

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή: Κ. Γ. Μακρής, Π. Δ. Μέσσης, Μ. Δ. Γεωργαλάκης, Γ. Σ. Σταθουλόπουλος
 Ο. Ι. Στεφανόπουλος, Δ. Α. Καραθανάσης, Θ. Α. Μαυριδέπουλος

Η ΚΑΤΑ ΗΟΦΜΑΝΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΙΣ ΤΩΝ ΑΜΙΔΩΝ

*Υπό ΙΩΑΝΝΟΥ ΑΘ. ΜΗΛΙΩΤΗ,

Διδάκτορος τῶν Φυσικῶν Ἐπιστημῶν τοῦ Πανεπιστημίου τῶν Παρισίων.

Εἰσήχθη τῇ 1ῃ Ἰουνίου 1939.

Ἡ κατὰ Hofmann ἀποδόμησις (dégradation) τῶν ἀμιδῶν δὲν εἶναι νέα, χρονολογουμένη ἀπὸ τοῦ 1881, καθίσταται ὅμως αὐτὴ παρ' ἡμῖν ἐπίκαιρος λόγῳ τῆς δημοσιεύσεως ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Βασιλειάδη διδακτορικῆς διατριβῆς γενομένης ὑπὸ τὴν ἔμπνευσιν καὶ καθοδήγησιν τοῦ καθηγητοῦ κ. Τρ. Καραντάση¹⁾, ἣν μόνις πρότινος ἐλάβομεν ἀφορμὴν νὰ ἀναγνώσωμεν καὶ ἐν τῇ ὁποίᾳ περιλαμβάνεται ἐρμηνεία ἀφορῶσα εἰς τὸν μηχανισμόν τῆς ἀντιδράσεως ταύτης.

Ὁ ἐν λόγῳ συναδέλφος προσπαθὼν νὰ ἐρμηνεύσῃ τὸν μηχανισμόν τῆς γενικῆς ἀντιδράσεως ταύτης, παραδέχεται ὅτι τὸ ἐνδιαμέσως

σχηματιζόμενον ἄλας $RC \begin{matrix} \diagup ONa \\ \diagdown NBr \end{matrix}$ δὲν εἶναι στα-

θερόν, διότι λαμβάνουσι χώραν κατ' αὐτὴν, λίαν πιθανῶς, αἱ ἐξῆς μερικαὶ ἀντιδράσεις:

I. Ἀμοιβαία μετατόπισις τοῦ ἀλκυλίου καὶ τοῦ βρωμίου:



II. Ἀποβολὴ βρωμιούχου νατρίου:



III. Νέα ἀμοιβαία μετατόπισις τοῦ ἀλκυλίου καὶ τοῦ ἀζώτου:



Ἐνῶ ὅμως εἰς τὴν ὑπ' ἀριθ. I παράστασιν ὑποθέτει ἀμοιβαίαν μετατόπισιν κατὰ Beckmann τοῦ ἀλκυλίου καὶ τοῦ βρωμίου, εἰς τὴν ὑπ' ἀριθ. II δὲν ἀναχωρεῖ ἐκ τοῦ οὕτως σχηματισθέντος μορίου, ὡς ἔδει, ἀλλὰ καὶ πάλιν ἐκ τοῦ ἀρχικοῦ, τοῦ μὴ ὑποστάντος μετατόπισιν, τοῦθ' ὅπερ καὶ ἀναγκάζει αὐτὸν νὰ ὑποθέσῃ εἰς τὴν ὑπ' ἀριθ. III παράστασιν νέαν μετατόπισιν τοῦ ἀλκυλίου, τὴν ὁποίαν καὶ θεωρεῖ ὡς «νέαν ἀμοιβαίαν μετατόπισιν τοῦ ἀλκυλίου καὶ τοῦ ἀ-

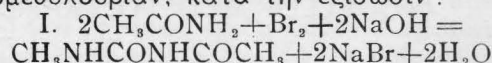
ζώτου», τοῦθ' ὅπερ ὅμως σημαίνει ὅτι οὐδεμία ἐνδομοριακὴ μετατόπισις ἔλαβε χώραν!

Ἡ ἐρμηνεία αὕτη, καὶ ἐὰν ἔτι ἦτο ὀρθῶς διατυπωμένη, δὲν θὰ ἦτο σύμφωνος πρὸς τὰ πρᾶγματα καὶ τοῦτο διότι ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως τοῦ Hofmann ἔχει ἤδη διαλευκανθῆ ὑπὸ τοῦ Mauguin²⁾, τοῦ ὁποίου τὴν ἐργασίαν δὲν εἶχον ὑπ' ὄψιν τῶν οἱ κ. κ. Τρ. Καραντάσης καὶ Κ. Βασιλειάδης κατὰ τὴν σύνταξιν τῆς προαναφερθείσης μελέτης.

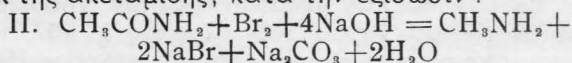
Κατόπιν τούτων θεωροῦμεν ἐπάναγκες *) νὰ παράσχωμεν διὰ τοῦ παρόντος ἡμῶν ἄρθρου εἰς τοὺς ἀναγνώσαντας τὴν διατριβὴν ἐκείνην, ὡς καὶ εἰς τοὺς λοιποὺς συναδέλφους, ἀκριβῆ εἰκόνα τοῦ θέματος τούτου.

Ἡ περὶ ἧς ὁ λόγος ἀντίδρασις τοῦ Hofmann, ἧς ἀποτέλεσμα εἶναι ἡ ἀποδόμησις τῶν ἀμιδῶν πρὸς ἀμίνιας, εἶναι γνωστὴ τοῖς πᾶσιν, ὡς ἀποτελοῦσα τρόπον παρασκευῆς τῶν ἀμινῶν ἐκ τῶν ἀμιδῶν, περιλαμβανόμενον μάλιστα καὶ εἰς τὰ διδακτικὰ συγγράμματα τῆς Ὀργανικῆς Χημείας, συνίσταται δὲ αὕτη εἰς τὴν ἐπίδρασιν βρωμίου καὶ καυστικῶν ἀλκάλων ἐπὶ τῶν ἀμιδῶν ὑπὸ ὠρισμένης ἀναλογίας.

Ὁ Hofmann μελετῶν τὴν ἐπίδρασιν ταύτην ἐπὶ τῆς ἀκεταμίδης, ἔλαβε κατ' ἀρχὰς τὴν ἀκετυλομεθυλοουρίαν, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



ἣτις ἀκετυλομεθυλοουρία θερμαινομένη μετὰ περισσεΐας ἀλκάλου παρέχει τὴν μεθυλαμίνην, τὴν ὁποίαν καὶ ἔλαβεν ὁ Hofmann ἀπ' εὐθείας ἐκ τῆς ἀκεταμίδης, κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



Οὕτως ἐν τῇ ὑπ' ἀριθ. I ἐξίσωσει ἡ ἀμινικὴ ὁμάς εὐρισκομένη ἐν τῇ ἀρχικῇ ἀμίδῃ ἠνωμένη μετὰ τοῦ ἀτόμου τοῦ ἀνθρακὸς τῆς καρβουλι-

²⁾ Ch. Mauguin. Ann. Chim. Phys. 22, 297, 1911.

* Εἶναι ὄντως περίεργον πῶς αἱ ἀποκαθιστώσαι τὴν ἀλήθειαν, ἐπὶ ὠρισμένων ζητημάτων, ἀνακινῶσαι, θεωροῦνται παρὰ τινῶν συναδέλφων ὡς ἐπικρίσεις, καταλογιζόμεναι μάλιστα εἰς βᾶρος τῶν δημοσιευόντων αὐτάς, ἐνῶ κατ' οὐσίαν αἰτῶν ἀνταποκρίνονται πληρέστατα πρὸς τὸν ρόλον τοῦ ἐπιστήμονος, ὁ ὁποῖος ἐπιστήμων, κατὰ τὸν μέγαν Henri Poincaré, ὁ φ ε ἰ λ ε ἰ νὰ ἀναζητῆ τὴν ἀ λ ἦ θ ε ἰ α ν καὶ νὰ τὴν λ έ γ η ἀ π ε ρ ἰ φ ρ ᾶ σ τ ω ς.

¹⁾ Κ. Βασιλειάδης. Διατριβὴ ἐπὶ διδακτορίᾳ, δημοσιευθεῖσα καὶ ἐν τῇ Ἐπιστημονικῇ Ἐπετηρίδι τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, τόμ. 3, 1935.

κῆς ομάδος, εὐρίσκεται ἐν τῇ σχηματισθείσῃ ἀκετυλομεθυλοϋρία μεταξύ τῆς μεθυλικῆς ομάδος καὶ τοῦ καρβονυλίου. Ἡ δὲ νέα αὕτη διάταξις τῶν ομάδων ἐν τῷ μορίῳ τοῦ οὕτω ληφθέντος σώματος διαπιστοῦται πειραματικῶς διὰ τῆς ἐκλύσεως μεθυλαμίνης, ὡς καὶ ἀνωτέρω ἐλέχθη.

Οὐχ ἦτονον, ἐπειδὴ ἦτο καταφανὲς ὅτι ἡ ἀκετυλομεθυλοϋρία δὲν ἦτο τὸ ἄμεσον προϊόν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ βρωμίου καὶ τοῦ καυστικῆς ἀλκάλειος ἐπὶ τῆς ἀκεταμίδης, ὁ Hofmann ἐπιζητήσας κατῶρθωσε, διὰ τροποποιήσεως τῶν συνθηκῶν τῆς ἀντιδράσεως νὰ ἀπομονώσῃ τὴν Ν-βρωμιωμένην ἀκεταμίδην, προϊόν ἐνδιαμέσως σχηματιζόμενον, ὅπερ μετ' ἀνθρακικοῦ ἀργύρου παρέχει τὸν ἰσοκυανικὸν μεθυλεστέρα. Ὁ ἰσοκυανικὸς δ' οὗτος ἐστὶν σχηματίζεται ἀσφαλῶς κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ βρωμίου καὶ τοῦ καυστικῆς ἀλκάλειος ἐπὶ τῆς ἀκεταμίδης, καθιστάμενος μάλιστα ἀντιληπτὸς καὶ ἐκ τῆς χαρακτηριστικῆς αὐτοῦ ὀσμῆς.

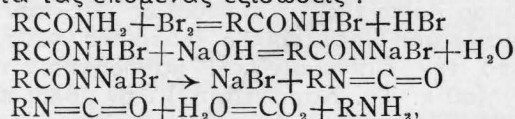
Κατόπιν τούτων ὁ σχηματισμὸς τῆς ἀκετυλομεθυλοϋρίας ἐξηγήθη ὑπὸ τοῦ Hofmann ὡς ἐξῆς: Ἡ ἀμίδη παρέχει διὰ τοῦ βρωμίου τὸ Ν-βρωμιοπαράγωγον αὐτῆς, ὅπερ διὰ τοῦ καυστικῆς ἀλκάλειος παρέχει εἶτα τὸν ἰσοκυανικὸν ἐστέρα, ἐφ' οὗ ἐπιδρῶσα ἐν τέλει ἡ ἴδια ἀμίδη ὁδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν τῆς ἀκετυλομεθυλοϋρίας ἢ διὰ περισσείας ἀλκάλειος εἰς τὸν τῆς μεθυλαμίνης.

Πλὴν ὁ Mauguin ἐν ἔτει 1911 ἐξήγησε τὸν τρόπον καθ' ὃν ἡ Ν-βρωμακεταμίδη παρέχει τὸν ἰσοκυανικὸν ἐστέρα, τοῦθ' ὅπερ σπουδαίω-
τατον, κατορθώσας νὰ ἀπομονώσῃ τὰς κατὰ

ταῦτα ἐνδιαμέσως σχηματιζόμενας ἐνώσεις, ἧτοι τὰς Ν-νατριοβρωμαμίδας ἢ Ν-νατριοχλωραμίδας, αἵτινες δι' ἀποβολῆς βρωμιούχου ἢ χλωριούχου νατρίου μετατρέπονται πάραυτα εἰς ἰσοκυανικὸν ἐστέρα.

Τὰ περιέργα, ὡς τὰ ἀποκαλεῖ ὁ Mauguin, ταῦτα σώματα παρέχουσι μετ' ἀλκοολῶν Ν-ἀλλκυλιωμένας οὐρεθάνας, μετ' ἀμιδῶν δὲ οὐρεΐδας καὶ τῇ περισσεΐᾳ καυστικῶν ἀλκάλειων ἀμίνας, σώματα λαμβανόμενα καὶ ἀπ' εὐθείας ἐκ τῶν ἀμιδῶν δι' ἐπιδράσεως ἐπ' αὐτῶν βρωμίου καὶ καυστικῶν ἀλκάλειων ἢ ἀλκοολικῶν ἀλκαλίων ὑφ' ὧρισμένης συνθήκας.

Κατόπιν τῆς σπουδαιοτάτης ταύτης ἐργασίας τοῦ Mauguin, ἡ ἀντίδρασις τοῦ Hofmann ἐξηγεῖται πληρέστατα ὡς λαμβάνουσα χώραν κατὰ τὰς ἐπομένας ἐξισώσεις:



τῶν κατ' αὐτὰς παραγομένων διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ὑδροβρωμίου ἐνουμένων μετὰ τῆς περισσεΐας τοῦ ἀλκάλειος.

Ἡ σειρὰ αὕτη τῶν μετασχηματισμῶν, γενομένη ὀριστικῶς παραδεκτὴ, καθὸ πειραματικῶς ἀποδειχθεῖσα, ἀναγράφεται πλέον εἰς πάντα τὰ διδακτικὰ συγγράμματα ¹⁾ καὶ μονογραφίας ²⁾.

¹⁾ E. Blaise. Cours de Chimie Organique, Paris 1922.—V. Grignard. Précis de Chimie Organique, Paris 1937.

²⁾ J. Miliotis. Recherches sur la transposition de groupements fonctionnels alcool. Paris 1927.

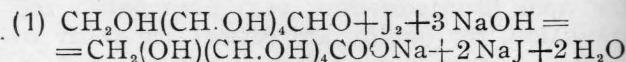
ΝΕΑ ΑΠΛΗ ΚΑΙ ΤΑΧΕΙΑ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΣΑΚΧΑΡΟΥ ΕΙΣ ΤΟ ΑΙΜΑ (NOUVELLE MÉTHODE RAPIDE DE DOSAGE DU SUCRE SANGUIN)

ὑπὸ ΕΥΑΓΓ. ΣΚΥΛΑΚΑΚΗ,
Χημικοῦ τοῦ Γεν. Χημείου τοῦ Κράτους.

Εἰσήχθη τῇ 20ῇ Ἰουνίου 1939.

Ἐκ τῶν πολλῶν μεθόδων διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ σακχάρου τοῦ αἵματος ἡ μάλλον χρησιμοποιουμένη σήμερον εἶναι ἡ μέθοδος Hagedorn-Jensen (1), τὸσον δὲ ἡ μέθοδος αὕτη, ὅσον καὶ αἱ λοιπαὶ δι' ἀναγωγῆς μέθοδοι δίδουν τιμὰς ἀνωτέρας κατὰ 20% περίπου τοῦ πράγματι ἐν τῷ αἵματι περιεχομένου σακχάρου (2). Ἐπὶ πλέον διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς μεθόδου Hagedorn-Jensen ἀπαιτεῖται ὅπως ἅπαντα τὰ χρησιμοποιούμενα ἀντιδραστήρια καὶ διαλύματα, ὅκτῳ ἐν συνόλῳ τὰ τελευταῖα, εἶναι ἀπολύτως χημικῶς καθαρὰ, συχνάκις δὲ ὅταν τὸ χρησιμοποιούμενον ὕδωρ εἶναι πρόσφατον, ἡ μέθοδος δίδει πολὺ μικρὰς τιμὰς.

Ἡ ἀπλότης καὶ ταχύτης τῆς μεθόδου προσδιορισμοῦ τῆς γλυκόζης δι' ἐπιδράσεως ἀλκαλικῆς διαλύματος ἰωδίου, τῆς τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Willstätter ὑποδειχθείσης (3), μᾶς ὠδήγησεν εἰς τὴν ἐπεξεργασίαν τῆς κατωτέρω ταχείας μεθόδου προσδιορισμοῦ τοῦ σακχάρου ἐν τῷ αἵματι. Ἡ μέθοδος βασίζεται εἰς τὴν ὀξειδωσιν τῆς γλυκόζης ὑπὸ τοῦ ἰωδίου κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



Κατόπιν πλείστων πειραματισμῶν κατελήξαμεν εἰς τὴν ἐπομένην πρακτικὴν τῆς ἐκτέλεσεως τῆς μεθόδου.

I. Πρακτική εκτέλεσεως τής μεθόδου.

- α) ^Απαιτούμενα διαλύματα.
 1) $ZnSO_4$ 0,45% παρασκευαζόμενος κατά την στιγμήν τής χρησιμοποιήσεως δι' άραιώσεως διαλύματος $ZnSO_4$ 45% εις τὸ ἑκατοντάπλάσιον (ὅπως εἰς τὴν μέθοδον Hagedorn-Jensen).
 2) $NaOH$ $N/_{10}$.
 3) Διάλυμα ἰωδίου $N/_{100}$, παρασκευαζόμενον δι' άραιώσεως $N/_{10}$ διαλύματος ἰωδίου εἰς τὸ δεκαπλάσιον.
 4) Διάλυμα ὑποθειώδους νατρίου $N/_{100}$, παρασκευαζόμενον ἐπίσης δι' άραιώσεως $N/_{10}$ διαλύματος.
 5) H_2SO_4 $N/_{10}$
 β) ^Εκτέλεισις. 0,5 ccm αἵματος ἀπολευκωματοῦνται ὅπως καὶ εἰς τὴν μέθοδον Hagedorn-Jensen διὰ 10 ccm διαλύματος $ZnSO_4$ 0,45% καὶ 2 ccm $NaOH$ $N/_{10}$. Τὸ ὄλον φέρεται ἐντὸς ζέοντος ὑδρολούτρου ἐπὶ 3' ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος, ψύχεται καὶ διηθεῖται εἰς φιάλην Erlenmeyer τῶν 100 ccm. Ὁ ἥθμος ἐκπλύνεται δις διὰ 3 ccm ὕδατος ἀπεσταγμένου ἑκάστοτε. Εἰς τὸ διήθημα μετὰ τὴν τελείαν ψύξιν προστίθενται ἑ π α κ ρ ι β ὼ ς 5 ccm $N/_{100}$ ἰωδίου καὶ 1

ccm $NaOH$ $N/_{10}$, ἀφίεται τὸ ὄλον ἐν ψυχρῷ ἐπὶ 5' (μακροτέρα παραμονὴ δέον νὰ ἀποφεύγηται) καὶ ὄγκομετρεῖται ἢ περίσσεια τοῦ ἰωδίου μετὰ προηγουμένην προσθήκην 0,5 ccm $N/_{10}$ H_2SO_4 διὰ $N/_{100}$ διαλύματος ὑποθειώδους νατρίου τῆ προσθήκῃ 3 σταγόνων διαλύματος 1% ἀμύλου. Ἐκ παραλλήλου ἐκτελεῖται τυφλὸν πείραμα ἄνευ αἵματος. Ἡ διαφορὰ τῶν κατὰ τὸν προσδιορισμὸν καταναλωθέντων ccm $N/_{100}$ $Na_2S_2O_3$ ἀπὸ τῶν κατὰ τὸ τυφλὸν καταναλωθέντων, πολλαπλασιαζομένη ἐπὶ τὸν σταθερὸν συντελεστὴν 1,8 δίδει gr σακχάρου % αἵματος. Ἐστὼ π.χ. ὅτι κατηναλώθησαν διὰ τὸ τυφλὸν 4,90 ccm $N/_{100}$ $Na_2S_2O_3$, διὰ δὲ τὸ αἶμα 4,30 ccm. Ἡ διαφορὰ $4,90 - 4,30 = 0,60$ πολλαπλασιαζομένη ἐπὶ τὸν σταθερὸν συντελεστὴν 1,8 δεικνύει $0,60 \times 1,8 = 1,08$ % σακχάρου ἐν τῷ αἵματι. Ὁ σταθερὸς συντελεστὴς 1,8 ἐξάγεται διὰ στοιχειομετρικοῦ ὑπολογισμοῦ ἐκ τῆς ἐξισώσεως (!).

