

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή : Κ. Γ. Μακρῆς, Π. Δ. Μόσχος, Α. Δ. Σαραντίτης, Α. Α. Γιαννόπουλος, Δ. Α. Καραθανάσης

Συμπληρωματικὸν τεύχος ἔτους Γ' 1938 (ἀριθ. 10-12)

ΠΡΑΚΤΙΚΑ Α' ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ

ΣΥΓΚΛΗΘΕΝΤΟΣ ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ 10-17 ΑΠΡΙΛΙΟΥ 1938

COMPTES-RENDUS
DU PREMIER CONGRÈS DES CHIMISTES HELLÈNES

ATHÈNES 10-17 AVRIL 1938

ΤΟ ΠΑΡΟΝ ΤΕΥΧΟΣ ΕΞΕΔΟΘΗ ΥΠΟ ΤΗΣ ΕΚΤΕΛΕΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ
ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ: ΤΟΥ ΓΕΝ. ΓΡΑΜΜΑΤΕΩΣ ΑΥΤΗΣ ΔΡΟΣ ΙΩ. Δ. ΚΑΝΔΗΛΗ

ΑΘΗΝΑΙ

ΓΡΑΦΕΙΑ: ΟΔΟΣ ΚΑΝΙΓΓΟΣ 10

ΤΗΛΕΦ. 31-552

ΟΡΓΑΝΩΤΙΚΗ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΟΥΣΑ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ

ΠΡΟΕΔΡΟΣ

Κωνστ. Α. Δόσιος

Ἐπίτιμος Διευθυντῆς τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους.

ΑΝΤΙΠΡΟΕΔΡΟΙ

Ι. Δ. Καρᾶς, Διευθυντῆς τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους. — **Α. Σ. Κώνστας**, Πρόεδρος τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν. — **Γ. Πανόπουλος**, Διευθυντῆς Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους. — **Ι. Γ. Παπουτσόπουλος**, Διευθυντῆς τοῦ Κεντρικοῦ Ἐδαφολογικοῦ Ἐργαστηρίου.

ΓΕΝΙΚΟΣ ΓΡΑΜΜΑΤΕΥΣ

Ἄντ. Α. Δεληγιάννης

Ἐφηγητῆς τῆς Ἄνοργάνου Βιομηχανικῆς Χημείας Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

ΜΕΛΗ

Γ. Α. Ἀδαμόπουλος, Πρύτανης Πανεπιστημίου τῆς Manila, Phillipine Islands. — **Γ. Α. Βάρβογλης**, Ἐφηγητῆς τῆς Ὄργανικῆς Χημείας Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν. — **Γ. Α. Γεωργακόπουλος**, Διευθυντῆς Ἴνστιτούτου Οἴνου καὶ Ἀμπέλου. — **Ρ. Α. Δαρρῖγος**, Τεχνικός Διευθυντῆς Α. Ε. «Κεραμεικός». — **Ι. Δ. Κανδήλης**, Διδάκτωρ τῶν Φυσικῶν Ἐπιστημῶν, Ἐπιμελητῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν. — **Δ. Α. Καραθανάσης**, Χημικός. — **Ν. Σ. Καρνῆς**, Χημικός. — **Δ. Κισσόπουλος**, Χημικός - Οἰνολόγος. — **Γερ Μακρῆς**, Χημικός - Μηχανικός. — **Κ. Γ. Μακρῆς**, Διδάκτωρ τῶν Φυσικῶν Ἐπιστημῶν, Χημικός - Μικροβιολόγος. — **Ν. Γ. Μάνθος**, Καπνοχημικός. — **Ζ. Μελαῖ - Ἰωαννίδη**, Χημικός Ἴνστιτούτου Pasteur. — **Ι. Α. Μηλιώτης**, Διδάκτωρ Πανεπιστημίου Παρισίων. Ἐπιμελητῆς Ἀνωτάτης Σχολῆς Ἐμπορικῶν καὶ Οἰκονομικῶν Ἐπιστημῶν. — **Μ. Ν. Παλαιογιάννης**, Χημικός. — **Π. Ε. Παπαμιχαήλ**, Χημικός - Μηχανικός. — **Α. Παπανδρόπουλος**, Χημικός - Μηχανικός. — **Γ. Κλ. Τερμεντζῆς**, Χημικός, Γενικός Τεχνικός Ἐπιθεωρητῆς Ἐφυπουργείου Ἀγορανομίας.

ΕΠΙΤΡΟΠΑΙ ΤΜΗΜΑΤΩΝ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ

Ι. Καρᾶς, Πρόεδρος. — **Ζ. Μελαῖ - Ἰωαννίδη**, Γραμματεὺς. — **Γ. Βάρβογλης**, **Α. Δεληγιάννης**, **Κ. Δόσιος**, **Γ. Μακρῆς**, **Κ. Μακρῆς**, **Γ. Πανόπουλος**, **Π. Παπαμιχαήλ**.

ΤΕΧΝΙΚΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟΥ

Α. Κώνστας, Πρόεδρος. — **Π. Παπαμιχαήλ**, Ἀντιπρόεδρος. — **Ρ. Δαρρῖγος**, Γραμματεὺς. — **Α. Δεληγιάννης**, **Κ. Δόσιος**, **Δ. Καραθανάσης**, **Ι. Καρᾶς**, **Δ. Κισσόπουλος**, **Ν. Μάνθος**, **Γ. Μακρῆς**, **Ι. Μηλιώτης**, **Ι. Παπουτσόπουλος**, **Γ. Τερμεντζῆς**.

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΟΥ

Ι. Παπουτσόπουλος, Πρόεδρος. — **Ν. Καρνῆς**, Ἀντιπρόεδρος. — **Κ. Μακρῆς**, Γραμματεὺς. — **Γ. Γεωργακόπουλος**, **Ρ. Δαρρῖγος**, **Κ. Δόσιος**, **Ι. Κανδήλης**, **Δ. Κισσόπουλος**, **Α. Κώνστας**, **Μ. Παλαιογιάννης**, **Γ. Πανόπουλος**, **Π. Παπαμιχαήλ**, **Α. Παπανδρόπουλος**, **Γ. Τερμεντζῆς**.

ΚΟΣΜΗΤΕΙΑΣ

Γ. Πανόπουλος, Πρόεδρος. — **Μ. Παλαιογιάννης**, Ἀντιπρόεδρος. — **Ρ. Δαρρῖγος**, Γραμματεὺς. — **Κ. Δόσιος**, **Ι. Κανδήλης**, **Δ. Καραθανάσης**, **Ζ. Μελαῖ - Ἰωαννίδη**, **Α. Παπανδρόπουλος**.

Τὸ Α' Πανελλήνιον Χημικὸν Συνέδριον ἀπετέλεσε σταθμὸν ἐν τῇ ἐξελίξει τῆς χημικῆς Ἐπιστήμης ἐν Ἑλλάδι ἔδωκεν δὲ ἀφορμὴν νὰ ἐμφανισθῇ ἱκανὸς ἀριθμὸς ἀξιολόγων ἀνακοινώσεων καὶ διατριβῶν εἰς πλείστας κατευθύνσεις τόσον τῆς καθαρᾶς χημικῆς ἐρεῦνης, ὅσον καὶ τῶν τεχνικῶν καὶ οἰκονομικῶν ἐφαρμογῶν αὐτῆς. Ἐπιπροσθέτως αἱ κατὰ τὸ Συνέδριον συζητήσεις, αἱ περιστραφεῖσαι ἐπὶ ποικιλωτάτων ἐπιστημονικῶν θεμάτων, ἀλλὰ καὶ ἡ λεπτομερὴς διερεύνησις τῆς ἀποστολῆς τοῦ χημικοῦ ἐν τῇ βιομηχανίᾳ καὶ γενικώτερον ἐν τῇ κοινωνίᾳ, ἀπέδειξαν τὴν ὠριμότητα τοῦ κλάδου μας, ὅπως ἀναμειχθῇ ἐνεργῶς καὶ συμβάλῃ ἀποτελεσματικῶς διὰ τὴν πρόοδον τῆς Ἐθνικῆς Οἰκονομίας τῆς χώρας. Αἱ δίκαιαι ἀκόμη ἐπιδιώξεις διὰ τὴν βελτίωσιν τῆς ἐπαγγελματικῆς θέσεως τοῦ χημικοῦ αἵτινες ἀνεπτύχθησαν ὡσαύτως ἐν τῷ Συνεδρίῳ, εἶναι γεγονός ὅτι πρέπει νὰ πραγματοποιηθοῦν ταχέως, ἵνα δυνηθῇ οὗτος νὰ ἀφιερωθῇ πλέον ἀπερίσπαστος εἰς τὴν μεγάλην ἀποστολὴν του.

Ἐν μίᾳ λέξει τὸ Α' Πανελλήνιον Χημικὸν Συνέδριον ἐσημείωσε σημαντικὴν ἐπιτυχίαν παρὰ τὸ βραχὺ διάστημα ἐντὸς τοῦ ὁποίου ὀργανώθη καὶ τὰς ὡς ἐκ τούτου, ἀναποφεύκτους ἄλλωστε εἰς πᾶσαν πρώτην προσπάθειαν, ἐλλείψεις αἵτινες ἐσημειώθησαν. Αἱ 53 ἀνακοινώσεις καὶ ὀμίλαι αἵτινες εἶδον τὸ φῶς κατὰ τὸ Συνέδριον αὐτὸ καὶ αἵτινες εἶναι μέρος μόνον τῆς παραγωγῆς τῶν χημικῶν τῆς Ἑλλάδος κατὰ τὸν χειμῶνα τοῦ 1937-1938, ἀποτελοῦσι τρανὸν δείγμα τῆς ἐργατικότητος καὶ ζωικότητος τοῦ κλάδου μας.

Ἡ Ἐκτελεστικὴ Ἐπιτροπὴ συλλέξασα καὶ ταξινομήσασα τὸ ὑλικὸν τοῦ Συνεδρίου θεωρεῖ ἑαυτὴν εὐτυχῆ, παραδίδουσα τὸ ὀγκῶδες καὶ ἄρτιον εἰς ἐμφάνισιν τεύχος τῶν Πρακτικῶν αὐτοῦ, ἡ συμπλήρωσις τοῦ ὁποίου παρὰ τὰς σημειωθεῖσας τεχνικὰς δυσχερείας ἐντὸς τοῦ χρονικοῦ διαστήματος τοῦ διαρρέυσαντος ἀπὸ τῆς 1ης Αὐγούστου 1938 καὶ ἐντεῦθεν, ἀποτελεῖ ἐν ἀκόμῃ ἀξιόλογον ἔργον τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν. Ἡ Ἐκτελεστικὴ Ἐπιτροπὴ εἰς τὴν ὁποίαν ἔχει ἀνατεθῆ ἡ βαρεῖα φροντίς τῆς, ἐν συνεργασίᾳ μετὰ τῶν ἀρμοδίων συμβουλίων, προπαρασκευῆς τοῦ ἔργου τοῦ Β' Συνεδρίου, ἔχει τὴν πεποίθησιν ὅτι κατ' αὐτό, μὲ τὴν κεκτημένην ἤδη πείραν, οἱ Ἕλληνες χημικοί, τόσον οἱ ἀνήκοντες εἰς τὴν Ἐνωσιν τῶν Ἑλλήνων Χημικῶν, ὅσον καὶ οἱ τοῦ Χημικοῦ Τμήματος τοῦ Τεχνικοῦ Ἐπιμελητηρίου τῆς Ἑλλάδος, συνησπισμένοι καὶ καὶ στενῶς συνεργαζόμενοι, θὰ ἐμφανισθοῦν μὲ ἀφθονωτέραν καὶ ἔτι πλέον ἐκλεκτὴν ἐπιστημονικὴν παραγωγὴν.

Ἐποχρέωσίν μας θεωροῦμεν ὅπως ἐκ μέρους τῶν Ἑλλήνων χημικῶν εὐχαριστήσωμεν καὶ ἐντεῦθεν τὸν Ἀρχηγὸν τῆς Ἐθν. Κυβερνήσεως κ. Ι. Μεταξᾶν διὰ τὴν ἠθικὴν καὶ ὑλικὴν του ἀρωγὴν πρὸς περάτωσιν τοῦ παρόντος ἔργου, ὅπως ἐπίσης τὸ Δ. Σ. τῆς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν καὶ τὴν Δ. Ε. τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν».

Ἡ ΕΚΤΕΛΕΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΤΟΥ Α' ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ

Φεβρουάριος 1939

ΕΚΤΕΛΕΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
Α΄ ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ

ΠΡΟΕΔΡΟΣ

Ν. Σ. Καρνής, Χημικός.

ΑΝΤΙΠΡΟΕΔΡΟΙ

Γ. Κλ. Τερμεντζής, Χημικός, Γενικός Τεχνικός Έπιθεωρητής Ύφυπουργείου Αγρονομίας. — **Π. Παπαμιχαήλ**, Χημικός - Μηχανικός.

ΓΕΝΙΚΟΣ ΓΡΑΜΜΑΤΕΥΣ

Ίω. Δ. Κανδήλης

Διδάκτωρ Φυσικών Έπιστημών, Έπιμελητής του Πανεπιστημίου Αθηνών.

ΜΕΛΗ

Δ. Σ. Κατακουζηνός, Διδάκτωρ Φυσικών Έπιστημών, Ύποδιευθυντής Κεντρικού Έδαφολογικού Έργαστηρίου. — **Κ. Γ. Μακρής**, Διδάκτωρ Φυσικών Έπιστημών, Χημικός-Μικροβιολόγος. — **Μ. Ν. Παλαιογιάννης**, Χημικός. — **Γ. Σ. Σταθουλόπουλος**, Χημικός Έδαφολογικού Έργαστηρίου.

A'

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ
ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ

I.
ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ

ΠΕΡΙ ΜΙΑΣ ΝΕΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ

UEBER EINE NEUE METHODE ISOTHERMER CALORIMETRIE

Von G. KARAGUNIS und G. COUMOULOS

Υπό Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ και Γ. ΚΟΥΜΟΥΛΟΥ

Ἀνεκoinώθη ὑπό κ. Γ. Καραγκούνη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 12ης Ἀπριλίου 1938.

Αἱ μέχρι τοῦδε γνωσταὶ μέθοδοι ἰσοθέρμου θερμιδομετρίας συνίστανται εἴτε εἰς τὴν ἀντιστάθμισιν τῆς ἐκλυομένης ἢ ἀπορροφουμένης θερμότητος διὰ προσφορᾶς θερμότητος εἰς ὕδωρ περιβάλλον τὸ θερμιδομετρον, οὕτως ὥστε τοῦτο, λόγω ἐλλείψεως διαφορᾶς θερμοκρασίας μετὰ τοῦ περιβάλλοντος, νὰ μὴ ἐναλλάσῃ θερμότητα ἢ εἰς τὴν θερμιδομετρίαν κατὰ τὸν Bunsen, ἥτις βασίζεται ἐπὶ τῆς συστολῆς, τὴν ὁποίαν ὑφίσταται μείγμα ἐκ πάγου καὶ ὕδατος, δταν διὰ προσφορᾶς θερμότητος ποσὸν τι τοῦ πάγου τακῆ, ὁπότε διὰ τῆς τήξεως ἐπέρχεται ἐλάττωσις τοῦ ὄγκου τοῦ ὅλου συστήματος. Διὰ προσδιορισμοῦ τῆς μεταβολῆς τοῦ ὄγκου ἐντὸς τριχοειδοῦς ὑπολογίζεται τὸ ποσὸν τῶν προσφερομένων θερμίδων. Ἐκ τῶν δύο αὐτῶν μεθόδων ἡ μὲν πρώτη, τῆς ἰσοθέρου θερμιδομετρίας διὰ τῆς δημιουργίας ἀδιαβατικῶν συνθηκῶν, ἀπαιτεῖ σχετικῶς μεγάλας δαπάνας καὶ πολύπλοκα ὄργανα, ἡ δὲ δευτέρα εἶναι περιωρισμένη εἰς ἓν καὶ μόνον σημεῖον θερμοκρασίας, τὸ τῆς τήξεως τοῦ πάγου, δηλαδὴ εἰς 0°.

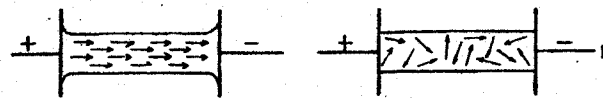
Σκοπὸς τῆς ἐργασίας μας ἦτο νὰ εὑρεθῆ μία μέθοδος ἰσοθέρου θερμιδομετρίας, ἥτις νὰ δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Ἡ σκέψις μας ἦτο νὰ χρησιμοποιήσωμεν φυσικὴν τινα σταθερὰν ἀλματωδῶς μεταβαλλομένην εἰς τὸ σημεῖον τῆς τήξεως, οὕτως ὥστε ἡ διὰ τῆς προσφορᾶς τῆς θερμότητος ἐπερχομένη τήξις νὰ ἐκδηλοῦται σαφῶς εἰς τὴν μεταβολὴν τῆς φυσικῆς αὐτῆς σταθερᾶς.

Εὐρομεν ὅτι ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ εἶναι ἡ πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ σκοποῦ μας κατάλληλος φυσικὴ ἰδιότης. Πράγματι ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ οὐσιῶν ἐχουσῶν μόνιμον-διπολικὴν ροπὴν μεταβάλλεται κατὰ τὴν τῆξιν τῆς οὐσίας ὑφισταμένη ἰσχυρὰν ἀξίσην. Τοῦτο προέρχεται ἐκ τοῦ ὅτι ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ εἰς τὴν στερεάν κατάστασιν προέρχεται μόνον ἐκ τῆς πολώσεως ἐκ παραμορφώσεως, εἰς τὴν ὑγρὰν δὲ μετὰ τὴν πόλωσιν ἐκ παραμορφώσεως προστίθεται καὶ ἡ πόλωσις διὰ προσανατολισμοῦ τῶν ἀπελευθερουμένων μόνιμων διπόλων (σχ. 1).

Οὕτως ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ μὲν ὕδατος εἰς ὑγρὰν κατάστασιν εἰς 0,0° βαθμοὺς ἀνέρχεται εἰς 80, τοῦ δὲ πάγου μόνον εἰς 3. Ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ ὑγροῦ νιτροβενζολίου ἀνέρχεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου τῆς τήξεως εἰς 36, ἐνῶ τοῦ στερεοῦ μόνον εἰς 4,4 (βλέπε ἐπόμενον πίνακα).

Οὐσία	Διηλεκτρικὴ σταθερὰ ὑγρᾶς καταστάσεως	Διηλεκτρικὴ σταθερὰ στερεᾶς καταστάσεως	Σημεῖον τήξεως
C ₆ H ₆ NO ₂	35,0	4,4	5,6
H ₂ O	80,0	3,0	0,0
C ₆ H ₅ NH ₂	7,4	4,0	-6,2
(CH ₃) ₂ SO ₄	64,0	14,7	-31,8

Ἐπειδὴ ὁμοίως τὸ φαινόμενον τῆς τήξεως συνοδεύεται πάντοτε ὑπὸ ἀπορροφήσεως θερμότητος, μετροῦντες τὴν ἀξίσην τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς προσδιορίζομεν τὸ ποσὸν τῶν προσφερθεισῶν θερμίδων. Ἐπειδὴ δὲ τὸ σημεῖον τῆς τήξεως ἀλλάζει ἀπὸ οὐσίας εἰς οὐσίαν, εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ μετρήσωμεν ποσὰ θερμότητος εἰς τὴν αὐτὴν σταθερὰν θερμοκρασίαν, τοὔτεστι τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου



$$D_u > D_0$$

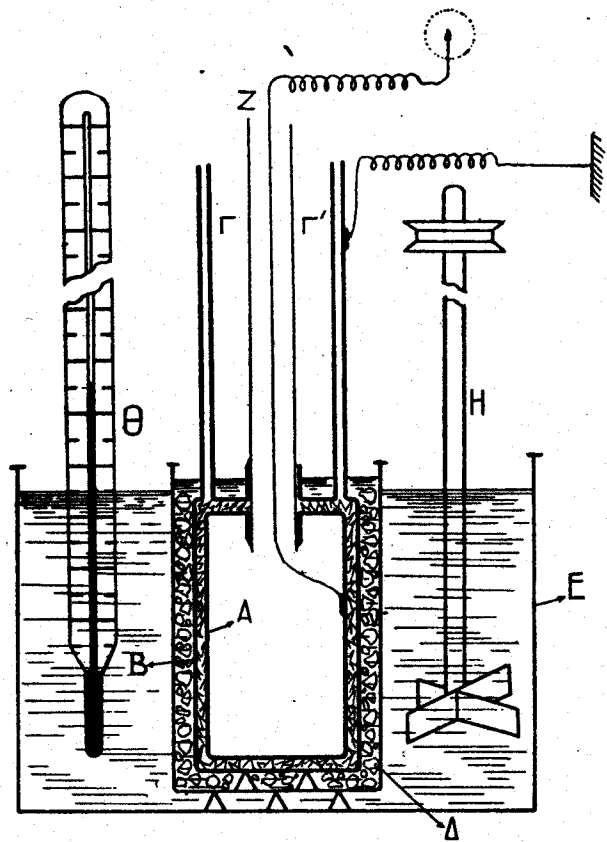
Σχ. 1.

τῆς τήξεως χρησιμοποιοῦντες οὐσίας μετὰ διάφορα σημεῖα τήξεως, ἀρκεῖ αὐτὰ νὰ ἔχωσι μόνιμον διπολικὴν ροπὴν.

Τὴν σκέψιν ταύτην ἐπραγματοποιήσαμεν διὰ τοῦ κάτωθι περιγραφομένου θερμιδομέτρου (σχ. 2). Τοῦτο συνίσταται ἐκ τοῦ δοχείου Α καὶ ἐνός δευτέρου Β κεντρικῶς πρὸς τὸ πρῶτον τοποθετημένου μετὰ ἐνδιάμεσον ἀπόστασιν 2 χιλιοστών. Τὰ δύο ταῦτα δοχεῖα χρησιμεύουν ὡς οἱ ὄπισθομοί ἐνός πυκνωτοῦ. Τὸ ἐξωτερικὸν δοχεῖον προσγειοῦται. Εἰς τὸν μεταξύ αὐτῶν χώρον εἰσάγομεν διὰ τοῦ ὑαλίνου σωλήνος Γ τὴν οὐσίαν ἥτις πρόκειται νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς θερμιδομετρικὸν μέσον. Τὸ ἐσωτερικὸν δοχεῖον συγκοινωνεῖ μετὰ τοῦ ἐξωτερικοῦ ἀέρος διὰ τοῦ σωλήνος Ζ. Τὸ ὅλον θερμιδομετρον τοποθετεῖται ἐντὸς τοῦ δοχείου Δ, τὸ ὁποῖον περιέχει τὴν αὐτὴν οὐσίαν ἢν καὶ τὸ θερμιδομετρον, εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου τῆς τήξεώς του, δηλαδὴ ὡς μείγμα στερεᾶς καὶ ὑγρᾶς φάσεως. Τὸ δοχεῖον Δ τοποθετεῖται ἐντὸς τρίτου δοχείου Ε, τὸ ὁποῖον δι' ἀναδεύσεως καὶ συνεχοῦς προσθήκης τοῦ ψυχροῦ καὶ θερμοῦ ὕδατος

τηρείται εις την θερμοκρασίαν του σημείου τήξεως της ουσίας. Ο έσωτερικός όπλισμός του θερμοιδόμετρου εύρισκεται παραλλήλως συνδεδεμένος με την

κρινομένης εις έν μήκος κύματος 700 περίπου μέτρων και εύρισκονται έν συζεύξει διά τών πηνίων Π, Σ. Όταν εις τό κύκλωμα τούτο μεταβληθή ή χωρητικότητα κατά τι ώστε να μεταβληθή τό μήκος κύματος, τότε αι δύο αδιαι συχνότητες συμβάλλουσι και δημιουργούσι συχνότητα εις την άκουστικήν περιοχήν, ήτις ένισχυομένη διά συστήματος λυχνιών γίνεται άκουστή διά του τηλεφώνου Τ. Η διά της μεταβολής της διηλεκτρικής σταθεράς έπερχομένη μεταβολή της χωρητικότητας του θερμοιδόμετρου αντίσταθμίζεται δι' αντιρρόπου μεταβολής μιās προτύπου χωρητικότητος C, δι' ής έπιτυγχάνεται και ή μέτρησις της.

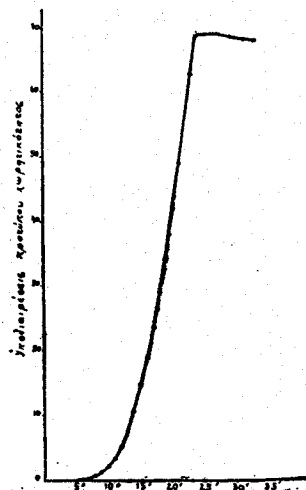


Σχ. 2.

πρότυπον χωρητικότητα C του κυκλώματος ταλαντώσεως, πρὸς μέτρησιν της διηλεκτρικής σταθεράς της μεταξύ τών όπλισμών αυτών ύπαρχούσης ουσίας.

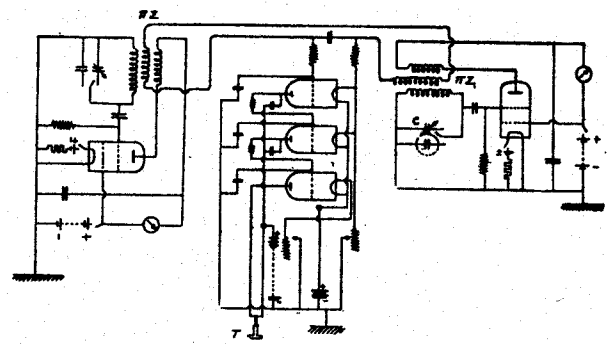
Ο τρόπος της έργασίας είναι ο εξής: Ο έξωτερικός θερμοστάτης E τηρείται εις την θερμοκρασίαν του σημείου της τήξεως της ουσίας, ήτις χρησιμοποιείται ως θερμοιδομετρικόν μέσον. Εις την περίπτωση της νιτροβενζόλης ή θερμοκρασία αυτή είναι 5,6 βαθμοί. Διά την $o-C_6H_4J_2$ ή θερμοκρασία είναι 27°. Μετά ταύτα τό δοχείον Δ τοποθετείται μετά του θερμοιδόμετρου έντός δοχείου περιέχοντος πάγον, ίνα επέλθη στερεοποίησης της νιτροβενζόλης. Μεθ' ο τοποθετούμεν αυτό έντός του θερμοστάτου E παρατηρούμεν την άποκατάστασιν της ίσορροπίας διά της μεταβολής της διηλεκτρικής σταθεράς, δηλαδή της σταθερότητος του ήχου εις τά δύο κυκλώματα ταλαντώσεως. Όταν επέλθη ή ίσορροπία και σταθερότης της θερμοκρασίας έντός του θερμοιδόμετρου και του περιβάλλοντος αυτού λουτρού, ή ουσία εύρισκεται ως μείγμα στερεάς και υγρᾶς φάσεως.

Πρὸς μέτρησιν της ειδικής θερμότητος π.χ., του ύδατος τοποθετείται ποσότης τις αυτού έντός θερμοστατού σταθεράς θερμοκρασίας, μεθ' ο εισάγονται διά του σωλήνος Z ώρισμένα κυβικά έκατοστά εις τό θερμοιδόμετρον. Τό ύδωρ άποδίδει εις τό θερμοιδόμετρον τό ποσόν τών θερμίδων, δπερ άνταποκρίνεται εις την διαφοράν της θερμοκρασίας αυτού μετά του άρχικου λουτρού πολλαπλασιαζομένη με την ειδικήν θερμότητα. Η προσφερομένη θερμότης έπιφέρει τήξιν της στερεάς φάσεως και αύξησιν της υγρᾶς,



Σχ. 4.

