

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή : Κ. Γ. Μακρής, Π. Δ. Μόσχος, Μ. Γεωργαλάκης, Γ. Σταθουλόπουλος
Ο. Στεφανόπουλος, Δ. Καραθανάσης, Θ. Μαυριδόπουλος

ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΥΠΟ ΤΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΝ *

Ἰὺπό ΗΛΙΑ Γ. ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΔΗ
Ἰὺφηγητοῦ τῆς Μεταλλογνωσίας

Εἰσήχθη τῆ 11η Ἰανουαρίου 1939

Πάντες σχεδόν οἱ λαοὶ ἀπὸ τῶν ἀρχαιοτάτων χρόνων ἐκαλλιέργησαν τὴν μεταλλοτεχνίαν χρησιμοποιοῦντες μέταλλα καὶ μεταλλικὰ κράματα διὰ τὴν κατασκευὴν ὄπλων, θωράκων, κερμάτων, καλλιτεχνικῶν τεχνουργημάτων καὶ οἰκιακῶν σκευῶν.

Ὅλη ὁμως ἡ πρόοδος τῆς μεταλλοτεχνίας μέχρι τῶν ἀρχῶν τοῦ 20οῦ αἰῶνος ἐβασίζετο ἐπὶ τῆς πείρας, ἡ ὁποία ἀπεκτήθη διὰ μέσου τῶν αἰῶνων. Αἱ ἀπόπειραι, αἱ ὁποῖαι ἐγένοντο ἐκάστοτε πρὸς ἐξευγένισιν τῶν μετάλλων καὶ τῶν κραμάτων αὐτῶν, διήνυσαν βίον ἀσύντακτον καὶ περιπετειώδη. Ἰὺπό τοῦ ἐπιστημονικοῦ κόσμου μέχρις ἀκόμη πρὸ 4 δεκαετηρίδων τὰ μεταλλικὰ κράματα ἐχαρκτηρίζοντο ὡς σώματα ἀπροσδιόριστα.

Ἡ συστηματικὴ καὶ ἐπιστημονικὴ διερεύνησις τῶν μετάλλων καὶ τῶν κραμάτων αὐτῶν εἶχε παραγκωνισθῆ. Δύο ἦσαν αἱ αἰτίαι : α) ἡ ἔλλειψις ἐνδιαφέροντος, διότι τὰ μέταλλα ἐκτὸς τῆς μεταλλικῆς λάμπσεως καὶ τοῦ χρώματος αὐτῶν δὲν ἐπαρουσίαζόν τι τὸ ἰδιάζον, ὅπως αἱ ἐνώσεις τῶν μετάλλων μετὰ τῶν μεταλλοειδῶν εἶτε ὁ σχηματισμὸς τῶν διπλῶν ἀλάτων, β) ἡ ἔλλειψις μεθόδων καὶ ὄργάνων διὰ τὴν διασκόπησιν τῆς ἀδιαφανοῦς μάζης τῶν μετάλλων.

Περὶ τὰς ἀρχὰς ὁμως τοῦ εἰκοστοῦ αἰῶνος τὸ ἔρεβος τῶν μετάλλων διελύθη διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς μικροσκοπικῆς διασκοπήσεως αὐτῶν δι' εἰδικοῦ μικροσκοπίου. Ἰὺπὶ πλέον ἡ θερμικὴ ἀνάλυσις, αἱ μετρήσεις τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως, τῆς θερμοηλεκτρικῆς δυνάμεως καὶ τῆς διαστολῆς, αἱ μαγνητικαί, αἱ χημικαὶ καὶ αἱ μηχανικαὶ μέθοδοι καὶ τέλος αἱ ἀκτίνες Röntgen συνέβαλον τὰ μέγιστα εἰς τὴν διερεύνησιν τῶν μετάλλων καὶ τῶν μεταλλικῶν κραμάτων, ὥστε αἱ ἔρευναι αὗται ἀπετέλεσαν, ἰδίαν εὐρυτάτην καὶ πολὺκλαδον ἐπιστήμην τὴν Μεταλλογνωσίαν.

Διὰ τῆς μικροσκοπικῆς διερευνήσεως τῶν μετάλλων καὶ τῶν κραμάτων αὐτῶν ἐπιδιώκεται ὁ καθορισμὸς τῆς ἐσωτερικῆς αὐτῶν διασκευῆς, τούτέστιν ὁ διὰ τοῦ αἰσθητηρίου τῆς ὀράσεως ὄργανου καθορισμὸς τῶν συναντωμέ-

νων φάσεων καὶ τῆς κρυσταλλικῆς αὐτῶν ὕφης. Πρὸς τοῦτο πρέπει νὰ τονισθῆ ὅτι τὰ μέταλλα καὶ τὰ κράματα συνίστανται ἐκ συναθροισμάτων μεταλλικῶν κρυστάλλων. Ὁ τρόπος τῆς κρυσταλλώσεως ἐκ τῶν τηγμάτων αὐτῶν διέπεται ὑπὸ τῶν αὐτῶν νόμων, οἱ ὁποῖοι ἰσχύουν καὶ κατὰ τὴν στερεοποίησιν τῶν πετρωμάτων ἐκ τοῦ μάγματος καὶ κατὰ τὴν κρυστάλλωσιν τῶν ἀλάτων ἐκ τῶν διαλυμάτων αὐτῶν. Μ' ὄλον τοῦτο ὑφίσταται σημαντικὴ διαφορὰ εἰς τὴν ἐμφάνισιν τῶν κρυστάλλων. Οἱ κρύσταλλοι τῶν ἀλάτων καὶ τῶν πετρωμάτων ἐξελλίσσονται κατὰ τὴν κρυστάλλωσιν αὐτῶν κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦτον εἰς τελείους γεωμετρικοὺς κρυστάλλους. Ἰὺνῶ οἱ μεταλλικοὶ κρύσταλλοι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον εἶναι ἀκανόνιστοι, καθόσον οὗτοι κατὰ τὴν περίοδον τῆς στερεοποιήσεως ἀναπτύσσονται ταυτοχρόνως ἐκ διαφόρων κέντρων κρυσταλλώσεως καὶ συναντῶμενοι παρεμποδίζονται εἰς τὴν κανονικὴν αὐτῶν ἐξέλιξιν. Οὕτως ὁ κρυσταλλικὸς ἰσθὸς ἐνὸς μετάλλου συνίσταται ἐκ πολυγώνων, τῶν ὁποίων ὁμως ἡ ἐπιφάνεια κατὰ τὰ ἀνωτέρω λεχθέντα δὲν ἀντιπροσωπεύει τὰς πραγματικὰς κρυσταλλικὰς αὐτῶν ἐπιφάνειας.

Ἰὺπό τὸ μικροσκόπιον κατόπιν λειάνσεως καὶ προσβολῆς τῆς λειανθείσης μεταλλικῆς ἐπιφανείας διὰ καταλλήλων χημικῶν ἀντιδραστηρίων, τὸ μέταλλον ἐμφανίζει τὴν ἐξῆς μικροκρυσταλλικὴν κατασκευὴν (εἰκόνες 1, 2, 3). Ἰὺνῶ εἰς τὰς εἰκόνας αὐτὰς πρόκειται περὶ καθαρῶν μετάλλων σιδήρου, κασιτέρου καὶ χαλκοῦ καὶ οἱ κρυσταλλοὶ αὐτῶν εἶναι χημικῶς οἱ ἴδιοι, ἐν τούτοις ἐμφανίζονται μετὰ διάφορον ἀπόχρωσιν. Ἰὺλλοι μὲν εἶναι σκιεροί, Ἰὺλλοι δὲ λευκοί. Τοῦτο ἀποδίδεται εἰς τὴν διάφορον ἐπίδρασιν τοῦ ἀντιδραστηρίου ἐπὶ τῶν κρυσταλλιῶν. Μερικοὶ τῶν κρυσταλλιῶν ἀνθίστανται περισσότερο εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἀντιδραστηρίου καὶ διατηροῦν ὡς ἐκ τούτου τὴν λάμπσιν των, Ἰὺλλοι διαβιβρώσκονται εὐκολώτερον καὶ ἐμφανίζονται σκιεροί. Ἰὺ διαφορὰ αὐτῆ τῆς ἐπίδρασεως τοῦ ἀντιδραστηρίου ὀφείλεται εἰς τὴν ἀνισοτροπίαν τῶν κρυστάλλων. Ἰὺπὶ τῆς μικρογραφίας τοῦ σιδήρου παρατηροῦμεν ἐπίσης καὶ δίκτυον λεπτῶν γραμμῶν, αἱ ὁποῖαι προέρχονται ἐκ τῶν ξένων προσμίξεων εὕρισκο-

* 1 Δεκεμβρίου 1938: Ἰὺναρκτήριον μάθημα ἐπὶ τῆς Μεταλλογνωσίας.



Εικ. 1.
Κρύσταλλοι Fe.

μένων εις ἔλαχίστας ποσότητας πέριξ τῶν μεταλλικῶν πολυγώνων, εις περίπτωσιν καθ' ἣν αὐταὶ δὲν διαλύονται ὑπὸ τοῦ μεταλλοῦ, ἐπὶ τῶν ὁποίων ἡ προσβολὴ τοῦ ἀντιδραστήριου εἶναι ἐντονωτέρα. Ἀλλὰ καὶ ἐπὶ τελείως καθαρῶν μετάλλων διακρίνομεν τὸ δίκτυον τῶν γραμμῶν τούτων, ὅπερ ἀποδίδεται εἰς τριχοειδεῖς πόρους εὐρισκομένους μεταξὺ τῶν κρυσταλλικῶν πολυγώνων, εἰς τοὺς ὁποίους διεισδύει τὸ ἀντιδραστήριον. Αἱ γωνίαι τῶν κρυστάλλων διαβιβρώσκονται ἐντονώτερον καὶ οὕτω παρουσιάζεται τὸ δίκτυον τῶν λεπτῶν γραμμῶν.

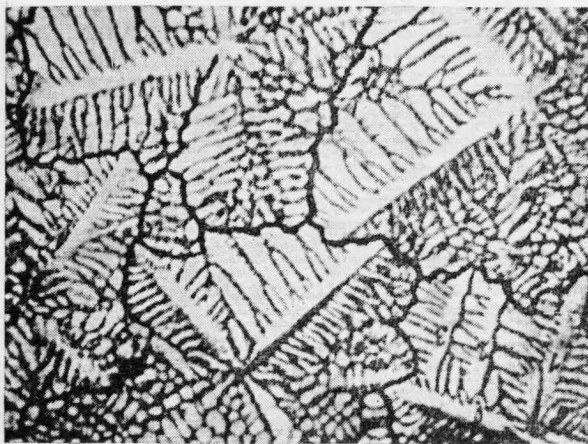


Εικ. 2.
Κρύσταλλοι Sn.

μορφῶν: Τῆς κυτταροειδοῦς, τῆς δενδριτικῆς καὶ τῆς κοκκώδους. Ἡ κυτταροειδὴς περιλαμβάνει ἐπιμήκη κύτταρα καὶ ὁμοιάζει με τὴν εἰκόνα τοῦ σιδήρου (εἰκὼν 1). Ἡ δενδριτικὴ, καθ' ἣν οἱ κρύσταλλοι ὁμοιάζουν πρὸς τὴν διάταξιν τῶν κλάδων ἐλάτης ἢ φύλλων πτέρης. Οἱ δενδρίται ἔχουν ἓνα κύριον κλάδον (ἄξονα), εἰς μερικὰς περιπτώσεις καὶ δύο, καὶ ἄλλους μικροτέρους κλαδίσκους καθέτους πρὸς αὐτοὺς σχηματίζοντας ὀρθὴν γωνίαν. Τοιαύτην δενδριτικὴν ἐμφάνισιν παρατηροῦμεν π.χ. εἰς τὸ

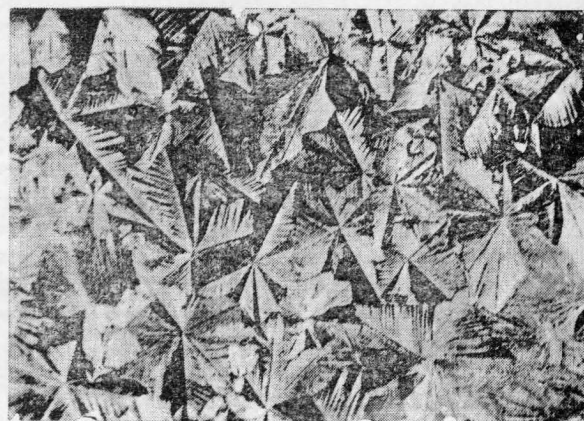
Εικ. 3.
Κρύσταλλοι Cu.

ἀργίλλιον, ψευδάργυρον κ. ἄ. (εἰκ. 4 5). Οἱ κρύσταλλοι τοῦ ψευδαργύρου ἐμφανίζονται ὡς φύλ-



Εικ. 4.
Δενδρίται ἀργίλλιου.

Ὁ κρυσταλλικὸς ἴστος τῶν μετάλλων ποικίλλει, διακρινομένων κυρίως τῶν ἐξῆς



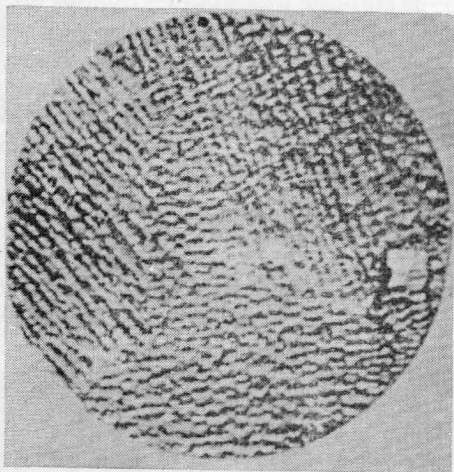
Εικ. 5.
Κρύσταλλοι ψευδαργύρου.

λα πτέρης, παρατηρουμένων καὶ τῶν κέντρων κρυσταλλώσεως αὐτῶν. Εἰς τὴν εἰκόνα 6 διακρί-

νεται ή κοκκώδης κρυσταλλική μορφή δοκιμίου έξ άργύρου.

Άς έξετάσωμεν ήδη τόν κρυσταλλικόν ιστόν τών μεταλλικών κραμάτων.

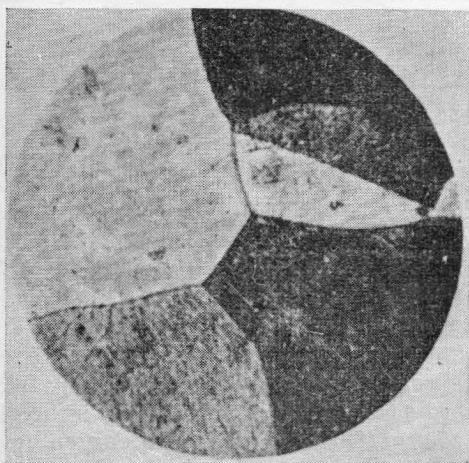
Είς τήν μεγάλην έξέλιξιν τών μεταλλικών



Είκ 6.
Κοκκώδης μορφή άργύρου.

κραμάτων συντέινει τά μέγιστα ή διερεύνησις τούτων δια τοῦ μικροσκοπίου, καθόσον έξακριβοῦται ή μορφή τών διαφόρων φάσεων έκ τής όποίας έξαρτώνται σπουδαίως αί μηχανικάί, φυσικάί καί χημικάί ιδιότητες τών κραμάτων.

Τό τήγμα τών κραμάτων στερεοποιηθέν δέν εἶναι πάντοτε όμοιογενές. Τό στερεόν κρᾶμα



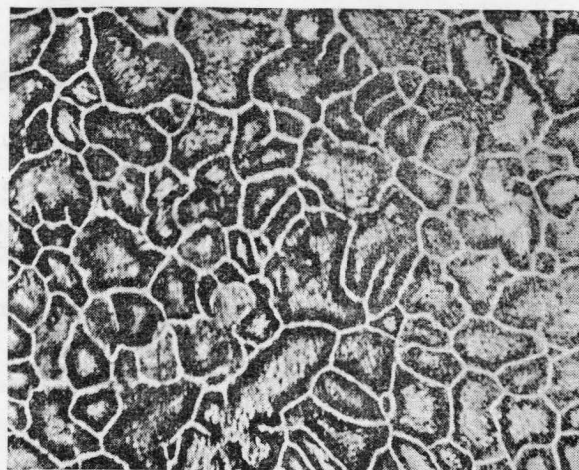
Είκ 7.
Κρᾶμα Au-Άg στερεόν διάλυμα.

συνίσταται από όμοίους ή καί διαφόρους κρυστάλλους καί δύναται νά άποτελεῖται έκ στερεοῦ διαλύματος, έκ δύο σαφώς κεχωρισμένων στρωμάτων έκ τών τó κρᾶμα συνιστώντων μετάλλων, έξ εϋτηκτικοῦ μίγματος, έκ χημικῶν δια-

μεταλλικῶν ένώσεων καί έκ συνδυασμῶν τών ἄνω περιπτώσεων.

Μικροσκοπικῶς τó στερεόν διάλυμα παρουσιάζει έν μόνον κρυσταλλικόν είδος, τó όποιον τó πολὺ νά διαφέρη κατά τó χρῶμα πρὸς τούς κρυστάλλους τών καθαρῶν μετάλλων. Τοιοῦτο στερεόν διάλυμα μετάλλων παρετηρήθη τó πρῶτον είς τά κράματα χρυσοῦ καί χαλκοῦ. Άνεξαρτήτως τής ποσοτικῆς ἀναλογίας τοῦ ένός ή τοῦ ἄλλου μετάλλου ματαίως προσπαθοῦμεν νά ἀνακαλύψωμεν διαφόρους κρυστάλλους. Είς τά κράματα χρυσοῦ καί άργύρου ή μόνη όρατή ένδειξις τής ύπάρξεως καί τοῦ άργύρου εἶναι ή προοδευτική έξασθένησις τοῦ χρώματος τοῦ χρυσοῦ, καθ' όσον αὐξάνεται ή ποσοτική ἀναλογία τοῦ άργύρου. Η μικρογραφία τοιούτων κραμάτων δέν διαφέρει τών μικρογραφιῶν τών ἀμιγῶν μετάλλων (είκων 7).

Είς τήν μεταλλοτεχνίαν, κράματα άποτε-

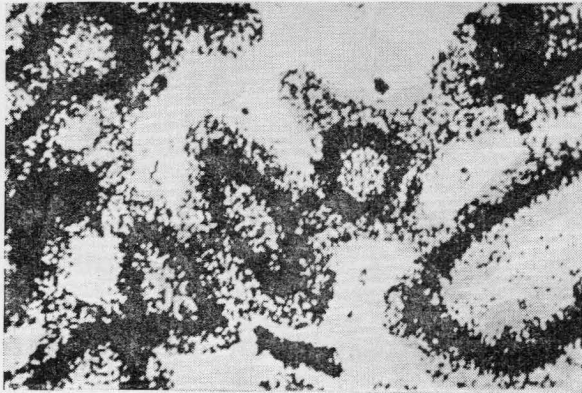


Είκ 8. Κρυσταλλικά πολύγωνα μετά ζωνοειδοῦς κατασκευῆς 70% Ni + 30% Fe (x30).

λούμενα έκ στερεοῦ διαλύματος, έξουν μεγίστην σημασίαν, καθότι καί αί μηχανικάί καί αί χημικάί ιδιότητες αὐτῶν εἶναι έξαιρετικά. Η συννεκτικότης μεταξύ τών κρυσταλλιῶν έκ στερεοῦ διαλύματος εἶναι κατά πολὺ μεγαλυτέρα τής συννεκτικότητος μεταξύ τών κρυσταλλιῶν τών κραμάτων, τά όποία συνίστανται έκ συναγμάτων διαφόρων κρυσταλλικῶν είδῶν.

Είς ἄλλα κράματα σχηματίζοντα επίσης στερεόν διάλυμα παρατηρεῖται ή έξηξ ἀνωμαλία: Οί κατά τήν έξέλιξιν τής στερεοποίησεως ἀπομονωθέντες κρύσταλλοι δέν εἶναι όμοιογενεῖς. Μεταξύ τών κέντρων κρυσταλλώσεως καί τοῦ ὄλου κρυστάλλου ὑφίσταται διαφορά τών συστατικῶν, ή όποία ἐμφανίζεται έν εἴδει ζωνῶν περί τó κέντρον κρυσταλλώσεως. Τήν ζωνοειδή κατασκευήν τών κραμάτων τούτων παρατηροῦμεν π. χ. είς τó κρᾶμα σιδήρου καί νικελίου περιεκτικότητος 70% Ni καί 30% Fe (είκων 8) επί-

σης εις τὰ φωσφοροϋχα κρατερώματα κ. ἄ. (εἰκὼν 9). Τὴν ὁμοιογένειαν τοιούτων ζωνοειδῶν κρυστάλλων κατορθώνομεν διὰ καταλλήλου θερμικῆς κατεργασίας κατὰ τὴν ὁποίαν ἐπέρχεται διὰ διαχύσεως χημικὴ ἰσορροπία μεταξύ τοῦ

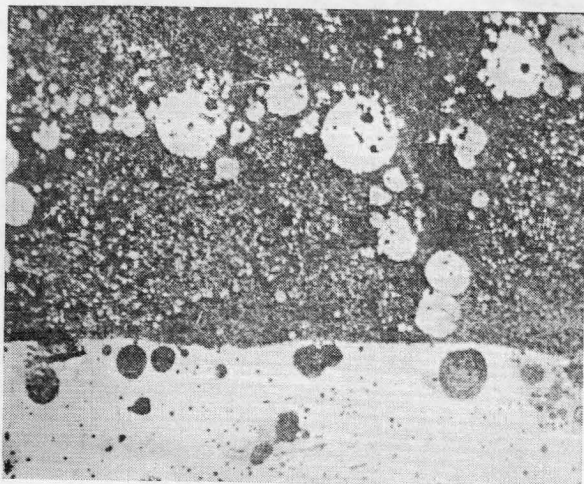


Εἰκ. 9.

Φωσφοροϋχον κρατέρωμα 5% Sn 95% Cu (x250).

κέντρου καὶ τῶν διαφόρων ζωνῶν τοῦ κρυστάλλου.

Ὁ ἀντίπους τῶν στερεῶν διαλυμάτων εἶναι σειρὰ κραμάτων τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦνται ἐκ δύο σαφῶς κεχωρισμένων στρωμάτων. Κατὰ τὴν ἀπόψυξιν π. χ. τοῦ τήγματος ἐκ κράματος μολύβδου καὶ ψευδαργύρου, εἴτε ἀργύρου καὶ



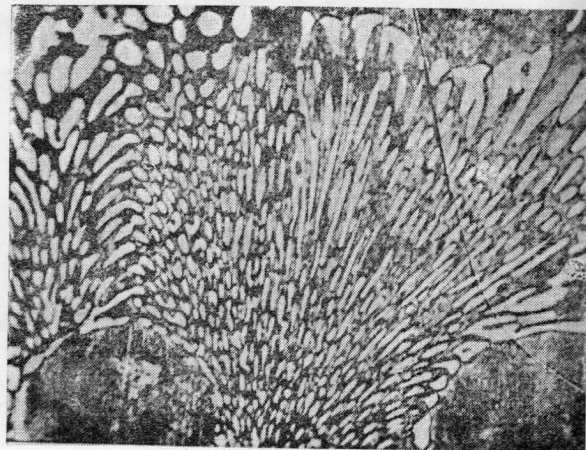
Εἰκ. 10.

Κράμα Zn-Pb εἰς δύο στρώματα (x100)

βισμούθιου πλησίον τοῦ σημείου τήξεως, τὸ τήγμα χωρίζεται εἰς δύο στρώματα. Ἡ γραμμὴ τῶν συνόρων τῶν δύο στρωμάτων, ἐντόνως διαγεγραμμένη, διέρχεται διὰ μέσου τοῦ πεδίου ὡς ἐμφαίνεται εἰς τὴν εἰκόνα 10. Εἰς τὸ ἄνω μέρος εὐρίσκεται ὁ ψευδάργυρος ἰσχυρῶς διαβρω-

θεῖς ὑπὸ τοῦ ἀντιδραστηρίου, εἰς τὸ κάτω ὁ μολύβδος. Ἐντὸς τοῦ ψευδαργύρου διακρίνομεν λευκὰς μεταλλικὰς σταγόνας ἐκ μολύβδου, αἱ ὁποῖαι λόγῳ τῆς ταχύτητος τῆς ἀποψύξεως δὲν κατάρθωσαν νὰ ἐνωθοῦν μετὰ τοῦ κάτω στρώματος. Ἀναλόγως τὰ ὑπολείμματα τοῦ ψευδαργύρου εἰς τὸν μολύβδον τείνουν νὰ ἀνέλθουν πρὸς τὰ ἄνω. Ἐκ τῆς εἰκόνας αὐτῆς ἀντιλαμβανόμεθα εὐκόλως πόσον δύσκολον εἶναι νὰ προσδιορίσωμεν διὰ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως τὴν σύνθεσιν τῶν δύο τούτων στρωμάτων.

Εἰς μίγματα μετάλλων τὰ ὁποῖα μόνον ἐν ρευστῇ καταστάσει ἀποτελοῦν ὁμοιογενῆς τήγμα ὑπάρχει ὠρισμένη ἀναλογία καὶ ὠρισμένον σημεῖον τήξεως καὶ τὸ κατώτατον, τὸ εὐτηκτικὸν καλούμενον, εἰς τὸ ὁποῖον τὸ κράμα στερεοποιεῖται ὡς ἐν μέταλλον. Ἡ εὐτηκτικὴ θερμοκρασία παραμένει σταθερὰ ἕως ὅτου ὅλον τὸ



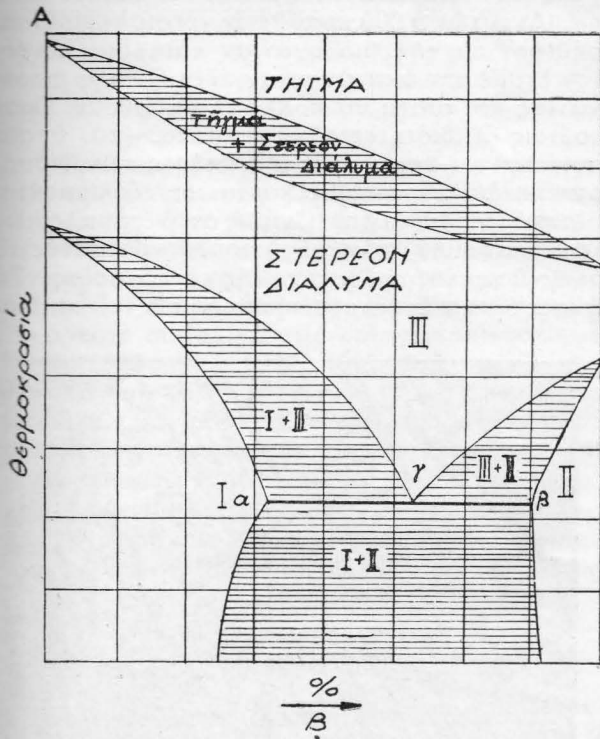
Εἰκ. 11.