II. Ἐλεγχος τῆς ἀκριβείας τῆς μεθόδου.

Πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τῆς ἀκριβείας τῆς μεθόδου ἐξετελέσαμεν μετρήσεις ἐπὶ καθαρῶν διαλυμάτων d-γλυκόζης λαβόντες τὰ εἰς τὸν πίνακα I ἀναφερόμενα ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα.

ΠΙΝΑΞ I
Ἐλεγχος τῆς μεθόδου διὰ διαλυμάτων d-γλυκόζης (τυφλὸν 4,90 ccm).

Αὔξων ἀριθμὸς	ccm $N/_{100}$ $Na_2S_2O_3$	Διαφορὰ ἀπὸ τυφλὸν ccm	Εὔρεθέντα gr γλυκόζης %	Διαφορὰ ἀπὸ τῶν πραγματ. ὑπαρχόντων gr	Αὔξων ἀριθμὸς	ccm $N/_{100}$ $Na_2S_2O_3$	Διαφορὰ ἀπὸ τυφλὸν ccm	Εὔρεθέντα gr γλυκόζης %	Διαφορὰ ἀπὸ τῶν πραγματ. ὑπαρχόντων gr
1	4,61	0,29	0,52	+ 0,02	7	2,96	1,94	3,49	- 0,01
2	4,35	0,55	0,99	- 0,01	8	2,68	2,22	4,00	-
3	4,06	0,84	1,51	+ 0,01	9	2,39	2,51	4,52	+ 0,02
4	3,79	1,11	2,00	-	10	2,13	2,77	4,99	- 0,01
5	3,51	1,39	2,50	-	11	1,85	3,05	5,49	- 0,01
6	3,24	1,66	2,99	- 0,01	12	1,56	3,34	6,01	+ 0,01

Πρὸς μείζονα ἐπιβεβαίωσιν προσθέσαμεν εἰς αἶμα φυσιολογικὸν (σάκχαρον 1,04%) τεχνητῶς γλυκόζην εἰς ἀναλογίαν ἀπὸ 0,5% μέχρι 5%, ἐξετελέσαμεν δὲ μετρήσεις συγκριτικὰς διὰ τῆς μεθόδου Hagedorn-Jensen καὶ διὰ τῆς ἄνωτέρω περιγραφείσης μεθόδου, λαβόντες τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα.

Συγκριτικαὶ μετρήσεις ἐπὶ αἵματος φυσιολογικοῦ καὶ μῆ, κατὰ τὴν μέθοδον Hagedorn-Jensen καὶ κατὰ τὴν ὡς ἄνω ὑποδεικνυομένην ταχεῖαν μέθοδον ἔδωκαν τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα.

ΠΙΝΑΞ II

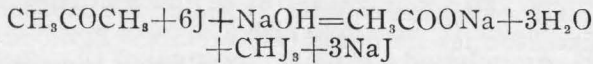
Σάκχαρον αἵματος gr %	Προσθεῖσα γλυκόζη gr %	Εὔρεθεισα		Σάκχαρον αἵματος gr %	Προσθεῖσα γλυκόζη gr %	Εὔρεθεισα	
		Μέθοδος Hagedorn gr %	Νέα μέθοδος gr %			Μέθοδος Hagedorn gr %	Νέα μέθοδος gr %
1,04	—	1,04	1,05	1,04	3,0	4,03	4,04
1,04	0,5	1,53	1,54	1,04	3,5	4,51	4,53
1,04	1,0	2,04	2,04	1,04	4,0	5,02	5,07
1,04	1,5	2,52	2,57	1,04	4,5	5,53	5,50
1,04	2,0	3,03	3,04	1,04	5,0	6,00	6,02
1,04	2,5	3,54	3,53				

ΠΙΝΑΞ III

Αὔξων ἀριθμὸς	Μέθοδος Hagedorn gr % γλυκόζης	Ταχεῖα μέθοδος gr % γλυκόζης	Αὔξων ἀριθμὸς	Μέθοδος Hagedorn gr % γλυκόζης	Ταχεῖα μέθοδος gr % γλυκόζης
1	1,08	1,09	9	3,56	3,74
2	3,04	3,12	10	0,96	0,97
3	0,84	0,84	11	2,39	2,43
4	2,04	2,10	12	3,94	3,99
5	3,48	3,60	13	1,83	1,87
6	5,02	5,16	14	4,09	4,37
7	0,93	0,94	15	2,98	3,02
8	2,06	2,12	16	1,26	1,27

III. Επίδρασις τῆς παρουσίας ἀκετόνης.

Ὡς γνωστὸν κατὰ τὰς μεθόδους προσδιορισμοῦ τοῦ σακχάρου ἐν τῷ αἵματι δι' ἀναγωγῆς, πλὴν τοῦ σακχάρου ἀνάγουν καὶ ἄλλαι ἐν τῷ αἵματι ὑπάρχουσαι ἐνώσεις. Οὕτως εἰς τὴν μέθοδον Hagedorn-Jensen ἐπιδρῶσιν ἀναγωγικῶς πλὴν τοῦ σακχάρου καὶ τὸ ἐν τῷ αἵματι ὑπάρχον οὐρικὸν ὀξύ, γλουτάθειον καὶ κρεατινίνη (4) καὶ δὴ 0,40 mg οὐρικού ὀξέος ἀνάγουν ὡς ἐάν ὑπῆρχον 0,21 mg γλυκόζης ἐπὶ πλέον, καὶ 0,50 mg κρεατινίνης ὡς ἐάν ὑπῆρχον 0,24 mg γλυκόζης ἐπὶ πλέον (5). Εἰς τὴν ὑφ' ἡμῶν ὑποδεικνυομένην ταχεῖαν μέθοδον θὰ ἔπρεπε νὰ ἐξακριβωθῇ ἡ ἐπίδρασις τῆς ἀκετόνης (ἡ πρώτη ὑπόδειξις τοῦτου ὀφείλεται εἰς τὸν Διευθυντὴν τοῦ Βιοχημικοῦ Ἐργαστηρίου τοῦ Νοσοκομείου Ἐρυθροῦ Σταυροῦ συνάδελφον κ. Μόσχον), δοθέντος ὅτι αὕτη μετατρέπεται ἐν ἀλκαλικῷ διαλύματι δι' ἰωδίου εἰς ἰωδοφόρμιον κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



Πράγματι ἐκ τῶν γενομένων μετρήσεων ἀπεδείχθη ὅτι 0,40 mg ἀκετόνης ἀνάγουν ὡς ἐάν ὑπῆρχον 0,20 mg γλυκόζης ἐπὶ πλέον, ἀναλόγως δὲ ἐπιδρῶσι μεγαλύτερα ἢ μικρότερα ποσὰ ἀκετόνης· αἱ μετρήσεις αὗται ἐγένοντο διὰ προσθήκης εἰς καθαρὰ διαλύματα γλυκόζης γνωστῆς περιεκτικότητος, ἀκετόνης εἰς διαφόρους καθωρισμένας ἀναλογίας καὶ μετρήσεως τῆς γλυκόζης διὰ τῆς ὡς ἄνω ὑποδεικνυομένης ταχείας μεθόδου.

Οὕτω π. χ. εἰς 0,5 ccm διαλύματος γλυκόζης 1‰ προσετέθη 0,1 ccm διαλύματος ἀκετόνης 1‰ καὶ εὐρέθη γλυκόζη 1,08‰ ἀντὶ τῆς πράγματι 1‰ περιεχομένης. Εἰς 0,5 ccm διαλύματος γλυκόζης 3‰ προσετέθησαν 0,5 ccm διαλύματος 1‰ ἀκετόνης καὶ εὐρέθη γλυκόζη 3,44‰ ἀντὶ 3,00‰. Πλήρη ἀποτελέσματα τῶν γενομένων μετρήσεων διὰ τὴν ἐξακριβωσιν τῆς ἐπιδράσεως τῆς ἀκετόνης παραθέτομεν εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα.

ΠΙΝΑΞ IV

Γλυκόζη περιεχομένη gr ‰	Προσθεθέντα ccm διαλύμα- τος 1‰ ἀκε- τόνης εἰς 0,5 ccm ἔναντι δια- λύματος γλυ- κόζης	Εὐρέθεια γλυκόζης gr ‰	Γλυκόζη περιεχομένη gr ‰	Προσθεθέντα ccm διαλύμα- τος 1‰ ἀκε- τόνης εἰς 0,5 ccm ἔναντι δια- λύματος γλυ- κόζης	Εὐρέθεια γλυκόζης gr ‰
1,00	0,1	1,03	3,00	0,1	3,04
1,00	0,2	1,08	3,00	0,2	3,18
1,00	0,3	1,14	3,00	0,3	3,24
1,00	0,4	1,36	3,00	0,4	3,38
1,00	0,5	1,43	3,00	0,5	3,44

Κατωτέρω, ἐν τέλει τοῦ ἄρθρου, παραθέτομεν συγκριτικὰς μετρήσεις ὀφειλομένας εἰς τὴν πρόθυμον συμβολὴν τοῦ συναδέλφου κ. Ρού-

νιου, πρὸς τὸν ὁποῖον θεωροῦμεν καθήκον νὰ ἐκφράσωμεν καὶ ἀπὸ τῆς θέσεως ταύτης τὰς εὐχαριστίας μας.

Συμπέρασμα. Ἡ ἀνωτέρω ὑποδεικνυομένη ταχεῖα μέθοδος πλεονεκτεῖ ἔναντι τῆς ἐν χρήσει μεθόδου Hagedorn-Jensen ἀφ' ἐνός διότι ἀπαιτεῖ τὴν χρῆσιν ὀλιγαριθμοτέρων διαλυμάτων καὶ βασίζεται ἐπὶ μόνου τοῦ N/100 διαλύματος Na₂S₂O₃, οὕτως ὥστε ἀποφεύγονται λάθη ὀφειλόμενα συχνάκις εἰς τὴν παλαιώσιν τῶν διαλυμάτων τῆς μεθόδου Hagedorn-Jensen ἢ εἰς ξένας προσμίξεις, ἀφ' ἑτέρου δέ, διότι ἐλαττώνει σχεδὸν κατὰ τὸ ἡμισυ τὸν ἀπαιτούμενον χρόνον διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τοῦ προσδιορισμοῦ. Τὰ δι' αὐτῆς ἐπιτυγχανόμενα ἀποτελέσματα μετρήσεων εἶναι ἐξ ἴσου ἀκριβῆ ὅπως καὶ εἰς τὴν μέθοδον Hagedorn-Jensen πλὴν τῆς σπανίας περιπτώσεως παρουσίας μεγάλων σχετικῶς ποσοτήτων κετοενώσεων εἰς τὸ αἷμα, ὅποτε δίδει ἀποτελέσματα αἰσθητῶς μεγαλύτερα τῶν πραγματικῶν.

Resumé. La présente communication a pour objet une nouvelle méthode rapide de dosage du sucre sanguin. La nouvelle méthode consiste à l'oxydation du glucose du sang par une solution N/100 d'iode en présence d'alcali. Nous mesurons l'excès d'iode par une solution N/100 Na₂S₂O₃.

La nouvelle méthode rapide donne des résultats comparables avec ceux fournis par la méthode en usage Hagedorn-Jensen, sauf dans le cas de la présence dans le sang des quantités d'acétone supérieures à 1,00 gr ‰.

(Αἱ σχετικαὶ μετρήσεις ἐγένοντο εἰς τὸ Ἐργαστήριον τῆς Α' Παθολογικῆς Κλινικῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν. Διευθυντῆς καθηγητῆς Σ. Γ. Λιβιεράτος).

Προσθήκη. Ἀνεξαρτήτως ἐντελῶς τῆς ἀνωτέρω ἐργασίας, δοθέντος ὅτι ἡ ἄνω μέθοδος, ὡς περιγράφεται, εἶχεν ἀποκρυσταλλωθῆ ἤδη ἀπὸ τοῦ Νοεμβρίου τοῦ παρελθόντος ἔτους καὶ δοθῆ πρὸς σχετικὸν ἔλεγχον εἰς τὸν συνάδελφον κ. Ρούνιον ἀπὸ τοῦ Φεβρουαρίου 1939, καὶ διὰ νὰ ἀποδειχθῇ ἅπαξ ἔτι ὅτι, ὡς διαμορφοῦται σήμερον ἡ ἐπιστημονικὴ ἔρευνα, ἡ πρόοδος ὠθεῖται ἀνισομερῶς καὶ συγχρόνως ἐπὶ τῶν αὐτῶν θεμάτων εἰς διάφορα σημεῖα, περιήλθε πρὸ ἡμερῶν εἰς γνώσιν μας, χάρις εἰς τὸν συνάδελφον κ. Μακρῆν, ἀνάλογος ἐργασία τοῦ E. C. Noyons (6) δημοσιευομένη εἰς τὸ τεύχος τοῦ Μαρτίου 1939 τοῦ περιοδικοῦ The Analyst. Εἰς τὴν ἐργασίαν ταύτην προτείνεται ἡ προσθήκη εἰς τὸ διάλυμα τοῦ NaOH διαλύματος δισοξίνου φωσφορικοῦ καλίου ὡς ρυθμιστικοῦ διαλύματος, πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἰωδίου ἐπὶ τῆς ἀκετόνης καὶ τῶν λοιπῶν ἐν τῷ αἵματι ἐνώσεων. Ὁ χρόνος ὅμως ἐπιδράσεως τοῦ διαλύματος ἰωδίου παρατείνεται ἐπὶ 40' (ἀντὶ τῶν 5'), οὕτως ὥστε δὲν πρόκειται πλέον περὶ ταχείας μεθόδου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Biochem Zeits. 135.46.1923.
 (2) H. Hirschfeld και A. Hittmair. Hand. der allgem. Hämat. B. II. σ. 824.
 (3) Berichte 1918 51.780.

- (4) Hinsberg. Medizinische Chemie 1938 σ. 168.
 (5) P. Rona. Prak. der Physiol. Chem. II. Teil σ. 206.
 (6) E. C. Noyons: Jodometric Determination of small quantities of Glucose (Rec. Tr. Ch. Pays Bas 1939.58.17.22).—The Analyst. March 1939.64.756.203.

ΠΙΝΑΞ V

Αριθμός αναλύσεως	Χρόνος από της λήψεως	Μέθοδος Hagedorn-Jensen	Μέθοδος Εύ. Σκυλακάκη	Όξινα ουσία			Παρατηρήσεις
				Όξινη και δεξονοδισ. δξύ	Όξινη και δεξουτυρ. δξύ	Σύνολον δεξονικών ουσιών	
1	2ωρον	1,40	1,48	—	—	—	Αί διά σταυρού σημειούμεναι είναι τοῦ ἰδίου προσώπου.
2	3ωρον	0,82	0,83	—	—	—	
3	1 ὥρα	1,20	1,30	—	—	—	
4	ἀμέσως	1,40	1,56	—	—	—	
5	2ωρον	3,35	† 3,78	—	—	—	
6	»	0,91	0,96	—	—	—	
7	»	1,20	1,30	—	—	—	
8	»	1,14	1,16	—	—	—	
9	»	1,80	1,87	—	—	—	
10	1,30'	2,35	2,50	—	—	—	
11	ἀμέσως	1,75	1,78	—	—	—	
12	»	2,92	3,06	—	—	—	
13	3ωρον	2,30	2,43	—	—	—	
14	2ωρον	1,20	1,22	—	—	—	
15	»	3,20	† 3,54	—	—	—	
16	»	0,88	0,87	—	—	—	
17	1 ὥρα	5,82	6,27	—	—	—	
18	ἀμέσως	3,53	† 3,87	—	—	—	
19	1 ὥρα	1,82	1,90	—	—	—	
20	»	0,82	0,81	—	—	—	
21	»	1,90	2,03	—	—	—	
22	»	5,16	5,56	—	—	—	
23	»	2,83	† 3,19	0,542	0,166	0,708	
24	»	1,94	1,99	—	—	—	
25	»	2,37	† 2,67	0,600	0,117	0,717	

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΟΞΕΩΝ ΤΡΥΓΙΚΟΥ ΜΗΛΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΚΙΤΡΙΚΟΥ ΕΙΣ ΟΙΝΟΥΣ ΔΙΑ ΤΗΣ ΤΑΧΕΙΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΩΝ

Υπό ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ Δ. ΛΑΚΚΟΠΟΥΛΟΥ,
 Χημικοῦ τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους
 Εἰσήχθη τῇ 8ῃ Ἰουνίου 1939.

Ὁ προσδιορισμὸς τῶν ὀργανικῶν ὀξέων τοῦ οἴνου ἀπὸ πολλοῦ ἀπετέλεσεν ἀντικείμενον εὐρυτάτων ἐρευνῶν. Αἱ προταθεῖσαι διὰ τὸν προσδιορισμὸν τούτων διάφοροι μέθοδοι ἀπαιτοῦσι μακρὸν χρόνον καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν εἶναι εὐχρηστοί. Διὰ τὸν λόγον δὲ τούτον ὁ προσδιορισμὸς τῶν ὀξέων τούτων δὲν γίνεται, ἂν καὶ πλειστάκις ἀναγκαιοῖ, ἰδίᾳ διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς γνησιότητος τῶν οἴνων, ἐκτός τοῦ τρυγικοῦ ὀξέος, τοῦ ὁποίου ὁ προσδιορισμὸς εἶναι εὐκο-

λος καὶ γίνεται συνήθως διὰ τῆς μεθόδου τοῦ ὀξίνου τρυγικοῦ καλλίου.

Οἱ Dutoit καὶ Duboux ἐπέτυχον κατόπιν πολυετῶν ἐρευνῶν τὸν προσδιορισμὸν τῶν ὀξέων τρυγικοῦ, μηλικοῦ καὶ ἠλεκτρικοῦ ἐν τῷ οἴνῳ διὰ τῆς μεθόδου τῶν ἠλεκτρικῶν ἀγωγιμοτήτων. Μετὰ τῶν ὀξέων τούτων τρυγικοῦ, μηλικοῦ καὶ ἠλεκτρικοῦ προσδιορίζεται καὶ τὸ κιτρικὸν ὀξύ μετ' ἀκριβείας, ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ σχετικῆς ἡμῶν ἐργασίας ἐπὶ τοῦ προσδιορι-

σμοῦ τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος εἰς γλεύκη διὰ τῆς μεθόδου τῶν ἀγωγιμοτήτων. Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης τῶν ἀγωγιμοτήτων προσδιωρίσαμεν, ὡς κατωτέρω περιγράφομεν, τὰ ὀξέα τρυγικόν, μηλικόν, ἠλεκτρικόν καὶ κιτρικόν εἰς οἴνους ἐκ χλωρᾶς σταφίδος διαφόρων περιφερειῶν τοῦ Νομοῦ Μεσσηνίας.

Ἀπαιτούμενα ἀντιδραστήρια.

Νιτρικόν οὐρανύλιον N (25,2 gr κρυσταλλικοῦ ἄλατος εἰς 1000 ccml διαλύματος).

Νιτρικός ἄργυρος N.

Βρωμιούχον νάτριον N ἐν οἴνοπνεύματι 50 %.

Ὄξικόν ὀξύ N/10.

Οἰνόπνευμα 50° (διάλυμα Α).

Οἰνόπνευμα 80° (διάλυμα Β).

Ὁ τίτλος τῶν ὡς ἀνωτέρω διαλυμάτων δὲν εἶναι ἀπαραίτητον νὰ εἶναι ἀκριβῶς προσδιωρισμένος. Τῶν κατωτέρω ὅμως διαλυμάτων ὁ τίτλος δέον νὰ καθορισθῇ μετ' ἀκριβείας.

Τρυγικόν νάτριον N/2. Ἐξουδετεροῦμεν 50 ccml τρυγικοῦ ὀξέος N ἐν θερμοκρασίᾳ βρασμοῦ διὰ καυστικοῦ νατρίου καὶ συμπληροῦμεν μετὰ ψύξιν εἰς 100 ccml.

Νιτρικόν λανθάνιον N/2 περίπου. Διαλύομεν 7,2 gr $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ἐντὸς ὀλίγου ὕδατος καὶ συμπληροῦμεν εἰς 100 ccml. Προσδιορίζομεν τὸν τίτλον τοῦ διαλύματος τούτου ὀγκομετροῦντες διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος 1 ccml τρυγικοῦ νατρίου N/2 ἀραιωθέν εἰς 50 ccml δι' ἴσων ὄγκων οἰνόπνευματος καὶ ὕδατος, ἐπαναλαμβάνοντες πρὸς μεγαλυτέραν ἀκρίβειαν τὴν ὀγκομέτησιν τούτου διὰ τοῦ νιτρικοῦ λανθανίου καὶ λαμβάνοντες τὸν μέσον ὄγκον. Ὄταν τὸ νιτρικόν λανθάνιον εἶναι καθαρόν, ὁ τίτλος πλησιάζει τὸ 0,54 N.

