

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή :

Κ. Γ. Μακρής, Π. Δ. Μόσχος, Μ. Δ. Γεωργαλάκης, Γ. Σταθουλόπουλος, Ο. Στεφανόπουλος, Δ. Καραθανάσης, Θ. Μαυριδούπουλος

ΕΡΕΥΝΑΙ ΕΠΙ ΤΗΣ ΓΛΥΚΟΛΥΣΕΩΣ ΤΟΥ ΑΙΜΑΤΟΣ

II. ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΕΠΙ ΤΗΣ ΓΛΥΚΟΛΥΣΕΩΣ

ὑπό ΚΙΜ. ΑΛ. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΥ, Ἐπιμελητοῦ
καὶ Μ. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΙΔΟΥ, χημικοῦ-βοηθοῦ
τοῦ Βιοχημικοῦ Ἐργαστηρίου τοῦ Θεραπευτ. «Εὐαγγελισμῶς»
Διευθυντῆς Καθηγ. Γ. ΙΩΑΚΕΙΜΟΓΛΟΥ

Εἰσῆχθη τῇ 23ῃ Μαρτίου 1939

Μεταξὺ τῶν συγχρόνων θεωριῶν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, ἡ θεωρία τῆς ἐνεργοποιήσεως ἀπεδείχθη μία ἐκ τῶν πλέον καρποφόρων ὅχι μόνον εἰς τὰς χεῖρας τῶν φυσικοχημικῶν, οἱ ὅποιοι κυρίως τὴν ἀνέπτυξαν, ἀλλ' ἀκόμη ὡς μέσον διὰ τοὺς βιοχημικούς, προσπαθοῦντας νὰ διαλευκάνουν τὸν μηχανισμόν τῆς ἐνζυματικῆς δράσεως.

Κατὰ τὴν θεωρίαν ταύτην, ἀπαιτεῖται σχετικῶς μέγα ποσὸν ἐνεργείας, ἵνα μετατραπῇ ἐν ἀδρανὲς μόριον εἰς τὴν ἐνεργοποιημένην κατάσταση, καλουμένην καὶ ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως, αὕτη δὲ ἡ ἐνεργοποίησις εἶναι ἐν ἀναγκαῖον προοίμιον κάθε χημικῆς ἀλλαγῆς τοῦ μορίου.

Συμφώνως λοιπὸν πρὸς τὴν θεωρίαν ταύτην ἡ λειτουργία ἐνός καταλύτου εἶναι νὰ βοηθήσῃ τὰ μόρια, τὰ λαμβάνοντα μέρος εἰς μίαν ἀντίδρασιν, νὰ λάβουν τὴν ἐνεργοποιημένην μορφήν, ἥτοι νὰ ἐλαττώσῃ τὴν ποσότητα ἐνεργείας ποῦ ἀπαιτεῖται διὰ τὴν ἐνεργοποίησιν.

Διὰ νὰ μελετηθῇ ἡ ἐνέργεια αὕτη πρέπει νὰ ἐξετασθῶν αἱ διάφοροι μεταβολαὶ ταύτης μεταξὺ τοῦ καταλύτου, καὶ ἀντιστοίχως τοῦ ἐνζύμου, τῆς ὑπὸ τοῦ ἐνζύμου προσβαλλομένης οὐσίας ἥτοι τοῦ ὑποκειμένου καὶ τοῦ μέσου. ἐν ᾧ χωρεῖ ἡ ἀντίδρασις, ἥτοι τοῦ διασπείροντος μέσου.

Αἱ μεταβολαὶ τῆς ἐνεργείας μεταξὺ τῶν μέσων τούτων ἐμμέσως δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν ἐκ τῆς μετρήσεως τῆς κινητικῆς τῆς ἐνζυματικῆς δράσεως, ἡ ὅποια εἶναι χαρακτηριστικὴ ἐνός ἐνζύμου διὰ μίαν δοθεῖσαν κατάστασιν καὶ ὑπόκειται εἰς ἀκριβῆ σχετικῶς ποσοτικὴν μέτρησιν.

Ἡ δρᾶσις τῆς θερμικῆς ἐνεργείας ἐπὶ τῆς ἐνεργητικότητος τῶν φυραμάτων ἔχει ἤδη ἀποτελέσει ἀντικείμενον ἐπισταμένων μελετῶν, τὰ δὲ ἀποτελέσματα ταῦτα εἶναι μεγίστης βιολογικῆς σημασίας, ἔδωσαν δὲ τὴν λύσιν εἰς πολλὰ βιοχημικὰ προβλήματα. Οὕτως ἡ μελέτη τῶν πεπτικῶν φυραμάτων τρυψίνης καὶ πεψίνης καὶ ἡ δρᾶσις τῆς θερμότητος ἐπὶ τούτων ἔδωσαν τὴν

λύσιν τῶν διαφορῶν ἐνζυματικῶν δράσεων εἰς ψυχρόαιμα καὶ θερμόαιμα ζῶα ¹⁾.

Ἀνάλογοι ἔρευναι ἐγένοντο καὶ ἐπὶ ζύμης ὑπὸ τῶν Slator ²⁾ Windisch ³⁾ καὶ ἄλλων. Πῶς ὅμως δρᾷ ἡ θερμότης καὶ ἡ διαφορὰ θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς γλυκολύσεως τοῦ αἵματος οὐδεμία μελέτη ὑπέπεσεν εἰς τὴν ἀντίληψίν μας, παρὰ τὴν ἐπισταμένην ἔρευναν εἰς τὴν προσιτὴν ἡμῖν βιβλιογραφίαν.

Πειραματικὸν μέρος.

Διὰ τὴν μελέτην τῆς δράσεως τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς γλυκολύσεως τοῦ αἵματος διηρέσαμεν τὴν ὅλην ἐργασίαν εἰς τρία μέρη.

1) Εὗρεσις τοῦ συντελεστοῦ θερμοκρασίας Q_{10} .

2) Εὗρεσις τῆς θερμοκρασίας ὀδρανοποιήσεως καὶ τῆς ὀρτίμα θερμοκρασίας.

3) Ἐνέργεια ὀδρανοποιήσεως (Energy of heat inactivation) κατὰ γραμμομόριον.

Ἀποφεύγοντες νὰ χαρακτηρίσωμεν μονάδα γλυκολυτικοῦ φυράματος, ἐθεωρήσαμεν ὡς τοιαύτην τὴν σταθερὰν τῆς ταχύτητος τῆς γλυκολυτικῆς δράσεως.

Συντελεστὴς θερμοκρασίας.

Ὡς τοιοῦτον θεωροῦμεν τὸν εὐρισκόμενον ἐκ τῆς σχέσεως $\frac{K_t + 10^\circ}{K_t}$, δεδομένου δὲ ὅτι ἡ γλυ-

κόλυσις εἰς τὸ ὀρτίμα RH ἀκολουθεῖ τὴν ἐξίσωσιν τῆς μονομοριακῆς ἀντιδράσεως ὡς εἰς ἄλλην μελέτην ἐξετέθη ⁴⁾, ἡ τιμὴ τοῦ K_t δίδεται ἐκ τοῦ τύπου

$$K_t = \frac{1}{t} \ln \frac{(a-R)}{(a-R)-x}$$

ἐνθα t = χρόνος, a = ἀρχικὴ ἀναγωγή εἰς σάκχαρον ‰, R = μόνιμος ἀναγωγή μετὰ 24 ὥρων εἰς σάκχαρον ‰, x = ἐλάττωσις τῆς ἀναγωγῆς

¹⁾ Korschujef: Fermentforschung 15. 152. 1936.

²⁾ Slator: Ἀναφέρεται εἰς Harden: Alcoholic fermentation 184. 1932.

³⁾ Windisch: Ergebn. Enzymforschung 2. 174. 1934.

⁴⁾ Κ. Παναγόπουλος «Χημικὰ Χρονικὰ» 4. 71. 1939.

μετά χρόνον t. (Ο τύπος ισχύει μόνον δια την γλυκόλυσιν, εφ' ὅσον αὕτη μετρεῖται δια προσδιορισμοῦ τοῦ σακχάρου ὀξειδιομετρικῶς κατὰ οἰανδήποτε μέθοδον).

Διά τὴν εὔρεσιν τοῦ συντελεστοῦ τούτου εἰργάσθημεν εἰς διάφορα pH καὶ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας διαφερούσας μεταξύ των κατὰ 10°.

Εἰς σειρὰν δοκιμαστικῶν σωληναρίων φέρονται ἀνά 4 κ.έκ. κανονιστικοῦ διαλύματος κατὰ Michaelis¹⁾ καὶ δὴ pH 6.1, 7.4, 8.2 καὶ 8.9, προστίθενται 2 κ.έκ. αἵματος ληφθέντος με ἡπαρίνην, τὰ σωληνάρια τίθενται εἰς κλιβάνους με διαφόρους θερμοκρασίας 8°, 18°, 28°, 38°, 48°, 58° ± 0.5°.

¹⁾ Ἀρχικὴ ἀναγωγὴ εἰς σάκχαρον 1.15 %.

Χρόνος γλυκολύσεως 60'.

Μόνιμος ἀναγωγὴ μετὰ 24ωρον 0.20 % εἰς σάκχαρον. Ἡ ἀναγωγὴ προσδιορίζεται κατὰ Hagedorn - Jensen· ὁ κάτωθι πίναξ I δεικνύει τὰ εὐρεθέντα ἀποτελέσματα.

ΠΙΝΑΞ I

Σταθεραὶ ταχύτητος συναρτήσεῖς pH καὶ θερμοκρασίας.

pH	8°	18°	28°	38°	48°	58°
	Kx10 ⁸	Kx10 ⁸	Kx10 ⁸	Kx10 ⁸	Kx10 ⁸	
6.1	0	0.2	0.54	0.65	0.62	0
7.4	0.43	1.58	2.03	2.44	2.20	0
8.2	0.72	1.80	2.31	2.95	2.48	0
8.9	0.68	1.63	2.40	2.93	2.83	0
¹⁾ Ἀνευ κανονιστικοῦ	0.60	—	2.08	2.80	2.70	0

Ἐχοντες ὑπ' ὄψει τὰς τιμὰς τοῦ πίνακος I, εὐρίσκομεν τὰς εἰς τὸν πίνακα II ἐκτιθεμένας τιμὰς Q₁₀ συναρτήσεῖς pH καὶ θερμοκρασίας.

ΠΙΝΑΞ II

Συντελεσταὶ θερμοκρασίας εἰς διάφορα pH.

Περιοχὴ θερμοκρασίας	¹⁾ Ἀνευ κανονιστικοῦ	6-1	pH 7.4	8-2	8-9
8-18°	—	Πολὺ μεγάλος	3.7	2.5	2.3
18-28°	—		2.7	1.3	1.4
28-38°	1.3	1.2	1.2	1.25	1.18
38-48°	0.95	0.95	0.9	0.37	1.0
48-58°					

¹⁾ Ἐξαιρετικὰ μικρὸς εἰς ὅλα τὰ pH

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω βλέπει τις ὅτι ἡ θερμοκρασία ἔχει διπλὴν ἐπίδρασιν· ἀφ' ἑνὸς ἐπιταχύνει τὴν ἀντίδρασιν καὶ αὐτὸ μέχρις ἑνὸς ὄριου, ἀφ' ἑτέρου δὲ μόνη ἐλαττώνει τὴν σταθερότητα τοῦ

¹⁾ L. Michaelis Biochem. Zeit. 23.139.1931 καὶ Γ. Ἰωακείμογλου «Μέθοδοι προσδιορισμοῦ pH» 2α ἔκδοσις 1939, σ. 45.

ἐνζύμου ἀδρανοποιούσα μερικῶς ἀλλὰ μὴ ἀντιστρεπτῶς τὸ ἔνζυμον.

Βέλτιστον θερμοκρασίας (Optimum) καὶ θερμοκρασία ἀδρανοποιήσεως.

Συνθήκαι πειράματος : 3 κ.έκ. αἵματος ληφθέντος με ἡπαρίνην τίθενται ἐντὸς λεπτοτοίχων δοκιμαστικῶν σωληναρίων, ταῦτα δὲ τίθενται εἰς θερμοστάτας διαφόρων θερμοκρασιῶν.

¹⁾ Ἀρχικὴ ἀναγωγὴ εἰς σάκχαρον N° 1 0.97 %
N° 2 0.88 %
N° 3 1.24 %

Χρόνος θερμάνσεως 90'.

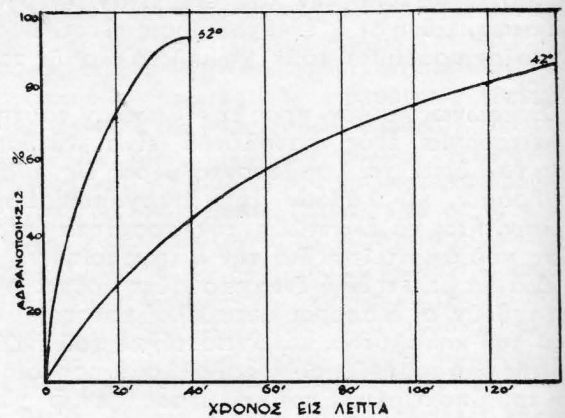
Τὰ δεδομένα τῆς θερμοκρασίας ἀδρανοποιήσεως καὶ τῆς ορτίμα ἐκτίθενται εἰς τὸν πίνακα III.

ΠΙΝΑΞ III

Γλυκολυθὲν σάκχαρον %

N°	0'	8'	18'	28'	38'	48'	58'
1	0	5	9	13	27	20	0
2	0	5	11	17	26	24	0
3	0	7	15	28	48	44	0

Παραστατικώτερον ἐκφράζονται τὰ ἀποτελέσματα δια τῆς κάτωθι καμπύλης I.



Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐκτιθεμένων βλέπει τις, ὅτι ἡ γλυκόλυσις εἶναι πλέον ἐντονωτέρα ὅσον αὐξάνει ἡ θερμοκρασία, ἀλλὰ τοῦτο ἰσχύει μέχρις ἑνὸς σημείου ὁπότε ἡ γλυκόλυσις λαμβάνει τὴν μεγίστην τῆς τιμὴν· αὕτη δὲ εἶναι μετὰ τοὺς 38-43° ὁπότε βλέπει τις, ὅτι ἀποτόμως πίπτει ἡ γλυκολυτικὴ δύναμις μηδενιζομένη εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 58° ὁπότε ἔχομεν πλήρη καὶ μὴ ἀντιστρεπτὴν ἀδρανοποίησιν τοῦ γλυκολυτικοῦ ἐνζύμου.

Ταχύτης θερμοαδρανοποιήσεως τῆς γλυκολύσεως.

Εἰς πλεῖστα ὅσα φυράματα μελετηθεῖσα ἡ ταχύτης θερμοαδρανοποιήσεως ἐδείχθη ὅτι ἀκο-

λουθει την εξίσωσιν της μονομοριακής αντιδράσεως

$$K_c = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A_t}$$

ένθα A=άρχική πυκνότης ένζυμου, A_t = πυκνότης ένζυμου μετά θέρμανσιν εις χρόνον t, K_c=σταθερά ταχύτητος άδρανοποιήσεως. Η έφαρμογή και τά άποτελέσματα επί της θερμοαδρανοποιήσεως, ώς κατωτέρω έμφαίνεται έκ του πίνακος IV, άκολουθούν και διά την γλυκόλυσιν την μονομοριακήν έκφρασιν.

Διά την έρευναν της ταχύτητος άδρανοποιήσεως ειργάσθημεν πάντοτε επί του αύτου αίματος, έθεωρήσαμεν δέ αυθαιρέτως ώς μονάδα γλυκολυτικού φυράματος την έλάττωσιν εις χιλιοστόγραμμα σακχάρου τοίς % την παρατηρουμένην μετά 3ωρον, όποτε πρακτικώς τό σάκχαρον γλυκολύεται περίπου κατά 50 %.

Αί συνθήκαι έργασίας ήσαν αί εξής:

Γλυκολύομενον σάκχαρον μετά 3ωρον και εις θερμοκρασίαν 38°=1,10 ‰

Χρόνος θέρμανσεως του αίματος, θεωρουμένου ώς ένζυματικού έκχυλίσματος, ποικίλων από 0-150' και διά θερμοκρασίαν T₁=42° και T₂=50°. Μετά την θέρμανσιν τό αίμα τίθεται εις παγωμένον ύδωρ και μετά προσδιορισμόν του σακχάρου άποκαθιστώμεν έκ νέου την ποσότητα τούτου εις τό ίδιον όριον 1.10 ‰, φέροντες τό αίμα εις την ίδιαν άραιώσιν εις ήν εύρίσκετο πρό της θέρμανσεως. Αφίεται τό αίμα άκολουθως επί 3ωρον εις θερμοκρασίαν 38° και προσδιορίζεται ή άναγωγική δύναμις κατά Hagedorn-Jensen.

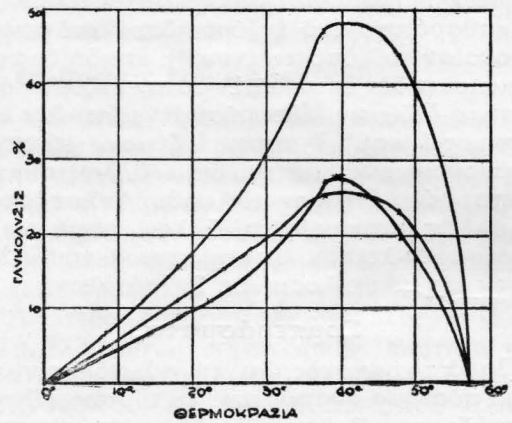
Έστω ότι τό αίμα άνευ θέρμανσεως και μετά 3ωρον έχει την ικανότητα νά γλυκολύη 1.10 ‰ σάκχαρον. Τό ίδιον αίμα μετά θέρμανσιν εις 42° επί 3ωρον έχει την ικανότητα νά γλυκολύη 0.97 ‰ σάκχαρον. Έπειτα τότε ότι έπαθεν άδρανοποίησιν κατά 1.10-0.97=0.13 μονάδας γλυκολυτικού φυράματος. Έννοείται ότι τό θερμανθέν αίμα συγκρίνεται προς άλλο τμήμα αίματος μη θερμανθέν.

ΠΙΝΑΞ IV

Θερμοκρασία	Χρόνος θέρμανσεως	Μονάδες γλυκολύσεως	$K_c = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A_t}$	Μέση τιμή K _c
42°	0	1.10	—	1.40 × 10 ⁻²
	20'	0.82	1.46 × 10 ⁻²	
	40'	0.61	1.47 >	
	80'	0.38	1.32 >	
	120'	0.21	1.38 >	
50°	0	1.10	—	6.25 × 10 ⁻²
	10'	0.57	6.57 × 10 ⁻²	
	20'	0.30	6.26 >	
	30'	0.16	6.21 >	
	40'	0.09	5.96 >	

Σαφώς έκ του πίνακος IV καταφαίνεται ότι ή άδρανοποίησιν του γλυκολυτικού φυράματος

άκολουθει την μονομοριακήν εξίσωσιν με σταθεράν ταχύτητος θερμοαδρανοποιήσεως υπό τας άνω έκτεθείσας συνθήκας εις 42°=1.4 × 10⁻² και εις 50° 6.14 × 10⁻². Αί εύρεθείσαι σταθεραί είναι άνεξάρτητοι του χρόνου θερμάνσεως, διότι είτε όλίγην είτε πολλήν ώραν θερμανθή τό ένζυμον ή ταχύτης άδρανοποιήσεως είναι σταθερά, έν ώ αντιθέτως ή άδρανοποίησιν του φυράματος μεγάλης έπηρεάζεται από τόν χρόνον θερμάνσεως. Ούτως εις 42° μετά θέρμανσιν 20' έχουν άδρανοποιηθή τά 25 % του ένζυμου, μετά 40' τά 44 %, μετά 80' τά 65 % και μετά 120' έχουν άδρανοποιηθή τά 80 %. Καλύτερον τά άποτελέσματα ταύτα παρουσιάζονται εις την κάτωθι καμπύλην II έξαχθείσαν έκ των άποτελεσμάτων των έκτιθεμένων εις τόν πίνακα IV.



“Όσον άφορᾷ εις την σταθεράν της ταχύτητος άδρανοποιήσεως, αύτη μεγάλως έπηρεάζεται από την θερμοκρασίαν. Ούτως αύξανόμενη της θερμοκρασίας κατά 8°, ή τιμή του K_c τριπλασιάζεται, ήτοι τό φύραμα άδρανοποιείται ταχύτερον.

Έχοντες λοιπόν ύπ' όψει την αύξησιν ταύτης της τιμής K_c και θεωρούντες μιαν διαφοράν θερμοκρασίας κατά 8°, είναι δυνατόν νά υπολογίσωμεν την άπαιτουμένην ένέργειαν άδρανοποιήσεως διδομένην από την εξίσωσιν των ίσοχώρων αντιδράσεων

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

ένθα K=σταθερά ταχύτητος άδρανοποιήσεως
E=ένέργεια άδρανοποιήσεως εις θερμίδας
T= απόλυτος θερμοκρασία.