Πτεροειδῆς εὐτηκτικὸν τριμερῆς κράμα Cu-Sn-P (Sn-Cu₄ καὶ PCu₃) (x1000).

τήγμα στερεοποιηθῆ, ἀπομονουμένων ταυτοχρόνως τῶν κρυστάλλων ἐκ τῶν τὸ κράμα συνιστώντων μετάλλων. Τὰ εὐτηκτικὰ κράματα δεικνύουν χαρακτηριστικὴν μικροκατασκευὴν. Εἰς τὴν εἰκόνα 11 παρατηροῦμεν σύμπλεγμα ἐναλλασσομένων λεπτοτάτων πλακιδίων ἀνηκόντων εἰς δύο εἴδη κρυστάλλων. Τὸ ἐν τούτων ἀνήκει εἰς τὴν διαμεταλλικὴν ἔνωση κασσιτέρου καὶ χαλκοῦ τοῦ τύπου SnCu₄, τὸ ἕτερον εἰς τὴν ἔνωση φωσφόρου καὶ χαλκοῦ τοῦ τύπου PCu₃.

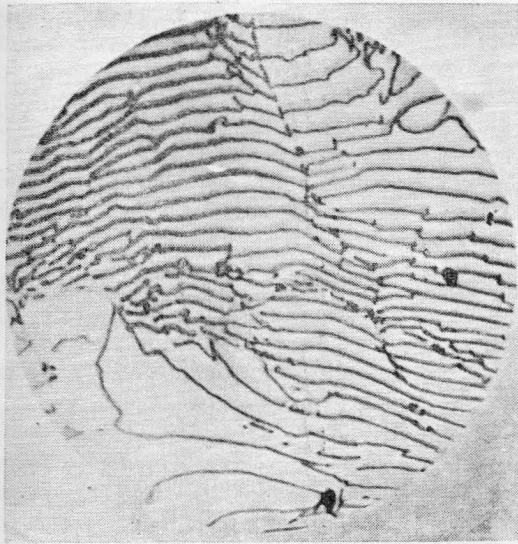
Ἀνάλογον λειτουργίαν παρατηροῦμεν καὶ εἰς μερικὰς περιπτώσεις ἐπὶ στερεοποιηθέντων κρυστάλλων ἐκ στερεοῦ διαλύματος. Εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν, τὴν δυστηκτικὴν ὀνομαζομένην, ἀποσυντίθενται οἱ κρύσταλλοι τοῦ στερεοῦ διαλύματος, σχηματιζομένων ταυτοχρόνως δύο ἄλλων κρυστάλλων διαφόρου συνθέσεως. Ὡς ἐμφαίνεται εἰς τὸ σχεδιάγραμμα (εἰκὼν 12), ἐκ τοῦ στερεοῦ διαλύματος III ἐσηματίσθησαν οἱ κρύσταλλοι I καὶ II τῆς συνθέσεως α καὶ β.

Κατά τὸν αὐτὸν τρόπον σχηματίζεται τὸ δυστηκτικὸν μίγμα εἰς τὰ κράματα τοῦ σιδή-



Εἰκ. 12.

ρου-άνθρακος, τοῦ ὁποίου ὁ κρυσταλλικὸς ἵστος ὠνομάσθη περλίτης (εἰκὼν 13). Τὸ δυστηκτικὸν ἢ

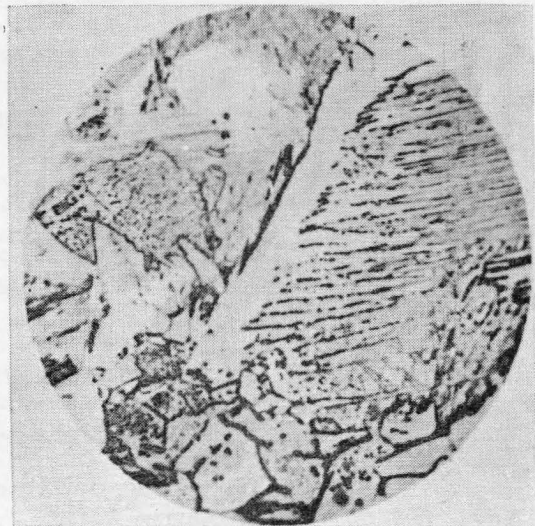


Εἰκ. 13.
Περλίτης (x3500).

εὐτηκτοειδές (ὀνομασθὲν οὕτω λόγῳ τῆς ὁμοιότητος τῆς συνυφῆς του πρὸς τὰ εὐτηκτικά κράματα) τοῦτο μίγμα εἶναι ἡ βᾶσις ὀλοκλήρου τῆς σιδη-

ροβιομηχανίας καὶ χαλυβοβιομηχανίας καὶ ἔχει εὐρύτητα διερευνηθῆ. Ἡ βιβλιογραφία τοῦ περλίτου εἶναι ὀγκωδεστάτη. Εὐτηκτοειδῆ ἢ δυστηκτικὴν κατασκευὴν παρατηροῦμεν ἐπίσης καὶ εἰς τὰ κρατερώματα, τοὺς κοινούς μπρούντζους καὶ εἰς τοὺς ὀρειχάλκους. Ἡ δυστηκτικὴ αὕτη λεγομένη ἰσορροπία ἔχει μεγίστην θεωρητικὴν σημασίαν διὰ τὴν ἐξήγησιν διαφόρων φαινομένων εἰς τὰ κράματα σιδήρου καὶ νικελίου, πρακτικῶς δὲ ἐξαιρετικὴν σημασίαν διὰ τὰ κράματα σιδήρου-άνθρακος.

Παρ' ὅλην τὴν τεραστίαν ἐπιστημονικὴν καὶ πρακτικὴν πρόοδον, τὴν ὁποίαν ἐσημείωσεν ἡ μεταλλογνωσία διὸ τῆς μικροσκοπικῆς διασκοπήσεως τῶν μετάλλων καὶ τῶν μεταλλικῶν κραμάτων, ἡ ἐπιστῆμη δὲν ἠρκέσθη εἰς μεγεθύνσεις ἕως 2.500, ἐπιτυχανομένης διὰ τοῦ συνήθους μικροσκοπίου. Εἰδικὸς τύπος μικροσκοπίου



Εἰκ. 14.
Μαρτενσιτικὸς χάλυψ (x3500)

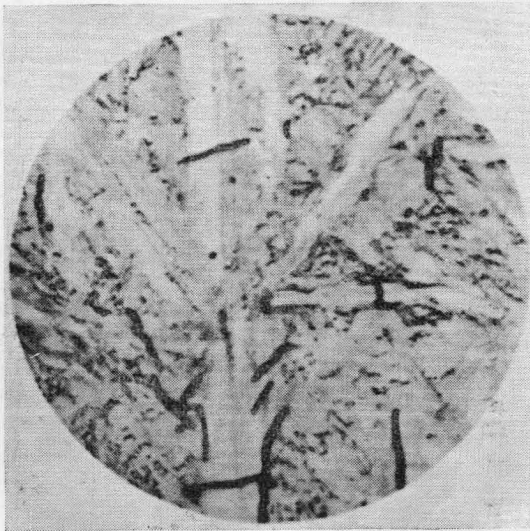
ἐπενοήθη, τὸ μικροσκόπιον μεγάλης ἐντάσεως¹⁾. Τὰ πρὸς μεγέθυνσιν ἀντικείμενα φωτίζονται μὲ ὑπεριώδεις ἀκτίνες. Ἡ μεγέθυνσις ἦν δίδει τὸ μικροσκόπιον τοῦτο ἰσοῦται πρὸς 6.000 διαμέτρους καὶ ἐχρησιμοποιήθη τὸ πρῶτον μόλις πρὸς δεκαετίας ὑπὸ Ἀμερικανικῶν ἐπιστημονικῶν ἐργαστηρίων.

Μελέται διάφοροι ἐγένοντο διὰ τὴν ἀποσαφήνισιν τῶν διαφόρων μεταλλικῶν φάσεων, διὰ τὴν ἐρμηνείαν τῆς κοπώσεως τῶν μετάλλων, τῶν φαινομένων τοῦ γήρατος, δηλ. τῆς αὐτοβελτιώσεως ἐνίων ἰδιοτήτων τῶν κραμάτων μετὰ πάροδον μικροῦ χρονικοῦ διαστήματος, τῆς διαβρώσεως κ.λ. Διὰ τοῦ μικροσκοπίου μεγάλης ἐντάσεως διερευνήθη ὁ βαθμὸς ὁμοιογε-

¹⁾ Τὸ μικροσκόπιον μεγάλης ἐντάσεως θὰ περιγράφωμεν ἔκτενῶς εἰς ἕτερον μάθημα.

νείας στερεών διαλυμάτων του χάλυβος. Ούτως εις δοκίμιον τοιούτου χάλυβος παρατηρήθησαν άπομονώσεις λεπτοτάτης μορφής εις τους κρυστάλλους του στερεού διαλύματος μη διακρινόμενους υπό του κοινού μικροσκοπίου, όπως δεικνύει ή μικροφωτογραφία, μεγεθύνσεως 3.500 διαμέτρων (εικόν 14).

Όρῶντες κατ' εὐθειαν τὸ δοκίμιον τοῦτο παρατηροῦμεν ὅτι οἱ μικροὶ μελανοὶ κόκκοι ἔχουν κίτρινον ἀπόχρωσιν ἐν ἀντιθέσει πρὸς τοὺς λευκοὺς μεγάλους κρυστάλλους, οἱ ὅποιοι περικλείουν αὐτούς, ὅπερ μαρτυρεῖ τὴν διαφορὰν



Εἰκ. 15.

Μικρορρωγμαὶ εἰς μαρτενσιτικὸν χάλυβα (x3500).

εἰς τὴν σύνθεσιν τῶν δύο κρυστάλλων. Εἰς ἄλλην μικρογραφίαν (εικόν 15) παρατηροῦνται λεπτότατα μικρορρωγμαί, αἱ ὅποιοι προήλθον κατὰ τὴν ἀπότομον ἀπόψυξιν τοῦ μαρτενσιτικοῦ χάλυβος.

Ἡ διασκόπησις καὶ ὁ ἔλεγχος τῶν μικροσκοπικῶν αὐτῶν ρωγμῶν εἶναι ἐξαιρετικῆς σημασίας ἐν τῇ πράξει, καθότι ἀποτελοῦν ἐστίας κοπῶσεως τοῦ μετάλλου. Τέλος εἰς μίαν ἐξαιρετικὴν μικρογραφίαν (εικόν 16) μεγεθύνσεως 5.250 διαμέτρων παρατηροῦμεν τὴν ἀποσύνθεσιν ὀστενιτικῶν κρυστάλλων πρὸς σχηματισμὸν δενδριτικοῦ κρυσταλλικοῦ ἴστοῦ. Σὺν τῇ παράδῳ τοῦ χρόνου ἢ περαιτέρω συστηματικῇ διερεύνησις τῶν μετάλλων διὰ τοῦ μικροσκοπίου

μεγάλης ἐντάσεως ἤθελεν ἴσως παρουσιάσει ἐκπλήξεις εἰς τὰ περίπλοκα φαινόμενα τῆς φύσεως τῶν κραμάτων.

Ἄνω τῶν 5 000 κραμάτων χρησιμοποιοῦνται σήμερον εἰς τὴν βιομηχανίαν καὶ εἶναι εὐνόητον ὅτι μὲ τὴν ἀκατάσχετον ἐξέλιξιν τῆς βιομηχανίας καὶ ταῦτα θὰ πολλαπλασιασθοῦν. Πρὸς τούτοις αἱ ἰδιότητες τῶν κραμάτων, τὰ ὅποια συνίστανται σπανίως ἐξ ὀλιγωτέρων τῶν τεσσάρων μετάλλων, μεταβάλλονται καὶ ἐξελλίσσονται ἀδιακόπως δι' αὐξομειώσεως τῶν ἀναλογιῶν τῶν συστατικῶν, διὰ νέων προσθηκῶν καὶ δι' εἰδικῆς θερμικῆς καὶ μηχανικῆς κατεργασίας. Τὰ ἀναφυόμενα ἐκάστοτε προβλήματα εἶναι διὰ



Εἰκ. 16.

Ἄποσύνθεσις ὀστενιτικῶν κρυστάλλων (x5250).

φορα καὶ πολύπλοκα καὶ ὡς ἐκ τούτου διὰ τὴν ἐπιστημονικὴν διαλεύκανσιν τούτων χρειάζεται ἐκτὸς τῆς προσεκτικῆς καὶ ἐμπείρου μικροσκοπικῆς διασκόπησεως τῶν μεταλλικῶν κραμάτων καὶ πλήρης γνώσις τῶν συνθηκῶν τοῦ σχηματισμοῦ καὶ ἀλλοιώσεως τῶν διαφόρων φάσεων.

Ἡ τεραστία ἐξέλιξις τῆς σημερινῆς βιομηχανίας, τῆς ὁποίας ἡ θεμελιώδης βᾶσις εἶναι τὸ μέταλλον, ὀφείλεται ἀναντιρρήτως εἰς τὰς προόδους, τὰς ὁποίας ἐσημείωσεν ἡ νεαρὰ αὕτη ἐπιστήμη, ἡ Μεταλλογνώσις.

Εὐχόμεθα ὅπως καὶ ἐν τῇ Πατρίδι ἡμῶν κατανοηθῇ ἡ μεγάλη αὐτῆς σημασία, ἵνα ἱκανοποιηθῶσι πλεῖστοι ὅσοι ἐπιστημονικαὶ καὶ πρακτικαὶ ἀνάγκαι τοῦ τόπου μας.

Η ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΙΣ ΤΗΣ ΣΤΑΦΙΔΟΣ ΕΝ ΚΑΛΙΦΟΡΝΙΑ

Υπό ΚΩΝΣΤ. Ι. ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΥ, Διδάκτορος τῆς Φυτοπαθολογίας.
Ἰνστιτούτον Χημείας καὶ Γεωργίας «Νικόλαος Κανελλόπουλος»

Εἰσῆχθη τῇ 18ῃ Ἰανουαρίου 1939

Προκειμένου ἓνα τρόφιμον νὰ προσφερθῇ εἰς τὴν ἀγορὰν τῶν Ἡνωμένων Πολιτειῶν τῆς Ἀμερικῆς ἢ νὰ ἐπιτραπῇ ἡ εἰσαγωγή αὐτοῦ ἐκ τοῦ ἐξωτερικοῦ, πρέπει τοῦτο νὰ ἀνταποκρίνεται πρὸς τὰς ἀπαιτήσεις τοῦ Διατάγματος «Τρόφιμα καὶ Φάρμακα» τοῦ Ἰουνίου 1906 καὶ τὰς ἐκάστοτε συμπληρώσεις καὶ τροποποιήσεις αὐτοῦ (1912, 1913, 1919, 1927, 1930, 1935).

Τὰ δύο κύρια μέρη τοῦ Διατάγματος ἄτινα ἀφοροῦν καὶ τὴν ἐξ Ἑλλάδος εἰσαγομένην σταφίδα, ἣτις ἀναφέρεται εἰς τὴν παρούσαν ἔκθεσιν, εἶναι τὰ ἑξῆς :

Ἄρθρον 7: Κατὰ τὸ Διάταγμα ἓνα προϊόν θεωρεῖται νοθευμένον :

Εἰς τὴν περίπτωσιν τροφῶν

Πέμπτον: Ἐὰν περιέχῃ δηλητηριώδεις ἢ ἄλλας οὐσίας ἐπιβλαβεῖς εἰς τὴν ὑγείαν τῶν ἀνθρώπων.

Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν διὰ τὴν συσκευασίαν ἢ διατήρησιν τῶν τροφίμων γίνῃ χρῆσις ξένων οὐσιῶν, ἐφ' ὅσον αὐτὰ δύνανται ν' ἀφαιρεθοῦν εἴτε μηχανικῶς εἴτε διὰ πλύσεων δι' ὕδατος, ὁ δὲ τρόπος τῆς ἀφαιρέσεως τῶν ξένων αὐτῶν οὐσιῶν ἀναγράφεται σαφῶς ἐπὶ τοῦ κυτίου ἢ τοῦ δέματος τοῦ περιέχοντος τὰ τρόφιμα, τότε αἱ διατάξεις αὗται ἀφορῶσι τὰς ἐτοιμὰς πρὸς βρῶσιν τροφάς.

Ἑκτον: Ἐὰν ἀποτελεῖται ἐν τῷ συνόλῳ ἢ ἐν μέρει ἀπὸ ἀκαθάρτους, ἀποσυντεθειμένας ἢ ἐν καταστάσει σήψεως ζωικὰς ἢ φυτικὰς οὐσίας ἢ ἐκ τεμαχίων ζώου ἀκαταλλήλου πρὸς βρῶσιν, κατειργασμένων ἢ οὐ, ἢ ἐὰν προέρχεται ἐξ ἀσθενοῦς ζώου ἢ ἀποθανόντος ἐξ οἵασις ἕως ἀίτιας ἐκτὸς κανονικῆς σφαγῆς» (9).

Ἄν καί, ἐφ' ὅσον γνωρίζει ὁ γράφων τὴν παρούσαν ἔκθεσιν, οὐδεμία εἰσαγωγή Ἑλληνικῆς σταφίδος εἰς τὰς Ἡνωμένας Πολιτείας ἀπερρίφθη ὡς ἀντιβαίνουσα εἰς τὸ πρῶτον μέρος τοῦ περὶ τροφίμων Διατάγματος, εἰς πολλὰ φορτία σταφίδος ἐξ Ἑλλάδος ἀπηγορεύθη ἡ εἰσαγωγή εἰς Ἡνωμένας Πολιτείας ὡς ἀντιβαίνοντα εἰς τὸ δεύτερον τοῦ Διατάγματος μέρος. Εἰς τινὰ ἐξ αὐτῶν ἐπετράπη ἡ εἰσαγωγή, ὑπὸ τὸν ὄρον τοῦ Κανονισμοῦ 29 Εἶδη πρὸς βελτίωσιν καὶ ἀφοῦ ὁ εἰσαγωγεὺς ἔφερε τὸ προϊόν εἰς σημεῖον ὧστε ν' ἀνταποκρίνεται μὲ τὰς ἀπαιτήσεις τοῦ περὶ γνησίων τροφῶν Διατάγματος. Τὸν τρόπον

τοῦ καθαρισμοῦ ἀναφέρομεν εἰς τὸ κεφάλαιον **Καθαρισμὸς ὑπὸ τοῦ εἰσαγωγέως.**

Ἡ κατανάλωσις τῆς Ἑλληνικῆς σταφίδος μειοῦται διαρκῶς ἐν Ἀμερικῇ διὰ τοὺς ἑξῆς κυρίως λόγους :

1) Ἡ σταφὶς δὲν καθαρίζεται δεόντως πρὸ τῆς ἐξαγωγῆς τῆς καὶ οὕτω φθάνει εἰς Ἀμερικὴν πολὺ ἀκάθαρτος. Τοῦτο δυστυχῶς συμβαίνει ἐπὶ σειρὰν ἐτῶν καὶ εἰς σημεῖον ὧστε τὸ προϊόν αὐτὸ νὰ ἔχῃ δυσφημισθῇ

Παρὰ τὰ κατὰ τὸ τελευταῖον χρονικὸν διάστημα ληφθέντα μέτρα, οἱ Ἀμερικανοὶ μένουσιν ὑπὸ τὴν ἐντύπωσιν τῶν παλαιῶν μεθόδων καθαρισμοῦ καὶ συσκευασίας αἵτινες συνετέλεσαν εἰς τὸ νὰ φθάνῃ ἡ σταφὶς ἐν Ἀμερικῇ εἰς κακὴν κατάστασιν.

2) Ἡ τιμὴ τῆς Ἑλληνικῆς σταφίδος εἶναι πολὺ ὑψηλὴ ἐν παραβολῇ μὲ τὴν ἄσπορον (Seedless) τῆς Καλιφορνίας, ἣτις πωλεῖται εἰς τὸ ἡμισυ σχεδὸν τῆς τιμῆς καὶ προσφέρεται εἰς τὴν ἀγορὰν πολὺ περιποιημένη καὶ ἀπολύτως καθαρά.

3) Ὁ Ἀμερικανὸς καταναλωτὴς ἔχει ἀρχίσει ν' ἀντικαθιστᾷ τὴν Ἑλληνικὴν σταφίδα διὰ τῆς Σουλτανίας τῆς Καλιφορνίας καὶ ὅπου ἐγένετο ἰδιαιτέρα χρῆσις τῆς Ἑλληνικῆς σταφίδος, ἐὰν ἦτο καθαρά καὶ ἡ τιμὴ μικροτέρα, ὁ καταναλωτὴς συνηθίζει ἤδη νὰ κάμῃ καὶ χωρὶς αὐτὴν.

Ἐν τῷ μεταξύ καὶ ἐφ' ὅσον ἡ σταφὶς μας χάνῃ ἔδαφος ἐν Ἀμερικῇ, ἢ Αὐστραλίᾳ αὐξάνει τὴν καλλιέργειαν τῆς σταφίδος καὶ προετοιμάζεται νὰ ἐκτοπίσῃ τὴν Ἑλληνικὴν ἀπὸ τὰς ἀγοράς τῆς Βρετανικῆς Ἀυτοκρατορίας.

Παρ' ὅλα ταῦτα δὲν εἶναι ἴσως ἀργὰ διὰ τοὺς Ἑλληνας παραγωγοὺς νὰ σώσουν τὴν κατάστασιν καὶ νὰ ἐπανακτήσουν βαθμηδὸν τὰς ξένας ἀγοράς καταβάλλοντες τὰς δεούσας προσπάθειάς ὅπως καλυτερεύσουν τὴν ποιότητα τοῦ προϊόντος καὶ παρουσιάσουν τὴν Ἑλληνικὴν σταφίδα εἰς ἀρίστην κατάστασιν.

Ἀπαραίτητον δι' αὐτοὺς εἶναι νὰ λάβωσι σοβαρῶς ὑπ' ὄψιν τὰ κάτωθι :

1) Ἡ Ἑλλάς ἔπαυσε νὰ ἔχῃ τὸ μονοπώλιον τῆς σταφίδος.

2) Οἱ καταναλωταὶ εὐκόλως δύνανται νὰ παραλείψουν τὴν σταφίδα ὡς μὴ ἀπαραίτητον τροφήν.

3) Οἱ ξένοι, καὶ ἰδιαιτέρως οἱ Ἀμερικανοί, ἐπιμένουν εἰς ἀπόλυτον καθαρότητα τοῦ προϊόντος καὶ αὕτη ἐξαρτᾶται καὶ ἀπὸ τὸν παραγωγόν.

4) Ἡ τιμὴ εἰς τὴν ὁποίαν τὸ προϊόν πωλεῖ-

ται εις τὰς ξένας αγοράς είναι έντελῶς δυσανάλογος μὲ τὴν διαρκῶς ἐλαττωμένην ζήτησιν.

Ἐπιθεώρησις.

Ἄμα τῇ ἀφίξει τῶν φορτίων Ἑλληνικῶν σταφίδων εἰς τὸν λιμένα τῆς Νέας Ὑόρκης, λαμβάνονται δείγματα ὑπὸ Κυβερνητικοῦ ὑπαλλήλου καὶ ἀποστέλλονται εἰς τὰ Χημικὰ Ἐργαστήρια τῆς Κυβερνήσεως τῶν Ἡνωμένων Πολιτειῶν.

Δειγματοληψία : Ἐκ τοῦ συνόλου τοῦ φορτίου ὁ ἐπιθεωρητὴς ἀνοίγει 5% περίπου ἐκ τῶν κιβωτίων καὶ λαμβάνει δείγμα ἐξ ἐκάστου ὅπερ τοποθετεῖ ἐντὸς χαρτίνου σάκκου. Ἐὰν τὸ περιεχόμενον τοῦ κιβωτίου φαίνεται καθαρὸν, ὁ ἐπιθεωρητὴς ἀρκεῖται εἰς μικρὸν δείγμα, ἐὰν ὅμως εἶναι ὑπόπτου καθαρότητος, τότε λαμβάνει δείγμα ἀπὸ διάφορα μέρη τοῦ κιβωτίου. Ὁ πῶσδήποτε ὁ ἐπιθεωρητὴς προσπαθεῖ ὥστε τὸ σύνολον τῶν δειγμάτων ν' ἀντιπροσωπεύῃ τὴν κατάστασιν τοῦ φορτίου.

Τὰ ἐκ τῶν κιβωτίων δείγματα ἀναμιγνύονται ἐντὸς τοῦ σάκκου καὶ ἀποστέλλονται εἰς τὸ Κυβερνητικὸν Χημεῖον πρὸς ἐξέτασιν.

Ἐξέτασις : Ἐντὸς δύο λευκῶν λεκανῶν τετραγωνικοῦ σχήματος, 6 περίπου ἑκατοστῶν βάθους, χύνεται θερμὸν ὕδωρ καὶ εἰς ἐκάστην ἐξ αὐτῶν τοποθετοῦνται διὰ λαβίδος εἰς ἴσα διαστήματα 100 σταφίδες καὶ παραμένουν ἐπὶ δύο ὥρας. Κατόπιν ὁ ἐπιτετραμμένος ὑπάλληλος λαμβάνει διὰ τῆς λαβίδος μίαν ἐκάστην σταφίδα καὶ τὴν ταράσσει ἐντὸς τοῦ ὕδατος ἐπὶ τῆς θέσεώς της. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ τὰ τυχόν ἐντὸς τοῦ καρποῦ εὑρισκόμενα περιττώματα τῶν ἐντόμων ἐξέρχονται. Μετρᾷ κατόπιν τοὺς προσβεβλημένους καρπούς ἐκάστης λεκάνης καὶ λαμβάνει τὸ ποσοστὸν τῆς ἀκαθάρτου σταφίδος. Ἐν περιπτώσει ἀμφιβολίας γίνεται χρῆσις στερεοσκοπίου.

Τὴν ἄνω ἐργασίαν παρηκολούθησεν ὁ γράφων αὐτοπροσώπως ἐν Νέα Ὑόρκη.

Φορτὰ περιέχοντα μεμολυσμένους καρπούς ἄνω τῶν 5% ἀπορρίπτονται.

Εἰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας ὁ ὑγειονομικὸς ἔλεγχος γνωρίζει ἢ ὑποπτεύεται ὅτι ἐγένετο χρῆσις χημικῶν οὐσιῶν βλαβερῶν εἰς τὴν ὑγείαν τῶν καταναλωτῶν, αἱ ὁποῖαι πιθανὸν νὰ ἀπερροφήθησαν ὑπὸ τοῦ καρποῦ, τότε τὸ δείγμα ὑπόκειται καὶ εἰς χημικὴν ἀνάλυσιν εἰς τὰ Κρατικὰ Ἐργαστήρια.