Η πρὸς μέτρησιν της διηλεκτρικής σταθεράς χρη-



Σχ. 3.

σιμοποιηθεΐσα συσκευή συνίσταται έκ δύο κυκλωμάτων ταλαντώσεως συναρμολογηθέντων κατά την πρότασιν του W. Lautsch και K. L. Wolf * (σχ.3). Τά κυκλώματα ταύτα δονοῦνται μετά συχνότητος άνταπο-

ήτις συνεπῶς συνοδεύεται υπό αύξήσεως της διηλεκτρικής σταθεράς μετρουμένης κατά τόν άνω άναφερθέντα τρόπον (σχ. 4).

Ο ύπολογισμός τών θερμίδων αυτών γίνεται επί τη βάσει της παραδοχής, ήτις και έπιβεβαιούται υπό του πειράματος, ότι ή διηλεκτρική σταθερά του μίγματος τών δύο φάσεων είναι άθροιστικῶς ύπολογισμος έκ της διηλεκτρικής σταθεράς της καθαρᾶς

* Zeitschr. für physikal. Chemie B 1 s. 115 (1928) και B 2 s. 39 (1929).

υγρῶς καὶ στερεῶς φάσεως Εσ καὶ Εν. Ἡ ἀριθμητικὴ ἐκτίμησις τῶν δεδομένων προϋποθέτει ἐπίσης τὴν γνῶσιν τῆς λανθανούσης θερμότητος τήξεως τῆς θερμιδομετρικῆς οὐσίας. Ὁ κάτωθι ἀναφερόμενος τύπος εἶναι ὁ χρησιμοποιηθεὶς πρὸς ὑπολογισμόν τῶν θερμίδων

$$Q = K \cdot \Delta\beta\upsilon \cdot B \cdot \lambda = \frac{K \cdot \Delta C_{\mu} \cdot B \cdot \lambda}{C_k (E\upsilon - E\sigma)}$$

Ἐνθα σημαίνουν τὰ ἑξῆς :

$\Delta\beta\upsilon$ = Τὸ ποσοστὸν τῆς τακείσης οὐσίας.

ΔC_{μ} = Τὴν διαφορὰν τῆς χωρητικότητος μετὰ καὶ πρὸ τῆς προσφορᾶς τῆς θερμότητος.

C_k = Τὴν χωρητικότητα τοῦ κενοῦ πυκνωτοῦ.

λ = Τὴν θερμότητα τήξεως οὐσίας.

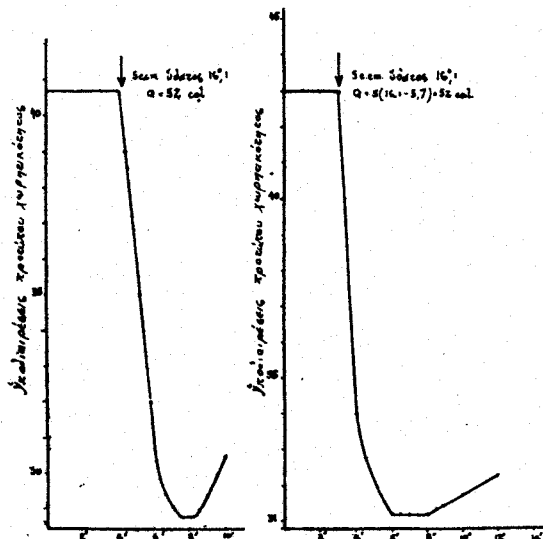
B = Τὸ βᾶρος οὐσίας.

K = Τὴν σταθερὰν τοῦ ὄργανου.

Ἡ περιγραφεῖσα συσκευή εἶναι πρωτίστως κατάλληλος πρὸς ἰσόθερμον μέτρησιν τῶν τόνων χημικῶν ἀντιδράσεων, ὡς καὶ θερμοτήτων ἐξουδετερώσεως, ἀραιώσεως, καθιζήσεως κ.λ. εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Διότι δι' ἀλλαγῆς τοῦ θερμιδομετρικοῦ μέσου καὶ μεταβάσεως οὕτως εἰς ἄλλο σημεῖον τήξεως, δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὸν τόνον χημικῆς ἀντιδράσεως εἰς διαφόρους θερμοκρασίας.

Ἡ ἀκρίβεια τῶν μετρήσεων ὑπολογίζεται ἐκ τῆς ἐλάχιστης τιμῆς τῆς μεταβολῆς τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς, ἥτις δύναται νὰ ἐξακριβωθῇ διὰ τῶν χρησιμοποιηθέντων κυκλωμάτων ταλαντώσεως. Ἐπειδὴ δὲ ἡ ἐλάχιστη μεταβολὴ τῆς προτύπου χωρητικότητος ἀνέρχεται εἰς 0,1 τῆς ὑποδιαίρέσεως, οὕτω καὶ ἡ ἐλάχιστη ἐξακριβώσιμος ποσότης θερμίδων ἀνέρχεται εἰς 0,26 θερμίδας. Προφανῶς ἡ ἀκρίβεια αὕτη μεταβάλλεται ἀπὸ οὐσίας εἰς οὐσίαν, καθ' ὅσον καὶ τὸ ἄλλα τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς εἰς τὸ σημεῖον τῆς τήξεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ χρησιμοποιουμένου θερμιδομετρικοῦ μέσου καὶ ἡ λανθά-

νοσα θερμότης τήξεως μεταβάλλεται ἀπὸ οὐσίας εἰς οὐσίαν.



Σχ. 5.

Αἱ καμπύλαι τοῦ σχ. 5 ἀναφέρονται εἰς τὴν μέτρησιν τῆς εἰδικῆς θερμότητος τοῦ ὕδατος μεταξύ τῶν θερμοκρασιῶν 15 καὶ 5 βαθμῶν.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Methode isothermer Calorimeter entwickelt, welche auf der Tatsache beruht, dass Substanzen mit Dipolmoment beim Schmelzen eine sprunghafte Änderung der Dielektrizitätskonstante aufweisen.

Durch Bestimmung der Änderung der Kapazität, welche eine Mischung fester und flüssiger Phase dieser Stoffe am Schmelzpunkt bei Wärmezufuhr erfährt, wird die zugeführte Wärmemenge bestimmt.

Die Methode gestattet durch geeignete Wahl der Dipolsubstanz bei verschiedenen Temperaturen isotherm zu arbeiten.

(Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Athener Universität).

Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημίας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

ΕΠΙ ΔΙΑΚΡΙΤΙΚΗΣ ΤΙΝΟΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ ΚΑΙ ΣΠΟΡΕΛΑΙΩΝ

UEBER EIN UNTERSCHIEDLICHES VERHALTEN VON OLIVEN-UND SAMENOELLEN

Von G. KARAGUNIS und D. SOLOMOS

Υπό Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ και Δ. ΣΟΛΩΜΟΥ

Ἀνεκινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Γ. Καραγκοῦνη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 11ης Ἀπριλίου 1938.

Ἐν ἐκ τῶν προβλημάτων, ἅτινα ἀπασχολοῦσι τοὺς χημικοὺς ἐν Ἑλλάδι εἶναι καὶ ἡ ἀνίχνευσις σπορελαίων ἐντὸς ἐλαιολάδου πρὸς ἀνακάλυψιν νοθείας αὐτοῦ. Ἡ συνήθης σήμερον ἐφαρμοζομένη ἀντίδρασις εἶναι ἡ τοῦ Baudouin, ἥτις, συνισταμένη εἰς τὴν ἐμφάνισιν ἐρυθρᾶς χρώσεως κατὰ τὴν ἀνατάραξιν μὲ ἀλκοολικὸν διάλυμα φουρφουρόλης καὶ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἐπιτρέπει τὸν προσδιορισμὸν καὶ τὴν ἀνίχνευσιν τοῦ σησαμελαίου ἐντὸς ἐλαιολάδου. Καίτοι ἡ μέθοδος αὕτη τυγχάνει εὐρυτάτης ἐφαρμογῆς, ἐν τούτοις δὲν δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀπολύτως βέβαιος, καθ' ὅσον ἡ ἐμφάνισις καὶ ὁ καθορισμὸς τοῦ χρώματος τῆς ἀντιδράσεως ὑπόκειται πολλᾶκις εἰς ἀνεξέλεγκτους διακυμάνσεις.

Σκοπὸς τῆς ἐργασίας μας ἦτο ἡ ἀνεύρεσις διακριτικῆς τινος φυσικῆς ιδιότητος μεταξύ σπορελαίων καὶ ἐλαιολάδων, ἥτις νὰ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν σπορελαίων ἐντὸς ἐλαιολάδων. Τὸ φάσμα τῆς ἀπορροφῆσεως π.χ. θὰ εἶναι ἀσφαλῶς διάφορον μεταξύ ἐλαιολάδων καὶ σπορελαίων, ἀλλὰ ὁ προσδιορισμὸς αὐτοῦ καὶ δὴ εἰς τὴν ὑπεριώδη περιοχὴν ἔνθα θὰ ἀνέμενε τις ἀτομικὰς διαφορὰς, προσκρούει εἰς τὸ ὅτι δὲν δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ εἰς εὐρυτέρων κλίμακα λόγῳ τοῦ μεγάλου κόστους τοῦ φασματογράφου.

Ἐσκέφθημεν ὅτι, ἐάν τὰ σπορέλαια καὶ ἐλαιολάδα περιέχωσι πράγματι χρωστικὰς οὐσίας διαφόρου συντακτικοῦ τύπου καὶ κατὰ συνέπειαν διαφόρου χρώματος, θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἀντικατασταθῆ ἡ φασματοσκοπικὴ ἀνάλυσις διὰ μιᾶς προσροφητικῆς ἀναλύσεως καὶ διὰ τῆς στήλης Tswett. Ἀφορμῆ τοῦ συλλογισμοῦ αὐτοῦ ὑπήρξε δημοσίευσις τοῦ Ὀλλανδοῦ Boekenooogen*, ὅστις ἐξήτασε τὴν προσρόφησιν τῶν ὀνομαζομένων λιποχρωστικῶν εἰς διάφορα μέσα. Τὸ πρόβλημα τὸ ὁποῖον ἐνδιέφερον αὐτὸν εἶναι τελείως διάφορον τοῦ ἰδικοῦ μας καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ ἐργασία αὐτοῦ δὲν ἔχει σημεῖον ἐπαφῆς μετὰ τῆς ἰδικῆς μας.

Πράγματι, ὡς ἐκ τῆς πορείας τῆς ἐργασίας ταύτης δείκνυται, αἱ χρωστικαὶ τῶν ἐλαιολάδων καὶ σπορελαίων δεσμεύονται εἰς τὴν στήλην τοῦ Tswett μὲ διάφορα προσροφητικά, κατὰ τοιοῦτον τρόπον,

ὥστε τῇ χρησιμοποιήσει καὶ τοῦ φθορισμοῦ αὐτῶν εἰς διάφορα μήκη κύματος νὰ δύναται νὰ γίνῃ ἀναγνώρισις καὶ ἀποχωρισμὸς αὐτῶν.

Ἐκ τῶν διαφορωτάτων προσροφητικῶν μέσων τὰ ὁποῖα ἐχρησιμοποίησαμεν πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον, εὐρέθη ὅτι τὸ $Al(OH)_3 \cdot Al_2O_3$, καὶ ἡ καολίνη δεικνύουσι τὰς χαρακτηριστικώτερας προσροφητικὰς ιδιότητας.

Ὁ τρόπος τῆς ἐργασίας ἦτο δι' ὅλα τὰ προσροφητικά ὁ ἑξῆς: Ἐντὸς σωλήνος μήκους 20 ἐκ. μ. καὶ διαμέτρου 2 ἐκ. μ. τίθεται τὸ προσροφητικὸν μέσον καὶ ἐνεργοποιεῖται διὰ θερμάνσεως μέχρι 200° εἰς τὸ κενόν. Κατόπιν ἐκ μιᾶς προχοῖδος, ἀεροστεγῶς συνδεμένης μετὰ τῆς στήλης αὐτῆς, προστίθεται τὸ ἔλαιον ἐπίσης ὑπὸ κενόν. Εἰς διάστημα ὀλίγων ὥρων τὸ ἔλαιον διέρχεται διὰ τῆς στήλης ἀφίνον ἐπ' αὐτῆς χαρακτηριστικὸς ἐγχρώματος δακτυλίους, οἵτινες προσβαλλόμενοι ὑπὸ διαφόρων μηκῶν κύματος φθορίζουν καὶ χρησιμεύουν πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν ἐλαιολάδων καὶ σπορελαίων.

Τὰ ἀποτελέσματα τοιοῦτων παρατηρήσεων μὲ ἐλαιολάδων, σησαμέλαιον καὶ βαμβακέλαιον, ἐμφαίνονται ἐκ τῶν πινάκων I, II καὶ III, ἔνθα εἶναι ἀναγεγραμμένη: α) ἡ μορφή τοῦ χρωματογράμματος, ὡς αὕτη ἐμφανίζεται εἰς τὸ φῶς τῆς ἡμέρας, καὶ β) ἡ ἐμφάνισις αὐτοῦ εἰς τὸ ἰώδες (μῆκος κύματος 3660 Å) εἰς τὸ κυανοῦν (4360 Å) καὶ εἰς τὸ κιτρινοπράσινον (5090 Å). Ἐπίσης εἶναι ἀναγεγραμμένον τὸ χρῶμα τοῦ διηθήματος εἰς τὰ αὐτὰ μήκη κύματος, ὡς καὶ ἡ ἐμφάνισις τοῦ ἐλαίου πρὸ τῆς διόδου τοῦ διὰ τῆς στήλης τοῦ Tswett.

Ὡς φαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος, δὲν ὑπάρχει ἀπλή τις σχέσις μεταξύ φθορισμοῦ καὶ συνθέσεως τοῦ ἐλαίου, διότι δὲν εἶναι δυνατόν μετ' ἀσφαλείας νὰ διακρίνωμεν τὸν καθαρὸν πράσινον τοῦ ἐλαιολάδου ἀπὸ τὸν σύνθετον πράσινον φθορισμὸν τοῦ σησαμελαίου συνιστάμενον ἀπὸ κυανοῦν καὶ κίτρινον. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὸ βαμβακέλαιον. Πολὺ ὀλιγώτερον δὲ θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἀνιχνεύσωμεν τὸ σησαμέλαιον ἐντὸς ἐλαιολάδου μόνον ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ φθορισμοῦ.

Ὁταν ὅμως τὰ ἔλαια διέλθουν διὰ τῆς στήλης ἐνὸς τῶν κάτωθι ἀναφερομένων προσροφητικῶν, τότε ἐπέρχεται προσρόφησις τῶν χρωστικῶν εἰς διάφορα ὕψη καὶ συνεπῶς ἀποχωρισμὸς αὐ-

* H. A. Boekenooogen Rec. des trav. Chim. des Pays-Bas 56, 351, 1937.

ΠΙΝΑΞ Ι

Al(OH)₃ ως προσροφητικόν θερμανθέν μέχρις 120 βαθμῶν.

Είδος έλαιου	Κατάστασις παρατηρουμένου έλαιου	Μήκη κύματος			
		Λευκόν φῶς	Ίωδες (3660 Å)	Κυανού (4360 Å)	Κιτρινοπράσινον (5990 Å)
Έλαιόλαδον	Έλαιον πρό τῆς διηθήσεως	Κιτρινοπράσινον	Πράσινος φθορισμός	Καστανέρυθρος φθορισμός	Άνάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Αδστηρῶς κίτρινος δακτύλιος	Δακτύλιος έξαφανίζεται. Άνάκλασις Ίωδους	Δακτύλιος μελανός	Άνάκλασις
	Διήθημα	Άσθενές κιτρινοπράσινον	Άσθενής κιτρινόλευκος φθορισμός	Έρυθροΐώδης φθορισμός	Άνάκλασις
Σησαμέλαιον	Έλαιον πρό τῆς διηθήσεως	Κίτρινον	Κιτρινοπράσινος φθορισμός (κυανούς+κίτρινος)	Κιτρινοπράσινος φθορισμός	Άνάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Πορτοκαλοκαστανόχρους δακτύλιος	Πορτοκαλόχρους φθορισμός τοῦ δακτυλίου	Δακτύλιος Ίωδης	Δακτύλιος ὡς σκιά
	Διήθημα	Άχρουν	Κυανούς φθορισμός	Κίτρινος φθορισμός	Άνάκλασις
Βαμβακέλαιον	Έλαιον πρό τῆς διηθήσεως	Έρυθροκίτρινον	Πράσινος φθορισμός	Κιτρινοπράσινος φθορισμός	Άνάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Κιτρινοπορτοκαλόχρους δακτύλιος	Άσθενής πορτοκαλόχρους φθορισμός τοῦ δακτυλίου	Δακτύλιος Ίωδης	Δακτύλιος ὡς σκιά
	Διήθημα	Έλαφρῶς κίτρινον	Φθορισμός πράσινος (κυανούς+κίτρινος)	Κίτρινος φθορισμός	Άνάκλασις

τῶν λόγω τῆς διαφόρου προσροφητικῆς ΐκανότητος. Οὕτω τελείται ἡ ἀνίχνευσις αὐτῶν διὰ τοῦ χρώματός των καὶ τοῦ φθορισμοῦ των εἰς τὰ διάφορα μήκη κύματος.

Οἱ πίνακες δὲν ἔχουσι ἀνάγκην ἐξηγήσεως τινος καὶ δύνανται δι' ἑνός μόνον παραδείγματος νὰ καταστῶσι καταληπτότεροι. Τὸ έλαιόλαδον π.χ. πρό τῆς διόδου του διὰ τῆς στήλης τοῦ Tswett φθορίζει μὲ πράσινον χρῶμα εἰς τὸ ΐωδες, μὲ καστανέρυθρον δὲ εἰς τὸ κυανού. Διερχόμενον διὰ τῆς στήλης ὕδροξειδίου τοῦ ἀργιλίου ἐγκαταλείπει κίτρινον δακτύλιον, ὃ ὁποῖος παρατηρούμενος εἰς τὸ ὕπεριωδες φῶς έξαφανίζεται τελείως, καθ' ὅσον ὀλόκληρος ἡ στήλη, ἀνακλῶσα τὸ ΐωδες φῶς, συγκαλύπτει αὐτόν. Διὰ παρατήρησεως ὁμοῦ μὲ κυανού φῶς ὁ δακτύλιος ἐμφανίζεται ὡς αὐστηρῶς μελανός. Τὸ διήθημα τοῦ έλαιολάδου διὰ Al(OH)₃ ἔχει ἑλαφρῶς ἀσθενές κιτρινοπράσινον χρῶμα, τὸ ὁποῖον προσβαλλόμενον διὰ τῶν ὕπεριωδῶν ἀκτίνων φθορίζει μὲ χρῶμα κιτρινόλευκον. Ὁ φθορισμός οὗτος μετατρέπεται εἰς ἐρυθροΐώδη δταν τὸ μήκος κύματος γίνῃ κυανού.

Δι' ὁμοίων συστηματικῶν παρατηρήσεων εἰς τὰ

λοιπὰ έλαια κἀτηρίσθησαν οἱ ἀνωτέρω πίνακες. Αἱ εἰς αὐτοὺς ἀναγραφόμεναι ΐδιότητες δύνανται νὰ περιγραφῶσιν έξαντλητικῶς διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι τὸ μὲν έλαιόλαδον περιέχει τρεῖς διαφόρους χρωστικές, τὰς ὁποίας ὀνομάζομεν Α, Β καὶ C, τὸ δὲ σησαμέλαιον καὶ βαμβακέλαιον ἑτέρας τρεῖς χρωστικές, ἑλάχιστα διαφερούσας, τὰς ὁποίας θὰ συμβολίσωμεν διὰ τῶν γραμμάτων D, E, F καὶ D', E', F'. Εἶναι ἀναγκαῖον νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ παραδοχὴ τῶν χρωστικῶν αὐτῶν ἀποτελεῖ μίαν καθαρῶς ἐργαστηριακὴν ὕπόθεσιν, ἥτις οὐδεμίαν ἀξίωσιν ἐγείρει νὰ ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν πραγματικότητα. Αἱ ὀνομασίαι αὐταὶ δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ συμβολικὴ παράστασις μιᾶς ὁμάδος ΐδιοτήτων, ἀναφερομένων εἰς τὴν προσρόφσιν, τὸν φθορισμὸν καὶ τὴν ἀπορρόφσιν τοῦ φωτός. Φρονοῦμεν ὁμοῦ, ὅτι ἡ φαινομενολογικὴ αὕτη περιγραφή τῶν ΐδιοτήτων ἀνταποκρίνεται πλήρως εἰς τὴν σημερινὴν ἀντίληψιν τῶν πειραματικῶν μας δυνατοτήτων.

Εἰς τὸν πίνακα IV εἶναι ἀναγεγραμμένοι αἱ οὐσαί αὐταὶ μετὰ τῶν φθοριστικῶν ΐκανοτήτων των εἰς τὰ διάφορα μήκη κύματος, καθῶς καὶ ἡ προσρόφσιν αὐτῶν εἰς τὰ μέσα Al(OH)₃, Al₂O₃ καὶ καολίνην. Οὐ-

ΠΙΝΑΞ II

Al₂O₃ ως προσροφητικόν ενεργοποιηθὲν εἰς 120 βαθμούς

Εἶδος ἔλαιου	Κατάστασις παρατηρουμένου ἔλαιου	Μήκη κύματος			
		Λευκὸν φῶς	Ίωδες (3660 Å)	Κυανοῦν (4360 Å)	Κιτρινοπράσινον (5090 Å)
Ἐλαιόλαδον	Ἐλαιον πρὸ τῆς διηθήσεως	Κιτρινοπράσινον	Πράσινος φθορισμὸς	Καστανέρυθρος φθορισμὸς	Ἀνάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Κίτρινος καὶ ἐλαφρῶς πράσινος δακτύλιος	Ἀνάκλασις ἰώδους	Δακτύλιος μελανός	Δακτύλιος ὡς ἐλαφρὰ σκιά
	Διήθημα	Ἄχρουν	Λευκοπράσινος φθορισμὸς	Ἀνάκλασις	Ἀνάκλασις
Σησαμέλαιον	Ἐλαιον πρὸ τῆς διηθήσεως	Κίτρινον	Πράσινος φθορισμὸς (κυανοῦς + κίτρινος)	Κιτρινοπράσινος φθορισμὸς	Ἀνάκλασις κιτρίνου
	Χρωματόγραμμα	Κιτρινοκαστανόχρους δακτύλιος	Κιτρινοκαστανόχρους φθορισμὸς δακτυλίου	Ίωδης φθορισμὸς δακτυλίου	Δακτύλιος ὡς ἐλαφρὰ σκιά
	Διήθημα	Ἄχρουν	Κυανοῦς φθορισμὸς	Ἀνάκλασις	Ἀνάκλασις
Βαμβακέλαιον	Ἐλαιον πρὸ τῆς διηθήσεως	Ἐρυθροκίτρινον	Πράσινος φθορισμὸς	Κιτρινοπράσινος φθορισμὸς	Ἀνάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Πορτοκαλόχρους δακτύλιος	Πορτοκαλόχρους φθορισμὸς τοῦ δακτυλίου	Δακτύλιος φθορίζει με καστανοἰώδες χρῶμα	Δακτύλιος ὡς ἐλαφρὰ σκιά
	Διήθημα	Ἄχρουν	Λευκοκύανος φθορισμὸς	Σχεδὸν ἄχρουν	Ἀνάκλασις

τως ἡ κίτρινη χρωστικὴ Α τοῦ ἐλαιολάδου δὲν φθορίζει, προσβαλλομένη διὰ τοῦ μήκους κύματος 3660 Å. Τοῦτο δὲν σημαίνει ὅτι ἡ τυχόν ὑπάρχουσα χρωστικὴ Α δὲν φθορίζει πραγματικῶς εἰς αὐτὸ τὸ μήκος τοῦ κύματος, ἀλλὰ ὅτι ὑπὸ τὰς συνθήκας τῆς ἐργασίας μας, δηλαδὴ ὅταν ἡ οὐσία αὕτη εὐρίσκεται προσροφημένη ἐπὶ τῶν προσροφητικῶν Al(OH)₃, Al₂O₃, καὶ καολίνης δὲν παρουσιάζει φθορισμὸν τινά· τοῦτο συμβαίνει μάλιστα διότι ἡ ὄλη στήλη τοῦ Tswett ἀνακλῶσα ἰσχυρῶς τὸ ἰώδες συγκαλύπτει τυχόντα ὑπάρχοντα μικρὸν φθορισμὸν. Ἡ κίτρινη χρωστικὴ Α ἀπορροφεῖ τὸ μήκος κύματος 3660 Å, διότι προσβαλλομένη ὑπὸ κυανοῦ φωτός ἐμφανίζεται μελανή. Αὕτη οὐτε ἀπορροφεῖ οὔτε φθορίζει εἰς τὸ μήκος κύματος 5000 Å. Καθ' ὅμοιον τρόπον ἀναγινώσκομεν ἐκ τοῦ πίνακος, ὅτι τὸ ἐλαιόλαδον περιέχει μίαν πράσινην χρωστικὴν Β, ἥτις δὲν φθορίζει εἰς τὸ ἰώδες, δεικνύει ὅμως καστανέρυθρον φθορισμὸν εἰς τὸ κυανοῦν φῶς καὶ ἀπορροφεῖ τὸ κίτρινον. Ἡ χρωστικὴ αὕτη δὲν προσροφεῖται ὑπὸ τοῦ Al(OH)₃, συγκατεῖται ὅμως ὑπὸ τῶν Al₂O₃, καὶ καολίνης. Τέλος πρέπει νὰ παραδεχθῶμεν ὅτι τὸ ἐλαιόλαδον περιέχει μίαν ἄχρουν χρωστικὴν C, τοῦτέστιν ἀπορροφούσαν εἰς τὸ ὑπερ-

ἰώδες, ἥτις δὲν συγκρατεῖται ὑπ' οὐδενὸς τῶν χρησιμοποιηθέντων προσροφητικῶν καὶ δεικνύει χαρακτηριστικὸν πράσινον φθορισμὸν.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἀναγινώσκομεν ἐκ τοῦ πίνακος, ὅτι τὸ σησαμέλαιον περιέχει τρεῖς χρωστικές, μίαν πορτοκαλόχρουν D καὶ δύο ἄλλας E καὶ F, ἀπορροφούσας εἰς τὸ ὑπεριώδες, αἵτινες δὲ νᾶνται νὰ χρησιμοποιηθῶσι πρὸς ἀνίχνευσιν τοῦ σησαμελαίου, καθόσον αὗται διακρίνονται εἰς τὸν φθορισμὸν καὶ τὴν ἀπορρόφησιν ἀπὸ τὰς χρωστικὰς τοῦ ἐλαιολάδου. Οὕτως ἡ πορτοκαλόχρους χρωστικὴ D δεικνύει ἰσχυρὸν φθορισμὸν εἰς τὸ ὑπεριώδες, ὅταν εὐρίσκεται προσροφημένη ἐφ' ἑνὸς τῶν ἀναφερθέντων προσροφητικῶν μέσων. Ἀκριβῶς τοῦτο χρησιμεύει ὡς λίαν χαρακτηριστικῆ ἀντίδρασις τοῦ σησαμελαίου. Ἐπὶ πλεόν τὸ ἄχρουν διήθημα δεικνύει ἰσχυρὸν κυανοῦν φθορισμὸν, ὅστις προέρχεται ἐκ τῆς χρωστικῆς E, ἡ ὅποια δὲν προσροφεῖται ὑπ' οὐδενὸς τῶν προσροφητικῶν. Τέλος τὸ βαμβακέλαιον ἐμφανίζει ἰδιότητα, ἀναφορικῶς μετὰ τὰς χρωστικές, λίαν ὁμοιάζουσας μετὰ τὰς χρωστικὰς τοῦ σησαμελαίου ἀπὸ τὸ ὅποιον δὲν δύναται μετ' ἀσφαλείας νὰ διακριθῆ. Μόνον ἡ κίτρι-

ΠΙΝΑΞ III

Καολίνη, ως προσροφητικόν θερμανθέν μέχρις 120 βαθμῶν.