Θεωρούντες τό E= σταθερόν και όλοκληρούντες μεταξύ όρίων T₁=313 και T₂=321, έχομεν

$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = \int_{313}^{321} \frac{E}{RT^2} dT$$

έξ ού

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ή

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ και έπιλύον-}$$

$$\text{τες ώς πρòς } E, \text{ έχομεν } E = \frac{R \ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

δεδομένου δέ ότι $\ln x = 2.303 \log x$ και $R = 1,985 \text{ cal}$,
άντικαθιστώντες και έκτελούντες τας πράξεις

$$\text{έχομεν } E = \frac{4.57 \log \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \text{ αντικαθιστώντες } K_2 =$$

$$6,25 \text{ } K_1 = 1,40 \times 10^{-2}, T_2 = 321 \text{ και } T_1 = 313, \text{ έχο-}$$

$$\text{μεν } E = \text{ περίπου } 37.300 \text{ cal.}$$

Ούτως άπαιτούνται 37.300 περίπου θερμίδες κα-
τά γραμμομόριον διά νά άδρανοποιηθῆ ἡ γλυ-
κόλυσις.

Ὡς γνωστόν ἡ ένέργεια αὕτη τῆς άδρανο-
ποιήσεως έπηρεάζεται αίσθητότατα τόσοσν από
τὴν καθαρότητα τοῦ ένζυμου ὅσον και από τὴν
παρουσίαν τοῦ ὑποκειμένου ¹⁾, έπειδή ὅμως τὴν
γκυκόλυσιν δέν έπιτελεῖ έν μόνον ένζυμον αλλά
σύστημα ένζύμων, έθεωρήσαμεν ὅτι δέν είναι
σκόπιμος ἡ καθ' έκαστον ένζυμον μελέτη τῆς
άδρανοποιήσεως ταύτης, διότι άλλως συμπερι-
φέρεται ὡς ένζυμον εἰς καθαρὰν κατάστασιν
και άλλως παρουσίᾳ και άλλων σωμάτων. Έ-
θεωρήσαμεν λοιπόν προτιμώτερον νά μελετή-
σωμεν τὴν γλυκόλυσιν ὡς έν σύνολον.

Συμπεράσματα.

Παρά τὸ γεγονός ὅτι τὴν γλυκόλυσιν προ-
καλεῖ σύστημα φυραμάτων, έν τούτοις αὕτη πα-
ρουσιάζει τὴν ιδιότητα ὡς εάν καταλύεται από
έν μόνον φύραμα.

Τὸ σύστημα τοῦτο τῶν φυραμάτων είναι
σχετικῶς εὐπαθές αναστέλλον τελείως τὴν δρᾶ-
σιν του εἰς θερμοκρασίαν κάτω τῶν 8°, ἡ ανασ-
τολή ὅμως αὕτη είναι αντιστρεπτή, διότι εάν
έπαναφέρωμεν τὸ σύστημα εἰς βελτίστην θερμι-
κὴν κατάστασιν, εκ νέου καταλύει τὴν αντίδρα-
σιν με τὴν αὕτην ταχύτητα.

²⁾ Αλλως ὅμως έχει ὅταν θερμάνωμεν τὸ αἷ-
μα (λαμβανόμενον ὡς ένζυματικόν εκχύλισμα).

¹⁾ A. Stearn, *Ergebn. Enzymforschung* 7. 1. 1938.

Τότε έπέρχεται πλήρης και μὴ αντιστρεπτή ά-
δρανοποίησης τῆς γλυκολύσεως

³⁾ Εάν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὰ διάφορα μέχρι
τοῦδε μελετηθέντα φυράματα τῆς γλυκολύσεως
και αντιστοίχως τῆς αλκοολικῆς ζυμώσεως, δέν
εὐρίσκομεν κανέν τόσοσν εὐπαθές ένζυμον άδρα-
νοποιούμενον ταχύτατα από 50-58°. Ἡ συμβαί-
νουσα άδρανοποίησης κατά τὴν γλυκόλυσιν ἴσως
νά ὀφείλεται εἰς καταστροφήν ένδιαμέσου τινός
φυράματος ἡ ένεργοποιητοῦ τινός ἡείς τὸ γεγονός
ὅτι αναστέλλεται δευτερεύουσα τις χημικὴ αντί-
δρασις αναγκαιότατη ὅμως διά τὴν γλυκόλυσιν.

⁴⁾ Ἡ καμπύλη Ι ὅπως και ἡ καμπύλη ΙΙ ὀμοιά-
ζουν πρὸς κάθε καμπύλην ληφθεῖσαν από άλλ-
λους έρευνητάς και διά διάφορα φυράμα-
τα ^{2, 3)}.

⁵⁾ Επίσης ἡ ένέργεια άδρανοποιήσεως συμπί-
πτει πρὸς τας ὑπό διαφόρων έρευνητῶν εὐρίσκο-
μένας διά τὴν θερμομετουσίωσιν τῶν πρωτεΐνων.

SUMMARY

1. The mechanism of blood glycolysis was in-
vestigated as a function of temperature.

2. The temperature coefficient Q_{10} , i.e. the ratio
of the velocities at $(T+10^\circ)$ and T , is given at
five different temperature intervals and μH .

3. The optima temperature is between 38-43°
and the temperature of inactivation at 58°.

4. The course of inactivation is that of an uni-
molecular reaction with a constant $1,40 \times 10^{-2}$
at 42° and $6,25 \times 10^{-2}$ at 50°.

5. From these data is calculated from the equa-
tion of isochor reactions, the energy of heat in-
activation in calories per gram molecule, which is
about 37,300 cal.

We wish to express our deep indebtedness to
our Director Prof. G. Ioachimoglou, for his con-
stant interest and valuable criticism. We also wish
to thank him for the permission to publish
these results.

²⁾ Girsavicius, Efendi, Ryzhova *Fermentforschung*
15 32 1936.

³⁾ Umeno *Biochem. Zeit.* 231.335 1931.

ΚΡΙΤΙΚΗ ΕΠΙ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΩΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΟΛΕΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙ ΤΗ ΒΑΣΕΙ ΤΑΥΤΗΣ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΞΕΛΙΞΙΣ ΑΥΤΩΝ

Υπό ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ Α ΧΡΗΣΤΟΜΑΝΟΥ, Χημικού
Δρος τῆς Ἱατρικῆς, Ὑφηγητοῦ τῆς Βιολογικῆς Χημείας έν τῷ Πανεπιστημίῳ

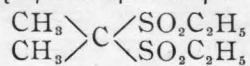
Εισήχθη τῇ 23ῃ Ἰανουαρίου 1939

Τί γνωρίζομεν επί τῆς επιδράσεως τῶν χημι-
κῶν πολεμικῶν οὐσιῶν επί τῶν ζώντων ὀργανι-
σμῶν ; και πὼς δυνάμεθα αίτιολογικῶς και πα-
θογενετικῶς νά κατατάξωμεν αὐτάς, ὥστε βα-

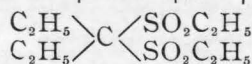
σιζόμενοι ἀφ' ενός εἰς τὸν χημικόν τύπον, ἀφ' έ-
τέρου εἰς τὴν βιολογικὴν ένέργειαν, νά γνωρί-
σωμεν τοὺς κανόνες επιδράσεως αὐτῶν ; Ἴδού
δύο έρωτήματα ἅτινα θά έπρεπε νά λύσωμεν

Ίνα προβώμεν εἰς τὴν σύνθεσιν οὐσιῶν ἐντονω-
τέρας δράσεως. Π.χ. εἰς τὴν τάξιν τῶν ὑπνωτι-
κῶν ἀνευρέθη ὅτι ἡ παρουσία τῆς αἰθυλικῆς ὁ-
μάδος ἐνισχύει τὴν ναρκωτικὴν ἐπίδρασιν, δι' ἧ
καὶ συνθέσαν σώματα ἐνέχοντα περισσοτέρας
τῆς μιᾶς ὁμάδος.

Οὕτως, ἐνῶ ἡ σουλφονάλη



ἐνεργεῖ εἰς ὠρισμένας δόσεις ὑπνωτικῶς, ἡ
τριονάλη καὶ ἔτι περισσότερον ἡ τετρονάλη



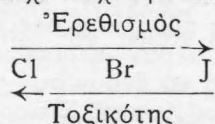
ἐπενεργοῦν ὁμοίως, ἀλλὰ εἰς πολὺ μικροτέρας
δόσεις.

Εἰς τὰς χημικὰς πολεμικὰς οὐσίας ὁμοως ἐκ-
τός ὠρισμένων γενικῶν σχέσεων, οὐδεὶς σχε-
δὸν κανὼν βιολογικῆς ἐπιδράσεως ἐστάθη δυ-
νατὸν ἕως σήμερον νὰ συσχετίσῃ τὰς σχέσεις
μεταξὺ τοξικολογικῆς ἐπιδράσεως καὶ χημικῆς
συνθέσεως.

Δὲν εἶναι πολλὰ αὐτὰ τὰ ὁποῖα γνωρίζομεν
σήμερον. Ἴσως καὶ ὁ χρόνος (1915) δὲν τὸ ἐπέ-
τρεψεν, καθ' ὅτι ἡ τηρουμένη ὡς εἰκὸς μυστικότης
ἠμπόδισε τὴν μέχρι σήμερον προαγωγὴν εἰς αὐ-
τὸν τὸν κλάδον τῆς ὀργανικῆς χημείας, τοσαύ-
την σχέσιν ἔχοντα μὲ τὴν τε βιολογίαν, ἀλλὰ
καὶ τὴν στρατιωτικὴν τακτικὴν. Πάντως ὑπάρ-
χουν ὠρισμένα τινὲς σχέσεις, τὰς ὁποίας θὰ
προσπαθῆσωμεν νὰ ἐκθέσωμεν δι' ὀλίγων.

1) Ἡ ἐπίδρασις τῶν ἀλογόνων.

Ἡ ἐπίδρασις τῶν ἀλογόνων εἶναι διττή.
Ἐρεθιστικὴ τῶν βλεννογόνων τῶν ὀφθαλμῶν
καὶ τοξικὴ ἐπὶ τοῦ ὅλου ὀργανισμοῦ. Ἡ ἐρεθι-
στικὴ ἰκανότης βαίνει αὐξοῦσα μετὰ τοῦ ἀτο-
μικοῦ βάρους, ἐνῶ ἡ τοξικὴ βαίνει ἀντιστρόφως
ἐλαττωμένη. Π.χ. Ἡ χλωριοακετόνη δὲν ἐπι-



δρᾶ τόσο ἐντόνως ὡς δακρυογόνον ὅπως ἡ
βρωμιοακετόνη. Ἀλλὰ καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτό-
μων τοῦ ἀλογόνου ἐπιφέρει ὠρισμένας μετα-
βολὰς εἰς τὴν βιολογικὴν ἐπίδρασιν τῆς ἐνώ-
σεως. Οὕτω διὰ τῆς αὐξήσεως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν
ἀτόμων τοῦ ἀλογόνου αὐξάνει ἡ τοξικὴ ἐνέρ-
γεια καὶ ἐλαττοῦται ἡ δακρυογόνος. Ὁ κανὼν
οὗτος ὁμοως δὲν ἰσχύει πάντοτε. Οὕτω π.χ. δι'
εἰσαγωγῆς ἐνὸς δευτέρου ἀτόμου χλωρίου εἰς τὸν
ὑπερίτην οὗτος καθίσταται ἀνεργός. Δυστυ-
χῶς δὲν εἴμεθα εἰς θέσιν σήμερον νὰ εὕρωμεν
καὶ τὴν παραμικροτέραν αἰτιολογίαν τοῦ γεγο-
νότου.

Ἐπίσης καὶ ἡ σχέσις τοῦ ἀλογόνου ἔχει
σημασίαν ὡς πρὸς τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἐνώσεως.
Οὕτως ἀλογόνον εἰς β θέσιν πρὸς τὸ καρβοξύ-

λιον προκαλεῖ ἀσθενεστέραν δακρυογόνον ἐνέρ-
γειαν παρὰ τὰ α ἰσομερῆ. Ἐπίσης ἐὰν τὸ ἀ-
λογόνον εὐρίσκεται εἰς τὴν παράπλευρον ἀλυσ-
σον ἀρωματικῆς ἐνώσεως, ἔχει ἐντονον δακρυο-
γόνον ἐνέργειαν παρ' ὅσον ἐὰν εὐρίσκετο ἐν-
τὸς τοῦ πυρήνος. Π.χ. τὸ βενζυλιοβρωμίδιον
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ ἔχει δακρυογόνον ἐνέργειαν, ἐνῶ ἡ
βρωμιούχος τολουόλη $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ οὐδεμίαν
ἐνέργειαν ἔχει.

2) Ἡ ἐπίδρασις τοῦ θείου.

Ἡ παρουσία τοῦ θείου εἰς τὸ μόριον τῶν χη-
μικῶν πολεμικῶν οὐσιῶν ἐπιδρᾷ ἀναλόγως τῆς
ἀτομικότητος αὐτοῦ. Οὕτω τὸ δισθενὲς θεῖον
εἶναι πολὺ τοξικώτερον τοῦ τετρασθενοῦς, καὶ
τοῦτο τοξικώτερον τοῦ ἑξασθενοῦς. Ἐπίσης ἡ
παρασία θείου καὶ χλωρίου συγχρόνως εἰς τὸ
μόριον, ἀλλάσσει τελείως καὶ τὰς βιολογικὰς
ιδιότητας καὶ τῶν δύο π.χ. ὑπερίτις.

3) Ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἀρσενικοῦ.

Τὸ τρισθενὲς ἄτομον τοῦ ἀρσενικοῦ ἀνα-
πτύσσει ὡς γνωστὸν δηλητηριωδεστέρας ἰδιότη-
τας ἢ τὸ πεντασθενὲς τοιοῦτον. Ἐπίσης ὅταν τὸ
ἀρσενικὸν εἶναι ἠνωμένον μετὰ αἰθυλίου εἶναι
μᾶλλον δραστικὸν παρ' ὅταν εἶναι ἠνωμένον
μετὰ μεθυλίου. Δύο φαινολικά ρίζα ἠνωμένα
μετὰ τοῦ ἀρσενικοῦ εἶναι τοξικώτεροι παρὰ
μία. Ἀνώτερα ὁμόλογα τῆς βενζόλης, π.χ. το-
λουόλη, ἐλαττώνουν τὴν τοξικὴν ἰδιότητα τῶν
ἀρωματικῶν τοῦ ἀρσενικοῦ ἐνώσεων. Τὰ ἀλο-
γόνα προσδίδουν εἰς τὰς ἐνώσεις τοῦ ἀρσενι-
κοῦ, ὡς ἤδη εἴπομεν, καὶ ἐρεθιστικὰς ἰδιότη-
τας.

4) Ἡ ἐπίδρασις τῆς NO_2 .

Ἡ παρουσία τῆς NO_2 ὁμάδος εἰς ἀρωματι-
κὰς ἐνώσεις προκαλεῖ φλυκταΐνας καὶ ἐγκαύ-
ματα, ὡς καὶ ἐρεθισμὸν ἐπὶ τοῦ βλεννογόνου
τῶν ὀφθαλμῶν. Ἡ παρουσία πλειοτέρων NO_2
ὁμάδων ἐπαυξάνει τὴν ἐπίδρασιν ταύτην, π.χ.
τὸ τετραχλωριδινιτρομεθάνιον εἶναι ὀκτάκις
ἰσχυρότερον δακρυογόνον τοῦ τριχλωριδινιτρο-
μεθανίου.

5) Ἡ ἐπίδρασις διπλῶν δεσμῶν.

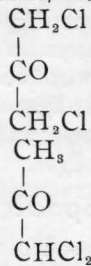
Ἡ παρουσία διπλῶν δεσμῶν αὐξάνει τὴν
βιολογικὴν ἐνέργειαν, π.χ. ἡ ἀκρολεΐνη
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{COH}$ δρᾷ ἐρεθιστικῶς, ἐνῶ ἡ προ-
πυλικὴ ἀλδεϋδη $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{COH}$ οὐδεμίαν
ἐνέργειαν ἔχει.

6) Ἡ ἐπίδρασις τῆς CN ὁμάδος.

Ἡ παρουσία τῆς CN ὁμάδος εἶναι διττή.
Ἡ $-\text{C}\equiv\text{N}$ ὁμάς δὲν δρᾷ τόσο ἐντόνως ὅσον ἡ
ἰσονιτριλικὴ $\text{C}=\text{N}-$ αὐτῆς μορφῆς. Τοῦτο ἴσως
νὰ ἔχη σχέσιν πρὸς τὴν μεγαλυτέραν ροπήν
πρὸς μετασχηματισμὸν τῆς ὁμάδος ταύτης πρὸς
ὕδροκυάνιον. Ἡ παρουσία πολλαπλῶν CN ὁ-
μάδων ἐλαττώνει τὴν τοξικὴν ἐπίδρασιν.

Ἄξιον προσοχῆς ὅτι τυγχάνει καὶ ἡ μορια-

κή συμμετρία έχει ποιάν τισα επίδρασιν· ούτως αϊ ασύμμετροι ένώσεις έπιδρουν πολυ όλιγώτερον έρεθιστικώς ή αϊ συμμετρικαί, π.χ. ή συμμετρική διχλωριοακετόνη δρᾶ

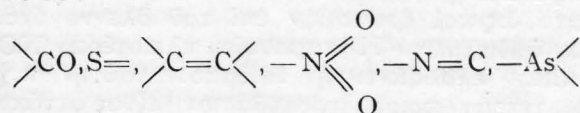


έντονώτερον ή ή ασύμμετρική

Πᾶσαι αϊ ἄνω ἀναφερθεῖσαι σχέσεις ὅσον πολῦτιμοι καὶ ἄν εἶναι, εἶναι ὁμως ἐμπειρικαί, τοῦτέστι δὲν αἰτιολογοῦν τὴν βαθυτέραν πρὸς τὴν ζῶσαν ὕλην συσχέτισιν. Διάφοροι προσπάθειαι ἐγένοντο πρὸς αὐτὴν τὴν διεύθυνσιν· οὔτως ὁ Meyer ¹⁾ νομίζει, ὅτι ἡ ἔντονος τοξικὴ ἐνέργεια ὀφείλεται εἰς τὴν ταχυτάτην ἀπόσπασιν ἐυκινήτων ἀλογονοατόμων π. χ. Cl, Br, ἢ καὶ CN καὶ NO₂ ὁμάδων, αἵτινες ἔχουν συγγένειαν πρὸς τὸ ὕδωρ ἢ πρὸς ἄλλας ἐν τῷ ὄργανισμῷ ἐνώσεις. Οὐχ ἦττον ὁμως ἡ χλωριοπικρὴν CCl₃NO₂ δὲν διασπᾶται ὑπὸ τοῦ ὕδατος, ἔχουσα ὁμως λίαν τοξικὰς ιδιότητες.

Ὁ Nekrassow ἠθέλησε νὰ ἐφαρμόσῃ τὴν θεωρίαν τοῦ Ehrlich καὶ εἰς τὰς χημικὰς πολεμικὰς οὐσίας καὶ διήρесе τὰς δρώσας ὁμάδας εἰς τοξοφόρους καὶ αὐτοτόξους. ἦτοι εἰς ὁμάδας φερούσας τὴν δηλητηριώδη ἐνέργειαν, καὶ εἰς ὁμάδας αἱ ὁποῖαι ἐπαυξάνουν καὶ σταθεροποιοῦν τὴν ἐνέργειαν ταύτην. Τοῦτέστι περὶπου ὅπως συμβαίνει καὶ εἰς τὰς ὄργανικὰς χρωστικὰς, ὅπου διακρίνομεν μεταξὺ χρωμοφῶρων καὶ αὐξοχρῶμων ὁμάδων.

Εἰς τὰς τοξοφόρους ὁμάδας συγκαταλέγονται αἱ :



εἰς τὰς αὐτοτόξους, τὰ ἀλογόνα, τὸ ὀξυγόνον, ἡ ἀμινομάς, βενζύλιον, φενύλιον, μεθύλιον καὶ αἰθύλιον.

Καὶ εἷς τινὰς μὲν περιπτώσεις δύναται ἡ ὡς ἄνω ὑπόθεσις νὰ ἐφαρμοσθῇ, ἀλλ' οὐχὶ πάντοτε, ἀφήνουσα διάφορα κενά. Δυστυχῶς ὁ χώρος δὲν μᾶς ἐπιτρέπει νὰ ἐπεκταθῶμεν περαιτέρω ἐπὶ τοῦ ζητήματος τούτου.

Αἱ δύο ὡς ἄνω ἐκτεθεῖσαι ἀπόψεις προσπαθοῦν νὰ προωθήσουν τὸ ζήτημα, τοῦτέστι τὴν σχέσιν μεταξὺ τοξικολογικῆς ἐνεργείας καὶ χημικῆς συστάσεως, δὲν δίδουν ὁμως λύσιν, ἥτις ἴσως οὐδέποτε θέλει εὑρεθῇ, ἐφ' ὅσον δὲν δυνάμεθα νὰ ἐμβαθύνωμεν περισσότερον εἰς αὐτὴν ταύτην τὴν κανονικὴν λειτουργίαν τῆς ζώσης ὕλης. Ἐπὶ τῆς βάσει τῶν μέχρι τοῦδε γνωστῶν,

καὶ ἐπὶ τῆς βάσει τῶν στρατιωτικῶν ἀναγκῶν, προσεπάθησαν κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἰδίως ἐν Γερμανίᾳ καὶ Γαλλίᾳ, τὴν σύνθεσιν νέων χημικῶν πολεμικῶν οὐσιῶν, περὶ τῶν ὁποίων θέλομεν διαλάβει δι' ὀλίγων.