Ἐπεύθυνοι ἀνώτεροι Κυβερνητικοὶ ὑπάλληλοι ἐτόνισαν ἐπανειλημμένως εἰς τὸν γράφοντα, τὸν κίνδυνον ὅστις δύναται νὰ προκύψῃ ἐκ τῆς χρήσεως χημικῶν οὐσιῶν κατὰ τὴν ἀπολύμανσιν, αἵτινες δυνατόν ν' ἀφήσουν ὑπολείμματα (Residues) ἐπὶ τοῦ καρποῦ ἢ νὰ εἶναι εὐδιάλυτοι εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ν' ἀπορροφηθοῦν ὑπὸ τῆς ὑγρασίας τοῦ καρποῦ παραμένουσαι ἐν αὐτῷ ἐπὶ πολὺν χρόνον ἢ νὰ ἐπέλθῃ χημικὴ

ἔνωσις μετὰ τῶν συστατικῶν τοῦ καρποῦ. Ἐκ πείρας ὀρμώμενοι ἐτόνισαν ὅτι ἡ χρῆσις τοῦ ὑδροκυανίου εἶναι ἐξαιρετικὰ ἐπικίνδυνος.

Καθαρισμὸς ὑπὸ τοῦ εἰσαγωγέως : Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις καὶ κατόπιν αἰτήσεως τοῦ εἰσαγωγέως δίδεται εἰς αὐτὸν ἄδεια καθαρισμοῦ φορτίου τοῦ ὁποίου ἡ εἰσαγωγή ἀπερρίφθη. Ὁ καθαρισμὸς οὗτος, ὃν ἐπίσης παρηκολούθησεν ὁ γράφων, ἐν Νέα Ὑόρκη, γίνεται διὰ πλύσεως τῆς σταφίδος διὰ ρέοντος ὕδατος ἐντὸς εἰδικοῦ μηχανήματος ἐν τῷ ὁποίῳ οἱ καρποὶ προστρίβονται μεταξὺ περιστρεφόμενων ψηκτρῶν καὶ συρμάτων.

Μετὰ τὸν καθαρισμὸν ἡ σταφὶς ὑποβάλλεται καὶ πάλιν εἰς τὰ Κυβερνητικὰ Ἐργαστήρια πρὸς ἐξέτασιν.

Προσβολὴ καὶ μόλυνσις.

Κατὰ τὸν Simmons καὶ ἄλλους (7), ἡ ἐν Καλιφορνίᾳ σταφὶς προσβάλλεται ἀπὸ τρία κυρίως ἔντομα :

- 1) *Ephestia figulilella* Greg.
- 2) *Plodia interpunctella* HBN.
- 3) *Oryzaephilus surinamensis* L.

Τὸ πρῶτον προσβάλλει τὴν σταφίδα τὸ φθινόπωρον κατὰ τὸ ὅποιον ξηραίνεται αὕτη. Τὰ ἄλλα δύο προσβάλλουν αὐτὴν μετὰ τὴν ἀποξήρανσιν.

Ἡ προσβολὴ ἀρχίζει εἰς τὰ ἀλώνια καὶ συνεχίζεται καθ' ὃ διάστημα τὸ προϊόν εὑρίσκειται εἰς τὰς ἀποθήκας ἐν ἀναμονῇ τῆς συσκευασίας.

Ἡ μόλυνσις τοῦ ἐτοίμου διὰ τὴν ἀγορὰν προϊόντος δύναται νὰ περιορισθῇ εἰς τὸ ἐλάχιστον, ἐὰν προφυλαχθῇ κατὰ τὴν ἀποξήρανσιν, διὰ τοῦ καθαρισμοῦ πρὸ τῆς εἰς τὰ κιβώτια συσκευασίας, διὰ τῆς προφυλάξεως τοῦ ἀποθηκευμένου προϊόντος καὶ τέλος διὰ τῆς ἀπολυμάνσεως πρὸ τῆς συσκευασίας ἢ κατ' αὐτήν.

Ὁ Simmons καὶ ἄλλοι (7) ἀνεκάλυψαν ὅτι ἡ προσβολὴ ὑπὸ τοῦ *Ephestia figulilella* ἐν Καλιφορνίᾳ ἦτο πολὺ μεγαλύτερα ὅταν ἡ σταφὶς ἀπεξηραίνετο εἰς ἀβαθῆ ξύλινα δοχεῖα ἀντὶ χαρτίνων κυλίνδρων (Biscuit rolled paper trays).

Κατὰ τὸ ἔτος 1935 ἐμετρήθησαν 51.200 ἔντομα κατὰ τόννον σταφίδος ἀποξηρανθείσης ἐπὶ ξυλίνων δίσκων καὶ 13.500 ἔντομα κατὰ τόννον σταφίδος ἀποξηρανθείσης ἐντὸς χαρτίνων κυλίνδρων.

Κατὰ τὸ ἔτος 1936 ἡ προσβολὴ ἐπὶ τῶν ξυλίνων ἀβαθῶν δοχείων ἦτο 4 1/2, φορές μεγαλύτερα τῆς ἐντὸς χαρτίνων κυλίνδρων.

Διὰ τῆς ἄνω μελέτης ἀποδεικνύεται ὅτι μέρος τῆς πρώτης προσβολῆς ἀποφεύγεται διὰ τῆς μεθόδου τῶν χαρτίνων ρολῶν, ἐπὶ τῶν ἀλώνων. Συμφέρει ἀπολύτως νὰ μειώσωμεν τὴν προσβολὴν εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς παρὰ νὰ ἀφήσωμεν τὴν μόλυνσιν νὰ προχωρήσῃ καὶ νὰ ἐπιχειρή-

σωμεν τὸν κατὰ πολὺ δυσκολώτερον καθαρισμὸν κατόπιν.

Ἐποὶ ἡ σταφίς ξηρανθῆ εἰς τοὺς χαρτίνους κυλίνδρους, μεταφέρεται ἐξ αὐτῶν εἰς ἀνοικτὰ ξύλινα κιβώτια (Sweat Boxes), ἅτινα συσσωρεύονται ἐπὶ τοῦ ἄλωνιου ἢ μεταφέρονται εἰς τὰ μέρη τῆς συσκευασίας καὶ τοποθετοῦνται τὸ ἕν ἐπὶ τοῦ ἄλλου εἰς ὕψος 20 25 κιβωτίων καὶ παραμένουν εἰς ὑπόστεγα (εἰκὼν 1, 2).

Μέγα μέρος τῆς ἐσοδείας παραμένει οὕτως ἐπὶ ἔτος καὶ πλέον, ὁπόταν ἡ πιθανότης τῆς προσβολῆς τῶν ἐντόμων εἶναι μεγάλη.

Πειράματα γενόμενα ὑπὸ τοῦ Πειραματικοῦ Ἐντομολογικοῦ Σταθμοῦ τοῦ Ὑπουργείου τῶν Ἠνωμένων Πολιτειῶν ἐν Fresno Καλιφορνίας, ἔδειξαν ὅτι μέγα μέρος τῆς μολύνσεως καθαρίζεται μὲ τὸ κοσκίνισμα τῆς σταφίδος ὀλίγον πρὸ τῆς εἰς τὰ κιβώτια συσκευασίας. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς ὄχι μόνον τὸ χῶμα καὶ πολ-

Ἐνευ καλυμμάτων 38.400 σκώληκες κατὰ τόννον σταφίδος.

Μετὰ καλυμμάτων 2 100 σκώληκες κατὰ τόννον σταφίδος.

Sultana Raisins :

Ἐνευ καλυμμάτων 56.800 σκώληκες κατὰ τόννον σταφίδος.

Μετὰ καλυμμάτων 8.300 σκώληκες κατὰ τόννον σταφίδος.

Τὸ ἔτος 1935 :

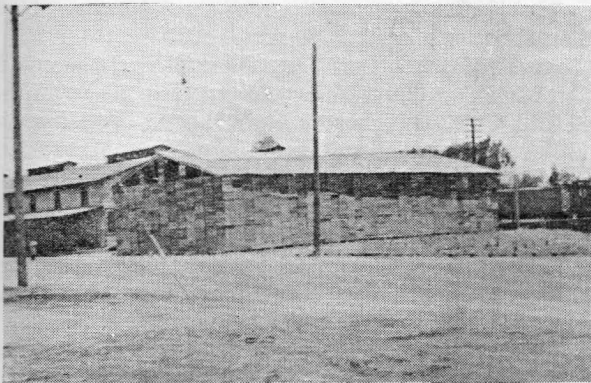
Σουλτανίνα (Thompson Seedless) :

Ἐνευ καλυμμάτων 39.300 σκώληκες κατὰ τόννον σταφίδος.

Μέρος τοῦ ἰδίου φορτίου μετὰ καλυμμάτων 2.300 σκώληκες κατὰ τόννον σταφίδος.

Παρόμοιαι δοκιμαὶ γενόμεναι εἰς τρία διαφορετικὰ κτήματα τὸ ἔτος 1936 ἔδειξαν τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα :

Μόλυνσις κατὰ μέσον ὄρον :



Εἰκὼν 1.

Κιβώτια περιέχοντα ἀπεξηραμένη σταφίδα εἰς ὑπόστεγον ἐργοστασίου συσκευασίας. Fresno, California 1 Ἰουλίου 1938.

λαὶ ἀκαθαρσίαι ἀπορρίπτονται, ἀλλὰ καὶ μέγα μέρος τῶν ἐντόμων καὶ ψαριῶν, ἅτινα εἶναι ἐπὶ τοῦ καρποῦ. Οὕτω τὸ προϊόν εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ εἶναι σχετικῶς καθαρὸν.

Τὸ κοσκίνισμα τῆς Καλιφορνίας γίνεται δι' ἀπλουστάτου ἠλεκτροκινήτου μηχανήματος, τὸ ὁποῖον περιγράφει ὁ Simmons καὶ ἄλλοι (7).

Μετὰ τὴν εἰς τὰ πρόχειρα κιβώτια τοποθέτησιν τῆς κοσκινισμένης σταφίδος εἶναι ἀνάγκη νὰ ληφθοῦν νέα μέτρα διὰ τὴν ἀπὸ τοῦ *Ephrestia figulilella* προφύλαξιν. Διὰ τὴν προφύλαξιν ταύτην χρησιμοποιεῖται τὸ κοινὸν τουλπάνιον διὰ τοῦ ὁποίου καλύπτονται οἱ σωροὶ τῶν κιβωτίων. Ἡ ἀποτελεσματικότης τοῦ μέτρου τούτου ἀποδεικνύεται ἐκ τῶν πειραμάτων τοῦ Simmons καὶ τῶν συνεργατῶν του (8), τῶν ὁποίων τὰ ἀποτελέσματα ἔχουν ὡς ἐξῆς :

Σταφίδες ἀποξηρανθεῖσαι ἐπὶ ξυλίνων ἀβαθῶν δοχείων τὸ ἔτος 1935 μετὰ καὶ ἄνευ καλυμμάτων τουλπανίου :

Σουλτανίνα (Thompson Seedless) :



Εἰκὼν 2.

Κιβώτια σταφίδος πρὸ τῆς συσκευασίας. Ἀριστερὰ, κενὰ κιβώτια συσσωρευμένα πρὸ τῆς ἐπιστροφῆς τῶν εἰς τὸν παραγωγόν.

Fresno, California, 1 Ἰουλίου 1938.

Ἀκάλυπτα κιβώτια 21.700 σκώληκες κατὰ τόννον σταφίδος.

Μετὰ καλυμμάτων 1.600 σκώληκες κατὰ τόννον σταφίδος.

Ἀπολύμανσις.

Ἐκτὸς τοῦ πολυποικίλου καθαρισμοῦ, ὅστις προηγεῖται τῆς συσκευασίας καὶ ὅστις γίνεται δι' εἰδικῶν μηχανημάτων, ἅτινα ἔχουν περιγραφῆ παρ' ἄλλων καὶ ἰδιαιτέρως ὑπὸ τοῦ κ. Καλογερέα εἰς ἄρθρον δημοσιευθὲν εἰς τὸ Γεωργικὸν Δελτίον Ὑπουργείου Γεωργίας 1930, γίνεται καὶ ἀπολύμανσις τοῦ καρποῦ διὰ δηλητηριωδῶν ἀερίων καὶ τοῦτο διότι, παρ' ὄλας τὰς φροντίδας καὶ προφυλάξεις κατὰ τὸ ἀπὸ τῆς συγκομιδῆς μέχρι τῆς συσκευασίας διάστημα, ὑπάρχει μόλυσμα ἔστω καὶ εἰς μικρὰς ποσότητας.

Προκειμένου νὰ ἐκλεγῆ ὁ τρόπος τῆς ἀπολύμανσεως καὶ τὸ χρησιμοποιηθησόμενον μέσον, δέον νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν τὰ ἀκόλουθα :

1) Ὁ κίνδυνος δηλητηρίασεως τοῦ ἐργάτου ὡς καὶ τοῦ καταναλωτοῦ.

2) Ἡ ἀποτελεσματικότης τοῦ μέσου τῆς ἀπολυμάνσεως κατὰ τῶν ἐντόμων καὶ τῶν ὠρίων αὐτῶν.

3) Ἡ εὐκολία τοῦ χειρισμοῦ.

4) Ἡ δαπάνη.

5) Ὁ κίνδυνος ἀναφλέξεως.

Μέθοδος ἀπολυμάνσεως.

1) Ἡ μέθοδος τῆς ἀπολυμάνσεως τῆς σταφίδος ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ τρόπου διὰ τοῦ ὁποίου θά γίνη ἡ ἀποθήκευσις καὶ ἡ συσκευασία.

Δύο κατηγορίαι ἀπολυμάνσεως ὑπάρχουν.

α) Ἡ ὀνομαζομένη ἀτμοσφαιρική.

β) Ἡ διὰ κενοῦ (Vacuum fumigation).

Ἡ πρώτη ἔχει τὰ πλεονεκτήματα τῆς μικρᾶς δαπάνης, καθ' ὅσον δὲν χρειάζονται πολυέξοδοι ἐγκαταστάσεις, καὶ τῆς εὐκολίας τοῦ χειρισμοῦ.

Ἡ δευτέρα ἔχει ἀπολύτως βεβαιωμένα ἀποτελέσματα καὶ ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας εἶναι ὀλιγώτερον ἐπικίνδυνος διὰ τὸν ἀπολυμαντήν.

Ἐχει ὡσαύτως τὸ πλεονέκτημα ὅτι δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ καὶ ἐπὶ δεμάτων ἐσφραγισμένων ἐτοιμῶν δι' ἀποστολῆν.

Ἀτμοσφαιρική ἀπολύμανσις.

Ἡ ἀτμοσφαιρική ἀπολύμανσις δύναται νὰ διεξαχθῇ εἰς ἀποθήκας εἰδικῶς κατασκευασμένας ἔνθα τὸ προϊόν πρόκειται ν' ἀποθηκευθῇ διὰ χρονικόν τι διάστημα, ὑπὸ εἰδικᾶς σκηναῶν (Taraulins) ἀμέσως πρὸ τῆς συσκευασίας, ἢ εἰς τὰ κιβώτια, πρὸ τῆς σφραγίσεως αὐτῶν, λαμβανομένου βεβαίως ὑπ' ὄψιν ὅτι κατὰ τὴν τελευταίαν μέθοδον ἡ ἀπολύμανσις γίνεται ἀνὰ ἓν ἕκαστον κιβώτιον.

Ἐν Καλιφορνίᾳ ἡ ἀπολύμανσις γίνεται ἢ πρὸ τοῦ τελικοῦ καθαρισμοῦ καὶ συσκευασίας ἢ πρὸ τῆς σφραγίσεως τῶν κιβωτίων.

Τρεῖς χημικαὶ οὐσίαι εἶναι ἐν χρήσει εἰς εὐρεῖαν κλίμακα ἐν Καλιφορνίᾳ.

1) Χλωροπικρίνη (Chloropicrin). 2) Μίγμα αἰθυλενοξειδίου καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος (Ethylene Oxide-Carbon Dioxide Mixture). 3) Μυρμηκικὸν αἰθύλιον (Ethyl Formiate).

Χλωροπικρίνη (CCl₃ NO₂).

Μεγίστη γίνεται χρῆσις τῆς χλωροπικρίνης διὰ τὴν ἀπολύμανσιν τῆς σταφίδος.

Τὰ προαναφερθέντα πρόχειρα κιβώτια τοποθετοῦνται ἐντὸς ἀεροστεγοῦς θωματίου καὶ διοχετεύεται εἰς αὐτὸ τὸ ἀέριον, ὅπερ παραμένει ἐκεῖ ἐπὶ 12 ὥρας.

Συχνὰ μεταχειρίζονται σιδηροδρομικὰς φορηγὰς ἀμάξας διὰ τὸν σκοπὸν τοῦτον.

Τὸ Ὑπουργεῖον τῆς Γεωργίας τῶν Ἡνωμένων Πολιτειῶν συνιστᾷ 1 lb χλωροπικρίνης διὰ χωρητικότητα 1000 κυβ. ποδῶν (1.1023 lbs=500 γραμμάρια).

Τὴν χημικὴν ταύτην οὐσίαν μεταχειρίζονται ὡσαύτως διὰ τὴν ἀπολύμανσιν καὶ ἄλλων ἀπεξηραμένων καρπῶν, ὡς π.χ. βερυκόκων, σύκων κ.λ.

Ἡ χρῆσις τῆς χλωροπικρίνης ὀφείλεται καὶ εἰς τὸ ὅτι δὲν εἶναι εὐφλεκτός. Ἄν καὶ εἶναι λίαν δηλητηριώδης χημικὴ οὐσία διὰ τὸν ἄνθρωπον εἰς μεγάλην πυκνότητα, ἐν τούτοις ὁ ἐρεθισμὸς ὃν προκαλεῖ τὸ δακρυγόνον τοῦτο ἀέριον εἰς ἐλαχίστην πυκνότητα εἶναι προειδοποίησις πρὸς ἀποφυγὴν εισόδου εἰς τὴν ἐπικίνδυνον ζώνην. Ἡ προειδοποίησις αὕτη ἐν Ἀμερικῇ θεωρεῖται ὡς μέγιστον πλεονέκτημα τῆς Chloropicrin.

Αἰθυλενοξείδιον: CH₂OCH₂.

Ἡ χημικὴ αὕτη οὐσία εἶναι ἐν χρήσει διὰ τὴν ἀπολύμανσιν τῶν σύκων οὐδεμίαν ἐν τούτοις ἀμφιβολία ὑπάρχει ὅτι εἶναι λίαν κατάλληλος καὶ διὰ τὴν ἀπολύμανσιν τῆς σταφίδος.

Ἐν Καλιφορνίᾳ γίνεται ἡ ἀπολύμανσις τῶν σύκων προτοῦ ταῦτα συσκευασθῶσιν.

Αἱ ἀποθήκαι εἶναι μεγάλων διαστάσεων μὲ δάπεδα ἐκ σιμέντου, ἀπολύτως δὲ μεμονωμένα διὰ ξυλίνων τοίχων καὶ θυρῶν. Τὸ ὑγρὸν αἰθυλενοξείδιον διοχετευόμενον διὰ σωλήνων, πληροῖ δοχεῖα, ἅτινα κρέμονται ἀπὸ τοῦ ὀρόφου. Ἡ ἀπαιτούμενη ποσότης εἶναι 2 lbs ἀνὰ 1000 κυβ. πόδας χώρου.

Πιθανότης ἀναφλέξεως ὑπάρχει ἀμέσως ἄνωθεν τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ, ἔνθα ὡς εἶναι ἐπόμενον, ἢ ἐξάτμισις εἶναι σχετικῶς ἔντονος (6), ὁ κίνδυνος ἐν τούτοις αὐτὸς δύναται ν' ἀποσοβῆθῇ διὰ τῆς χρήσεως μίγματος αἰθυλενοξειδίου καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, τὸ ὁποῖον λέγεται ὅτι εἶναι καὶ περισσότερον ἐντομοκτόνον ἀπὸ μόνον τὸ αἰθυλενοξείδιον, διότι τὸ CO₂ ἐπιταχύνει τὴν ἀναπνοὴν τῶν ἐντόμων.

Προκειμένου νὰ γίνη χρῆσις τοῦ αἰθυλενοξειδίου διὰ τὴν ἀπολύμανσιν τῆς σταφίδος δεόν νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ πιθανὴ ἀπορρόφησις τοῦ ἀερίου ὑπὸ τῆς ὑγρασίας καὶ εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν οἱ καρποὶ ἀπορροφήσουν ἱκανὴν ποσότητα τοῦτου, ὑπάρχει κίνδυνος νὰ μὴ ἐπιτραπῇ ἢ ἐν ταῖς Ἡνωμέναις Πολιτείαις τῆς Ἀμερικῆς εἰσαγωγή τοιοῦτου φορτίου, καθόσον ἰσχυρὰ δόσις ἐξ αὐτῶν ἐπιφέρει δηλητηρίασιν εἰς τὸν ἄνθρωπον.

Ἐρευνητικὴ ἐργασία πολλῶν ἀπέδειξεν ὅτι ἡ χημικὴ αὕτη οὐσία ἔχει μεγάλην διαπεραστικὴν δύναμιν καὶ διὰ τοῦτο ἡ χρῆσις τῆς, ἐν συνδυασμῷ μετὰ τοῦ CO₂ εἶναι μεγάλη ἐν Καλιφορνίᾳ.

Οἱ Lindgen καὶ Shepard (4) εὑρον ὅτι τὸ αἰθυλενοξείδιον ἦτο πλέον ἀποτελεσματικὸν ἀπὸ τὸν διθειοῦχον ἀνθρακᾶ (CS₂) καὶ τὴν χλωροπικρίνην διὰ τὴν ἐξόντωσιν τῶν ὠρίων τοῦ Tribolium confusum, διὰ τὴν ὁποίαν αἱ δοκιμαὶ ἔγιναν ὑπὸ διαφόρους ὑγρασίας.

Ὅσον ἀφορᾷ τὸν κίνδυνον διὰ τὸν ἐργάτην,

οί Cotton και Roark (3) διατείνονται ότι «τὸ αἰθυλενοξειδίου δὲν εἶναι πολὺ δηλητηριώδες εἰς τὸν ἄνθρωπον, ἐκτός ἂν ἀναπνεύσῃ αὐτὸ ἐπὶ πολλήν ὥραν, ὅποτε προξενεῖ εἰς αὐτὸν κυάνωσιν, ἣτις ὁμως ἐξουδετεροῦται διὰ τῆς χρήσεως τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος».

Ποσότης 1 lb διὰ 1000 κυβ. πόδας ἐπὶ 20 ὥρας ἀπεδείχθη ὑπὸ τῶν Cotton και Roark (3) 100% θανατηφόρος διὰ τὰ ἀκόλουθα ἔντομα ὑπὸ πειραματικῆς συνθήκας: *Tineola bicellielia*, *Attagenus piceus*, *Attagenus vorax*, *Sitophilus oryza*, *Plodia interpunctella*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Necrobia rufipes*, *Tribolium confusum*. Οἱ ἴδιοι συνιστοῦν διπλάσιαν ποσότητα δι' ἐμπορικὴν χρῆσιν.

Δέον πρὸς τούτοις νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ κατὰ διαφόρους ποσότητας προσκόλλησις τῆς ἀπολυμαντικῆς αὐτῆς χημικῆς οὐσίας ἐπὶ τινῶν καρπῶν, προτοῦ ὀρισθῇ ἡ ποσότης τοῦ χρησιμοποιηθησομένου αἰθυλενοξειδίου.

Ὡς πολὺ ὀρθῶς οἱ Back, Cotton και Ellington (2) παρατηροῦν, ἀπεδείχθη διὰ πειραμάτων ὅτι «ἐνῶ εἶς τινὰς καρπούς τὸ ἀέριον προσκόλληται εἰς μικρὰς ποσότητας, εἰς ἄλλους ἢ προσκόλλησις εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε διὰ νὰ ἀντικατασταθῇ ἡ οὕτω προξενουμένη ἀπώλεια τοῦ ἀερίου, πρέπει νὰ δεκαπλασιασθῇ ἡ ἀρχικὴ δόσις διὰ νὰ γίνῃ πλήρης ἡ ἀπολύμανσις».

Οἱ ἀνωτέρω συνιστοῦν 1 lb αἰθυλενοξειδίου ἐπὶ 16 ὥρας διὰ χωρητικότητα 1000 κυβ. ποδῶν, ὡσάκις χρησιμοποιεῖται μόνον εἰς ἀποθήκην διὰ τὴν ἀπολύμανσιν σταφίδος.

Μίγμα αἰθυλενοξειδίου καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

Ἀπεδείχθη διὰ πειραμάτων ὅτι ὁ συνδυασμὸς οὗτος εἶναι προτιμότερος δι' ἀπολύμανσιν τροφῶν ἢ τὸ αἰθυλενοξειδίου μόνον. Ὡς ἐλέχθη ἀνωτέρω, ὁ συνδυασμὸς τῶν δύο ἀερίων ἀποσοβεῖ τὸν κίνδυνον τῆς ἀναφλέξεως, εἶναι δὲ καὶ ἀποτελεσματικώτερος κατὰ τῶν ἐντόμων ὡς ἐπιταχύνων τὴν ἀναπνοὴν αὐτῶν.

Συνήθης ἀνάμιξις: 1 μέρος αἰθυλενοξειδίου καὶ 9 μέρη CO₂. Ποσότης κατὰ τὸν Simmons καὶ τοὺς συνεργάτας του (6) 10-15 lbs διὰ 1000 κυβ. πόδας.

Ἡ προσθήκη τοῦ CO₂ ἐπιφέρουσα διάλυσιν τοῦ αἰθυλενοξειδίου ἐλαττώνει τὸν κίνδυνον τῆς δηλητηριάσεως τῶν ἐργατῶν.

Τὸ μίγμα αὐτὸ ἔχει ἀντικαταστήσει τὸ αἰθυλενοξειδίου ἐν Καλιφορνίᾳ εἰς μεγάλην κλίμακα.

Οἱ Simmons καὶ ἄλλοι (6) εὔρον ὡσαύτως ὅτι μίγμα αἰθυλενοξειδίου καὶ στερεοποιημένου CO₂ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ διὰ τὴν ἀπολύμανσιν μεμονωμένων κιβωτίων.

Μυρμηκικὸν αἰθύλιον (HCOO.C₂H₅).

Ἐξ ὄλων τῶν ἀπολυμαντικῶν μεθόδων, ὁ γράφων τὴν παρούσαν ἔκθεσιν, φρονεῖ ὅτι ἡ

ἀκόλουθος ἔχει τὰς μεγαλύτερας πιθανότητας ἐπιτυχίας, ἐὰν τὰ διὰ τὴν χρῆσιν ἀπαιτούμενα μέτρα δύναται νὰ ἐφαρμοσθοῦν ἐν Ἑλλάδι.

Ἡ χρῆσις τοῦ μυρμηκικοῦ αἰθυλίου ἔχει εὐρεῖαν διάδοσιν ἐν Καλιφορνίᾳ διὰ τὴν ἀπολύμανσιν τῆς ἀπεξηραμένης σταφίδος μὲ πολὺ καλὰ ἀποτελέσματα. Ἐχει γενικῶς ἐφαρμοσθῇ διὰ τὴν ἀπολύμανσιν σταφίδος συσκευασμένης ἐντὸς κυτίων ἐκ χαρτονίου, ἅτινα κατὰ τὸ μᾶλλον καὶ ἥττον εἶναι ἀεροστεγῆ.