Είδος έλαιου	Κατάστασις παρατηρουμένου έλαιου	Μήκη κύματος			
		Λευκόν φῶς	*Ίώδες (3660 Å)	Κυανού (4360 Å)	Κίτρινοπράσινον (5090 Å)
Έλαιόλαδον	*Έλαιον πρό τῆς διηθήσεως	Κίτρινοπράσινον	Πράσινος φθορισμός	Καστανέρυθρος φθορισμός	*Ανάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Πράσινος δακτύλιος	Τελεία ανάκλασις τῶσους	Δακτύλιος μελανός	Δακτύλιος ὡς ἐλαφρά σκιά
	Διήθημα	*Άχρουν	Πράσινος φθορισμός	*Ανάκλασις	*Ανάκλασις
Σησαμέλαιον	*Έλαιον πρό τῆς διηθήσεως	Κίτρινον	Πράσινος φθορισμός	Κίτρινοπράσινος φθορισμός	*Ανάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Φαϊά στήλη	*Ανάκλασις	*Ανάκλασις	*Ανάκλασις
	Διήθημα	*Άχρουν	Κυανούσ φθορισμός	*Ανάκλασις	*Ανάκλασις
Βαμβακέλαιον	*Έλαιον πρό τῆς διηθήσεως	*Έρυθροκίτρινον	Πράσινος φθορισμός	Κίτρινοπράσινος φθορισμός	*Ανάκλασις
	Χρωματόγραμμα	Φαϊά στήλη	*Ανάκλασις	*Ανάκλασις	*Ανάκλασις
	Διήθημα	Κίτρινον	Πράσινος φθορισμός (κυανούσ+κίτρινος)	Κίτρινος φθορισμός	*Έρυθροκίτρινον

νοπορτοκαλόχρους χρωστική D του βαμβακελαίου φαίνεται ότι δεν προσροφείται υπό της καολίνης εν αντιθέσει προς την χρωστική D του σησαμελαίου.

Η πρακτική σημασία των εξακριβώσεων αυτών έγκειται εις το ότι η διακριτική συμπεριφορά των χρωστικῶν του σησαμελαίου και βαμβακελαίου παραμένει και εις μειγμάτα αυτών μετά έλαιολάδου. Ούτως είναι δυνατόν να άνιχνεύση τις εντός έλαιολάδου την παρουσίαν σπορελαίων μέχρι μιᾶς συγκεντρώσεως τουλάχιστον 10% εις σπορέλαια. Έξεκριβώσαμεν, ότι αἱ άναφερθεῖσαι άντιδράσεις εκ προσροφήσεως και φθορισμοῦ παραμένουσιν άναλλοίωτοι και εις τὰ έξηυγενισμένα και καθαρισμένα έλαια, ούτως ὥστε και αν παραδεχθῆ τις ότι η νοθεία έγινετο με ραφιναρισμένα έλαια, να είναι αὐτη άνιχνεύσιμος διά της περιγραφείσης μεθόδου. Η μόνη τροποποίησης την όποιαν πρέπει να επιφέρει τις εις την περίπτωσην ραφιναρισμένου έλαιου είναι ότι η ποσότης του διά της στήλης διερχομένου έλαιου πρέπει να είναι μεγαλύτερα, άντισταθμιζομένης ούτω της διά του κατεργασμοῦ του έλαιου έπερχομένης σημαντικής μειώσεως των χρωστικῶν. Άλλά και το τελείως άποχρωματισθέν σπορέλαιον το όποιον θα ήδύνατο

τυχόν να χρησιμοποιηθῆ ὡς μέσον νοθείας είναι άνιχνεύσιμον, λόγω του κυανού φθορισμοῦ του τελείως άχρόου διηθήματος εις το υπεριώδες φῶς. Η νοθεία άλλωστε με ραφιναρισμένα σπορέλαια θα ήτο άσύμφορος.

Τα χρησιμοποιηθέντα έλαιόλαδα προήρχοντο εκ διαφόρων μερών της Ελλάδος (Άϊγιον, Σπάρτη, Κέρκυρα) και παρουσίαζαν όλα άνεξαιρέτως τας αὐτάς ιδιότητας. Ιδιαιτέρη προσοχή έδόθη εις το έλαιον της Κερκύρας, δια το όποιον υπήρχεν η γνῶμη ότι παρουσιάζει διαφορετικόν των άλλων έλαιολάδων φθορισμόν. Διεπιστώθη όμως ότι και τοῦτο δεν διαφέρει αἰσθητῶς των άλλων. Μία σύγκρισις αὐτοῦ μετά σησαμελαίου είναι τελείως άδύνατος πρωτίστως όταν η σύγκρισις γίνη με δείγματα σπορελαίων ὡς και μειγμάτων έλαιολάδου και σπορελαίου. Το διά Al₂O₃ ληφθέν διήθημα παρουσιάζει εις το υπεριώδες άσθενῶς πράσινον φθορισμόν και οὐχι κυανού ὡς ένομίζετο.

*Έτερος συντελεστής, όστις θα ήδύνατο να επηρεάση τὰ άποτελέσματα ταῦτα είναι και η δέυτης του έλαιου. Τοῦτο ήλέγξαμεν κατά τον έξής τρόπον: Εις εν εκ των άνωτέρω χρησιμοποιηθέντων ελαίων προσ-

ΠΙΝΑΞ IV

Είδος έλαιου	Χρωστικοί	Φθορισμός και απορρόφησης			Προσρόφησης		
		Ίωδες (3650 Å)	Κυανού (4350 Å)	Κιτρινοπράσινον (5090 Å)	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃	Καολίνη
Έλαιόλαδον	A κιτρίνη	Δέν φθορίζει	*Απορροφεί	Δέν απορροφεί. Δέν φθορίζει	+	+	+
	B πρασίνη	Δέν φθορίζει	Φθορίζει με χρώμα καστανέρυθρον	*Απορροφεί	-	+	+
	C άχρους	Φθορίζει με χρώμα πράσινον	Δέν φθορίζει	Δέν φθορίζει	-	-	-
Σησαμέλαιον	D πορτοκαλόχρους	Πορτοκαλόχρους φθορισμός	*Απορροφεί μερικώς και μεταβάλλει χρώμα εις καστανόχρουν	*Απορροφεί	+	+	+
	E άχρους	Φθορίζει με κυανού χρώμα	-	Δέν φθορίζει	-	-	-
	F άχρους	-	Κίτρινον	-	-	+	+
Βαμβακέλαιον	D' κιτρινοπορτοκαλόχρους	Πορτοκαλόχρους φθορισμός	*Εμφανίζεται καστανοϊώδης	*Απορροφεί	+	+	-
	E' άχρους	Κυανούς φθορισμός	-	Δέν φθορίζει	-	-	-
	F' άχρους	-	Κίτρινος φθορισμός	-	-	+	+

εθέσαμεν έλαιόν βξύ πρὸς αὐξήσιν τῆς οὐξύτητός του καὶ ὑπεβάλομεν αὐτὸ εἰς τὴν ἀνάλυσιν ἐκ προσροφήσεως καὶ φθορισμοῦ. Τὰ ἀποτελέσματα δὴμος δὲν ἔδειξαν μεταβολὴν τινα ἔναντι τῶν προηγουμένων.

Εὐρισκόμεθα μακρὰν ἀπὸ τοῦ νὰ πιστεύσωμεν, ὅτι διὰ τῆς σπουδῆς αὐτῆς, τὸ πρόβλημα ἀνιχνεύσεως σπορελαίων εἰς ἐλαιόλαδόν ἐλύθη τελειωτικῶς, δηλ. ὅτι ἀνευρέθη μέθοδος, ἥτις δὲν ἐπιδέχεται καλύτερουσιν καὶ τροποποιήσιν. Πολὺ μᾶλλον νομίζομεν, ὅτι διὰ τῆς ἐργασίας αὐτῆς ἐδώσαμεν μίαν ὄψιν εἰς τὸ πρόβλημα τοῦτο, ἵνα λυθῇ διὰ μεθόδων οὐχὶ πλέον καθαρῶς ἀναλυτικῶν, ἀλλὰ φυσικοχημικῶν, αἵτινες διακρίνονται διὰ τὴν μεγαλύτεραν αὐτῶν λεπτότητα. Φρονοῦμεν ὅτι τὰ προβλήματα τὰ ὁποῖα τίθενται τῶρα εἶναι μεγαλύτερα καὶ περισσότερα ἢ πρὸ τῆς ἐργασίας αὐτῆς, διότι ὑπολείπεται νὰ ἐξετασθῇ ἡ ἐπίδρασις πλείστων ὁσων παραγάντων ἐπὶ τῆς μορφῆς τοῦ χρωματογράμματος,

*Εκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ

*Επὶ τῆς ἀνωτέρω ἀνακοινώσεως ἐγένετο ἡ ἀκόλουθος συζήτησις :

A. Κώνστας. Ἐρωτᾷ ἐὰν ὁ κ. Καργακούνης ἐδοκίμασεν ὡς προσροφητικὸν ὕλικόν τὰ συνήθη ἀποχρωστικά χρώματα τῶν

ὅπως π. χ. τῶν διαφόρων μέσων ἐκλούσεως, ἐκ τῶν ὁποίων μέχρι τοῦδε οὐδὲν ἐχρησιμοποίησαμεν. Ἐπίσης πρέπει νὰ ἐξετασθῇ ἡ μεταβολὴ τῆς προσροφητικῆς ἱκανότητος τοῦ ὕλικου ἀπὸ παρασκευὴν αὐτοῦ.

*Ἐπιθυμοῦμεν νὰ εὐχαριστήσωμεν τὴν Ἐταιρείαν «Ἐλαῖς» καὶ τοὺς κ. κ. Ζάννον καὶ Κώνσταν διὰ τὴν προθυμίαν μεθ' ἧς ἔθεσαν εἰς τὴν διάθεσίν μας δειγμάτων διαφόρων ἐλαίων.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Untersuchung wird gezeicht, dass es durch Kombination der Adsorptions- und Fluoreszenzmethode an pflanzlichen Ölen möglich ist Farbreaktion zu erhalten, welche Fälschungen von Olivenöl durch Sesam- oder Baumwollöl bis zu 10 % zu erkennen gestattet.

(Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Athener Universität).

έλαιον, τὰ κατέχοντα μεγάλην προσροφητικὴν ἱκανότητα, ἢ μείγματα τούτων μετ' ἄλλων.

Γ. Καργακούνης. Ὡς δεικνύουσιν οἱ ἀνακοινωθέντες πίνακες, ἡ χρησιμοποίησις τοῦ προσροφητικοῦ μέσου ὑπὸ μορφῆν τῆς

στήλης του Tswett είναι λίαν δραστική και δύναται νά ἐπιφέρῃ καί τέλειον ἀποχρωματισμόν τοῦ ἐλαίου (βλ. ἄχρουν διήθημα). Ἐπί τὸν λόγον τοῦτον ἡ χρησιμοποίησις τῶν λίαν ἐνεργῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν δὲν ἐνδείκνυται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτήν, ἐνθα ἀπαιτεῖται μέση τις προσοφητικὴ ἰκανότης, διὰ τῆς ὁποίας ἐκδηλοῦνται αἱ λεπταὶ ἀτομικαὶ διαφοραὶ προσοφῆσεως τῶν διαφόρων ἐλαίων.

Ν. Καρνῆς. Παρακαλεῖ τὸν κ. Καραγκούνην διὰ τὴν ἐξῆς διευκρίνισιν : Ἐάν τὰ σπορέλαια, ἅτινα ἐχρησιμοποίησε διὰ τὰ πειράματά του, ἦσαν βιομηχανικῶς ἐξηυγενισμένα, ἐάν δηλαδὴ ἦσαν ἐξουδετερωμένα, ἀποχρωματισμένα καὶ ἀποσμημένα. Ἐπί-

σης ἐάν ἔχη ἐπεκτείνῃ τὰς ἐρεῦνας του καὶ ἐπὶ πλήθους ἄλλων σπορελαίων, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιεῖ σήμερον ἢ ἑλληνικῆ σπορελαιοβιομηχανία.

Γ. Καραγκούνης. Αἱ περιγραφεῖσαι διακριτικαὶ ἀντιδράσεις δίδονται ὑπὸ σπορελαίων ἐξηυγενισμένων καὶ μὴ, διότι διὰ τοῦ ἐξηυγενισμοῦ οὐδέποτε ἀπομακρύνονται ποσοτικῶς αἱ χρωστικαὶ αὐτῶν. Ἡ ὀξύτης τῶν ἐλαίων δὲν ἐπηρεάζει τὰ ἀποτελέσματα, ὡς ἐδείξαμεν διὰ προσθήκης ἐλαϊκοῦ ὀξέος. Ἐξητάσαμεν μέχρι σήμερον μόνον σησαμέλαια καὶ βαμβακέλαια, διότι αὐτὰ χρησιμοποιοῦνται κυρίως πρὸς νοθείαν τῶν ἐλαιολάδων.

ΣΥΜΒΟΛΗ ΕΙΣ ΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΝ ΣΠΟΥΔΗΝ ΤΩΝ ΤΡΙΧΟΕΙΔΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΥΓΡΩΝ ΜΕΤΑ ΝΕΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΜΕΤΡΗΣΕΩΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΕΩΣ

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIÉTÉS CAPILLAIRES DE LA SURFACE LIBRE D'UN LIQUIDE AVEC UNE NOUVELLE METHODE DE MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE

Par EVANG. SKYLAKAKIS

Υπό ΕΥΑΓΓ. ΣΚΥΛΑΚΑΚΗ

Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ συγγραφέως κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 11ης Ἀπριλίου 1938.

Τὰ εἰς τὸ ἐπιφανειακὸν στρώμα ὑγροῦ τινος εὐ-
ρισκόμενα μόρια τοῦ ὑγροῦ, ἐπειδὴ ὑπόκεινται εἰς
μόνην τὴν ἐπίδρασιν τῶν ὑπ' αὐτὰ εὐρισκομένων μο-
ρίων, παρουσιάζουν, ὡς γνωστὸν, χαρακτηριστικὰς
τινας ιδιότητες, αἵτινες ποιοτικῶς δύνανται νὰ ἐξη-
γηθοῦν, ἂν δεχθῶμεν ὅτι τὸ ἐπιφανειακὸν στρώμα
τοῦ ὑγροῦ προσμοιάζει πρὸς ἐλαστικὴν μεμβράνην
τεταμένην, περιβάλλουσαν τὸ ὑγρὸν. Ἡ μέση πυκνότης
τοῦ ὑγροῦ εἰς τὸ ἐπιφανειακὸν στρώμα ἐλαττοῦται
κατὰ τὴν διεύθυνσιν ὑγρὸν-ἀτμός (1), μένει δὲ ἀκόμη
προβληματικὸν ἂν τὸ στρώμα τοῦτο ἀνθίσταται εἰς
τὸν σχισμὸν, τὴν ἐπέκτασιν κ.ο.κ. (2).

Τυχαιὰ πρὸ ἐτῶν παρατήρησις τοῦ κατωτέρω
περιγραφομένου φαινομένου (3) μετέωλησεν εἰς τὴν
διαπίστωσιν τῆς ἐξῆς ιδιορρυθμοῦ ιδιότητος τοῦ ἐπι-
φανειακοῦ στρώματος ὑγρῶν, μὴ ἀναφερομένης εἰς
τὴν πλουσίαν σχετικὴν βιβλιογραφίαν μέχρι σήμερον.

Κατὰ τὴν κρούσιν πιπτούσης σταγόνας ἐπὶ τῆς
ἐλευθέρας ἐπιφανείας ὑγροῦ, παρέτηρα ὅτι δι' ὠ-
ρισμένον ὕψος πτώσεως τῆς σταγόνας, παράγεται
εἰς τὸ σημεῖον τῆς κρούσεως μία ἀρκετὰ εὐμεγέθης
(διαμέτρου ἀπὸ 5·10 χλστμ.) φυσαλίδος. Ἡ τοιαύτη κατὰ
τὴν κρούσιν ἐμφάνισις τῆς φυσαλίδος λαμβάνει χώ-
ραν μόνον δι' ὠρισμένα ὕψη πτώσεως καὶ δὴ περιο-
δικῶς, οὐδόλως δὲ σημειοῦται δι' ἐνδιάμεσα ὕψη
εἰς τὰ ὁποῖα κατὰ τὴν κρούσιν ἀναπηδοῦν μία ἢ
πλείονες μικρότεραι σταγόνες. Θεωρῶ σκόπιμον ὅ-
πως ἀναφέρω ἐνταῦθα τὰ εἰς τὴν προμνησθεῖσαν με-
λέτην μου ἐπιτευχθέντα ἀποτελέσματα, ἀφορῶντα τό-
τε μόνον τὸ ὕδωρ. Πρὸς ἐπιμελεστέραν ἔρευναν τοῦ
φαινομένου προσεπάθησα νὰ καθορίσω διὰ ποῖον ὕ-
ψος συμβαίνει ἡ τοιαύτη ἐμφάνισις φυσαλίδος κατὰ
τὴν κρούσιν πρὸς τοῦτο ἐχρησιμοποίησα πρὸς σχη-
ματισμὸν τῶν σταγόνων διαχωριστικὴν χοάνην, ἥς
τὴν στρόφιγγα Σ ἐρρυθμιζον οὕτως, ὥστε ἐκ τοῦ ἄ-
κρου αὐτῆς Α νὰ πίπτουν σταγόνες μετὰ συχνότη-
τα κατ' ἀρέσκειαν. Αἱ οὕτω πίπτουσαι σταγόνες
προσέκρουν ἐπὶ τῆς ἐλευθέρας ἐπιφανείας τοῦ ἐν
τῷ κυλίνδρῳ Κ ὑγροῦ τοῦ ὁποῖου ἡ στάθμη ἀνῆρχετο
συνεχῶς καὶ κατὰ μικρὸν ἐκ τῶν πιπτούσων σταγόνων,
οὕτως ὥστε τὸ ὕψος υ νὰ βαίνει συνεχῶς ἐλατ-
τούμενον. Διὰ λεπτομερείας ἀφορώσας τὴν πειραμα-

τικὴν σπουδὴν τοῦ φαινομένου, παραπέμπω εἰς τὴν
προμνησθεῖσαν μελέτην μου.

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ συχνότης πτώσεως ἔχει
μεγίστην ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ βάρους τῆς ἀποσπώμε-
νης σταγόνας, ὡς ἀποδει-
κνύουν τὰ ἀποτελέσματα
τῶν μετρήσεων πολλῶν ἐ-
ρευνητῶν (4, 5)· ἀποτελεῖ
ὅθεν θεμελιώδη ὄρον δι'
ἀκριβεῖς μετρήσεις ἢ στα-
θερότης τῆς συχνότητος
πτώσεως τῶν σταγόνων
διαπιστουμένη ὡς κάτωθι
περιγράφεται.

Τὴν τοιαύτην περιοδι-
κῶς μετὰ τοῦ ὕψους ἐμφά-
νισιν φυσαλίδος ἀπέδωκα
εἰς περιοδικὸν φαινόμενον
λαμβάνον χώραν κατὰ τὴν
πτώσιν τῆς σταγόνας, καὶ
τοῦ ὁποῖου ἡ περίοδος Τ
δέον νὰ εἶναι ἴση πρὸς τὸν
χρόνον, τὸν ὁποῖον ἀπαιτεῖ
ἡ σταγὼν ἵνα διανύσῃ τὰ
ἀντίστοιχα, μεταξὺ δύο δια-
δοχικῶν σταθμῶν ἐμφανί-
σεως τῆς φυσαλίδος, ὕψη.
Τοιοῦτον περιοδικὸν φαι-
νόμενον εἶναι πράγματι ἡ δόνησις τῆς σταγόνας τὸ
πρῶτον παρατηρηθεῖσα ὑπὸ τοῦ Savart (6). Ἡ περίο-
δος Τ τῆς δονήσεως ταύτης, σταγόνος μάζης Μ καὶ
ἐπιφανειακῆς τάσεως Α, δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου (7)

$$T = \sqrt{\frac{3\pi}{8} \cdot \frac{M}{A}} \quad (I)$$

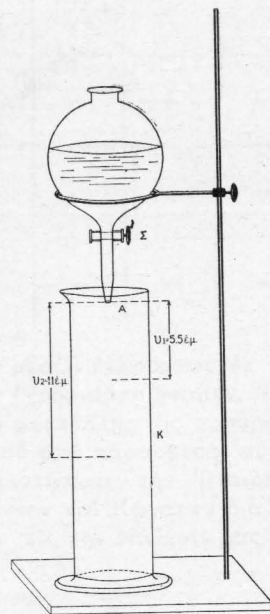
Ἡ ἐξίσωσις τῆς κινήσεως τῆς σταγόνας λαμβα-
νομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἀντιστάσεως τοῦ ἀέρος εἶναι:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = g - \frac{g}{k^2} \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

τῆς ὁποίας ἡ ὀλοκλήρωσις δίδει:

$$x = \frac{k^2}{g} \log \left(c_1 e^{\frac{gt}{k}} + e^{-\frac{gt}{k}} \right) - c_2$$

ἐνθα x = διανυόμενον διάστημα εἰς χρόνον t,



ΠΙΝΑΞ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Είδος υγρού	Μάζα σταγό- νος γρ.	Συχνότης πτώσεως σταγόνων	*Υψος έκ.μ.	*Αντίστοιχος χρόνος δευτερολ.	Διαφορά χρόνου δευτερολ.	Περίοδος δονήσεως δευτερολ.	*Επιφανειακή τάσις dynes/cm.	Συντελεστής έσωτερικής τριβής poises
*Υδωρ θερμοκρασίας 25°	0,103	10/1'	υ ₁ = 5,8 υ ₂ =11,2	0,109 0,151	0,042	0,041	72,1	0,01002
*Υδωρ θερμοκρασίας 25°	0,0981	10/1'	υ ₁ = 5,5 υ ₂ =10,7	0,106 0,147	0,041	0,040	72,1	0,01002
*Αλκοόλη 93°	0,038	10/1'	υ ₁ = 6,3 υ ₂ =11,7 υ ₃ =19,0	0,113 0,154 0,196	0,041 0,042	0,041	21,3	0,01192
*Όξεικόν όξύ	0,03546	10/1'	υ ₁ = 5,3 υ ₂ =10,5	0,102 0,146	0,044	0,042	21,5	0,01219
Βενζόλιον	0,03936	10/1'	υ ₁ = 5,7	0,107			29,4	0,00649
Ξυλόλη	0,03802	10/1'	υ ₂ = 5,7	0,107				0,00807
*Ανιλίνη *	—	—	—	—			44,1	0,0440
Διθειάνθραξ *	—	—	—	—			31,7	0,00367
Γλυκερίνη *	—	—	—	—			65,2	8,3
*Ελαιόλαδον *	—	—	—	—			33,5	1,84
Αιθήρ *	—	—	—	—			16,8	0,00234

* Είς τās ένώσεις αυτές δέν παρουσιάζεται τὸ φαινόμενον.

$\frac{k^2}{g} = \frac{\gamma\rho}{Dr}$ ἔνθα: $\gamma = 0,153$, $\rho =$ πυκνότης ἀέρος, $D =$ πυκνότης σταγόνας καὶ $r =$ ἀκτίς σταγόνος $\log =$ φυσικός λογάριθμος, $C_1 = 1$, $e =$ βάσις νεπερειών λογαρίθμων, $g =$ ἐπιτάχυνσις βαρύτητος, $C_2 = -0,693147 \frac{k^2}{g}$.

Οὐχ ἦττον καὶ τὰ διὰ τῆς ἀπλῆς ἐξισώσεως

$$x = \frac{1}{2} gt^2 \quad (II)$$

ὑπολογιζόμενα χρονικά διαστήματα t δίδουν διὰ τὸ t καὶ διὰ ὕψη μικρότερα τῶν 20 ἐκ. μ. τιμὰς μόλις μικροτέρας κατὰ 0,001-0,003", ὅρια περιλαμβανόμενα ἐντὸς τῶν σφαλμάτων τῶν μετρήσεων ὥστε διὰ τὰ ὕψη ταῦτα δύναται κάλλιστα νὰ χρησιμοποιηθῆ ὁ τύπος (II).

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων εὐρίσκονται εἰς τὸν κάτωθι πίνακα ἐν συνδυασμῶ πρὸς ἄλλας σταθεράς. Ἡ μάζα τῆς σταγόνας συνήγето ἐκ τοῦ μέσου βάρους 50 σταγόνων διὰ ζυγοῦ δίδοντος τὸ 0,0001 γρ. ἵνα διαπιστωθῆ δὲ ἡ σταθερότης τοῦ μέσου βάρους τῆς σταγόνας πρὸ τῆς μετρήσεως τοῦ ὕψους u καὶ μετ' αὐτήν, ἐζυγίζοντο 50 σταγόνες προτοῦ ἀρχίση νὰ σχηματίζεται κατὰ τὴν κροῦσιν φυσάλις καὶ κατόπιν πράγματι δὲ ἡ σταγὼν εἶχε μέσον βάρους $\mu \pm$

0,0002 γρ., διακύμανσιν εὐρισκομένην ἐντὸς τῶν σφαλμάτων τῆς ὅλης μετρήσεως. Ἡ συχνότης πτώσεως ἐμετρεῖτο διὰ χρονομέτρου δίδοντος $\frac{1}{3}$ ". Τὸ ὕψος διὰ διαβήτου μετὰ στελεχῶν δίδοντος τὸ χλστμ. Εἰς τὸν πίνακα ἀναγράφεται ἡ μέση παρατηρηθεῖσα τιμή. Οὕτω διὰ τὴν πρώτην σταγὼνα μάζης 0,103 γρ. ἡ πρώτη στάθμη ἐμφανίσεως τῆς φυσάλιδος εἶναι 6,0-5,6 ἐκ.μ. δι' ὃ καὶ σημειοῦται ὁ μέσος ὄρος 5,8 ἐκ.μ. εἰς τὸν πίνακα τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τοὺς λοιποὺς ἀριθμοὺς τῆς στήλης ταύτης.

Αἱ τιμαὶ αἱ ἀναγραφόμεναι εἰς τὰς δύο τελευταίας στήλας τοῦ πίνακος ἐλήφθησαν ἐκ τῆς σχετικῆς βιβλιογραφίας.

*Ἐκ τῶν παρατηρήσεων καὶ τῶν ἐν τῷ ἀνωτέρω πίνακι ἀποτελεσμάτων τῶν μετρήσεων προκύπτουν τὰ ἑξῆς συμπεράσματα.

1) Ὁ χρόνος ὅστις ἀπαιτεῖται ἵνα ἡ σταγὼν διανύση τὸ μεταξὺ δύο σταθμῶν ἐμφανίσεως φυσάλιδος κατὰ τὴν κροῦσιν διάστημα, ὡς π.χ. μεταξὺ τῆς στάθμης 5,8 ἐκ.μ. καὶ 11,2 ἐκ.μ. διὰ τὴν πρώτην σταγὼνα, ἰσοῦται πρὸς τὴν περίοδον δονήσεως τῆς σταγὼνος ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῆς ἀπλῆς συγκρίσεως τῶν στηλῶν «διαφορὰ χρόνου» καὶ «περίοδος δονήσεως».