Βεβαίως δὲν ὑπάρχει οὐδεμία ἀμφιβολία, ὅτι ἂν κατορθωθῇ εἰς τὸ μέλλον ἡ σύνθεσις ἐνώσεων αἱ ὁποῖαι ἐκτὸς τῆς καθαρῶς δηλητηριώδους αὐτῶν ιδιότητος νὰ πληροῦν πλήρως τοὺς ἀπαραιτήτους φυσικοὺς καὶ στρατιωτικοὺς ὁρους, ὅτι τὸ συνθέσαν αὐτὰς κράτος θὰ ὑπερτερῆσῃ κατὰ πολὺ εἰς μέλλοντα πόλεμον, διότι ἡ ἄμυνα ἀπὸ χημικῶν πολεμικῶν οὐσιῶν εἶναι τότε μόνον δυνατὴ ὅταν ὁ ἀντίπαλος γνωρίζῃ τὴν σύνθεσιν ταύτης.

Οὐχ ἦττον ὁμως, ὅπως καὶ οἱ Γερμανοὶ εἰδικοὶ ἀναφέρουν, πρέπει τις νὰ εἶναι εἰς θέσιν νὰ διακρίνῃ μεταξὺ ἀληθείας καὶ φαντασίας ὅσον ἀφορᾷ τὴν σύνθεσιν νέων χημικῶν πολεμικῶν οὐσιῶν, ἰδίως δὲ τὴν σήμερον, ὅπου ζηλοτύπως φυλάττονται νέαι συνθέσεις, ὡς ὑψίστης σπουδαιότητος μυστικά.

Ἀπὸ τῆς ἐποχῆς τοῦ μεγάλου πολέμου πολλὰ ἐλέγχθησαν δι' ὠρισμένης πολεμικῆς οὐσίας, πρᾶγμα ὅπερ ἀπεδείχθη ὁμως ἀργότερον ὡς οὐχὶ ἀληθές, ἢ τοῦλάχιστον ὑπερβολικόν, π.χ. διὰ τὸν λεβισίτην Cl—CH—CH—AsCl₂, διὰ τὸν ὁποῖον ὑπῆρχεν ἀντίληψις ὅτι θὰ ἦτο εἰς θέσιν νὰ νεκρώσῃ ὀλοκλήρους μεγαλουπόλεις. Συμφώνως μὲ τὰ ἤδη προαναφερθέντα περὶ τῆς ἐπιδράσεως διαφόρων στοιχείων καὶ ὁμάδων ἐν τῷ μορίῳ τῶν χημικῶν πολεμικῶν οὐσιῶν, τὰς μεγαλυτέρας πιθανότητος ἐπιτυχίας καὶ αὐξήσεως τῆς τοξικολογικῆς ἐνεργείας, θὰ εἶχον ἐκεῖνα τὰ σώματα τὰ ὁποῖα ἐπιδρουν κατ' εὐθεῖαν εἴτε ἐπὶ τοῦ δέρματος, εἴτε διὰ τοῦ δέρματος εἰς τὸν ὄργανισμόν, καὶ τὰ σώματα τὰ ὁποῖα θὰ εἶναι εἰς θέσιν νὰ διέλθουν τὸν φραγμὸν τοῦ ἀπορροφητικοῦ ἀνθρακός τῆς προσωπίδος. Τοιαῦτα σώματα εἰς μὲν τὴν πρώτην περίπτωσιν ἔχουν συγγενεῖς πρὸς τὸν ὑπερίτην ιδιότητας, ἐνῶ εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν τὰ σώματα ταῦτα θὰ πρέπει νὰ ἔχουν συγγενεῖς ιδιότητας πρὸς τὰ ἀέρια τοῦ Κυανοῦ Σταυροῦ (ἐρεθιστικά).

Ὁ Hanslian νομίζει, καὶ τὰ πράγματα τὸν δικαίωνουν, ὅτι ἡ σύνθεσις νέων σωμάτων ἄτινα δὲν προσροφῶνται ὑπὸ τοῦ ἀνθρακός καὶ διέρχονται δι' αὐτοῦ εἶναι ἀπίθανος, τὸναντίον ὁμως εἶναι πολὺ εὐκολώτερα ἡ σύνθεσις χημικῶν πολεμικῶν οὐσιῶν αἵτινες, ὡς καὶ τὸ διχλωριοδιαιθυλοσουλφίδιον (ὑπερίτις), δρῶσιν ἀμέσως καὶ δὴ ἐπὶ τοῦ δέρματος διὰ τοῦ σχηματισμοῦ φλυκταινῶν καὶ ἐγκαυμάτων. Τοιαῦτα σώματα εἶναι π. χ. ἡ ὀξιμη τοῦ χλωριομυρμηκικοῦ ὀξέος ²⁾ HCCl—NOH καὶ ἡ κυανικὴ ὀξιμη τοῦ χλωριομυρμηκικοῦ ὀξέος ³⁾ NCCl=NOH,

²⁾ Liebigs Annalen 280. 309. 1894.

³⁾ Houben und Kauffmann. Ber. D. Chem. Gesel. 46. 2821. 1913. Journ. für Prakt. Chem. 2. 83. 465. 1910.

¹⁾ O Meyer, Der Gaskampf und die chemische Kampfstoffe, 1926.

ώς και ή τὸ 1930 συντεθεῖσα ὀξίμη τοῦ φωσγε-
νίου ¹⁾ Cl₂C=NOH.

Τὸ τελευταῖον τοῦτο σῶμα εἰς μὲν ἀτμώδη κατάστασιν εὐρισκόμενον ἐπιφέρει ἔντονον ἐρεθισμόν τοῦ ἀναπνευστικοῦ συστήματος καὶ ἐρεθισμόν καὶ φλεγμονὴν τῶν ὀφθαλμῶν μέχρι τυφλώσεως. Ἐπὶ τοῦ δέρματος ἡ οὐσία αὕτη προκαλεῖ φλυκταῖνας καὶ βαθείας δυσιάτους πληγὰς. Τὸ σῶμα τοῦτο καταστρέφεται ὑπὸ ὕδατος ἀμμωνίας.

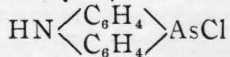
Τὴν αὐτὴν ἀλλ' οὐχὶ τόσο ἔντονον ἐπίδρασιν προκαλοῦν τὰ παράγωγα διὰ βρωμίου καὶ ἰωδίου τοῦ κροτοῦντος ὀξέος CNOH. Τὰ σῶματα ταῦτα ὑπάγονται εἰς τὰ ἐρεθιστικά τοῦ δέρματος καὶ θὰ ἦτο ἴσως δυνατὴ ἡ περαιτέρω ἐξέλιξις αὐτῶν πρὸς μᾶλλον ἐπικινδυνωδεστέρας ἐνώσεις. Ὅπως καὶ ἂν ἔχει, σήμερον ἀκόμη ὑπερισχύει ὁ ὑπερίτης τοῦ ὁποῦ τὴν ἔντονον ἐρεθιστικὴν καὶ νεκρωτικὴν ἐνέργειαν ἐπὶ τε τῶν βλεννογόνων καὶ τοῦ δέρματος, οὐδεμία ἄλλη οὐσία κατῶρθωσε πραγματικῶς μέχρι σήμερον νὰ ὑπερβῇ. Καὶ προσεπάθησαν νὰ ἐνισχύσουν τὴν τοξικὴν τοῦ ὑπερίτου ἐπίδρασιν δι' εἰσαγωγῆς εἰς τὸ μόριον αὐτοῦ ἄλλων ἀλογόνων π.χ. τοῦ βρωμίου καὶ ἰωδίου (διβρωμιοαιθυλοσουλφίδιον, διῖωδιοαιθυλοσουλφίδιον), πλὴν ὅμως τὰ σῶματα ταῦτα οὐδαμῶς φθάνουν εἰς ἔντασιν τὰς ἰδιότητας τοῦ ὑπερίτου.

Εἰς τὴν κλάσιν τῶν χημικῶν ἐνώσεων αἵτινες διέρχονται διὰ τοῦ ἀνθρακος τῆς προσωπίδος καὶ δὲν προσροφῶνται ὑπ' αὐτοῦ πρέπει ν' ἀναφέρωμεν τὴν νεωστὶ συντεθεῖσαν ἐνώσιν ἣτις παριστᾷ ἀλογονοπαράγωγον τῆς ναφθαλίνης ²⁾ μὲ ἰσχυροτάτας φαρμακολογικὰς ἐνεργείας, τοῦ ὁποῦ ὅμως ἡ σύνθεσις, κατὰ τὸν συνθέσαντα τὴν ἐνώσιν ταύτην, εἶναι λίαν δύσκολος. Ἀξιολογώτερα εἶναι τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἐρευνῶν ὅσον ἀφορᾷ τὰς ἀλειφατικὰς καὶ ἀρωματικὰς ἐνώσεις διαφόρων μετάλλων τῶν ὁποίων τινὲς εἶχον χρησιμοποιοηθῆ ἤδη κατὰ τὸν μέγαν πόλεμον, καὶ αἵτινες ὡς γνωστὸν διέρχονται ἀνενοχλήτως τὸν ἥθμὸν τῶν προσωπίδων.

Τοιαῦτα σῶματα εἶναι κυρίως τὸ χλωριούχον καὶ κυανιοῦχον ἀρσενοδιφαινύλιον, Clark I, Clark II



ὡς καὶ ὁ ἀδαμσίτης, ὅστις ὅμως δὲν ἐχρησιμοποιοῖται κατὰ τὸν μέγαν πόλεμον, διότι μόλις κατὰ τὸ τέλος εἶχε κατορθωθῆ ἡ βιομηχανικὴ αὐτοῦ παρασκευή. Ὁ ἀδαμσίτης εἶναι χλωριοαρσενικὴ διφαινυλαμίνη



ἡ δὲ ἐπίδρασις αὐτοῦ ἐπὶ τοῦ ἀνθρώπου εἶναι

¹⁾ Prandtl, Ber. D. Chem. Gesell. 62. 1754. 1929.

²⁾ Hanne, Sur l'emploi de l'oxyde de carbone comme gaz de combat. L'Industrie chimique 22 ἔτος, Μάιος 1935.

οἷα καὶ τῶν δύο ἀμέσως προαναφερθεισῶν ἐνώσεων, τοῦτέστιν ἐντόνως ἐρεθιστικὴ τοῦ βλεννογόνου τοῦ ἀναπνευστικοῦ συστήματος, προκαλοῦσα συγχρόνως ἄγχος, ἔμετον, σκοτοδίνην καὶ ἀφόρητον βῆχα. Ἐπίσης ἀπὸ τοῦ 1918 γνωστὴ καὶ μόλις χρησιμοποιηθεῖσα εἰς τὸν πόλεμον, ἦτο ἡ αἰθυλικὴ διχλωριοαρσίνη, C₂H₅AsCl₂

ὑπὸ τὸ ὄνομα Dick, μὲ παρομοίας ἰδιότητας πρὸς τὰς προαναφερθείσας, ἀλλὰ καὶ μὲ τὴν ἰδιότητα, εἰ καὶ κατὰ ἐλαφρότερον βαθμόν, τοῦ ὑπερίτου, τοῦτέστι προκαλεῖ φλυκταῖνας καὶ ἐγκαύματα ἐπὶ τοῦ δέρματος, ἀντιπροσωπεύουσα ἐν ἄλλοις λόγοις μεταβατικὴν ἐνώσιν μεταξὺ τῶν ἰδιοτήτων τοῦ ὑπερίτου καὶ τῶν ἀρωματικῶν ἀρσενοενώσεων.

Τὰ μέχρι τοῦδε ἐξετασθέντα σῶματα ἦσαν κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦττον γνωστά, οὐχ ἦττον ὅμως τελευταίως καὶ παρ' ὄλην τὴν τηρουμένην ἐχεμύθειαν ἐγνώσθησαν ὀργανικὰ παράγωγα τοῦ μολύβδου καὶ τοῦ τελλουρίου, ὡς καὶ ἐνώσεις τῆς κακοδυλικῆς ρίζης μὲ λίαν ἐντόνους ἰδιότητάς. Τὰ σῶματα ταῦτα δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς ἔντονα δηλητήρια διὰ τὸν ἀνθρώπινον ὀργανισμόν, σχηματίζοντα μίαν κλάσιν χημικῶν πολεμικῶν οὐσιῶν, αἵτινες διέρχονται διὰ τοῦ δέρματος ἄνευ καταφανοῦς βλάβης αὐτοῦ, καὶ εἰσερχόμεναι ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ, ἀποσυντίθενται πρὸς δηλητηριώδη παράγωγα.

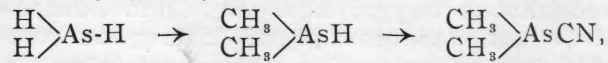
Τοιοῦτον σῶμα εἶναι ὁ τετρααιθυλικὸς μολύβδος (C₂H₅)₄Pb, ἐνώσις ἣδη πρὸ πολλοῦ γνωστὴ, εἶδ. βάρους 1,66, ἀποσταζομένη μεθ' ὕδρατμῶν, καὶ καιομένη ἐν τῇ ἀτμοσφαίρᾳ διὰ πορτοκαλοχρόου πρασινιζούσης φλογός. Ἡ προσοχὴ τῶν ἐρευνητῶν ἐστράφη πρὸς αὐτὴν τὴν ἐνώσιν διότι παρατηρήθησαν βαρεῖαι δηλητηριάσεις ἰδίως εἰς τὴν Ἀμερικὴν ὅπου εἴθισται νὰ τίθεται μικρὰ ποσότης τοῦ σώματος τούτου ἐντὸς τῆς βενζίνης τῶν κινητήρων ὡς ἀντιεκρηκτικοῦ μέσου.

Διακρίνομεν κατὰ τὴν διὰ τετρααιθυλικὸν μολύβδου δηλητηρίασιν δύο μορφάς, τὴν ὀξειαν ³⁾, καὶ τὴν χρονίαν καὶ ἐνῶ ἢ χρονία προκαλεῖ κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦττον τὴν εἰκόνα τῆς χρονίας διὰ μολύβδου δηλητηρίασεως, ἡ ὀξειὰ μορφή παρουσιάζει βαρεῖας κυκλοφοριακὰς διαταραχὰς, μανιακὴν κατάστασιν καὶ ἐγκεφαλικὴν μαλάκυσιν. Τούτου ἕνεκα πρέπει νὰ θεωρηθῆ ὡς ἐπικίνδυνον πολεμικὸν χημικὸν σῶμα.

Παραπλησίαν ἐνέργειαν εἰ καὶ οὐχὶ τοσοῦτον ἔντονον ἀναπτύσσει τὸ διαιθυλικὸν τελλούριον (C₂H₅)₂Te, ὅπερ παριστᾷ ἐρυθροκίτρινον ὑγρὸν ἀφορήτου ὀσμῆς, εἰδικοῦ βάρους 1,59, ἀδιάλυτον ἐν τῷ ὕδατι, ὀξειδούμενον ἐν τῷ ἀέρι πρὸς τὸ ὀξειδίου τοῦ διαιθυλοτελλουρίου (C₂H₅)₂TeO.

³⁾ Flury-Zernick, Schädliche Gase, Springer, Berlin 1931.

Λίαν τοξικόν σῶμα εἶναι τὸ κυανοπαράγωγον τοῦ ἀρσενικοῦχου ὑδρογόνου (κακοδυλικόν ὑδρογόνον)



τὸ κακοδυλιοκυανίδιον, τὸ ὁποῖον κατὰ τοὺς Γερμανοὺς δρᾶ ἀσθενέστερον τῆς ὁμοίας ἀλλ' ἀρωματικῆς ἐνώσεως (C₆H₅)₃AsCN.

Φαίνεται ὅτι ἡ τοξικὴ ἐνέργεια τῶν ἀλειφατικῶν ἀρσινῶν εἶναι μεγαλύτερα τῆς τῶν ἀρωματικῶν, ἐνῶ τούναντίον ἡ ἐρεθιστικὴ ἐπενέργεια ἐπὶ τοῦ βλεννογόνου εἶναι μεγαλύτερα εἰς τὰς ἀρωματικὰς ἀρσίνας. Ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον καθιστᾷ τὸ κακοδυλιοκυανίδιον λίαν ἐπικίνδυνον σῶμα, εἶναι τὸ χαμηλὸν σημεῖον τήξεως αὐτοῦ 36°, οὕτως ὥστε δύναται εὐκολώτατα ἢ πυκνότης τῶν ἐν τῇ ἀτμοσφαιρᾷ ἀτμῶν αὐτοῦ νὰ φθάσῃ τὸ σημεῖον τοῦ ἐπικινδύνου. Τὸ κακοδυλιοκυανίδιον μὴ προσροφούμενον ὑπὸ τοῦ ζωϊκοῦ ἄνθρακος διέρχεται διὰ τοῦ ἴθμου τῆς προσωπίδος.

Ἀξιοπαρατήρητον ἦτο ὅτι μέχρι πρὸ ὀλίγου οὐδαμοῦ εἶχε συντεθῆ χημικὴ πολεμικὴ οὐσία ἐνέχουσα εἰς τὸ μόριον αὐτῆς φθόριον, τοσοῦτ' μᾶλλον ἐφ' ὅσον γνωρίζομεν ἤδη σειρὰν φθοριούχων ὀργανικῶν ἐνώσεων φαρμακολογικῶς ἐξετασθεισῶν¹⁾

Πρὸ ὀλίγου ὅμως ἐγνώσθη διὰ τοῦ ἡμερησίου Ἀμερικανικοῦ Τύπου ὅτι Ἀμερικανὸς

¹⁾ Πρβλ. Handb. der Exp. Mediz. Heffter Bd 552. Οὕτω διὰ εἰσαγωγῆς φθορίου εἰς τὴν παράπλευρον ἄλυσον τῆς τολουόλης καὶ m-τολουϊδίνης λαμβάνονται σῶματα δηλητηριωδέστερα ἢ τὰ ὅμοια διὰ χλωρίου. Ἐπίσης φαίνεται ὅτι ἡ κατὰ τὸν Δεκέμβριον τοῦ 1920 πλησίον τῆς Λιέγης ἐν Βελγίῳ γενομένη καταστροφὴ, ὠφείλετο εἰς διὰ φθορίου δηλητηρίασιν.

χημικὸς ἐξέθεσε πρὸ τῆς Ἀμερικανικῆς Χημικῆς Ἑταιρείας τὴν σύνθεσιν τοῦ ἀζωτοφθοροξειδίου FNO₂, σῶματος λίαν ἐκρηκτικοῦ, καὶ ἐξόχως δηλητηριώδους. Ἐν συνεχείᾳ ἐσχολιάζεται ὅτι τὸ σῶμα τοῦτο θὰ ἠδύνατο νὰ προκαλέσῃ ἐπὶ ἐκτεταμένων ἐκτάσεων τρομακτικὰς ἐκρήξεις καὶ δηλητηριάσεις. Πάντως πρέπει τις νὰ λάβῃ ὑπ' ὄψιν ὅτι σῶματα τοσοῦτον ἐκρηκτικὰ δὲν δύναται νὰ χρησιμεύσουν ὡς πολεμικὰ ὄπλα, διότι οἱ ὄροι δύναται εὐκόλως νὰ ἀντιστραφοῦν, καὶ νὰ προκαλέσουν τὴν καταστροφὴν τοῦ ἐπιτιθεμένου.

Ἐν γένει, ὡς καὶ σοβαροὶ συγγραφεῖς τονίζουν, δὲν δύναται τις οὐδαμῶς νὰ προεῖπῃ περὶ τῆς τοξικῆς ἐνεργείας ὠρισμένων σωμάτων ἢ κλάσεων, καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν δύναται νὰ ἐκφέρῃ γνώμην περὶ τῆς δυνατότητος συνθέσεως νέων δηλητηριωδῶν σωμάτων, καθ' ὅτι ἀγνοοῦμεν τὰς βασικὰς προϋποθέσεις καὶ νόμους τῆς ἀντιδράσεως αὐτοῦ πρὸς τὴν ζῶσαν ὕλην. Ἐστὼ τὸ παράδειγμα τοῦ β-διχλωριοαιθυλοσουλφιδίου (ὑπερῖτις) καὶ τοῦ α-διχλωριοαιθυλοσουλφιδίου



ἐκ τῶν ὁποίων τὸ δεύτερον εἶναι τελείως ἀνεργόν.

Δι' αὐτὸν τὸν λόγον, ἀλλὰ καὶ διότι ἡ χημικὴ καὶ τοξικολογικὴ ἐπίδρασις ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ ἐπὶ ζώντων ὀργανισμῶν δὲν δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ πάντοτε εἰς τὴν στρατιωτικὴν καὶ πολεμικὴν τέχνην, **πρέπει μετ' ἄκρας ἐπιφυλάξεως καὶ αὐστηρᾶς κριτικῆς** νὰ ὑποδεχώμεθα ἀγγελίας συνθέσεως νέων χημικῶν πολεμικῶν οὐσιῶν μὲ καταπληκτικὰ ἀποτελέσματα.

Η ΞΗΡΑ ΑΠΟΣΤΑΞΙΣ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΕΙΣ ΧΑΜΗΛΑΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ*

ὑπὸ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ ΣΤ. ΚΩΝΣΤΑ, Χημικοῦ

Εἰσήχθη τῇ 11ῃ Ἰανουαρίου 1939

Ἡ χημικὴ σύνθεσις τῶν στερεῶν καυσίμων.