Καθ' ὃν χρόνον τὸ κυτίον, περιέχον 25 lbs (περὶ τὰ 11 ³⁴⁰/₁₀₀₀ χιλιόγρ.) σταφίδος μὴ πεπιεσμένης, διέρχεται ἐπὶ κινουμένης λωρίδος, ἔμπροσθεν τοῦ ἐργάτου, οὗτος δι' ἀπλοῦ χειρισμοῦ μικρᾶς ἀντλίας χύνει ἐντὸς τοῦ κυτίου 5-9 κυβ. ἑκατοστά ἐκ τοῦ χημικοῦ τούτου ὑγροῦ καὶ ἀμέσως τοποθετεῖ ἐπὶ τῆς σταφίδος τεμάχιον κηροχάρτου· τὸ κυτίον μεταφερόμενον διὰ τῆς λωρίδος εἰς παραπλεύρως τοῦ ἐργάτου εἰδικὴν μηχανήν, σφραγίζεται πάραυτα ὑπ' αὐτῆς.

Τὸ ὑγρὸν ταχέως ἐξατμίζεται, οἱ δὲ ἀτμοὶ ἐπιφέρουν τὴν καταστροφὴν πάσης ἐν τῷ κυτίῳ ζωϊκῆς ὑπάρξεως (σκωλήκων, ὠαρίων κ.λ.), ἐξαφανίζονται δὲ μετ' ὀλίγας ὥρας χωρὶς ν' ἀφήσουν οὐδὲ τὸ ἐλάχιστον ὑπόλειμμα, κακὴν οὐσίαν ἢ ὁσμὴν τινὰ ἐπὶ τῆς σταφίδος.

Ἄλλη μέθοδος τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ χημικοῦ αὐτοῦ προϊόντος εἶναι ἡ ἀκόλουθος:

Ὁ ἐργάτης ψεκάζει διὰ τῆς προαναφερθείσης ἀντλίας τεμάχιον κηροχάρτου, ὅπερ εἶναι τοποθετημένον ἐντὸς τῶν κενῶν ἐκ χαρτονίου κυτίων καὶ ἀμέσως κατόπιν πληροῦται τὸ κυτίον διὰ σταφίδος καὶ σφραγίζεται πάραυτα.

Οἱ Simmons καὶ ἄλλοι (6) γράφουν τὰ ἑξῆς διὰ τὸ μυρμηκικὸν αἰθύλιον: «Δόσις 5-9 κυβ. ἑκατοστομέτρων ἀρκεῖ διὰ κυτία τῶν 25 lbs.

Βάρος ἐνός γαλονίου ὑγροῦ: 7.7 lbs.

Κυβ. ἑκατοστά ὑγροῦ κατὰ 1b: 492.

Βρασμός: 130° F. (54°,5 C).

Ἀναφλεκτικότητα: μίγμα 2,5-14% (5 lbs εἰς 1000 κ.π.) κατ' ὄγκον ἀερίου μετ' ἀέρος εἶναι ἐκρηκτικόν.

Δύναμις δηλητηριάσεως ἐπὶ ἀνθρώπων: ἐλαφρῶς ἀναισθητικὴ, ἐρεθιστικὴ εἰς τὰς πνευστικὰς μεμβράνας.

Κόστος (1934): 28 35 cents κατὰ 1b».

Ἡ εὐκολία τῆς χρήσεως, ἡ μικρὰ ἀναγκαιότητα ποσότης ἣτις ἐλαττώνει τὸ κόστος, ἡ ἀποφυγὴ πολυδαπάνων ἐγκαταστάσεων, ὁ σχετικὸς ἐλάχιστος κίνδυνος δηλητηριάσεως καὶ ἡ βεβαία καταστροφὴ τῶν ἐντόμων κ.λ., καθιστᾷ τὴν μέθοδον ταύτην ἀξίαν ἐπισταμένης μελέτης διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς εἰς τὴν σταφιδικὴν βιομηχανίαν τῆς Ἑλλάδος.

Βρωμιούχον μεθύλιον (CH₃Br).

Τὸ βρωμιούχον μεθύλιον ἔχει δώσει καλὰ ἀποτελέσματα ἐν Καλιφορνίᾳ καὶ ἀλλαχοῦ διὰ τὴν καταπολέμησιν τῶν ἐντόμων.

Ἡ χρῆσις του διὰ τὴν ἀπολύμανσιν καρπῶν εἶναι ἀκόμη νέα καὶ χρήζει μελέτης.

Ὅσοι μετεχειρίσθησαν τοῦτο ὄμιλοῦν ἐνθουσιωδῶς περὶ αὐτοῦ, πολλὰ δὲ γίνονται πειράματα δι' ἀμφοτέρας τὰς μεθόδους, τὴν τε ἀτμοσφαιρικὴν καὶ τὴν διὰ τοῦ κενοῦ, διὰ τὴν ἀπολύμανσιν διαφόρων προϊόντων.

Κατὰ τὸν Mackie (5): «Μεταξὺ ὄλων τῶν χρήσεων τοῦ βρωμιούχου μεθυλίου ἢ διὰ τὴν ἀπολύμανσιν τῶν ἀπεξηραμένων καρπῶν εἶναι ἡ μεγαλύτερα.

Αἱ δόσεις αἵτινες εἶναι ἐν χρήσει διὰ τὰ δημητριακὰ εὐρέθησαν ὡσαύτως ἀποτελεσματικὰ καὶ ἐναντίον τῶν *Ephestia figulilella* (Greg.), *Plodia interpunctella* (Hbn.), καὶ διὰ τινὰ δευτερεύοντα ἔντομα τῶν δημητριακῶν, ὡς τὸ *Tribolium* καὶ *Orizophilus*.

Πιστεύεται ὅτι κατὰ τὴν τρέχουσαν ἐποχὴν (1937-1938) ἡ χρῆσις τοῦ βρωμιούχου μεθυλίου ὑπερβαίνει εἰς τόνους ἀπολυμανθέντων προϊόντων ὅλας ὁμοῦ τὰς χημικὰς οὐσίας ὧν ἐγένετο χρῆσις διὰ τὸν σκοπὸν αὐτόν».

Εἰς ἀτμοσφαιρικὰς ἀπολυμάνσεις τὸ ὑπὸ ἀπολύμανσιν προϊόν ἐκτίθεται ἐπὶ 2 ἢ 3 ὥρας εἰς τὸ ἀέριον μὲ ἀναλογίαν 2 lbs ἀνὰ 1000 κυβ. πόδας. Ἐάν εἶναι δυνατόν νὰ ἐκτεθῇ τοῦτο ἐπὶ 16 ὥρας, ἡ δόσις δύναται νὰ ἐλαττωθῇ εἰς 1/4 lb ἀνὰ 1000 κυβ. πόδας (5).

Τὸ ἐργοστάσιον Dow Chemical Company, ὅπερ παρασκευάζει τὸ βρωμιούχον μεθύλιον ἐν ταῖς Ἠνωμέναις Πολιτείαις, ἰσχυρίζεται ὅτι τὸ προϊόν τοῦτο ἔχει μεγάλην διαπεραστικὴν δύναμιν καὶ ἐξηγεῖ ταύτην «δεδομένου ὅτι εἶναι σχεδὸν ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ, ἔχει ἐλαχίστας πιθανότητας νὰ ἀπορροφηθῇ ἀπὸ οἰονδήποτε προϊόν» (1).

Ὁ γράφων ἐπληροφόρηθη ἐν Καλιφορνίᾳ τὸν Ἰούλιον τοῦ 1938 ὅτι προϊόντα πλούσια εἰς ἔλαια ἀπορροφοῦν βρωμιούχον μεθύλιον καὶ ἐπομένως ἡ χρῆσις αὐτοῦ δὲν συνιστᾶται ὑπὸ τοιαύτας συνθήκας.

Τὸ βρωμιούχον μεθύλιον εἶναι ὑγρὸν, τὸ ὁποῖον δὲν ἀναφλέγεται, οἱ δὲ ἀτμοὶ του «οὔτε ἀναφλέγονται οὔτε ἐκρήγνυνται ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας χειρισμοῦ» (1). Εἶναι πολὺ δηλητηριώδες διὰ τοὺς ἀνθρώπους, καθὼς καὶ τὰ ἔντομα καὶ τὸσον ἐπικίνδυνον εἰς τὸν χειριστὴν ὅπως τὸ ὑδροκυάνιον, ἢ χλωροπικρίνη καὶ τὰ παρόμοια.

Εἰς θάνατος καὶ τινες δηλητηριάσεις ἐσημειώθησαν εἰς τὰς Ἠνωμένας Πολιτείας ἐξ αἰτίας τοῦ βρωμιούχου μεθυλίου, ἅτινα δὲν θὰ συνέβαινον ἐάν ἐλαμβάνοντο προσεκτικὰ μέτρα.

Ἐξοκυάνιον (HCN).

Τὸ ἀέριον τοῦτο ἦτο ἐν χρήσει ἐν Καλιφορνίᾳ σχεδὸν ἀποκλειστικῶς διὰ τὴν ἀπολύμανσιν ἀπεξηραμένων καρπῶν καὶ ἄλλων προϊόντων. Ἐπὶ τοῦ παρόντος γίνεται χρῆσις αὐτοῦ ἐν Αὐστραλίᾳ διὰ τὴν ἀπολύμανσιν τῆς σταφίδος.

Ἐξοκυάνιον, ἢ μέθοδος τοῦ ὑδροκυανίου

εἶναι λίαν ἀποτελεσματικὴ καὶ μία ἐκ τῶν εὐθηνωτέρων, ὁ ἐξ αὐτῆς ὅμως κίνδυνος διὰ τὸν ἐργάτην καὶ διὰ τὸν καταναλωτὴν, εἶναι τὸσον μέγας, ὥστε οἱ ἐνδιαφερόμενοι ἔσπευσαν ν' ἀντικαταστήσουν τὸ ὑδροκυάνιον δι' ἄλλων χημικῶν μέσων ἐπίσης ἀποτελεσματικῶν καὶ ὀλιγώτερον ἐπικινδύνων.

Προκειμένου νὰ ἐκλεγῇ τὸ ἀπολυμαντικὸν μέσον πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν καὶ τὸ ὅτι οἱ ἐργαζόμενοι, παρ' ὅλας τὰς γνώσεις ἃς ἀποκτοῦν περὶ τοῦ κινδύνου ὃν ἐκ τοῦ ἀερίου διατρέχουν, ἐν τούτοις συνηθίζουν ὀλίγον κατ' ὀλίγον καὶ γίνονται ἀπρόσεκτοι παρ' ὅλους τοὺς κανονισμοὺς οὓς ὀφείλουν νὰ ἀκολουθοῦν.

Ὁ ἐκ τοῦ ὑδροκυανίου κίνδυνος εἶναι τὸσον γνωστός, ὥστε νὰ περιτεύη κάθε περὶ αὐτοῦ λεπτομερῆς ἐξήγησις. Ἐπιπροσθέτως, δέον νὰ τονισθῇ τὸ εὐδιάλυτον τοῦ ἀερίου ἐν τῷ ὕδατι καὶ ἐπομένως ἡ μεγάλη πιθανότης τῆς ἀπορροφῆσεως τούτου ὑπὸ τροφῶν αἵτινες περιέχουν ἔστω καὶ ἐλαχίστην ὑγρασίαν.

Τροφαὶ ἀπολυμανθεῖσαι δι' ὑδροκυανίου δύνανται νὰ ἐπιφέρουν δηλητηρίασιν καὶ αὐτὸν ἴσως τὸν θάνατον τοῦ καταναλωτοῦ. Δηλητηριάσεις αἱ ὁποῖαι συνέβησαν πρὸ ὀλίγων ἐτῶν ἐν Ἀμερικῇ εἶχον ὡς ἀφορμὴν τὴν χρῆσιν τοῦ ὑδροκυανίου διὰ τὴν ἀπολύμανσιν ἀπεξηραμένων καρπῶν ἐν Καλιφορνίᾳ. Ἐκ τῆς ἀφορμῆς αὐτῆς ἐπήλθεν ἡ ὀλοκληρωτικὴ παύσις τῆς χρήσεως τοῦ ἐν λόγῳ ἀερίου διὰ τὰς ἀπολυμάνσεις τροφῶν ἐν Καλιφορνίᾳ ὑπὸ τῶν συσκευαστῶν.

Δέον νὰ τονισθῇ, ὅτι ὅλοι ἀνεξαιρέτως ἐκεῖνοι οἵτινες ἦλθον εἰς συζήτησιν ἐπὶ τοῦ θέματος μετὰ τοῦ γράφοντος, ἐν Καλιφορνίᾳ, Οὐάσιγκτων καὶ Νέα Ὑόρκη, ὑπενθυμίσαντες αὐτῷ τὰ παθήματα τῆς Καλιφορνίᾳ, κατέστησαν αὐτὸν λίαν προσεκτικὸν ἐπὶ τῆς χρήσεως τοῦ ἀερίου τούτου διὰ τὴν ἀπολύμανσιν τῆς σταφίδος, προβλέποντες τὴν πιθανότητα τῆς ἀπορίψεως φορτίου Ἑλληνικῆς σταφίδος ὑπὸ τοῦ ὑγειονομικοῦ ἐλέγχου τῶν Ἠνωμένων Πολιτειῶν ἐάν ἀνευρίσκετο ἐν αὐτῷ ἔστω καὶ ἡ ἐλαχίστη ποσότης ὑδροκυανίου ἢ οἰουδήποτε ἄλλου δηλητηριώδους χημικοῦ προϊόντος.

Ἐπὶ τούτων τινὲς δι' ἰσχυρίζονται ὅτι ἐάν ἡ δόσις ἐλαττωθῇ καὶ ὁ χειρισμὸς τοῦ ἀερίου γίνῃ ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας, πᾶς κίνδυνος δηλητηριάσεως ἐκμηδενίζεται.

Ὁ γράφων φρονεῖ ὅτι δὲν εἶναι σοφὸν διὰ τοὺς Ἑλληνας παραγωγοὺς σταφίδος νὰ ριψοκινδυνεύσουν, δεδομένου ὅτι ὑπάρχουν μέθοδοι ἀπολυμάνσεως ἐπίσης ἀποτελεσματικαὶ καὶ πολὺ ὀλιγώτερον ἐπικίνδυνοι.

Καὶ ἐν ἀκόμῃ ἀληθείᾳ, ὅτι ἡ χρῆσις τοῦ ἀερίου τούτου εἶναι ἡ πλέον ὀλιγοδάπανος (ζήτημα ὅπερ χρήζει μελέτης προτοῦ τὸ δεχθῶμεν ὡς ἀκριβές), θὰ ἦτο προτιμώτερον νὰ μειώσῃ τὸ κέρδος του ὁ παραγωγὸς ἢ ὁ ἐξαγωγεὺς κατὰ τι, παρὰ νὰ διατρέξῃ τὸν κίνδυνον τῆς ἀπορ-

ρίψεως φορτίων υπό της Ἀμερικανικῆς Κυβερνήσεως καὶ τῆς ἐπὶ πλέον δυσφημίσεως τῆς Ἑλληνικῆς σταφίδος.

Ὁ γράφων συμβουλεύει ἐμφαντικῶς ἀποχήν ἀπὸ τῆς χρήσεως τοῦ ὑδροκυανίου διὰ τὴν ἀπολύμανσιν ἑλληνικῆς σταφίδος προοριζομένης διὰ τὴν Ἀμερικὴν.

Ἀπολύμανσις ἐν κενῷ.

Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι πολὺ ἐν χρήσει ἐν Καλιφορνίᾳ διὰ τὰ ἄλευρα, βάμβακα, γεώμηλα, ντομάτες καὶ πολλὰ ἄλλα προϊόντα.

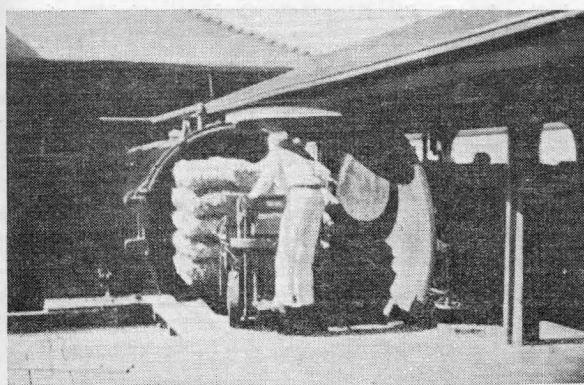
Ἡ εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου τοῦ κενοῦ πρὸς ἀποστείρωσιν τῶν ἀπεξηραμένων καρπῶν εἶναι κατὰ πολὺ μικροτέρα τῆς ἀτμοσφαιρικῆς τοιαύτης ἐπὶ τοῦ παρόντος καὶ ἴσως τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν πολυδάπανον ἐγκατάστασιν τῶν ἀναγκασιούτων μηχανημάτων. Ἐφ' ὅσον ὁ γράφων ἠδυνήθη νὰ ἐξακρι-

αέριον ἀφαιρεῖται διὰ τῆς ἐπὶ τούτῳ ἀντλίας καὶ ὁ κλιβανὸς ἀερίζεται ἐπανειλημμένως διὰ τῆς αὐτῆς μεθόδου τῆς ἀντλίας προτοῦ ἀνοιχθῆ.

Εἰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας γίνεται χρῆσις ἀερίων βαρυτέρων τοῦ ἀέρος, τοποθετεῖται ἐντὸς τοῦ κλιβάνου μικρὸς ἀνεμιστήρ ὅστις χρησιμεύει διὰ νὰ κρατῆ τὸ ἀέριον ἐν κανονικῇ κυκλοφορίᾳ οὕτως ὥστε νὰ μὴ συμπυκνοῦται εἰς ὀλίγα μέρη τοῦ κλιβάνου.

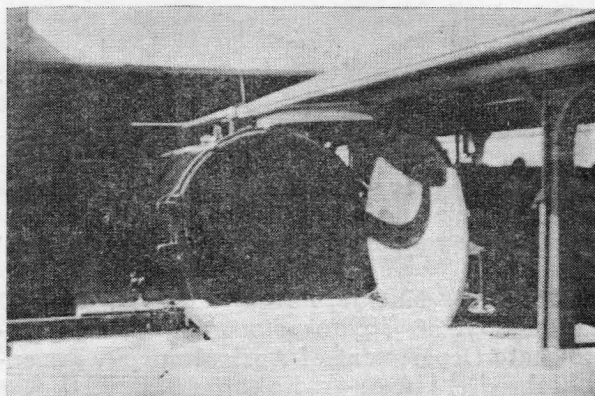
Διάφορα αέρια εἶναι ἐν χρήσει δι' ἀπολύμανσιν ἐν κενῷ, ἐκεῖνο δὲ τοῦ ὁποίου αὐξάνει ταχέως ἡ χρῆσις ἐν Καλιφορνίᾳ εἶναι τὸ βρωμιούχον μεθύλιον.

Ἐπὶ τοῦ σημείου τούτου δύναται νὰ λεχθῆ ὅτι μία ἐλεγκτικὴ τοῦ ἀερίου τούτου συσκευή ἐφευρεθεῖσα ὑπὸ τοῦ D. B. Mackie βοηθεῖ τὰ μέγιστα εἰς τὸ ν' ἀνακαλύπτῃ καὶ τὰ ἐλάχιστα μόρια ἀερίου τὰ ὁποῖα διαφεύγουν ἀπὸ τὸν κλιβανὸν, νὰ δεικνύῃ δὲ ἐὰν ὁ κλιβανὸς εἶναι



Εἰκὼν 3.

Ἀπολύμανσις ἐν κενῷ. Σάκκοι μὲ πατάτες τοποθετούμενοι ἐντὸς τοῦ μεγάλου κλιβάνου δι' ἀπολύμανσιν μὲ βρωμιούχον μεθύλιον. Stockton, California, 24 Ἰουνίου 1938.



Εἰκὼν 4.

Ὁ αὐτὸς κλιβανὸς ἔτοιμος νὰ κλεισθῆ.

κενὸς ἀπολυμαντικοῦ ἀερίου καὶ ἔτοιμος ν' ἀνοιχθῆ.

βώσῃ, οὐδαμοῦ ἐν Καλιφορνίᾳ γίνεται χρῆσις τῆς μεθόδου ταύτης διὰ τὴν ἀπολύμανσιν τῆς σταφίδος.

Διὰ τὴν μέθοδον ταύτην μεταχειρίζονται μεγάλους ἐκ μετάλλου κλιβάνους ἐντὸς τῶν ὁποίων τοποθετοῦνται τὰ συσκευασμένα προϊόντα (εἰκ. 3, 4). Ὁ κλιβανὸς κλείεται ἐρμητικῶς καὶ τὸ κενὸν κανονίζεται εἰς τὰ 68 ἑκατοστά στήλης ὑδραργύρου διὰ τῆς χρήσεως ἀντλίας. Τὸ ἀπολυμαντικὸν ὑγρὸν διοχετεύεται καὶ καθ' ὃν χρόνον ἐξατμίζεται εἰς τοὺς σωλήνας, οἱ ὁποῖοι διευθύνονται πρὸς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ κλιβάνου, ἀναμιγνύεται μὲ ὠρισμένην ποσότητα ἀέρος, εἰς τὴν ὁποίαν ἐπὶ τούτῳ βαλβὶς ἐπιτρέπει τὴν εἴσοδον.

Τὸ προϊόν εἶναι οὕτως ἐκτεθειμένον εἰς τὸ αέριον διὰ χρόνον κανονιζόμενον ἀναλόγως τοῦ εἴδους τοῦ ἀερίου, τῶν ἀτμοσφαιρικῶν περιστάσεων καὶ τοῦ εἴδους τοῦ προϊόντος.

Ὅταν ἡ ἀπολύμανσις συμπληρωθῆ, τότε τὸ

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Τὰ ἀνωτέρω ἀποτελοῦν περίληψιν τῶν παρατηρήσεων τοῦ γράφοντος κατὰ τὴν ἐπὶ ἑξ ἑβδομάδας παραμονὴν του εἰς διαφόρους πόλεις τῆς Καλιφορνίας κατὰ τὸ θέρος τοῦ ἔτους 1938.

Τὸ ζήτημα τῆς καταπολεμήσεως τῶν ἐντόμων ἄτινα προσβάλλουσι τὴν σταφίδα οὐδὲν θεωρεῖται λελυμένον ὑπὸ τῶν ἐν Καλιφορνίᾳ. Διαρκεῖς ἔρευναι ὑπὸ τῶν Κρατικῶν, Πανεπιστημιακῶν καὶ Βιομηχανικῶν ἐργαστηρίων γίνονται ὅπως ἀνακαλύψουν νέας μεθόδους διὰ τῶν ὁποίων ν' ἀπαλλάξουν τὰ προϊόντα ἐν γένει ἀπὸ τὰ μολύνοντα αὐτὰ ἔντομα, ὅπως ἀνακαλύψουν νέα ἀπολυμαντικὰ μέσα ἀποτελεσματικώτερα, εὐθηνότερα καὶ ἀκίνδυνα εἰς τὴν ζωὴν τῶν ἀνθρώπων, ὡς καὶ νέας μεθόδους, αἵτινες νὰ ἐφαρμόζονται εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς καὶ νὰ προλαμβάνωσιν ἢ ἔστω νὰ ὀλιγοστεύωσιν τὴν ἀρχικὴν μόλυνσιν.

Μ^ο όλον ότι εις ούδεμίαν άλλην χώραν του κόσμου δίδεται τοιαύτη προσοχή εις τήν καλλιέργειαν, τόν καθαρισμόν και τήν συσκευασίαν τών γεωργικών προϊόντων, οία έν Ἀμερικῇ, έν τούτοις νέαι συνιστῶνται διαρκῶς μέθοδοι πρὸς καλυτέρευσιν και ἀφθονα χρηματικά μέσα παρέχονται εις τὰ ἐρευνητικά Ἰνστιτούτα, καθ' ὅσον οἱ Ἀμερικανοὶ οὐδέποτε μένουσιν ἱκανοποιημένοι και διαρκῶς προσπαθοῦν νὰ πλησιάσουν τήν τελειότητα.

Ἴσως οὐδεμία ἐκ τῶν μεθόδων τῶν περιγραφομένων εις τήν παροῦσαν ἐκθεσιν εἶναι τελείως ἐφαρμόσιμος, δι' οἴουσδήποτε λόγους, έν Ἑλλάδι, οὐχ ἤτιον ὅμως δύνανται νὰ χρησιμεύσουν ὡς βάσις ἐρευνητικῆς ἐργασίας, ἥτις θὰ διεξήγετο ένταῦθα.

Ἐπισταμένη και ταχεῖα ἐργασία δέον ν' ἀρχίσῃ τὸ ταχύτερον μετ' ἄμεσον και συστηματικὴν ἐφαρμογὴν τῶν ἀποτελεσμάτων, ἐάν πρόκειται ἡ Ἑλληνικὴ σταφίς νὰ ἔχη θέσιν εις τὸ διεθνὲς ἐμπόριον.

Ἡ παροῦσα μελέτη ἐγένετο έντολῇ τῆς Α. Ε. Ε. Χ. Π. και Λιπασμάτων, έν συνεννοήσει μετὰ τοῦ Αὐτονόμου Σταφιδικοῦ Ὄργανισμοῦ.

Ὁ γράφων ἐπιθυμεῖ νὰ εὐχαριστήσῃ τοὺς κάτωθι ἀναφερομένους, οἵτινες κατὰ πολὺ συνέτελεσαν εις τήν συλλογὴν τῶν πληροφοριῶν ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ὁποίων ἐγράφη ἡ παροῦσα ἐκθεσις :

Dr. D. B. Mackie, Γενικὸν Διευθυντὴν τοῦ Ἐντομολογικοῦ ἐργαστηρίου τοῦ Καλιφορνιακοῦ State Department of Agriculture, Sacramento, Cal.—Dr. Πάνον Δ. Καλδῆ, Διευθυντὴν τῶν πειραματικῶν ἀγρῶν τῆς California Packing Corporation, Berkeley, Cal.—Κυρίους Perez Simmons και Dwight F. Barnes τοῦ Κρατικοῦ Ἐργαστηρίου ἐρευνῶν διὰ τήν καταπολέμησιν τῶν

ἐντόμων ἀπεξηραμένων καρπῶν, Fresno, California.—Κύριον Armitage τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας (Ἐπιθεωρήσεως), San Francisco, California.—Κύριον H. Wharton τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας (Ἐπιθεωρήσεως), Νέα Ὑόρκη.—Τοὺς ἀνωτέρους ὑπαλλήλους τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας (Γραφεῖον Ἐντομολογίας και ἐλέγχου τῶν φυτῶν), Washington D. C.—Τοὺς ἀνωτέρους ὑπαλλήλους τῆς Ὑγειονομικῆς Ἐπιθεωρήσεως Τροφίμων και Φαρμάκων, Washington D. C.—Κύριον Z. Λυμπερόπουλον Ἀντιπρόσωπον τοῦ Αὐτονόμου Σταφιδικοῦ Ὄργανισμοῦ, Νέα Ὑόρκη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Ἄνωμόως, Dow Methyl Bromide, The Dow Chemical Company, Midland, Mich. (1938). — (2) *Back S. A. Cotton R. T. and Elligton, G. W.* Ethylene Oxide, as a Fumigant for Food and other Commodities, Jr. Econ. Ent., 23, 226-231 (1930). — (3) *Cotton R. T. and Roark, R. C.* Ethylene Oxide as a Fumigant, Ind. and Eng. Chem., 20, 805-807 (1928). — (4) *Lindgren D. L. and Sperard H. H.*, The Influence of Humidity on the Effectiveness of certain Fumigants against the Eggs and Adults of *Tribolium confusum* Duv., Jr. Ec. Ent., 25, 248-253 (1932). — (5) *Mackie, D. B.*, Methyl Bromide. Its Expectancy as a Fumigant, Jr. Econ. Ent., 31, 70-79 (1938). — (6) *Simmons, Perez, Barnes, D. F. et al.* Dried Fruit Fumigation, U.S.D.A., Bur. of Ent. and Pl. Quar., E-353, Mimeographed, June, 1935. — (7) *Simons, Perez, Donohue, H. C. et al.* Infestation of Raisins and its Control, U.S.D.A., Bur. of Ent. and Pl. Quar., E-414, Mimeographed, Aug. 1937. — (8) *Shade Cloth for Excluding Insects from Drying and Dried Fruits*, U.S.D.A., Bur. of Ent. and Quar., E-411, Mimeographed, June 1937. — (9) U. S. Government Regulations for the Enforcement of the Federal Food and Drugs Act., U.S.D.A., Food and Drug Adm., Nov. 1930.

