλ. 621-524 και 629-266

ΕΤΗΣΙΑΙ ΣΥΝΔΡΟΜΑΙ

I. α) Βιομηχανία, Όργανισμοί,	
Έπιχειρήσεις	» 500
β) Τράπεζαι	» 500
γ) Ίδιωται	» 200
δ) Φοιτηται	» 100
II. Έξωτερικου	\$ 12

SUBSCRIPTION

For 1 year	\$ 12
Single copy	\$ 1

Correspondence regarding any subject
should be addressed to: «Chimica Chronika»,
27, Kaningos Street, Athens (147), Greece.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ



- ◊ Κ. Θ. ΚΑΒΒΑΣΙΑΔΗ, Γ. Ε. ΜΑ-
ΝΟΥΣΑΚΗ και Ι. Α. ΤΟΣΣΙΔΗ :
Ποτενσιομετρική μελέτη τής δια-
στάσεως του ύποφωσφορώδους
και φωσφορώδους όξέος εις δια-
λυτικά μέσα διαφόρου διηλεκτρικής
σταθεραΰς Σελ. 1
- ◊ Δ. ΚΙΟΥΣΗ : Προσδιορισμός ίσο-
μερών έννεανίων δια τής άερίου
χρωματογραφίας και του φασμα-
τογράφου μάξης 6
- ◊ Έκ του ξένου τύπου 13
- ◊ Α. Β. ΚΟΒΑΤΣΗ : Δηλητηριάσεις
και Βιοχημεία. Τοξικολογία χλω-
ροφορμίου - τετραχλωράνθρακος . 14
- ◊ Γ. ΣΤΟΓΙΑΝΝΗ : Έδαφος και όρ-
γανική λίπανσις 21
- ◊ Συνέδρια - Συμπόσια 24



CONTENTS

- ◊ D. KIOUSSIS : Identification of iso-
mers of nonane by gas chromatogra-
phy and mass spectrometry p. 6

ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΣ ΤΟΥ ΥΠΟΦΩΣΦΟΡΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΩΔΟΥΣ ΟΞΕΟΣ ΕΙΣ ΔΙΑΛΥΤΙΚΑ ΜΕΣΑ ΔΙΑΦΟΡΟΥ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ

Υπό Κ.Θ. ΚΑΒΒΑΣΙΑΔΗ, Γ.Ε. ΜΑΝΟΥΣΑΚΗ και Ι.Α. ΤΟΣΣΙΑΔΗ

Μελετάται ποτενσιομετρικῶς ἡ διάστασις τοῦ ὑποφωσφορώδους καὶ φωσφορώδους ὀξέος εἰς μικτὰ ὕδατο - μεθανολικά, -αιθανολικά καὶ -διοξανικά διαλυτικά μέσα διαφόρων τιμῶν διηλεκτρικῆς σταθερᾶς. Ὑπολογίζονται αἱ στοιχειομετρικαὶ σταθεραὶ διαστάσεως τῶν ἀνωτέρω ὀξέων εἰς τὰ ἐν λόγω διαλυτικά. Διαπιστοῦται, ὅτι ὑφίσταται γραμμικὴ ἐξάρτησις μεταξὺ τῶν τιμῶν pK_c καὶ τοῦ μοριακοῦ κλάσματος τοῦ ὀργανικοῦ διαλύτου. Ἐπίσης παρατηρεῖται γραμμικὴ ἐξάρτησις τῆς ΔpK_c μετὰ τοῦ ἀντιστρόφου τῆς

διηλεκτρικῆς σταθερᾶς, $\Delta \left(\frac{1}{\epsilon} \right)$ διὰ περιοχὴν $\epsilon = 80 - 50$ καὶ δίδεται πιθανὴ ἐξήγησις τῆς παρατηρηθείσης ἀποκλίσεως.

Εἰσαγωγή

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν μελετᾶται ποτενσιομετρικῶς ἡ συμπεριφορὰ τοῦ ὑποφωσφορώδους (H_3PO_2) καὶ φωσφορώδους ὀξέος (H_3PO_3) εἰς διαλυτικά μέσα διαφόρου διηλεκτρικῆς σταθερᾶς. Ἡ ἐν λόγω ἐργασία ἀποτελεῖ συνέχειαν γενικωτέρας ἐν τῷ ἡμέτερῳ Ἐργαστηρίῳ μελέτης ἀφορώσης τὴν διάστασιν ἀνοργάνων ὀξέων εἰς μικτὰ διαλυτικά μέσα (^{1,2}).

Ὡς γνωστόν, ἡ ἐλάττωσις τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς τοῦ ὕδατος διὰ προσθήκης ἑνὸς ὀργανικοῦ διαλύτου ἔχει ὡς συνέπειαν τὴν ἐλάττωσιν τῆς διαστάσεως τοῦ ἐν διαλύσει ἠλεκτρολύτου συμφῶνως πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ Born. Αἱ σταθεραὶ διαστάσεως ὑπελογίσθησαν ὡς εἰς τὰς προηγουμένας ἐργασίας (^{1,2}) λεπτομερῶς ἀναφέρεται.

Ἀρκεταὶ μελέται ἔχουν γίνεαι ἐπὶ τῆς διαστάσεως τῶν ἄσθενῶν ὀξέων καὶ βάσεων εἰς μικτὰ διαλυτικά μέσα. Πρῶτος ὁ Wynne - Jones (³) ἔδειξεν, ὅτι αἱ τιμαὶ τῆς σταθερᾶς ἰονισμοῦ μεταβάλλονται γραμμικῶς μετὰ τοῦ ἀντιστρόφου τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς. Ἀργότερον ἄλλοι ἐρευνηταὶ (^{4,5}) ἔδειξαν, ὅτι ἡ ἀνωτέρω γραμμικὴ ἐξάρτησις ὑφίσταται τοῦλάχιστον διὰ περιοχὴν διηλεκτρικῆς σταθερᾶς 80 ἕως 30. Παρὰ τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἀνωτέρω ἐξάρτησις ἔχει θεωρητικὴν βᾶσιν, πολλοὶ προτιμοῦν νὰ παρουσιάζουν τὰ ἀποτελέσματά των ὡς μεταβολὴν τοῦ pK ὡς πρὸς τὸ μοριακὸν κλάσμα τοῦ ὀργανικοῦ διαλύτου, διότι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ γραμμικὴ ἐξάρτησις ἐμφανίζεται εἰς πολὺ μεγαλύτεραν περιοχὴν διηλεκτρικῆς σταθερᾶς (^{6,7}).

Τὸ ὑποφωσφορώδες ὀξύ εἶναι ἰσχυρὸν μονοπρωτικὸν ὀξύ. Αἱ πλέον ἀξιόλογοι ἐργασίαι (⁸) ἐπὶ τῆς διαστάσεως τοῦ ὑποφωσφορώδους ὀξέος εἰς ὕδατικά διαλύματα εἶναι τῶν I. M. Kolthoff (ἀγωγιμομετρικῶς, $K=8.0 \times 10^{-2}$ εἰς $18^\circ C$), P. Nylén (ποτενσιομετρικῶς, $K=7.6 \times 10^{-2}$ εἰς $20^\circ C$) καὶ C.

Morton (ποτενσιομετρικῶς, $K=8.5 \times 10^{-2}$ εἰς $18^\circ C$). Ἐπίσης ὁ R. O. Griffith (⁹) καὶ οἱ συνεργάται του ἐμέτρησαν ποτενσιομετρικῶς τὴν K_c τοῦ ὑποφωσφορώδους ὀξέος εἰς διαφόρους θερμοκρασίας καὶ διὰ διαφόρους τιμὰς ἰονικῆς ἰσχύος.

Τὸ φωσφορώδες ὀξύ εἰς ὕδατικά διαλύματα εἶναι διπρωτικὸν ὀξύ, ὀλίγον ἰσχυρότερον τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος κατ' ἀμφοτέρας τὰς διαστάσεις. Αἱ πλέον ἀξιόλογοι ἐργασίαι (¹⁰) ἐπὶ τῆς διαστάσεως τοῦ φωσφορώδους ὀξέος εἶναι τῶν I. M. Kolthoff (ἀγωγιμομετρικῶς $K_1=5.1 \times 10^{-2}$, $K_2=2 \times 10^{-7}$ εἰς $18^\circ C$), P. Nylén (ποτενσιομετρικῶς $K_1=3.89 \times 10^{-2}$, $K_2=1.7 \times 10^{-7}$ εἰς $20^\circ C$), K. Takahasi καὶ N. Yui (ποτενσιομετρικῶς $K_2=1.5 \times 10^{-7}$ εἰς $25^\circ C$). Τὸ 1964 ὁ Podlaha (¹¹) διεπίστωσεν, ὅτι τὸ φωσφορώδες ὀξύ εἰς μεθανολικά διαλύματα συμπεριφέρεται ὡς μονοπρωτικὸν ὀξύ, ὑπολογίσας καὶ τὴν σταθερὰν διαστάσεως $K=3.30 \times 10^{-5}$. Ἐπίσης ὁ Podlaha (¹²) καὶ οἱ συνεργάται του ὑπελόγησαν ποτενσιομετρικῶς τὰς θερμοδυναμικὰς σταθερὰς ($pK_1=1.2$, $pK_2=6.70$) διὰ προεκτάσεως εἰς μηδὲν ἰονικὴν ἰσχύν. Τέλος ὁ Kreshkov (¹³) καὶ οἱ συνεργάται του ὑπελόγησαν διὰ ποτενσιομετρικῶν τιτλοδοτήσεων μετὰ ἄλκοολικὸν νάτριον τὰς τιμὰς pK τοῦ φωσφορώδους ὀξέος χρησιμοποιήσαντες ὡς διαλυτικά μέσα διαφόρους ἀλκοόλας. Οἱ ἀνωτέρω κατέληξαν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι τὸ φωσφορώδες ὀξύ διαλελυμένον εἰς μεθανόλην, αἰθανόλην καὶ βουτανόλην συμπεριφέρεται ὡς μονοπρωτικὸν ὀξύ μετὰ τιμὰς pK 5.86, 7.13, 7.49 καὶ 7.75 ἀντιστοίχως.

Πειραματικὸν Μῆρος καὶ Ἀποτελέσματα

Ἀντιδραστήρια. Τὸ ὑποφωσφορώδες καὶ τὸ φωσφορώδες ὀξύ ἦσαν τοῦ οἴκου B. D. H. Τὰ διαλύματα τῶν ὀξέων ἐπιτλοδοτήθησαν μετὰ NaOH. Τὸ Standard διάλυμα τοῦ NaOH ἦτο Titrizol τοῦ οἴκου Merck. Ἡ μεθανόλη, ἡ αἰθανόλη καὶ τὸ διοξάνιον ἐπίσης τοῦ οἴκου Merck προσφάτως ἀποσταχθεῖσαι.

Μέθοδος. Αί τιτλοδοτήσεις έγινοντο τῆ βο-
θηία πεχαμέτρου Beckman research μετά ἡλεκ-
τροδίων καλομέλανος καὶ ὑάλου εἰς θερμοστατού-
μενον δοχεῖον διὰ κυκλοφορίας ὕδατος ἐκ θερμοστά-
του ($\pm 0.02^\circ\text{C}$). Ἡ ἀνάδευσις τοῦ διαλύματος
ἐπετυγχάνετο διὰ μαγνητικοῦ ἀναδευτήρος. Ὁ
ἔλεγχος τοῦ πεχαμέτρου ἐγένετο πρὸ καὶ μετὰ
ἐκάστην τιτλοδοτήσιν διὰ ρυθμιστικῶν διαλυμάτων
τοῦ οἴκου Beckman.

Τέλος ὅλαι αἱ τιτλοδοτήσεις διεξήγοντο εἰς
ἀτιμόσφαιραν ἀζώτου.

**Διάστασις τοῦ ὑποφωσφορώδους καὶ φωσφορώ-
δους ὀξέος.** Ἐγένοντο ποτενσιομετρικαὶ τιτλοδοτή-
σεισι τοῦ ὑποφωσφορώδους καὶ φωσφορώδους ὀξέος
εἰς σειρὰν διαλυμάτων διαφόρου διηλεκτρικῆς στα-
θεραῖς. Αἱ στοιχειομετρικαὶ σταθεραὶ διαστάσεως,
 K_c , δι' ἕκαστον διάλυμα ὑπελογίσθησαν διὰ μὲν τὸ
ὑποφωσφορῶδες ὄξύ ἐκ τῆς ἐξισώσεως

$$pK^c = -\log [H^+] + \log [H_3PO_2] - \log [H_2PO_2^-] \quad (1)$$

διὰ δὲ τὸ φωσφορῶδες ἐκ τῶν ἐξισώσεων

$$pK_1^c = -\log [H^+] + \log [H_3PO_3] - \log [H_2PO_3^-] \quad (2)$$

$$pK_2^c = -\log [H^+] + \log [H_2PO_3^-] - \log [HPO_3^{2-}] \quad (3)$$

Αἱ στοιχειομετρικαὶ συγκεντρώσεις τῶν H_3PO_2 ,
 $H_2PO_2^-$, H_3PO_3 καὶ HPO_3^{2-} ὑπελογίσθησαν ἐκ
τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως τῶν ὀξέων καὶ τῆς
προσθεθείσης ποσότητος τοῦ KOH.

Διορθώσεις διὰ τὰς τιμὰς τῶν $[H^+]$ καὶ $[OH^-]$
ἐγένοντο, ὅταν ἡ τιμὴ τοῦ pH ἦτο ἐκτὸς τῆς περιο-
χῆς 4 - 10. Ἡ ἰονικὴ ἰσχύς τῶν διαλυμάτων ἦτο
 $\mu = 0.1$ (διὰ KCl).

Τὰ ἀποτελέσματα ἐμφαίνονται εἰς τὸν πίνακα
I. Αἱ τιμαὶ τῆς διηλεκτρικῆς σταθεραῖς τῶν διαλυ-
τικῶν μέσων ὑπελογίσθησαν ὡς ἀναφέρεται εἰς
τὰς προηγηθείσας ἐργασίας^(1,2).

Συζήτησις

Ἡ μεταβολὴ τῶν τιμῶν pK^c τῶν μελετηθέντων
ὀξέων μετὰ τοῦ μοριακοῦ κλάσματος N τοῦ ὀργα-
νικοῦ διαλύτου εἰς τὸ διάλυμα εἶναι γραμμικὴ δι'
ὅλας τὰς τιμὰς τοῦ N (σχήματα 1,2,3), ἡ ἐξάρτησις
δὲ αὐτῶν παρέχεται ὑπὸ τῶν κατωτέρω σχέσεων:
διὰ τὸ H_3PO_2 :

$$pK^c = 2.02N + 1.35 \text{ (ὑδατομεθανολικά διαλύματα)}$$

$$pK^c = 3.25N + 1.35 \text{ (ὑδατοαιθανολικά διαλύματα)}$$

$$pK^c = 5.10N + 1.35 \text{ (ὑδατοδιοξανικά διαλύματα)}$$

$$\text{διὰ τὸ } H_3PO_3:$$

$$pK_1^c = 2.64N + 1.50 \text{ (ὑδατομεθανολικά διαλύματα)}$$

$$pK_2^c = 2.60N + 6.48 \text{ (ὑδατομεθανολικά διαλύματα)}$$

$$pK_1^c = 3.92N + 1.50 \text{ (ὑδατοαιθανολικά)}$$

$$pK_2^c = 3.84N + 6.48 \text{ ()}$$

$$pK_1^c = 5.96N + 1.50 \text{ (ὑδατοδιοξανικά διαλύματα)}$$

$$pK_2^c = 5.94N + 6.48 \text{ ()}$$

Ἡ μεταβολὴ τῶν τιμῶν ΔpK^c διὰ τὸ H_3PO_2

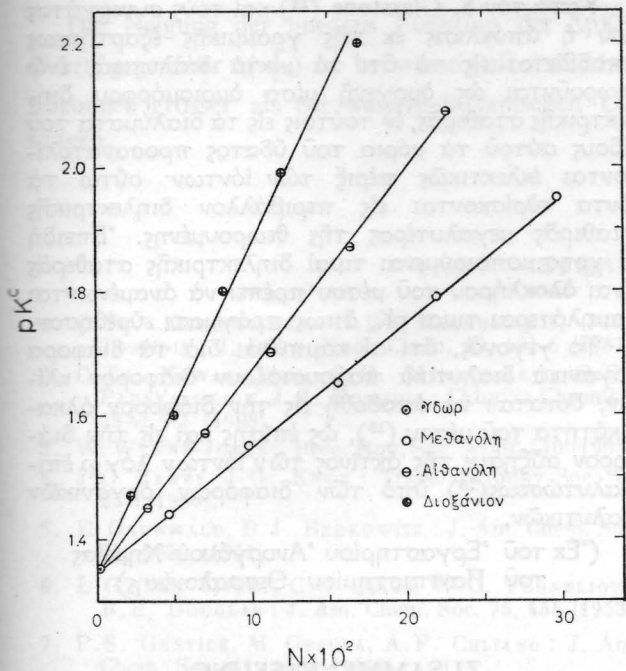
καὶ ΔpK_1^c , ΔpK_2^c διὰ τὸ H_3PO_3 ὡς πρὸς $\Delta \left(\frac{1}{\epsilon}\right)$
(σχήματα 4,5,6) δεῖκνυει τὴν ὑπαρξιν γραμμικῆς
ἐξαρτήσεως διὰ περιοχὴν τιμῶν διηλεκτρικῆς
σταθεραῖς 80 - 50. Διὰ τὴν περιοχὴν αὐτὴν ἰσχύει
ἡ θεωρία τοῦ Born.

ΠΙΝΑΞΙ

ΣΤΑΘΕΡΑΙ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΣ* ΤΟΥ ΥΠΟΦΩΣΦΟΡΩΔΟΥΣ ($[H_3PO_2] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$) ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΩΔΟΥΣ ΟΞΕΟΣ
($[H_3PO_3] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$) ΕἰΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΟΥ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ, ΕἰΣ 25° C .

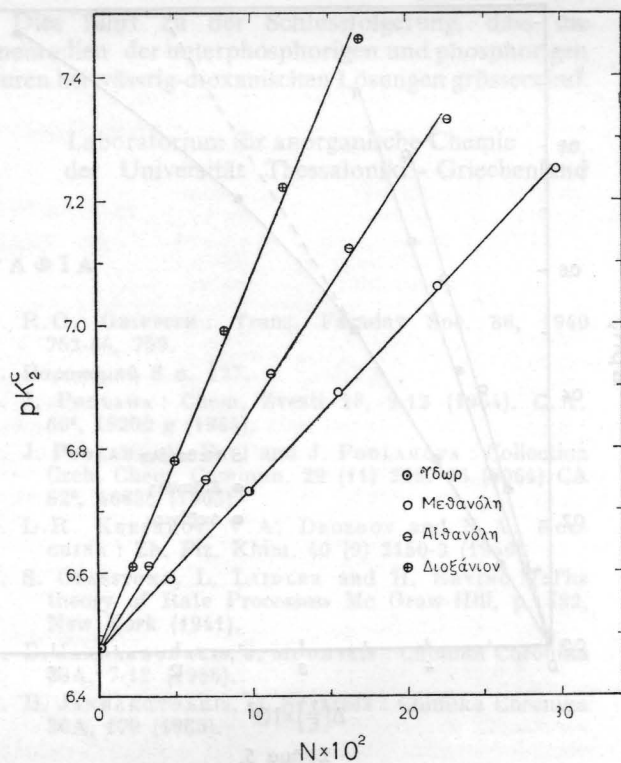
Σύστημα διαλυτικοῦ μέσου	Ὄργανι- κὸς δια- λύτης % V/V	Μορ. Κλάσμα ὄργ. δια- λύτου N	Διηλε- κτρικὴ σταθερὰ ε	$\frac{1}{\epsilon} \times 10^3$	H_3PO_2		H_3PO_3			
					pK^c	ΔpK^c	pK_1^c	ΔpK_1^c	pK_2^c	ΔpK_2^c
Μεθανόλη - ὕδωρ	0.0	0.000	78.5	12.7	1.35	—	1.50	—	6.48	—
	10.0	0.047	75.1	13.3	1.44	0.09	1.61	0.11	6.59	0.11
	20.0	0.098	71.0	14.1	1.55	0.20	1.75	0.25	6.73	0.25
	30.0	0.156	66.9	14.9	1.65	0.30	1.91	0.41	6.89	0.41
	40.0	0.221	62.6	16.0	1.79	0.44	2.09	0.59	7.06	0.58
	50.0	0.298	58.1	17.2	1.95	0.60	2.29	0.79	7.25	0.77
Αἰθανόλη - ὕδωρ	10.0	0.033	73.9	13.5	1.45	0.10	1.62	0.12	6.61	0.13
	20.0	0.070	69.2	14.5	1.57	0.22	1.77	0.27	7.75	0.27
	30.0	0.113	64.3	15.6	1.70	0.35	1.94	0.44	6.92	0.44
	40.0	0.164	59.0	17.8	1.87	0.52	2.15	0.65	7.12	0.64
	50.0	0.227	53.3	18.8	2.09	0.74	2.39	0.89	7.33	0.85
Διοξάνιον - ὕδωρ	10.0	0.023	70.1	14.3	1.47	0.12	1.63	0.13	6.61	0.13
	20.0	0.050	61.5	16.3	1.60	0.25	1.80	0.30	6.78	0.30
	30.0	0.082	52.9	18.9	1.80	0.45	2.01	0.51	6.99	0.51
	40.0	0.121	44.3	22.6	1.99	0.64	2.22	0.72	7.22	0.74
	50.0	0.171	33.8	29.6	2.20	0.85	2.49	0.99	7.46	0.98

* (Διασπορὰ τιμῶν $pK^c = \pm 0.01 - \pm 0.05$).