2) Έκ του πειραματικῶς διαπιστουμένου γεγονότος ὅτι τὸ μέγεθος τῆς κατὰ τὴν κρούσιν σχηματιζομένης φυσαλίδος εἶναι διπλάσιον διὰ τὴν δευτέραν στάθμην καὶ τριπλάσιον διὰ τὴν τρίτην, ἔπεται ὅτι τὸ μέγεθος τῆς φυσαλίδος εἶναι περίπου ἀνάλογον πρὸς τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν τῆς σταγόνης.

3) Ὄταν ὁ συντελεστὴς ἐσωτερικῆς τριβῆς τοῦ ὑγροῦ εἶναι μεγαλύτερος ἀνωτέρου τινὸς ὁρίου, τὸ φαινόμενον ἐμφάνισεως φυσαλίδος κατὰ τὴν κρούσιν δὲν λαμβάνει χώραν, πιθανώτατα λόγῳ, τοῦ μὴ εὐκινήτου τοῦ ὑγροῦ (γλυκερίνη, ἀνιλίνη· ἐξαιρέσειν ἐπίσης παρουσιάζει ὁ διθειάνθραξ καὶ ὁ αἰθὴρ μὲ μικρότερον συντελεστὴν ἐσωτερικῆς τριβῆς).

4) Ἡ ἐμφάνισις τῆς φυσαλίδος ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι εἰς τὸ σημεῖον τῆς κρούσεως καὶ κατ' αὐτὴν δημιουργεῖται τρόπον τινὰ ὀπὴ ἐντὸς τοῦ ὑγροῦ πλήρης ἀέρος, λόγῳ δὲ τῆς ἐλαστικότητος σχηματίζεται λεπτόν ὑμένιον ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, ἀποκλείον τὸν ἐν τῇ ὀπῇ ἀέρα ὑπὸ μορφὴν φυσαλίδος· ὁ λόγος ὅμως διὰ τὸν ὁποῖον τοῦτο συμβαίνει μόνον δι' ὠρισμένα ὕψη καὶ ἐπομένως δι' ὠρισμένον σχῆμα τῆς πιπτούσης σταγόνης παραμένει ἀνεξήγητος.

5) Τὸ φαινόμενον παρουσιάζει ἀξιοσημεῖον σταθερότητα καὶ ὁμοιομορφίαν· οὕτως, ὅταν ἡ κρούσις γίνεται ἐπὶ κάψης διαμέτρου 8 ἐκ μ., παρατηρεῖται συνεχῶς δι' ἐνεακοσίας σταγόνας ἡ τοιαύτη ἐμφάνισις φυσαλίδος κατὰ τὴν κρούσιν, διὰ τὸ ὕψος 5,6-6,0 ἐκ μ., χωρὶς νὰ παρουσιασθῇ οὐδεμία ἀνομοιομορφία.

6) Πολλάκις κατὰ τὴν κρούσιν παρατηροῦνται μικρὰ σταγονίδια ἐπιπλέοντα ἐπὶ τινὰ δευτερόλεπτα, ἐνίοτε δὲ (ιδιαιτέρως διὰ τὸ βενζόλιον) καὶ ἐπὶ ὀλόκληρον λεπτόν· ἡ διάρκειά τῆς ζωῆς καὶ αἱ συνθήκαι διὰ τὸν σχηματισμὸν τούτων ἔχουν σπουδασθῆ ἤδη ὑπὸ τῶν M. Katalinic (8), William Hughes und Alun R. Hughes (9) καὶ ἰδίως τοῦ L. D. Mahajan (10, 11, 12, 13).

7) Ἐκ τῆς διαφορᾶς χρόνου T ὑπολογιζομένης ἐκ τῶν ἀμέσως μετρούμενων ὕψων u_1 καὶ u_2 ἢ u_3 καὶ u_4 καὶ τῆς μάζης M τῆς σταγόνης δύναται διὰ τοῦ τύπου (I) $T = \sqrt{\frac{3\pi}{8} \cdot \frac{M}{\Lambda}}$ ὑπὸ τὴν μορφὴν $\Lambda = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{M}{T^2}$ νὰ μετρηθῇ ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις τοῦ ὑγροῦ καὶ δι' ἀπολύτως εἰς dynes/cm. Ἡ μέτρησις αὕτη διὰ τὸ ὕδωρ δίδει ἐκ τῶν ἐπὶ τῆς πρώτης σταγόνος ἀποτελεσμάτων τὴν τιμὴν 68,8 dynes/cm, ἐντὸς τῶν ὁρίων τὰ ὁποῖα δίδονται εἰς τὸ Handbuch der Experimentellen Physik τῶν Wien-Harms (14). Ἡ μέθοδος αὕτη μετρή-

σεως τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως, ἐφ' ὅσον αὐξηθῇ ἡ ἀκρίβεια τῶν σχετικῶν μετρήσεων χρησιμοποιουμένων τελειοτέρων ὀργάνων, βαίνει παραλλήλως πρὸς ἄλλας ἐσχάτως προταθείσας μεθόδους ὡς τοῦ Sin-Iti-Hattori (15).

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

- 1) Wien-Harms, Handbuch der Exp. Phys. Bd. VI S. 19.
- 2) Chwolson, Traité de Physique Vol I.-Fasc 3, p. 595.
- 3) Ἐφημ. Χημικῶν, ἀρ. φυλ. 14, 1934, σ. 2
- 4) P. Vaillant, Compt. Rend. 158, 936 (1914) 160, 596 καὶ 161, 384.
- 5) H. Ollivier, Compt. Rend. 192 (1906).
- 6) F. Savart, Ann. de Chim. et Phys. 53 (1833).
- 7) P. Lenard, Ann. der Phys. 30 (1887).
- 8) M. Katalinic, Ch. Zbl. 1931 II, 24.
- 9) William Hughes und Alun R. Hughes, Ch. Zbl. 1932 I, 2694.
- 10) L. D. Mahajan, Ch. Zbl. 1933 I, 2068.
- 11) L. D. Mahajan, Ch. Zbl. 1934 I, 2404.
- 12) L. D. Mahajan, Ch. Zbl. 1934 I, 3329.
- 13) L. D. Mahajan, Ch. Zbl. 1935 II, 2031.
- 14) Wien-Harms, Hand. d. Exp Phys. Bd. VI, 214.
- 15) Sin-Iti-Hattori, Ch. Zbl. 1935 I, 1825.

RÉSUMÉ

Par la présente communication nous donnons la description d'un phénomène capillaire qui se produit, avec une constance et une uniformité remarquable au moment du choc d'une goutte tombante sur la surface libre d'un liquide. Ce phénomène consiste à l'apparition, durant le choc, d'une bulle d'air caractéristique et surtout périodiquement et seulement pour certaines hauteurs déterminées. Il est prouvé que la période de ce phénomène est égale à la période de vibration de la goutte. J'ai observé par hasard, il y a quelques années, ce phénomène seulement sur l'eau. Dans ce que nous relatons ci-dessus nous indiquons et nous constatons ce phénomène sur plusieurs liquides organiques et nous le mettons en relation avec le coefficient du frottement interne du liquide et finalement nous donnons le principe d'une méthode de mesure de la tension superficielle absolue des liquides ci-haut mentionnés. Il reste encore à expliquer la raison profonde à laquelle ce phénomène est dû.

ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ

Ἐπὶ τῆς ἀνωτέρω ἀνακοινώσεως ἐγένετο ἡ ἀκόλουθος συζήτησις :

Γ. Καραγκούνης. Τὸ ὑπὸ τοῦ κ. Εὐάγγ. Σκυλακᾶκη παρατηρηθὲν φαινόμενον δύναται νὰ ἐρμηνευθῇ διὰ τῆς δονήσεως τῆς σταγόνης κατὰ τὴν πτώσιν αὐτῆς. Μόνον ὅταν ἡ σταγὼν διατρήσῃ τὸν ἐπιφανειακὸν ὕμνον τοῦ ὑγροῦ εἰς τὴν ἐπιμήκη αὐτῆς μορφὴν (φάσιν δονήσεως) ἐπουλοῦται ἡ δημιουργηθεῖσα ὀπὴ καὶ περικλείει φυσαλίδα ἀέρος, ἥτις διὰ τῆς ἀνάσεως ὠθημένη πρὸς τὰ ἄνω ἀναπηδᾷ καὶ δίδει ἀφορμὴν εἰς τὸ παρατηρούμενον φαινόμενον. Συνεπῶς ἀναπήδησις φυσαλίδος ἀέρος θὰ συμβῇ εἰς ὕψη ἀντιστοιχοῦντα εἰς ἐπιμήκειν σταγόνας, αἵτινες ὅμως διαμορφοῦνται ἀνεπηρέαστως μετὰ χρονικόν τι διάστημα ἀφοῦ πάσῃ ἡ δρᾶσις τῆς ἐπαφῆς τοῦ σωλήνος ἀπὸ τὸν ὁποῖον ἀπεχωρίσθη ἡ σταγὼν (παραμέλησις τῆς πρώτης φάσεως).

Κ. Δόσιος. Θὰ συμπληρώσω τὴν σκέψιν τοῦ κ. Καραγκούνη. Εἶναι φανερόν ὅτι διὰ νὰ ἐγκλεισθῇ φυσαλὶς ἀέρος πρέπει ἡ παλλομένη σταγὼν νὰ ἔχη κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς προσκρούσεως ἐπὶ τῆς ὑγρᾶς ἐπιφανείας σχῆμα ἐπίμηκες· τότε εἰσδύουσα εἰς τὸ ὑγρὸν πλατύνεται κατὰ τὸ πρόσθιον μέρος, ἡ δὲ σχηματιζομένη κοιλότης εἶναι στενωτέρα εἰς τὸ στόμιον· ἡ σχετικὴ στένωσις αὕτη εἶναι ἀπαραίτητος διὰ νὰ κλείσῃ ταχύτερον τὸ στόμιον καὶ τοιοῦτοτρόπως νὰ μείνῃ ἔγκλειστος ποσότης τῆς ἀέρος.

Εὐάγγ. Σκυλακᾶκης. Διευκρινίζων λέγει ὅτι, ἀναφέρων ἀνωτέρω ὡς ἀνεξήγητον τὴν ἐμφάνισιν φυσαλίδος κατὰ τὴν κρούσιν δι' ὠρισμένα καὶ μόνον ὕψη, ἐννοεῖ τὴν ἔλλειψιν μαθηματικῆς διατυπώσεως περιλαμβανοῦσης τῶσιν τὴν κινητικὴν τοῦ φαινομένου ὅσον καὶ τοὺς ἀκριβεῖς ὄρους, ὅφ' οὗς τοῦτο παράγεται.

ΠΕΡΙ ΤΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΒΟΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΔΑΤΑ

UEBER DIE BESTIMMUNG DER BORSAEURE IN MINERALWAESSERN

Von MICH. L. PERTESSIS

Υπό ΜΙΧ. Λ. ΠΕΡΤΕΣΗ

Ἀνεκoinώθη ὑπὸ τοῦ συγγραφέως κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 11ης Ἀπριλίου 1938.

Ὅ,τι καθιστᾷ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ βορικοῦ ὀξεός εἰς μεταλλικὰ ὑδάτα ἐξαιρετικῶς δυσχερῆ καὶ λεπτὸν εἶναι ἀφ' ἐνός μὲν ἢ μικρὰ ὡς ἐπὶ τὸ πολὺ περιεκτικότης τοῦ ὕδατος εἰς βορικόν ὀξύ, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἢ ἔλλειψις καταλλήλων ἀδιαλύτων ἐνώσεων, εἰς τὰς ὁποίας μετατρέπόμενον τοῦτο θὰ ἠδύνατο νὰ ἀπομονωθῆ.

Συνέπεια τοῦ ἀδυνάτου τῆς τοιαύτης ἀπομονώσεως εἶναι ὅτι διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ βορικοῦ ὀξεός ἀπαιτεῖται ἢ προηγουμένη ἀπομάκρυνσις τοῦ συνόλου σχεδὸν τῶν ἐν τῷ ὕδατι διαλελυμένων ἀλάτων, ἢτοι ἐργασία ἀπὸ ἀναλυτικῆς ἀπόψεως μειονεκτικῆ, ὡς δυναμένη νὰ ἐπιφέρῃ ἀπώλειαν μέρους τοῦ βορικοῦ ὀξεός, συμπαρασυρομένου μετὰ τῶν ἀπομακρυνομένων ἰζημάτων ἢ ἀλάτων.

Οὕτω π.χ. εἰς τὰς ἑλληνικὰς ἀλιπηγάς, ἔνθα ἢ κατὰ βάρους ἀναλογία τοῦ βορικοῦ ὀξεός πρὸς τὸ σύνολον τῶν διαλελυμένων ἀλάτων εἶναι περίπου 1:3500, πρέπει νὰ ληφθῆ πρὸς ἀνάλυσιν ποσὸν ὕδατος περιέχον 35 τοῦλάχιστον χιλιοστόγραμμα βορικοῦ ὀξεός, ὅσα τοὔτέστιν ἀπαιτοῦνται δι' ἀκριβῆ προσδιορισμὸν καὶ ἐξ αὐτοῦ νὰ ἀπομακρυνθοῦν προηγουμένως 120 περίπου γραμμάρια ἀλάτων τῶν ἀλκαλίων καὶ τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ βορικοῦ ὀξεός εἰς μεταλλικὰ ὑδάτα τὰ διάφορα συγγράμματα ἀναλυτικῆς χημείας ὑποδεικνύουν τὰς δύο μεθόδους, αἵτινες ἀπεδείχθησαν ἐν τῇ πράξει ὡς ἀκριβέστεραι τῶν ἄλλων καὶ ἐπιδεκτικώτεραι ἐφαρμογῆς, ἢτοι τὴν σταθμικὴν τῶν Th. Rosenbladt (1) καὶ F. Gooch (2) καὶ τὴν ὀξυμετρικὴν, κατὰ τὴν ὁποίαν παρουσίᾳ μαννίτου ἢ γλυκερίνης ὀγκομετεῖται τὸ βορικόν ὀξύ διὰ διαλύματος καυστικοῦ ἀλκάλους μὲ δεικτὴν φαινολοφθαλεῖνην.

Τὴν τελευταίαν ταύτην μέθοδον προέτειναν ἢ ἐπεξεργάσθησαν οἱ G. Jørgensen (3), M. Hönig καὶ G. Spitz (4), W. Herz (5), W. Low (6), W. Chapin (7), καὶ ἄλλοι.

Ἀνεξαρτήτως ὅμως τῆς μεθόδου καθ' ἣν τελικῶς προσδιορίζεται τὸ βορικόν ὀξύ, ἢ καθ' ὅλου ἐργασία τοῦ διαχωρισμοῦ τοῦ βορικοῦ ὀξεός ἀπὸ τὰ συνοδεύοντα αὐτὸ ἄλατα περιγράφεται δαφόρως ὑπὸ τῶν διαφόρων συγγραφέων, χωρὶς ἐν τούτοις νὰ ἀναφέρεται καὶ ἢ κατὰ τὸν ἐκάστοτε ὑποδεικνυόμενον τρόπον ἐπιτυχανομένη προσέγγισις. Οὕτως ὅμως δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ κρίνη τις κατὰ πόσον ὑποδείξει

π.χ. αἱ ὁποῖαι συνεπάγονται οἰκονομίαν χρόνου, γίνονται ἐνδεχομένως ἐπὶ ζημίᾳ τῆς ἀκριβείας τοῦ προσδιορισμοῦ.

Τούτου ἕνεκα κατέστη ἐπάναγκες ὅπως δι' ἰδίων πειραματικῶν προσδιορισμῶν ἐξακριβώσωμεν τὴν ἀξίαν ὀρισμένων ὑποδείξεων καὶ οὕτω συναγάγωμεν τὴν μέθοδον ἐργασίας, διὰ τῆς ὁποίας ἐπιτυχάνονται τὰ ἀκριβέστερα ἀποτελέσματα.

Καὶ προκειμένου περὶ τῆς ἀπομακρύνσεως ἀπὸ τοῦ ὑπὸ ἀνάλυσιν ὕδατος τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν οἱ διάφοροι συγγραφεῖς συνιστοῦν τὴν προσθήκην μόνον ἀνθρακικοῦ νατρίου μέχρις ἰσχυρῶς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως. Ἰσχυρῶς ὅμως ἀλκαλικὴ ἀντίδρασις ἐμφανίζεται πολὺ προτοῦ προστεθῆ τὸ ποσὸν τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου τὸ ἀπαιτούμενον διὰ τὴν ὀλοκληρωτικὴν καταβύθισιν τοῦ μαγνησίου, οὕτω δὲ ἐνδέχεται σημαντικὸν μέρος τοῦ μαγνησίου νὰ παρχμείνη εἰς τὸ διάλυμα, παρεμποδίζον τὴν περαιτέρω ὀμαλήν πορείαν τῆς ἀναλύσεως.

Τούτου ἕνεκα ἢ ἀπομάκρυνσις τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν, ὅπως καταστῆ τελεία, πρέπει νὰ ἐκτελεῖται διὰ τῆς προσθήκης καυστικοῦ νατρίου καὶ ἀνθρακικοῦ νατρίου, τῶν προσθετέων ποσῶν ἐνός ἐκάστου τῶν ἀντιδραστηρίων τούτων ὑπολογιζομένων ἐπὶ τῇ βῆσει τῆς περιεκτικότητος τοῦ ὕδατος εἰς ἐλεύθερον CO_2 , HCO_3^- , Ca^{++} καὶ Mg^{++} , προκειμένου περὶ μεταλλικῶν ὑδάτων περιεχόντων ἐνδεχομένως καὶ NaHCO_3 , κατὰ τὸν τρόπον τὸν ὁποῖον ὑπεδείξαμεν ἀλλαχοῦ (8).

Περὶ τοῦ ἐὰν ἐνδεχομένως μέρος τοῦ βορικοῦ ὀξεός παρασύρεται ὑπὸ τῶν σχηματιζομένων ἰζημάτων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν ἄλλοι μὲν τῶν συγγραφέων οὐδὲν ἀναφέρουν, ὁ δὲ F. P. Treadwell (9) βεβαιοῖ ὅτι τὰ ἰζήματα αὐτὰ οὐδέποτε περιέχουν βορικόν ὀξύ. Πρὸς ἐξακρίβωσιν τοῦ τόσον οὐσιώδους τοῦ ζητήματος ἐξετελέσαμεν τοὺς ἐπομένους προσδιορισμοὺς :

α') 105 γρ. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, περιέχοντα 1,26 γρ. Mg διελύθησαν εἰς 900 κ.ἐκ. ὕδατος καὶ προσετέθησαν 10 κ.ἐκ. $\text{N}/_{10}$ βορικοῦ ὀξεός, περιέχοντα 0,0350 γρ. B_2O_3 . Τὸ διάλυμα ἐθερμάνθη μέχρι ζέσεως καὶ προσετέθησαν ὀλίγον κατ' ὀλίγον ὑπὸ σύγχρονον ἀνάδευσιν 5,5 γρ. Na_2CO_3 , ἐταρκοῦντα διὰ τὴν καταβύθισιν ὄλου τοῦ μαγνησίου. Τὸ σχηματισθὲν ἰζήμα διηθήθη μετ' ὀλίγον, ὁ ἥθμος μετὰ τοῦ ἰζήματος ἐτέθησαν εἰς τὸ ποτήριον ὅπου ἐγένετο ἢ καταβύθισις καὶ προσετέθησαν 300 κ.ἐκ. προσφάτως ζεσθέντος ὕδατος,

καταστάντος αλκαλικού δι' ολίγου άνθρακικού νατρίου. Το περιεχόμενον του ποτηρίου άνεταράχθη επί τινα λεπτά διά ράβδου και τὸ ζήμα διηθήθη και ἐπλύθη δι' ολίγου θερμοῦ ὕδατος.

Τὰ ἠνωμένα διηθήματα ἐξητιμίσθησαν ἐντὸς κάψης πορσελάνης μέχρις ὄγκου 500 κ.έκ. τὸ δὲ ἐκ νέου ἀποβλήθην άνθρακικὸν μαγνήσιον διηθήθη και ἐπλύθη κατ' ἐπανάληψιν διά ζέοντος ὕδατος. Τὸ διήθημα ἐξητιμίσθη περσιτέρω μέχρι μικροῦ ὄγκου, προσετέθη ὀλίγον κατ' ὀλίγον ἀραιὸν ὑδροχλωρικὸν δξύ μέχρις ὀξίνου ἀντιδράσεως και τὸ προκῦψαν διάλυμα ἐτέθη εἰς τὴν συσκευὴν ἀποστάξεως τοῦ Goosch. Κατὰ τὴν ἐπακολουθήσαν ἀπόσταξιν τοῦ βορικοῦ ὀξέος με μεθυλικὴν ἀλκοόλην και τὸν ὀγκομετρικὸν προσδιορισμὸν αὐτοῦ, συμφώνως πρὸς τὴν κατωτέρω περιγραφομένην μέθοδον, ἀνευρέθησαν 0,0345 γρ. B_2O_3 ἥτοι τὰ 98,6% τοῦ προστεθέντος βορικοῦ ὀξέος. Τὰ ἐν τῇ συσκευῇ τοῦ Goosch ἀπομείναντα ἄλατα εὔρέθησαν ἐστερημένα βορικοῦ ὀξέος, ἐνῶ τὰ ζήματα τοῦ άνθρακικοῦ μαγνησίου διαλυθέντα εἰς ὑδροχλωρικὸν δξύ, ἔδιδον τὴν ἀντίδρασιν τοῦ βορικοῦ ὀξέος δι' ἐκχυλίσματος κροκορρίζης.

β') 10,5 γρ. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ διελύθησαν εἰς 900 κ.έ. ὕδατος και προσετέθησαν 30 κ.έκ. $N/_{10}$ βορικοῦ ὀξέος, περιέχοντα 0,1050 γρ. B_2O_3 . Εἰς τὸ διάλυμα κατεβυθίσθη τὸ μαγνήσιον και προσδιωρίσθη τὸ βορικὸν δξύ ἀκριβῶς ὅπως και κατὰ τὸν προηγούμενον προσδιορισμὸν. Ἄνευρέθησαν 0,0986 γρ. B_2O_3 , ἥτοι τὰ 93,9% τοῦ προστεθέντος βορικοῦ ὀξέος. Τὰ ἐν τῇ συσκευῇ τοῦ Goosch ἀπομείναντα ἄλατα εὔρέθησαν ἐστερημένα βορικοῦ ὀξέος, τῆς δοκιμασίας γενομένης δι' ἀναδιάλυσεως αὐτῶν εἰς ὕδωρ και ἐπανειλημμένων εἰτα ἀποστάξεων με μεθυλικὴν ἀλκοόλην.

Εἰς διαλύματα συνεπῶς ἔχοντα περίπου τὴν περιεκτικότητα εἰς μαγνήσιον τῶν ἑλληνικῶν ἀλιπηγῶν σημαντικὸν μέρος τοῦ ὑπάρχοντος βορικοῦ ὀξέος, ἀντιθέτως πρὸς τὴν βεβαίωσιν τοῦ Treadwell, παρασύρεται ὑπὸ τῶν ἀπομακρυνομένων ζημάτων, αὐξάνεται δὲ τὸ παρασυρόμενον ποσὸν μετὰ τῆς περιεκτικότητος τοῦ διαλύματος εἰς βορικὸν δξύ.

Πολὺ μεγαλύτερον εἶναι τὸ παρασυρόμενον ποσὸν τοῦ βορικοῦ ὀξέος ὅταν ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ μαγνησίου γίνεται διά καυστικοῦ νάτρου, ὡς ἀποδεικνύει ὁ ἐπόμενος προσδιορισμὸς:

γ') 10,5 γρ. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ διελύθησαν εἰς 900 κ.έ. ὕδατος και προσετέθησαν 10 κ.έκ. $N/_{10}$ βορικοῦ ὀξέος, περιέχοντα 0,0350 γρ. B_2O_3 . Τὸ διάλυμα ἐθερμάνθη σχεδὸν μέχρι βρασμοῦ και κατεβυθίσθη τὸ μαγνήσιον διά 4,5 γρ. $NaOH$, προστεθέντων ὀλίγον κατ' ὀλίγον ὑπὸ σύγχρονον ἀνάδευσιν. Τὸ προκῦψαν ζήμα διηθήθη, ὁ ἥθμος μετὰ τοῦ ζήματος ἐτέθη εἰς τὸ ποτήριον ὅπου ἐγένετο ἡ καταβύθισις και προσετέθησαν 500 κ.έκ. ζέοντος ὕδατος, καταστάντος ἀσθενῶς αλκαλικὸν διά $NaOH$. Τὸ περιεχόμενον τοῦ ποτηρίου άνεταράχθη ζωηρῶς διά ράβδου ἐπὶ τινα λεπτά και ἐπηκολούθησε διήθησις.

Τὰ δύο διηθήματα ἐξητιμίσθησαν ἐν κάψῃ πορσελάνης μέχρις ὄγκου 50 κ.έκ. περίπου, προσετέθη στάγδην ἀραιὸν (2N) ὑδροχλωρικὸν δξύ μέχρις ὀξίνου ἀντιδράσεως και τὸ προκῦψαν διάλυμα ἐτέθη εἰς

τὴν συσκευὴν τοῦ Goosch. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν τοῦ βορικοῦ ὀξέος και τὸν ἐπακολουθήσαντα ὀγκομετρικὸν προσδιορισμὸν αὐτοῦ εὔρέθησαν 0,0277 γρ. B_2O_3 , ἥτοι τὰ 79,1% τοῦ προστεθέντος βορικοῦ ὀξέος.

Ἡ ἰσχυρὰ αὐτῆ συγκράτησις τοῦ βορικοῦ ὀξέος ὑπὸ τοῦ πηκτώδους ζήματος τοῦ $Mg(OH)_2$ δύναται νὰ παραλληλισθῇ πρὸς τὴν παρατηρηθεῖσαν συγκράτησιν τοῦ βορικοῦ ὀξέος ὑπὸ τοῦ ἀναλόγου ζήματος τοῦ $Al(OH)_3$ (10).

Συνεπῶς ἐκ τῶν ἀνωτέρω προσδιορισμῶν συνάγεται ὅτι ὀπωσδήποτε και ἐάν γίνῃ ἡ ἀπομάκρυνσις τῶν αλκαλικῶν γαιῶν ἐκ τοῦ διαλύματος, ἐπιβάλλεται ἡ ἀναδιάλυσις τοῦ ζήματος εἰς ὑδροχλωρικὸν δξύ και ἡ ἐκ νέου καταβύθισις τούτων μετὰ τὴν πρέπουσαν ἀραίωσιν.

Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν αλκαλικῶν γαιῶν ὁ Treadwell συνιστᾷ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ διηθήματος μέχρις οὗ ἀπομείνῃ ὑγρὰ κρυσταλλικὴ μάζα ἀλάτων. Τὰ ἄλατα αὐτὰ μετὰ ὀξίνισιν κατεργάζεται με αἰθυλικὴν ἀλκοόλην πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ περιεχομένου βορικοῦ ὀξέος.