ΠΕΡΙ ΕΚΡΗΚΤΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ*

Ὑπὸ Δ. ΧΑΤΖΗΑΛΕΞΙΟΥ, Χημικοῦ
Ὑποδιευθυντοῦ τοῦ Χημείου τοῦ Βασ. Ναυστάθμου

Εἰσήχθη τῇ 22α Φεβρουαρίου 1939

Τὸ γενικὸν ἐρώτημα ἐάν ἐν καθωρισμένον ἐκ τῶν προτέρων χημικῶν σύστημα τῇ ἐπιδράσει μιᾶς ἐξωτερικῆς ἐνεργείας (διεγέρσεως) ἀνατρεπούσης τήν ἰσορροπίαν του θὰ μᾶς δώσῃ ἢ ὄχι τὸ φαινόμενον τῆς ἐκρηκτικῆς ἀντιδράσεως ἐξητάσῃ τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Berthelot, μετέπειτα δὲ ὑπὸ πολλῶν μεγάλων σοφῶν, ὡς τοῦ Van t'Hoff, τοῦ Nernst, τοῦ Duhem κ.ἄ., καθό-

σον τοῦτο ἀποτελεῖ ἐν ἐκ τῶν σπουδαιότερων προβλημάτων τῆς Χημικῆς Δυναμικῆς. Ἡ λύσις ὅμως αὐτοῦ συνδεομένη μετ' τὴν κινητικὴν τῶν ἀντιδράσεων και εἰδικῶς μετ' τὸν πραγματικὸν μοριακὸν μηχανισμόν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων δὲν κατέστη εἰσέτι δυνατὴ.

Ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα γνωρίζομεν σήμερον ἐπὶ τῶν ἐκρηκτικῶν ἀντιδράσεων εἶναι τὰ ἑξῆς :

1ον) Ἀπὸ κινητικῆς ἀπόψεως ἡ ἐκρηκτικὴ ἢ μὴ μορφή μιᾶς ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται οὐσιαστικῶς ἐκ τῶν νόμων, οἵτινες καθορίζουν τὴν ταχύτητα μετασχηματισμοῦ τοῦ χημικοῦ συστή-

* Ὁμιλία γενομένη κατὰ τὴν 106ην συνάθροισιν ἐν τῷ μικρῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημείου (22 Φεβρουαρίου 1939).

ματος—την ταχύτητα δηλ. αντιδράσεως—ήτις κατά την κινητική θεωρίαν είναι ανάλογος προς τὰς συγκεντρώσεις τῶν αντιδρωσῶν οὐσιῶν. (Κατὰ την κινητική τῶν αντιδράσεων ἢ ταχύτης χημικῆς τινος ἀντιδράσεως ὀρίζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως $v = \frac{dc}{dt} \cdot kc_1c_2c_3 \dots$), ἤτοι διὰ τῆς μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως τῆς ἐν λόγῳ οὐσίας, παρερχομένου τοῦ χρόνου t).

Ἡ ἐξάρτησις ὁμῶς τῆς ταχύτητος ἀπὸ τὰς συγκεντρώσεις, μόνον εἰς τινὰς εὐνοϊκὰς περιπτώσεις ἀποτελεῖ ἀσφαλὲς κριτήριον. Ἄλλως τε αἱ ἀντιδράσεις τῶν περισσοτέρων ἐκρηκτικῶν οὐσιῶν καὶ δὴ τῶν ὑγρῶν καὶ στερεῶν τοιούτων εἶναι ἑτερογενεῖς, τῶν ὁποίων οἱ νόμοι εἶναι πολυπλοκώτεροι τῶν ἰσχυόντων διὰ τὰς ὁμογενεῖς τοιαύτας, καθόσον λόγῳ τῶν περισσοτέρων φάσεων ὑπεισέρχονται νέοι ποράγοντες, ἐπηρεάζοντες τὴν ταχύτητα.

2ον) Ἀπὸ θερμοδυναμικῆς καὶ στατικῆς ἀπόψεως, ἀπαραίτητοι προϋποθέσεις—ὄχι ὁμῶς καὶ ἐπαρκεῖς—διὰ μίαν ἐκρηκτικὴν ἀντίδρασιν, θεωροῦνται πρῶτον ὁ ἐξωθερμικὸς χαρακτήρ τοῦ φαινομένου καὶ δεύτερον ἡ ἔκλυσις μεγάλων ποσοτήτων ἀερίων.

Προκειμένου περὶ χημικῶν ἀντιδράσεων, δέον ἐνταῦθα νὰ σημειωθῇ ὅτι αἱ ἀντιδράσεις, αἵτινες λαμβάνουν χώραν κατὰ τὰς ἐκρήξεις ἢ καὶ τὰς ταχείας καύσεις ἀκόμη (πυρίτιδες) δὲν εἶναι τελείως γνωσταὶ ὅπως αἱ κοιναὶ χημικαὶ τοιαῦται. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὰς ἀναπτυσσομένης κατὰ ταύτας ὑψηλὰς θερμοκρασίας καὶ πιέσεις, ὡς καὶ εἰς τὰς μεταβολὰς—ἐνίοτε ταχύτατας—ἃς ὑφίστανται αἱ ἐν λόγῳ θερμοκρα-

σαὶ καὶ πιέσεις μέχρις ἀποκαταστάσεως τῆς ἰσορροπίας. Ἐπομένως ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν πιέσεως, ἀδιαβατικότητος τοῦ προβλήματος κ. ἄ. δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν καὶ διαφόρους μεταθέσεις τῆς καταστάσεως ἰσορροπίας.

Ἐξ ἄλλου ὁ προσδιορισμὸς τῶν προϊόντων, αἵτινα σχηματίζονται κατὰ τὰς διαφόρους ἐκρηκτικὰς ἀντιδράσεις, δὲν εἶναι πάντοτε εὐκόλος ἀλλὰ γίνεται κατὰ προσέγγισιν, καθόσον πολλάκις ἢ οὐτὴ ἐκρηκτικὴ οὐσία εἶναι εἰς θέσιν νὰ δώσῃ διαφόρους ἐξισώσεις ἀποσυνθέσεως, ἀναλόγως τοῦ τρόπου καθ' ὃν προεκλήθῃ ἢ ἐκρηξίς. Οὕτως, ἐκτὸς ἐκείνων αἵτινες—ὅπως π. χ. ἡ νιτρογλυκερίνη—περιέχουν ὀξυγόνον εἰς ποσότητα μεγαλύτεραν τοῦ ἀπαιτουμένου διὰ νὰ γίνῃ τελεία ἢ καθῆσις καὶ τῶν ὁποίων ἢ ἀντίδρασις δύναται νὰ εἶναι γνωστὴ ἐκ τῶν προτέρων, αἱ λοιπαὶ ἐκρηκτικαὶ οὐσίαι, αἱ στερούμεναι ἐπικροῦς ὀξυγόνου (πικρικὸν ὀξύ. νιτροκυτταρίνη κ. ἄ.) παρουσιάζουν ἀτελεῖ ὀξειδῶσιν τοῦ ἀνθρακός καὶ τοῦ ὕδρογόνου, ἢ δὲ ἰσορροπία μεταξὺ τῶν διαφόρων προϊόντων ἀποσυνθέσεως ἐξαρτᾶται οὐσιωδῶς ἐκ τοῦ τρόπου καθ' ὃν αὐτὴ προεκλήθῃ.

Ὁ Berthelot μελετήσας ἐπιστομένως τὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ νιτρικοῦ ἀμμωνίου—καθόσον τοῦτο λόγῳ τῆς ταπεινῆς του θερμοκρασίας ἐκρήξεως (1051°) ἀποτελεῖ τὴν βᾶσιν τῶν καλουμένων ἐκρηκτικῶν ἀσφαλείας, αἵτινες χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰ ἀνθρακωρυχεῖα,—εὔρεν ὅτι τοῦτο ἀποσυντίθεται κατὰ ἑπτὰ διαφόρους τρόπους, ἀναλόγως τῶν ἐφαρμοζομένων συνθηκῶν, τοὺς ἐξῆς :

1. $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{HNO}_3 + \text{NH}_3$	—	41,3	θερμίδες (διάσπασις)
2. $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	+	10,2	θερμίδες (θέρμανσις εἰς 200°)
3. $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2 + \text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	+	30,7	θερμίδες (ἐκρήξις)
4. $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+	23,3	» »
5. $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \frac{4}{3}\text{N} + \frac{1}{3}\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	+	23,3	» »
6. $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \frac{3}{2}\text{N} + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+	29,5	» »
7. $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \frac{2}{5}\text{NO}_3\text{O} + \frac{8}{5}\text{N} + \frac{9}{5}\text{H}_2\text{O}$	+	33,4	θερμίδ. (σπογγώδης λευκόχρ.)

Ἐκ τῶν τεσσάρων ἐκρηκτικῶν ἀποσυνθέσεων (3, 4, 5, 6) ἢ ὑπ' ἀριθ. 3, ἐκλύουσα τὸ μεγαλύτερον ποσὸν θερμότητος, δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀντιπροσωπεύουσα τὸν κύριον τρόπον ἀποσυνθέσεως.

Ἡ τάσις αὕτη πρὸς ἔκλυσιν τοῦ μεγαλύτερου δυνατοῦ ποσοῦ θερμότητος εἶναι σύμφωνος πρὸς παλαιότεραν θερμοδυναμικὴν ἀρχὴν τοῦ Berthelot, τὴν ἐπονομασθεῖσαν «ἀρχὴν τοῦ μεγίστου ἔργου» καθ' ἣν «πᾶσα χημικὴ μεταβολή, συντελουμένη ἄνευ ἐπεμβάσεως ἐξωτερικῆς τινος ἐνεργείας, τείνει πρὸς τὸν σχηματι-

σμὸν τοῦ ἐκλύοντος τὴν μεγαλύτεραν ποσότητα θερμότητος συστήματος».

Ἡ ἀρχὴ αὕτη θεωρεῖται σήμερον, ἂν ὄχι ἐσφαλμένη, τουλάχιστον μερικὴ, καθόσον ἀγνοεῖ ἢ μᾶλλον ἀρνεῖται τὴν ὑπαρξιν τῶν ἀντιστρεπτῶν φαινομένων καὶ ἂφ' ἐτέρου δὲν κάμνει διάκρισιν μεταξὺ ἐνεργείας δυναμένης νὰ μεταβληθῇ εἰς ἔργον καὶ τοιαύτης μὴ μετατρεπτῆς (ἀρχὴ τοῦ Carnot). Ὁ Nernst παραδέχεται μερικῶς τὴν ἀνωτέρω ἀρχὴν βασιζόμενος ἐπὶ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ πιθανότης τῶν ἐξωθέρμων ἀντιδράσεων εἶναι πολὺ μεγαλύτερα τῆς τῶν ἐνδοθερμικῶν ἢ καὶ ἀμφιδρόμων τοιούτων, ὃ δὲ Duhem ἀποδεικνύει, ὅτι δύναται νὰ ἐξαχθῇ ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς ἢ ἀρχῆ τοῦ Berthelot, ὑπὸ

1) Φυσικοχημεία Καραγκούνη.

τόν ὄρον τοῦ περιορισμοῦ αὐτῆς εἰς τὰς ἐκρηκτικὰς ἀντιδράσεις, οὐσας αἰσθητῶς ἀδιαβατικάς.

Ἀπὸ χημικῆς πλευρᾶς διὰ νὰ γίνῃ ὁμοῦ ἀντιληπτόν τὸ φαινόμενον τῆς ἐκρήξεως, πρέπει πρῶτον νὰ μελετηθῇ ἡ δυναμικὴ τῶν ἐκρηκτικῶν ἀντιδράσεων, δηλαδή αἱ συνθήκαι ὑπὸ τὰς ὁποίας μία ἐκρηκτικὴ οὐσία μεταβαίνει ἀπὸ τῆς ἀρχικῆς εἰς τὴν τελικὴν κατάστασιν, καθόσον ὁ στοιχειομετρικὸς τύπος δὲν μᾶς δίδει τὸν μηχανισμόν τῆς ἐπελευθούσης μεταβολῆς, ἀλλ' ἀπλῶς τὴν μορφήν τοῦ συντελεσθέντος γεγονότος.

Τὸ κεφάλαιον ὁμοῦ τοῦτο τῆς χημικῆς οὐτως εἰπεῖν μηχανικῆς ὑστερεῖ εἰσέτι κατὰ πολὺ εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὰς μὴ ἐκρηκτικὰς ἀντιδράσεις αἵτινες, λόγῳ τῶν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν καὶ πιέσεων, ἀναφέρονται εἰς καταστάσεις τῆς ὕλης ἐξαιρετικὰς, ἐφ' ὧν αἱ γνώσεις μας εἶναι εἰσέτι ἀτελεῖς. Ἐξ ἄλλου ἡ χαρακτηρίζουσα αὐτὰς μεγάλη ταχύτης καθιστᾷ δυσκολωτάτην τὴν ἐκτέλεσιν ἐπακριβῶν μετρήσεων.

Κατόπιν τοῦτου τὸ φαινόμενον τῶν ἐκρηκτικῶν ἀντιδράσεων ἐξακολουθεῖ νὰ εἶναι πολὺπλοκον καὶ ἀτελῶς γνωστόν, ἀπὸ δυναμικῆς ἀπόψεως.

Βεβαίως ἐκ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Berthelot, τοῦ Nernst καὶ τοῦ Duhem, ἔχει ἀποδειχθῆ ὅτι ἡ ἀδιαβατικὴ μεταβολή, ἡ κακὴ ἀγωγιμότης τοῦ περιβάλλοντος, ἡ μᾶζα τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν καὶ ἡ πίεσις, εὐνοοῦν γενικῶς τὴν ἀνάπτυξιν ἐκρηκτικῶν ἀντιδράσεων, ὡς καὶ ὅτι ὑπάρχει μία κρίσιμος θερμοκρασία (T), χαρακτηριστικὴ δι' ἐκάστην ἐκρηκτικὴν οὐσίαν, ἄνω τῆς ὁποίας ἡ ἀντίδρασις γίνεται ἐκρηκτικὴ (σημεῖον ἐκρήξεως).

Ταῦτα ὁμοῦ πάντα εἶναι σχετικὰ καὶ ἐξαρτῶνται ἀπὸ ἓνα μεγάλον ἀριθμὸν παραγόντων.

Εἰδικῶς ἡ προαναφερθεῖσα κρίσιμος θερμοκρασία T, εἰς ἣν ἐπέρχεται ἡ ἔκρηξις, ἐξαρτᾶται τὰ μέγιστα, ὡς ἀπέδειξαν τὰ πειράματα τῶν Taffanel καὶ Floch, ἐκ τῶν συνθηκῶν πειραματισμοῦ.

Ἐπομένως ἡ θερμοκρασία ἐκρήξεως ἔχει περιορισμένην μόνον σημασίαν καὶ διὰ συνθήκας πειραματισμοῦ αὐστηρῶς καθωρισμένας, μὴ δυναμένη νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀπόλυτον χαρακτηριστικὸν ἑνὸς ἐκρηκτικοῦ συστήματος. Τοῦτο φαίνεται καθαρὰ εἰς τὸ ἐκρηκτικὸν μίγμα ὑδρογόνου-ὀξυγόνου, διὰ τὸ ὁποῖον οἱ διάφοροι πειραματισμοὶ εὗρον θερμοκρασίας ἐκρήξεως διαφόρους, κυμαινομένας μεταξὺ 550° (Mallard καὶ le Chatelier) καὶ 845° (Cautteret Helier).

Ἐκ τῶν λοιπῶν παραγόντων, οἵτινες εὐνοοῦν τὰς ἐκρηκτικὰς ἀντιδράσεις, τὴν μεγαλύτεραν σημασίαν ἔχει ἡ πίεσις, ὡς ἐξάγεται ἐκ τῆς μελέτης τοῦ ὅλου προβλήματος τῆς ἐκρήξεως. Ἡ ἐπίδρασις αὐτῆς εἶναι καταφανὴς εἰς τὴν ἐκρηκτικὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ ἀκετυλενίου. Κατὰ πειράματα γινόμενα ὑπὸ τῶν Berthelot καὶ Vieille, ἡ ἔκρηξις τούτου εἶναι ἀδύνατος εἰς τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν, ἐνῶ εἰς σπινθήρ

ἀρκεῖ διὰ νὰ ἐπιφέρῃ ταύτην ὅταν τὸ ἀέριον εὑρίσκεται ὑπὸ πίεσιν ἀνωτέραν τῶν δύο ἀτμοσφαιρῶν περίπου.

Ἐπίσης γνωστὴ εἶναι ἡ μεγάλη ἐπίδρασις τῆς μᾶζης, λόγῳ τῆς ὁποίας πολλαὶ βραδεῖαι ἀποσυνθέσεις δύνανται νὰ ἐπιταχυνθῶσι καὶ νὰ γίνωσιν ἐπικίνδυνοι, ὅταν ἡ μᾶζα τῆς οὐσίας εἶναι μεγάλη. Τοῦτο βλέπομεν ἐν τῇ πράξει εἰς τὰ νιτροσώματα (πικρικὸν ὀξύ, τροτόλη), ἅτινα εἰς μικρὰς ποσότητας καίονται ἡσυχῶς, ἐνῶ εἰς μεγάλας τοιαύτας ἐκρήγνυνται.

Ἐκτὸς ὁμοῦ τῶν γνωστῶν τούτων παραγόντων ὑπάρχουν καὶ ἕτεροι χημικοὶ τοιοῦτοι, ὅπως π.χ ἡ χημικὴ κατασκευὴ τοῦ μορίου, ἡ εὐστάθεια τῆς οὐσίας, ἡ ἐνδοθερμικότης τῆς ἐνώσεως κ. ἄ., ἐξ ὧν θὰ ἔδει ἐκ πρώτης ὄψεως νὰ ἐξαρτᾶται ὁ ἐκρηκτικὸς ἢ μὴ χαρακτήρ τῆς ἀντιδράσεως. Ἐκ τῆς σύνεγγυς ἐξετάσεως τῶν κυριωτέρων τοιούτων συνάγονται τὰ ἐξῆς, ὅσον ἀφορᾷ τὴν σχέσιν μεταξὺ ἐκρηκτικότητος καὶ τῶν ἀνωτέρω παραγόντων.

Χημικὴ κατασκευὴ

Ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν ἡ χημεῖα ἀσχολεῖται νὰ εὔρῃ τὴν σχέσιν, ἣτις ὑπάρχει μεταξὺ τῶν ἰδιοτήτων μιᾶς οὐσίας καὶ τῆς χημικῆς κατασκευῆς τοῦ μορίου αὐτῆς καὶ τοῦτο ἵνα, ἐκτὸς τοῦ θεωρητικοῦ ἐνδιαφέροντος ἐπιτύχῃ—ἀντιστρόφως—τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν οὐσιῶν μὲ ὠρισμένας ἐκ τῶν προτέρων ἰδιότητας. Αἱ προσπάθειαι αὗται ἐστέφθησαν εἰς διάφορα πεδία ὑπὸ μεγάλης ἐπιτυχίας, ὅπως π.χ. εἰς τὰς χρωστικὰς, τὰς ἀρωματικὰς, τὰς φαρμακευτικὰς καὶ ἄλλας οὐσίας. Εἰς τὸ πεδῖον ὁμοῦ τῶν ἐκρηκτικῶν οὐσιῶν ἐλάχιστα ἐπετεύχθησαν ὅσον ἀφορᾷ τὴν σχέσιν, ἣτις ὑπάρχει μεταξὺ χημικῆς κατασκευῆς καὶ ἐκρηκτικότητος.

Ἐὰν ἐξετάσωμεν τὰ πράγματα κάπως βαθύτερον, βλέπομεν ὅτι ἡ ἐκρηκτικότης δὲν εἶναι μία ἰδιότης, ὅπως π.χ. τὸ χρῶμα, δὲν δίδεται δηλαδή μασὶ μὲ τὴν οὐσίαν ὅπως τοῦτο, ἀλλὰ ἀναφαίνεται μόνον ὅταν ἡ οὐσία ἀποσυντεθῇ καὶ δὲν ὑπάρχει πλέον. Εἶναι μὲ ἄλλους λόγους αὐτὸ τοῦτο τὸ φαινόμενον τῆς ἀποσυνθέσεως.

Ὁ τρόπος ὁμοῦ τῆς ἀποσυνθέσεως ἑνὸς σώματος δὲν εἶναι μία σαφὴς ἰδιότης τοῦ σώματος, καθόσον ἐξαρτᾶται ἐκ πλείστων ὄσων ἐξωτερικῶν παραγόντων. Οὕτω μία μικρὰ ποσότης πικρικοῦ ὀξέος καίεται ἡσυχῶς. Ὅταν ὁμοῦ ἡ ποσότης αὐτοῦ εἶναι μεγάλη, ὥστε ἐν σημαντικὸν μέρος αὐτῆς νὰ ὑπερθερμανθῇ καὶ νὰ αὐξήσῃ ἡ πίεσις τῶν σχηματιζομένων ἀερίων, τότε ἐπέρχεται ἔκρηξις, ὅπως καὶ ὅταν ἡ διέγερσις γίνῃ διὰ μιᾶς ἐναυσματικῆς ἐκρηκτικῆς (πυροκροτητοῦ).

Οἱ δύο οὗτοι τρόποι ἀποσυνθέσεως εἶναι τελείως διαφορετικοί, χαρακτηριζόμενοι κυρίως ὑπὸ τῆς μεγάλης διαφορᾶς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως. Ἐπομένως εἶναι ἀδύνατος ἡ εὔρεσις

ένος απόλυτου χαρακτηρισμοῦ διὰ τὴν ἐκρηκτικότητα, ἐφ' ὅσον αὕτη δὲν εἶναι καθαρὰ ἰδιότης τῶν σωμάτων, ἀλλ' ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ τρόπου τῆς ἀποσυνθέσεως αὐτῶν.

Ἐπίσης ἡ προσπάθεια εὐρέσεως χαρακτηριστικῶν ομάδων ἀποσυντιθεμένων ταχύτατα καὶ ἐκρηκτικῶ τῶ τρόπῳ, ἅμα ὡς ἐπενεργήση ἐπ' αὐτῶν μία ἐξωτερικὴ μικρὰ ἐνέργεια δὲν εἶχεν ἰκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα. Κατὰ τὸν Vant¹ Hoff αἱ κάτωθι ομάδες χαρακτηρίζονται ὑπὸ ἐξαιρετικῆς τάσεως πρὸς ἐκρηκτικὴν ἀποσύνθεσιν.

$O-O, O-Cl, N-Cl, N=O, N=N, N=C$ καὶ $C=C$

Ὁμοίως ὁ Wieland εἶχε διατυπώσει τὴν θεωρίαν, καθ' ἣν ἀναλόγως πρὸς τὰς ὑπαρχούσας εἰς τὰς χρωστικὰς οὐσίας χρωμοφόρους καὶ σὺξοχρώμους ομάδας, ἔδει νὰ ὑπάρχη καὶ εἰς τὸς ἐκρηκτικὰς τοιαύτας ἐκτὸς τῆς ἐκρηξιφόρου ομάδος (explodophore Gruppe) καὶ ἐτέρω τοιαύτη, διευκολύνουσα καὶ ἐπιταχύνουσα τὴν ἀποσύνθεσιν τῆς ἀσταθοῦς ομάδος καὶ μετ' αὐτῆς τοῦ ὄλου μορίου. Ἡ θεωρία ὅμως αὕτη δὲν ἐπεβεβαιώθη ὑπὸ τῶν πραγμάτων. Ἐκ τῶν μέχρι τοῦδε γνωστῶν δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν ὅτι δὲν ἔχει εἰσέτι εὐρεθῆ σχέσις μεταξὺ χημικῆς κατασκευῆς καὶ ἐκρηκτικῆς φύσεως τοῦ μορίου.

Εὐστάθεια.

Εἰς τὰς ἐκρηκτικὰς οὐσίας ὑπὸ τὸν ὄρον «εὐστάθεια», ἐννοοῦμεν τὴν χημικὴν τοιαύτην, τὴν χημικὴν δηλαδὴ ἰσορροπίαν. Ἡ ἔννοια τῆς ἰσορροπίας, μεταφερθεῖσα ἐκ τῆς μηχανικῆς, δηλοῖ τὴν ἰδιότητα μιᾶς χημικῆς συνθέσεως, νὰ μὴ μεταβάλληται συναρτήσῃ τοῦ χρόνου. Αὕτη καλεῖται καὶ θερμοδυναμικὴ ἰσορροπία διαφέρειουσα τελείως τῆς ψευδοῖσορροπίας, ἥτις εἶναι φαινομενικὴ μόνον ἰσορροπία στηριζομένη εἰς τὴν ἐλαχίστην ταχύτητα, μεθ' ἧς τὸ σύστημα χωρεῖ εἰς τὴν πραγματικὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας. Τοιαύτην φαινομενικὴν κατάστασιν ἰσορροπίας παρουσιάζει τὸ μίγμα τοῦ ὕδρογόνου καὶ ὀξυγόνου εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν.

Αἱ ἐκρηκτικαὶ οὐσίαι ἔχουσαι τὴν ἰδιότητα, τῇ ἐπιδράσει ἐξωτερικοῦ τινος αἰτίου νὰ μετατρέπωνται αἰφνιδίως εἰς ἀέρια προϊόντα, προϋποθέτουσιν¹) μίαν κατάστασιν τοῦ συστήματος ἀσταθῆ, δυναμένην εὐκόλως νὰ μεταπέσῃ εἰς τὴν σταθερὰν τοιαύτην. Διότι ἐφ' ὅσον, ἀπὸ θερμοδυναμικῆς ἀπόψεως, ἐν σύστημα θεωρεῖται σταθερόν, ὅταν ἡ ἐλευθέρω ἐνέργεια αὐτοῦ ἰσοῦται τῶ μηδενί ὅταν δηλαδὴ οἰαδήποτε μεταβολῇ προκαλουμένη ὑπὸ ἐξωτερικῆς τινος δυνάμεως παύη ἀφ' ἑαυτῆς, ὅταν παύσῃ καὶ ἡ ἐνέργεια τῆς ἐξωτερικῆς δυνάμεως, εἶναι φυσικὸν αἰ ἐκρηκτικαὶ οὐσίαι, θερμοδυναμικῶς ἐξεταζόμεναι, νὰ θεωροῦνται ἐνώσεις ἀσταθεῖς, ἀφοῦ ἡ εἰς οἰονδήποτε σημεῖον αὐτῶν ἀρχομένη ἀπο-

σύνθεσις μεταδίδεται «ἀφ' ἑαυτῆς» εἰς ὅλην τὴν μάζαν τῶν.