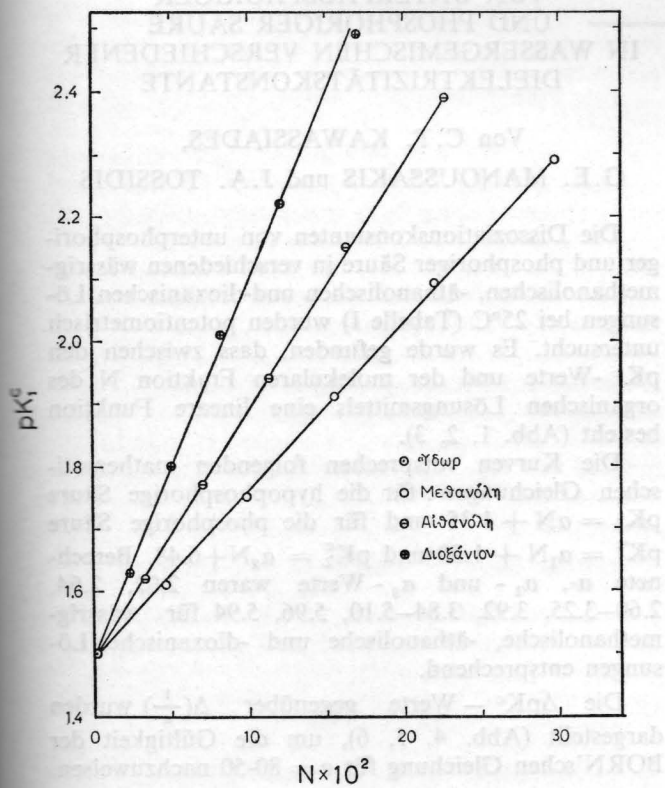
Σχήμα 1.

Έξαρτησις του pK_c του υποφωσφορώδους όξέος εκ του μοριακού κλάσματος N του οργανικού διαλυτικού μέσου ($t=25^\circ C$).



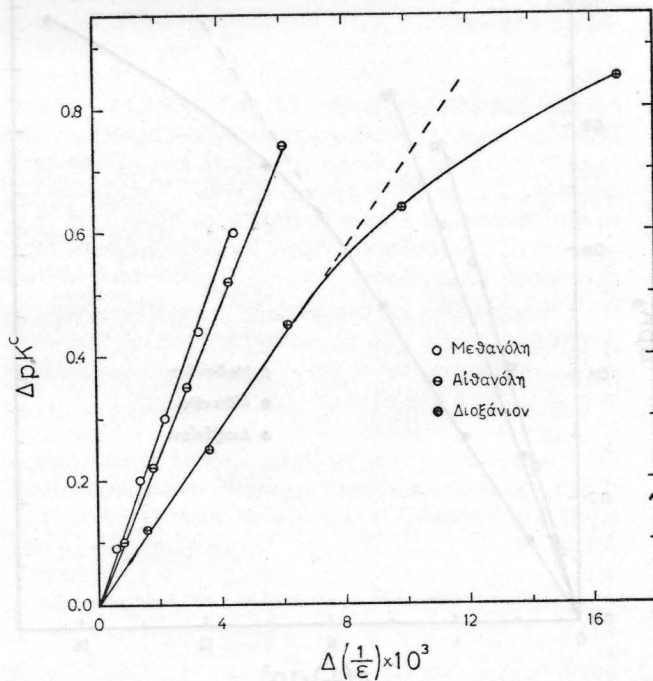
Σχήμα 3.

Έξαρτησις του pK_{2c} του φωσφορώδους όξέος εκ του μοριακού κλάσματος N του οργανικού διαλυτικού μέσου ($t=25^\circ C$).



Σχήμα 2.

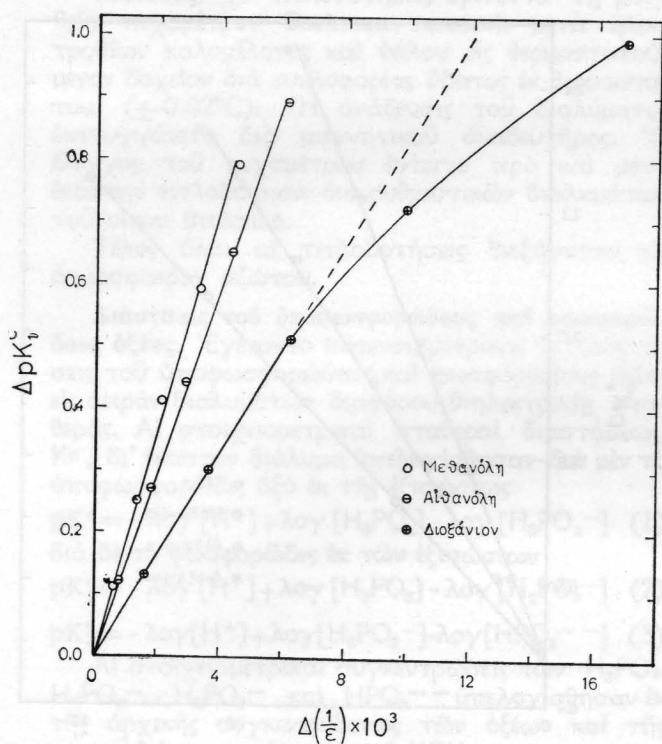
Έξαρτησις του pK_{1c} του φωσφορώδους όξέος εκ του μοριακού κλάσματος N του οργανικού διαλυτικού μέσου ($t=25^\circ C$).



Σχήμα 4.

Έξαρτησις της ΔpK_c του υποφωσφορώδους όξέος εκ της $\Delta \left(\frac{1}{\epsilon}\right)$ του διαλυτικού μέσου ($t=25^\circ C$).

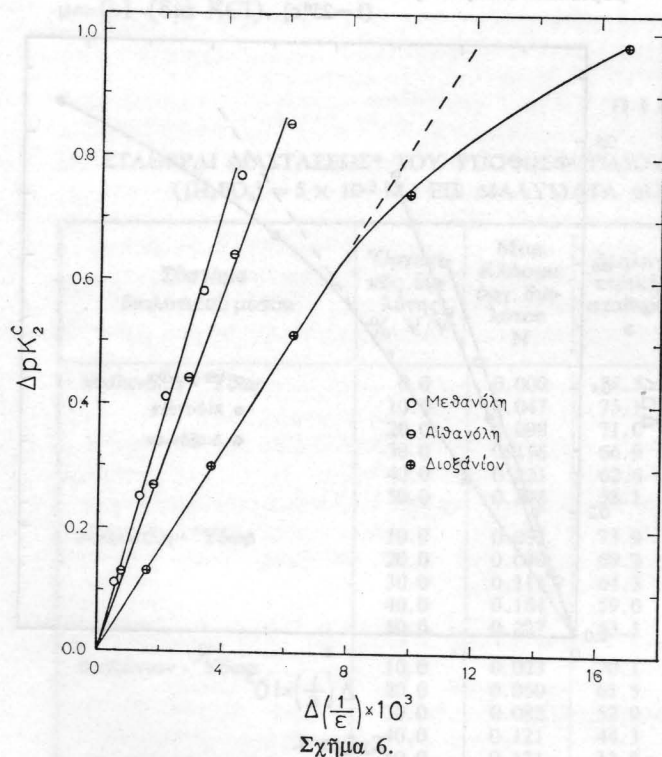
9
α
1-
15
ον
α-
δι'
15
7:
α)
α)
α)
α)
α)
γα)
O₂
1/
ε)
ικης
ικης
χύει
pK₂
11
25
41
58
77
13
27
44
64
85
13
30
51
74
98



$$\Delta\left(\frac{1}{\epsilon}\right) \times 10^3$$

Σχήμα 5.

Ἐξάρτησις τῆς ΔpK_1^c τοῦ φωσφορώδους ὀξέος ἐκ τῆς $\Delta\left(\frac{1}{\epsilon}\right)$ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ($t=25^\circ\text{C}$)



$$\Delta\left(\frac{1}{\epsilon}\right) \times 10^3$$

Σχήμα 6.

Ἐξάρτησις τῆς ΔpK_2^c τοῦ φωσφορώδους ὀξέος ἐκ τῆς $\Delta\left(\frac{1}{\epsilon}\right)$ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ($t=25^\circ\text{C}$)

Κατὰ τὸν S. Glasstone⁽¹⁴⁾ καὶ τοὺς συνεργάτας του ἡ ἀπόκλισις ἐκ τῆς γραμμικῆς ἐξαρτήσεως ἀποδίδεται εἰς τὸ ὅτι τὰ μικτὰ διαλυτικά, ἐνῶ θεωροῦνται ὡς ὁμογενῆ μέσα ὁμοιομόρφου διηλεκτρικῆς σταθερᾶς, ἐν τούτοις εἰς τὰ διαλύματα τοῦ εἶδους αὐτοῦ τὰ μόρια τοῦ ὕδατος προσανατολίζονται ἐκλεκτικῶς περὶ τῶν ἰόντων· οὕτω τὰ ἰόντα εὐρίσκονται εἰς περιβάλλον διηλεκτρικῆς σταθερᾶς μεγαλυτέρας τῆς θεωρουμένης. Ἐπειδὴ αἱ χρησιμοποιούμεναι τιμαὶ διηλεκτρικῆς σταθερᾶς εἶναι ὀλοκλήρου τοῦ μέσου πρέπει νὰ ἀναμένωνται χαμηλότεραι τιμαὶ pK , ὅπως πράγματι εὐρέθησαν.

Τὸ γεγονός, ὅτι αἱ καμπύλαι διὰ τὰ διάφορα ὀργανικὰ διαλυτικά παρουσιάζουν διάφορον κλίσιν, δύναται νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὴν διάφορον ἀлкаλικότητα τοῦ μέσου⁽¹⁵⁾, ὡς ἐπίσης καὶ εἰς τὴν διάφορον αὐξήσιν τῆς ἀκτίνας τῶν ἰόντων λόγω ἐπιδιαλυτώσεως⁽¹⁶⁾ ὑπὸ τῶν διαφόρων ὀργανικῶν διαλυτικῶν.

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Ἀνοργάνου Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

ZUSAMMENFASSUNG

POTENTIOMETRISCHE UNTERSUCHUNG
ÜBER DIE DISSOZIATION
VON UNTERPHOSPHORIGER
UND PHOSPHORIGER SÄURE
IN WASSERGEMISCHEN VERSCHIEDENER
DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE

Von C.T. KAWASSIADES,

G.E. MANOUSSAKIS und J.A. TOSSIDIS

Die Dissoziationskonstanten von unterphosphoriger und phosphoriger Säure in verschiedenen wässrig-methanolischen, -äthanolischen und -dioxanischen Lösungen bei 25°C (Tabelle I) wurden potentiometrisch untersucht. Es wurde gefunden, dass zwischen den pK^c -Werten und der molekularen Fraktion N des organischen Lösungsmittels eine lineare Funktion besteht (Abb. 1, 2, 3).

Die Kurven entsprechen folgenden mathematischen Gleichungen: für die hypophosphorige Säure $pK^c = \alpha N + 1.35$ und für die phosphorige Säure $pK_1^c = \alpha_1 N + 1.50$ und $pK_2^c = \alpha_2 N + 6.48$. Berechnete α -, α_1 - und α_2 -Werte waren 2.02, 2.64, 2.60–3.25, 3.92, 3.84–5.10, 5.96, 5.94 für wässrig-methanolische, -äthanolische und -dioxanische Lösungen entsprechend.

Die ΔpK^c -Werte gegenüber $\Delta\left(\frac{1}{\epsilon}\right)$ wurden dargestellt (Abb. 4, 5, 6), um die Gültigkeit der BORN'schen Gleichung für $\epsilon = 80-50$ nachzuweisen.

Die beobachtete Abweichung von der Linearität in wässrig-dioxanischen Lösungen (N) 0.082) ist auf die Veränderung des Ionenradius auf Grund der Solvation zurückzuführen.

Die Neigung der linearen Funktion der $\Delta\rho K^c$ -Werte gegenüber $\Delta(\frac{1}{\epsilon})$ ist bei wässrig-alkoholischen Lösungen grösser als bei wässrig-dioxanischen Lösungen.

Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die Ionenradien der unterphosphorigen und phosphorigen Säuren bei wässrig-dioxanischen Lösungen grössers ind.

Laboratorium für anorganische Chemie
der Universität Thessaloniki - Griechenland

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. C.TH. KAWASSIADES, G.E. MANOUSSAKIS, J.A. TOSSIDIS : J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 401-5 (1967).
2. C.TH. KAWASSIADES, G.E. MANOUSSAKIS, O.CH. PAPAVALIIOU, J.A. TOSSIDIS : Chimika Chronika, 33A, 4-7 (1968).
3. W. WYNN-JONES : Proc. Roy. Soc. A140, 440 (1933).
4. J.C. JAMES, J.G. KNOX : Trans. Faraday Soc. 46, 254 (1950).
5. E. GRUNWALD, B.J. BERKOWITZ : J. Am. Chem. Soc. 73, 4939 (1951).
6. L.G. VAN VITERT, C.G. HAAS, W.C. FERNELIOUS, B.E. DOUGLAS : J. Am. Chem. Soc. 75, 455 (1953).
7. P.S. GENTILE, M. GEFOLA, A.F. CELIANO : J. Am. Chem. Soc. 67, 1083 (1963).
8. GMELIN : «Handbuch der anorganischen Chemie» 16 Teil C, S. 102 (1965).
9. R.O. GRIFFITH : Trans. Faraday Soc. 36, 1940 752-66, 759.
10. Παραπομπή 8 σ. 127.
11. J. PODLAHA : Chem. Zvesti 18, 9-12 (1964). C.A. 60⁴, 15202 g (1964).
12. J. PODLAHA, V. FREI and J. PODLAHOVA : Collection Czech. Chem. Commun. 29 (11) 2587-96 (1964) CA 62², 4683c (1965).
13. L.R. KRESHKOV, V.A. DROZDOV and N.A. KOLCHINA : Zh. Fiz. Khim. 40 (9) 2150-3 (1966).
14. S. GLASSTONE, L. LAIDLER and H. ERVING : «The theory of Rate Processes» Mc Graw-Hill, p. 432, New York (1941).
15. D. JANNAKOUDAKIS, J. MOUMTZIS : Chimika Chronika 33A, 7-12 (1968).
16. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS : Chimika Chronika 30A, 179 (1965).

ri-
ig-
ö-
ch
en
les
on
ati-
are
ure
ch-
64,
rig-
Lö-
len
der
en.
ität
auf
der

IDENTIFICATION OF ISOMERS OF NONANE BY GAS CHROMATOGRAPHY AND MASS SPECTROMETRY

By Dimitrios Kioussis *

A study was made concerning the identification of the isomers obtained through catalytical isomerization of normal nonane. The analytical technique being used was a combination of gas chromatography and mass spectrometry. Two chromatographic columns were used one with a polar liquid phase (7,8-benzoquinoline) and the other with a non-polar one (silicone oil). Peak fractions from the first column were collected and rerun into the second for a better resolving. Pure fractions from the latter column were introduced into mass spectrometer for identification. The presence of the following individual branched isomers of C-9 was confirmed: 2-methyloctane, 3-methyloctane, 4-methyloctane, 2,3-dimethylheptane, 2-methyl-3-ethylhexane and 2,5-dimethylheptane.

Isomerization reactions of aliphatic hydrocarbons in C₄-C₁₁ range are closely connected with an improvement of gasoline quality in terms of an octane number increase. Generally, within a given C-number, the higher the degree of branching of an isomer, the higher is its octane number. The increase in octane number by the isomerization is more pronounced in the lower than the higher boiling hydrocarbons; this, in connection with the fewer possible isomers, resulted that the range C₄-C₇ has been analytically fully investigated. Within the C-8 the number of isomers becomes large enough to make such an analytical problem solvable only under favourable conditions^(1,2). In view of the analytical complexity it is common for isomers above C-8 to distinguish between isomers of different degree of branching (e.g. monoalkyls, dialkyls or higher branched) rather than individual components.

The objective of the present publication was to throw some light into the identification of individual hydrocarbons formed during the catalytical isomerization of normal nonane.

The method which has been applied most successfully in the analysis of hydrocarbons is the gas chromatography. Particularly for the determination of individual components the gas chromatography along with the mass spectrometry appear to be a favourable combination^(3,4). The separation of isomers of saturated hydrocarbons by gas chromatography is based mostly on the difference of volatility than the difference of molecule geometry. With two chromatographic columns, one with a non-polar and the other

with a polar liquid phase the probability of resolving a mixture can be increased. This is due to the fact that a non-polar column separates according to the different volatility and a polar column — under favourable circumstances — may show a separation according to the different geometry of molecules. The experimental technique of resolving a fraction— appearing under a single peak in the chromatogram — into pure compounds is the collection of this fraction at the end of the first column and its re-running into the second column. Pure compounds obtained from the second column can be determined easily by introducing them into a mass spectrometer.

I. Gas chromatography of saturated hydrocarbons up to C-9 included

Before attempting an analysis of branched hydrocarbons in a mixture, the preliminary determination of retention volume data of a number of pure hydrocarbons was beneficial, so far as such data were not available.

1. Relative retention volumes of pure compounds

The hydrocarbons used in this investigation belong to a remarkable collection of pure compounds of Engler Bunte Institute, University Karlsruhe. A great number of these were supplied by the National Bureau of Standards, Washington.

As stationary phase liquids silicone oil AR 500 furnished from Wacker-Chemie (Munich) and 7,8-

* Carl-Engler and Hans Bunte Institute for mineral oil and coal research, University of Karlsruhe (Director: Prof. Dr. Phil. Helmut Pichler)

Present address: Esso Pappas, 3 Mitropoleos Str., Athens — 118.

benzoquinoline were used. Sterchamol (particle size 0,3–0,4 mm) was used as the inner support for both the stationary phase liquids.

The columns consisted of 6 mm Ermeto tubing contained in a thermostatically controlled, electrically heated oven with circulating air bath. Detection was by thermal conductivity. The recording potentiometers were operated at 1 mV to 10 mV for full scale deflection. The operating conditions for both columns are listed in Table 1.

TABLE 1.

OPERATING CONDITIONS

	7,8-benzoquinoline column	silicone oil column
Liquid phase/stationary phase, w/w	30/100	40/100
Length, meter	20	25
Carrier gas	Hydrogen	Hydrogen
Operating temperature, °C	80	100
Flow rate, l/h	2.4	2.7
Sample size, microliters	10	10
Number of theoretical plates	7,000	9,000

The relative retention volumes of 37 hydrocarbons have been determined on both columns using n-nonane as the reference substance throughout. The results are given in Table 2.

2. Discussion

The relative retention volumes given in table 2 have been plotted in Figures 1 and 2 against the boiling points.

With the silicone oil column, which is relatively

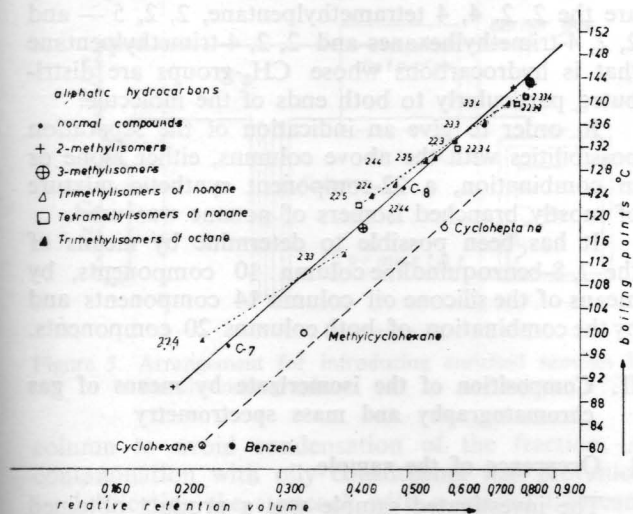


Figure 1. Selectivity of Silicone oil at 100°C

unselective, the separation is substantially dependent on volatility. However, among the hydrocarbons of different molecular types a small separation takes place e.g. between naphthenes and paraffins the separation takes place to an extent of about 12°C and

TABLE 2. RELATIVE RETENTION VOLUMES OF SATURATED HYDROCARBONS

(A) ALIPHATIC HYDROCARBONS*

Hydrocarbons	Measured relative retention volume on silicone oil column	Measured relative retention volume on 7,8-benzoquinoline column	Boiling Point °C
n-nonane	1.0000	1.0000	150.8
2-m	0.778	0.687	143.3
3-m	0.826	0.738	144.2
3,3,4-trim	0.765	0.687	140.5
2,3,3-trim	0.691	0.582	137.7
2,2,3-trim	0.611	0.468	133.6
2,3,5-trim	0.567	0.421	131.3
2,4,4-trim	0.546	0.421	130.6
2,2,4-trim	0.482	0.330	126.5
2,2,5-trim	0.439	0.269	124.1
2,3,3,4-tetram	0.805	0.714	141.6
2,2,3,3-tetram	0.778	0.650	140.3
2,2,3,4-tetram	0.611	0.468	133.0
2,2,4,4-tetram	0.419	0.282	122.3
n-octane	0.500	0.445	125.6
3-m	0.419	0.330	119
2,5-dim		0.210	109
2,3,3-trim	0.394	0.296	114.2
2,2,3-trim		0.236	110.3
2,2,4-trim	0.222	0.144	99.3
n-heptane	0.249	0.191	98.4
2-m	0.196	0.133	89.7
3-m		0.148	91.8
3,3-dim		0.117	86.0
2,4-dim		0.089	80.8
2,2-dim		0.086	78.9
2,2,3-trim	0.167	0.094	80.8

(B) ALICYCLIC AND AROMATIC HYDROCARBONS

cycloheptane	0.582	0.582	119
cyclohexane	0.222	0.173	80.7
methylcyclohexane	0.334	0.282	100.3
ethylcyclohexane	0.718		131.8
dimethyl (1,2cis) cyclohexane	0.718		130.3
dimethyl (1,2trans) cyclohexane	0.567		123.4
dimethyl (1,4trans) cyclohexane	0.482		119.6
dimethyl (1,3cis) cyclohexane	0.482		119.5
cyclopentane		0.083	49.3
benzene	0.251	0.421	80.1

* Please note that for the designation of the aliphatic hydrocarbons in each series the base hydrocarbon name is lower by one for singly methylated, two for 2-methyl branches etc., e.g. n-nonane 2-methyloctane etc.

between aromatics and paraffins to an extent of about 18°C. Normal paraffins, 2-methyl and 3-methylisomers lie practically on the same line. A slight irregularity has been observed with the trimethyl- and tetramethylisomers of nonane and also with trimethyl isomers of octane. They lie on lines intersecting the earlier one.

