

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

## ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή: Α. Α. Δεληγιάννης, Γ. Α. Βάρβογλης, Α. Δ. Σαραντίτης, Ε. Ε. Σουδινός, Γ. Α. Γεωργακόπουλος

### Ο ΑΙΩΝ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ \*

Ὑπό ΑΝΤ. ΑΘ. ΔΕΛΗΓΙΑΝΝΗ, Ὑφηγητοῦ  
τῆς Ἀνωργάνου Βιομηχανικῆς Χημείας.

Εἰσήχθη τῇ 26ῃ Φεβρουαρίου 1938.

Κατὰ τὴν ἱστορικὴν ἀναπόλησιν τοῦ παρελθόντος, ὁ ἄνθρωπος συνήθισε νὰ προσδίδῃ εἰς ἑκάστην ἐποχὴν ἢ τοῦλάχιστον εἰς πολλὰς ἐξ αὐτῶν ἰδιαιτέρον ὄνομα, διὰ τοῦ ὁποίου νὰ χαρακτηρίζωνται αἱ βλέψεις καὶ αἱ τάσεις τῆς ἐποχῆς ταύτης ἀπὸ οἰκονομικῆς καὶ τεχνικῆς ἀπόψεως.

Οὕτως ἐδόθη εἰς μίαν ἐποχὴν τὸ ὄνομα ὁ «αἰὼν τῶν μηχανῶν», εἰς ἄλλην ὁ «αἰὼν τῶν σιδηροδρόμων», εἰς ἄλλην δὲ ὁ «αἰὼν τοῦ ἠλεκτρισμοῦ». Ἡ ἐποχὴ εἰς τὴν ὁποίαν τῶρα ζῶμεν θὰ ὀνομασθῇ ἀναμφισβητήτως ἐν τῇ οἰκονομικῇ ἱστορίᾳ «ὁ αἰὼν τῆς Χημείας» ἢ ὁ «αἰὼν τῆς χημικῆς βιομηχανίας».

Ἄν ὁμως εἰς τὰς προηγουμένως ἀναφερθείσας ἐκδηλώσεις τῆς δραστηριότητος τοῦ ἀνθρώπινου πνεύματος ἢ ὀνομασία μιᾶς ἐποχῆς συμπίπτει μὲ τὴν ἀνακάλυψιν καὶ τὴν ραγδαίαν ἐξέλιξιν τοῦ σιδηροδρόμου, τῶν μηχανῶν ἢ τοῦ ἠλεκτρισμοῦ, τοῦτο δὲν ἰσχύει καὶ διὰ τὴν περίπτωσηιν τῆς Χημείας.

Ἡ Χημεία οὐτε κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη, οὐτε καὶ κατὰ τὰς τελευταίας δεκαετηρίδας εἰσηλθεν εἰς τὴν οἰκονομικὴν ζωὴν τοῦ ἀνθρώπου. Καὶ ὡς ἐπιστῆμη καὶ ὡς βιομηχανία εἶναι πολὺ παλαιά, ἴσως καὶ ἀρχαιοτέρα ἀπὸ πολλὰς ἄλλας ἐκδηλώσεις τῆς τεχνικῆς ἐπιστῆμης. Ἡ Χημεία κατεῖχεν ὁμως μέχρι πρότινος μέσην τινὰ θέσιν καὶ διὲν ὡς εἰδικὴ βιομηχανία.

Τὸ κύριον ἔργον τῆς χημικῆς βιομηχανίας περιωρίζετο εἰς τὴν ἐπεξεργασίαν ἐτοιμῶν ὑλῶν τοῦ ὄρυκτου, τοῦ ζωϊκοῦ ἢ τοῦ φυτικοῦ κόσμου, εἰς τὴν κατεργασίαν παραπροϊόντων ἄλλων βιομηχανικῶν δράσεων, εἰς τὴν παρασκευὴν φαρμάκων καὶ ἐν γένει εἰς τὴν ὑπὸ μεγάλην κλίμακα τέλεισιν ἀπλουστέρων χημικῶν δράσεων. Ὅλαι αἱ πρῶται ὕλαι παρείχοντο ὑπὸ τῆς φύσεως ἐπεξεργασμένοι μέχρι κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον μεγάλου βαθμοῦ τελειότητος καὶ ἐπομένως ἢ χημικὴ βιομηχανία περιωρίζετο ἀπλῶς εἰς τὴν τελικὴν ἐπεξεργασίαν τῶν ὑπὸ τῆς φύσεως παρεχομένων ἡμιετοιμῶν πρώτων ὑλῶν. Φυσικὴ τούτου συνέπεια ἦτο ὅτι ἡ χημικὴ βιομηχανία δὲν ἠδύνατο ν' ἀναπτυχθῇ εἰ μὴ εἰς χώρας καὶ εἰς τόπους, ὅπου ὑφίσταντο εὐ-

νοϊκαὶ συνθήκαι ὑπάρξεως ἢ προμηθείας τῶν ὑλῶν τούτων.

Εἰδικὴ βιομηχανία ἐξηκολούθει νὰ εἶναι ἡ χημικὴ βιομηχανία καὶ ὅταν ἀκόμη ἐπετεύχθη ἢ ἐκ τῆς πίσεως τῶν λιθανθράκων παρασκευῆ χρωμάτων καὶ φαρμάκων ἐν εὐρυτέρῳ κλίμακι.

Πρὸ τοῦ διεθνοῦς καταναλωτικοῦ κοινοῦ παρουσιάσθη διὰ πρώτην φοράν ἡ χημικὴ βιομηχανία εἰς τὴν Παγκόσμιον Ἐκθεσιν τοῦ Λονδίνου τὸ 1862, κατὰ τὴν ὁποίαν ἦτο ἔκδηλος ἡ ὑπεροχὴ τῆς Ἀγγλίας.

Ἐκτοτε ζωηρὰ ἤρχισεν ἡ μεταξὺ τῶν διαφόρων χωρῶν ἀμιλλα διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ νέου τούτου βιομηχανικοῦ κλάδου. Αἱ ἀνακαλύψεις διαδέχονται ἡ μία τὴν ἄλλην καὶ θέτουν τὰς βάσεις διὰ τὴν ταχεῖαν ἐξέλιξιν τῆς χημικῆς βιομηχανίας. Ἡ ἀνακάλυψις τῆς μεθόδου Solvay διὰ τὴν παραγωγὴν τῆς σόδας, ἡ παρασκευὴ ἐκρηκτικῶν ὑλῶν ὑπὸ τοῦ Nobel, ἡ σύνθεσις τῆς ἀλιζαρίνης καὶ τῆς βανιλίνης, ἡ παραγωγὴ φαρμάκων ὡς ἡ ἀντιπυρίνη, ἡ φαινακετίνη, ἡ σουλφονάλη, ἡ βερονάλη καὶ ἡ ἀσπιρίνη, ἡ ἠλεκτροχημικὴ παρασκευὴ τοῦ καυστικοῦ νατρίου καὶ τοῦ χλωρίου, ὡς καὶ ἡ τοῦ ἀνθρακασβεστίου, ἡ ἀνακάλυψις καὶ ἡ βιομηχανικὴ παρασκευὴ τῆς τεχνητῆς μετάξης ἐχαρακτήρισαν τὰς κυριωτέρας προόδους τῆς χημικῆς βιομηχανίας κατὰ τὴν τριακονταετίαν, ἣτις διέρρηυσε μέχρι τῆς Παγκοσμίου Ἐκθέσεως τοῦ Σικάγου τὸ 1893, ὅπου ἀντιθέτως ἐφάνη ἤδη ὑπερέχουσα ἡ Γερμανία εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν χημικὴν βιομηχανίαν.

Τὴν ὑπεροχὴν τῆς ταύτης διετήρησεν ἔκτοτε ἡ Γερμανία μέχρι σήμερον, ἂν καὶ εἰς τὸ μεταξὺ διάστημα ἀνεπτύχθησαν σημαντικώτατα καὶ αἱ χημικαὶ βιομηχανίαι τῶν ἄλλων χωρῶν.

Ἡ ἐξέλιξις τὴν ὁποίαν ἤρχισεν οὕτω νὰ λαμβάνῃ ἡ χημικὴ βιομηχανία καὶ τὰ μεγάλα δημιουργικὰ προβλήματα, τὰ ὁποῖα ἐκαλεῖτο ν' ἀντιμετωπίσῃ αὕτη, κατέστησαν ταχύτατα ἀντιληπτόν, ὅτι ὁ βασικὸς ὅρος διὰ τὴν περαιτέρω πρόοδον τῆς βιομηχανίας ταύτης συνίστατο εἰς τὴν χημικὴν ἔρευναν.

Ἡ καθαρῶς ἐπιστημονικὴ, ἡ θεωρητικὴ χημικὴ ἔρευνα, ἡ ἀποσκοποῦσα εἰς τὴν ἀπόσπασιν τῶν μυστικῶν τῆς φύσεως, ἄνευ οὐδεμιᾶς ὑστεροβουλίας εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν χρησιμότητα τῶν γινομένων ἀνακαλύψεων ἀφ' ἑνὸς καὶ ἀφ' ἑτέρου ἡ τεχνικὴ χημικὴ ἔρευνα, ἡ σκοπὸν ἔχου-

\*) Ἐναρκτήριον μάθημα γενόμενον τὴν 25 Φεβρουαρίου 1938

σα τὴν ἐξεύρεσιν μεθόδων ἢ τὴν ἀνακάλυψιν σωμάτων, δυναμένων νὰ τύχῃσι βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς ἐπὶ σκοπῶ ὕλικῆς ὠφελείας, ἠκολούθησαν δύο καθ' ὄλοκληρίαν κερωρισμένους, ἀλλὰ παραλλήλως βαίνοντας δρόμους.

Μετὰ θαυμασμοῦ θεωροῦμεν τὰ μεγαλοπρεπῆ ἀποτελέσματα εἰς τὰ ὁποῖα ὠδήγησεν ἡ σύνθεσις τῆς ἀλιζαρίνης καὶ τοῦ Ἰνδικοῦ καὶ ἡ βιομηχανικὴ τελειοποίησις κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη τῶν μεθόδων τῆς ἀμμωνίας καὶ τοῦ θεικοῦ ὀξέος. Δὲν εἶναι δυνατόν ὅμως νὰ παρίδωμεν ὅτι βάσις τῶν μεθόδων τούτων καὶ τῶν τῶσων ἄλλων, ὅσαι ἔτυχον εὐρείας βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς, ὑπῆρξε μία ἀτελείωτος σειρὰ ἐργασιῶν καθαρῶς θεωρητικῶν, αἱ ὁποῖαι ὡς μόνον κίνητρον εἶχον τὸν ἄδολον ἐνθουσιασμόν διὰ τὴν ἔρευναν τῆς ἀληθείας, ἐνθουσιασμόν ἐλεύθερον πάσης ἐπιθυμίας ἑλικοῦ κέρδους.

Οὕτω χάρις τὴν συνεχῆ καὶ συνδεδευσμένην ἐπιστημονικὴν καὶ τεχνικὴν ἔρευναν τὰ χημικὰ ἐργοστάσια ἐμεγεθύνοντο καὶ κατέστησαν περὶ τὸ τέλος τοῦ παρελθόντος αἰῶνος σημαντικώταται ἐπιχειρήσεις, αἱ ὁποῖαι ἀνήκον εἰς τὴν κορυφὴν τῆς παγκοσμίου ἐν γένει βιομηχανίας. Ἐν τούτοις ἡ δρᾶσις τῶν χημικῶν ἐργοστασίων περιορίζετο εἰς εἰδικὸν μόνον πεδῖον τῆς γενικῆς οἰκονομίας καὶ δὲν εἶχεν ἀκόμη αὐτῇ δυνηθῆ νὰ θραύσῃ τὰς ἀλύσεις οὐδὲ νὰ ἀπερβῇ τὰ ὅρια τῆς εἰδικῆς χημείας.

Τὸ ἄζωτον ἐλαμβάνετο, ἐξαιρέσει τοῦ κατὰ τὴν ἀπόσταξιν τῶν λιθανθράκων ὡς παραπροϊόντος λαμβανομένου θεικοῦ ἀμμωνίου, ἀποκλειστικῶς ἐκ τοῦ φυσικοῦ νίτρου τῆς Χιλῆς. Τὸ νιτρικὸν καὶ τὸ ὑδροχλωρικὸν ὄξυ παρήγοντο δι' ἐπιδράσεως θεικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλάτων εὐρισκομένων ἐν τῇ φύσει. Οἱ τῶσιν διάδοσις ἀποκτήσαντες ὑγροὶ ὑδρογονάνθρακες, μετὰ τὴν ἀνακάλυψιν τῶν κινήτων ἐσωτερικῆς καύσεως, παρήγοντο μόνον διὰ τῆς ἀποστάξεως τοῦ φυσικοῦ πετρελαίου. Πλήθος ὀργανικῶν ὑλῶν, αἱ ὁποῖαι ἀπέκτησαν κολοσσιαίαν σημασίαν κατὰ τὴν πρόοδον τῆς χημικῆς βιομηχανίας δὲν ἐλαμβάνοντο εἰ μὴ μόνον ὡς προϊόντα ἀποστάξεως καὶ ἐπεξεργασίας φυσικῶν ὑλῶν.

Ἡ χημικὴ βιομηχανία ἐπὶ μακρὰν σειρὰν ἐτῶν ἐχρησιμοποιοῖ ἐργαστηριακὰς μεθόδους ἐν μεγάλῃ κλίμακι καὶ ἡ ὅλη ὀργανικὴ ἐξάρτυσις συνίστατο ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον εἰς τὴν μεγέθυνσιν τῶν συσκευῶν τοῦ ἐργαστηρίου. Αἱ βιομηχανικαὶ δράσεις ἐτελοῦντο συνήθως μεταξὺ ὑλικῶν εὐρισκομένων εἰς στερεὰν ἢ ὑγρὰν κατάστασιν. Ἡ ἰδέα τῆς ὑποκαταστάσεως τῶν ἐν χρήσει φυσικῶν πρώτων ὑλῶν ἀπὸ πρώτας ὕλας ἀπλουστέρας μορφῆς καὶ πλέον διαδεδομένας εἰς τὴν φύσιν δὲν εἶχεν ἀκόμη ἐκδηλωθῆ εἴτε διότι ἡ ἀνάγκη δὲν τὴν εἶχεν ἐπιβάλει, εἴτε διότι τὰ ὑπάρχοντα τεχνικὰ μέσα δὲν καθίσταν αὐτὴν δυνατὴν.

Ἡ σύνθεσις, τοῦλάχιστον εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ

τὴν ἐφαρμογὴν τῆς εἰς τὴν μεγάλην βιομηχανικὴν κλίμακα, εἶχε σποραδικῶς μόνον ἐξέλθει ἀπὸ τὰ ὅρια τοῦ χημικοῦ ἐργαστηρίου. Ἡ ἔννοια τῆς τεχνητῆς ὕλης, ἂν εἶχε δημιουργηθῆ εἰς τὸν ἐγκέφαλον πεφωτισμένων διανοιῶν, ἐξ ἀφορμῆς τῆς ἀνακαλύψεως τοῦ ἐβονίτου καὶ ἄλλων δευτερευούσης σημασίας τεχνητῶν ὑλῶν, δὲν ἀπετέλει παρὰ ὄνειρον.

Νέον σταθμὸν εἰς τὴν ἐξέλιξιν τῆς χημικῆς βιομηχανίας ἀποτελεῖ τὸ πρὸ τοῦ πολέμου χρονικὸν διάστημα. Μετὰ μακρὰν καὶ ἐπίπονον θεωρητικὴν ἐργασίαν ἐν τῷ χημικῷ ἐργαστηρίῳ ἐπετεύχθη, μετὰ τὴν παρασκευὴν τῆς κυαναμίδης τοῦ ἀσβεστίου, ἡ δέσμευσις τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀζώτου πρῶτον μὲν ὑπὸ τὴν μορφήν ὀξειδίων εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν τόξον καὶ δεύτερον ὑπὸ τὴν μορφήν ἀμμωνίας δι' ἀπ' εὐθείας καταλυτικῆς συνθέσεως ἐξ ἀζώτου καὶ ὕδρογόνου. Οὕτως ἡ σύνθεσις μετεπήδησεν ἐκ τοῦ ἐργαστηρίου εἰς τὴν μεγάλην βιομηχανικὴν κλίμακα καὶ διήνοιξε νέους φωτεινοὺς ὀρίζοντας διὰ τὴν περαιτέρω ἐξέλιξιν τῆς χημικῆς βιομηχανίας.

Ἡ ἔκρηξις τοῦ παγκοσμίου πολέμου ἔθεσε τὴν χημικὴν βιομηχανίαν πρὸ πλήθους νέων καὶ ἐξαιρετικῶς δυσκόλων προβλημάτων. Ὁ ἀμοιβαῖος θαλάσσιος ἀποκλεισμός κατέστησε τὴν μεταφορὰν ὀρισμένων πρώτων ὑλῶν, ἀπαραιτήτων εἰς τὸν οἰκονομικὸν ἢ πολεμικὸν ἔφοδισμόν, κατ' ἐξοχὴν δυσχερῆ ἂν μὴ ἀδύνατον. Εἶναι δύσκολον νὰ περιγραφῆ δι' ὀλίγων μόνον λέξεων τί ἐπετέλεσεν ἡ χημικὴ βιομηχανία εἰς τὸ βραχὺ διαθέσιμον χρονικὸν διάστημα. Δύο ὅμως γεγονότα ὀφειλόμενα ἀμέσως ἢ ἐμμέσως εἰς τὸν παγκόσμιον πόλεμον δέον νὰ μνημονευθοῦν. Εἰς τὴν ἐποχὴν αὐτὴν ὀφείλεται ἡ μεγαλύτερα διεξόδους τοῦ χημικοῦ εἰς τὴν ζωὴν τοῦ ἀνθρώπου καὶ ἡ ἐπίγνωσις τῆς οὐσιώδους σημασίας τὴν ὁποῖαν ἔχει ἡ ὑπάρξις χημικῆς βιομηχανίας εἰς μίαν χώραν, ἡ ἐπίγνωσις δὲ αὐτῇ ὑπηγόρευσε εἰς ὅλας τὰς χώρας τὴν δημιουργίαν μιᾶς ἐθνικῆς χημικῆς βιομηχανίας.

Ἡ σπᾶνις τῶν μέχρι τοῦ πολέμου γνωστῶν πρώτων ὑλῶν κατευθύνει τὴν προσπάθειαν τῆς χρησιμοποίησεως χημικῶς ἀπλουστέρων πρώτων ὑλῶν. Αἱ καταλυτικαὶ ἀντιδράσεις ἀπὸ τοῦ μᾶλλον περιορισμένου ἐνδιαφέροντος ἀποκτοῦν σὺν τῇ προόδῳ τοῦ χρόνου εὐρύτεραν τεχνικὴν ἐφαρμογὴν. Ἡ χρησιμοποίησις συνθετικῶν μεθόδων εἰς τὴν χημικὴν βιομηχανίαν ἔπαυσε ν' ἀποτελῆ κάτι τὸ ἀσύνηθες. Ἡ τεχνητὴ ὕλη δὲν εἶναι πλέον ὄνειρον. Ὑπῆρξε προσπάθεια, ἔγινε πραγματικότης. Ἡδὴ ἡ Χημεία καὶ ἡ χημικὴ βιομηχανία εἶναι εἰς θέσιν νὰ ὑποκαταστήσουν ἐν μεγάλῳ μέτρῳ ὀρισμένας λειτουργίας τῆς φύσεως καὶ νὰ δημιουργήσουν ὑποβοηθούμεναι ἀπὸ τὴν ταχεῖαν τεχνικὴν ἀνάπτυξιν πολλὰς ἀπὸ τὰς ὕλας ἐκεῖνας, αἱ ὁποῖαι χάρις εἰς τὴν ἐξέλιξιν τοῦ πολιτισμοῦ κατέστησαν ἀπαραίτητοι εἰς τὴν ζωὴν τοῦ ἀνθρώπου.

Ἡ προϊούσα χρησιμοποίησις πρώτων ὑλῶν ἀπλουστέρας μορφῆς καὶ κυρίως ἀερίων ἤρχισε νὰ προσδίδῃ εἰς τὴν χημικὴν βιομηχανίαν νέον περιεχόμενον διὰ τῆς διαμορφώσεως αὐτῆς ἐπὶ μᾶλλον καὶ μᾶλλον εἰς βιομηχανίαν ἀερίων. Ἡ ἐξέλιξις ὁμῶς αὕτη συνεπήγετο καὶ τὴν ριζικὴν τροποποίησιν τῶν μηχανικῶν μέσων, διὰ τῶν ὁποίων θὰ ἐπετυγχάνοντο αἱ βιομηχανικαὶ χημικαὶ δράσεις. Ἡ λύσις τῶν προβλημάτων, τὰ ὁποῖα παρουσιάσθησαν δὲν ἦτο εὐκόλως. Ἡ ἐπιτυχία ἐξησφαλίσθη μόνον μετὰ συντόνους προσπαθείας καὶ διὰ στενῆς συνεργασίας τοῦ χημικοῦ πρὸς τὸν κατασκευαστὴν μηχανικὸν καὶ κατόπιν μακροχρονίου σταδίου δοκιμῶν καὶ βελτιώσεων. Ἄν περιορισθῶ μόνον εἰς τὴν κάμινον συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας ἐκ τῶν συστατικῶν τῆς, αὕτη ὄφειλε νὰ παρέχῃ τὴν δυνατότητα θερμάνσεως τοῦ ἀερίου μίγματος κατὰ τὴν ἔναρξιν τῆς λειτουργίας τῆς μέχρι τῆς θερμοκρασίας τῆς ἀντιδράσεως, νὰ εἶναι κατασκευασμένη ἐξ ὑλικοῦ ἀντέχοντος εἰς ὑψηλὰς πιέσεις (κατὰ τὴν μέθοδον Claude ἢ πιέσις λειτουργίας φθάνει τὰς 1000 ἀτμοσφαιράς), ἀντέχοντος εἰς θερμοκρασίας πολλῶν ἑκατοντάδων βαθμῶν, ἀκόμη δὲ καὶ εἰς τὴν διαβρωτικὴν ἰκανότητα τῶν ἀερίων καὶ κυρίως τοῦ ὑδρογόνου εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας. Ἡ κάμιнос ὄφειλεν ἐπὶ πλέον νὰ παρέχῃ ἀρκούντως μεγάλην ἐπιφάνειαν ἐπαφῆς τῶν ἀερίων πρὸς τοῦς καταλύτας, καθὼς καὶ τὴν δυνατότητα τῆς διατηρήσεως τῆς θερμοκρασίας τῆς ἀντιδράσεως σταθερᾶς ἐντὸς ὠρισμένων ὁρίων διὰ καταλλήλου ἀνταλλαγῆς τῆς θερμότητος μεταξὺ προσαγομένων καὶ ἀπαγομένων ἀερίων. Κατὰ ποῖον μεγάλαιώδη τρόπον ἐπετεύχθη ἡ ἐπίλυσις τῶν προβλημάτων τούτων μαρτυρεῖ ἡ καταπληκτικὴ μεταπολεμικὴ ἀνάπτυξις τῆς βιομηχανίας τῆς συνθετικῆς ἀμμωνίας εἰς ὅλας τὰς χώρας τοῦ κόσμου.

Τοιοιουτρόπως ἡ δραστηριότης τὴν ὁποίαν ἀνέπτυξεν ἡ χημικὴ βιομηχανία κατὰ τὸ χρονικὸν διάστημα ἀπὸ τῶν τελευταίων προπολεμικῶν μέχρι τῶν πρώτων μεταπολεμικῶν ἐτῶν εἶναι πράγματι πρωτοφανές.

Εἰς τὸ πεδῖον τῆς ἀνοργάνου χημικῆς βιομηχανίας μέθοδοι παλαιαί, ὡς ἡ ἤδη ἀναφερθεῖσα τῆς παραγωγῆς τοῦ θείου ὀξέος, ἀντικαθίστανται γενικῶς διὰ τῶν νέων μεθόδων καταλυτικῆς ὀξειδώσεως τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου εἰς τριοξειδίου διὰ λευκοχρύσου ἢ πεντοξειδίου τοῦ βαναδίου. Πολλὰ μέταλλα καὶ μεταλλοειδῆ, ὡς τὸ ἀργίλλιον, τὸ μαγνήσιον, τὸ βολφράμιον, τὸ δημήτριον, τὸ χρώμιον, τὸ μολυβδαίνιον, τὸ βηρύλλιον, τὸ πυρίτιον καταλαμβάνουσι σημαίνουσαν θέσιν εἰς τὰς τεχνικὰς ἐφαρμογὰς. Αἱ πρόοδοι εἰς τὴν παραγωγὴν τῶν μετάλλων δι' ἠλεκτροχημικῆς ἢ καὶ ἀπλῶς ἠλεκτρικῆς ὁδοῦ διαδέχονται ἡ μία τὴν ἄλλην διὰ γοργοῦ ρυθμοῦ. Νέα μέταλλα καὶ νέα κράματα μὲ πολυτίμους ἰδιότητας ἐπινοοῦνται. Ἡ μέθοδος Frank καὶ

Caro διὰ τὴν παραγωγὴν κυαναμίδης μὲ ἐνδιάμεσον σχηματισμὸν ἀνθρακασβεστίου προάγεται εἰς μεγάλον βαθμὸν τελειότητος. Τὴν καταπληκτικωτέραν διάδοσιν ὁμῶς ἔσχεν, ὡς καὶ πρὸ ὀλίγου ἀνέφερα, ἡ παραγωγή ἀζωτούχων ἐνώσεων διὰ τῆς συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας, διὰ τῆς ὁποίας παρήχθησαν προϊόντα πολὺ εὐθηνότερα τῶν φυσικῶν. Ἡ βιομηχανικὴ ὀλοκλήρωσις τῆς μεθόδου Haber - Bosch διὰ τὴν παραγωγὴν ἀμμωνίας καὶ τῶν διαφόρων παραπλησίων μεθόδων, αἱ ὁποῖαι ἐξεπήγασαν ἀπὸ αὐτὴν, ἀπέκτησε κατὰ τὴν μεταπολεμικὴν περίοδον ἀνυπολόγιστον οἰκονομικὴν σημασίαν.

Ἡ δέσμευσις τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀζώτου κατὰ τὴν ἀρχικὴν μέθοδον τοῦ ἠλεκτρικοῦ τόξου, ἀκόμη δὲ καὶ κατὰ τὴν μέθοδον τῆς παραγωγῆς τῆς κυαναμίδης τοῦ ἀσβεστίου, προϋπέθετε τὴν κατανάλωσιν μεγάλης ποσότητος ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας καὶ ἐξήρτα ἐν μεγάλῃ κλίμακι τὸ συμφέρον τῆς δεσμεύσεως τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀζώτου ἐκ τοῦ κόστους τῆς ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας. Ἡ ἐπιτυχία τῆς συνθετικῆς παρασκευῆς τῆς ἀμμωνίας ἐξουδετέρωσε σημαντικῶς τὸν κύριον παράγοντα τοῦ κόστους τῆς ἐνεργείας καὶ μετετόπισεν αὐτὸν εἰς τὴν παραγωγὴν τοῦ ὑδρογόνου.

Ὡς καταλύτης ἐχρησιμοποιεῖτο ἀρχικῶς ὄσμιον καὶ οὐράνιον, ἤδη ὁμῶς χρησιμοποιεῖται μεταλλικὸς σίδηρος ἐξαιρετικῶς καθαρὸς, ἐνεργοποιημένος διὰ μικρῶν ποσοτήτων καυστικῶν ἀλκαλίων καὶ ὑδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου. Τὸ οὐσιώδες στοιχεῖον διὰ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀμμωνίας εἶναι ὁ καταλύτης, ὡς ἐπηρεάζων τὴν ἀπόδοσιν τῆς βιομηχανικῆς δράσεως. Εἰς πλέον τῶν 20.000 ἀνέρχονται οἱ διὰ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀμμωνίας ἐντὸς διαστήματος ὀλίγων ἐτῶν δοκιμασθέντες καταλύται, χωρὶς ἢ ἐπ' αὐτῶν ἔρευνα νὰ δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς περαιωθεῖσα.

Αἱ διαφοροὶ μέθοδοι συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας ἔχουν ὅλοι τὸ κοινὸν χαρακτηριστικὸν τῆς ἐργασίας ὑπὸ ὑψηλῆν πίεσιν καὶ ὑψηλῆν θερμοκρασίαν καὶ διαφέρουν μόνον ὡς πρὸς τὸ μέγεθος τῆς πίεσεως (90 ἕως 1000 ἀτμοσφαιραὶ) καὶ τῆς θερμοκρασίας (400 ἕως 600°) καὶ ὡς πρὸς τὸν καταλύτην. Διαφέρουν ἀκόμη καὶ ὡς πρὸς τὸν τρόπον τῆς παρασκευῆς τοῦ ἐκ τριῶν ὄγκων ὑδρογόνου καὶ ἐνὸς ὄγκου ὀξυγόνου ἀερίου μίγματος.

Καὶ ὡς πηγὴ μὲν ἀζώτου χρησιμεύει πάντοτε ὁ ἀτμοσφαιρικός ἀήρ, ὡς πηγὴ ὁμῶς ὑδρογόνου δύναται νὰ χρησιμεύσῃ εἴτε τὸ κοκκῆριον εἴτε τὸ ὑδράριον ἐκ κόκ ἢ λιγνίτου, μετὰ ἀποχωρισμὸν διὰ ψύξεως εἰς ταπεινὰς θερμοκρασίας τῶν εὐχερέστερον ὑγροποιουμένων λοιπῶν συστατικῶν τοῦ ἀκατεργάστου ἀερίου, εἴτε τὸ ἐκ τῆς ἠλεκτρολύσεως τοῦ ὕδατος λαμβανόμενον ὑδρογόνον. Τοῦτο ἀναμιγνύεται μετ' ἀζώτου παραχθέντος διὰ τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως ὑγροποιηθέντος ἀέρος.

Ἡ ἀπλουστέρα ἐν τούτοις μέθοδος παρα-

σκευής του αερίου μίγματος της συνθέσεως συνίσταται εις την παρασκευήν αερίου, αποτελούμενου ἐξ ύδραερίου καὶ αερίου ἐξ αεριογόνων, καθ' ὅρισμένην ἀναλογίαν ἀναμειγμένων, καὶ τὴν καταλυτικὴν μετατροπὴν τοῦ εἰς τὸ ἀκατέργαστον τοῦτο αέριον περιεχομένου μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἐπιδράσει ὑδρατμοῦ πρὸς διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ὅποτε τὸ ἤδη λαμβανόμενον αέριον ἀποτελεῖται ἀπὸ μίγμα ἀζώτου, ὑδρογόνου καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Ἀρκεῖ ἐπομένως ἡ ὑπὸ χαμηλὴν πίεσιν δι' ὕδατος ἐκπλυσίς τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος, ἵνα ἀπομείνῃ τὸ ἐπιδιωκόμενον μίγμα ὑδρογόνου καὶ ἀζώτου. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐνέχει καὶ τὸ μέγιστον πλεονέκτημα ὅτι καταργεῖ τὴν εἰς ταπεινὰς θερμοκρασίας ψύξιν τῶν αερίων, περιορίζει ἐπομένως ἔτι μᾶλλον τὴν κατανάλωσιν τῆς ἐνεργείας καὶ παρέχει ὡς παραπροϊὸν καθαρὸν ἀνθρακικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον μετὰ τὴν καταπληκτικὴν ἀνάπτυξιν τῆς βιομηχανίας τοῦ ψύχους δύναται ἐν μέρει νὰ μετατραπῇ εἰς ξηρὸν πάγον.

Ἡ σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα καὶ τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος. Ἡ ἀέριος ἀμμωνία ἀναμιγνύεται μετ' αέρος καὶ διαβιβάζεται διὰ πλέγματος λευκοχρύσου ἢ ροδιολευκοχρύσου ὑπὸ θερμοκρασίαν 600°, ὅποτε ἡ ἀμμωνία ὀξειδουται πρὸς νιτρῶδεις ἀτμούς, οἱ ὁποῖοι συμπυκνοῦνται μεθ' ὕδατος πρὸς νιτρικὸν ὀξύ. Διὰ τῆς συνθετικῆς παραγωγῆς τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἐξεμηδενίσθη τελείως ἡ ἐκ τοῦ νίτρου τῆς Χιλῆς ἐπιδράσει θεικοῦ ὀξέος παλαιὰ μέθοδος παρασκευῆς τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος καὶ ἀνεκόπη ὀριστικῶς ἡ ἐξέλιξις τῆς νορβηγικῆς μεθόδου δεσμεύσεως τοῦ ἀζώτου διὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ τόξου ὡς δαπανηροτέρας.

Παρὰ τὰς μεθόδους ταύτας ἐπενοήθησαν καὶ νέαι βιομηχανικαὶ μέθοδοι διὰ τὴν συνθετικὴν παραγωγὴν τῆς οὐρίας, ἥτις κατέστη οὕτω σπουδαιότατον χημικὸν λίπασμα καὶ πρῶτη ὕλη παρασκευῆς τεχνητῶν ὑλῶν, ὡς καὶ διὰ τὴν παραγωγὴν ἄλλων ἀζωτούχων ἐνώσεων.

Ἡ ἕκτασις τὴν ὁποῖαν ἔλαβεν ἡ βιομηχανία τῆς συνθετικῆς ἀμμωνίας κατὰ τὸ βραχὺ μεταπολεμικὸν διάστημα εἶναι μοναδική. Κατὰ τὸ 1918 ἡ παγκόσμιος παραγωγὴ ἀζώτου ἐξ ὄλων τῶν πηγῶν μόλις ὑπερέβαινε τὸ 1.000.000 τόννων ἀζώτου, ἐξ ὧν περίπου 440.000 τόννοι ἀζώτου ἐκ τοῦ φυσικοῦ νίτρου τῆς Χιλῆς, 360.000 τόννοι ἀζώτου ὡς θεικὸν ἀμμώνιον παραπροϊὸν τῆς ἀποστάξεως τῶν λιθανθράκων καὶ περίπου 250.000 τόννοι ἀζώτου ὑπὸ τὴν μορφήν διαφόρων συνθετικῶν προϊόντων. Κατὰ τὸ 1931 ἡ παγκόσμιος ἰκανότης παραγωγῆς ἔφθασε 2.806.000 τόννου ἀζώτου, κατὰ δὲ τὸ 1935 ἀνήρχετο αὕτη εἰς 3.257.000 τόννου ἀζώτου, ἥδη δὲ ἡ παγκόσμιος ἰκανότης παραγωγῆς θὰ ἔχη ἀσφαλῶς ὑπερβῆ τὰ 3.500.000 τόννων ἀζώτου, χωρὶς νὰ παρατηρηθῇ καὶ ἀνάλογος

αὔξησις εἰς τὴν παραγωγὴν τοῦ θεικοῦ ἀμμωνίου παραπροϊόντος, ἀντιθέτως δὲ μὲ μείωσιν τῆς παραγωγῆς τοῦ φυσικοῦ νίτρου τῆς Χιλῆς, ἐπομένως ἡ ἰκανότης τῆς παραγωγῆς συνθετικῶν ἀζωτούχων προϊόντων ὑπὸ τῆς χημικῆς βιομηχανίας ἐδεκαπλασιάσθη ἐντὸς μιᾶς εἰκοσαετίας. Ἐκ παραλλήλου ὁ ἀριθμὸς τῶν βιομηχανικῶν ἐγκαταστάσεων δεσμεύσεως τοῦ ἀζώτου ἀπὸ τινος δεκάδας τὸ 1918 ἠῤῥησεν εἰς 134 τὸ 1931 καὶ εἰς 159 τὸ 1935.

Ἀνάλογος πρὸς τὴν παρασκευὴν τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος εἶναι καὶ ἡ συνθετικὴ παραγωγὴ τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην τὸ ὑδρογόνον καίεται ἐνούμενον ἀπ' εὐθείας μετὰ τοῦ χλωρίου ἀνευ τῆς μεσολαβήσεως καταλύτου.

Ἡ βιομηχανικὴ ἐπιτυχία τῆς μεθόδου συνθετικῆς παραγωγῆς τῆς ἀμμωνίας ὑπὸ ὑψηλὴν πίεσιν προητοίμασε καὶ τὴν ἐπιτυχίαν σειρᾶς ὀλοκλήρου νέων μεθόδων βασικῆς σημασίας, ὡς ἡ σύνθεσις τοῦ ὑδροκυανίου καὶ μεγάλου ἀριθμοῦ ὀργανικῶν ἐνώσεων, ὡς ἡ μεθανόλη, αἰ ἀνώτεροι ἀλκοόλοι, ἡ ἀκετόνη, τὸ ὀξικὸν ὀξύ, ἡ ἀλδεϋδη καὶ πολλῶν ἄλλων.

Ἡ σύνθεσις τῆς μεθανόλης διαφέρει ἀπὸ τὴν σύνθεσιν τῆς ἀμμωνίας κυρίως μόνον εἰς τὴν ἀντικατάστασιν τοῦ ἀζώτου διὰ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ τὴν χρησιμοποίησιν ὡς καταλυτῶν ὀξειδίων τοῦ ψευδαργύρου καὶ τοῦ χρωμίου. Ἡ ἐργασία τελεῖται εἰς θερμοκρασίαν 280 ἕως 400° καὶ εἰς πίεσιν 150 ἕως 250 ἀτμοσφαιρῶν.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον πρὸς τὴν μεθανόλην ἐπετεύχθη καὶ ἡ σύνθεσις τῶν ἀνωτέρων ἀλκοολῶν. Διὰ καταλλήλου ρυθμίσεως τῶν συνθηκῶν τῆς ἀντιδράσεως ἐπετεύχθη ἀκόμη καὶ ἡ παραγωγὴ συνθετικοῦ ἐλαιώδους μίγματος, τὸ ὁποῖον δι' ὑδρογονώσεως μετατρέπεται εἰς ὑγρὸν καύσιμον συνιστάμενον κυρίως ἐξ ὑδρογονανθράκων.

Οὕτως ἀφ' ἑνὸς μὲν δύναται νὰ προβλεφθῇ ἡ δι' ὀξειδώσεως τεχνητῆ παραγωγῆς λιπαρῶν ὀξέων καὶ ἐπομένως ἡ δημιουργία καταστάσεως ἀνεξαρτησίας ὀρισμένων χημικῶν βιομηχανιῶν, ὡς ἡ σαπωνοποιία, ἀπὸ τῶν φυσικῶν προϊόντων, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐδημιουργήθη ἡ μέθοδος Fischer-Tropsch διὰ τὴν συνθετικὴν παραγωγὴν ὑγρῶν καυσίμων.

Στενὴν σχέσιν πρὸς τὴν προσπάθειαν παραγωγῆς ἀνωτέρων ὑδρογονανθράκων διὰ τῆς συνθετικῆς ὁδοῦ μὲ ἀφειτηρίαν τὸ ὑδρογόνον καὶ τὸ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἔχει καὶ ἡ μᾶλλον διαδοθεῖσα μέθοδος, ἡ ἔχουσα ὡς ἀφειτηρίαν τὸ ὑδρογόνον καὶ τὸν λιθάνθρακα ἢ τὸν λιγνίτην ἢ τὴν πίσσαν αὐτῶν. Ἡ μέθοδος αὕτη γνωστὴ ὡς ὑδροποίησης ἢ ὑδρογόνωσις τοῦ ἀνθρακος ἐπιτυγχάνει διὰ πυρολυτικῆς καὶ καταλυτικῆς ὁδοῦ τὴν διάσπασιν ἀνωτέρων ὑδρογονανθράκων πτωχοτέρων εἰς ὑδρογόνον πρὸς κατωτέρους ὑδρογονάνθρακας καὶ τὸν δι' ὕδρο-

γονώσεως ἐμπλουτισμὸν αὐτῶν εἰς ὑδρογόνον.

Διὰ τοῦ τρόπου τούτου τὸ πρόβλημα τῆς παραγωγῆς συνθετικῶν ὑγρῶν καυσίμων ὑλῶν δύναται νὰ θεωρηθῆ ἀπὸ τεχνικῆς ἀπόψεως ὡς λελυμένον, καθὼς δεικνύει ἡ μετάβασις ἐκ τῶν μικρῶν δοκιμαστικῶν βιομηχανικῶν ἐγκαταστάσεων. (Leuna 1927) εἰς τὰς μεγάλας μονάδας παραγωγῆς. Ἡ παραγωγή τοῦ Leunawerk τῆς I. G. Farbenindustrie ἀνῆλθε τὸ 1932 εἰς 100.000 τόννων, δι' ἐπαυξήσεως δὲ τῶν ἐγκαταστάσεων κατὰ τὸ 1934 ἡ παραγωγή τούτου ὑπερβαίνει ἤδη τὰς 300.000 τόννων συνθετικῆς βενζίνης ἐτησίως.

Ὅπως τὸ ἄζωτον εἶναι ἡ ἀπαραίτητος εἰς πᾶσαν χώραν πρώτη ὕλη διὰ τὴν κατασκευὴν ἐν καιρῷ πολέμου ἐκρηκτικῶν οὐσιῶν, ἡ βενζίνη ἢ τὸ πετρέλαιον εἶναι ἡ κινητήριος δύναμις παντὸς στρατεύματος, εἴτε περὶ τοῦ ἐφοδιασμοῦ τοῦ δι' αὐτοκινήτων πρόκειται, εἴτε διὰ τὴν κίνησιν τῶν μηχανοκινήτων φαλάγγων, εἴτε διὰ τὴν κίνησιν τῶν πολεμικῶν πλοίων, εἴτε τέλος διὰ τὴν παραγωγὴν ἐνεργείας εἰς τὰς βιομηχανίας πρόκειται. Συγχρόνως ὁμως ἀρχίζει νὰ προβᾶλλη, ὅπως ἄλλοτε διὰ τὸ νίτρον τῆς Χιλῆς, τὸ φάσμα τῆς ἐξαντλήσεως τῶν φυσικῶν ἀποθεμάτων.

Ὡς ἐκ τούτου εἰς ὅλας τὰς βιομηχανικῶς προηγμένας χώρας συνεχεῖς καταβάλλονται προσπάθειαι διὰ τὴν δημιουργίαν μιᾶς βιομηχανίας συνθετικῆς βενζίνης. Εἰς τὴν Μεγάλῃν Βρετανίαν διαμορφώνει ἡ Imperial Chemical, ἀκολουθοῦσα τὸ παράδειγμα τῆς I. G. Farbenindustrie νέαν ἰδικὴν τῆς μέθοδον ὑδρογονώσεως τοῦ ἀνθρακός εἰς τὴν ἐγκατάστασιν τοῦ Billingham, τῆς ὁποίας ἡ ἐτήσια παραγωγή ἔφθασεν ἤδη τοὺς 112.000 τόννους. Εἰς τὴν Ἰαπωνίαν ἐξασφαλίζεται ἡ χρησιμοποίησις τῆς μεθόδου Fischer διὰ παραγωγὴν 40.000 τόννων ἐτησίως με πρόβλεψιν αὐξήσεως τῆς παραγωγῆς μέχρι 1.500.000 τόννων. Μικροτέρα ἐγκαταστάσις ἰδρύεται καὶ εἰς τὴν Μαντζουρίαν. Εἰς τὴν Γαλλίαν ἰδρύονται τρία ἐργοστάσια με παραγωγὴν ὑπερβαίνουσαν τὰς 300.000 τόννων, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἐν ἐργάζεται με τὴν μέθοδον Fischer καὶ τὰ ἄλλα δύο κατὰ τὴν μέθοδον Valette καὶ τὴν μέθοδον Audibert. Εἰς τὴν Ἰταλίαν ἀπεπερατώθη ἡ κατασκευὴ δύο ἐργοστασίων εἰς Λιβόρνο καὶ Μπάρι, μελετᾶται δὲ καὶ ἡ ἴδρυσις ἐνὸς τρίτου εἰς τὴν Φλωρεντίαν. Ὅμοίως μελετᾶται ἡ ἴδρυσις ἐργοστασίων συνθετικῆς βενζίνης εἰς Τσεχοσλοβακίαν, Ρωσίαν, Νιγηρίαν καὶ εἰς πολλὰς ἄλλας ἀκόμη χώρας.

Ἄν ἡ παραγωγή τῆς βενζίνης διὰ τῶν συνθετικῶν μεθόδων δύναται νὰ θεωρηθῆ πρόβλημα λελυμένον εἰς τὰς γενικὰς του γραμμὰς ἀπὸ τεχνικῆς ἀπόψεως, τοῦτο ὁμως δὲν ἰσχύει καὶ ἀπὸ ἀπόψεως οἰκονομικῆς.

Τὸ κόστος τῆς παραγωγῆς τῆς συνθετικῆς βενζίνης εἶναι, κατ' ἀντίθεσιν πρὸς ἄλλα διὰ συνθέσεως λαμβανόμενα προϊόντα, ἀνώτερον

τῶν ἀντιστοιχῶν φυσικῶν προϊόντων. Ὅπου ἰδρῦθη ἡ ἐστάθη βιομηχανία συνθετικῆς βενζίνης, ὀφείλεται αὕτη εἰς τὸν ἰσχυρὸν κρατικὸν προστατευτισμὸν ἢ εἰς κρατικὰς ἐπιχορηγήσεις. Πόσον ὁμως ταχεῖα θὰ εἶναι καὶ ἡ λύσις τοῦ οἰκονομικοῦ προβλήματος τῆς νέας ταύτης βιομηχανίας μαρτυρεῖ τὸ γεγονός ὅτι ὄλαι ἀνεξαιρέτως αἱ μεγάλαι ἐταιρεῖαι παραγωγῆς πετρελαίων παρακολουθοῦν ἐνεργῶς τὰς πρὸς τοὺς εἰς τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τῆς βενζίνης εἴτε διὰ τῆς ἰδρύσεως καὶ συντηρήσεως ἰδίων δοκιμαστικῶν βιομηχανικῶν ἐγκαταστάσεων ἐρεῦνης, εἴτε διὰ συμμετοχῆς εἰς παρ' ἄλλων ἰδρυθείσας τοιαύτας ἐγκαταστάσεις. Εἰς τοῦτο δὲν παρακινοῦνται βεβαίως ἀπὸ τὸν συναγωνισμὸν τῶν ὀλίγων ἑκατοντάδων χιλιάδων τόννων συνθετικῶν καυσίμων ἔναντι τῶν 250 ἑκατομμυρίων τόννων τῆς παγκοσμίου παραγωγῆς πετρελαίου, ἥτις βαίνει διαρκῶς ἀπὸ ἔτους εἰς ἔτος αὐξοῦσα, κατὰ 20.000.000 τόννων περίπου, ὅσον ἀπὸ ἐσκεμμένην πρόβλεψιν διὰ τὸ ἀπώτερον μέλλον.

Ἡ σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας, ἡ σύνθεσις τῆς μεθανόλης καὶ ἡ σύνθεσις τῆς βενζίνης ἔχουν πολλὰ κοινὰ γνωρίσματα εἰς τὴν χρησιμοποιοῦμένην μέθοδον καὶ ἀποτελοῦν συνδετικὸν κρίκον μεταξὺ τῆς ἀνοργάνου καὶ τῆς ὀργανικῆς χημικῆς βιομηχανίας, ὡς αὕτη ἐξελλίσσεται σήμερον.

Τοιοτοτρόπως ὁ ἀνθραξ, ὁ ὁποῖος ἄλλοτε κατηναίσκετο κυρίως ὡς καύσιμον, καὶ μόνον ἢ πίσσα του ἐχρησίμευεν ὡς πρώτη ὕλη τῆς χημικῆς βιομηχανίας, ἤρχισε σὺν τῇ προόδῳ τοῦ χρόνου νὰ καταλαμβάνῃ μίαν τῶν κυρίων θέσεων ὡς πρώτη ὕλη ἢ βοηθητικὴ πρώτη ὕλη τῆς ἐν γένει χημικῆς βιομηχανίας.

Ἀλλὰ τὴν μεγαλυτέραν σημασίαν διὰ τὴν ἐξέλιξιν τῆς χημικῆς βιομηχανίας ἐπέπρωτον ἡ ἀποκτήσις ὁ ἀνθραξ ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ἐν τῇ ἠλεκτρικῇ καμίνῳ παραγομένου ἀνθρακασβεστίου. Διὰ τοῦ ἀνθρακασβεστίου καὶ τοῦ ἐξ αὐτοῦ παραγομένου ἀκετυλενίου ἡ χημικὴ βιομηχανία εὑρε μίαν νέαν πρώτην ὕλην, ἐξ ἧς κατέστη δυνατόν νὰ ἐπιτευχθῇ μία ἀτελείωτος σειρά νέων συνθετικῶν προϊόντων, λαμβανομένων ἄλλοτε ἐκ τοῦ ὀργανικοῦ κόσμου, καὶ νὰ θεθοῦν οὕτως αἱ βάσεις τῆς ἰδρύσεως ἐνὸς νέου κλάδου τῆς χημικῆς βιομηχανίας μεγίστης σπουδαιότητος καὶ ἀπεράντου δυνατότητος ἐξελιξέως, τῆς **Ἀλειφατικῆς Μεγάλης Βιομηχανίας**. Ἐκ τοῦ ἀκετυλενίου ἐπετεύχθη ἡ συνθετικὴ παραγωγή τῆς ἀκεταλδεϋδης, τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, τοῦ ὀξικοῦ ἀνυδρίτου καὶ τῆς ἀκετόνης. Ἐκ τῶν τεσσάρων τούτων βασικῶν προϊόντων καὶ ἐξ ἄλλων παραγῶγων τοῦ ἀκετυλενίου καταρθώθη ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ μεγάλου ἀριθμοῦ ἐτέρων προϊόντων διαφορωτάτης ἐφαρμογῆς, ἕκαστον τῶν ὁποίων ὑπῆρξεν ἡ βᾶσις τῆς ἰδρύσεως ἐνὸς νέου κλάδου τῆς χημικῆς βιομηχανίας. Οὕτω διεμορφώθη τὸ **Δένδρον τοῦ ἀκε-**

τυλενίου, εἰς τὸ ὁποῖον ἔχει σημειωθῆ τὸ σύνολον τῆς ἐξελίξεως τῆς ἀλειφατικῆς χημικῆς βιομηχανίας. Μὲ ἀφειτηρίαν τὸν ἄνθρακα, τὴν ἄσβεστον καὶ τὸ ὑδρογόνον διαγράφεται σημαντικῶς ἡ ἐξέλιξις τῆς συνθέσεως διὰ τὴν παραγωγὴν χρωμάτων, φαρμάκων, διαλυτικῶν καὶ μαλακυντικῶν οὐσιῶν, τεχνητῶν ὑλῶν καὶ εἰδῶν συνθετικοῦ καουτσούκ, πολεμικῶν οὐσιῶν, ὡς καὶ διαφόρων ἄλλων προϊόντων, τὰ ὁποῖα χρησιμεύουν ὡς πρώτη ὕλη εἰς διαφόρους ὀργανικὰς χημικὰς βιομηχανίας.

Ἐκ τῶν λοιπῶν σημαντικῶν βιομηχανικῶν προόδων ἐπὶ τοῦ πεδίου τῆς Ὄργανικῆς Χημείας ἐπιθυμῶ ἀκόμη νὰ μνημονεύσω τὴν σύνθεσιν τῆς καμφουράς, ἥτις ἀπέκτησε τελευταίως κολοσσίαν σημασίαν, καὶ τὴν σύνθεσιν τῆς γλυκόλης, ἡ ὁποία ὑποκατέστησεν ἤδη κατὰ μέγα μέρος τὴν γλυκερίνην εἰς τὴν παραγωγὴν ἐκρηκτικῶν. Νέαι ἐπίσης πρόοδοι σημειοῦνται ἀδιαλείπτως εἰς τὸν τόσον μελετηθέντα κλάδον τῶν χρωστικῶν οὐσιῶν. Τὸ Ἰνδικόν καὶ ἡ ἄλιζαρίνη ἔχουν ὑποκατασταθῆ ὑπὸ τῶν χρωστικῶν τοῦ ἰνδανθρονίου καὶ τῶν ἐνώσεων AS τῆς σειρᾶς τῆς ναφθόλης. Αἱ αὐταὶ πρόοδοι παρατηροῦνται καὶ εἰς τὴν σύνθεσιν φαρμάκων καὶ βιολογικῶν οὐσιῶν.

Αἱ πρόοδοι εἰς τὴν παραγωγὴν τεχνητῶν

ὑλῶν εἶναι μέγιστα. Μετὰ τὸ καουτσούκ καὶ τὴν μέταξαν ὑποκαθίστανται καὶ ὁ βάμβαξ καὶ τὸ ἔριον διὰ προϊόντων παραγομένων ὑπὸ τῆς χημικῆς βιομηχανίας. Ἐπὶ ὅλων τῶν πεδίων τῆς χημικῆς βιομηχανίας κυριαρχεῖ ἤδη ἡ προσπάθεια πρὸς ἀπελευθέρωσιν ἐκ τῶν ἡμιετοιμῶν ἢ ἐτοιμῶν πρώτων ὑλῶν, αἱ ὁποῖαι μᾶς παρέχονται ὑπὸ τῆς φύσεως, καὶ ἡ δημιουργία νέων ὑλῶν, τελειότερων ἀπὸ τὰς φυσικὰς, πραγματικῶν δημιουργημάτων τῆς ἀνθρωπίνης διανοίας.

Νέαι πρώται ὕλαι καὶ νέοι βιομηχανικοὶ κλάδοι τείνουν νὰ ἱκανοποιήσουν τὰς διαρκῶς αὐξανομένας ἀνάγκας ἐκ τῆς προόδου τοῦ πολιτισμοῦ. Ἡ προσπάθεια αὕτη ἄλλοι ἔχει ἐπιτύχει πλήρως καὶ ἄλλοι εὐρίσκεται εἰς τὸ στάδιον τῆς ἐξελίξεως. Καὶ ταύτης τὸ ἀποτέλεσμα δὲν φαίνεται νὰ εἶναι πολὺ μακρὰν.

Ἐβονίτης, λινόλεουμ, τεχνητὸν δέρμα, φίμπερ, κελλουλοΐτης, γαλάλιθος, βακελίτης, τεχνητὴ μέταξα, τεχνητὸς βάμβαξ, τεχνητὸν ἔριον, συνθετικὸν καουτσούκ, παντὸς εἶδους τεχνηταὶ ὕλαι, τεχνηταὶ ρητῖναι, συνθετικὰ φάρμακα, συνθετικὴ ἀμμωνία, συνθετικὴ βενζίνη, ἰδοὺ τὰ χαρακτηριστικὰ γνωρίσματα μιᾶς νέας ἐποχῆς, ἰδοὺ οἱ λόγοι, διὰ τοὺς ὁποίους ἡ χρονικὴ περίοδος κατὰ τὴν ὁποίαν ζῶμεν θὰ ὀνομασθῆ ὁ αἰὼν τῆς χημικῆς βιομηχανίας.

## Ο ΧΩΡΟΣ ΤΗΣ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΕΩΣ ΕΙΣ ΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΥΡΓΩΝ ΘΕΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

ὑπὸ ΑΝΤΩΝ. ΓΕΩΡΓΙΟΥ, Χημικοῦ-Μηχανικοῦ  
παρὰ τῆ Α.Ε.Ε.Χ. Χημικῶν Προϊόντων καὶ Λιπασμάτων.

Εἰσῆχθη τῆ 24ῃ Ἰανουαρίου 1938.

Τὸ σύστημα τῶν πύργων παραγωγῆς θεικοῦ ὀξέος τῶν ἐν Πειραιεὶ ἐργοστασίων τῆς Α. Ε. Ἐταιρείας Χημικῶν Προϊόντων καὶ Λιπασμάτων ἀποτελεῖται ἐκ δύο παραλλήλων πύργων Glover, ἐνὸς πύργου παραγωγῆς καὶ τριῶν ἐν σειρᾷ διατεταγμένων πύργων Gay-Lussac. Ὁ συνολικὸς χῶρος παραγωγῆς τοῦ συστήματος, καὶ ὡς τοιοῦτος θεωρεῖται ὁ χῶρος τῶν πύργων ὁ κατεχόμενος ὑπὸ τῆς γομώσεως, εἶναι ἴσος πρὸς 2820 κυβ. μ.

Τὸ ἐν λόγῳ σύστημα ἀνεγερθὲν ἐν ἔτει 1928 ἐπὶ τῆ βάσει σχεδίων τοῦ ἐν Βερολίνῳ τεχνικοῦ Γραφείου Hugo Petersen εἶχε προϋπολογισθῆ διὰ παραγωγὴν 80 τόννων θεικοῦ ὀξέος 60° Baumé ἡμερησίως, ἀντιστοιχούντων πρὸς 25 χγρ. ὀξέος κατὰ κυβ. μέτρον τοῦ τότε χώρου παραγωγῆς.

Ἡ συνεχῶς αὐξουσα κατανάλωσις λιπασμάτων ἐν Ἑλλάδι ἐπέβαλεν ἐν τῇ παρόδῳ τῶν ἐτῶν σειρᾶς μετατροπῶν εἰς τὸ σύστημα, αἵτινες σὺν τῷ χρόνῳ ἠύξησαν τὴν παραγωγὴν τοῦ εἰς τὸ πολλαπλάσιον τῆς ἀρχικῆς.

(\*) Ἀνακοίνωσις πρὸς τὸ ἐν Ἀμβούργῳ συνεληθὸν 3ον Διεθνὲς Συνέδριον τῶν Χημικῶν τῆς Βιομηχανίας ὑπερφωσφορικοῦ.

Τὰ πρὸς τοῦτο ληφθέντα μέτρα, ἦτοι ἡ αὐξήσις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν πυριτοκαμίνων, ἡ μεγέθυνσις τοῦ ἠλεκτροφίλτρου, τῆς διαθεσίμου ψυκτικῆς ἐπιφανείας, ἡ αὐξήσις τοῦ ὄγκου τῶν κυκλοφορούντων ὀξέων καὶ ἐν τέλει τοῦ ὕψους ὀρισμένων πύργων, μέτρα δυνάμενα νὰ χαρακτηρισθῶσιν ὡς καθαρῶς «γεωμετρικῆς» φύσεως, συνεπληρώθησαν διὰ μιᾶς μετατροπῆς, ἡ ὁποία διέκρινεν ἀπὸ ἀπόψεως λειτουργίας τὸ ἐν Πειραιεὶ σύστημα ἀπὸ τὰ ἄλλα ἐν τῷ κόσμῳ ὑπάρχοντα τοιαῦτα.

Πρόκειται περὶ τῆς εἰσαγωγῆς τοῦ καλουμένου χώρου τῆς ἀναγεννήσεως τῶν ἀζωτοξειδίων, περὶ τῆς χρησιμότητος καὶ περὶ τῆς λειτουργίας τοῦ ὁποῖου θὰ ἀσχοληθῶ ἐν ὀλίγοις ἐνταῦθα.

Εἰς τὰ συστήματα τῶν πύργων ἡ ὀξειδωσις τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου γίνεται ἀποκλειστικῶς διὰ τῶν νιτροζῶν. Ἐξ ὅλων τῶν κατὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ θεικοῦ ὀξέος λαμβανουσῶν χώρων ἀντιδράσεων ἡ πλέον εὐαίσθητος ἀλλὰ καὶ ὀλιγότερον τυχοῦσα προσοχῆς ἀντίδρασις εἶναι ἡ ἐπανοξειδωσις ἢ ἡ ἀναγέννησις τῶν ἀζωτοξειδίων ἀπὸ τῆς μορφῆς τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀζώτου NO μέχρι τοῦ NO, NO<sub>2</sub> ἢ N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> τῆς

μορφής δηλ. ύφ' ήν άπορροφώνται τὰ άζωτοξειδια υπό του θειικού οξέος. Η άναγέννησις ρυθμίζεται υπό των έξής όρων :

1) Δέον αύτη νά προχωρή μέχρις έπανοξειδώσεως του ήμίσεος του ποσοϋ του NO.

2) Η ίσορροπία  $NO + O_2 = 2NO_2$  έξαρτάται έκ της θερμοκρασίας, εις τρόπον ώστε κάτω των 130° C νά εύρίσκειται τελείως πρòς τò μέρος του NO<sub>2</sub>.

3) Διά τας κάτω των 130° θερμοκρασίας ή ταχύτης της άναγεννήσεως αύξάνει έφ' όσον πίπτει ή θερμοκρασία· π.χ. ή ταχύτης της έπανοξειδώσεως είναι εις τούς 25° C τρεις φορές μεγαλύτερα της εις 50° C.

4) Η ίδια ταχύτης είναι εύθέως άνάλογος πρòς την περιεκτικότητα εις οξυγόνον και πρòς τò τετράγωνον της περιεκτικότητας εις άζωτοξειδια.

Τò μεγαλύτερον μέρος των έντός των πύργων έλευθερουμένων άζωτοξειδίων άναγεννάνται έντός αυτών τούτων των πύργων παραγωγής, όπου χάρις εις την μεγάλην αυτών πυκνότητα και παρά την έπικρατούσαν ύψηλήν θερμοκρασίαν έπαναπροσλαμβάνονται 80—90 % της όλικης ποσότητας των κατά την καϋσιν του θειώδους έκ της νιτρόζης άναπτυσσομένων άζωτοξειδίων. Διά την έντός των πύργων Gay-Lussac άπορρόφησιν ύπολείπονται όθεν μόνον 10—20 % και μάλιστα τόσον περισσότερα όσον μεγαλειτέρα ή στιγμιαία παραγωγή του συστήματος. Τò ποσοτόν τουτό ύπελογίσασμεν εις τò σύστημα της Έταιρείας Λιπασμάτων διά ήμερησίαν παραγωγήν 100 μέν τόννων θειικού οξέος 60° Βέ εις 11.5 %, διά παραγωγήν δέ 150 τόννων εις 16 %. Λόγω όμως της μικροτέρας πυκνότητας των εις τούς πύργους Gay-Lussac εισερχομένων αερίων άπαιτείται συμφώνως πρòς τούς άνωτέρω όρους της άναγεννήσεως πολύ μακρότερος χρόνος πρòς άποπεράτωσιν ταύτης.

Εις τὰ παλαιά συστήματα θαλάμων οί ύπάρχοντες μεγάλοι κενοί χώροι και ή μικρά κατά κυβικών μέτρον παραγωγή παρείχεν εύνοϊκάς συνθήκας διά την ύπόλοιπον άναγέννησιν. Η άπώλεια ώς έκ τούτου εις νιτρικόν οξϋ ήτο μικρά.

Οί όροι όμως υπό τούς όποιους έργάζονται τὰ συστήματα πύργων, ήτοι ή μεγάλη ταχύτης πορείας των αερίων, οί λόγω πληρώσεως των πύργων διά λίθων μικροί κενοί χώροι, ή συμπύκνωσις μεγάλης παραγωγής κατά κυβικών μέτρον κατέστησαν δυσχερή την άναγέννησιν, διότι δέν έπέτρεπον την έντός του χρονικού πλαισίου, καθ' ό παρέμενε τò άέριον έντός των πύργων Gay-Lussac έπανοξειδωσιν των άζωτοξειδίων.

Αί σκέψεις αυται ήγαγον τόν Hugo Petersen εις την δημιουργίαν του «χώρου άναγεννήσεως» τò πρῶτον εισαχθέντος εις τò έν Πειραιεί έργοστάσιον της Έταιρείας Λιπασμάτων διά μερικης έκκενώσεως των δύο πρώτων πύργων Gay-Lussac. Είναι δέ εύνόητον ότι ό χώρος της άναγεννήσεως δύναται νά εύρίσκειται και έκτός του σώματος των πύργων. Έπειδή ό χώρος οδτος καθιστᾶ δυνατήν την άναγέννησιν εις μικρότερον χρόνον, άντιστρόφως έπιτρέπει την έντατικήν λειτουργίαν των συστημάτων πύργων εις τò πολλαπλάσιον της άρχικης των παραγωγής χωρίς

διά ταύτης ή άπώλεια εις νιτρικόν οξϋ νά υπερβαίνει άνεκτά όρια.

Τούτο όμως έπιτυγχάνεται τότε μόνον όταν αί συνθήκαι άναγεννήσεως έν τῷ έν λόγω χώρῳ, ήτοι ή πυκνότης των άζωτοξειδίων, του οξυγόνου και ή θερμοκρασία είναι αί κατάλληλοι. Διότι άλλως άντι νά έπιφέρη ώφέλειαν εις τò σύστημα βλάπτει τούτο.

Η τήρησις της καταλλήλου πυκνότητος των άζωτοξειδίων έπιτυγχάνεται διά μερικης καύσεως του θειώδους οξέος έντός του 1ου πύργου Gay-Lussac, ή δέ κατάλληλος θερμοκρασία διά άναλόγου ψύξεως, των κυκλοφορουσών νιτροζών.

Όταν ή πυκνότης αύτη είναι άνεπαρκής ή ή θερμοκρασία πολύ ύψηλή, ή άναγέννησις είναι άτελής και μέρος των άζωτοξειδίων διεκφεύγει έκ της επικαπνοδόχου του τελευταίου πύργου άνοξειδωτον ώς NO. Τούναντίον υπό άντιθέτους συνθήκας λαμβάνει χῶραν υπερβολική οξειδωσις των άζωτοξειδίων διαφεύγοντος μέρους τούτων ώς έλευθέρου NO<sub>2</sub> και χρωματίζοντος τὰ τελικά άέρια άναλόγως της ποσότητος τούτου από κιτρίνου μέχρι καστανεύθρου.

Ό κάτωθι πίναξ δεικνύει τὰ άποτελέσματα της λειτουργίας του συστήματος πύργων του Πειραιώς υπό διαφόρους συνθήκας, εις ό,τι άφορᾶ την άπώλειαν εις νιτρικόν οξϋ.

Περίπτωσις	πρώτη	δευτέρα	τρίτη
Ημερησία παραγωγή εις τόννους 60° . . . . .	200	200	150
Κατά κυβ. μ. . . . .	76	76	57
Χρῶμα των αερίων έν τῷ χώρῳ άναγεννήσεως	άσθενῶς κίτρινον	καστανοκίτρινον	ισχυρῶς κίτρινον
Χρῶμα των αερίων της καπνοδόχου . . . . .	λευκόν	έλαφρῶς κίτρινον	έλαφρῶς κίτρινον
*Απώλεια εις HNO <sub>3</sub> 36° Βέ επί % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60° . . .	2,50%	1,50—1,60%	1,1—1,2%
Αύξησις ή έλάττωσις της περιεκτικότητος των νιτροζών των πύργων			
α) παραγωγής . . . . .	+0,30	-0,55	-1,50
β) 1ου Gay-Lussac	+1,10	+1,25	+1,50
γ) 3ου Gay-Lussac	+0,04	+0,06	+0,07

Έκ του άνωτέρω πίνακος έμφαίνεται ότι ό καλύτερος τρόπος έργασίας είναι ό των περιπτώσεων 2 και 3, όποτε ή έλάττωσις της νιτρόζης του πύργου παραγωγής έγγυᾶται διά την έντατικήν λειτουργίαν του χώρου άναγεννήσεως, ώς μαρτυρεί άλλωστε ό ισχυρῶς κίτρινος χρωματισμός των έν αυτῷ αερίων.

Όταν κατ' άρχήν ή άναγέννησις των άζωτοξειδίων βαίνει κανονικῶς, ή έπιβάρυνσις ένός συστήματος πύργων με μεγαλύτεραν παραγωγήν είναι πλέον ζήτημα του τρόπου κυκλοφορίας, της ψύξεως των νιτροζών, του ποσοϋ του κυκλοφορουντος νιτρικού οξέος και της άντιστάσεως των πύργων εις την φοράν των αερίων.

Ηδη καταβάλλονται εις τò έν Πειραιεί έργοστάσιον προσπάθειαι πρòς αύξησιν της παραγωγής του έργοστασίου θειικού οξέος εις 300 τόννους 60° Βέ ήμερησίως, άντιστοίχως πρòς 100 κατά χγρ. κυβικών μέτρον.

# ΜΙΚΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΣ ΝΑΤΡΙΟΥ

Υπό Γ. Π. ΣΚΑΛΟΥ

Εισήχθη τη 9η Φεβρουαρίου 1938.

Ἡ ἐργαστηριακὴ πείρα ἔχει ἀρκούντως ἀποδείξει τὴν ἀνεπάρκειαν τῆς δι' ὑγρᾶς ὁδοῦ ἀνιχνεύσεως τοῦ κατιόντος νατρίου. Αἱ κλασσικαὶ αὐταὶ ἀντιδράσεις εἶναι κυρίως δύο ἦτοι, τὸ κρυσταλλικὸν κίτρινον ἴζημα ὀξεικοῦ οὐρανυλονατρίου τοῦ τύπου  $(\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO.O})\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO.O}))_2$  καὶ τὸ λευκὸν κρυσταλλικὸν ἴζημα ἐξ ὀξίνου πυραντιμονικοῦ νατρίου τοῦ τύπου  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ .

Αἱ ἀνωτέρω ἐνώσεις καὶ δυσκόλως ἐπιτυγχάνονται ὅταν εὐρίσκονται εἰς μικρὰς ποσότητας καὶ εὐκόλως παρεμποδίζονται ἀπὸ συμπαρομαρτούσας ἐνώσεις.

Τὸ πλεονέκτημα δὲ τῆς ἐξόχως εὐαισθήτου καὶ χαρακτηριστικῆς πυροχημικῆς ἀντιδράσεως τοῦ νατρίου, αἴρεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ παρατήρησις ἐπιβάλλεται νὰ γίνεταί εἰς βραχὺν χρόνον, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖ πεπειραμένον παρατηρητὴν.

Ὅταν δὲ πρόκειται περὶ ποσοτήτων ἐλαχίστων καὶ εἰς ποσὸν καὶ εἰς περιεκτικότητα νατρίου ἢ μετὰ βεβαιότητος ἀπόφανσις περὶ αὐτοῦ εἶναι σχεδὸν ἀδύνατος, ἢ δὲ φασματοσκοπικὴ ἀνάλυσις παρουσιάζει τὰ αὐτὰ μετὰ τὴν πυροχημικὴν μειονεκτήματα αἰρομένων ὁμῶς διὰ τοῦ φασματογράφου. Ἡ παρουσία ὁμῶς τούτου δὲν εἶναι ἐφικτὴ εἰς οἰονδήποτε ἀναλυτικὸν ἐργαστήριον.

Αἱ ἀνωτέρω δυσχέρειαι καὶ ἡ ἐπιδίωξις μεγαλύτερας εὐαισθησίας ἤγαγε τοὺς ἐρευνητὰς εἰς τὴν μελέτην τῶν μικροχημικῶν ἀντιδράσεων. Καὶ ἐν προκειμένῳ τὴν σπουδὴν τῶν χαρακτηριστικῶν μικροκρυσταλλικῶν ἰζημάτων (κρυσταλλικὸν σύστημα, χρῶμα κ.λ.), τὰ ὁποῖα μετὰ οὐχὶ μακρὰν ἐργαστηριακὴν πείραν δύνανται τις εὐχερῶς νὰ διαχωρίσῃ.

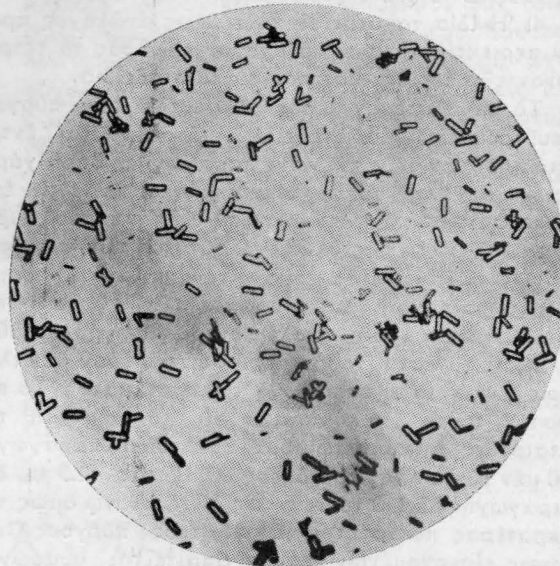
Εἰς τὴν ἔρευναν τῶν μελετῶν αὐτῶν μεγάλως ἐβοήθησεν ἡ εἰσαγωγή, εἰς τὸ καθαρῶς ἀναλυτικὸν ἐργαστήριον, τοῦ μικροσκοπίου τὴν ὁποῖαν ὁ W. Böttger θεωρεῖ ὄντως εὐεργετικὴν.

Ἀκολουθήσαντες εἰς γενικὰς γραμμάς τὸν τρόπον ἐργασίας τοῦ G. Kramer καταλήξαμεν εἰς τὴν αὐτὴν εὐαισθησίαν, χρησιμοποιοῦντες κατὰ τὴν παρατήρησιν τοῦ μικροκρυσταλλικοῦ ἰζήματος μικροτέραν μεγέθυνσιν καὶ βελτιώσαντες τοὺς ὁρους κρυσταλλώσεως.

**Πειραματικὸν μέρος \***). Χρησιμοποιοῦνθέντα διαλύματα: 1) Διάλυμα 1%  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  εἰς 100  $\text{cm}^3$  ὕδατος ὀξεινοθέντος διὰ νιτρικοῦ ὀξέος, 2) θεικὸν ὀξὺ N/2 καὶ 3) 0,01gr.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  εἰς 100  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Φέρομεν μίαν σταγόνα τοῦ διαλύματος τοῦ θεικοῦ νατρίου ἐπὶ κυκλικοῦ πλακιδίου ἐκ χαλαζίου καὶ ξηραίνομεν ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν. Εἰς τὸ αὐτὸ σημεῖον τοῦ πλακιδίου ἐπιστάζομεν μίαν σταγόνα ἐκ τοῦ ὡς ἄνω N/2 διαλύματος νιτρικοῦ βισμούθιου καὶ

μίαν σταγόνα N/2 θεικοῦ ὀξέος ξηραίνοντες ἀκολούθως ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν. Κατὰ τὴν διάμετρον τοῦ πλακιδίου ἐτείναμεν λεπτὸν σύρμα λευκοχρῶσου. Οὕτως οἱ κρύσταλλοι διετάχθησαν περίεξ τοῦ σύρματος. Τὸ πλακίδιον τοποθετεῖται ἐπὶ ἀντικειμενοφόρου πλακῶς καὶ παρατηρεῖται τὸ μικροκρυσ-



\*Εξαγωνικοὶ κρύσταλλοι θεικοῦ νατριοβισμούθιου  
 $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Bi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

σταλλικὸν αὐτὸ ἴζημα ὑπὸ μεγέθυνσιν 120 X διακρίνοντες τοὺς σχηματισθέντας χαρακτηριστικοὺς κρυστάλλους ἐξαγωνικῆς μορφῆς καὶ τῆς χημικῆς συστάσεως:  $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Bi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ἡ εὐαισθησία τῆς ἀνωτέρω ἀντιδράσεως φθάνει μέχρι 0.000004 γρ.

## Βιβλιογραφία.

- 1) Behrens-Kley: Mikrochemische Analyse, Leipzig.
- 2) Böttger: Qualitative Analyse, 1925, Leipzig.
- 3) Böttger: Physikalische Methoden der Analytischen Chemie II Band 1933, Leipzig.
- 4) Emich: Lehrbuch der Mikrochemie, 1926, München.
- 5) Emich: Mikrochemisches Praktikum, 1931, München.
- 6) Feigl: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 1935, Leipzig.
- 7) Geilmann: Bilder zur qualitativen Mikroanalyse, 1934, Leipzig.
- 8) Henrich: Der Gang der qualitativen Analyse, 1931.
- 9) Huysse: Atlas zum Gebrauch bei der mikrochemischen Analyse, 1932, Leiden.
- 10) Kolthoff: Die Massanalyse, 1931.
- 11) Kremer: Mikroanalytische Nachweise Anorganischer Ionen, 1937, Leipzig.
- 12) Pregl: Die quantitative organische Mikroanalyse, 1935.

\* Τὸ πειραματικὸν μέρος τῆς ἐργασίας ἐξετελέσθη εἰς τὸ ἐργαστήριον Φυσικοχημείας, θεωρῶ δὲ καθήκον μου, νὰ εὐχαριστήσω τὸν Διευθυντὴν τοῦ ἐργαστηρίου Καθηγητὴν κ. Γ. Καραγκούνην.



## ΤΟ ΣΙΔΗΡΟΚΥΑΝΙΟΥΧΟΝ ΚΑΛΙΟΝ ΚΑΙ Η ΧΡΗΣΙΣ ΤΟΥ ΕΝ ΤΗ ΟΙΝΟΠΟΙΪΑ

ὑπὸ ΝΙΚΟΛ. ΔΑΡΑΤΣΙΑΝΟΥ, Χημικοῦ,  
Προϊσταμένου τοῦ Κεντρικοῦ Ἐργαστηρίου τῶν Οἰνοποιεῖων Κρήτης

Εἰσήχθη τῇ 28ῃ Φεβρουαρίου 1938.