Ἡ ἀστάθεια αὕτη ἐγένετο ἀφορμὴ πλείστων παλαιότερων θεωριῶν, ἀναφερομένων καὶ σήμερον ἔτι, καθ' ἃς αἱ ἐκρηκτικαὶ θεωροῦνται συστήματα ἀσταθοῦς μοριακῆς ἰσορροπίας—ὁμοιάζοντα πρὸς κῶνον ἰστάμενον ἐπὶ τῆς κορυφῆς αὐτοῦ¹)—ἡ σώματα με ἐσωτερικὰς τάσεις ὁμοιάζοντα πρὸς ἐν ὑπὸ ἀπόψεωσιν πίεσιν εὐρισκόμενον ἐλαστικὸν σῶμα²). Ἄπασαι αἱ θεωρίαι αὗται εἶναι περιτταί, καθόσον χωρὶς νὰ ἐξηγοῦν τὸν ἐκρηκτικὸν χαρακτηρὰ ὠρισμένων εὐσταθῶν οὐσιῶν (ὅπως ἡ τροτύλη κ. ἄ.), ἀπ' ἐναντίας προκαλοῦν σύγχυσιν καὶ δίδουν ἐσφαλμένας περὶ αὐτῶν εἰκόνας.

Ἡ νεωτέρα θεωρία «περὶ ἐκρηκτικῶν ἀντιδράσεων»—ὡς αὕτη ἐξειλίχθη κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη—ἐξετάζουσα, οὐχὶ ἀπὸ θερμοδυναμικῆς ἀπόψεως, ἀλλὰ ἀπὸ ἀπόψεως «κινητικῆς τῶν ἀντιδράσεων» τὴν ἀστάθειαν τῶν ἐκρηκτικῶν οὐσιῶν, παραδέχεται ταύτην οὐχὶ ὡς μοριακὴν ἀστάθειαν, δηλαδὴ ἰδιότητα τοῦ «μεμονωμένου» μορίου αὐτῶν, ἀλλὰ ἀστάθειαν τοῦ συνόλου τῶν μορίων αὐτῶν. Καίτοι τοῦτο φαίνεται ἐκ πρώτης ὄψεως παράδοξον, ἐν τούτοις εἶναι δυνατὴ ἡ ὑπαρξὶς ἐνός συστήματος ἀσταθοῦς, ἀποτελουμένου ἐκ μορίων σταθερῶν, ὅταν ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ταύτην ἐννοῶμεν μόρια, διὰ τὴν ἀποσύνθεσιν τῶν ὁποίων ἀπαιτεῖται ἐν ἰκανὸν ποσὸν ἐνεργείας. Διὰ τὴν ὑπαρξιν τοιοῦτου συστήματος ἀρκεῖ ἡ κατὰ τὴν ἀποσύνθεσιν τῶν πρώτων μορίων ἐλευθερουμένη ποσότης ἐνεργείας νὰ εἶναι τόση, ὥστε νὰ δύναται νὰ ἐπιφέρῃ ἀνέτως τὴν ἀποσύνθεσιν τῶν γειτονικῶν μορίων.

Ἡ θεωρία αὕτη ἐξηγεῖ ἐπίσης διατί πολλαὶ ἐνώσεις, ὡς τὸ βενζόλιον, ἡ διφαινυλαμίνη κ. ἄ., καίτοι εἶναι ἐνδοθερμικαί, ἐν τούτοις δὲν ὑφίστανται ἐκρηκτικὴν ἀποσύνθεσιν. Ὁ λόγος ἔγκειται ἀκριβῶς εἰς τὸ ὅτι ἡ κατὰ τὴν ἀποσύνθεσιν ἐνός μορίου αὐτῶν ἐκλυομένη ἐνέργεια, δὲν εἶναι ἀρκετὴ ὅπως ἐπιφέρῃ τὴν ἀποσύνθεσιν ἐνός δευτέρου μορίου αὐτῶν.

Κατόπιν τούτων κατὰ τὸν Muraour³), δὲν ὑπάρχει διαφορὰ σταθερότητος μεταξὺ ἐνός ἐκρηκτικοῦ καὶ ἐνός μὴ ἐκρηκτικοῦ μορίου, ἐφ' ὅσον ὑπὸ τὸν ὄρον «μοριακὴ σταθερότης» ἐννοοῦμεν τὴν ποσότητα ἐνεργείας, ἥτις ἀπαιτεῖται διὰ τὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ μορίου. Ἡ ποσότης αὕτη τῆς ἐνεργείας, καλεῖται ὑπ' αὐτοῦ «κρίσιμος ἐνέργεια» ἢ «θερμότης ἐνεργοποιήσεως».

Τὴν ἐνέργειαν ταύτην, προσθέτει, δὲν πρέπει νὰ θεωρῶμεν κατ' ἀνάγκην ἐξαιρετικῶς μικρὰν, προκειμένου περὶ ἐκρηκτικῶν μορίων. Ἄπ' ἐναντίας μάλιστα, αὕτη πολλάκις δύναται νὰ εἶναι πολὺ μεγαλύτερα τῆς ἀπαιτουμένης

¹) H. Ost, Lehrbuch d. chem. Technologie.

²) Voigt z.f.g.S. 1925. 5. 180.

³) Revue Gén. des Sciences T. XLIV No 20, 1933.

¹) Kast, Spreng- und Zündstoffe.

πρός άποσύνθεσιν ένός μη έκρηκτικού μορίου, άδιάφορον άν ή έκ τής άποσυνθέσεως τών έκρηκτικών μορίων έκλυομένη κατόπιν ένέργεια είναι πολύ μεγάλη.

Άλλως τε είναι γνωστών και έκ τής πράξεως ότι υπάρχουν ισχυρότατα έκρηκτικά ούσια, όπως π.χ. τὰ νιτροσώματα, τών όποιων τὰ μόρια είναι σταθερώτατα, ένφ τουναντίον βλέπομεν άλλας πολύ όλιγώτερον έκρηκτικάς, και τοι τὰ μόρια αυτών είναι άσταθέστατα.

Η άποψις ότι αι έκρηκτικά ούσια είναι κατ' άνάγκην άσταθείς ένώσεις εύρισκόμεναι εις έν είδος καταστάσεως άσταθοϋς ίσορροπίας έχει καταρριφθή υπό τοϋ Muraour, φέροντος ως παράδειγμα μίαν καθαυτò έκρηκτικήν ύλην τò τρινιτρομεταξυλόλιον, τò όποϊον ύπερ τούς 200° έξαχνούται χωρίς νά άποσυντεθῆ. ριπτόμενον δέ επί μιās θερμής πλακός—εις 350°—βράζει και έξατμίζεται χωρίς νά έκραγῆ. Τουναντίον όμως έκρήγνυται εύκόλως διά καψυλίου βροντάδους ύδραργύρου, πράγμα όπερ δεικνύει φανερά πόσον ρόλον παίζει ο τρόπος τής διεγέρσεως.

Έτερον παράδειγμα τò όποϊον φέρει ο Muraour είναι τò τοϋ ύδραζωτικού μολύβδου, ο όποϊος και τοι είναι έξ όλων τών έκρηκτικών ή πλέον εύπαθής εις τήν κρούσιν, έν τούτοις, ίνα επέλθη άποσύνθεσις αυτού διά θερμάνσεως, πρέπει νά φθάσῃ τήν θερμοκρασίαν τών 300 περίπου βαθμών, ήτοι μίαν θερμοκρασίαν πολύ μεγαλυτέραν τής θερμοκρασίας εκρήξεως τών περισσοτέρων έκ τών λοιπών έκρηκτικών ούσιών. Επομένως ή εύστάθεια αυτού εις τήν κρούσιν δέν όφείλεται εις άστάθειάν τινα τοϋ μορίου αυτού, αλλά πολύ πιθανώτερον εις μίαν ενεργοποίησιν τήν όποιαν ύφίσταται κατά τήν κρούσιν, διευκολύνουσαν τήν υπό μορφήν άλλύσεων (Kettenmechanismus, Kettenreaktionen) μετάδοσιν τής ένέργειας, ως και εις τόν μικρόν αριθμόν μορίων τών όποιων ή άποσύνθεσις είναι ικανή νά επιφέρῃ τήν άποσύνθεσιν ολοκλήρου τής μάζης αυτού.

Τὰ άνωτέρω παραδείγματα μάς δεικνύουν καθαρά ότι εύστάθεια τοϋ μεμονωμένου μορίου και εύστάθεια τοϋ χημικου συστήματος δέν πρέπει νά θεωρώνται έννοιαι παράλληλοι, ως και ότι ή αναγκαίονσα διά τήν άποσύνθεσιν ένός μορίου ένέργεια είναι τελείως ανεξάρτητος τής ένέργειας, ήν περικλείει τò μόριον (δονητική ένέργεια ή άλλη τοιαύτη) και ή όποία εκλύεται κατά τήν άποσύνθεσιν αυτού¹⁾.

Τò ότι μία μικρά ποσότης ένέργειας (θερμότης, κρούσις, έναισις) είναι εις θέσιν νά έλευ-

θερώσῃ τεράστια ποσά δυνάμεως, τούτο δέν πρέπει νά θεωρηται αντίθετον προς τò πρώτον θερμοδυναμικόν αξίωμα «τὸν νόμον τής διατηρήσεως τής ένεργείας», καθόσον όπως π.χ. κατά τò άνοιγμα ένός διακόπτου ή τής δικλειδος ένός λέβητος δέν είναι ή κίνησις αύτη, ήτις προκαλεῖ τήν εμφάνισιν τής ένεργείας, άλλ' ή ένυπάρχουσα διαφορά δυναμικου ή πιέσεως, ούτω και εις τὰς έκρηκτικάς αντιδράσεις ή ένέργεια ένυπάρχει έντός αυτού τούτου τοϋ μορίου.

Ένδοθερμικότης.

Εἶδομεν άνωτέρω, ότι τò βενζόλιον και ή διφαινυλαμίνη, και τοι είναι ένώσεις ένδοθερμικάι, έν τούτοις στεροϋνται έκρηκτικού χαρακτήρος. Επίσης έκ τής πράξεως γνωρίζομεν ότι ή ένδοθερμική νιτροναφθαλίνη είναι όλιγώτερον έκρηκτική τής λίαν έξωθερμικής νιτρογλυκερίνης.

Επειδή όμως είναι γνωστών επίσης ότι κάθε έξωθερμική αντίδρασις δέν έχει κατ' άνάγκην και έκρηκτικόν χαρακτήρα, διά τούτο καταλήγομεν εις τò συμπέρασμα ότι «μόνον ή ένδοθερμική φύσις ή μόνον ή δυνατότης έξωθερμικής άποσυνθέσεως δέν είναι άρκετά διά νά μάς προείπουν τήν εμφάνισιν έκρηκτικών αντιδράσεων».

Επομένως, εκείνο τò όποϊον, ως είδομεν εις τò προηγούμενον κεφάλαιον, παίζει άποφασιστικόν ρόλον (διά τήν έκρηκτικήν ή μη φύσιν μιὰς αντιδράσεως) είναι, άν ή κατά τήν αντίδρασιν εκλυομένη ποσότης θερμότητος, είναι άρκετή διά νά επιφέρῃ τήν άποσύνθεσιν τών γειτονικών μορίων, με άλλους λόγους τήν ενεργοποίησιν αυτών.

Η εκλυομένη αύτη θερμότης, ή λεγομένη «θερμότης εκρήξεως (Q)» είναι ως γνωστών ίση με τήν διαφοράν τής θερμότητος σχηματισμοϋ τής ένώσεως (Q₁) θετικής ή άρνητικής, από τήν τοιαύτην τών προϊόντων εκρήξεως (Q₂), ήτοι Q = Q₂ - Q₁ (θερμοχημικός νόμος τοϋ Hess). Εάν έκ τών προϊόντων άποσυνθέσεως δέν εκλύεται θερμότης, τότε δύναται νά λάβῃ χώραν έκρηκτική αντίδρασις μόνον όταν ή άποσύνθεσις τής ένώσεως γίνεται υπό εκλυσιν θερμότητος, όταν δηλαδή ή ούσία είναι ένδοθερμική. Τούτο π.χ. συμβαίνει εις τὰ άζίδια (ύδραζωτικός μόλυβδος (Pb N₂) κ.λ.), εις τὰ όποια έχομεν Q = Q₁, καθόσον Q₂ = 0, ή δέ Q₁ εις ταυτα είναι άρνητική.

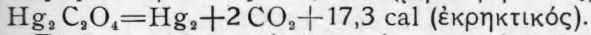
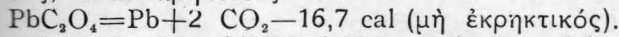
Γενικώς ως βάσις τών έκρηκτικών αντιδράσεων—άπό τής όποιας δέν δύναται νά σκεφθῆ τις νά απομακρυνθῆ—δέον νά θεωρηθῆ ή θετική εκλυσις θερμότητος και ίδίως όσον ή εκλυομένη θερμότης είναι μεγαλυτέρα.

Εάν ή θερμότης αύτη προέρχεται έξ έξωθερμου ή ένδοθερμου άρχικής ένώσεως, μάς είναι άδιάφορον, άρκει ή άποσύνθεσις αύτης νά συνοδεύηται υπό εκλύσεως ένεργείας άνευ τοϋ όποίου έκρηκτική αντίδρασις είναι άδύνατος.

¹⁾ Άλλοτε αι έννοιαι αυται ησαν συγκεχυμεναι. Ο Muraour είναι ο πρώτος, όστις έχώρισε καθαρά τήν έννοιαν τής εύσταθείας τοϋ μορίου, ης μέτρον είναι ή προς άποσύνθεσιν αυτού απαιτουμένη θερμότης, από τήν τής έκρηκτικότητος χαρακτηριζόμενης υπό τής εκλυομένης κατά τήν άποσύνθεσιν ένεργείας.

Τούτο φαίνεται καθαρά εις τὰ όξυαλικά άλλα-
τα τών βαρέων μετάλλων, άτινα είναι τότε μό-
νον έκρηκτικά, όταν ή άποσύνθεσις αυτών γί-
νεται υπό έκλυσιν θερμότητος.

Ούτως ό μόν όξυαλικός μόλυβδος, ώς άπορ-
ροφών κατά την άποσύνθεσίν του θερμότητα
δέν είναι έκρηκτικός, ένφ ό όξυαλικός ύδράργυ-
ρος, ώς άποσυντιθέμενος υπό έκλυσιν θερμότη-
τος, είναι έκρηκτικός :



Τό ότι πολλάκις ένώσεις ισχυρώς ένδοθερ-
μικά (μέ μεγάλην άρνητικήν ένωτικήν θερμό-
τητα), ώς ή νιτροναφθαλίνη (-6,5), τό ύδρο-
κυάνιον (-308), τό χλωροκυάνιον (-320), δέν
είναι, ώς θα άνέμενέ τις, έκρηκτικά, άποδίδε-
ται υπό του Voigt εις ειδικήν κατάταξιν και
σύνδεσμον μεταξύ τών διαφόρων ατόμων, έξ
ών άποτελοϋνται αι έν λόγω ένώσεις¹⁾.

Έπομένως, ώς είπομεν άνωτέρω, μόνον ό
ένδοθερμικός χαρακτήρ μιās ένώσεως δέν συνε-
πάγεται κατ' άνάγκην έκρηκτικής ιδιότητος.

Χαρακτηριστικά και τύποι έκρηκτικών άντιδράσεων.

Έκ τής προόδου τών έρευνών επί τών έκρη-
κτικών άντιδράσεων προκύπτουν τά έξής κύρια
χαρακτηριστικά αυτών.

1) Μεγίστη ταχύτης άντιδράσεως, δυναμένη
νά λάβη άμέσως τιμάς τεραστίας.

2) Τό πλάτος τής ζώνης έντός τής όποίας ή
ταχύτης άντιδράσεως λαμβάνει την μεγίστην
αύτης τιμήν είναι έλάχιστον.

3) Λόγω τών μεγίστων τούτων ταχυτήτων,
αι έκρηκτικά άντιδράσεις θεωροϋνται πρακτι-
κώς άδιαβατικά.

Όσον άφορά τούς τύπους τών έκρηκτικών
άντιδράσεων, οι κυριώτεροι τούτων είναι δύο :

1) Η άποσύνθεσις μιās ένώσεως, μέ άλ-
λους λόγους ή καταστροφή του μοριακού αύτης
οίκοδομήματος. Αύτη φυσικά λαμβάνει χώραν
έκρηκτικῶ τῶ τρόπῳ εις ένδοθερμικάς μόνον έν-
ώσεις, όπως π.χ. τό άκετυλένιον, τά όζονίδια,
τά άζίδια τών βαρέων μετάλλων, κ.λ. Ό τύ-
πος ούτος έκρηκτικής άντιδράσεως είναι ό ά-
πλούστερος και παρουσιάζεται εις περιωρισμέ-
νον σχετικῶς αριθμόν ένώσεων.

2) Η ταχίστη καύσις, ήτοι ή ένωσις τών
καυσίμων στοιχείων μετά τών καυσιγόνων τοι-
ούτων. Χαρακτηριστικός τύπος τών τοιούτων
άντιδράσεων είναι ή ένωσις του κατ' έξοχήν
καυσιγόνου στοιχείου, του όξυγόνου, μετά τών
καυσίμων στοιχείων ώς του ύδρογόνου, άνθρα-
κος, θείου κ.λ.

Έκτός του όξυγόνου, τά άλογόνα, τό θείον

¹⁾ Μία δι' άκτίνων Röntgen διερεύνησις, πρόσ
καθορισμόν τής έσωτερικής κατασκευής του μορίου
των, θα έλυεν ίσως πολλά ζητήματα σχετικά μέ την
φύσιν τών έκρηκτικών άντιδράσεων, ώς και την κα-
τασκευήν του μορίου τών έκρηκτικών ούσιών.

και τό άζωτον άκόμη, δύνανται νά παιζουν τον
ρόλον καυσιγόνων έναντι άλλων ήλεκτροθετι-
κών στοιχείων και ιδίως του ύδρογόνου, ούτως
ώστε αι ένώσεις αυτών νά θεωροϋνται καταχρη-
στικῶς ώς καύσεις, έφ' όσον παρουσιάζουν τον
αυτόν χαρακτήρα, όπως π.χ. ή έκρηκτική ένω-
σις χλωρίου και ύδρογόνου (H+Cl).

Έκρηκτικές άντιδράσεις του δευτέρου τύ-
που δύνανται νά δώσουν εκτός τών στοιχείων
αυτών καθ' έαυτών ένώσεις, περιέχουσαι τά
στοιχεία ταύτα, είτε έξωθερμικά είτε ένδοθερ-
μικά, όποτε εις την δευτέραν περίπτωσην έχο-
μεν συνδυασμόν τών δύο άνωτέρω τύπων έκρη-
κτικών άντιδράσεων. Πάντως εις άμφοτέρους
τούς τύπους έχομεν έκλυσιν θερμότητος, ήτις έ-
πιταχύνει την αντίδρασιν, λόγω ένεργοποιήσεως
τών μορίων, μετά τής αύξήσεως τής θερμοκρα-
σίας.

Ένεργοποιήσις.

Η παρεχομένη εις έν σώμα υπό μορφήν
θερμότητος ένεργεια δέν κατανέμεται έξ ίσου
εις όλα τά μόρια αυτού. Ισχύει δηλαδή και έν-
ταύθα ή κατανομή Maxwell, τών ποσών ένερ-
γείας, την όποιαν κατέχουν τά διάφορα μόρια,
εις χρονικήν τινα στιγμήν, κυμαινομένων μετα-
ξύ εύρυτάτων όρίων. Μέ άλλους λόγους έχο-
μεν συγχρόνως θερμότερα και ψυχρότερα μό-
ρια, τών μορίων άτινα κατέχουν μιαν μεγαλυ-
τέραν τής μέσης ένεργειαν καλουμένων «ένερ-
γών».

Τό ποσοστόν τών μορίων, τών όποιων ή
ένεργεια φθάνει ή ύπερβαίνει έν ώρισμένον ό-
ριον E, είναι ώς εικός μικρότερον, όσον τό ό-
ριον τούτο E είναι ύψηλότερον, αύξάνει δέ τα-
χέως μετά τής θερμοκρασίας. Έάν παραστή-
σωμεν δια N τον όλον αριθμόν τών μορίων και
δια N₁ τον αριθμόν τών μορίων, άτινα κατέχουν
τούλάχιστον την ένεργειαν E, ή σχέσις ήτις
ισχύει μεταξύ τών αριθμών τούτων είναι κατά
τον Arrhenius ή κάτωθι :

$$\frac{N_1}{N} = e^{-\frac{E}{RT}}$$

(Η παράστασις $e^{-\frac{E}{RT}}$ εκφράζει την πιθανό-
τητα νά συναντήσωμεν μόρια έχοντα την ένερ-
γειαν E. R = σταθερά τών αερίων = 1,985).

Ό Hinshelwood ύπολογίσας επί τη βάσει
του τύπου τούτου εις την θερμοκρασίαν τών
1000° (άπολ. θερμοκρασίαν), τό ποσοστόν τών
μορίων, άτινα κατέχουν μιαν ένεργειαν π. χ.
20.000 θερμ., εύρεν αυτό ίσον πρόσ

$$\frac{N_1}{N} = e^{-\frac{20.000}{1,985 \cdot 1000}} = 0,000045 \text{ ήτοι } 0,0045\%$$

ένφ εις την θερμοκρασίαν τών 2000° θα ίσοϋται,
κατά τον ίδιον, πρόσ

$$\frac{N_1}{N} = e^{-\frac{20.000}{1,985 \cdot 2000}} = 0,0067 \text{ ήτοι } 0,67\%$$

Έκ τούτου βλέπομεν ότι εις διπλασιασμόν
τής θερμοκρασίας, σχεδόν 150πλασιάζει τό πο-

σοστόν τών μορίων, ἅτινα ἔχουν ἐνέργειαν 20.000 cal. Ἡ γνῶσις αὕτη τῆς ταχείας αὐξήσεως τοῦ ποσοστοῦ τών ἐνεργῶν μορίων μετὰ τῆς θερμοκρασίας, εἶναι λίαν σπουδαία καὶ δίδει τὴν ἐξήγησιν τῆς αὐξήσεως τῆς ταχύτητος τών χημικῶν ἀντιδράσεων μετὰ τῆς θερμοκρασίας, καθόσον κατὰ τὴν θεωρίαν τῆς ἐνεργοποιήσεως, αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν μόνον μεταξὺ τών ἐνεργῶν μορίων, τών κεκτημένων δηλ. μίαν μεγαλυτέραν τῆς μέσης ἐνέργειαν, τὴν κρίσιμον λεγομένην ἐνέργειαν ἢ θερμότητα ἐνεργοποιήσεως.

Ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως δὲν εἶναι ἡ αὐτὴ δι' ἐκάστην ἀντίδρασιν. Οὕτως ἡ ἀντίδρασις $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, ἔχουσα μικρὰν θερμότητα ἐνεργοποιήσεως λαμβάνει χώραν καὶ εἰς χαμηλὰς εἰσέτι θερμοκρασίας κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦτον ταχέως. Τούναντίον ἡ ἀντίδρασις $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ἔχουσα μεγάλην θερμότητα ἐνεργοποιήσεως λαμβάνει χώραν ἐξαιρετικὰ βραδέως εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν, καθόσον τὸ ποσοστόν τών μορίων, ἅτινα συγκρουόμενα ἀντιδρῶσι χημικῶς εἶναι ἀπειρελάχιστον εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν.

Ἐπομένως καὶ ἐνταῦθα βλέπομεν συστήματα, τὰ ὁποῖα κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτῶν ἐκλύουσι μεγάλας ποσότητας ἐνεργείας ($\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 58.000$ θερμ.), ἢτοι λίαν ἐκρηκτικὰ, νὰ εἶναι πολὺ σταθερώτερα ἄλλων μὴ ἐκρηκτικῶν τοιούτων ($\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{NO}_2 + 13.500$ θερμ.), τὴν διαφορὰν δηλαδὴ πάλιν μεταξὺ εὐσταθείας καὶ ἐκρηκτικότητος.

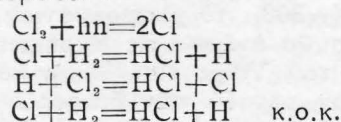
Μεταφέροντες τὴν θεωρίαν τῆς ἐνεργοποιήσεως εἰς τὰς ἐκρηκτικὰς ἀντιδράσεις παρατηροῦμεν, ὅτι ἐνῶ εἰς τὰς κοινὰς ἀντιδράσεις ἀπαιτεῖται συνεχῆς παροχὴ θερμότητος—δηλαδὴ ἐνεργείας—πρὸς ἀποσύνθεσιν π. χ. μιᾶς οὐσίας ἢ τὴν αὐξήσιν τῆς ταχύτητος ἀποσυνθέσεως αὐτῆς, δηλαδὴ πρὸς ἐνεργοποίησιν αὐτῆς, εἰς τὰς ἐκρηκτικὰς τοιαύτας ὑπάρχει μία θερμοκρασία εἰς τὰ πέριξ τῆς ὁποίας ἀρχίζει ζωηροτάτη ἀποσύνθεσις τῆς οὐσίας, ἐνῶ ἡ θερμοκρασία ἀνερχομένη λόγω τῆς ἐκλυομένης ἐνεργείας εἰς μεγάλα ὕψη, ἐπιφέρει ταχέως, ὡς εἴπομεν, τὴν αὐξήσιν τών ἐνεργῶν μορίων καὶ ἐπομένως τὴν ταχύτητα ἀντιδράσεως, προσλαμβάνουσης οὕτως ἐκρηκτικὸν χαρακτήρα.

Ἡ θεωρία τῆς ἐνεργοποιήσεως ἐφαρμοσθεῖσα εἰς τὰς καθαυτὸ ἐκρηκτικὰς ὕλας πρὸς ἐξήγησιν τών μεγάλων ταχυτήτων ἐκρήξεως αὐτῶν (δλόκληρα χιλιόμετρα κατὰ δλ.) καὶ αἱ ὁποῖαι ὑπερβαίνουν κατὰ πολὺ τὴν μέσην μοριακὴν ταχύτητα τών μορίων—διὰ τὴν ἀντίστοιχον θερμοκρασίαν ἐκρήξεως—ἐγένετο ἀφορμὴ τῆς ἀναπτύξεως ὑπὸ τοῦ Lewis τῆς καλουμένης «ἀντιδρασεοκινητικῆς» θεωρίας τῆς ἐκρήξεως, στηριζομένης πάλιν εἰς τὸ φαινόμενον τῆς ἐνεργοποιήσεως, οὐχὶ ὅμως τῆς θερμικῆς, ἀλλὰ τῆς δι' ἄλυσσιδωτῶν ἀντιδράσεων τοιαύτης.