With the 7,8-benzoquinoline column, which is a highly polar phase, the separation between the different molecular types is more pronounced, the naphthenes being separated from paraffins by an amount equi-

The n-paraffin, 2-methyl- and 3-methylisomer lines are approximately parallel to each other. Trimethyl- and tetramethyl isomers of nonane as well as trimethylisomers of octane lie on lines intersecting the

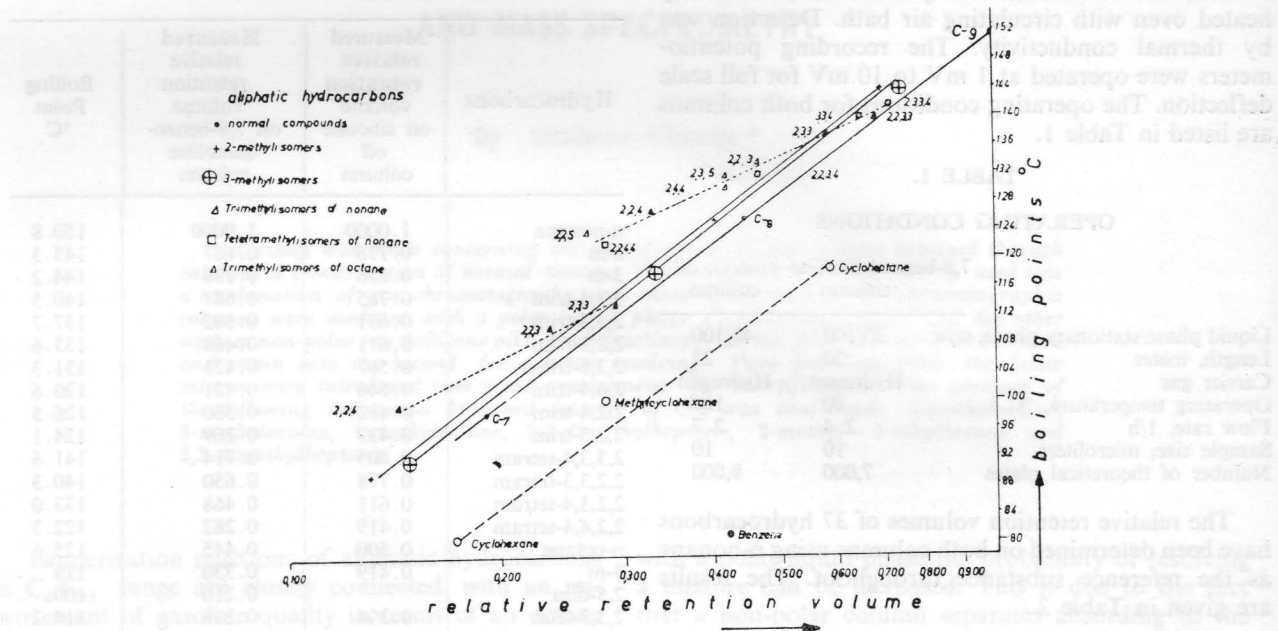


Figure 2. Selectivity of 7,8-benzoquinoline at 80°C

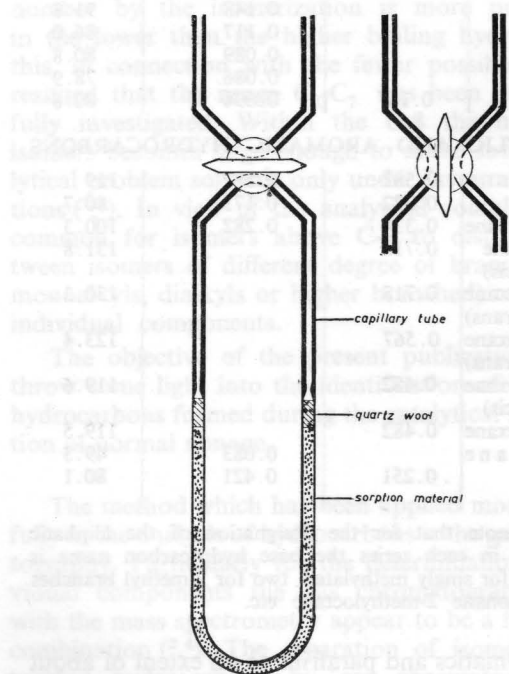


Figure 3. Sampler for enriching and for introducing the sample

valent to about 15°C and the aromatics from the paraffins to an extent of nearly 40°C. Each homologous series of the paraffins produces a straight line.

earlier ones. The deviation of the last lines from the parallelism is here much more pronounced than in the case of the silicone oil column. Branched hydrocarbons which cause to a great extent this irregularity are the 2, 2, 4, 4 tetramethylpentane, 2, 2, 5 — and 2, 2, 4-trimethylhexanes and 2, 2, 4-trimethylpentane that is hydrocarbons whose CH_3 -groups are distributed particularly to both ends of the molecule.

In order to give an indication of the separation possibilities with the above columns, either alone or in combination, a 22-component synthetic mixture of mostly branched isomers of nonane was used.

It has been possible to determine by means of the 7, 8-benzoquinoline column 10 components, by means of the silicone oil column 14 components and by the combination of both columns 20 components.

II. Composition of the isomerizate by means of gas chromatography and mass spectrometry

1. Occurrence of the sample

The investigated sample was a product obtained by the isomerization of normal nonane with Palladium on boron-alumina as catalyst. The experimental run has been conducted with a continuous apparatus under the following operating conditions: reaction temperature 400°C; pressure 50 atm; space velocity 0.5 Vol/Vol./h; mol H_2 /HC 4. This product is named thereupon «isomerizate».

2. Experimental procedure

The collection of a fraction at the end of one column for the purpose of rerunning it on another column has been conducted by means of a special U-tube trap. The U-tube, filled with sorption material (chromosorb, particle size 0,3-0,4 mm) was provided with a four-way stopcock allowing the gas flow to be diverted at will through it or by-passed across it (Figure 3). The whole system was connected to the outlet of the column by means of a heat-resistant silicone-tube. Gas lines from detector to the trap were heated by electrical resistance wire to a temperature slightly above the operating temperature of the

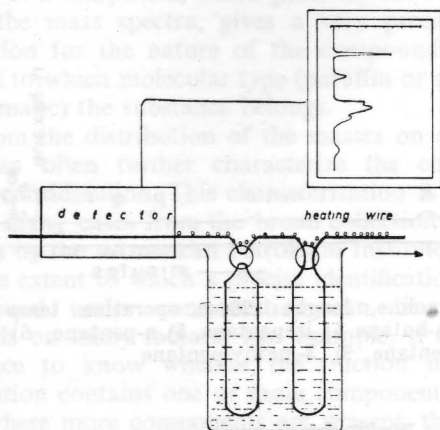


Figure 4. Arrangement for collection of fractions from the gaschromatograph outlet.

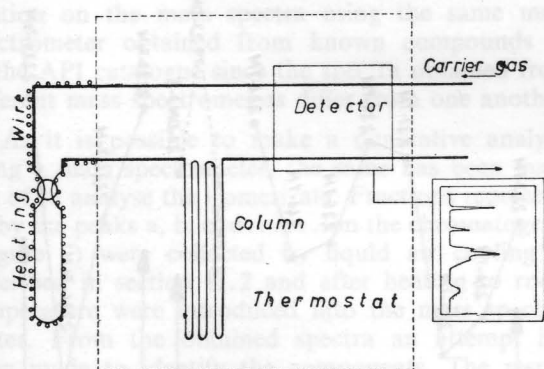


Figure 5. Arrangement for introducing enriched samples in the chromatograph.

column to avoid condensation of the fraction. A contamination with oily constituents was prevented by lubricating the stopcock with a special lubricant insoluble in hydrocarbons. As freezing liquid dry ice in methanol was used (Figure 4).

The rerunning of the collected fraction to the chromatograph was carried out by connecting the ends of the U-tube to the sample-introducing system of the chromatograph. The U-tube was heated from -80°C to a temperature approximately 20°C above

the boiling point of the fraction. On attaining this temperature the four-way stopcock was turned so that the stream of eluent gas ejected the vaporised fraction into the column. Connection lines, between U-tube and chromatograph were heated to avoid condensation (Figure 5). Samples, introduced in this way to the chromatograph caused no marked broadening of peaks.

For investigations by means of mass spectrometry the collection of a fraction was carried out with a trap immersed in a liquid air bath. The trap was sufficiently long (29 cm) to ensure complete condensation (Figure 6). Mass spectra have been obtained with a spectrometer Atlas-CH₃ - apparatus.

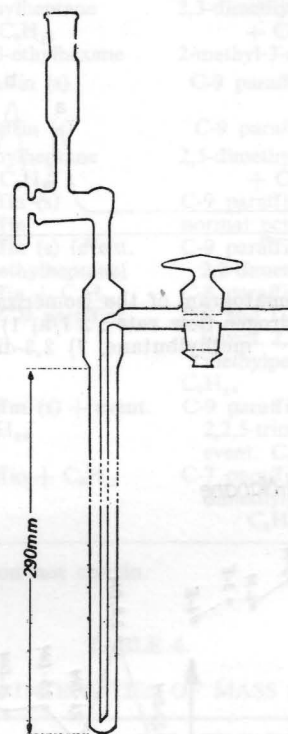


Figure 6. Fraction collector.

3. Correlation of compounds in the chromatogram

3.1 Identification by means of gas chromatography

With a single column an identification of the components of the isomerizate has been attempted. A chromatogram of this isomerizate on a 7, 8-benzoquinoline column is given in Figure 7.

The last peak appearing represents the unreacted normal nonane. The peaks appearing before n-hexane could also be easily identified. These are in the order of their emergence: propane, isobutane, n-butane, isopentane, n-pentane, 2,2-dimethylbutane, 2,3-dimethylbutane, 2-methylpentane, 3-methylpentane.

From the peaks appearing between n-nonane and n-hexane a prediction about the nature of components could be made only for peaks «a» and «b». These

peaks, according to their retention volumes represent isomers of nonane with high boiling points. Such isomers of nonane are relatively small in number, as can be seen from Figure 8.

Thus by the comparison of the relative retention volumes of peaks «a» and «b» with those of known compounds and from a consideration of the kinetic aspects of the isomerization it could be confirmed

their boiling points in the same position in the chromatogram.

From the chromatogram of the isomerizate on a silicone oil column the assumed identification for some of the hydrocarbons could be confirmed further. As shown in Figures 1 and 2 some isomers of C-9 are retarded relatively stronger in the silicone oil column than in the 7, 8-benzoquinoline column. This

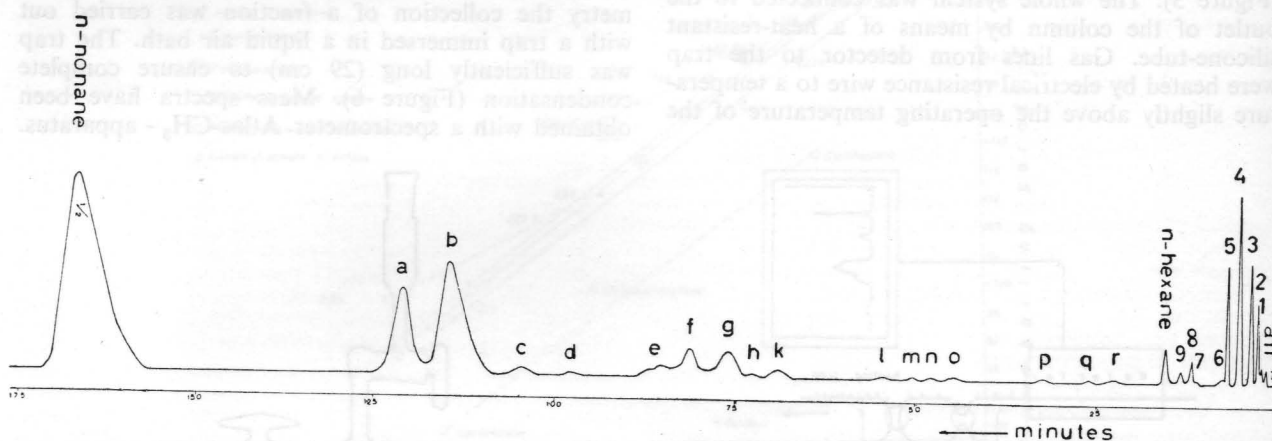


Figure 7. Chromatogram of the isomerizate (Column: 7,8-benzoquinoline, length 20 m, operation temp : 80°C carrier gas: hydrogen flow rate : 3 l/h) 1) propane, 2) isobutane, 3) n-butane 4) isopentane, 5) n-pentane, 6) 2,2-dimethylbutane, 7) 2,3-dimethylbutane 8) 2-methylpentane, 9) 3-methylpentane

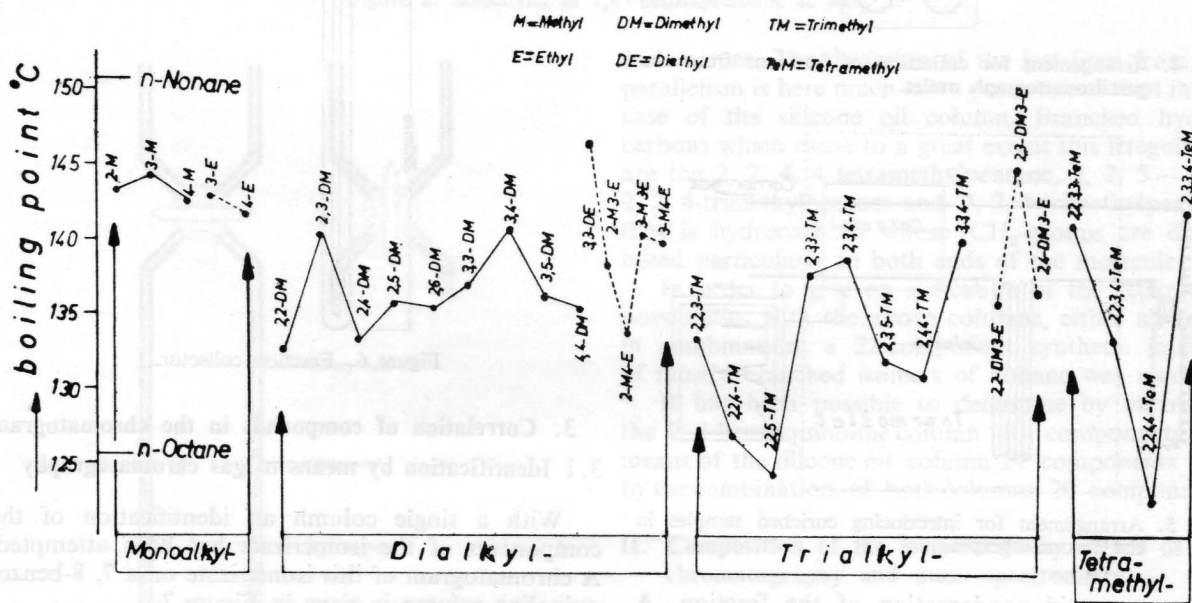


Figure 8. Boiling points of the C-9 isomers.

that the peak «a» contained 3-methyloctane and the peak «b» 2-methyloctane.

For the other peaks (c, d, e,.....) it has not been possible to identify compounds in spite of the fact that some of these peaks showed similar retention data to that of known isomers of nonane because other isomers whose retention data were not available could as peaks c, d, e,..... come out on account of

property is later made use for the characterization of hydrocarbons for which only the C-number could be predicted from the mass spectra.

In order to find whether the substance appearing under one peak consisted of one or more components, the substance appearing under a peak from the 7,8-benzoquinoline column has been collected and rerun into the silicone oil column. Under favourable

conditions the mixture could be separated into its constituents. Thus the peaks «a» and «e» could be resolved into the peaks «a₁» and «a₂» and «e₁» and «e₂» respectively, whereas peaks b, c, d... remained unresolved. This result, however, was useful for the identification by mass spectrometric investigations.

3.2 Identification by means of mass spectrometry

A particular suitable method for the identification of peaks on the chromatogram is the direct investigation of collected compounds by means of the mass spectrometry. The determination of the molecular weight of a compound, which generally can be known from the mass spectra, gives a very precious first indication for the nature of the compound, e.g. to predict to which molecular type (paraffin or naphtene or aromatic) the substance belongs.

From the distribution of the masses on a spectre one can often further characterize the compound under consideration. This characterization is facilitated in many cases from the broad collection of mass spectra by the «American Petroleum Institute» (API).

The extent to which a precise identification of the compound under consideration can be achieved depends on many factors. For example, it is of importance to know whether the fraction under investigation contains one or more components. In the case where more components are present, the identification becomes difficult depending on the ratio in which the components are present. Finally it is important to consider whether one relies for identification on the mass spectra using the same mass spectrometer obtained from known compounds or in the API catalogue since the spectra obtained from different mass spectrometers differ from one another.

As it is possible to make a qualitative analysis using a mass spectrometer, the same has been made use of to analyse the isomerizate. Fractions represented by the peaks a, b, c, d... on the chromatogram (Figure 7) were collected by liquid air cooling as described in section II.2 and after heating to room temperature were introduced into the mass spectrometer. From the obtained spectra an attempt has been made to identify the components. The results of the correlation for a number of peaks are given in Table 3 (column 1).

From Table 3 it is seen that the earlier peaks a, b, c, d could be determined, as the peaks were composed of more than one isomer, whose mass spectra are not very much different from one another.

The procedure of the identification of a fraction is in more detail discussed taking peak «d» as an example. The mass spectra of this fraction obtained with the Atlas — CH₃ — apparatus showed a distribution as in Table 4.

From the mass spectra it was seen that the substance under consideration was C-9 paraffin. A comparison with the mass spectra from the API-catalogue

TABLE 3.
RESULTS OF THE CHARACTERIZATION
FOR THE PEAKS OF CHROMATOGRAM (Figure 7)

Peak	I Characterized compounds by means of mass spectrometry	II Characterized compounds by a combination of mass spectrometry and gas chromatography
a	a ₁ 3-methyloctane	3-methyloctane
	a ₂ 3,4-dimethylheptane*	3,4-dimethylheptane*
b	2-methyloctane + 4-methyloctane	2-methyloctane + 4-methyloctane
c	2,3-dimethylheptane + C ₉ H ₁₈	2,3-dimethylheptane + C-9 olefin
d	2-methyl-3-ethylhexane	2-methyl-3-ethylhexane
e	e ₁ C-9 paraffin (s)	C-9 paraffin (s)
	e ₂ C-9 paraffin (s)	C-9 paraffin (s)
f	2,5-dimethylheptane + C ₉ H ₁₈	2,5-dimethylheptane + C-9 olefin
g	C-9 paraffin (s)	C-9 paraffin (s)
h	C-8 paraffin	normal octane
k	C-9 paraffin (s) (event. 2,2-dimethylheptane)	C-9 paraffin (s) (event. 2,2-dimethylheptane)
l	C-8 paraffin + C ₇ H ₁₄	C-8 paraffin + C ₇ H ₁₄
m	C-8 and C-9 paraffins	C-8 and C-9 paraffins (event. 2,2,4,4-tetra- methylpentane)
n	C ₇ H ₁₄	C ₇ H ₁₄
o	C-9 paraffin (s) + event. C ₇ H ₁₄	C-9 paraffin (s) (event. 2,2,5-trimethylhexane) + event. C ₇ H ₁₄
r	C-7 paraffin + C ₆ H ₁₂	C-7 paraffin (event. 3,3- dimethylpentane) + C ₆ H ₁₂

* Identification not certain.

TABLE 4.
RELATIVE INTENSITIES OF MASS SPECTRA

Mass Charge Ratio	RELATIVE INTENSITIES	
	Peak «d»	2-methyl —3-ethylhexane
41	29.0	30
42	9.5	10.4
43	100	100
55	14.6	13
56	17.7	12
57	58.6	35
69	10.6	7.0
70	6.4	1.6
71	12.7	4.1
84	36.2	32
85	31.9	27
98	2.7	1.1
99	4.6	2.4
113	0.8	0.1
128	1.6	0.7

of all the 35 C-9 paraffins led to the conclusion that the peak «d» consisted of 2-methyl-3-ethylhexane. By some mass charge ratios the difference in the

relative intensities for the component from peak «d» and for 2-methyl-3-ethylhexane from the API catalogue is comparatively large. However, it is to be noted that when mass spectra from different mass spectrometers are compared a difference of the above order is usually to be noticed. The intensity by higher masses for paraffins from the Atlas—CH₃—apparatus is mostly larger than by the CEC-apparatus. However, the ratio of the intensities between the neighbouring masses is nearly the same. Therefore, in spite of the differences, with a certain amount of precaution identifications can be made as given in Table 3 by the method shown in Table 4.

In Table 3 (column II) are summarized the results of the characterization of the peaks on the chromatogram Figure 7 by means of both methods: mass spectrometry and gas chromatography.

As shown, with the help of the retention data of a peak the possible number of substances predicted on the basis of the mass spectre could sometimes be

were measured assuming that the area is proportional to the weight of the compounds represented by them. Areas for partially separated peaks or shoulders were defined by dropping a perpendicular from the minimum or inflection point to the base line.

For multi-component peaks for which a resolution by means of a second column has been achieved, relative peak areas of individual constituents were determined. For those not resolved in the above manner, it has been often possible on the basis of the mass spectre to predict the kind of the compound consisting them. For a number of peaks only the determination of the molecular weight was possible.

Taking into consideration the above aspects a quantitative estimation of the following components of the isomerizate could be given (Table 5).

TABLE 5.

COMPOSITION OF THE ISOMERIZATE

Hydrocarbons	wt.% of liquid reaction product
propane	0.28
isobutane	1.29
n-butane	1.92
iso-pentane	3.48
n-pentane	2.84
2,2-dimethylbutane	0.14
2,3-dimethylbutane	0.11
2-methylpentane	0.97
3-methylpentane	0.65
n-hexane	1.55
C ₆ (olefins + naphthenes) + + C ₇ (olefins + naphthenes + + paraffins) + + C ₈ paraffins	0.4
3-methyloctane	12.6
3,4-dimethyleptane**	0.3
2-methyloctane + 4-methyloctane	20.4
2,3-dimethylheptane*	1.0
2-methyl-3-ethylhexane	0.17
2,5-dimethylheptane*	2.8
C-9 isoparaffins (not monoalkylisomers)	5.7
C-9 isoparaffins (not mono-or dialkylisomers)	0.1
normal nonane	43.1
fraction boiling over 152°C	0.2
	100.00

* Contaminated with C-9 olefins at a concentration of approx. 20:1.