Τὰ στερεὰ ὀρυκτὰ καύσιμα ἀποτελοῦνται ἀπὸ ὀργανικὰς ἐνώσεις μεγάλου μοριακοῦ βάρους πλουσιωτάτας εἰς ἄνθρακα καὶ περιέχουν πλὴν τοῦ H καὶ O καὶ σχετικῶς μικρότερα ποσὰ S, N, P κ.λ. Ἐπίσης συνυπάρχουν καὶ ἀνόργανα συστατικὰ ἐκ τῶν ὁποίων κατὰ τὴν καθῶσιν σχηματίζεται ἡ τέφρα.

Ἐπὶ τοῦ συντακτικοῦ τύπου τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων τῶν γαιανθράκων ἐλάχιστα εἶναι γνωστά. Πρὸς ἀπομόνωσιν τῶν ἐνώσεων αὐτοῦ ἐφηρμόσθη ἡ ἐκχύλισις διὰ διαφόρων διαλυτικῶν

^{*} Ὁμιλία γενομένη τὴν 1ην Μαρτίου εἰς τὸ μικρὸν ἀμφιθέατρον τοῦ Πανεπιστημίου.

μέσων (βενζόλιον, ἀνιλίνη, φαινόλη, πυριδίνη, SO₂, ὑγρὸν ὑδρογόνον κ.λ.) εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Δι' ἀναμίξεως τῶν οὕτω λαμβανόμενων κλασμάτων εἶναι δυνατόν νὰ ἀναπαράχῃ ὁ ἀρχικὸς γαιάνθραξ ἢ καὶ μίγματα ἔχοντα ἰδιότητα ἄλλων γαιανθράκων.

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς ὅ,τι ἐπιστεύετο ἄλλοτε, ὅτι οἱ γαιάνθρακες προήλθον κυρίως ἀπὸ τὴν κυτταρίνην, αἱ γινόμεναι πειραματικαὶ ἐργασίαι ἀπέδειξαν ὅτι κατὰ τὴν σήψιν νεκρῶν ξύλων πρώτη καταστρέφεται ἡ κυτταρίνη καὶ φαίνεται ὅτι ὁ ρόλος τῆς λιγνίνης ὑπῆρξε σπουδαιότερος εἰς τὸν σχηματισμὸν τῶν γαιανθράκων. Μέρους τῶν συστατικῶν τῶν γαιανθράκων ὀφείλεται ἐπίσης εἰς τὰ ἐλαιώδη καὶ ρητινώδη συστατικὰ

των ξύλων, καθώς και εις ζωϊκούς οργανισμούς και εις μικροοργανισμούς. Διάφοροι ζυμώσεις, όφειλόμεναι εις μικροοργανισμούς, ύπηρξαν άπαραίτητοι διά την γένεσιν των γαιανθράκων.

Επομένως οί γαιάνθρακες πρέπει νά θεωρηθούν ώς μίγματα μεγαλομοριακών οργανικών ένώσεων, πολλών δέ έξ αύτών τό μοριακόν βάρος μετρείται κατά πολλές δεκάδας χιλιάδων. "Αλλωστε και ή αιθάλη και ό ζωϊκός άνθραξ και ό ξυλάνθραξ περιέχουν άκόμη Η και Ο, δηλαδή και ταύτα ένώσεις είναι.

Όσον άφορᾷ τό ξύλον, τά συστατικά τούτου είναι γνωστότερα και είναι κυρίως ή κυτταρίνη, ύδατάνθραξ του γενικού τύπου (C₆H₁₀O₅)_x, και ή λιγνίνη, ένωσις άρωματικού χαρακτήρος, εις την άποσύνθεσιν της όποίας άποδίδονται τά άρωματικά προϊόντα της άποστάξεως των ξύλων ώς και τά των γαιανθράκων.

Θεωρία της ξηράς άποστάξεως.

Κατ' άρχήν ξηράν άπόσταξιν όνομάζομεν την θέρμανσιν μιᾶς οργανικής ούσιᾶς έν άποκλεισμῶ του άέρος μέχρι του βαθμοῦ της πυρολυτικής διασπάσεως ταύτης. Κατά την τοιαύτην βαθμιαίαν θέρμανσιν δύνανται νά παρουσιασθούν πολλαί είδικαί περιπτώσεις.

Εάν ή ούσία είναι στερεά, πρώτον θά τακῆ και μέ την άνοδον της θερμοκρασίας θά έξατμισθῆ ή δυνατόν και νά έξαχνωθῆ χωρίς νά περάσῃ την ύγρην κατάστασιν. Εάν όμως τό σημεῖον ζέσεως είναι πολύ ύψηλόν, τότε πρὶν άποσταχθῆ ή ούσία ύφίσταται την πυρογενῆ διάσπασιν, την πυρόλυσιν (cracking). Τά έκ της άποστάξεως ή της πυρολύσεως προερχόμενα άέρια και άτμοί έρχόμενα εις έπαφήν μέ θερμότερα σημεῖα, δύνανται νά ύποστοῦν και δευτερογενῆ πυρόλυσιν έν άερίῳ φάσει. Εάν εις τά φαινόμενα αυτά προσθέσωμεν και την άρχικῶς συμβαίνουσαν έξάτμισιν του ύδατος και την δι' αυτότο προκαλούμένην άπόσταξιν δι' ύδρατμοῦ μέρους των πτητικῶν άποσταγμάτων, τότε έχομεν εις τὰς γενικάς γραμμάς πλήρη την εικόνα της ξηράς άποστάξεως μιᾶς στερεᾶς καυσίμου ύλης. Ως ύπόλειμμα της άποστάξεως παραμένει τό κώκ, του όποίου ή φυσική σύστασις και ή χημική σύνθεσις έξαρτῶνται άπό την άποσταχθεῖσαν ύλην, άπό τὰς συνθήκας της άποστάξεως και άπό την άνωτάτην έπιτευχθεῖσαν θερμοκρασίαν.

Αί διάφοροι φάσεις της ξηράς άποστάξεως μελετηθεῖσαι έργαστηριακῶς δύνανται νά συνοψισθώσιν ώς έξῆς :

Κατά την ξηράν άπόσταξιν του ξύλου μετά την πλήρη ξήρανσιν, αρχίζει εις 150° άπόσταξις ήνωμένου ύδατος και άνω των 170° αρχίζει έκλυσις άερίου, κυρίως CO₂ και CO, την όποιαν έπακολουθεῖ και έκλυσις συμπυκνουμένων συστατικῶν CH₃COOH, CH₃OH κ.λ. και έλαχίστης πίσεως. Είς 270-280° ή διάσπασις καθίσταται ζωηρά και ή αντίδρασις γίνεται έξώθερμος,

τόση δέ είναι ή έκλυομένη θερμοτήης, ώστε ή θερμοκρασία άνέρχεται άυτόματῶς εις 400° περίπου. Η θερμοτήης αύτη μετρηθεῖσα εύρέθη ότι είναι περίπου ἴση πρὸς τό 2-3% της θερμοτήτος καύσεως του ξύλου, παίξει δέ σπουδαῖον ρόλον εις την έκτέλεσιν της άποστάξεως ώς και της άνθρακοποιίας.

Κατά την διάρκειαν της έξωθερμου άντιδράσεως έκλύεται τό μεγαλύτερον μέρος των άερίων και των ύγρῶν άποσταγμάτων. Πέραν των 400° τά άέρια περιέχουν μεγαλύτερα ποσά Η και CH₄ και έφ' όσον άνέρχεται ή θερμοκρασία μειοῦται και ή περιεκτικότης του ξυλάνθρακος εις Η και Ο. Η θερμοκρασία των 450° είναι άρκετή διά την παραγωγήν καλού ξυλάνθρακος.

Κατά την ξηράν άπόσταξιν του λιγνίτου παρατηροῦνται φαινόμενα ανάλογα πρὸς τό ξύλον μέ την διαφοράν ότι ή έκλυσις των άερίων και άτμῶν αρχίζει εις τόσον ύψηλοτέραν θερμοκρασίαν όσον είναι πλέον προχωρημένη ή φυσική έξανθράκωσις του λιγνίτου. Και εις τό λιγνίτην έχομεν κατά κανόνα έξώθερμον άντίδρασιν, άλλ' ή έκλυομένη θερμοτήης είναι πολύ μικροτέρα της του ξύλου. Ο χαρακτήρ των άποσταγμάτων έξαρτᾶται επίσης άπό την ήλικίαν και την πρόοδον της φυσικής έξανθρακώσεως. Τό είδος της πίσεως έξαρτᾶται έκ της προϋπάρξεως ή ὄχι βιτουμενικῶν συστατικῶν εις τόν λιγνίτην. Τά ύδαρῆ άποστάγματα είναι ὄξινα επί νεαρῶν λιγνιτῶν και οὐδέτερα ή άμμωνιακά επί παλαιοτέρων. Η τελική θερμοκρασία έξαρτᾶται έκ των έπιδιωκομένων προϊόντων. Όταν άποβλέπωμεν εις ήμικώκ, τότε αύτη είναι γύρω των 500° και αύτη είναι ή συνηθεστέρα περίπτωση διὰ λιγνίτας.

Διά τούς λιθάνθρακας ή άρχή της πυρολύσεως είναι άκόμη ύψηλοτέρα (350-400°), δέν παρουσιάζεται έξώθερμος άντίδρασις, ή έκλυσις των άερίων συνεχίζεται και άνω των 500° άθρόα, ένῶ ή παραγωγή πίσεως φθάνει ένα μέγιστον περί τούς 500° και κατόπιν μειοῦται μέν άλλὰ συνεχίζεται και μέχρι 1000°. Εφ' όσον άνέρχεται ή θερμοκρασία αύξάνει ή περιεκτικότης των άερίων εις Η₂ εις βάρος των άλλων ύδρογονανθράκων, ένῶ ή περιεκτικότης εις CO₂ και CO μένει περίπου σταθερά.

Η σύστασις του ύπολείμματος της άποστάξεως, του έξανθρακώματος, του κώκ, έξαρτᾶται άπό τό είδος του άποσταχθέντος καυσίμου. Οί παχεις γαιάνθρακες ύφίστανται κατά την διάρκειαν της ξηράς άποστάξεως ένα είδος ήμιτήξεως και τό παραγόμενον κώκ έχει την γνωστήν μορφήν του τήγματος. Αντιθέτως οί ίσχυοί γαιάνθρακες δέν διέρχονται άπό τό στάδιον αυτό και τά τεμάχια τούτων δέν συγκολλῶνται.

Η άπόδοσις εις πτητικά προϊόντα έξαρτᾶται ὄχι μόνον άπό την θερμοκρασίαν της έξανθρακώσεως άλλὰ και άπό την ταχύτητα της άνόδου της θερμοκρασίας και έπομένως άπό

την διάρκειαν τῆς κατεργασίας. Βραδεῖα ἀποστάξις δίδει περισσότερο ἐξανθράκωμα. περισσότερα ὑγρά ἀποστάγματα καὶ ὀλιγώτερα ἀέρια. Εἰς τὴν πρᾶξιν ὁ τρόπος τῆς θερμάνσεως ρυθμίζεται ἀναλόγως τοῦ ἐπιδιωκομένου σκοποῦ, ἔχει δὲ παρατηρηθῆ, ὅτι ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας τῆς ἀποστάξεως ἀπὸ 500° εἰς 550°, πενταπλασιάζει περίπου τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως. Ἔνεκα τούτου πολλάκις διὰ νὰ ἐπιταχύνουν τὴν ἐργασίαν θυσιάζουν ἕνα μέρος τῶν χρησίμων προϊόντων. Ἡ σύνθεσις τῶν ἀποσταγμάτων εἶναι ποικιλωτάτη, τὰ δὲ μέχρι σήμερον ἀπομονωθέντα ἐξ αὐτῶν χημικὰ προϊόντα εἶναι τόσο πολλὰ, ὥστε μετὰ βεβαιότητος δύναται νὰ λεχθῆ, ὅτι δὲν λείπει καμμία ὁμάς τῶν ἐνώσεων τῆς Ὄργαν. Χημείας.

Διακρίνομεν δύο εἴδη ξηρᾶς ἀποστάξεως, τὴν εἰς χαμηλᾶς θερμοκρασίας, μὴ ὑπερβαίνουσαν τοὺς 600°, καὶ τὴν εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας καὶ συνήθως γύρω τῶν 1000°. Εἰς χαμηλᾶς θερμοκρασίας ἀποστάζονται τὰ ξύλα, ἡ τύρφη, διάφορα βιομηχανικὰ ὑπολείμματα, οἱ πισοσχιστόλιθοι, τὸ μεγαλύτερον μέρος τῶν λιγνιτῶν καὶ μέγα μέρος τῶν λιθανθράκων. Ἡ ἀπόσταξις εἰς ὑψηλᾶς θερμοκρασίας ἐφαρμόζεται κυρίως εἰς τὰ διάφορα εἴδη λιθανθράκων πρὸς παραγωγὴν φωταερίου καὶ κῶκ διαφόρων χρήσεων, ἰδίως διὰ τὴν μεταλλουργικὴν βιομηχανίαν μὲ δευτερεῖον προϊόν τὴν πίσσαν.

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἤρχισε νὰ ἀποκτῆ ὅλως ἐξαιρετικὴν σημασίαν ἡ ἀπόσταξις εἰς χαμηλᾶς θερμοκρασίας καὶ ἐνῶ ἄλλοτε ἐκ τῶν γαιανθράκων μόνον οἱ λιγνίται ὑπεβάλλοντο εἰς τὴν κατεργασίαν αὐτήν, σήμερον ἤρχισε νὰ ἐφαρμόζεται εὐρύτατα καὶ ἐπὶ λιθανθράκων. Τοῦτο ὀφείλεται κυρίως εἰς τὴν γενικὴν προσπάθειαν πρὸς αὐξήσιν τῆς παραγωγῆς τῶν ὑγρῶν καυσίμων καὶ εἰς τὴν ἰδέαν τῆς ἀπολαβῆς τῆς πολυτίμου πίσεως πρὸ τῆς καύσεως τοῦ ἄνθρακος. Τοιοῦτοτρόπως ἀφ' ἑνὸς αὐξάνουν αἱ πρῶται ὕλαι αἱ διαθέσιμοι διὰ τὴν ἀναπτυσσομένην νέαν βιομηχανίαν παραγωγῆς συνθετικῆς βενζίνης δι' ὑδρογονώσεως καὶ ἀφ' ἑτέρου αὐξάνεται ἡ παραγωγή τῶν ἐκ τῆς πίσεως τῶν λιθανθράκων χρησιμωτάτων παραγῶγων.

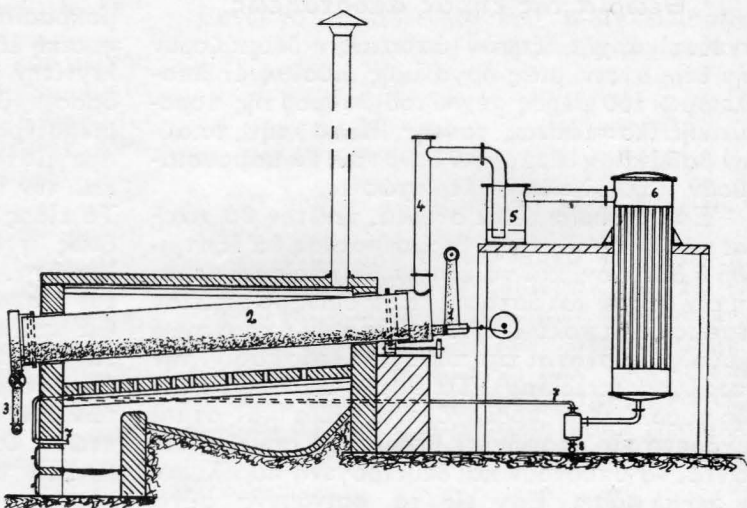
Κατωτέρω ἐκτίθεται ἡ σημερινὴ θέσις τῆς ἐξανθράκωσος εἰς χαμηλᾶς θερμοκρασίας καὶ τελικῶς περιγράφονται αἱ νεώταται μέθοδοι παραγωγῆς ἀερίου καταλλήλου διὰ τὴν σύνθεσιν ὑγρῶν καυσίμων κατὰ τὴν ἀρχὴν Fischer-Tropsch, βασιζόμεναι εἰς ἐξανθράκωσιν καὶ ἐν

συνεχεῖς ἐξαερίωσιν τῶν στερεῶν καυσίμων.

Ἡ ξηρὰ ἀπόσταξις εἰς χαμηλᾶς θερμοκρασίας.

Ὅπως ἀνέφερα προηγουμένως, ἡ κατεργασία αὕτη σύγκειται εἰς θέρμανσιν τοῦ πρὸς ἀπόσταξιν καυσίμου ἐν ἀποκλεισμῷ τοῦ ἀέρος εἰς θερμοκρασίας γύρω τῶν 500°. Ὁ ἀποκλεισμός τοῦ ἀέρος πρέπει νὰ ἰσχύη ὄχι μόνον κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀποστάξεως ἀλλὰ καὶ μέχρις ὅτου τὰ προϊόντα ταύτης ψυγοῦν μέχρι θερμοκρασίας ἀποκλειούσης τὴν ἀνάφλεξιν ἢ καὶ τὴν ἀλλοίωσιν τούτων.

Ἡ βασικὴ αὕτη ἀρχὴ ἐπέβαλλεν ἀπὸ τῆς ἀναπτύξεως τῶν βιομηχανιῶν τῆς ξηρᾶς ἀποστάξεως τὴν ἰδέαν τῆς θερμάνσεως ἐντὸς κλειστῶν δοχείων θερμαινομένων ἐξωτερικῶς. Παραδείγματα τοιαῦτα ἔχομεν πρῶτον ἀπὸ τὴν ξηρὰν ἀπόσταξιν τῶν ξύλων καὶ κατόπιν ἀπὸ



Εἰκ. 1.

Ἐγκατάστασις ἀποστάξεως πριονιδίων κατὰ Seaman.

1. Εἰσαγωγή πριονιδίων. 2. Περιστροφικὸς ἀποστακτήρ. 3. Ἐξαγωγή ἄνθρακος.
4. Ἀπαγωγή ἀτμῶν. 5. Συλλέκτης πίσεως. 6. Ψυγεῖον. 7. Ἐπιστροφή ἀερίων εἰς τὴν ἐστίαν. 8. Ἀπαγωγή ὑγρῶν ἀποσταγμάτων.

τὴν ἀπόσταξιν τῶν διαφόρων γαιανθράκων.

Ἡ ξηρὰ ἀπόσταξις τῶν ξύλων ἐφαρμοσθεῖσα ἀρχικῶς περὶ τὸ 1800 εἰς Παρισίους ὑπὸ τοῦ Ph. Lebon πρὸς παραγωγὴν φωτιστικοῦ ἀερίου, ἀνεπτύχθη κυρίως κατὰ τὸ δεύτερον ἥμισυ τοῦ παρελθόντος αἰῶνος. Ἡ τελευταία τῆς ἀνάπτυξις συνέπεσε μὲ τὸν παγκόσμιον πόλεμον, ὅποτε τὰ προϊόντα τῆς καὶ κυρίως ἡ ἀκετόνη, ἦσαν περιζήτητα ἀπὸ τὰς πολεμικὰς βιομηχανίας, ἀνεπτύχθη δὲ ἰδιαίτερος εἰς τὴν πλουσιωτάτην εἰς δάση Βόρειον Ἀμερικὴν. Ἡ βιομηχανία αὕτη φθίνει σήμερον, διότι δὲν κατῴρθωσεν νὰ ἀντεπεξέλθῃ εἰς τὸν συναγωνισμόν τὸν προελθόντα ἀπὸ τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, τῆς ἀκετόνης καὶ τῆς μεθανόλης. Παρουσιάζει ἴσως μεμονωμένον ἐνδιαφέρον εἰς τὴν κατεργασίαν διαφόρων ἀπορριμμάτων (πριονίδια,

έκχυλισμένοι ελαιοπυρήνες κ.λ.), όποτε έφαρμόζονται περιστροφικοί κλίβανοι διά νά υποβοηθήσουν την μετάδοσιν τής θερμότητας, ώς ό παριστώμενος εις την εικ. 1 άμερικανικός κλίβανος Seaman. Μικρός τοιοϋτος κλίβανος χρησιμοποιείται από έτών εις μικρόν έργοστάσιον του Πειραιώς προς άπόσταξιν έκχυλισμένων έλαιοπυρήνων. Άξιζει επίσης νά αναφερθής ό κλίβανος Stafford, εις τόν όποιον εισάγεται τό προς άπόσταξιν ξυλωδες ύλικόν με θερμοκρ. 200° και άρκει μόνον ή άρχική προθέρμανσις του κλιβάνου εις 400° διά νά συνεχισθής ή λειτουργία του, όποτε ή θέρμανσις εκτελείται μόνον διά τής θερμότητας τής έξωθέρμου άντιδράσεως.

Ή ξηρά άπόσταξις των λιγνιτών εξέλισεται άντιθέτως κατά τά τελευταία έτη με ταχύν ρυθμόν. Άν έξαιρέσωμεν διαφόρους προηγουμένας άποτυχούσας προσπαθείας, ή ιστορία τής άποστάξεως του λιγνίτου άρχίζει κυρίως από του 1860 διά των προσπαθειών του Carl Ed. Rolle, αί όποίαι τόν ώδήγησαν μετά πολυετείς πειρατισμούς εις την διαμόρφωσιν τής κλασσικής όμωύμου καμίνου του. Ή δημιουργία τής καμίνου Rolle συνέβαλε κατά πολύ εις την έκμετάλλευσιν των γερμανικών λιγνιτών, σήμεραν δέ άκόμη λειτουργούν εις την Γερμανίαν περί τας 600 τοιαϋται κάμινοι.