Ἄντιθέτως πρὸς τὴν ὑπόδειξιν αὐτὴν ὁ Kōnig (11) συνιστᾷ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ ἀπὸ τῶν αλκαλικῶν γαιῶν διηθήματος μέχρι μικροῦ ὄγκου, τὴν ὀξίνισιν με ὑδροχλωρικὸν δξύ και τὴν προσθήκην ἀπολύτου ἀλκοόλης. Ἡ μέθοδος αὐτῆ ἔχει τὸ μειονέκτημα ὅτι εἰς τὸ ἀλκοολικὸν διήθημα παραμένουν πολλὰ ἄλατα τῶν αλκαλίων και συνεπῶς πρέπει νὰ ἐπακολουθήσῃ ἐξάτμισις τοῦ ἀλκοολικοῦ διηθήματος και ἐκ νέου κατεργασία αὐτοῦ με ἀλκοόλην, ἡ δὲ ἐργασία αὐτὴ νὰ ἐπαναληφθῇ τρίς ἢ τετράκις ἐν ὄλῳ ἕως ὅτου ἀπομείνουν μόνον 5-6 γρ. ἀλάτων, ὅσα τοῦτέστι πρέπει νὰ εἶναι τὸ πολὺ τὰ ἄλατα ἐκ τῶν ὁποίων θὰ ἀποσταχθῇ τελικῶς τὸ βορικὸν δξύ ἐν τῇ συσκευῇ τοῦ Goosch.

Ἡ ὑπόδειξις τοῦ Treadwell, τῆς κατεργασίας δηλαδή τῆς ὑγρᾶς μάζης τῶν κρυστάλλων με αἰθυλικὴν ἀλκοόλην, ἐπιτρέπουσα νὰ ληφθῇ εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς ποσὸν ἀλάτων οὐχὶ μεγαλύτερον τῶν 5-6 γραμμαρίων, παρουσιάζει ὅθεν τὸ πλεονέκτημα τῆς συντομίας, ἀρκεῖ μόνον νὰ εἶναι δυνατὸν κατ' αὐτὴν νὰ ληφθῇ τὸ σύνολον τοῦ ἐντὸς τῶν ἀλάτων τῶν αλκαλίων βορικοῦ ὀξέος.

Πρὸς διευκρίνισιν τοῦ ζητήματος τούτου ἐξετελέσαμεν τὸν ἐπόμενον προσδιορισμὸν:

δ') 40 γρ. χημικῶς καθαροῦ $NaCl$ διελύθησαν ἐντὸς κάψης ἐκ πορσελάνης εἰς ὕδωρ, εἰς δὲ τὸ διάλυμα προσετέθησαν 15 κ.έκ. $N/_{10}$ βορικοῦ ὀξέος, περιέχοντα 0,0525 γρ. B_2O_3 και ὀλίγον Na_2CO_3 μέχρι σαφῶς αλκαλικῆς ἀντιδράσεως.

Τὸ διάλυμα ἐξητιμίσθη ἐπὶ ἀτμολούτρου μέχρις ὑγρᾶς κρυσταλλικῆς μάζης, τοῦ ἐκάστοτε σχηματιζομένου κρυσταλλικοῦ ἐπιπάγου συντριβομένου δι' ὑπέρου ἐκ πορσελάνης. Εἰς τὴν κάψαν προσετέθησαν 250 κ.έκ. αἰθυλικῆς ἀλκοόλης 96° και ὑπὸ σύγχρονον ἀνάδευσιν τῆς κρυσταλλικῆς μάζης πυκνὸν HCl στάγδην μέχρις ὀξίνου ἀντιδράσεως. Ἡ ἀνάδευσις ὑπὸ ἰσχυροῦ συντριβῆν τῶν κρυστάλλων ἐξηκολούθησεν ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν, εἰτα δὲ τὸ περιεχόμενον τῆς κάψης μετεφέρθη εἰς κωνικὴν φιάλην τῶν 750 κ.έκ. και ἡ

κάψα έξεπλύθη τρίς διά 25 κ.έκ. έκάστοτε άλκοόλης πρὸς μεταφοράν καί τῶν τελευταίων κρυστάλλων έκ τῆς κάψης εἰς τὴν κωνικὴν φιάλην. Ἡ κωνικὴ φιάλη άφέθη ἐπὶ μίαν νύκτα, εἴτα δὲ μετὰ έπανειλημμένας άνακινήσεις άπεχύθη τὸ άλκοολικὸν διάλυμα εἰς κάψαν πορσελάνης, οἱ κρύσταλλοι έξεπλύθησαν δις δι' άποχύσεως 30 κ.έκ. έκάστοτε άλκοόλης, τέλοςδὲ προσετέθησαν 30 κ.έκ. άλκοόλης καί διά διηθήσεως άπεμακρύνθησαν οἱ κρύσταλλοι.

Εἰς τὸ άλκοολικὸν διάλυμα, ὄγκου 400 κ.έκ. περιπου προσετέθη 1 γρ. NaOH καί 800 κ.έκ. ὕδατος καί τὸ ὄλον έξητιμίσθη ἐπὶ τοῦ άτμολούτρου, προστιθέμενον ὀλίγον κατ' ὀλίγον ἐντὸς μετρίου μεγέθους κάψης.

Τὸ ἐν τῇ κάψῃ ὑπόλειμμα, διελύθη εἰς ὀλίγον ὕδωρ, ὡξινίσθη δι' άραιοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καί τὸ διάλυμα μετεφέρθη εἰς τὴν συσκευὴν τοῦ Gooch. Κατὰ τὴν έπακολουθήσασαν άπόσταξιν διά μεθυλικῆς άλκοόλης καί τὸν ὄγκομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ βορικοῦ ὀξέος εὔρέθησαν 0,0486 γρ. B₂O₃, ἥτοι τὰ 92,6 % τοῦ προστεθέντος βορικοῦ ὀξέος.

Συνεπῶς κατὰ τὴν έξάτμισιν τοῦ διαλύματος τῶν αλάτων τῶν άλκαλίων μέχρις ὕγρᾶς κρυσταλλικῆς μάξης, σημαντικὸν μέρος τοῦ περιεχομένου βορικοῦ ὀξέος κατακρατεῖται ἐντὸς τῶν κρυστάλλων, μὴ δυνάμενον νὰ παραληφθῇ κατόπιν ὑπὸ τῆς αἰθυλικῆς άλκοόλης.

Ἡ άπόσταξις τοῦ διαλύματος τῆς αἰθυλικῆς άλκοόλης, τοῦ περιέχοντος τὸ βορικὸν ὀξὺ πρέπει κατὰ τὸν Treadwell, νὰ γίνεται άφου προηγουμένως προστεθῇ 1 γρ. NaOH καί πολὺ ὕδωρ, ἵνα οὕτως άποφευχθῇ άπώλεια βορικοῦ ὀξέος. Ἄλλοι συγγραφεῖς ὅπως π.χ. ὁ Kionka (12) καί ὁ Kōnig (11) οὐδεμίαν μνεῖαν περὶ προσθήκης ὕδατος ποιοῦνται. Ἐπειδὴ καί ὁ Treadwell δὲν καθορίζει τὸ ποσὸν τοῦ προσθετέου ὕδατος, ἀλλὰ συνιστᾷ τὴν άνίχνευσιν τοῦ βορικοῦ ὀξέος εἰς τὸ άλκοολικὸν άπόσταγμα, έξετελέσαμεν πρὸς έξακρίβωσιν τοῦ ζητήματος τούτου τοὺς έπομένους προσδιορισμοὺς :

ε') 4 γρ. χημικῶς καθαροῦ NaCl διελύθησαν εἰς 200 κ.έκ. ὕδατος, προσετέθησαν 10 κ.έκ. N/10 βορικοῦ ὀξέος, περιέχοντα 0,0350 γρ. B₂O₃, 1 γρ. NaOH καί 200 κ.έκ. αἰθυλικῆς άλκοόλης 96°. Τὸ ὄλον έξητιμίσθη ἐντὸς κάψης πορσελάνης μέχρι ξηροῦ, τὸ ὑπόλειμμα διελύθη εἰς ὀλίγον ὕδωρ, ὡξινίσθη με σταγόνας πυκνοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καί τὸ διάλυμα έτέθη εἰς τὴν συσκευὴν άποστάξεως τοῦ Gooch. Μετὰ τὴν άπόσταξιν τοῦ βορικοῦ ὀξέος με μεθυλικὴν άλκοόλην εὔρέθησαν ὄγκομετρικῶς 0,0346 γρ. B₂O₃, ἥτοι τὰ 98,8 % τοῦ προστεθέντος βορικοῦ ὀξέος.

ς') 4 γρ. χημικῶς καθαροῦ NaCl διελύθησαν εἰς 400 κ.έκ. ὕδατος, προσετέθησαν 15 κ.έκ. N/10 βορικοῦ ὀξέος περιέχοντα 0,0525 γρ. B₂O₃, 1 γρ. NaOH καί 200 κ.έκ. αἰθυλικῆς άλκοόλης 96°. Μετὰ τὴν έξάτμισιν μέχρι ξηροῦ εὔρέθη κατὰ τὸν ὡς άνω γενόμενον προσδιορισμὸν τοῦ βορικοῦ ὀξέος τὸ σύνολον τοῦ προστεθέντος βορικοῦ ὀξέος.

Ἐκ τῶν προσδιορισμῶν τούτων καταφαίνεται ὅτι ὅταν ὁ ὄγκος τοῦ προστιθέμενου ὕδατος εἶναι διπλάσιος τοῦ ὄγκου τοῦ άλκοολικοῦ διαλύματος, οὐδεμία

άπώλεια βορικοῦ ὀξέος έπέρχεται, ἐνῶ εἰς μικροτέραις άραιώσεις παρατηρεῖται μικρὰ μὲν, πάντως ὅμως ὑπολογίσιμος άπώλεια βορικοῦ ὀξέος.

Ἄντι τῆς άποστάξεως τοῦ άλκοολικοῦ διαλύματος προτιμῶμεν τὴν έξάτμισιν αὐτοῦ ἐντὸς κάψης, καθόσον ἡ άνάκτησις τῆς άραιᾶς άλκοόλης δι' άποστάξεως συνεπάγεται δυσχερείας έκ τῆς χρήσεως τῶν άποστακτικῶν συσκευῶν.

Εἰς τοὺς άνωτέρω προσδιορισμοὺς ε' καί ς' έλήφθη ὑπ' ὄψιν μικρὸν σφάλμα προερχόμενον κυρίως έκ μικρῶν ποσῶν βορίου προσλαμβανομένων έκ τῶν καψῶν τῆς πορσελάνης κατὰ τὴν έξάτμισιν ἰσχυρῶς άλκαλικῶν διαλυμάτων (άλκοολικῶν ἢ μὴ).

Πρὸς καθορισμὸν τοῦ σφάλματος τούτου έξετελέσαμεν τὸν έπόμενον προσδιορισμὸν :

ζ') 4 γρ. χημικῶς καθαροῦ NaCl διελύθησαν εἰς 400 κ.έκ. ὕδατος, εἰς δὲ τὸ διάλυμα προσετέθη 1 γρ. NaOH καί 200 κ.έκ. άλκοόλης 96°. Τὸ ὄλον έξητιμίσθη ἐντὸς κάψης έκ πορσελάνης μέχρι ξηροῦ. Τὸ ὑπόλειμμα παρελήφθη δι' ὕδατος, προσετέθη στάγδην πυκνὸν HCl μέχρις ὀξίνου αντιδράσεως καί τὸ προκύψαν διάλυμα μετεφέρθη εἰς τὴν άποστακτικὴν συσκευὴν τοῦ Gooch. Τὸ βορικὸν ὀξὺ άπεστάχθη με μεθυλικὴν άλκοόλην καί προσδιωρίσθη ὄγκομετρικῶς. Ἡναλώθησαν 0,15 κ.έκ. N/10 NaOH ἐπὶ πλέον τῶν απαιτούμενων διά τὸ λευκὸν πείραμα * (0,10 κ.έκ. N/10 NaOH).

Τὸ σφάλμα τούτο, άντιστοιχοῦν εἰς 0,00052 γρ. B₂O₃ ἐπὶ πλέον, εὔρέθη περίπου σταθερὸν εἰς κάψας διαφόρου προελεύσεως.

Ὅσον άφορᾷ τὸν καθ' αὐτὸ προσδιορισμὸν τοῦ βορικοῦ ὀξέος ὁ Treadwell δίδει τὴν προτίμησιν εἰς τὴν σταθμικὴν μέθοδον τῶν Rosenblatt-Gooch. Ἡ μέθοδος ὅμως αὕτη παρουσιάζει κατὰ γενικὴν ὁμολογίαν καί κατὰ τὴν ἰδίαν ἡμῶν άντίληψιν πολλὰ μειονεκτήματα, πλὴν τοῦ ὅτι άπαιτεῖ πρὸς έκτέλεσίν της πολὺ περισσότερον χρόνον τῆς ὄγκομετρικῆς. Συνέπεια τούτου εἶναι ὅτι κατὰ τὴν έφαρμογὴν τῆς σταθμικῆς μεθόδου τοῦ Gooch τὰ εὔρισκόμενα άποτελέσματα άφίστανται ἐνίοτε σημαντικῶς τῆς πραγματικότητος καί δὴ κατὰ πολλὰς μονάδας ἐπὶ τοῖς έκατὸν (13).

Ἐάν ὅμως ἡ σταθμικὴ μέθοδος τοῦ Gooch παρουσιάζει μειονεκτήματα, ἡ συσκευὴ άποστάξεως τοῦ Gooch **, δι' ἧς έπιτυγχάνεται ὁ διά μεθυλικῆς άλκοόλης διαχωρισμὸς τοῦ βορικοῦ ὀξέος ἀπὸ τῶν συμπαραμαρτούντων αλάτων παρέχει έξάιρετα άποτελέσματα.

Πρὸς έξακρίβωσιν ἐάν ἡ άπόσταξις τοῦ βορικοῦ ὀξέος έκ τῆς συσκευῆς τοῦ Gooch εἶναι τελεία ὅταν τὰ μετ' αὐτοῦ άλατα φθάνουν τὸ άνώτατον ὄριον τῶν 6 γραμμαρίων, έξετελέσαμεν τὸν έπόμενον προσδιορισμὸν :

η') 6 γρ. χημικῶς καθαροῦ NaCl διελύθησαν εἰς

*) Ἡτοι διά τὴν έρυθρὰν χρωσιν 25 κ.έκ. προσφάτως ζεσθέντος καί ψυχθέντος άπεσταγμένου ὕδατος, εἰς τὸ ὁποῖον προσετέθη 1 γρ. μαννίτου καί 1 κ.έκ. διαλύματος φαινολοφθαλείνης.

**) Ἡ συσκευὴ τοῦ Gooch κατασκευάζεται εὐκόλως διά καταλλήλου συγκολλησεως σιφωνίου τῶν 100 κ.έκ. μετὰ τῆς σφαίρας σταγονομετρικῆς χοάνης ἴσης περίπου χωρητικότητος.

30 κ.έκ. ύδατος, προσετέθησαν 10 κ.έκ. βορικού οξέος, περιέχοντα 0,0350 γρ. B_2O_3 και 4 σταγόνες 2N υδροχλωρικού οξέος. Το διάλυμα μετεφέρθη εις την συσκευήν του Goosch (χωρητικότητα 100 κ.έκ.), απεστάχθη το ύδωρ και έπηκολούθησαν τέσσαρες άποστάξεις με 10 κ.έκ. εκάστοτε μεθυλικής άλκοόλης. Μετά ταύτα προσετέθησαν 3 κ.έκ. ύδατος και 2 σταγόνες 2N υδροχλωρικού οξέος, απεστάχθησαν, και έπηκολούθησαν δύο εισέτι άποστάξεις με 10 κ.έκ. εκάστοτε μεθυλικής άλκοόλης. Κατά τον έπακολουθήσαντα όγκομετρικόν προσδιορισμόν του βορικού οξέος εις τή άποστάγματα εύρέθησαν 0,0334 γρ. B_2O_3 , ήτοι τή 95,4 % του προστεθέντος βορικού οξέος. Το ύπόλοιπον του βορικού οξέος άνευρέθη άφου τή έν τή συσκευή άλατα διελύθησαν εις ύδωρ, τή όξινισθέν διάλυμα απεστάχθη και έπηκολούθησαν δύο άποστάξεις με 10 κ.έκ. εκάστοτε μεθυλικής άλκοόλης.

Συνεπώς όρθόν είναι μετά την τετάρτην άπόσταξιν με μεθυλικήν άλκοόλην τή έν τή συσκευή άπομένοντα άλατα νά αναδιαλύωνται εις ύδωρ και ούχι άπλωδ νά προστίθενται 2-3 κ.έκ. ύδατος, ως ό Treadwell ύποδεικνύει.

Πρό τής τελικής όγκομετρήσεως του βορικού οξέος πρέπει τή έν τή διαλύματι ύπάρχον CO_2 , τή προκύψαν εκ τής διασπάσεως του άνθρακικού νατρίου ύπό του προστιθεμένου υδροχλωρικού οξέος, νά εκδιωχθή. Πρός τούτο τινές μόν των συγγραφέων συνιστούν νά γίνεται ή εκδίωξις διά βρασμού του διαλύματος έντός φιαλιδίου συνδεομένου με κατακόρυφον ψυκτήρα και ύπό ήλαττωμένην πίεσιν, άλλοι δέ δι' άπλου βρασμού του διαλύματος έντός ποτηρίου επί 1'.

Ήμείς παρατηρήσαμεν ότι διά βρασμού επί 3' 30 κ.έκ. N_{10} διαλύματος βορικού οξέος, εις τή όποία προσετέθησαν 4 σταγόνες 2N υδροχλωρικού οξέος, ούδεμία άπώλεια βορικού οξέος έπέρχεται. Συνεπώς ή διά τήν εκδίωξιν του άνθρακικού οξέος συνιστωμένη σύνδεσις του φιαλιδίου με κατακόρυφον ψυκτήρα και άντλιαν, ως δυσχεραίνουσα τήν έργασίαν δύναται νά παραλειφθή. Παρατηρήσαμεν έπίσης ότι ό βρασμός δέον νά παρατείνεται επί $1\frac{1}{2}$ ' προς τελείαν εκδίωξιν του CO_2 .

Διά τόν προσδιορισμόν του βορικού οξέος άπαιτούνται έν συνόλω 2-15 λίτρα ύδατος *, εκτελείται δέ ό προσδιορισμός ούτος κατόπιν των άνωτέρω παρατηρήσεων ως έξής :

Τή ύπό άνάλυσιν ύδωρ, τή όποίου είναι γνωστή ή περιεκτικότης εις έλεύθερον CO_2 , HCO_3^- , Ca^{++} και Mg^{++} ζυγίζεται λίτρον προς λίτρον και χύνεται εις ποτήριον Ήνας, άραιούμενον έν ανάγκη δι' άπεσταγμένου ύδατος μέχρι σκληρότητος 200 γερμ. βαθμών. Προστίθενται έν μικρή περισεεία τή ποσά του NaOH και του Na_2CO_3 τή ανακαιοούντα διά τήν καταβύθισιν του Ca και Mg και θερμαίνεται τή ποτήριον ύπό σύγχρονον άνάδευσιν σχεδόν μέχρι βρασμού. Τή προκύψαν ίζημα άφίεται νά καταπέση, διηθείται διά πτωχόδους ήθμου και πλύνεται διά προσφάτως ζεσθέν-

τος ύδατος, καταστάντος άλκαλικού δι' όλίγου Na_2CO_3 . Τή έντός εύρυχώρου κάψης πορσελάνης λαμβανόμενα διηθήματα (Α) έξατμίζονται επί του άτμολούτρου, τή δέ ίζήματα διατρυπωμένων των ήθμων μεταφέρονται διά του υδροβολέως εις ποτήριον ζέσεως και οι ήθμοι εκπλύνονται πρώτον διά θερμού άραιού υδροχλωρικού οξέος κατόπιν δέ διά θερμού ύδατος.

Εις τή ποτήριον προστίθεται υδροχλωρικόν όξύ μέχρι τελείας διαλύσεως του ίζήματος, τή ούδέτερον διάλυμα άραιούται μέχρι σκληρότητος 200 γερμ. βαθμών, θερμαίνεται σχεδόν μέχρι βρασμού και διά προσθήκης του προϋπολογισθέντος ποσού Na_2CO_3 έν μικρή περισεεία καταβυθίζονται εκ νέου τή Ca και τή Mg. Τή σχηματισθέν ίζημα διηθείται και πλύνεται διά ζέοντος ύδατος, καταστάντος άλκαλικού δι' όλίγου Na_2CO_3 .

Τή ούτω λαμβανόμενον διήθημα (ή τή εκάστοτε λαμβανόμενα διηθήματα εάν ή καταβύθισις γίνεται τμηματικώς) έξατμίζεται έντός κάψης πορσελάνης μέχρις όγκου 500 κ.έκ., διηθείται τή εκ νέου άποβληθέν άνθρακικόν μαγνήσιον και πλύνεται διά ζέοντος ύδατος άσθενώς άλκαλικού δι' Na_2CO_3 . Τή διήθημα προστίθεται εις τήν κάψαν έν τή όποία έξατμίζονται τή διηθήματα (Α), συνεχίζεται δέ ή έξατμισις μέχρις ού άρχισή ή άποβολή άλάτων.

Εις τήν κάψαν προστίθεται νύν στάγδην πυκνόν HCl ύπό σύγχρονον άνάδευσιν δι' ύπέρου πορσελάνης μέχρις όξίνου άντιδράσεως, είτα δέ αιθυλική άλκοόλη * τριπλασία κατ' όγκον του ύπάρχοντος διαλύματος. Οι άποβληθέντες κρύσταλλοι συντριβονται επί ήμίσειαν ώραν διά του ύπέρου, διηθούνται και πλύνονται κατ' επανάληψιν δι' αιθυλικής άλκοόλης.

Τή άλκοολικόν διήθημα άραιούται διά διπλασίον όγκου ύδατος, καθίσταται ισχυρώς άλκαλικόν τή προσθήκη 1 γρ. NaOH και έξατμίζεται έντός κάψης πορσελάνης, μέχρις ού άρχισή ή άποβολή άλάτων. Ή όξινισις του περιεχομένου τής κάψης με πυκνόν υδροχλωρικόν όξύ, ή κατεργασία με άλκοόλην και ή έξατμισις των άραιωθέντων και άλκαλικών καταστάντων άλκοολικών διηθημάτων επαναλαμβάνεται ως άνωτέρω μέχρις ού τή έν διαλύσει παραμένοντα άλατα δέν υπερβαίνωσι τή 4-5 γραμμάρια. Τή ισχυρώς άλκαλικόν διάλυμα τούτων μεταφέρεται εις κάψαν λευκοχρύσου, έξατμίζεται επί του άτμολούτρου, τή δέ άπομένοντα άλατα άφου ξηρανθούν εις τή πυριατήριον μέχρις 150° πυρούνται έλαφρώς προς άποσύνθεσιν των όργανικών ουσιών. Τή περιεχόμενον τής κάψης παραλαμβάνεται διά ζέοντος ύδατος, διηθούνται τή άδιάλυτα, τή δέ διήθημα όξινίζεται προστιθεμένου στάγδην υδροχλωρικού οξέος 1:1 και μεταφέρεται εις τήν άποστακτικήν συσκευήν του Goosch, ή όποία, λόγω του ταπεινού σημείου ζέσεως του βορικού μεθυλεστερος, συνδέεται με ψυκτήρα μήκους τουλάχιστον 60 εκατοστομέτρων **.

*) Καθαρά αιθυλική άλκοόλη του έμπορίου άποστάζεται άφου προηγουμένως καταστή άσθενώς άλκαλική, τή προσθήκη τριμμάτων NaOH.

*) Ή συνολική περιεκτικότης τούτων εις B_2O_3 δέν πρέπει νά είναι μικρότερα των 0,035 γρ. ούδε μεγαλύτερα των 0,2 γρ.

**) Πρός μείζονα ασφάλειαν τή έξ έλαστικού πώμα, δι' ού ή κωνική φιάλη ή χρησιμεύουσα ως ύποδοχέας συνδέεται μετά του ψυκτήρος, δέν φέρει έγκοπήν, ως έν τή συγγραμμάτι του Tread-

Μετά την απόσταξιν του ύδατος έπακολουθούν κατά τὰ γνωστά τέσσαρες απόσταξεις με 10 κ.έκ. εκάστοτε απόλυτου μεθυλικής αλκοόλης έστερημένης άκετόνης. Τά έν τή απόστακτική συσκευή άλατα διαλύονται εις όλίγον θερμόν ύδωρ, προστίθενται 2-3 σταγόνες άραιου (2N) ύδροχλωρικού όξέος και έπακολουθεϊ απόσταξις του ύδατος και ειτα δύο εισέτι απόσταξεις με 10 κ.έκ. εκάστοτε μεθυλικής αλκοόλης.

Εις τὰ απόσταγματα, συλλεγέντα έντός κωνικής φιάλης, προστίθενται 4 σταγόνες διαλύματος παρανιτροφαινόλης* ειτα δέ πρός έξουδετέρωσιν του έλευθέρου ύδροχλωρικού όξέος στάγδην $N/2$ NaOH μέχρις άσθενώς κιτρίνης χρώσεως. Μετά ταύτα προστίθεται 1 κ.έκ. διαλύματος φαινολοφθαλείνης** και εκ προχοϊδος $N/10$ NaOH μέχρις έρυθρωπής χροιάς. Τά αναλωθέντα κ.έκ. $N/10$ NaOH ίσοϋνται περίπου πρός τὸ ήμισυ τῶν ὄσων θά αναλωθῶσι κατά τήν τελικήν όγκομέτρησιν του βορικού όξέος. Έκ τής προχοϊδος προστίθεται νϋν εις τὸ διάλυμα διπλάσιος άριθμὸς κ.έκ. $N/10$ NaOH τῶν αναλωθέντων διά τήν μετάβασιν από του κιτρίνου χρώματος τής παρανιτροφαινόλης μέχρι του έρυθρωποῦ τής φαινολοφθαλείνης, τὸ διάλυμα μεταφέρεται εις κάψαν και έξα τμιζεται επί του άτμολούτρου εις χαμηλήν θερμοκρασίαν, ὡστε νά άποφευχθῆ βρασμός τής μεθυλικής αλκοόλης. Όταν εκ του έν τή κάψη διαλύματος άπομείνουν 8-10 κ.έκ. μεταφέρεται τούτο εις ποτήριον ζέσεως 100 κ.έκ. και εκπλύνεται ή κάψα διά θερμόν ύδατος εις τρόπον ὡστε ὁ ὄγκος του διαλύματος έν τῷ ποτηρίῳ νά φθάσῃ τὰ 25 κ.έκ.

Εις τὸ διάλυμα προστίθεται νϋν στάγδην τόσον ύδροχλωρικόν όξϋ (1 ὄγκος πυκνοῦ HCl+2 ὄγκοι ύδατος) ὄσον ακριβῶς άπαιτεϊται ὄπως τὸ έρυθρόν χρώμα τής φαινολοφθαλείνης και τὸ κίτρινον τής παρανιτροφαινόλης έξαφανισθοϋν άλληλοδιαδόχως, κατόπιν δέ θερμαίνεται τὸ διάλυμα μέχρι βρασμοῦ και διατηρεϊται ήπιος βρασμός υπό συνεχή ανάδευσιν επί 1 1/2'.