Ἄλυσσιδωταὶ ἀντιδράσεις.

Ὁ μηχανισμὸς τών ἄλυσσιδωτῶν ἀντιδράσεων στηρίζεται ἐπὶ τῆς ὑπὸ τοῦ Nernst δοθείσης ἐξηγήσεως τοῦ τρόπου ἀντιδράσεως χλωρίου καὶ ὕδρογόνου. Κατὰ τὸν Nernst¹⁾ τὸ χλωρίον ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ φωτός—λόγω ἀπορροφήσεως φωτός, λαμβάνει χώραν φωτοχημικὴ ἐνεργοποίησις, ἀνάλογος πρὸς τὴν θερμικὴν τοιαύτην—διασπᾶται εἰς τὰ ἄτομα αὐτοῦ, ἦτοι $\text{Cl}_2 + \text{φῶς} = 2\text{Cl}$. Θέτοντες ἀντὶ «φῶς» τὴν τιμὴν ἐνὸς φωτονίου ἔχομεν $\text{Cl}_2 + h\nu = 2\text{Cl}$ ²⁾.

Τὰ σχηματιζόμενα ἄτομα χλωρίου δίδουν περαιτέρω μετὰ τοῦ ὕδρογόνου τὴν ἐξῆς ἄλυσσιδωτὴν ἀντίδρασιν :



Εἰς ἐκάστην τών ἀντιδράσεων τούτων ἐλευθεροῦται ἐνέργεια κατανενομένη ἐξ ἴσου εἰς τοὺς βαθμοὺς ἐλευθερίας τών προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως. Εἰς ἕκαστον δὲ μέλος τῆς ἀλύσσοι συσσωρεύεται ἡ ἐνέργεια τών ἀτόμων, τὰ ὁποῖα σχηματίζονται κατὰ τὰς ἀντιδράσεις ἀνερχομένη ταχέως εἰς ἕν σταθερὸν μέγιστον.

Εἰς τὰ ἐνεργὰ λοιπὸν ταῦτα ἄτομα, τὰ παραγόμενα διὰ τοῦ μηχανισμοῦ τών ἄλυσσιδωτῶν ἀντιδράσεων, ἀποδίδει ὁ Lewis τὴν μετὰ τήσεως μεγάλης ταχύτητος μετάδοσιν ὠρισμένων ἐκρηκτικῶν ἀντιδράσεων.

Οὕτως εἰς τὸ μίγμα χλωρίου-ὕδρογόνου, τὸ ἄτομον τοῦ χλωρίου, εἰς τὸ ὁποῖον ὁ Lewis ἀποδίδει τὸν ρόλον τοῦ φορέως τῆς ἀντιδράσεως ἀπὸ στιβάδος εἰς στιβάδα, ἀποκτᾷ μίαν μεγίστην τιμὴν ἐνεργείας ἀνερχομένην εἰς 13.235 θερμ. κατὰ γραμμάριον. Ἡ τιμὴ αὕτη ἀντιστοιχεῖ πρὸς μίαν ταχύτητα τοῦ ἀτόμου 1763 μέτρων κατὰ δλ., μὲ ἢν ταχύτητα ἔδει κατὰ τὰ ἀνωτέρω νὰ μεταδίδηται καὶ ἡ ἀντίδρασις ἀπὸ στιβάδος εἰς στιβάδα. Τῷ ὄντι ἡ ταχύτης αὕτη συμφωνεῖ καταπληκτικῶς μὲ τὴν μετρηθεῖσαν ταχύτητα ἐκρήξεως τοῦ μίγματος χλωρίου-ὕδρογόνου (1766 μ/δλ.).

Διὰ τὸ μίγμα μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος-ὀξυγόνου, ὑπελόγησεν ὁ Lewis, θεωρήσας ὡς φορέα τῆς ἀντιδράσεως τὸ ὀξυγόνον, μίαν ταχύτητα ἐκρήξεως 1140 μ/δλ., ἣτις πάλιν συμφωνεῖ μὲ τὴν μετρηθεῖσαν ὑπὸ τών Berthelot καὶ Dixon τοιαύτην (1135 μ/δλ.). Ὅμοίως εἰς πολλὰς ἄλλας περιπτώσεις εὐρίσκειται μία ἀξία προσοχῆς συμφωνία μεταξὺ ὑπολογισμοῦ καὶ μετρήσεως. Κατόπιν τούτων ὁ Lewis κατέληξεν εἰς τὴν ὑπόθεσιν ὅτι ἡ μεγάλη ταχύτης μετάδοσεως τών ἐκρήξεων εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς μικροσκοπικῆς

¹⁾ J. Elektrochem. 24.325. 1918.

²⁾ Ἐνταῦθα ἰσχύει ὁ νόμος τοῦ φωτοχημικοῦ ἰσοδυναμίου, καίτοι ἔπειτα—λόγω δευτερογενῶν ἀντιδράσεων—ἐξ ἐνὸς φωτονίου σχηματίζονται 100.000 μόρια HCl.

χημικής αντιδράσεως υπό μορφήν αλύσων¹⁾.

Ἐκείνο τὸ ὅποιον δὲν ἱκανοποιεῖ—κατὰ τὸν τὸν ἴδιον τὸν Lewis—εἰς τὴν θεωρίαν ταύτην εἶναι τὸ ὅτι ὑπάρχει μία αὐθαιρεσία εἰς τὴν ἐκλογὴν τοῦ ατόμου ἢ τοῦ μορίου, εἰς τὸ ὅποιον ἀποδίδεται ὁ ρόλος τοῦ φορέως. Οὕτως ἐάν π.χ. εἰς τὸ μίγμα χλωρίου-ὕδρογόνου τὸν ρόλον τοῦ φορέως ἀποδώσωμεν εἰς τὸ ὕδρογόνον, τότε λαμβάνεται μία μεγαλύτερα ταχύτης ἐκρήξεως, μὲ ἄλλους λόγους δὲν ἐξηγεῖται διατί ἡ ταχύτης ἐκρήξεως δὲν ἀντιστοιχεῖ πάντοτε εἰς τὸν ταχύτερον φορέα ἀντιδράσεως, ὅπως ἐνταῦθα τὸ ὕδρογόνον.

Ἐπίσης δὲν ἐξηγούνται ἕτερα τινά, ὅπως π.χ. τὸ γεγονός τῆς αὐξήσεως τῆς ταχύτητος ἐκρήξεως τοῦ μίγματος ὕδρογόνου-ὀξυγόνου τῆ προσθήκη ἡλίου, καὶ ἐλαττώσεως αὐτῆς τῆ προσθήκη ἀργοῦ²⁾.

Ἡ ἀνάγκη τῆς παραδοχῆς ἀλυσσιδωτοῦ μηχανισμοῦ εἰς ὠρισμένας ἐκρηκτικὰς ἀντιδράσεις καταφαίνεται καὶ ἐκ τῶν πειραμάτων ἀποσυνθέσεως ἐκρηκτικῶν οὐσιῶν ἐν τῷ κενῷ, εἰς ἃ προέβη ὁ Schumacher.

Οὗτος παρετήρησεν, ὅτι ὁ ὕδραζωτικός μόλυβδος ἀναφλεγόμενος δι' ἑνὸς πυρακτωμένου σύρματος ἐντὸς ὑψηλοῦ εἰσέτι κενοῦ καὶ εἰς ἐλαχίστην ἀκόμη ποσότητα (0,02 γρ.) ἐκρήγνυται μετὰ καταστρεπτικῶν ἀποτελεσμάτων, ὡς εἶναι ἡ διάτρησις χαλυβδίνης πλακὸς 0,1 χλστμ. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, ὅποτε τὰ προϊόντα ἐκρήξεως διαχέονται εἰς τὸ κενόν, σί δὲ λαμβανόμενα ποσότητες εἶναι ἐλάχισται, μόνον μία δι' ἀλυσσιδωτῶν ἀντιδράσεων ἐνεργοποιήσας καθ' ἣν ἕκαστον ἐνεργοποιήθην μόριον, τὸ ὅποιον λόγῳ ἀποσυνθέσεως ἀποσύρεται τοῦ συστήματος, ἀντικαθίσταται ἀμέσως ὑπὸ ἑνὸς ἢ πλείονων νέων ἐνεργοποιηθέντων τοιούτων (ἀπλαῖ ἢ διακλαδούμεναι ἀλυσσοὶ ἐνεργείας τοῦ Christiansen), δύναται νὰ ἐξηγήσῃ τὴν μεγάλην ταχύτητα ἀντιδράσεως ὡς καὶ τὴν ἄμεσον μετάδοσιν τῆς ἐνεργείας ἀπὸ μορίου εἰς μόριον.

Ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως δὲν πρέπει νὰ συγχέηται μὲ τὴν ταχύτητα ἐκρήξεως, ἥτις εἶναι συνδεδεμένη μὲ τὴν ὑπαρξιν ἑνὸς κύματος, τοῦ λεγομένου ἐκρηκτικοῦ κύματος καὶ ἡ ὁποία εἶ-

ναι σταθερὰ χαρακτηριστικὴ δι' ἑκάστην ἐκρηκτικὴν οὐσίαν, ἀνεξάρτητος τῆς πίεσεως καὶ ἀνεξάρτητος τοῦ τοιούτου ἢ τοιούτου τρόπου, καθ' ὃν γίνεται ἡ μετάδοσις τῆς ἀντιδράσεως (διὰ θερμικῆς π.χ. ἐπιδράσεως τῶν ἀερίων ἢ δι' ἀλυσσιδωτοῦ μηχανισμοῦ).

Ἡ θεωρία τῶν ἀλυσσιδωτῶν ἀντιδράσεων ἐφαρμόζεται τελευταίως ὑπὸ πολλῶν ἐπιστημόνων πρὸς ἐξήγησιν διαφόρων προβλημάτων τοῦ φαινομένου τῆς ἐκρήξεως. Ὁ Andrew¹⁾ μάλιστα ἔχει διατυπώσῃ μίαν ἀλυσσιδωτὴν θεωρίαν τῆς ἐκρήξεως, καθ' ἣν ἐκρηξις ἐπέρχεται μόνον ὅταν ὑπάρχη εὐκαιρία ἀναπτύξεως ἀλυσσιδωτῶν ἀντιδράσεων καὶ δὴ ὅταν τὸ μήκος τῶν ἀλυσσιδωτῶν ἀντιδράσεων εἶναι ἄπειρον. Τὸ ὅτι ἡ ἐκρηξις δὲν εἶναι ἀπλοῦν θερμικὸν φαινόμενον, τὸ βλέπομεν καὶ ἐκ τῆς πράξεως, ὅποτε ὄλαι αἱ ἐκρηκτικαὶ οὐσίαι θὰ ἔπρεπε νὰ ἐκρήγνυνται διὰ μιᾶς φλογός, ἐν τούτοις αἱ πλείσται ἐκρηκτικαὶ οὐσίαι (πικρικὸν ὀξύτροτύλη κ.λ.) καίονται ἡσυχῶς καὶ μόνον δι' εἰδικῆς διεγέρσεως (πυροκροτητοῦ) ἐκρήγνυνται. Ἐπομένως ἐκτὸς τῆς θερμοκρασίας δέον νὰ ὑπάρχη καὶ ἄλλος τις μηχανισμὸς διευκολύνων τὴν ἀνάπτυξιν τῶν ἐκρηκτικῶν ἀντιδράσεων καὶ εἰς τὸν ὅποιον ὀφείλεται ἡ μεγίστη αὐτῶν ταχύτης.

Ἄριθμὸς μορίων.

Διὰ νὰ σχηματισθῇ ἀλυσσιδωτὴ ἀντίδρασις καὶ δὴ διακλαδουμένη τοιαύτη δὲν εἶναι ἀρκετὴ ἀποσύνθεσις ἑνὸς μόνου μορίου ἀλλὰ περισσοτέρων τοιούτων εἰς τι σημεῖον τῆς οὐσίας. Τοῦτο ἐξάγεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι λίαν ἐκρηκτικαὶ οὐσίαι, ὡς αἱ ἐναυσματικαὶ τοιαῦται, δύναται νὰ ἀποσυντεθῶσι βραδέως ἄνευ ἐκρηκτικῆς ἀντιδράσεως, ὅταν ἡ θερμοκρασία τηρεῖται εἰς χαμηλὰ ἐπίπεδα.

Πρὸς ἐξήγησιν αὐτοῦ παραδέχονται ὅτι ἡ κατὰ τὴν ἀποσύνθεσιν ἑνὸς μορίου ἐλευθερουμένη ἐνέργεια δὲν εἶναι ἀρκετὴ ὅπως ἐπιφέρῃ τὴν ἀποσύνθεσιν ὀλοκλήρου τῆς μάζης.

Τοῦτο ἐπεβεβαιώθη καὶ πειραματικῶς ὑπὸ τοῦ Muraoui, ἀποδείξαντος ὅτι αἱ προσκρούσεις ἠλεκτρονίων ὑψηλῆς ταχύτητος ἢ ἀκτίνων α τοῦ πολωνίου ἐπὶ λίαν ἐκρηκτικῶν σωμάτων, ὡς τοῦ JN_3 , PbN_6 , Ag_2C_2 κ. ἄ., οὐδεμίαν ἐπιφέρουν ἐκρηξιν, καίτοι κατὰ τὸν βομβαρδισμόν τοῦτον δι' ἠλεκτρονίων τοῦ ὕδραζωτικοῦ μολύβδου καὶ τοῦ ἀργυροκαρβιδίου λαμβάνει χώραν ἀποσύνθεσις μεμονωμένων—κατὰ χρονικὰ διαστήματα—μορίων, ὡς δεικνύει ἡ παρατηρουμένη ἀμάρωσις τῆς οὐσίας.

Τὸ κατώτερον ὄριον τῶν ἀπαιτουμένων ὅπως ἐπέλθῃ ἐκρηξις μορίων ἀπαντᾶται κατὰ τοὺς Garner καὶ Gomm εἰς τὸν ὕδραζωτικὸν μόλυβδον καὶ ἀνέρχεται εἰς τέσσαρα μόρια. Εἰς τὸν μικρὸν λοιπὸν τοῦτον ἀριθμὸν μορίων

¹⁾ Πράγματι ὁ Haber κατῶρθωσε δι' εἰσαγωγῆς ατόμων H νὰ προκαλέσῃ δι' ἀλυσσιδωτῆς ἀντιδράσεως τὴν ἐκρηξιν τοῦ μίγματος ὕδρογόνου-ὀξυγόνου εἰς συνήθη θερμοκρασίαν.

²⁾ Κατὰ τὴν κινητικὴν τῶν ἀντιδράσεων ἡ προσθήκη ἑνὸς σώματος μὴ μετέχοντος εἰς τὴν ἀντίδρασιν—π.χ. ἑνὸς εὐγενοῦς ἀερίου—ἐμποδίζει τὴν διάσπασιν τῶν ἀντιδρώντων χημικῶν μορίων (λόγῳ ἐνεργητικῆς παρεμποδίσσεως). ἀφαιροῦσα τὴν περίσσειαν ἐνεργείας. Ἡ διαφορὰ αὕτη μεταξὺ ἡλίου καὶ ἀργυρῶ θὰ ἠδύνατο, κατὰ τὴν γνώμην μου, νὰ ἀποδοθῇ εἴτε εἰς τὴν μικροτέραν μάζαν τοῦ ἡλίου, ὅπερ ἔνεκα τούτου κινεῖται, ταχύτερον, ὀφιστόμενον πλειοτέρας συγκρούσεις ἀφαιρούσας ἐνέργειαν, εἴτε εἰς τὴν φύσιν τοῦ μορίου αὐτοῦ, ὄντος ἱκανωτέρου ὅπως δεχθῆ τὴν ἐλευθερουμένην ἐνέργειαν.

¹⁾ Ἀνακονώσεις Faraday Society (11-13 Ἀπριλίου 1938).

ἀποδίδεται καὶ ἡ μεγάλη αὐτοῦ εὐπάθεια εἰς τὴν κρούσιν, ἣτις κατὰ τὴν σημερινὴν ἀντίληψιν ἀποτελεῖ ἓνα ἐκ τῶν κυριωτέρων τρόπων ἐνεργοποιήσεως, λόγω εἰδικοῦ κλονισμοῦ ὃν ἐπιφέρει εἰς τὸ μοριακὸν οἰκοδόμημα. (Ἐπὶ τοῦ σημείου τούτου λίαν ἐνδιαφέροντα εἶναι τὰ πειράματα τοῦ Bridgmann¹⁾ ἐπὶ τῆς μεταβολῆς τῆς κατασκευῆς τοῦ κρυστάλλου συνεπείᾳ ὑψηλῶν πιέσεων, ὡς καὶ τὸ φαινόμενον τῆς δι' ἀποτόμου κρούσεως κωνιοποιήσεως σκληροτάτων πετρωμάτων, τῶν ὁποίων οἱ κρύσταλλοι τήκονται μόνον εἰς θερμοκρασίαν χιλιάδων βαθμῶν).

Ἀνακεφαλαίωσις.

Ἐκ τῶν ἐκτεθέντων ἀνωτέρω συνάγονται τὰ ἑξῆς κυριώτερα συμπεράσματα :

1. Αἱ ἐκρηκτικαὶ ἀντιδράσεις λόγω τῆς ἐμφανίσεως ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν, πιέσεων καὶ ταχυτήτων εἶναι εἰσέτι ἀτελῶς γνωσταί.

2. Ἡ θερμοκρασία εἰς ἣν ἡ ἀντίδρασις προσλαμβάνει ἐκρηκτικὸν χαρακτήρα ἔχει περιωρισμένη μόνον σημασίαν, μὴ δυναμένη νὰ θεωρηθῇ ὡς ἀπόλυτον χαρακτηριστικὸν ἑνὸς ἐκρηκτικοῦ συστήματος.

3. Σχέσις μεταξὺ χημικῆς κατασκευῆς καὶ ἐκρηκτικῆς φύσεως δὲν ἔχει εὐρεθῆ μέχρι σήμερον.

4. Ἐκρηκτικότης καὶ ἀστάθεια ἑνὸς συστήματος δὲν πρέπει νὰ θεωρῶνται ὡς ἔννοια παράλληλοι, καθόσον, μέτρον τῆς εὐσταθείας ἑνὸς μορίου εἶναι τὸ πρὸς τῆς ἐνεργείας, ὅπερ ἀπαιτεῖται πρὸς ἀποσύνθεσιν αὐτοῦ. Τὸ ποσὸν ὅμως τοῦτο δὲν εἶναι πάντοτε μικρότερον διὰ τὰ ἐκρηκτικὰ μόρια ἀπὸ τὰ μὴ ἐκρηκτικὰ τοιαῦτα.

5. Ἡ εἷς τινα οὐσίαν παρεχομένη θερμότης δὲν κατανέμεται ἐξ ἴσου εἰς ὅλα τὰ μόρια,

¹⁾ Physical Rev. 2. 1935

ἀλλ' ἀκολουθεῖ τὸν νόμον τῆς κατανομῆς Maxwell. Ὁ δὲ ἀριθμὸς τῶν μορίων, ἅτινα περιλαμβάνουν τὴν ἀπαιτούμενην πρὸς ἀποσύνθεσιν ἐνέργειαν καὶ ἐπομένως ἡ ταχύτης ἀποσύνθεσεως αὐξάνει ἐξαιρετικὰ ταχέως μετὰ τῆς θερμοκρασίας. (Τοῦτο ἰσχύει δι' ἐκρηκτικὰς καὶ μὴ ἀντιδράσεις).

6. Ἡ ἐνδοθερμικὴ φύσις τῆς οὐσίας ἢ ὁ ἐξωθερμικὸς χαρακτήρ ἀντιδράσεως δὲν εἶναι ἱκανὰ νὰ μᾶς προείπουν μίαν ἐκρηκτικὴν ἀντίδρασιν.

7. Αἱ ἐκρηκτικαὶ ἀντιδράσεις συνοδεύονται πάντοτε ὑπὸ θετικῆς ἐκλύσεως θερμότητος, πηγῆς θερμοκρῆς ἐνεργοποιήσεως.

8. Ἡ μεγίστη ταχύτης ὀρισμένων ἐκρηκτικῶν ἀντιδράσεων δὲν εἶναι ἀπλῶς θερμοκρῶν φαινόμενον, ἀλλ' ἀποτέλεσμα σχηματισμοῦ ἀλυσιδωτῶν ἀντιδράσεων εἰς τὰς ὁποίας ὀφείλεται ἡ παραγωγή ἐναλλάξ ἐνεργῶν μορίων.

9. Διὰ νὰ ἐπέλθῃ ἐκρηκτικὴ ἀντίδρασις δὲν εἶναι ἀρκετὴ ἡ ἀποσύνθεσις ἑνὸς μόνου μορίου, ἀλλὰ περισσοτέρων τοιούτων συγχρόνως.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Δ. Χόνδρον, Μαθήματα Φυσικῆς (1932). — (2) Γ. Καργακούννη, Φυσικοχημεία (1937). — (3) A. Schmidt, Zeitschrift f. ges. S. u. Sprengstoffwesen (1932, 1935, 1936, 1938). — (4) Dr. Langhans, Zeitschrift f. ges. S. u. Sprengstoffwesen (1930). — (5) H. Muraour, Rénue générale des Sciences T.XLIV 20 (1933). — (6) Veuin, Burlot, Lécorché, Les explosifs. Paris (1932). — (7) H. Kast, Spreng u. Zündstoffe. Berlin (1920). — (8) M. Patry, Combustion et Détonation. Paris (1933). — (9) M. Pretre, Mémorial des Poudres (1935, 1937). — (10) W. Garner Ἀνακοινώσεις εἰς Faraday-Society. Angewandte Chemie (1938). — (11) W. Taylor, Ἀνακοινώσεις εἰς Faraday-Society. Angewandte Chemie (1938). — (12) H. Muraour, Ἀνακοινώσεις εἰς Faraday-Society. Angewandte Chemie (1938).

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Τὰ ὑπολείμματα τῆς ἐλαιουργίας τοῦ καπνοσπόρου ὡς τροφή τῶν ζώων. Ὑπὸ Δημ. Α. Σουλίδου. Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 14, Ἰανουάριος 1939.

Ὁ συγγραφεὺς ἐμελέτησε τὰ ὑπολείμματα τῆς ἐλαιουργίας τοῦ καπνοσπόρου τὰ προερχόμενα ἐκ πιέσεως (πλακοῦντες) καὶ ἐκχυλίσεως (ἄλευρον) μὲ ἀντικειμενικὸν σκοπὸν τὴν ἀπόδειξιν τῆς δυνατότητος ἐπωφελοῦς χρησιμοποίησεως αὐτῶν ὡς τροφῆς τῶν ζώων, δεδομένου ὅτι ἡ διάθεσις τῶν ὑπολειμμάτων τούτων, ἅτινα φθάνουν τὰ 70% τοῦ πρὸς βιομηχανευσιν σπόρου, θέλει μεγάλως βοηθήσει τὴν διάδοσιν τῆς ἐκμεταλλεύσεως αὐτοῦ. Τὰ μελετηθέντα δείγματα ἦσαν τῶν ἔσοδειῶν 1936 καὶ 1937.

Πρὸς ἔλεγχον τῆς ὑπάρξεως νικοτίνης ἐχρησιμοποίησε τὴν ἐξαιρετικῶς εὐαίσθητον ἀντίδρασιν (1:40.000) τοῦ φωσφορομολυβδαινικοῦ δξέος (κατὰ τὴν μέθοδον Stas), ἣτις ἀπέβη ἐπὶ τῶν ἐξετασθέντων 15

δειγμάτων πλακούντων καὶ 30 δειγμάτων ἀλεύρων, σαφῶς ἀρνητικῆ. Παραλλήλως, πρὸς ἔλεγχον τῶν ἀποτελεσμάτων, ἐγένετο διὰ τῆς αὐτῆς μεθόδου ἀνίχνευσις νικοτίνης, ἐπὶ δειγμάτων ἐμποτισθέντων δι' ἀραιοτάτης διαλύσεως αὐτῆς, ἀποβάσα πάντοτε θετικῆ. Ὁ συγγραφεὺς ἐξάγει τὸ συμπέρασμα ὅτι ἀποκλείεται ἀπολύτως ἢ εἰς τὰ ὑπολείμματα παρουσία ἔστω καὶ ἰχνῶν ἀκόμη νικοτίνης, διότι ἐκδιώκεται αὕτη κατὰ τὴν κατεργασίαν τοῦ καπνοσπόρου, τὸσον τὴν διὰ πιέσεως ὅσον καὶ τὴν δι' ἐκχυλίσεως, συνεπείᾳ ὀρισμένων διεργασιῶν καὶ ἰδίως τῆς ὑψώσεως τῆς θερμοκρασίας.

Ἡ ἀπόδειξις τῆς παντελοῦς ἐλλείψεως νικοτίνης εἰς τὰ ὑπολείμματα τοῦ καπνοσπόρου διαλύει ὀριστικῶς τὴν ἐπικρατοῦσαν ἀδικαιολόγητον προκτάληψιν περὶ βλαπτικότητος αὐτῶν, συνεπείᾳ τῆς ὁποίας δὲν κατέστη δυνατὴ μέχρι τοῦδε ἡ διάθεσις τῶν ὡς τροφῆς τῶν ζώων.

Φθόριον. Οί Moles καί Teral καθώρισαν ἐκ νέου τὰς πυκνότητος τοῦ φθοριούχου πυριτίου ὑπὸ διαφόρους πιέσεις καί εἶδρον ὡς ἀτομικὸν βάρους τοῦ F1 19.005.

Ρουβίδιον. Ὁ Brewer ἐργασθεὶς διὰ φασματοσκοπίου μάζης εἶδρον ὡς ἀτομικὸν βάρους 85.456.

Ρουθίνιον. Δι' ἀναλύσεως συμπλόκου χλωριούχου ἐνώσεως τοῦ Ru οἱ Gleu καί Rehm εἶδρον ἀτομικὸν βάρους αὐτοῦ 101.08.

Νεοδύμιον. Δι' ἀναλόγου πρὸς τὴν ἐφαρμοσθεῖσαν εἰς τὸν P μέθοδον οἱ Hönigschmidt καί Wittner εἶδρον ἀτομικὸν βάρους τοῦ Nd 144.273.

Εὐρώπιον. Ἡ ἀνάλυσις τῆς χλωριούχου ἐνώσεως αὐτοῦ ἔδωκεν εἰς τοὺς Baxter καί Tnemmler ἀτομικὸν βάρους τοῦ Eu 151.963, ἐνῶ ὁ Karfenberger εἶδρον 151.902 ἡ εὐρεθεῖσα διαφορά ὀφείλεται πιθανῶς εἰς προσμίξεις.

Λουτέκιον. Οἱ Hönigschmidt καί Wittner εἶδρον ἀτομικὸν βάρους αὐτοῦ 174.96, ὅπερ γίνεται 174.98 ἔάν γίνῃ διόρθωσις λόγῳ τῆς παρουσίας ὑττερβίου.

Μόλυβδος. Οἱ Baxter καί Kelley παρέβαλον τὸν Pb ἐκ τῶν μεταλλευμάτων τοῦ St. Joachimstal πρὸς τὸν κερουσίτην, εἶδρον δὲ ὡς τιμὰς 206,500 καί 207.212.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Περιεκτικότητα εἰς ὠὰ τῶν παγωτῶν καὶ ἄλλων θρεπτικῶν προϊόντων. Ὑπὸ L. Dessirier. Ann. d. Fals. et d. Fraudes 31, 359-60, 464 (1938).

Ἡ μέθοδος βασιζέται εἰς τὸν χρωματομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ ὀργανικοῦ φωσφόρου τοῦ περιεχομένου εἰς τὸν κρόκον τοῦ ὠοῦ. Τὸ ποσὸν τοῦ ὀργανικοῦ φωσφόρου τοῦ ἐνεχομένου εἰς τὸ γάλα λαμβάνεται ὁμοίως ὑπ' ὄψιν. Κατὰ σειρὰν ἐκτελεῖται ὁ ἀποχωρισμὸς τῶν λεκιθινῶν κατὰ τὴν μέθοδον Röse-Gottlieb, ἐνθα ἡ ἀμμωνία διαλύουσα τὰς λευκωματοειδεῖς οὐσίας ἐλευθερώνει τὰς λεκιθίνας αἷτινες ἐν συνεχεῖα διαλύονται εἰς μίγμα οἰνοπνεύματος καὶ πετρελ. αἰθέρος, σαπωνοποιεῖται τὸ ξηρὸν ὑπόλειμμα, τὸ ὁποῖον περιέχει καὶ λίπος τοῦ γάλακτος κατὰ τὸ $\frac{1}{3}$ περίπου, διὰ N/2 οἰνοπνευματικῆς διαλύσεως KOH, καὶ καταστρέφονται αἱ ὀργανικαὶ οὐσῖαι ἐντὸς ἀργυρᾶς κάψης ἐπὶ ἀμμολούτρου. Ἡ ἀπανθρακωμένη μάζα ἐκπλύνεται δι' ὕδατος ζέοντος, διηθεῖται, ἐξουδετεροῦται τὸ διήθημα διὰ N/1 HSO₄ καὶ εἶτα ἐκτελεῖται χρωματομετρικὸς προσδιορισμὸς διὰ τῆς μεθόδου Bell - Doisy τῆς χρησιμοποιουμένης διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ φωσφόρου εἰς τὸ αἷμα.

Δοθέντος ὅτι ὁ κρόκος τοῦ ὠοῦ περιέχει 0.35% ὀργανικοῦ φωσφόρου καὶ τὸ γάλα 0.025 κατὰ λίτρον, εἶναι εὐκόλον νὰ ὑπολογισθῇ κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν τὸ ποσὸν τούτων εἰς τὰ παγωτὰ κ. λ. συναφῆ τρόφιμα.

Θ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

Ὁ τύπος τοῦ Fleischman εἰς τὴν ἀνάλυσιν τοῦ γάλακτος. Ὑπὸ M. Pien. Ann. d. Fals. et d. Fraudes 31, 359 - 60 (1938).

Τὸ βασικὸν σημεῖον τοῦ τύπου Fleischman στη-

ρίζεται ἐπὶ τοῦ ἀκριβοῦς προσδιορισμοῦ τῆς πυκνότητος τοῦ καθυροῦ λίπους καὶ τῆς στερεᾶς μὴ λιπαρᾶς οὐσίας.

Ἐπανελημμένοι πειραματισμοὶ τοῦ συγγραφέως ἀπέδειξαν ὅτι ὡς εἰδικὸν βάρους τῆς καθαρᾶς λιπαρᾶς οὐσίας τοῦ γάλακτος ἐσφαλμένως θεωρεῖται γενικῶς ὁ ἀριθμὸς 0.930, διότι ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν λιπαρὰν οὐσίαν τοῦ βουτύρου, τὸ ὁποῖον ὑποτίθεται ὅτι ἔχει ὑποστῆ τὴν γαλακτικὴν ζύμωσιν.

Ὁ ἀκριβὴς ἀριθμὸς ὁ ἀντιστοιχῶν εἰς τὸ εἰδικὸν βάρους τῆς λιπαρᾶς οὐσίας τοῦ νωποῦ γάλακτος εἶναι 0.915.

Ἀντιθέτως εὐρέθῃ ὀρθῇ καὶ ὑπὸ τοῦ συγγραφέως ἢ ἄποψις τοῦ Fleischman ὑπολογίζοντος τὸ εἰδικὸν βάρους τοῦ μὴ λιπαροῦ στερεοῦ ὑπολείμματος εἰς 1.600.

Συνεπεία τῶν παράτηρήσεων αὐτῶν καὶ τῆς προτεινομένης διορθώσεως, τὸ λάθος τοῦ ὑπολογισμοῦ γίνεται 3 - 10 φορὰς μικρότερον.

Θ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

Παράδειγμα δηλητηριάδους τυροῦ. Ὑπὸ Schaedt. Zent. Bakt. Parasitenk. 1 Abt. Orig. 143, 67-9 (1938).

Ὑπὸ τοῦ συγγραφέως ἀναφέρεται ὅτι ἐμελετήθη δείγμα τυροῦ Limberger καὶ ὅτι ἀπεμονώθη κολλοβακτηρίδιον ὅπερ ὑπῆρξεν ἡ πηγή τοῦ μεταβολικοῦ σχηματισμοῦ τοξικῶν προϊόντων.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Νέα μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ εὐρικοῦ ὀξέος εἰς τὸ αἷμα. Ὑπὸ R. Machtou. Bull. Biol. Pharmaciens, 40, 61-63 (1938). — Ann. de Chim. anal. 21, 3, 69 (1939).

Εἰς 1 κ.έκ. αἵματος ἀπολευκωματοθέντος διὰ CCl₃COOH μετρηθὲν ἀκριβῶς προστίθενται 5 κ.έκ. H₂O, 1 σταγὼν φαινολοφθαλείνης καὶ N/10 διαλ. NaOH μέχρι μονίμου ροδίνης χρώσεως. Ἔστω δὲ n ὁ ἀριθμὸς τῶν χρησιμοποιηθέντων κ.έκ. Ὁμοίως κατεργάζεται 1 κ.έκ. διαλ. φωσφορομολυβδαινικοῦ ἀντιδραστηρίου 5%, ἔστω δὲ n' ὁ ἀριθμὸς τῶν κ.έκ. τοῦ N/10 NaOH. Τέλος κατεργάζεται ὁμοίως 1 κ.έκ. διαλύματος οὐρικοῦ ὀξέος 0.025% καὶ ἔστω n'' τὰ κ.έκ. τοῦ N/10 NaOH. Ἀκολουθῶς εἰς δύο ὀγκομετρικὰς φιάλας τῶν 15 κ.έκ. φέρονται εἰς μὲν τὴν πρώτην 5 κ.έκ. τοῦ διηθήματος τοῦ κατεργάσματος τοῦ αἵματος διὰ CCl₃COOH, μετὰ $\left(\frac{n+n'}{2} - 0,2\right)$ κ.έκ. διαλ. N/1 NaOH καὶ 5 κ.έκ. διαλ. φωσφορομολυβδαινικοῦ ἀντιδραστηρίου, εἰς δὲ τὴν ἑτέραν φέρονται 5 κ.έκ. τοῦ συγκριτικοῦ διαλ. τοῦ οὐρικοῦ ὀξέος μετὰ $\left(\frac{n'+n''}{2} - 0,2\right)$ κ.έκ. N/1 NaOH καὶ 5 κ.έκ. φωσφορομολυβδαινικοῦ ἀντιδραστηρίου, συμπληροῦται δὲ τὸ περιεχόμενον ἀμφοτέρων τῶν φιαλῶν μέχρι τῆς γραμμῆς δι' H₂O. Τέλος γίνεται ἐξέτασις τῶν δύο ὑγρῶν εἰς χρωματόμετρον διὰ φωτὸς διηθηθέντος διὰ φιάλης 1 L. περιεχούσης ὕδωρ κεχρωσμένον διὰ 5 κ.έκ. κεκορ. διαλ. πικρικοῦ ὀξέος.

Ἐάν εἶναι h τὸ ὕψος τοῦ συγκριτικοῦ ὕγρου καὶ h' τοῦ κατεργάσματος τοῦ ὀρου πρὸς ἐπίτευξιν ὁμοίων

χρώσεων, ή περιεκτικότης εις ουρικών δεξυ θα είναι
 $\frac{h'}{h} \times 0,05$.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Συνθετικά λιπαρά οξέα δια την παρασκευην σάπωνων. Nouvelles de la Chimie. Φεβρουάριος 1939.

Πρός μείωσιν της εισαγωγής λιπαρών ύλων προς παρασκευην σάπωνος εν Γερμανία, ήρχισαν την παρασκευην συνθετικων λιπαρων οξέων με πρώτην ύλην την παραφφίνην.

Η εργασία γίνεται εις δύο φάσεις :

Κατά την πρώτην φάσιν διαβιβάζεται, επί 10 ώω 30 ώρας, δια της ύργας παραφφίνης άήρ, εις θερμοκρασίαν μεταξυ 90° και 160° C. Η επιτυχία της αντιδράσεως εξαρτάται από το είδος του καταλύτου, την θερμοκρασίαν, το ποσόν και την κατανομήν του άέρος, και το σταμάτημα της οξειδώσεως εις την κατάλληλον στιγμήν.

Κατά την δευτέραν φάσιν το προϊόν της οξειδώσεως απομακρύνεται δια πλύσεως τη βοηθεία διαλύτου. Κατεργάζονται είτα το προϊόν δια άλλυκαλιρρύματος, οτε απαλλάσσεται τουτο των ουσιων αι όποιαι δέν μετετρέπησαν εις οξέα.

Ούτω κατέληξαν να κατασκευάσουν διάφορα είδη σάπωνος.

Επί τη εύκαιρία δέον να σημειωθή ότι αι πρώται απόπειραι επιτεύεως λιπαρων οξέων δι' οξειδώσεως της παραφφίνης ανάγονται εις το 1884. Επανελήφθησαν τω 1921, τω δέ 1928 επέτυχον εν Γερμανία την παρασκευην πολλων τόννων λιπαρων οξέων εκ παραφφίνης λιγνίτου.

Κατά το 1931 ή I. G. και ή Standard Oil Company ίδρυσαν από κοινου εις τας Ηνωμένας Πολιτείας της Αμερικης εργοστάσιον έτησίως παραγωγής 1000 τόννων λιπαρων οξέων, με πρώτην ύλην την παραφφίνην του πετρελαίου.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Ανίχνευσις εξηυγενισμένου πυρηνελαίου. Υπό G. Dorta. Olii Minerali, 18, 5, 67-69 (1938).

Η ανίχνευσις επιτυγχάνεται δια της εξετάσεως των φυσικοχημικων σταθερων των άσαπωνοποιητων των περιεχομένων εν τω ελαίω, και συγκεκριμένως του ποσου των άσαπωνοποιητων, της οξύτητος, της θερμοκρασίας, καθ' ήν ταυτα άρχονται να θολοϋνται (σημειον θολώσεως), ώς και του σημείου πήξεως.

Το εξηυγενισμένον ελαιόλαδον, το ληφθέν δια πίεσεως, έχει 0,7 έως 1% άσαπωνοποίητα, τα όποια εις τους 25-26° παρουσιάζουν μίαν ελαφράν γαλάκτωσιν, χωρίς εν τούτοις να θολοϋνται, πηγνυνται δέ εις τους 20-29°.

Το εξηυγενισμένον πυρηνέλαιον, προερχόμενον εξ εκχυλίσεως, έχει 1,7 έως 2% άσαπωνοποίητα, των όποιων το σημειον θολώσεως, ώς και το της πήξεως, είναι πολύ ύψηλότερα, 40° έως 44°.

Μίγμα ελαιολάδου και πυρηνελαίου θα περιέχη έπομένως άσαπωνοποίητα, των όποιων αι τιμαι θα εύρίσκωνται μεταξυ των ως άνω εκτεθέντων όριων.

Ούτω δέ καθίσταται δυνατός ο κατά προσέγγισιν υπολογισμός της αναλογίας του μίγματος.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Το εκχύλισμα των οίνων. Υπό M. Percher. Ann. d. Fals. et d. Fraudes 31, 359-60, 468 (1938).

Κατά την διεθνή σύμβασιν της Ρώμης (1935), το εκχύλισμα του οίνου προσδιορίζεται δια της πυκνομετρήσεως τούτου και του οίνοπνευματούχου άποστάγματος εις 15° και άναγράφεται ο τύπος ο χρησιμοποιηθείς δια τον υπολογισμόν (Ackermann, Houdart, Dujardin-Salleron, Roussopoulos).

Ο συγγραφεύς έμελέτησε τας διαφόρους μεθόδους και εκ τούτων άποκρούει την του οίνοβαρομέτρου Dujardin-Salleron λόγω των γενικων λαθων του όργάνου, ώς και την μέθοδον Houdart λόγω του έσφαλμένου του συντελεστου 2,062, ο όποιος κατά τους γενομένους πειραματισμούς του ποικίλλει από 2,591 μέχρι 1,079, ο δέ μέσος όρος 2,198 άφίσταται πολύ του προταθέντος υπό του Houdart. Μελετήσας εν συνεχεία την έπίσημον μέθοδον (την και εν Έλλάδι έπισήμως ίσχύουσαν), εϋρεν ότι μειονεκτεί κατά τουτο, ότι το εκχύλισμα ποικίλλει αναλόγως της ύγρότητος του άέρος και εκ των άπωλειων εις γλυκερίνην.

Επειδή θεωρεί την εξηκριβωμένην αυτην άπώλειαν σοβαράν, προέβη εις σειράν πειραματισμων χρησιμοποίησας την μέθοδον δια κενου και επέτυχε την μείωσιν του λάθους, διαπιστώσας ότι ή ακρίβεια του προσδιορισμου είναι τετράκις μεγαλυτέρα από την δια της έπισήμου μεθόδου. Προς τουτο 5 κ.εκ. του οίνου φέρονται εν ύαλίνη κάψη διαμέτρου 75 χλστμ. εντός ξηραντήρος κενου παρουσιάζ H₂SO₄ και το όλον διατηρείται εις την θερμοκρασίαν 50° επί 48 ώρας. Μετά την ψύξιν εισάγεται άήρ προηγουμένως στεγνωθείς δια CaCl₂.

Θ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

Το χιονώδες στερεόν διοξειδίου του άνθρακος εις την άρτοποιίαν. Chimie et Industrie, 41, No 1, σελ. 193.

Εις την Γερμανίαν έγέγοντο πειράματα, δι' ων έπετεύχθη ή διατήρησις του άρτου νωπου, ώς και των ζυμαρικων, επί διάστημα σχετικώς μακρόν, δια της χρησιμοποίησεως του χιονώδους στερεου άνθρακικού οξέος.

Η μέθοδος έγκειται εις την ταχείαν ψύξιν του άρτου εις—25° έως—30° C εντός άτμοσφαιρας διοξειδίου του άνθρακος, οτε ουτος δύναται να διατηρηθή επί πολλας έβδομάδας.

Προς τουτο μετά το ψήσιμον και την ψύξιν εις την θερμοκρασίαν του περιβάλλοντος, ο άρτος τίθεται εντός ειδικου δοχείου, το όποιον φέρει δύο διαμερίσματα άνωθεν του χώρου του διατιθεμένου προς άπόθεσιν του προς συντήρησιν είδους, και εντός των όποιων τίθεται το στερεόν διοξειδίου του άνθρακος.

Το εν των διαμερισμάτων είναι ούτω κατεσκευασμένον, ώστε να επιτρέπη την ταχείαν εξάτμισιν, και έπομένως ο άρτος ή τα ζυμαρικά, να ψυχθωσιν άμέσως, ο δέ άήρ να αντικατασταθή δια του διοξειδίου του άνθρακος. Το άλλο διαμέρισμα χρησιμεύει

εις την διατήρησιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν ἀποθήκευσιν καὶ ἀποφυγὴν τῆς θερμάνσεως διὰ τῶν τοιχωμάτων. Διὰ μακροτέραν συντήρησιν ἀπαιτεῖται ἀνανέωσις τοῦ στερεοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος.

Ὅταν τὰ προϊόντα ἐξαχθῶσιν ἐκ τοῦ δοχείου εἶναι κατεψυγμένα διὰ τοῦτο ἐπαναφέρονται εἰς τὴν κανονικὴν θερμοκρασίαν εἴτε ἀπ' εὐθείας, εἴτε διὰ θερμάνσεως ἐντὸς κλιβάνου.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Κοιτάσματα δισανθρακικοῦ νατρίου ἐν Καλιφορνίᾳ. Nouvelles de la Chimie. Φεβρουάριος 1939.

Περὶ τὰ ἑκατὸν μέτρα ὑπὸ τὴν ἐπιφάνειαν τῆς λίμνης Searles τῆς Καλιφορνίας ἀνεκαλύφθησαν μεγάλα κοιτάσματα δισανθρακικοῦ νατρίου ἐναλλάξ μὲ στρώματα ἀργίλλου. Διὰ πρώτην φοράν τὸ σῶμα τοῦτο εὐρίσκεται ὡς φυσικὸν προϊόν. Πάντως ἐπειδὴ ἡ ἐξαγωγή του θὰ ἐστοίχιζε, ἐπὶ τοῦ παρόντος, περισσότερο, ἢ ὅσον στοιχίζει ἡ βιομηχανικὴ του παραγωγή, δὲν πρόκειται νὰ γίνῃ ἐκμετάλλευσις αὐτῶν τῶν κοιτασμάτων.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Ἄνόργανον χρῶμα καθιστῶν ἀφλεκτα τα ἐκ ξύλου ἀντικείμενα. Nouvelles de la Chimie. Φεβρουάριος 1939.

Κατόπιν ἐρευνῶν τὰ ἐργαστήρια τῶν Imperial Chemical Industries Ltd., κατώρθωσαν νὰ παρασκευάσουν ἀνόργανον χρῶμα, τὸ ὁποῖον ἐπαλειφόμενον ἐφ' ἅπαξ εἰς πάχος 1,5 χιλιοστοῦ ἐπὶ τῶν σανιδωμάτων καθιστᾷ ταῦτα ἀφλεκτα, ἀναχαίτιζον οὕτω τὴν ἐνέργειαν τῶν ἐμπρηστικῶν βομβῶν.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Ὁ ἔλεγχος τῶν συνθετικῶν χρωστικῶν εἰς τὸ ἐργαστήριον. Cuir Techn. 187 (1938).—Collegium No 525, 58-59 (1939).

Αἱ χρωστικαὶ τοῦ ἐμπορίου, ὡς γνωστόν, δὲν εἶναι καθαρὰ προϊόντα, ἀλλ' ἐνέχουν διάφορα μέσα ἀραιώσεως. Αἱ ὀξινὲς χρωστικαὶ περιέχουν κατὰ τὸ πλεῖστον θεικὸν νάτριον, αἱ βασικαὶ δεξτρίνην, αἱ δὲ ἀπ' εὐθείας βάφουσαι χρωστικαὶ περιέχουν ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον χλωριοῦχον νάτριον καὶ σόδα. Διὰ τὸν ἔλεγχον τῶν χρωστικῶν ἀναφέρονται ὑπὸ τοῦ συγγραφέως διάφοροι μέθοδοι ἐλέγχου. Πρὸς καθορισμὸν ἐὰν χρωστικὴ τις εἶναι ὁμοιογενὴς ἢ εἶναι μίγμα πλείονων χρωστικῶν, φέρεται μικρὸν ποσὸν τῆς χρωστικῆς ἐπὶ διυγρυνθέντος διηθητικοῦ χάρτου, ἢ ἐπὶ ὑάλου ὠρολογίου, ὅτε ἐπὶ μὲν τοῦ χάρτου, προκειμένου περὶ μίγματος, παρατηροῦνται δακτύλιοι διαφόρους κεχρωσμένοι, ἐπὶ δὲ τῆς ὑάλου κόκκοι διαφόρου χρώματος. Διὰ τὴν πιστοποίησιν τῆς ταυτότητος τῶν χρωστικῶν ἢ διαλυτότητος των ἀποτελεῖ σπουδαῖον παράγοντα. Αἱ ὀξινὲς χρωστικαὶ καὶ αἱ ἀπ' εὐθείας βάφουσαι χρωστικαὶ εἶναι διαλυταὶ εἰς τὸ ὕδωρ. Αἱ θειοχρωστικαὶ, αἱ χρωστικαὶ τοῦ κάδου καὶ αἱ φυτικαὶ χρωστικαὶ (Pigmentfarben) δὲν διαλύονται εἰς τὸ ὕδωρ. Διὰ τὴν βαφὴν τοῦ δέρματος ἐκτὸς τῶν ὑδατοδιαλυτῶν χρωστικῶν ἐνδιαφέρουν μόνον αἱ θειοχρωστικαὶ. Περαιτέρω ὁ συγγραφεὺς δίδει δι' ἑκά-

στην ὁμάδα χρωστικῶν ἀντιδράσεις ταυτότητος. Αἱ ὀξινὲς χρωστικαὶ καθιζάνουν διὰ τῶν βασικῶν χρωστικῶν, διὰ $BaCl_2$, χρωματίζουν τὸ δέρμα οἰανδῆποτε δέψιν καὶ ἂν ἔχη ὑπόστῃ, ὡς ἐπίσης τὸ ξριον καὶ τὴν μέταξαν, ἐνῶ ἀπ' ἐναντίας δὲν χρωματίζουν τὰς φυτικὰς ἴνας.

Αἱ βασικαὶ χρωστικαὶ καθιζάνουν διὰ τῶν καυστικῶν ἀλκάλων, διὰ τῶν ὀξίνων χρωστικῶν, διὰ ταννίνης καὶ ὀξικοῦ νατρίου, ὡς καὶ διὰ πικρικοῦ ὀξέος καὶ ὀξικοῦ νατρίου, χρωματίζουν μόνον τὰ δέρματα ἅτινα ὑπέστησαν δέψιν διὰ φυτικῶν ἐκχυλισμάτων, ὡς ἐπίσης τὸ ξριον, τὴν μέταξαν, ὡς καὶ τὸν βάμβακα τὸν διαβραχέντα διὰ διαλύματος ταννίνης. Αἱ ἀπ' εὐθείας βάφουσαι χρωστικαὶ καθιζάνουν διὰ βασικῶν χρωστικῶν, διὰ $BaCl_2$, βάφουν τὸ δέρμα, ἐφ' ὅσον ὑπέστη ἐξ ὀλοκλήρου ἢ κατὰ τὸ ἥμισυ δέψιν διὰ χρωμίου, τὸ ξριον, τὴν μέταξαν καὶ ὅλας τὰς φυτικὰς ὑφανσίμους ἴνας, ἐνῶ ἀπ' ἐναντίας δὲν βάφουν τὸ διὰ φυτικῶν ἐκχυλισμάτων δεφὲν δέρμα.

Αἱ θειοχρωστικαὶ διαλύονται εἰς τὸ ὕδωρ προσθήκη Na_2S καὶ βάφουν τὸν βάμβακα.

Εἰς τὴν βυρσοδεψίαν αἱ θειοχρωστικαὶ χρησιμοποιοῦνται πρὸς βαφὴν δερμάτων, ὅταν ἐπιζητήται τὸ χρῶμα των νὰ εἶναι σταθερὸν εἰς τὴν πλῆσιν καὶ τὸ φῶς. Χαρακτηριστικὴ ἀντίδρασις τῶν χρωστικῶν αὐτῶν εἶναι ἡ ἀνάπτυξις H_2S κατὰ τὴν θέρμανσιν διαλυμάτων αὐτῶν μὲ HCl καὶ $SnCl_2$. Διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς ἰσχύος τοῦ χρώματος χρωστικῆς τινος προτείνει ὁ συγγραφεὺς δοκιμαστικὰς βαφὰς ἐν παραλληλισμῷ πρὸς πρότυπον δείγμα, αἰτίνες γίνονται ἐπὶ δέρματος ἢ πρὸς καλυτέραν σύγκρισιν ἐπὶ ἐρίου ἢ βάμβακος μερσεριζὲ ἢ κατεργασθέντος διὰ ταννίνης. Περαιτέρω ὁ συγγραφεὺς δίδει λεπτομερεῖς ὁδηγίας ἐπὶ τῆς τεχνικῆς τῆς βαφικῆς τῶν δερμάτων. Διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς τιμῆς διαφόρων ὁμοίων χρωστικῶν προσφερομένων εἰς διαφόρους τιμὰς συνιστᾷ ὁμοίως ὁ συγγραφεὺς δοκιμαστικὰς βαφὰς, καθ' ἃς τὰ λουτρὰ βαφῆς παρασκευάζονται μὲ ποσότητα χρωστικῆς ἴσης τιμῆς ἢτοι ἐκ τοῦ εὐθηνότερου προϊόντος προστίθεται μεγαλύτερα ποσότης, ἐνῶ ἀντιστοίχως ἐκ τοῦ ἀκριβωτέρου προστίθεται μικροτέρα ποσότης ἀντιστοίχου ἀξίας. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἐξευρίσκονται κατὰ τὸ πλεῖστον διαφοραὶ, καθ' ὅσον κατὰ κανόνα σχεδὸν τὸ εὐθηνότερον προϊόν περιέχει μεγαλύτεραν προσθήκην τοῦ μέσου ἀραιώσεως.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑΙ ΕΙΔΗΣΕΙΣ

Τὸ μέταλλον τοῦ Willard Gibbs τοῦ τμήματος τοῦ Σικάγου τῆς Ἀμερικανικῆς Χημικῆς Ἑταιρείας διὰ τὸ ἔτος 1939 ἀνεπέμθη εἰς τὸν Donald Dexter van Slyke ἐρευνητὴν εἰς τὸ Ἰνστιτοῦτον Rockefeller διὰ τὴν ἰατρικὴν ἐρευναν. Τὸ μέταλλον τοῦτο καθιερωθὲν τῷ 1911 ὑπὸ τοῦ William A. Converse ἀπονέμεται δι' εἰκοστὴν ἐνάτην φοράν. Ὁ Dr. van Slyke εἶναι ἀθεντία εἰς τὴν χημείαν τῶν πρωτεϊνῶν, τῆς δράσεως τῶν ἐνζύμων, εἰς τὴν χημείαν τοῦ αἵματος καὶ τῶν ὄρων τοῦ μεταβολισμοῦ κατὰ τὸν διαβήτην καὶ τὴν νεφρίτιδα. Αἱ ἐρευνᾶι του ἔχουν ἐξαιρετικὴν σημασίαν διὰ τὴν κλινικὴν ἰατρικὴν.

ΔΙΟΡΘΩΣΙΣ ΗΜΑΡΤΗΜΕΝΩΝ

Εἰς τὸ προηγούμενον τεύχος (Τόμος 4, ἀρ. 3) τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν», σελ. 88 καὶ εἰς τὸ ἄρθρον: «Αἰθανόλη καὶ ἀλκοολικὴ ζύμωσις τοῦ γλεύκου» δέον νὰ διορθωθῇ ἡ λέξις «αἰθανόλη» καὶ ἀντ' αὐτῆς νὰ τεθῇ «αἰθανάλη» (ἀκεταλδεϋδη).