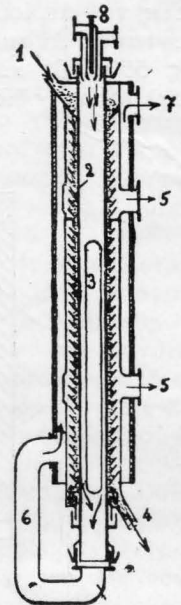
Ή άρχή επί τής όποιας έβασίσθη ή κατασκευή του κλιβάνου τούτου ήτο ή θέρμανσις του άνθρακος έντός κατακορύφου κυλίνδρου εις λεπτόν κατακόρυφον στρώμα από την έξωτερικήν μόνον πλευράν, ένφω τά έκλυόμενα άέρια άπάγονται άμέσως προς την έσωτερικήν πλευράν εις ψυχρότερον περιβάλλον, έπιτυγχάνεται δέ ούτως άφ' ένός κίνησις συνεχής του ύλικου διά του βάρους του εκ των άνω προς τά κάτω, δηλαδή συνεχής λειτουργία, άφ' έτέρου δέ μερική άποφυγή τής πυρολύσεως των άρχικώς έκλυομένων προϊόντων. Προς θέρμανσιν χρησιμοποιούνται τά έκλυόμενα άέρια μετά την συμπύκνωσιν των ύγροποιουμένων άποσταγμάτων.

Τό περίβλημα του άποστακτήρος ήτο άρχικώς σιδηροϋν, άντικατασταθέν άργότερον έν δλω ή έν μέρει διά πυριμάχου ύλικου. Ή έσωτερική διάταξις έξ άλλεπαλλήλων άνεστραμμένων λεκανών, ύπέστη διαφόρους μεταρρυθμίσεις προς αύξησιν τής παροχής και προσαρμογήν εις διαφόρους ειδικάς συνθήκας. Τά σοβαρότερα μειονεκτήματα του κλιβάνου τούτου είναι ή μικρά του παροχή, ή σχετικώς μεγάλη κατανάλωσις καυσίμου ύλης και ή μη άποφευγομένη μερική πυρόλυσις των άποσταγμάτων από τά θερμά τοιχώματα. Διά την αύξησιν τής παροχής υποβάλλουν τόν λιγνίτην εις ξήρανσιν και προθέρμανσιν και διά την μείωσιν των έξ άκτινοβολίας άπωλειών συνεδύασαν πολλούς κλιβάνους εις κοινόν κτίριον. Ήπίσης έφήρμοσαν και συστήματα έχοντα και

έσωτερικήν θερμοινομένην παρεϊάν, ή όποία διακόπτεται κατά δακτυλίους προς άπαγωγήν των άποσταγμάτων. Διά την άποφυγήν τής πυρολύσεως έδοκιμάσθη ή διοχέτευσις υπερθέρμου άτμου χωρίς νά λύση ίκανοποιητικώς τό ζήτημα.

Ός τελευταίαν εξέλιξιν του κατακορύφου κλιβάνου Rolle πρέπει νά θεωρήσωμεν τους νέους κατακορύφους περιστροφικούς κλιβάνους Geissen. Ή άρχή τούτων είναι ότι ή θέρμανσις γίνεται κυρίως έσωτερικώς και ό θερμοινομένος έσωτερικός κύλινδρος περιστρέφεται βραδύτα, ούτως ώστε έκαστος κόκκος άνθρακος διανύει τόν κλιβανόν δι' έλικοειδώς κατερχομένης διαδρομής, ένφω τά άέρια άπάγονται προς την έξωτερικήν πλευράν από άλλεπαλλήλους κωνικούς δακτυλίους. Ή εικ. 2 παριστάνει την τομήν μιός καμίνου Borsig Geissen.

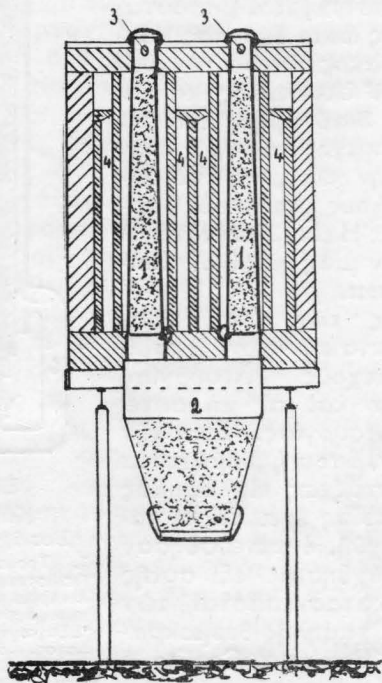
Έκτός των περιγραφείσων κατακορύφων καμίνων συνεχούς λειτουργίας ύπάρχουν και αί μη συνεχούς λειτουργίας. Εις την Άγγλίαν, όπου ή βιομηχανία τής άποστάξεως εις ύψηλάς θερμοκρασίας έχει πάρα πολύ εξέλιχθής, ένεπνεύσθησαν και έδιδάχθησαν έξ αυτής και οί κατασκευασταί των καμίνων χαμηλής θερμοκρασίας. Ή Έταιρεία Coalite, ή κατεργαζομένη σήμεραν περισσότερο πάσης άλλης έπιχειρήσεως εις τόν κόσμον λιθάνθρακας εις χαμηλήν θερμοκρασίαν, χρησιμοποιεί κατακορύφους μεταλλίνους άποστακτήρας (εικ.3) θερμοινομένους όχι δι' άπ'εύθείας έπαφής με τά καυσάέρια, αλλά έξ άκτινοβολίας ένός διαπυρουμένου διαφράγματος εκ πυριμάχου ύλικου. Τμηματική εισαγωγή του άέρος καθ' όλον τό ύψος του κλιβάνου έπιτρέπει όμοιόμορφον θέρμανσιν του χώρου καθ' όλον τό ύψος. Τά άπερχόμενα θερμά καυσάέρια χρησιμεύουν διά την προθέρμανσιν του θερμοινοντος άέριου και του άέρος, τελικώς δέ διά την ξήρανσιν του προς άπόσταξιν άνθρακος. Έπιτυγχάνεται τοιουτοτρόπως άφ' ένός πολύ καλή θερμική άπόδοσις και άφ' έτέρου μακρά ζωή εις τους μεταλλίνους άποστακτήρας. Μετά τριετή λειτουργίαν τό σήμεραν χρησιμοποιούμενον μέταλλον δέν παρουσιάζει καμμίαν άλλοίωσιν. Οί κλιβανοί εργάζονται άνά ζεύγη και είναι ήνωμένοι εις συγκροτήματα άνά 36. Ή πρώτη τοι-



Εικ. 2.
Κάμινος Borsig-Geissen.
1. Τροφοδότησις. 2. Περιστρεφόμενος κύλινδρος. 3. Πυρήν εκ πυριμάχου ύλικου. 4. Έξαγωγή έξανθρακώματος. 5. Άπαγωγή άτμών. 6. Κυκλοφορία καυσάεριων. 7. Άπαγωγή καυσάεριων. 8. Καυστήρ.

αύτη εγκατάσταση έγινε το 1928, ή δεύτερα το 1929, ή τρίτη το 1933 και διά τών νεωτέρων εγκαταστάσεων του 1935 και του 1938 έφθασεν ή ήμερησία κατεργασία εις τόν αναφερθέντα σεβαστόν αριθμόν τών 2.000 τόννων ήμερησίως.

Διά τήν απόσταξιν του λιθάνθρακος ανέπτυχθη εις τήν Γερμανίαν υπό τής Brennstoff-Technik A. G. έν σύστημα ακριβώς αντίθετον του προηγουμένου. Είς τουτο τά έκ τής καύσεως του αερίου προερχόμενα καυσαέρια ψύχονται δι' αναμίξεως με άπερχόμενα καυσαέρια εις 550 600° και με τήν θερμοκρασίαν αυτήν κυκλοφορούν διά μέσου μεταλλίνων θερμοσωμά-



Εικ. 3.

Κάμινος Coalite.

1. Άποστακτήρες. 2. Υποδοχέας κόκ. 3. Άπαγωγή αερίων και άτμών. 4. Όχητοί καυσαερίων.

των μεταξύ τών όποιων υπάρχει, εις λεπτόν κατακόρυφον στρώμα, ό προς απόσταξιν άνθραξ. Όταν τελειώση ή απόσταξις, τότε δι' έλαφράς μετακινήσεως τών θερμοσωμάτων εύρύνεται τό μεταξύ τούτων διάστημα και πίπτει τό έξανθράκωμα.

Άξιον νά αναφερθή είναι επίσης τό σύστημα Hinselmann και τό σχετικόν προς τουτο σύστημα Berg. Είς ταύτα ό άνθραξ εις μικρά τρίμματα φέρεται εις κοιλώματα κανονικώς διατεταγμένα έντός χυτοσιδηρών πλακών, αί όποίαι εύρισκόμεναι εις συνεχή βραδείαν κίνησιν διασχίζουν τόν θάλαμον τής θερμάνσεως και έξέρχονται άφου διέλθουν και διά θαλάμου ψύψεως. Ό κύριος σκοπός τής άρχής αυτής είναι νά ληφθή κόκ ώρισμένης μορφής, συνήθως ώ-

ειδοϋς ή κυλινδρικής, καταλλήλου δι' οικιακάς χρήσεις. Η συγκόλλησις τών κόκκων επιτυγχάνεται χωρίς συγκολλητικήν ύλην χάρις εις τήν πλαστικότητα τήν άποκτωμένην υπό του λιθάνθρακος κατά τό στάδιον τής άποστάξεως.

Τά άνωτέρω περιγραφέντα συστήματα βασίζονται όλα εις έμμεσον θέρμανσιν του άποσταζομένου καυσίμου διά μέσου τοιχωμάτων. Πλήν τών περιγραφέντων ύπάρχει και άπειρία άλλων τοιούτων επί τής αυτής άρχής, έκ τών όποιων άλλα μεν εφαρμόζονται εις μικροτέραν κλίμακα και εις ειδικάς περιπτώσεις, άλλα δέ είτε έφηρμόσθησαν και άπέτυχον, είτε έμειναν μόνον ως προτάσεις, συνεχώς δέ υποβάλλονται νέα προτάσεις, νέα προνόμια εύρεσιτεχνίας, άποβλέποντα εις τελειοποιήσεις, προς τήν μίαν ή τήν άλλην κατεύθυνσιν.

Παραλλήλως έξειλίχθησαν κατά τά τελευταία έτη και τά συστήματα τά εφαρμόζοντα τήν θέρμανσιν δι' άπ' εύθείας έπαφής του ύλικου με θερμά άδρανή αέρια. Η άρχή αύτη είναι άσφολώς άρχαιοτέρα τής εις κλειστά δοχεία άποστάξεως. Αί γνωσταί εις όλους κάμινοι τής άνθρακοποιίας που συναντώμεν εις τά δόση, βασίζονται ακριβώς επί τής άρχής αυτής, διότι εις ταύτας καίεται διά προσεκτικής εισαγωγής άερος έν μέρος τών πτητικών άποσταγμάτων, έπομένως εις τήν πραγματικότητα φορείς τής θερμότητος είναι τά έστερημένα όξυγόνου καυσαέρια. Είναι άλλωστε γνωστόν ότι εάν δέν φραχθοϋν αί εισαγωγαι του άερος τήν κατάλληλον στιγμήν, τότε αρχίζει νά καίεται και ό ξυλάνθραξ και δύναται νά μεταβληθή ή όλη κάμινος εις σωρόν τέφρας.

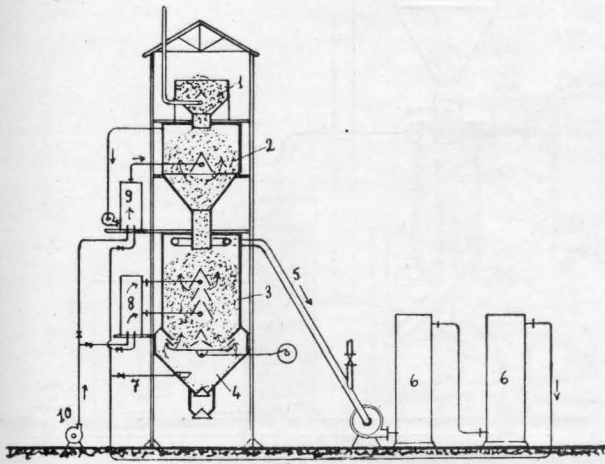
Τά πλεονεκτήματα του τρόπου τουτου θερμάνσεως είναι άμέσως καταφανή. Προκειμένου νά θερμαίνωμεν μέσω μιας παρειάς έκ πυριμάχων πλίνθων ή έστω και έκ μετάλλου, τό προς απόσταξιν ύλικόν εις 500°, πρέπει νά θερμαίνωμεν τήν παρεϊάν εις πολύ ύψηλοτέραν θερμοκρασίαν (κατά 200° και 300°), διότι έχομεν έν ύλικόν στερεόν, εις τρίμματα μεμονωμένα και φύσει δυσθερμαγωγόν. Η κίνησις του άποστακτήρος υποβοηθεί τήν θέρμανσιν, άλλα δέν λύει τό ζήτημα ίκανοποιητικώς. Ένω όταν ό φορέας τής θερμότητος είναι θερμά αέρια δι' άμέσου έπαφής, τότε οϋδεις ύπάρχει λόγος υπερθερμάνσεως τής παρειάς του δοχείου, άντιθέτως μάλιστα ή παρεϊά δέν άποκτά καν τήν θερμοκρασίαν του περιεχομένου ύλικου. Έκτός τουτου, ή συνεχής ροή τών αερίων άπομακρύνει τά παραγόμενα πτητικά προϊόντα και οϋτως άποφεύγεται πυρόλυσις τούτων και αύξάνει ή άπόδοσις εις ύγρά άποστάγματα.

Η αναγνώρισις τών πλεονεκτημάτων αυτών προεκάλεσε τήν εμφάνισιν νέων μεθόδων άποστάξεως δι' άδρανών αερίων. Κατ' άρχάς έπροτάθη ύπερθερμος άτμός, άλλ' αί επ' αυτού βασισθεισαι μέθοδοι δέν έπέτυχον εις τήν εφαρμογήν. Άντιθέτως έτυχον μεγάλης διαδόσεως

κατά τὰ τελευταία ἔτη αἱ μέθοδοι αἱ χρησιμο-
ποιήσασαι ὡς ἀδρανῆ ἀέρια εἴτε καυσάερια,
εἴτε τὰ ἐκ τῆς ἰδίας ἀποστάξεως προερχόμενα
ἀέρια κυκλοφοροῦντα εἰς κλειστὸν κύκλωμα,
εἴτε μίγματα τῶν δύο τούτων εἰδῶν ἀερίων.

Ἐκ τῶν προταθεισῶν μέχρι σήμερον μεθό-
δων, ἐκείνη ἡ ὁποία ἔτυχε τῆς μεγαλύτερας
ἐφαρμογῆς εἰς τοὺς γερμανικοὺς λιγνίτας εἶναι
ἡ ἀνήκουσα εἰς τὴν Ἑταιρείαν Lurgi Gesell-
schaft für Wärmetechnik.

Εἰς τὰς καμίνας Lurgi (εἰκ. 4) ὁ ἀποστα-
ζόμενος λιγνίτης κατέρχεται διὰ τοῦ βάρους
του καὶ κατὰ τὴν κάθοδόν του διέρχεται διὰ
τριῶν χωριστῶν ζωνῶν εἰς τὰς ὁποίας ὑφίστα-



Εἰκ. 4.
Κάμινος Lurgi.

1. Χῶρος ἀκατεργάστου λιγνίτου. 2. Χῶρος ξηράσεως.
3. Χῶρος ἀποστάξεως. 4. Ψύξεις καὶ ἐξαγωγή κῶκ. 5. Ἀπαγω-
γὴ ἀερίων καὶ ἀτμῶν. 6. Ψυγεῖα καὶ καθαριστήρια. 7. Εἰσα-
γωγὴ ἀερίων πρὸς ψύξιν τοῦ κῶκ. 8 καὶ 9. Ἐστία καύσεως
ἀερίων. 10. Φυσητὴρ ἀέρος.

ται πρῶτον ξηρᾶναι καὶ κατόπιν ξηρὰν ἀπό-
σταξιν καὶ τέλος ψύξιν τοῦ παραχθέντος κῶκ.
Αἱ τρεῖς αὐταὶ ζῶναι συνδέονται μεταξύ των
δι' ὀχετῶν μικροτέρας διαμέτρου. Διὰ τὴν ἐκκί-
νησιν χρησιμοποιοῦνται ἢ τὰ ἀέρια μιᾶς γειτο-
νικῆς καμίνας ἢ πτωχὸν ἀέριον παραγόμενον
εἰς βοηθητικὰ ἀεριογόνα. Εἰς ὁμαλὴν λειτουρ-
γίαν τὰ παραγόμενα ἀέρια τῆς ἀποστάξεως
ὑπεραρκοῦν διὰ τὴν θέρμανσιν καὶ τὰ ἴδια χρη-
σιμοποιοῦνται καὶ διὰ τὴν ψύξιν τοῦ κῶκ. Τὰ
οὕτω προθερμανθέντα καύσιμα ἀέρια καίόμενα
διὰ προσθέτου ἀέρος θερμαίνουσι τὸν ξηρὸν ἄν-
θρακα τῆς ὑπερκειμένης ζώνης τῆς ἀποστά-
ξεως, ἐνῶ ἀφ' ἑτέρου ἄλλο τμήμα τοιούτων
ἀερίων καίόμενον δημιουργεῖ θερμὰ καυσάερια
διὰ τὴν ξηρᾶναι τοῦ λιγνίτου.

Ἡ μέθοδος Lurgi κατὰ τὸ 1925 εὑρίσκετο
ἀκόμη εἰς τὸ στάδιον τῆς δοκιμαστικῆς ἐφαρμο-
γῆς, ἐνῶ σήμερον ὑπάρχουν συγκροτήματα κα-
τεργαζόμενα 4-5.000 τόννους ἀνὰ 24ωρον, ἐν
συνόλῳ δὲ κατεργάζονται διὰ τοῦ συστήματος

τούτου εἰς τὴν Γερμανίαν 32.000 τόννοι ἡμερη-
σίως καὶ εἰς τὸ ἐξωτερικὸν ἔτεροι 2.500 τόννοι.
Ἐννοεῖται ὅτι ἡ τροφοδότησις καὶ ἡ παραλαβὴ
τοῦ κῶκ γίνονται κατὰ τρόπον τελείως αὐτό-
ματον, εἰς τρόπον ὥστε ἐν συγκρότημα ἀποτε-
λούμενον ἀπὸ 12 καμίνας τῶν 300 τόννων
ἐκάστην, ἀπασχολεῖ διὰ τὴν ἐπίβλεψιν μόνον
5 ἐργάτας. Δύο καμίνοι Lurgi ἐγκατεστάθησαν
παρ' ἡμῖν εἰς τὸ Ἀλιβέριον, ἀλλὰ κατόπιν βρα-
χείας λειτουργίας εὑρίσκονται ἀπὸ πολλῶν
ἐτῶν εἰς ἀργίαν.

Διὰ τὴν παραγωγὴν κῶκ ὠρισμένου σχήμα-
τος ὑποβάλλεται ὁ λιγνίτης πρὸ τῆς ἀποστά-
ξεως εἰς πλινθοποίησιν καὶ ὅπως φαίνεται, ὁ πρὸς
τὴν κατεύθυνσιν ταύτην συνδυασμὸς Lurgi-
Krupp ἔδωκεν εἰς τὴν πράξιν πολὺ καλὰ ἀποτε-
λέσματα.

Ἐπὶ τῆς περιγραφείσης ἀρχῆς στηρίζεται
καὶ μέθοδος τῆς Lurgi διὰ τὴν ξηρὰν ἀπόστα-
ξιν, εἰς χαμηλὴν θερμοκρασίαν τοῦ λιθάνθρα-
κος. Ἡ διαφορά ἔγκειται εἰς μίαν μεγέθυνσιν
τοῦ ὕψους τῆς ζώνης τῆς ἀποστάξεως καὶ διὰ
τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἐπιτυγχάνεται βραδύτερα ἀ-
νύψωσις τῆς θερμοκρασίας καὶ ἀποφεύγεται ἡ
συγκόλλησις τῶν τεμαχίων τοῦ ἄνθρακος.

Ἀξίζει ἐπίσης νὰ ἀναφερθῇ ἡ κάμινος Del-
keskamp. Αὕτη εἶναι κυλινδρική, ἡ δὲ ξηρᾶναις
(ἐφ' ὅσον δὲν πρόκειται περὶ προξηρανθέντος
ἄνθρακος) καὶ ἡ ἀπόσταξις γίνονται εἰς τὴν
ἰδίαν ζώνην καὶ χωρὶς σαφῆ ὄρια. Κάτωθεν
ταύτης εὑρίσκεται ἡ ζώνη τῆς ψύξεως διὰ ψυ-
χρῶν ἀερίων τῆς ἀποστάξεως. Ἡ ἀπόσταξις ἐ-
κτελεῖται δι' ἀερίων τὰ ὁποῖα προθερμαίνόμενα
δι' ἐιδικῆς καμίνας ἐπανέρχονται διὰ κεντρικοῦ
σωλήνος. Τὸ σύστημα Delkeskamp ἀπέβλεπεν
ἀρχικῶς εἰς τὴν ἀπόσταξιν πλινθοποιημένων λι-
θανθράκων καὶ διὰ καταλλήλων μιγμάτων ἄν-
θράκων ἐπέδωκε τὴν ἀπόκτησιν ἄνθρακοπλίν-
θων δυναμένων νὰ ὑποστοῦν τὴν ξηρὰν ἀπό-
σταξιν χωρὶς νὰ ἀποσαθρωθοῦν, ἀλλὰ τὰ λη-
φθέντα ἀποτελέσματα δὲν φαίνεται νὰ ἰκανο-
ποιῶν τὴν ἄποψιν αὐτήν. Ἐπὶ τῆς ἀρχῆς τοῦ
Delkeskamp κατεσκευάσεν ἡ Ἑταιρεία Koller-
gas εἰς τὴν Σιλεσίαν μίαν κάμινον ἡμερησίας
κατεργασίας 60 τόννων. Μία τοιαύτη μικρότερα
κάμινος εὑρίσκεται ἐγκατεστημένη καὶ εἰς τὸν
Πειραιᾶ εἰς τὰ ἐργοστάσια τῆς Ἑταιρείας Χημ.
Προϊόντων καὶ Λιπασμάτων. Εἰς ταύτην ἀπο-
στάζονται ἑλληνικοὶ λιγνίται καὶ τὸ παραγόμε-
νον ἡμικῶκ, ἐφ' ὅσον εἶναι εἰς χονδρὰ τεμάχια,
πωλεῖται ὡς τοιοῦτον, ἐνῶ τὰ μικρότερα τρίμ-
ματα, ἀφοῦ κονιοποιηθοῦν καὶ ἀναμιχθοῦν μὲ
κατάλληλον συγκολλητικὴν ὕλην ὑποβάλλονται
εἰς πλινθοποίησιν. Αἱ παραγόμεναι πλίνθοι ὑπο-
βάλλονται εἰς δευτέραν ξηρὰν ἀπόσταξιν ἐντὸς
σηραγγοειδοῦς καμίνας διὰ νὰ ἀπομακρυνθοῦν
τὰ πτητικὰ καὶ δύσοσμα συστατικὰ καὶ τὰ προῖ-
όντα πυρολύσεως τοῦ προστεθέντος συγκολλη-
τικοῦ ὕλικου καὶ φέρονται εἰς τὸ ἐμπόριον ὡς
ὑποκαταστάται τοῦ ξυλάνθρακος. Ἡ ὄλη ἐγ-

κατάστασις εύρσκεται ακόμη εις τὸ στάδιον τῶν δοκιμῶν.

Ὅπως ανέφερα καὶ προηγουμένως, ἀντὶ ἄλλου ἀδρανοῦς ἀερίου δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ὑπέρθερμος ἀτμός, ὁ ὁποῖος παρουσιάζει μεταξὺ ἄλλων καὶ τὸ πλεονέκτημα νὰ δύναται δι' ἀπλῆς ψύξεως νὰ ἀπομακρυνθῆ ἀπὸ τὰ προϊόντα τῆς ἀποστάξεως, ἀποφευγομένης οὕτω τῆς ἀραιώσεως τῶν ἀερίων διὰ ἀδρανῶν συστατικῶν. Μία μικρὰ δοκιμαστικὴ ἐγκατάστασις δι' ὑδρατμοῦ εύρσκεται ἐν λειτουργίᾳ εἰς τὴν Ἀμερικὴν καὶ κατὰ τὰς γενομένας ἀνακοινώσεις δίδει ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα (Coalene).

Τελευταίως ἤρχισε νὰ ἐφαρμόζεται καὶ μία ἄλλη ἀρχὴ κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ πρὸς ἀπόσταξιν στερεὰ καύσιμα ἀφοῦ κονιοποιηθοῦν ἀναμιγνύονται μὲ μεγάλην ἀναλογίαν ὑγρῶν καυσίμων (πίσσης, πισσελαίων κ.λ.), ὥστε νὰ ἀποτελεσθῆ παχὺς πολτός. Κατὰ τὴν ἐπακολουθοῦσαν ἀπόσταξιν γίνεται μία σύντηξις καὶ τελικῶς συκολλῶνται οἱ κόκκοι τοῦ ἄνθρακος διὰ τοῦ ἐξανθρακώματος τῆς πίσσης. Διὰ τῆς ἀρχῆς ταύτης δὲν βελτιοῦται μόνον ἡ ποσότης τοῦ κῶκ, ἀλλ' ἐκτελεῖται καὶ πυρόλυσις τῆς πίσσης, δηλαδὴ μετατρέπεται αὕτη εἰς προϊόντα μικροτέρου μοριακοῦ βάρους (βενζίνη κ.λ.), ἔχει ἐπομένως αὕτη διττὸν προορισμόν. Σημαντικὴν ἐφαρμογὴν εὔρεν ἡ ἀρχὴ αὕτη εἰς τὴν Ἀμερικὴν καὶ εἰς τὴν Ἀγγλίαν ὑπὸ διαφόρους μορφὰς καὶ ἐν συνδυασμῷ μὲ συμπληρωματικὴν πυρόλυσιν τῶν ἀποσταγμάτων πρὸς αὔξησιν κατὰ τὸ δυνατόν τῆς ἀπολαμβανομένης βενζίνης.

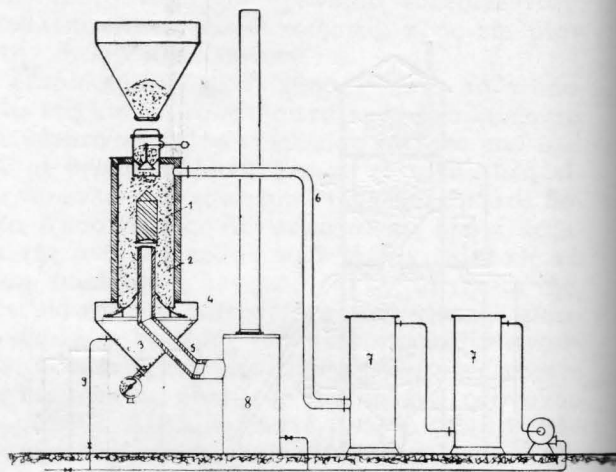
Εἰς τὴν Ἀγγλίαν ἐφαρμόζεται ἐπίσης ἡ ἀπόσταξις τῶν λιθανθράκων εἰς θερμοκρασίας εύρισκομένης μεταξὺ τῆς χαμηλῆς καὶ τῆς ὑψηλῆς δηλαδὴ εἰς 800-900° μὲ σκοπὸν τὴν καλύτεραν ἀξιοποίησιν κατωτέρων ποιότητων ἀνθράκων. Αἱ χρησιμοποιούμενοι κῆμινοι πλησιάζουν πρὸς τὰς κῆμινους τοῦ φωταερίου καὶ τοῦ μεταλλουργικοῦ κῶκ.

Τὰ ἀνωτέρω ἐκτεθέντα ἀποτελοῦν συντομωτάτην ἀνασκόπησιν τῶν ἐπιτευχθεισῶν κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη προόδων εἰς τὴν ἀπόσταξιν εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας. Σημαντικώταται μεταβολαὶ ἔγιναν ἐπίσης ἐπὶ τῶν παλαιότερων γνωστῶν συστημάτων ψύξεως καὶ συλλογῆς τῶν προϊόντων τῆς ἀποστάξεως, καθαρισμοῦ τῶν ἀερίων ἀπὸ τὰ παρασυρόμενα λεπτότατα νέφη καὶ ἐν γένει εἰς τὰ βοηθητικὰ ἐξαρτήματα, καθὼς καὶ εἰς τὰς μεθόδους τῆς περαιτέρω ἐπεξεργασίας τῶν λαμβανομένων προϊόντων, ἀλλὰ ἡ περιγραφή τούτων θὰ ἐξέφευγε τοῦ πλαισίου τοῦ παρόντος ἄρθρου.

Ἐξαερίωσις τῶν καυσίμων.

Ὅπως ανέφερα καὶ προηγουμένως, ἡ διάδοσις τῆς ἀποστάξεως εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας προήλθεν ἀπὸ τὴν ἀνάγκην τῆς παραγωγῆς ἀφ' ἑνὸς μεγαλυτέρων ποσοτήτων πίσσης καὶ ἀφ' ἑτέρου μεγαλυτέρων ποσοτήτων κῶκ προοριζομένων εἴτε διὰ τὴν παραγωγὴν ὑδραερίου, εἴτε

δι' οἰκιακὴν χρῆσιν εἴτε διὰ τὴν βιομηχανίαν καὶ δι' αὐτοκίνητα ἐφωδιασμένα δι' ἀεριογόνων. Ὑπάρχουν ὅμως περιπτώσεις ἀπαιτοῦσαι ὑδραέριον πλούσιον εἰς ὑδρογόνον, ὅπως συμβαίνει ὁσάκις πρόκειται νὰ ἐφαρμοσθῆ μόνη ἢ συνθετικὴ μέθοδος Fischer-Tropsch. Διὰ τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἐμελετήθησαν μέθοδοι ἀποβλέπουσαι εἰς μετατροπὴν ὄλων τῶν ἀποσταγμάτων εἰς ἀέρια καὶ σύγχρονον παραγωγὴν ὑδραερίου ἐκ τοῦ ἀπομένοντος κῶκ, ἐπιτυχῶνται δὲ οὕτως οἰκονομία εἰς θερμίδας λόγῳ τῆς ἐν συνεχείᾳ ἐκτελέσεως τῆς παραγωγῆς τῶν ἀερίων καὶ ἐμπλουτισμοῦ τοῦ ἀερίου εἰς ὑδρο-



Εἰκ. 5.

Κῆμινος Kollergas.

1. Χῶρος ἀποστάξεως. 2. Χῶρος ψύξεως. 3. Συλλέκτης κῶκ. 4. Περιστρεφόμενος κῶνος. 5. Εἰσαγωγή θερμῶν ἀερίων. 6. Ἀπαγωγή ἀερίων καὶ ἀτμῶν. 7. Ψυγεία καὶ καθαριστήρια. 8. Προθερμαντὴρ ἀερίων θερμάνσεως. 9. Εἰσαγωγή ψυχρῶν ἀερίων.

γόνον προερχόμενον ἀπὸ τὴν διάσπασιν τῶν ἐλαφρῶν καὶ βαρέων ὑδρογονανθράκων.

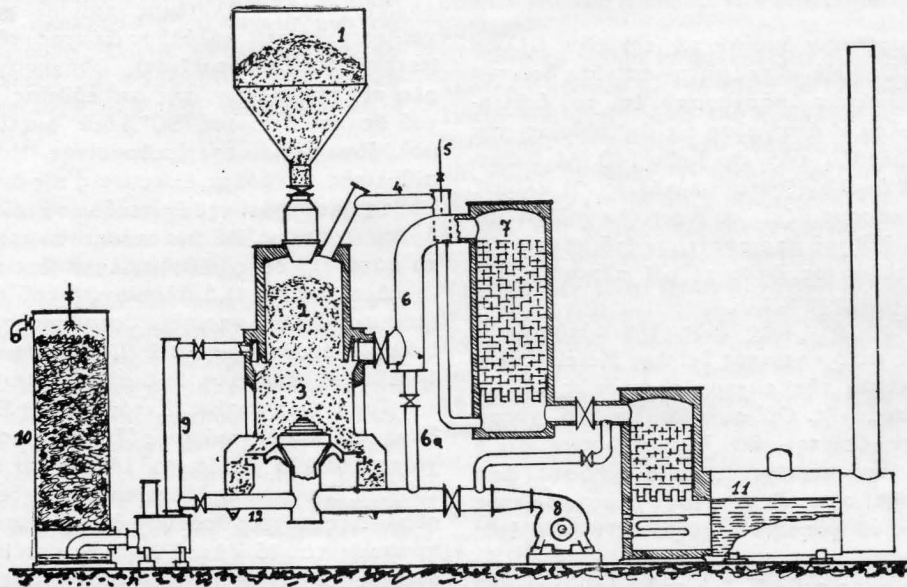
Ὡς γνωστὸν, εἰς τὰ συνήθη ἀεριογόνα τὸ ὑδραέριον παράγεται δι' ἐπίδράσεως ὑδρατμοῦ ἐπὶ διαπύρου κῶκ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν $H_2O + C = CO + H_2 - 28,5$ θερμ., δηλαδὴ ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐνδοθερμικὴ καὶ προκαλεῖ ψύξιν τοῦ κῶκ. Ἔνεκα τούτου διακόπτεται ἐγκαίρως ἡ διοχέτευσις ὑδρατμῶν καὶ ἐμφυσᾶται ἀήρ, ὁ ὁποῖος διὰ καύσεως μέρους τοῦ κῶκ ἀναβιβάζει τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ὑπολοίπου εἰς 800-1000° καὶ τότε ἐπαναρχίζει ἡ διοχέτευσις ὑδρατμοῦ.

Προκειμένου ὅμως νὰ ἀναχωρήσωμεν ὄχι ἀπὸ κῶκ ἀλλ' ἀπὸ γαιάνθρακα, ἀπὸ λιγνίτην π.χ., γίνεται συνδυασμὸς τῆς ἀποστάξεως καὶ ἐξαερίωσεως εἰς μίαν μόνην κῆμινον. Μεγάλην ἐφαρμογὴν ἔχει κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη μία τοιαύτη κῆμινος τῆς Vergasungs-Industrie A. G. «VIAG». Εἰς τὴν κῆμινον ταύτην (εἰκ. 5) ὁ χῶρος τῆς ἀποστάξεως ὑπέρκειται τοῦ τῆς ἐξαερίωσεως ἡ ἀπόσταξις ἐκτελεῖται διὰ διοχέτευσως τοῦ ὑπερθέρμου ὑδραερίου καὶ τῶν καυ-

σαερίων διά μέσου του λιγνίτου. Το παραγόμενον κώκ κατέρχεται εις τόν χώρον της έξαερίωσης αυτόμάτως διά του βάρους του και εκεί εκτελείται ή παραγωγή ύδραερίου δι' έναλλατομένης διοχετεύσεως ύδρατμού εκ των άνω και εκ των κάτω. Το παραγόμενον εκ της απόσταξεως μίγμα αερίων και άτμών αναμιγνύομενον με ύδρατμόν και ύπερθερμαινόμενον κυκλοφορεί διά καταλλήλου διατάξεως και εισάγεται εις τόν χώρον της έξαερίωσης, όπου έρ-

ται ιδιαίτερον ένδιαφέρον διά τούς έλληνικούς λιγνίτας.

Όπως καταφαίνεται εκ των άνωτέρω εκτεθέντων, ό τρόπος της ξηράς απόσταξεως των γαιανθράκων ήρχισε νά μεταβάλλεται και ή απόσταξις εις χαμηλάς θερμοκρασίας θά κερδίση εις τό προσεχές μέλλον σημαντικόν έδαφος, ιδιαίτέρως δέ ή θέρμανσις δι' άπ' εύθείας έπαφής με θερμά άδρανή άέρια. Κατά την άρχήν ταύτην λαμβάνεται πολυτιμώτερα και άφθο-



Εικ. 6.

Άεριογόνον VIAG.

1. Λιγνίτης άκατέργαστος. 2. Ζώνη απόσταξεως. 3. Ζώνη έξαερίωσης. 4. Άπαγωγός μίγματος αερίων απόσταξεως και ύδραερίων. 5. Φυσητήρ διά την κυκλοφορίαν των αερίων, τά όποια διά του προθερμαντήρος 7 και του σωλήνος 6-6α επανεισάγονται κάτωθεν εις τό άεριογόνον προς διάσπασιν. Διά καταλλήλων χειρισμών των διαφόρων κρουσών αναστρέφεται ή διοχετεύσις του άτμου και άπάγεται τό ύδραέριον διά του σωλήνος 9 ή διά του σωλήνος 12 προς τόν πύργον καθαρισμού 10 ή άπάγονται τά καυσαέρια διά του προθερμαντήρος έξοικονομήσεως 7 προς τόν άτμολέβητα 11. Διά του φυσητήρος 8 έμφυσάται ό άήρ της καύσεως.

χόμενον εις έπαφήν με τόν διάπυρον άνθρακα πυρολύεται προς CO και H₂ (CH₄+H₂O=CO+3H₂). Τοιουτοτρόπως λαμβάνεται άέριον πτωχότατον εις μεθάνιον και άπηλλαγμένον πησωδών συστατικών. Η έγκατάστασις της VIAG συνοδεύεται από ύπερθερμαντήρα και βοηθητικόν άτμολέβητα, διά του όποίου διέρχονται τά θερμά καυσαέρια και αποδίδουν τας περιεχομένας θερμίδας προς παραγωγήν ύδρατμού, από διάταξιν αυτόμάτου μεταβάσεως εκ της μιās εις την άλλην φάσιν έργασίας και από κάθε δυνατήν τελειοποίησιν, ώστε νά δύναται νά χρησιμεύση προς έξαερίωσιν άνθράκων μικροϋ μεγέθους και νά δίδη άέριον κατάλληλον διά συνθετικούς σκοπούς, παρουσιάζει δέ, όπως φαίνε-

νωτέρα πίσσα, ένψ τό κώκ και τά άέρια είναι μεν κατώτερα των λαμβανομένων εις ύψηλάς θερμοκρασίας, άλλα είναι πολύ εύθηνότερα τούτων διότι προέρχονται από κοτιώτερας ποιότητος άνθρακας. Έπομένως τά άνωτέρω περιγραφέντα αποτελούν μίαν άκόμη πλευράν της γενικής τάσεως της καλύτερας αξιοποιήσεως των φυσικών πρώτων ύλών προς άντιμετώπισιν των νεωτέρων αναγκών διά μέσων συστηματικώτερων και καλύτερον προσηρμοσμένων προς τας έκάστοτε κατεργαζόμενας πρώτας ύλας. Αύτός άλλωστε είναι και ό λόγος διά τόν όποιον ή τάσις αύτη έκδηλοϋται κυρίως εις την Εύρώπην και ίδίως εις τας χώρας τας πλουσίας εις γαιάνθρακας, άλλ' έστερημένας ρευστών καυσίμων.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

ΓΕΝΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Νέος γενικός δείκτης επί χάρτου. Υπό *Dr Fr. K. Russow*. *Annales Merck* II (1938).

Ο νέος γενικός δείκτης επιτρέπει την διερεύνηση της κλίμακος pH μεταξύ του 4 και 9 τη βοήθεια έγχρωμου συγκριτικού πίνακος με προσέγγισιν 0,1 pH. Συγκεντρώνει τας Ικανότητας όλων των επί χάρτου δεικτών και των γνωστών χρωματομετρικών μεθόδων.

Έχει την εμφάνισιν όμοιαν με την των άλλων χαρτινών δεικτών. Με μίαν μόνην ταινίαν δείκτου και κλίμακα χρωμάτων υπάρχουν επί του βιβλιαρίου είναι εύκολον ν' αναγνώση τις απ' εϋθείας την τιμήν του pH μεταξύ των αριθμών 1-10 Αί διάμεσοι τιμαί 0,5 pH υπολογίζονται εύκόλως. Η κλίμαξ των χρωμάτων παρουσιάζει συγκριτικήν χρωσιν με ταξύ του 6,5 και 7,5, του περισσότερον ενδιαφέροντος εις την πράξιν τμήματος, όπου το pH πλησιάζει εις την οϋδέτεραν αντίδρασιν.

Ο χάρτης οϋτος δέν μάς δίδει την αϋτήν ακρίβειαν μετρήσεως ως ο « γενικός δείκτης Merck », άλλ' έχει το πλεονέκτημα της εύχερους χρήσεως και εύρειαν ζώνην εφαρμογής. Οί συνηθισμένοι να χρησιμοποιούν χάρτην - δείκτην, θά διαπιστώσουν ότι η ζώνη των χρωμάτων περιέχει σημεία γνωστά από άλλους δείκτας και συνεπώς ο νέος χάρτης-δείκτης δύναται εύκόλως να χρησιμοποιηθῆ αντί του δι' έκαστην χρήσιν δείκτου.

Ο προσδιορισμός του pH δια του νέου γενικού δείκτου Merck, είναι έξαιρετικώς άπλοϋς. Βυθίζεται μία ταινία του χάρτου επί τινα δευτερόλεπτα εντός του πρὸς εξέτασιν υγροϋ και εἴτα παραβάλλεται μετὰ 1/4 - 1/2 λεπτοϋ αναμονήν το χρώμα του υγρανθέντος χάρτου με την κλίμακα. Έάν πρόκειται περι διαλύματος πυκνορρεϋστου ή έγχρωμου ή περι έναιωρήματος, άφίνεται να πέση μία σταγών επί του χάρτου και εἴτα γίνεται ή σύγκρισις της όπισθίας πλευρᾶς του χάρτου με την κλίμακα των χρωμάτων.

Κατά την χρήσιν του « νέου γενικού χάρτου-δείκτου Merck », παρατηρείται ότι τά δξίνα υγρά τόν χρωματίζουν έρυθρόν και τά λοιπά άλκαλικά κυανούν, ήτοι υπάρχει ή αϋτή εύχέρεια δια τά χρώματα ως και εις τόν χάρτην του ήλιοτροπίου.

Το οϋδέτερον σημείον (pH - 7), χαρακτηρίζεται δια χροιας έλαιοπρασίνης και είναι δυνατόν ν' αναγνωρισθῆ χωρίς να προστρέξωμεν εις την χρωματοκλίμακα.

Θ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

Καταλυτική παρασκευή όξιου ισοαμυλεστερος.

Υπό *M. B. Jourouva-Poliak* και *L. A. Vorotnikova*. *J. Prikl. Khim.* II, 4 (1938).

Η παρασκευή γίνεται δια θερμάνσεως όξιου όξέος 99% με ίσο-άμυλακκόλην, παρουσιάζ ένεργουό άνθρακος έμποτισθέντος δια φωσφορικό όξέος.

Εις 100-120° C ή απόδοσις φθάνει το μέγιστον έως 89°, άνω δε των 170° C μειούται ταχέως λόγω

του σχηματιζόμενου άμυλενίου δι' άφυδατώσεως της άλκοόλης.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Προσδιορισμός των θειικών δι' άμέσου όγκομετρήσεως. Υπό *W. V. Burg*. *Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed.* 31, 1, 28-30 (1939).

Η μικρά διαλυτότης και το χαρακτηριστικόν χρώμα του μετὰ μολύβδου άλατος της έρυθροσίνης (τετραϊωδοφλουορσεϊνης) ώδήγησαν τόν συγγραφέα εις την μελέτην της απ' εϋθείας όγκομετρήσεως του θειικού άνιόντος (SO₄⁻²) δια διαλύματος νιτρικού μολύβδου με δείκτην έρυθροσίνην. Η δια προσθήκης αιθυλικής άλκοόλης έλάττωσις της διαλυτότητος του PbSO₄ υποβοηθεί την επίτευξιν σαφούς πέρατος της όγκομετρήσεως. Αί άναφερόμεναι μετρήσεις έγένοντο κατά την έξης μέθοδον έργασίας :

Διαλύματα. 1) Διάλυμα νιτρικού μολύβδου 0,1 M (μοριακόν) τιτλοποιηθέν σταθμικώς. 2) Υδατικόν διάλυμα έρυθροσίνης B 1 % 3) Νιτρικόν όξύ 0,02 N. 4) Αιθυλική άλκοόλη. 5) Διάλυμα φαινολοφθαλείνης.

Τρόπος έργασίας. Έντός φιάλης Erlenmeyer λαμβάνονται 50 κ.έκ του πρὸς εξέτασιν διαλύματος περιέχοντα 0,05-0,19 γρ. θειικού ίόντος και όξινίζονται δια του 0,02 N νιτρικού όξέος παρουσιάζ δείκτου φαινολοφθαλείνης μέχρις άσθενώς όξίνου αντίδράσεως. Εἴτα προστίθενται 16 κ.έκ. άλκοόλης και 16 σταγόνες του δείκτου και αναδεύεται ή φιάλη, όποτε ή χροιά καθίσταται πορτοκαλέρυθρος. Η όγκομέτρησις εκτελείται άμέσως δια του διαλύματος του νιτρικού μολύβδου υπό ζωηράν άνακίνησιν της φιάλης, ώστε ή υπό έκάστης σταγόνος προκαλουμένη άλλαγή της χροιας πρὸς το ίώδες να κατατοπίξη τόν εκτελεστήν ως πρὸς την προσέγγισιν του πέρατος της όγκομετρήσεως, ήτις θεωρείται περαιωθεῖσα όταν ή χροιά του όλου υγροϋ καταστή ίώδης. Η όγκομέτρησις δέον να εκτελήται εις θερμοκρασίαν μικροτέραν των 30° C.

Σειρά προσδιορισμών γενομένων επί διαλυμάτων K₂SO₄ ή Na₂SO₄ ή μίγματος τούτων κατά την άνωτέρω ακριβώς περιγραφείσαν μέθοδον άποδεικνύει, ότι το σφάλμα είναι ± 0,4 %, όταν ή ληφθεῖσα ποσότης περιέχη 0,04-0,19 γρ. SO₄.

Ω.

Χρήσις των υπερύθρων ακτίνων του φάσματος εις χημικᾶς αναλύσεις. Υπό *J. Lecomte*. *Mém. Soc. Ing. Civils de France*, Mars-Avril 1938, σ. 135.

Εις την έργασίαν ταύτην ο συγγραφεϋς προσπαθει να δείξη ότι ή χρησιμοποίησις των φασμάτων άπορροφήσεως των υπερύθρων ακτίνων δια την μελέτην των οργανικων ένώσεων, καθαρων ή υπό μορφήν μιγμάτων, οδηγεί εις ενδιαφέροντα άποτελέσματα. Η τεχνική πειραματική έφθασεν εις το σημείον να δύναται να προβλέψη ότι προσεχώς θα χρησιμοποιηθῆ ή μέθοδος των υπερύθρων όχι μόνον εις

τά έργαστήρια τῶν ἐπιστημονικῶν ἐρευνῶν, ἀλλὰ καὶ εἰς τὰ βιομηχανικὰ ἐργαστήρια.

Μ. Δ. ΓΕΩΡΓΑΛΑΚΗΣ

Ἀνίχνευσις καὶ προσδιορισμὸς χλωριούχων καὶ βρωμιούχων ἀλκαλιῶν καὶ γαιαλκαλιῶν παρουσίᾳ κυανιούχων καὶ θειοκυανιούχων ἀλκαλιῶν καὶ γαιαλκαλιῶν. Ὑπὸ *E. Schulek*. *Zeit. Analyt. Chem.* **112**, No 11-12, 415-417 (1938).

Ὁ διαχωρισμὸς ἐπιτυγχάνεται διὰ διασπάσεως τῶν κυανιούχων καὶ θειοκυανιούχων ἀλάτων δι' ὀξυγονούχου ὕδατος ἐν θερμῷ ἐντὸς ἰσχυρῶς ἀλκαλικοῦ διαλύματος. Ἡ διάσπασις εἶναι ταχεῖα, κατ' αὐτὴν δὲ τὰ μὲν κυανιοῦχα ἄλατα μετατρέπονται ποσοτικῶς εἰς ἀνθρακικά καὶ ἀμμωνίαν, τὰ δὲ θειοκυανιοῦχα εἰς ἀνθρακικά, θειικά καὶ ἀμμωνίαν κατὰ 98 %.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Μία νέα χρωστικὴ ἀντίδρασις τοῦ ἰόντος JO_3^- . Ὑπὸ *A. L. Gottlib*. *J. Applied Chem.* (E. S. S. Δ.) **11**, 135-8 (1938) — *Union Pharmaceut.* **80**, 1 (1939).

Τὸ ἰόν JO_3^- ἀντιδρᾷ ἐν ὀξίνῳ περιβάλλοντι μετὰ τῆς πυρογαλλόλης δίδον κεραμέρυθρον ἢ βαθέως καστανὸν χρῶμα. Ἡ ἀντίδρασις διαστίξεως ἐκτελεῖται ὡς ἑξῆς: Τεμάχιον διηθητικοῦ χάρτου διαβρέχεται ἀρχικῶς διὰ διαλ. $(\text{COOH})_2$ καὶ ἀκολουθῶς διὰ διαλ. πυρογαλλόλης εἰς $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Ἡ ἀντίδρασις ἐμφανίζει εὐαισθησίαν 1:200.000. Ἡ παρουσία τῶν ἰόντων ClO_3^- , ClO_4^- , Sc , Fe^{2+} , NO_3^- καὶ Fe^{3+} (ἐφ' ὅσον χρησιμοποιεῖται $(\text{COOH})_2$), δὲν ἐμποδίζει τὴν ἀντίδρασιν. Τὰ ἰόντα $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ καὶ BrO_3^- δίδουν διαφορετικὰς χρώσεις. Πρὸς χρωματομετρικὸν προσδιορισμὸν τὸ ἀντιδραστήριον παρασκευάζεται ὡς ἀκολουθῶς: 5 γρ. πυρογαλλόλης διαλύονται εἰς 25 κ.έκ. $\text{N}/_{10} \text{H}_2\text{SO}_4$ καὶ τὸ ὑγρὸν ἀραιοῦται ἕως 100 κ.έκ. Τὸ συγκριτικὸν διάλ. περιέχει 0.1 γρ. KJO_3 εἰς 1 H_2O . Πρὸς ἐκτέλεσιν τοῦ προσδιορισμοῦ λαμβάνονται 20 κ.έκ. ἀπὸ ἕκαστον τῶν διαλυμάτων, ἀναμιγνύονται καλῶς ταῦτα, ἀφήνονται ἐπὶ 5' καὶ ἀκολουθῶς γίνεται ἡ παρατήρησις. Τὸ σφάλμα τῆς μεθόδου εἶναι 0.2 %.

Κ. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ, ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ, ΥΓΙΕΙΝΗ

Ἐπίδρασις οὐσιῶν τινῶν εὐρίσκομένων ἐντὸς τοῦ μωρουνελαίου ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως τῆς βιταμίνης Α τῶν *Price* καὶ *Carr*. Ὑπὸ *A. Emmerie*. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **57**, 6 (1938).

Ἡ ἀντίδρασις *Price* καὶ *Carr* (κυανοϊώδης χροιά τῆ ἐπιδράσει κεκορεσμένου διαλύματος SbCl_5 ἐντὸς CHCl_3) εἶναι ἐντονωτέρα εἰς τὰ ἀσαπνοποίητα τοῦ μωρουνελαίου ἢ εἰς τὸ αὐτούσιον ἔλαιον.

Τὸ σαπωνοποιούμενον μέρος τοῦ ἐλαίου περιέχει οὐσίαν, αἱ ὁποῖαι μειώνουν τὴν ἔντασιν τῆς κυανοϊώδους χροιάς τῆς ἀντιδράσεως, καὶ αἱ ὁποῖαι διὰ τῆς σαπωνοποιήσεως δὲν παύουν νὰ ἔχουν τὴν αὐτὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ἐπίδρασις αὕτη παύει τελείως διὰ τῆς ὑδρογονώσεως.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Ἀπορρόφησης καὶ ἀφομοίωσης τῶν λιπῶν ἐν τῷ ὄργανισμῷ. Ὑπὸ *A. C. Frazer*. *The Analyst*, **63**, 746 (1938).

Ἡ διὰ φωτισμοῦ ἐξετάσις τοῦ αἵματος ἐπὶ σκοτεινοῦ πεδίου ἐπιστοποίησε τὴν παρουσίαν μικρῶν μορίων λίπους, τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν τὴν κίνησιν τοῦ Brown. Ἡ ἐπιφάνεια τῶν μορίων αὐτῶν καλύπτεται ἀπὸ λεπτὸν ὑμέναιον ἐκ πρωτεϊνῶν, αἱ ὁποῖαι ἔχουν ἐπικολληθῆ ἐπ' αὐτῶν. Προσδιορίζοντες τὸ ποσὸν τῶν οὐδετέρων λιπαρῶν οὐσιῶν εἰς τὸ αἷμα, εὐρίσκομεν, ὅτι ὑπάρχει σχέσις μεταξὺ τοῦ ποσοῦ τῶν οὐσιῶν καὶ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν παρατηρηθέντων μικρῶν μορίων.

Μετὰ τὸ γεῦμα παρατηρεῖται αὐξησις τῶν μορίων λιπαρῶν οὐσιῶν εἰς τὸ αἷμα, καὶ δὴ μετὰ 10 ἕως 15 λεπτὰ τῆς ὥρας ἀπὸ τῆς προσλήψεως τῆς τροφῆς. Παρατηρεῖται ἐπίσης νέα αὐξησις μετὰ μίαν ἕως μίαν καὶ ἡμίσειαν ὥραν. Ἡ πρώτη αὐξησις ὀφείλεται εἰς τὴν εἴσοδον εἰς τὸ αἷμα τῶν ὑπολοίπων τῶν λιπαρῶν οὐσιῶν τοῦ προηγούμενου γεύματος.

Ἐκ τῶν παρατηρήσεων αὐτῶν συνάγεται, ὅτι ἡ λίπόλυσις δὲν εἶναι ἀπλή μηχανικὴ διάσπασις τοῦ μορίου τοῦ λίπους πρὸ τῆς ἀπορροφήσεώς του, καθ' ὅσον ρυθμίζει ἐπίσης ποῖον ποσὸν ἐκ τοῦ ληφθέντος διὰ τῆς τροφῆς λίπους θὰ κομισθῆ ἀμέσως εἰς τὸ ἦπαρ πρὸς ἀφομοίωσιν, καὶ ποῖον θὰ μείνῃ ὡς ἀπόθεμα.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Ἀποστείρωσις τοῦ ὕδατος. *Chimie et Industrie*, **41**, 3 (1939).

Ἡ διὰ χλωρίου, ὄζοντος καὶ δι' ἄλλων χημικῶν μεθόδων ἀποστείρωσις τοῦ ὕδατος παρουσιάζει τὸ ἐλάττωμα τῆς ἀλλοιώσεως τῆς γεύσεως καὶ τῆς χημικῆς συνθέσεως αὐτοῦ. Εἰς περιωρισμένας χρήσεις (π.χ. διὰ τὸν καθαρισμὸν τῶν φιαλῶν καὶ τῶν δοχείων ἐν τοῖς γαλακτοκομίαις κ.λ.) ἡ χρῆσις χλωριωθέντος ὕδατος δὲν ἐπιτρέπεται.

Ἡ ἀποστείρωσις δι' ὑπεριωδῶν ἀκτίνων παρουσίαζε μέχρι τοῦδε ὄρισμένης δυσκολίας ὀφειλομένης εἰς τὰς συσκευάς. Αἱ δυσκολίαι ὁμῶς αὐταὶ παρεκάμφθησαν διὰ τῆς νέας συσκευῆς, ἡ ὁποῖα διατίθεται σήμερον. Ἡ συσκευὴ αὕτη ἀποτελεῖται ἀπὸ σωλῆνα ἐκ χαλαζίου μὲ τὸξον ὑδραργύρου, βασιζέται δὲ εἰς τὴν ἐκπομπὴν ἠλεκτρονίων ὑπὸ ὑψηλὴν πίεσιν.

Τὸ ὕδωρ ἀφοῦ διηθηθῆ διέρχεται περιδινόμενον εἰς πᾶχος 2,5 ἐκ. πρὸ τῆς συσκευῆς, ἐπὶ χρονικὸν διάστημα $1\frac{3}{4}$ ". Ἐπιστοποιήθη, ὅτι τοιοῦτοτρόπως ὅλοι οἱ παθογόνοι ὄργανισμοὶ καταστρέφονται.

Ἡ συσκευὴ ἐφηρμοσμένη εἰς τὸν τοῖχον, ἀπασχολεῖ χῶρον 56 κυβ. δεκατομέτρων, δύναται δὲ νὰ ἐπεξεργασθῆ 2.700 λίτρας ὕδατος ὡριαίως· ἡ κατανάλωσις εἰς ἠλεκτρικὸν ρεῦμα ἀνέρχεται εἰς 0,7 kw.

Ἡ ὡς ἄνω συσκευὴ ἀπεδείχθη χρήσιμος εἰς ἐργοστάσια ζυθοποιίας, βουτύρου, εἰς ἐγκαταστάσεις μεταλλικῶν ὑδάτων, ὡς καὶ εἰς ἄλλους εἰδικούς κλάδους τῆς βιομηχανίας.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ. ΖΥΜΟΧΗΜΕΙΑ

Διακυμάνσεις τής πτητικής οξύτητας κατά την ζύμωσιν. Υπό *Ch. Bertin*. Bull. Oenol. et Viticole d'Algerie 2, 38 (1938).

Επί του γνωστού γεγονότος τής εμφανίσεως πτητικών οξέων κατά την ζύμωσιν του γλεύκους, ο συγγραφεύς παραδέχεται, ότι ταύτα εκλύονται υπό τής ζύμης, ως επί το πλείστον υπό μορφήν οξικού οξέος. Αναφερόμενος εις την μελέτην του φαινομένου υπό του J. Ventre, εκ τής οποίας ο τελευταίος συνήγαγε τὸ συμπέρασμα, ότι ἡ ζύμη εκλύουσα τὸ πτητικὸν τοῦτο οξύ, τὸ μετατρέπει ἐνίοτε εἰς οἶνονπνευμα, ὑποστηρίζει, ὅτι παρετήρησεν ἐπανειλημμένως μειώσεις τής πτητικῆς οξύτητος εἰς οἶνους καὶ δὴ κατὰ τὴν δευτέραν ζύμωσιν. Τὸ οξικὸν οξύ ἐξαφανίζεται εἰς μεγαλύτεραν ἀναλογίαν ἀπὸ τὰ οξέα τὰ ἔχοντα μεγαλύτερον μοριακὸν βάρους. Αἱ ἀπώλειαι αὐταὶ δὲν οφείλονται εἰς ἐξάτμισιν ἢ διαφυγὴν μετὰ τοῦ CO₂, ἀλλ' εἰς φαινόμενον διαστασικόν. Τὸ ἐξαφανιζόμενον ποσὸν τής πτητικῆς οξύτητος μετατρέπεται εἰς οἶνονπνευμα, ὑποτίθεται δὲ ὅτι ἡ κανονικὴ πτητικὴ οξύτης τῶν οἴνων δὲν εἶναι δευτερευόν προϊόν τής οἶνονπνευματικῆς ζυμώσεως, ἀλλὰ ἐνδιάμεσον σῶμα εἰς τὴν συντελουμένην διάσπασιν τῶν ἐξοζῶν.

Θ. ΜΑΥΡΕΙΔΟΠΟΥΛΟΣ

Ἐκλεκτικὴ οξειδωσις τῶν ζωικῶν καὶ φυτικῶν λιπῶν. Μία νέα σταθερά. Υπό *W. A. Alexander*. The Analyst 64, 756, 157-164 (1939).

Κατὰ τὴν προκειμένην ἐργασίαν ἐφαρμόζεται ὑπὸ τοῦ συγγραφέως ἡ ἐκλεκτικὴ οξειδωσις τῶν λιπῶν εἰς νέαν ὑπ' αὐτοῦ προτεινομένην μέθοδον, ἣν συνιστᾷ ἀντὶ τοῦ ἀριθμοῦ θειοκυανίου, ὡς διδουσαν καλὰ καὶ ταχέα ἀποτελέσματα κατὰ τὰς συνήθεις ἀναλύσεις πρὸς ἔλεγχον τής νοθείας τῶν ζωικῶν καὶ φυτικῶν λιπῶν. Ἡ ἐκλεκτικὴ οξειδωσις τῶν λιπῶν, ὡς δίδεται ὑπὸ τοῦ συγγραφέως, ἐξαρτᾶται εὐρέως ἐκ τῶν ἀκορέστων οξέων τῶν συνιστῶντων τὰ λίπη ἢ καλῦτερον ἐκ τοῦ ποσοῦ αὐτῶν. Ἐκφράζεται δὲ ἡ νέα αὕτη σταθερά ὡς γρ. J ἀντιστοιχοῦντα εἰς 100 γρ. λίπους δι' οξειδωσιν λαμβάνουσαν χώραν εἰς 60° ἐπὶ 1 ὥραν καὶ ἐπὶ λίπους διαλυθέντος εἰς περισειαν μίγματος 10 ὄγκων διαλ. κρυσταλ. Na₂Cr₂O₇·2H₂O εἰς κρυσταλ. CH₃COOH μετὰ 2 ὄγκων CCl₄.

Ἀπαιτούμενα διαλύματα. α) N/1 Na₂Cr₂O₇·2H₂O. παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως 49.7 γρ. τοῦ ἄλατος εἰς 900 κ.έκ. κρυσταλ. CH₃COOH ὑποβοηθουμένης διὰ θερμάνσεως ἐπὶ 5' εἰς 80° καὶ συμπληρώσεως εἴτα μετὰ τὴν ψύξιν εἰς 1000 κ.έκ. Τὸ οὕτω παρασκευαζόμενον διάλυμα εἶναι 0,9/N περίπου, δύναται δὲ νὰ διατηρηθῇ εἰς καλῶς κλειομένην φιάλην ἐπὶ μακρόν. β) N/2,5 διαλ. θειικοῦ σιδήρου· 112 γρ. τοῦ ἄλατος μετὰ 30 κ.έκ. πυκνοῦ H₂SO₄ καὶ 100 κ.έκ. σιροπιώδους H₃PO₄ διαλύονται εἰς ὕδωρ καὶ τὸ ὑγρὸν συμπληροῦται μέχρι λίτρου. Τὸ διάλυμα τοῦτο δὲν παρίσταται ἀνάγκη νὰ εἶναι ἀκριβές, 25 ὄμως κ.έκ. αὐτοῦ δέον νὰ εἶναι κατὰ τι δυνατότερα ἀπὸ 10 κ.έκ. τοῦ διαλ. α. γ) N/10 διαλ. KMnO₄, οδτινος προ-

σφάτως ἔχει ἐξευρεθῆ ὁ τίτλος, δ) Ὁξειδωσαναγωγικὸς δείκτης διφαινυλαμίνης. 1 γρ. τής οὐσίας διαλύεται εἰς 100 κ.έκ. πυκνοῦ H₂SO₄. Πρὸς ἐκτέλεσιν τής μεθόδου χρησιμοποιοῦνται δύο στεγναὶ κωνικαὶ φιάλαι τῶν 150 ἢ 200 κ.έκ. μετὰ ἐσμυρισμένου πώματος καλῶς καθαρισθεῖσαι διὰ χρωμοθεικοῦ οξέος. Ἐκ τοῦ λίπους ἢ τοῦ ἐλαίου ζυγίζεται ὠρισμένη ποσότης, ποικίλλουσα ἀναλόγως τής περιεκτικότητος εἰς ἀκόρεστα λιπαρὰ οξέα, ἐντὸς τής μιᾶς τῶν φιαλῶν, ἀμφότεραι δὲ αἱ φιάλαι φέρονται εἰς θερμοκρασίαν 60° τηρουμένην σταθερὰν διὰ θερμοστάτου. Εἰς ἐκάστην τῶν φιαλῶν φέρονται διὰ σιφωνίου 2 κ.έκ. καὶ ClC₄ καὶ μετὰ τὴν διάλυσιν προστίθενται 10 κ.έκ. τοῦ διαλ. K₂Cr₂O₇, ἀναταράσσεται τὸ μίγμα καλῶς, κλειοῦνται αἱ φιάλαι καλῶς καὶ ἀφήνονται ἐπὶ μίαν ὥραν εἰς 60°, παρακολουθουμένης συστηματικῶς τής θερμοκρασίας. Ἀκολουθῶς φέρεται εἰς ἐκάστην τῶν φιαλῶν μικρὰ ποσότης ὕδατος, ἥτις πρακτικῶς ἀνακόπτει τὴν ἀντίδρασιν, διὰ σιφωνίου προστίθενται 25 κ.έκ. διαλ. N/2,5 θειικοῦ σιδήρου καὶ τέλος γίνεται ὄγκομέτρσις διὰ διαλ. KMnO₄ προστιθεμένης τής αὐτῆς ποσότητος δείκτου εἰς ἐκάστην τῶν φιαλῶν. Ἡ τιμὴ τής οξειδώσεως ἐξευρίσκειται διὰ τοῦ ἀκολοῦθου τύπου :

κ.έκ. N/10 KMnO₄ ἀπαιτούμενα διὰ τὴν οξειδωσιν τοῦ ἐλαίου X 0,3175

βάρος ληφθέντος ἐλαίου εἰς γρ.

Ὁ συγγραφεύς δίδει τὸν ἀκόλουθον πίνακα προκειμένου περὶ τής ζυγιστέας ἐκάστοτε ποσότητος ἐλαίου ἀναλόγως, τοῦ ἀριθμοῦ ἰωδίου αὐτοῦ :

Ἀριθμοὶ ἰωδίου Ζυγιστέα ποσότης εἰς γρ.

0	ἔως 10	0,6	ἔως 0,5
30	> 60	0,5	> 0,3
60	> 90	0,3	> 0,2
90	> 120	0,2	> 0,1
120	> 180	0,1	> 0,05

Περαιτέρω παραθέτει ὁ συγγραφεύς ἐκτενῆ πίνακα τῶν ληφθέντων ἀποτελεσμάτων εἰς ἀγνά ἔλαια καὶ λίπη καὶ εἰς μίγματα τούτων, ἐξ ὧν προκύπτει ἡ δυνατότης τής χρησιμοποίησεως ἰκανοποιητικῶς τής ἀνωτέρω μεθόδου κατὰ τὸν ἀγορανομικὸν ἔλεγχον.

K. Γ. ΜΑΚΡΗΣ

Μικροχημικὸς προσδιορισμὸς τοῦ ἀριθμοῦ θειοκυανίου. Υπό *H. P. Kaufmann* καὶ *L. Hartweg*. Fette u. Seifen 45, 7 (1938).

Ζυγίζονται 0,01-0,03 γρ. ἐκ τοῦ λίπους καὶ εἰσάγονται εἰς φιάλην προσδιορισμοῦ τοῦ ἀριθμοῦ ἰωδίου. Τὸ λίπος διαλύεται εἰς μίγμα ἀποτελούμενον ἀπὸ 6 μέρη κρυσταλλικοῦ οξικού οξέος, 3 μ. CCl₄ καὶ 1 μ. οξικού ἀνυδρίτου. Προστίθενται διὰ σιφωνίου 10 κ.έκ. N/10 διαλύματος θειοκυανιοῦχου ἀμμωνίου, καὶ ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 4 ὥρας εἰς σκοτεινὸν μέρος.

Μετὰ ταῦτα προστίθενται 10 κ.έκ. διαλύματος KJ 10 % καὶ ὄγκομετρεῖται μετὰ N/20 διάλυμα ὑποθειώδους.

Ἐκ παραλλήλου δέον νά γίνεται προσδιορισμός ἐν λευκῷ.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Ἐφαρμογή τῆς « ὑδροχλωρικής σταθερᾶς » εἰς τήν ἀνάλυσιν τοῦ γάλακτος. Ὑπό *D. Raffaelli*. Ann. Chim. Applicata 28, 2 (1938).

« Ὑδροχλωρική σταθερά » ἐνός γάλακτος ὀνομάζεται ὁ ἀριθμός τῶν κ. ἐκ. διαλύματος $N/_{10}$ νιτρικοῦ ὑδραργύρου, ὁ ὁποῖος ἀπαιτεῖται διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἰόντων, ἅτινα περιέχονται εἰς τὴν τέφραν 11 κ. ἐκ. τοῦ ὄρου ἐνός γάλακτος. Ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς εἶναι σταθερὸς, κυμαίνεται δὲ μεταξὺ ὀρισμένων ὀρίων διὰ τὰ διάφορα εἶδη τοῦ γάλακτος· οὕτω διὰ τὸ γάλα τῆς ἀγελάδος κυμαίνεται ἀπὸ 10,1 ἕως 13,6, διὰ τὸ τῆς γυναικὸς ἀπὸ 10,3 ἕως 11,7.

Ἡ « ὑδροχλωρική σταθερά » ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀλκαλικῶν οὐσιῶν (ἀνθρακικῶν ἢ δισανθρακικῶν νάτριον, βόραξ), αἱ ὁποῖαι προστίθενται εἰς τὸ γάλα διὰ τὴν διατήρησίν του καὶ αἱ ὁποῖαι ἀυξάνουν τὸ ποσὸν τῶν κατιόντων καὶ ἐπομένως τὴν « ὑδροχλωρικήν σταθεράν ».

Οὕτω 0,1% Na_2CO_3 ἀυξάνει τὴν « σταθεράν » ταύτην κατὰ 1,89 περίπου. Ἐπομένως ἡ ἑκατοστιαία περιεκτικότης εἰς ἀλκαλικά ἄλατα δύναται νά ὑπολογισθῇ διὰ τοῦ τύπου

$$\frac{\text{« Ὑδροχλωρική σταθερά »} - 11}{189} = \% Na_2CO_3.$$

Ἀντιθέτως, ἐλάττωσις τῆς « σταθερᾶς » κάτω τοῦ ἐλαχίστου ὀρίου ἀποδεικνύει προσθήκην ὕδατος.

Μία προσθήκη 15% ὕδατος μειώνει τὴν « σταθεράν » αὐτὴν εἰς 9,2-9,0

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Ὁ ἀριθμὸς ἰωδίου, ὡς μέσον ἐλέγχου τῆς νοθείας καὶ διαχωρισμοῦ τοῦ γάλακτος τῶν διαφόρων ζώων. Ὑπό *C. Buogo* καὶ *Elena Kamceva Zonno*. Ann. Chim. Applicata 28, 2 (1938).

Ἀριθμὸς ἰωδίου εἶναι τὸ ποσὸν τοῦ ἰωδίου ἐκπεφρασμένον εἰς γραμμάρια, τὸ ὁποῖον ἀπορροφεῖται ἀπὸ 100 κ. ἐκ. γάλακτος.

Ὁ ἀριθμὸς οὗτος προσδιορίζεται ὡς ἐξῆς: Ἐντὸς φιάλης τῶν 250 κ. ἐκ. με ἐσμυρισμένον πῶμα φέρονται 10 κ. ἐκ. γάλακτος καὶ 15 κ. ἐκ. χλωροφορμίου, διὰ προχοῖδος δὲ προστίθενται 25 κ. ἐκ. τοῦ μίγματος Hübl (μίγμα ἀλκοολικῶν διαλυμάτων J καὶ $HgCl_2$) μετ' ἀνάδευσιν ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ 4 ὥρων.

Εἶτα προστίθενται 15 κ. ἐκ. διαλύματος KJ 10%, ἐκπλύνεται τὸ σῶμα πρὸς παραλαβὴν τῶν ἐπ' αὐτοῦ ἰχνῶν ἰωδίου, προστίθεται ὀλίγον ὕδωρ, καὶ προσδιορίζεται τὸ ἐλεύθερον ἰώδιον διὰ διαλύματος $N/_{10} Na_2S_2O_3$ με δεικτὴν διάλυμα ἰωδίου.

Γάλα ἀγελάδος ἀγνόν, ὡς καὶ τοιοῦτον ἀραιωθὲν δι' ὕδατος εἰς διαφόρους ἀναλογίας, ἔδωσε τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα:

Γάλα ἀγνόν, ἀριθμὸς ἰωδίου 2,50· γάλα με 10% ὕδωρ, ἀριθμὸς ἰωδίου 2,28· γάλα με 20% ὕδωρ, ἀριθμὸς ἰωδίου 2,05. Οὕτω δύναται εὐκόλως νά πιστοποιηθῇ ἡ νοθεία.

Διὰ τῆς αὐτῆς μεθόδου δύναται εὐκόλως νά ἐξακριβωθῇ ἐκ ποίου ζῴου προέρχεται τὸ γάλα, καθὼς κατὰ μέσον ὄρον ὁ ἀριθμὸς ἰωδίου τοῦ γάλακτος τῆς ἀγελάδος εἶναι 2,60, ὁ τῆς αἰγὸς 3,60 καὶ ὁ τοῦ προβάτου 4,40.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Προσδιορισμὸς τῆς ἀλκοόλης εἰς οἶνους ξηροῦς καὶ ἡμιγλυκεῖς δι' ὀξειδῶσεως. Ὑπό *L. Paronetto*. Ann. Chim. Applicata 28, 4 (1938).

Ὁ προσδιορισμὸς ἐκτελεῖται ὡς ἐξῆς: Ἐντὸς μικρᾶς φιάλης τῶν 100 κ. ἐκ. τίθενται 10 κ. ἐκ. τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν οἴνου καὶ 30 κ. ἐκ. ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ ἀποστάζονται, τὸ δὲ ἀπόσταγμα συλλέγεται εἰς φιάλην ὀγκομετρικὴν τῶν 100 κ. ἐκ. Ἀφοῦ ἀποσταχθῇ ὀλίγον πλέον τοῦ ἡμίσεος τοῦ ὕγρου, διακόπτεται ἡ ἀπόσταξις, συμπληροῦνται δὲ τὸ ἀπόσταγμα εἰς 100 κ. ἐκ. δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος 15°.

Ἐντὸς κάψης τίθενται 20 κ. ἐκ. τιτλοδοτημένου διαλύματος διχρωμικοῦ καλίου καὶ 10 κ. ἐκ. θεικοῦ ὀξέος 66° Βέ. Μετὰ τὴν ψύξιν τοῦ μίγματος προστίθενται ἐφ' ἅπαξ 5 κ. ἐκ. ἀκριβῶς τοῦ ὡς ἄνω ἀποστάγματος. Μετὰ 5-10 λεπτὰ τῆς ὥρας, ὅτε ἡ ὀξειδωσις ἔχει συντελεσθῇ πλήρως, ὀγκομετροῦμεν διὰ γνωστοῦ διαλύματος ἐναμμωνίου θεικοῦ σιδήρου, χρησιμοποιοῦντες ὡς δεικτὴν διάλυμα 1% σιδηροκυανίου χυλοῦ καλίου.

Ἡ ὡς ἄνω μέθοδος παρέσχεν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν ἐπίσημον μέθοδον.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Ἀλκοολική ζύμωσις καὶ σχηματισμὸς πτητικῶν ὀξέων. Ὑπό *M. A. Joslyn* καὶ *R. Dunn*. J. Amer. Chem. Soc. 60, 5 (1938).

Παρατηρήθη, ὅτι τὰ πτητικά ὀξέα σχηματίζονται κατὰ τὴν ἀρχὴν τῆς ζυμώσεως, κατὰ τὸ ζωηρὸν στάδιον, ὅταν ἐλαττοῦται τὸ rH (συντελεστὴς ὀξειδῶσεως ἀναγωγῆς), τοὔτέστιν, ὅταν ἡ περιεκτικότης εἰς δευγόνον μειοῦται. Διότι παρουσιάζ ἀνθρακικοῦ ὀξέος ἢ ἀζώτου σχηματίζονται περισσότερα πτητικά ὀξέα, ἢ ἐὰν ἀερισθῇ τὸ ζυμούμενον γλεῦκος.

Αἱ διακυμάνσεις τοῦ σχηματισμοῦ τῶν πτητικῶν ὀξέων πιθανῶς ὀφείλονται εἰς τὴν ἐνέργειαν ἀφυδρογονωτικῶν φυραμάτων τῆς ζύμης, τὰ ὁποῖα ὀξειδοῦν τὰς ἀλδεῦδας, τὴν ἀλκοόλην καὶ τὸ ὀξικὸν ὀξύ.

Εἰσέτι δὲν κατέστη δυνατόν νά ἐξηγηθῇ ἡ προέλευσις καὶ ὁ ρόλος τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον περιέχουν τὰ ζυμούμενα γλεῦκῃ.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Ταχύς προσδιορισμὸς τοῦ ἀριθμοῦ ἰωδίου-βρωμίου. Ὑπό *L. Szebelledy* καὶ *St. Tanay*. Pharm. Zentralhalle, 79, 28 (1938).

Ἐντὸς μικροῦ ὑαλίνου δοχείου, σχήματος δακτυλήθρας, ζυγίζεται τὸ ἔλαιον καὶ φέρεται ἐντὸς φιάλης τῶν 120 κ. ἐκ. με ἐσμυρισμένον πῶμα εἰς ἣν περιέχονται 2 κ. ἐκ. τετραχλωράνθρακος. Προστίθενται 1 γρ. KBr κονιοποιημένου καὶ 5 κ. ἐκ. κανονικοῦ διαλύμα-

τος $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_8$. Περιβρέχεται το πώμα με σιροπιώδες φωσφορικών οξέων, προστίθενται εντός της φιάλης 2,5 κ. έκ. αμίζοντος υδροχλωρικού οξέος, πωματίζεται αυτή και τοποθετείται εις σκοτεινόν μέρος, όπου και αναδεύεται κανονικώς επί 5 λεπτά της ώρας. Είτα προστίθεται 1 γρ. KJ και αναδεύεται εκ νέου φερομένη εις το φώς. Έκπλύνεται το πώμα με 60 κ. έκ. ύδατος και εν συνεχεία προσδιορίζεται το εκ της περισεΐας του βρωμίου έλευθερωθέν Ιώδιον με $\text{N}/_{10}$ διάλυμα υποθειώδους.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Παρατηρήσεις επί της αλκοολικής ζυμώσεως εις Châteauneuf-du-Pape. Υπό *G. Mathieu*. C. R. Acad. Agric. France **24**, 20 (1938).

Διά να έπιτευχθῆ κατ' άσφαλή τρόπον καλή αναζύμωσις τών οίνων, οί όποιοι παρέμειναν γλυκεΐς, δέον να χρησιμοποιήση τις τούς έξῆς συντελεστές: άερισμόν, θέρμανσιν και προσθήκην ζύμης. Εις πολλάς περιπτώσεις, ή θέρμανσις άρκει διά να έπαναφέρη τήν ζύμωσιν, ιδίως όταν δέν έχη παρέλθει πολύς χρόνος, άφ' ότου έσταμάτησεν. Όταν όμως οί μύκητες καταπέσουν συμπαρασυρθέντες υπό τής υπόστάθμης, τότε δέον να προστεθῆ νέα ζύμη.

Αί μέθοδοι αύται έφαρμοζόμεναι εν Châteauneuf-du-Pape άποδίδουν άρίστους οίνους με 13,5-15 αλκοολικούς βαθμούς, τών όποιων ή πτητική όξύτης, μετά έξάμηνον διατήρησιν, κυμαίνεται μεταξύ 0,25 έως 0,40.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Προφυλάξεις διά τήν άποφυγήν έκρήξεων του αιθέρος. Υπό *G. Jandberg*. Ingeniören, **47**, Νο 67, 78-80 (1938).

Ο αιθήρ είναι δυνατόν να έκραγῆ, έστω και αν δέν ύπάρχη φλόξ· τουτο όφείλεται εις τά ύπεροξειδια, τά όποια σχηματίζονται τῆ έπιδράσει του ήλιακού φωτός ή του άέρος.

Η δοκιμασία του αιθέρος γίνεται δι' όξινου διαλύματος Ιωδιούχου καλίου, ότε παρουσιάζ ύπεροξειδίων έλευθερουτά Ιώδιον. Έτι ευαισθητοτέρα αντίδρασις είναι διάθεικού τιτανίου, ότε παρουσιάζ ύπεροξειδίων, έμφανίζεται κιτρινή χροιά.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Παραγωγήθεικού όξέος από ύδρόθειον. *Chimie et Industrie* **41**, 3 (1939).

Εις τήν Γερμανίαν μία νέα μέθοδος παρασκευήςθεικού όξέος έξ ύδροθειού έφηρμόσθη εις ευρείαν κλίμακα από πολλά τών κυριωτέρων έργοστασίων τής χώρας παρασκευής κώκ.

Η παρασκευή γίνεται εις τρεις φάσεις.

Κατά τήν πρώτην τó ύδρόθειον καΐεται με περίσσειαν άέρος πρός SO_2 και H_2O . Τά άέρια ταύτα κατά τήν δευτέραν φάσιν οδηγούνται εντός καταλυτικής συσκευής, όπου χρησιμοποιείται ως καταλύτης διοξειδιον του κασσιτέρου και όξειδιον του χρωμίου.

Εις τήν συσκευήν αύτην και εις θερμοκρασίαν 350-450° C τó SO_2 όξειδούται πρός SO_3 .

Κατά τήν τρίτην φάσιν τά άέρια οδηγούνται εις συμπυκνωτήν, όπου σχηματίζεται τó H_2SO_4 .

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Περιεκτικότης τών φαλαινελαίων εις κεκορεσμένα λιπαρά όξέα. Υπό *G. Lund*. Fette und Seifen **45**, 6 (1938).

Η περιεκτικότης τών φαλαινελαίων εις κεκορεσμένα λιπαρά όξέα άνέρχεται σχεδόν πάντοτε εις 18-23 %, γενικώς δε παρουσιάζει μικράς διακυμάνσεις.

Επί τής περιεκτικότητος εις κεκορεσμένα λιπαρά δέν παΐζει σπουδαίον ρόλον ό τόπος και οί όροι διατροφής τής φαλαίνης, αλλά τó μέρος του σώματος, έξ ου λαμβάνεται τó φαλαινελαίον· τó λαμβανόμενον εκ τών όστων ή τής σαρκός είναι κατά τι περιεκτικώτερον εις κεκορεσμένα λιπαρά, ή τó λαμβανόμενον από τά παχέα μέρη.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Υδρογόνωσις άραχιδελαίου. Υπό *R. Viollier* και *E. Iselin*. Mitt. Lebensmitt. Hyg. **29**, Nos 1-2, 1-10 (1938).

Η ύδρογόνωσις τών άκορέστων γλυκεριδίων του άραχιδελαίου είναι εκλεκτική. Κατά πρώτον κορέννυται ό εις τών διπλών δεσμών (9,10) του λινελαϊκού όξέος· ούτω πενταπλασιάζεται τó ποσόν τών στερεών γλυκεριδίων με ένα διπλούν δεσμόν (δηλ. του ίσοελαϊκού όξέος). Τó ύπάρχον ελαϊκόν όξύ μετατρέπεται εν μέρει εις ελαϊδικόν.

Κατά τήν άρχήν τής ύδρογονώσεως πολύ όλίγον λαμβάνει χώραν κορεσμός τών άκορέστων όξέων, και μόνον μετά παρατεταμένην ύδρογόνωσιν κορέννυται τó ελαϊκόν όξύ και τά ίσομερή αυτού, τά όποια παρήχθησαν κατά τήν πρώτην φάσιν τής ύδρογονώσεως.

Η ύψωσις του σημείου τήξεως όφείλεται κατά πρώτον λόγον εις τόν σχηματισμόν τών ίσοελαϊκόν όξέων.

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ

Παρασκευή βερνικίου από λίπος σαρδέλλας τής Ιαπωνίας. Υπό *V. Varlamov* και *Z. Bodiajina*. Marlob. Jir. Délo. **14**, 3 (1938).

Τó λίπος σαρδέλλας τής Ιαπωνίας θερμαίνεται δι' ύπερθέρμου άτμου εις 270-280° C παρουσιάζ καταλύτου (άλατα ή όξειδια Zn , Ba , Ca , Pb , Mn). Τότε τά μεν πλέον κεκορεσμένα γλυκερίδια ύδρολύονται και άποσπάζονται τά άποχωριζόμενα στερεά λιπαρά όξέα, τά όποια χρησιμοποιούνται εις τήν σαπώνοποιαν. Τά δε πλέον άκόρεστα γλυκερίδια πολυμερίζονται κατά τó πλείστον.

Εάν χρησιμοποιηθοϋν ως καταλύτης πυρολουσίτης και όξειδιον μολύβδου, λαμβάνεται πολυμερισμένον προϊόν, τó όποιον διαλυόμενον εις βενζίνην δίδει βερνίκιον με κανονικόν ιξώδες (viscosité).

ΣΤΕΦ. Α. ΑΝΔΡΕΟΥ