** Identification not certain.

limited. In some cases the determination of the molecular weight in addition to the retention volume data could give more definite indication for an isomer.

4. Quantitative analysis

For a quantitative analysis of the isomerizate the areas of the peaks from the chromatogram Figure 7

ACKNOWLEDGMENT

Research sponsored by U.S. Department of Army, through its European Research office.

The help of Dr. A. Herlan in interpreting the mass spectras is acknowledged.

REFERENCE

1. R.L. MARTIN and J.C. WINTERS : Anal. Chemistry, vol. 31, p. 1954-60 (1959).
2. A.G. POLGAR, I.J. HOLST and SIGURD GROENINGS : Anal. Chemistry, vol. 34, p. 1226-34 (1962).
3. L.P. LINDEMAN and J.L. ANNIS : Anal. Chemistry, vol. 32, p. 1742-9 (1960).
4. E.J. LEVY, R.R. DOYLE, R.A. BROWN and F.W. MELPOLDER : Anal. Chemistry, vol. 33, p. 698-704 (1961).

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΣΟΜΕΡΩΝ ΕΝΝΕΑΝΙΩΝ ΔΙΑ ΤΗΣ ΑΕΡΙΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΥ ΜΑΖΗΣ

ὕπὸ ΔΗΜ. ΚΙΟΥΣΗ

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Εἰς ἓν προϊόν, τὸ ὁποῖον ἐλήφθη διὰ καταλυτικῆς ἰσομεριώσεως κανονικοῦ ἔννεανίου, ἐξηρησιμοποιήθη ὡς ἀναλυτικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τῶν ἰσομερῶν ἢ ἀέριος χρωματογραφία ἐν συνδυασμῷ μετὰ τοῦ φασματογράφου μάζης.

Πρὸς ἐπίτευξιν καλλιτέρας δυνατότητος διαχωρισμοῦ ἐνὸς μίγματος εἰς τὰ συστατικά του ἐξηρησιμοποιήθησαν δύο χρωματογραφικαὶ στήλαι περιέχουσαι ὑγρὰς φάσεις διαφόρου βαθμοῦ πολικότητος: Στήλη Α : περιέχουσα σιλικονέλαιον (Silicone oil), πρακτικῶς μὴ πολικὴν οὐσίαν (μῆκος 25 μέτρα).

Στήλη Β : περιέχουσα 7,8-βενζοκινολίνην, οὐσίαν μὲ ἠδξημένην πολικότητα (μῆκος 20 μέτρα).

Τιουτοτρόπως, ενώ επί ενός μίγματος ισομερών παρασκευασθέντος δι' άπλης άναμίξεως 22 καθαρών ισομερών (κυρίως του έννεανίου) διά χρήσεως μόνον της 7,8-βενζοκινολίνης στήλης κατέστη δυνατόν νά προσδιορισθούν 10 συστατικά, διά χρήσεως δέ μόνον της στήλης σιλικονελαίου 14 συστατικά, διά συνδυασμού και των δύο στήλων έπετεύχθη ό προσδιορισμός 20 συστατικών.

Ός φασματογράφος μάξης έχρησιμοποιήθη συσκευή τύπου Atlas-CH₃.

Η άκολουθηθείσα τεχνική διά τόν προσδιορισμόν των καταλυτικώς σχηματισθέντων ισομερών έκ του κανονικού έννεανίου είχεν ως έξής :

Κλάσμα ουσίας — άντιστοιχούν εις έν Peak — συνελέγετο διά ψύξεως εις τους — 80°C κατά την έξοδόν του έκ της στήλης 7,8-βενζοκινολίνης. Άκολούθως εισήγετο δι' έξαερίωσης εις την στήλην σιλικονελαίου εις την όποιαν, όσάκις έπρόκειτο περι μίγματος περισσοτέρων του ένός συστατικών, ηδύνατο υπό έννοϊκάς συνθήκας νά διαχωρισθί εις περισσότερα του ένός peaks.

Τά peaks έκ της στήλης σιλικονελαίου συνελέγοντο διά ψύξεως δι' ύγρου άέρος και εισήγοντο δι' έξαερίωσης εις τόν φασματογράφον μάξης. Από την κατανομήν των μαζών εις τό φάσμα και διά συγκρίσεως με φάσματα γνωστών ουσιών έπετεύχθη ό προσδιορισμός του μοριακού βάρους του έν λόγω peak και υπό έννοϊκάς συνθήκας ή ουσία ή άντιπροσωπεύουσα τουτο.

Τιουτοτρόπως έδείχθη ότι έκ του ισομερισμού του κανονικού έννεανίου έσχηματίσθησαν τουλάχιστον 33 νέα συστατικά. Τά δέκα άνήκουν εις ισομερή του έξανίου και έλαφρότερα αυτου. Εις τό βαρύτερον του έξανίου κλάσμα έπιστοποιήθη μετά βεβαιότητος ή παρουσία των κάτωθι ένώσεων : 3-μεθυλοοκτάνιον 2-μεθυλοοκτάνιον, 4-μεθυλοοκτάνιον, 2, 3-διμεθυλοεπτάνιον, 2-μεθυλο - 3-αιθυλοεξάνιον, 2,5-διμεθυλοεπτάνιον και κανονικόν οκτάνιον.

Η παρουσία των κάτωθι ένώσεων έπιστοποιήθη διά της μιās μόνον έκ των δύο προαναφερθεισών μεθόδων : 3, 4 διμεθυλοεπτάνιον, 2,2-διμεθυλοεπτάνιον, 2, 2, 4, 4-τετραμεθυλοπεντάνιον, 2, 2, 5 - τριμεθυλοεξάνιον, 3, 3-διμεθυλοπεντάνιον.

ΑΠΟ ΤΟΝ ΞΕΝΟΝ ΤΥΠΟΝ

ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΤΗΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΕΙΣ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗΝ ΤΩΝ 315 μμ. ΕΙΣ ΤΟΝ ΕΛΕΓΧΟΝ ΤΩΝ ΕΛΑΙΩΝ — ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΣ ΤΗΣ ΔΙΑ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟΥ ΝΟΘΕΙΑΣ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Υπό **Α. ΓΑΛΑΝΟΥ, Β. ΚΑΠΟΥΛΑ και Ε. ΒΟΥΔΟΥΡΗ**

Περίληψις έκ της Revue Française des Corps Gras, Mai 1968 p. 291.

Έμελετήθησαν τά χαρακτηριστικά του υπεριώδους φάσματος άπορροφήσεως έλαιολάδων και σπορελαίων εις την περιοχήν των 310 - 320μμ, όπου έμπίπτει τό μέγιστον άπορροφήσεως των συζυγών τετραενίων. Διεπιστώθη ότι κατά την κατεργασίαν δι' άποχρωστικών γαιών έλαίων προχωρημένου βαθμού όξειδώσεως, ως είναι κατά κανόνα τά πυρηνέλαια, δημιουργούνται προϊόντα εμφανίζοντα έντονον άπορρόφησιν εις 315μμ. Ο λόγος Rs των κλίσεων του φάσματος άπορροφήσεως έκατέρωθεν των 315μμ άπείδειχθη ως άκρας άντιπροσωπευτική και άντικειμενική άριθμητική έκφρασις της έν λόγω ιδιότητος. Ο λόγος Rs άγνων έλαιολάδων ή καλής ποιότητος βρωσίμων σπορελαίων κυμαίνεται περι την μονάδα, ως άποτέλεσμα της όμαλης κλίσεως του φάσματος άπορροφήσεως εις την περιοχήν ταύτην. Άντιθέτως διεπιστώθη ότι εις τό φάσμα άπορροφήσεως έξευγενισθέντων έλαίων προελθόντων έκ προχωρημένης όξειδώσεως πρώτων ύλών, ως είναι τά πυρηνέλαια, εμφανίζεται χαρακτηριστικόν μέγιστον άπορροφήσεως εις μήκος κύματος 315μμ. Ός έκ τουτου, ό λόγος Rs αυτών λαμβάνει άρνητικήν ή πολύ μεγάλην θετικήν τιμήν, ή όποία συνδυαζόμενη και προς τό ότι ή άπόλυτος τιμή της ειδικής άπορροφήσεως των πυρηνελαίων εις την περιοχήν των 310 - 320μμ είναι 10 - 30 φορές μεγαλυτέρα της των έλαιολάδων, έπιτρέπει άσφαλή ανίχνευσιν νοθεύσεως των έλαιολάδων διά πυρηνελαίων άκόμη και εις έλάχιστον ποσοστόν.

Η εύαισθησία της μεθόδου αυξάνει διά καθορισμού όριων

διακυμάνσεως του λόγου Rs παρθένων έλαιολάδων έν συνδυασμῶ προς τόν συντελεστήν ειδικής άπορροφήσεως K 1%:270 αυτών, κατόπιν γενομένης διαπιστώσεως ότι έλαιόλαδα μικρῆς ειδικής άπορροφήσεως έχουν ευρύτερα όρια διακυμάνσεως του λόγου Rs. Η φυσιολογική κατά την διατήρησιν αύξησις του συντελεστού K 1% : 270 παρθένων έλαιολάδων συνοδεύεται από έλάττωσιν του λόγου Rs, ενώ, αντιθέτως, άμφοτεροι οί έν λόγω συντελεσταί αυξάνουν χαρακτηριστικῶς εις περίπτωσιν έλαχίστης νοθεύσεως (κάτω του 5%). Έν συνεχείᾳ αναπτύσσονται αί δυνατότητες χρησιμοποίησεως μετρήσεων του λόγου Rs βρωσίμων σπορελαίων επί τῶ σκοπῶ άντικειμενικής εκτιμήσεως της ποιότητος αυτών.

Της μελέτης προτάσσεται άνασκόπησις των συγχρόνων άπόψεων επί των δυνατοτήτων έφαρμογῆς της κλασικής υπεριώδους φασματοφωτομετρίας (220 - 300μμ) προς έλεγχον της ποιότητος των έλαίων, ως και των παραγόντων, οί όποιοι περιορίζουν τάς δυνατότητας έπεκτάσεως χρησιμοποίησεως της έν λόγω μεθόδου προς ανίχνευσιν νοθεύσεων. Έπί πλέον, εκτίθενται συνοπτικῶς τά πορίσματα συγχρόνων και παλαιότερων έρευνῶν επί του θέματος της αυτοξειδώσεως των λιπαρών ύλών και αναπτύσσονται ιδιαίτέρως αί σύγχρονοι άπόψεις επί των έννοούντων την αυτοξειδωσιν παραγόντων, ως και επί των σχέσεων των ιδιοτήτων του υπεριώδους φάσματος προς τόν βαθμόν όξειδώσεως του προϊόντος και προς τάς ποικίλας λιπαράς ένώσεις, αί όποια δημιουργούνται κατά τά διάφορα στάδια αυτοξειδώσεως.

ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑ ΧΛΩΡΟΦΟΡΜΙΟΥ - ΤΕΤΡΑΧΛΩΡΑΝΘΡΑΚΟΣ

Υπό Α. Β. ΚΟΒΑΤΣΗ

ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΑΛΟΓΟΝΩΜΕΝΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Οί αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες - μεταξύ των οποίων σημαίνουνσαν θέσιν κατέχουν το χλωροφόρμιον και ό τετραχλωράνθραξ - είναι από τας πλέον διαδεδομένας χημικάς ενώσεις όχι μόνον λόγω των χημικών ιδιοτήτων των, αλλά και του χαμηλού κόστους παρασκευής των. Από την πληθώραν των χημικών τούτων ενώσεων δύναται τις να εκλέξη εν ιδανικόν έκχυλιστικόν μέσον δια μίαν ώρισμένην έργασίαν, ή ένα διαλύτην ώρισμένης πτητικότητας ή διαλυτότητος. Δύναται τις επίσης να εκλέξη εν μέλος εκ τής ποικιλίας των χλωριωμένων υδρογονανθράκων, με μικράς ή καθόλου εύφλέκτους ιδιότητας και δεδομένου ότι ή τοξικότης αυτών ποικίλλει τὰ μέγιστα, έχει την εύκαιρίαν να εκλέξη τὸ ἔχον τήν μικροτέραν. Αί ἔξαιρητικαί ιδιότητες διαλύτου και ή μεγάλη ποικιλία πτητικότητας, ή όποία χαρακτηρίζει τας ενώσεις αυτές, τας καθιστᾷ καταλλήλους ως έκχυλιστικά μέσα ή μέσα καθάρσεως, όπου απαιτοῦνται ταχείας ἔξατμίσεως ενώσεις. Εἰς περιπτώσεις επίσης όπου απαιτεῖται ή ἀντικατάστασις εύφλέκτου τινός διαλυτικού, οί χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες εἴτε δύνανται να τὸν ἀντικαταστήσουν πλήρως, ἔφ' ὅσον ἔχουν παραπλήσιαν διαλυτότητα, εἴτε προστίθενται εἰς αὐτόν, ἵνα περιορίσουν τήν εύφλεκτικότητά του.

Οί αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες χρησιμοποιοῦνται ως διαλυτικά μέσα εἰς πολλά ὀργανικά μείγματα ή δια τήν παρασκευήν ἔντομοκτόνων χρησιμοποιουμένων εἰς ψεκασμούς, ἐνῶ μερικά φθοριωμένα παράγωγα χρησιμοποιοῦνται εἰς τας βιομηχανίας ψυκτικῶν ἐγκαταστάσεων, λόγω τῆς μεγάλης πτητικότητος και τῆς μηδαμινῆς τοξικότητος.

Ἀπό τοξικολογικῆς πλευρᾶς, μέχρι πρό τινος, ὅλα τὰ αλογονωμένα παράγωγα ἐταξινοοῦντο εἰς τήν ἴδιαν κατηγορίαν. Τούτο ὁμως δὲν εἶναι δυνατόν να γίνῃ παραδεκτόν σήμερον, διότι, π.χ., δὲν δύναμεθα να κατατάξωμεν τὸ διχλωροδιφθορομεθάνιον, ἔνωσιν ή όποία θεωρεῖται ἀπό τας πλέον ἀδρανεῖς, με τὸ ἀλλυλοχλωρίδιον, τὸ ὁποῖον εἶναι λίαν τοξικόν και τὸ ὁποῖον προκαλεῖ τόσοσ ὀξείας ὅσον και χρονίας δηλητηριάσεις.

Ταῦτα ἔχοντες ὑπ' ὄψιν ἐξετάζομεν κατωτέρω κεχωρισμένως τας τοξικολογικάς ιδιότητας τοῦ χλωροφόρμιου και τετραχλωράνθρακος πρὸς πληρεστέραν ἀντιμετώπισιν τοῦ ὅλου θέματος.

Α' ΧΛΩΡΟΦΟΡΜΙΟΝ

Γενικά χαρακτηριστικά - Χρήσεις

Καθαρόν χλωροφόρμιον ὑφίσταται ἀποσύνθεσιν, όταν ἐκτίθεται εἰς τήν ἐπίδρασιν φωτός και ἀέρος, σχηματιζόμενου φωσγενίου, ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος και χλωρίου. Διαλύεται ἐλάχιστα εἰς τὸ ὕδωρ, ἐνῶ μείγνυται μετὰ πολλῶν ὀργανικῶν διαλυτῶν, ως αἰθέρος, ἀλκοόλης κτλ. Εἶναι τὸ πρῶτον ἀναισθητικόν τὸ ὁποῖον ἐχρησιμοποίηθη εἰς τήν ἱατρικήν. Λόγω ὁμως τῆς

ἐπιπλαβοῦς ἐπίδρασεως αὐτοῦ ἐπὶ τοῦ ἥπατος και τῶν καρδιακῶν ἐπιπλοκῶν κατὰ τήν δι' αὐτοῦ νάρκωσιν, ή χρῆσις του ως ἀναισθητικοῦ ἔχει σχεδόν ἐκμηδενισθῆ. Χρησιμοποιεῖται ὀλίγον ως ἐνδιάμεσον προῖον και περισσότερον ως διαλυτικόν. Ἄν και ή χρῆσις του εἰς τήν βιομηχανίαν, ως ἀμειγροῦς διαλυτικοῦ, εἶναι μᾶλλον περιορισμένη, συχνά χρησιμοποιεῖται τούτο εἰς μείγμα διαλυτικῶν. Συχνά επίσης χρησιμοποιεῖται ως διαλυτικόν ἔντομοκτόνων καθ' ὅτι αὐτὸ τούτο τὸ χλωροφόρμιον ἔχει βλαπτικὴν ἐπὶ τῶν ἔντομων ἐπίδρασιν.

* Ἀπορρόφησης - Μεταβολισμός

Τὸ χλωροφόρμιον ἀπορροφεῖται ἀπό τοὺς πνεύμονας ¹, τὸ γαστρεντερικόν σύστημα και ἀκόμη, κατὰ τήν ἐπαφήν του, ἀπό τοῦ δέρματος ^{2,3}. Ἡ ἀπορρόφησης διὰ τῶν πνευμόνων εἰς τὸν ἄνθρωπον ἔχει ἀποδειχθῆ ⁴ ὅτι ἐλαττοῦται συναρτήσῃ του χρόνου. Μετὰ τήν ἀπορρόφησιν του τὸ χλωροφόρμιον δύναται να ἀνιχνευθῆ εἰς κάθε ὄργανον εἰς διάφορον συγκέντρωσιν ἀναλόγως του χρόνου εἰσπνοῆς ⁵.

Τὸ περίεργον εἶναι ὅτι εὐρέθη μεγαλύτερα συγκέντρωσις εἰς τὰ περιφερικά νεῦρα παρὰ εἰς τὸν ἐγκέφαλον. Ὁμοίως, ὁ von Oettingen και ἄλλοι ⁶ ἔδειξαν τὸ 1949-1950, ὅτι ή συγκέντρωσις τοῦ χλωροφόρμιου εἰς τήν καρδίαν, τὸ ἥπαρ και τὸν ἐγκέφαλον αὐξάνει ἀναλόγως με τήν διάρκειαν τῆς χορηγήσεως. Ἐκεῖνο ὁμως τὰ ὁποῖον ἐμελετήθη διεξοδικῶς εἶναι ή συγκέντρωσις τοῦ χλωροφόρμιου εἰς τὸ αἷμα κατὰ τήν διάρκειαν τῆς ναρκώσεως δι' αὐτοῦ. Οὕτω, κατὰ τὸν Morris και ἄλλους ⁷, ή συγκέντρωσις τοῦ χλωροφόρμιου εἰς τὸ αἷμα κυνῶν ἀναισθητοποιηθέντων δι' αὐτοῦ εἶναι μετὰ 15 και 50mg/100 ml. Τὸ μεγαλύτερον μέρος τοῦ χλωροφόρμιου ἀποβάλλεται ἀναλλοίωτον, ἐνῶ μικρόν μέρος αὐτοῦ εἶναι δυνατόν να διασπασθῆ και να ἀποβληθῆ ὑπὸ μορφήν χλωριούχων ἀλάτων ⁸. Τὸ χλωροφόρμιον ἀποβάλλεται ἐκ του ὀργανισμοῦ κυρίως διὰ τῶν πνευμόνων ὁμοῦ μετὰ του ἐκπνεομένου ἀέρος, και ως ἔδειξαν οί Buckmaster και Gardner, ή ἀπέκκρισις εἶναι μικροτέρα παρὰ ή ἀπορρόφησης, συνεχίζεται δὲ ἐπὶ ἀρκετὰς ὥρας ή ἡμέρας ἀπὸ τῆς διακοπῆς τῆς εἰσπνοῆς.

Προσδιορισμός εἰς βιολογικά ὄγρᾶ

Ἀπὸ τῆς ἐποχῆς (1924) καθ' ἣν ὁ Nicloux διεμόρφωσε τήν ὁμώνυμον μέθοδον του διὰ τὸν προσδιορισμόν τοῦ χλωροφόρμιου μέχρι σήμερον ἐπρωτάθησαν πολλὰ τροποποιήσεις και νέαι μέθοδοι. Ἄπασαι ἀκολουθοῦν τήν ἴδιαν πορείαν, ἥτοι καθίζησιν τῶν πρωτεϊνῶν και ἀπόστασιν τοῦ χλωροφόρμιου, τὸ ὁποῖον προσδιορίζουν διὰ διαφόρων μεθόδων. Ποιοτικῶς ἀνιχνεύεται τὸ χλωροφόρμιον διὰ τῆς κλασσικῆς μεθόδου του Fujiwara καθ' ἣν, ἀντιδρῶν τούτο μετὰ πυριδίνης εἰς ἀλκαλικόν περιβάλλον, δίδει ἐρυθρὰν χροίαν. Σήμερον τὸ χλωροφόρμιον ἀνιχνεύεται και προσδιορίζεται διὰ τῆς ἀεροχρωματογραφίας.

* Ἐπίδρασις χλωροφόρμιου ἐπὶ πειραματοζῶων

Ὡς ἔδειξεν ὁ Lapidus, ή ἐπαφή χλωροφόρμιου μετὰ τοῦ ὠτός προκαλεῖ ἐρεθισμόν αὐτοῦ, ἐνῶ ὁ Eckel ¹⁰ παρατήρησεν

* Παροῦσα διεύθυνσις: Toxicology Laboratory University of Gent, Apotheek str. 5 Gent, Belgium.