Ακολουθως ψύχεται τὸ ποτήριον και προστίθεται στάγδην $N/2$ NaOH μέχρις οῦ αναφανῆ τὸ κίτρινον χρώμα τής παρανιτροφαινόλης. Έπαναφέρεται τὸ διάλυμα εις τήν ὄξινον αντίδρασιν με $N/10$ HCl και κατόπιν προστίθεται $N/10$ NaOH μέχρις άσθενώς κιτρίνης χρώσεως. Εις τὸ οὔτως έξουδετερωθέν διάλυμα προστίθεται 1 γρ. μαννίτου*** και όγκομετρεϊ

weil εικονίζεται, αλλά δευτέραν μικρὰς διαμέτρου ὀπὴν, δι' ής ή κωνική φιάλη συνδέεται, τή μεσολαβήσει σωληνίσκου, με ύσειδη σωλήνα περιέχοντα ὄλιγον ύδωρ. Τὸ ύδωρ τούτο μετά τὸ πέρας τής απόσταξεως προστίθεται εις τὸ έν τή κωνική φιάλη απόσταγμα.

*) Έν γραμμάριον παρανιτροφαινόλης διαλύεται εις 75 κ.έκ. οῦδετέρας αιθυλικής αλκοόλης και άραιούται τὸ διάλυμα μέχρις 100 κ.έκ. δι' ύδατος.

**) Έν γραμμάριον φαινολοφθαλείνης διαλύεται εις 100 κ.έκ. οῦδετέρας αιθυλικής αλκοόλης και τὸ διάλυμα άραιούται μέχρι 200 κ.έκ. δι' ύδατος.

***) Αντι του μαννίτου και τής γλυκερίνης προέτεινεν ὁ G. van B. Gilmour τήν χρῆσιν ιμβερτοσακχάρου (Zeitschr. für anal. Chemie 68, 118 (1926)), τὸ ὄποιον παρασκευάζει ὡς έξής :

Εις 80 κ.έκ. άπεσταγμ. ύδατος προστίθενται 254 γρ. κοκκώδους ζακχάρους και τὸ διάλυμα βράζεται επί τινα λεπτά μέχρι διαυγάσεως. Απομακρύνεται τὸ διάλυμα εκ τής πυρὰς, προστίθενται

ταί τὸ βορικόν όξϋ με $N/10$ NaOH μέχρις έμφανίσεως έρυθρὰς χροιάς. Προστίθεται 1 άκόμη γραμμάριον μαννίτου και έν ή χροιά έξαφανισθῆ, συνεχίζεται ή όγκομέτρησις μέχρις οῦ έμφανισθῆ αὔτη εκ νέου και παραμείνη και μετά τήν προσθήκην μικρὰς ἔτι ποσότητος μαννίτου.

Η τιτλοδότησις του $N/10$ NaOH εκτελεϊται κατά τὸν αὐτὸν ακριβῶς τρόπον διά $N/10$ βορικού όξέος, παρασκευαζομένου ὡς έξής : Χημικῶς καθαρὸν βορικόν όξϋ τήκεται έντός καψιδίου εκ λευκοχρῶσου, τὸ δέ εκ B_2O_3 συνιστάμενον τήγμα ψύχεται ταχέως, θρυμματίζεται και τίθεται έντός φιαλιδίου με έσμυρισμένον πῶμα. Έκ τούτου 1,75 γρ. διαλύονται έντός θερμοῦ προσφάτως ζεσθέντος ύδατος, τὸ δέ διάλυμα άφοῦ ψυχθῆ άραιούται εις 500 κ.έκ. Τὸ προκϋπτον διάλυμα ειναί $N/10$, ήτοι παρουσία μαννίτου ή γλυκερίνης 1 κ.έκ. του διαλύματος τούτου, με φαινολοφθαλείνην ὡς δείκτην, έξουδετεροῦται υπό ένός κ.έκ. $N/10$ NaOH.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1). Zeitschr. für analyt. Chemie 26, 18 (1887).
- 2). Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1886 - 1887 p. 167 και Zeitschr. für analyt. Chemie 26, 364 (1887).
- 3). Nordisk farmaceutisk, Tidskrift S. 213 (1895), έπίσης Zeitschr. für Nahrungsmittel IX, 389 και Zeitschr. für angew. Chemie 1897 S. 5.
- 4). Zeitschr. für angew. Chemie 9, 549 (1896).
- 5). Zeitschr. für anorg. Chemie 33, 353 (1903).
- 6). Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 807 (1906).
- 7). Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 1684 (1908).
- 8). Μ. Περτέση, Περί του προσδιορισμοῦ του ιωδίου, βρωμίου και λιθίου εις μεταλλικά ύδατα. Αθήναι 1935.
- 9). F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie (II Band). Elfte Auflage (1937).
- 10). H. Funk und H. Winter, Über die quantitative Bestimmung der Borsäure bei Gegenwart von Aluminium-(Eisen-Chrom-) Salzen. Zeitschr. für anorg. und allgem. Chemie 142, 257 (1925).
- 11). J. König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel 1918, Band III S. 679.
- 12). H. Kionka, Untersuchung und Wertbestimmung von Mineralwässern und Mineralquellen, 1928.
- 13). W. Strecker und E. Kannappel, Über die Bestimmung der Borsäure. Zeitschr. für analyt. Chemie 61, 378 (1922).

ZUSAMMENFASSUNG

1) Es wurde festgestellt dass bei der Abscheidung der alkalischen Erden des Wassers mit Natriumkar-

ταχέως 2 κ.έκ. 3N H_2SO_4 και μετά ανάδευσιν 1/2 λεπτοῦ 120 κ.έκ. άπεστ. ύδατος, εις τὰ ὄποια προσετέθησαν προηγουμένως 2 κ.έκ. 3N NaOH. Τὸ ὄλον αναδεύεται επ' ὄλιγον και ψύχεται. Τὸ προκϋσαν διάλυμα ὄγκου 360 κ.έκ. περίπου ειναί οῦδέτερον και σχεδόν άχρουν, περιέχει δέ 55 0/0 περίπου ιμβερτοσακχαρον. 3-4 κ.έκ. αὐτοῦ άρκοϋν διά τήν όγκομέτρησιν 10 κ.έκ. $N/10$ βορικού όξέος.

bonat, ein Teil der Borsäure mitgerissen wird, und dass die Menge der mitgerissenen Borsäure mit der Konzentration derselben wächst. Bei Analysen von Solquellen ist deshalb eine Verdünnung des Wassers bis zu einer Härte von meistens 200 deutschen Grad nötig und ausserdem eine doppelte Fällung der alkalischen Erden.

2) Bei der Behandlung der Salze der Alkalien mit Alkohol, wenn diese als eine feuchte salinische Masse abgeschieden sind, ist nicht möglich die ganze Menge der Borsäure zu extrahieren.

3) Um einen Verlust an Borsäure bei der Destillation der alkoholischen, stark alkalisch reagierenden Extrakte zu vermeiden, muss man diese mindestens mit der doppelten Menge destillierten Wassers verdünnen.

4) Wenn die Menge der Alkalisalzen in dem Destillationgefäss von Gooch die grösste erlaubte Menge erreicht, genügt es nicht nach 4 Destillationen mit Methylalkohol nur 2-3 c.cm. Wasser zuzufügen, sondern man soll die Salze wieder im Wasser lösen, um nach der Destillation des Wassers und nach 2 weiteren Destillationen mit Methylalkohol, die ganze Menge der Borsäure destillieren zu können.

5) Zur Bestimmung der Borsäure ist wegen der Nachteile der gravimetrischen Methode von Gooch, die volumetrische vorzuziehen, nach erfolgter Destillation der Borsäure mit Methylalkohol.

(Chemisches Laboratorium der Griechischen Geologischen Landesanstalt).

Ἐκ τοῦ Χημικοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Γεωλογικῆς Ὑπηρεσίας τῆς Ἑλλάδος.

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ ΠΥΡΙΤΑΡΓΙΛΙΩΝ

METHODE D'ANALYSE RATIONNELLE D'ARGILES ET SILICATES

Par RENÉ A. DARRIGO

Υπό ΡΕΝΟΥ Α. ΔΑΡΡΙΓΟΥ

Άνεκoinώθη υπό τοῦ συγγραφέως κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 11ης Ἀπριλίου 1938.

Γενικά. Αἱ μέθοδοι χημικοῦ διαχωρισμοῦ πυριταργιλικῶν πετρωμάτων, εἰς καολινίτην, ἄστριον καὶ πυριτικὸν ὀξύ, ἀποσκοποῦν ἐν τῇ πυροχημικῇ βιομηχανίᾳ τὴν γνωμοδότησιν ἐπὶ τῆς πλαστικῆς ἱκανότητος, τοῦ σημείου ἐξυαλώσεως καὶ τοῦ ἀριθμοῦ μείξεως τοῦ ἐν λόγῳ πυριταργιλίου.

Ὁ διαχωρισμὸς στηρίζεται ἐπὶ τῆς διαλυτότητος τοῦ καολινίτου ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) εἰς τὸ θεϊκὸν ὀξύ, παραμένοντος ἀδιαλύτου τοῦ ἀστρίου ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) καὶ τοῦ πυριτικοῦ ὀξέος (SiO_2), προσδιοριζομένων κατόπιν δι' ὑδροφθορίου, καὶ τῆς ἀναλυτικῆς τιμῆς τῶν ἐμπεριεχομένων ἀλκαλίων.

Περιγραφή μεθόδου. Δύο γραμμάρια καλῶς λειοτριβήσεως οὐσίας προξηρανθείσης εἰς 120° βράζονται ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν μετὰ 40 κ.έκ. πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος (εἶδ. β. 1,19) καὶ ἴσων κ.έκ. ἀπεσταγμένου ὕδατος· μεθ' ὃ διηθοῦνται καὶ πλύνονται μέχρις ἀρνητικῆς ἀντιδράσεως χλωρίου, τὸ δὲ στερεὸν ὑπόλειμμα (Α) ξηραίνεται εἰς 110° .

Τὸ ὑδροχλωρικὸν διήθημα φέρεται μέχρι ξηροῦ, παραλαμβάνεται μεθ' ὕδατος διηθεῖται καὶ προσδιορίζεται ὡς γνωστὸν δι' ὀξυκινολίνης ἢ ἀμμωνίας τὸ ἀργίλιον, τοῦ στερεοῦ ὑπολείμματος πυρακτουμένου καὶ ζυγίζομένου ὡς πυριτικοῦ ὀξέος. Σημειωτέον ὅτι ἐὰν εἰς τὸ πρὸς ἀνάλυσιν πυριταργίλιον συνυπάρχωσιν ἀνθρακικὰ ἄλατα, ταῦτα δεόν νὰ προσδιορισθῶσι προκαταβολικῶς, ἵνα μὴ συνυπολογισθῶσιν ὡς ἄλλοφάναι.

1 γραμμάριον τοῦ ξηρανθέντος στερεοῦ ὑπολείμματος (Α) φέρεται ἐντὸς κάψης ἐκ πλατίνης μετὰ 15 κ.έκ. πυκνοῦ θεϊκοῦ ὀξέος, καλύπτεται δι' ὕαλου ὠρολογίου καὶ ἐξαχνίζεται δι' ἰσχυρᾶς θερμάνσεως ἐπὶ ἀμμολούτρου ἐπὶ ὥραν ἀκόμη, μετὰ τὴν ἔναρξιν ἀναπτύξεως ἀτμῶν τριοξειδίου τοῦ θείου. Κατόπιν φέρεται ἐπὶ ἀμμολούτρου καὶ προστίθενται μετὰ προσοχῆς 10 κ.έκ. ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος. Μετὰ ἡμίωρον μεταφέρεται τὸ ὑγρὸν μετὰ τοῦ ἀδιαλύτου ὑπολείμματος ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως, ἀραιοῦται μέχρι 200 κ.έκ. μεθ' ὕδατος, διηθεῖται ἐντὸς ὀγκομετρικῆς φιάλης τοῦ λίτρου καὶ πλύνεται ἐπιμελῶς διὰ θερμοῦ ὕδατος μέχρις ἀρνητικῆς θεϊκῆς καὶ χλωριούχου ἀντιδράσεως.

Εἰς 100 κ.έκ. ἐκ τοῦ διαλύματος τῆς ὀγκομετρικῆς φιάλης προσδιορίζεται κατὰ τὰς μεθόδους ὀξυκινολίνης ἢ ἀμμωνίας τὸ ἀργίλιον, τοῦτο δὲ ἐπὶ τὸν συντελεστὴν 1,1783 μᾶς δίδει τὸ πυριτικὸν ὀξύ τοῦ καολινίτου τοῦ διασπασθέντος διὰ τοῦ θεϊκοῦ ὀξέος.

Ἐὰν ἡ τιμὴ τοῦ ἀργιλίου πολλαπλασιασθῇ ἐπὶ τὸν συντελεστὴν 0,3532, εὐρίσκεται τὸ κρυσταλλικὸν ὕδωρ καὶ ἐὰν ἐπὶ τὸν συντελεστὴν 2,5315, ὁ ὀλικὸς καολινίτης.

Τὸ στερεὸν ὑπόλειμμα ἐμπεριέχει τὸν ἄστριον, τὸν χαλαζίαν ὡς καὶ τὸ πυριτικὸν ὀξύ τοῦ διασπασθέντος καολινίτου.

Τοῦτο φέρεται μετὰ τοῦ ἡθμοῦ ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πλατίνης, πυροῦται, ζυγίζεται καὶ τὸ εὑρισκόμενον βᾶρος (X) μείον ἄστριος σὺν πυριτικὸν ὀξύ τοῦ καολινίτου, μᾶς δίδει τὸν ἐμπεριεχόμενον χαλαζίαν.

Μετὰ τὴν ζύγισιν, τὸ στερεὸν ὑπόλειμμα διαβρέχεται δι' ὀλίγου ὕδατος, προστίθεται ἡμισυ κ.έκ. πυκνοῦ θεϊκοῦ ὀξέος καὶ 5 κ.έκ. ὑδροφθορικοῦ ὀξέος καὶ θερμαίνεται ἐπὶ ἀμμολούτρου μέχρις ἀναπτύξεως ἀτμοῦ τριοξειδίου τοῦ θείου. Ἡ ἐξάτμισις μετὰ προσθήκην νέου κ.έκ. ὑδροφθορίου ἐπαναλαμβάνεται δὶς, μεθ' ὃ τὸ ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα παραλαμβάνεται μετὰ μερικῶν κ.έκ. θεϊκοῦ ὀξέος, θερμαίνεται ἐπὶ δεκάλεπτον καὶ ἀφίεται πρὸς ψύξιν. Μεθ' ὃ διηθεῖται τὸ τυχὸν ἐμπεριεχόμενον θεϊκὸν βᾶριον, ἐν τῷ διηθηματι δὲ προσδιορίζεται τὸ ἀργίλιον κατὰ τὰς γνωστὰς μεθόδους. Ἡ εὑρεθεῖσα ποσότης πολλαπλασιαζομένη ἐπὶ τὸν συντελεστὴν 5,4590 μᾶς δίδει τὸν ἄστριον. Ἡ τιμὴ τοῦ ἀστρίου ἀφαιρουμένη, μετὰ τῆς ὑπολογισθείσης τιμῆς τοῦ πυριτικοῦ ὀξέος, τοῦ καολινίτου, μᾶς δίδει τὴν περιεκτικότητα εἰς χαλαζίαν.

Παραβολὴ πρὸς τὰς ἄλλας μεθόδους. Κατὰ τὰς ὑπάρχουσας ἤδη μεθόδους διαχωρισμοῦ πυριταργιλικῶν κατὰ Seger, Bollenbach, Berdel, Kreiling διαλύεται τὸ διὰ θεϊκοῦ ὀξέος διασπασθὲν πυριτικὸν ὀξύ τοῦ καολινίτου διὰ διαλυμάτων 4-7% καυστικοῦ καλίου, νατρίου ἢ σόδας συνυπολογιζομένου κατόπιν ἀστρίου καὶ χαλαζίου ὡς ἀδιαλύτων.

Οἱ ἄνω ἀναλύται στηρίζονται ἐπὶ τοῦ δεδομένου ὅτι διάλυμα καυστικῶν ἀλκαλίων ἢ σόδας δὲν προσβάλλει τὸν ἄστριον καὶ τὸν χαλαζίαν.

Ἔργασίαι τῶν Lunge καὶ Millberg ἐπὶ τοῦ χωρισμοῦ τοῦ διαλυτοῦ πυριτικοῦ ὀξέος ἐκ τοῦ χαλαζίου ἀπέδειξαν ὅμως ἐντελῶς τὸ ἐναντίον, ἰδίως ὅταν ὁ χαλαζίας εὐρίσκεται ἐν λεπτοτάτῃ μορφῇ ὡς ἐν ταῖς ἀνωτέρω μεθόδοις.

Σειρὰ πειραμάτων ἐκτελεσθέντων παρ' ἡμῶν διὰ τὴν προσβολὴν τοῦ χαλαζίου μετὰ διαλυμάτων καυστικῶν ἀλκαλίων μᾶς ἀποδεικνύουν τὴν προσβολὴν

ΠΙΝΑΞ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Δείγματα ξένα* (διὰ συντήξεως και γενικής αναλύσεως)

	1	2	3	4	5	6	7
*Αριθ. δείγματος							
Πυριτικών οξέω	46,27	46,69	45,34	65,18	63,82	99,41	98,71
*Οξειδ. *Αργιλίου	39,36	38,98	38,86	18,15	18,63	0,23	1,08
*Αλκάλια	0,21	0,27	0,23	15,33	11,43	—	—

Δείγματα ξένα* (διὰ της ήμετέρας μεθόδου)

	1	2	3	4	5	6	7
*Αριθ. δείγματος							
Πυριτικών οξέω	45,05	46,51	45,30	65,29	63,70	99,45	98,70
*Οξειδ. *Αργιλίου	39,27	38,49	38,75	18,30	18,56	0,20	1,10
*Αλκάλια	0,20	0,26	0,24	15,35	11,40	—	—

Δείγματα ελληνικά** (διὰ συντήξεως και γενικής αναλύσεως)

	8	9	10	11	12	13	14
*Αριθ. δείγματος							
Πυριτικών οξέω	47,35	48,92	51,48	57,74	69,10	74,64	93,33
*Οξειδ. *Αργιλίου	40,61	36,18	39,64	27,35	18,05	14,49	1,05
*Αλκάλια	0,67	1,77	0,75	0,89	0,15	7,13	—

Δείγματα ελληνικά** (διὰ της ήμετέρας μεθόδου)

	8	9	10	11	12	13	14
*Αριθ. δείγματος							
Πυριτικών οξέω	47,40	43,80	51,19	57,70	69,27	74,37	93,39
*Οξειδ. *Αργιλίου	40,73	35,03	30,60	27,20	17,95	14,35	1,00
*Αλκάλια	0,65	1,85	0,77	0,80	0,11	7,19	—

* Οι ξένοι καολίνοι, άστριοι και πυριταργίλια γενικώς (άριθμ. δείγματος 1-7) είναι τών κάτωθι εταιριών : 1) Zettlitzer Kaolin Werke A. G. 2) Karlsbader Kaolin Industrie A. G. 3) Sächsische Elektro-osmose G. m. b. H. 4) Norw. Feldspat-Franz Mandt A. G. 5) Norw. Feldspat No B Franz Mandt A. G. 6) Norw. Quarz Franz Mandt A. G. 7) Hohenbockauer Sand.

** Τα ελληνικά πυριταργίλια (άριθμ. δείγματος 8-14) είναι της Άγγειοπλαστικής Έταιρείας «Κεραμεικός» Νέον Φάληρον : 8) Καολίνης άριθ. 40. 9) Καολίνης άριθ. 32. 10) Καολίνης άριθ. 30. 11) Άργιλος άριθ. 27. 12) Άργιλος άριθ. 16. 13) Άργιλος άριθ. 13. 14) Άργιλος άριθ. 3.

τούτου εξαρτωμένην έκ του μεγέθους του κόκκου, της διαρκείας της επίδρασεως, της περιεκτικότητας τών διαλυμάτων και της θερμοκρασίας εις ήν έπιτελείται ή αντίδρασις.

Ούτως ή άποψις τών Lunge και Millberg να γίνεται ή αντίδρασις επί λίαν χονδροκόκκου ούσιας, ούτως ώστε να μη προσβάλλεται παρά μόνον τó διαλυτόν πυριτικόν οξύ, ελάχιστα δέ ó χαλαζίας, είναι άνεφάρμοστος λόγω της έξαιρετικης λεπτότητος της πρòς άνάλυσιν ύλης και της μεγαλυτέρας τοιαύτης ήτις έπέρχεται δια της επίδρασεως του H₂SO₄.

Πρòς τόν σκοπόν τουτόν εν τή ήμετέρα μεθόδω δέν διαλύομεν τó διασπασθέν πυριτικόν οξύ, αλλά πυροϋμεν και ζυγίζομεν αυτό μετά του άστρίου και χαλαζίου, αφαιροϋντες την αναλυτικήν του τιμήν μετά τόν ύπολογισμόν του έκ του άργιλίου, οστινος ή μέθοδος τυγχάνει ακριβεστάτη.

*Όσον άφορῶ τόν άστριον, ύπολογίζομεν τουτόν

άμέσως έκ του άργιλίου του μετά την επίδρασιν του ύδροφθορίου, διότι δια του τρόπου τούτου έπιτελείται ταχύτερον και ακριβέστερον, του ύπολογισμού έκ τών άλκαλίων όντος εν πρώτοις μακροχρόνου, άπαιτούντος δέ κάπως ειδικευμένον αναλυτήν.

Σημειοϋμεν άκόμη ότι εις τás ύπολειπόμενα κ.έκ. έκ της όγκομετρικης φιάλης του ένός λίτρου δυνάμεθα κατά τás γνωστές πλέον μεθόδους να έξακολουθήσωμεν την άνάλυσιν άνιχνεύοντες σίδηρον, άσβέστιον, μαγνήσιον και άλκάλια, έξ ών είναι δυνατόν να ύπολογισθῆ και ή μικρά έξ άλλου ποσότης εις μουσκοβίτην (K₂O 3Al₂O₃.6SiO₂.2H₂O).

Παραθέτομεν άνωτέρω πρòς σύγκρισιν αναλυτικás τιμάς εύρεθείσας δια συντήξεως και γενικης αναλύσεως ως και δια της ήμετέρας μεθόδου τών καλυτέρων ξένων και τών κυριωτέρων ελληνικών πυριταργιλίων εις τás ενδιαφερούσας ήμάς τιμάς άλκαλίων, όξειδίου άργιλίου και πυριτικού όξέος.

RÉSUMÉ

Par cette méthode, on obtient la séparation rapide d'argiles, en Feldspath, Kaolin et Quartz, ainsi que du Kaolin total (Argile: $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$) des Argilles Allophanoides, du moment que les secondes soumises à l'action de l'acide chlorhydrique ($D = 1,19$) sont entièrement solubles.

D'après les méthodes de Seger, Berdel, Bollenbach, Kreiling e.t.c. on dissout la silice disloquée du Kaolin décomposé par l'acide sulfurique chaud, en opérant avec des solutions caustiques de 47 % de potasse ou de sodium, se basant sur la supposition que les hydrates caustiques n'attaquent pas le Feldspath et le Quartz.

Les études de Lunge et Millberg sur la séparation de la silice soluble et du Quartz, montrèrent tout à fait le contraire; surtout quand le Quartz se trouve finement broyé et pulvérisé comme dans le cas d'une analyse rationnelle.

Plusieurs expérimentations de l'auteur, sur l'attaque du Quartz par les solutions caustiques, vérifièrent sa dissolution, laquelle dépend de la grandeur des molécules, la durée de l'influence, la densité des solutions caustiques et la température à laquelle ont lieu les réactions.

Un point de vue scientifique de Lunge et Millberg, d'opérer sur des substances non finement broyées pour que l'attaque se limite sur la silice soluble et n'avance pas trop à la dissolution du Quartz, est inapplicable par suite de l'extrême pulvérisation de la matière à analyser qui augmente encore par l'influence de l'acide sulfurique chaud.

Pour les cas si haut, on n'attaque pas dans cette méthode la silice disloquée du Kaolin par les solutions alcalines, mais on évapore à sec, on chauffe au rouge et on pèse la silice avec le Quartz et le Feldspath. On trouve le poids de la silice disloquée du Kaolin par le poids de l'alumine, la précipitation de laquelle par l'ammoniaque ou la 8-oxychinoline est absolument exacte.

On obtient plus simplement le Feldspath par le poids de son alumine que par les alcalins (méthode difficile et lente) après l'attaque de l'acide fluorhydrique et le Quartz par soustraction. On peut aussi vérifier les quantités de Muskovite par les alcalins, après la précipitation d'alumine du Caoline disloqué, dans la liqueur qui par suite d'analyse contient la chaux, la magnésie e.t.c.

(Laboratoire de Recherches Chimiques de la Société «Kerameikos» Usines de Faïences fines. Nouveau Phalère).

Ἐκ τοῦ Χημικοῦ Ἐργαστηρίου τοῦ Ἐργοστασίου τῆς Ἀγγειοπλαστικῆς Ἐταιρείας «Κεραμικός».

Ο ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΓΛΟΙΙΝΗΣ ΕΝ ΤΩ ΑΛΕΥΡΩ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΣ ΔΙΑΤΥΠΩΣΕΩΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΑΥΤΗΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΩΝ

DAS AUSWASCHEN DES KLEBERS IM MEHL UND ART DER BEZEICHNUNG SEINER PHYSIKALISCHEN BESCHAFFENHEIT

Von G. KOULLIAS und A. STASSINOPOULOS

Υπό Γ. ΚΟΥΛΛΙΑ και Α. ΣΤΑΣΙΝΟΠΟΥΛΟΥ

Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Στεφανοῦρη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 11ης Ἀπριλίου 1938.

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς γλοιίνης τῶν ἀλεύρων, ὅσον ἀπλοῦς καὶ ἂν εἶναι ἐν τῇ ἐκτελέσει αὐτοῦ, τόσον τὰ ἀποτελέσματα τῶν διαφόρων ἀναλυτῶν δίστανται ἀλλήλων. Τοῦτο δέον ν' ἀποδοθῇ, τὸ μὲν εἰς τὸν διάφορον τρόπον, ὃν ἕκαστος κατὰ τὴν ἐκπλυσιν τῆς γλοιίνης χρησιμοποιεῖ, τὸ δὲ εἰς τοὺς ὑπηρερχομένους ἀναποφεύκτους παράγοντας, ὡς λ.χ. εἶναι ἡ διάφορος σκληρότης καὶ ἡ θερμοκρασία τοῦ χρησιμοποιουμένου ὕδατος, ἡ τραχύτης τῆς παλάμης τῶν χειρῶν, ὡς καὶ ἡ διάφορος πίεσις πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἐντὸς τῆς γλοιίνης πλεονάζοντος ὕδατος*. Συνέπεια τῶν ἄνω ἐκτεθέντων εἶναι, ὅτι ἡ διαφορὰ ἐξαγομῶν εἶναι δυνατόν νὰ φθάσῃ καὶ μέχρι 3 % ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ δείγματος ἀλεύρων ἐξετασθέντος ὑπὸ διαφόρων ἐργαστηρίων. Πρὸς ἄρσιν τῆς ἀνωμαλίας ταύτης, ἥτις γίνεται πρόξενος πολλάκις δυσαρῆστων συνεπειῶν δι' ἐκείνους ἰδίως, οἵτινες εἶναι ἐντεταλμένοι μὲ τὴν παρακολούθησιν τῶν κυλινδρῶν, προέβημεν εἰς τὴν συστηματικοποίησιν τῆς μεθόδου προσδιορισμοῦ τῆς γλοιίνης εἰς τὰ ἄλευρα, διὰ τῆς ὁποίας ἐπιτυγχάνεται μὲ μεγάλην προσέγγισιν ὁ ἐνιαῖος καθορισμὸς τοῦ συστατικοῦ τούτου.

Ἡ ἐκτέλεσις τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς γλοιίνης. Τὰ 33,33 γρ. τοῦ ἀλεύρου ἀναμειγνύονται καλῶς κατὰ τὸν γνωστὸν τρόπον μετὰ 17 κ.έκ. πηγαίου ὕδατος. Μετὰ τὴν παραμονὴν τῆς μάζης ἐπὶ 10 15' (προκειμένου ὁμοῦς περὶ σίτου ἀλεθομένου διὰ τῶν χειροκινήτων μύλων τῶν ἐργαστηρίων ἀφίεται αὕτη ἀπὸ 20-30', ἀναλόγως τῆς λεπτότητος μεθ' ἧς ἠλέσθη ὁ σίτος) μαλάσσεται αὕτη ὑπὸ τὴν βρύσην** ἀρχικῶς μὲ ὕδωρ πίπτον στάγδην (τόσον ὥστε νὰ μετρῶνται αἱ σταγόνες) καὶ ἐπὶ 5' τῆς ὥρας· εἶτα ἀφίνομεν τὸ ὕδωρ νὰ ρέῃ ὑπὸ πάχος ροῆς 2 χλστμ. περίπου, ὑπὸ συνεχῆ μάλαξιν τῆς μάζης ἐντὸς τῆς μιᾶς χειρὸς μέχρις ὅτου τὸ ὕδωρ τῆς πλύσεως ρέῃ διαυγές. Τοῦτο εἶναι τὸ πρῶτον στάδιον τῆς ἐκπλύσεως. Ἐξακολουθοῦμεν τὴν πλύσιν μαλάσσοντες τὴν μᾶζαν καὶ τρί-

βοντες ἤδη ταύτην μεταξὺ τῶν παλαμῶν τῶν δύο χειρῶν, συμπιέζοντες συγχρόνως αὐτὴν ἀνά ἡμισυ λεπτόν περίπου ἐντὸς τῆς παλάμης πάντοτε πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἐκάστοτε ἐντὸς αὐτῆς συγκρατουμένου ὕδατος.

Τὴν ἐργασίαν ταύτην ἐκτελοῦμεν μέχρις ὅτου τὸ ὕδωρ τῆς πλύσεως ρέῃ πάλιν διαυγές, ὅποτε θεωρεῖται λήξαν καὶ τὸ δεύτερον στάδιον τῆς ἐκπλύσεως. Κατὰ τὸ τρίτον στάδιον προβαίνομεν εἰς τὴν ἀπομάκρυνσιν ὑπολειμμάτων τοῦ ἀμύλου εὐρισκομένων ἀκόμη ἐντὸς στιβάδων τινῶν τῆς ἀποχωρισθείσης πλέον γλοιίνης ἅτινα κατὰ τοὺς ἄνω τρόπους δὲν ἀπεχωρίσθησαν εἰσέτι. Πρὸς τοῦτο ἀρκεῖ νὰ συνεχίσωμεν τὴν ἐργασίαν, ἣν ἐκτελοῦμεν εἰς τὸ δεύτερον στάδιον δι' ἀφθονωτέρου ὁμοῦς ὕδατος διανοίγοντες τὴν ἐκάστοτε σχηματιζομένην δίκην ἄσκοῦ γλοιίνην καὶ ἀφίνοντες νὰ ρεύσῃ ὕδωρ ἐντὸς αὐτῆς. Τὸ ὕδωρ τῆς πλύσεως θολοῦται ἀμέσως. Ἀναστρέφομεν εἶτα τὸν ἄσκον καὶ συνεχίζομεν κατὰ τὸν ἴδιον ἐκάστοτε τρόπον τὴν πλύσιν μέχρις ὅτου τὸ ὕδωρ τοῦ ἄσκοῦ καταστῆ διαυγές.

Διὰ τὰ τρία ταῦτα στάδια ἀπαιτεῖται χρονικὸν διάστημα 20' περίπου διὰ πεπειραμένον ἀναλυτὴν. Τὸ τελευταῖον στάδιον τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς γλοιίνης συνίσταται εἰς τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ πλεονάζοντος ὕδατος ἐκ ταύτης. Πρὸς τοῦτο συμπιέζομεν τὴν μᾶζαν μεταξὺ τῶν παλαμῶν, σπογγίζοντες ἐκάστοτε τὰς ὑγραινόμενας παλάμας μέχρις ὅτου παύσῃ ὁ ἀποχωρισμὸς ὕδατος, ἡ δὲ γλοιίνη νὰ κολλᾷ ἐλαφρῶς ἐντὸς αὐτῶν. Ἐάν κατὰ τὴν συμπίεσιν τῆς γλοιίνης ἐκσφενδονισθῇ σταγῶν ὕδατος αἰσθητῶς θολή, σημεῖον τῆς πλημμελοῦς αὐτῆς ἐκπλύσεως, συνεχίζομεν τὴν τελευταίαν ἐργασίαν ἐπὶ τινὰ ἀκόμη λεπτὰ τῆς ὥρας. Ἡ ἐργασία αὕτη διαρκεῖ 5' περίπου. Ζυγίζοντες εἶτα τὴν γλοιίνην καὶ πολλαπλασιάζοντες τὸ εὐρεθὲν βάρος ἐπὶ 3, ἔχομεν τὴν ἐπὶ τοῖς ἐκατὸν περιεκτικότητα εἰς ὑγρὰν γλοιίνην.

Εἶναι ἀληθές ὅτι χρησιμοποιοῦντες τὴν μέθοδον ταύτην καταναλίσκομεν ποσὸν ὕδατος ἀσυγκρίτως μεγαλύτερον τοῦ ἀναγφομένου εἰς τινὰς μεθόδους. Τὸ ἐκ τῆς μειώσεως ὁμοῦς τῆς γλοιίνης (διὰ τῆς μερικῆς διαλύσεως ταύτης ὑπὸ τοῦ ὕδατος) λάθος συγκρινόμενον μὲ τὸ λάθος τῶν διαφόρων μεθόδων

*) Συντελεστῆς τῶν διαφόρων ἐξαγομῶν εἶναι καὶ ἡ παρὰ πολλῶν χρησιμοποιουμένη συσκευή Rotor πρὸς ἐκπλυσιν τῆς γλοιίνης.

**) Ἐνθα ἔχει τοποθετηθῆ κόσκινον (ἐκ μεταξίνου ὕφασματος ὑπ' ἀριθ. 11) πρὸς συγκράτησιν τῶν πιτύρων καὶ τυχόν ἀποχωριζομένων τεμαχιδίων γλοιίνης.

είναι μηδαμινόν και δύναται νά παροραθῆ, προκειμένου μάλιστα περί προσδιορισμῶν ἀπολύτως συμβατικών, ὡς ὁ τῆς γλοιίνης. Τοιαύτη ποσότης ἄλλωστε ὕδατος καταναλίσκεται ἤδη καί ὑπὸ τῶν πλείστον συναδέλφων μὲ σκοπὸν τὴν ἐπιτάχυνσιν τοῦ προσδιορισμοῦ, ὅπερ ἐπιδιώκεται καί διὰ τῆς μεθόδου ταύτης. Τηροῦντες πιστῶς τὴν συμβατικὴν ταύτην πορείαν τῆς ἀναλύσεως, ἐξάγομεν συμπεράσματα τουλάχιστον κατὰ προσέγγισιν ἑνιαία, καθ' ἃ ἡ τελεία μόνον ἀπομάκρυνσις τοῦ ἀμύλου θέτει τέρμα εἰς τὴν συνεχῆ πλύσιν. Ἀντίδρασιν ἀρνητικὴν τοῦ ἀμύλου ἔχομεν ἤδη ἀπὸ τὸ δεύτερον στάδιον τῆς ἐκπλύσεως. Οὐχ ἦττον ὅμως, ὡς ἕκαστος ἰδίως ὅμοιας δύναται νά πεισθῆ, συγκρατεῖται ἀκόμη ἀρκετὴ ποσότης ἀμύλου ἀπὸ τὴν μερικὴν ἢ ὀλικὴν ἀφαίρεσιν τοῦ ὁποίου ποικίλλει καὶ τὸ ἀποτέλεσμα.

Ἐκθέσαντες ἀνωτέρω τὴν μέθοδον τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς γλοιίνης, προβαίνομεν ἤδη εἰς τὸν τρόπον διατυπώσεως τῶν φυσικῶν αὐτῆς χαρακτήρων. Πρὸς ἑνιαίαν διατύπωσιν τῆς ποιότητος τῆς γλοιίνης, σαφεστέραν καὶ ταχείαν, κατετάξαμεν τὰς ιδιότητας αὐτῆς εἰς ἕξ κατηγορίας.

α) Ποιότης γλοιίνης συγκεντρώνουσα τὰς ιδιότητας τῆς συνοχῆς, ἐλαστικότητος, μὴ ἰξώδους, μὴ κολλῶσα ἐπὶ τῶν δακτύλων, χαρακτηρίζεται ὡς ἀρίστη καὶ σημειοῦται διὰ τριῶν σταυρῶν (+++). Ἐνίοτε παρουσιάζονται περιπτώσεις τελειῶς ἐξαιρετικῆς ποιότητος γλοιίνης, ὅποτε ἐν τῇ περιπτώσει ταύτῃ παρὰ τὸν τελευταῖον σταυρὸν προστίθεται ἐν θαυμαστικόν (+++!).

β) Ποιότης γλοιίνης ἔχουσα τὰς ἄνω ιδιότητας εἰς μικρότερον βαθμὸν, διὰ δύο σταυρῶν (++).

γ) Καὶ τοιαύτη εἰς μικροτέραν ἀκόμη κλίμακα ἐλαφρῶς κολλῶσα ἐπὶ τῶν δακτύλων, δι' ἑνὸς σταυροῦ (+).

δ) Ὄταν ἡ γλοιίνη εἶναι ἰξώδης, στερεῖται δηλαδὴ ἐλαστικότητος καὶ συνοχῆς, χαρακτηρίζεται δι' ἑνὸς πλὴν (-).

ε) Ὄταν ἡ γλοιίνη κολλᾷ ἐντὸς τῆς παλάμης κατὰ τὴν συμπίεσιν πρὸς ἐξαγωγὴν τῆς περισεύσεως τοῦ ὕδατος, σημειοῦται διὰ δύο πλὴν (- -).

ς) Ὄταν κατὰ τὴν ἔκπλυσιν τῆς μάζης τῶν ἀλεύρων ἢ σίτου πρὸς ἀποχωρισμὸν τῆς γλοιίνης δὲν καθίσταται δυνατὸς ὁ διαχωρισμὸς αὐτῆς τῶν λοιπῶν συστατικῶν, χαρακτηρίζεται αὕτη διὰ τριῶν πλὴν (- - -).

Τὸν τρόπον τοῦτον χρησιμοποιοῦμεν ἤδη ἀπὸ τοῦ 1930 καὶ ἐντεῦθεν λίαν ἐπιτυχῶς.

Πρότασις παρομοίας διατυπώσεως τῶν ιδιοτήτων τῶν ἀλεύρων ἐγένετο καὶ δύο ἔτη βραδύτερον παρὰ συναδέλφου τινὸς ἐν Γερμανίᾳ, ἐκθέσαντος ταύτην εἰς τὸ ὑπὸ ἡμερομηνίαν 18.2.32 παράρτημα ὑπὸ τὸν τίτλον «Das Mühlenlaboratorium» τοῦ ἑβδομαδιαίου περιοδικοῦ «Die Mühle». Ἐν ταύτῃ χρησιμοποιοῦνται τὰ σημεῖα (+) καὶ (-) ἀκριβῶς κατὰ τὴν αὐτὴν σειρὰν πρὸς χαρακτηρισμὸν τῶν φυσικῶν ιδιοτήτων τῆς ζύμης (ζυμαριοῦ) τῶν ἀλεύρων.

Περὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν πιτύρων ἐν τῷ ἀλεύρῳ. Ὅπως κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς γλοιίνης ἐπιβάλλεται ἡ τήρησις ὀρισμένων συμβατικῶν κανόνων

διὰ τὴν ἐξαγωγὴν ἑνιαίων ἀποτελεσμάτων, οὕτω καὶ κατὰ τὸν ἐξ ἴσου συμβατικὸν προσδιορισμὸν τῶν πιτύρων λαμβάνομεν ἐξαγόμενα αἰσθητικῶς διστάμενα ἀλλήλων (μέχρις 1 % καὶ πλέον), ἐὰν δὲν ἀκολουθήσωμεν πιστῶς ἕνα καὶ τὸν αὐτὸν διαγεγραμμένον τρόπον ἀποχωρισμοῦ τοῦ ἀμύλου ἐξ αὐτῶν.

Οὐδαμοῦ ἀναγράφεται μία σαφῆς καὶ καθωρισμένη καὶ μηδεμίαν παρερμηνεῖαν ἐπιδεχομένη μέθοδος προσδιορισμοῦ τῶν πιτύρων ἐν τῷ ἀλεύρῳ, παρὰ τὴν σοβαρότητα τοῦ γεγονότος κατὰ τὸν ἔλεγχον τῶν κυλινδρομύλων καὶ δὴ κατὰ τὰς περιπτώσεις ἐκείνας, καθ' ἃς ὀρίζεται ἀνώτατον καὶ κατώτατον ὄριον ἀνοχῆς πιτύρων εἰς τὰ ἄλευρα, τὸ δὲ ὀριζόμενον περιθώριον διακυμάνσεως τῶν πιτύρων δὲν ὑπερβαίνει τὸ 0,5 ἕως 1 %. Ἡ ὑπὸ τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους ὑποδειχθεῖσα μέθοδος, καίτοι σαφῆς ἐν πολλοῖς, χρῆζει συμπληρώσεως, καθ' ὅσον ἐλλεῖπει καὶ τὸ χρονικὸν διάστημα, καθ' ὃ ἀναγκαστικῶς μετὰ τὴν συλλογὴν τῶν πιτύρων ἐκ τοῦ κοσκίνου καὶ μεθ' ἕκαστον βρασμὸν ἐκπλύνονται ταῦτα ὑπὸ τὴν βρῦσιν, καθὼς καὶ τὸ ποσὸν τοῦ χρησιμοποιουμένου διὰ τὸν βρασμὸν ὕδατος. Τὸ ἐξαγόμενον ποικίλλει ὡς ἐκ τούτου αἰσθητικῶς, καθ' ὅσον ἀναλόγως τοῦ χρόνου τῆς ὑπὸ τὴν βρῦσιν μαλάξεως τῶν πιτύρων ὁ βρασμὸς θέλει ἐπαναληφθῆ ὀλιγωτέρας ἢ καὶ περισσοτέρας φορὰς καὶ συνεπῶς θὰ ἔχωμεν ἀποτέλεσμα μείζον ἢ ἕλαττον κατὰ 0,5-0,8 %.

Κατόπιν πολλῶν δοκιμῶν κατελήξαμεν εἰς συμπέρασμα, συμφώνως πρὸς τὸ ὁποῖον ἀποφεύγομεν τὰς συνεπειὰς τῶν ποικίλων ἐξαγόμενων. Ὁ προσδιορισμὸς ἐκτελεῖται κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον.

Ἐκτέλεισις τοῦ προσδιορισμοῦ πιτύρων. Τὰ μετὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τῆς γλοιίνης ἐντὸς μεταξίνου ὑφάσματος (ὑπ' ἀριθ. 11) συλλεγόμενα πίτυρα ἐκπλύνονται ὑπὸ τὴν βρῦσιν (ροῆ ὕδατος περίπου 5 χλστμ.) μέχρις ἀσθενοῦς ἀντιδράσεως τοῦ ἀμύλου (διάρκεια ἐκπλύσεως περίπου 1,5'). Ὑποβάλλομεν εἶτα ταῦτα εἰς βρασμὸν ἐπὶ 15' χρησιμοποιοῦντες πρὸς τοῦτο 700-750 κ.ἐκ. πηγαίου ὕδατος· ἐκπλύνομεν εἶτα τὰ πίτυρα διὰ ψυχροῦ ὕδατος (ὑπὸ τὴν βρῦσιν) ἐπὶ 1' περίπου κατ' ἀνώτατον ὄριον καὶ ἐπαναλαμβάνομεν πάλιν τὸν βρασμὸν καὶ τὴν πλύσιν κατὰ τὰ αὐτὰ πάντοτε χρονικὰ διαστήματα μέχρις ἀρνητικῆς ἀντιδράσεως τοῦ ἀμύλου, ὅπερ ἐπιτυγχάνομεν ὑποβάλλοντες τὰ πίτυρα ἐξάκις εἰς βρασμὸν διὰ τὰ συνήθη πιτυροῦχα ἄλευρα, 3-4 φορὰς διὰ τὰ λευκά καὶ 2-3 φορὰς διὰ τὰ ἄλευρα τῆς μακαρονοποιίας. Ἐάν, συνεπείᾳ πλημμελοῦς ἐργασίας, ἦθελε παραστῆ ἀνάγκη ἐβδόμου βρασμοῦ καὶ ἀντιστοίχου βεβαίως πλύσεως, τότε ἔχομεν ἐπὶ ἕλαττον ἐξαγόμενον κατὰ 0,5 ἕως 0,7 %. Πολλαπλασιάζοντες τὸ ἐκ τῶν 33,33 γρ. ἀλεύρου βᾶρος τῶν δι' οἶνοπνεύματος διαβραχέντων καὶ ἀποξηρανθέντων πιτύρων ἐπὶ 6 ἔχομεν τὴν περιεκτικότητα ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν τῶν πιτύρων.

Τὰ πίτυρα ἐκ δειγμάτων σίτου ἀλεσθέντος καλῶς διὰ τοῦ χειροκινήτου μύλου τῶν ἐργαστηρίων ὑποβάλλονται συνήθως ἐπτάκις εἰς βρασμὸν, εἰς σπανίας δὲ περιπτώσεις δειγμάτων σκληροῦ σίτου ὀκτάκις. Ἐπὶ γλοιίνης ἀλεύρου ἐχούσης ἰδιότητος χαρακτηριζομένης διὰ τῶν σταυρῶν ἀπὸ τριῶν (++++)

μέχρις ενός (+), ως εις τὸ ἴδιον μέρος περι γλοιίνης διελάβομεν, γίνεται ταυτοχρόνως ὁ προσδιορισμὸς τῆς γλοιίνης καὶ τῶν πιτύρων ἐπὶ μιᾶς δηλαδὴ καὶ τῆς αὐτῆς οὐσίας, καθ' ὅσον τὰ πίτυρα ἀποχωρίζονται τῆς γλοιίνης πρὶν ἀποκτήσῃ αὕτη τὸ κατὰ τὰ ἐν τῷ οἰκείῳ μέρει λεχθέντα σταθερὸν κατὰ προσέγγισιν καὶ τελικὸν αὐτῆς βᾶρος.

Ἐν τῇ περιπτώσει τῶν ἀρνητικῶν ἰδιοτήτων τῆς γλοιίνης δυσχεραίνεται πολὺ ἢ τελεία ἀπομάκρυνσις τῶν πιτύρων ἀπὸ ταύτης. Συνιστᾶται ὅθεν ἐπὶ τοῦ προκειμένου ὁ προσδιορισμὸς τῶν συστατικῶν τούτων ἐπὶ δύο οὐσιῶν.

ZUSAMMENFASSUNG

Es ist wohl von grosser Bedeutung für die staat-

liche Kontrolle eines Betriebes, wenn allgemein ein einheitliches Verfahren angewandt wird, das zu bestimmten und festen Analysresultaten führen soll.

Da ein solches für die wichtigen Bestandteile des Mehles fehlte, das heisst, für den Kleber und die Kleie, haben wir die bisherigen Methoden zusammengefasst und sie zu solchen zuverlässigen ausgearbeitet, so dass nicht nur annähernd einheitliche und genaue Resultate erzielt werden, sondern auch die durch die verschiedenen Resultate viel verursachten Unannehmlichkeiten, ausgeschaltet werden können.

(Chemisches Laboratorium der Mühlen «Ewangelistria», in Kalamata (Messenien), Griechenland).

Ἐκ τοῦ Χημικοῦ Ἐργαστηρίου τῶν Κυλινδρομύλων Μεσσηνίας ἢ «Ἐδδαγγελίστρια», Καλάμαι.

Ο ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΙΣ ΥΔΩΡ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΟΣ ΤΩΝ ΜΑΛΑΚΩΝ ΤΥΡΩΝ

OBSERVATIONS ET CRITIQUE SUR LE DOSAGE DE L'EAU DANS LES FROMAGES A PATE MOLLE

Par CONST. G. MAKRIS

Υπό ΚΩΝΣΤ. Γ. ΜΑΚΡΗ

Ανεκοινώθη υπό τοῦ συγγραφέως κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 13ης Ἀπριλίου 1938.

Διὰ τῆς ὑπ' ἀριθ. 9 τοῦ ἔτους 1935 ἐγκυκλίου τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους, τῆς ἀναφερομένης εἰς τοὺς ὄρους οὗς δέον νὰ πληρῶσι τὰ εἰς τὴν κατανάλωσιν προσφερόμενα διάφορα εἶδη τυρῶν, τεθείσης εἰς ἐφαρμογὴν ἀπὸ τοῦ Αὐγούστου 1936, καθορίζεται διὰ τοὺς μαλακοὺς τυροὺς, ὅτι «δὲν περιέχουν ἄνω τῶν 45 % ὕδωρ μὲ μέγιστον ὄριον ἀνοχῆς 5 % ἐπὶ τοῦ ποσοῦ». Διὰ τελευταίας δὲ ἐγκυκλίου τοῦ Ὑφυπ. Ἀγορανομίας (ἀριθ. 86, Δεκέμβριος 1937) καθορίζεται προκειμένου περὶ τῆς τιμῆς πωλήσεως τῆς φέτας Α' ποιότητος ἐφετεινῆς ἐσοδείας (1937-1938), ἀναλόγως τῆς περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ, διάφορος τιμὴ πωλήσεως διὰ τὴν φέταν τὴν περιέχουσαν ὕδωρ 52 % ἀπὸ φέταν περιέχουσαν κατ' ἀνώτατον ὄριον ὕδωρ μέχρι 54 %. Αἱ διατάξεις αὗται καὶ γενικώτερον ὁ καθορισμὸς ἀνωτάτου ὁρίου ὕδατος διὰ τοὺς μαλακοὺς τυροὺς δύνανται νὰ κριθοῦν ὄντως σκόπιμοι, ὑπὸ ὠρισμένης ὁμῶς προϋποθέσεως καὶ συνθήκας. Καθ' ὅσον τὸ ζήτημα οὗτο, ὡς κατωτέρω θὰ ἴδωμεν, δὲν εἶναι τόσο ἀπλοῦν ὅσον παρουσιάζεται. Σκοπὸς ἀκριβῶς τῆς παρουσίας ἀνακοινώσεώς μας εἶναι νὰ διευκρινίσωμεν τοὺς ὄρους ὑφ' οὗς εἶναι δυνατὸς ὁ καθορισμὸς ἑνὸς ἀνωτάτου ὁρίου ὕδατος.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ὕδατος εἰς τοὺς μαλακοὺς τυροὺς. Εἶναι σκόπιμον νομίζομεν, ἐφ' ὅσον βεβαίως ἐπιζητῶμεν νὰ καθορίσωμεν ὄρια, νὰ ἔχωμεν ὑπ' ὄψιν καὶ ἀκριβῆ, κατὰ τὸ δυνατόν, μέθοδον ἐλέγχου τῆς ὑπερβάσεως τῶν ὁρίων αὐτῶν κατὰ τὸν διενεργούμενον ἀγορανομικὸν ἔλεγχον. Ἡ ἐγκύκλιος περὶ τυροῦ οὐδὲν ἀναφέρει περὶ τῆς ἐφαρμοστέας μεθόδου. Εἶναι γεγονὸς ὁμῶς ὅτι τὰ ἐκ τῶν διαφόρων μεθόδων πηγάζοντα σφάλματα ἐπὶ πλέον ἢ ἐπὶ ἔλαττον κατὰ τοὺς διαφόρους προσδιορισμοὺς τοῦ ὕδατος εἶναι ἀρκετὰ σημαντικά. Οὕτως οἱ Mais-Rheinberger ἐξετάζοντες τὸ ζήτημα οὗτο διεπίστωσαν ὅτι ἡ συνήθης μέθοδος τῆς ξηράνσεως εἰς πυριατήριον μέχρι σταθεροῦ βάρους παρέχει διὰ τοὺς σκληροὺς τυροὺς ἀποτελέσματα μέχρι 3,5 % κατώτερα τῶν πραγματικῶν, συνιστοῦν δὲ τὴν δι' ἀποστάξεως μετὰ πετρελαιοειδοῦς προϊόντος μέθοδον προσδιορισμοῦ τοῦ ὕδατος (1). Ἀντιθέτως διὰ τοὺς μαλακοὺς τυροὺς, καὶ δὴ δι' ἐκείνους οἵτινες ἔχουν ὑποστῆ μείζονα ὠρίμανσιν, ἡ μέθοδος τῆς ξηράνσεως ἐπὶ 6-8 ὥρας εἰς πυριατήριον εἰς 100-105° παρέχει πάντοτε ὑψημῆ ἀποτελέσματα. Οὕτως ὁ Roettger (2) ἀνα-

φέρει ὅτι μετὰ τοῦ ὕδατος δύνανται κατὰ τὴν θέρμανσιν νὰ ἐκφύγουν καὶ ἄλλαι πτητικαὶ οὐσίαι (ἀμμωνία καὶ εἰς μικρὰ ποσὰ εὐρίσκόμενα προϊόντα διασπάσεως), ὥστε τὰ ἀποτελέσματα νὰ εὐρίσκωνται ὑψημῆ. Ὁ Villavechia (3) εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ὕδατος τῶν τυρῶν ὑποσημειοῖ, ὅτι μετὰ τοῦ ὕδατος δύνανται νὰ ἐκφύγουν ἀμμωνία καὶ ἐνδεχομένως προϊόντα διασπάσεως ἐνεχόμενα εἰς τοὺς τυροὺς, συνιστᾷ δὲ προσδιορισμὸν τῆς ἀμμωνίας καὶ ἀφαίρεισιν τοῦ εὐρεθέντος ποσοῦ ἀπὸ τοῦ ὕδατος. Κατὰ τὰς ἐν Γερμανίᾳ ἐπισημῶς ἐφαρμοζόμενας μεθόδους (4), ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ὕδατος εἰς τοὺς τυροὺς συνδυάζεται μὲ τὸν τοῦ λίπους. Ὁ τυρὸς προηγουμένως ξηραίνεται ἐν κενῷ ὑπεράνω θεικοῦ ὀξεός, ἀκολούθως ἐκχυλίζεται καὶ τέλος ξηραίνεται εἰς πυριατήριον. Ἡ προξήρανσις τοῦ τυροῦ μέχρι 40° ἢ ὑπεράνω θεικοῦ ὀξεός, πολλαχῶς ἀναφερομένη εἰς τὴν βιβλιογραφίαν, εἶναι ἐπιβεβλημένη διὰ τοὺς μαλακοὺς τυροὺς, ἰδίᾳ, ὅπου διὰ τοῦ μεγάλου ποσοῦ τοῦ ὕδατος κατὰ τὴν ξήρανσιν εἰς 100° γίνεται δι' ὕδρατμῶν ἀπόσταξις καὶ ἄλλων πτητικῶν οὐσιῶν τοῦ τυροῦ. Ὅτι δὲ δὲν εἶναι παραμελητέαι αἱ ἐπὶ πλέον προκύπτουσαι διαφοραὶ γίνεται ἀμέσως ἀντιληπτὸν ἐκ τοῦ καταχωρουμένου πίνακος I τῶν ἀποτελεσμάτων ἀναλύσεων γενομένων ἐπὶ ἀγορανομικῶν δειγμάτων ὑπὸ τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους, ὡς εὐρέθησαν κατὰ τὴν πρώτην ἐξέτασιν καὶ κατὰ τὴν ἐπανεξέτασιν. Ὁ πίναξ αὐτὸς ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν, διότι παρουσιάζει πόσον μεγάλη εἶναι ἡ διαφορὰ ἢ προκύπτουσα, ὅταν μάλιστα ὁ τυρὸς ὑπέστη ἢ ἤρχισε νὰ ὑφίσταται ἐντονωτέραν ἀποσύνθεσιν τῶν λευκωμάτων, ὡς συνέβη μὲ τὰ πλείστα τῶν ἐπανεξετασθέντων δειγμάτων, ὧν ἡ ἐπανεξέτασις ἐγένετο μετὰ 2-4 μῆνας περίπου.

Ἀνασκόπησις τῶν πτητικῶν προϊόντων τῆς ὠριμάνσεως τῶν τυρῶν. Διὰ τὴν πληρεστέραν κατανόησιν τῶν ἀνωτέρω εἶναι ἐπιβεβλημένον νὰ γίνῃ συνοπτικὴ ἀνασκόπησις τῆς ἀπὸ τῆς παρασκευῆς τοῦ τυροῦ ἀρχομένης ὠριμάνσεως αὐτοῦ καὶ τῆς συμβολῆς ταύτης εἰς τὴν γένεσιν πτητικῶν προϊόντων. Εἶναι γνωστὸν ὅτι κατὰ τὴν ὠρίμανσιν τὸ ποσοῦν τοῦ ὕδατος τῶν τυρῶν μειοῦται εἰς ἀναλογίαν 10 % καὶ πλέον, καθ' ὅσον μέρος τούτου διαρρέει μετὰ τῆς ἄλλης, ἕτερον μέρος ἐξατμίζεται καὶ τρίτον τέλος μέρος καταναλίσκεται κατὰ τὰς λαμβανούσας χώραν

ΠΙΝΑΞ Ι. Συγκριτικά αποτελέσματα προσδιορισμού ύδατος εις τούς μαλακούς τυρούς.

*Αριθμός δείγματος *	Υ δ ω ρ Humidité et perte à 100-105°			Λ ί π ο ς Matière grasse du produit sec		
	α' Ήξετασις 1ère Analyse	β' Ήξετασις 2ème Analyse	Διαφορά Différence	α' Ήξετασις 1ère Analyse	β' Ήξετασις 2ème Analyse	Διαφορά Différence
	%	%	%	%	%	%
3841 α	56.3	61.64	+ 5.34	47.3	55.81	+ 8.51
3841 β	69.3	73.85	+ 4.55	36.7	41.68	+ 4.98
3842 α	53.7	56.38	+ 2.63	49.4	53.21	+ 3.81
3842 β	68.5	—	—	31.7	—	—
3843 α	54.6	52.20	+ 4.60	54.4	53.99	+ 4.59
3843 β	69.9	75.09	+ 6.19	34.7	43.11	+ 8.41
3844 α	59.5	—	—	59.9	—	—
3844 β	71.9	76.42	+ 4.52	26.4	32.25	+ 5.85
3846 α	54.1	58.37	+ 4.27	43.2	54.76	+ 11.59
3846 β	69.1	75.41	+ 7.31	33.8	45.44	+ 11.64
3848 α	53.6	57.96	+ 4.36	49.3	53.40	+ 4.10
3848 β	69.0	73.89	+ 4.89	34.8	40.17	+ 5.37
3849 α	51.9	53.82	+ 3.92	46.4	52.93	+ 6.53
3849 β	68.7	74.22	+ 5.52	29.7	45.58	+ 15.88
3850 α	55.5	57.01	+ 1.51	48.1	48.5	+ 0.40
3850 β	66.7	—	—	35.1	—	—
3851 α	53.8	52.8	- 1.00	41.8	50.76	+ 8.96
3851 β	64.3	63.16	+ 4.86	41.4	47.11	+ 5.71
3852 α	51.9	—	—	52.3	—	—
3852 β	65.8	73.86	+ 8.06	40.3	40.09	- 0.21
3853 α	56.7	60.62	+ 3.92	45.7	50.40	+ 4.70
3853 β	62.3	67.54	+ 5.24	41.8	44.70	+ 2.90
3859 α	55.9	—	—	45.0	—	—
3859 β	69.3	63.17	- 0.13	41.6	38.39	- 3.21
3860 α	49.3	—	—	52.1	—	—
3860 β	70.6	76.82	+ 6.22	34.3	45.77	+ 11.47
4362	55.3	58.67	+ 3.37	53.2	57.17	+ 3.97
8864 α	50.9	—	—	54.9	—	—
3864 β	67.6	72.46	+ 4.86	37.9	43.75	+ 5.85
3865 α	50.5	53.58	+ 3.08	52.0	60.87	+ 8.87
3865 β	85.0	—	—	42.0	33.63	- 8.37
3867 α	57.3	—	—	49.6	—	—
3867 β	71.3	77.87	+ 6.57	31.7	47.85	+ 16.15
3868	69.8	72.26	+ 2.45	30.0	32.26	+ 2.26
3869	67.0	—	—	31.2	—	—
4577	65.6	65.73	+ 1.13	3.0	4.38	+ 1.38
4584	57.4	—	—	48.8	—	—
4595	54.7	53.21	+ 3.51	37.55	49.84	+ 12.29
3914	55.54	54.68	- 0.86	50.02	48.43	- 1.59
4079	51.46	53.94	+ 2.48	50.98	50.32	- 0.66

* Τά δείγματα τά σημειούμενα διά του α αντιπροσωπεύουν τυρών «φέτα» εις τεμάχια, τά δε διά του β τόν αυτών τυρών εις τρίματα.

αντιδράσεις κατά την φυραματικήν και μικροβιακήν σχάσιν της καζεΐνης. Υπό των Lindet και Aman διεπιστώθη άπολύτως ότι οί μαλακοί τυροί, οί έχοντες την μείζονα περιεκτικότητα ύδατος, υπόκεινται εις έντονωτέραν ώρίμανσιν. Οί Oberle και Jensen (5), οίτινες πρόεβησαν εις βιολογικάς μελέτας του φαινομένου

της ώριμάνσεως των τυρών καθώρισαν έκ διαφόρων προσδιορισμών και τιμάς της παραγομένης κατά την ώρίμανσιν άμμωνίας και των διαφόρων πτητικών λιπαρών οξέων, των προερχομένων έκ της διασπάσεως του λίπους και της καζεΐνης. Ούτω τό ποσόν αυτό της άμμωνίας κυμαίνεται άπό 0,255-3,74 %₀₀. Τά έκ

ΠΙΝΑΞ II

Μεταβολαί εμφανιζόμεναι κατά την ώριμανσιν της τυρομάζης.

Χρονικόν διάστημα	Τυρός ως έχει :		Επί ξηρᾶς ούσας :							Αζωτον πρωτεϊνῶν %
	Υδωρ %	Ξηρὸν ὑπόλειμμα %	Γαλακτικόν δξύ %	Γαλακτοσάκχαρον %	Όλικόν ἄζωτον %	Όλικαί πρωτεΐναι %	Διαλυτὸν ἄζωτον %	Ἀμμωνιακόν ἄζωτον %	Αζωτον ἀμινοξέων %	
Ἀρχικὸς τυρὸς	70.21	29.29	2.12	ἴχνη	13.94	92.41	0.75	0	0.39	0.36
Κατόπιν ὠριμάνσεως διὰ μυκῆτων 4ῆ ἡμέρα	69.98	30.02	5.31	»	13.93	92.28	7.66	0.25	2.25	5.15
6ῆ ἡμέρα	66.69	33.31	6.90	»	13.92	92.28	8.23	0.42	2.15	5.66
8ῆ ἡμέρα	63.61	36.39	6.25	»	13.92	92.22	8.78	0.47	2.53	5.38
10ῆ ἡμέρα	63.01	36.99	5.46	»	13.86	92.03	9.32	0.55	2.88	5.89

τῆς διασπάσεως τοῦ λίπους προκύπτοντα λιπαρὰ ὀξέα ἔχουν ὡς ἐξῆς: καπρονικόν δξύ 0,058-1,195 %₀₀, βουτυρικόν δξύ 0,176-1,0 %₀₀. Τὰ δὲ ἐκ τῆς καζεΐνης πητικὰ λιπαρὰ ὀξέα εὐρέθησαν εἰς τὰς ἐξῆς ἀναλογίας βαλεριανικόν δξύ 1,5-1,8 %₀₀, προπιονικόν δξύ 2,40-5,18 %₀₀, ὀξικόν δξύ 0,069-4,55 %₀₀, μυρμηκικόν δξύ 0,057-0,158 %₀₀. Τὸ σύνολον δηλαδὴ τοῦ ποσοῦ τῶν λιπαρῶν ὀξέων κυμαίνεται ἀπὸ 0,478-19,8 %₀₀. Καὶ τὸ σύνολον τῶν πητικῶν οὐσιῶν (ἀμμωνία καὶ πητικὰ λιπαρὰ ὀξέα) φθάνει περίπου τὰ 24 %₀₀. Μετὰ τῶν παρατιθεμένων εἰς τὸν Κόνηγ πινάκων (6) ἀναγράφονται τὰ ἀκόλουθα συμπεράσματα:

1) Τὴν ἰσχυροτάτην ἀποσύνθεσιν ὑφίσταται ἡ καζεΐνη, διασπώμενη εἰς ἀλβουμόζας, πεπτόνας, ἀμμωνίαν καὶ πητικὰ λιπαρὰ ὀξέα.

2) Εἰς τὸ ἐσωτερικόν τῆς τυρομάζης ἐπικρατοῦν αἱ ἀλβουμόζαι καὶ πρωτεΐναι, εἰς μικροτέραν δὲ ἀναλογίαν τὰ ἀμίδια. Ἀμμωνία διεπιστώθη ἰσοτίμως εἰς ὀλόκληρον τὴν μάζαν τοῦ τυροῦ. Τὰ πρωτεολυτικὰ ἔνζυμα προέρχονται ἐκ μικροοργανισμῶν, αὐξανομένων εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ τυροῦ.

3) Ἡ μεγίστη ἀποσύνθεσις ἐμφανίζεται εἰς τὰ ἐπιφανειακὰ στρώματα. Εἰς ταῦτα δὲν περιορίζεται ἡ διάσπασις μόνον εἰς βραδείαν πεπτοποίησιν, ἀλλ' ἐξικνεῖται μέχρι ἰσχυρᾶς διασπάσεως τῶν ἀλβουμοζῶν καὶ πεπτονῶν, ὥστε ἡ εἰς ἀμίδια περιεκτικότης εἰς τυρούς τινὰς ὑπερέχει τῆς ποσότητος τῶν διαλυτῶν πρωτεϊνῶν. Τὰ ἀμίδια διασπῶνται βραδύτερον, ὡς δεικνύει ἡ παρουσία πητικῶν λιπαρῶν ὀξέων.

4) Συνεπείᾳ τῆς ἰσχυρᾶς διασπάσεως τῆς καζεΐνης εἰς τὰ ἐπιφανειακὰ στρώματα αὐξάνεται ἡ περιεκτικότης εἰς λίπος.

5) Ἡ περιεκτικότης εἰς τέφραν αὐξάνεται πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν, καθ' ὅσον διὰ τῶν ὠσμωτικῶν ρευμά-

των, ὀφειλομένων εἰς τὴν ἐξάτμισιν τοῦ ὕδατος κατὰ τὴν ἐπιφάνειαν τῶν τυρῶν, μεταναστεύουν ἐκ τῶν ἔσω πρὸς τὰ ἔξω διαλυτὰ φωσφορικά ἅλατα τοῦ ἀσβεστίου, διὰ τῶν ἀλκαλικῶν δὲ προϊόντων τῆς διασπάσεως τῆς καζεΐνης ἀποβάλλεται ἀδιάλυτον φωσφορικόν ἀσβεστίον. Κατὰ τὰς ἐρεῦνας τῶν Waclav-Iwapowski (7) μαλακὸς τυρὸς δι' ὀξινίσεως παραχθεὶς, οὐτινος ἡ ὠρίμανσις ἐγένετο διὰ μυκῆτων καὶ βακτηρίων, ἐμφανίζει τὰς ἐν τῷ πίνακι II ἀναγραφομένας μεταβολὰς κατὰ τὴν ὠρίμανσιν τῆς τυρομάζης.

Ἐκ τοῦ ἀνωτέρω πίνακος II γίνεται προφανές ὅτι αὐξάνεται σημαντικῶς ἡ δξύτης, τὸ διαλυτὸν ἄζωτον, τὸ ἄζωτον τῶν ἀμινοξέων, τὸ πρωτεϊνικόν ἄζωτον, ἐνῶ ἡ ποσότης τοῦ ὕδατος μειοῦται κατὰ 7,70 %.

Τὰ ἀνωτέρω συμπεράσματα ἀφοροῦν βεβαίως δείγματα τυρῶν ὑπὸ καθωρισμένους ἐπιστημονικοῦς ὁρους παρασκευασθέντων καὶ μεταξὺ τῶν ὁποίων δὲν δύναται νὰ εὐρεθῆ τύπος ἀνάλογος πρὸς τὴν φέταν, εἰς τὴν ὠρίμανσιν τῆς ὁποίας γίνονται ἐντονώτερα διασπάσεις καὶ συνεπῶς τὰ πητικὰ προϊόντα εἶναι περισσότερα.

Συνθήκαι τῆς ὠριμάνσεως τῶν μαλακῶν τυρῶν.
Εἰς τοὺς μαλακοὺς τυροὺς, λόγῳ τῆς μεγάλης ποσότητος τοῦ ἐγκλειομένου τυρογάλακτος αἱ συνθήκαι τῆς ὠριμάνσεως εἶναι ὅλως εὐνοϊκαί. Ἐνῶ δὲ ἡ ὠρίμανσις ἐπιτυγχάνεται εἰς optimum τι ἀνωτέρας θερμοκρασίας, συνεχίζεται αὕτη καὶ εἰς τὰς χαμηλὰς θερμοκρασίας. Κατὰ τὰς ἐρεῦνας τοῦ Artur Virtanen (8), προκύπτει ὅτι τὰ πρωτεολυτικὰ ἔνζυμα τῶν βακτηρίων τοῦ γαλακτικοῦ δξέος διευκρινίζουν οὐσιωδῶς τὸ φαινόμενον τῆς ὠριμάνσεως τῶν τυρῶν. Ἡ μεταφορὰ τῶν ἐνζύμων εἰς τὸ διάλυμα κατὰ τὴν αὐτόλυσιν τῶν κυττάρων, διασαφηνίζει ὅτι ὁ τυρὸς ὠριμάζει ὁμοιόμορφως καὶ δύναται νὰ ὠριμάσῃ βραδέως εἰς 0°. Ἡ

διάσπασις τῆς καζεΐνης τῆ ἐπιδράσει τῶν πρωτεολυτικῶν ἐνζύμων τοῦ B. Casei ἔχει ὡς optimum θερμοκρασίας τοὺς 42°, ἀλλὰ καὶ εἰς 5° ἀκόμη ἢ ταχύτης τῆς διασπάσεως φθάνει τὰ 20% τῆς μεγίστης δυναμένης νὰ σημειωθῆ ταχύτητος διασπάσεως. Τέλος ὁ Virtanen ἀναφέρει ὅτι ἡ ἀποδόμησις τῆς καζεΐνης διὰ τῶν βακτηρίων τοῦ γαλακτικοῦ ὀξέος (ἢ ὠρίμανσις) γίνεται κλιμακῆδόν καὶ οὐχὶ ὡς ἐπιστεύετο πρότερον. Γενικώτερον ρόλον διὰ τὴν ὠρίμανσιν τοῦ μαλακοῦ τυροῦ παίζει ἡ ποιότης καὶ ὁ βαθμὸς καθαρότητος τοῦ χρησιμοποιουμένου διὰ τὴν πῆξιν τοῦ τυροῦ γάλακτος. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀκαθάρτου γάλακτος τὸ φαινόμενον τῆς ὠρίμανσεως συνοδεύει καὶ βαθυτέρα ἀλλοιώσις, συνεπαγομένη τὴν ταχύτεραν ἀποσύνθεσιν τοῦ τυροῦ. Ὁ τοιοῦτος τυρὸς ἐγκλείει πλείστους κινδύνους διὰ τὴν δημοσίαν ὑγείαν.

Τὸ ὕδωρ τῶν μαλακῶν τυρῶν. Προκειμένου περὶ τοῦ ὕδατος τοῦ μαλακοῦ τυροῦ ὁ Σταθόπουλος ἀναφέρει τὰ ἀκόλουθα: «Τὸ ἐν τῷ τυρῷ ποσὸν τοῦ ὕδατος κέκτηται δευτερεύουσαν σημασίαν, καθότι δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ καθορισθῶσιν ἀκριβῆ ὄρια περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ τῶν διαφόρων εἰδῶν τυροῦ, διότι τοῦτο δύναται νὰ ποικίλλῃ μεγάλως ἀναλόγως τοῦ τρόπου τῆς παρασκευῆς τοῦ τυροῦ, τοῦ βαθμοῦ τῆς ὠρίμανσεως, ὡς καὶ τοῦ τρόπου τῆς διατηρήσεως αὐτοῦ. Τὰ μαλακῆς συστάσεως εἶδη τυροῦ, ὠριμα ἢ μὴ, περιέχουν μεγαλύτερον ποσὸν ὕδατος (περίπου 50%). Ὁ Bömer (10), ἀναφέρει ὅτι «ἡ συνήθης διάκρισις τῶν διὰ πιτύας παρασκευαζομένων τυρῶν εἰς σκληροὺς καὶ μαλακοὺς καθορίζεται ἐκ τοῦ διαφόρου ποσοῦ τοῦ ὕδατος ἢ μᾶλλον τοῦ τυρογάλακτος. Τὰ ὄρια κεῖνται εἰς περιεκτικότητά 50% ὕδατος περίπου ἐν τούτοις ὑπάρχουν καὶ ὑπερβάσεις τῶν ὀρίων τούτων. Οἱ μαλακοὶ τυροὶ διαφέρουν τῶν σκληρῶν ἐκτὸς τῆς μείζονος περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ καὶ ἐκ τοῦ εἴδους τῆς ὠρίμανσεως, ἣτις πάλιν εἶναι ἀλληλένδετος μετὰ τὴν περιεκτικότητά τοῦ ὕδατος. Ὅσον περισσότερον ὄρογαλα ἐνυπάρχει εἰς τὸν τυρὸν, τόσον μεγαλύτερα εἶναι καὶ ἡ περιεκτικότης εἰς γαλακτοσάκχαρον». Τὸ ὕδωρ ὅθεν τῶν μαλακῶν τυρῶν ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν, καθ' ὅσον ἐξ αὐτοῦ ἐξαρτᾶται καὶ τὸ εἶδος τοῦ παραχθησομένου τυροῦ. Δέον νὰ διευκρινισθῆ ἂν εἶναι ὄντως ἐφικτός, διὰ προϊόν καλῆς ποιότητος, ὁ ἐγκλεισμός διὰ λόγους νοθείας μείζονος ποσότητος ὕδατος. Εἰς τὸ ἐρώτημα τοῦτο θὰ ἠδύνατό τις προχειρῶς νὰ ἀπαντήσῃ καταφατικῶς. Ἡ διερεύνησις ὁμως τῶν συντελεστῶν τῆς καλῆς τυροκομῆσεως, χωρὶς κινδύνους ἀλλοιώσεως τοῦ προϊόντος δίδει ἀρνητικὴν ἀπάντησιν. Καὶ εἶναι μὲν γνωστὸν διὰ τοὺς κατὰ τὴν ψυχρὰν ἐποχὴν τοῦ χειμῶνος πηγνυομένους τυρούς, ὅτι οὗτοι, ἴδια παρ' ἡμῖν, ἐγκλείουν μεγαλύτερον ποσὸν τυρογάλακτος, ἀλλὰ οἱ χειμερινοὶ οὗτοι τυροὶ δὲν εἶναι διατηρήσιμοι. Καθ' ὅσον ἡ μεγάλη περιεκτικότης εἰς ὕδωρ γίνεται ἀφορμὴ τῶν περισσότερων παθήσεων καὶ ἐλαττωμάτων τῶν τυρῶν.

Οὕτω τὸ «ἀνοιγμα» τῶν τυρῶν, ὅπερ κατὰ κανόνα παρατηρεῖται εἰς τὴν φέταν, προέρχεται ὅταν τὸ γάλα πηχθῆ πολὺ ψυχρὸν ἢ ὅταν ὁ τυρὸς δὲν

στραγγίξῃ καλῶς. Τοιοῦτος τυρὸς εἶναι λίαν εὐθροπτος. Ὅμοίως καὶ τὸ «φούσκωμα» τῶν τυρῶν εἶναι προϊόν τῆς εἰς τυρόγαλα μεγάλης περιεκτικότητος τῶν μαλακῶν τυρῶν. Ἡ τυχὸν χρησιμοποίησις νερωθέντος γάλακτος πρὸς πῆξιν τυροῦ εἶναι γνωστὸν ὅτι συνεπάγεται μικροτέραν ἀπόδοσιν καὶ ἥσσονος ποιότητος προϊόν. Ὁ Ζύγουρης (11) ἀναφέρει ὅτι ἐκ παρατηρήσεών του εἰς τὸ ἐν Λάππα συνεταιρικὸν τυροκομεῖον ἡ ἀπόδοσις ἐκ τοῦ αὐτοῦ παραγομένου γάλακτος κατὰ τὴν πῆξιν φέτας ἦτο μικροτέρα τῆς εἰς ἄλλας περιφερείας. Τὸ γεγονός δὲ τοῦτο ὠφέιλετο εἰς τὸ χρησιμοποιούμενον γάλα, ὅπερ, λόγῳ τῆς πενιχρᾶς βοσκῆς τῶν ζῴων ἦτο πτωχότερον εἰς λίπος καὶ στερεὰ συστατικά (16,5-17%). Διὰ τὸν μῆνα Φεβρουάριον π.χ. ὁπότε, ὡς ἐκ τῆς ἐποχῆς ἡ φέτα ἐπηγνύετο πολὺ μαλακῆ καὶ ἐπομένως περιεῖχε πολὺ τυρόγαλα, ἡ ἀπόδοσις αὐτῆς ἦτο σχετικῶς μικρά. Ἀπητοῦντο δηλαδὴ 3 1/2 ὀκάδες γάλακτος πρὸς παρασκευὴν μιᾶς ὀκάς τυροῦ ζυγιζομένου τὴν 5ην ἢ 8ην ἡμέραν ἀπὸ τῆς πῆξεως, ἦτοι περιέχοντος ἀκόμη ἱκανὸν ποσὸν τυρογάλακτος.

Ἐκ τῶν ἐν τοῖς ἐργαστηρίοις ἡμῶν γενομένων προσδιορισμῶν ὕδατος διὰ τῆς ἐφαρμοζομένης ἐν τῷ Γενικῷ Χημείῳ μεθόδου ἐπὶ δειγμάτων χειμερινῆς φέτας τὸ μέσον ποσὸν τοῦ ὕδατος ἐκυμαίνετο ἐπὶ δειγμάτων τῆς ἀγορᾶς Πειραιῶς μεταξὺ 54-58%. Ἀντιστοίχως διὰ φέταν πηχθεῖσαν εἰς θερμότερας ἐποχὰς τὸ ποσὸν τοῦ ὕδατος ἐκυμαίνετο μεταξὺ 49-52,5%. Φυσικὸν εἶναι βεβαίως ὅτι δὲν δύναται νὰ ἐξαχθῆ γενικὸν συμπέρασμα διὰ τὸ ποσὸν τοῦ ὕδατος τῶν μαλακῶν τυρῶν ἐκ περιωρισμένου ἀριθμοῦ ἀναλύσεων, ἄνευ καθωρισμένου μάλιστα συστήματος γενομένων εἰς παλαιότερας ἐποχὰς ὑπὸ διαφόρων ἀναλυτῶν. Οἱ μαλακοὶ τυροὶ, ὡς βιολογικὰ προϊόντα, προκειμένου νὰ μελετηθῶσι διὰ τὸν καθορισμὸν ὀρίων, ἔχουν ἀνάγκην μακρᾶς καὶ συστηματικῆς στατιστικῆς ἀναλυτικῆς ἐργασίας τοπικῶς καὶ χρονικῶς ἀνασκοπούμενης. Ἄν ἐξετάσωμεν σχετικῶς τὰς περὶ τυρῶν ἰσχυοῦσας διατάξεις εἰς τὴν ἀλλοδαπὴν (12), θὰ ἴδωμεν ὅτι μόνον ἐν Δανίᾳ ἔχουν καθορισθῆ ἀνώτατα ὄρια περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ καὶ δὴ μέχρι 50% διὰ τοὺς σκληροὺς τυρούς καὶ μέχρις 60% διὰ τοὺς μαλακοὺς. Αἱ διατάξεις ὁμως αὗται δὲν περιορίζονται εἰς μόνον τὸν καθορισμὸν ἀνωτάτου ὀρίου ὕδατος, ἀλλὰ καθορίζουν καὶ τύπους τυρῶν καὶ διακριτικὰ αὐτῶν. Βεβαίως ἡ ἑλληνικὴ τυροκομία κατὰ τὰ τελευταῖα μόλις ἔτη ἤρχισε νὰ γίνεται μᾶλλον συστηματικῆ καὶ τεχνικώτερα, ἐκφεύγουσα ὀλίγον κατ' ὀλίγον τοῦ ἐμπειρισμοῦ. Γεγονὸς ὁμως εἶναι ὅτι μετὰς ὕφισταμένας συνθήκας ἐν πολλοῖς εἰς τὴν τυροκομίαν, ὡς ἐκ τοῦ τρόπου καθ' ὃν αὕτη ἐργάζεται ἀκόμη διὰ τῆς εἰς μικρὰ ποσὰ πῆξεως τοῦ γάλακτος πρὸς παραγωγὴν φέτας καὶ συγκεντρώσεως εἶτα τῶν «τσαντιλῶν» εἰς συστηματικώτερος τυροκόμους ἢ διὰ τῆς τμηματικῆς συγκεντρώσεως τοῦ γάλακτος καὶ πῆξεως τούτου ἀπαξ τῆς ἡμέρας, δὲν δύναται νὰ βοηθῆ δυνάτοτης παραγωγῆς σταθεροῦ προϊόντος. Διὰ τῆς ἀφθόνου δὲ ἀναπτύξεως χλωρίδος, ἐν πολλοῖς μάλιστα παθογό-

νου, αποβαίνει ο ούτω παρασκευαζόμενος τυρός ενίοτε λίαν επικίνδυνος διά την δημοσίαν υγείαν.

Συμπεράσματα. Ἐξ ὅσων ἀνωτέρω ἀναφέρονται δύνανται νὰ ἐξαχθῶσι τὰ ἀκόλουθα συμπεράσματα :

1) Διὰ τῆς ἐφαρμοζομένης μεθόδου προσδιορισμοῦ τοῦ ὕδατος εἰς τοὺς μαλακοὺς τυροὺς κατὰ τὸν εἰς τὸ Γενικὸν Χημεῖον ἀγορανομικὸν αὐτῶν ἔλεγχον ἐξευρίσκονται ποσὰ μεγαλύτερα τῶν πραγματικῶν, δυνάμενα νὰ ποικίλλουν σημαντικῶς ἀναλόγως τοῦ βαθμοῦ τῆς ὠριμάνσεως τῶν τυρῶν. Ὅτι δὲ ἀκριβῶς ἢ εