

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή: Κ. Γ. Μακρής, Π. Δ. Μόσχος, Α. Δ. Σαραντίτης, Α. Α. Γιαννέπουλος, Δ. Α. Καραθανάσης

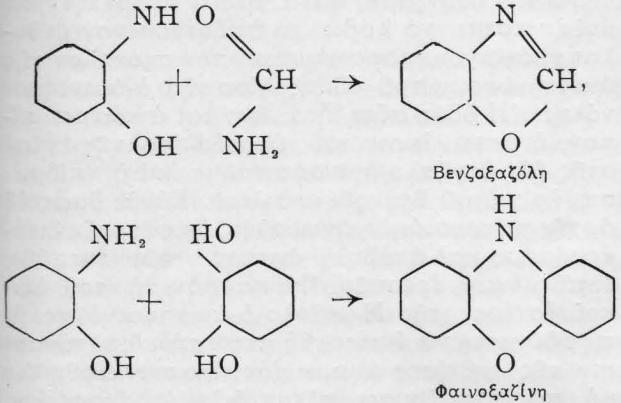
## ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΙΝΑ ΤΗΣ Ο-ΑΜΙΝΟΦΑΙΝΟΛΗΣ\*

ὑπό Α. ΓΑΛΑΤΗ, χημικοῦ, Τεχνικοῦ Συμβούλου τοῦ Ναυτικοῦ Χημείου.

Εἰσήχθη τῇ 23ῃ Δεκεμβρίου 1938.

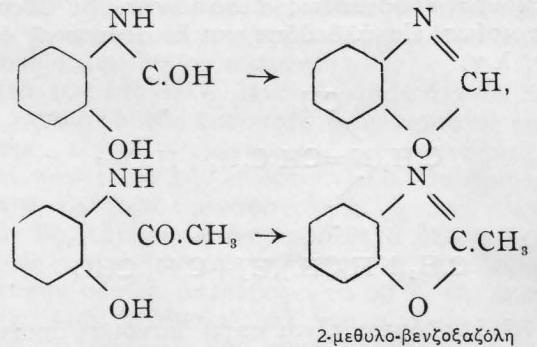
Αἱ ἄμινοφαινόλαι εἶναι ἐνώσεις ἐπαμφοτερίζουσαι. Μετέχουν τόσον τῆς φαινόλης ὅσον καὶ τῆς ἀμίνης. Ὑπὸ τὴν ἀπλουστέραν τῶν μορφῶν εἶναι τρεῖς, ὅπως προβλέπει ἡ θεωρία, ἡ ὀρθο-, ἡ μετα- καὶ ἡ παρα-ἄμινοφαινόλη.

Ἡ ὀρθο-ἄμινοφαινόλη ἔχει τοῦτο τὸ χαρακτηριστικὸν ἀπέναντι τῶν ἄλλων δύο ἰσομερῶν, τῆς μετα-καὶ τῆς παρα-ἄμινοφαινόλης, ὅτι ἔχει τὴν τάσιν, ἀνεξαρτήτως τῶν ἀντιδράσεων τῶν ὀφειλομένων εἰς τὴν παρουσίαν ἐν τῷ βενζολικῷ πυρῆνι τοῦ ὕδροξυλίου καὶ τῆς ἀμινομάδος, νὰ σχηματίζη μετ' ἄλλων ὀργανικῶν μορίων προϊόντα συμπεκνώσεως διὰ τῆς συμμετοχῆς ἀμφοτέρων τῶν ἀνωτέρω ἐνεργῶν οὐμάδων. Τὰ φαινόμενα ταῦτα παρατηρήθησαν τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Ladenburg τῷ 1876, ἐν συνεχείᾳ τῆς ὑπ' αὐτοῦ γενομένης ἀνακαλύψεως ἀναλόγου συμπεριφορᾶς τῆς ὀρθο-φαινυλενοδιαμίνης (1875). Αἱ ἐκ τῆς ὀ-ἄμινοφαινόλης προκύπτουσαι ἐνώσεις εἶναι κυκλικαί, καὶ δι' ἑτεροκυκλικαί, ὁ δὲ νέος σχηματιζόμενος πυρῆν, ὁ περιέχων τὸ ἄζωτον καὶ τὸ ὀξυγόνον, πενταμελὴς ἢ ἑξαμελὴς. Οὕτω λ.χ., διὰ νὰ λάβωμεν τὰς ἀπλουστέρας περιπτώσεις, δι' ἐπιδράσεως φορμαμίδης (H CO. NH<sub>2</sub>) ἐπὶ ὀ-ἄμινοφαινόλης παράγεται ἡ βενζοξαζόλη, δι' ἐπιδράσεως πυροκατεχίνης ἢ φαινοξαζίνης:



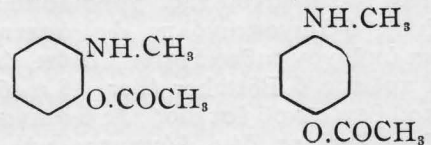
Ἡ τάσις αὕτη πρὸς σχηματισμὸν ἑτεροκυκλικῶν ἐνώσεων δὲν περιορίζεται εἰς τὴν ἀμινο-

φαινόλην αὐτὴν καθ' ἑαυτὴν, ἀλλ' ἐκτείνεται καὶ εἰς τὰ παράγωγά της, ἀρκεῖ νὰ πληροῦνται αἱ ἀπαιτούμεναι προϋποθέσεις διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ νέου πυρῆνος. Οὕτω λ.χ. ἡ Ν φορμυλο-ἄμινοφαινόλη ἀποσταζομένη δίδει τὴν ἀνωτέρω μνημονευθεῖσαν βενζοξαζόλην, ἡ Ν-ἄκετυλο-ἄμινοφαινόλη τὴν 2-μεθυλο βενζοξαζόλην κ.ο.κ.



Ἐνδιαφέρουσιν περίπτωσιν τοιαύτης ἐνδομοριακῆς συμπεκνώσεως παραγωγῆς τῆς ὀ-ἄμινοφαινόλης καὶ παραγωγῆς ἐξ αὐτοῦ ἑτεροκυκλικῆς ἐνώσεως, περίπτωσιν ἣτις ὑπῆρξε καὶ ἡ ἀφαιτηρία τῶν ἐν τῇ παρουσίᾳ διαλέξει ἐκτιθεμένων ἐρευνῶν, συνήνητσα ἐν τῇ προσπαθείᾳ μου νὰ μεταφέρω εἰς τὴν σειρὰν ὀρθο ἀντιδράσεις τινὰς, τὰς ὁποίας εἶχον μελετήσει εἰς τὴν σειρὰν τῆς παρα-ἄμινοφαινόλης καὶ αἱ ὁποῖαι εἶναι δημοσιευμένοι εἰς τὰ πρακτικὰ τῆς Γερμανικῆς Χημικῆς Ἐταιρείας καὶ ἐν μέρει εἰς τὰ Πρακτικὰ τῆς Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν.

Συγκεκριμένως ἐπεδίωκον νὰ παρασκευάσω τὸν ὀξικὸν ἐστέρα τῆς Ν-μεθυλο-ὀ-ἄμινοφαινόλης καθ' ὃν τρόπον εἶχον παρασκευάσει τὸν ἀνάλογον ἐστέρα τῆς σειρᾶς παρα (Ber. 60, σ. 1399 καὶ Ἀκαδ. Ἀθ. 1927 σ. 27).

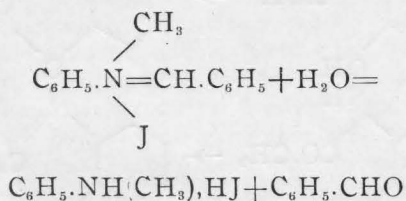


Τὸ νὰ μεθυλιώσῃ κανεῖς μίαν πρωτοταγῆ ἀμίνην εἰς ὠρισμένον βαθμὸν δὲν εἶναι πάντοτε εὐκόλον. Διότι αἱ συνήθεις μέθοδοι ἀλκυλιώσεως δίδουν ὄλας τὰς βαθμίδας μέχρι καὶ αὐ-

\*) Ὁμιλία ἀφορῶσα ἰδίᾳς ἐρέυνας τοῦ ὀμιλητοῦ γενομένη κατὰ τὴν 97ην συνάθροισιν τῶν ὀμιλιῶν Χημείας καὶ Φυσικῆς εἰς τὸ μικρὸν ἀμφιθέατρον τοῦ Χημείου.

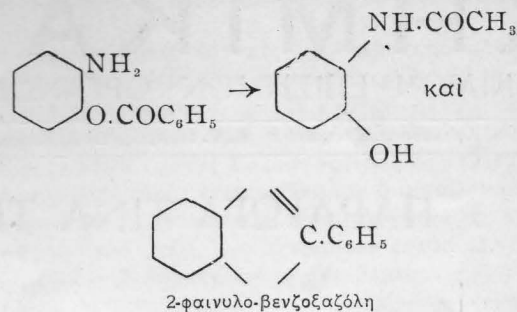
των των άμμωνιακών βάσεων. Δύναται τις βεβαίως να ρυθμίση την αντίδρασιν ώστε να ευνοήση ώρισμένον στάδιον, αλλά πάντως τα προϊόντα πρέπει να χωρισθούν και συνεπώς αι άποδόσεις σπανίως είναι καλαί.

Εσκέφθην λοιπόν να εφαρμόσω μίαν γενικήν μέθοδον άλκυλιώσεως πρωτοταγών άμινών, ή όποία δίδει άποκλειστικώς την δευτεροταγή άμίνην. Είναι ή μέθοδος Decker (A 395, σ. 362 [1912]). Ός γνωστόν, αι πρωτοταγείς άρωματικάί άμίναι έχουν την ιδιότητα να συμπυκνούνται μετ' άρωματικών άλδευδών και να σχηματίζουν τας λεγομένας άνίλας. Λ. χ. έξ άνιλίνης και βενζαλδεύδης παράγεται ή βενζαλανιλίνη  $C_6H_5N:CH.C_6H_5$ . Ό Decker παρετήρησεν ότι υπό ώρισμένας προϋποθέσεις, ως λ. χ. άπόλυτον άπουσίαν ύδατος, αι άνίλαι έχουν την ιδιότητα να προσλαμβάνουν έν μόριον άλκυλαλογονιδίου και να σχηματίζουν μετ' αύτου τεταρτοταγή άλατα, ότι δέ τα τεταρτοταγή ταύτα προϊόντα προσθέσεως διασπώνται δι' ύδατος άκαριαίως εις άλδευδην και δευτεροταγή άμίνην, λ. χ.



Αί άποδόσεις είναι κατά κανόνα άρισται. Εις την προκειμένην περίπτωσιν άνεχώρησα έκ της όξικης βενζαλο-π-άμινοφαινόλης, την όποιαν παρεσκεύασα ειδικώς πρός τοϋτο έκ της γνωστής άνίλης της π-άμινοφαινόλης και έλαβον πράγματι τόν όξικόν έστέρα της Ν-μεθυλο-π-άμινοφαινόλης, Αντί μεθυλιωδιδίου έ χρησιμοποίησα έπιτυχώς τόν θεικόν μεθύλιον, τόν όποϊον έχει τόν προσόν να ζέη εις ύψηλήν θερμοκρασίαν και να δύναται συνεπώς να χρησιμοποιηθί εις άνοικτά δοχεΐα. Διά να παρασκευάσω την άνάλογον ένωσιν της σειρᾶς όρθο, ώφειλον κανονικώς να άναχωρήσω έκ του όξικου έστέρου της ό-άμινοφαινόλης, τόν όποϊον να συμπυκνώσω με βενζαλδευδην, ή να άκετυλιώσω τόν ύδροξυλίον της γνωστής βενζαλο ό-άμινοφαινόλης και να επιδράσω επ' αύτου με θεικόν μεθύλιον.

Περί του δυνατου της χρησιμοποίησεως της Ο-όξικης ό-άμινοφαινόλης ως άφετηρίας έλάχιστα ύπῆρχον πιθανότητες. Διότι, ως παρετήρησε πρώτος ό Böttcher (Ber. 16 σ. 629 (1883)), επί του βενζοϊκου έστέρου της ό-άμινοφαινόλης, τοιοϋτοι έστέρου δέν δύνανται να ύπάρξουν αλλά μεταλλάσσονται άμα τῆ παραγωγῆ των εις Ν-άκυλο-παράγωγα, των όποιων μέρος ύφίσταται συγχρόνως άφυδάτωσιν, έξ ης προκύπτει ή σχετική βενζοξαζόλη, λ. χ.



Όχι ήττον, επειδή έν τῷ αίθυλανθρακικῷ έστέρι της άμινοφαινόλης ύπάρχει παράδειγμα (Ber. 33, σ. 199 (1900)) έστέρου ύφισταμένου σχετικώς βραδέως την μεταλλαγῆν ταύτην, επείχρησα να άναγάγω την όξικῆν ό-νιτροφαινόλην τόσον διά των συνήθων όσον και δι' έξαιρετικώς ήπίων μέσων. Άλλ' εις μάτην έξετέλεσα την άναγωγῆν με κόνιν ψευδαργύρου παρουσία χλωριούχου άσβεστίου εις χαμηλήν θερμοκρασίαν ή με ένεργόν (έφυδραργυρωμένον) άργίλλιον έν αίθερικῷ ή άλκοολικῷ διαλύματι, διότι ουδέ ίχνος του ζητουμένου έστέρου παρετήρησα, αλλά μόνον τόν μίγμα Ν-άκετυλο-άμινοφαινόλης και 2-μεθυλοβενζοξαζόλης ένεφανίζετο 'Επ' εύκαιρία μάλιστα των δοκιμών τούτων παρεσκεύασα την όξικῆν ό-νιτροφαινόλην ουχι δι' επιδράσεως άκετυλοχλωριδίου επί νιτροφαινικού νατρίου, ως έν τῆ βιβλιογραφία έκτίθεται, αλλά διά της τόσον έν χρήσει σήμερα μεθόδου άκετυλιώσεως των φαινολικών ύδροξυλίων δι' όξικου άνυδρίτου, έκαθάρισα δέ και τόν ληφθέντα έστέρα δι' άπλουστάτου τρόπου, όστις άνευ πολλών χειρισμών έξασφαλίζει την πλήρη άπαλλαγῆν του από ένδεχόμενον ύπόλοιπον της πρώτης ύλης.

Πεισθεις περί του άδυνάτου της παρασκευῆς του έν λόγω έστέρου, άπεφάσισα να ακολουθήσω την όδόν, ήτις κατά πάσαν πρόβλεψιν θα μοι επέτρεπε να λάβω τόν επιζητούμενον μεθυλοπαράγωγον, παρακάμπτων τόν σκόπελον της άκετυλίωσεως του ύδροξυλίου της ό-άμινοφαινόλης. Η όδός αύτη ήτο, ως και άνωτέρω είπον, ή άκετυλίωσις του ύδροξυλίου της γνωστής ήδη βενζαλο-άμινοφαινόλης και ή επίδρασις επ' αύτου θεικου μεθυλίου. Εϋθύς όμως έξ αρχῆς παρουσιάσθη άνωμαλία, ήτις έχρηζε διευκρινίσεως και απέβη ή άφετηρία των ένταϋθα έκτιθεμένων έρευνών. Η παρασκευῆ του όξικου έστέρου της Ν-μεθυλο-ό-άμινοφαινόλης, ήτις ήδύνατο να έπιτευχθί μετ' την διαλεύκανσιν της ρηθείσης άνωμαλίας, έγκατελείφθη ως μη παρουσιάζουσα πλέον δι' έμέ ένδιαφέρον.

Πρός εύκολώτεραν κατανόησιν των έπομένων είναι σκόπιμον να αφιερώσωμεν όλίγας λέξεις εις τας άνίλας των άμινοφαινολών και ιδίως εις την συμπεριφοράν των άπέναντι των άνοργάνων όξέων. Αί άνίλαι παράγονται συνήθως εύκολώτατα, είτε δι' ήπιας θερμάνσεως της άμι-

της μετά της άλδεύδης παρουσία ολίγου πυκνού όξεος ή και άνευ όξεος, είτε και δι' άπλης αναμίξεως των άλκοολικών διαλυμάτων, ώς συμβαίνει λ. χ. εις την περίπτωσιν των δύο άμινοφαινόλων όρθο και παρα. Είναι σώματα άνοικτοκίτρινα, άριστα κρυσταλλούμενα αλλά έξαιρετικώς ευαίσθητα εις την επίδρασιν άραιών άνοργάνων όξεων, υπό των όποιων σχάζονται αύτοστιγμει εις τά συστατικά των. Μετά πυκνών άνοργάνων όξεων σχηματίζουν ζωηρώς κίτρινα άλατα, τά όποια έρχόμενα εις έπαφήν μεθ' ύδατος ύδρολύονται άμέσως και συγχρόνως σχάζονται εις τά συστατικά των. Τά άλατα ταύτα εις περιπτώσεις τινάς είναι σταθερά, εις άλλας όχι. Έκ των παρ' έμοι μελετηθεισών άνιλών των άμινοφαινόλων τó ύδροχλωρικόν άλας του όξικού έστέρος της βενζαλο-π-άμινοφαινόλης είναι τόσοσ σταθερόν, ώστε διαλύεται εις θερμόν ύδροχλωρικόν όξύ 20% με ζωηρόν κίτρινον χρώμα, τó δέ διάλυμα άποθέτει κατά την ψύξιν πυκνόν ίζημα έκ λεμονοχρόων βελονών του ύδροχλωρικού άλατος. Τó δέ ύδροχλωρικόν άλας της άνίλης της έλευθέρας π-άμινοφαινόλης δύναται κάλλιστα νά χρησιμεύση και διά την άνάκτησιν της π-άμινοφαινόλης έξ άραιών διαλυμάτων των άλάτων της. Άρκει πρός τούτο νά έξουδετερώσωμεν τó διάλυμα ώς πρός τόν χάρτην του Κόγκου (άν ύπάρχη περισσεια άνοργάνου όξεος), νά ψύξωμεν εις 0°, νά κορέσωμεν δι' άλατος και νά άναταράξωμεν επί 4-5 ώρας με την άπαιτούμενην ποσότητα βενζαλδεύδης, ίνα έπιτύχωμεν όλικήν άπόθεσιν της άνίλης υπό μορφήν του κιτρίνου ύδροχλωρικού της άλατος. Διηθοϋντες, πλύνοντες με διάλυμα άλατος και διασπώντες διά σόδας λαμβάνομεν την βενζαλο-άμινοφαινόλην εις άπόδοσιν, ήτις, και άν άναχωρήσωμεν έκ διαλύματος 5% ύδροχλωρικού άλατος, άνέρχεται εις 95% της θεωρητικής (ώς προϊόν άπηλλαγμένον τέφρας).

Αντιθέτως τó αντίστοιχον πείραμα με την ύδροχλωρικήν ό-άμινοφαινόλην ουδέν άποτέλεσμα δίδει, διότι ή άνιλίνη αύτη είναι πολύ ευπαθεστέρα της π-ένώσεως άπέναντι των όξεων.

Ίνα επανέλθωμεν εις τó θέμα μας, ή άνωμαλία ήτις έδωκεν άφορμήν εις την παρούσαν μελέτην παρουσιάζεται κατά την επίδρασιν όξικού άνυδρίτου επί της βενζαλο-ό-άμινοφαινόλης έν θερμώ. Αντί δηλαδή νά λάβω κρυσταλλικήν ούσίαν με χαμηλόν σημείον τήξεως, έξόχως εύπαθη εις τά άραιά όξέα και γενικώς δεικνύουσιν τάς άντιδράσεις των άνιλών, έλάμβανον λευκήν ούσίαν τηκομένην εις 98°,5, ήτις, ένώ είχε την έκατοστιαίαν σύνθεσιν του ζητούμένου έστέρος και έδιδε τά αύτά προϊόντα διασπάσεως μετ' όξεων και άλκαλίων, τά όποια ώφειλε νά δίδη ούτος, ήτοι βενζαλδεϋδην, άκετυλοαμινοφαινόλην και μεθυλοβενζοξαζόλην, έν τούτοις έδεικνυεν άνώμαλον συμπεριφοράν, ήτοι μόνον κατόπιν ζέσεως μετ' ό-

ξεων και άλκαλίων διεσπάτο, δέν έσχημάτιζε μετά πυκνών όξεων ζωηρώς κίτρινα άλατα και δέν προσελάμβανεν άλκυλαλογονίδια.

Την ούσίαν ταύτην είχαν ήδη άνά χειρας οι Bell και Kenyon (J. Chem. Soc. 1926, σελ. 1893), αλλά την έξέλαβον ώς τόν ύπ' αύτών επίσης άναζητούμενον όξικόν έστέρα, παραπλανηθέντες προφανώς έκ της ταυτότητος της έκατοστιαίας συνθέσεως και των προϊόντων διασπάσεως. Παραδόξως ό Bell επίδράσας βραδύτερον (J. Chem. Soc. 1930, σελ. 1980-87) επί βενζαλο-άμινοφαινόλης διά τολουολο-σουλφο-χλωριδίου έν πυριδίην έλαβεν άνάλογον προϊόν και έδωκεν αύτῶ τόν όρθόν συντακτικόν τύπον. Δέν ήδυνήθην όμως νά έξακριβώσω ποϋ έστηρίχθη, διότι ή μὲν πρωτότυπος έργασία του δέν μοϋ είναι προσιτή, ή δέ περίληψις έν τῶ Chemisches Zentralblatt άναφέρει άπλως τó γεγονός. Δέν είναι όμως πιθανόν νά έμελέτησε τόν μηχανισμόν της άντιδράσεως, διότι ή περίληψις θά τó άνέφερεν, ώς έγένετο προκειμένου περι της ίδικής μου δημοσιεύσεως.

Κατά τας επανειλημμένας δοκιμάς άκετυλίωσης εις διαφόρους έκάστοτε θερμοκρασίας και χρόνους είχαν παρατηρήσει ότι όσονδήποτε και άν παρέτεινα την επίδρασιν του άνυδρίτου επί της βενζαλο-άμινοφαινόλης, ή άν έθέρμαιον ύψηλότερον ή άν προσέθετα όξικόν νάτριον εις τόν άνυδρίτην, ουδέποτε ή άπόδοσις εις λευκήν ούσίαν υπερέβαινε τά 50% της θεωρητικής, ένώ αντιθέτως, άν άφηνα τόν άνυδρίτην νά επίδραση εις την συνήθη θερμοκρασίαν, ίχνη μόνον της λευκής ούσίας παρήγοντο. Κατά δέ την διάσπασιν του προϊόντος άντιδράσεως έν θερμῶ διά ψυχρού άραιού όξεος, εύρισκα πάντοτε πλην της στερεάς λευκής ούσίας, βενζαλδεϋδην, άκετυλοαμινοφαινόλην και μεθυλοβενζοξαζόλην, ήτοι τά κανονικά προϊόντα διασπάσεως του ζητούμένου άκετυλοπαραγώγου του όποιου συνεπῶς ή παρουσία έν τῶ μίγματι άπεδεικνύετο. Τó γεγονός ότι ή άπόδοσις εις λευκήν ούσίαν δέν υπερέβαινε τά 50% όσον και άν έθέρμαινα και ότι τó προϊόν της άκετυλίωσης έν ψυχρῶ άπαλλασσόμενον προσεκτικά του άνυδρίτου, θερμαινόμενον δέ εις 120° έδιδε πάλιν με άπόδοσιν 50% την λευκήν ούσίαν, άπεδεικνυεν επί πλέον ότι ή λευκή ούσία δέν προέκυπτεν έξ άλλοιώσεως της σχηματισθείσης άρχικῶς άκετυλοβενζαλο-άμινοφαινόλης, άλλ' έκ της άλλοιώσεως προϊόντος τινός παραχθέντος ένδιαμέσως κατά την άκετυλίωσιν. Ούτε ήτο δυνατόν νά είναι πρωτογενές, όφειλόμενον εις την ένέργειαν του άνυδρίτου, διότι δέν υπήρχε λόγος ή άπόδοσις νά περιορίζεται εις 50%.

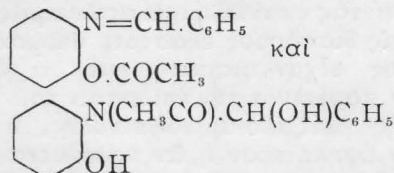
Αλλά πόθεν προέρχεται ή ένδιάμεσος αύτη ένωσις της όποιας ή παρουσία άπεδείχθη πλέον; Προφανώς έκ της επίδράσεως προϊόντος τινός της άκετυλίωσης επί μήπω άκετυλωθείσης βενζαλο-άμινοφαινόλης. Η μόνη κατά την άκετυ-

λίωσιν παραγομένη νέα ουσία είναι έν μόριον όξικου όξέος. Η παρατήρησις, ότι τη επίδρασει άραιών όξέων τó ένδιάμεσον προϊόν ύδρολύεται αύθωρει έκλύον την βενζαλδεύδην, άγει εις τó συμπέρασμα ότι τó ένδιάμεσον προϊόν θά είναι προϊόν προσθέσεως όξικου όξέος εις την βενζαλο-άμινοφαινόλην. Τούτων ούτως έχόντων, ή αντίδρασις έξηγείται όλως άβιάστως και δη ως έξής :

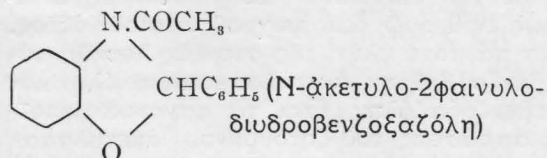
Κατά την επίδρασιν του άνυδρίτου έν ψυχρῷ επί ένός μορίου βενζαλο-άμινοφαινόλης άντικαθίσταται άμέσως τó ύδροξύλιον υπό τής άκετυλομάδος. Τó δέ κατά την άκετυλίωσιν έλευθερούμενον μόριον όξικου όξέος προστίθεται άμέσως εις έτερον μήπω προσβληθέν μόριον βενζαλο-άμινοφαινόλης.

Προϊόντα προσθέσεως όξικου όξέος παρετηρήθησαν τó πρώτον υπό του Anselmino (Ber 40 σ. 3468 (1907) και έχαρακτηρίσθησαν ως τοιαύτα υπό του Auwers (B. 50, σ. 1699 (1917).

Τά δύο προϊόντα τής επίδρασεως έν ψυχρῷ είναι ὅθεν ἴσος αριθμός μορίων



Όταν τώρα θερμάνωμεν τó μίγμα άπηλλαγμένον του άνυδρίτου, τó προϊόν προσθέσεως ύφίσταται άφυδάτωσιν και σχηματίζεται ή λευκή ένωσις εις την όποιαν συνεπώς δέον νά άποδοθῆ ὁ κάτωθι τύπος



Άν μετά την δευτέραν ταύτην αντίδρασιν άφήσωμεν τó μίγμα νά ήρεμήσῃ έν άποκλεισμῷ τής ύγρασίας, πήγνυται μετά τινας ήμέρας έκ κρυστάλλων τής λευκής ούσίας.

Τά άνωτέρω έκτεθέντα συμβαίνουν και άν ή άνίλη θερμανθῆ μετá τού άνυδρίτου άπ' εϋθείας ώρας τινάς εις 110-120°, με την διαφοράν ότι τó προϊόν προσθέσεως άφυδατοῦται έφ' ὅσον παράγεται, σχηματίζον την λευκήν ούσίαν.

Παράδοξον είναι ότι τó όξικόν όξύ δέν προσλαμβάνεται υπό τής βενζαλο-άμινοφαινόλης έν άπουσία άνυδρίτου, ως απέδειξαν πλείστα πειράματα. Κατά την προσπάθειαν άπ' εϋθείας προσθέσεως όξικου όξέος εις βενζαλο-ό-άμινοφαινόλην έγένετο ή ένδιαφέρουσα παρατήρησις, ότι άρκει ή μικρά ποσότης ύδατος ήτις ένυπάρχει εις τó άγοραϊόν όξύ δια νά διασπάσῃ μέρος τής άνίλης. Άν δηλαδή προσθέσωμεν εις μικράν ποσότητα τής άνίλης όλίγον όξύ, ή άνίλη διαλύεται αύτοστιγμει με ζωηρότα-

τον κίτρινον χρώμα, άλλ' άμέσως σχεδόν αρχίζει ή άπόθεσις άφθόνου κρυσταλλικού ίζήματος έξ όξικῆς άμινοφαινόλης (σ. τ. 152°). Άν όμως ληφθῆ όξικόν όξύ σημείου πήξεως 16°,4, ήτοι περίπου άνυδρον, ληφθέν δι' επανειλημμένης πήξεως και άνατήξεως του άγοραϊού όξέος, μόνον μετá πάροδον άρκετών λεπτών αρχίζει άσθενής άπόθεσις κρυστάλλων. Ταύτα με την προϋπόθεσιν ότι ή άνίλη ήτο έντελῶς άπηλλαγμένη άμινοφαινόλης. Η αντίδρασις είναι τóσον σαφής, ώστε δύναται νά χρησιμεύσῃ δια τήν αναγνώρισιν έντελῶς άνύδρου όξικου όξέος, άν τυχόν διαθέτῃ τις τó αντιδραστήριον.

Η άπομόνωσις τής άκετυλο-φαινυλο διυδροβενζοξαζόλης επιτυγχάνεται με άρίστην άπόδοσιν επί τῆ βάσει των άνωτέρω έκτεθέντων.

Περί των χημικών ιδιοτήτων τής ούσίας έγένετο ήδη λόγος άνωτέρω. Άξιον ιδιαιτέρας μνείας είναι ότι καιτοι άνήκει εις έντελῶς άλλην τάξιν σωμάτων, διατηρεῖ συγγένειαν τινα με τās άνίλας. Διότι διαλύεται στιγμαίως εις τó οίνοπνευματικόν άλκαλι με τó ζωηρόν κίτρινον χρώμα των άλάτων των άνιλών, άν δέ τó διάλυμα τούτο χυθῆ άμέσως εις περίσσειαν διαλύματος δισανθρακικού νατρίου, τó ύγρόν άποχρωματίζεται άμέσως και καθιζάνει άνοικτοκίτρινη βενζαλο-ό-άμινοφαινόλη.

Ετέρα χαρακτηριστική ιδιότης, την όποιαν παρετήρησα θέλων νά έξακριβώσω άν δίδῃ μετá πυκνών άνοργάνων όξέων τά χαρακτηριστικά κίτρινα άλατα των άνιλών, είναι ή παραγωγή μετá πυκνού ψυχρού ύδροχλωρικού όξέος ένός παραγώγου του διοξυ-διαμινοτριφαινυλομεθανίου, περί οϋ κατωτέρω γενήσεται λόγος.

Όσον άφορᾷ τόν όξικόν έστέρα τής βενζαλο-ό-άμινοφαινόλης, όστις άποτελεῖ, ως είδομεν, τó έτερον ήμισυ του προϊόντος επίδρασεως του όξικου άνυδρίτου επί βενζαλο-άμινοφαινόλης, ὁ πλήρης χωρισμός του άπό του παραγώγου τής βενζοξαζόλης δέν κατωρθώθη. Διότι ναί μεν τó σῶμα τούτο είναι δυσδιαλυτότερον του πρώτου έν αίθερι ή βενζίνῃ, άλλ' ή διαφορά διαλυτότητος δέν είναι άρκετῆ δια νά επιτευχθῆ ὁ χωρισμός εις την συνήθη μικράν έργαστηριακήν κλίμακα. Κατά τινα δοκιμήν, άφ' οϋ μέγα μέρος του παραγώγου τής βενζοξαζόλης είχεν άφαιρεθῆ δια προσθήκης αίθέρου, τó ύπόλοιπον άπεστάχθη εις κενόν 2-3 χιλ. Έκ των κεφαλών του άποστάγματος έλήφθη μικρά ποσότης ύποκιτρίνου παχυρρεύστου ελαίου, τó όποϊον έπήγνυτο έντός πάγου εις κρυστάλλους, και έν έπαφή μετá πυκνού ύδροχλωρικού όξέος έχρωματίζετο πρὸς στιγμήν ζωηρῶς κίτρινον, έθόλωνεν όμως άμέσως και έσχημάτιζε χιονόλευκον ύδροχλωρικήν άκετυλο-άμινοφαινόλην, ένῶ συγχρόνως άνεδίδετο όσμῆ βενζαλδεύδης και μεθυλοβενζοξαζόλης. Επρόκειτο άρα άσφαλῶς περί του ζητουμένου όξικου έστέρος.

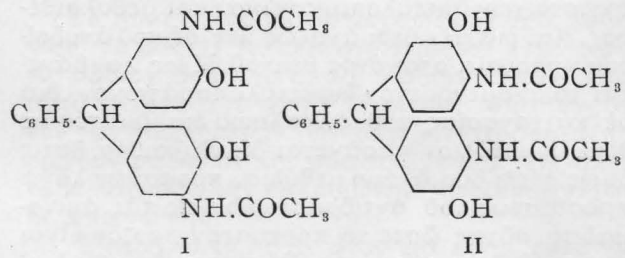
Μετá την άπομάκρυνσιν του άνυδρίτου έκ

του προϊόντος της άκετυλιώσεως, θά λαμβάνηται κατά πάσαν πιθανότητα, διά προσθήκης θειικού μεθυλίου τεταρτοταγές άλας, τὸ ὁποῖον ὑδρολύομενον θά δίδῃ τὸν ἀρχικῶς παρ' ἑμοῦ ἐπιδιωκόμενον ὀξικὸν ἐστέρα τῆς Ν-μεθυλο-θ-άμινοφαινόλης, θά εἶναι δὲ καὶ εὐκόλος ὁ χωρισμός του ἀπὸ τοῦ παραγώγου τῆς βενζοξαζόλης ὑπὸ μορφὴν ἁλατός τινος ὑδροχλωρικοῦ ἢ θειικοῦ. Ἄλλὰ δὲν ἐπεδίωξα πλέον τὴν παρασκευὴν τοῦ σώματος τούτου, διότι ἤλκυσε τὸ ἐνδιαφέρον μου ἢ προηγουμένως μνημονευθεῖσα ἀντίδρασις τῆς άκετυλο-φαινυλο-διυδροβενζοξαζόλης μετὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

Ἄν ἐπὶ τῆς οὐσίας ταύτης χύσωμεν πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ, προσλαμβάνει βαθμηδὸν τὴν ὄψιν λίαν παχυρρεύστου, ὑποκιτρίνου ἐλαίου καὶ σὺν τῷ χρόνῳ, πολὺ ταχύτερον δὲ ἂν ἀναταράσσεται ἰσχυρῶς, διαλύεται ἐντελῶς. Μετὰ πάροδον ὥρων τινῶν τὸ διαυγὲς διάλυμα ἀρχίζει νὰ ἀποθέτῃ λευκὰς βελόνας, αἱ ὁποῖαι πληθύνονται συνεχῶς ἐπὶ τρεῖς ἡμέρας. Αἱ βελόλαι αὗται, αἱ ὁποῖαι τελικῶς πληροῦν ὄλον τὸ ὑγρὸν, ἀποχωριζόμεναι τῆς μητρικῆς ἄλμης καὶ φερόμεναι εἰς ἐπαφὴν μεθ' ὕδατος ὑδρολύονται ἀμέσως καταλείπουσαι μίαν λευκὴν κόνιν, διαλυτὴν μὲν εἰς τὰ ἀλκάλια, ἀδιάλυτον δὲ εἰς τὰ ἀραιὰ ὀξέα καὶ σχηματίζουσαν μετὰ πυκνῶν ὀξέων ἄλατα ὡς τὸ ἀνωτέρω ὑδροχλωρικόν, εὐκόλως ὑδρολύομενα.

Τὸ γεγονός δὲ κατὰ τὴν διάλυσιν τῆς Ν-άκετυλο-2.φαινυλο-διυδροβενζοξαζόλης εἰς τὸ πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ, αὕτη φαίνεται μεταβαλλομένη εἰς πυκνόρρευστον ἔλαιον ἐξαφανιζόμενον τελικῶς, καὶ ἢ ἐπὶ ἡμέρας συνεχιζομένη ἀποκρυστάλλωσις τοῦ νέου ὑδροχλωρικοῦ ἁλατος, ἣτις ἄρχεται μετὰ πολλὰς ὥρας, καθίστα προφανές ὅτι ὑφίσταται βαθεῖαν ἀλλοίωσιν καὶ ὅτι τὰ παραγόμενα προϊόντα ἀνασυντίθενται ἐκ νέου ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὀξέος. Πράγματι, ἂν εὐθὺς μετὰ τὴν ἐξαφάνισιν τῆς ἀρχικῆς οὐσίας χύσωμεν τὸ ὑγρὸν εἰς ἄφθονον ὕδωρ, οὐδὲν ἴζημα λαμβάνομεν, ἐν ᾧ τόσον αὕτη ὅσον καὶ τὸ τελικὸν σῶμα εἶναι ἀδιάλυτα εἰς τὸ ἀραιὸν ὀξύ. Ἄν δὲ τώρα ἐξουδετερώσωμεν τὸ ὕδατικὸν διάλυμα μὲ σόδα, λαμβάνομεν ἄφθονον κρυστάλλωσιν Ν-άκετυλο-θ-άμινοφαινόλης, ἐν ᾧ τὸ ἀπ' αὐτῆς διήθημα ἐκχυλιζόμενον δι' αἰθέρος δίδει βενζαλδεϋδην. Αἱ δύο αὗται οὐσίαι εἶναι ὅμως, ὡς προηγουμένως ἐξετέθη, τὰ δύο προϊόντα ὑδρολύσεως τῆς άκετυλο-φαινυλοδιυδροβενζοξαζόλης διὰ ζεόντων ἰσχυρῶν ὀξέων. Ἡ πρώτη ἐπίδρασις τοῦ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος εἶναι ὅθεν καὶ ἐνταῦθα ὑδρόλυσις, καὶ ἠδύνατό τις νὰ ἀναμένῃ ὅτι τὰ δύο μνημονευθέντα προϊόντα τῆς ὑδρολύσεως διαλυόμενα ἀπὸ κοινοῦ εἰς ὑδροχλωρικὸν ὀξύ θά ἔδιδαν τὸ νέον σῶμα. Τὸ πείραμα ἐδικαίωσε πλήρως τὰς προσδοκίας μου, διότι διάλυμα βενζαλδεϋδης καὶ άκετυλο-άμινοφαινόλης ἐν πυκνῷ ὑδροχλωρικῷ ὀξεὶ ἀρ-

χίζει μετὰ τινὰς ὥρας νὰ ἀποθέτῃ τὸ αὐτὸ ἀκριβῶς ὑδροχλωρικὸν ἄλας, τὸ ἐκ τῆς βενζοξαζόλης λαμβανόμενον, τῆς ἀποθέσεως διαρκούσης καὶ ἐνταῦθα ἡμέρας τινάς. Ἡ σύνθεσις αὕτη ἔδωκε τὴν κλεῖδα διὰ τὸν καθορισμὸν τοῦ χημικοῦ τύπου τῆς νέας οὐσίας, διότι εἶναι γνωστὸν ὅτι αἱ ἀρωματικαὶ ἀλδεϋδαι συντίθενται μετὰ φαινολῶν καὶ ἀρωματικῶν ἀμινῶν διὰ κατεργασίας μετὰ συμπτκνωτικῶν μέσων, ὡς λ. χ. πυκνῶν ὀξέων μόνων ἢ μετὰ χλωριούχου ψευδαργύρου καὶ σχηματίζουσι διοξυ-καὶ διαμινοτριφαινυλομεθάνια. Δὲν ἠδύνατο ὅθεν τὸ νέον σῶμα νὰ εἶναι ἄλλο ἀπὸ τὸ ἀντίστοιχον άκετυλιωμένον διοξυ-διαμινοτριφαινυλομεθάνιον, παριστώμενον δι' ἑνὸς τῶν κάτωθι τύπων I ἢ II, οἵτινες διαφέρουν μόνον κατὰ τὴν σχετικὴν θέσιν τῶν ὑδροξυλίων καὶ τῶν ἀμινομάδων εἰς τοὺς πυρήνας



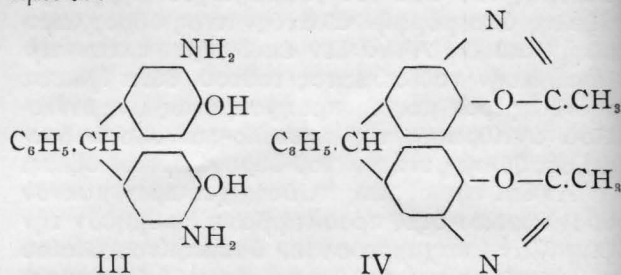
Τὴν ἐκλογὴν μεταξὺ τῶν δύο τούτων τύπων ὑπαγορεύει ἢ συμπεριφορὰ τῆς οὐσίας κατὰ τὴν ὀξειδωσιν. Διότι, ἐνῶ μία ἔνωσις τοῦ τύπου II, ὡφειλεν ὀξειδουμένη εἰς τὴν ἀντίστοιχον καρβινόλην νὰ σχηματίζη ἄχρσα ἄλατα, ἀποκλειομένου, λόγῳ τῆς προστασίας τῶν ἀμινομάδων ὑπὸ τῶν άκετυλίων, τοῦ σχηματισμοῦ ἐγχρώμων ἁλάτων τῆς σειρᾶς τοῦ διαμινοτριφαινυλομεθανίου, ἢ ὑπὸ μελέτην ἔνωσις παράγει ὀξειδουμένη ἐν ἀνύδρῳ ὀξικῷ ὀξεὶ μὲ χρωμικὸν μίγμα κεραμόχρουν χρωστικὴν οὐσίαν σχηματίζουσαν μετὰ πυκνῶν ὀξέων ἐρυθροϊώδη ἄλατα. Τὰ γεγονότα ταῦτα συνηγοροῦν ὑπὲρ τῆς παραδοχῆς ἐνώσεως τύπου I, ἐν τῇ ὁποίᾳ τὰ ὑδροξυλίου εἶναι προσητημένα εἰς θέσιν παρα- ὡς πρὸς τὸν ἄνθρακα τοῦ μεθανίου. Διότι εἶναι γνωστὸν ὅτι τὰ διοξυ-καὶ τριοξυ-τριφαινυλομεθάνια, τὰ φέροντα τοῦλάχιστον ἓν ὑδροξυλίον εἰς τὴν θέσιν παρα- ὡς πρὸς τὸν ἄνθρακα τοῦ μεθανίου, ὀξειδοῦνται πρὸς καρβινόλας, αἵτινες σχεδὸν ἀμέσως ἀποβάλλουν ἐν μόνιῳ ὕδατος διὰ νὰ σχηματίσουν βαθέως κεχρωσμένους ἀνυδρίτας, ὡς λ. χ. τὸ ροδολικὸν ὀξύ, κ. ἄ., διαλυομένους εἰς τὰ ἀλκάλια μὲ ζωηρὰ χρώματα. Ὅθεν ἢ ὑπὸ μελέτην οὐσία πρέπει νὰ εἶναι φαινυλο-διο (3-άκετυλαμινο-4 ὀξυφαινυλο) μεθάνιον (I), ἣτοι άκετυλαμινοπαραγωγὸν τοῦ 4.4'-διοξυ-τριφαινυλομεθανίου, τῆς λευκοενώσεως τῆς βενζουρίνης. Τὸ ὅτι τὸ προϊόν τῆς ὀξειδώσεως παράγει μετὰ πυκνῶν ὀξέων ἄλατα ὀφείλεται εἰς τὰς ἀμινομάδας. Εἶναι δὲ ταῦτα ἐξ ἴσου ἀσταθῆ ὡς τὰ τῆς μὴ

ώξειδωμένης ουσίας και ύδρολύονται αύθωρην, ως ταύτα, παρουσία ύδατος.

Τό ευοξειδωτον του αρχικοῦ προϊόντος και ό σχηματισμός ἐγχρώμων αλάτων δι' όξειδώσεως φαίνεται ἀμέσως εἰς τό ἐν ἀρχῇ μνημονευθέν ὕδροχλωρικόν ἄλας, τό όποῖον μετα παρέλευσιν μιᾶς ἡμέρας, ἀκόμη δέ ταχύτερον ὑπό τήν ἐπίδρασιν του ἡλιακοῦ φωτός προσλαμβάνει ροδίνην χροιάν, ἥτις ἐντείνεται κατὰ τὰς ἐπομένας ἡμέρας μέχρις ἐρυθροϊώδους. Ἡ χροιά αὕτη ἐξαφανίζεται μόλις τό ἄλας ἔλθῃ εἰς ἐπαφήν μεθ' ὕδατος. Τοῦτο εἶναι ἀκριβῶς ἀνάλογον μεθ' ὅ,τι συμβαίνει εἰς τὰ ἄλατα του προμνημονευθέντος προϊόντος όξειδώσεως.

Ἡ παρουσία τῶν ὕδροξυλίων ἐν τῷ προϊόντι συμπυκνώσεως (I) προκύπτει μὲν ἐκ τῆς διαλυτότητός του εἰς ἀλκάλια, ἐν δὲ εἶναι ἀδιάλυτον ἐν ὕδατι ἀλλά κυρίως ἐκ τῆς παρασκευῆς τῶν ἀντιστοιχῶν ἀκετυλοπαραγώγου και μεθυλαιθέρος. Καί διὰ μὲν θερμάνσεως μετ' όξικου ἀνυδρίτου παρουσία σταγόνος θεικοῦ όξέος λαμβάνεται τό ἀναμενόμενον διακετυλοπαραγώγον, διὰ δέ κατεργασίας του ἀλκαλικοῦ διαλύματος μεθ' ὕδατος μεθύλιον παράγεται διμεθυλαιθέρ, ὅστις ὅμως φέρει δύο ἀκόμη μεθύλια, προφανῶς λόγω προσθήσεως του ἀντιδραστηρίου εἰς τὰς ἀμινομάδας, οὕτως ὥστε τό προκύπτον προϊόν εἶναι τετραμεθυλοπαραγώγον. Ἡ παρουσία τῶν ἀμινομάδων ἀφ' ἑτέρου ἀποδεικνύεται και ἐκ του μνημονευθέντος ἀνωτέρω σχηματισμοῦ τετραμεθυλοπαραγώγου, ἀλλά και ἐκ τῆς παραγωγῆς του ὕδροχλωρικοῦ ἄλατος, τό όποῖον εἶναι μάλιστα ἀσταθέστατον, λόγω τῆς ἰσχυρῶς ἠλαττωμένης βασικότητος τῶν ἀμινομάδων και ὕδρῶνεται ἀμέσως μόλις ἔλθῃ εἰς ἐπαφήν μεθ' ὕδατος.

Διὰ παρατεταμένης ζέσεως του προϊόντος συμπυκνώσεως (I) μεθ' ὕδροχλωρικοῦ όξέος 20% ἀποβάλλονται τὰ ἀκετύλια και λαμβάνεται τό 3.3' - διαμινο - 4.4' - διοξυ - τριφαινυλομεθάνιον III, του όποῖου τό ὕδροχλωρικόν ἄλας εἶναι εὐδιάλυτον και σταθερόν, κρυσταλλοῦται δέ ἄριστα.



Τό σώμα τοῦτο εἶναι κατὰ τοῦτο ἐνδιαφέρον ὅτι περιέχει ἐν τῷ μορίῳ δις τήν ρίζαν τῆς ὀ-ἀμινοφαινόλης. Συνέπεια τῆς γειννιάσεως τῶν ὕδροξυλίων μετ' τὰς ἀμινομάδας εἶναι ὅτι τὰ όξειδωτικά μέσα δίδουν καστανόχροα προϊόντα. Καί αὐτό τό ὕδροχλωρικόν ἄλας χρωματίζεται σὺν τῷ χρόνῳ καστανόν και ὄχι ροδόχροον, ὡς τό του ἀκετυλιωμένου προϊόντος.

Ἄλλά και τό ἀρχικόν ἀκετυλιωμένον προϊόν (I) δὲν στερεῖται ἐνδιαφέροντος. Κατὰ τήν θέρμανσίν του λ. χ. εἰς τήν θερμοκρασίαν τῆς τήξεως (περίπου 260° - 265°) ὑφίσταται ἀποσύνθεσιν συνοδευομένην ὑπό ἀθρόας ἐκλύσεως φουαλιδῶν, κατὰ τήν όποῖαν παράγεται λευκή τις οὐσία, ἥτις οὐδόλως ἀπίθανον νὰ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τήν διὰ θερμάνσεως τῆς Ν-ἀκετυλο-ὀ-ἀμινοφαινόλης προκύπτουσαν 2-μεθυλοβενζοζαζόλην, ὅτε πιθανῶς θὰ ἔχη τὸν τύπον IV. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη εὐρίσκειται ὑπό μελέτην.

## Η ΑΝΑΓΚΗ ΕΝΙΑΙΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΣ ΜΕΤΡΗΣΙΝ ΤΗΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣ ΔΙΑΤΥΠΩΣΙΝ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΣ

Ἐπὶ ΜΙΧΑΗΛ Α. ΠΕΡΤΕΣΗ, Προϊσταμένου του Χημικοῦ Ἐργαστηρίου Ἐργουργείου Ἐθν. Οἰκονομίας.

Εἰσήχθη τῇ 5ῃ Ἰανουαρίου 1939

Ἡ ραδιενέργεια ἢ γενικώτερον ἢ ἀκτινεργία τῶν μεταλλικῶν ὕδατων ὀφείλεται συνηθέστατα μὲν εἰς τό ἐν τῷ ὕδατι διαλελυμένον ἀέριον ραδόνιον, τό όποῖον καλεῖται ἄλλως ἐκπομπή του ραδίου\*), σπανίως δέ και εἰς

\*) Ὁ W. Ramsay εἶχε προτείνει διὰ τό ραδόνιον τήν ὀνομασίαν νιτόν (niton=λάμπω), λόγω του ἐντόνου φθορισμοῦ τὸν όποῖον τοῦτο προκαλεῖ.

διαλελυμένα ἄλατα του ραδίου, συνυπάρχοντα μετὰ του ραδονίου.

Ἐν ἄλλο ἀκτινεργόν ἀέριον, τό όποῖον συναντοῦν ἐνίοτε και διαλύουν τὰ ὕδατα κατὰ τήν ὑπόγειον διαδρομήν των, εἶναι τό θορόνιον ἢ ἡ ἐκπομπή του θορίου. Τό ἀέριον ὅμως αὐτό ἐπειδὴ εἶναι ἐξαιρετικῶς βραχύβιον, ὡς ἔχον ἡμιπερίοδον ἐνός περίπου πρώτου λεπτοῦ, δὲν ἀπαντᾶται ἢ σπανιώτατα εἰς τὰ ἀκτινεργὰ ὕδα-

όντος  
όξέος  
ίνεται  
μεθά-  
είναι  
αι δέ

τα, άπαντώνται όμως τά προϊόντα τής μεταστοιχειώσεως του και δη τὸ θόριον Β, τοῦ ὁποίου ἡ ἡμιπερίοδος εἶναι 10,6 ὥραι. Τὸ εἰς τὰ άκτινεργά ὕδατα άπαντώμενον θορόνιον εἶναι δυνατόν νά προέρχεται, πλὴν τής άπ' εὐθείας διαλύσεως του και ἕκ τής μεταστοιχειώσεως διαλυθέντος ραδιοθορίου.

C.CH<sub>3</sub>

C.CH<sub>3</sub>

Τὸ κυριώτερον άκτινεργὸν συστατικὸν τῶν μεταλλικῶν ὕδάτων, τὸ ραδόνιον, εἶναι τὸ άμειστον προϊόν τής μεταστοιχειώσεως τοῦ ραδίου, άνήκει δέ εἰς τὴν ομάδα τῶν καλουμένων εὐγενῶν αέριων, ἤτοι τῶν αέριων τὰ ὁποῖα δέν σχηματίζουν χημικὰς ενώσεις, ὅπως τὸ ἥλιον, τὸ άργόν, τὸ νέον, τὸ κρυπτόν και τὸ ξένον.

έρον  
δ-ά-  
τῶν  
τι τὰ  
όντα.  
εται  
ως

Τὸ ραδόνιον εἶναι βαρὺ αέριον, ἑπτὰ περίπου φοράς βαρύτερον ἴσου ὄγκου αέρος, μεταστοιχειοῦται δέ και αὐτὸ ὑπὸ σύγχρονον ἔκπομπὴν άκτίνων α εἰς τὸ στερεὸν άκτινεργὸν στοιχεῖον ράδιον Α. Ἡ ἡμιπερίοδος τοῦ ραδονίου εἶναι 3,85 ἡμέραι, ἤτοι ἕκ ποσοῦ τινος ραδονίου άπομένει μετὰ 3,85 ἡμέρας τὸ ἡμισυ, μετὰ 2×3,85 ἡμέρας τὸ τέταρτον, μετὰ 3×3,85 ἡμέρας τὸ ὄγδοον κ.ο.κ.

οῖον  
θέρ-  
τή-  
νθε-  
σα-  
τις  
ινά-  
ετυ-  
βεν-  
IV.

Τὸ ποσὸν τοῦ ραδονίου τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται διαλελυμένον και εἰς αὐτὰ άκόμη τὰ ἰσχυρῶς ραδιενεργά ὕδατα εἶναι άφαντάστως μικρόν. Ὑδωρ π.χ. ἔχον ραδιενέργειαν χιλίων μονάδων Masche περιέχει εἰς ἕν λίτρον ὕδατος ραδόνιον βάρους περίπου δύο δισεκατομμυριοστῶν τοῦ χιλιοστοῦ τοῦ γραμμαρίου. Τὸ ποσὸν αὐτὸ τοῦ ραδονίου κατέχει ὄγκον δύο περίπου δεκάκις ἑκατομμυριοστῶν τοῦ κυβικοῦ χιλιοστοῦ. Συνεπὼς ὄχι μόνον ἡ άπ' εὐθείας μέτρησις τοῦ βάρους ἢ τοῦ ὄγκου τοῦ ραδονίου εἰς τὰ ραδιενεργά ὕδατα άποκλείεται, ἀλλ' άκόμη και ἡ φασματοσκοπικὴ αὐτοῦ ἀνίχνευσις.

AI

Ἐν τούτοις ὄχι μόνον ἡ ἀνίχνευσις ἀλλὰ και ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς πολὺ μικροτέρων ποσῶν ραδονίου ἔκτελεῖται εὐχερῶς και μὲ μεγάλην ἀκρίβειαν, λόγω τοῦ μεγίστου ποσοῦ ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον ἑξαπολύεται κατὰ τὴν μεταστοιχειώσιν τοῦ ραδονίου. Αἱ κατὰ τὴν μεταστοιχειώσιν αὐτὴν ἔκπεμπόμεναι άκτῖνες α εἶναι φορεῖς τής ἐν λόγω (κινητικῆς) ἐνεργείας, ἡ ὁποῖα μετατρέπεται κατὰ τὴν διάρκειαν τής ταχυτάτης διαδρομῆς τῶν άκτίνων τούτων εἰς διαφόρους ἄλλας μορφὰς ἐνεργείας, ὅπως π.χ. εἰς χημικὴν ἐνέργειαν (άναγωγή φωτογραφικῶν πλάκων, μετατροπὴ ὄξυγόνου εἰς ὄζον, διάσπασις ἢ σύνθεσις διαφόρων χημικῶν ἐνώσεων), εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν (ἰονισμὸς αέριων), εἰς φωτεινὴν ἐνέργειαν (φθορισμὸς) και εἰς θερμικὴν ἐνέργειαν. Εἰς τὴν τελευταίαν αὐτὴν μορφήν ἐνεργείας μετατρέπεται τὸ σύνολον σχεδὸν τής ἐνεργείας τῶν άκτίνων α, ὅταν αὐταὶ προσκρούουν πλησιέστατα ἀπὸ τοῦ σημείου τής ἔκπομπῆς τῶν εἰς στερεὰ σώματα, ὡς π.χ. τοιχώματα δοχείων κ.λ.

ίας.

τα

ον-  
τὴν  
ἢ ἢ  
τὸ  
ον  
ἐν  
α-

Κατὰ τὴν μεταστοιχειώσιν ἑνὸς κυβικοῦ ἑκατοστοῦ ραδονίου, τὸ ὁποῖον σημειωτέον ἴνα ληφθῆ διὰ μιὰς θά άπητοῦντο 1500 ὄλα γραμ.

μεταλλικοῦ ραδίου ἢ 2800 γραμ. κρυσταλλικοῦ βρωμιούχου ραδίου, ἑκλύεται τὴσθερμότης, ὄση και ἕκ τριῶν ἑκατομμυρίων κυβικῶν ἑκατοστῶν, ἤτοι ἕκ τριῶν κυβικῶν μέτρων κροτοῦντος αέριου.

Ἡ μόνη διαφορά εἶναι ὅτι ἐνῶ ἡ ἑκκλισις τής θερμότητος ἕκ τοῦ κροτοῦντος αέριου εἶναι άκαριαία, ἡ ἑκκλισις τής θερμότητος ἕκ τής μεταστοιχειώσεως τοῦ ραδονίου εἶναι βαθμιαία, διαρκούσα ἑφ' ὄσον ἑξακολουθεῖ ἡ μεταστοιχειώσις αὐτοῦ και οὔσα ἀνά πᾶσαν στιγμὴν ἀνάλογος τής ὑπαρχούσης ποσότητος ραδονίου.

Τὸ ραδόνιον, ὑπὸ ἴσον βάρους, εἶναι 160.000 φορές ἐντονότερα άκτινεργὸν τοῦ ραδίου, τοῦτο δέ σύμφωνα πρὸς γενικὸν νόμον, κατὰ τὸν ὁποῖον ἡ ἔντασις τής άκτινεργείας εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τής ἡμιπεριόδου τῶν άκτινεργῶν στοιχείων.

Τὸ προϊόν τής μεταστοιχειώσεως τοῦ ραδονίου, τὸ ράδιον Α, μεταστοιχειοῦται περαιτέρω εἰς ράδιον Β, τοῦτο δέ εἰς ράδιον C. Τὰ τρία αὐτὰ στερεὰ άκτινεργά στοιχεῖα ἀποτίθενται ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τῶν δοχείων, τὰ ὁποῖα περιέχουν ραδόνιον και προκαλοῦν διὰ τής άκτινοβολίας τῶν τὴν καλουμένην **ραδιενέργειαν ἐξ ἑπαγωγῆς**.

Ἐπειδὴ τὰ ἐν λόγω στοιχεῖα εἶναι πολὺ περισσότερο βραχύβια τοῦ ραδονίου (ἡμιπερίοδοι μετὰ 3 λεπτῶν και ἡμισείας ὥρας περίπου), ἔχουν και άκτινοβολίαν ἐντονωτέραν ἐκείνου. Συνέπεια τούτου εἶναι ὅτι ἐάν ποσὸν τι ραδονίου ἑγκλεισθῆ ἐντὸς δοχείου, τοῦ δοχείου τοῦ ἠλεκτροσκοπίου π.χ. διὰ τοῦ ὁποίου γίνεται ἡ μέτρησις τής ραδιενεργείας, ἡ ἔντασις τής μετρομένης ραδιενεργείας θά βαίνει αὐξοῦσα ἑφ' ὄσον παρέρχεται ὁ χρόνος ἀπὸ τής πρώτης μετρήσεως, γενομένης εὐθὺς μετὰ τὴν εἰσαγωγήν τοῦ ραδονίου εἰς τὸ δοχεῖον.

Ἡ μετρομένη ἔντασις αὐξάνεται ταχέως κατὰ τὰ πρώτα 15 λεπτά, φθάνει μεγίστην τιμὴν μετὰ 3 ὥρας περίπου και κατόπιν ἑλαττοῦται βραδέως. Ἡ μεγίστη ἔντασις εἶναι 2,17 φορές μεγαλύτερα τής αρχικῆς.

Κατὰ γενικὸν κανόνα ὡς μέτρον τής άκτινεργείας οὐσίας τινὸς λαμβάνεται ἡ ἱκανότης ἰονισμοῦ τοῦ αέρος τὴν ὁποῖαν ἔχει ἡ οὐσία αὐτή. Ἡ μέτρησις τής ἐντάσεως τής άκτινεργείας διὰ τοῦ ἰονισμοῦ τοῦ αέρος ὑπερβάλλει ἄλλωστε ὄλας τὰς ἄλλας μεθόδους μετρήσεως εἰς εὐαισθησίαν, ταχύτητα και εὐχέρειαν ἑκτελέσεως, ἑπιτρέπει δέ σὺν τοῖς ἄλλοις και τὴν ἑξακρίβωσιν τοῦ εἴδους τοῦ άκτινεργοῦ στοιχείου.

Διὰ τὴν μέτρησιν τής άκτινεργείας τῶν μεταλλικῶν ὕδάτων χρησιμοποιεῖται ἠλεκτροσκόπιον, τὸ ὁποῖον φορτίζεται διὰ ραδίου ἑβονίου ἢ κυτταροειδοῦς. Ἐκ τής ταχύτητος ἑκφορτίσεως τοῦ ἠλεκτροσκοπίου, ὅταν τὸ στέλεχος αὐτοῦ ἔλθῃ εἰς ἑπαφήν μετὰ τὰ άκτινεργά αέρια τοῦ ὕδατος, ὑπολογίζεται ἡ ἔντασις τής ραδιε-

νεργείας του υπό εξέτασιν ύδατος. Ἡ ἐκφόρτισις τοῦ ἠλεκτροσκοπίου προκαλεῖται ὑπὸ τῶν ἑτερονύμως πρὸς αὐτὸ φορτισμένων ἰόντων, τὰ ὁποῖα ἐλκόμενα ἀπὸ τὸ στέλεχος προσπίπτουν ἐπ' αὐτοῦ καὶ ἐξουδετεροῦν μέρος τοῦ φορτίου του.

Συνεπῶς προκειμένου περὶ μεταλλικοῦ ὕδατος χρησιμοποιοῦνται πρὸς ἰονισμόν τοῦ ἀέρος αἱ ἀκτίνες α τοῦ περιεχομένου ἐν τῷ ὕδατι ραδονίου, ἐνῶ εἰς ἰσχυρῶς ἀκτινεργὰ παρασκευάσματα, ὅπως π. χ. ἄλατα τοῦ ραδίου, ἡ μέτρησις γίνεται διὰ τοῦ ἰονισμοῦ τὸν ὁποῖον προκαλοῦν αἱ λίαν διεισδυτικαὶ γ ἀκτίνες, ἐξ ἀποστάσεως ἐκπεμπόμεναι καὶ διαπερῶσαι τὰ μεταλλικὰ τοιχώματα τοῦ ἠλεκτροσκοπίου. Αἱ ἀκτίνες αὐταὶ προέρχονται ὄχι ἀπὸ αὐτὸ τοῦτο τὸ ράδιον, τὸ ὁποῖον ἐκπέμπει μόνον ἀκτίνας α, ὅπως καὶ τὸ ραδόνιον, ἀλλ' ἀπὸ ἐν τῶν παραγῶγων του καὶ συγκεκριμένως ἀπὸ τὸ ράδιον C.

Ἀπαραίτητος προϋπόθεσις ἀκριβοῦς μετρήσεως εἶναι ἡ φόρτισις τοῦ ἠλεκτροσκοπίου εἰς τοιοῦτον δυναμικόν, ὥστε καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς μετρήσεως νὰ διατηρηθῇ τὸ καλούμενον **ρεῦμα κορεσμοῦ**, ἥτοι τὸ μέγιστον ἐντάσεως ρεῦμα τὸ ὁποῖον ἐπιτυγχάνεται, ὅταν ἐπὶ τοῦ στελέχους προσπίπτῃ τὸ σύνολον σχεδὸν τῶν παραχθέντων ἑτερονύμων ἰόντων. Τὸ δυναμικὸν τοῦτο προκειμένου περὶ τῆς μετρήσεως ραδιενεργείας μεταλλικῶν ὑδάτων εἶναι 200 - 300 volt.

Ὡς εἶδομεν προηγουμένως, κατὰ τὴν μέτρησιν τῆς ραδιενεργείας τῶν μεταλλικῶν ὑδάτων ἡ μετρούμενη ἔντασις τῆς ἀκτινεργείας δὲν παραμένει σταθερά, ἀλλ' αὐξάνεται ταχέως λόγω τῆς ἐπιπροσπιθεμένης ἐξ ἐπαγωγῆς ἀκτινεργείας καὶ δι' εὐθύς μετὰ τὴν εἰσαγωγὴν τῶν περιεχόντων τὸ ραδόνιον ἀερίων εἰς τὸ δοχεῖον τοῦ ἠλεκτροσκοπίου. Τούτου ἕνεκα τὸ εὐρισκόμενον ἀποτελέσμα ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ χρόνου, ὃ ὁποῖος μεσολαβεῖ ἀπὸ τῆς εἰσαγωγῆς τῶν ἀερίων μέχρι τῆς ἐνάρξεως τῆς μετρήσεως. Πρέπει συνεπῶς πρὸς εὔρεσιν τῆς ἀκτινεργείας ἡ ὁποία προέρχεται ἐκ μόνου τοῦ ραδονίου, ὄχι μόνον ἡ μέτρησις νὰ ἐκτελεσθῇ ὅσον τὸ δυνατόν συντομώτερα ἀλλὰ νὰ ἐκδιωχθῇ τοῦτο εὐθύς μετὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς μετρήσεως καὶ κατόπιν νὰ μετρηθῇ ἡ ὑπολειπομένη ἐξ ἐπαγωγῆς ἀκτινεργεία, ἥτις καὶ νὰ ἀφαιρεθῇ ἐκ τῆς ἀρχικῶς μετρηθείσης ὀλικῆς ἀκτινεργείας.

Καὶ ἡ οὕτως ὁμοῦς ἐκτελουμένη μέτρησις δὲν παρέχει ἀπολύτως ἀκριβῆ ἀποτελέσματα, ἐπειδὴ τὰ στερεὰ παράγωγα τοῦ ραδονίου εἶναι ἐξαιρετικῶς βραχύβια καὶ ἰδίως τὸ ράδιον Α, τοῦ ὁποῖου ἡ ἡμιπερίοδος εἶναι μόλις 3 πρῶτα λεπτά. Συνεπῶς ἕνεκα τῶν μεσολαβουσῶν μεταστοιχειώσεων κατὰ τὸ μεταξὺ τῶν δύο μετρήσεων χρονικὸν διάστημα, ἡ εὐρισκομένη ἔντασις τῆς ἐξ ἐπαγωγῆς ἀκτινεργείας δὲν εἶναι οἷα ἦτο καὶ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς πρώτης μετρήσεως.

Κατ' ἄλλους ἢ μέτρησις τῆς ἀκτινεργείας μεταλλικοῦ ὕδατος δὲν πρέπει νὰ περιορίζεται μόνον εἰς τὴν εὔρεσιν τῆς ἀκτινεργείας τοῦ ἐν τῷ ὕδατι ραδονίου, ἀλλὰ νὰ περιλαμβάνῃ καὶ τὴν ἀκτινεργίαν τῶν παραγῶγων αὐτοῦ, δεδομένου ὅτι κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ λουτροῦ ἐπενεργεῖ ἐπὶ τοῦ λουομένου τὸ σύνολον τῶν ἐκ τοῦ ραδονίου καὶ τῶν παραγῶγων αὐτοῦ ἐκπεμπομένων ἀκτίνων. Τούτου ἕνεκα ἐπρότειναν καὶ ἐφαρμόζουν τὸν ἀκόλουθον τρόπον μετρήσεως : Τὰ ἀκτινεργὰ ἀέρια τὰ ληφθέντα ἐκ τοῦ ὕδατος διοχετεύονται εἰς τὸ δοχεῖον τοῦ ἠλεκτροσκοπίου καὶ ἀφήνονται ἐκεῖ ἐπὶ 3 ὥρας, ἕως ὅτου ἀναπτυχθῇ τὸ μέγιστον τῆς ἀκτινεργείας, ὁπότε καὶ ἐκτελεῖται ἡ μέτρησις.

Ἡ οὕτως εὐρισκομένη ἀκτινεργία, ὀνομαζομένη **εἰδικῶς ἀκτινεργία ἐν καταστάσει ἰσορροπίας**, λαμβάνεται ὡς ἀκτινεργία τοῦ μεταλλικοῦ ὕδατος. Ὡς εἶναι ἐπόμενον, τῆς μετρήσεως ἐκτελουμένης οὕτω πως, ἡ εὐρισκομένη ἀκτινεργία εἶναι 2,17 φορὰς μεγαλύτερα τῆς δι' ἀφαιρέσεως τῆς ἐξ ἐπαγωγῆς ἀκτινεργείας εὐρισκομένης. Ὁ τρόπος αὐτὸς τῆς μετρήσεως προτιμᾶται ἰδίως ὑπὸ τῶν ἐνδιαφερομένων νὰ καταστήσωσι τὰ ἀποτελέσματα περισσότερο ἐντυπωσιακὰ, ἐφ' ὅσον ἄλλως τε δὲν ἀναφέρεται τελικῶς ὑπ' αὐτῶν καὶ ἡ μέθοδος κατὰ τὴν ὁποίαν ἐξετελέσθη ἡ μέτρησις.

Ἀποτελέσματα διαφέροντα μεταξὺ τῶν εὐρίσκονται ἀκόμη ὅταν διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἀκτινεργείας μιᾶς καὶ τῆς αὐτῆς πηγῆς χρησιμοποιοῦνται διαφόρου τύπου ἠλεκτροσκόπια.

Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι μέρος τῆς ἀκτινοβολίας ἀπορροφεῖται ὑπὸ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου τοῦ ἠλεκτροσκοπίου εἰς τὸ ὁποῖον διοχετεύονται τὰ ἀκτινεργὰ ἀέρια τοῦ ὕδατος καὶ οὕτω δὲν συμβάλλει εἰς τὸν σχηματισμὸν ἰόντων καὶ συνεπῶς εἰς τὴν ἐπαύξεισιν τοῦ σχηματιζομένου ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Τὸ ἀπορροφούμενον μέρος τῆς ἀκτινοβολίας εἶναι τοσοῦτον μεγαλύτερον, ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ ἐπιφάνεια τοῦ δοχείου ἐν σχέσει πρὸς τὸν ὄγκον του.

Κατὰ τὸν W. Duane, ὃ ὁποῖος ἐμελέτησε τὸ φαινόμενον, ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος κορεσμοῦ I, ἡ ὁποία θὰ εὐρίσκετο ἐάν ὄλαι αἱ ἀκτίνες συνέβαλλον εἰς τὸν ἰονισμόν τοῦ ἀέρος, συνδέεται πρὸς τὴν ἐκ μετρήσεως εὐρισκομένην ἔντασιν τοῦ ρεύματος κορεσμοῦ  $i$  διὰ τῆς σχέσεως

$$I = \frac{i}{1 - 0,517 \frac{s}{v}}$$

ἐνθα  $s$  ἡ ἐπιφάνεια τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου τοῦ ἠλεκτροσκοπίου ἐκπεφρασμένη εἰς τετραγωνικά ἑκατοστὰ καὶ  $v$  ὁ ὄγκος τοῦ ἰδίου δοχείου εἰς κυβικὰ ἑκατοστὰ.

Εὐτύχημα εἶναι ὅτι ἐκ τῶν τριῶν ὑπαρχόντων ἐν χρήσει τύπων ἠλεκτροσκοπίων πρὸς μέτρησιν τῆς ραδιενεργείας τῶν μεταλλικῶν ὑδάτων, ἥτοι τῶν ἠλεκτροσκοπίων Curie-Laborde, Schmidt καὶ τοῦ εἰδικῶς Fontaktoskop καλου-



μένου τύπου των Engler και Sieveking, τὸ τελευταῖον τοῦτο, λόγω τῶν πλεονεκτημάτων του ἔχει ἐπιβληθῆ, εἰς τρόπον ὥστε αἱ μετρήσεις νὰ ἐτελεῶνται σήμερον σχεδὸν ἀποκλειστικῶς δι' αὐτοῦ.

Ἡ διατύπωσις τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς μετρήσεως τῆς ραδιενεργείας εἶναι δυνατόν νὰ στηριχθῆ ἐπὶ δύο διαφορετικῶν βάσεων. Ἡ μία ἐξ αὐτῶν εἶναι ἡ ἔντασις τοῦ σχηματιζομένου ρεύματος κορεσμοῦ, ἡ δὲ ἄλλη ὁ παραλληλισμὸς πρὸς γνωστὴν ποσότητα ραδονίου.

Εἰς τὰς μετρήσεις ραδιενεργείας μεταλλικῶν ὑδάτων ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος κορεσμοῦ δὲν ἐκφράζεται εἰς ἠλεκτροδυναμικὰς μονάδας, ὅπως τοῦτο γίνεται εἰς τὸ ἐν χρήσει ἠλεκτρικὸν ρεῦμα, ἥτοι εἰς ampère, ἀλλὰ εἰς ἠλεκτροστατικὰς μονάδας.

Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος κορεσμοῦ γίνεται διὰ τοῦ τύπου  $i = c \cdot v$ , ἔνθα  $i$  ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος κορεσμοῦ,  $c$  ἡ ἠλεκτροχωρητικότης τοῦ ὄργανου (διδόμενη ὑπὸ τοῦ κατασκευαστοῦ) καὶ  $v$  ἡ πτώσις τοῦ δυναμικοῦ εἰς ἠλεκτροστατικὰς μονάδας κατὰ δευτερόλεπτον.

Ἐπειδὴ ἡ ἀπόκλισις τῶν φυλλαρίων τοῦ ἠλεκτροσκοπίου ἐπὶ τῆς κλίμακος τοῦ ὄργανου βαθμολογεῖται εἰς volt, πρέπει πρὸς ἐφαρμογὴν τοῦ ἀνωτέρω τύπου ἡ ἐκ τῆς μετρήσεως εὑρισκομένη πτώσις δυναμικοῦ νὰ μετατραπῆ εἰς ἠλεκτροστατικὰς μονάδας δυναμικοῦ. Καὶ ἐπειδὴ ἡ μονὰς δυναμικοῦ τοῦ ἠλεκτροστατικοῦ συστήματος ἰσοῦται πρὸς 300 volt, πρέπει τὰ εὑρεθέντα volt νὰ διαιρηθῶσι διὰ 300. Συνεπῶς ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος κορεσμοῦ εἰς ἠλεκτροστατικὰς μονάδας διδεται ὑπὸ τοῦ τύπου:

$$i = \frac{c \cdot v}{300}$$

Ἐπειδὴ ἡ ραδιενέργεια τῶν μεταλλικῶν ὑδάτων οὕτω διατυπούμενη παρέχεται πάντοτε διὰ πολὺ μικρῶν ἀριθμῶν, λαμβάνεται κατόπιν προτάσεως τοῦ H. Mache ὡς μονὰς μετρήσεως τῆς ραδιενεργείας τὸ χιλιοστὸν τῆς ἠλεκτροστατικῆς μονάδος τῆς ἐντάσεως ρεύματος κορεσμοῦ. Ἡ μονὰς αὕτη, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὸ ρεῦμα κορεσμοῦ προέρχεται ἐξ ἑνὸς λίτρου ὕδατος, ἐκλήθη μονὰς Mache καὶ παρίσταται διὰ τοῦ συμβόλου ME (Mache Einheit).

Οὕτω π. χ. ἐὰν ἡ εὑρεθεῖσα ἔντασις ρεύματος κορεσμοῦ ἐξ ἑνὸς λίτρου ὕδατος εἶναι  $i = 0,015$ , λέγομεν ὅτι τὸ ὕδωρ ἔχει ραδιενέργειαν 15 μονάδων Mache.

Ἡ μονὰς Mache καθιερωθεῖσα τὸ 1904 κατὰ πρῶτον εἶναι μονὰς πυκνότητος, ὡς ἐμφαίνουσα ποσὸν ἀκτινεργίας εἰς ὠρισμένον ὄγκον ὕγρου.

Ἡ μονὰς Mache ἦτο ἡ μόνη μονὰς διὰ τῆς ὁποίας ἐμετρεῖτο ἡ ραδιενέργεια τῶν μεταλλικῶν ὑδάτων μέχρι τοῦ 1910, ὁπότε εἰς τὸ διεθνὲς συνέδριον τῶν Βρυξελλῶν ἐγένετο δεκτὴ ὡς μονὰς ραδονίου τὸ ποσὸν τοῦ ραδονίου τὸ εὑρισκόμενον εἰς κλειστὸν χῶρον ἐν ραδιενεργῷ

ἰσορροπίᾳ πρὸς ἓν γραμμάριον μεταλλικοῦ ραδίου ἢ πρὸς ἀντίστοιχον ποσότητα ἄλατός τινος τοῦ ραδίου. Εἰς τὴν μονάδα αὕτην τοῦ ραδονίου ἐδόθη τὸ ὄνομα Curie. Ἡ μονὰς αὕτη ἀπὸ ἀπόψεως ἐντάσεως ἀκτινεργίας εἶναι πολὺ μεγάλη, δι' ἣ καὶ ἐσχηματίσθησαν ἐξ αὐτῆς μικρότεραι μονάδες, ὅπως ἡ Millicurie (mC), ἴση πρὸς τὸ 0,001 Curie, ἡ Microcurie (μC), ἴση πρὸς τὸ ἑκατομμυριοστὸν τῆς Curie καὶ ἡ Millimicrocurie (mμC), ἴση πρὸς τὸ ἐν δισεκατομμυριοστὸν τῆς Curie.

Πειραματικῶς εὑρέθη, ὅτι ὑπὸ πλήρη χρησιμοποίησιν τῶν ἀκτίνων, ποσὸν ραδονίου ἴσον πρὸς ἓν Millimicrocurie προκαλεῖ ρεῦμα κορεσμοῦ ἐντάσεως  $i = 0,00275$  ἠλεκτροστατ. μονάδων. Συνεπῶς ἐὰν ποσὸν ραδονίου ἴσον πρὸς ἓν Millimicrocurie εὑρίσκεται διαλελυμένον εἰς ἓν λίτρον ὕδατος, ἡ ραδιενέργεια τοῦ ὕδατος αὐτοῦ θὰ εἶναι 2,75 μονάδες Mache.

Πλὴν τῆς μονάδος Curie λαμβάνεται πρὸς μέτρησιν ποσότητος ραδονίου ἡ μονὰς Milligramme-minute. Ὡς Milligramme-minute ὀρίζεται τὸ ποσὸν τοῦ ραδονίου τὸ παραγόμενον ὑπὸ ἑνὸς χιλιοστογράμμου ραδίου ἐπὶ ἓν πρῶτον λεπτόν.

Ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον δὲν ἐγένετο σαφῶς ἀντιληπτὸν ὑφ' ὄλων τῶν ἀσχολουμένων μετὰ τὴν ραδιενεργίαν τῶν μεταλλικῶν ὑδάτων εἶναι ὅτι ἡ μονὰς Mache εἶναι μονὰς πυκνότητος, ἀναφερομένη πάντοτε εἰς ἓν λίτρον ὕδατος. Οὕτω π. χ. ἐὰν 250 κυβ. ἑκατοστὰ ὕδατος περιέχουν ραδόνιον ἴσον πρὸς ἓν Millimicrocurie, τὸ ὕδωρ αὐτὸ δὲν ἔχει, συμφώνως πρὸς τὴν προηγουμένη ἀναλογίαν, ραδιενέργειαν 2,75 μονάδων Mache, ἀλλὰ ραδιενέργειαν  $4 \times 2,75 = 11$  μονάδων Mache.

Ἐπίσης ἐὰν ἓν λίτρον ὕδατος τεχνητῶς ἐνεργοποιηθῆν ἔχη ραδιενέργειαν 30.000 μονάδων Mache καὶ τὸ ὕδωρ αὐτὸ προστεθῆ εἰς λουτήρα περιέχοντα 299 λίτρα μὴ ἀκτινεργοῦ ὕδατος, δὲν παρασκευάζεται λουτρὸν 30.000 μονάδων Mache, ἀλλὰ λουτρὸν μετ' ὕδωρ 100 μονάδων Mache.

Ἄλλην μονάδα πυκνότητος ἐπρότεινεν ὁ P. Ludewig τὸ 1921. Εἶναι ἡ μονὰς Eman (ἐκ τοῦ ὄρου emanation = ἐκπομπή), ἥτις δηλοῖ ποσὸν ραδονίου ἴσον πρὸς  $10^{-10}$  Curie, ἥτοι 0,1 Millimicrocurie, εὑρισκόμενον εἰς ἓν λίτρον ὕδατος ἢ ἀέρος.

Συμφώνως πρὸς τὰ προηγουμένως λεχθέντα μία μονὰς Eman ἰσοῦται πρὸς 0,275 μονάδας Mache ἢ μία μονὰς Mache ἰσοῦται πρὸς 3,64 Eman.

Ἐκτὸς τῆς μονάδος Curie καὶ τῶν ὑποπολλαπλασιῶν τῆς ἐπρωτάθη τελευταίως ὡς μονὰς ποσότητος ραδονίου ὑπὸ τοῦ Janitzki τὸ ποσὸν τοῦ ραδονίου τὸ ὁποῖον κατὰ τὴν μεταστοιχείωσίν του, ὑπὸ πλήρη χρησιμοποίησιν τῶν ἐκπεμπομένων ἀκτίνων πρὸς ἰονισμόν τοῦ ἀέρος, προκαλεῖ εἰς ἓν δευτερόλεπτον ρεῦμα κορεσμοῦ

## Μονάδες ραδονίου και ραδιενεργείας.

Μονάδες ποσότητας	Μονάς	Σύμβολον	Curie	Millicurie	Microcurie	Millimicrocurie	Milligramme minute	Stat	Millistat	<sup>2</sup> Εν Ισορροπία προς γραμ. ραδίου έν κλειστῶ χώρῳ
	Curie	C	1	10 <sup>3</sup> (1000)	10 <sup>6</sup> (1.000.000)	10 <sup>9</sup> (1.000.000 000)	7,99×10 <sup>6</sup> (7.990.000)	2,75×10 <sup>6</sup> (2.750.000)	2,75×10 <sup>9</sup> (2.750 000.000)	1
	Millicurie	mC	10 <sup>-3</sup> (0,001)	1	10 <sup>3</sup> (1000)	10 <sup>6</sup> (1.000.000)	7,99×10 <sup>3</sup> (7990)	2,75×10 <sup>3</sup> (2750)	2,75×10 <sup>6</sup> (2.750.000)	10 <sup>-3</sup> (0,001)
	Microcurie	μC	10 <sup>-6</sup> (0,000.001)	10 <sup>-3</sup> (0,001)	1	10 <sup>3</sup> (1000)	7,99	2,75	2,75×10 <sup>3</sup> (2750)	10 <sup>-6</sup> (0,000 001)
	Milli-microcurie	mμC	10 <sup>-9</sup> (0,000.000.001)	10 <sup>-6</sup> (0,000.001)	10 <sup>-3</sup> (0,001)	1	7,99×10 <sup>-3</sup> (0,00799)	275×10 <sup>-3</sup> (0,00275)	2,75	10 <sup>-9</sup> (0,000 000.001)
	Milligramme minute	mgr-min.	1,25×10 <sup>-7</sup> (0,000.000.125)	1,25×10 <sup>-4</sup> (0,000.125)	1,25×10 <sup>-1</sup> (0,125)	125	1	0,744	744	0,125×10 <sup>-6</sup> (0,000 000.125)
	Stat	St	3,64×10 <sup>-7</sup> (0,000.000.364)	3,64×10 <sup>-4</sup> (0,000.364)	3,64×10 <sup>-1</sup> (0,364)	364	1,344	1	10 <sup>3</sup> (1000)	3,64×10 <sup>-7</sup> (0,000.000 364)
	Millistat	mSt	3,64×10 <sup>-10</sup> (0,000.000.000.364)	3,64×10 <sup>-7</sup> (0,000 000364)	3,64×10 <sup>-4</sup> (0,000.364)	3,64×10 <sup>-1</sup> (0,364)	1,344×10 <sup>-3</sup> (0,001344)	10 <sup>-3</sup> (0,001)	1	3,64×10 <sup>-10</sup> (0,000.000.000.364)

## Είς έν λίτρον ύδατος ή άέρος.

Μονάδες πυκνότητας	Eman	Em	10 <sup>-10</sup> (0,000.000.0001)	10 <sup>-7</sup> (0,000.0001)	10 <sup>-4</sup> (0,0001)	10 <sup>-1</sup> (0,1)	7,99×10 <sup>-4</sup> (0,000.799)	2,75×10 <sup>-4</sup> (0,000.275)	0,275	—
	Mache	ME	3,64×10 <sup>-10</sup> (0,000.000.000.364)	3,64×10 <sup>-7</sup> (0,000.000364)	3,64×10 <sup>-4</sup> (0,000.364)	3,64×10 <sup>-1</sup> (0,364)	2,9×10 <sup>-3</sup> (0,0029)	10 <sup>-3</sup> (0,001)	1	—
1 Eman = 0,275 ME, 1 ME = 3,64 Eman										

μιάς απόλυτου ηλεκτροστατικής μονάδος, ήτοι ρεύμα αντίστοιχούν προς  $3,3 \times 10^{-10}$  ampère.

Ἡ μονάς αὐτή, ὡς βασιζομένη εἰς ηλεκτροστατικὴν μονάδα ἐκλήθη Stat (St), τὸ δὲ χιλιοστὸν αὐτῆς Millistat (mSt).

Ὡς εἶδομεν προηγουμένως ποσὸν ραδονίου ἴσον πρὸς ἓν Millimicrocurie προκαλεῖ ρεύμα κορεσμοῦ ἐντάσεως 0,00275 ηλεκτροστατ. μονάδων. Συνεπῶς ἓν Millistat, ὡς προκαλοῦν ρεύμα κορεσμοῦ 0,001 ηλεκτροστ. μονάδος ἰσοῦται πρὸς ποσότητα ραδονίου 0,364 Millimicrocurie.

Εὐκόλον εἶναι, γνῶρίζοντες τὸ ποσὸν τῶν Millistat, τὸ περιεχόμενον εἰς ὠρισμένον ὄγκον ὕδατος, νὰ εὕρωμεν τὴν ραδιενέργειαν τοῦ ὕδατος αὐτοῦ εἰς μονάδας Mache. Οὕτω π. χ. ἐὰν 200 κυβ. ἐκ. ὕδατος περιέχουν 2,5 Millistat, τὸ ὕδωρ τοῦτο ἔχει εἰς τὸ λίτρον  $2,5 \times 5 = 12,5$  Mil-

listat, τὰ ὁποῖα προκαλοῦν ρεύμα κορεσμοῦ 0,0125 ηλεκτροστ. μονάδων. Ἡ ραδιενέργεια τοῦ ὕδατος εἶναι ἄρα 12,5 μονάδων Mache.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω καταφαίνεται, ὅτι οὐδεμία πραγματικὴ ἀνάγκη ἐπιβάλλει τὴν δημιουργίαν πολλῶν μονάδων πρὸς μέτρησιν τῆς ἀπολύτου ποσότητος ἢ τῆς πυκνότητος τοῦ ραδονίου καὶ συνεπῶς τῆς ραδιενεργείας τῶν μεταλλικῶν ὑδάτων καὶ ὅτι εὐκταῖον θὰ ἦτο, πρὸς εὐχερῆ συνεννόησιν καὶ ἀποφυγὴν ὑπολογισμῶν, νὰ γίνῃ διεθνῶς δεκτὴ μία μονάς ἀπολύτου ποσότητος καὶ μία πυκνότητος τῆς ραδιενεργείας. Δυστυχῶς λόγοι μακρᾶς συνηθείας ἢ καὶ ἐθνικῆς φιλοτιμίας δὲν ἐπέτρεψαν τοῦτο μέχρι τοῦδε.

Διὰ τοῦ παρατιθεμένου πίνακος ἐκτελεῖται εὐχερῶς ἡ μετατροπὴ μονάδων δοθέντος συστήματος εἰς οἰονδήποτε ἄλλο.

## ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ

Ἐπὶ ΑΝΤ. Κ. ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗ, χημικοῦ τοῦ Ἰνστιτούτου Χημείας καὶ Γεωργίας «Νικόλαος Κανελλόπουλος».

Εἰσήχθη τῇ 10ῃ Δεκεμβρίου 1938.

Ἐκ παραλλήλου πρὸς τὰς ἐντατικὰς προσπαθείας, αἱ ὁποῖαι καταβάλλονται ὑπὸ διαφόρων κρατῶν διὰ τὴν αὐξήσιν τῆς ἀποδόσεως τῆς διαθέσιμου γῆς εἰς γεωργικὰ προϊόντα, καταβάλλονται καὶ προσπάθειαι διὰ τὴν ἀποτελεσματικὴν καταπολέμησιν τῶν ἀσθενειῶν τῶν φυτῶν, αἱ ἐκ τῶν ὁποίων ζημίαι εἶναι τεράστιαι διὰ τὴν γεωργίαν.

Αἱ ἐν Ἑλλάδι ἐπικρατοῦσαι κλιματολογικαὶ συνθήκαι εὐνοοῦν ὅλως ἰδιαιτέρως τὴν προσβολὴν τῶν γεωργικῶν προϊόντων ὑπὸ διαφόρων ἀσθενειῶν, τῶν ὁποίων ἡ καταπολέμησις καθίσταται ὅλως ἐπιτακτικὴ μὲ τὴν σημερινὴν ἐντατικὴν γεωργικὴν πολιτικὴν τοῦ κράτους.

Ἡ παρ' ἡμῖν χρῆσις χημικῶν μέσων διὰ τὴν καταπολέμησιν τῶν διαφόρων ἀσθενειῶν τῶν φυτῶν δὲν εἶναι νέα. Ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον τὴν χαρακτηρίζει εἶναι ὅτι βασιζέται αὐτὴ ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον μόνον ἐπὶ δεδομένων τῆς πρακτικῆς ἐφαρμογῆς, ἥτις ἀποτελεῖ καὶ τὸ μόνον κριτήριον διὰ τὴν σύγκρισιν τῶν διαφόρων ὑπὸ τῆς συγχρόνου βιομηχανίας παρασκευαζομένων γεωργικῶν φαρμάκων. Ἡ κρίσις αὕτη εἶναι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὑποκειμενικὴ καὶ δὲν ἔχει σχέσιν μὲ τὸν ἀκριβῆ ἐπιστημονικὸν πειραματισμόν.

Ἡ ἀλλαχῶς κατὰ τὴν τελευταίαν δεκαετίαν παρατηρηθεῖσα ἐντατικὴ κίνησις πρὸς συστηματοποίησιν τῆς χρήσεως καὶ ἐξεύρεσιν ἐπιστημονικῶν μέσων ἐξετάσεως τῶν διαφόρων μέσων καταπολεμήσεως τῶν ἀσθενειῶν τῶν φυτῶν, ἔσχεν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα.

Καὶ ἡ παρ' ἡμῖν ἐφαρμογὴ τοιούτων ἐπιστημονικῶν μεθόδων εἶναι ἐπιτακτικὴ ἀνάγκη σή-

μερον, διότι ἡ ἐντατικοποίησις τῆς καλλιεργείας τῶν γεωργικῶν μας προϊόντων συνεπάγεται τὴν συστηματικὴν καὶ δι' ἀποτελεσματικῶν μέσων καταπολέμησιν τῶν ἀσθενειῶν. Εἶναι ἀπαραίτητον νὰ γίνουσι συστηματικαί ἔρευναι ἐπὶ τῶν ἀσθενειῶν ἀπὸ βιολογικῆς, ἐπιδημιολογικῆς καὶ τοξικολογικῆς ἀπόψεως, τὰ ἀποτελέσματα τῶν ὁποίων θὰ δώσουν καὶ τὴν δέουσαν κατεύθυνσιν διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν γεωργικῶν φαρμάκων. Ἀπλὴ ἀντιγραφή ξένων μεθόδων καταπολεμήσεως τῶν ἀσθενειῶν δὲν θὰ δώσῃ παρ' ἡμῖν τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα λόγω τοῦ διαφόρου τῶν κλιματολογικῶν συνθηκῶν καὶ τῆς φυσιολογικῆς διαφορᾶς τῶν ἀσθενειῶν.

Ἀναλόγως τοῦ τρόπου χρήσεως τῶν διαφόρων γεωργικῶν φαρμάκων, χωρίζομεν αὐτὰ εἰς διαφόρους κατηγορίας, αἱ κυριώτεραι τῶν ὁποίων εἶναι δύο :

1. Ἡ κατηγορία ἡ περιλαμβάνουσα γεωργικὰ φάρμακα, τὰ ὁποῖα ψεκάζονται ἐν ὑγρᾷ καταστάσει (δενδροκομικοὶ πολτοί, διαλύματα ἀλάτων χαλκοῦ, ἀρσενικοῦ, νικοτίνης κ.λ.).

2. Ἡ κατηγορία ἡ περιλαμβάνουσα τὰ φάρμακα ἐκεῖνα, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται ὡς κόνις διὰ τὸ λεγόμενον σκόνισμα, θειάφισμα, τῶν φυτῶν, ὡς τὰ παρασκευάσματα τὰ περιέχοντα θεῖον, ἀρσενικόν, χαλκόν, φθόριον κ.λ.

Εἰς τὴν παρούσαν μελέτην ἡσχολήθημεν μὲ τὴν ἐξέτασιν γεωργικῶν φαρμάκων τῆς πρώτης κατηγορίας τῶν ὁποίων ἡ ἔρευνα περιλαμβάνει τέσσαρα τινά :

1) Τὸν προσδιορισμόν τῆς ἱκανότητος αἰωρήσεως. Ἡ καλὴ αἰωρητικότητα εἶναι βασικὴ

προϋποθέσεις όλων των διαλυμάτων τὰ ὅποια πρόκειται νὰ ψεκάσθουν. Ἡ ὁμοιόμορφος ἐπίδρασις αὐτῶν ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ὁμοιογενοῦς τοῦ διαλύματος ἢ γαλακτώματος.

2) Τὸν προσδιορισμὸν τοῦ βαθμοῦ τῆς λεπτότητος τῶν μορίων τῆς ἐν αἰωρήσει εὐρισκομένης οὐσίας, ὅστις συντελεῖ σπουδαίως εἰς τὴν καλύτεραν ἐπίδρασιν τοῦ φαρμάκου. Ἡ προσπάθεια τῆς παρασκευῆς οὐσιῶν μεγάλης λεπτότητος καὶ αἰωρητικῆς ἱκανότητος ἔσχεν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν παρασκευὴν κολλοειδῶν προϊόντων καὶ τὴν προσθήκην εἰς τὰ φάρμακα διαφόρων προστατευτικῶν κολλοειδῶν, οὐσιῶν, αἱ ὅποια αὐξάνουν τὴν ἐσωτερικὴν τριβὴν τοῦ ὑγροῦ.

3) Τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἱκανότητος διαβροχῆς. Καλὴν ἱκανότητα διαβροχῆς δεόν νὰ ἔχουν ὅλα τὰ παρασκευάσματα, τὰ ὅποια δροῦν ὡς δηλητήρια ἐπαφῆς. Ἐὰν ἡ ἱκανότης διαβροχῆς τοῦ ψεκάσθέντος ὑγροῦ εἶναι καλὴ, τότε καλύπτεται ἡ ἐπιφάνεια τοῦ φυτοῦ ὑπὸ ἐνὸς ὁμοιομόρφου στρώματος, τὸ ὅποιον προσβάλλει καὶ τὰ παράσιτα ἐκεῖνα, τὰ ὅποια προφυλάσσονται ὑπὸ τριχῶν ἢ κηρωδῶν οὐσιῶν δυσκόλως συνήθως διαβρεχομένων. Εἰς τὴν περίπτωσιν μὴ ἐπαρκοῦς διαβρεκτικῆς ἱκανότητος τοῦ ὑγροῦ σχηματίζονται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ φυτοῦ μεγαλύτερα σταγονίδια, τὰ ὅποια πίπτουν εὐκόλως καὶ προκαλοῦν πλημμελῆ ψεκάσμον.

Εἰς παρασκευάσματα τὰ ὅποια παρουσιάζουν κακὴν ἱκανότητα διαβροχῆς προστίθενται συνήθως οὐσίαι, αἱ ὅποια ἐλαττώνουν τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν τοῦ ὑγροῦ, ὡς π. χ. σάπων, σαπωνίνη, ζελατίνη, καζεΐνη κ.λ.

4) Τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἐπικολητικῆς ἱκανότητος. Ἐκ τῆς διάρκειας τῆς ἐπικαθήσεως τοῦ φαρμάκου ἐπὶ τῶν ψεκάσθέντων φυτῶν ἐξαρτᾶται καὶ ἡ ἀποτελεσματικὴ προφύλαξις αὐτῶν ἐκ τῶν ἀσθενειῶν. Ἡ βροχὴ ἀπομακρύνει συνήθως μέγα μέρος τοῦ ἐπικαθημένου φαρμάκου, διὰ τῆς προσθήκης ὁμοῦ εἰς τὸ παρασκεύασμα οὐσιῶν, ὡς ἡ καζεΐνη, ἡ μελάσση, ἡ ὑδρῦαλος κ.λ. ἐπιτυγχάνεται ἡ αὐξήσις τῆς ἐπικολητικῆς ἱκανότητος αὐτοῦ.

Τὰ ἐν τῇ παρούσῃ μελέτῃ ἐξετασθέντα χημικὰ παρασκευάσματα, προϊόντα τῆς ἐγχωρίου καὶ τῆς ξένης βιομηχανίας, εἶναι τὰ ἑξῆς:

- 1) Δενδροκομικοὶ πολτοί.
- 2) Χαλκοῦχα παρασκευάσματα.

#### Ἐλεγχος δενδροκομικῶν πολτῶν:

Τὸ βασικὸν συστατικὸν τοιούτων πολτῶν εἶναι ὀρυκτέλαια διαφόρου προελεύσεως, ὡς τὸ ἀκάθαρτον πετρέλαιον, τὰ ἀσφαλτικά προϊόντα, τὰ παραφινέλαια, τὰ ἔλαια ἀποστάξεως γαιανθράκων κ.λ. Ἡ ἀναλογία τοῦ ὀρυκτελαίου εἰς τοὺς πολτοὺς εἶναι συνήθως 80-90 %, τὰ ὑπόλοιπα 10-20 % εἶναι διάφορα προστατευτικὰ κολλοειδῆ, τὰ ὅποια κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ πολ-

τοῦ εἰς τὸ ὕδωρ δημιουργοῦν γαλάκτωμα τοῦ ὀρυκτελαίου (1).

Οἱ δενδροκομικοὶ πολτοὶ περιέχουν τὸ ὀρυκτέλαιον ἢ ὑπὸ μορφήν πυκνοῦ γαλακτώματος, ὁπότε ἐκτὸς τοῦ προστατευτικοῦ κολλοειδοῦς περιέχουν καὶ ὀλίγον ὕδωρ, ἢ ὑπὸ μορφήν ἐλαίου ὕδατοδιαλυτοῦ (miscible oils ὀνομάζονται οἱ τοιοῦτοι πολτοὶ ἐν Ἀμερικῇ, ὅπου τὸ πρῶτον ἐχρησιμοποιήθησαν), τὸ ὅποιον ἀραιούμενον μὲ ὕδωρ δίδει λεπτότατον γαλάκτωμα.

Ἡ ἐξέτασις τῶν πολτῶν τούτων περιλαμβάνει κυρίως δύο τινά:

1. Τὴν σταθερότητα τοῦ γαλακτώματος ἐν συνδυασμῷ μὲ τὸν βαθμὸν λεπτότητος τῶν σταγονιδίων τοῦ ἐλαίου.

2. Τὴν ἱκανότητα διαβροχῆς.

Ἡ σταθερότης τοῦ γαλακτώματος δοκιμάζεται μακροσκοπικῶς διὰ τῆς παρασκευῆς διαλύματος 3% πολτοῦ εἰς τὸ ὕδωρ. Ἡ κατανομή τῶν ὀρυκτελαίων εἰς τὸ γαλάκτωμα δεόν νὰ εἶναι τελεία, νὰ μὴ παρουσιάζῃ δὲ τοῦτο διασπασιν ἐλαίου εἰς τὴν ἐπιφάνειαν αὐτοῦ καὶ μετὰ παρέλευσιν πολλῶν ἀκόμη ὥρων.

Ἡ λεπτότης τῶν σταγονιδίων τοῦ πετρελαίου ἐξετάζεται μικροσκοπικῶς. Εἰς πλεῖστα τῶν ἐξετασθέντων παρασκευασμάτων ἡ λεπτότης τῶν σταγονιδίων ἦτο τόσο μεγάλη, ὥστε νὰ παρουσιάζουν ταῦτα, ὑπὸ μεγαλυτέραν μεγέθυνσιν τοῦ μικροσκοπίου, κίνησιν τοῦ Brown.

Ἡ ἱκανότης διαβροχῆς ὑγροῦ τινος φαίνεται ἐκ τῆς τάσεως αὐτοῦ νὰ ἐξαπλωθῇ ἐπὶ ἐπιφανείας τινὸς (ἐν προκειμένῳ φυτόν, παράσιτον) καὶ νὰ σχηματίσῃ ἐπ' αὐτῆς συνεχομένην ταινίαν. Ἡ μέτρησις τῆς διαβρεκτικῆς ἱκανότητος γίνεται διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως σ' ὅσον μικροτέρα εἶναι ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις ὑγροῦ τινος, τόσο μεγαλύτερα εἶναι ἡ διαβρεκτικὴ ἱκανότης αὐτοῦ. Διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ σ' διαφόρων γεωργικῶν φαρμάκων ἔχουν χρησιμοποιηθῆ αἱ ἑξῆς φυσικοχημικαὶ μέθοδοι:

Ἡ μέτρησις τῆς κυρτότητος τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ (2).

Ἡ μέθοδος τῆς μετρήσεως τῆς ἀνωψωτικῆς δυνάμεως εἰς τριχοειδῆ ἀγγεῖα (3), καὶ

Ἡ μέθοδος τῆς μετρήσεως τῶν σταγονιδίων (σταλαγμομετρικὴ μέθοδος) (4).

Ἐκ τῶν μεθόδων τούτων ἡ τελευταία ἔχει δώσει τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα. Διὰ τὴν μέτρησιν κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην χρησιμοποιοῦνται συνήθως τὰ ὑπὸ τοῦ I. Traube κατασκευασθέντα σταλαγμόμετρα, τῶν ὁποίων χρῆσις ἐγένετο καὶ εἰς τὴν παρούσαν ἔρευναν.

Ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναφέρεται ὡς τρόπος μετρήσεως τῆς ἱκανότητος διαβροχῆς κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἡ ἀπλὴ ἀρίθμησις τῶν σταγονιδίων τοῦ σταλαγμομέτρου: μεγαλύτερος ἀριθμὸς σταγονιδίων συνεπάγεται μεγαλύτεραν ἱκανότητα διαβροχῆς καὶ ἀντιτρόφως (5). Ἡ ἀκριβὴς ὁμοῦς μέτρησις τοῦ σ' κατὰ τὰς μεθόδους τῆς φυσικοχημείας προϋποθέτει τὸν συνυπολο-

γισμόν του ειδικού βάρους του υπό εξέτασιν ύγρου, διότι δύνανται δύο ύγρα να δώσουν κατά την μέτρησιν τόν αὐτὸν μὲν ἀριθμὸν σταγονιδίων, διάφορον ὅμως ἀριθμὸν διὰ τὸ σ, ὅταν τὸ ειδικὸν βᾶρος διαφέρῃ αἰσθητῶς.

Ἡ σταλαγμομετρικὴ μέθοδος μετρήσεως τοῦ σ (6) στηρίζεται ἐπὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ βάρους σταγόνος, τὸ ὅποιον προξενεῖ τὴν πτώσιν αὐτῆς ἐκ μίαις κυκλικῆς ἐπιφανείας γνωστῆς διαμέτρου. Συνήθως, ἀντὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ βάρους τῶν σταγονιδίων μετρεῖται ὁ ἀριθμὸς τῶν σταγονιδίων, τὰ ὁποῖα δίδει εἰς ὠρισμένον ὄγκον τοῦ ὑγροῦ. Κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς ἀποσπάσεως ἐνὸς σταγονιδίου ἐκ τῆς κυκλικῆς ἐπιφανείας τοῦ σταλαγμομέτρου, ἡ δύναμις ἢ ἔλκουσα τὴν σταγόνα πρὸς τὰ ἄνω εἶναι ἴση πρὸς τὸ βᾶρος αὐτῆς, ἦτοι:

$$2 \pi \cdot \sigma = g = v \cdot s$$

ἐνθα v ὁ ὄγκος, καὶ s τὸ ειδικὸν βᾶρος τοῦ ὑγροῦ.

Ὁ συσχετισμὸς ὑγροῦ τινος γνωστοῦ  $\sigma_1$  (ὑδωρ=72.8 dyn. cm<sup>-1</sup> εἰς 18° C) μὲ ὑγρὸν ἀγνώστου  $\sigma_2$  δίδει τὰς ἀκολουθοῦσας σχέσεις:

$$\begin{aligned} 2 \pi \cdot \sigma_1 \cdot z_1 &= v \cdot s_1 \\ 2 \pi \cdot \sigma_2 \cdot z_2 &= v \cdot s_2 \\ \frac{\sigma_1}{\sigma_2} &= \frac{s_1 \cdot z_2}{s_2 \cdot z_1} \quad \sigma_2 = \sigma_1 \frac{s_2 \cdot z_1}{s_1 \cdot z_2} \end{aligned}$$

ἐνθα z ὁ ἀριθμὸς τῶν σταγονιδίων εἰς τὰ ὁποῖα διασπᾶται ὁ ὄγκος v τοῦ ὑγροῦ.

Ἡ ἐξάρτησις τῆς τιμῆς τοῦ σ ἐκ τῆς θερμοκρασίας εἶναι σχετικῶς μικρά: μὲ αὐξανομένην τὴν θερμοκρασίαν ἐλαττοῦται ἡ τιμὴ τοῦ σ. Ὁ πίναξ 1 περιέχει τὰς τιμὰς τοῦ σ διὰ τὸ ὑδωρ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας:

Πίναξ 1

t °C	ὑδωρ / ἀήρ	
	σ mg. mm. <sup>-1</sup>	σ dyn. cm. <sup>-1</sup>
0	7.692	75.49
5	7.617	74.75
10	7.541	74.01
15	7.465	73.26
20	7.389	72.53
25	7.313	71.78
30	7.237	71.03
35	7.162	70.29
40	7.086	69.54

Ὁ πίναξ 2 περιέχει τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐρεῦνης διαφόρων δενδροκομικῶν πολτῶν. Αἱ μετρήσεις ἐγένοντο εἰς θερμοκρασίαν 27° C.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ειδικού βάρους τοῦ μὲν προϊόντος ἐγένετο διὰ πυκνομέτρου, τὸ περιεχόμενον τοῦ ὁποίου ἐχρησιμοποιήθη καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν γαλακτώματος 3% εἰς τὸ ὑδωρ, τοῦ γαλακτώματος δὲ τούτου δι' ἄπλου ἀραιομέτρου.

Ὡς ἐκ τοῦ πίνακος 2 ἐμφαίνεται, τὴν καλυτέραν διαβρεκτικὴν ἱκανότητα τῶν ἐξετασθέντων προϊόντων παρουσιάζει τὸ προϊόν Ζ. Τὸ παρασκεύασμα ὅμως τοῦτο εἶναι ἀκατάλληλον διὰ ψεκάσμων φυτῶν, διὰ τὸν λόγον ὅτι τὸ γαλακτώμα αὐτοῦ δὲν εἶναι τέλειον, ἀποχωρίζον ὀρυκτέλαιον, τὸ ὅποιον προξενεῖ ἐγκαύματα ἐπὶ τῶν φυτῶν.

Ἐκ τοῦ ἰδίου πίνακος ἐμφαίνεται ὅτι ἡ τιμὴ τοῦ σ τῶν καλυτέρων ἐν Ἑλλάδι κυκλοφορούντων δενδροκομικῶν πολτῶν κυμαίνεται μεταξὺ 45 καὶ 47 dyn. cm.<sup>-1</sup>

**Ἐλεγχος χαλκούχων παρασκευασμάτων.**

Ἡ μυκητοκτόνος δύναμις τῶν διαφόρων ἐνώσεων τοῦ χαλκοῦ εἶναι μεγάλη. Ἐκ τῶν ὕδατοδιαλυτῶν ἀλάτων τοῦ χαλκοῦ οὐδενὸς γίνεται χρῆσις διὰ τὸν ψεκάσμων τῶν φυτῶν λόγῳ τῆς ὀξίνου ἀντιδράσεως τῶν διαλυμάτων αὐτῶν καὶ τοῦ εὐκόλου τῆς ἐκπλύσεως αὐτῶν ὑπὸ τῆς βροχῆς. Τὰ διὰ τὸν ψεκάσμων χρησιμοποιούμενα εἰδικὰ χαλκούχα παρασκευάσματα περιέχουν τὸν χαλκὸν ὑπὸ ἀδιάλυτον μορφήν καὶ λεπτότατον διαμερισμὸν, δύνανται δὲ ταῦτα νὰ παρασκευασθοῦν ὑπ' αὐτοῦ τοῦ ἀγρότου (ἐκ θεικοῦ χαλκοῦ καὶ ἀσβέστου ἢ σόδας), ἢ κυκλοφοροῦν εἰς τὸ ἐμπόριον ὡς προϊόντα ἔτοιμα πρὸς χρῆσιν. Τὰ τελευταῖα ταῦτα περιέχουν ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὡς δραστικὴν οὐσίαν τὸν ὀξυχλωριούχον χαλκὸν (CuCl<sub>2</sub> · 3 CuO · 3 H<sub>2</sub>O), ἀδρανῆ τινα οὐσίαν ὡς μέσον ἀραιώσεως καὶ οὐσίας αἱ ὁποῖαι κρατοῦν τὸν ὀξυχλωριούχον χαλκὸν ἐν αἰωρήσει εἰς τὸ ὑδωρ καὶ αὐξάνουν τὴν ἐπικολλητικὴν αὐτοῦ ἱκανότητα.

Ὁ ἔλεγχος τοιοῦτων παρασκευασμάτων περιλαμβάνει κυρίως δύο τινά:

- 1) Τὴν ἱκανότητα αἰωρήσεως.
- 2) Τὴν ἐπικολλητικὴν ἱκανότητα.

Εἰς τὴν παρούσαν μελέτην ἠσχολήθημεν μόνον μὲ τὴν ἔρευναν τῆς αἰωρητικῆς ἱκανότητος, ἐπιφυλασσόμενοι νὰ ἐπεκταθῶμεν ἀργότερον καὶ εἰς τὸ δεῦτερον σημεῖον τῆς ἐξετάσεως.

Αἱ ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναφερόμεναι μέθοδοι προσδιορισμοῦ τῆς ἱκανότητος αἰωρήσεως, διαφόρων παρασιτοκτόνων παρασκευασμάτων (ἀρσενικούχων, χαλκούχων κ.λ.) εἶναι αἱ ἑξῆς:

- Τῶν Mach καὶ Lederle (7).
- Τοῦ G. Hilgendorff (8)
- Τοῦ W. Trappmann (9), καὶ
- Τῶν Hengl καὶ Reckendorfer (10).

Αἱ μέθοδοι αὗται στηρίζονται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἐπὶ τοῦ ἄπλου προσδιορισμοῦ τῆς ποσότητος τοῦ ἰζήματος, τὸ ὅποιον καταπίπτει εἰς ὠρισμένον χρονικὸν διάστημα ἐκ διαλύματος ὠρισμένης περιεκτικότητος εἰς παρασιτοκτόνον παρασκεύασμα, δὲν λαμβάνεται ὅμως ὑπ' ὄψιν ἢ τυχὸν περιεκτικότης ἀδρανῶς οὐσίας εἰς τὸ προϊόν, ἦτις καὶ καταπίπτει συνήθως πολὺ ταχύτερον τῆς ὀριστικῆς τοιαύτης, δίδουσα οὕτω ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα διὰ τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν παρασκεύασμα.

Πίναξ II  
Αί μετρήσεις έγινοντο εις θερμοκρασίαν 27° C.

Προϊόν	Φυσική σύστασις τοῦ προϊόντος	Ποιότης τοῦ γαλακτώματος	Εἰδικὸν βάρος <sup>S</sup>		Ζ <sup>2</sup> Ἀριθμὸς σταγόνων	σ <sup>3</sup> Ἐπιφανειακὴ τάσις εἰς dyn. cm. <sup>-1</sup>	Παρατηρήσεις
			τοῦ προϊόντος	τοῦ γαλακτώματος (3%)			
A	Πυκνόρρευστον	Καλὴ	0.9270	0.9935	73.5	45.87	
B	Πυκνόρρευστον	»	0.9198	0.9932	72	46.81	
Γ	Πυκνόρρευστον	»	0.8919	0.9923	73.5	45.81	
Δ	Λεπτόρρευστον	»	0.8568	0.9912	68.5	51.35	
E	Πυκνόρρευστον	»	0.8629	0.9914	68.5	49.11	
Z	Λεπτόρρευστον	Κακὴ (ἀποχωρίζει πετρέλαιον)	0.8576	0.9914	73.9	45.52	Τὸ ἀποχωριζόμενον ὀρυκτέλαιον ἐλαττώνει τὴν τιμὴν τοῦ σ.
H	Λεπτόρρευστον	Καλὴ	0.8597	0.9914	72	46.77	
Θ	Πυκνόρρευστον	»	0.8640	0.9914	71.5	47.05	
Υδωρ	—	—	1	—	47.6	71.29	
Ἀκάθαρτον πετρέλαιον	—	—	0.8506	—	102	28.30	

Ἡ παρ' ἡμῶν εἰδικῶς διὰ τὸν ἔλεγχον χαλκούχων παρασκευασμάτων ἐπεξεργασθεῖσα μέθοδος εἶναι ἡ ἑξῆς :

Παρασκευάζεται ἐντὸς μετρικοῦ κυλίνδρου τῶν 1000 κ.έκ. διάλυμα 2% τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν προϊόντος εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ἀναδεύεται καλῶς τὸ περιεχόμενον αὐτοῦ δι' ἐμφράξεως τοῦ στομίου διὰ τῆς παλάμης καὶ ἐπανειλημμένης ἀναστροφῆς αὐτοῦ. Τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται ἀνὰ 3-4 λεπτὰ τῆς ὥρας. Μετὰ παρέλευσιν 15 ἀκριβῶς λεπτῶν ἐπὶ τοῦ χρονομέτρου καὶ ἀμέσως μετὰ τὴν τελευταίαν ἀνάδευσιν, ἀφίεται τὸ διάλυμα ἐν ἡρεμίᾳ πρὸς καθίζησιν ἐπὶ ἕτερα 15 λεπτὰ τῆς ὥρας ἀκριβῶς. Μετὰ τὴν παρέλευσιν καὶ αὐτοῦ τοῦ 15λέπτου λαμβάνονται ἀκριβῶς δι' αὐτομάτου σιφώνιου τὰ 950 κ.έκ. τοῦ διαλύματος, ἀφιεμένων ἐντὸς τοῦ κυλίνδρου 50 κ.έκ., τὰ ὅποια περιέχουν τὴν ποσότητα τοῦ παρασκευάσματος, ἣτις καταπίπτει κατὰ τὸ διάστημα τῶν 15 λεπτῶν.

Προστίθεται κατόπιν εἰς τὸν κύλινδρον ὕδροχλωρικόν ὀξύ μέχρις ἐλαφρᾶς ὀξίνου ἀντιδράσεως τοῦ διαλύματος καὶ μεταφέρεται τοῦτο ἐντὸς ὀγκομετρικῆς φιάλης. Εἰς ἓν μέρος τοῦ διαλύματος προσδιορίζεται ἰωδιομετρικῶς ὁ χαλκός

1 κ.έκ. N/10 διαλ. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> = 0,006357 γρ. Cu.

Διὰ τὴν ἀποφυγὴν σφάλματος κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν προερχομένου ἐκ τῆς συνήθους

μικρᾶς περιεκτικότητος τῶν παρασκευασμάτων εἰς σίδηρον, προστίθεται κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν ἀντὶ ἄλλου ὀξέος ἢ ἀντίστοιχος ποσότης φωσφορικοῦ τοιούτου (11).

Ἡ ἀνωτέρω μέθοδος δίδει ἀκριβῆ ἀποτελέσματα, δὲν ἐπηρεάζεται ἐκ τῆς παρουσίας ἀδρανούς οὐσίας εἰς τὸ παρασκεύασμα καὶ εἶναι ταχεῖα καὶ εὐκόλος εἰς ἐκτέλεσιν.

Πίναξ III

Προϊόν	Περιεκτικότης προϊόντος εἰς Cu %	Περιεκτικότης διαλύματος εἰς Cu g	Καταπεσοῦσα ποσότης Cu	
			g	%
A	14.0	2.80	0.2162	7.7
B	15.2	3.04	0.6574	21.6
Γ	14.8	2.96	0.4132	14.0
Δ	15.2	3.04	0.5830	19.2
E	15.0	3.00	0.4920	16.4
Z	14.8	2.96	0.3878	13.1
H	14.9	2.98	0.4005	13.4
Θ	14.5	2.90	0.3496	12.1
I	14.8	2.96	0.3814	12.9
K	14.65	2.93	0.4132	14.1

Ἄρα ὁ πίναξ 3 περιέχει τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐξετάσεως διαφόρων χαλκούχων προϊόντων τῆς ἐγχωρίου καὶ ξένης βιομηχανίας, τὰ ὅποια κυκλοφοροῦν εἰς τὸ ἐμπόριον ὑπὸ διαφόρους ὀνομασίας.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Α. Ανδρικίδης και Α. Παπαγιάννης: Παρασκευή πηγμάτων ορυκτών ελαίων. Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 12, Δεκέμβριος 1937.— (2) F. Stellwaag: Zeitschr. f. angew. Entomologie 1924, Bd. 10, S. 163.— (3) Lovett: Oregon Agric. Coll. Expt. Stat. Bull. 169, 1920.— (4) L. B. Schmith: Journal of Agric. Research, VII 1916.— W. Trappmann: Arbeiten aus der Biologischen Reichsanstalt 1925, S. 259.— (5) W. Trappmann: Schädlingsbekämpfung 1927, S. 160. E. Vogt: Die chemischen Pflanzenschutzmittel, 1936, S. 38. L. Sprengel: Zeitschr. f. angew. Chemie, 1937, S. 560.— (6) Fajaus-Wust: Physikalisch-chemisches Praktikum, 1929, S. 40.— (7) Koenig: Untersuchung landwirtschaftlich u. gewerblich wichtiger Stoffe. 1926, Bd. 2, S. 880.— (8) Nachrichtenblatt für den deutschen Pflanzenschutzdienst 1927, No 1.— (9) W. Trappmann: Schädlingsbekämpfungsmittel, 1927, S. 163.— (10) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1937, S. 566.— (11) Barnebey: J. Amer. Chem. Soc. 39, 604 (1917).

METHODEN ZUR PRUEFUNG  
VON PFLANZENSCHUTZMITTELN

Von Dipl. Ing. A. PAPAYANNIS  
Institut für Chemie u. Landwirtschaft  
«Nicolao Kanellopoulos», Athen.

Es wird die Notwendigkeit der Organisation des Pflanzenschutzes in Griechenland und der Ausführung von Untersuchungen über die auftretenden Krankheiten nach biologischen, epidemiologischen und toxikologischen Gesichtspunkten, betont. Auch die Prüfung der Pflanzenschutzmittel soll nach wissenschaftlichen Methoden erfol-

gen, welche den objektiven Urteil über Brauchbarkeit und den Vergleich der verschiedenen im Handel vorkommenden Produkte, ermöglichen.

Es wird die übliche Einteilung der Pflanzenschutzmittel in Spritz u. Steubemitteln erwähnt. Die in vorliegender Arbeit untersuchten Spritzmittel sind verschiedene Mineraloelpräparate — Mineraloelstammemulsionen und sogenannte wasserlösliche Oele — und verschiedene, kupferoxychlorid enthaltende Präparate des Handels, Produkte der in- und ausländischen Industrie.

Bei der Untersuchung der Mineraloelpräparate sind Emulgierbarkeit, Emulsionsfeinheit und Benetzungsfähigkeit bestimmt worden, letztere nach der stalagmometrischen Methode unter Berücksichtigung der spezifischen Gewichte der bereiteten Emulsionen. Die Oberflächenspannung der untersuchten 3%igen Emulsionen der Oele in Wasser schwankt zwischen 45,5 und 51,4 dyn. cm<sup>-1</sup> bei 27° C.

Bei der Untersuchung der kupferhaltigen Spritzmittel ist die Schwebefähigkeit der untersuchten Präparate in einer 2%igen Lösung in Wasser bestimmt worden, nach einer speziell für die Untersuchung solcher Präparate ausgearbeiteten Methode, nach welcher, die aus 1000 cm<sup>3</sup> einer 2%igen Suspension des Präparates in Wasser, nach genau 15 Minuten, in einem 1-L-Messzylinder abgesetzte Kupfermenge jodometrisch bestimmt wird und in Prozenten der in der Suspension vorhandenen Gesamtkupfermenge ausgedrückt wird. Die bei den untersuchten Präparaten in der obigen Zeit abgesetzte Kupfermenge schwankt zwischen 7,7 und 21,6%.

ΠΕΡΙ ΜΙΑΣ ΝΕΑΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ \*  
ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ ΔΙΑ ΤΟΥ ΙΟΝΤΟΓΡΑΦΟΥ

\*Υπό ΓΕΩΡΓ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ καθηγ. τής Φυσικοχημείας ἐν τῷ Πανεπιστημίῳ Ἀθηνῶν.

Εισήχθη τῇ 15ῃ Νομβρίου 1938.

Ἀπὸ δύο περίπου ἐτῶν φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον ἐπιστημονικῶν ὀργάνων μία νέα συσκευή, τὴν ὁποῖαν οἱ ξένοι ὀνομάζουν πολαρογράφον (Polarograf), ἡμεῖς ὅμως θὰ ὀνομάσωμεν ἰοντογράφον. Τὸ διαφημιστικὸν δελτίον τῆς συσκευῆς αὐτῆς ἰσχυρίζεται, ὅτι διὰ τοῦ ἰοντογράφου εἶναι δυνατὴ ἡ ἀνίχνευσις καὶ ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς σειρᾶς ἰόντων, ὁ προσδιορισμὸς τῆς πραγματικῆς ὀξύτητος διαλύματός τινος, ἡ μέτρησις ταχυτήτων χημικῶν ἀντιδράσεων, ἡ μέτρησις χημικῶν ἰσορροπιῶν καὶ πολλῶν ἄλλων φυσικοχημικῶν σταθερῶν. Ἐκ πρώτης ὄψεως αἰσθάνεται τις δυσπιστίαν τινὰ πρὸς τὴν πληθὺν τῶν ἰσχυριζομένων καὶ ἴσως μικρᾶν

τινα δυσφορίαν διὰ τὸ ὑπέρογκον τῆς τιμῆς τοῦ ὀργάνου, ἣτις ἀνέρχεται εἰς 200 λίρας Ἀγγλίας. Θὰ ἐξετάσωμεν λεπτομερῶς τὰς θεωρητικὰς βάσεις ἐπὶ τῶν ὁποίων στηρίζεται ὁ ἰοντογράφος καὶ θὰ ἴδωμεν κατὰ πόσον τὰ διατεινόμενα δύνανται νὰ πραγματοποιηθῶσιν.

Ἡ ἰοντογραφία δὲν ὀφείλει τὴν γέννησίν τῆς εἰς αἰφνιδίαν ἔμπνευσιν ἐνὸς καὶ μόνου ἀτόμου, ἀλλ' ἀποτελεῖ τὴν ἐφαρμογὴν παλαιῶν νόμων τῆς Ἠλεκτροχημείας καὶ τῆς κινητικῆς τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, συγκεκριμένως δὲ εἶναι τὸ καταστάλαγμα τῶν ἐρευνῶν, αἵτινες ἐγένοντο ὑπὸ πολλῶν ἐρευνητῶν ἐπὶ τοῦ λεγομένου σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου ἐξ ὕδραργύρου. Ἡ φυσικοχημικὴ βιβλιογραφία τῶν τελευταίων δέκα ἐτῶν ἀναδεικνύει ὑπὲρ τὰς 200 ἐργασίας ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου.

Ἡ ἀνίχνευσις καὶ ὁ προσδιορισμὸς ἰόντων

\* Ὁμιλία γενομένη κατὰ τὴν 100ῆν συνάθροισιν τῶν ὀμιλιῶν Χημείας καὶ Φυσικῆς, ἐν τῷ μικρῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Πανεπιστημίου.

διά του Ιοντογράφου είναι μία καθαρῶς ηλεκτροχημική υπόθεση και συνίσταται εἰς τὴν λήψιν διαγραμμάτων τάσεως - ἐντάσεως τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν διαλύματος τῶν ἰόντων ἐντὸς ηλεκτρολυτικῆς κυψέλης, τῆς ὁποίας τὸ ἕτερον τῶν ηλεκτροδίων ἀποτελεῖται ἐκ σταγονικοῦ ηλεκτροδίου ἐξ ὑδραργύρου. Οἱ Ιοντογραφούντες ἰσχυρίζονται ὅτι διὰ διοχετεύσεως ηλεκτρικοῦ ρεύματος δι' ἐνὸς διαλύματος περιέχοντος τὰ ὑπὸ ἐξέτασιν ἰόντα δυνάμεθα ἐκ τῆς μορφῆς τῆς καμπύλης τάσεως - ἐντάσεως, δηλ. ἐκ τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ἐντάσεως τοῦ διερχομένου ρεύματος ἀπὸ τὴν ἐπιθετομένην τάσιν νὰ ἀποφανθῶμεν τί ἰόντα ἢ καὶ μόρια ὑπάρχουσιν εἰς τὸ διάλυμα καὶ εἰς ποῖαν συγκέντρωσιν.

Ἴνα ἀποσπάσωμεν ἀπὸ φορτισμένα σώματα τὸ ηλεκτρικὸν τῶν φορτίων, πρέπει νὰ καταβάλωμεν ὀρισμένον ἔργον, τὸ ὁποῖον ηλεκτρικῶς ἐκφράζεται διὰ τοῦ γινομένου τοῦ φορτίου  $e$  ἐπὶ τὸ δυναμικὸν  $V$ , δηλαδή τὸ ἐλάχιστον ἐκεῖνο δυναμικὸν, ὅπερ ἀπαιτεῖται διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν αὐτόν. Ἐπειδὴ τὸ ηλεκτρικὸν φορτίον  $e$  εἶναι καθωρισμένον καὶ δύναται νὰ ἔχη μόνον τιμὰς, αἵτινες εἶναι ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ φορτίου τοῦ ηλεκτρονίου, διὰ τοῦτο τὸ ἔργον ὀρίζεται κυρίως ὑπὸ τοῦ δυναμικοῦ ἐξουδετερώσεως τοῦ ἰόντος  $v$ , τὸ ὁποῖον τότε ὀνομάζεται δυναμικὸν ἀναγωγῆς, ἢ ἀντιστρόφως τοῦ δυναμικοῦ ἐξιοντισμοῦ τοῦ στοιχείου.

Θὰ ἐφανταζοῦ τις ὅτι δὲν θὰ ὑπῆρχεν ἀνάγκη προσδιορισμοῦ τοῦ δυναμικοῦ ἀναγωγῆς στοιχείου τινὸς ὅταν εἶναι γνωστὸν τὸ δυναμικὸν ἐξιοντισμοῦ δηλαδή ἡ ὀριακὴ γραμμὴ συγκλίσεως τῶν φασματικῶν γραμμῶν. Ἄλλὰ τὰ δυναμικὰ ἀναγωγῆς δὲν συμπίπτουν ἀκριβῶς μὲ τὰ δυναμικὰ ἐξιοντισμοῦ, διότι αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ ἀναφέρονται εἰς τὰ ἐν ἀερίῳ καταστάσει ἀπομονωμένα ἄτομα, τὰ ὁποῖα διὰ προσβολῆς τῆς ἀκτινοβολίας ἀποβάλλουσιν ἐν τῶν ηλεκτρονίων τῶν καὶ μεταπίπτουν εἰς τὴν ἰοντικὴν κατάστασιν. Ἡ ἀναγωγὴ τοῦ ἰόντος εἰς τὰ ηλεκτρόδια δὲν εἶναι ἀκριβῶς ἡ ἀναστροφή τοῦ ἀναφερθέντος ἐξιοντισμοῦ. Διότι τὸ ηλεκτρόνιον δὲν ἔρχεται ἀπὸ τὸ ἄπειρον, ἀλλ' ἀπὸ τὸ ἔλασμα τοῦ ηλεκτροδίου, ὅπου εὐρίσκεται κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ἰσχυρῶς συνδεδεμένον καὶ δὲν προσκολλᾶται εἰς ἰὸν ἀέριον, ἀλλ' εἰς ἰὸν ἐφυδατωμένον. Κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τοῦ τὸ ἰὸν ἀποβάλλει τὸ ὕδατικὸν περιβλημα καὶ ἐπικάθεται ἐπὶ τοῦ μεταλλικοῦ ἐλάσματος μετὰ τοῦ ὁποίου συνδέεται κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον σταθερῶς. Εἶναι προφανές ὅτι ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας καθ' ὅλας αὐτὰς τὰς ἀντιδράσεις δὲν θὰ συμπίπτῃ μὲ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας κατὰ τὸν ἄπλοδὸν ἐξιοντισμὸν καὶ συνεπῶς τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς, ὡς τοῦτο ὀρίζεται ηλεκτροχημικῶς δὲν θὰ ἰσοῦται μὲ τὸ δυναμικὸν ἐξιοντισμοῦ.

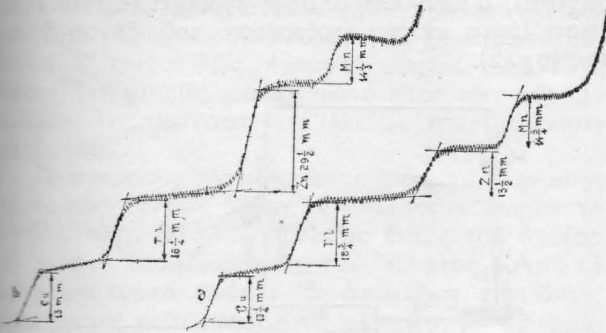
Ἐὰν ἐντὸς διαλύματος ηλεκτρολύτου περιέχοντος σειρὰν ηλεκτρολυτῶν ἐμβαπτίσωμεν ἡ-

λεκτρόδιον ὀρισμένου δυναμικοῦ, θὰ παρατηρήσωμεν ἀναγωγὴν ἐκείνων τῶν ἰόντων, τῶν ὁποίων τὰ δυναμικὰ ἐξουδετερώσεως εἶναι μικρότερα ἢ ἀκριβῶς ἴσα πρὸς τὸ δυναμικὸν τοῦ ηλεκτροδίου. Μεταβάλλοντες τὸ δυναμικὸν τοῦ ηλεκτροδίου πρὸς ἀρνητικώτερας τιμὰς, δυνάμεθα νὰ ἀποσπάσωμεν διαδοχικῶς θετικὰ φορτία ἰσχυρότερον συνδεδεμένα. Ὡστε ἐν ηλεκτρόδιον μὲ ἀρνητικὸν δυναμικὸν δρᾷ ὡς μία οὐσία ἀναγωγική, τῆς ὁποίας ἡ ἀναγωγικὴ δύναμις εἶναι τόσον μεγαλύτερα, ὅσον ἀρνητικώτερον τὸ δυναμικὸν αὐτῆς. Ὑποθετίσθω τὸ διάλυμα περιέχει τὴν σειρὰν ἰόντων  $Au^+$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Mn^{++}$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$  ἅτινα εἶναι κατατεταγμένα συμφῶνως πρὸς τὰ ηλεκτρολυτικὰ τῶν δυναμικὰ ἀπὸ τοῦ εὐγενεοῦ χρυσοῦ μέχρι τοῦ ἐνεργοῦ λιθίου. Ὄταν τὸ ηλεκτρόδιον τῆς καθόδου ἔχη δυναμικὸν μικρότερον τοῦ  $-0,5$ , τότε ἐλάχιστον μόνον ρεῦμα διέρχεται διὰ τῆς ηλεκτρολυτικῆς κυψέλης. Ὄταν δι' αὐξήσεως τοῦ δυναμικοῦ φθάσωμεν ἀκριβῶς εἰς τὸ δυναμικὸν  $-0,5$ , τὸ ὁποῖον εἶναι τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς τοῦ μονοσθενοῦ χρυσοῦ, τὰ ἰόντα τοῦ χρυσοῦ ὀδεύοντα πρὸς τὰ ηλεκτρόδια ἀποθέτουσι τὸ φορτίον καὶ ἡ ἀπόθεσις αὕτη προδίδεται δι' ἀποτόμου αὐξήσεως τοῦ ηλεκτρικοῦ ρεύματος. Τὸ ρεῦμα φθάνει μέχρι μιᾶς μεγίστης τιμῆς, ἣτις εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ δυναμικοῦ μέχρις ὅτου τὸ δυναμικὸν τῆς καθόδου φθάσῃ τὴν τιμὴν  $-0,9$ , ὅπερ εἶναι τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς τοῦ δισθενοῦς σιδήρου εἰς μεταλλικὸν σίδηρον, ὁπότε παρατηροῦμεν νέαν ἀπότομον αὐξήσιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος μέχρι μιᾶς νέας μεγίστης τιμῆς καὶ τὸ φαινόμενον αὐτὸ ἐπαναλαμβάνεται ὅταν ἡ κάθοδος προσλάβῃ τὴν τιμὴν δυναμικοῦ  $-1,55$  ἔνθα ἀποτίθεται τὸ  $Mn^{++}$  καὶ εἰς τὰ δυναμικὰ  $2,2$  καὶ  $2,33$  ὅπου ἀποτίθενται τὸ κάλιον καὶ λίθιον. Προσδιορίζοντες λοιπὸν τὰς τιμὰς τῶν δυναμικῶν ὅπου ἐμφανίζονται τοιαῦται ἀπότομοι αὐξήσεις τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος, τὸ ὁποῖον διέρχεται διὰ τοῦ κυττάρου, καθορίζομεν τὰ δυναμικὰ ἀναγωγῆς καὶ ἐξ αὐτῶν τὴν φύσιν τῶν κατιόντων, ἅτινα εὐρίσκονται εἰς τὸ διάλυμα. Ἡ μὲν τετμημένη τοῦ διαγράμματος τάσεως-ἐντάσεως (σχ. 1), ἡ παριστώσα τὰ δυναμικὰ ἀναγωγῆς τῶν στοιχείων, παίζει συνεπῶς εἰς τὴν Ιοντογραφίαν τὸν ρόλον τῆς ποιοτικῆς ἀναλύσεως, ἢ δὲ τεταγμένη παριστᾷ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν, διότι, ὡς κατωτέρω θὰ ἴδωμεν, τὸ ὕψος ἐκάστης βαθμίδος εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὴν ποσότητα τῶν ἐν διαλύσει ἰόντων καὶ εἶναι μέτρον τῆς συγκεντρώσεως αὐτῶν.

Ὡστε ὀλόκληρος ἡ πολύπλοκος πορεία μιᾶς χημικῆς ἀναλύσεως ἀνάγεται κατ' ἀρχὴν εἰς τὴν λήψιν μιᾶς κλιμακωτῆς καμπύλης τάσεως-ἐντάσεως (βλ. σχ. 1). Ἡ Ιοντογραφία οὕτω παριστωμένη ἔχει μίαν ἰδανικὴν ἀπλότητα εἰς τὸν τρόπον τῆς λειτουργίας, συνδυαζομένη μετὰ μεγάλην λεπτότητα ὡς πρὸς τὰ ἀποτελέσματα τῆς. Ἄλλὰ ὅσον λεπτότερα τὰ ἀποτελέ-



σματα, τόσον εύπαθέστερον καί τὸ χρησιμοποιούμενον ὄργανον ὡς πρὸς ἐξωτερικὰς ἐπιδράσεις. Ἴνα ἐπιτύχωμεν τὴν ἰδανικὴν αὐτὴν ἰοντογραφίαν, πρέπει νὰ τηρήσωμεν αὐστηρῶς ὠρισμένας ἐξωτερικὰς συνθήκας. Ἐάν θελήσῃ κανεὶς νὰ λάβῃ,



Σχ. 1.

Αἱ καμπύλαι τοῦ σχήματος 1 ἀναφέρονται εἰς τὴν ἰοντογραφίαν διαλύματος περιέχοντος τὰ ἰόντα :  $Cu^+$ ,  $Te^+$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Mn^{++}$ .

ἄνευ ἰδιαίτερων προφυλάξεων, τὴν καμπύλην τάσεως-έντάσεως μετὰ δύο συνήθη μεταλλικὰ ἐλάσματα διοχετεύων ἠλεκτρικὸν ρεῦμα διὰ μέσου ἠλεκτρολυτικῆς κυψέλης, ἣτις περιέχει τὰ ἰόντα τῶν μετάλλων αὐτῶν, δὲν θὰ παρατηρήσῃ τὴν ἐπιθυμητὴν κλιμακωτὴν καμπύλην, ἀλλὰ μίαν ἀρκετὰ ἀνώμαλον καὶ ἀκανόνιστον ἐξάρτησιν τῆς έντάσεως ἀπὸ τὴν τάσιν. Αἱ θέσεις τῶν δυναμικῶν ἀναγωγῆς δὲν εἶναι αὐστηρῶς καθωρισμέναι καὶ ὀριζόντια τμήματα δὲν ἐμφανίζονται. Οἱ λόγοι διὰ τὸ φαινόμενον τοῦτο εἶναι οἱ ἀκόλουθοι :

Τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς ἐκάστου κατιόντος ἐξαρτᾶται ἐκτὸς ἀπὸ τὴν ἰδίαν του φύσιν, ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν εἰς τὴν ὁποίαν εὑρίσκεται τὸ ἰόν καὶ ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἠλεκτροδίου ἐπὶ τοῦ ὁποίου γίνεται ἡ ἀπόθεσις. Ἐάν τὸ ἰόν, μετὰ τὴν ἐξουδετέρωσίν του, σχηματίζῃ ἐνώσεις μετὰ τοῦ ἠλεκτροδίου, ἡ ἠλεκτρολυτικὴ ἀναγωγή αὐτοῦ εἶναι πολὺ εὐκολωτέρα. Τὸ ὑδρογόνον π. χ. ἀπαιτεῖ χαμηλότερον δυναμικὸν ἵνα ἐμφανισθῇ ἐπὶ μεταλλικοῦ λευκοχρύσου παρὰ νὰ ἀποτεθῇ ἐπὶ ἠλεκτροδίου ἐξ ὑδραργύρου, διότι, ὡς γνωστὸν, τὸ ὑδρογόνον σχηματίζει μετὰ τοῦ λευκοχρύσου στερεὰ διαλύματα. Τὸ ἀντίστροφον παρουσιάζεται κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τῶν κατιόντων τῶν ἀλκαλικῶν μετάλλων. Ταῦτα ἀποτίθενται εὐκολώτερον, ἐπὶ ἠλεκτροδίων ἐξ ὑδραργύρου, μετὰ τοῦ ὁποίου σχηματίζουσιν ἀμαγάλματα, παρὰ ἐπὶ ἠλεκτροδίων ἐκ λευκοχρύσου. Ὄταν λοιπὸν κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἀρχίσῃ ἡ ἀπόθεσις τοῦ μετάλλου ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου, ἡ ἐπιφάνεια αὐτοῦ ἀλλοιοῦται χημικῶς καὶ κατὰ συνέπειαν μεταβάλλεται κατὰ τὸν χρόνον τῆς ἠλεκτρολύσεως καὶ τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν ἰόντος. Ἴνα ἔχωμεν σταθερὰ δυναμικὰ ἀναγωγῆς, πρέπει ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἠλεκτροδίου νὰ ἀνανεοῦται συνεχῶς καὶ

τοῦτο τεχνικῶς εἶναι μόνον δυνατόν δι' ἑνὸς ρευστοῦ μετάλλου ὅπως εἶναι ὁ ὑδραργύρος.

Ὁ πρῶτος ὅρος διὰ τὴν λήψιν τῆς κλιμακωτῆς καμπύλης εἶναι ἡ συνεχῆς ἀνανέωσις τῆς ἐπιφάνειας τοῦ ὑδραργύρου. Εἰς τὴν ἰοντογραφίαν λοιπὸν ἡ κάθοδος ἀποτελεῖται ἐξ ἑνὸς τριχοειδοῦς, διὰ τοῦ ὁποίου εἰς ὠρισμένα χρονικὰ διαστήματα πίπτουν λεπταὶ σταγόνες ὑδραργύρου καὶ διὰ τῆς πτώσεως αὐτῆς ἀνανεοῦται συνεχῶς ἡ ἐπιφάνειά του. Ἡ ἀνανέωσις πρέπει νὰ γίνεται ὑπὸ μορφήν σταγόνων, αἱ ὁποῖαι πίπτουσι μετὰ ὠρισμένον ρυθμὸν καὶ οὐχὶ ὑπὸ μορφήν ρέοντος ὑδραργύρου, διότι τότε, καθὼς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω, δὲν διαμορφοῦται περὶ τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ὑδραργύρου μία, ἀπαραίτητος, προσηρητημένη στιβάς.

Ὁ δεῦτερος ὅρος εἶναι ἡ διαμόρφωσις ἑνὸς ὀριζοντίου τμήματος τῆς καμπύλης. Διὰ νὰ ἀποχωρίσωμεν τὰς διαδοχικὰς βαθμίδας ἀναγωγῆς, ὡς καὶ διὰ νὰ προσδιορίσωμεν τὰς συγκεντρώσεις τῶν ἐν διαλύσει ἰόντων, πρέπει νὰ λάβωμεν ὀριζόντια τμήματα τῆς καμπύλης, δηλαδὴ έντάσεις ρεύματος ἀνεξαρτήτους τῆς τάσεως τῶν ἠλεκτροδίων καὶ ἀναλόγους μόνον πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου. Ὄριζόντια τμήματα τῆς καμπύλης ἐμφανίζονται πάντοτε ὅταν ἡ ταχύτης τῆς διόδου τῶν φορτίων ρυθμίζεται μόνον καὶ μόνον ὑπὸ τῆς ταχύτητος διαχύσεως τῆς πρὸς ἀναγωγὴν οὐσίας πρὸς τὴν κάθοδον. Προκειμένου περὶ τῆς καθοδικῆς ἀναγωγῆς ἑνὸς μορίου διαλελυμένου εἰς ὕδωρ, ἡ ὀριζοντιότης ἀποκαθίσταται αὐτομάτως ἄνευ οὐδεμιᾶς δυσκολίας καὶ ἡ ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου αὐτοῦ εἶναι ἡ ἀκόλουθος : Ὄταν ἡ κάθοδος προσλάβῃ τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς τῆς οὐσίας, ἕκαστον ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου προσκροῖον μόνιον ἀνάγεται στιγμιαίως, ὥστε εἰς τὸν περὶ τὸ ἠλεκτρόδιον χῶρον δημιουργεῖται στιβάς κενὴ ὡς πρὸς τὴν οὐσίαν αὐτήν. Ἴνα τώρα τὰ νέα μῦρια φθάσωσι τὸ ἠλεκτρόδιον, πρέπει διαχεόμενα νὰ διέλθωσι διὰ μέσου τῆς στιβάδος ταύτης. Μετὰ ἄλλους λόγους ἡ ταχύτης τῆς διαχύσεως ρυθμίζει τὴν έντασιν τοῦ ρεύματος ἀφοῦ ἡ ταχύτης ἀναγωγῆς εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα τῆς ταχύτητος διαχύσεως. Μία ἐπὶ πλέον αὐξησις τῆς τάσεως δὲν ἐπιφέρει συνεπῶς αὐξησιν τῆς έντάσεως τοῦ ρεύματος, διότι τὰ εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου εἰς τὸ ἠλεκτρόδιον φθάνοντα μῦρια, ὀρίζονται μόνον ἐκ τῆς ταχύτητος διαχύσεως, ἣτις εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν διαφορὰν συγκεντρώσεως.

Ὄταν ὅμως πρόκειται περὶ τῆς καθοδικῆς ἀναγωγῆς ἑνὸς ἰόντος, τότε εἰς τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως αὐτοῦ διὰ μέσου τῆς προσηρητημένης στιβάδος, ἡ ὁποία οὕτως ἡ ἄλλως σχηματίζεται, προστίθεται καὶ ἡ ταχύτης τῆς μεταφορᾶς τῶν ἰόντων λόγω τῆς ἠλεκτροστατικῆς ἔλξεως αὐτῶν ὑπὸ τῶν ἠλεκτροδίων. Ἡ

μεταφορά όμως αυτή εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και είναι άκριβως ανάλογος του δυναμικού του ηλεκτρολύτου. Συνεπώς θα περιμένη τις μίαν καμπύλην, ήτις δέν βαίνει ανεξαρτήτως της τάσεως, αλλά εξαρτάται καθ' ένα οίονδήποτε τρόπον από αυτήν.

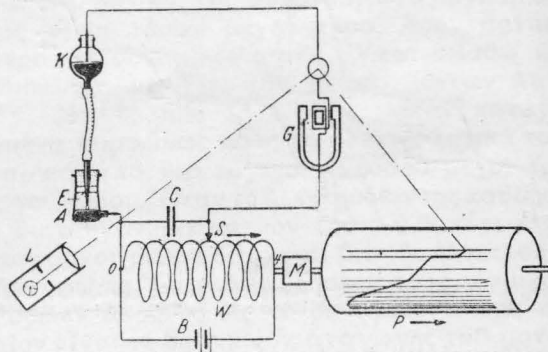
Διά να αποφύγωμεν την μεταφοράν των ιόντων και λάβωμεν καμπύλην όριζοντίαν προς την τετμημένην, προσθέτομεν εις το διάλυμα του υπό εξέτασιν ηλεκτρολύτου μεγάλην περίσσειαν άλατος, του όποιου όμως τα ίόντα προς άναγωγήν των απαιτουσιν ύψηλά δυναμικά. Κατ' αυτόν τον τρόπον διά της προσθήκης του άλατος ή έντασις του ηλεκτρικού ρεύματος δέν αύξάνει, διότι το άλας δέν ηλεκτρολύεται. Η δράσις όμως αυτού συνίσταται εις το ότι τα ίόντα συλλαμβανόμενα υπό του ηλεκτρικού πεδίου, όδεύουν προς τα ηλεκτρόδια, ούτως ώστε ή δράσις του ηλεκτρικού πεδίου κατανέμεται μεταξύ των υπό εξέτασιν ιόντων και των εις πολύ μεγάλην περίσσειαν ιόντων του ξένου άλατος. Υπό τοιαύτας συνθήκας μία αύξησις της έντάσεως του ηλεκτρικού πεδίου έπηρεάζει κυρίως τα ξένα ίόντα, άτινα δέν συμβάλλουσιν εις το ηλεκτρικόν ρεύμα, και ούχι τα προς Ιοντογράφην. Κατά συνέπειαν προκύπτει έντασις ρεύματος ανεξάρτητος της τάσεως, όπως πράγματι έπιθυμούμεν.

Άλλά και μία άλλη βασική συνθήκη πρέπει να εκπληρωθή διά την καλήν λειτουργίαν του Ιοντογράφου.

Δέν είναι δυνατόν να προσδιορίζωμεν ταυτοχρόνως κατιόντα και άνιόντα. Έπειδή όμως καθοδική άναγωγή δέν είναι καν νοητή άνευ ταυτοχρόνου άνοδικής όξειδώσεως, καθοδικά και άνοδικά φαινόμενα έμφανιζόμενα ταυτοχρόνως θα ήσαν ικανά να παραμορφώσωσι την κλιμακωτήν μορφήν της καμπύλης. Ίνα καταστείλωμεν όσω το δυνατόν περισσότερον την δράσιν της άνόδου προκειμένου να προσδιορίσωμεν κατιόντα, προσδίδομεν εις αυτήν μεγάλην έπιφάνειαν έν συγκρίσει προς την κάθοδον. Τότε ή έντασις του διερχομένου ρεύματος, ήτις εξαρτάται εκ της όριακής έπιφανείας μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτου, θα ρυθμίζεται μόνον υπό των φαινομένων περι την κάθοδον, διότι αυτή λόγω της μικροτέρας της διατομής θα παρουσιάξη μεγάλην άντίστασιν. Όταν έν κλειστόν κύκλωμα άποτεληται από σειράν άντιστάσεων διαφόρου τάξεως μεγέθους, τότε ή όλική άντίστασις του κυκλώματος όρίζεται υπό της μεγίστης άντιστάσεως άκριβως όπως και εις μίαν άλυσιδωτήν αντίδρασιν συνισταμένην εκ σειράς αντιδράσεων, ή όλική ταχύτης όρίζεται υπό της βραδυτέρας αντιδράσεως.

Κατ' άκολουθίαν ή ηλεκτρολυτική κυψέλη, ήτις χρησιμοποιείται εις την Ιοντογραφίαν, συνίσταται εκ μιάς καθόδου υπό μορ-

φήν σταγονικού ηλεκτροδίου εκ ύδραργύρου. Είς την κάθοδον προσδίδομεν μικράν έπιφάνειαν άφίνοντες τον ύδραργυρον να πίπτη διά μέσου τριχοειδούς σωλήνος. Η άνοδος άποτελείται εκ ποσότητος ύδραργύρου εις τον πυθμένα του δοχείου, ό δέ ηλεκτρολύτης περιέχει τα υπό εξέτασιν ίόντα με την περίσσειαν του ξένου άλατος (σχ. 2).



Σχ. 2.

Η εικών του σχ. 2 παριστά σχηματικώς την διάταξιν ενός Ιοντογράφου. Το δοχείον ΚΕΑ είναι ή ηλεκτρολυτική κυψέλη άποτελουμένη εκ του σταγονικού ηλεκτροδίου εκ ύδραργύρου Κ της άνόδου Α εις τον πυθμένα του δοχείου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος Ε. Μεταξύ των ηλεκτροδίων Κ και Α τίθεται διαφορά δυναμικού λαμβανόμενη κατά την ποτενσιομετρικήν διάταξιν εκ ενός κυκλώματος περιέχοντος συσσωρευτήν Β και σύρμα άντιστάσεως W σπειροειδώς διατεταγμένον. Διά περιστροφής του τυμπάνου επί του όποιου εύρίσκειται περιτυλιγμένον το σύρμα μετατοπίζεται ό δρομέυς, κινούμενος εκ άριστερών προς τα δεξιά, όποτε αύξάνει ή τιμή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων της κυψέλης. Επί του κυκλώματος της κυψέλης ύπάρχει εύπαθές κατοπτρικόν γαλβανόμετρον G δεικνύον την έντασιν του ρεύματος όπερ διαρρέει τό κύκλωμα. Η απόκλισις του κατοπτρου καταγράφεται υπό φωτεινής ακτίνης επί τυμπάνου φέροντος φωτοεπαθή χάρτην του όποιου ή περιστροφή είναι συνδεδεμένη μετά της περιστροφής του τυμπάνου της ποτενσιομετρικής διατάξεως.

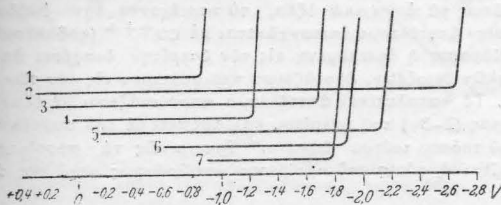
Είς πολλές περιπτώσεις παρατηρείται κατά την Ιοντογράφην διαλυμάτων ή έμφάνισις μεγίστων άνωμάλου κατασκευής, άτινα διαταράσσουσι την κανονικότητα της κλιμακωτής καμπύλης. Διά τον σχηματισμόν των μεγίστων αυτών είναι κατά πάσαν πιθανότητα υπεύθυνοι αί δυνάμεις προσροφήσεως της έπιφανείας του ύδραργύρου, διότι αυται έμφανίζονται όταν Ιοντογραφοϋνται ίόντα ή μόρια με σχετικώς μεγάλον πολώσιμον. Τότε κατά ένα οίονδήποτε άγνωστον τρόπον ή διάχυσις των μορίων προς τα ηλεκτρόδια υποβοηθείται υπό των δυνάμεων της προσροφήσεως, ούτως ώστε κατ' άρχάς λαμβάνονται άνωμάλως ύψηλά ρεύματα. Κατόπιν όμως ή έπιφάνεια του ύδραργύρου κορέννυται και ή έντασις του ρεύματος έπαναπίπτει εις την άρχικήν της τιμήν. Κατά μίαν άλλην έκδοχήν (Frumkin) τό φαινόμενον τουτο έμφανίζεται δι' ώρισμένας τιμάς του δυναμικού και όφείλεται εις λεπτόν κραδασμόν της σταγόνας του ύδραργύρου, ή όποία έπιφέρει άνάδευσιν του υγρού και έλάττωσιν του πάχους της στιβάδος, διά μέσου της όποιας πρέπει να διαχυθή τό προς άναγωγήν ίόν.

Άνεξαρτήτως όμως της έρμηνείας του μηχανισμού της έμφανίσεως των μεγίστων αυ-

των, αποδεικνύεται ότι δια προσθήκης ουσιών αλίπνες κορεννύουσι τās δυνάμεις προσροφήσεως του ύδραργύρου, τὰ μέγιστα ταύτα καταστέλλονται τελείως. Συνήθως προστίθενται θετικά ή άρνητικά κολλοειδή καθώς και ούσια, αίτινες έλαττώνουσι την έπιφανειακήν τάσιν του ύδραργύρου έναντι του ήλεκτρολύτου, δηλαδή τριχοειδώς ένεργοί ούσιαί. Άρκεή ή προσθήκη μικρās μόνον ποσότητας των ουσιών αυτών ίνα καταστείλη τελείως την έμφάνισιν μεγίστου.

Ίνα προσδιορίσωμεν ίοντογραφικώς την συγκέντρωσιν ίόντων τινών, πρέπει νά εύρωμεν τó κατάλληλον βασικόν διάλυμα έντός του όποιου θά γίνη ό προσδιορισμός του άλατος. Άπό τó διάλυμα τοúτο πρέπει νά άπαιτήση τις όπως πρωτίστως καταστέλλη τὰ μέγιστα έκ προσροφήσεως και δεύτερον άποφεύγη τās συμπτώσεις των δυναμικών άναγωγής.

Ή άρχή και τó τέλος της λαμβανομένης καμπύλης όρίζεται δια του δυναμικού όξειδώσεως και άναγωγής του άνιόντος και κατιόντος του βασικού διαλύματος.



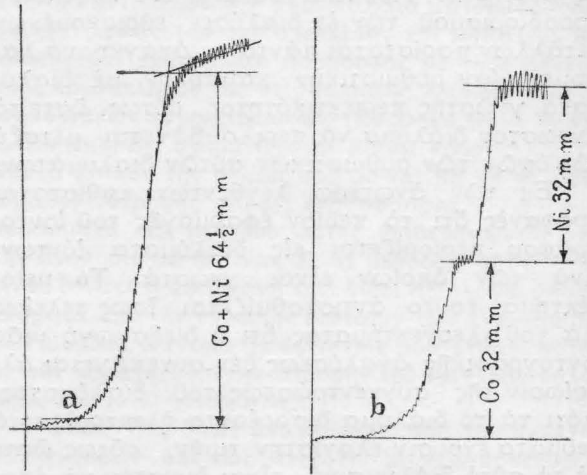
Σχ. 3.

Περιοχαί δυναμικού ίοντογραφικών βασικών διαλυμάτων. 1) Υπερχλωρίδιον ψευδαργύρου. 2) Νιτρικόν άλας του τετραμεθυλοαμμωνίου. 3) Θεϊκόν άργίλλιον. 4) Υδροχλωρικόν όξύ. 5) Υδροείδιον του καλίου. 6) Κυανιούχον κάλιον. 7) Θεϊούχον άμμώνιον.

Είς τó σχ. 3 είναι άναγεγραμμέναί αί περιοχαί αύται, τās όποιάς περικλείουσι τὰ βασικά διαλύματα. Παρατηρούμεν, ότι τó νιτρικόν άλας του τετρα-μεθυλο-αμμωνίου περιλαμβάνει την μεγαλύτεραν περιοχήν άπό + 0,4 μέχρι - 0,8 Volt. Δια τούτο χρησιμοποιείται δια τόν προσδιορισμόν των άλκαλικών μετάλλων και των άλογόνων τά όποια έχουσιν ύψηλόν δυναμικόν άναγωγής. Άλλά δι' έκάστον συνδυασμόν μετάλλων άπαιτείται έ άλλο βασικόν άλας. Δια τόν προσδιορισμόν χαλκού, ψευδαργύρου, μαγανίου και καδμίου π.χ. άπεδείχθη ως κατάλληλον βασικόν διάλυμα έν διάλυμα νιτρικού νατρίου είς τó όποϊον έχει προστεθή ζελατίνη. Δια τόν προσδιορισμόν μολύβδου, κασιτέρου, ψευδαργύρου και χαλκού, έν διάλυμα καυστικού καλίου με προσθήκην ζελατίνης.

Είς περιπτώσεις κοθ' άς τὰ δυναμικά των δύο μετάλλων είναι άρκετά παραπλήσια, τότε καταφεύγομεν πρός προσδιορισμόν είς τέχνασμα άποχωρισμού των δύο δυναμικών δια προσθήκης άλατος μετά του όποιου τó έτερον των συστατικών σχηματίζει σύμπλοκον άλας. Δια σχηματισμού συμπλόκου άλατος μεταοπίζομεν τὰ δυναμικά πρός άρνητικώτερας τιμάς,

διότι ή έλευθέρα ένεργεια αυτών είναι μικροτέρα. Ό προσδιορισμός π.χ. του κοβαλτίου και νικελίου γίνεται έντός βασικού διαλύματος κυανιούχου καλίου (βλ. σχ. 4), ένθα έμφανίζονται δύο συγκεκριμέναι βαθμίδες.



Σχ. 4.

Παρόμοιον τέχνασμα εφαρμόζομεν είς τόν προσδιορισμόν όργανικών ένώσεων. Έπειδή ή άναγωγή συνοδεύεται είς τās περιπτώσεις αυτās με πρόσληψιν ύδρογόνου, τó δυναμικόν άναγωγής έξαρτάται πολύ άπό τó pH του διαλύματος, ως έμφαίνεται έκ του κάτωθι πίνακος :

Μηλεινικόν όξύ 1,9 Volt } P<sub>H</sub> = 7  
 Φουμαρικόν όξύ 1,7 Volt }  
 Μηλεινικόν και φουμαρικόν 0,54 V. και P<sub>H</sub> = 1

Ή έκλογή του βασικού διαλύματος γίνεται τοιουτοτρόπως, ώστε ή περιλαμβανομένη περιοχή νά είναι όσον τó δυνατόν μικροτέρα. Διότι τότε ή είς τὰ άκρα του σύρματος άντιστάσεως τιθεμένη διαφορά δυναμικού είναι μικροτέρα, και συνεπώς ή άνάλυσις των δυναμικών άναγωγής γίνεται λεπτομερής και άποφεύγονται συμπτώσεις δυναμικών άναγωγής.

Μία έκ των κυριωτέρων προϋποθέσεων δια τόν άκριβή ποιοτικόν προσδιορισμόν δια του ίοντογράφου είναι ό έλεγχος της σταθερότητας της τάσεως επί του σύρματος δι' ένός βολταμέτρου. Έάν π.χ. ή τάσις του σύρματος μεταβληθή άπό 4 εις 3,9 βόλτ, τότε θά έλάμβανε χώραν φαινομενική μετατόπισις των δυναμικών άναγωγής των ίόντων, ούτως ώστε θά έξελαμβάνετο π.χ. τó κοβάλτιον ως ψευδάργυρος. Έπί πλέον πρέπει τὰ έξεταζόμενα διαλύματα νά είναι άρκετά άραιά, διότι είς περιπτώσιν πολύ πυκνών διαλυμάτων, παρ' ότι γίνεται συνεχής άνανέωσις του ύδραργύρου δια της πώσεως των σταγόνων, έν τούτοις ή έπιφάνεια του ύδραργύρου έχει άρκετόν χρόνον νά άμαλγαμωθή. Ίνα άποφύγωμεν τās άνωτέρω άβειαιότητας ως πρός την πραγματικήν τιμήν των δυναμικών άναγωγής, προσθέτομεν είς τó υπό έξέ-

τασιν διάλυμα τούς λεγομένους ὀδηγούς, δηλαδή ἴοντα γνωστοῦ δυναμικοῦ ἀναγωγῆς ὑπὸ τὰς ἐξεταζομένας συνθήκας, οὕτως ὥστε νὰ δυνάμεθα διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ὑπολοίπων νὰ ἀναφερώμεθα εἰς τὰ δυναμικά τῶν ὀδηγῶν ὡς ἀφετηρίαν. Προκειμένου περὶ τοῦ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν ἐν διαλύσει εὑρισκομένων μετάλλων παρίσταται πάντοτε ἀνάγκη νὰ λάβωμεν μίαν ρυθμιστικὴν καμπύλην μετὰ διαλύματα γνωστῆς περιεκτικότητος, οὕτως ὥστε τὸ ἄγνωστον διάλυμα νὰ περιλαμβάνεται μεταξὺ τῶν ὑψῶν τῶν ρυθμιστικῶν αὐτῶν διαλυμάτων.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω λεχθέντων καθίσταται προφανές ὅτι τὸ πεδίου ἐφαρμογῆς τοῦ ἰοντογράφου περιορίζεται εἰς διαλύματα ἰόντων, τινὰ τῶν ὁποίων εἶναι γνωστά. Τὸ μειονέκτημα τοῦτο ἀντισταθμίζεται ἴσως τελείως διὰ τοῦ πλεονεκτήματος ὅτι ἡ διεξαγωγή μιᾶς ἰοντογραφικῆς ἀναλύσεως δὲν συνεπάγεται ἀλλοίωσιν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος, διότι τὰ τὸ διάλυμα διαρρέοντα ἠλεκτρολυτικὰ ρεύματα ἔχουσιν ἐλαχίστην τιμὴν, οὕτως ὥστε μετὰ τὸ αὐτὸ διάλυμα νὰ εἶναι δυνατόν νὰ ἐπαναλάβωμεν πλείστας ὄσας μετρήσεις.

Ἄκριβῶς εἰς τὸ γεγονός τοῦτο, ὅτι ἡ ποσότης τῆς πρὸς ἀνάλυσιν οὐσίας δὲν εἶναι ἀνάγκη νὰ εἶναι μεγάλη καὶ ὅτι δὲν καταναλίσκεται, ὀφείλει ἡ ἰοντογραφία τὴν μεγάλην αὐτῆς ἐφαρμογὴν εἰς τὴν βιολογικὴν ἔρευναν. Ἐκ τῶν πολλῶν ἐργασιῶν, αἵτινες κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐδημοσιεύθησαν ἐπὶ τοῦ πεδίου τούτου θά

ἀναφέρω μόνον μίαν πρόσφατον ἀνακοίνωσιν τοῦ Waldschmidt-Leitz, μαθητοῦ τοῦ Willstätter, ὅστις εὔρεν ὅτι τὰ ἰοντογραφήματα παθολογικῶν ὄρων καρκινωμάτων διαφέρουσι ριζικῶς τῶν φυσιολογικῶν ὄρων. Ἴσως ἐπὶ τῇ βάσει μιᾶς ἀπλῆς ἰοντογραφῆσεως νὰ κατορθωθῇ ἡ ἔγκαιρος διάγνωσις τῆς ἀσθενείας αὐτῆς.

#### Παρατήρησις Κ. Δοσίου

\*Ἡ χρησιμοποίησις τοῦ ἰοντογράφου ὡς μέσου ἐκκινήσεως διὰ ποιοτικὴν ἀνάλυσιν δὲν εἶναι ἐπὶ τοῦ παρόντος ἐφικτὴ· δύνανται ὅμως οὗτος νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς ταχὺ καὶ ἀποτελεσματικὸν μέσον εἰς βιομηχανικὰς ἀναλύσεις ἐν σειρᾷ, ὁπότε εἶναι ἐκ τῶν προτέρων γνωστὰ τὰ ἀνιχνευτέα καὶ προσδιοριστέα στοιχεία.

\*Ἡ μέθοδος, καίτοι ἀρκετὰ νέα, φαίνεται νὰ παρουσιάσῃ ἀρκετὰ εὐρὸν πεδίου δράσεως καὶ δὴ εἰς ἀπροόπτους περιπτώσεις.

Τοιοῦτότρόπως τελευταίως ὁ Κ. Brdicka (Συλλογὴ Τσεχοσλοβακικῶν Ἀνακοινώσεων 9, 76-80, 1937) παρουσιάζει ταχέαν μέθοδον ἀνιχνεύσεως καὶ προσδιορισμοῦ τοῦ ὑπερίτου ( $\text{CH}_2\text{ClCH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ).

\*Ὁ ὑπερίτης δὲν εἶναι ἀπ' εὐθείας ἰοντογραφικῶς ἐνεργός.

\*Ἐάν μικρὰ ποσότης ζεοσθῆ μετὰ  $\text{NH}_3$  καὶ τὸ διάλυμα προστεθῇ εἰς ἀμμωνιακὸν διάλυμα  $\text{CO}^{++}$  ρυθμισθὲν διὰ  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , σφῆς καταλυτικὸν φαινόμενον σημειοῦται εἰς τὰς ἰοντογραφικὰς καμπύλας. Τὸ φαινόμενον συνίσταται εἰς τὴν πτώσιν τοῦ δυναμικοῦ ἀποθέσεως τοῦ  $\text{H}_2$  καὶ προκαλεῖ ἐπὶ τῆς καμπύλης τὸ αὐτὸ κύμα, ὅπως τὰ ὄργανικὰ ὀξέα, τὰ περιέχοντα τὴν ὁμάδα  $\text{SH}$ . Παρόμοιον ἀποτέλεσμα ἐπιτυγχάνεται μετὰ  $\text{CO}^{+++}$  (κοβαλαμίνη). Ἡ ἀντίδρασις ἡ ὀφειλομένη εἰς τὸν ὑπερίτην διαφέρει ἀπὸ τὴν τῶν ἀπλῶν θειοξέων, ὁμοιάζουσα περισσότερο εἰς τὴν τῶν πρωτεϊνῶν. Τὸ καταλυτικὸν ἀποτέλεσμα παρουσιάζεται μετὰ ἐλαχίστας ποσότητας (2-3γ) τοῦ ὑπερίτου καὶ ἀξάνει μετὰ τὴν συμπίκνωσιν. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου δύναται ἐμπειρικῶς νὰ προσδιορισθῇ. Συζητεῖται ἡ φύσις τοῦ προϊόντος ἀντιδράσεως μετὰ τῆς ἀμμωνίας.

C. A. 4906 (1937).

## ΑΠΟΛΥΤΟΣ ΔΙΑΤΑΞΙΣ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΕΙΣ ΤΑ ΕΝΑΝΤΙΟΜΟΡΦΑ ΜΟΡΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΟΥΜΕΝΗ ΟΠΤΙΚΗ ΣΤΡΟΦΗ \*

\*Υπὸ ΓΕΩΡΓ. ΚΟΥΜΟΥΛΟΥ, χημικοῦ

Εἰσήχθη τῇ 12ῃ Ἰανουαρίου 1939.

Τὰ ὀπτικῶς ἐνεργὰ μόρια συμφώνως μετὰ τὰς ἀρχὰς πού καθώρισεν ὁ Pasteur: 1) εἶναι δεξιόστροφα καὶ ἀριστερόστροφα ὡς πρὸ τὴν παρατηρουμένην στροφήν τοῦ ἐπιπέδου πολώσεως καὶ 2) ἔχουν δομὴν ἐναντιόμορφον.

\*Ἀπὸ τὴν ἐποχὴν τοῦ Pasteur δὲν διηκρινίσθη ποῖον ἐκ τῶν ἐναντιομόρφων μορίων εἶναι ἐπὶ παραδείγματι τὸ παρατηρούμενον ὡς δεξιόστροφον. Εἰς τὸ σχ. 1 ἔχομεν τὰ ἐναντιόμορφα μόρια τῆς  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{.CH(OH)}$  καὶ τοῦ  $[\text{Co(ox)}_3]\text{K}_3$  (ὅπου  $\text{ox}$ —ὀξαλικὸν ὀξύ). Εἰς ποῖον ὅμως ἐκ τῶν δύο ἐναντιομόρφων προτύπων ἀνήκει τὸ δεξιόστροφον διὰ τὸ κίτρινον φῶς δὲν εἶναι γνωστόν.

Αἱ παρατηρήσεις τῆς στροφῆς ἐγένοντο παλαιότε-

ρον μόνον εἰς τὸ κίτρινον φῶς καὶ ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ σημείου τῆς στροφῆς καὶ ἄλλων χημικῶν καὶ κρυσταλλογραφικῶν δεδομένων καθωρίζετο ἡ σχετικὴ διάταξις τῶν ἀτόμων εἰς τὰ ἐναντιόμορφα μόρια.

Μετὰ τὴν μελέτην τῶν ἐγχρόνων ὀπτικῶς ἐνεργῶν συμπλόκων ἀλάτων τοῦ Werner διεπιστώθη ὅτι τὸ σημεῖον καὶ τὸ μέγεθος τῆς παρατηρουμένης στροφῆς ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συχνότητα τοῦ φωτός μετὰ τὸ ὁποῖον γίνονται αἱ πολωσιμετρήσεις καὶ ἀπὸ τὴν θέσιν τῶν ταινιδῶν ἀπορροφήσεως εἰς τὸ ὄρατον φάσμα· π.χ. ὁ εἰς ἐκ τῶν δύο ὀπτικῶν ἀντιπόδων τοῦ  $[\text{Co(ox)}_3]\text{K}_3$  εἶναι δεξιόστροφος εἰς τὸ ἐρυθρὸν καὶ ἀριστερόστροφος εἰς τὸ κίτρινον φῶς. Ἐπομένως τὸ σημεῖον τῆς στροφῆς δὲν ἐπαρκεῖ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς διατάξεως εἰς τὸν χῶρον τῶν ἀτόμων τῶν ὀπτικῶς ἐνεργῶν μορίων.

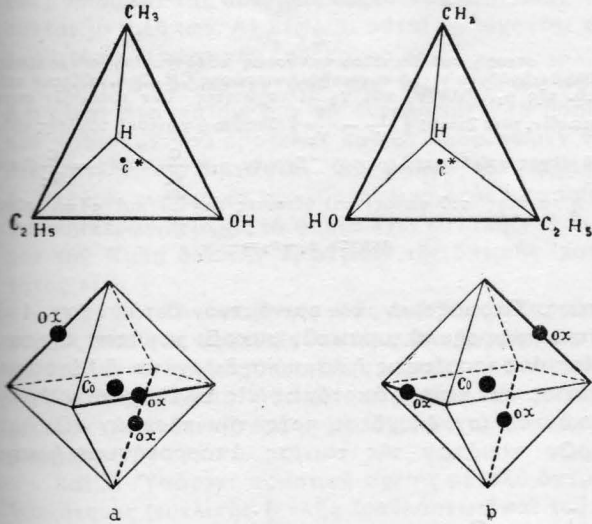
\*Ἡ μελέτη τῆς ἀπολύτου διατάξεως εἰς τὰ ἐναν-

\*) Ὁμιλία γενομένη κατὰ τὴν 101ην συνάθροισιν τῆς 11ης Ἰανουαρίου 1939 ἐν τῷ Χημείῳ τοῦ Πανεπιστημίου.

τιόμορφα μόρια ξίνε κατόπιν τής διατυπώσεως υπό του Born το 1915 μιὰς πλήρους καὶ μέχρι σήμερα ἰσχυροῦς φυσικῆς θεωρίας διὰ τὴν ὀπτικὴν ἰκανότητα τῶν μορίων.

\*\*\*

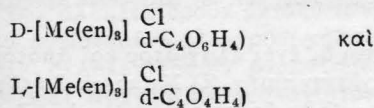
Ἡ χημικὴ μέθοδος διὰ τὴν σχετικὴν ταξινομήσιν τῶν ἐναντιομόρφων μορίων στηρίζεται εἰς τὸν σχηματισμὸν ἀλάτων τῶν ὑπὸ ἐξέτασιν ὀπτικῶς ἐνεργῶν μορίων.



Σχ. 1.

(Ἄνω) Ἐναντιόμορφα μόρια  $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot CH(OH)$ . (Κάτω) Ἐναντιόμορφα μόρια  $[Co OX_3]K_3$  ( $OX=ὄξαλικόν δέξυ$ ).

γῶν μορίων με γνωστὰς ὀπτικῶς ἐνεργοὺς ἐνώσεις ἴδια ὀξεῖα ἢ βάσεις. (Π. χ. d- τρυγικὸν ὄξύ, ἄλατα τῆς d- καμφορᾶς κ.λ.). Ἄν εἰς ρακεμικὸν διάλυμα  $[Me(en)_3]Cl_3$  (ὅπου  $Me = Co, Cr, Rh$ , καὶ  $en = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , αἰθυλενοδιαμίνη) προσθέσωμεν d- τρυγικὸν ὄξύ, θὰ σχηματισθοῦν δύο σειραὶ ἀλάτων



Αἱ ἐνώσεις αὗται σχηματίζουν μίαν σειρὰν εὐδιάλυτων καὶ μίαν δυσδιάλυτων ἀλάτων καὶ εἰς κάθε κατηγορίαν πρέπει νὰ ὑπάγωνται οἱ ὀπτικοὶ ἀντίποδες ἀναλόγου ἐν τῷ χῶρῳ διατάξεως. Δυσδιάλυτα εἶναι τὰ χλωρο-d-τρυγικά ἄλατα τῶν ἰόντων  $D-[Co(en)_3]$ ,  $D-[Cr(en)_3]$  καὶ  $L-[Rh(en)_3]$ . Ἡ μέθοδος αὕτη γενικῶς δὲν ἔδωκε πάντοτε ἀσφαλῆ συμπεράσματα, διότι στηρίζεται εἰς τὴν διαλυτότητα, φαινόμενον πολυπλοκόν, ἐξαρτώμενον ἐκ πολλῶν ἄλλων παραγόντων ἐκτὸς τῆς εἰς τὸν χῶρον διατάξεως.

Ὁ Jaeger ὑποστηρίζει ὅτι ἀσφαλέστερον κριτήριον εἶναι ἡ παρατήρησις τῆς κρυσταλλικῆς μορφῆς, ἡ ὁποία ἀμεσώτατα ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὴν στερεοχημικὴν διάταξιν τῶν μορίων. Παρατήρησεν ὅτι ἡ διαφορὰ διαλυτότητος τῶν χλωρο-d-τρυγικῶν ἀλάτων τῶν ἰόντων  $D-(Co en)_3$  καὶ  $D-(Rh en)_3$  συμπίπτει καὶ μετὰ διαφορὰν κρυσταλλικῆς δομῆς τῶν ἀλάτων αὐτῶν. Ὅταν παρατηροῦμεν ὅτι οἱ ὀπτικοὶ ἀντίποδες ἀναλόγων σει-

ρῶν σχηματίζουν ἰσομόρφους κρυστάλλους, καὶ δυνάμεθα νὰ σχηματίσωμεν ρακεμικοὺς κρυστάλλους μετὰ ὀπτικοῦ ἀντίποδος δύο διαφόρων ἀλάτων, τότε πράγματι ἔχομεν τὴν αὐτὴν διάταξιν εἰς τὸν χῶρον. Οἱ ρακεμικοὶ αὗτοι κρύσταλλοι ἔχουν ὀπτικὴν στροφὴν λόγῳ τῆς διαφορᾶς μεγέθους στροφῆς τῶν δύο ὀπτικῶν ἀντιπόδων, π.χ. ἀπὸ διάλυμα μετὰ ἰσομοριακὰς συγκεντρώσεις τῶν  $D-[Co(en)_3] Br_3$  καὶ  $D-[Rh(en)_3] Br_3$  προκύπτουν κρύσταλλοι ἰσομόρφοι μετὰ τοὺς ρακεμικοὺς κρυστάλλους τῆς σειρᾶς αὐτῆς. Ἀπὸ διάλυμα δὲ ἰσομοριακῶν συγκεντρώσεων τῶν  $D-[Co(en)_3] Br$  καὶ  $L-[Rh(en)_3] Br_3$  σχηματίζονται μικτοὶ κρύσταλλοι. Τὰ ἄλατα λοιπὸν τῆς σειρᾶς τοῦ  $Co$  καὶ  $Rh$  μετὰ τὸ αὐτὸ σημεῖον στροφῆς εἶναι ἐναντιόμορφα. Τὰ συμπεράσματα τῆς μεθόδου αὐτῆς ἐπιβεβαιούνται ἀπὸ τὴν ἀνάλυσιν μετὰ ἀκτίνας X. Ἡ μέθοδος αὕτη, ὅταν εἶναι δυνατὴ ἢ ἐφαρμογὴ τῆς, δίδει ἀξιόλογα ἀποτελέσματα διὰ τὴν σχετικὴν διάταξιν τῶν ἐναντιομόρφων μορίων. Πάντοτε δὲ ἐγένετο ἡ συσχέτισις αὐτῆς μετὰ τὴν παρατηρουμένην στροφὴν τοῦ ἐπιπέδου πολώσεως εἰς τὸ κίτρινον φῶς.

Ὅπως ἤδη ὁμως ἀναφέραμεν, ἀπὸ τὴν μελέτην τῶν ἐγχρόνων ὀπτικῶς ἐνεργῶν μορίων προέκυψεν, ὅτι τὸσον τὸ μέγεθος ὅσον καὶ τὸ σημεῖον τῆς στροφῆς ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μήκος κύματος καὶ ἀπὸ τὴν θέσιν τῶν ταινιῶν ἀπορροφήσεως διὰ κάθε μίαν ἕνωσιν χωριστά.

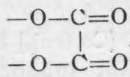
Ἐπομένως ἡ παρατηρουμένη στροφὴ δὲν εἶναι ἀσφαλὲς κριτήριον διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἐν τῷ χῶρῳ διατάξεως τῶν μορίων. Οἱ Kuhn καὶ Bein, βασιζόμενοι ἐπὶ τῶν συμπερασμάτων τῆς θεωρίας ποῦ ἐπεξεργάσθη ὁ Kuhn διὰ τὴν ὀπτικὴν ἰκανότητα, προτείνουν τὴν μελέτην τῆς καμπύλης τῆς ὀπτικῆς στροφῆς εἰς διάφορα μήκη κύματος ἐν συσχέτισει μετὰ τὸ σημεῖον τοῦ κυκλικοῦ διχροϊσμοῦ πρὸς τὴν πλευρὰν τῶν μακρῶν κυμάτων τῆς ταινίας ἀπορροφήσεως. Δηλαδή πρόκειται περὶ τοῦ σημείου τοῦ φαινομένου Cotton. Ἡμεῖς δὲν θὰ δώσωμεν τὴν θεωρίαν τοῦ Kuhn διὰ τὴν ὀπτικὴν ἰκανότητα. Ἡ θεωρία αὕτη μετὰ τῆς γενικῆς θεωρίας τῆς ὀπτικῆς ἰκανότητος τοῦ Born ἐδόθη τὸ 1932 εἰς τὴν σειρὰν τῶν ὀμιλιῶν τούτων ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Γ. Καραγκούνη. Θὰ δώσωμεν μόνον ἐν συντόμῳ τὰ συμπεράσματα τῆς θεωρίας αὐτῆς καὶ τὴν ἐξέλιξιν τῆς μέχρι σήμερα, ἰδιαιτέρως τὴν προσπάθειάν της νὰ δημιουργήσῃ μοριακὰ πρότυπα διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἐν τῷ μορίῳ διατάξεως, ἀσφαλῆ διὰ τὰς ἀνάγκας τοῦ χημικοῦ.

\*\*\*

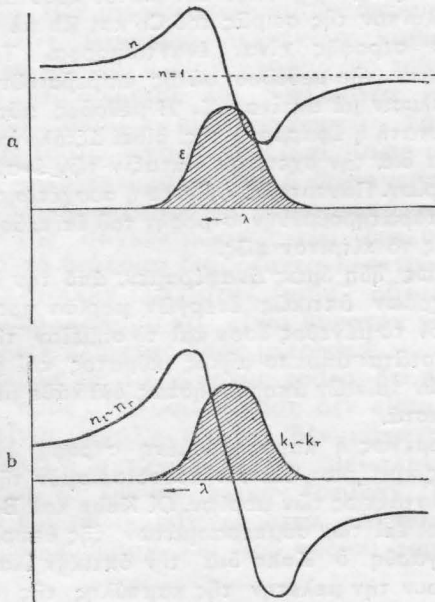
Πρὶν προχωρήσωμεν ὁμως, θεωροῦμεν ἀναγκαῖον νὰ δώσωμεν μερικοὺς ἀναγκαίους ὀρισμοὺς διὰ τὴν ἕνωσιν τῆς ἀσυμμετρίας καὶ δι' ὠρισμένα ὀπτικὰ φαινόμενα.

**Μοριακὴ ἀσυμμετρία.** Ὅπτικὴν ἰκανότητα ἔχουν ὄλα τὰ μόρια τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ ὑπάρξουν εἰς δύο ἐναντιομόρφους τύπους. Ἡ ἀρχικὴ διατύπωσις τῶν Le Bel καὶ Van t'Hoff περὶ ἀσυμμέτρου ἀτόμου ἄνθρακος μετὰ διαφόρους χημικοὺς ὑποκαταστάτας εἶναι μία μερικὴ καὶ ὄχι ἀπλή περίπτωση. Ἦδη ὁ Pa-

steur έδωκε την έννοιαν των εναντιομόρφων μορίων. Η γενικωτέρα αυτή άρχή μās βοηθεϊ περισσότερο εις την κατανόησιν των θεωριών περι δπτικής ικανότητας. Έναντιόμορφα μόρια είναι και οι δπτικοί αντίποδες του [Co(ox)<sub>3</sub>]K<sub>3</sub> (σχ. 1), το όποϊον έχει κεντρικόν άτομον το Co και περιφερειακώς τās δμοίας ομάδας του



**Φαινόμενον Cotton.** Μās ενδιαφέρει νά γνωρίζωμεν την σχέσιν μεταξύ της κυκλικής διπλής διαθλά-

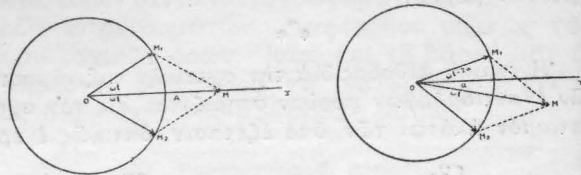


Σχ. 2

(α) Μεταβολή του δ.δ. n διά τó άπλουν φώς, έφ' όσον πλησιάζομεν από τά μεγαλύτερα μήκη κύματος την ταινίαν άπορροφήσεως ε. (β) Μεταβολή της διαφοράς των δ.δ. (n<sub>1</sub> - n<sub>2</sub>) των δύο κυκλικών συνιστωσών έφ' όσον πλησιάζομεν την προς τά μεγάλα μήκη κύματος πλευράν της ταινίας άπορροφήσεως που προκύπτει από κυκλικόν διχροϊσμόν (k<sub>1</sub> - k<sub>2</sub>).

σεως και του κυκλικού διχροϊσμού. Όπως διά τó άπλουν φώς ό δ. δ. (δείκτης διαθλάσεως), μεταβάλλεται άποτόμως έφ' όσον πλησιάζομεν προς την ταινίαν άπορροφήσεως (σχ. 2 α), ούτω και ή διαφορά των δ.δ. των δύο κυκλικών συνιστωσών του εϋθυγράμμου πεπολωμένου φωτός (n<sub>1</sub> - n<sub>2</sub>) γίνεται μεγαλύτερα έφ' όσον πλησιάζομεν προς ταινίαν, ή όποία προκύπτει από διάφορον άπορρόφησιν των δύο κυκλικών συνιστωσών (k<sub>1</sub> - k<sub>2</sub>), δηλ., από κυκλικόν διχροϊσμόν (σχ. 2 β). Διά νά προκύψη στροφή του έπιπέδου κατά γωνίαν α (σχ. 3), θά πρέπει ό δ. δ. n<sub>1</sub> νά γίνη μεγαλύτερος άπολύτως, τó n<sub>2</sub>, δηλ. ή κυκλική συνιστώσα 1, νά έπιβραδυνθῆ, έπομένως νά πλησιάζη προς ταινίαν άπορροφήσεως. Ούτως αίτία της έμφανίσεως της δπτικής ικανότητας είναι ή έκλεκτική άπορρόφησις μιās των δύο κυκλικών συνιστωσών, δηλ. ή έμφάνισις δπτικώς ένεργου ταινίας άπορροφήσεως. Η θεωρητική αυτή παραδοχή του Fresnel έπεβεβαιώθη πειραματικώς υπό του Cotton, όστις περιέγραψε τó φαινόμενον αυτό ως κυκλικόν διχροϊσμόν. Τó φαι-

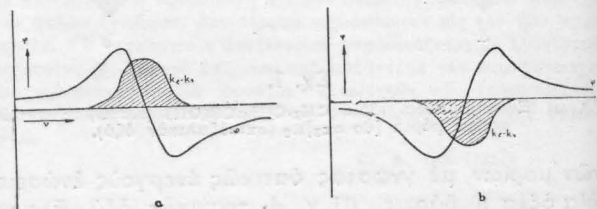
νόμενον Cotton έκφράζει την σχέσιν μεταξύ της μεταβολής της δπτικής στροφής εις τά διάφορα μήκη κύματος και της δπτικώς ένεργου ταινίας άπορροφή-



Σχ. 3.

Η στροφή του έπιπέδου πολώσεως κατά γωνίαν α προκύπτει από έπιβράδυνσιν της κυκλικής συνιστώσεως OM<sub>1</sub>, δηλ. αύξησιν του δ.δ. της n<sub>1</sub>. Αν V<sub>1</sub> και V<sub>2</sub> αϊ ταχύτητες των κυκλικών συνιστωσών, τότε 2α=ωl (1/V<sub>1</sub> - 1/V<sub>2</sub>) (όπου ω ή γωνιακή ταχύτης και l τó πάχος του δπτικού μέσου). Έχομεν n<sub>1</sub>=c/V<sub>1</sub> και n<sub>2</sub>=c/V<sub>2</sub> (όπου c ή ταχύτης του φωτός) και θέτοντες ω=2π/T και cT=λ εύρίσκομεν n<sub>1</sub>-n<sub>2</sub>=λ/π.

σεως. Ονομάζομεν τó φαινόμενον θετικόν (σχ. 4 α), όταν προς την πλευράν των μακρών κυμάτων της ταινίας άπορροφήσεως ή καμπύλη διέρχεται δι' ένός μεγίστου και πίπτει άποτόμως εις έν έλάχιστον, άρνητικόν δέ (σχ. 4 β), όταν προς την πλευράν των μακρών κυμάτων της ταινίας άπορροφήσεως ή καμ-



Σχ. 4.

Φαινόμενον Cotton. Μεταβολή της παρατηρουμένης στροφής φ έφ' όσον πλησιάζομεν την προς τά μεγάλα μήκη κύματος πλευράν της δπτικώς ένεργου ταινίας άπορροφήσεως (k<sub>1</sub> - k<sub>2</sub>). α) φαινόμενον θετικόν, β) φαινόμενον άρνητικόν.

πύλη διέρχεται δι' ένός έλάχιστου και άποτόμως άποκτᾷ μιαν μεγίστην τιμήν. Ο Natanson διετύπωσε τόν έξῆς κανόνα: «Εάν άριστερόν κυκλικόν φώς άπορροφήται περισσότερο από τó δεξιόν εις την πλευράν του μεγάλου μήκους κυμάτων, ό δ. δ. του άριστεροστροφου φωτός γίνεται μεγαλύτερος και έπομένως έμφανίζεται δεξιά στροφή». Δηλ. συμπίπτει με τó σημεϊον της διαφοράς των συντελεστών άπορροφήσεως διά τās δύο κυκλικās συνιστώσας (k<sub>1</sub> - k<sub>2</sub>).

\*\*

**Θεωρία του Kuhn.** Πριν διατυπώση ό Kuhn την θεωρίαν τóσον διά την δπτικήν στροφήν όσον και διά την άπόλυτον διάταξιν των ατόμων εις τó μόριον ειχον γίνει πολλάι προσπάθειαι. Όλοι αϊ θεωρίαί έστηρίζοντο εις την γενικήν θεωρίαν που διατύπωσεν ό Born τó 1915. Τó πρόβλημα αυτό από την άποψιν της θεωρητικής Φυσικής πρέπει νά θεωρηται ως λελυμένον έπί τῆ βάσει της κουαντικής δπτικής. Αϊ προσπάθειαι των έρευνητών έτειναν εις εύρεσιν ένός όσον τó δυνατόν άνταποκρινόμενου εις την πραγματικότη-

τα μοριακού προτύπου, τὸ ὁποῖον ἰδιαίτερος νὰ ἱκανοποιῆ τὰς ἀνάγκας τοῦ χημικοῦ.

Αἱ ἀναπτυχθεῖσαι θεωρίαι διακρίνονται εἰς τὰς λεγομένας μοριακὰς θεωρίας, αἱ ὁποῖαι ἐξέταζον τὰ πολώσιμα καὶ τὰς ἀκτίνιας τῶν συνιστῶντων τὰ μόρια μερῶν καὶ εἶναι ὡς ἐκ τούτου ἐμπειρικαί, καὶ εἰς τὰς ἠλεκτρονικὰς, αἱ ὁποῖαι μελετοῦν ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ μήκους κύματος τοῦ προσπίπτοντος φωτός τὰς συχνότητας πού διεγείρει τὸ φῶς εἰς τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ μορίου καὶ τὰς δυνάμεις συζεύξεως πού ἀναπτύσσονται μεταξύ των. Αἱ θεωρίαι αὗται ἐπιδέχονται καὶ περαιτέρω θεωρητικὴν ἐπεξεργασίαν.

Ἡμεῖς θὰ δώσωμεν ἀπὸ τὰς θεωρίας τοῦ Kuhn ὅ,τι εἶναι ἀναγκαῖον διὰ νὰ ἐννοήσωμεν τὸ μοριακὸν πρότυπον πού προτείνει καὶ θὰ ἀποφύγωμεν τὴν θεωρητικὴν ἐπεξεργασίαν. Ἐξ ἄλλου τὸν χημικὸν ἐνδιαφέρει κυρίως τὸ προκύπτον μοριακὸν πρότυπον. Τὰ συμπεράσματα εἰς τὰ ὁποῖα ἔχει καταλήξει ἡ θεωρία τοῦ Kuhn διὰ τὴν ἐμφάνισιν τῆς ὀπτικῆς ἰκανότητος εἶναι:

1) Ἡ ὀπτικὴ ἰκανότης μιᾶς ἐνώσεως ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὰς ἀσθενεῖς ταινίας ἀπορροφῆσεως εἰς τὸ ὄρατον καὶ ἐγγὺς ὑπεριώδες μέρος τοῦ φάσματος.

2) Ἡ ἐμφάνισις ὀπτικῆς στροφῆς ἔχει σχέσιν μᾶλλον μετὰ ἀσθενεῖς παρά μετὰ ἰσχυράς ταινίας ἀπορροφῆσεως.

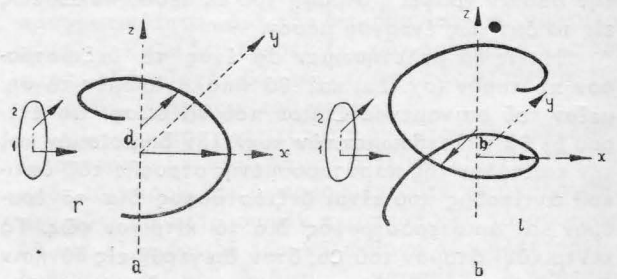
καὶ 3) Ὑπάρχει ποσοτικὴ σχέσις μεταξύ ὀπτικῆς ἰκανότητος (κυκλικῆς διπλῆς διαθλάσεως) καὶ τοῦ κυκλικοῦ διχροϊσμοῦ.

\*\*\*

**Μοριακὸν πρότυπον τοῦ Kuhn.** Τὸ πρότυπον τοῦ Kuhn στηρίζεται ἐπὶ τῆς ἐκδοχῆς τοῦ Born περὶ συνζεευμένων ἠλεκτρονικῶν συντονιστῶν. Θεωρεῖ τὰ μόρια συγκεκλιμένα ἀπὸ διακεκριμένα μέρη, τὰ ὁποῖα συνδέονται κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον μεταξύ των. Αὐτὰ ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ἀνύσματος τοῦ φωτός πολοῦνται ἐξ ἐπαγωγῆς καὶ μετὰ τὴν σειρὰν των ἀλληλεπίδρασιν μεταξύ των, ὥστε προκύπτει μία συνισταμένη ἠλεκτρικὴ πόλωσις, τὴν δὲ μετὰ τῶν ἀλληλεπίδρασιν ὀνομάζομεν σύζευξιν. Ὁ Born θεωρεῖ ἀναγκαῖους τοὐλάχιστον 4 ἰσοτρόπους ἠλεκτρονικοὺς συντονιστὰς χωρὶς ἐπίπεδον συμμετρίας διὰ τὴν ἐμφάνισιν ὀπτικῆς στροφῆς.

Ὁ Kuhn χωρὶς ἐκ τῶν προτέρων νὰ θέτῃ περιορισμοὺς πού προκύπτουν ἀπὸ τὰς σταθερὰς τῶν γνωστῶν ἰδιοτήτων, κάμνει τὰς σκέψεις του μετὰ ἐν μοριακὸν πρότυπον πού ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο γραμμικοὺς δονητὰς δηλ. μετὰ τὴν μεγίστην δυνατὴν ἀνισοτροπίαν καὶ καθέτους μεταξύ των. Ὁ 1 συμπίπτει (σχ. 5) μετὰ τὸν ἄξονα x, ἐνῶ ὁ 2 εὐρίσκεται εἰς ἀπόστασιν d καὶ εἶναι παράλληλος τοῦ ἄξονος y. Ὁ ἄξων z συμπίπτει μετὰ τὴν γραμμὴν πού συνδέει καθέτως τὰ κέντρα των. Οἱ συντονισταὶ ο἗τοι ἔχουν δύο δυνατὰς μορφὰς κινήσεων: α) ὅταν ὁ 1 κινεῖται κατὰ τὴν θετικὴν φοράν καὶ ὁ 2 κινεῖται κατὰ τὴν θετικὴν καὶ β) ἡ ἄλλη μορφή εἶναι ὅταν ὁ 1 κινεῖται κατὰ τὴν θετικὴν, ὁ 2 κινεῖται κατὰ τὴν ἀρνητικὴν καὶ ἀντιστρόφως. Αἱ δύο κυκλικαὶ συνιστώσαι τοῦ εὐθυγράμμως πολωμένου φωτός θὰ ἀπορροφηθοῦν διαφόρως

ἀπὸ τοὺς συντονιστὰς αὐτῆς καὶ ἐπομένως θὰ δώσουν στροφὴν μετὰ ἀντίθετον σημεῖον ἀντιστοίχως εἰς τὰς δύο περιπτώσεις, διότι εἰς τὴν πρώτην περιπτώσιν (σχ. 5a) τὸ ἠλεκτρικὸν ἄνυσμα π.χ. τῆς δεξιᾶς κυκλικῆς συνιστώσεως συμπίπτει καὶ μετὰ τὰς διευθύνσεις καὶ τῶν δύο γραμμικῶν συντονιστῶν καὶ ἐπομένως τοὺς ἐπιταχύνει, ἐνῶ ἡ ἀριστερὰ συνιστῶσα ἐπιταχύνει μόνον τὸν ἕνα, εἰς δὲ τὴν δευτέραν περιπτώσιν κινήσεων



Σχ. 5.

**Μοριακὸν πρότυπον τοῦ Kuhn.** Ὁ συντονιστὴς 1 συμπίπτει μετὰ τὸν ἄξονα x καὶ ὁ 2 εἰς ἀπόστασιν d συμπίπτει μετὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ ἄξονος y. α) Εἰς τὴν κίνησιν πρὸς τὴν θετικὴν φοράν τοῦ ἄξονος x τοῦ 1 ἀντιστοιχεῖ θετικὴ πρὸς τὸν ἄξονα y τοῦ 2. Τὸ ἠλεκτρικὸν ἄνυσμα τῆς δεξιᾶς συνιστώσεως ἐπιταχύνει καὶ τοὺς δύο συντονιστὰς. β) Αἱ κινήσεις τῶν συντονιστῶν 1 καὶ 2 εἶναι ἀντίθετοι ὡς πρὸς τὰς θετικὰς φοράς τῶν ἄξωνων. Τὸ ἄνυσμα τῆς ἀριστερᾶς κυκλικῆς συνιστώσεως ἐπιταχύνει καὶ τοὺς δύο συντονιστὰς.

(σχ. 5 b) ἡ ἀριστερὰ συνιστῶσα ἐπιταχύνει καὶ τοὺς δύο, ἐνῶ ἡ δεξιὰ μόνον τὸν ἕνα τῶν συντονιστῶν.

Ἡ διαφορά συχνότητος μεταξύ τοῦ προσπίπτοντος φωτός καὶ ἰδίων συχνότητων τῶν συντονιστῶν προκαλεῖ διαφορὰν εἰς τοὺς δ. δ. εἰς τὰς δύο κυκλικὰς συνιστώσας καὶ ἐπομένως ἐμφάνισιν ὀπτικῆς ἰκανότητος. Ὅταν ἔχωμεν συντονισμόν μετὰ ἕνα ἐκ τῶν δύο συντονιστῶν, τότε ἔχομεν διαφορὰν τῆς ἀπορροφῆσεως διὰ τὰς δύο κυκλικὰς συνιστώσας καὶ ἐπομένως κυκλικὸν διχροϊσμόν. Τὸ δὲ μέγεθος τῆς στροφῆς φ δίδει ἡ ἐξίσωσις

$$\varphi = \text{Const. } k_{12} d \left\{ \frac{v^2}{v_1^2 - v_2^2} \left[ \frac{1}{v_1^2 - v^2} - \frac{1}{v_2^2 - v^2} \right] \right\}$$

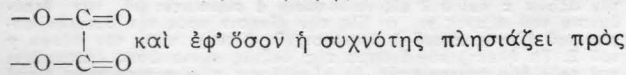
ὅπου d=ἡ μεταξύ τῶν συντονιστῶν ἀπόστασις,  $v_1$  καὶ  $v_2$ =χαρακτηριστικαὶ συχνότητες τοῦ συστήματος,  $v$ =συχνότης προσπίπτοντος φωτός καὶ  $k_{12}$ =σταθερὰ χαρακτηριστικὴ τῆς δυνάμεως συζεύξεως. Πάντως ὁ τύπος αὐτὸς ἐπαληθευόμενος διὰ d δίδει ἀποστάσεις πολὺ μεγαλυτέρας τῶν γραμμικῶν διαστάσεων τοῦ μορίου.

\*\*\*

Θὰ ἐφαρμόσωμεν τὰς σκέψεις αὐτὰς διὰ νὰ προσδιορίσωμεν εἰς ποῖον ἐκ τῶν δύο ἐναντιομόρφων προτύπων ἀνήκει ὁ ἀριστερόστροφος διὰ τὸ κίτρινον φῶς ὀπτικῶς ἀντίπου τοῦ  $[\text{Co}(\text{ox})_6] \text{K}_3$  (σχ. 1). Στερεοχημικὴν διάταξιν διὰ τὰ μόρια αὐτὰ δεχόμεθα τὸ ὀκτάεδρον εἰς τὸ κέντρον τοῦ ὁποῖου ὑπάρχει τὸ μεταλλικὸν ἄτομον καὶ εἰς τὰς κορυφὰς καὶ πλευρὰς οἱ διάφοροι ὑποκαταστάται. Προκειμένου περὶ τοῦ τριοξάλικου ἄλατος δυνάμεθα νὰ δεχθῶμεν συμμετρίαν τριπτερύγου ἕλικος, ἡ ὁποῖα, ἂν, διὰ νὰ ἀπομακρυνθῇ ἀπὸ τοῦ παρατηρητοῦ, πρέπει νὰ κινήθῃ

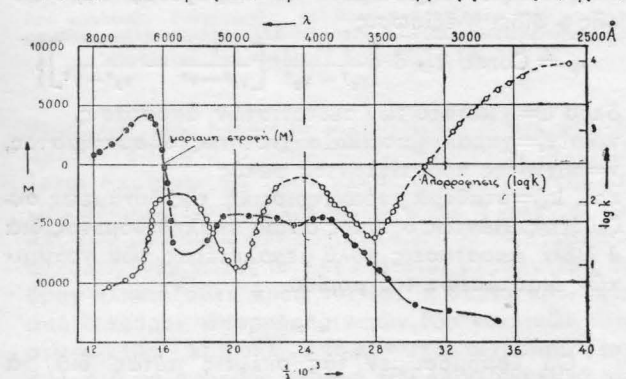
κατά την φοράν τῶν δεικτῶν τοῦ ὥρολογίου, καλεῖται δεξιόστροφος, καὶ ἀριστερόστροφος ὅταν πρέπη νὰ κινηθῆ ἀντιθέτως. Κατὰ τὸν ὄρισμόν τοῦ Biot δεξιόστροφος εἶναι τὸ ὀπτικὸν μέσον πὺ στρέφει δεξιά τὸ ἐπίπεδον πολώσεως ὡς πρὸς τὸν παρατηρητήν. Ὡστε ἀπὸ τὴν ἀνωτέρω περιγραφὴν τοῦ Κυηη προκύπτει ὅτι ἡ σπειροειδῆς τῆς δομῆς τοῦ μορίου, εἶναι ἀντίθετος ὡς πρὸς τὸ σημεῖον μὲ τὴν σπείραν, τὴν ὁποίαν γράφει ἡ στροφή τοῦ ἐπιπέδου πολώσεως εἰς τὸ ὀπτικῶς ἐνεργὸν μέσον.

Ἡμεῖς θὰ μελετήσωμεν ἀφ' ἑνὸς τὸ δεξιόστροφον πρότυπον (σχ. 1α) καὶ θὰ ὑπολογίσωμεν τὸ σημεῖον τοῦ φαινομένου Cotton πὺ θὰ δώσῃ, ἀφ' ἑτέρου δὲ θὰ μελετήσωμεν τὸν κυκλικὸν διχροϊσμόν καὶ τὴν καμπύλην τῆς παρατηρουμένης στροφῆς τοῦ ὀπτικοῦ ἀντίποδος πὺ εἶναι δεξιόστροφος διὰ τὸ ἐρυθρὸν καὶ ἀριστερόστροφος διὰ τὸ κίτρινον φῶς. Τὸ κεντρικὸν ἄτομον τοῦ Co, ὅταν διεγερθῆ εἰς δόνησιν ἀπὸ τὸ ἠλεκτρικὸν ἄνυσμα τοῦ προσπίπτοντος φωτός, δημιουργεῖ περίξ του ἠλεκτρικὸν πεδίου, τὸ ὁποῖον πολώνει ἐξ ἐπαγωγῆς τὰ ἀνισότροπα ριζικά



τὴν ἴδιαν συχνότητα τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου, δηλ. ἐφ' ὅσον πλησιάζομεν τὴν ταινίαν ἀπορροφῆσεως, ἐπὶ τοσοῦτον ἡ ἐξ ἐπαγωγῆς πόλωσις αὐξάνει. Ἀπὸ ὑπολογισμοῦς ἐπὶ τῆ βάσει τοῦ προτύπου αὐτοῦ προκύπτει, ὅτι διὰ τὴν ταινίαν ἀπορροφῆσεως τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὸ κεντρικὸν ἄτομον Co τὸ φαινόμενον Cotton εἶναι θετικόν. Ὁ ὑπολογισμὸς γίνεται μόνον ὡς πρὸς τὴν πρώτην ταινίαν ἀπορροφῆσεως, διότι ἂν θελήσωμεν νὰ ἐπεκτείνωμεν τοὺς ὑπολογισμοὺς καὶ διὰ τὰς ἄλλας ταινίας ἀπορροφῆσεως, λόγῳ τῆς μεταξύ των ἀλληλεπιδράσεως προκύπτουν δυσκολαὶ ὑπολογισμοῦ.

Ἀπὸ δὲ τὴν μελέτην τοῦ διαγράμματος (σχ. 6)



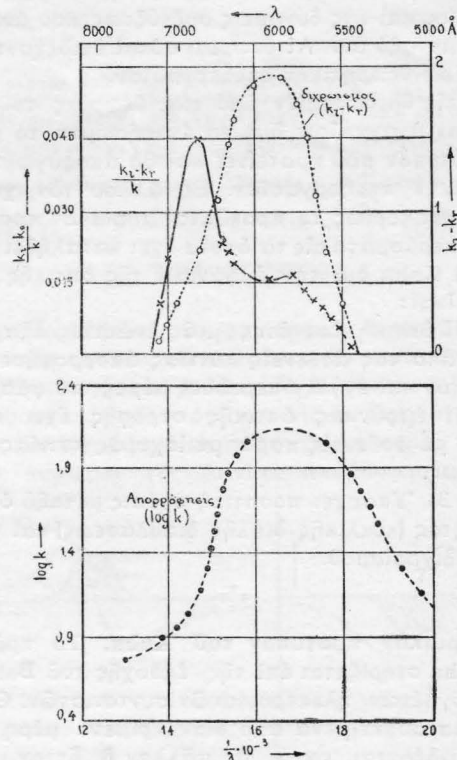
Σχ. 6.

Καμπύλη μοριακῆς στροφῆς τοῦ ἑνὸς τῶν ὀπτικῶν ἀντιπῶδων τοῦ  $[Co(Ox)_3]K_3$  καὶ καμπύλη τοῦ συντελεστοῦ ἀπορροφῆσεως  $k$  διὰ τὰ διάφορα μήκη κύματος. Ἀπὸ τὴν παρατήρησιν τῶν δύο καμπύλων προκύπτει φαινόμενον Cotton θετικόν.

τῆς καμπύλης στροφῆς πρὸς τὴν πλευράν τῶν μακρῶν κυμάτων τῆς πρώτης ταινίας ἀπορροφῆσεως προκύπτει ὅτι τὸ φαινόμενον Cotton ἔχει σημεῖον θετικόν, δηλ. ὁ ὀπτικὸς αὐτὸς ἀντίπους πρέπει νὰ ἔχη τὴν διάταξιν τοῦ προτύπου ἐπὶ τοῦ ὁποίου ἔγινε

ὁ ὑπολογισμὸς. Ἀναγκαῖον εἶναι νὰ διαπιστώσωμεν πάντοτε ὅτι πρόκειται περὶ πράγματι ὀπτικῶς ἐνεργοῦ ταινίας ἀπορροφῆσεως καὶ δι' αὐτὸ χρειάζεται ἡ μελέτη τοῦ κυκλικοῦ διχροϊσμοῦ (σχ. 7) καὶ τοῦ συντελεστοῦ ἀσυμμετρίας  $\frac{k_l \cdot k_r}{k}$ .

Τὸ σημεῖον τοῦ φαινομένου Cotton δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μέγεθος τῆς συζεύξεως, ἡ ὁποία ἔχει σχέσιν



Σχ. 7.

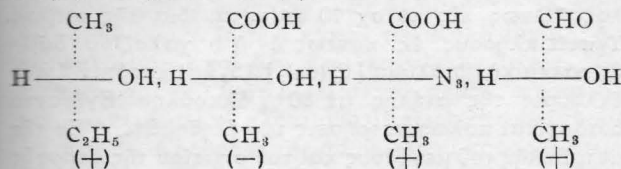
Ἀντιστοιχῶς καμπύλης συντελεστοῦ ἀπορροφῆσεως  $k$  (σχ. 6) μετὴν καμπύλην τοῦ κυκλικοῦ διχροϊσμοῦ  $(k_l - k_r)$  καὶ τὴν καμπύλην τῆς κυκλικῆς ἀσυμμετρίας  $\frac{k_l \cdot k_r}{k}$ . Ἐξ οὗ προκύπτει, ὅτι ἡ πρώτη ταινία ἀπορροφῆσεως τοῦ σχ. 6 εἶναι ὀπτικῶς ἐνεργός,

μετὴν συχνότητα τοῦ προσπίπτοντος φωτός καὶ τὴν ἴδιαν συχνότητα τοῦ κεντρικοῦ ἀτόμου, ἀλλ' ἀπὸ τὴν θέσιν τῶν συντονιστῶν εἰς τὸν χῶρον. Οὕτως ὅλα τὰ ἅλατα τοῦ τύπου  $[Me(Ox)_3]K_3$  καὶ  $[Me(en)_2AB]X_2$  (ὅπου A καὶ B ὑποκαταστάται ἀνιόντα), τὰ ὁποῖα ἔχουν θετικὸν φαινόμενον Cotton, ἔχουν τὴν αὐτὴν διάταξιν. Ὁ Jaeger τὸ 1937 εἰς μίαν συγκριτικὴν μελέτην του ἀμφισβητεῖ τὴν καθολικότητα τοῦ κανόνος αὐτοῦ, εἰρε δὲ ὅτι δὲν ἰσχύει ὅταν οἱ ὑποκαταστάται εἶναι ὀπτικῶς ἐνεργοὶ ἐνώσεις, δηλ. κυκλοπεντανο- καὶ κυκλοεξανο-διαμίνην. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν πρόκειται περὶ πολυπλόκου μορίου, μετὴν δύο κέντρα ὀπτικῆς ἐνεργείας, ὅπου τὸ ἀπλοῦν πρότυπον τοῦ Κυηη δὲν ἰσχύει.

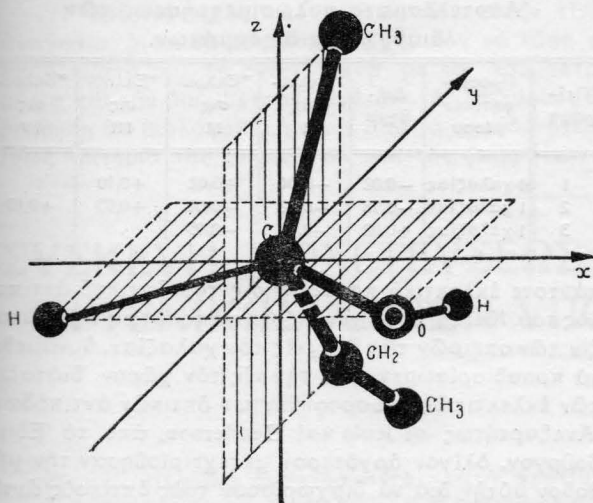
Ἡ μελέτη τῆς ἀπολύτου διατάξεως εἰς τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις δὲν γίνεται ἐπὶ τῆ βάσει τοῦ κυκλικοῦ διχροϊσμοῦ, διότι αἱ ταινία ἀπορροφῆσεως κείνται εἰς τὸ ὑπεριῶδες καὶ εἶναι δύσκολος ἡ μέτρησις του. Δι' αὐτὸ ὑπολογίζεται ἡ ἐξ ἐπαγωγῆς πό-



λωσις που προκαλεί ανισότροπος όμάς εις τὸ μόριον, ὅπως π. χ. εις τὴν  $\text{CH}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CH(OH)}$  ἢ όμάς  $\text{OH}$ . Ὁ δεξιόστροφος αντίπους ἀντιστοιχεῖ εις τὸ πρότυπον (σχ.8). Εἰς τὸ αὐτὸ πρότυπον ἀντιστοιχοῦν ἐνώσεις μετὰ διαφόρους ὑποκαταστάτας, ἀλλὰ καὶ μετὰ διάφορον σημεῖον στροφῆς.



Ὁ Kuhn ὑπελόγησε τὴν διάταξιν εις τὸν χῶρον καὶ πολλῶν ἄλλων ὀργανικῶν ἐνώσεων ἰδιαιτέρως



Σχ. 8.

Διάταξις εις τὸν χῶρον τοῦ δεξιόστροφου  $\text{CH}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{-CH(OH)}$ . Ἡ όμάς  $\text{OH}$  εἶναι ἀνισότροπος καὶ ἡ ἐξ ἐπαγωγῆς ἠλεκτρικῆ πόλωσις ἐπὶ τῶν λοιπῶν όμάδων φανερώνεται ὡς ὀπτική στροφή.

τῶν σπειρανῶν. Ἐπειδὴ θὰ ἐπεκτεινόμεθα πολὺ, δὲν θὰ δώσωμεν ἄλλας ἐφαρμογὰς, θὰ ἀναφέρωμεν μόνον δι' ὀλίγων τὴν κριτικὴν τοῦ Born καὶ τὴν προσπάθειάν του νὰ εὑρῆ τὸ κατάλληλον διὰ τὸν χημικὸν μοριακὸν πρότυπον.

\*\*\*

**Πρότυπον τοῦ Born.** Ὅλαι αἱ θεωρίαι που ἀνεπτύχθησαν ἀπὸ τοῦ 1915 βασιζονται ἐπὶ τῆς γενικῆς θεωρίας τοῦ Born, βασικὸν συμπέρασμα τῆς ὁποίας εἶναι ὅτι ἡ ὀπτικὴ ἰκανότης ὀφείλεται εἰς τοὺς αὐτοὺς συντονιστάς που προκαλοῦν καὶ τὸν σκεδασμὸν, οἱ ὁποῖοι καὶ συζεύγνυνται μεταξύ των. Τὸ πρακτικὸν μοριακὸν πρότυπον τῆς όμάδος συντονιστῶν, πρέπει νὰ ἀντιστοιχῆ τὸσον ὡς πρὸς τὸ σχῆμα ὅσον καὶ πρὸς τὰς μηχανικὰς του σταθερὰς μετὰ τὰς γνωστάς ἰδιότητες τοῦ μορίου καὶ τῶν συνιστῶν τῶν αὐτῶν ἀτόμων.

Διὰ τοὺς ἀνοργάνους κρυστάλλους ὅπως ὁ χαλαζίας, τὸ  $\text{NaClO}_3$  καὶ  $\text{NaBrO}_3$ , ὅπου πρόκειται κυρίως περὶ ἐναντιομόρφων κρυσταλλικῶν πλεγμάτων, ἡ θεωρία ἐφηρμόσθη πλήρως.

Εἰς τὰ ὑγρά τὸ πρόβλημα εἶναι πολὺπλοκον διό-

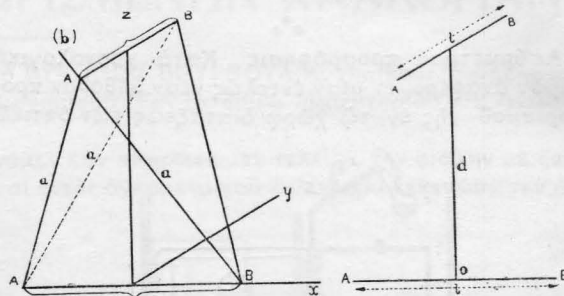
τι τὰ μόρια συνίστανται ἀπὸ πολλὰ ἄτομα καὶ ἀναπτύσσουν δεσμοὺς μεταξύ των καὶ δὲν εἶναι εὐκόλον νὰ καθωρισθοῦν ἀκριβῶς αἱ θέσεις τῶν συντονιστῶν ἐντὸς τοῦ μορίου.

Κατὰ τὸν Born διὰ τὴν ἐμφάνισιν ὀπτικῆς ἰκανότητος χρειάζονται 4 ἰσότροποι δονηταὶ χωρὶς ἐπίπεδον συμμετρίας.

Τὸ πρότυπον τοῦ Kuhn μετὰ τοὺς δύο ἀνισοτροπούς-γραμμικούς δονητάς δὲν ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν πραγματικότητα. Διὰ τὴν δημιουργίαν τοῦ πρότυπου αὐτοῦ ὁ Kuhn δὲν ἔθεσεν ἐκ τῶν προτέρων περιορισμοὺς, οἱ ὁποῖοι ἐπιβάλλονται ἀπὸ τὰς σταθερὰς τῶν γνωστῶν ἰδιοτήτων τοῦ μορίου.

Εἰς τὴν πραγματικότητα ἀντιστοιχοῦν μᾶλλον 4 ἀνισότροποι δονηταί, ὅπως προτείνει ὁ Starks. Ἐπειδὴ πρὸς τὸ παρὸν δὲν ἠμποροῦμεν οὔτε νὰ ὑπολογίσωμεν οὔτε νὰ μετρήσωμεν πειραματικῶς τὰ σφαιροειδῆ καὶ ἔλλειψοειδῆ τῶν πολωσίμων τῶν ἠλεκτρονίων δοθέντος ριζικοῦ ἢ δεσμοῦ, παραμένει ἡ πρότασις αὐτὴ χωρὶς πρακτικὴν σημασίαν.

Τὸ πρότυπον ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο ζεύγη ἰσοτροπῶν δονητῶν καθέτων ἐπ' ἀλλήλων τοποθετημένων εἰς τὰς κορυφὰς τετραέδρου μετὰ ἰσοσκελῆ τρίγωνα καὶ ἄξονα συμμετρίας δευτέρας τάξεως, ἀποτελεῖ δὲ τὸ ἀπλούστερον πρότυπον που προκύπτει ἀπὸ τὴν θεω-



Σχ. 9.

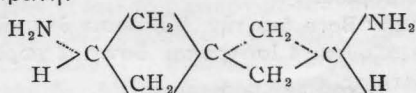
Μοριακὸν πρότυπον τοῦ Born. Τὰ δύο ζεύγη τῶν συντονιστῶν ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς ἀκμὰς A, B τοῦ τετραέδρου που ἀποτελεῖται ἀπὸ ἰσοσκελῆ τρίγωνα. Ὁ ἄξων τῶν x συμπίπτει μετὰ τὴν γραμμὴν I που ἐνώνει τοὺς συντονιστάς τοῦ ἑνὸς ζεύγους καὶ ἡ γραμμὴ I που ἐνώνει τοὺς συντονιστάς τοῦ δευτέρου ζεύγους εἶναι παράλληλος τοῦ ἄξονος τῶν y καὶ ἡ κάθετος ἀπόστασις d μεταξύ τῶν ζευγῶν συμπίπτει μετὰ τὸν ἄξονα τῶν z.

ρίαν τοῦ Born (σχ. 9) καὶ αὐτὸ ἐπεξεργάζεται ὁ Born. Τὸ μέγεθος τῆς στροφῆς δίδεται ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν ὑπὸ τὴν ἀπλουστέραν τῆς μορφήν:

$$x = 3.49 \times 10^{-11} \frac{p(n^2+2)}{M\lambda^2} \left\{ \frac{\lambda_I^3 \lambda_{II}^3}{\lambda_{II}^2 \lambda_I} \right\}^{1/8} \frac{d}{1} \left( \frac{d^2}{1^2} - \frac{1}{2} \right)^2 \left( \frac{d^2}{1^2} + \frac{1}{2} \right)^6$$

ὅπου x = ἡ κατὰ δεκάμετρον στροφή,  
 p = ἡ πυκνότης τοῦ μέσου,  
 n = ὁ δ.δ. M = μοριακὸν βᾶρος,  
 l = ἡ ἀπόστασις τῶν δονητῶν ἑνὸς ζεύγους εἰς  $\hat{A}$ ,  
 d = ἡ κάθετος ἀπόστασις τῶν δύο ζευγῶν εἰς  $\hat{A}$ ,  
 $\lambda_I$  καὶ  $\lambda_{II}$  = τὰ χαρακτηριστικὰ μ.κ. τῶν A καὶ B εἰς  $\hat{A}$ .

Όπως βλέπομεν, ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ Born στήριζεται ἐπὶ τῶν δεδομένων σταθερῶν τῶν ιδιοτήτων τοῦ μορίου. Ὁ Born ἐφήρμοσε τὴν ἐξίσωσίν του εἰς τὴν σπειράνην

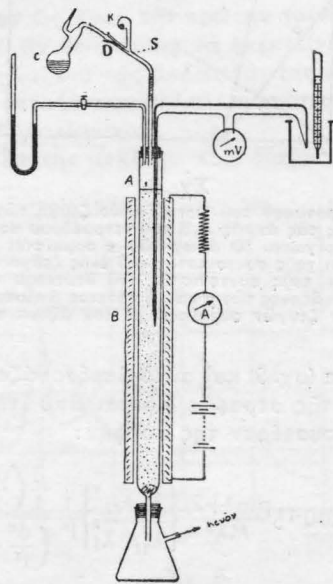


καὶ εἶρε  $M_{5461} = 30^\circ$  ἀντὶ τῆς μετρηθείσης  $M_{5461} = 18^\circ$ . Ἡ ἀπαίτησις εἶναι μόνον διὰ τὴν τάξιν μεγέθους, διότι εἰς τὴν ἐξίσωσιν τίθενται τιμαὶ τὰς ὁποίας δὲν ἠμποροῦμεν νὰ μετρήσωμεν μὲ μεγάλην ἀκρίβειαν, ἐπιπροσθέτως δὲ ὑφίστανται εἰς μεγάλας δυνάμεις. Τὸ σημεῖον τῆς στροφῆς δὲν προκύπτει ἀμέσως ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν. Συνέπεια ὁμοῦ τῆς θεωρίας εἶναι ὅτι πρέπει τὸ ἐπίπεδον τοῦ φωτὸς νὰ στραφῆ ὥστε νὰ φθάσῃ ἀπὸ τὴν μίαν ἀκμὴν εἰς τὴν ἄλλην τοῦ τετραέδρου κατὰ τὸν συντομώτερον τρόπον. Τὸ σχ. 9 θὰ πρέπει νὰ δώσῃ ἀριστερὰν στροφὴν, πού εἶναι ἀντίθετος ὡς πρὸς τὸ σημεῖον ἀπὸ τὸ συμπέρασμα πού κατέληξεν ὁ Kuhn.

Ἡ ἐξίσωσις αὐτὴ διαφέρει ἀπὸ τὴν τοῦ Kuhn διότι ἐδῶ ὑπολογίζονται δύο ζεύγη δονητῶν ἀντὶ ἑνός. Ἐπίσης λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν ἡ ἐπενέργεια τῶν ζευγῶν μεταξύ των καὶ τῶν δονητῶν ἐκάστου ζεύγους χωριστὰ καὶ γενικῶς στηρίζεται εἰς περισσότερα πραγματικά δεδομένα.

\*\*\*

**Ἀσύμμετρος προσρόφησης.** Κατὰ χρονολογικὴν σειρὰν ἀναφέρομεν μίαν ἐντελῶς νέαν μέθοδον προσδιορισμοῦ τῆς ἐν τῷ χώρῳ διατάξεως τῶν ὀπτικῶν



Σχ. 10.

Συσκευή δι' ἧς ἀπεχωρίσθησαν οἱ ὀπτικοὶ ἀντιποδες  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ . Ἡ στήλη Tswett A ἐνεργοποιεῖ τὸ ὑπὸ τοῦ ἠλεκτρικοῦ κλιβάνου B ὑπὸ κενόν. Τὸ κενόν ἠλέγχεται ὑπὸ μανομέτρου καὶ ἡ θερμοκρασία διὰ θερμοηλεκτρικοῦ στοιχείου. Τὸ ρακεμικόν διάλυμα διὰ στροφῆς τῆς συσκευῆς D ἐχύνεται ἐπὶ τῆς στήλης.

ἀντιπόδων. Εἶναι ἡ τῆς ἀσύμμετρου προσροφήσεως. Ἡ μέθοδος αὐτὴ εἶναι κυρίως μέθοδος χωρισμοῦ τῶν ὀπτικῶς ἐνεργῶν ἀντιπόδων ρακεμικοῦ διαλύ-

ματος λόγω ἐκλεκτικῆς προσροφήσεως μιᾶς τῶν δύο μορφῶν ὑπὸ ὀπτικῶς ἐνεργῶν κρυστάλλων. Ἀλλὰ ἡ ἐκλεκτικὴ αὐτὴ προσρόφησης εἶναι συγχρόνως καὶ κριτήριον τῆς ἐν τῷ χώρῳ διατάξεως. Ἀσύμμετρον προσρόφησης ἐπέτυχον πρῶτοι τὸ 1938 εἰς τὸ ἐργαστήριον Φυσικοχημείας οἱ Καραγκούνης καὶ Κούμυλος. Ὅπως εἰς τὸ σχ. 10 φαίνεται διὰ τῆς στήλης Tswett πλήρους ἐκ κόνεως d- ἢ l- χαλαζίου διήλθε ρακεμικόν διάλυμα  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  καὶ κατόπιν ἐγένετο ἐκκλούσις τῆς στήλης μὲ 80% ἄλκοόλην. Ἐγένοντο διαδοχικαὶ πολωσιμετρήσεις τῶν διηθημάτων. Ἐκ τῆς μεταβολῆς τοῦ μεγέθους καὶ τοῦ σημείου τῆς στροφῆς (πίναξ 1) συμπεραίνομεν ὅτι ἐγένετο ἀπὸ τὸν χαλαζίαν

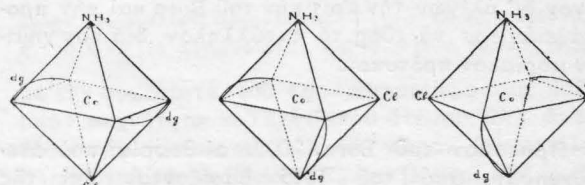
ΠΙΝΑΞ I.

Ἀποτελέσματα πολωσιμετρήσεως τῶν διαδοχικῶν διηθημάτων.

Πείραμα	Προσοφθικόν μέσον	Διήθημα	Ἐκλούσις I	Ἐκλούσις II	Ἐκλούσις III	Ἐκλούσις IV
1	d-χαλαζίας	-0,02	-0,04	+0,02	+0,10	
2	l-χαλαζίας	-0,06	-0,12	-0,01	+0,05	+0,03
3	l-χαλαζίας	+0,02	-0,02	-0,05		

πάντοτε ἐκλεκτικὴ προσρόφησης τοῦ ὀπτικοῦ ἀντιπόδου του. Καὶ ἐφ' ὅσον γνωρίζομεν ἀπολύτως τὴν διάταξιν τῶν σπειρῶν τῶν  $\text{SiO}_2$  εἰς τὸν χαλαζίαν, δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν καὶ τὴν εἰς τὸν χώρον διάταξιν τῶν ἐκλεκτικῶς προσροφηθέντων ὀπτικῶν ἀντιπόδων. Ἀνεξαρτήτως οἱ Rule καὶ Henderson, ἀπὸ τὸ Ἐδιμβούργον, ὀλίγον ἀργότερον μετεχειρίσθησαν τὴν μέθοδον αὐτὴν διὰ νὰ διαχωρίσουν τοὺς ὀπτικοὺς ἀντιποδας τῆς π-φαινολινο δις-ιμινοκαμφοῦρας  $\text{C}_{10}\text{H}_{16} : \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} : \text{C}_{10}\text{H}_{16}$  μὲ ἀνάλογα ἀποτελέσματα.

Τὸ 1935 οἱ Tsuchida, Kobayashi καὶ Nakamura προσεπάθησαν νὰ ἐπιτύχουν ἀσύμμετρον προσρόφησης διὰ νὰ καθορίσουν, ἂν εἶχον παρασκευάσει τὴν Cis ἢ Trans μορφή τοῦ  $[\text{Co}(\text{dg}_2\text{CINH}_3)]$  (σχ. 11) (ἔπου dg=δι-



Trans-μορφή

Cis-μορφή

Σχ. 11.

Στερεοχημικὴ διάταξις τοῦ  $[\text{Co}(\text{dg}_2\text{CINH}_3)]$ . Μόνον ἡ trans-μορφή δίδει ἐναντιόμορφα μόρια.

μεθυλογλυοξ(ιμη), διότι εἰς περίπτωσιν παρασκευῆς Cis μορφῆς, ἂν ἐγένετο ἐκλεκτικὴ προσρόφησης, θὰ ἔπρεπε τὸ ὑπόλοιπον διάλυμα νὰ παρουσιάζεται στροφικόν διότι μόνον εἰς Cis μορφή δίνει ἐναντιόμορφα μόρια. Οἱ ἐρευνηταὶ οὗτοι εἰς ὑπέρκρονον θερμὸν διάλυμα τοῦ ἄλατος ἔρριπτον κόνιν d- ἢ l-χαλαζίου καὶ ἐπολωσιμέτρουν τὸ ψυχρὸν ὑπερκείμενον διάλυμα. Αἱ συνθηκαὶ πειραματισμοῦ καὶ τὰ ἀποτελέσματα φανερώνουν μᾶλλον κρυστάλλωσιν μὲ ἀσύμμετρον ἐμ-

βόλιον, φαινόμενον πού περιεγράφη υπό του Ostromisslensky.

\*\*

Τὰ συμπεράσματα τῆς δμιλίας μας εἶναι ὅτι ἡ παρατηρουμένη ὀπτική στροφή δέν ἔχει σχέσιν μετὴν ἐν τῷ χώρῳ διάταξιν τῶν ἀτόμων εἰς τὰ ἐναντιόμορφα μόρια. Ὅτι ὁ κανὼν τοῦ Kuhn ἰσχύει διὰ τὰ ἀπλᾶ μόρια καὶ δέν ἔχει καθολικὴν ἰσχύον. Ὅτι τὸ πρότυπον τοῦ Born δίδει μεγαλύτεραν προσέγγισιν, πρέπει ὅμως νὰ πλουτισθῇ μετὰ πειραματικὰ δεδομένα. Καὶ ὅτι ἡ μέθοδος τῆς ἀσύμμετρον προσροφήσεως ἀν' ἐπεξεργασθῇ ἀκόμη θεωρητικῶς καὶ πλουτισθῇ μετὰ πειραματικὰ δεδομένα, θὰ εἶναι μιὰ ἀσφαλῆς μέθοδος προσδιορισμοῦ.

Ἡ ἔρευνα, πρὸς τὴν κατεύθυνσιν αὐτὴν εἶναι ἀναγκαία, διότι θὰ βοηθήσῃ τὸν χημικὸν νὰ λύσῃ τὰ προβλήματα του, τὰ σχετιζόμενα μετὰ τὰ ἀσύμμετρα μόρια καὶ τὴν ἀσύμμετρον σύνθεσιν. Ἀλλὰ κυρίως θὰ βοηθήσῃ τὸν βιολόγον. Σήμερον ἀπὸ τὰ σπουδαιότερα ἴσως κριτήρια τῆς ζώσης ὕλης καὶ τῆς ζωῆς εἶναι ἡ

ἐν τῷ χώρῳ διάταξις τῶν ἀτόμων τῶν ὀπτικῶς ἐνεργῶν μορίων. Ἡ ἐξήγησις τῶν φαινομένων ἀφομοιώσεως, ὀρολογικῶν ἢ ἀντιγονικῶν, θὰ καταστῇ δυνατὴ μόνον μετὰ τὴν γνῶσιν τῆς ἀπολύτου διατάξεως τῶν μορίων.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Born M.: *Physikal. Zeit.* **16**, 251 (1915).— *Ann. der Physik* **55**, 177 (1918).— *Proc. Roy. Soc. London A* **150**, 84 (1935).— *Jaeger F. M.*: *Spatial Arrangements of Atomic Systems and Optical Activity*. New-York 1930.— *Bull. Soc. Chim. France* § 144 1201 (1937).— *Karagunis G., Coumoulos G.*: *Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν* **13**, 414 (1938).— *Kulm W.*: *Naturwiss.* **19**, 854 (1931).— *Z. Physik. Chem. B*, **30**, 356 (1935) *ibid.*, **31**, 23 (1935).— *Naturwiss.* **26**, 289 (1938).— *Kulm W.*: *Bein K. Zeit. anorg. Chem.* **216**, 321 (1934).— *Lowry T. M.* *Optical Rotary Power* London (1935).— *Ostromisslensky*: *Ber.* **41**, 3035 (1908).— *Rule G. H., Henderson M. G.*: *Nature* **141**, 917 (1938).— *Tsuchida R., Kobayashi M., Nakamura A.*: *Bull. Chem. Soc. Japan* **11**, 38 (1936).

## ΣΥΣΚΕΥΗ ΔΙΟΧΕΤΕΥΣΕΩΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΟΣ "Η ΓΕΝΙΚΩΣ ΑΕΡΙΩΝ ΥΠΟ ΩΡΙΣΜΕΝΗΝ ΑΝΑΛΟΓΙΑΝ"

ὑπὸ ΒΥΡΩΝΟΣ ΒΟΥΡΒΟΥΛΙΑ, χημικοῦ, Ἐπιμελητοῦ τοῦ Βιοχημικοῦ Ἐργαστηρίου Μαιευτηρίου «Μ. Ἡλιάδης».

Μερικὰ μικρόβια ἀναπτύσσονται κατὰ προτίμησιν ὑπὸ ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος (καὶ οὐχὶ συνήθους ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος) εἰς ὠρισμένην ἀναλογίαν κυμαιομένην ἀπὸ 20 ἕως 60%, ἀναλόγως τοῦ μικροβίου.

ὑπὸ τὴν ἀτμόσφαιραν ταύτην τὰ μικρόβια ταῦτα ὄχι μόνον βλαστάνουν πλουσιώτερον, ἀλλὰ καὶ ἀποδίδουν βιολογικὰ προϊόντα (τοξίνες) ἀνωτέρας ποιότητος.

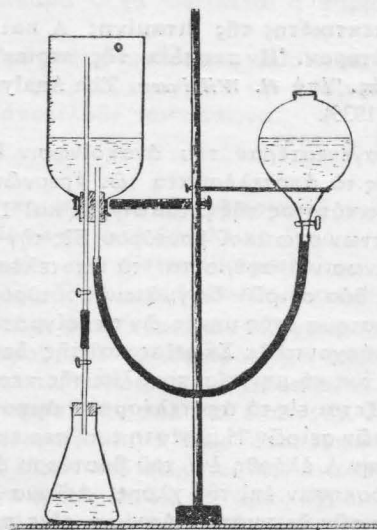
Τοιαῦτα μικρόβια εἶναι στρεπτόκοκκοι, γονόκοκοι, βρουκέλλαι κ.λ.

Διὰ τοῦτο μία συσκευή διὰ τῆς ὁποίας δυνάμεθα νὰ διοχετεύσωμεν ἐντὸς τῆς φιάλης καλλιέργειας διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος εἰς ὠρισμένην ἀναλογίαν, εἶναι χρήσιμος εἰς κάθε Βιοχημικὸν ἢ Μικροβιολογικὸν ἔργαστήριον.

Ἡ προτεινομένη συσκευή εἶναι ἀπλῆ, εὐωνος καὶ ἀποτελουμένη ἀπὸ ἀπλᾶ ὄργανα χημείου, δύναται εὐκόλως νὰ αὐτοσχεδιασθῇ εἰς κάθε Βιοχημικὸν ἔργαστήριον. Ἐπίσης δύναται νὰ μεταφερθῇ εὐκόλως ἀφ' οὗ ἡ φιάλη πληρωθῇ διὰ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

Ἐκτέλεσις τῆς ἐργασίας: Ἐντὸς κωνικῆς ἢ σφαιρικῆς φιάλης χωρητικότητος περίπου 250 κ.έκ. τοποθετοῦμεν τόσον ζωμόν, ὥστε τὸ ἀπομένον κενὸν ἐντὸς τῆς φιάλης νὰ εἶναι 100 κ.έκ. Τοῦτο ἐπιτυγχά-

νομεν ἐὰν πληρώσωμεν τελείως τὴν φιάλην μετὰ ζωμόν καὶ ἐντὸς ὀγκομετρικοῦ κυλίνδρου ἐκκενώσωμεν ἀκρι-



Σχ. 1.

βῶς 100 κ.έκ. οὕτως ὁ ἀπομένον κενὸς χώρος τῆς φιάλης εἶναι 100 κ.έκ.

Εἰς τὴν φιάλην ταύτην (διὰ τὴν πρᾶξιν ἐτοιμάζομεν 5-6 τοιαύτας φιάλας, ἀναλόγως τῶν ἀναγκῶν μας) τοποθετοῦμεν πῶμα ἐκ καουτσούκ φέρον ὑαλίνην στρόφιγγα, ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα. Εἰς τὸ ἀνωστό-

\* Ἡ ἀνωτέρω ἐργασία ἐξετελέσθη εἰς τὸ Βιοχημικὸν Ἐργαστήριον τοῦ ὑπὸ τὴν διεύθυνσιν τοῦ καθηγητοῦ Ν. Λούρου Μαιευτηρίου «Μ. Ἡλιάδης».

μιον της στρόφιγγος τοποθετούμεν μικρόν τεμάχιον βάμβακος. Τὴν φιάλην μὲ ἀνοικτὴν τὴν στρόφιγγα τοποθετοῦμεν ἐντὸς αὐτοκαύστου (autoclave) πρὸς ἀποστείρωσιν κατὰ τὰ γνωστά.

Διὰ τὴν πραγματοποιήσωμεν τὴν καλλιέργειαν εἰς ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ὑπὸ ὠρισμένην ἀναλογίαν, σπείρομεν τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν ὑγρὸν ἐντὸς τῆς φιάλης καὶ πρὸς εἰσαγωγὴν ἐντὸς τοῦ χώρου ταύτης διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἐργαζόμεθα ὡς ἀκολούθως διὰ τῆς συσκευῆς, ἣν παριστᾷ τὸ σχῆμα.

Τῆς συσκευῆς ταύτης ἔχει πληρωθῆ ἡ ἀνεστραμμένη φιάλη, ἣτις εἶναι πλήρης ὕδατος, διὰ τῆς κάτωθεν αὐτῆς εὐρισκομένης στρόφιγγος, μὲ ἀνοικτὰς καὶ τὰς δύο στρόφιγγας τῆς συσκευῆς, μὲ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ἐκ φιάλης (ὀβίδος) ἀνθρακικοῦ ὀξέος προσεκτικῶς λόγω τῆς μεγάλης πιέσεως τῆς ὀβίδος.

Ἡ ἀνεστραμμένη φιάλη τῆς συσκευῆς ἔχει προηγουμένως ὀγκομετρηθῆ καὶ ἀναγράφωμεν ἐπ' αὐτῆς γραμμὰς, ἔνθα ἐκάστη γραμμὴ ἐμφαίνει χῶρον 10 κ.έκ.

Ἡ φιάλη ἔχει χῶρον περίπου 300 κ.έκ. Μὲ κλειστήν τὴν στρόφιγγα τῆς ἀνεστραμμένης φιάλης καὶ ἀνοικτὴν τὴν τῆς χοάνης μετακινούμεν τὴν χοάνην ὡστε αἱ δύο ἐπιφάνειαι τοῦ ὕδατος νὰ εὐρίσκωνται εἰς τὸ αὐτὸ περίπου ὕψος πρὸς ἰσοφαρισμὸν τῆς πιέσεως.

Δι' ὑδροαεραντλίας ἀφαιροῦμεν τὸν ἀτμοσφαιρι-

κὸν ἀέρα ἐκ τῆς φιάλης καλλιέργειας. Κλείωμεν τὴν στρόφιγγα τῆς, μεταφέρομεν τὴν φιάλην κάτωθεν τῆς ἀνεστραμμένης φιάλης καὶ ἐνώνομεν τὰς δύο στρόφιγγας δι' ἑλαστικοσωλήνος. Ἀνοίγωμεν τὴν στρόφιγγα τῆς ἀνεστραμμένης φιάλης καὶ εἶτα προσεκτικῶς ἀνοίγωμεν τὴν τῆς φιάλης καλλιέργειας. Λόγω τοῦ ἐν αὐτῇ ὑπάρχοντος κενοῦ, γίνεται ἀναρρόφησης τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Ἐὰν π.χ. θέλωμεν νὰ ἔχωμεν ἐντὸς τῆς φιάλης καλλιέργειας ἀτμόσφαιραν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος 30%, ἀφίνομεν ἀνοικτὴν τὴν στρόφιγγα τόσον, ὥστε νὰ ἀναρροφήσῃ 30 κ.έκ. CO<sub>2</sub>. Κλείωμεν καὶ τὰς τρεῖς στρόφιγγας καὶ ἀπομακρύνωμεν τὴν φιάλην καλλιέργειας.

Ἀνοίγωμεν καὶ κλείωμεν ἄπαξ τὴν στρόφιγγα τῆς φιάλης καλλιέργειας. Οὕτως ἐντὸς τοῦ κενοῦ χώρου τῆς φιάλης ἔχομεν 30 κ.έκ. CO<sub>2</sub> καὶ τὸ ὑπόλοιπον εἶναι ἀτμοσφαιρικὸς ἀήρ, προϋπάρχων, λόγω τοῦ μὴ τελείου κενοῦ καὶ λόγω τοῦ τελευταίου ἀνοίγματος τῆς στρόφιγγος ὁπότε ἀπερρόφησε τὸ ἀναγκαῖον ποσὸν τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος, ἵνα συμπληρωθῆ ὁ χῶρος τῶν 100 κ.έκ.

Ἀναλόγως ἐργαζόμεθα ἐὰν θέλωμεν νὰ ἔχωμεν ἐντὸς τῆς φιάλης καλλιέργειας περισσότερον ἢ ὀλιγώτερον CO<sub>2</sub>%. Ἐπίδειξις τῆς ὡς ἄνω συσκευῆς ἐγένετο ὑπὸ τοῦ Ὑψηλοῦ κ. Γ. Παγκάλου κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς Ἰατρικῆς Ἑταιρείας τῆς 19-11-38.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

### ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ, ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Ἡ περιεκτικότης τῆς βιταμίνης Α καὶ D εἰς τὸ νωπὸν βούτυρον. Ἡ ποικιλία τῆς περιεκτικότητος κατὰ ἐποχάς.** Ὑπὸ *H. Wilkinson*. *The Analyst*, **64**, No 754, 17-23 (1939).

Εἰς προγενεστέραν του ἀνακοίνωσιν ἔδωκεν ὁ συγγραφεὺς τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἐρευνῶν του ἐπὶ τῆς περιεκτικότητος τῆς βιταμίνης Α καὶ D εἰς σειρὰν δειγμάτων σκωτικοῦ βουτύρου. Εἰς τὴν προκειμένη ἀνακοίνωσιν ἀναφέρονται τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐξετάσεως δύο σειρῶν δειγμάτων βουτύρου ληφθέντων εἰς διάστημα ἑνὸς μηνός, ὧν τὰ δείγματα τῆς μιᾶς σειρᾶς προήρχοντο ἐκ Σκωτίας καὶ τῆς δευτέρας ἐκ Δανίας. Ἡ τυπικὴ μηνιαία ποικιλία τῆς περιεκτικότητος ἐμφανίζεται εἰς τὰ ἀποτελέσματα ἀμφοτέρων τῶν ἐξετασθεισῶν σειρῶν. Ἡ μεγίστη τιμὴ περιεκτικότητος εἰς βιταμίνην Α ἐλήφθη ἐπὶ τοῦ βουτύρου ἀγελάδων, αἵτινες ἐβόσκησαν ἐπὶ τῆς χλόης. Δεῖγμα ληφθὲν ἐκ τῆς σειρᾶς τῶν δειγμάτων Δανίας εἶχε περιεκτικότητα εἰς βιταμίνην Α 56,7 μονάδας ἀνὰ γρ. Τὴν τιμὴν ταύτην σημειώνει ὁ συγγραφεὺς ὡς τὴν μεγίστην εὐρεθεῖσαν εἰς τὸ ἐργαστήριόν του. Ἡ ποικιλία τῆς περιεκτικότητος τῶν δειγμάτων βουτύρου Σκωτίας εἰς βιταμίνην D συνεσχετίσθη πρὸς τὸ διάφορον ποσὸν τοῦ ἡλιακοῦ φωτός, τὸ ὁποῖον ἐδέχθησαν αἱ ἀγελάδες κατὰ τὴν βοσκήν. Εἰς τὸ πειραματικὸν μέρος τῆς ἐρεῦνης του διὰ τὸν προσδιορισμὸν

τῆς βιταμίνης Α εἰς ἕκαστον δεῖγμα βουτύρου ἐφήρμοσεν ὁ συγγραφεὺς τὴν μέθοδον τοῦ ἀμέσου προσδιορισμοῦ τῆ βοηθεία τῆς τεχνικῆς καὶ βιολογικῆς μεθόδου τῆς περιγραφείσης ὑπὸ τοῦ Morgan (*R. S. Morgan*. *Biochem. J.* **28**, 1178, 1934).

Ἡ βιταμίνη D ἡ περιεχομένη εἰς δείγματά τινα βουτύρου μεγάλης περιεκτικότητος προσδιορίσθη ἀμέσως εἰς τὸ βούτυρον κατὰ Morgan (*Biochem. J.* **26** 1144, 1932).

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Ἀναζήτησις ἱππείου λίπους ἐν προσμίξει μετ' ἄλλων ζωικῶν λιπῶν.** Ὑπὸ *B. Paschke*. *Z. Unters. Lebensmitt.* **76**, 476 478 (1938).

Ἡ ἐπισήμως ἀναγραφόμενη ἐν Γερμανίᾳ μέθοδος ἀναζήτησεως ἱππείου λίπους παρουσιάζει ἄλλων λιπῶν διὰ τοῦ δείκτου διαθλάσεως καὶ τοῦ ἀριθμοῦ ἰωδίου δὲν εἶναι ἀξιόπιστος. Ἡ προτεινομένη νέα μέθοδος βασίζεται ἐπὶ τῆς παρουσίας εἰς τὸ ἱππιον λίπος τοῦ λινολενικοῦ ὀξέος εἰς ἀναλογίαν 1-2%, ὅπερ σπανίζει εἰς τὰ ἄλλα ζωικά λίπη (μόλις 0,1%). Ἡ μέθοδος τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ λινολενικοῦ ὀξέος, τὴν ὁποῖαν ἐφήρμοσεν ὁ συγγραφεὺς, εἶναι ἡ τοῦ Rossmann (*Fette u. Seife* **43**, 224, 1936) διὰ τῆς μετατροπῆς τοῦ ὀξέος εἰς τὸ ἐξαβρωμίδιον αὐτοῦ. Πρὸς τοῦτο 10 γρ. λίπους σαπωνοποιοῦνται εἰς φιάλην μετὰ καθέτου ψυκτῆρος ἐπὶ 1/2 ὥραν μὲ 100 κ.έκ. ἀλκοολικοῦ κ. δ. KOH καὶ εἶτα μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς ἀλκοόλης καὶ ἀραιώ-

σιν δι' ύδατος, άναταράσσεται τὸ διάλυμα τοῦ σάπωνος μὲ 15 κ. έκ. κ. δ.  $H_2SO_4$ , 250 κ. έκ. κεκορ. διαλ. NaCl καὶ 50 κ.έκ. αἰθέρος. Ἡ άποχωριζομένη ύδατική στιβάς πλύνεται τρίς διὰ διαλύματος NaCl καὶ διηθείται. 5 κ.έκ. τοῦ διηθήματος τούτου ψύχονται εἰς  $-15^\circ$  εἰς μίγμα πάγου καὶ άλτος προστιθεμένων 5 κ. έκ. αἰθέρος καθαροῦ. Ἀκολουθῶς προστίθενται 0,45 κ. έκ. βρωμίου εἰς τὸν ψυχθέντα αἰθέρα καὶ τὸ μίγμα προστίθεται βαθμιαίως εἰς 5-6 κλάσματα εἰς τὸ διάλυμα τῶν λιπαρῶν δξέων διατηρουμένης τῆς θερμοκρασίας κάτω τοῦ  $0^\circ$ . Ἐπαναφέρεται τὸ μίγμα εἰς τὸ ψυκτικὸν μίγμα ἐπὶ  $10'$  καὶ εἶτα άφήνεται εἰς  $5-10^\circ K$  ἐπὶ 15-18 ὥρας. Πρὸ τῆς διηθήσεως τοῦ ἰζήματος άφήνεται τὸ μίγμα ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα εἰς  $13-15^\circ K$ . Ἀκολουθῶς συλλέγεται τὸ ἰζημα εἰς προζυγισθέντα σωλήνα Allihn, πλύνεται δις μὲ 3 κ. έκ. αἰθέρος ψυχροῦ ( $-10^\circ$ ) λαμβανομένης φροντίδος ὥστε κατὰ τὴν διήθησιν καὶ πλῦσιν τὸ ἰζημα νά καλύπτεται ὑπὸ τοῦ ὕγρου. Τέλος τὸ ἰζημα ξηραίνεται εἰς  $100^\circ$  καὶ μετὰ τὴν ψύξιν πλύνεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος διὰ 5 κ. έκ. αἰθέρος. Μετὰ τὴν πλῦσιν καὶ ξήρανσιν εἰς  $100^\circ$  ζυγίζεται. Τὸ ποσὸν τῶν έξαβρωμιδίων δι' 1 γρ. λίπους άνέρχεται: δι' ἴππειον λίπος εἰς 41,2 χλστγρ. διὰ χοίρειον εἰς 2,8 χλστγρ. διὰ βόειον εἰς 3,0 χλστγρ. καὶ διὰ τὸ πρόβειον εἰς 3,3 χλστγρ. Μίγμα 30% ἴππειου λίπους μετὰ διαφόρων άλλων λιπῶν δίδει ποσὰ έξαβρωμιδίων εἰς χλστγρ. ἀνά 1 γρ. λίπους: 8,2 διὰ τὸ χοίρειον λίπος, 10,8 διὰ τὸ βόειον καὶ 11,0 διὰ τὸ πρόβειον.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Προσδιορισμὸς λευκότητος άμυλούχων ὕγρων.** Ὑπὸ X. Tzyller. Z. Spiritus.—Chimie et Industrie, 61, No 2, σελ. 9 (1937).

Ἡ λευκότης ἑνός άμυλούχου ὕγρου δύναται νά έκτιμηθῆ κατὰ τὸν συγγραφέα διὰ μιᾶς φωτοηλεκτρικῆς κυψέλης καὶ ἑνός λαμπτήρος πυρακτώσεως φωτιστικῆς δυνάμεως συνεχῶς ρυθμιζομένης δι' αντίστασεως.

ΑΝΤΩΝ. ΝΙΚΟΛΑΟΥ

**Βιταμίνη Α καὶ καροτινείδη. Μελέτη τῆς αντίδράσεως Price καὶ Carr.** Ὑπὸ C. Meunier καὶ Y. Raoul. C. R. Acad. Sc. 206, No 14, p. 1148-1150 (1938) — Chimie et Industrie, Νοέμβριος 1938.

Τὸ αντίδραστήριον Carr καὶ Price, άποτελούμενον ἀπὸ κεκορεσμένον διάλυμα τριχλωριούχου αντιμονίου, δέν έπιτρέπει τὴν διάκρισιν τῆς βιταμίνης Α ἀπὸ τὸ καροτίνιον. Ἀλλ' έάν προστεθῆ άνυδρίτης δξικοῦ δξέος κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς αντίδράσεως παρατηρεῖται, ὅτι μὲ τὸ καροτίνιον b, ἡ έντασις τοῦ κυανοῦ χρώματος μένει σταθερά, ένῶ μὲ τὴν βιταμίνη Α έλαττοῦται ταχύτατα. Καλὸν εἶναι νά άπομακρυνθοῦν άρχικῶς τὰ λιπαρὰ δξέα τὰ μὴ κεκορεσμένα, τὰ ὁποῖα δύναται νά αλλάξουν τὴν χροιάν ἀπὸ κυανῆς εἰς ροδόχρουν.

Μὲ ἡπατέλαια ὠρισμένων ἰχθύων γλυκέων ὕδάτων, π.χ. τῆς πέρκης, λαμβάνεται χρῶσις πρασίνη καὶ ὄχι

κυανῆ. Ἡ πρασίνη αὐτὴ χρῶσις άναποκρίνεται εἰς γραμμὴν άπορροφήσεως 693 mμ τῆς βιταμίνης  $A_2$ . Εἶναι δυνατόν λοιπὸν νά διακριθῆ εύκόλως ἡ βιταμίνη  $A_2$  τῆς βιταμίνης  $A_1$ , καθόσον ἡ πρασίνη χρῶσις έξασθενίζει ὀλιγώτερον ταχέως ἢ ἡ κυανῆ, ἡ ὀφειλομένη εἰς τὴν βιταμίνη  $A_1$ .

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Τάγγισις λιπῶν κατὰ τὸ διάστημα τῆς συντηρήσεώς των.** Ὑπὸ A. Zinoviev καὶ Z. Kolodejnaz. Maslob. Jir. Délo, 13, No 4, σελ. 22-23 (1937).—Chim. et Ind., Ὀκτώβριος 1938.

Ἡ ὀργανοληπτικὴ έξέτασις δέν άποτελεῖ καθόλου τὴν μόνην άσφαλῆ μέθοδον διὰ τὴν πιστοποίησιν τῶν ταγγῶν λιπῶν ὠρισμένοι σταθεραί, ἰδίως ὁ άριθμὸς ὑπεροξειδίου, εἶναι ένδεδειγμένος διὰ τὸν άντικειμενικὸν χαρακτηρισμὸν τοῦ βαθμοῦ τῆς νωπότητος τοῦ λίπους.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Αὔξις τῆς δξύτητος έξουδετερωθέντος έλαιου μετὰ τὴν έκπλυσιν.** Ὑπὸ I. Petriaiev. Maslob. Jir. Délo, 13, No 1, σ. 26-28 (1937).—Chim. et Industrie Ὀκτώβριος 1938.

Μετὰ τὴν έξουδετέρωσιν τῶν λιπῶν καὶ έλαίων διὰ καυστικῆς ἢ άνθρακικοῦ νατρίου, άπομακρύνεται ἡ σχηματιζομένη σαπωνόμαζα, έκ τῆς ὁποίας ὅμως παραμένει έλαχίστη ποσότης, διότι δέν εἶναι δυνατόν τεχνικῶς νά άπομακρυνθῆ ὀλοσχερῶς.

Ὅταν έπακολουθῆ ἡ έκπλυσις, ἡ παραμείνασα ποσότης τοῦ σάπωνος ὕδρολύεται, εἰς τὰ έλευθερούμενα δὲ λιπαρὰ δξέα ὀφείλεται ἡ παρατηρουμένη δξύτης.

Ὁ βαθμὸς τῆς ὕδρολύσεως κυμαίνεται αναλόγως τοῦ λίπους έξαρτώμενος ἀπὸ τὴν φύσιν τῶν δξέων, τὰ ὁποῖα άποτελοῦν τὸν σάπωνα.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Πρακτικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ άριθμοῦ τῶν ὠν εἰς τὰ παγωτὰ βανίλλιας.** Ὑπὸ G. Gascon καὶ E. R. Scheggia. Rev. Farm. (Buenos Aires), 79, No 11, 432-450 (1937).—Chimie et Industrie, Δεκέμβριος 1938.

Ἡ μέθοδος βασίζεται ἐπὶ τοῦ χρωματομετρικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς χολεστερόλης, ἡ ὁποία περιέχεται εἰς αὐτὰ τὰ παγωτὰ, κατὰ Liebermann.

Εἰς δοκιμαστικὸν σωλήνα εἰσάγεται 1 κ. έκ. τοῦ παγωτοῦ, προστίθενται 9 κ. έκ. ἰσοπροπυλαλκοόλης, κλείεται δι' έλαστικοῦ πώματος καὶ άνακινεῖται ζωηρῶς. Ἀφίεται οὔτως ἐπὶ  $15'$  τῆς ὥρας καὶ διηθείται διὰ ξηροῦ ἡθμοῦ καλυπτομένου τοῦ χωνίου δι' ὕαλου ὠρολογίου πρὸς άποφυγὴν έξατμίσεως. Ἐκ τοῦ διηθήματος λαμβάνονται, άκριβῶς μετρηθέντα, 4 κ.έκ. καὶ έξατμίζονται ἐπὶ άτμολούτρου έντὸς κάψης πορσελάνης. Ξηραίνεται τὸ ὑπόλειμμα έντὸς κλιβάνου εἰς  $100^\circ C$  καὶ άφίεται πρὸς ψύξιν έντὸς ξηραντήρος. Μετὰ ταῦτα διαλύεται τὸ ὑπόλειμμα έντὸς ὀλίγου χλωροφορμίου, τὸ δὲ διάλυμα εἰσάγεται έντὸς δοκιμαστικοῦ σωλήνος καὶ συμπληροῦται τὸ ὅλον εἰς 5 κ. έκ.

Ἐκ παραλλήλου εἰς ὄμοιον πρὸς τὸν προηγούμενον δοκιμαστικὸν σωλήνα φέρονται 5 κ.έκ. διαλύματος τύπου (διάλυμα χολεστερόλης εἰς χλωροφόρμιον, ἕκαστον δὲ κ.έκ. περιέχει 0,08 χλστγρ. ταύτης). Ἐπ' αὐτῶν τῶν δύο διαλυμάτων ἐκτελεῖται ἡ ἀντίδρασις Liebermann, ἥτοι προστίθενται εἰς ἕκαστον σωλήνα 2 κ.έκ. ἀνυδρίτου ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ 0,1 κ.έκ. θειικοῦ ὀξέος.

Φέρονται εἶτα εἰς τὸ ἀτμόλουτρον εἰς 30° καὶ ἀφίενται ἐπὶ δέκα λεπτά. Μεθ' ὃ προβαίνομεν εἰς τὴν χρωματομέτρῃσιν τοῦ περιεχομένου τῶν δύο σωλήνων.

Ἐκ τῆς περιεκτικότητος εἰς χολεστερόλην κατὰ λίτρον παγωτοῦ κρέμας, συνάγεται ὁ ἀριθμὸς τῶν κρόκων ὡοῦ, οἱ ὅποιοι ἐχρησιμοποιήθησαν εἰς τὴν παρασκευὴν, διὰ διαιρέσεως τοῦ εὐρεθέντος ἀριθμοῦ διὰ 0,25 (ἕκαστος κρόκος περιέχει 0,25 γρ. χολεστερόλης).

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Τιτλοδότησις διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου.** Ὑπὸ *R. d'Orazio*. Ind. Eng. Chem. (Analyt. Ed.), 10, No 1, σελ. 23 (1938).—Chimie et Industrie, Δεκέμβριος 1938.

Διάλυμα ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐξουδετεροῦται ἐπακριβῶς ὑπὸ διαλύματος καυστικῆς σόδας. Τὸ σχηματιζόμενον χλωριονατριοῦχον διάλυμα ὀγκομετρεῖται παρουσίᾳ χρωμικοῦ καλλίου ὡς δείκτου, διὰ τοῦ διαλύματος τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου, οὔτινος ζητεῖται ὁ τίτλος. Εἶναι ἀρκετὸν νὰ εἶναι γνωστὸς ὁ τίτλος τοῦ διαλύματος τοῦ ὀξέος ἢ τῆς βάσεως, διὰ νὰ εὐρεθῇ ὁ τίτλος τοῦ διαλύματος τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Ποσοτικὸς προσδιορισμὸς φωσφορικοῦ ὀξέος εἰς τὰ ἀμυλῶδη προϊόντα.** Ὑπὸ *C. Steinhoff*. Z. Untersuch. Lebensm.—Chim. et Industrie, 75, No 1, σελ. 39-43 (1938).

Ἡ πρὸς ἀνάλυσιν οὐσία ὀξειδοῦται τὸ πρῶτον διὰ  $KMnO_4$  καὶ  $HNO_3$ . Εἶτα καταστρέφεται ἡ περίσσεια τοῦ  $KMnO_4$  δι'  $H_2O_2$  (διάλυμα 3%) καὶ τοῦτο κατόπιν ἀποσυντίθεται διὰ βρασμοῦ ἐπὶ 5'.

Εἰς τοῦτο προσδιορίζεται τὸ φωσφορικὸν ὀξύ ὀγκομετρικῶς διὰ μολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου.

ΑΝΤΩΝ. ΝΙΚΟΛΑΟΥ

**Δυνατότητες τῆς ἀπαρσενικώσεως τῶν οἴνων διὰ τοῦ μονοθειοῦχου νατρίου.** Ὑπὸ *J. H. Fabre* καὶ *E. Bremond*. Ann. d. Fals. et des Fraudes 31, 357-8, 409 (1938).

Εἰς τὴν περίπτωσιν ραντίσεως τῶν ἀμπέλων δι' ἀρσενικοῦχων ἔντομοκτόνων ὁ οἶνος παραλαμβάνει τὸ ἀρσενικὸν αὐτῶν καθιστάμενος ἐπιβλαβῆς, ἀλλὰ καὶ ὡς πρὸς τὴν ὄψιν αὐτοῦ ἀλλοιούμενος. Οἱ συγγραφεῖς ἐκκινούντες ἐκ τῆς ἰδέας, ἣν ἔρριψαν κατὰ καιροὺς ἀπὸ τοῦ 1903 ἕδη οἱ Laborde, Semichon καὶ Ribereau-Gayon πραγματευόμενοι τὴν ἀπὸ τοῦ οἴνου ἀπομάκρυνσιν τοῦ χαλκοῦ, μετεχειρίσθησαν καὶ διὰ τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἀπομακρύνσεως τοῦ As τὸ κρυσταλλικὸν θειοῦχον νάτριον ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ ).

Εἰς διάλυσιν 35 γρ. ἐν λίτρῳ ὕδατος τὸ θειοῦχον νάτριον χρησιμοποιεῖται εἰς δόσεις ἀνιούσας καὶ μετὰ πάροδον 2-3 ὥρων γίνεται διαύγασις δι' ἰχθυ-

κόλλης εἰς διάλυσιν 2 τοῖς χιλίοις καὶ ποσὸν 2 γρ. κατὰ ἑκατόλιτρον οἴνου. Μετὰ διήθησιν τὸ ποσὸν τοῦ ἀρσενικοῦ κατέρχεται εἰς λίαν χαμηλὸν σημεῖον, ὡς διεπιστώθη εἰς γενομένης δοκιμᾶς, ἀπὸ 4 χλστγρ. εἰς 0,05.

Θ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Ἐπὶ τῆς πτητικῆς ὀξύτητος τοῦ οἴνου.** Ὑπὸ *Colombier* καὶ *Clair*. Ann. d. Fals. et des Fraudes 31, 357-8, 414 (1938).

Εἰς τὴν μελέτην αὐτὴν τῆς πτητικῆς ὀξύτητος, οἱ συγγραφεῖς παρουσιάζουν μίαν νέαν συσκευὴν ὁμοιάζουσαν πρὸς τὴν τοῦ Cazenave καὶ ἥτις εἰς τὸ ἄνω μέρος τοῦ σωλήνος σχηματίζει ἐν μικρὸν διῦλιστήριον, ἱκανὸν νὰ συγκρατῇ τὰ ἴχνη τῶν μὴ πτητικῶν ὀξέων, τὰ ὅποια παρασύρονται μέχρι τοῦ σημείου τούτου. Πραγματευόμενοι τὴν ὀγκομέτρῃσιν καὶ τὸ τέρμα τῆς ἀντιδράσεως, προκρίνουν ὡς καταλλήλους τὰς  $N/_{10}$  καὶ  $N/_{20}$  ἀλκαλικὰς διαλύσεις καὶ ὡς δείκτην τὴν α-ναφθολ-φθαλεΐνην, ἥτις καθαρῶτα δεικνύει τὴν ἐξουδετέρωσιν εἰς τὴν ἄχρουν διάλυσιν δι' ἐμφανίσεως κυανῆς χροιάς.

Θ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Σταθμικὸς προσδιορισμὸς τοῦ βισμούθιου διὰ τοῦ πικρικοῦ ὀξέος.** Ὑπὸ *H. Etienne*. Ann. d. Fals. 31, 357-8, 420 ἐκ τοῦ Bull. Soc. Chim. Belge 5, 287 (1938).

Δι' ἐξουδετερώσεως διαλύματος  $Bi(NO_3)_3$  ἐλαφρῶς ὀξεινοθέντος διὰ  $HNO_3$  καὶ περιέχοντος περίσσειαν πικρικοῦ ὀξέος διὰ διαλύματος  $(NH_4)_2CO_3$  παρουσίᾳ πορτοκαλλοχρόου τοῦ μεθυλλίου καταπίπτει τὸ Bi ποσοτικῶς ὑπὸ μορφὴν βασικοῦ πικρικοῦ ἄλατος, εὐθὺς ὡς ὁ δείκτης χρωσθῆ κίτρινος.

Ἡ ἰδιότης αὕτη ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὸν χωρισμὸν τοῦ Bi ἀπὸ τοῦ Pb. Ἐὰν ὁ Pb δὲν εἶναι εἰς μεγάλην ποσότητα, ἀρκεῖ διὰ νὰ ἀπομακρυνθῇ, πλῆσις τοῦ ἰζήματος μὲ διάλυμα 0,5 πικρικοῦ ὀξέος ἐν λίτρῳ. Ἄν ὁ Pb εὐρίσκεται εἰς μεγάλην ποσότητα, ἐκτελεῖται διπλῆ καθίζησις.

Διὰ ποσὰ  $Bi_2O_3$  μεγαλύτερα τοῦ 0,01 γρ., προτιμᾶται ἡ μετατροπὴ τοῦ πικρικοῦ βισμούθιου εἰς ἀνθρακικόν. Πρὸς τοῦτο κατεργάζεται ἐν θερμοκρασίᾳ βρασμοῦ διὰ περισσεύσεως διαλύματος  $(NH_4)_2CO_3$ .

Τελικῶς τὸ ἰζήμα (ἀνθρακικὸν ἢ πικρικὸν ἀναλόγως τοῦ ποσοῦ) διαλύεται εἰς νιτρικὸν ὀξύ, ἐξατμίζεται τὸ διάλυμα καὶ τὸ ὑπόλειμμα πυρακτοῦται.

Ἡ μέθοδος ἀποδεικνύεται ἐκ τῆς πείρας πολὺ εὐχρηστος κυρίως διὰ ποσὰ Bi κατώτερα τοῦ 0,05 γρ. Ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως εἶναι μεγάλη, καθόσον προσδιορίζεται ἀκριβῶς ποσὸν Bi ἀντιστοιχοῦν εἰς 0,002 γρ. ὀξειδίου. Ὁ Cu καὶ τὸ Cd δὲν ἐπηρεάζουν ποσῶς τὴν καθίζησιν τοῦ Bi.

Ἴνα προσδιορισθῇ τὸ Bi εἰς μίγμα σύμπλοκον, ἀπομονοῦνται τὰ μέταλλα τῆς ομάδος τοῦ διὰ  $Na_2S$  καὶ  $H_2S$ , κατεργάζονται αἱ θειοῦχοι ἐνώσεις διὰ HCl ὅπερ διαλύει τὸ  $Bi_2S_3$  καὶ μετατρέπεται τὸ χλωριούχον διάλυμα εἰς νιτρικόν, ὅποτε ἀκολουθεῖ ἡ καθίζησις τοῦ Bi ὡς ἀνωτέρω.

Θ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

**Προσδιορισμός του θείου εις οργανικές ουσίας.**  
Υπό *F. W. Klingstedt*. *Zeit. Analyt. Chem.* **112**, No 3-4, σ. 101-103 (1938).—*Chim. et Industrie* Οκτώβριος 1938.

Τίθενται 1 έως 5 γρ. της ουσίας εντός φιάλης Kjeldahl, ή οποία διαβρέχεται δια 5 έως 10 κ. έκ. πυκνού νιτρικού οξέος, προστίθενται 0,5 έως 1 γρ. μαγνησίας, και ειτα 15 έως 20 κ. έκ. ατμίζοντος νιτρικού οξέος. Εις κεκλιμένην θέσιν θερμαίνεται ή ελαφρώς ή φιάλη επί 2 έως 4 ώρας, εξατμίζεται τὸ περιεχόμενον μέχρι ξηροῦ καὶ θερμαίνεται τὸ υπόλειμμα. Προστίθενται 10 κ. έκ. πυκνοῦ ὕδροχλωρικοῦ οξέος καὶ εξατμίζεται πάλιν μέχρι ξηροῦ. Διαλύεται τὸ υπόλειμμα ἐντὸς ὕδατος ὀξεινοσθέντος δι' ὕδροχλωρικοῦ οξέος, διηθεΐται, καὶ εἰς τὸ διήθημα προσδιορίζονται τὰ  $SO_4$  ὡς συνήθως.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Ἡ πτητικὴ ὀξύτης κατὰ τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν.**  
Υπό *E. Peynaud*. *Revue Viticult.* **88**, No 2275, σελ. 88-90 (1938).—*Chimie et Industrie*, Οκτώβριος 1938.

Ἐκ τῶν προσφάτων πειραμάτων τοῦ *Ventre* ἐξάγεται, ὅτι τὰ μονοβασικά ὀξέα ἐξαφανίζονται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως. Ἡ παρούσα ἔρευνα πιστοποιεῖ τὴν ὑπόθεσιν, ὅτι τὰ ὀξέα ἀνάγονται εἰς τὰς ἀντιστοιχοῦς ἀλκοόλας. Εἰς γλεῦκος προσετέθησαν βουτυρικόν καὶ προπιονικόν ὀξὺ καὶ ἐζυμώθη μετὰ καθαρὰν ζύμην : μετὰ τὴν ζύμην ἐνεφανίσθησαν βουτυλικὴ καὶ προπιλικὴ ἀλκοόλη, αἱ ὅποιαι προηγουμένως δὲν κατέστη δυνατόν νὰ προσδιορισθοῦν.

Αἱ διάφοροι ζύμαι ἐξετασθεῖσαι δὲν παρουσίασαν διάφορον συμπεριφορὰν ἔναντι τοῦ ὀξικού ὀξέος.

Ἡ μετατροπὴ τῶν ὀξέων εἰς ἀλκοόλας ἐξηγεῖται διὰ τὸ ποσὸν τῶν ὀξέων, τὸ ὁποῖον σχηματίζεται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ζυμώσεως εἶναι μικρόν· ἐπίσης ἐξηγεῖ τὸ ἤδη γνωστόν, ὅτι ὁ καλύτερος τρόπος διὰ τὴν μείωσιν τῆς πτητικῆς ὀξύτητος τοῦ οἴνου εἶναι ἡ ἀναζύμωσις.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

#### ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΦΥΣΙΚΗ

**B. Kyriazopoulos. Δροσογράφος. Συσκευὴ διὰ τὴν μελέτην τῆς δρόσου, τῆς πάχνης καὶ τῆς βροχῆς.**  
*Organis. Météorol. Internationale. Commission de Météor. Agricole. Réunion Salzbourg. Publication No 36. Leyde 1938.*

Ἐπὶ τῶν ταινιῶν τοῦ ὄργάνου τούτου αἱ σταγόνες τῆς δρόσου καὶ τῆς βροχῆς, ὡς καὶ οἱ κρυσταλλικοὶ σχηματισμοὶ τῆς πάχνης, καταλείπουν, μετὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ ὕδατος, χαρακτηριστικὰ δι' ἕκαστον ἐξ αὐτῶν ἴχνη μὴ συγχεόμενα μεταξύ των. Διὰ τῆς ἐπὶ ἐξαετίαν ἐφαρμογῆς τοῦ ὄργάνου τούτου διεπιστώθη ὅτι δι' αὐτοῦ ἐπιτυγχάνεται ἡ ἀκριβὴς ἀρίθμησις τῶν ἡμερῶν δρόσου, πάχνης καὶ βροχῆς (καὶ τῶν ψεκάδων), ἡ παρακολούθησις τῶν μεταβολῶν τῆς ἐντάσεως καὶ ἡ τυχόν διαδοχὴ τῶν τριῶν τούτων φαινομένων, ἡ μέτρησις τῆς διαρκείας τῶν φαινομένων τούτων, ἡ ἐξακριβώσις τῆς ὥρας ἐνάρξεως καὶ παύσεως αὐτῶν, ὡς καὶ ἡ σπουδὴ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ

ὑψους ἐπὶ τοῦ σχηματισμοῦ τῆς δρόσου καὶ τῆς πάχνης. Διὰ τῆς αὐτῆς μεθόδου ἐλήφθησαν νεοφανῆ κρυσταλλικὰ ἀποτυπώματα πάχνης, ἅτινα ἀπετέλεσαν τὸ θέμα ἰδίως μελέτης (Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθην. **13**, 1938, σ. 496).

#### ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

**Περὶ χρησιμοποιοῦσεως τῆς ἀμμωνίας ὡς κινητηρίου ὕλης εἰς τὰς μηχανὰς δι' ἐκρήξεως.**  
Υπό *Pierre Montagne*. *Comptes Rendus hebdomadaires des séances Acad. Sciences* **206**, 1623 25, 30/5 (1938).

Ἀναφορικῶς πρὸς τὴν ἐπιζητούμενην ἀπόδοσιν εἰς ἔργον ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς κινητικούς ὄρους ἢ  $NH_3$  κατατάσσεται μετὰ τὴν βενζίνη (καν. ἐπτάνιον), τὸ τολουόλιον καὶ τὸ  $CO$ , ἀλλὰ πρὸ τοῦ ὕδραερίου καὶ τοῦ  $H_2$ . Κατὰ βάρος εἶναι τρεῖς φορές ἐλαφρότερα ἀπὸ τὰς ὑγρὰς κινητηρίου ὕλας. Ἡ χρησιμοποίησις τῆς  $NH_3$  ὡς κινητηρίου ὕλης, θὰ εἶχε τὰ ἀκόλουθα πλεονεκτήματα: Ὅτι δὲν ἀναφλέγεται ὑπὸ τὰς συνήθεις συνθήκας, ὅτι ἡ διαφυγὴ τῆς εἰς τὸ σύστημα τῆς διοξειτέσεως γίνεται ἀμέσως ἀντιληπτὴ ἐκ τῆς ὀσμῆς τῆς, ὅτι δὲν ἀφήνει ὑπολείμματα εἰς τοὺς κυλίνδρους καὶ ὅτι ἡ σχέσις συμπίεσεως τῆς δύναται νὰ ἀνυψωθῇ.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Παρουσία τῆς προπανόλης-2 εἰς τὸ οἶνόπνευμα.**  
Υπό *Flanzy et Banos*. *Ann. d. Falsif.* **31**, 418, κατὰ τὰ *Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences* **206**, 218 (1938).

Τὰ προϊόντα τῆς οὐράς, τὰ προερχόμενα ἐκ τῆς διύλισεως τοῦ οἴνουπνεύματος ἐλάχιστα ἔχουν μελετηθῆ. Οἱ συγγραφεῖς διεπίστωσαν τὴν παρουσίαν τῆς προπανόλης-2 εἰς τὰ ἔλαια ταῦτα τῆς διύλισεως. Πρὸς τοῦτο ἔλαβον 2 λ. ἐλαίου, χρώματος χρυσοκίτρινου εἰδ. β. εἰς  $15^\circ = 0.830$  καὶ ἀφήρεσαν τὸ ὕδωρ δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου. Συνέλεξαν διὰ διηθήσεως 650 κ.έκ. καὶ ἀπέσταξαν μέχρις  $100^\circ$ . 200 κ.έκ., τὰ ὁποῖα δι' ἐπανειλημμένων χειρισμῶν, κλασματικῆς ἀποστάξεως καὶ διύλισεως, ἔδωκαν 16 κ.έκ. ὑγροῦ ἀποστάζοντος εἰς  $82^\circ,7$ .

Τὸ προϊόν τοῦτο δίδει ὄλας τὰς τυπικὰς ἀντιδράσεις τῶν δευτερευουσῶν ἀλκοολῶν καὶ τὰς ἐξῆς σταθεράς :

Πυκνότης εἰς $15^\circ$	0,7908
Δείκτης διαθλάσεως (n <sub>D</sub> 20)	1,37721
Σημεῖον ζέσεως (t 760)	82,70

Αἱ ἀντίστοιχοι σταθεραὶ τῆς προπανόλης-2 ἢ ἰσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης εἶναι 0,790, 1,37757, 82,5. Ἡ ληφθεῖσα ἀλκοόλη δίδει μετὰ τὸ ἀντιδραστήριον *Denigés* τοῦ θεικοῦ ὕδραργύρου λευκὸν κρυσταλλικὸν ἴζημα, ἀντίδρασιν τὴν ὁποίαν παρατηροῦμεν καὶ εἰς τὴν προπανόλην-2. Ἐπίσης διὰ τῆς θειοχρωμικῆς ὀξειδώσεως ἐπετεύχθη ἰσομοριακὴ ἀκετόνη.

Ὑπελογίσθη ὅτι εἰς ἕν λίτρον ἐλαίου ἐνέχονται 20 γρ. ἰσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης καὶ ἐπειδὴ τοῦτο παρήχθη ἀπὸ 30 ἑκατόλιτρα οἴνου, δυνατόν νὰ λεχθῇ ὅτι ὁ οἶνος ἐνέχει 6,5 χλστγρ. κατὰ λίτρον.

Ἐν συμπεράσματι θὰ ἠδύνατο νὰ ὑποστηριχθῇ ἡ

μετουσίωσης του οίνοπνεύματος διά της ισοπροπυλικής αλκοόλης, εφόσον αυτή είναι φυσικόν συστατικόν του οίνου και του οίνοπνεύματος.

Θ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

#### Προσδιορισμός της άκεταλδεΐδης εις τους οίνους.

Υπό *M. A. Joslyn* και *C. L. Comar*. *Ind. Engineer. Chem. Analyt. Edit.* **10**, 364-366, 15/7 (1938).

Οί συγγραφείς έξετέλεσαν συγκριτικούς προσδιορισμούς της άκεταλδεΐδης διά της άμέσου και έμμέσου μεθόδου δι' όξίνου θειώδους άλατος και διά της ύδροχλωρικής ύδροξυλαμίνης, δι' άμφοτέρων δέ των μεθόδων εδρον όμοίας τιμάς.

Όταν ή περιεκτικότης εις άλκοόλην του οίνου είναι 12%, παρετήρησαν άποκλίσεις των λαμβανομένων τιμών, αίτινες έπαυξάνονται έτι πλέον προσθήκη του θειώδους άλατος. Κατά τους συγγραφείς ούδέμια των έν χρήσει μεθόδων προσδιορισμού της άκεταλδεΐδης είναι έφαρμόσιμος δι' οίνους ύψηλου άλκοολικού τίτλου. Μετά των έφαρμοσθεισών μεθόδων παρέχουν οί συγγραφείς και πίνακας των άποτελεσμάτων.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Χρησιμοποίησις τευ όζοντος διά την διατήρησιν της νωπότητος των εύαλλοιώτων τροφίμων.** Υπό *G. Kaess*. *Chem. Zeitung*, **62**, 365-57, 21/5 (1938).

Η χρησιμοποίησις του όζοντος διά την διατήρησιν της νωπότητος των διατηρουμένων εις τά ψυγεία τροφίμων ευνοεί την συντήρησιν αυτών. Υπό του συγγραφέως ήρευνήθησαν οί όροι και αί προϋποθέσεις διά την άποτελεσματικώτεραν συντήρησιν δι' όζοντος των τροφίμων. Ούτω 3 χστγρ.  $O_3$  κατά  $μ^3$  φονεύουν έντός 3-4 ώρων τους σπόρους των μικροργανισμών. Περαιτέρω ό συγγραφεύς δίδει επί τη βάσει της ύπαρχούσης βιβλιογραφίας γενικώτερας πληροφορίας διά την έν ψυχρῶ συντήρησιν του κρέατος βλέπε *C. I.* 458, 1938). Η συντήρησις βουτύρου και χοιρείου λίπους δι' όζοντος δέν ένδεικνυται, καθ' όσον ευνοείται εις τά λίπη ταύτα ή τάγγισις και διά μόνου του όξυγόνου του άτμοσφαιρικού άέρος. Τά ώά ύφίστανται κατεργασίαν εις περιβάλλον με ύγρασίαν 90% περιέχον 3 χλστγρ. όζοντος ανά  $μ^3$ . Η κατεργασία αυτή δέν έπιδρῶ επί της παλαιώσεως της προκαλουμένης άφ' έαυτης. Η δι' όζοντος συντήρησις όπωρων και λαχανικών έπιδρῶ άνομοιομόρφως επί των ειδών.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Τά φάσματα άπορροφήσεως τευ έλαιολάδου έγγύς τευ ύπερύθρου.** Υπό *J. Steph. von der Lingen*. *South. African. J. Sci.* **33**, 199-202, Μάρτιος 1936. — *C. I.* 282 (1938).

Υπό του συγγραφέως έλήφθησαν τά φάσματα άπορροφήσεως του έλαιολάδου, του κινεζικού έλαιού

σόγιας και του κινεζικού βαμβακελαίου εις την περιοχήν 0,5-2,0  $μ$ . Έκ των ληφθέντων φασμάτων προκύπτει, κατά τον συγγραφέα, ότι τό έλαιόλαδον και τό έλαιον της σόγιας άνω του 1  $μ$ . έμφανίζουν την αυτήν άπορρόφησιν. Κάτω του 1  $μ$ . συμπεριφέρονται διαφόρως. Τό βαμβακέλαιον διαφέρει άμφοτέρων των άνω έλαίων. Τά φάσματα άπορροφήσεως νοθευθέντων έλαιολάδων κάτω του 1  $μ$ . δεικνύουν εις την περιοχήν της ταινίας της χλωροφύλλης εις 0,667  $μ$  σαφείς διαφοράς, ένῶ ό δείκτης διαθλάσεως μόλις εις την τετάρτην θέσιν έμφανίζει άποκλίσεις.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

**Χρησιμοποίησις της τέφρας.** *Chimie et Industrie* **40**, No 4, σελ. 831 (1938).

Τό Τεχνικόν Ίνστιτούτον της Θερμότητος «*F. E. Djerjinski*» της Ρωσίας έφευρε μέθοδον έπεξεργασίας της τέφρας των κεντρικών ήλεκτρικών μηχανών. Η τέφρα του λιγνίτου περιέχει 23 έως 40%  $Al_2O_3$ . Μόνον εκ της τέφρας της ήλεκτρικής μηχανής, ή όποία άποκαλείται «*Staline*» δύνανται να έξαχθουν έτησίως 30 000 τόννοι άργιλίου δι' αυτης της μεθόδου, της όποίας αί λεπτομέρειαι δέν έγνωσθησαν.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Η διηθητική ικανότης τευ καπνού των σιγαρέτων.** Υπό *M. G. Mulinos* και *Jessie R. Cockrill*. *Arch. Intern. Pharmacodynamie* **58**, No 2 σελ. 200-207 (1938). — *Chimie et Industrie* Οκτώβριος 1938.

Έάν ό καπνιστής δέν καπνίση πλέον των  $\frac{2}{3}$  του σιγαρέττου, άποφεύγει τά 60 έως 70% της νικοτίνης τά όξινα και πισσώδη προϊόντα, τά προερχόμενα εκ της καύσεως και τά όποια άπορροφούνται από τον καπνόν.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

**Η μελάσσα διά τας έπιστρώσεις των όδών.** *Chimie et Industrie*, **40**, No 4, σελ. 823 (1938).

Τό «Αυτοκρατορικόν Ίνστιτούτον της Τεχνολογίας της Σακχάρεως» των Άγγλικών Ίνδιών έπέτυχε την μετατροπήν της μελάσσης εις άδιάλυτον ρητινώδη μάζαν διά συμπυκνώσεως αυτης εις θερμοκρασίαν 135° C, ότε προστίθεται άραιόν θεικόν όξύ και περαιτέρω θερμάνσεως αυτης μέχρι 230° C.

Η ούτως έπιτυγχανόμενη μάζα άναμιγνύεται με ειδικῶς παρασκευασθέν εκ παραλλήλου μίγμα ασφάλτου και πίσσης και τό όλον θερμαίνεται μέχρι πλήρους άδιαλυτοποίησεως εις τό ύδωρ.

Ούτως έπιτυγχάνεται προϊόν, τό όποιον, άναμιγνυόμενον εις αναλογίαν 1:10 με πίσσαν, παρέχει ύλικόν λίαν συνεκτικόν διά τας έπιστρώσεις των όδών, και τό όποιον στοιχίζει τό  $\frac{1}{4}$  της ασφάλτου.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