Βαρείαι και θανατηφόροι δηλητηριάσεις έχουν επίσης αναφερθεί^{32, 33}. Λήψις άλλοτε άλλης ποσότητας χλωροφορμίου από το στόματος επιφέρει διάφορα αποτελέσματα. Ούτω δόσις από το στόματος ίση προς 30 - 100ml προκαλεί βαρείαν, αλλά όχι θανατηφόρον δηλητηρίασιν εις ενήλικα. Λήψις όμως 200ml έξ αυτού άτοποι θανατηφόρος. Η λήψις χλωροφορμίου από το στόματος συνοδεύεται από αίσθημα καύσου εις τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ στόματος, εις τὸν οἰσοφάγον καὶ τὸν στόμαχον, ἐνῶ ἐξωτερικῶς εις τὸ πρόσωπον προκαλεῖται ἐρυθρότης. Τοῦτο ἀκολουθεῖται ὑπὸ ἐμέτου καὶ ὁ ἀσθενὴς αἰσθάνεται ὑπνηλίαν καὶ τέλος ἀπώλειαν συνειδήσεως. Εἶναι δὲ πιθανὸν κατ' ἀρχὰς νὰ παρουσιασθῇ διέγερσις καὶ τελικῶς τρόμος. Εἰς βαρείας δηλητηριάσεις αἱ κόραι τῶν ὀφθαλμῶν εἶναι διεσταλμένα καὶ δὲν ἀντιδρῶν, ὁ σφυγμὸς εἶναι νηματοειδὴς καὶ μαλακὸς καὶ ἡ πίεσις τοῦ αἵματος πολὺ χαμηλὴ. Ἡ ἀναπνοὴ καθίσταται δύσκολος, ἀνώμαλος καὶ τέλος παύει. Ἐὰν ἡ δηλητηρίασις δὲν ἀποβῇ ἀμέσως θανατηφόρος, πνευμονία ἐξ ἀναρροφῆσεως, συμπτώματα βλάβης τοῦ ἥπατος καὶ νεφρῶν δύναται νὰ ἐμφανισθῶν, ὡς θὰ ἀποδειχθῇ ἐκ τῆς παρουσίας οὐροχολίνης, χολοχρωστικῶν καὶ λευκάματος εις τὰ οὖρα. Ἡ βλάβη τῶν νεφρῶν δύναται νὰ ὀδηγήσῃ εις ἀνουρίαν, ἡ ὁποία πιθανὸν νὰ προκαλέσῃ οὐραιμίαν.

Μεταχειρίσις δηλητηριασθέντων

Ἡ μεταχειρίσις τῶν ἐκ ναρκώσεως διὰ χλωροφορμίου ἐπιπλοκῶν θὰ πρέπει νὰ λάβῃ ὑπ' ὄψιν τῆς τὰς καρδιακὰς ἐπιπλοκὰς, τὰς ἀνωμαλίας τῆς ἀναπνοῆς καὶ τὰς βλάβας τῶν νεφρῶν καὶ τοῦ ἥπατος. Ἐπειδὴ δὲ αὕτη ἀποτελεῖ θέμα τῆς ἀναισθησιολογίας, θὰ περιορισθῶμεν νὰ ἀναφέρωμεν τὴν προσοπατευτικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ ἥπατος τροφῆς πλουσίας εις ὑδατάνθρακας καὶ πρωτεΐνας. Δεδομένου δὲ ὅτι, διὰ τὰς δηλητηριάσεις ἐξ ἀλογωνμένων ὑδρογονανθράκων, ἔχει ἀποδειχθῇ ἡ ἐπὶ τῆς ἐλευθερώσεως τῆς ἀδρεναλίνης ἐπίδρασις, δὲν συνιστᾶται ἡ χορήγησις αὐτῆς. Ἐξ ἄλλου, εις τὰς ὀξείας δηλητηριάσεις ἡ καρδιακὴ ἀρρυθμία εἶναι δυνατόν νὰ προκαλεῖται ἐκ τῆς ἐνδογενοῦς ἀδρεναλίνης καὶ ἐπομένως ἡ ἐξῶθεν χορήγησις αὐτῆς μᾶλλον θὰ ἐπιβαρύνῃ τὴν κατάστασιν τοῦ δηλητηριασθέντος. Βεβαίως καὶ εις τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἰσχύουν τὰ περὶ τῆς ἀμέσου ἀπομακρύνσεως ἐκ τοῦ μολυσμένου περιβάλλοντος καὶ τοποθέτησις ἐν ἀκίνησι εἰς καλῶς ἀερίζομενον χώρον. Αἱ εἰδικὰ θεραπευτικὰ ἀγωγὰ δὲν ἀποτελοῦν ἀντικείμενον ἰδικῶς ἐνδιαφέροντος.

Προφύλαξις

"Απαντες οἱ χρησιμοποιοῦντες καθ' οἷονδήποτε τρόπον ἡ ἔρχονται εις ἐπαφὴν μετὰ τοῦ χλωροφορμίου ὀφείλουν νὰ γνωρίζουν τὴν δυνατότητα δηλητηρίασεως ἐξ αὐτοῦ. Κάθε χώρος, ἐντὸς τοῦ ὁποίου ἐκτελοῦνται χειρισμοὶ χρησιμοποίησεως χλωροφορμίου, θὰ πρέπει νὰ ἐξαερίζονται καλῶς δι' ἰσχυροῦ ἐξαεριστήρος. Ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀτμῶν τοῦ χλωροφορμίου δὲν πρέπει νὰ ἀνέρχεται ἄνω τῶν διεθνῶς ἐπιτρεπομένων ὀρίων. Οὕτω διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ χλωροφορμίου τὸ συνέδριον τῶν Ἀμερικανῶν κυβερνητικῶν Χημικῶν - Ὑγιεινολόγων τὸ 1962 καθόρισεν ὡς ἀνώτατον ἐπιτρεπομένον ὄριον τὰ 50 μ.α.ἐκ. (240 mg/μ³). Κάθε ἐπαφὴ χλωροφορμίου μετὰ ἀνοικτῆς φλογὸς ἢ πυρακτωμένου μετάλλου θὰ πρέπει νὰ ἀποφεύγηται ἢ παρακολουθεῖται προσεκτικῶς. Κάθε ἐπίσκεψις εις ὑπόπτους διὰ χλωροφόρμιον χώρους πρέπει νὰ γίνεται ὑπὸ εἰδικῶν, φερόντων εἰδικὰς προσωπίδας.

Β' ΤΕΤΡΑΧΛΩΡΑΝΘΡΑΞ

Γενικά χαρακτηριστικά - Χρήσεις

Ἄ τριπλή ἀναλυτικὴ μέθοδος διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ CCl₄ τὸσον εἰς τὸν ἀέρα ὅσον καὶ εἰς βιολογικὰ ὑγρὰ εἶναι ἡ ἀεριο-χρωματογραφία. Διὰ τὴν ποιοτικὴν ἀνίχνευσιν χρησιμοποιεῖται ἐπιτυχῶς ἡ ἀντίδρασις Fujiwara.

2000 - 2840 μ.α.ἐκ. ἐκ CCl₄ καὶ 60 - 236 μ.α.ἐκ. HCl. Πρέπει νὰ τονισθῇ, ὅτι ἡ ποιότης τοῦ κυκλοφοροῦντος CCl₄ ἔχει βελτιωθῇ τὰ μέγιστα χάρις εἰς τὰς τελειοποιηθείσας μεθόδους παρασκευῆς αὐτοῦ. Οὕτω, ἐνῶ σήμερον οὗτος κυκλοφορεῖ ἀπληλαγμένους σχεδὸν προσμείξεων, κατὰ τὸ παρελθὸν ὁ περιεχόμενος CS₂ ἦτο 1,5%. Λεπτομερῆς δὲ ἔλεγχος τῶν διαφόρων ποιοτήτων αὐτοῦ διὰ τῆς ἀεριο-χρωματογραφίας ὑπὸ τοῦ Gloesemer³⁴ ἔδειξεν, ὅτι ὁ μὲν pro analysis δὲν ἔχει παρὰ μόνον ἐλάχιστα ἴχνη CH₂Cl₂ καὶ CHCl₃ καὶ ὁ χημικὸς καθαρὸς περιέχει ἐπὶ πλέον CHCl=CHCl, ὁ δὲ τεχνικὸς (τοῦ ἐμπορίου) σημαντικὰς ποσότητας ἐκ τῶν ἀνωτέρω καὶ ἐπὶ πλέον περιέχει CCl₂=CHCl καὶ CH₃CHCl₂. Ἀξιοσημείωτον τυγχάνει τὸ γεγονός ὅτι δὲν ἐσημειώθη εἰς κανέν δείγμα ἢ ὑπαρξίς COCl₂.

Ἐπομένως εἰκασίαι περὶ τῆς τοξικότητος τοῦ τετραχλωράνθρακος λόγω τοῦ ἐν αὐτῷ περιεχομένου COCl₂ δὲν εἰσταθοῦν. Τοῦτο ἔχει ἀπὸ μακροῦ συμπεράνει καὶ ὁ Καθηγητὴς κ. Ἐμ. Βογιατζάκης³⁵. Ἡ τοξικότης ὀφείλεται εἰς αὐτὸ τοῦτο τὸ μόριον τοῦ τετραχλωράνθρακος καὶ εἰς τὴν βραδυτάτην ἀπέκκρισιν αὐτοῦ. Οὕτω, μικραὶ δόσεις συνεχῶς εἰσερχόμεναι ἀθροίζονται -λόγω τῆς ἐλαχίστης ἀπεκκρίσεως αὐτῶν- καὶ εἰς ἄλλοτε ἄλλον χρόνον ἐκδηλώνεται ἡ χρονία δηλητηρίασις. Βεβαίως ἐκεῖ ὅπου δημιουργοῦνται συνθῆκαι σχηματισμοῦ φωσγενίου θὰ πρέπει νὰ λάβωμεν σοβαρῶς ὑπ' ὄψιν μας τὸ ἀέριον τοῦτο. Οὕτω, π.χ., δὲν δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν πυροσβεστήρα ἐκ CCl₄ εἰς κλειστὸν ἢ κακῶς ἀερίζομενον χώρον, διότι τὸ κατὰ τὴν ἐπαφὴν τοῦ CCl₄ μετὰ τῆς φλογὸς σχηματιζόμενον COCl₂ δύναται νὰ δηλητηριάσῃ τὸν χρησιμοποιοῦντα τὸν πυροσβεστήρα. Λεπτομερῆς περιγραφή τῶν κατὰ τὴν χρῆσιν πυροσβεστήρων ἐκ τετραχλωράνθρακος κινδύνων ἐγένετο ὑπὸ τοῦ von Gronow³⁶.

Ἀπὸ τὴν ποικιλίαν τῶν χρήσεων τοῦ CCl₄ δυνάμεθα νὰ ἀναφέρωμεν τὴν διὰ τὸν καθαρισμὸν τῶν γουναρικῶν χρῆσιν του (τεῖνε ὅμως νὰ ἀντικατασταθῇ ἀπὸ τὸ ὀλιγώτερον τοξικὸν τετραχλωροαιθυλένιον), τὴν χρῆσιν του εἰς τοὺς πυροσβεστήρας, ὡς διαλυτικὸν διαφόρων παρασιτοκτόνων, εἰς τὴν βιομηχανίαν τοῦ Freon καὶ DDT, διὰ τὴν ἐκχύλισιν ἐλαίων καὶ λιπῶν ἀπὸ φυτὰ καὶ ζωϊκὰς οὐσίας, ὡς καὶ διὰ τὴν ἀπολίπανσιν τμημάτων μηχανῶν καὶ ἠλεκτρικῶν συσκευῶν. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς διαλυτικὸν εἰς τὴν βιομηχανίαν καουτσούκ καὶ βαφῶν, ὡς καὶ ὡς συστατικὸν διαλυμάτων ἀπεκκρίσεως εἰς τὴν ὑφαντουργίαν. Σημαντικὴν χρῆσιν ἔχει εἰς τὴν βιομηχανίαν κρυστάλλων³⁷ καὶ εἰς τὴν ἱατρικὴν χρησιμοποιεῖται ὡς ἀνθελμινθιστικόν. Τέλος ἡ εὐρυτάτη χρῆσις του ἐναντίον διαφόρων παρασίτων εἰς τὴν γεωργίαν καθιστᾷ τοῦτο ἐκ τῶν πλέον διαδεδομένων διαλυτικῶν.

Προσδιορισμὸς εἰς τὸν ἀέρα

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ CCl₄ εἰς τὸν ἀέρα ὑπάρχουν πολλὰ μέθοδοι. Τὸ 1956 ὁ Olsen καὶ ἄ.³⁸ ἐδημοσίευσαν μέθοδον προσδιορισμοῦ τοῦ CCl₄, ἡ ὁποία βασίζεται εἰς τὴν θερμικήν, εἰς 1000^o - 1100^o διάσπασιν αὐτοῦ, ἀπορρόφησιν τοῦ σχηματιζομένου HCl ὑπὸ ἀλκάλειος καὶ ὀγκομέτρησιν τῶν σχηματιζομένων χλωριούχων. Ἐκτοτε πολλὰ τροποποιήσεις καὶ νέαι μέθοδοι ἐπροτάθησαν, διὰ βιομηχανικὴν δὲ χρῆσιν ἔχουν κατασκευασθῇ φορητὰ συσκευαὶ προσδιορισμοῦ τοῦ CCl₄.

Ἀκριβὴς ἀναλυτικὴ μέθοδος διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ CCl₄ τὸσον εἰς τὸν ἀέρα ὅσον καὶ εἰς βιολογικὰ ὑγρὰ εἶναι ἡ ἀεριο-χρωματογραφία. Διὰ τὴν ποιοτικὴν ἀνίχνευσιν χρησιμοποιεῖται ἐπιτυχῶς ἡ ἀντίδρασις Fujiwara.

Ἀπορρόφησις - Μεταβολισμὸς - Ἀπέκκρισις

Ἄ τριπλή ἀναλυτικὴ μέθοδος διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ CCl₄ τὸσον εἰς τὸν ἀέρα ὅσον καὶ εἰς βιολογικὰ ὑγρὰ εἶναι ἡ ἀεριο-χρωματογραφία. Διὰ τὴν ποιοτικὴν ἀνίχνευσιν χρησιμοποιεῖται ἐπιτυχῶς ἡ ἀντίδρασις Fujiwara.

5% εις αίθερα. Άλλοι έρευνηται⁴⁰ έμελέτησαν εις πιθήκους τήν διά του δέρματος άπορρόφησην άτμου τήν τετραχλωράνθρακος περιεχόντων ραδιενεργών άνθρακα. Ούτοι εύρον, ότι κατόπιν εκθέσεως επί 270 λεπτά εις συγκέντρωσιν 1150 μ.α.έκ. ή ραδιενέργεια του αίματος ήτο ίσοδύναμος με 0,30 mg/l και ότι ό εκπνεόμενος άήρ περιείχε 0,003 mg/l. Άπαντα τά άνωτέρω καταδεικνύουν, ότι ή από το δέρματος άπορρόφησης είναι μεν άσήμαντος, άλλα δύναται νά αύξηθῆ δι' αύξήσεως του χρόνου επιδράσεως και τής συγκεντρώσεως αυτού.

Ός προς τήν κατανομήν αυτού εις τά διάφορα τμήματα του οργανισμού έχει άποδειχθῆ, ότι ό διά εισπνοής εισερχόμενος έντός του οργανισμού CCl₄ κατανέμεται κατά τοιοϋτον τρόπον, ώστε ή συγκέντρωσις αυτού νά είναι μεγαλύτερα εις τον έγκέφαλον παρά εις τήν καρδίαν, ήπαρ και αίμα και ότι αύτη αύξάνει αύξανόμενη τής πυκνότητος αυτού εις τον εισπνεόμενον άέρα.

Η τύχη του άπορροφηθέντος CCl₄ φαίνεται, ότι δέν έχει πλήρησ διασπαρθηθῆ. Πάντως κατά τό μεγαλύτερον μέρος (94,3%) οϋτος αποβάλλεται υπό μορφήν μη πτητικών ένδιαμέσων προϊόντων, ένῶ μικρόν ποσόν (4,4%) αποβάλλεται ως CO₂ και έλάχιστα ποσά ως ούρια, άνθρακικά άλατα κλπ. Κατά τον Butler⁴¹ μικρόν μέρος του άπορροφούμενου CCl₄ μετατρέπεται εις χλωροφόρμιον γεγονός τό όποιον δύναται νά επιτευχθῆ in vitro δι' επώασεως CCl₄ μετά όμογενοποιημένων τεμαχίων ήπατος, καρδίας, έγκεφάλου κτλ.

Προσδιορισμός εις βιολογικά όργανα

Πολλαι μέθοδοι προσδιορισμού του CCl₄ εις τά διάφορα βιολογικά όργανα έχουν διαμορφωθῆ. Η πλέον ακριβής είναι ή του Cury⁴⁴ διά τής αεριοχρωματογραφίας. Αί παλαιότεραι άποχωρίζουν τον CCl₄ δι' άποστάξεως και προσδιορίζουν τούτον διά διαφόρων μεθόδων.

Επίδρασις επί πειραματοζώων

Λόγω τής εύρυτάτης βιομηχανικής διαδόσεως και χρήσεως του CCl₄ ως και τής σημαντικής τοξικότητος αυτού σημαντικά έρευνηται έχουν γίνει επί του πεδίου τούτου, ως εμφαίνεται έκ τών πολυαριθμών μελετών επί πειραματοζώων.

Πειράματα επί κόνικλων έδειξαν, ότι κατά τήν παρατεταμένην έπαφήν του μετά του ότός αυτών προκαλεί υπεραιμία, φλεγμονήν και φλυκταίνιας όμοιοζούσας με τάς τών έγκυμμάτων δευτέρου βαθμού. Όπως όλοι οί χλωριωμένοι ύδρογονάνθρακες, προκαλεί καταστολήν του κεντρικού νευρικού συστήματος. Τούτο παρετήρηθη τό πρώτον τό 1867 και έκτοτε έτυχε πολυπλευρών έρευνών. Γενικώς θεωρείται ότι είναι 1,5 φορές άσθενέστερον ναρκωτικόν από τό χλωροφόρμιον, άλλα τούτο δέν συμβαίνει δι' όλα τά πειραματοζώα.

Η επί του κυκλοφορικού συστήματος επίδρασις του CCl₄ δέν διαφέρει εκείνης του χλωροφορμιού και συνοψίζεται εις τήν πτώσιν τής πίεσεως, ελάττωσιν τών καρδιακών παλμών λόγω διεγέρσεως του πνευμονογαστρικού, φαίνεται δε ότι αί άνωτέρω επιδράσεις αύξάνουν συναρτήσιν τών χορηγούμενων δόσεων.

Η επί του αίματος επίδρασις χαρακτηρίζεται από ίσχυράν επ' αυτού αιμολυτικήν δράσιν, ήτις είναι 10,5 φορές μεγαλύτερα εκείνης του χλωροφορμιού in vitro άλλα και εμφανιζομένησ συχνά in vivo κατά τάς βαρείας διά τετραχλωράνθρακος δηλητηριάσεις.

Η επί τής πήξεως του αίματος επίδρασις του CCl₄ είναι ή ίδια με τήν του χλωροφορμιού, δηλ. προκαλεί αύξησην του χρόνου πήξεως λόγω ελαττώσεως του ίνωδογόνου αυτού⁴⁵.

Η επί τών χημικών συστατικών του αίματος επίδρασις του CCl₄ συνίσταται εις ποικίλας μεταβολάς αυτών, ή έκτασις τών όποιων εξαρτάται έκ του χρόνου επιδράσεως και τής συγκεντρώσεως αυτού. Όσον δ' άφορῆ τήν επί τών λιπών του αίματος επίδρασιν του CCl₄ φαίνεται ότι αύτη έχει άπόλυτον σχέσηιν με τήν διάρκειαν και τήν συγκέντρωσιν αυτού ως και τό μέγεθος τής επί του ήπατος βλάβης. Ούτως, ό Derwiller και ά.⁴⁴ παρετήρησαν, ότι 3 - 5 ήμέρας μετά τήν

χορήγησιν έφ' άπαξ δόσεως 0,75 - 0,15 mg/kg και άκολούθως εκάστην ήμέραν 0,15 - 0,10 mg/kg ή χολεστερόλη του αίματος αύξάνει και μετά 6 - 10 ήμέρας επανέρχεται εις τά πρό του πειράματος όρια.

Η ήπατική βλάβη, καίτοι είναι όπωσδήποτε έξηκριβωμένη και παθολογοανατομικώς διαπιστωμένη, δέν φαίνεται νά είναι τοιαύτης εκτάσεως, ώστε νά επιδρά επί του επιπέδου τών ενζύμων του αίματος. Παρ' όλα όμως ταύτα, υπάρχουν περιπτώσεις καθ' ός τόνον ή άμυλάση όσον και ή χολερυθρίνη εύρίσκονται ηύξημέναί έφ' όσον ό χρόνος επιδράσεως και ή συγκέντρωσις του τετραχλωράνθρακος ήσαν σημαντικά. Κατά τήν επίδρασιν CCl₄ επί ποντικών οί Brauer και Root⁴⁵ παρετήρησαν πτώσιν τής χοληστερασίας του αίματος και τούτο, κατ' άλλους έρευνητάς⁴⁶ δύναται νά άποτελέση μέθοδον διαγνώσεως τής διά τετραχλωράνθρακος δηλητηριάσεως. Άλλοι επίσης έρευνηται⁴⁷ διεπίστωσαν σημαντικήν αύξησην τής γλουταμινικής - όξαλοξικής τρανσαμινάσης, γεγονός όμως τό όποιον συνοδεύει κάθε ιστολυτικήν βλάβην του ήπατος. Υπάρχει μία άτελειώτος σειρά έργασιών επί του θέματος τούτου, άλλα επειδή εκφεύγει τών όριων μιᾶς χημικής μελέτης θα αναφέρωμεν έν περιλήψει τά πλέον στοιχειώδη άποτελέσματα έκ τών έργασιών αυτών. Ζῶα θανατωθέντα 48 ώρας μετά τήν χορήγησιν σημαντικής ποσότητος CCl₄ παρουσιάζουν κεντρικήν νέκρωσιν τών ήπατικών λοβίων, ένῶ έάν θανατωθούν μετά μερικάς ήμέρας εμφανίζονται σημεία άναγεννήσεως αυτών. Αί νεκρωτικά επιφάνειαι διαχωρίζονται από τάς υγιείς περιβαλλούσας αυτάς διά ζώνης ήπατικών κυττάρων τά όποια φέρουν σταγονίδια λίπους. Παρατεταμένην διά CCl₄ δηλητηρίασιν δύναται τελικώς νά προκαλέση κίρρωσιν του ήπατος, γεγονός όμως τό όποιον λαμβάνει χώραν εις δύο στάδια. Τελικώς όμως ή λοβιακή κατασκευή καταστρέφεται, λόγω σκληρυντικών επεξεργασιών περίξ τής νεκρωθείσης επιφανείας ή λόγω ύποδιαιρέσεως τών λοβίων εις μικρότερας ομάδας ήπατικών κυττάρων (ψευδολόβια) υπό πλέγματος ίνικης.

Η μέση θανατηφόρος δόσις διά τούς ποντικούς, οί όποιοί εισπνέουν μη διασπασθέντα τετραχλωράνθρακα, είναι 29000 μ.α.έκ., ένῶ είναι μόλις 300 μ.α.έκ. όταν οϋτος άποσυντίθεται θερμανόμενος εις 800°.

Στενώς προς τήν παθολογοανατομικήν εικόνα συγγενείει ή ιστοχημική και λειτουργική τοιαύτη. Ός δε έδειξεν ό Aseba⁴⁸ τό γλυκογονόν του ήπατος και ή γλυκολυτική δράσις αυτού μειούται υπό τήν επίδρασιν του CCl₄. Ελάττωσιν επίσης ύφίσταται ή εις σάκχαρον άνοχή του ήπατος, εμφανιζομένη άμέσως μετά τήν χορήγησιν τετραχλωράνθρακος. Η επί τών λιπών επίδρασις χαρακτηρίζεται από ελάττωσιν τής ικανότητος μεταβολισμού αυτών ως παρετήρησαν οί Winter και Grandall⁴⁹. Ο Shills και άλλοι⁵⁰ μελετώντες τήν εις βιταμίνιας πρεκτικότητα του υπό του CCl₄ προσβληθέντος ήπατος εύρον, ότι τούτο περιέχει ήλαττωμένας ποσότητας έκ τών βιταμινών Α, θειαμίνης, ριβοφλαβίνης και νικοτινικού όξέος. Καθώς απέδειξαν ό Heim και άλλοι⁵¹ ή επί τών ενζύμων του ήπατος επίδρασις του CCl₄ κατευθύνεται κυρίως προς εκείνην τήν ομάδα ενζύμων, τών όποιων ή ενζυμική δράσις στηρίζεται επί τών σουλφυδρικών ομάδων, ως είναι τό συνένζυμον Α, ή άμινοξειδάση και ή νοβοκαϊνοεστεράση.

Από τάς λειτουργικές δοκιμασίας του ήπατος και έργαστηριακά δεδομένα πιστοποιήσεως τής δηλητηριάσεως, χρήσιμα είναι ή βρωμοσουλφοφθαλείνη, ή άλκαλική φωσφατάση, ό χρόνος προθρομβίνης, ή δοκιμασία άνοχής εις τήν γλυκόζην και ή δοκιμασία έρυθρου τής Βεγγάζης.

Μηχανισμός δηλητηριώδους δράσεως

Έκ τών άνωτέρω καταφαίνεται ότι κυρια αίτια τής τοξικότητος του τετραχλωράνθρακος είναι ή ήπατοτοξική βλάβη αυτού. Διά ποιού όμως μηχανισμού εκδηλώνεται αύτη και ποίος γενικότερα είναι ό μηχανισμός διά του όποιου εμφανίζεται ή τοξικότης του ; Ηδη εύθύς εξ αρχής έτονίσσαμεν ότι ή τοξικότης του CCl₄ όφείλεται εις αυτόν τούτον τον τετραχλωράνθρακα και οϋχι εις προϊόντα μεταβολισμού αυτού. Μένει όμως τό πρόβλημα του μηχανισμού διά του όποιου προκαλείται αύτη και τούτον θα εκθέσωμεν έν συντομία, ανα-

φέροντες τās κυριωτέρας άπόψεις, καθ' όσον διά τō βασικόν τούτo πρόβλημα έχουν κατά καιρούς διατυπωθή διάφοροι γνώμαι και θεωρίαι.

Γενικώς υπάρχουν τρεις θεωρίαι διά τών όποιών γίνεται προσπάθεια να εξηγηθή ή ήπατοτοξική δράσις τού τετραχλωράνθρακος.

Κατά την άποψιν τού Cameron και ά. 52 ή διά τού CCl₄ έπερχομένη εις τō ήπαρ βλάβη όφείλεται εις την άμεσον νεκρωτικήν έπ' αútου δράσιν και όχι εις ίσχυαιμικήν τινα κατάστασιν. Άλλοι 53 πιστεύουν, ότι ή ήπατοτοξική βλάβη προέρχεται έκ τής παρεμβολής τού CCl₄ εις τόν μεταβολισμόν τού ήπατος, γεγονός τō όποιον ύποστηρίχθη και υπό τού Aterman 54. Τρίτη άποψις 55 ύποστηρίζει ότι ή ήπατοτοξική βλάβη άμεσα συνδέεται με στάσιν τού αίματος, ή όποία άκολουθείται υπό τοπικής άναιμίας με άποτέλεσμα την νεκρωτικήν έπεξεργασίαν αútου. Είναι όμως λογικόν να σκεφθώμεν, ότι και οι τρεις άναφερθέντες μηχανισμοί δύνανται να προκαλέσουν ήπατοτοξικήν βλάβην δρώντες άπό κοινού, τής ύπεροχής έκάστου έξαρτωμένης έκ τού τρόπου χρηγήσεως, τού χρόνου και τού χρησιμοποιουμένου διαλυτικού. Έκτενή άνασκόπησιν τών μέχρι σήμερα δεδομένων έπι τής ήπατοτοξικότητας τού CCl₄ έχει δημοσιεύσει ό Reknagel 56.

Όσον άφορᾷ την γενικήν τοξικήν επίδρασιν τού τετραχλωράνθρακος, άν και πολλὰι θεωρίαι προσεπάθησαν να λύσουν τō έπίμαχον τούτo θέμα, καμμία έξ αútών δεν έχει έπιβληθή. Άναφερόμεν χαρακτηριστικώς την γνώμη τού Miltner 57 καθ' ήν αútη όφείλεται εις την νεκρωτικήν έπι τού ήπατος δράσιν και εις τō άναπτυσσόμενον ήπάτωμα. Άλλοι 58 ύποστηρίζουν, ότι αútη συνδέεται με την καταστροφήν τών μιτοχονδρίων και τών εν αútοις ένζυμικών συστημάτων. Τρίτη θεωρία ύποστηρίζει 59, ότι ή τοξική επίδρασις τού τετραχλωράνθρακος όφείλεται εις την έπιβλαβή έπι τού κεντρικού νευρικού συστήματος επίδρασιν αútου. Έτέρα άποψις 60 έξηγεί την τοξικότητα τού CCl₄ διά τής καταστροφής ή άναστολής τού μηχανισμού άποβολής τών τριγλυκεριδίων. Τέλος, κατά την άποψιν τού Smuicer 61, αútη όφείλεται εις την δυσμενή επίδρασιν έπι τής πορείας τής πρωτεϊνοσυνθέσεως.

Έκ τών άνωτέρω καταφαίνεται, ότι καμμία άποψις δεν φαίνεται να δίδη γενικήν λύσιν εις τō πρόβλημα τής διά τού τετραχλωράνθρακος δηλητηρίασεως και κάθε μία έξ αútών τō έξετάζει μονομερώς.

Παρατηρήσεις δηλητηριάσεων έπι ανθρώπων

Φαίνεται ότι αι έπι ανθρώπων δηλητηριάσεις δεν έχουν έπισήρην την δέουσαν προσοχήν τών άρμοδίων και όλίγοι είναι εκείνοι οι όποιοι έχουν έπισημάνει ταύτας. Η άλήθεια όμως είναι, ότι αι δηλητηριάσεις αútαι δεν είναι τόνον σπάνιαι και μίαν εικόνα τής συχνότητός των μάς δίδει ή στατιστική τού Norwood και ά. 62, καθ' ήν έπι μίας βιομηχανικής πόλεως 30.000 κατοίκων έντός ένός έτους παρουσιάστησαν 2 θανατηφόροι, μία σχεδόν θανατηφόρος, 4 περιπτώσεις χρήζουσαι νοσοκομειακής περιθάλψεως και 51 έλαφραί βιομηχανικαί δηλητηριάσεις έκ τετραχλωράνθρακος.

Η άνωτέρω άναλογία δεν θα πρέπη να λαμβάνεται άπολύτως ύπ' όψιν, ιδίως όταν πρόκειται να έξαχθούν συμπεράσματα διά μεγαλύτερας βιομηχανικής πόλεως. Θα πρέπη όμως να ληφθή ύπ' όψιν, ότι ή πραγματική εικών τών δηλητηριάσεων είναι πολλάκις χειροτέρα, καθ' ότι άφ' ένός μόν πολλὰ περιστατικά δεν άναγνωρίζονται εύκόλως ως προερχόμενα έκ δηλητηριάσεων, ιδίως όταν πρόκειται περι έλαφρών μορφών, άφ' έτέρου δέ, πλείστα όσα έξ αútών δεν άναφέρονται εις την βιβλιογραφίαν.

Η δηλητηρίασις διά τετραχλωράνθρακος δύναται να προέλθη είτε έκ τυχαίας λήψεως άπό τού στόματος ή διά ίατρικούς σκοπούς - ως φάρμακον έναντίον σκωλήκων - είτε, και τō πιθανώτερον έξ εισπνοής άτμών τετραχλωράνθρακος, κυρίως όταν χρησιμοποιήται ως διαλυτικόν ή διά ξηρόν καθάρισμα ρούχων. Μικρότερος άριθμός δηλητηριάσεων άφορᾷ εις περιπτώσεις χρήσεως αútου διά την καθάρσιν τής κεφαλής είτε τέλος εις πυροσβεστήρας.

Η έπαφή τού τετραχλωράνθρακος μετά τού δέρματος προκαλεί έρυθρότητα έντός 5' και αίσθημα νυγμού συνοδευόμενον υπό ύπαιμιίας και διογκώσεως, άκολουθουμένης υπό φλυκταίνης εις την περιφέρειαν τής διογκώσεως, άλλα άνευ τοπικής νεκρώσεως, ως συμβαίνει διά την περίπτωσιν τού χλωροφορμίου. Όταν χρησιμοποιήται θεραπευτικώς εις την ίατρικήν έναντίον σκωλήκων και διαφόρων παρασίτων συνιστάται ή λήψις 2-3 ml έντός κάψουλας. Η άνωτέρω δόσις δεν θεωρείται επικίνδυνος, άν και υπάρχουν έξαιρέσεις προκλήσεως δηλητηρίασεως, ιδίως όταν ύπάρχη έντερική τις άπόφραξις. Τυχαία λήψις 14-20 ml τετραχλωράνθρακος συχνά έγινε αιτία θανατηφόρου δηλητηρίασεως, ενώ μεγαλύτεραι δόσεις θεωρούνται θανατηφόροι. Την λήψιν τετραχλωράνθρακος άπό τού στόματος συνοδεύει αίσθημα καύσου εις τō έσωτερικόν τού στόματος, τόν οίσοφαγον και τόν στόμαχον, άκολουθουμένου υπό πόνου τού στομάχου, ναυτίας και έμέτων. Συχνά ύπάρχει ζάλη και πονοκέφαλος και ό δηλητηριασθείς είναι άνήσυχος και τέλος άπώλεια τής συνειδήσεως οδηγεί εις κώμα. Πολλοί παραπονούνται διά άνωμαλίας τής όρασεως και οίδημα τών βλεφάρων. Εις βαρείας περιπτώσεις παρουσιάζονται κυκλοφορικαί άνωμαλιαί χαρακτηριζόμεναι υπό χαμηλής ή ύψηλής άρτηριακής πίεσεως, λεπτού και ταχέος σφυγμού και σημείων καρδιακής άνεπαρκείας μετά κυανώσεως. Ταχέως έξκαθίσταται νεφρική διαταραχή χαρακτηριζομένη υπό πολυουρίας άκολουθουμένη υπό όλιγουρίας και πιθανώς άνουρίας. Η νεκροψία άνδρός ηλικίας 32 έτών, όστις άπεβίωσε μίαν έβδομάδα μετά την χρήσιν πυροσβεστήρος τετραχλωράνθρακος έντός κλειστου δωματίου, άπεκάλυψε πνευμονικόν οίδημα και ύπαιμιίαν, άλλοιώσεις τών νεφρικών σωληναρίων και λιπώδη έκφύλισιν και ύπαιμιίαν τού ήπατος. Ο έγκέφαλος ένεφάνισε πολλές μικράς αιμορραγίας εις την γέφυραν με έπέκτασιν εις τόν μέσον παρεγκεφαλιδικόν μίσχον και την παρεγκεφαλίδα. Έπειδή δέ ή λοιπή παθολογοανατομική εικών είναι παρομοία τής τών πειραματοζώων και έκφεύγει τού ένδιαφέροντος τής παρουσίας έργασίας δεν θα μάς άπασχολήση περισσότερον.

Ο κατωτέρω πίναξ δίδει την συνοπτικήν εικόνα τών συμπτωμάτων, τὰ όποία παρουσιάζουν οι εισπνόντες τετραχλωράνθρακα εις διαφόρους συγκεντρώσεις και δύναται να χρησιμοποιηθή διά τόν κατά προσέγγισιν ύπολογισμόν τής συγκεντρώσεως αútου.

Συγκέντρωσις εις mg/L.	Συμπτώματα
0,30	Άνοχη έπι 2 ώρας άνευ συμπτωμάτων τινών ή ένοχλήσεων
1,00	Μετά 30' έννευρισμός και έλαφρά ναυτία, ταχύς σφυγμός
2,00	Μετά 30' ναυτία, άργότερον έμετοι και πονοκέφαλος
8,00	Μετά 10' ναυτία, έμετοι, πονοκέφαλος και δύσπνοια
15,00	Μετά 5' ίλιγγος, ζάλη, ύπνηλία, πονοκέφαλος, ταχύς σφυγμός
40,0	Μετά 3' βάρος, παραισθησία, ύπνηλία
60,0	Μετά 1' παραισθησία, μούδιασμα χειλέων, σιελόρροια, ζάλη
90,0	Άμεσος παραισθησία, άπώλεια συνειδήσεως
160,0	Κίνδυνος ζωής εάν διαρκέση ή εισπνοή έπι ήμισιαν ώρα
320,0	Θανατηφόρος εισπνοή εάν διαρκέση έπι 5 - 10'.

Θα πρέπη να προσθέσωμεν, ότι τὰ συμπτώματα, διά μικράς συγκεντρώσεως, ποικίλλουν πάρα πολύ μεταξύ τών διαφόρων άτόμων και ότι αι όξείαι δηλητηριάσεις είναι μάλλον σπάνιαι εν σχέσει με τās προερχόμενας έξ έπανειλημμένον εισπνοών σημαντικών ποσών τετραχλωράνθρακος.

Η κλινική εικών τής όξείας δηλητηρίασεως διαφέρει εκείνης τής έξ εισπνοών άναλόγως τής έντάσεως και τού χρόνου εισπνοής. Ένώ εις έλαφράς περιπτώσεις τὰ συμπτώματα δύνανται να είναι λίαν περιορισμένα, ως έλαφρός έρεθισμός τών όφθαλμών, έλαφρά ζάλη και πονοκέφαλος και τὰ όποία όμως

δρια τοξικότητας δέν παριστούν παρά τās μέσας τιμάς αὐτῆς ὡς καὶ τās μέσας συνθήκας ὑπὸ τās ὁποίας δύναται νά ἐργασθοῦν οἱ ἐργαζόμενοι χωρὶς νά ὑποστῆ βλάβη ἢ ὑγεία των.

Εἰς τὴν διάφορον ἐπίδρασιν τῶν αὐτῶν ποσοτήτων ἐπὶ φυσιολογικῶν ἀτόμων θά πρέπη νά προσθέσωμεν καὶ τās περιπτώσεις καθ' ἃς ἴχνη τῶν ἀνωτέρω οὐσιῶν δύναται νά προκαλέσουν θορυβώδεις τοξικὰς ἐκδηλώσεις λόγῳ ὑπερευαισθησίας. Ἐξ ἄλλου αἱ συνεχῶς αὐξανόμεναι ἀλλεργικαὶ ἐκδη-

λώσεις, κυρίως δερματικῆς φύσεως, καθιστοῦν ἀναγκαίαν τὴν ἀναθεώρησιν τῶν ἀπόψεων μας ὡς πρὸς τās ἐπιβλαβεῖς δόσεις καὶ τὸν ἐν γένει μηχανισμόν διὰ τοῦ ὁποίου ἐκδηλώνεται ἡ τοξικὴ ἐπίδρασις κάθε ἐνώσεως. Ἐὰν μὴ μᾶς διαφεύγῃ τὸ γεγονός, ὅτι συχνὰ ἐργαζόμενοι εἰς χημικὰ ἐργαστήρια καὶ χρησιμοποιοῦντες διάφορα πτητικὰ διαλυτικὰ μέσα παραπονοῦνται δι' ἐπιμόνους κνησμούς εἰς διάφορα μέρη τοῦ σώματός των, οἱ ὁποιοὶ πιθανώτατα προέρχονται ἐκ τῶν διαλυτικῶν αὐτῶν.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- VON OETTINGEN: The alogenated Hydrocarbons, Elsevier Publ. N.Y. 1964, p. 80.
- G. LAPIDUS: Arch. Hyg. 102, 124 (1949).
- E. BURG: Bruxelles Méd. 16, 1481 (1936).
- B. LEHMANN and K. HASEGAWA: Arch. Hyg. 72, 327 (1910).
- NICLOUX, M., YOVANOVITSCH A.: Ann. Physiol. 13, 444 (1945).
- VON OETTINGEN etc.: Nat. Inst. Hith Bull. No. 191 (1949).
- MORRIS L. etc.: J. Pharmac. Exp. Ther. 101, 56 (1951).
- LUCAS G.: J. Pharmacol. Exp. Ther. 34, 223 (1928).
- BUCKMASTER G., GARDNER A.: Proc. Roy. Soc. 79B. 414 (1957).
- ECKEL H.: Arch. Ohren-, Nasen-, u. Kehlkopf-Heilk. 118, 139 (1948).
- APITZ W., KOCHMANN M.: Arch. Exp. Path. Pharm. 87, 226 (1920).
- SCHOURING H.: Biochem. Z. 292, 1 (1957).
- MARSHALL E., ROWNTREE L.: J. Exp. Med. 22, 333 (1915).
- GRAHAM E.: Exper. Med. 22, 48 (1935).
- DAVIS N., WHIPPLE G.: Arch. Inter. Med. 23, 612 (1949).
- BUDING E.: R. Soc. Biol. 119, 51 (1955).
- VARIS H., RAVDIN I.: Amer. J. Med. Sci. 193, 578 (1957).
- OPIE E., ALFORD L.: Proc. physiol. Soc. Phil. 12, 13 (1957).
- MILLER L., WHIPPLE G.: Amer. J. Med. Sci. 199, 204 (1960).
- FORBES G., EVANS E.: 4, 418 (1943).
- MACNIDER W.: J. Phar. Exper. Ther. 17, 289 (1961).
- GROS B.: Arch. Exper. Path. Pharm. 200, 218 (1952).
- SOLLMANN T.: Man. Pharm. 8th ed. W. Saunders Phil. 1957, p. 880.
- GIBBERT G.: Guy's Hosp. Bull. 85, 142 (1955).
- STANDER H.: Amer. J. Obstetr. Gyn. 23, 882 (1952).
- TOWNSET E.: Brit. Med. J. 11, 558 (1959).
- FEATHERSTONE H.: Anesthesiology, 8, 362 (1947).
- BROWING E.: Rep. Industr. Hth Res. No. 80 (1953).
- CHALLEN F., HICHIKE D., BEDFORD J., Brit. J. Industr. Med. 15, 243 (1958).
- TOBBEN H.: Dtsch. Z. ges. Gerichtl. Med. 12, 285 (1948).
- HEILBRUNN G.: Arch. Neurol. Psych. 53, 68 (1945).
- GAULTIER M., FOURNIER E., GERVAIS P.: Sem. Hop. Paris 36, 359 (1960).
- KEUP W., LOSE H.: Samml. Vergiftungsf. 14, 63 (1962).
- GLOESSEMER E.: J. Pharm. de Belgique 15, 11 (1961).
- E. ΒΟΓΙΑΤΖΑΚΗΣ: Προσωπική συζήτησις. Ἄπρ. 1968. Ἡ συζήτησις αὐτὴ ἀπετέλεσεν αἰτίαν διὰ τὴν συλλογὴν τῶν βιβλιογραφικῶν δεδομένων καὶ τὴν σύνταξιν τῆς παρούσης ἐργασίας.
- GRONOW W. von: Zbl. Gewerbehyg. 4: 161 (1957).
- KAZANTZIS G., BOMFORD R.: Lancet 1, 360 (1960).
- OLSEIN C., SMYTH G., FERGUSON E., SCHEFLAN L.: Industr. Eng. Chem. 28, 260 (1936).
- TABUSSO L.: Zbl. Gewerbehyg. 28, 75 (1941).
- BEGMER W., MCCOLLISTER D., ATCHINSON G., SPENSER H.: Fed. Proc. 9, 257 (1950).
- BUTLER T.: J. Pharm. Exper. Ther. 134, 311 (1961).
- CURRY A. et co.: Nature (London), 195, 603 (1962).
- BOLLMAN J., BUTT H., SNELL A.: J. Amer. Ass. 115, 1087 (1960).
- DERVILLEE R., CASTAGNON R., CHAMEREAU-LAMOTTE C.: C. R. Soc. Biol. 127, 61 (1958).
- BRAUER R., ROOT M.: J. Pharm. Exper. Ther. 88, 109(1966).
- CORNISH H., BLOCH W.: Arch. Industr. Hith 21, 549 (1960).
- CORNISH H.: Toxic. appl. Pharmac. 4, 468 (1962).
- ASADA I.: Mitteil. Med. Akad. Kioto 16, 284 (1946).
- WINTER J., CRANDALL L.: Proc. Amer. Phys. Soc. 15, 308 (1966).
- SHILS M., SASS M., SOLKE G., MARKS J., BERG A.: Brit. J. Industr. Med. 8, 284 (1961).
- HEIM F., LEUSHNER F., OTT A.: Arch. Exper. Pharm. Path. 229, 360 (1956).
- CAMERON G., KARUNARATNE A.: J. Path. Bact. 42, 1 (1956).
- STONER H., MAGEE P.: Brit. Med. Bull. 13, 102 (1957).
- ATERMAN K.: Brit. J. Pharm. 19, 219 (1962).
- WAKIN K., MANN E.: Arch. Path. 33, 198 (1962).
- RECKNAGEL R.: Pharmac. Review 19, 145 (1957).
- MILLER E.: Occup. Med. 5, 194 (1948).
- CHRISTE JUDATH: Proc. Roy. Soc. Lond. B 142, 241 (1954).
- BROELY M.: J. Pharm. Ther. 131, 341 (1961).
- RECKNAGEL R.: J. Biol. Chem. 236, 564 (1961).
- SMUCIRER R.: Biochem. Biophys. Com. 5, 270 (1961).
- NORWOOD W., FUQUA P., SCUDDER R.: Arch. Industr. Hyg. Occup. Med. 1, 90 (1950).
- I. ΓΕΡΑΣΙΜΙΔΗΣ: Χρονία δηλητηρίασις τοῦ καταναλωτικοῦ κοινοῦ ἐξ εἰδῶν ἐνδόσεως, ὑποδήσεως, δομῆς καὶ ἐτέρων σχετικῶν. Ἀθῆναι 1966.

ΕΔΑΦΟΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΛΙΠΑΝΣΙΣ

Υπό Γ. ΣΤΟΓΙΑΝΝΗ

ΕΔΑΦΟΣ ΚΑΙ ΧΩΜΑ

Θὰ προσπαθήσωμεν ἐν συντομίᾳ νὰ ἀναπτύξωμεν κατ' ἀρχὴν τί εἶναι ἔδαφος καὶ κατὰ τί διαφέρει τὸ καλλιεργούμενον ἔδαφος ἀπὸ τὸ χῶμα.

Τὸ χῶμα εἶναι ἡ ἀνόργανος νεκρὰ ὕλη, ἐνῶ τὸ ἔδαφος εἶναι ὁ συνδυασμὸς κρῖκος μεταξὺ τῆς ἀνοργάνου νεκρᾶς ὕλης καὶ τῆς ἐνοργάνου τοιαύτης — τῆς ζωῆς — ἀπαρτίζεται δὲ τὸ ἔδαφος ἀπὸ συστατικά δύο κατηγοριῶν ἧτοι: 1) ἀπὸ τὴν πράγματι ἀνόργανον καὶ προσωρινῶς νεκρὰν ὕλην, ἡ ὁποία βαθμηδὸν τῇ ἐπιδράσει τῶν διαφόρων ἔδαφογενετικῶν παραγόντων μετατρέπεται εἰς ἐνεργὸν οὐσίαν καὶ 2) ἀπὸ τὴν ἐνεργὸν ἢ καλλίτερον τὴν δραστικὴν οὐσίαν τοῦ ἔδαφους, ἡ ὁποία φέρει τὰ χαρακτηριστικὰ τῆς ζωῆς ἀφοῦ γεννᾶται, ἐξελισσεται, γηράσκει καὶ ἀποθνήσκει, μετὰ τὴν διαφορὰν ὅμως ὅτι ἐδῶ ἡ ἔννοια τοῦ χρόνου δὲν εἶναι ἀπόλυτος ἀλλὰ σχετικὴ.

Ἡ ἐνεργὸς οὐσία τοῦ ἔδαφους ἀποτελεῖται ἀπὸ τρία διακεκριμένα, ἀλληλοεξαρτώμενα ὅμως, συστατικά. Εἶναι δὲ αὐτά: α) Τὸ κολλοειδὲς ἀνόργανον μέρος τοῦ ἔδαφους, ἡ ἄργιλλος δηλαδὴ, ἡ ὁποία εἶναι ἐφωδιασμένη μετὰ μίαν μορφήν ἐνεργείας ἠλεκτρικῆς, β) τὸ ὀργανικὸν κολοειδὲς, ὁ χυμὸς ἢ χουμάς, καὶ γενικώτερον ἡ ὀργανικὴ οὐσία τοῦ ἔδαφους καὶ γ) ὁ μικρόκοσμος ἢ κυριολεκτικώτερον ἡ μικροπανίς καὶ μικροχλωρίς ὡς καὶ ὀλίγα ἄλλα διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ ὀρώμενα ἔμψυχα ὄντα.

Λέγοντες ὅμως ἔδαφος δὲν πρέπει νὰ ἐννοῦμεν κάτι τὸ ἐνιαῖον καὶ ὁμοιόμορφον. Ὑπάρχουν πολλοὶ ἔδαφολογικοὶ τύποι. Ἐκτὸς ἀπὸ τὴν μηχανικὴν σύστασιν καὶ τὸ βάθος, τὸ ἔδαφος τὸ χαρακτηρίζουν διάφοροι ἰδιότητες, αἱ ὁποῖαι εἶναι ποικίλαι καὶ διάφοροι εἰς τοὺς διαφόρους ἔδαφικούς τύπους.

Διὰ νὰ ἀντιληφθῇ κανεὶς καλλίτερον τὰς ἰδιοτήτας τὰς ὁποίας ἔχει κάθε ἔδαφικὸς τύπος, μετὰ τὸν συντομώτερον τρόπον, θὰ ἀναλύσωμεν τὰ τρία διακεκριμένα συστατικά ἀπὸ τὰ ὁποῖα ἀποτελεῖται ἡ δραστικὴ οὐσία τοῦ ἔδαφους, διότι αὐτὰ εἶναι ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα δίδουν τὴν ψυσιογνωμίαν εἰς αὐτό.

Ἡ ἄργιλλος: Αὕτη προέρχεται ἀπὸ τὴν ἀποσάθρωσιν, φυσικὴν, χημικὴν καὶ βιολογικὴν, τῶν πετρωμάτων, τῇ ἐπιδράσει διαφόρων ἐξωγενῶν παραγόντων. Τὸ μέγεθος τῶν κόκκων αὐτῆς εἶναι

* Προϊστάμενος Ὑπηρεσίας Ἐδαφολογίας τοῦ Ἰνστιτούτου Χημείας καὶ Γεωργίας «Ν. ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΣ» τῆς Α.Ε.Ε.Χ.Π. καὶ Λιπασμάτων.

μικρότερον τῶν 2 μικρῶν (δηλαδὴ μικρότερον τῶν 2 χιλιοστῶν τοῦ χιλιοστομέτρου).

Ἡ σύστασις τῶν τεμαχιδίων αὐτῶν δὲν εἶναι ὁμοία, ἀλλ' ἐξαρτᾶται: α) ἀπὸ τὰ ὄρυκτὰ τὰ ὁποῖα περιέχονται εἰς τὸ μητρικὸν πέτρωμα, β) ἀπὸ τὴν σχέσιν μεταξὺ πυριτικῆς ὀξέως καὶ ἀνοργάνων βάσεων ὡς καὶ ἀπὸ τὸ εἶδος αὐτῶν δηλ. ἂν εἶναι ἀσβέστιον, μαγνήσιον, σίδηρος, ἄργιλλιον, νάτριον, κάλιον κ.λ.π. γ) ἀπὸ τὰς κλιματολογικὰς συνθήκας ὑπὸ τὰς ὁποίας διετέλεσε κατὰ τὸ ἀπώτερον παρελθὸν τὸ ἔδαφος ὡς καὶ τὰς σημερινὰς τοιαύτας δ) ἀπὸ τὸ ποῖον, τὸ ποσὸν καὶ τὴν στάθμην τῶν ὑδάτων τὰ ὁποῖα κυκλοφοροῦν εἰς τὸ ἔδαφος.

Θὰ ἠδύνατο νὰ συμπεριληφθῇ εἰς τοὺς παράγοντας αὐτοὺς καὶ τὸ εἶδος τῆς βλαστήσεως. Περὶ αὐτοῦ ὅμως, ὅσον ἀφορᾷ τὸν Ἑλληνικὸν χῶρον, διατηροῦμεν ὠρισμένης ἐπιφυλάξεως.

Ἀπὸ τοὺς ἀνωτέρω λοιπὸν παράγοντας καὶ ἀπὸ τὸν συνδυασμὸν αὐτῶν μεταξὺ τῶν προκύπτουν διαφορετικαὶ ἄργιλλοι, ὅπως π.χ. καολινίτης, μοντμοριλονίτης, ἰλλίτης, ἀλλοισίτης, χλωρίτης, βερμικουλίτης κλπ., αἱ ὁποῖαι ἔχουν διαφόρους ἰδιότητας, αἱ ὁποῖαι ἐξαρτῶνται κυρίως ἀπὸ τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα (τῆς ἄργιλλου).

Ἐκ τῶν ἰδιοτήτων τὰς ὁποίας ἔχουν αἱ ἄργιλλοι μᾶς ἐνδιαφέρουν κυρίως δύο ἧτοι: 1) ἡ ἰκανότης κορεσμῶ αὐτῶν μετὰ μεταλλικὰς βάσεις καὶ 2) ἡ ἰκανότης κορεσμῶ μετὰ ὕδωρ.

Οὕτω ὁ καολινίτης ἔχει μικρὰν ἰκανότητα κορεσμῶ μετὰ μεταλλικὰς βάσεις καὶ ὕδωρ ἐνῶ, ὁ ἰλλίτης καὶ ὁ μοντμοριλονίτης ἔχουν μεγάλην ἰκανότητα κορεσμῶ. Φρονοῦμεν ὅτι περιττεύει νὰ εἰσεέλθωμεν εἰς περισσοτέρας λεπτομερείας εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὰς ἄργιλλους καὶ τὴν σχέσιν αὐτῶν μετὰ τοὺς ἔδαφικούς τύπους.

Ἀρκούμεθα μόνον νὰ ὑπογραμμίσωμεν, ὅτι ὁσάκις ἡ ἄργιλλος εἰς τὸ ἔδαφος εὐρίσκεται κατὰ μόνας (μόριον, μόριον) καὶ ἡ ἀναλογία αὐτῆς εἶναι σχετικῶς μεγάλη, τότε οἱ πόροι φράσσονται καὶ δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ κυκλοφορήσῃ ὁ ἀῆρ καὶ τὸ ὕδωρ εἰς τὸ ἔδαφος. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην προκύπτει σειρά ἀνωμαλιῶν εἰς τὸ ἔδαφος, αἱ ὁποῖαι ἐπιδρῶν δυσμενῶς εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῶν φυτῶν. Μία ἐκ τῶν σπουδαιωτέρων ἀνωμαλιῶν εἶναι καὶ τὸ ὅτι ἐλλείπει καὶ τὸ ὀξυγόνον τοῦ ἀέρος ἀπὸ τὴν σφαῖραν τοῦ ριζικοῦ συστήματος καὶ ὡς ἐκ τούτου τὰ φυτὰ ἀποθνήσκουν ἀπὸ ἀσφυξίας. Φυσικὰ αὐτὸ εἶναι μία ἀπὸ τὰς ἀκραίας δυσμενεῖς περιπτώσεις.

Ἐπὶ τὴν ἔδαφος ἔσοδειαν.

Ἐπὶ τὸν λόγον αὐτὸν καὶ διὰ πολλοὺς ἄλλους λόγους, οἱ νινες συνθέτουν τὴν λεγομένην κακὴν φυσικὴν κατάστασιν τοῦ ἔδαφους, εὐρισκόμεθα πρὸ κακῆς ἀναπτύξεως καὶ ἀποδόσεως τῶν φυτῶν, ἀσχετῶς ἂν εἰς τὸ ἔδαφος ὑπάρχη ἐπάρκεια ἀνοργάνων θρεπτικῶν στοιχείων, ἱκανῶν νὰ ἐξασφαλίσουν ὑπὸ ὁμαλῆς συνθήκας μίαν καλὴν ἔσοδειαν.

Οἱ μικροοργανισμοί : Ὁ ρόλος τὸν ὁποῖον παίζουν οἱ μικροοργανισμοὶ (τὰ μικρόβια) εἰς τὴν οἰκονομίαν ὄχι μόνον τοῦ ἔδαφους, ἀλλὰ καὶ εἰς τὴν διατήρησιν τῆς ζωῆς ἐν γένει εἶναι σημαντικός. Χωρὶς τοὺς μικροοργανισμοὺς ὄχι μόνον δὲν θὰ ὑπῆρχεν ἔδαφος, ἀλλ' οὔτε καὶ ζωὴ καὶ ὑπῆρχεν εἰς τὸν πλανήτην μας. Διότι διὰ τῆς δεσμεύσεως ἐφ' ἅπαξ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακός τῆς ἀτμοσφαιρας ὑπὸ τοῦ φυτικοῦ βασιλείου καὶ τῶν ἀνθρακικῶν πετρωμάτων δὲν θὰ ἦτο δυνατόν κατόπιν νὰ ἀναπτυχθοῦν νέοι ὀργανισμοί, οὔτε αὐτότροφοι, οὔτε ἑτερότροχοι, ὅπως εἶναι ὁ ἄνθρωπος καὶ τὰ ζῷα. Ἐκτός ἂν ἐδημιουργεῖτο ἄλλης μορφῆς ζωὴ, μὲ βάσιν πλέον ὄχι τὸν ἀνθρακός, ἀλλ' ἄλλο χημικὸν στοιχεῖον. Διότι ἔργον τῶν ἑτεροτρόφων ἰδίᾳ μικροοργανισμῶν εἶναι νὰ διασποῦν τὴν πάσης φύσεως ὀργανικὴν οὐσίαν, πρὸς ἀντλήσιν ἐνεργείας διὰ τὴν ἐπιτέλεσιν τῶν πάσης φύσεως λειτουργιῶν, ἀποδίδοντες συγχρόνως εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν τὸ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακός, τὸ ὁποῖον κατόπιν, ὡς γνωστόν, προσλαμβάνουν τὰ φυτὰ, τὰ ὁποῖα συνθέτουν, μὲ τὴν βοήθειαν τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας, τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις, τὰς ὁποίας παραλαμβάνουν ἐτοιμοὺς τὰ ζῷα καὶ ὁ ἄνθρωπος.

Ὁ πληθυσμὸς τῶν μικροοργανισμῶν εἰς τὸ ἔδαφος εἶναι συνάρτησις α) τῆς ὀργανικῆς οὐσίας, β) τῆς ὑγρασίας καὶ γ) τοῦ κυκλοφοροῦντος ἀέρος.

Εἰς ἓν ἔδαφος ἱκανοποιητικῶς ἐφωδιασμένον μὲ ὀργανικὴν οὐσίαν ὁ πληθυσμὸς ἀνέρχεται κατὰ στρέμμα καὶ μέχρι βάρους 25 ἐκ. μέτρου εἰς $9,38 \times 10^{14}$.

Διὰ τὴν ἀσυνέπειαν καὶ τὸ μέγεθος τοῦ ἀριθμοῦ ἀρκεῖ νὰ λεχθῆ ὅτι ἂν ὁλόκληρος ὁ πληθυσμὸς Ἀθηνῶν—Πειραιῶς ἐμέτρα συνεχῶς ἐπὶ ἓν ὀκτὰωρον θὰ ἐχρειάζοντο περίπου 50 ἔτη διὰ νὰ μετρήσῃ τοὺς μικροοργανισμοὺς αὐτοὺς καὶ μὲ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι κάθε ἄτομον θὰ ἐμέτρα 8.000 μικροοργανισμοὺς τὴν ὥραν. Καὶ ἐδῶ λόγῳ τοῦ περιορισμένου χώρου δὲν εἶναι δυνατόν νὰ εἰσέλθωμεν εἰς λεπτομερείας εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὸν ρόλον, τὸν εὐεργετικὸν ρόλον, τὸν ὁποῖον διαδραματίζουν οἱ ὠφέλιμοι μικροοργανισμοὶ εἰς τὸ ἔδαφος, κατὰ συνέπειαν δὲ καὶ εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῶν φυτῶν. Διὰ τοῦτο θὰ περιορισθῶμεν εἰς ἐλάχιστα.

Εἰς τὸ ἔδαφος ὑπάρχουν πολλοὶ ὁμάδες μικροοργανισμῶν. Ἐξ αὐτῶν ὁμως τρεῖς ὁμάδες κυρίως ἐπικρατοῦν, ἦτοι: α) Τὰ βακτήρια (εἴτε αὐτότροφα εἴτε ἑτερότροφα) οἱ ἀκτινομύκητες καὶ οἱ μύκητες. Ἡ ἐπικράτησις τῆς μίᾳς ἢ ἄλλης ὁμάδος ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὸ pH τοῦ περιβάλλοντος, δηλ. ἂν

εἶναι ὀξίνου ἢ ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως. Οὕτω ὅταν τὸ pH εἶναι μεγαλύτερον ἀπὸ τὸ 6 ἐπικρατοῦν τὰ βακτήρια, ὡς τὰ ἀζωτοβακτήρια, νιτροβακτήρια, ὅταν ὁμως τὸ pH εἶναι μικρότερον ἀπὸ 6 τότε ἐπικρατοῦν οἱ μύκητες.

Αἱ σπουδαιότεραι ὑπηρεσίαι τὰς ὁποίας προσφέρουν οἱ μικροοργανισμοὶ εἶναι: α) ἡ διατήρησις ἢ ἡ μετατροπὴ ἀπὸ ἀδιάλυτον ἢ καλλίτερον ἀπὸ μὴ ἀφομοιώσιμον μορφήν εἰς ἀφομοιώσιμον μορφήν τῶν ἀνοργάνων θρεπτικῶν στοιχείων, ὅπως εἶναι ὁ φωσφόρος, τὸ ἄζωτον, τὸ κάλιον κ.λ.π. β) ἡ δημιουργία ὠρισμένων προϊόντων μεταβολισμοῦ τὰ ὁποῖα εἶναι εὐεργετικὰ εἰς τὰ φυτὰ ὅπως π.χ. αἱ αὐξίναι καὶ αἱ ὀρμόναι καὶ γ) ἡ δέσμευσις τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀζώτου καὶ ἡ μετατροπὴ αὐτοῦ εἰς ἀμμωνιακὸν καὶ περαιτέρω εἰς νιτρικόν, τὸ ὁποῖον κυρίως ἀφομοιοῦται ὑπὸ τῶν φυτῶν καὶ τὰ ὁποῖα φυτὰ δὲν ἔχουν τὴν ἱκανότητα νὰ προσλαμβάνουν ἀπὸ τὴν ἀτμόσφαιρα τὸ ἐλεύθερον ἄζωτον.

Ὁ μηχανισμὸς τῆς δεσμεύσεως τοῦ ἀζώτου τῆς ἀτμοσφαιρας γίνεται διὰ μέσου ἑνὸς συστήματος ἐνζύμων, τὰ ὁποῖα διὰ νὰ δράσουν πρέπει νὰ εὑρεθοῦν εἰς περιβάλλον α) μὲ ὠρισμένην συγκέντρωσιν ἀσβεστίου καὶ β) μὲ pH ἀνώτερον τοῦ 6.

Διὰ τοῦτο εἰς τὰ προηγμένα κράτη λαμβάνεται πρόνοια, ὅπως εἰς τὰ ὄξινα ἔδαφη ρυθμίζονται οἱ δύο αὐτοὶ παράγοντες διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου, ὀξειδίου τοῦ ἀσβεστίου ἢ ἀσβεστούχων λιπασμάτων, ὅπως π.χ. εἶναι τὸ 0-21-0, ἀσβεστούχου νιτρικῆς ἀμμωνίας, νιτρικῆς ἀσβέστου.

Ἡ χρησιμοποίησις ἐπομένως εἰς τὰ ὄξινα ἔδαφη φωσφοροθεϊκῆς ἀμμωνίας καὶ θεϊκῆς ἀμμωνίας πρέπει νὰ ἀποφεύγηται. Διότι τὰ δύο αὐτὰ λιπάσματα εἶναι φυσιολογικῶς ὄξινα καὶ στεροῦνται ἀσβεστίου (θεϊκῆ ἀμμωνία) ἢ ἔχουν μικρὰ ποσὰ ἀσβεστίου (φωσφοροθεϊκῆ ἀμμωνία).

Δι' ὅλους τοὺς ἀνωτέρω λόγους οἱ μικροοργανισμοὶ τοῦ ἔδαφους θεωροῦνται συλλέκται καὶ φορεῖς τῶν ἀνοργάνων θρεπτικῶν στοιχείων εἰς τὰ φυτὰ.

Χοῦμος καὶ ὀργανικὴ οὐσία τοῦ ἔδαφους.

Τὸ τρίτον συστατικὸν τῆς δραστηκῆς οὐσίας τοῦ ἔδαφους εἶναι ὁ χοῦμος ἢ χουμάς καὶ ἐν γένει ἡ ὀργανικὴ οὐσία τοῦ ἔδαφους.

Ὁ χοῦμος ἀποτελεῖται κυρίως ἀπὸ τρία ὀργανικὰ ὀξέα, τὰ ὁποῖα εἶναι ἑσπεροειδῶς ἠνωμένα μεταξύ των. Εἶναι δὲ τὰ ὀξέα ταῦτα α) τὸ χουμικὸν ὀξύ, β) τὸ αἵματομεταλλινικὸν ὀξύ καὶ γ) τὸ φουλβικὸν ὀξύ.

Ὁ ρόλος τὸν ὁποῖον παίζουν τὰ χουμικὰ ὀξέα εἰς τὸ ἔδαφος εἶναι πολλαπλοῦς.

Κατωτέρω ἀναφέρομεν μερικὰς ὑπηρεσίας τὰς ὁποίας προσφέρουν τὰ χουμικὰ ὀξέα εἰς τὸ ἔδαφος κατ' ἐπέκτασιν δὲ καὶ εἰς τὰ φυτὰ.

1) Διὰ τῶν ὑδροξυλιακῶν ὁμάδων, τὰς ὁποίας διαθέτουν τῆ συμμετοχῇ καὶ μίᾳς δισθενοῦς ἢ τρισθενοῦς μεταλλικῆς βάσεως, ἰδίως σιδήρου, ἐνοῦνται

μέ τα μικροσκοπικά άνοργανα καλλοειδή (άργιλον) σχηματίζονται ούτω τα λεγόμενα συσσωματώματα (aggregates) μεταξύ τών όποιών δημιουργούνται πόροι εις τό έδαφος και διά τών όποιών πόρων εξασφαλίζεται ευνοϊκή κυκλοφορία του ύδατος και του άέρος, άπαραιτήτων διά την δραστηριοποίησιν τών ώφελίμων μικροοργανισμών και την ανάπτυξιν τών φυτών.

Όπως βλέπομεν διά τής χουμάδος αξιοποιούνται και τα δύο άλλα συστατικά τής δραστηκής ούσίας του έδαφους. Δι' αυτό είναι άνάγκη να διατηρήται εις τό έδαφος, όταν υπάρχει, δι' ώρισμένων καλλιεργητικών φροντίδων και καταλλήλου άμειψισποράς ή να προστίθεται υπό μορφήν ζωϊκής κόπρου, όταν άπουσιάζη, ώστε να εξασφαλίζεται καλή δομή εις τό έδαφος, διότι άλλως τα φυτά και οι μικροοργανισμοί δέν δύνανται να έκμεταλλευθούν καλώς τα υπάρχοντα άνοργανα θρεπτικά συστατικά, ή τα προστιθέμενα εις αυτό υπό μορφήν άνοργάνων χημικών λιπασμάτων.

2) Η χουμάς έχει μεγάλην προσροφητικήν ικανότητα εις ύδωρ και εις έναλλακτικές μεταλλικές βάσεις και γενικώτερον εις θρεπτικά στοιχεία. Η ύγρασία την όποιαν δύναται να συγκρατήσει άνέρχεται εις 200 - 300% ή ικανότης κορεσμού με βάσεις άνέρχεται εις 300 χιλιοστοίσοδύναμα ανά 100 γραμμάρια. Δηλαδή είναι μία άποθήκη διαφυλάξεως ύδατος και θρεπτικών στοιχείων.

3) Λόγω του μαύρου χρώματός της άπορροφά μεγάλα ποσά θερμότητος, ή όποία ζωογονεί τας ρίζας τών φυτών και τους μικροοργανισμούς του έδαφους.

4) Συγκρατεί τα θρεπτικά στοιχεία του έδαφους και ιδίως τον φωσφόρον υπό ύδατοδιαλυτήν μορφήν, ή όποία είναι και ή πλέον άφομοιώσιμος υπό τών φυτών μορφή.

5) Άπορροφά ή προσροφά από την άτμόσφαιραν ένώσεις του άζώτου, ως άμμωνίαν, νιτρώδεις ή νιτρικές ρίζας. Έδάφη πτωχά εις χουμάδα παραλαμβάνουν από την άτμόσφαιραν τό έν τέταρτον τής ποσότητος εκείνης την όποιαν παραλαμβάνουν έδάφη πλούσια εις χουμάδα.

6) Κατά την διαδικασίαν του σχηματισμού τής χουμάδος από την λιγνίνη και τους θνήσκοντα μικροοργανισμούς προκύπτουν αύξίνας και φυτομόνια ή εύργετική επίδρασις τών όποιών είναι σημαντική.

7) Χρησιμεύει ή χουμάς και ως τροφή εις τους μικροοργανισμούς, ό πληθυσμός τών όποιών είναι συνάρτησις τής οργανικής ούσίας του έδαφους.

Δικαίως λοιπόν ή παραγωγικότης ενός έδαφους μετράται με την περιεκτικότητα αυτού εις χουμάδα.

Η εύρισκομένη εις τό έδαφος χουμάς παρεσκευάσθη και έπεσωρεύθη διά μέσου τών αίωνων διά διασπάσεως τών ύπολειμμάτων τών φυτών και τών ζώων υπό ώρισμένων μικροοργανισμών, εύρισκομένων υπό ευνοϊκάς συνθήκας.

Όταν αί συνθήκαι του έδαφους

$$(pH \ 6 - 7, \frac{\text{άνθραξ}}{\text{άζωτον}} = 12),$$

δέν είναι ευνοϊκάί ένα έλάχιστον μόνον ποσοστόν τής οργανικής ούσίας (ύπολείμματα φυτών και ζώων) μετατρέπεται εις χουμάδα, τό δε μεγαλύτερον μέρος διασπάται προς διοξείδιον του άνθρακος και ύδωρ.

Άλλά και υπό τας πλέον ευνοϊκάς συνθήκας ή οργανική ούσία του έδαφους δέν μετατρέπεται ποσοτικώς εις χουμάδα, αλλά μόνον κατά έν ποσοστόν τό όποιον κυμαίνεται μεταξύ 10 - 20%.

Η χουμάς διά τής συνεχούς καλλιεργείας του έδαφους έλαττοῦται άλματωδώς. Πειράματα τα όποία έγιναν εις την Άμερικην απέδειξαν ότι έν έδαφος καλλιεργούμενον επί 70 έτη χάνει τα 50% τής χουμάδος.

Φαντάζεται λοιπόν κανείς τί γίνεται με τα έλληνικά έδάφη, τα όποια καλλιεργούνται τουλάχιστον επί 3.000 έτη και εις τα όποια λόγω τής μεγάλης ήλιοφανείας ή διάσπασις είναι ταχύτερα. Έν μεγάλον ποσοστόν τής χουμάδος, αφαιρείται από τό έδαφος διά τής διαβρώσεως.

Πλήν όμως μέχρι του δευτέρου Παγκοσμίου πολέμου ή χουμάς άννεοῦτο μερικώς διά τής χρησιμοποίησεως εις τους άγρους ζωϊκής κόπρου. Μετά τό τέλος όμως του δευτέρου Παγκοσμίου πολέμου λόγω τής γενικεύσεως σχεδόν τής μηχανικής καλλιεργείας, ό αριθμός τών άροτριώντων ζώων ήλαττώθη εις τό έλάχιστον ως έκ τούτου δε και ή ζωϊκή κόπρος πρακτικώς κατηργήθη από την μεγάλην καλλιέργειαν.

Ηδη ό αντίκτυπος τής πολύ περιωρισμένης χρησιμοποίησεως τής κόπρου ήρχισε να γίνεται αισθητός υπό μορφήν τροφοπενιών, αί όποίαι εμφανίζονται εις τας διαφόρους καλλιέργειας. Φοβούμεθα ότι εις τό μέλλον θα έπιταθῆ τό κακόν. Η χρησιμοποίησις μόνον άπλών άνοργάνων χημικών λιπασμάτων δέν σφάζει την κατάστασιν.

Όργανική λίπανσις.

Εις την Άμερικην, παρά τους μεγάλους γεωργικούς κλήρους, φροντίζουν τα διατηρούν την οργανικήν ούσίαν του έδαφους εις ύψηλά επίπεδα προς διατήρησιν τής γονιμότητος και παραγωγικότητος αυτού.

Εκει όπου δέν έπαρκει ή κόπρος ήρχισαν να χρησιμοποιούν πολλά βιομηχανικά όργανικά παρασκευάσματα ως και χουμικά όξέα παρασκευαζόμενα από την τύρφη.

Εις την Καλιφόρνιαν μάλιστα εις τα έσπερδοειδή ήρχισαν τό άπαιτούμενον άζωτον να τό χρησιμοποιούν υπό μορφήν χουμικού άμμωνίου και όχι υπό μορφήν άνοργάνων άζωτούχων λιπασμάτων.

Εις τό Ίνστιτουτόν τής Α.Ε.Ε.Χ.Π. και Λιπασμάτων με βάσιν ώρισμένης ποιότητος ελληνικούς λιγνίτας και ξυλίτας παρεσκευάσθη όργανικόν μεταπλαστικόν του έδαφους, τό όποιον είναι γνωστόν με τό όνομα Χουμοζάλ και τό όποιον μάλιστα είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθῆ και ως όργανικόν λίπασμα λόγω τής περιεκτικότητός του εις άνοργανά θρεπτικά συστατικά.

Τὸ χουμοζάλ, τὸ ὁποῖον εἶναι προσηρμοσμένο πρὸς τὴν φύσιν καὶ τὰς ιδιότητες τῶν ἑλληνικῶν ἔδαφῶν παράγεται εἰς δύο τύπους ἦτοι Νο 1, ὁ ὁποῖος εἶναι κατάλληλος δι' ἄσβεστοῦχα ἔδαφη καὶ Νο 2, ὁ ὁποῖος εἶναι κατάλληλος δι' ἔδαφη τὰ ὁποῖα στεροῦνται ἐλευθέρου ἀνθρακικοῦ ἄσβεστίου.

Ἀμφότεροι οἱ τύποι, ἐκτὸς ἀπὸ τὰς ἐργαστηριακὰς δοκιμὰς, ἐφαρμοσθέντες εἰς ποικίλα ἔδαφη, ἔδωσαν ἄριστα ἀποτελέσματα, βελτιωθείσης αἰσθητῶς τῆς ποιότητος καὶ τῆς ποσότητος τῶν καλλιεργουμένων φυτῶν, πάσης φύσεως φυτῶν.

Ἰδιαιτέρως ἠνύησε τὰ σπορεῖα καὶ τὰς φυτείας τῆς τομάτας, εἰς τὰς ὁποίας διηύρυνε τὸν βιολογικὸν κύκλον, ἐβελτίωσε τὴν ποιότητα καὶ ἠύξησε τὴν ποσότητα χάρις εἰς τὸ μεγαλύτερον εἰδικὸν βῆρος τῆς τομάτας καὶ τὴν αὔξησιν τῶν ταξιανθιδῶν κατὰ 1 - 2.

Ἐπίσης ἄριστα ἀποτελέσματα ἔδωσεν εἰς τὴν μετάπλασιν ἀγόνων καὶ παθογενῶν ἔδαφῶν ὅπως ἐκεῖνα τῶν Ἑρεϊκῶνων τῆς Ξάνθης, εἰς τὰ ὁποῖα λόγω τῆς πολὺ κακῆς φυσικῆς καναστάσεως, πλὴν τῆς ἐρείκης σχεδὸν κανὲν ἄλλο φυτὸν δὲν φύεται.

Χάρις εἰς τὸ χουμοζάλ καὶ εἰς ὠρισμένην καλλιεργητικὴν ἀγωγήν ἐβελτιώθη ἡ διηθητότης τῶν ἔδαφῶν καὶ ἠύξηθη καταπληκτικῶς ἡ παραγωγή ἔν σχέσει μὲ τὸν μάρτυρα (1:300).

Τὸ χουμοζάλ δοκιμασθὲν εἰς διαφόρους περιπτώσεις παραλλήλως μὲ ξενικὰ ὀργανικὰ μεταπλαστικὰ ἐπλεονέκτησεν αἰσθητῶς.

Τὴν ὑπεροχὴν τοῦ χουμοζάλ ἐναντι ἄλλων παρομοίων προϊόντων τὴν ἀποδίδομεν εἰς τὸ γεγονός ὅτι περιέχει μεγάλο ποσοστὸν χουμικοῦ καὶ φουβλικῶ ὀξέος, χάρις εἰς τὰ ὑδροξύλια διὰ τῶν ὁποίων εὐνοεῖται ἡ δημιουργία πόρων εἰς τὸ ἔδαφος, διὰ τῶν ὁποίων πόρων ἐξασφαλίζεται καλὸς ἀερισμὸς καὶ καλὴ κυκλοφορία τοῦ ὕδατος καὶ τοῦ ἀέρος, κατ' ἀκολουθίαν δὲ καὶ πληρεστέρα ἐκμετάλλευσις τῶν θρεπτικῶν στοιχείων τοῦ ἔδαφους ἀπὸ τὸ ριζικὸν σύστημα τῶν φυτῶν.

Δηλαδή τὸ χουμοζάλ κέκτηται ὅλας τὰς ιδιότητας τὰς ὁποίας ἔχει ἡ χουμὰς τοῦ ἔδαφους, τοῦ ὁποίου, ἀφοῦ ἐπὶ σειρὰν ἐτῶν ἐμελετήσαμεν τὰς ιδιότητάς καὶ τὰς ἀνάγκας του, προσεπαθήσαμεν νὰ τὰς θεραπεύσωμεν μιμούμενοι τὴν φύσιν.

Συνέδρια καὶ Συμπόσια

Διεθνὲς Συνέδριον «ἐπὶ ἀνταλλαγῆς ἰόντων εἰς τὰς χημικὰς βιομηχανίας» διοργανοῦται ὑπὸ τῆς ἐταιρείας τῆς χημικῆς βιομηχανίας κατὰ τὰς 15-18/7/69 εἰς τὸ Αὐτοκρατορικὸν Κολλέγιον τῆς Ἐπιστήμης καὶ Τεχνολογίας εἰς South Kensington, London, S.W. 7 (Ἀγγλία)

Πληροφορία: General Secretary, Society of Chemical Industry, 14 Belgrave Square, London, S.W. 1.

Τρίτον Συνέδριον «ἐπὶ βιομηχανικῶν ἀνθράκων καὶ γραφίτου» διοργανοῦται ὑπὸ τῆς ἐταιρείας τῆς χημικῆς βιομηχανίας κατὰ τὰς 14-16/4/70 εἰς Λονδίνον.

Ἀνακοινώσεις καὶ πληροφορία: General Secretary, Society of Chemical Industry, 14 Belgrave Square, London, S.W. 1.

Διαμερικανικὸν Συνέδριον Χημικῆς Μηχανικῆς διοργανοῦται ὑπὸ τῆς Διαμερικανικῆς Συνομοσπονδίας Χημικῆς Μηχανικῆς κατὰ τὰς 21-26/4/69 εἰς Μπουένος Ἀἶρες (Ἀργεντινὴ) καὶ Μοντεβιδέο (Οὐρουγουάη).

Πληροφορία: Εἰς E. E. X. καὶ Interamerican Confederation of Chemical Engineering, Juez Tedin 3028, Buenos Aires, Argentina.

Συμπόσιον «ἐπὶ ἀνταλλαγῆς ἰόντων» διοργανοῦται ὑπὸ τῆς Οὐγγρικῆς Χημικῆς Ἐταιρείας κατὰ τὰς 10-14/9/69 εἰς Balaton Széplak (Οὐγγαρία).

Πληροφορία: εἰς E.E.X. καὶ Dr. J. Mikes, Budapest V, Szabadság tér 17 Hungary.

Ἔργοστάσιον ἀφαλάτωσης ὑφαλμύρου ὕδατος εἰς SIESTA KEY κοινότητος τῆς πόλεως SARASOTA εἰς τὴν πολιτείαν Φλώριδα (Η.Π.Α.)

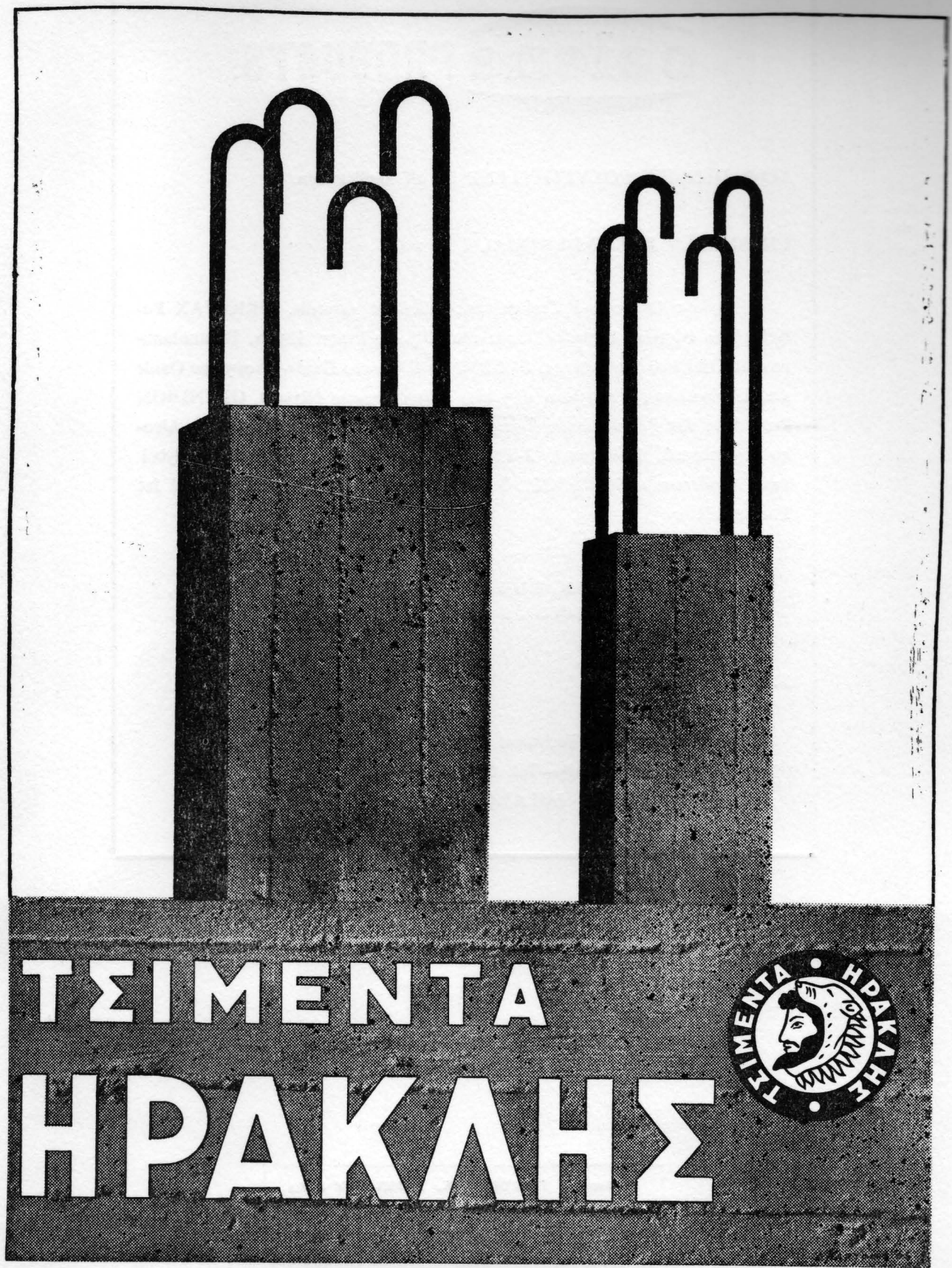
Τὸ ἄνω ἐργοστάσιον περατοῦται τὸν Ἰούνιον 1969 καὶ θὰ παράγῃ ἀρχικῶς 4.500 μ³ ποσίμου ὕδατος κατὰ 24ωρον πρὸς ὕδρευσιν 8.0.0 προσώπων, κατοικούντων εἰς SIESTA KEY τῆς πόλεως SARASOTA εἰς Φλώριδα (Η.Π.Α.).

Τὸ χρησιμοποιούμενον πρὸς ἀφαλάτωσησιν ὕδωρ προέρχεται ἐκ τεσσάρων φρεάτων βάθους 139 ἕως 156 μέτρων ἀποδόσεως 0,75-1,5 μ³/1' καὶ περιεκτικότητος 1,3⁰/₀₀ NaCl, τὸ ὁποῖον μετὰ τὴν κατεργασίαν θὰ ὑποβιβάζεται εἰς περιεκτικότητα 0,5⁰/₀₀ NaCl μεγίστην ἀνεκτὴν ὑπὸ τῆς ὑπηρεσίας ὑγιεινῆς τῶν Η.Π.Α.

Τὸ κόστος τοῦ καταναλισκομένου ἠλεκτρικοῦ ρεύματος θὰ εἶναι 1,5 δρχ./μ³ καὶ τὸ συνολικὸν κόστος λειτουργίας καὶ συντηρήσεως θὰ εἶναι 5,4 δρχ./μ³. Αἱ συνολικαὶ δαπάναι ὑδρεύσεως θὰ εἶναι 120 ἑκατομμύρια δρχ., ἐκ τῶν ὁποίων 18 ἑκατομμύρια δρχ. θὰ ἀναλογοῦν εἰς τὸ ἐργοστάσιον. Ἡ τελικὴ ἀπόδοσις τοῦ ἐργοστασίου προβλέπεται εἰς 7.500 μ³ ποσίμου ὕδατος κατὰ 24ωρον.

Κατὰ τὴν κατεργασίαν τὸ ὕδωρ ἀερίζεται ὅποτε τὸ ὑδρόθειόν του πίπτει ἀπὸ 4 p. p. m. εἰς 1 p. p. m. καὶ ἐν συνεχείᾳ διέρχεται διὰ πύργου διαμέτρου 6 μέτρων, περιέχοντος ζεόλιθον μαγγανίου καὶ ἐνεργὸν ἀνθρακὰ, ὅστις ἀπομακρύνει ἰχνη H₂S, S, Fe ὡς ἐπίσης γεύσεις καὶ ὄσμὰς ἐξ ὀργανικῶν οὐσιῶν. Ἐν τέλει ὑφίσταται τὴν ἀφαλάτωσησιν διὰ τῆς διόδου μέσῳ πλαστικῶν μεμβρανῶν Mark III ἐν σειρᾷ διαστάσεων 45X100 ἐκ. εἰς δύο ἰονικὰς συσκευὰς ἀνὰ 600 μεμβρανῶν.

Ἡ ἐγκατάστασις εἶναι ἔργον τῆς IONIC INCORPORATION.



ΤΣΙΜΕΝΤΑ
ΗΡΑΚΛΗΣ



celene PRODUCTS:

LOW DENSITY POLYETHYLENE for all applications.

CHEMICALS FOR INDUSTRIAL USE :

Ethylene Oxide and Derivatives : Ethylene Glycols, PRIOWAX Polyethylene Glycols, Glycol - Ethers and Glycol - Ether Esters, Ethanolamines, RIOKLEN Surfactants, CELENFLUID brake fluids—Propylene Oxide and Derivatives : Propylene Glycols, Polypropylene Glycols, GLENDION Polyethers for Polyurethane Foams, NIXOLEN Polyalkylenglycols—Alcohols : Butanol, Isobutanol, 2-Ethylhexanol. FRIOCEL Ethylene Glycol base Antifreeze and FRIOCEL FAM 40 anti-icing and antimicrobial Jet Fuel Additive.

CELENE, PRIOWAX, RIOKLEN, CELENFLUID, GLENDION, NIXOLEN and FRIOCEL are trade marks of S. p. A. CELENE.

S. p. A. CELENE :

Sales Department—Technical Service : 13, Corso Italia,
I 20122 Milano, Italy—Tel. 865.941 - 878.331.

Cables : CELENE - MILANO.

Εκτύπωση : ΓΡΗΓΟΡΙΟΥ Κ. ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ & ΣΙΑ
Καλλιγιά 27 - Αθήναι - Τηλ. 668.681, 640.056, 667.879