Ὄξικόν βάριον. Προσθέτομεν εἰς 60 gr ὕδροξειδίου τοῦ βαρίου κρυσταλλικοῦ ὀλίγον κατ' ὀλίγον διάλυμα ὀξικοῦ ὀξέος μέχρι πλήρους διαλύσεως τῶν κρυστάλλων. Τὸ διάλυμα, ὅπερ εἶναι ἐλαφρῶς ὀξινον, ἀραιοῦμεν εἰς 500 ccml δι' ὕδατος ἀπεσταγμένου. Προσδιορίζομεν τὴν περιεκτικότητα εἰς βάριον ἀκριβῶς, εἴτε σταθμικῶς, εἴτε διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἀγωγιμότητος. Τὸ διάλυμα τοῦ ὀξικοῦ βαρίου ἔχει τίτλον μεταξύ 0,7 καὶ 1 N.

Παρασκευὴ τοῦ διαλύματος τῶν ὀργανικῶν ἀλάτων.

Προσδιορίζομεν τὴν περιεκτικότητα εἰς θεικὰ καὶ ἰσχυρὰν ὀξύτητα τοῦ πρὸς ἐξέτασιν οἴνου. Σημειοῦμεν διὰ S τὸν ἀριθμὸν τῶν ccml N τῶν ἀπαιτουμένων διὰ τὴν καταβύθισιν τῶν θεικῶν κατὰ λίτρον οἴνου καὶ διὰ α τὸν ἀριθμὸν τῶν ccml τῆς ἰσχυρᾶς ὀξύτητος. Οἱ δύο οὗτοι προκαταρκτικοὶ προσδιορισμοὶ ἐνεργοῦνται διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἀγωγιμότητος διὰ τῆς καμπύλης διὰ ὕδροξειδίου τοῦ βαρίου N/4, ὡς ἐκτίθεται ἐν σχετικῇ ἡμῶν ἐργασίᾳ δημοσιευθείσῃ εἰς τὸ 7 τεῦχος 1936 τῶν Χημικῶν Χρονικῶν.

Εἰσάγομεν εἰς φιάλην 500 ccml χωρητικότητος

100 ccml οἴνου, θερμαίνομεν μέχρι βρασμοῦ πρὸς ἐκδίωξιν τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος καὶ προσθέτομεν:

1) Ἀκριβῶς μετρηθεῖσαν ποσότητα $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ἢ ἐνὸς ἄλατος τοῦ βαρίου ἀναγκαιοῦσαν διὰ τὴν καθίζησιν τῶν θεικῶν.

2) 1 ccml νιτρικοῦ οὐρανυλίου. Ἀναταράσσομεν, ἐξουδετεροῦμεν ἀκριβῶς μετὰ δείκτην ἡλιοτρόπιον διὰ πυκνοῦ διαλύματος καυστικοῦ νάτρου, προσθέτομεν εἶτα $0,18 \times \alpha$ νιτρικοῦ ἀργύρου κανονικοῦ (N) καὶ 250 ccml οἰνοπνευματος 95°, μινύσομεν καὶ διηθοῦμεν δι' ἡθμοῦ πτυχωτοῦ. Ὄταν τελειώσῃ ἡ διήθησις, ρίπτομεν τὸν ἡθμὸν ἀνευ πλύσεως αὐτοῦ ἐντὸς φιάλης, προσθέτομεν περίπου $0,12 \times \alpha$ ccml κανονικοῦ διαλύματος NaBr καὶ 100 ccml διαλύματος Α (οἰνοπνευματος 50°). Τρίβομεν δι' ὑελίνης ράβδου τὸν ἡθμὸν ὥστε νὰ ἐπέλθῃ τελεία ἐπαφὴ τοῦ ἰζήματος μετὰ τὸ διάλυμα. Μετὰ 5 ἕως 10 λεπτὰ ἢ προσβολὴ τῶν ὀργανικῶν ἀλάτων τοῦ ἀργύρου ὑπὸ τοῦ NaBr περατοῦται καὶ ρίπτομεν τὸ περιεχόμενον τῆς φιάλης ἐντὸς ὀγκομετρικοῦ ἡριθμημένου κυλίνδρου τῶν 250 ccml. Πλύνομεν τὴν φιάλην διὰ μικρᾶς ποσότητος διαλύματος Α, συνοδοῦμεν τὰ ὑγρά τῆς πλύσεως εἰς τὸ διάλυμα καὶ συμπληροῦμεν εἰς 200 ccml, διὰ τοῦ αὐτοῦ διαλύματος Α. Ὑπολογίζοντες δὲ καὶ τὸν ὄγκον τὸν καταληφθέντα ὑπὸ τοῦ ἡθμοῦ φέρομεν τὸ διάλυμα εἰς 202 ccml. Ἡ μικρὰ αὕτη διόρθωσις τῶν 2 ccml, οὔσα καὶ ἀσήμαντος, μεταβάλλεται ἀναλόγως τοῦ ἡθμοῦ.

Τὸ λαμβανόμενον μετὰ τὴν διήθησιν διάλυμα εἶναι τὸ καλούμενον διάλυμα τῶν ὀργανικῶν ἀλάτων.

Παρατηρήσεις. Δὲν δυνάμεθα τὴν ὀγκομέτησιν διὰ νιτρικοῦ λανθανίου ἢ ὀξικοῦ βαρίου νὰ ἐνεργήσωμεν ἀπ' εὐθείας εἰς τὸν οἶνον, διότι οὗτος περιέχει ἀφ' ἐνὸς μὲν πολλὰς οὐσίας αἵτινες καταπίπτουσι μετὰ τὰ ἄλατα τοῦ βαρίου καὶ λανθανίου (θεικὰ, φωσφορικά, ταννίνα κ.λ.), ἀφ' ἑτέρου δὲ ἄλλας οὐσίας αἵτινες σημαντικῶς ἐπιδρῶσιν ἐπὶ τῆς ἀγωγιμότητος. Διὰ τοῦτο ἀποχωρίζομεν τὰ πρὸς προσδιορισμὸν ὀξέα καταβυθίζοντες ταῦτα διὰ AgNO_3 , οὗτινος ἀπαιτεῖται περίσσεια διὰ νὰ εἶναι ἡ καταβύθισις πλήρης. Ἡ περίσσεια ὅμως δέον νὰ μὴ εἶναι πολὺ μεγάλη, διότι ὁ μὴ χρησιμοποιηθεὶς AgNO_3 (ὁ ἐν περισσειᾷ) θὰ καταβυθισθῇ βραδύτερον ὑπὸ τοῦ NaBr καὶ θὰ ἀφήσῃ NaNO_3 ἀγωγὸν ἐν τῷ διαλύματι, τοῦ ὁποῦ ἡ παρουσία εἰς ἀρκετὴν ποσότητα δέον νὰ ἀποφευγηταί. Διὰ τοῦτο συνιστᾶται νὰ μεταβάλωμεν τὴν προσθήκην τοῦ AgNO_3 καὶ NaBr ἀναλόγως τῆς ὀξύτητος (μετὰ δ. ἡλιοτρόπιον), ἐκφραζομένης εἰς ccml N κατὰ λίτρον. Προσθήκει δὲ νὰ προσθέτωμεν κατὰ προσέγγισιν $0,18 \times \alpha$ ccml AgNO_3 N καὶ $0,12 \times \alpha$ NaBr N. Δι' οἴνους λίαν πλουσίους εἰς ὀξύτητα δέον νὰ λαμβάνωμεν $0,14 \times \alpha$ NaBr N. Πρὸ τῆς διὰ νιτρικοῦ ἀργύρου καταβύθισεως ἀπομακρύνομεν τὸ ἀνθρακικόν ὀξύ

διά βρασμού, τὰ θειικά διά χλωριούχου βαρίου και τὰ φωσφορικά διά νιτρικού ούρανυλίου. Διά νά μή καταπέση έκ του άλκοολικού διαλύματος τρυγικών βάριον, δέον νά προσθέσωμεν άκριβώς τήν άντιστοιχοϋσαν εις τὰ θειικά ποσότητα ίόντος βαρίου.

Η όγκομέτρησις δέον νά ένεργηται εις θερμοκρασίαν κατά 3-4 βαθμούς άνωτέραν τής θερμοκρασίας του δωματίου και νά διατηρηται καθ' όλην τήν διάρκειαν τής όγκομετρήσεως σταθερά. Τά άποτελέσματα τής όγκομετρήσεως φέρονται επί χάρτου χιλιοστομετρικού ή και τοιούτου τετραγωνισμένου και επί μέν του άξονος των τετμημένων αναγράφονται τά ccm του άντιδραστηρίου, επί δε του άξονος των τεταγμένων αι άγωγιμότητες. Η λαμβανομένη καμπύλη άποτελείται έκ δύο ευθειών ένουμένων διά μικράς καμπυλότητας. Το τέλος τής άντιδράσεως εύρίσκειται εις τó σημεϊον συναντήσεως των δύο ευθειών προεκτεινομένων.

Προσδιορισμός του άθροίσματος τρυγικού, μηλικού, ηλεκτρικού και κιτρικού όξέος.

Εισάγομεν εις τó ειδικόν δοχείον άγωγιμότητος διά σιφωνίου ήριθμημένου τήν ως κατωτέρω ένδεικνυομένην ποσότητα του διαλύματος των όργανικών αλάτων (μεταβαλλομένην αναλόγως τής όξύτητος του οίνου), προσθέτομεν τόν άνάλογον όγκον διαλύματος Α, όξινίζομεν διά 0,5 ccm όξικου όξέος N/10, μιγνύομεν συστρέφοντες έντός των χειρών τó δοχείον άγωγιμότητος και προσδιορίζομεν διά La(NO₃)₃ προστιθεμένου ανά 0,1 έως 0,2 ccm.

Όξύτης οίνου εις ccm N κατά λίτρον	Ληπτέος όγκος των όργανικών αλάτων	Προσθετός όγκος διαλύματος Α
Μέχρις 90	25 ccm	25 ccm
90 - 115	20 >	30 >
115 - 140	15 >	35 >
*Ανω των 140	10 >	40 >

Προσδιορισμός του άθροίσματος κιτρικού, τρυγικού και μηλικού όξέος.

Εισάγομεν εις τó ειδικόν δοχείον άγωγιμότητος τήν ως κατωτέρω ένδεικνυομένην ποσότητα, όξινίζομεν διά 1 ccm όξικου όξέος κρυσταλλωσίμου και προσδιορίζομεν διά νιτρικού λανθανίου προστιθεμένου ανά 0,1 έως 0,2 ccm. Ο προσδιορισμός ούτος είναι ό δυσκολώτερος και δέον νά επαναλαμβάνηται και νά λαμβάνηται ό μέσος όρος.

Όξύτης οίνου εις ccm N κατά λίτρον	Ληπτέος όγκος των όργανικών αλάτων	Προσθετός όγκος διαλύματος Α	Προσθετός όγκος διαλύματος Β
Μέχρις 90	25 ccm	0 ccm	25 ccm
90 - 115	20 >	5 >	25 >
115 - 140	15 >	10 >	25 >
*Ανω των 140	10 >	15 >	25 >

Μετά τόν προσδιορισμόν τουτον εύρίσκειται τó ηλεκτρικόν όξύ έκ τής διαφοράς.

Προσδιορισμός του τρυγικού και κιτρικού.

Ο προσδιορισμός ούτος περιλαμβάνει ένα ή δύο προσδιορισμούς. Είς προσδιορισμός άπαιτείται όταν ό οίνος περιέχη όλίγον μηλικόν, δύο δε όταν ό οίνος έχη μεγάλην όξύτητα.

1ος προσδιορισμός. Εισάγομεν εις τó ειδικόν δοχείον άγωγιμότητος τάς έν τῷ κατωτέρω πίνακι άναφερομένας ποσότητας. Προσθέτομεν 5 ccm όξικου όξέος κρυσταλλωσίμου και 75 ccm οίνοπνεύματος 95°, μιγνύομεν και όγκομετρούμεν διά όξικου βαρίου. Το εύρεθόν άθροισμα τρυγικού και κιτρικού, έφ' όσον υπάρχει κιτρικόν, αφαιρείται από του άθροίσματος τρυγικόν + κιτρικόν + μηλικόν και ή διαφορά είναι τó μηλικόν όξύ.

Εάν ή ποιοτική εξέτασις έδειξε τήν παρουσίαν κιτρικού, προσδιορίζεται συγχρόνως τó τρυγικόν όξύ διά τής μεθόδου του όξίνου τρυγικού καλίου ή διά τής μεθόδου του ρακεμικού άσβεστίου. Αφαιρουμένου του εύρεθέντος τρυγικού έκ του άθροίσματος τρυγικόν+κιτρικόν, εύρίσκειται τó κιτρικόν όξύ. Εάν ή σχέσις τρυγικόν/μηλικόν είναι άνωτέρα του 3,7, τότε ό προσδιορισμός του μηλικού είναι άκριβής και δέν ύφίσταται άνάγκη δευτέρου προσδιορισμού. Εάν ή σχέσις είναι κατωτέρα του 3,7, τότε δέον νά ένεργήσωμεν δεύτερον προσδιορισμόν εις νέον ίσόποσον μέρος του διαλύματος των όργανικών αλάτων, εις τó όποϊον θά προσθέσωμεν τρυγικόν νάτριον ούδέτερον.

2ος προσδιορισμός. Εισάγομεν εις τó δοχείον άγωγιμότητος τάς ποσότητας τάς άναγραφομένας ως κατωτέρω έν τῷ πίνακι, προσθέτομεν άκριβώς μετρηθέντα όγκον τρυγικού νατρίου N/2 σχεδόν ίσον πρὸς $\frac{3,7 \times m - t}{1000}$ ccm (ένθα m και t τά εύρεθέντα κατά τόν πρώτον προσδιορισμόν ccm N κατά λίτρον μηλικού και τρυγικού όξέος) κατά ccm του διαλύματος των όργανικών αλάτων. Προσθέτομεν 5 ccm όξικου όξέος κρυσταλλωσίμου και 75 ccm οίνοπνεύματος 95° και όγκομετρούμεν διά όξικου βαρίου. Τά άποτελέσματα του προσδιορισμού είναι αύτήν τήν φοράν άκριβή. Έννοείται ότι δέον νά αφαιρέσωμεν τó προστεθόν ποσόν του τρυγικού όξέος.

*Αθροισμα τρυγικού, μηλικού, ηλεκτρικού και κιτρικού ccm N κατά λίτρον οίνου	Πρώτος προσδιορισμός		Δεύτερος προσδιορισμός	
	Ληπτέος όγκος διαλύματος όργανικών αλάτων	Προσθετός όγκος διαλύματος Α	Ληπτέος όγκος διαλύματος όργανικών αλάτων	Προσθετός όγκος διαλύματος Α
Μέχρις 70	25 ccm	0 ccm	20 ccm	5 ccm
70 - 90	20 >	5 >	15 >	10 >
90 - 110	15 >	10 >	10 >	15 >
110 - 130	10 >	15 >	5 >	20 >

Ἡ ὡς ἀνωτέρω μέθοδος δίδει ἀκριβῆ ἀποτελέσματα ὅταν οἱ ὑπὸ ἐξέτασιν οἴνοι περιέχωσι μηλικὸν ὄξύ ἕλαττον τῶν 3,4 gr (50 ccM N) κατὰ λίτρον, ὡς συνήθως συμβαίνει. Ὅταν οἱ οἴνοι περιέχωσι μεγαλύτεραν ποσότητα μηλικοῦ, δέον τὸ τρυγικὸν ὄξύ νὰ προσδιορίζεται κατὰ τὴν κλασσικὴν μέθοδον τοῦ ὀξίνου τρυγικοῦ καλλίου. Ἡ περίπτωσις αὕτη ἐννοεῖται ὅταν ἐν τῷ οἴνῳ δὲν περιέχεται κιτρικὸν ὄξύ, διότι ὅταν ὁ οἴνος περιέχῃ κιτρικὸν ὄξύ, τὸ τρυγικὸν θὰ προσδιορισθῇ ὑποχρεωτικῶς διὰ τῆς μεθόδου τοῦ ὀξίνου τρυγικοῦ καλλίου.

Ἡ μεγάλη ποσότης τοῦ μηλικοῦ ὀξέος ἐπιδραῖ ἐπίσης καὶ ἐπὶ τῆς ἀκριβείας τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ὀξέος.

Διὰ τοὺς μέλλοντας νὰ ἐργασθῶσι διὰ τῆς μεθόδου ταύτης τῶν ἠλεκτρικῶν ἀγωγιμοτήτων παρέχομεν τὸ κατωτέρω παράδειγμα προσδιορισμοῦ τῶν ὀξέων τρυγικοῦ, κιτρικοῦ, μηλικοῦ καὶ ἠλεκτρικοῦ.

Οἶνος Βελίκας Μεσσηνίας ἐσοδείας 1935.

Ἡ διὰ $Ba(OH)_2 N/4$ καμπύλη τοῦ οἴνου ἔδωκεν $S=1,35$ ccM N, $\alpha=90$ ccM N κατὰ λίτρον.

Ἡ ποιοτικὴ ἐξέτασις κατὰ Denigès ἔδειξε τὴν παρουσίαν κιτρικοῦ ὀξέος.

α) Προσδιορισμὸς τοῦ ἄθροίσματος τρυγικοῦ, κιτρικοῦ, μηλικοῦ καὶ ἠλεκτρικοῦ.

(25 ccM διαλύματος ὀργανικῶν ἀλάτων, 25 ccM διαλύματος Α, 0,5 ccM ὀξικοῦ ὀξέος $N/10$).

Τίτλος $La(NO_3)_3=0,537$ N, $t=23$.

Ἀντίστ. $R=170$ Ohms.

ccM ἀντιδραστηρίου	α	$\frac{\alpha}{100 \cdot \alpha}$
0,0	38,95	0,6380
0,3	39,9	6639
0,6	40,85	6907
0,9	41,75	7168
1,2	42,65	7437
1,5	43,55	7715
1,7	44,3	7953
1,9	45	8182
2,0	45,3	8282
2,3	46,6	8727
2,5	47,35	8993
2,7	48,35	9361
2,9	49,35	9744
3,0	49,8	9920

Ἡ λαμβανομένη καμπύλη παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 1 (Α).

Τέλος ἀντιδράσεως 2,10 ccM ἀντιδραστηρίου $2,10 \times 80=168$, $168 \times 0,537=90,22$ ccM N. Ἦτοι ἄθροισμα τρυγικόν+κιτρικόν+μηλικόν+ἠλεκτρικόν=90,22 ccM N κατὰ λίτρον.

β) Προσδιορισμὸς τοῦ ἄθροίσματος τρυγικοῦ, κιτρικοῦ καὶ μηλικοῦ ὀξέος.

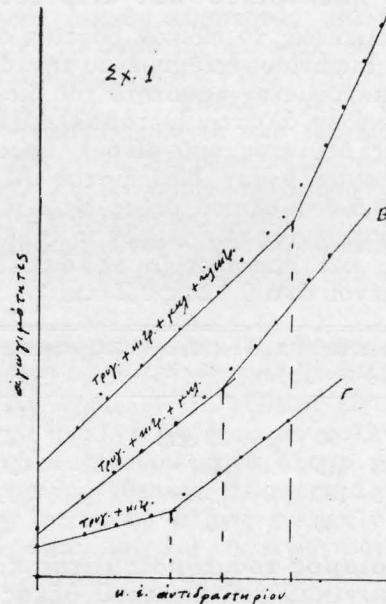
(25 ccM διαλύματος ὀργανικῶν ἀλάτων, 25

ccM διαλύματος Β, 1 ccM ὀξικοῦ ὀξέος κρυσταλλωσίμου). $t=23$, $R=170$ Ohms.

ccM ἀντιδραστηρίου	α	$\frac{\alpha}{100 \cdot \alpha}$
0,0	35,9	0,5601
0,3	36,85	5835
0,6	37,80	6077
0,9	38,70	6313
1,2	39,6	6556
1,4	40,3	6750
1,6	40,9	6921
1,7	41,3	7036
1,8	41,7	7153
2,0	42,5	7391
2,2	43,35	7652
2,4	44,15	7905

Ἡ λαμβανομένη καμπύλη παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 1 (Β).

Τέλος ἀντιδράσεως 1,60 ccM ἀντιδραστηρίου $1,60 \times 80=128$, $128 \times 0,537=68,74$ ccM N.



Σχ. 1

Σχ. 1.

Δεύτερος προσδιορισμὸς ἔδωκε τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα, ἦτοι ἄθροισμα τρυγικόν+κιτρικόν+μηλικόν=68,74 ccM N κατὰ λίτρον. Ἐπομένως ἠλεκτρικόν $90,22-68,74=21,48$ ccM N.

γ) Προσδιορισμὸς τοῦ ἄθροίσματος τρυγικοῦ καὶ κιτρικοῦ.

(25 ccM διαλύματος ὀργανικῶν ἀλάτων, 75 ccM οἶνοπνεύματος 95° καὶ 5 ccM ὀξικοῦ ὀξέος κρυσταλλωσίμου).

Τίτλος $Ba(CH_3COO)_2 = 0,714$ N

$t = 23$, $R = 370$ Ohms.

Ἡ λαμβανομένη καμπύλη παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 1 (Γ).

Τέλος αντίδρασεως 1,03 ccm αντιδραστηρίου $1,03 \times 80 = 82,40$, $82,40 \times 0,714 = 58,83$ ccm N. Ήτοι τρυγικόν + κιτρικόν = 58,83 ccm N κατά λίτρον.

ccm αντιδραστηρίου	α	$\frac{\alpha}{100-\alpha}$
0,0	35,7	0,5552
0,3	36	5625
0,6	36,3	5699
0,9	36,6	5773
1,2	37,25	5936
1,4	37,8	6077
1,6	38,35	6221
1,8	38,9	6367
2,0	39,45	6515

Τò τρυγικόν κατά την μέθοδον του όξινου τρυγικού καλίου εύρέθη 4,09 gr κατά λίτρον, αντίστοιχούντα πρòς 54,53 ccm N κατά λίτρον. Έπομένως τò κιτρικόν είναι $58,83 - 54,53 = 4,30$ ccm N κατά λίτρον.

Τò δέ μηλικόν είναι $68,74 - 58,83 = 9,91$ ccm N.

Συνεπòς ó εξετασθεís οίνος περιέχει :

Ήλεκτρικόν όξύ $21,48 \times 0,059$ ήτοι 1,27 gr κατά λίτρ.
Μηλικόν > $9,91 \times 0,067$ > 0,66 > > >
Κιτρικόν > $4,30 \times 0,070$ > 0,30 > > >
Τρυγικόν > 4,09 > > >

Ό έναντι πίναξ περιέχει τὰ άποτελέσματα προσδιορισμού διά τής μεθόδου τών ά-

γωγιοτήτων τών όξέων ήλεκτρικού, μηλικού, τρυγικού και κιτρικού εις οίνους εκ χλωράς σταφίδος διαφόρων περιφερειών Νομού Μεσσηνίας έσοδείας 1935.

Ή ώς άνωτέρω μέθοδος προσδιορισμού διά τών άγωγιμοτήτων τών όργανικών όξέων του οίνου μετά προσοχής έφαρμοζομένη παρέχει άριστα άποτελέσματα. Συνδυάζουσα την άκριβειαν μετά τής ταχύτητος δύναται νά αντικαταστήση οίανδήποτε έτέραν μέθοδον προσδιορισμού και δέον νά χρησιμοποιήται εις άπαντα τὰ οίνολογικά έργαστήρια. Έκαστος προσδιορισμός δι' ήσκημένον χημικόν διαρκεί 10 έως 15 λεπτά τής ώρας. Ίδια ένδεικνυται ή έφαρμογή τής μεθόδου ταύτης, όταν πρόκειται περι πολλών (σειράς) άναλύσεων.

Αριθμός	Προέλευσις			Ήλεκτρικόν	Μηλικόν	Τρυγικόν	Κιτρικόν
				gr κατά λίτρον	gr κατά λίτρον	gr κατά λίτρον	gr κατά λίτρον
1	Βελίκας	ΕΕΟΟ Δεξ.	20	1,27	0,66	4,09	0,30
2	Μεθώνης	ΑΕΟΠ	> 15	0,51	1,06	4,06	0,73
3	Ζευγολατιού	ΑΣΟ	> 15	1,06	0,47	4,58	0,52
4	>	>	> 3	0,73	0,12	3,90	0,48
5	Άριος	>	> 7	0,46	0,39	4,50	0,48
6	>	>	> 10	1,05	0,59	3,60	0,44
7	Γιαλόβης	>	>	0,41	1,16	3,72	0,59
8	Βαλύρας	ΕΕΟΟ Δεξ.	8	0,79	0,99	2,78	0,52
9	>	>	> 2	0,92	0,75	3,40	0,43

Η ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΣ ΤΩΝ ΠΟΛΕΜΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΕΝ ΤΩ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΩ ΚΑΙ ΤΩ ΠΕΔΙΩ

Υπό ΕΛΕΥΘ. Ε. ΣΥΝΟΔΙΝΟΥ, Χημικού,
Έπιθεωρητού του Γεν. Χημείου του Κράτους.

Εισήχθη τη 25η Ιουνίου 1939.

Ή άνίχνευσις τών πολεμικών χημικών ούσιων τόσον εις τò πεδίον όσον και εις τò έσωτερικόν τής χώρας άποτελεί την κυριώδη βάση διά την όρθην κατεύθυνσιν όσον άφορᾷ την έξουδετέρωσιν αυτών και συνεπòς διά την άπό τούτων προστασίαν, έν τῷ πλαισίῳ τής έφαρμογής τών μέτρων τής παθητικής άεραμύνης.

Πρòς τόν σκοπόν όθεν τούτον προβλέπεται, τόσον έν τῷ μετώπῳ όσον και διά τò έσωτερικόν, ειδική ύπηρεσία άνιχνεύσεως πολεμικών χημικών ούσιων (συνεργεία άνιχνευτῶν) ειδικῶς ήσκημένα και έχουσα επί κεφαλῆς ειδικῶς εκπαιδευθέντας χημικούς ή φαρμακοποιούς.

Διά τής άνιχνεύσεως έπιζητείται :

1) Ή ταχεία άνίχνευσις τών υπό του έχθρου βληθεισῶν πολεμικών χημικών ούσιων και συνεπòς ή λήψις τών ένδεδειγμένων μέτρων διά την έξουδετέρωσιν αυτών, διά τής χρησιμοποιή-

σεως τών καταλλήλων μέσων έξουδετερώσεως κ.λ.

2) Ό έλεγχος του βαθμού καθαρότητος τής άτμοσφαιρας.

3) Ό έλεγχος τής καθαρότητος τών εις τόν μολυνθέντα χώρον ύπαρχόντων διαφόρων άντικειμένων, τροφίμων κ.λ.

Διά την άνίχνευσιν τών πολεμικών χημικών ούσιων γενικῶς χρησιμοποιούνται μέθοδοι :

1) Φυσικοχημικά.

2) Μέθοδοι βασιζόμεναι εις όργανοληπτικούς χαρακτήρας.

3) Βιολογικά.

4) Χημικά.

Έν τῷ παρόντι θα έξετάσωμεν την άνίχνευσιν ταύτην τών πολεμικών χημικών ούσιων διά χημικών μεθόδων έρεύνης.

Ή άνίχνευσις διαιρείται : 1) Εις την έργα-

στηριακήν έρευναν και άποκάλυψιν τής ταυτότητος τών βληθεισών πολεμικών χημικών ούσιών, είτε τών γνωστών είτε νέων τοιούτων, διά τής δειγματοληψίας και άποστολής εις τó χημείον μεμολυσμένου άέρος, χώματος και διαφόρων άντικειμένων εκ τών περίξ τής έκρήξεως ή τεμαχίων τής βόμβας κ.λ., ήτις άποτελεϊ βραδείαν πως μέθοδον άνιχνεύσεως και 2) Εις τήν ταχείαν διαπίστωσιν του είδους ή τής ομάδος τών βληθεισών πολεμικών χημικών ούσιών, ήτις έφαρμόζεται τόσον εις τά πεδία τών μαχών, όσον και εις τó έσωτερικόν τής χώρας κατά μίαν άερεπίθεσιν. Ένέχει δέ σοβαράν σημασίαν ή ταχεία άνίχνευσις του είδους τής βληθείσης πολεμικής χημικής ούσιος διά τήν έγκαιρον λήψιν τών ένδεδειγμένων μέτρων πρός έξουδετέρωσιν αύτης.

Χλώριον.

1) Άντίδρασις τών Villiers και Fayotte.

Έπιτυχάνεται κυανούς χρωματισμός μεταπίπτων εις ίώδη διά δοκιμαστικού χάρτου έμβαπτισθέντος και είτα ξηρανθέντος εις τó άκόλουθον άντιδραστήριον :

Ύδατικόν κεκορεσμένον διάλυμα άνιλίνης 100 ccm.

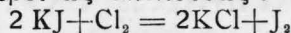
Ύδατικόν κεκορεσμένον διάλυμα ο - τολουϊδίνης 20 ccm.

Όξικόν δξύ κρυσταλλικόν 30 ccm.

Η άνωτέρω άντίδρασις είναι άντίδρασις ταυτότητος και λίαν ευαίσθητος.

2) Άντίδρασις διά χάρτου άμυλοϊωδιούχου.

Τοιούτος χάρτης παρουσία χλωρίου μετατρέπεται εις κυανόν άνοικτόν έως καστανόχρουν, ένεκα τής άποβολής του ίωδίου. Η άντίδρασις χωρεϊ ως άκολουθως :



Ευαίσθησία : 1:150.000 κατ' όγκον, ήτοι έμφαίνει παρουσίαν χλωρίου 22 mg κατά m³. Η άντίδρασις όμως αύτη δέν είναι άντίδρασις ταυτότητος, καθ' όσον δίδεται και υπό διαφόρων άλλων όξειδωτικών ούσιών, ώσαύτως δίδεται υπό του φωσγενίου, τής χλωροπικρίνης και του βενζυλοβρωμιδίου. Τó άντιδραστήριον τουτο άποτελείται έξ

Άμύλου	1 gr
Καλιοϊωδιδίου	5 >
Ύδατος	100 ccm

Διαλύεται τó άμυλον εις τó ήμισυ ποσόν του ύδατος έν θερμώ και άφίεται πρός ψύξιν. Είτα διαλύεται τó KJ εις τó υπόλοιπον, μίγνυνται δέ

είτα τά δύο διαλύματα έντός τών όποίων έμβαπτιζονται ταινία διηθητικού χάρτου, όστις είτα ξηραίνεται. Ό χάρτης ούτος φυλασσόμενος έντός όρφνών ύαλίνων δοχείων δύναται νά συντηρηθῆ κατά τόν Storm επί όκταετίαν' πρό τής χρήσεως δέον νά διυγραίνεται.

3) Άντίδρασις διά χάρτου φλουροσκεϊνης. Τó χρώμα του δοκιμαστικού τουτου χάρτου, όπερ είναι χρυσοκίτρινον, παρουσία χλωρίου μετατρέπεται εις ροδόχρουν. Η άντίδρασις αύτη δέν είναι άντίδρασις ταυτότητος. Η ευαίσθησία αύτης άνέρχεται εις 1 : 100.000 (κατ' όγκον 33 mg/m³ χλωρίου).

Τó άντιδραστήριον τουτο άποτελείται εκ :

Φλουροσκεϊνης	0,2 gr
Καυστικού νατρίου	2,0 >
Καλιοβρωμιδίου	30,0 >
Άνθρακικού νατρίου	2,0 >
Ύδατος	100 ccm

Μετά τήν διάλυσιν έμποτίζονται αί ταινία του δοκιμαστικού χάρτου και ξηραίνονται. Παρουσία χλωρίου τουτο έκτοπίζει τó βρώμιον παράγον μετά τής φλουροσκεϊνης τήν έρυθράν έωσίνην (τετραβρωμοφλουροσκεϊνην).

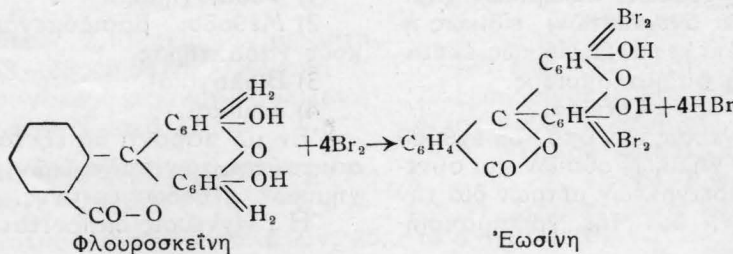
4) Μέθοδος άμερικανική

Χάρτης δοκιμαστικός έμβαπτισμένος εις διάλυμα ίνδικου, όξεισισμένον διά H₂SO₄ άποχρωματίζεται ένεκα όξειδώσεως του ίνδικου πρός ίσατίνη.

5) Μέθοδοι άνιχνεύσεως χλωρίου χρησιμοποιοηθείσαι κατά τόν μέγαν πόλεμον διά τήν άνίχνευσιν του μακράν έτι εύρισκομένου κύματος χλωρίου.

α') Η πρώτη βασίζεται επί τής υπό του Beilstein ύποδειχθείσης άντιδράσεως, καθ' ήν λύχνος οίνοπνεύματος ή βενζίνης εκαιεν υπό πλέγμα χάλκινον, ή φλόξ του όποιου κανονικώς δέον νά έχη χρώμα κυανίζον' παρουσία χλωρίου ένεκα του παραγομένου χαλκοχλωριδίου χρωματίζεται ή φλόξ πρασίνη. Η ευαίσθησία τής άντιδράσεως ταύτης είναι 1 : 20.000. Η άντίδρασις όμως αύτη δέν είναι άντίδρασις ταυτότητος, καθ' όσον έπιτελείται και παρουσία βρωμίου και ίωδίου, ούχι όμως πάντοτε παρουσία ένώσεων ένεχουσών έν τώ μορίω αύτων άτομα άλογόνων.

Έν τή τελευταία ταύτη περιπτώσει ή ευαίσθησία τής άντιδράσεως έξαρτάται εκ τής ποσότητος του άλογόνου του εύρισκομένου εις τήν έξεταζομένην ούσίαν.



β') Ειδικώς πεπολωμένη ηλεκτρική στήλη συνδέεται πρὸς μικρὸν ηλεκτρικὸν λαμπτήρα. Παρουσία τοῦ χλωρίου, ἢ στήλη ἀποπολοῦται προκαλοῦσα τὴν ἀφὴν τοῦ λαμπτήρος ἢ θέτει εἰς κίνησιν τοποθετημένον ηλεκτρικὸν κωδωνίσκον. Πλὴν ὅμως ἡ βραδύτης τῆς ἀποπολώσεως τῆς στήλης καθιστᾷ τὴν μέθοδον ταύτην οὐχὶ εὐχερῶς ἐφαρμόσιμον.

Φωσγένιον.

1) Ἀνίχνευσις διὰ χάρτου διμεθυλαμινοβενζαλδεϋδης καὶ διφαινυλαμίνης.

Ὁ Harrison κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ μεγάλου πολέμου ἐσπούδασε τὴν χρησιμοποίησιν τοιοῦτου δοκιμαστικοῦ χάρτου διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ φωσγενίου, ὅστις παρουσιάζει τοῦ τελευταίου μετατρέπεται ἀπὸ λευκοῦ εἰς χρυσοκίτρινον, ἔντονον ἢ μὴ, ἀναλόγως τῆς πυκνότητος τοῦ εἰς τὸν ἀέρα ὑπάρχοντος φωσγενίου.

Ὁ χάρτης οὗτος παρασκευάζεται δι' ἐμβαπτίσεως ταινιῶν διηθητικοῦ χάρτου εἰς τὸ κάτωθι ἀντιδραστήριον, μετὰ δὲ τὴν ξήρανσιν δέον νὰ διατηρηθῆται κλειστὸς ἐντὸς ὄρφνου φιαλίδιου καὶ μακρὰν τοῦ φωτός ἢ καλύτερον κατὰ τὰς ὑποδείξεις τοῦ Suchier ἐν ἀτμοσφαίρᾳ CO₂:

Παρα-διμεθυλαμινοβενζαλδεϋδης 1 gr
Διφαινυλαμίνης 1 »
Οἶνοπνεύματος 95° 20 »

Εὐαισθησία 1 : 1.000.000 κατ' ὄγκον. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη δὲν εἶναι ἀντίδρασις ταυτότητος, καθ' ὅσον καὶ τὸ χλωρίον ἀντιδρᾷ πρὸς τὸν χάρτην τοῦτον, προσδίδον ὅμως χροιάν καστανοκιτρίνην.

Ἐν τούτοις ὅμως ἡ ἀντίδρασις αὕτη χρησιμοποιεῖται εἰς τὰ διηθητικὰ κιβώτια διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ φωσγενίου.

2) Ἀνίχνευσις διὰ χάρτου ἐρυθροῦ τοῦ Kongo.

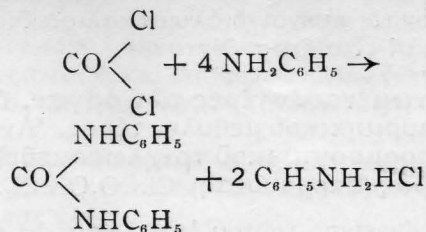
Παρουσία φωσγενίου ὁ χάρτης οὗτος χρωματίζεται ἀπὸ ἐρυθροῦ εἰς κυανοῦν. Διὰ τῆς ἀντιδράσεως ταύτης δὲν ἀνιχνεύεται ἀμέσως τὸ φωσγένιον, ἀλλ' ἐμμέσως, ἦτοι τὸ ὑδροχλωρικὸν ὀξύ, πρὸς ὃ τοῦτο μετατρέπεται ὑδρολυόμενον παρουσίᾳ τῆς ὑγρασίας.

3) Ἀνίχνευσις διὰ χάρτου ἐμβαπτισθέντος εἰς οἶνόπνευμα εἰς ὃ ἔχουσι προστεθῆ σταγόνες διαλύματος χρωμικοῦ καλίου καὶ οὐδετέρου διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου, ὅτε παρουσιάζει φωσγενίου ὁ χάρτης χρωματίζεται κίτρινος.

4) Ἀνίχνευσις διὰ χάρτου παλλαδιοχλωρίδιου, ὅστις παρουσιάζει φωσγενίου λαμβάνει χροιάν φαιάν.

5) Μέθοδος τῶν Kling καὶ Schmutz.

Αὕτη βασίζεται εἰς τὴν ἀντίδρασιν τοῦ φωσγενίου ἐπὶ ὕδατικοῦ διαλύματος ἀνιλίνης, καθ' ἣν δύο ἄτομα χλωρίου ἐπιδρῶντα ἐπὶ τῆς ἀμινικῆς ομάδος τῆς ἀνιλίνης παράγουν λευκὸν ἴζημα ἐκ διφαινυλουρίας ὡς ἑξῆς :



Ἡ οὕτω παραγομένη συμμετρικὴ διφαινυλουρία εἰς σχῆμα ρομβοειδῶν πρισμάτων σημείου τήξεως 236° C εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ.

Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἔχει τὸ πλεονέκτημα ὅτι εἶναι εἰδικὴ διὰ τὴν CO ομάδα τὴν ἠνωμένην πρὸς δύο ἄτομα χλωρίου.

Ἐν τῇ πράξει ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἐπιτελεῖται καὶ ὡς ἀκολουθῶς κατὰ τὰς ὑποδείξεις τῶν Kling, Glaser καὶ Frisch : 5 λίτρα τοῦ ὑπὸ ἔλεγχον μεμολυσμένου ἀέρος ἀφίενται νὰ διέλθωσι διὰ πλυντρίδος ἐνεχούσης ὕδατικὸν διάλυμα ἀνιλίνης 1 %, μετὰχύτητα ροῆς 200 ccm κατὰ λεπτόν, ὅτε παράγεται καταφανῶς λευκοκρυσταλλικὸν ἴζημα διφαινυλουρίας, διαπιστουμένης ταύτης εἴτε μικροσκοπικῶς (ρομβοειδῆ πρίσματα) εἴτε διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ σημείου τήξεως (236° C).

6) Ἀνίχνευσις διὰ μετα-δισουλφαμινοφαινόλης καὶ νιτρωδοδιμεθυλαμινοφαινόλης (1,3,6). Χάρτης διηθητικὸς ἐμβαπτισθεὶς καὶ εἶτα ξηρανθεὶς εἰς τὸ ὡς ἄνω ἀντιδραστήριον, παρασκευαζόμενον ὡς κατωτέρω, μεταπίπτει ἐκ τοῦ λευκοῦ εἰς τὸ πράσινον ἢ ἀντίδρασις αὕτη εἶναι ἀντίδρασις ταυτότητος.

Τὸ ἀντιδραστήριον παρασκευάζεται διὰ τῶν ἑξῆς δύο διαλυμάτων :

Διάλυμα α'

Νιτρωδοδιμεθυλαμινοφαινόλης 0,1 gr
Ξυλολίου ζέοντος 50 cc

Διάλυμα β'

Μετα-δισουλφαμινοφαινόλης 0,25 gr
Ξυλολίου 50 cc

Μίγνυνται 10 cc ἐκ τοῦ διαλύματος α μετὰ 4 cc ἐκ τοῦ διαλύματος β, καὶ ἐντὸς τοῦ μίγματος τούτου παραμένοντος σταθεροῦ ἐπὶ τετραήμερον ἐμβαπτίζονται αἱ ταινίαι τοῦ χάρτου, αἵτινες εἶτα ξηραίνονται. Κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς ἀνιχνεύσεως ὁ δοκιμαστικὸς οὗτος χάρτης δέον νὰ διυγραίνηται δι' οἶνοπνεύματος 50 %.

7) Ἀνίχνευσις φωσγενίου παρουσίᾳ ἀλογόνων.

Ἐὰν τὸ φωσγένιον εἶναι ἠνωμένον μετὰ ἀλογόνων (χλωρίου ἢ βρωμίου), ἅτινα ὀξειδῶνουν τὴν ἀνιλίνην, ὅτε οἱ κρυσταλλοὶ τῆς διφαινυλουρίας δὲν εἶναι καθαροί, εἶναι ἀπαραίτητον ὅπως ὁ ὑπὸ ἔλεγχον ἀήρ διέλθῃ πρὸ τῆς διὰ τοῦ διαλύματος τῆς ἀνιλίνης διόδου του, διὰ σωλῆνος περιέχοντος ὑδρόφιλον βάμβακα ἐμβα-

πισμένον εις πυκνόν διάλυμα καλιοϊωδίου, πιεσθέντα καί ειτα ξηρανθέντα.

Ἄλογονωμένοι ἐστέρες τῶν ὄργαν. ὀξέων. Ὅμας μυρμηκικοῦ μεθυλεστέρος. Ἀνίχνευσις χλωρομυρμηκικοῦ τριχλωρομεθυλεστέρος (ὑπερουσίας) $Cl_2CO.O.CCl_3$.

Ἡ ἀνίχνευσις τούτου ἐπιτελεῖται ὡς καί διὰ τὸ φωσγένιον, διὰ τῆς ἀντιδράσεως τοῦ Kling-Schmutz, δι' ὕδατικοῦ διαλύματος ἀνιλίνης, ὅτε παράγεται ἡ διφαινυλοϋρία κατὰ τὰ ἀνωτέρω ἐκτεθέντα.

Ἄλογονωμένα νιτροενώσεις. Χλωροπικρίνη $C.Cl_3.NO_2$.

1) Διὰ δοκιμαστικοῦ χάρτου ἐμβαπτισμένου εἰς ἀντιδραστήριον ἀποτελούμενον ἐξ ἀλκοολικοῦ διαλύματος ἀνθρακικοῦ καλίου ἐνέχοντος καί μικρὸν ποσὸν ρεσορκίνης· οὗτος παρουσίᾳ χλωροπικρίνης λαμβάνει ἐρυθρὰν χροιάν.

2) Χάρτης διηθητικὸς ἐμβαπτισθεὶς εἰς διμεθυλανιλίνην (διμεθυλανιλίνης 10 gr, βενζολίου 90 cc) παρουσίᾳ χλωροπικρίνης χρωματίζεται κίτρινος ἕως κιτρινόφαιος πρὸς καστανόχρουν.

3) Χάρτης διηθητικὸς ἐμβαπτισθεὶς εἰς οἶνοπνευματικὸν διάλυμα καλιοδιθειαιθυλενογλυκόλης παρουσίᾳ χλωροπικρίνης χρωματίζεται κίτρινος.

4) Δείκτης παρα-διμεθυλαμινοβενζαλδεϋδης καί διφαινυλαμίνης.

Ἐὰν ἀφήσωμεν νὰ διέλθῃ ἀήρ μεμολυσμένος διὰ σωλήνος ἐκ χαλαζίου θερμαινόμενος μέχρις ἐρυθροπυρώσεως, ἡ χλωροπικρίνη διασπᾶται εἰς φωσγένιον καί νιτροσυλοχλωρίδιον $CCl_3NO_2 \rightarrow COCl_2 + NOCl$

Περαιτέρω δὲ ἀνιχνεύεται τὸ φωσγένιον διὰ τοῦ ὡς ἄνω δείκτου (ἀντίδρασις ἐργαστηριακή).

Σουλφίδια.

Διχλωροδιαιθυλοσουλφίδιον (ὑπερί-
 $CH_2.CH_2Cl$

της) $S \left\langle \begin{array}{l} CH_2.CH_2Cl \\ CH_2.CH_2Cl \end{array} \right.$ Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ὑπερίτου χρησιμοποιοῦνται σήμερον αἱ ἀκόλουθοι ἀντιδράσεις.

1) Δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου. Διὰ διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου 0,003 % ὀξινοσθέντος διὰ σταγόνων θεικοῦ ὀξέος εὐρισκομένου εἰς πλυντρίδα ἀφίεται νὰ διέλθῃ ὁ ὑπὸ ἔλεγχον δι' ὑπερίτου μεμολυσμένος ἀήρ, ὅτε παρουσίᾳ τούτου τὸ διάλυμα τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ἀποχρωματίζεται.

2) Διὰ β-ναφθόλης. 4-5 λίτρα τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν μεμολυσμένου ἀέρος ἀφίενται νὰ διέλθωσι δι' ἀλκοολικοῦ ἰσχυρῶς ἀλκαλισθέντος διαλύματος β-ναφθόλης, ὅτε παρουσίᾳ ὑπερίτου παράγεται ἴζημα ὄπερ ὀλίγον κατ' ὀλίγον κατακάθηται. Τὸ διάλυμα τῆς β-ναφθόλης παρασκευάζεται διὰ προσθήκης 1 cc ἀλκοολικοῦ

διαλύματος β-ναφθόλης εἰς 100 cc N_{50} νατρούματος. Ἐπειδὴ δὲ τὸ οὕτω παρασκευαζόμενον ἔτοιμον ἀντιδραστήριον σὺν τῇ παρόδῳ τοῦ χρόνου λαμβάνει χροιάν καστανήν, συνιστᾶται ὅπως τὰ ὡς ἄνω δύο διαλύματα φυλάσσωνται κεχωρισμένως καί μίγνυνται ὀλίγον πρὸ τῆς χρήσεως. Ἐπειδὴ ὁ ὑπερίτης δυνατόν νὰ εὐρίσκειται εἰς τὸν ἀέρα εἰς μικρὰς ποσότητας, διὰ τοῦτο συνιστᾶται ὅπως κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς τοιαύτης ἀντιδράσεως ἀναμένωμεν διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ ἴζηματος ἐπὶ 10'-15'. Διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου τούτου, δύναται ν' ἀνιχνευθῶσι μέχρι 0,006 gr ὑπερίτου κατὰ m^3 .

3) Διὰ χάρτου ἐρυθροῦ τοῦ Kongo. Ἡ ἀνίχνευσις τοῦ ὑπερίτου διὰ τοῦ χάρτου τούτου ἐπιτελεῖται διὰ διασπάσεως τοῦ ὑπερίτου διὰ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος καί ἀνιχνεύσεως περαιτέρω τοῦ οὕτω παραγομένου ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος.

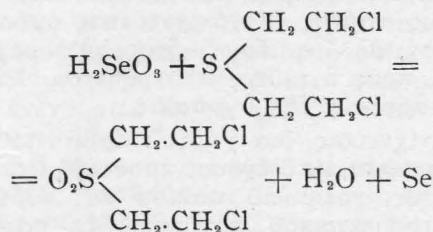
Ἀφίεται ποσὸν τοῦ πρὸς ἔλεγχον μεμολυσμένου ἀέρος νὰ διέλθῃ διὰ πλυντρίδος ἐνεχούσης πυκνὸν θεικὸν ὄξυ θερμοκρασίας 55° C καί ὁ ἐκ τοῦ ἐτέρου ἄκρου ἐξερχόμενος ἀήρ ὑποβάλλεται εἰς τὴν δοκιμασίαν διὰ τοῦ χάρτου Kongo.

4) Διὰ νατριολευκοχρυσοϊωδιούχου χάρτου. Ὁ χάρτης οὗτος παρουσίᾳ ὑπερίτου μετατρέπεται ἀπὸ ἐρυθροῦ εἰς ἰώδη. Παρασκευάζεται δι' ἐμβαπτίσεως ταινιῶν διηθητικοῦ χάρτου εἰς ὕδατικὸν διάλυμα νατριολευκοχρυσοϊωδιδίου· κατὰ τὴν χρῆσιν δέον νὰ διωγραίνηται. Εὐαισθησία : 0,002 κατὰ m^3 .

5) Ἀντίδρασις κατὰ Jablich.

Ἡ ἀντίδρασις αὕτη δίδεται ὑπὸ τῆς «Chemical Warfare Service» καί γενικῶς χρησιμοποιεῖται ὑπὸ τῶν ἀμερικανικῶν ὑπηρεσιῶν.

Ἐπιτυγχάνεται διὰ διαβιάσεως ἀέρος μεμολυσμένου διὰ διαλύματος σεληνικοῦ ὀξέος ἐν ἀραιῷ θεικῷ ὀξεϊ, ὅτε παρουσίᾳ ὑπερίτου ἀποχωρίζεται κιτρινοπορτοκαλόχρουν ἴζημα ἐκ μεταλλικοῦ σεληνίου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Ἡ ἀντίδρασις αὕτη, οὖσα ἀρνητικὴ μὲ τὰς πλείστας τῶν πολεμικῶν χημικῶν οὐσιῶν, δίδεται θετικὴ παρουσίᾳ ἀρσινῶν, ἀποχρώσεως ὅμως ἐλαφροτέρας, δι' ἧς καί δέον προηγουμένως νὰ κατακρατῶνται αἱ τυχόν μετὰ τοῦ ὑπερίτου ὑπάρχουσαι εἰς τὸν ἀέρα ἀρσίνας.

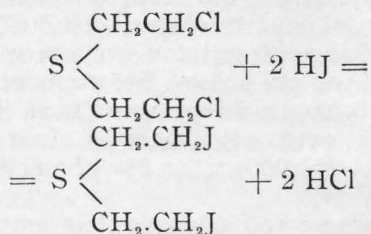
Ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως ταύτης φθάνει τὰ 0,005 mg ὑπερίτου κατὰ λίτρον ἀέρος κατὰ τοὺς Flury-Zernick.

Τὸ ἀντιδραστήριον τοῦτο παρασκευάζεται ἐκ

Σεληνικού οξέος 1 gr
Θεικού οξέος 1 gr
Υδατος 200 ccm

6) Αντίδρασις του Grignard.

Ἡ αντίδρασις αὕτη, εἰδική διὰ τὸν ὑπερίτην, ἀνεκαλύφθη τῷ 1918 ὑπὸ τοῦ Grignard, παρέμεινε δὲ μυστική μέχρι τοῦ 1921 καὶ βασιζέται ἐπὶ τῆς μετατροπῆς τοῦ ὑπερίτου (διχλωροδιαιθυλοσουλφιδίου) εἰς διωδοδιαιθυλοσουλφίδιον διὰ τῆς ἀντικαταστάσεως τῶν ἐν τῷ μορίῳ τοῦ ὑπερίτου χλωρατόμων διὰ ἰωδατόμων



ὄπερ διωδοδιαιθυλοσουλφίδιον ἀποτελεῖται ἐκ κιτρινοπορτοκαλοχρῶν κρυστάλλων.

Τὸ ἀντιδραστήριον τοῦτο ἀποτελεῖται ἐκ

Νατριοϊωδιδίου 20 gr
Διαλύματος θεικού χαλκοῦ 7,5% 40 σταγόνες
Διαλύματος ἀραβικοῦ κόμμεως 35% 2 ccm
Υδατος 200 ccm

Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ὁ μὲν θεικὸς χαλκὸς ἐνεργεῖ καταλυτικῶς, τὸ δὲ ἀραβικὸν κόμμα προκαλεῖ τὸν σχηματισμὸν κολλοειδοῦς διωδοδιαιθυλοσουλφιδίου ἀντὶ κρυσταλλικοῦ.

Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ὑπερίτου διὰ τῆς ὡς ἄνω ἀντιδράσεως διαβιβάζεται ὁ πρὸς ἔλεγχον ἀήρ διὰ τοῦ ὡς ἄνω ἀντιδραστήριου, ὅτε παρουσίᾳ ὑπερίτου παράγεται τὸ κατὰ τὰ ἄνωτέρω κιτρινοπορτοκαλόχρουν ἴζημα τοῦ διωδοδιαιθυλοσουλφιδίου.

Κατὰ τὸν Grignard, ὅταν ὁ ἀήρ ἐνέχη ὑπερίτην 0,1 mg κατὰ λίτρον, ἡ ἀντίδρασις ἀποβαίνει θετικὴ ἐντὸς 4 λεπτῶν. Ἐπ' αὐτοῦ συμφωνεῖ καὶ ὁ Hanslian.

Ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ἀνέρχεται εἰς 0,0025%. Ἐκτὸς τῶν ἀλειφατικῶν ἀρσινῶν καὶ τοῦ φαινυλοκαρβυλαμινοχλωριδίου, ὅλαι αἱ ἄλλαι πολεμικαὶ χημικαὶ οὐσίαι δὲν ἀντιδρῶσι διὰ τοῦ ἀντιδραστήριου τούτου.

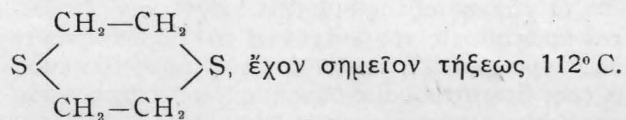
7) Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ὑπερίτου διὰ τοῦ ὡς ἄνω ἀντιδραστήριου δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ πῶμα πυκνὸν ἐκ βάμβακος ὑδροφίλου στερεωμένον ἐπὶ τεμαχίου ξύλου καὶ κεκαλυμμένον διὰ γάζης πυκνῆς ὑδροφίλου, ὄπερ ἐμβαπτίζεται ἐντὸς τοῦ ἀντιδραστήριου Grignard καὶ ἐκτίθεται εἰς τὸν ἀέρα ἢ ἐπιτίθεται ἐπὶ τῶν ἐνδυμάτων, τροφῶν, ἀντικειμένων κ λ., ὅτε παρουσίᾳ ὑπερίτου ἐμφανίζεται ἡ κιτρινοπορτοκαλόχρουν χροιά. Ἡ ἐμβάπτισις κατὰ τὸν Bruère (πῶμα τοῦ Bruère) δύναται νὰ γίνῃ καὶ εἰς οἶνοπνευματικὸν διάλυμα 60° ἐρυθροῦ τοῦ μεθυλίου (0,05%), ὅτε παρουσίᾳ ὑπερίτου τὸ πῶμα λαμβάνει χροιάν πορτοκαλόχρουν. Τοῦ

αὐτὰ πῶματα δύναται νὰ παρασκευασθῶσι προγενεστέρως καὶ νὰ ξηρανθῶσι, διυγραίνονται δὲ δι' ὕδατος κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς χρήσεως.

8) Μεταπολεμικῶς ὁ Spica ἐφήρμοσε δύο ἐτέρας ἀντιδράσεις διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ ὑπερίτου, τὰς ἑξῆς :

α) Διὰ διαβιβάσεως ἀέρος μεμολυσμένου δι' ὑπερίτου, δι' ὀξίνου διαλύματος 30% ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου, παράγονται κατὰ πρῶτον εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ διαβιβαστικοῦ σωλήνος, εἶτα δὲ εἰς ὀλόκληρον τὸ ὑγρὸν βελονοειδεῖς ἄχρουν κρύσταλλοι.

β) Διὰ διαβιβάσεως τοῦ ὑπόπτου καὶ δι' ὑπερίτου μεμολυσμένου ἀέρος διὰ διαλύματος νατριοσουλφιδίου παράγεται λευκὸν ἀβλαβὲς ἴζημα ἐκ διαιθυλενοσουλφιδίου, ὄπερ καὶ διθειάτιον ἐκλήθη, τοῦ τύπου :



Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἀνεκαλύφθη τὸ πρῶτον κατὰ τὸ 1886 ὑπὸ τοῦ Meyer.

9) Ἀντίδρασις διὰ χάρτου χρυσοχλωριδίου. Ἐπὶ ταινιῶν διηθητικοῦ χάρτου ἐμβαπτισθεισῶν προηγουμένως καὶ εἶτα ξηρανθεισῶν εἰς διάλυμα 5% χρυσοχλωριδίου, παρουσίᾳ ἰχνῶν ὑγροῦ ὑπερίτου σχηματίζεται κηλὶς πορτοκαλόχρουν ἕως καστανόχρουν.

Μετὰ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὑγροῦ ὑπερίτου ὁ χάρτης δέον νὰ διυγραίνηται. Ἡ ὡς ἄνω ἀντίδρασις εἶναι ἀντίδρασις ταυτότητος.

10) Ἀντίδρασις διὰ χάρτου ἐρυθροῦ τοῦ Σουδάν. Χάρτης ἐρυθροῦ τοῦ Σουδάν παρουσίᾳ ὑπερίτου χρωματίζεται βαθέως ἐρυθρός.

11) Ἀνίχνευσις τοῦ ὑπερίτου κατὰ Dräger-Schröter. Αὕτη ἐπιτελεῖται διὰ τῆς ὁμωνύμου συσκευῆς ἀποτελουμένης ἐκ σωλήνος ὑαλίνου συνδεδεμένου διὰ χειραεραντλίας, περιέχοντος δὲ κρυσταλλικὸν ὀξειδίου τοῦ πυριτίου διυγρανθέν προηγουμένως διὰ διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου. Παρουσίᾳ ὑπερίτου κατὰ τὴν ἀντλησιν ἀέρος διὰ τῆς ἀεραντλίας, ἡ πορτοκαλόχρουν ἔνωσις τοῦ ὑπερίτου μετὰ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου μετατρέπεται εἰς φαιόχρουν ἔνεκα τῆς ἐπερχομένης ἀναγωγῆς.

Ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ἀνέρχεται εἰς 0,007 gr κατὰ m³ ἀέρος. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἐπιτελεῖται ἐντὸς 3-5 λεπτῶν, δὲν εἶναι ὅμως ἀντίδρασις ταυτότητος, καθ' ὅσον δίδεται καὶ ὑφ' ὄλων τῶν ἀναγωγικῶν σωμάτων.

Υδροκυάνιον.

1) Ἀνίχνευσις διὰ κυανοῦ τοῦ Βερολίνου. Εἰς ἀλκαλισθὲν ὑπὸ ἐξέτασιν διάλυμα ἐνέχον ὑδροκυανικὸν ὄξύ, προσθέτομεν κυβικὰ τινα ἑκατοστὰ διαλύματος ἁλατος θεικοῦ ὀξειδίου τοῦ σιδήρου καὶ σιδηριχλωριδίου, ἀνακινούμεν

καί θερμαίνομεν· μετά τήν δι' ύδροχλωρικού όξέος όξίνισιν, παρουσία ύδροκυανίου παράγεται κυανούδν ίζημα έκ σιδηρι σιδηροκυανιδίου. Παρουσία ίχνών ύδροκυανικού όξέος έμφανίζεται κυανοπρασίνη χροιά. Η αντίδρασις αύτη είναι ειδική διά τó ύδροκυανικόν όξύ και άρκετά εύαισθητος. Κατά τόν Kolthoff ή άνίχνευσις έπιτελείται μέχρι ποσοδύ 1:500.000.

Η αντίδρασις αύτη δύναται νά έφαρμοσθή και υπό τήν μορφήν χάρτου δοκιμαστικού. Προς τούτο, κατά τόν Ganassiní, ταινία διηθητικού χάρτου έμβαπτίζονται εις μίγμα άποτελούμενον έκ 10 ccm διαλύματος 10% άλατος θεικού όξειδίου του σιδήρου (ένέχοντος μόνον ίχνη τριατομικού σιδήρου). 20 ccm άλκαλικού διαλύματος άλατος Seignette (30 gr άλατος Seignette, 10 gr ύδροξειδίου του καλίου, 100 gr ύδατος).

Ο χάρτης ούτος διά τήν άνίχνευσιν εκτίθεται πρώτον εις τόν ένέχοντα τó ύδροκυανικόν όξύ άέρα και είτα εις άτμούς ύδροχλωρικού όξέος, ότε παρουσία ύδροκυανικού όξέος χρωματίζεται κυανοπράσινος.

2) Αντίδρασις διά πικρονατριούχου χάρτου. Πικρονατριούχος χάρτης παρουσία ύδροκυανίου λαμβάνει χροιάν αίματέρυθρον (άντίδρασις του Grignard).

Ο χάρτης ούτος παρασκευάζεται δι' έμβαπτίσεως προηγουμένης ταινιών διηθητικού χάρτου εις ύδατικόν διάλυμα 1‰ άνθρακικού νατρίου, ξηράσεως, είτα δέ δι' έτέρας έμβαπτίσεως εις ύδατικόν διάλυμα 1‰ πικρικού όξέος και περαιτέρω ξηράσεως όμοίως (φυλάσσονται μετά προσοχής). Η αντίδρασις αύτη είναι βραδεία και ούχι ειδική, καθ' όσον δίδεται και υπό άλλων άναγωγικών ένώσεων, ώς άλδευδών, κετονών κ.λ.

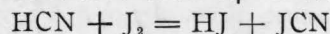
3) Ανίχνευσις δι' όξικης βενζιδίνης (άντίδρασις τών Pertusi και Gastaldi).

Η αντίδρασις αύτη βασίζεται εις τόν κυανούδν χρωματισμόν, όστις παράγεται έκ τής ένώσεως διαλύματος όξικης βενζιδίνης και όξικού χαλκού παρουσία ύδροκυανικού όξέος. Η αντίδρασις αύτη δύναται νά έφαρμοσθή πρακτικώς διά χάρτου άνιχνεύσεως ώς έξης:

Παράσκευάζομεν δύο διαλύματα: Διάλυμα α) 2,86 gr όξικού χαλκού εις λίτρον ύδατος. Διάλυμα β) 475 gr έν ψυχρῷ κεκορεσμένου διαλύματος όξικης βενζιδίνης εις 525 ccml ύδατος. Ολίγον πρό τής χρήσεως μίγνυνται ίσα μέρη τών ώς άνω διαλυμάτων και έμβαπτίζονται έν αύτοίς διαβρεχόμενοι ταινία διηθητικού χάρτου. Τα διαλύματα φυλάσσονται κεχωρισμένως έν τῷ σκότει, ότε συντηροϋνται επί μακρόν. Αναλόγως τής πυκνότητος του ύδροκυανίου έν τῷ άέρι ή αντίδρασις αύτη δίδεται άμέσως (περιεκτικότης εις λίτρον 1,1 mg) ή μετά πέρυδον 1' (0,0011 mg εις λίτρον) άσθενώς κυανή. Κατά τας έργασίας του Smolczyk άήρ μεμολυσμένος διά HCN εις ποσόν 0,0011 mg κατά

λίτρον άέρος εις 20° C χρωματίζει τόν ώς άνω δοκιμαστικόν χάρτην έντός ένός λεπτοδ.

4) Ανίχνευσις κατά τήν μέθοδον Wieland. Αύτη έπιτελείται κατά τήν αντίδρασιν:



καθ' ήν χάρτης έμβαπτισμένος εις διάλυμα 2% διαλύματος ύδροανθρακικού νατρίου μετά πυκνού διαλύματος ίωδαμύλου, παρουσία ύδροκυανίου, άποχρωματίζεται.

Όσαύτως ή αντίδρασις αύτη έπιτελείται και έν τῷ έργαστηρίῳ διά διαβιβάσεως του πρός έξέτασιν μεμολυσμένου άέρος διά διαλύματος 2% ύδροανθρακικού νατρίου ένέχοντος πυκνόν διάλυμα άμύλου και ίωδιον, ότε παρουσία ύδροκυανίου τó διάλυμα άποχρωματίζεται. Η αντίδρασις αύτη κατά τόν Guareski είναι άρκετά εύαισθητος (1:250.000), πλην δέν είναι ειδική διά τó ύδροκυανιον.

Η άνίχνευσις του ύδροκυανίου έπιτελείται και διά τών άκολουθών αντιδράσεων:

α') Διά χάρτου διηθητικού έμβαπτισθέντος και είτα ξηρανθέντος εις διάλυμα άμμωνιοσουλφιδίου, ύδροχλωρικού όξέος και σιδηριχλωριδίου, ύγραינוμένου δέ κατά τήν στιγμην τής χρήσεως, ότε παρουσία ύδροκυανίου χρωματίζεται πορτοκαλόχρους έως αίματέρυθρος· ή εύαισθησία τής αντιδράσεως ταύτης είναι 1:400.000.

β') Διά χάρτου διηθητικού έμβαπτισθέντος εις διάλυμα θεικού χαλκού, εις δ' έχουν προστεθή όργανικά τινες ένώσεις, ότε παρουσία ύδροκυανίου άναφαίνονται αναλόγως διάφοροι χρώσεις ήτοι:

Μετά φαινολοφθαλεινης άναφαίνεται ροδίνη χροιά (εύαισθησία αντιδράσεως 1:2.000.000), μετά γουαϊακόλης, έρυθρά χροιά, μετά α-ναφθόλης, κυανή χροιά.

Η διά φαινολοφθαλεινης και θεικού χαλκού άνίχνευσις του ύδροκυανίου ενεργείται ώς άκολουθως: Ταινία διηθητικού χάρτου έμβαπτίζονται έν διαλύματι θεικού χαλκού 0.005‰, ξηραίνονται και κατά τήν στιγμην τής χρήσεως διυγραίνονται διά του κάτωθι αντιδραστήριου του Jieny, όπερ παρασκευάζεται ώς έξης: 0,5 gr φαινολοφθαλεινης διαλύονται εις 30 ccml οίνου πνεύματος και προστίθενται έν αύτῷ διαλυόμενα 20 gr καυστικού νατρίου· είτα εις τó έρυθρόν καταστάν διάλυμα προστίθεται κόνις ψευδαργύρου και άργιλίου μέχρις άποχρωματισμοδ και συμπληροϋται δι' ύδατος μέχρι 250 ccml. Η διά γουαϊακόλης αντίδρασις, καλουμένη και αντίδρασις του Schönbein, έπιτελείται δι' έμβαπτίσεως ταινιών διηθητικού χάρτου εις διάλυμα θεικού χαλκού 1‰ και ξηράσεως. Ούτος κατά τήν στιγμην τής χρήσεως διυγραίνεται δι' αλλοολικού διαλύματος 3‰ γουαϊακόλης.

Λεβισίτης.

Ο λεβισίτης (β-χλωροβινυλαρσινοχλωρίδιον) Cl₂CH:CH As Cl₂, ένεκα τής συνθέσεως του μο-

ριου του, έν φ περιέχεται και άρσενικόν, δρᾶ και ώς άρσίνη, ήτοι παρνιαστική πολεμική χημική ούσια, αλλά δρᾶ και ώς καυστική.

Ούτος δύναται όργανοληπτικώς νά άνιχνευθῆ ένεκα της ίσχυράς από γερανίων όσμης του. Η άνίχνευσις τούτου χημικώς έν τῷ πεδίῳ έπιτελείται διά τών άκολουθών άντιδράσεων :

1) Διά χάρτου διηθητικοῦ έμβαπτισμένου εις διάλυμα ύδραργυριχλωριδίου, ξηρανθέντος και διωγραιομένου κατά την στιγμήν της χρήσεως, ότε παρουσιᾶ λεβισίτου ό χάρτης λαμβάνει έρυθράν χροιάν.

2) Διά χάρτου έρυθροῦ τοῦ Σουδάν, όστις παρουσιᾶ λεβισίτου λαμβάνει ίώδη χροιάν.

3) Διά της άντιδράσεως τοῦ στρατηγοῦ Brugère, ήτις έπιτελείται ώς άκολουθως: Χάρτης έμβαπτισμένος εις διάλυμα ήλιανθίνης έν άμυλακόλη 0,5 %, παρουσιᾶ λεβισίτου προσλαμβάνει ροδίνην χροιάν.

4) Διά της άντιδράσεως τοῦ Grignard, της έπιτελουμένης ώς άνωτέρω διά την άνίχνευσιν τοῦ ύπερίτου, παρουσιᾶ λεβισίτου έπέρχεται άποχρωματισμός άνευ σχηματισμοῦ ίζήματος (διάκρισις από τόν ύπερίτην). Διά την έτέραν άνίχνευσιν τοῦ λεβισίτου βλέπε κατωτέρω εις άρσίνας.

Άρσίνας.

Άνίχνευσις τών άρσινών έν τῷ πεδίῳ διά χάρτου έμβαπτισμένου έν άντιδραστήριῳ δέν δύναται νά έπιτελεσθῆ. Συνεπώς ώς μέθοδοι άνιχνεύσεως τούτων διά τοῦ έν αὐτοῖς όργανικώς ήνωμένου άρσενικοῦ χρησιμοποιούνται διάφοροι, πλὴν στήριζονται εις προηγούμενην καταςτροφὴν της όργανικῆς ούσίας, έργασία ήτις βεβαίως μόνον εις χημικόν έργαστήριον δύναται νά έπιτελεσθῆ.

Διά την περίπτωσιν της μεταφοράς τοῦ μεμολυσμένου άέρος εις τό έργαστήριον διά την άνίχνευσιν της έν αὐτῷ ύπάρξεως άρσινών, προέχει ή δειγματοληψία, ήτις έπιτελείται διά της δεσμεύσεως τών έν αὐτῷ ύπαρχουσών άρσινών. Η δέσμευσις αὕτη έπιτελείται διά τών έξῆς μεθόδων.

1) Διά διαβιάσεως τοῦ μεμολυσμένου άέρος δι' άκετόνης.

2) Διά της μεθόδου τών Lebat - Dufilho, διά της συγκρατήσεως δηλονότι τών άρσινών δι' άνύδρου θεικοῦ νατρίου.

3) Διά της μεθόδου τών Lebat - Dufilho, καθ' ήν αἱ άρσίνας κατακρατοῦνται έντός φυσίγγης άποτελουμένης εκ σωλήνος ύαλίνου διαμέτρου 7 mm και μήκους 6 mm έν ή ύπάρχει εις μέν τὰ άκρα στρώμα ύδροφίλου βάμβακος, εις δέ τό κέντρον στρώμα άνύδρου θεικοῦ νατρίου και άπορροφεῖται δι' αὐτοῦ μέσω άντλίας ό μεμολυσμένος άήρ.

Περαιτέρω ή άνίχνευσις τοῦ άρσενικοῦ έν τῷ έργαστηρίῳ μετά την καταστροφὴν της όργανικῆς ούσίας και συμπύκνωσιν τοῦ διαλύμα-

τος έπιτελείται διά μιᾶς τών έπομένων μεθόδων (άνίχνευσις άρσενικοῦ).

1) Διά της άντιδράσεως τοῦ Bougault δι' άναγωγῆς, καθ' ήν παράγεται καστανός χρωματισμός ή καστανόν ίζημα μεταπίπτει πρὸς τό μέλαν.

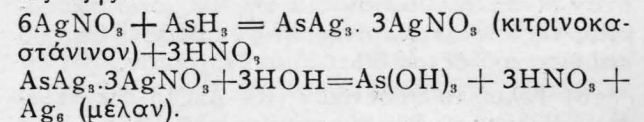
Τό άντιδραστήριον τοῦτο τοῦ Bougault παρασκευάζεται διά διαλύσεως έν θερμῷ 10 gr ύποθειώδους νατρίου εις 10 ccml ύδατος, συμπληροῦται εις 100 ccml δι' ύδροχλωρικοῦ όξέος καθαροῦ ειδικοῦ βάρους 1,17, άφίεται επί τι χρονικόν διάστημα ήρεμον, διά τόν άποχωρισμόν τοῦ παραχθέντος νατριοχλωριδίου και εἶτα διηθεῖται. Πρὸς έπαύξησην της ευαισθησίας τοῦ άντιδραστήριου προσθέτομεν άνά 10 ccml άντιδραστήριου 1-2 σταγόνας Ν καλιοϋδιδίου.

Διά την άνίχνευσιν τοῦ άρσενικοῦ λαμβάνονται 1-2 ccml τοῦ πρὸς έξέτασιν συμπυκνωθέντος ύγροῦ, προστίθενται 5 ccml τοῦ άντιδραστήριου, θερμαίνονται κατ' άρχάς άσθενώς και εἶτα μέχρι βρασμοῦ επί άτμολούτρου επί 15' - 60'. Παρουσιᾶ άρσενικοῦ παράγεται χρωματισμός ή ίζημα καστανόχρουν έως καστανομέλαν αναλόγως της ποσότητος τοῦ άρσενικοῦ.

2) Διά μετατροπῆς τοῦ άρσενικοῦ εις άρσενικοῦχον ύδρογόνον (AsH₃) όπερ άνιχνεύεται :

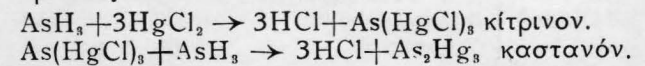
α) Κατά Marsch, διά διασπάσεως τοῦ άρσενικούχου ύδρογόνου και άποβολῆς τοῦ άρσενικοῦ διά τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ κατόπτρου.

β) Κατά Gutzeit, καθ' ήν τό AsH₃ προσβάλλει χάρτην διηθητικόν έμβαπτισθέντα εις διάλυμα νιτρικοῦ άργύρου ή κρυστάλλιον εκ τοιούτου, ότε έπέρχεται μελάνωσις τοῦ χάρτου ή της έπιφανείας τοῦ κρυστάλλου ένεκα της άποβολῆς άργύρου. Η ώς άνω άντίδρασις έπιτελείται ώς έξῆς :

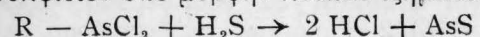


γ) Κατά Sauger, καθ' ήν τό AsH₃ προσβάλλει διηθητικόν χάρτην διαβραχέντα δι' άλκοολικοῦ διαλύματος ύδραργυριχλωριδίου, ότε παρουσιᾶ άρσενικοῦ καθίσταται οὔτος κίτρινος και εἶτα καστανός.

Αἱ κατά ταύτην έπερχόμεναι πιθαναί άντιδράσεις εἶναι αἱ άκόλουθοι :



3) Μέθοδος δι' ύδροθείου κατά S. Nametkin και N. Nekrassow. Η άνίχνευσις αὕτη τοῦ άρσενικοῦ εις τὰς άλειφατικές άρσίνας (μεθυλαρσινοδιχλωρίδιον, αιθυλαρσινοδιχλωρίδιον και β-χλωροβινυλαρσινοδιχλωρίδιον, λεβισίτην) έπιτελείται δι' έπιδράσεως επί τούτων ύδροθείου, καθ' ήν παρουσιᾶ άρσενικοῦ παράγεται άρσενιοσουλφίδιον υπό μορφήν λευκοῦ ίζήματος



Πρακτικῶς ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἐπιτελεῖται ὡς ἀκολούθως : Ἐπί 1-2 ccm ὑδατικού ἢ ἀλκοολικοῦ διαλύματος τῆς πρὸς ἐξέτασιν οὐσίας προστίθενται 2-3 σταγόνες ὑδροθειοῦχου ὕδατος, ὅτε παρουσίᾳ As, παράγεται ὀπαλισμὸς ἢ παράγεται ἀναλόγως τῆς συμπυκνώσεως τοῦ ἀρσενιοχλωριδίου λευκὸν ἄμορφον ἴζημα. Ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως ἀνέρχεται εἰς 0,02 ἕως 0,05 mg ἀρσενιοχλωριδίου.

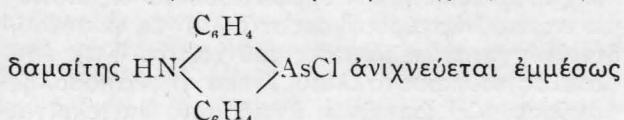
Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἀποβαίνει πλέον εὐαίσθητος ἐὰν χρησιμοποιηθῇ ὑδατικὸν διάλυμα ἀρσενιοχλωριδίου ἀντὶ ἀλκοολικοῦ.

Προκειμένης τῆς ἀνιχνεύσεως τοῦ β-χλωροβινυλαρσινοδιχλωριδίου δέον νὰ ἀποφεύγηται περίσσεια ὑδροθείου.

4) Μέθοδος διὰ νιτρικοῦ ὑδραργύρου. Τὰ ἀλειφατικά ἀρσενιοχλωρίδια δύνανται νὰ ἀνιχνευθῶσιν ὡσαύτως διὰ τῆς διαφόρου αὐτῶν συμπεριφορᾶς πρὸς διάλυμα νιτρικοῦ ὑδραργύρου. Οὕτω α') τὸ μεθυλαρσινοδιχλωρίδιον παράγει τεφρομέλαν ἴζημα· β') τὸ αἰθυλαρσινοδιχλωρίδιον (Dick) παράγει λευκὸν ἴζημα ταχέως μεταπίπτον εἰς τεφρόν· γ') τὸ β-χλωροβινυλαρσινοδιχλωρίδιον (λεβισίτης) παράγει καθαρῶς λευκὸν ἴζημα.

Αἱ διὰ νιτρικοῦ ὑδραργύρου ἀντιδράσεις τῶν ἀλειφατικῶν ἀρσινῶν, εἶναι ὀλιγώτερον εὐαίσθητοι τῶν δι' ὑδροθείου ὡς ἀνωτέρω, πλὴν ὅμως ἐφαρμόζονται διότι ἐπιτρέπουν τὸν μεταξὺ τῶν χαρακτηρισμὸν.

5) Τὸ διφαινυλαιναμιναρσινοχλωρίδιον ἢ ἀ-



ὅταν εἶναι ἀκάθαρτον διὰ τῆς ἐν αὐτῷ παρουσίας τῆς διφαινυλαμίνης, ἥτις ἐπιδράσει θεικοῦ καὶ νιτρικοῦ ὀξέος δίδει κυανῆν χροιάν.

6) Τέλος τὸ ἀρσενικὸν (R—AsCl₂) ἀνιχνεύεται καὶ διὰ τοῦ ἀντιδραστήριου τοῦ Denigès ὡς ἑξῆς : Ταινία διηθητικοῦ χάρτου ἐμβαπτισμένη εἰς τὸ ὁμώνυμον ἀντιδραστήριον παρουσίᾳ ἀρσενικοῦχου ὑδρογόνου λαμβάνει χροιάν κιτρίνην καὶ εἶτα φαιὰν ἐντὸς 30 λεπτῶν.

Ἐντιδραστήριον Denigès :

(Mayer) {	Ἐδραργυριχλωριδίου	13,55 gr
	Καλιοϊωδιδίου	36,0 gr
	Ἐδατος	1000,0 gr

Τοῦτο κορέννυται διὰ διαλύματος 5% ὑδραργυριχλωριδίου, τοῦ κορεσμοῦ καταφαινομένου διὰ τοῦ σχηματιζομένου σταθεροῦ ἴζηματος ἐξ ὑδραργυριωδιδίου· εἶτα προστίθεται ὀλίγος τάλκης καὶ διηθεῖται.

Ἡ μέθοδος αὕτη ἐργαστηριακῶς ἐπιτελεῖται ὡς ἀκολούθως : Ἐντὸς φιάλης Erlenmayer 200 - 250 ccm φέρονται 20 ccm θεικοῦ ὀξέος ἀραιοῦ (N/5), 2 gr κόνεως ψευδαργύρου ἐλευθέ-

ρου ἀρσενικοῦ, 2 σταγόνες διαλύματος θεικοῦ χαλκοῦ 4% καὶ προστίθεται μέρος τοῦ περιεχομένου τῆς φυσίγγης τῆς περιεχοῦσης τὸ As (βάμβακα καὶ ἄνυδρον θεικὸν νάτριον).

Εἶτα ἡ φιάλη πωματίζεται διὰ διατρήτου φελλοῦ ἐξ οὗ ἐξαρτᾶται ταινία διηθητικοῦ χάρτου ἐμβαπτισμένου εἰς τὸ ὡς ἄνω ἀντιδραστήριον, τὸ ἄκρον τῆς ὁποίας δέον ν' ἀπέχη περί τὰ 4 cm ὑπεράνω τοῦ ὑγροῦ. Παρουσίᾳ ἀρσενικοῦ ὁ χάρτης κιτρινίζει ἐντὸς 12' καὶ ἐπέκεινα λεπτῶν τῆς ὥρας καὶ μέχρι 30'.

Ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ἀνέρχεται εἰς 0,0001 gr ἀρσενικοῦ κατὰ λίτρον ἀέρος.

Μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος (CO).

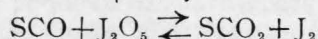
Μολονότι τὸ ἀέριον τοῦτο δὲν χρησιμοποιεῖται ὡς πολεμικὴ χημικὴ οὐσία, ἐν τούτοις ἡ παρουσία τοῦτου εἶναι συχνὴ καθ' ὅσον, ὡς γνωστὸν, ἀποτελεῖ τὸ βασικὸν προϊόν τῆς κατακάυσεως τῶν διαφόρων ἐκρηκτικῶν οὐσιῶν καὶ ἀκάπνων πυριτίδων. Δοθέντος δὲ ὅτι πρόκειται περὶ κατ' ἐξοχὴν δηλητηριώδους ἀερίου, ὅπερ σὺν τοῖς ἄλλοις εἶναι ἄχρουν καὶ ἄοσμον, ἐπιβάλλεται ἡ ἔγκαιρος ἀνίχνευσις τοῦτου διὰ τὴν λήψιν ἐκάστοτε τῶν ἐνδεδειγμένων μέτρων ἐξουδετερώσεως του. Ἡ ἀνίχνευσις τοῦτου εἰς τὸν ἀέρα ἐπιτελεῖται διὰ τῶν ἀκολουθῶν μεθόδων.

1) Διὰ χάρτου παλλαδιοχλωριδίου.

Χάρτης διηθητικὸς ἐμβαπτισμένος εἰς διάλυμα 1% παλλαδιοχλωριδίου ἐνέχοντος ὀξικὸν νάτριον, ὅστις δέον νὰ ὑγραίνεται κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς χρήσεως, παρουσίᾳ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος λαμβάνει χρῶμα φαιομέλαν εἰς διάστημα ὀλιγώτερον τῶν 5', ὅταν τοῦτο εὐρίσκηται εἰς τὸν ἀέρα εἰς ποσὸν 1 : 3.000, ἥτις ποσότης ἀποτελεῖ τὴν ἀρχὴν τοῦ ἐπικινδύνου. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη δὲν εἶναι ἀντίδρασις ταυτότητος, δύνανται ὅμως νὰ καταστῇ τοιαύτη ἐὰν διαβιβασθῇ ὁ ἐξεταζόμενος ἀήρ διὰ στιβάδος πυριτικοῦ ὀξέος ἢ διὰ κρυστάλλων οὐδετέρου ὀξικοῦ μολύβδου, ἐν οἷς κρατοῦνται τὰ μὴ ἐπιθυμητὰ ἀέρια ἀντιδρῶντα ὡσαύτως μὲ τὸ ἀντιδραστήριον, ἐν ᾧ τὸ CO δὲν συγκρατεῖται. Ἀντὶ τοῦ παλλαδιοχλωριδίου δύνανται νὰ χρησιμοποιηθῇ λευκοχρυσόχλωριδιον.

2) Διὰ χάρτου ἐμβαπτισμένου εἰς διάλυμα ἀμμωνιακὸν νιτρικοῦ ἀργύρου, ὅτε παρουσίᾳ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ὁ χάρτης λαμβάνει χρῶμα καστανὸν ἕως μέλαν.

3) Μέθοδος τοῦ Desgrez διὰ πεντοξειδίου τοῦ ἰωδίου. Ἡ ἀνίχνευσις αὕτη βασιζέται ἐπὶ τῆς ἀναγωγῆς τοῦ πεντοξειδίου τοῦ ἰωδίου ὑπὸ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος



καθ' ἣν ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀμφίδρομος δι' ὃ καὶ τὸ ἀντιδραστήριον δύνανται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐκ νέου, καθ' ὅσον εἰς τὸν ἀέρα ὁ χρωματισμὸς ἐξαφανίζεται.

Πρός παρασκευήν του αντιδραστηρίου ζέεται ιώδιον μετά νιτρικού όξεος, παραγομένου Ιωδικοϋ όξεος, μετά δέ την έξάτμισιν τού υπόλειμμα θερμαίνεται εις 110°. Τό παραχθέν πεντοξειδίου του Ιωδίου ($2\text{HJO}_3 \rightarrow \text{J}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$) διαλύεται έν πυκνῷθεικῷ όξει καί διά του προκύψαντος αντιδραστηρίου έμποτιζείται άργιλλος ή γή διατόμων, ήτις πρό της χρήσεως διυγραίνε-ται διά θεικού όξεος.

Παρουσία μονοξειδίου του άνθρακος έμφανίζεται ίώδης έως καστανή χρώσις ένεκα άποβολής Ιωδίου.

Πρός τόν σκοπόν τούτον έχουσι κατασκευασθη ειδικά όργανα μετά χρωματιστής κλίμακος εις διαφόρους τόνους, δι' ών συγκριτικώς έπιτρέπεται ή κατά προσέγγισιν έκτίμησις της περιεκτικότητας του CO εις τόν άέρα άνω του 1 %.

ΑΠΑΝΤΗΣΙΣ ΕΠΙ ΤΩΝ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΩΝ ΤΟΥ Κ. Ι. ΚΑΡΑ

Έπί της γενομένης έν τῷ Α' Π.Χ.Σ. διά του Κ. Κ. Στεφανούρη ανακοινώσεως ήμῶν επί του προσδιορισμοϋ της γλοιίνης έν τῷ άλεύρω καί του τρόπου της διατυπώσεως τῶν φυσικῶν αϋτης χαρακτήρων.

Υπό Γ. ΚΟΥΛΛΙΑ καί ΑΓΓ. ΣΤΑΣΙΝΟΠΟΥΛΟΥ,
χημικῶν Κυλινδρομύλων Μεσσηνίας.

Εισήχθη τῇ 15ῃ Ἰουλίου 1939.

Πρό όλίγων μόλις ήμερῶν περιήλθον εις γνώσιν ήμῶν (έκ τῶν μόλις ληφθέντων Πρακτικῶν του Α' Πανελληνίου Χημικοϋ Συνεδρίου) αί παρατηρήσεις του Κ. Ι. Καρά επί της γενομένης έν αϋτῷ ανακοινώσεώς μας.

Δέν ήδυνήθημεν δυστυχῶς, νά παρευρεθῶμεν τότε εις τὸ συνέδριον καί νά δώσωμεν προφορικῶς τήν επί τῶν παρατηρήσεων τούτων άπάντησίν μας, όπερ ήδη πράττομεν άπό τῶν σιτηλῶν τούτων.

Εις τās παρατηρήσεις ταύτας του Κ. Καρά καταχωρηθείσας εις τήν ύπ' αριθ. 496 σελίδα τῶν Πρακτικῶν του Συνεδρίου, έχομεν νά προσθέσωμεν τά εξής:

Ο Κ. Καράς παρατηρεῖ, ότι δέν κάμνομεν μνείαν της θερμοκρασίας του ύδατος, ήτις έχει ιδιαιτέραν σημασίαν κατά τόν προσδιορισμόν της γλοιίνης, ότι τὸ ποσόν του ύδατος άφίνομεν άπροσδιόριστον, ότι ή άναφερομένη ύφ' ήμῶν δυνατή διαφορά τῶν 3% εἶναι ύπερβολική καί ότι ὁ προσδιορισμός τῶν πιτύρων, ως έχει καθορισθῆ ύπό του Γενικοϋ Χημείου του Κράτους, εἶναι πλήρης καί σαφής.

Τήν μέν θερμοκρασίαν του ύδατος κατά τόν προσδιορισμόν δέν έλάβομεν, οϋτε έδει νά λάβωμεν ύπ' όψιν, καθότι, ύπό τās συνήθεις συνθήκας έργασίας (χρήσις άπ' εϋθείας ύδατος ύδρευσεως πόλεων, δεξαμενῶν έργαστηρίων καί έργοστασιῶν), δέν τυγχάνει εϋχερές καί πρακτικόν τούτο, διότι έν τοιαύτῃ περιπτώσει θά έδει πρός τούτοις τὸ θέρος μέν νά γίνεται χρήσις πάγου, τόν χειμῶνα δέ θερμανσις του ύδατος. Δέν μās διέφυγεν έπίσης τὸ γεγονός, ότι ή μέση θερμοκρασία της Χώρας, εξαίρεσει τῶν βορείων μερῶν, εἶναι περίπου ή αϋτή. Αί κατά τόπους συνέπῶς έργαστηριακάί πράξεις θά έκτελῶνται κατά τήν αϋτήν περίοδον έν τῷ αϋτῷ περίπου περιβάλλοντι.

Όσον άφορᾷ τὸ ποσόν του χρησιμοποιουμένου ύδατος, όπερ χονδροειδῶς οϋτως εἰπεῖν όρίζεται ύφ' ήμῶν, άς μās έπιτρέψη πρῶτον ὁ Κ. Καράς νά υποβάλωμεν τήν έξης έρώτησιν: Ποῖον έκ τῶν χημικῶν έργαστηρίων του Κράτους χρησιμοποιεῖ 700 ccπ

ύδατος θερμοκρασίας 15-16 βαθμῶν καί παρατείνει τήν πλῆσιν επί 14', ως όρίζει ή πρό 30ετίας περίπου θεσπισθεῖσα μέθοδος; Ἀσφαλῶς κανέν. Διότι, έκτός τῶν άναφερθέντων λόγων, δέν άπαλλάσσεται ή γλοιίνη άρκετῆς ποσότητος άμύλου έντός 14 λεπτῶν της ώρας διά της χρησιμοποιήσεως 700 ccπ ύδατος. Ἀντιστρόφως τὸ χρησιμοποιηθόμενον ύδωρ θά εἶναι πενταπλάσιον καί πλέον έν τῇ προσπαθειᾷ άπομακρύνσεως του άμύλου έντός 14 λεπτῶν, έστῶ καί άν πρόκειται περι πεπειραμένου άναλυτοϋ.

Ἀνεξαρτήτως ὁμων τῶν άνωτέρω δέν παρελείψαμεν καί ήμεῖς νά τονίσωμεν τήν σημασίαν της θερμοκρασίας του ύδατος εϋθὺς άπό της άρχῆς της ανακοινώσεως ήμῶν. τόν λόγον δέ δι' ὃν καθορίζομεν οϋτω πως τήν ποσότητα του ύδατος τόν έκθέτομεν, νομίζομεν, άρκούντως σαφῶς μετά τὸ τέλος του προσδιορισμοϋ του στοιχείου τούτου.

Σχετικῶς με τήν ύπερβολικῆν διαφοράν τῶν 3% της γλοιίνης, άς μās έπιτρέψη καί πάλιν ὁ Κ. Καράς νά έπιμείνωμεν έπ' αϋτοϋ, καθότι πολλάκις διεπιστώθη τούτο καί δῆ ύπό πεπειραμένων άναλυτῶν, ίδια ὅταν πρόκειται περι Ιζώδους γλοιίνης, έτι δέ μᾶλλον, ὅταν πρόκειται περι άναλυτῶν μικράν έχόντων περι τήν άλευροβιομηχανίαν πείραν.

Ἀναφορικῶς πρός τόν προσδιορισμόν τῶν πιτύρων, έπαναλαμβάνομεν, ότι ή ύπό του Γενικοϋ Χημείου του Κράτους προταθεῖσα μέθοδος χρήζει συμπληρώσεως, διότι έλλείπει ὁ σπουδαῖος παράγων του χρόνου της έκπλύσεως τῶν πιτύρων ύπό τήν βρύσιν, τὸ ποσόν του ύδατος έντός του ὁποίου θά βράζωνται ταϋτα, ως καί κατά προσέγγισιν ή ροή του ύδατος κατά τήν πλῆσιν τῶν πιτύρων. Συνέπεια τούτων εἶναι, ότι πολλάκις ὁ κατ' έφεσιν προσδιορισμός τῶν πιτύρων άπαλλάσσει τόν ένδιαφερόμενον της κατηγορίας διαθέσεως άλεύρων με ποσοστὸν πιτύρων μεγαλύτερον του κανονικοϋ.

Έπί τῇ εϋκαιρίᾳ ταύτῃ άξία σημειώσεως εἶναι έσχάτως παρουσιασθεῖσα περίπτωσις. Ἀλευρον πιτυροϋχον έξετασθέν έν Πύργῳ τῇ 11.1.1939 περιείχε 16,50% πίτυρα, ήτοι ήσαν διωκτέοι οἱ κυλινδρό-

μυλοι. Κατά την άσκηθείσαν την 27.2.1939 έφεσιν ή περιεκτικότης των πιτύρων κατήλθεν εις 15,29 %, ήτοι διαφορά επί έλλαττον 1,20 %, συνεπώς τὸ ἄλευρον ήτο εντός των ὀρίων.

Έτέρα περίπτωσης εξαιρετικής σημασίας έπισυμβᾶσα κατά τὸ 1935-1936 επί λευκῶν ἄλεύρων εἶναι ή ἀκόλουθος: Η πρώτη εξέταση έφερε τὸ λευκὸν ἄλευρον με πίτυρα 2,40-2,60 %. Κατά την επανεξέτασιν εύρέθη ενέχον πίτυρα κατά μίαν ὀλόκληρον μονάδα ὀλιγώτερον, ήτοι διαφορά 100 % περίπου. Λόγω τής παρελεύσεως των ἑτων δέν κατέστη δυνατή ή ανεύρεσις των σχετικῶν αντιγράφων, ίνα αναφέρωμεν συγκεκριμένους ἀριθμούς. Δύνανται ὅμως ἀσφαλῶς νά ανευρεθῶσι ταῦτα ἐκεῖ ἔνθα ὑποχρεωτικῶς καταχωροῦνται αἱ τοιαύτης φύσεως ὑποθέσεις.

Όσον ἀφορᾷ τὸν μικροσκοπικὸν ἔλεγχον τοῦ

ὑπολείμματος των λευκῶν ἄλεύρων, δέν ἀγνοοῦμεν ὅτι, κατόπιν επανειλημμένων διαμαρτυριῶν των ἄλευροβιομηχάνων, ἐξεδόθη ἐγκύκλιος τοῦ Γενικοῦ Χημειοῦ τοῦ Κράτους διὰ τὸν μικροσκοπικὸν ἔλεγχον τοῦ ὑπολείμματος καὶ δὴ των ἄλεύρων πολυτελείας, καὶ γνωρίζομεν ὅτι πρὸς πληρεστέραν εξέτασιν των ἄλεύρων δέον ἀπαραιτήτως νά γίνεται καὶ μικροσκοπική τούτων εξέταξις.

Καταλήγοντες επαναλαμβάνομεν καὶ ἐνταῦθα, ὅτι διὰ των ἐκτεθεισῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ τής γλοιίνης καὶ των πιτύρων των ἄλεύρων δέν ἀποσκοπεῖται ή εὔρεσις των πραγματικῶν θεωρητικῶν ἐξαγομένων, ἀλλ' ή ἀπόδοσις ἐνιαίαν με μεγάλην προσέγγισιν καὶ συμβατικῶν ἀποτελεσμάτων διὰ μεθόδων εὔχερων, πρακτικῶν καὶ κυρίως ἐφαρμοσίμων.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

ΓΕΝΙΚΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ίσορροπία μεταξὺ μοριακῆς οὐσίας καὶ κολλοειδοῦς εἰς τὰ ὕδατικά διαλύματα σαπῶνων. Ὑπὸ *I. Stanff*. *Z. Physik. Chem. (A)* **183**, 1, 55-85 (1938).—*Chimie et Industrie* Ἰανουάριος 1939.

Μελέτη επί τής ὑδρολύσεως των ἁλάτων των λιπαρῶν ὀξέων. Εὕρισκομεν εις διάφορα μέρη συγκεντρώσεις διπλῶν ἰόντων λιπαρῶν ὀξέων. Ἐντὸς ὀρισμένων ὀρίων δυνάμεθα νά παρατηρήσωμεν τήν ὑδροξυλικήν δραστικότητα των διαλύσεων ὡς ἐνέργειαν τής δραστικότητος των ἁπλῶν καὶ των διπλῶν ἰόντων των λιπαρῶν ὀξέων.

Η ἰσορροπία μεταξὺ τής διαλυθείσης οὐσίας εις μοριακὴν κατάστασιν καὶ τής κολλοειδοῦς οὐσίας των διαλύσεων, δέν διέπεται μόνον ὑπὸ τοῦ νόμου των μαζῶν, ἀλλὰ δημιουργεῖται κατὰ τὸν ἴδιον χρόνον μία ἰσορροπία μεταξὺ διαλελυμένης μοριακῆς οὐσίας καὶ ἐνὸς σώματος καταπίπτοντος ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν.

M. Δ. ΓΕΩΡΓΙΑΚΗΣ

Ἐπὶ τής ἐπιδράσεως τής ἄλκοόλης ἐπὶ των διαλυμάτων ἀραβικοῦ κόμμεος. Ὑπὸ *Augustin Boutaric* καὶ *Madeleine Roy*. *Bull. Soc. Chim. France* **6**, 2, 316-322 (1939).—*Chem. Zentralbl.* **6**, 4891 (1939).

Ἐρευνᾶται ή μεταβολή τοῦ συντελεστοῦ ἐξωτερικῆς τριβῆς καὶ τής ὀπτικῆς στροφῆς διαλυμάτων ἀραβικοῦ κόμμεος ὅταν προοδευτικῶς αὐξάνεται ή περιεκτικότης εις ἄλκοόλην καὶ συνδυάζονται αἱ μεταβολαὶ αὐταὶ με τὸν εις τήν μονάδα τοῦ ὄγκου περιεχόμενον ἀριθμὸν μοριδίων ἀραβικοῦ κόμμεος.

Η θερμότης προσροφήσεως. Ὑπὸ *Ed. Ledoux*. *Chimie et Industrie* **41**, 3, 419 (1939).

Η θερμότης προσροφήσεως παρίσταται εις πλεί-

στας περιπτώσεις δι' ἐκθετικὸν τύπου, ἀλλὰ παρατηροῦνται πολλαὶ ἐξαιρέσεις. Η τιμή τής θερμότητος προσροφήσεως συνδέεται ἀμέσως πρὸς τήν μορφήν των ἰσοθέρων καὶ των ἰσοκόρων (ἀντιστοιχοῦσῶν εις τήν αὐτὴν τιμὴν κορεσμοῦ) καμπύλων καὶ ή θερμοδυναμική ἔκφρασις τής θερμότητος δεικνύει, ὅτι αὐτή ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο διακεκριμένα στοιχεῖα. Τὸ ἐν των στοιχείων τούτων (δυναμικὸν προσροφήσεως) ἀντιστοιχεῖ εις τὸν ἀτμόν, τὸ δὲ δεῦτερον εις τήν δύναμιν προσροφήσεως. Η ἔκφρασις τής θερμότητος εἶναι δυνατὸν νά ὑπολογισθῆ ἐκ των ἰσοθέρων καὶ ἰσοκόρων.

Ω

Ἐπὶ των διὰ σιδηριχλωριδίου ἀντιδράσεων. Ὑπὸ *M. Dangjan*. 1780 83 Νοέμβριος 1938 Ἀρμενική Σ.Σ.Δ. (ΕΣΣΔ).—*Chem. Zentralbl.* Ἰούλιος 1939, σελ. 4929.

Διὰ θερμάνσεως ἐπὶ 1 1/2 ὥραν εις κάθετον φυκτῆρα τολουολίου καὶ ξηροῦ FeCl₃ σχηματίζονται 65 % τοῦ θεωρητικοῦ, π-χλωροτολουολίου, σχηματιζόμενων συγχρόνως FeCl₂ καὶ HCl. Ὁξικός καὶ βενζοϊκὸς αἰθυλεσθῆρ διασπῶνται κατὰ τήν θέρμανσιν συμφῶνως πρὸς τήν ἐξίσωσιν: RCOOC₂H₅+FeCl₃→RCOOFeCl₂+C₂H₅Cl.

Ω

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ταχεία μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ MgO εις λευκολίθους καὶ δολομίτας. Ὑπὸ *S. I. Schodaew* καὶ *W. I. Blagoweschtschenskaja* (ρωσιστί). *Sawodskaja Laboratorija* **6**, 1484-1485 (1937).—*Chem. Zentralbl.* Ἰούλιος 1939, σελ. 5015.

Η μέθοδος ἐπιτρέπει τὸν ἐντὸς 30-40 λεπτῶν προσδιορισμὸν τοῦ MgO με ἀκρίβειαν 1 %. Η ζυγισθεῖσα ποσότης δολομίτου διαλύεται εις HCl καὶ τὸ διάλυμα φέρεται εις ὀγκομετρικὴν φιάλην, συμπληρούμενον μέχρι τής χαραγῆς. Εἰς ὀρισμένον μέρος

τοῦ διαλύματος, περιέχον 0,1 gr οὐσίας, προστίθενται 10 - 15 σταγόνες δείκτου Neutralrot καὶ ἐξουδετερῶνται τοῦτο διὰ $N/_{10}$ NaOH καὶ εἶτα διὰ $N/_{10}$ Ba(OH)₂ μέχρι κιτρίνης χροιάς. Τὸ διάλυμα μεταφέρεται εἰς ὄγκομετρικὴν τῶν 250 cc, προστίθενται 100 cc $N/_{10}$ Ba(OH)₂ καὶ συμπληροῦνται μέχρι τῆς χαραγῆς διὰ προζεσθέντος ὕδατος· εἶτα διηθοῦμεν καὶ ὄγκομετροῦμεν τὴν περίσσειαν τοῦ Ba(OH)₂ παρουσίᾳ τοῦ αὐτοῦ δείκτου (Neutralrot) διὰ 0,05-0,07 N διαλύματος HCl. Ἡ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν περιεκτικότης εἰς MgO δίδεται διὰ τοῦ τύπου: $MgO \% = 1000 T (100 - Cv)$, ἔνθα $T =$ τίτλος τοῦ $N/_{10}$ Ba(OH)₂ ἐκφραζόμενος εἰς MgO, $v =$ τὰ cc HCl καὶ C ὁ συντελεστὴς διορθώσεως τοῦ ὀξέος ὡς πρὸς τὸ διάλυμα τοῦ Ba(OH)₂ πολλαπλασιασθεῖς ἐπὶ 2,5.

Ω

Προσδιορισμὸς τοῦ χαλκοῦ, καδμίου, κοβαλτίου καὶ νικελίου διὰ τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου. Ὑπὸ *O. Tomicek* καὶ *T. Kubin*. Wll. Trau Chim. Tschecoslovaquie 9, 11-12, 525-541 (1937).—Annales de Chimie analytique et de Chimie appliquée 21, 2 (1939).

Οἱ συγγραφεῖς περιγράφουν νέας μεθόδους προσδιορισμοῦ τοῦ χαλκοῦ, καδμίου, κοβαλτίου καὶ νικελίου βασιζόμενας εἰς τὴν καθίζησιν τῶν μετάλλων τούτων διὰ περισσείας νιτροπρωσσικοῦ νατρίου. Ἡ περίσσεια τοῦ νιτροπρωσσικοῦ νατρίου προσδιορίζεται διὰ νιτρικοῦ ἀργύρου.

Ω

Ἀνίχνευσις τοῦ ἰόντος βισμούθιου. Ὑπὸ *N. V. Vavilov*. Primi-Khim. 11, 2, 356-363 (1938).—Ann. de Chim. analytique 21, 2, 44 (1939).

Τὸ θειοακεταμίδιον δίδει μὲ τὸ βισμούθιον ἐπὶ πλακὸς πορσελλάνης κιτρίνην χρωσιν. Ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν ἔστω καὶ παρουσίᾳ τῶν μετάλλων τῆς τετάρτης ὁμάδος.

Ω

Ἀνάστροφοι ὄγκομετρήσεις καὶ χρήσις τῶν σχετικῶν προχοΐδων. Ὑπὸ *F. L. Hahn*. Microchem. Acta 3, 1, 7-12 (1938).—Ann. de Chim. analytique 21, 2, 48 (1939).

Ἀντὶ νὰ ὄγκομετρηθῶνται σειρά δειγμάτων διὰ τοῦ αὐτοῦ ἀντιδραστηρίου, προστίθεται μετὰ τὴν πρώτην ὄγκομετρησιν περίσσεια ἀντιδραστηρίου καὶ ὄγκομετρεῖται ἡ περίσσεια αὕτη, εἰς τὸ αὐτὸ δεῖγμα, μὲ τὸ πρὸς ἀνάλυσιν διάλυμα ἀντιστρόφως. Ἡ μέτρησις ἐπαναλαμβάνεται ἐκ νέου κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον μέχρις ὅτου ηφθῆ ἀρκετὸς ἀριθμὸς ἰσοδυνάμων ἀποτελεσμάτων τῶν μετρήσεων. Ὁ μέσος ὄρος μιᾶς τοιαύτης σειρᾶς ἀποτελεσμάτων δὲν παρουσιάζει τὸ ἀν' ἀπόφευκτον λάθος τῶν ὄγκομετρήσεων κατὰ τὴν αὐτὴν φορὰν.

Ω

ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ - ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ - ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ

Πολωσιμετρικὸς προσδιορισμὸς τοῦ γλυκονικοῦ ἄσβεστιου. Ὑπὸ *J. Vintilescu*, *C. N. Ionescu* καὶ *N. Stanciu*. J. Pharm. Chim. 28, 8, 283-293 (1938).

Τὸ μολυβδαινικὸν ἀμμώνιον αὐξάνει ἰσχυρῶς τὴν στροφικὴν ἱκανότητα τοῦ γλυκονικοῦ ἄσβεστιου, παρουσίᾳ ὀξικοῦ ὀξέος. Ἡ μέθοδος συνίσταται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς στροφῆς μίγματος ἀποτελουμένου ἐκ 10 cc τῆς ὑπὸ ἐξέτασιν οὐσίας, 0,5 cc πυκνοῦ ὀξικοῦ ὀξέος καὶ 4,5 cc κεκορεσμένου διαλύματος μολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου. Ἡ πυκνότης p εἰς gr ἐπὶ 100 cc διαλύματος δίδεται διὰ τοῦ τύπου

$$p = \frac{a \times 100}{226.67 \times l}$$

ὅπου l τὸ μήκος τοῦ σωλῆνος, a ἡ παρατηρουμένη στροφή. Ἡ μέτρησις γίνεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν 20° καὶ εἰς φλόγα νατρίου. Ὄταν τὸ πρὸς ἀνάλυσιν διάλυμα περιέχῃ περισσότερον τῶν 4 gr γλυκονικοῦ ἄσβεστιου εἰς 100 cc, ἀραιοῦμεν εἰς τρόπον ὥστε ἡ περιεκτικότης του νὰ εὑρίσκειται κάτω τῶν 4 %.

Ἡ μέθοδος αὕτη συνίσταται ὡς ταχεῖα καὶ ἀκριβῆς.

A. ΚΑΜΠΑΝΗΣ

Τὸ σάκχαρον τῶν ἀφομοιούντων φύλλων. IV. Ἐρευνα ἐπὶ τῆς περιεκτικότητος τῶν φύλλων εἰς σακχαρόζην καὶ μαλτόζην. Biochimie (ρωσιστὶ Biochimija) 3, 490-99 (1938). WlEM.—Chem. Zentralbl. 13, 2799 (1939).

Αἱ δι' ὕδρολύσεως τῶν φύλλων ἐπὶ 5 λεπτά διὰ 2 % HCl εἰς 70° λαμβανόμεναι «μονόζαι», δὲν προέρχονται ἀποκλειστικῶς ἀπὸ σακχαρόζην, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ φρουκτοζίτας καὶ γλυκοζίτας. Μαλτόζη δὲν ἀνεύρεται εἰς τὰ φύλλα.

Ω

Ἡ σύνθεσις τοῦ 6-χλωρο-10-μεθυλ-1, 2-βενζανθρακένιου καὶ ἀναλόγων ἐνώσεων. Ὑπὸ *Melvin S. Neumay* καὶ *Milton Orchin*. Jour. Amer. Chem. Soc. 61, 2, 244 (1939).

Παρασκευάζονται αἱ κατωτέρω ἐνώσεις κατὰ σειράν βιολογικῆς δραστηριότητος: 6-χλωρο-10-μεθυλ-1,2-βενζανθρακένιον, 6-κυανο-10-μεθυλο-1,2-βενζανθρακένιον καὶ 6-καρβομεθοξυ-10-μεθυλ-1,2-βενζανθρακένιον.

Ω

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ - ΖΥΜΟΧΗΜΕΙΑ

Ταχεῖα μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς ὑγρασίας τῶν ἀλεύρων. Ὑπὸ *R. M. Sandstedt*. Cereal Chem. 15, 6, 813-815 (1938).

Διὰ τὸν ταχὺν προσδιορισμὸν τῆς εἰς ὑγρασίαν περιεκτικότητος ἀλεύρου, ζυγίζεται ποσότης ἐξ αὐτοῦ 2 gr περίπου, ἐντὸς κάψης ἐξ ἀργιλίου.

Φέρεται ἡ κάψα ἐπὶ πλακὸς ἐξ ἀργιλίου ἐντὸς πυριατηρίου προθερμανθέντος εἰς 140° C, καὶ ἀφίεται εἰς τὴν ὡς ἄνω θερμοκρασίαν ἐπὶ 15' τῆς ὥρας.

Εἶτα καλύπτεται καλῶς, ἐξάγεται τοῦ πυριατηρίου καὶ ἀφίεται πρὸς ψύξιν ἐπὶ πλακὸς ἐξ ἀργιλίου ἐπὶ 5' τῆς ὥρας τὸ πολὺ.

Τηρουμένων τῶν ὡς ἄνω προϋποθέσεων παρέλκει ἡ ἐντὸς ξηραντηρίου κώδωνος ψύξις καὶ ξήρανσις τῆς κάψης.

Ἡ ζύγισις τῆς κάψης ἐπιτελεῖται εὐθὺς ὡς ἡ ψύξις τῆς ἔχει ἐπέλθει πλήρως.

Τὰ ἐπιτευχθέντα ἀποτελέσματα συμφωνοῦν πρὸς ἐκεῖνα ἅτινα παρέχει ἡ ἐν χρήσει μέθοδος τῆς ἐν πυριατηρίῳ ξηράνσεως εἰς 130° C ἐπὶ 1 ὥραν.

I. ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ

Περίληπτική ἔρευνα ἐπὶ τῆς μεθόδου προσδιορισμοῦ τῆς ὑγρασίας τῶν ἀλεύρων, τῆς ἀποκαλυμμένης «τῶν 15' τῆς ὥρας», συγκριτικῶς πρὸς τὴν δι' ἀεροκλιβάνου ἐπίσημον μέθοδον. Ὑπὸ *H. W. Putnam*. *Cereal Chem.* 15, 6, 816-818 (1938).

Κατόπιν διενεργηθέντων πειραμάτων, ἡ μέθοδος Sandstedt ταχέως προσδιορισμοῦ τῆς ὑγρασίας τῶν ἀλεύρων, ἣτις συνίσταται εἰς τὴν ξήρανσιν δείγματος ἀλεύρου ἐντὸς κάψης ἐξ ἀργιλίου ἐπὶ 15' τῆς ὥρας ἐν πυριατηρίῳ φέροντι πλάκα ἐξ ἀργιλίου καὶ προθερμανθέντι εἰς 140° C, δίδει ἀποτελέσματα ἀπολύτως σύμφωνα πρὸς τὴν ἐπίσημον τοιαύτην, ἐφ' ὅσον ὁμοῦς ἔχει ληφθῆ φροντίς ὅπως ἡ ἐξ ἀργιλίου κάψα ἢ ἀβαθῆς καὶ ἐπαρκοῦς διαμέτρου (50 mm περίπου).

Δέον ἐπίσης ὅπως πρὸ τῆς τελικῆς ζυγίσεως ἐξακριβωθῆ ἡ τελεία ψύξις τῆς κάψης, συντελούμένη συνήθως εἰς χρονικὸν διάστημα 3'-5' τῆς ὥρας.

I. ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ

Προσδιορισμὸς τοῦ κασιτέρου εἰς τρόφιμα. Ὑπὸ *A. G. Bossine* καὶ *S. le Spector*. *Voprosy Pitania* 7, 2, 87-94 (1938).

Κατακαίωμεν τὴν οὐσίαν εἰς 450-480° C προσθήκη μίγματος ἐκ 50 μ. β. ὀξικοῦ μαγνησίου, 25 μ. β. ὀξικοῦ ἀσβεστίου, 15 μ. β. χλωριούχου μαγνησίου καὶ 10 μ. β. χλωριούχου νατρίου, διαλύομεν τὴν τέφραν εἰς ὕδροχλωρικὸν δεῦ καὶ προσδιορίζομεν τὸν κασίτερον μετὰ τὴν καταβύθισίν του ὡς θειοῦχον ἰωδιομετρικῶς ἢ διὰ διχρωμικοῦ καλλίου.

A. ΚΑΜΠΑΝΗΣ

Προσδιορισμὸς χλωριούχων εἰς κονσέρβας τομάτας. Ὑπὸ *C. Scarpinato*. *Ind. Ital. Conserve* 13, 6, 147-148 (1938).

Διαλύομεν 10 gr οὐσίας εἰς ὕδωρ, ἀραιοῦμεν εἰς 200 ccm καὶ διηθοῦμεν. 40 ccm τοῦ διηθήματος ἐξατμίζονται ἐπὶ τοῦ ἀτμολοῦτρου ἐντὸς κάψης ἐκ λευκοχρόσου μέχρι ξηροῦ καὶ καίονται βραδέως χωρὶς νὰ ἐρυθροπυρωθῆ ὁ πυθμὴν τῆς κάψης. Μετὰ τὴν ψύξιν παραλαμβάνομεν τὴν τέφραν δι' ὕδατος, φέρομεν εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 200 ccm, συμπληροῦμεν δι' ὕδατος, ἀναδεύομεν ἐπὶ 5' καὶ διηθοῦμεν. Εἰς 100 ccm τοῦ διηθήματος, προσδιορίζομεν τὰ χλωριούχα διὰ τῆς μεθόδου Mohr ἢ Volhard, ἡ δὲ εὑρεθησομένη ποσότης χλωριούχων ἀντιστοιχεῖ εἰς 1 gr ἀρχικῆς οὐσίας.

Διὰ τῆς κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν καταστροφῆς τῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν ἐπιτυγχάνονται ἀκριβῆ ἀποτελέσματα.

A. ΚΑΜΠΑΝΗΣ

Αἱ δεξαμεναὶ ζυμώσεων μετὰ αὐτόματον σύστημα κυκλοφορίας τοῦ ὑγροῦ. Ὑπὸ *Charles Slavet*. *Bulletin Oenologique et Viticole* Μάρτιος 1939.

Αἱ τοιαύται δεξαμεναὶ ἐπινοηθεῖσαι ὑπὸ τοῦ συγγραφέως ἐπιφέρουν τὰ ἑξῆς ἀποτελέσματα :

1) Ἐλαττώνουν κατὰ 50 % τὴν διάρκειάν ζυμώσεως.

2) Ἐλαττώνουν κατὰ 50 % τὴν πτητικὴν οὐσίαν τοῦ οἴνου.

3) Αὐξάνουν τὴν ἔντασιν τοῦ χρώματος κατὰ 50 %. Μὲ τὴν ἐλάττωσιν τῆς διαρκείας ζυμώσεως ἀποφεύγεται ἡ χρησιμοποίησις ψυκτικῶν ἐγκαταστάσεων.

Ω

Ταχὺς προσδιορισμὸς ὑγρασίας εἰς βρώσιμα καὶ βιομηχανικὰ λίπη. Ὑπὸ *P. Korobova-Miasn*. *Ind. S. S. S. R.* 9, 10, 35-36 (1938).—*Chimie et Industrie* 42, 1, 126 (1939).

Θερμαίνομεν 2 gr λίπους εἰς σιδηροῦν δοχεῖον μέχρις ὅτου παύσουν νὰ ἐλευθεροῦνται φυσαλίδες ὕδατος, ἀλλὰ καὶ πρὶν ἀρχίση ἡ ἔκλυσις λευκῶν ἀτμῶν. Ψύχομεν ἀμέσως τὸ δοχεῖον εἰς ξηραντήρα καὶ τὸ ζυγίζομεν.

M. Δ. ΓΕΩΡΓΙΑΔΗΣ

ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Χρωματιστὰ ἐπιστρώματα διὰ τὰς ὁδοῦς. *Chimie et Industrie* Μάρτιος 1939.

Εἰς τὴν Γερμανίαν ἐπετεύχθη ὁ χρωματισμὸς τῆς ἀσφάλτου τῶν ὁδοστρωμάτων διὰ τὴν αἰσθητικὴν ἐμφάνισιν καὶ τὴν ἀρμονίαν τῶν χρωμάτων τῶν τοπίων.

Μέχρι σήμερον ὁ χρωματισμὸς τῆς ἀσφάλτου ἦτο πολὺ δύσκολος, ἀκόμη καὶ ἐὰν ἐκαλύπτετο διὰ κεχρωσμένης στρώσεως, διότι ἡ ἀσφαλτος ἀνέρχεται εἰς τὴν στρώσιν καὶ τὴν μαυρίζει.

Διὰ τῆς νέας μεθόδου ἀποχρωματίζεται πρότερον ἡ ἀσφαλτος, ὅποτε δύναται νὰ ἐπικαλυφθῆ ἀφόβως δι' οἰασθήποτε κεχρωσμένης στρώσεως ἐν ψυχρῷ. Ἄμμος καθαρὰ καὶ καταλλήλου λεπτότητος ἀναμιγνύεται μετὰ τὸ χρῶμα καὶ ἐπιστρώνεται ἐπὶ τῆς ἀσφάλτου. Τὸ στρώμα τοῦτο εἶναι διαπερατὸν ὑπὸ τοῦ ὕδατος, δύναται ὁμοῦς διὰ καταλλήλου κατεργασίας νὰ γίνῃ ἀδιαπέραστον.

M. Δ. ΓΕΩΡΓΙΑΔΗΣ

Ἡ χρησιμοποίησις τοῦ φωταερίου διὰ τὴν κίνησιν αὐτοκινήτων. Ὑπὸ *P. Georges*. *Nouvelles de Chimie* Μάρτιος 1939.

Ὁ συγγραφεὺς ἀναφέρει τὰ ἀποτελέσματα χρησιμοποίησεως φωταερίου εἰς ἀντικατάστασιν τῆς βενζίνης εἰς κινήτηρας αὐτοκινήτων. Τρία φορτηγὰ αὐτοκίνητα ὀγκοῦ βάρους 15 τόνων φέροντα χρήσιμον φορτίον 8 τόνων καὶ κινούμενα ἀπὸ διετίας διὰ φωταερίου ἐξετέλεσαν 90.000 χλμ. κατ' ἔτος (ἦτοι 100-150 χλμ. ἡμερησίως) χωρὶς νὰ παρουσιάσουν οὐδεμίαν βλάβην ὀφειλομένην εἰς τὴν χρῆσιν τοῦ φωταερίου. Ἡ μόνη παρουσιαζομένη δυσκολία εἶναι τὸ βάρος τῶν δοχείων τῶν περιεχόντων τὸ φωταερίον (ὑπὸ πίεσιν 200-300 ἀτμοσφαιρῶν). Ὁ συγγραφεὺς πρὸς ἀποφυγὴν τούτου προτείνει τὴν ἱδρυσιν σταθμῶν ἀνεφοδιασμοῦ τῶν αὐτοκινήτων διὰ φωταερίου.

Ω

Λόγω τῆς συγκεντρώσεως ἀρκετῆς ὕλης, τὸ ἄρθρον τοῦ κ. Κ. Μακρῆ «Μία ἀπλή μέθοδος διακρίσεως βασικῶν ἀλάτων καὶ τοῦ ἀντιδρώντος ὕδροξυλίου» θέλει καταχωρηθῆ εἰς τὸ τεύχος τοῦ μηνὸς Νοεμβρίου.