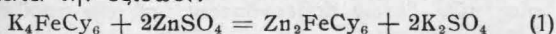
Κατὰ τὴν 13ην Σύνοδον τῆς Ἐπιτροπῆς τοῦ Διεθνοῦς Γραφείου τοῦ οἴνου ἐν Παρισίοις ἐγένετο εὐρεῖα συζήτησις ἐπὶ τῆς χρήσεως τοῦ σιδηροκυανίου καλίου ἐν τῇ οἰνοποιΐᾳ. Τόσον ὁ ἀντιπρόσωπος τοῦ Λουξεμβούργου Bernard Clasen, ὅσον καὶ οἱ Γάλλοι τοιοῦτοι Barthe καὶ Ginestet ἐπιμόνως ὑπεστήριξαν ὅτι ἡ χρῆσις τοῦ προϊόντος τούτου ὡς διαυγαστικοῦ μέσου καθίσταται ἀναγκαία λόγῳ τῶν ἱκανοποιητικῶν ἀποτελεσμάτων, ἅτινα παρέχει καὶ προέτειναν ὅπως ἡ Ἐπιτροπὴ ἐκφράσῃ εὐχὴν καὶ ἐξετασθῇ τὸ ζήτημα ἀπὸ τὰς ἐνδιαφερομένας κυβερνήσεις ὥστε, λαμβανομένων τῶν ἀναγκαίων μέτρων ἐλέγχου καὶ ἐπιβλέψεως, νὰ καταστήθῃ δυνατὸν καὶ ἐπιτραπῇ ἡ ἐλευθέρᾳ χρῆσις τοῦ σιδηροκυανίου καλίου εἰς ἄς χώρας δὲν ἐπιτρέπεται εἰσέτι (Γαλλία, Ἑλβετία, Ἀγγλία κ.λ.).

Πάντως, ἡ Ἑλληνικὴ ἐπὶ τῶν οἴνων Νομοθεσία (Νόμος 3501 ἄρθρ. 2 § α' τῆς 30) 11) 1928 «Περὶ ἐμπορίας τοῦ οἴνου καὶ προστασίας τῆς οἰνοπαραγωγῆς», ἐπιτρέπει τὴν χρῆσιν τούτου, ὁμοίως καὶ ἡ Γερμανικὴ, Αὐστριακὴ καὶ Ἰσπανικὴ Νομοθεσία ὑπὸ ὠρισμένης πάντοτε προϋποθέσεως, ἃς θὰ ἀναφέρωμεν παρακατιόντες.

Τὸ σιδηροκυανίουχον κάλιον χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα ἐν τῇ οἰνοποιΐᾳ εἰς τὰς κάτωθι δύο περιπτώσεις:

α) Ὡς διαυγαστικὸν τοῦ οἴνου μέσον ἐν συνδυασμῷ μετὰ θειικοῦ ψευδαργύρου ὑπὸ τὸ ὄνομα Λούξ Β', τοῦ θειικοῦ ψευδαργύρου φερομένου ὑπὸ τὸ ὄνομα Λούξ Α'.

Ἡ ἐνέργεια αὕτη τῶν χημικῶν τούτων οὐσιῶν ὀφείλεται εἰς τὸ σχηματιζόμενον πηκτωματώδες λευκὸν ἴζημα πιθανῶς ἐκ σιδηροκυανίουχου ψευδαργύρου κατὰ τὴν ἐξίσωσιν



ἴσως ὅμως καὶ ἐξ ἑτέρου συμπλόκου ἁλάτος καθότι αἱ ἐκ τῆς ἐξισώσεως 1 προκύπτουσαι ἀναλογίαι δὲν συμφωνοῦν πρὸς τὰ ἐκ τοῦ πειράματος παραδεδειγμένα, τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖ ἴσας ποσότητας ἐξ ἀμφοτέρων πρὸς τελείαν ἐξουδετέρωσιν τοῦ σιδηροκυανίουχου καλίου.

Αἱ χρησιμοποιούμεναι δόσεις κυμαίνονται ἀπὸ 10-15 γρ. ἀνὰ ἑκατόλιτρον οἴνου ἐξ ἑκάστης τούτων καὶ ἐν συνδυασμῷ πάντοτε μετὰ ζελατίνης.

Ἡ πρακτικὴ τοῦ κολληρίσματος ἀπαιτεῖ ποιὰν τινα τεχνικὴν, δὲν ἀποτελεῖ ὅμως θέμα τοῦ παρόντος.

β) Ὡς μέσον ἀπομακρύνσεως τοῦ ἐν τῷ οἴνῳ περιεχομένου ἐν περισσεῖᾳ σιδήρου. Ὁ οἶνος αὐτός καθ' ἑαυτὸν περιέχει πάντοτε σίδηρον εἰς ἐλάχιστα ποσά. Ἐκτὸς ὅμως τοῦ φυσικῶς ἐνυπάρχοντος δύναται νὰ ἐμπλουτισθῇ εἰς τοιοῦτον καὶ ἀπὸ πολλὰς ἄλλας πηγὰς, ὡς ἀπὸ τὰ μεταλλικὰ ἐξαρτήματα τῶν

δεξαμενῶν, ἀπὸ τὰ μηχανήματα ἐπεξεργασίας τῶν σταφυλῶν, ἀπὸ τὸ τσιμεντοκονίαμα τῶν οἰνοδεξαμενῶν, ἀπὸ τὸν ἐπὶ τῆς σταφυλῆς ἐπικαθήμενον σιδηροῦχον κονιορτὸν, καθὼς καὶ ἀπὸ τοὺς χρησιμοποιούμενους κατὰ τὴν παρασκευὴν τῶν λευκῶν οἴνων φυτικούς ἀνθρακας, τῶν ὁποίων πολλάκις ἡ περιεκτικότης εἰς σίδηρον δὲν εἶναι μικρά.

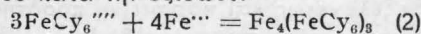
Πλειστάκις παρετηρήσαμεν αὐξησιν τῆς εἰς σίδηρον περιεκτικότητος ἀποχρωματισθέντος οἴνου μέχρι τοῦ σεβαστοῦ ἀριθμοῦ 0,03 ‰, ἧτοι εἰκοσπλασίας τῆς ἀρχικῆς.

Γνωστὰ εἶναι τὰ ἀποτελέσματα τῆς παρουσίας σιδήρου ἐν τῷ οἴνῳ καὶ τὰ θολώματα, τὰ ὁποῖα δύναται νὰ προκαλέσῃ. Ἡ θεραπεία τῶν θολωμάτων τούτων ἢ καὶ ἡ ριζικὴ πρόληψις αὐτῶν, ἀπαιτεῖ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς προκαλούσης αἰτίας, ἧτοι τοῦ σιδήρου. Τὸ χρησιμοποιούμενον κιτρικὸν δξύ (εἰς δόσιν 0,3-0,5 ‰) ὡς μέσον θεραπείας, διαλυτοποιεῖ μὲν τὸν σίδηρον, δὲν τὸν ἀπομακρύνει ὅμως. Πρὸς δὲ ἐπιβαρύνει τὸν οἶνον διὰ δαπάνης οὐχὶ μικρᾶς.

Ἐδεῖ ὅθεν νὰ χρησιμοποιηθῇ ἑτέρα τις χημικὴ οὐσία συγκεντρώνουσα περισσότερα πλεονεκτήματα.

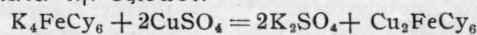
Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὸ σιδηροκυανίουχον κάλιον, ὀφείλομεν νὰ ὁμολογήσωμεν, προσφέρει ἀρίστα ὑπηρεσίας (μέθοδος Moeslinger).

Τὸ σιδηροκυανίουχον κάλιον μετὰ τῶν ἀλάτων τοῦ σιδήρου σχηματίζει ἴζημα κυανοῦν, τὸ κυανοῦν τοῦ Βερολίνου κατὰ τὴν ἐξίσωσιν



τὸ ὁποῖον ὡς ἀδιάλυτον καθιζάνει.

Τοιοτοτρόπως προσδιορίζοντες τὴν εἰς σίδηρον περιεκτικότητα τοῦ οἴνου χρωματομετρικῶς, τῇ βοηθεῖᾳ τριχλωριούχου σιδήρου καὶ θειοκυανικοῦ καλίου, ὑπολογίζομεν τὴν προσθετέαν ποσότητα σιδηροκυανίουχου καλίου ἔχοντες ὑπ' ὄψει ὅτι 1 μέρος σιδήρου ἀπαιτεῖ 3 μέρη ἐκ τούτου πρὸς κατακρήμνισιν. Προτιμότερον ὅμως εἶναι νὰ προβαίνωμεν εἰς τὸν ψηλαφητὴ προσδιορισμὸν τῆς ἀναγκαιούσης ποσότητος σιδηροκυανίουχου καλίου, ἐλέγχοντες τὴν περισσειαν τούτου, μετὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ ἴζηματος, ἐν τῷ διηθήματι διὰ θειικοῦ χαλκοῦ. Παρουσία καὶ ἐλαχίστης ποσότητος σιδηροκυανίουχου καλίου σχηματίζεται κεραμόχρουν ἴζημα ἐκ σιδηροκυανίουχου χαλκοῦ κατὰ τὴν ἐξίσωσιν



Φροντίζομεν ὅμως πάντοτε ἢ ἀντίδρασις τοῦ σιδήρου νὰ εἶναι ἐλαφρῶς θετικὴ. Καθ' ὅμοιον τρόπον ἐλέγχεται καὶ κατὰ τὸ κολληρίσμα ἢ ὑπαρξίς σιδηροκυανίουχου καλίου μὴ ἐξουδετερωθέντος. Τοιοτοτρόπως μεθοδικῶς ἐργαζόμενοι εἶναι ἀδύνατον

νά υποπέσωμεν εις σφάλμα, νά διαφύγη δηλ. ἡμᾶς ποσότης τις σιδηροκυανιούχου καλίου καὶ νά παραμείνη ἐν τῷ οἴνῳ ἀνεξουδετέρωτος.

Ἐπανειλημμένως προέβημεν εἰς ἀνίχνευσιν τοῦτου κατὰ τὴν ἐπίσημον ἀναλυτικὴν μέθοδον ἐπὶ οὕτω κατεργασθέντων οἴνων, πάντοτε ὅμως τὰ ἀποτελέσματα ὑπῆρξαν ἀρνητικά.

Δὲν περιορίζεται ὅμως ἡ δρᾶσις τοῦ σιδηροκυανιούχου καλίου εἰς τὰς δύο προαναφερθείσας περιπτώσεις:

Ἀποδεικνύμενον εἶναι ὅτι ἡ χρῆσις του κατὰ τὴν κατεργασίαν λευκῶν οἴνων σπουδαίως συμβάλλει εἰς τὴν σταθεροποίησιν τούτων καὶ δὴ τῶν δι' ἐμφιάλωσιν προοριζομένων. Ἀπὸ πενταετίας πειραματιζόμενοι ἐπὶ λευκῶν οἴνων τῆς περιφερείας τοῦ νομοῦ Χανίων κατελήξαμεν ἀνεπιφυλάκτως εἰς τὴν χρησιμοποίησιν τοῦτου κατὰ τὴν ὡς ἄνω περίπτωσιν.

Ἡ σταθερότης αὕτη, ἦν, ὡς ἀναφέρομεν, προσδίδει τὸ σιδηροκυανιούχον κάλιον εἰς τοὺς λευκοὺς οἴνους, ἀποδίδεται εἰς τὴν διαύγειαν καὶ τὴν ἀπόχρωσιν αὐτῶν (cristallisés).

Ἐξεταστέον ἤδη ἐὰν τὸ ἄλλας τοῦτο, τὸ ὁποῖον τοιαύτας ὑπηρεσίας προσφέρει εἰς τὸν χημικὸν-οἴνοποιόν, καὶ τὸ ὁποῖον λόγῳ τῆς χημικῆς του συστάσεως τόσας ἀντιδράσεις συναντᾷ διὰ τὴν ἐπικράτησιν τῆς ἐφαρμογῆς του, ὥστε πολλαὶ Κυβερνήσεις νά δισταζοῦν νά τὸ καταστήσουν διὰ νόμου ἐπιτρεπτόν, δύναται τις νά τὸ χρησιμοποίη ἀφόβως διὰ τὴν δημοσίαν υγείαν, τόσον ὅταν χρησιμοποιεῖται ὡς διαυγαστικὸν μετὰ τοῦ θειικοῦ ψευδαργύρου, ὅσον καὶ μόνον κατὰ τὴν ἀποσιδηρώσιν τοῦ οἴνου.

Εἶδομεν ὅτι εἰς ἀμφοτέρας τὰς ὡς ἄνω περιπτώσεις διὰ τῶν λαμβανομένων προφυλάξεων κατὰ τὴν ὑπὸ τῶν χημικῶν χρησιμοποίησιν τοῦ σιδηροκυανιούχου καλίου ἀποκλείεται ἀπολύτως ἡ παραμονὴ ἐν διαλύσει μέρους τοῦτου ἐν τῷ οἴνῳ, ἔστω καὶ ἰχνῶν<sup>1)</sup>. Ἐὰν ὅμως χρησιμοποιηθῇ τοῦτο παρ' ἀνευθύνων ἀνεξελέγκτως καὶ παραμείνη ποσότης τις ἀνεξουδετέρωτος, ποίας συνεπειᾶς θὰ ἔχη;

Τὸ σιδηροκυανιούχον κάλι αὐτὸ καθ' ἑαυτὸ δὲν εἶναι δηλητηριώδες, τούναντίον μάλιστα προϋτάθη ὑπὸ τοῦ δόκτορος Baud ὡς ἀντιπυρετικὸν ὑπὸ τὸ ὄνομα Hydrocyanate de Potasse εἰς μίγμα ἐξ 100 μ. κιτρίνου σιδηροκυανιούχου καλίου καὶ 28 μ. οὐρίας (Dorvault, L' Officine). Δύναται ὅμως νά ληφθῇ καὶ αὐτούσιον εἰς δόσιν 50 γρ. ἄνευ συνεπειῶν (M. Bonnard).

Τὰ προϊόντα ὅμως τῆς διασπάσεως τοῦτου;

Τὸ σιδηροκυανιούχον κάλι, τῇ ἐπιδράσει ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐν θερμῷ, τοῦ τρυγικοῦ ὀξέος καὶ λοιπῶν τοῦ οἴνου ὀξέων, δίδει ὕδροκυάνιον (HCN) (A. F. Holleman Chimie Organique 1930, σελ. 325. Ett. Molinari Chimica Inorganica 1932, σελ. 1307).

Τοῦτο ὅμως, καθ' ὃ ἀσταθὲς εἰς λίαν ἀραιὰ διαλύματα, ἀποσυντίθεται τῇ προσλήψει 2 μορίων ὕδατος πρὸς ἀμμωνίαν καὶ μυρμηκικὸν δὲ κατὰ τὴν ἐξίσωσιν  $\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{HCOOH}$ , τὸ ὁποῖον περαιτέρω ἀποσυντίθεται εἰς CO καὶ ὕδωρ. Τελικῶς

δηλαδὴ δὲν ὑφίσταται ὕδροκυάνιον, ἐπομένως οὐδὲ περίπτωσις δηλητηριάσεως. Δοθέντος μάλιστα ὅτι ἡ θανατηφόρος δόσις τοῦ ὕδροκυανίου ἀρχεται ἀπὸ 0.05 γρ. ἐφ' ἅπαξ ληφθέντα (Τοξικολογία I. Γεωργιάδου, τ. 1, σελ. 423), θὰ ἔπρεπε νά ὑπάρξουν ἐν διαλύσει 0.20 γρ. σιδηροκυανιούχου καλίου εἰς τὸ λίτρον διὰ νά δώσῃ τὴν ἐπικίνδυνον ποσότητα τοῦτου καὶ μετὰ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι δὲν θὰ ἀπεσυνετίθετο περαιτέρω πρὸς μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ὕδωρ καὶ ὁ καταναλωτὴς θὰ ἐλάμβανεν ὀλόκληρον λίτρον οἴνου.

Ὡς ἀνεφέρομεν ὅμως ἤδη, ἡ ἐν χρῆσει δόσις τοῦ σιδηροκυανιούχου καλίου εἶναι μόλις 0,10 γρ. ἀνὰ λίτρον οἴνου, ἦτοι τὸ ἡμισυ τῆς ἐπικινδύνου, ἣτις καὶ πάλιν ἐξ ὀλοκλήρου καθιζάνει. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι καὶ ἂν ἀκόμη τὰ 0,10 γρ. παρέμενον ἀνεξουδετέρωτα, πάλιν περίπτωσιν δηλητηριάσεως δὲν θὰ ἦτο δυνατόν νά ἀντιμετωπίσωμεν. Εἰς τοῦτο ἄλλως τε μᾶς ἐνισχύει καὶ ἡ Ἰσπανικὴ ἐπὶ τῶν οἴνων Νομοθεσία, ἣτις διὰ τοῦ ἀπὸ 26 Μαΐου 1933 Νόμου θεσπίζει ἐν τῇ παραγράφῳ 10 τοῦ ἀρθροῦ 9, ὅτι ἐν τοῖς ἡδυπότοις ἡ παρουσία ὕδροκυανικοῦ ὀξέος ἐλευθέρου ἢ ἠνωμένου δὲν πρέπει νά ὑπερβαίνῃ τὰ 40 χιλιοστόγραμμα ἐν τῷ λίτρῳ.

Ἄς ἐξετάσωμεν ἤδη τὰ προϊόντα τῆς ἐξουδετερώσεως τοῦ σιδηροκυανιούχου καλίου:

Ὡς ἐκ τῶν ἐξισώσεων 1 καὶ 2 ἐμφαίνεται, ταῦτα εἶναι ὁ σιδηροκυανιούχος ψευδάργυρος καὶ τὸ κυανὸν τοῦ Βερολίνου, τὰ ὁποῖα καθιζάνουν καὶ ἀποχωρίζονται διὰ μεταγίσεως τοῦ ὑπερκειμένου οἴνου, ὅστις περαιτέρω διηθεῖται.

Τὰ ἐν διαλύσει εἶναι τὸ θεικὸν κάλι ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀποσιδηρώσεως ἕτερόν τι ἄλλας καλίου μετ' ὀργανικῶν ὀξέων τοῦ οἴνου, σώματα ἀβλαβῆ καὶ φυσικῶς ἐν τῷ οἴνῳ ἐνεχόμενα.

Πράγματι εἰς τοὺς διὰ Colle Lux διαυγασθέντας οἴνους παρετηρήσαμεν αὐξησιν τῶν θεικῶν.

Τὰ ἀνωτέρω ἐκτεθέντα εἶναι ἄρκετὰ διὰ νά καταδείξουν τὸ ἀκίνδυνον τῆς ἐπιστημονικῆς χρησιμοποίησεως τοῦ σιδηροκυανιούχου καλίου, τοῦ ὁποῖου εἰς τὴν ἐπίσημον ἀναγνώρισιν ὡς οἰνολογικῆς οὐσίας, πρέπει νά προβοῦν καὶ αἱ δισταζούσαι ἀκόμη Ὑπηρεσίαι τῶν ξένων Κυβερνήσεων, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν βεβαίως ὅτι θέλουσι θεσπισθῆ διατάξεις ἐξασφαλιζούσαι τὸν ἔλεγχον.

Ἐχομεν ὑπ' ὄψει μας τὴν Νομοθεσίαν τῶν οἴνων τῆς Αὐστρίας, ἣτις διὰ τοῦ ἀπὸ 12.3.1928 Διατάγματος ἐπιτρέπει τὴν χρῆσιν τοῦ σιδηροκυανιούχου καλίου ὑπὸ τοὺς κάτωθι ἀσθηροτάτους ὄρους, οὓς ἐν περιλήψει ἀναφέρομεν:

α') Ἀπαιτεῖται εἰδικὸν πιστοποιητικὸν Κρατικοῦ Χημείου ὅτι ὁ οἶνος δύναται νά διαυγασθῇ διὰ σιδηροκυανιούχου καλίου καὶ τοῦ ὁποῖου ἡ χρησιμοποιηθσομένη ποσότης θὰ καθορίζεται ἐν αὐτῷ.

β') Μετὰ τὸ κολλάρισμα, δεύτερον πιστοποιητικὸν Κρατικοῦ Χημείου ὅτι ὁ οἶνος δὲν περιέχει σιδηροκυανιούχον κάλιον. Ἐν ἡ περιπτώσει εὐρεθῶσι καὶ ἰχνῆ ἐκ τούτου, θ' ἀπορρίπτεται, μὴ ἐπιτρεπομένης τῆς καταναλώσεως αὐτοῦ, ἀλλ' οὐδὲ τῆς ἀποστάξεως ἢ ὀξοποίησεως.

γ') Οἶνοι, οἵτινες ὑπέστησαν κατεργασίαν διὰ

<sup>1)</sup> Ἐργασίαι Καθηγητοῦ Chelles καὶ χημ. μηχαν. Turbet καὶ Dubaquier.

σιδηροκυανιούχου καλίου απαγορεύεται να υποστώσι παστερίωσιν.

Τὰ πιστοποιητικά ταῦτα υποβάλλονται πρὸς τὸν ἀρμόδιον Ἐπιθεωρητὴν τῶν οἰνοποιεῶν καὶ οἰναποθηκῶν.

Τοιαῦται ὁμως διατάξεις θὰ παρεῖλκον, ἀντ' αὐ-

τῶν δὲ θὰ ἦτο ἀρκετὴ διάταξις καθορίζουσα ὅτι ἡ χρῆσις τοῦ σιδηροκυανιούχου καλίου θὰ ἐπιτρέπεται μόνον κατόπιν συνταγῶν χημικοῦ ἢ οἰνολόγου, εἰς δὲν προσεκομίσθη δείγμα τοῦ ὑπὸ κατεργασίαν οἴνου — ὡς πολὺ ὀρθῶς ὀρίζει ἡ Ἑλληνικὴ Νομοθεσία.

## ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ — ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΑΙ ΝΟΣΟΙ

ὑπὸ ΘΕΟΔ. Γ. ΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΥ,  
Τακτικοῦ Καθηγητοῦ τοῦ Πολυτεχνείου.

Εἰσήχθη τῇ 1ῃ Φεβρουαρίου 1938.

**Ἐπαγγελματικὴ δηλητηρίασις διὰ νιτρωδῶν ἀτμῶν.** Αἱ ἐκ νιτρωδῶν ἀτμῶν δηλητηριάσεις, ἢ ὅπως ἄλλως καλοῦνται «ἐπαγγελματικὸς νιτρισμός», ὁσημέραι καθίστανται πολυπληθέστεραι. Οὕτως ἐν Ἠνωμέναις Πολιτείαις, κατὰ τὸ 1916, μόνον ἐν τῇ βιομηχανίᾳ τῶν ἐκρηκτικῶν ὑλῶν, αἱ στατιστικαὶ ἀναφέρουσι 1339 περιπτώσεις, ἐξ ὧν αἱ 28 ὑπῆρξαν θανατηφόροι. Ἐν Γερμανίᾳ ἀπὸ τοῦ 1914 μέχρι τοῦ 1922 ἐσημειώθησαν 24 θάνατοι ἐκ τῆς αὐτῆς ἀφορμῆς, ἐν Ἀγγλίᾳ δὲ, ἀπὸ τοῦ 1914 μέχρι τοῦ 1924 παρετηρήθησαν 137 βαρεῖαι περιπτώσεις.

Οἱ νιτρώδεις ἀτμοὶ συνίστανται κυρίως ἐκ δύο ἀερίων, τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀζώτου ἢ, ὡς ἄλλως καλεῖται, ὀξειδίου τοῦ ἀζώτου καὶ τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ἀζώτου. Τὸ τελευταῖον τοῦτο, εἰς πλοῦσι εἰς ὕδωρ ὄργανα τοῦ ὄργανισμοῦ, π.χ. τὸ αἷμα καὶ τοὺς πνεύμονας, μετατρέπεται εἰς νιτρικὸν καὶ νιτρώδες ὀξύ. Οἱ νιτρώδεις ἀτμοὶ εἶναι γενικῶς ἐπιβλαβεῖς διὰ τὸν ἄνθρωπον. Κατὰ τοὺς Lehmann καὶ Hasigawa, 0,5 χιλιοστόγρ. δὲν δύνανται νὰ ὦσιν ἀνεκτά, παρὰ ἐπ' ἐλάχιστον χρόνον, 0,2 χιλιοστόγρ. δὲ κατὰ λίτρον ἀέρος ἐπιφέρουσιν ἐρεθισμὸν τῶν ἀναπνευστικῶν ὁδῶν. ὑπὸ τὴν δηλητηριώδη ἐπίδρασιν, ἡ ὀξυαιμοσφαιρίνη τοῦ αἵματος μετατρέπεται εἰς ὀξυαζωτοῦχον αἰμοσφαιρίνην, εἶτα εἰς μεθαιμοσφαιρίνην, καὶ ἡ αἱμάτωσις δὲν εἶναι πλέον ἐφικτή. Φαίνεται δὲ ὅτι τὸ διοξειδίου τοῦ ἀζώτου ἐνεργεῖ ἐπὶ τοῦ αἵματος, τὸ δὲ ὑπεροξειδίου πρὸ πάντων ἐπὶ τῶν βρόγχων καὶ τῶν πνευμόνων.

Τὰ ὀξειδία τοῦ ἀζώτου, ἐκτὸς τῆς ἐρεθιστικῆς καὶ διαβρωτικῆς αὐτῶν ἐνεργείας, κέκτηνται καὶ ἀσθενῆ νάρκωτικὴν καὶ ἀναισθητικὴν δύναμιν. Τὰ ἀντανεκτικὰ φαινόμενα, καὶ ἰδίᾳ ὁ βῆξ ἐλαττοῦνται, καὶ ἐπομένως ὁ ἐργάτης, μὴ γνωρίζων τὸν ἐπαπειλοῦντα αὐτὸν κίνδυνον, δύναται οὕτω νὰ εἰσπνεύσῃ σημαντικὴν ποσότητα τοῦ τοξικοῦ ἀερίου. Ὁ εἰδικὸς μελετήσας τὸ ζήτημα τοῦτο A. Feil ἠρεῦνησε τὰς διαφόρους βιομηχανίας, εἰς τὰς ὁποίας οἱ ἐργάται ἐκτίθενται εἰς ἀναπνοὴν νιτρωδῶν ἀτμῶν, τὰς ὁποίας ἀναβιβάζει εἰς τὸν ἀριθμὸν 57, διαιρουμένας εἰς 5 κατηγορίας: α') τὰς παρασκευαζούσας ὀξέα, β') τὰς παρασκευαζούσας χημικὰς ἐνώσεις, ἐχούσας ὡς βάσιν τὸ νιτρικὸν ὀξύ, γ') τὰς χρησιμοποιούσας τὸ νιτρικὸν ὀξύ, δ') τὰς χρησιμοποιούσας νιτρικὰς

ἐνώσεις, ε') τέλος τὰς χρησιμοποιούσας ὕλας περιεχούσας νιτρικὰς ἐνώσεις.

Διάφορα αἷτια προδιαθέτουσιν εἰς τὸν καλούμενον ἐπαγγελματικὸν νιτρισμόν, ὡς π.χ. τὸ προκεχωρηκὸς τῆς ἡλικίας, ἡ φυματίωσις, ὁ ἀλκοολισμὸς· ὅταν δ' ἐπικρατεῖ ὕγρὸς καιρὸς, δι' οὗ καθίσταται δυσχερεστέρα ἡ ἀποβολὴ τῶν ἀτμῶν, ὑποβοηθεῖται ἡ ἐμφάνισις τῶν νοσηρῶν φαινομένων. Ὁ Feil παρετήρησε τὰς διαφόρους νοσηρὰς διαταραχὰς εἶτε ὑπὸ ὀξειαν, εἶτε ὑπὸ χρονίαν μορφήν· μεταξὺ τῶν τελευταίων ὑπῆρξε καὶ περίπτωσις νεκρώσεως τῶν ὀδόντων, ἰδίᾳ τῶν οὐλῶν, ἣτις ἐξειλίχθη ἐντὸς δύο ἔως τριῶν ἔτων, ἀποτέλεσμα τῆς ὁποίας ὑπῆρξεν ἡ βαθμιαία ἐξαφάνισις τῶν ὀδόντων.

Ἡ βιομηχανικὴ προφύλαξις τοῦ ἐπαγγελματικοῦ νιτρισμοῦ συνίσταται εἰς τὸ νὰ ἐπιδιώκηται νὰ μὴ ἀναδίδωνται νιτρώδεις ἀτμοί, διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ἐντελῶς στεγανῶν συσκευῶν καὶ κατασκευῆς εὐάερων καὶ εὐρυχώρων μετ' ἐδάφους ἐκ τσιμέντου ἐργαστηρίων.

Πρὸς ἀποτροπὴν τοῦ ἐκ τῶν νιτρωδῶν ἀτμῶν κινδύνου ὁ ὁποῖος ὑφίσταται ἐν τῇ ἀτμοσφαιρᾷ τῶν ἐργαστηρίων δέον νὰ ἐξετάζηται καὶ παρακολουθῆται ὁ ἐν αὐτοῖς ἀήρ, εἶτε διὰ τῆς φασματοσκοπικῆς μεθόδου Robertson καὶ Napier, ἀπαιτούσης τὴν ἐγκατάστασιν εἰδικῶν συσκευῶν ἀκριβεῖας, εἶτε διὰ τῆς διὰ διφαινυλαμίνης χρωματομετρικῆς μεθόδου Herbert καὶ Heim de Balsac. Διὰ τῆς τελευταίας δυνάμεθα ν' ἀνεύρωμεν 0.0003 χιλιοστόγρ. ὑπεροξειδίου τοῦ ἀζώτου, ἢτοι περίπου 0.0001 κυβ. ἐκ. νιτρωδῶν ἀτμῶν· ἡ μέθοδος ὁμως αὕτη ἔχει τὸ μειονέκτημα νὰ εἶναι εὐαίσθητος εἰς πάντα τὰ ὀξειδωτικὰ μέσα καὶ τότε μόνον δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ὅταν δὲν ὑπάρχωσιν ἕτεροι ὀξειδωτικῆς φύσεως ἀτμοί, ὡς τοῦ χλωρίου, βρωμίου, ἰωδίου, καὶ ὄργανικαὶ οὐσίαι.

Ὡς ἀτομικὴ προφύλαξις συνιστᾶται ὅπως οἱ ἐργάται φέρωσιν εἰδικὴν προσωπίδα ὅταν πρόκειται νὰ ἐργασθῶσιν εἰς ἐργασίας ἐξ ὧν δύνανται νὰ παραχθῶσιν νιτρώδεις ἀτμοί. Συνιστᾶται δὲ εἰς αὐτοὺς νὰ ἐγκαταλείψωσιν ἀμέσως τὴν αἶθουσαν ἐν ἣ τυχὸν ἐχύθη νιτρικὸν ὀξύ καὶ πρὸ πάντων νὰ μὴ ἐπιτεθῶσιν ἐπ' αὐτοῦ πριονίδια, διότι εἶναι δυνατόν νὰ παραχθῆ μέγα ποσὸν νιτρωδῶν ἀτμῶν.

Κατὰ τὴν πρόσληψιν νέων ἐργατῶν δέον οἱτοι

νά υπόκεινται εις αύστηράν Ιατρικήν εξέτασιν πρὸς ἀπομάκρυνσιν ὄλων τῶν ἀσθενικῶν ἢ Ιατρικὴ δ' αὕτη εξέτασις νά ἐπαναλαμβάνηται ἐφ' ὄλων τῶν ἐργατῶν καθ' ἑκάστην τριμηνίαν.

Ἐν Γαλλίᾳ, αἱ ἐκ νιτροδῶν ἀτμῶν προερχόμεναι ἐπαγγελματικαὶ δηλητηριάσεις υπόκεινται εις ὑποχρεωτικὴν δῆλωσιν (Δ. τῆς 19 Φεβρουαρίου 1927 καὶ 16 Νοεμβρίου 1929), ἡ δὲ αἰτουμένη ἀποζημίωσις δὲν ἀναγνωρίζεται ὑπὸ τοῦ νόμου ἐφόσον δὲν παρίσταται ὡς ἐπαγγελματικὴ νόσος· ὁ ἐργάτης δὲν ἔχει τὸ δικαίωμα ἀποζημιώσεως εἰμὴ εἰς περιπτώσιν καθ' ἣν ἡ δηλητηρίασις ἐμφανίζεται ἔχουσα τοὺς χαρακτηριστὰς ἀτυχήματος ἐξ ἐργασίας.

**Ἐπίδρασις τῆς ἐξ ἀμιάντου κόνεως ἐπὶ τῶν πνευμόνων τῶν ἐργατῶν.** Ἡ παρατεταμένη ἐπίδρασις τῆς ἐξ ἀμιάντου κόνεως, κατὰ τὸν Lanza Mc Connel καὶ Fehnel, ἐπιφέρει αὐξησιν τοῦ ἰνώδους ἴστου ἐν τῷ πνεύμονι, ἦν ἐκάλεσεν ἀμιάντωσιν, δυναμένην νά παρατηρηθῇ κατὰ τὴν δι' ἀκτίνων Χ εξέτασιν, ἥτις διαφέρει τῆς σιλικώσεως, καθότι φαίνεται ὅτι εἶναι καλοηθεστέρα, ἀλλὰ συνήθως συνυπάρχει μετὰ καρδιακῆς ὑπερτροφίας. Αἱ ἔρευνοι τῶν συγγραφέων δὲν ἀποδεικνύουσιν ὅτι ἡ ἐνέργεια αὕτη προδιαθέτει εις τὴν φυματίωσιν, ἐνῶ ἀφ' ἑτέρου εις τὰς ὑπ' αὐτῶν παρατηρηθείσας περιπτώσεις δὲν ἐπῆλθεν ἀνικανότης πρὸς ἐργασίαν. Πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ἐπιδράσεως τῆς ἐξ ἀμιάντου κόνεως οἱ ἀνωτέρω συνιστῶσιν: 1ον) τὴν μείωσιν τῆς ἐν τῷ ἀέρι κόνεως τοῦ ἀμιάντου τῶν βιομηχανικῶν καταστημάτων καὶ τὴν ὑποβολὴν εις ἰατρικὴν εξέτασιν τῶν νέων ὑπαλλήλων μετ' ἀκτινοσκοπήσεως τῶν πνευμόνων, ἐπὶ τῷ σκοπῷ τῆς ἀπομακρύνσεως τῶν φυματικῶν ὡς καὶ τῶν προσβεβλημένων ὑπὸ πνευμοκονιώσεως· 2ον) νά ὑποβάλλωνται εις νέαν εξέτασιν ἀνὰ πᾶν δευτερον ἔτος πάντες οἱ εις τὰ ἐργαστᾶσια τῶν ἀμιάντων ἐργαζόμενοι ἐργάται ἐπὶ πλεον δὲ συνιστῶσιν ὡσαύτως ὅπως αἱ ἐνδιαφερόμεναι βιομηχανία μελετήσωσι νέας περιπτώσεις ὡς καὶ τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἀμιαντώσεως ἐπὶ τῆς καρδίας καὶ τῆς κυκλοφορίας.

**Νόσοι τῶν εις βιομηχανικὰ καταστήματα τσιμέντου καὶ τεχνητῶν λίθων ἐργαζομένων ἐργατῶν.** Ὁ Jötten ἐν τῷ εἰς τὸ ΧΙ Διεθνὲς Συνέδριον τῶν δυστυχημάτων καὶ ἐπαγγελματικῶν νόσων ὑποβλήθηντι ὑπ' αὐτοῦ ὑπομνήματι περιγράφει τὰς μελέτας καὶ παρατηρήσεις αὐτοῦ ἐπὶ τῆς ἐπιδράσεως ἦν κέκηνται αἱ βιομηχανικαὶ κόνεις ἐπὶ τῶν ἀναπνευστικῶν ὄργάνων. Οὕτω παρετήρησεν ὅτι μετὰ τὴν εἰσπνοὴν κόνεων τσιμέντου καὶ ἀσβεστούχου λίθου ἐμφανίζονται διαταραχαὶ βραχείας διαρκείας καὶ ἰδίᾳ βρογχίτιδες· δὲν παρετήρησε δὲ περιπτώσεις πνευμονικῆς φυματιώσεως. Αἱ πνευμονοκοκκιάσεις εἶναι σπάνιαι καὶ δὲν παρατηροῦνται παρὰ μετὰ πολλὰ ἔτη· διακρίνονται δὲ ἀκτινολογικῶς τῶν ἐκ τῆς σιλικώσεως (silicose) προερχομένων καὶ δύναται τις νά εἴπῃ ὅτι δὲν ἐπιφέρουσιν ἀνικανότητα πρὸς ἐργασίαν. Εἰς τοὺς ἐργαζομένους εις τοὺς ὀπτοπλίνθους δὲν παρετηρήθησαν παθήσεις τοῦ ἀναπνευστικοῦ συ-

στήματος· τούναντίον δὲ παρετηρήθησαν τοιαῦται εις ἄς περιπτώσεις προστίθεται κατὰ τὴν παρασκευὴν ἄργιλλος, πυριτικὴ ἄμμος ἢ ἀργιλλώδης σχιστόλιθος. Μεταξὺ τῶν ἀναδιδομένων κόνεων κατὰ τὴν παρασκευὴν πυριμάχων ὕλικῶν, ὁ χαλαζίας, τὸ πυρίτιον, ὡς καὶ ἄλλαι τινὲς ὄλαι (dinas, ganister), φαίνονται ὅτι ἔχουσιν ἐπιβλαβὴ ἰδίως ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ πνεύμονος, ἐνῶ ἡ πυριμάχος ἄργιλλος οὐδεμίαν φυματιώδη πάθησιν ἐπιφέρει.

Οἱ Heim de Balsac, Agasse-Lafont καὶ A. Feil παρετήρησαν εις ἀρκετὸν ἀριθμὸν ἐργατῶν ἐργαζομένων εις ἐργαστᾶσια τσιμέντων, ἐμφανιζόμενας δερματικὰς ἐκδηλώσεις, ὡς ψωρίασιν ἐκ τσιμέντου καὶ ἔκζεμα, ἐξελκώσεις τῶν ραγῶν τῶν δακτύλων καὶ ἔλκη. Ἐπίσης παρετηρήθησαν συχνάκις βρογχίτιδες, ὡς καὶ καθ' ὑποτροπὴν ἐπιστάξεις, ἐνῶ ὀφθαλμικαὶ παθήσεις ἐκ τυχαίας ἐκτοξεύσεως κόνεων κ.λ. ὑπῆρξαν ὀλίγαι. Ἐκ δὲ τῶν ἐργατῶν προσβάλλονται συνηθέστερον ἐκεῖνοι, οἱ ὅποιοι ἀσχολοῦνται εις τὴν ἐνσάκκισιν τοῦ τσιμέντου, ὡς καὶ τὴν διαλογὴν τῶν σάκκων. Γενικῶς ὅμως παρατηρεῖται, ὅτι ἐφ' ὅσον βελτιοῦται ἡ τεχνικὴ παρασκευὴ τοῦ τσιμέντου, τόσον μειοῦνται αἱ ἐκ τούτου παρατηρούμεναι παθήσεις.

Κατὰ τὰς ἐπὶ τῆς σιλικώσεως παρατηρήσεις τοῦ Denet-Kravitz μόνον διὰ τῆς ἀκτινογραφίας δυνάμεθα νά παρακολουθῶμεν τὴν νόσον ταύτην κατὰ τὰ ἀρχικὰ αὐτῆς στάδια ἢ δὲ κλινικὴ εξέτασις καὶ ἡ ἀκτινοσκόπησις θεωροῦνται ὑπ' αὐτοῦ ὡς ἀνεπαρκεῖς. Κατ' ἀρχὰς παρατηροῦνται ἀναπτυσσόμεναι σκιεραὶ δέσμαι, αἱ ὅποια ἄρχονται ἐκ σκοτεινοῦ σημείου καὶ προσλαμβάνουσι ριπιδιοειδὲς σχῆμα, ὡς καὶ ἐπαύξεις τῶν φυσικῶν ἀγγειακῶν σκιῶν καὶ βρογχικῶν τοιούτων, ἐνῶ αἱ κορυφαὶ παραμένουσι συνήθως διαφανεῖς. Ἡ δὲ χειροτέρευσις τῆς νοσηρᾶς καταστάσεως δὲν εὐρίσκεται ἐν ἀπολύτῳ σχέσει πρὸς τὸν χρόνον καθ' ὃν τὸ ἄτομον ἐξετέθη εις τὴν ἐπίδρασιν τῆς κόνεως, καθότι φαίνεται ὅτι ἡ ἀτομικὴ προδιάθεσις ἔχει σπουδαίαν σημασίαν. Παρατηρήθη δὲ ἐνίοτε ὅτι ἡ νοσηρὰ κατάστασις ἐξακολουθεῖ τὴν δυσοίωνον αὐτῆς πορείαν, καίτοι ὁ παθὼν ἀπεμακρύνθη ἐκ τοῦ κονιῶδους περιβάλλοντος.

Κατὰ τὸν Denet-Kravitz, εἶναι ἐκτὸς πάσης ἀμφισβητήσεως, ὅτι ἡ σιλίκωσις ἔχει ἰδίαν ἐπίδρασιν. Ἡ δὲ εἰδικὴ αὕτη ἐπίδρασις εἶναι εἰδικῆς φύσεως ἢ παρέχει αὕτη ἰδίαν πορείαν εις προϋπάρχουσαν φυματίωσιν, ἢ κάλλιον ἢ φυματίωσις ἐπιπροστίθεται ὡς ἐπιφανιόμενον εις τὴν σιλίκωσιν. Ὁ ἀνωτέρω δὲν ἐκφράζει σαφῆ γνώμην ἐπὶ τοῦ ζητήματος τούτου, παρατηρεῖ ὅμως ὅτι ἐὰν ἤθελέ τις παραδεχθῆ τὴν τελευταίαν ταύτην ὑπόθεσιν θά ἦτο ὡς νά παραδεχτο ὅτι πάντες οἱ ἐργαζόμενοι εις τὰς ἐκ πυριτίου ὕλας εὐρίσκονται ὑπὸ τὸ κράτος τῆς φυματιώσεως. Ἐν τῇ πράξει, πρέπει τὰ οὕτως ἐκτιθέμενα ἄτομα νά προστατεύωνται διὰ τῶν μᾶλλον γνωστῶν τελειότερων μεθόδων, διὰ μειώσεως τοῦ χρόνου ἐργασίας δι' ἰατρικῆς ἐξετάσεως τῶν ἐκμισθουμένων ἐργατῶν, ὡς καὶ διὰ περιοδικῶν ἀκτινολογικῶν ἐξετάσεων τούτων.

## Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ ΕΙΣ ΤΗΝ ΚΛΩΣΤΟΎΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΝ

Κατά την διάρκειαν της έπεξεργασίας τών ίνών εκ τουλυτών μέχρις έτοιμου ύφασματος, δηλαδή κατά την ύποβολήν τών ίνών εις τόν κλωστούφαντουργικόν έξευγενισμόν, φέρονται αί κλωστικά ύλαι υπό την επίδρασιν διαφορωτάτων διαλυμάτων χημικών ουσιών, χρωστικών κ.λ. όπου λίαν σημαντικά δυνάμεις, αί καλούμεναι έπιφανειακάί ένέργειαι, δέον νά υπερικηθώσιν. Αί περιπτώσεις αὗται, αίτινες είναι γνωσταί ως περιπτώσεις διαβροχής, διέπονται υπό τελείως ώρισμένων νόμων.

Έκ τής τάσεως κάθε ύγρου νά σχηματίζη την κατά τó δυνατόν μικροτέραν έπιφάνειαν — ή έπιφάνεια του ύγρου δύναται νά προσμοιωθῆ πρός έλαστικήν μεμβράνην — δημιουργείται ή έπιφανειακή ή όριακή τάσις τών ύγρων. Έπίσης στερεά σώματα χαρακτηρίζονται υπό όριακής τάσεως έπιφάνειας, ήτις γενικώς είναι μεγαλύτερα τής τών ύγρων. Ός άρχή θεωρείται ότι ή διαβροχή ένός σώματος με ύψηλοτέραν έπιφανειακήν τάσιν έπιτυγχάνεται πάντοτε καμόνον υπό ύγρου με ταπεινοτέραν έπιφανειακήν τάσιν. Έάν εις ύγρόν τι προσθέσωμεν σώμα με μεγαλύτεραν έπιφανειακήν δρασιν, τόν καλούμενον διαβρέκτην. αί ένέργειαι τάσεως του ύγρου χαλαρούνται και αύξάνεται ούτως ή διαβρεκτικότητα του ύγρου.

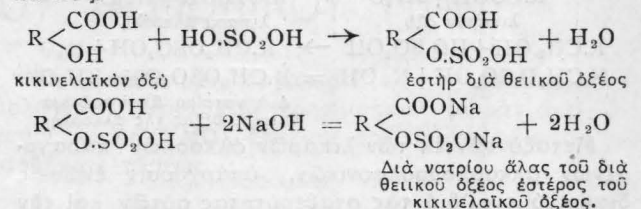
Τήν περίπτωσιν διαβροχής δυνάμεθα νά διατυπώσωμεν ως έξης: 'Η διάταξις τών μορίων σώματος τινος, εύρισκομένου έν αναμίξει μεθ' ύδατος, είναι κατά την έπιφάνειαν τούτου, ώστε αί μεν ένεργοι ομάδες κατευθύνονται πρός τó έξωτερικόν του ύγρου, ένῶ αί άνεργοι τρέπονται κατά την άέριον φάσιν. 'Η διαπίστωσις του γεγονότος τούτου όφειλομένη εις τούς Langmuir και Harkins, έπεξηγεί την διαβρεκτικήν δρασιν του σάπωνος, ως επί παραδείγματι, του πρωτογόνου τούτου διαβρεκτικού μέσου, όστις εκτός τών άπορρυπαντικών και μαλακωτικών του ιδιοτήτων κατέχει άρκετά καλήν διαβρεκτικήν ικανότητα. 'Η εις τόν σάπωνα ύπάρχουσα ένεργός ομάδα είναι ή -COONa, ήτις κέκτηται την τάσιν νά εισέλθη έντός του ύδατος, τó δέ υπόλοιπον τής ρίζης του ύδρογονάνθρακος φέρεται κατά την άέριον φάσιν.



'Η χρησιμοποίησις του σάπωνος ως διαβρεκτικού μέσου μένει περιωρισμένη εις άλκαλικά περιβάλλοντα μόνον. Τά όξέα διασπώσι τούτον άμέσως, εις τó σκληρόν δέ ύδωρ σχηματίζονται οι γνωστοί άδιάλυτοι άσβεστοσάπωνες. Τά προϊόντα ταύτα, έπικαθήμενα επί τών έπεξεργαζόμενων κλωστούφαντουργικών ειδών, δυσχεραίνουνσι σημαντικώς τόν έξευγενισμόν αὐτών. Τό ίδιον συμβαίνει και προκειμένου περι τού τελειωτικού σαπνίσματος ή έπεξεργασίας λευκανθέντων ή βαφέντων ειδών, όπου έπέρχεται ή εμφάνισις ταγγής όσμης, κιτρινίσματος ή άλλαγής του χρωματικού τόνου.

Καλύτερον διαβρεκτικόν μέσον, είναι τó έρυθρόν

τουρκικόν έλαιον, όπερ έχρησιμοποιείτο ως έλαιο-πρόστυμμα κατά την διά τής άλιζαρίνης βαφήν. 'Ο δρών συντελεστής εις τó τουρκικόν έρυθρόν έλαιον είναι ó διά θειικού όξέος έστήρ του κικινελαϊκού όξέος, ó σχηματιζόμενος κατά την έπεξεργασίαν του κικινελαίου διά θειικού όξέος και οδτινος ó όξινος χαρακτήρ άμβλύνεται δι' όλίγου ή περισσοτέρου άλ-κάλεος.



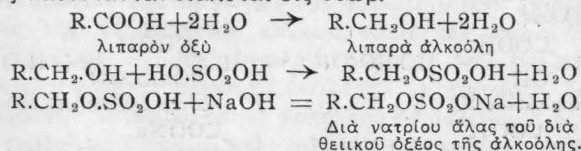
'Εν άντιθέσει πρός τόν σάπωνα παρουσιάζεται τó τουρκικόν έλαιον ως διαβρεκτικόν μέσον, τó όποιον όμως κατέχει ώρισμένη άντοχήν εις άλκαλι. 'Η ηύξημέ-έπιφανειακή δρασιν του τουρκικού έλαιου έπικυρούνηται εκ του γεγονότος, ότι εις τούτο, παρά την καρβοξυλικήν ομάδα, ύπάρχει και μία δευτέρα διαφορική ομάδα, ή σουλφομάς (O.SO<sub>2</sub>OH). 'Ο H. Bertsch <sup>1)</sup> κατέδειξεν ότι ó βαθμός τής ένεργητικότητας τών διαβρεκτικών μέσων είναι έξηρημένος εκ τής χημικής συντάξεως τών διαφορικών ομάδων. Κατά πρώτον έδοκιμάσθη νά έπιτευχθῆ ή αύξησις τής διαβρεκτικής δυνάμεως διά τής δεσμεύσεως μετά μεγαλύτερων ποσών θειικού όξέος οργανικώς ήνωμένου, δηλαδή διά τής αύξήσεως του βαθμού σουλφουρώσεως. Τούτο ήγαγεν εκ του έρυθρού τουρκικού έλαιου πρός ύψηλου βαθμού σουλφουρώσεως προϊόντα ως «Avirol KM» ή «Avirol KM extra» τών όποιων ή διαβρεκτική ικανότητα είναι ηύξημένη σημαντικώς έν συνδυασμῶ με καλās ιδιότητας άντοχής. Τά προϊόντα ταύτα χρησιμοποιούνται ίδίως εις την προεπεξεργασίαν τών ειδών, την βαφήν, την τυποβαφήν και τó φινίρισμα, ως έλαια διαβρεκτικά. Δέν ικανοποιούσιν όμως πλήρως τās άπαιτήσεις άντοχής εις λίαν σκληρά ύδατα, τά σουλφονωμένα ταύτα προϊόντα. Ός αίτια τής ήλαττωμένης άνθεκτικότητας εις τó σκληρόν ύδωρ διέγνωσεν ó H. Bertsch την καρβοξυλικήν ομάδα και εϋρε τόν τρόπον νά την καταστήση άβλαβή. Διά τής έστεροποίησεως τής καρβοξυλικής ομάδος κατέστρεψε την ιδιότητα ταύτης του νά σχηματίζη άλατα μετά γαϊαλκαλίων.

Προϊόν παρασκευασθέν επί τής άνωτέρω βάσεως είναι τó «Avirol AH extra», τó όποιον κατέχει έξαιρετικήν διαβρεκτικήν ικανότητα και συγχρόνως μεγαλύτεραν άνθεκτικότητα, ήτις διά πληθύν έξευγενιστικών πράξεων, έγγυώνται άσφαλή εργασία. Τό «Avirol AH extra» είναι κατάλληλον διά την προκαταρκτικήν διάβρεξιν τών ειδών διά τó άλκαλι-

<sup>1)</sup> H. Bertsch, Melliaud Bd 11/30 371, 779.

κόν βράσιμον (βάμβακος), λεύκανσιν ως και καταληλότατον ως διαβρεκτικόν διά λουτρά βαφής, χρώματα τυποβαφής κολλαριστικά και φινιριστικά παρασκευάσματα. Χαρίζει εις τὰ κλωστούφαντουργικά είδη μαλακήν αφήν, ή όποία τὰ μέγιστα εκτιμάται, ιδίως κατά την διάβρεξιν βάμβακος Μακό, κατά τὸ κολλάρισμα και τὸ φινίρισμα.

Έτερος τρόπος ν' αποφύγωμεν τήν βλαβεράν επιρροήν τής καρβοξυλικής ομάδος, συνίσταται εις τήν ολοκληρωτικήν μετατροπήν ταύτης. Δι' ύψηλης υπό πίεσιν ύδρογονώσεως μετατρέπονται τὰ λιπαρά όξέα εις αλκοόλας, αίτινες πάλιν διά σουλφουρώσεως καθίστανται διαλυταί εις ύδωρ.



Μεταξύ τών εκ τών λιπαρών αλκοολών παραγομένων αλκοολοσουλφονικών, υπάρχουν ενώσεις διακρινόμεναι διά τας σταθερότητας αυτών και την καλήν των διαβρεκτικότητα. Τὰ αλκοολοσουλφονικά έχουσι τὸ προτέρημα νὰ κατέχωσι, παρά την διαβρεκτικήν των δύναμιν και ικανότητα διασπορισμοῦ και έμουλγήσεως, δηλαδή απορρυπαντικές ιδιότητας, αίτινες έλλείπουσιν εκ τών προαναφερθέντων διαβρεκτικῶν μέσων. Ό γνωστός αντιπρόσωπος τής ομάδος ταύτης είναι τὸ «Gardinol». Τὸ βοηθητικόν τούτο μέσον είναι πολύτιμον διαβρεκτικόν, ως κατέχον ισχυράς απορρυπαντικής ικανότητας, τόσο εις λουτρά αλκαλικά, όσον και εις όξινα ή αλατούχα, χρησιμοποιείται δε κατά τὸ πλείστον ως μέσον πλυντικόν και βοηθητικόν τής βαφής. Ός ουδέτερον, ως μη διασπώμενον εις έλεύθερον άλκαλι δηλονότι πλυντικόν μέσον, καθιστᾷ δυνατήν τήν διεξαγωγήν των προστατευτικῶν τής ίνδς ουδέτέρων πλυσιμάτων. Έν συνδασμῷ μετά όργανικῶν όξέων δυνάμεθα νὰ πλύνωμεν και νὰ γνέψωμεν εις λουτρά όξινα. Η άντοχή του εις σκληρά ύδατα, διά τής όποιας διευκολύνεται κατά πολύ ή τελεία εκπλυσis, δρᾷ σταθεροποιητικῶς εις τὸ λουτρόν απορρυπάνσεως κατά την συγχρησιμοποίησιν σάπωνος. Τὸ κατά τας εργασίας με «Gardinol» εις τήν διαβροχήν, πλύσιμον και βαφήν απολαμβανόμενον άβιβάρισμα δέν ύφίσταται ουδεμίαν μεταλλαγήν κατά τήν έναποθήκευσιν των ειδῶν.

Τὰ προτερήματα όμως του «Gardinol» μόνον ως πρὸς τὸ πλύσιμον και τήν διαβροχήν έξυψώνουν τούτο εμφανῶς έναντι τοῦ σάπωνος.

Έν ειδικόν αλκοολοσουλφονικόν με ιδιαιτέρως ύψηλήν διαβρεκτικήν ικανότητα είναι τὸ Florinat UP». Είναι τούτο τυπικόν μέσον διαβροχής εν ψυχρῷ, δι' όλας τας κλωστούφαντουργικές εργασίας έξευγενισμοῦ και άπεδείχθη ιδιαιτέρως κατάλληλον δι' αλκαλικά, ουδέτερα ή όξινα λευκαντικά λουτρά υποχλωριωδῶν αλάτων.

Κλάδος σημαίνων τοῦ κλωστούφαντουργικοῦ έξευγενισμοῦ είναι ὁ μερσερισμός, πρᾶξις ήτις προϋποθέτει ύψηλάς απαιτήσεις εις τὰ κατ' αυτήν χρησιμοποιούμενα διαβρεκτικά μέσα. Έπειδή ένταύθα αί σταθερότητες τών συνήθων διαβρεκτικῶν μέσων δέν

έπαρκουσιν, έπρεπε νὰ δημιουργηθῶσιν ιδιαίτερα διαβρεκτικά μέσα διά τὸν μερσερισμόν. Πολύ καλά αποτελέσματα λαμβάνονται διά τής χρήσεως π. χ. με τὸ Floranit HF, τὸ όποίον είναι συντεθειμένον επί βάσεως κρεσόλης και προκαλεί σημαντικήν αύξισιν τής διαβρεκτικότητας τοῦ ρύμματος μερσερισμοῦ. Τὸ Floranit HF προκαλεί ιδιαιτέρως μεγάλην ρικνωτικήν ενέργειαν τών ρυμμάτων επί τών ίνῶν και είναι εκτός τούτου σταθερόν έναντι σοδούχων ρυμμάτων.

Η άξία ενός διαβρεκτικοῦ μέσου χαρακτηρίζεται, ως εκ τών άνωτέρω συνάγεται, όχι μόνον εκ τών σταθεροτήτων αὐτοῦ εντός τών διαφόρων λουτρῶν, τής προστατευτικής δράσεως επί των ίνῶν, αλλά και εκ τοῦ βαθμοῦ τής διαβρεκτικῆς του ικανότητας. Ός μέτρον τής διαβρεκτικῆς ικανότητας ενός ύγρου δύναται νὰ χρησιμεύση ή μέτρησις τής επιφανειακής τάσεως αὐτοῦ ή μάλλον διαλύματος τοῦ διαβρεκτικοῦ μέσου εις ύδωρ (λουτροῦ διαβροχής). Έπιτυγχάνεται τούτο διά τής μετρήσεως τών σταγόνων διά τοῦ γνωστοῦ σταλαγμομέτρου Traube. Όσον μεγαλύτερος είναι ὁ αριθμός των σταγόνων, τόσο μικρότερα είναι ή επιφανειακή τάσις. Η μέθοδος όμως αύτη δέν παρέχει άρκούντως ικανοποιητικά αποτελέσματα διά την μέτρησιν τής διαβρεκτικότητας τών ύγρῶν. Η μέθοδος Herbig πρὸς έξακριβωσιν τής διαβρεκτικῆς ικανότητας, είναι κατά τούτο έπιτυχστέρα, καθόσον θέτει αὐτὸ τούτο τὸ διαβρεχόμενον ύλικόν υπό παρατήρησιν. Κατά τήν μέθοδον ταύτην μετρεῖται τὸ υπό τοῦ διαβρεχομένου ύλικοῦ προσλαμβανόμενον ποσόν ύγρασίας. Προζυγισθεῖσαι ποσότητες νημάτων έμβαπτίζονται επί ώρισμένον χρονικόν διάστημα εντός τοῦ διαβρεκτικοῦ ύγρου και μετά την φυγοκέντησιν των καθ' ώρισμένον τρόπον προσδιορίζεται ή αύξισis τοῦ βάρους των. Πρακτικώτερα θεωρεῖται ή μέθοδος τοῦ Kraus, καθ' ήν προσμετρεῖται ὁ χρόνος ὁ απαιτούμενος ίνα βυθισθῆ εντός τοῦ δοκιμαζομένου διαβρεκτικοῦ λουτροῦ δεσμῆς εκ βάμβακος Μακό, τεθέντος επί τής επιφανείας τοῦ ύγρου. Αν και εις όλας τας μεθόδους ταύτας δέν λαμβάνεται υπ' όψιν ή επιφανειακή τάσις, ή άπόθησις τοῦ άέρος, τὸ τριχοειδές κ.λ. προσφέρουσιν αὐταί εν τούτοις πολύτιμον βοήθειαν διά την εκτίμησιν ενός διαβρεκτικοῦ μέσου.

Έν βλέμμα εις τὸ πολύκλαδον κεφάλαιον τοῦ κλωστούφαντουργικοῦ έξευγενισμοῦ καθιστᾷ φανερόν, υπό πόσας ποικίλας περιστάσεις, δύναται εν βοηθητικόν μέσον νὰ υποστηρίξη τήν καλήν διεξαγωγήν των διαφόρων επεξεργασιῶν. Κατά τὸ κολλάρισμα, βαφήν, λεύκανσιν, πλύσιμον, γνευσιν (νεροτριβήν), μερσερισμόν, καρβονισμόν κ.λ., όφείλουν τὰ διαβρεκτικά μέσα νὰ επίφέρουν τήν ταχείαν και πλήρη διαβροχήν τοῦ επεξεργαζομένου ύλικοῦ, ως και τήν διεϊσδύσιν των ύγρῶν τής επεξεργασίας εντός αὐτοῦ. Εις τὰ διαβρεκτικά μέσα ανατίθεται ὁ ρόλος, προκειμένων μικτῶν ειδῶν διαφορωτάτων προελεύσεων, νὰ έξομοιωσι τήν συμπεριφορὰν των συνιστώντων διαφόρου φύσεων ίνῶν κατά τήν διαδικασίαν των ποικίλων επεξεργασιῶν τοῦ κλωστούφαντουργικοῦ έξευγενισμοῦ. Διά τών σωμάτων τούτων, με την ισχυράν επιφανειακήν δράσιν, προσκτῶνται κατά την

έξευ  
κά α  
βάμβ  
ποφε  
λουτ  
ώστε  
μαλα  
σεις  
(άλε  
των μ  
δυνα

ΕΛΛ  
Κι  
σεις, γ  
δημία  
Δι  
του 19  
B. Πα  
ως ύδ  
μετάλλ  
Δι  
δοῦς ρ  
σουν  
καταλι  
σώματα  
νώσεις  
Τὸ  
έγκειτο  
ροδίου  
πιέσει  
κόν πυρ  
άμμωνί  
τῷ βενζ  
Έπίσης  
τήν ύδρ  
τήν αντί  
Τοια  
σήμερον  
μόνον ύ  
κώτερον  
λύματα.

ΕΞΕΝΟ  
Ένικ  
στάσεως  
Περιστορά  
Διά τ  
απαιτεί  
ας τοιαύ  
εκτήματ  
και Harp  
αν αντίσ  
μέθοδος  
επιρριμη

έξευγενιστικήν έπεξεργασίαν τών ίνών και οικονομικά ώφέλη. Ούτω π.χ. κατά τόν προκαθαρισμόν του βάμβακος διά της χρήσεως διαβρεκτικών μέσων, αποφεύγεται ή έκ του βρασμού έντός του άλκαλικού λουτρού υπό πίεσιν φθορά του ύλικού, κατά τρόπον ώστε αί ίνες νά διατηρώσι την έλαστικότητα των, τό μαλακόν και την λάμψιν των. Είς πολλάς περιπτώσεις ώς π.χ. κατά τόν μερσερισμόν άνεπεξεργάστου (άλευκάστου) βάμβακος ή κατά την βαφήν ύφασμάτων μικτών μετά έρίου με μικρόν βαθμόν άκαθαρσίας δυνάμεθα χάρις εις την ύψηλήν διαβρεκτικήν δύναμιν

ειδικών προϊόντων νά προβαίνωμεν εις την έπεξεργασίαν άπ' ευθείας έκ της ξηράς καταστάσεως άνευ ιδιαιτέρας τινός προεπεξεργασίας.

Η βιομηχανία τών βοηθητικών κλωστούφαντουργικών μέσων, διδούσα έν καιρώ την μεγάλην σημασίαν τών διαβρεκτικών μέσων διά τόν κλωστούφαντουργικόν έξευγενισμόν, κατώρθωσε νά τελειοποιήση τά διαβρεκτικά μέσα, ώστε ο σύγχρονος έξευγενιστής νά έχη εις χείρας του προϊόντα δυνάμενα νά θεωρηθώσιν ώς ίκανοποιούντα όλας τάς έπιθυμίας του.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

### ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ

**Καταλυτική επίδρασις του ροδίου εις ύδρογονώσεις.** Υπό Κ. Ζέγγελη και Αικ. Στάθη. Πρακτικά Άκαδημίας Άθηνών, 13, Άπρίλιος 1938.

Διά της έργασίας ταύτης κατεδείχθη ότι τό άπό του 1919 παρασκευασθέν υπό τών Κ. Ζέγγελη και Β. Παπακωνσταντίνου κολλοειδές ρόδιον, υπερέχει ώς ύδρογονωτικός καταλύτης τών άλλων ευγενών μετ άλλων λευκοχρόσου και ίριδίου.

Διά της καταλυτικής επίδράσεώς του κολλοειδούς ροδίου επέτυχον οί συγγραφείς νά ύδρογονώσουν όλας τάς συνήθως διά τών άλλων συγγενών καταλυτών ύδρογονουμένας ομάδας σωμάτων ήτοι σώματα της όλεφινικής σειράς, άρωματικές νιτροενώσεις και όργανικές ένώσεις του κυανίου.

Τό κύριον όμως ένδιαφέρον της έργασίας ταύτης έγκειται εις τό ότι επέτυχον διά του κολλοειδούς ροδίου νά ύδρογονώσουν έν συνήθει θερμοκρασία και πίεσει και δη έν ουδέτέρω διαλύματι, τόν βενζολικόν πυρήνα, τόσον έν τη άνιλίνη, ήτις διεσπάσθη πρός άμμωνίαν και έξαυδροβενζόλιον, όσον και έν αυτώ τω βενζολίω, τό όποιον υπέστη πλήρη ύδρογόνωσιν. Έπίσης υπό τάς αυτάς ώς άνω συνθήκας επέτυχον την ύδρογόνωσιν του καρβονυλίου της άκετόνης πρός την αντίστοιχον άλκοολικήν ομάδα.

Τοιαύται ύδρογονώσεις δι' ουδενός τών μέχρι σήμερον γνωστών καταλυτών είχον έπιτευχθή, πλήν μόνον υπό ηύξημένην θερμοκρασίαν και πίεσιν, ειδικώτερον δε έν ισχυρώς όξίνω, άπό όξικου όξεος, διαλύματι.

### ΞΕΝΟΣ ΤΥΠΟΣ

**Ένισχυτής δι' άπαριθμητάς άνευ ύψηλης άντιστάσεως έκροής.** Υπό Καίσαρος Άλεξοπούλου και Σαίτ. Περιστεράκη. Naturwissenschaften, 26, 105 (1938).

Διά την άσφαλή λειτουργίαν τών άπαριθμητών άπαιτείται άντίστασις έκροής 10<sup>9</sup> Ω. Η χρησιμοποίησις τοιαύτης άντιστάσεως συνεπάγεται πολλά μειονεκτήματα. Έσχάτως έδημοσιεύθη υπό τών Neher και Haeger διάταξις έπιτρέπουσα την χρησιμοποίησιν άντιστάσεως έκροής κατά πολύ μικρότερας, ή μέθοδος όμως αύτη είναι έφαρμόσιμος μόνον εις άπαριθμητάς χαμηλών τάσεων.

Έν τη προκειμένη έργασία έκτίθεται νέα συνδεσμολογία, ή όποία, ένω χρησιμοποiei μικράν άντίστασιν έκροής (5 ΜΩ), έφαρμόζεται εις άπαριθμητάς οίασδήποτε τάσεως.

**Περί ένώσεώς τινος διασπώμενης εις καθαράν κατάστασιν εύκόλως υπό την επίδρασιν της ύλης τών τοιχωμάτων.** Υπό S. C. J. Olivier και J. Wit. — Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. 57, 90-94 (1938).

Τό 2-βρωμομέθυλο-ναφθαλίνιον, ζέει κατά Schulze εις 213°/100 mm., και κατά Shoppe εις 180°-182°/20 mm. Κατά τούς συγγραφείς, καθαρόν 2 βρωμομεθυλοναφθαλίνιον δέν δύναται ν' άποσταχθί αναλλοίωτον υπό ήλαττωμένην πίεσιν (14 mm.). Τοúτο ήδη εις θερμοκρασίαν 70° διασπάται ζωηρώς, αναδίδον άτμούς ΗΒr, όταν ή θέρμανσις έκτελείται έντός φιάλης έκ βρομικής ύάλου.

Οί συγγραφείς απέδειξαν ότι τό φαινόμενον τοúτο όφείλεται εις την καταλυτικώς δρώσαν ύλην τών τοιχωμάτων της συσκευής, έντός της όποίας έγένετο ή θέρμανσις.

Τά προϊόντα της διασπάσεως του 2-βρωμομεθυλο-ναφθαλινίου έχουν την αυτήν εκατοστιαίαν σύνθεσιν με τό δι-β-ναφθολο-στιλβένιον ήτοι C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>, λαμβάνονται όμως ως άμορφον σώμα ύψηλου βαθμού πολυμερισμού, παρουσιάζοντος έν τούτοις εις την κατασκευήν του μορίου ώρισμένης κανονικότητας.

Γ. Π. Σ.

**Η ύγιεινή αξία του μεταφωσφορικού νατρίου κατά την πλύσιν τών μαγειρικών σκευών.** — Υπό G. O. Hall και Ch. Schwartz. — Ind. Eng. Chem. 29, 421-424 (1937).

Τά περιέχοντα μεταφωσφορικόν νάτριον άλκαλικά άπολιπαντικά μέσα ένδεικνυνται ώς τά καλύτερα άπό άπόψεως ύγιεινής κατά την πλύσιν μεγάλου άριθμού μαγειρικών σκευών ώς π.χ. εις έστιατόρια. Η άνωτέροτης των δέν συνίσταται εις βακτηριοκτόνον ίκανότητα του μεταφωσφορικού νατρίου, αλλά εις τό γεγονός ότι ή ένωσις αύτη έμποδίζει τόν έπί των μαγειρικών σκευών σχηματισμόν άδιαλύτου ύμένος έξ άλάτων και σαπώνων μετ' άλκαλικών γαιών.

A.A.A.

**Ταχεία και ασφαλής μέθοδος εκτιμήσεως του διαπαστερείωσιν προωρισμένου γάλακτος.** Υπό *E. Vailant*. — *Annales des falsifications et des fraudes*, 29, 162 - 163 (1936).

Το γάλα πήγνυται τη επίδρασει της δεξύτητος και του υπό των διαφόρων μικροβίων έκκρινόμενου φυράματος του lab, ο δε κατά την μέθοδον *Dornic* προσδιορισμός της γαλακτικής δεξύτητος παρέχει άσφαη άποτελέσματα διό τουτο ο συγγραφεύς επρότεινε ιδίαν μέθοδον, δι' ης συνδυάζεται άφ' ενός ο προσδιορισμός του βαθμού της έν ψυχρῶ πήξεως ο όποιος άντιστοιχεί εις τον αριθμόν των δεκάτων κ.έ.  $\frac{1}{10}$  καν. διαλ. θειικού όξέος άντιστοιχούντος προς τό χρησιμοποιούμενον ύγρον *Dornic* όπως επιτευχθῆ ή έντελής πήξις 10 κ. έ. γάλακτος και άφ' ετέρου ο προσδιορισμός του βαθμού της πήξεως καθ' όμοιον τρόπον ως και προηγουμένως άλλ' έπί 10 κ. έ. γάλακτος θερμανθέντων εις 40°. Ο βαθμός του lab παρίσταται έκ της διαφοράς του βαθμού της έν ψυχρῶ πήξεως και του της έν θερμοκρασία 40°.

Έάν ο βαθμός *Dornic* είναι μικρότερος του 16, τό γάλα δέον νά άπορρίπτηται· έάν ο αριθμός *Dornic* κυμαίνεται μεταξύ των αριθμῶν 16 και 20 και έάν ο αριθμός του φυράματος lab κείται πλησίον του μηδενός, τό γάλα είναι πρώτης ποιότητος.

Έάν ο βαθμός δεξύτητος *Dornic* ύπερβαίνει τον αριθμόν 20 ή έάν ο αριθμός του lab αυξάνει, δέον νά συγκριθῶσι τά ληφθέντα άποτελέσματα προς τους προηγουμένως καθορισθέντας αριθμούς δι' έκαστον τρόπον παστερείωσεως. Διά την έν χαμηλή θερμοκρασία παστερείωσιν προστίθεται ο αριθμός 14, εις τον ληφθέντα βαθμόν του lab: έάν τό άθροισμα είναι μικρότερον του βαθμού της πήξεως έν 40°, τό γάλα δύναται νά παστεριωθῆ άφόβως, έν έναντίξ όμως περιπτώσει τό γάλα δέν δύναται νά άνθέξη εις την παστερείωσιν.

Θ. Γ. Σ.

**Χρησιμοποίησις της τεχνητής άκτινεργίας προς θεραπευτικούς σκοπούς.**

Είναι γνωστή ή υπό του ζεύγους *Joliot-Curie* επιτευχθείσα τεχνητή διά μεταστοιχειώσεως παρασκευη βραχυβίων άκτινεργῶν στοιχείων ίσοτόπων, εις την όποιαν ο *Hermit* και ή σχολή του, χρησιμοποιούντες ως πηγήν βομβαρδισμού νετρόνια, έπέτυχον μεταστοιχειώσεις εις τό μεγαλύτερον μέρος των γνωστῶν στοιχείων.

Έκ των τοιούτων στοιχείων τινά, ως τό ραδιονάτριον, είναι άρκετης διάρκειας —  $15 \frac{1}{2}$  ὠρών ήμπεριόδου ζωής — ώστε έκτοτε έγένητο σκέψις εφαρμογής αυτών τόσοσιν μάλλον, καθ' όσον με 2-3 χιλιοστά του γραμμαρίου ραδίου προσβάλλοντα τό βηρύλλιον, δυνάμεθα νά έχωμεν μίαν άνεανον πηγήν νετρονίων και, διά τούτων, μεταστοιχειώσεων.

Οί *Auguste* και *Bernard Lafay* ὄλως τελευταίως έδοκίμασαν νά άκτινεργήσουν πολλά έν χρήσει φάρμακα, ως σκευασίας άρσενικού ή ιωδίου. Επί των πρώτων δέν έλαβον ίκανοποιητικά άποτελέσματα. Τουναντίον τό ιώδιον έδωκε άποτελέσματα πολύ έν-

θαρρυντικά. Έργασθέντες με ιωδιούχον νάτριον εισαγόμενον δι' ένδοφλεβίων ενέσεων επί καρκινωμάτων, έπέτυχον άποτελέσματα άνάλογα προς τά επιτυγχανόμενα με τάς έν χρήσει άκτινοβολίας μεσοθορίου ή θορίου x ή ραδονίου. Αντιθέτως μάλιστα προς ό,τι συμβαίνει με ταύτα, ή χρήσις ραδιο-ιωδίου δέν προκαλεί άλλοιώσεις αξίας λόγου εις τό αίμα.

Δεδομένης της ισχυράς επιδράσεως του ιωδίου επί επιθηλιωμάτων, μετεχειρίσθησαν τό ως άνω παραγόμενον ραδιο-ιώδιον (ίσότοπον) επί των καρκινοπαθῶν κυττάρων, σχηματιζομένης ούτως έν αυτοίς πηγῆς άκτινοβολίας, έξ ὄλοκλήρου σχεδόν έξ άκτίων ν β άποτελουμένης.

Ένῶ δέ όταν χρησιμοποιούν τοιαύτας άκτίνας βαθέως εισχωρούσας έκ των έξω, παρατηρούνται έγκαύματα εις τό δέρμα και τους περι τό πάσχοντα κύτταρα γειτονικούς ιστούς, κατά τον άνω τρόπον ούδέν τοιοῦτον συμβαίνει. Τά άποτελέσματα ύπῆρξαν θεραπευτικῶς άνώτερα των δια των άκτίων x ή γ επιτυγχανόμενων.

Έπί πλέον ή πάσχουσα έστία καθίσταται πηγή άκτινοβολίων και δύναται άριστα ή μέθοδος αύτη νά χρησιμοποιηθῆ προς διάγνωσιν δι' ήλεκτροσκοπίου.

**Ανίχνευσις των βρωμικῶν αλάτων εις τά αλιευρα.**

Αύτη δύναται νά γίνη ποσοτικῶς κατά την μέθοδον *J. Kulman* ως έπεται: Κατά την μετά του χλωροφορμίου άνάμιξιν του άλεύρου, τοῦτο παραμένει έν τη έπιφανεία του ύγρου, ένῶ τό τυχόν ύπάρχον βρωμικόν άλας έναποτιθεται επί του πυθμένος του δοχείου. Προς τοῦτο χρησιμοποιείται ὄρειχάλκινος κυλινδρικός μετά ήμισφαιρικής βάσεως σωλήν μήκους 120 χιλιοστομ. και διαμέτρου 35 χιλιοστομ., έν ᾧ τίθενται 40 γραμμ. άλεύρου, προστίθενται 75 κ. έ. χλωροφορμίου και κεντροφυγείται τό μίγμα επί 5 λεπτά. Αποκοχλιούται ή κυπελλοειδής βάσις και κενούται τό περιεχόμενον της έντός κωνικής φιάλης της έκπλύσεως γινομένης διά χλωροφορμίου, και διηθείται επί ήθμου *Gooch* έξ αμιάντου, ο όποιος έκπλύνεται διά 30-50 κ. έ. χλωροφορμίου. Τά παραμείναντα ύπολείμματα συνενούνται έν ξηρᾷ κωνική φιάλη και διαλύονται μετά προσοχής εις 30 κ. έ. άπεσταγμένου ύδατος, έν οίς προστίθενται μετά ταῦτα 10 κ. έ. διαλύματος ιωδιούχου καλίου 2% και 10 κ. έ. ύδροχλωρικού όξέος (10%), πωματίζεται ή φιάλη και άφίεται έν ήρεμία επί 5 λεπτά. Προστίθενται έν τῶ διαλύματι 5 κ. έ. διαλύματος άμόλου, και όγκομετρεῖται διά διαλύματος ύποθειώδους νατρίου και τελικῶς προσδιορίζεται διά διαλύματος ιωδίου 0,01 N. Έν κ. έ. ύποθειώδους νατρίου 0,01 N άντιστοιχεί προς 0,005 γραμμ. βρωμικῶ καλίου δι' 100 γραμμ. άλεύρου. Εις τά περιέχοντα ιωδικά ή ύπερθειικά άλατα αλιευρα, τά δύο ταῦτα προϊόντα δέον νά καθορισθῶσι κατ'ιδίαν, λαμβανομένων προς τοῦτο ποσοτήτων τινῶν έκ του διαλύματος. Επί πλέον όμως δέον τό βρωμικόν κάλιον πρό του ποσοτικού αυτου προσδιορισμοῦ, νά άναζητηται ποιοτικῶς

Θ. Γ. Σ.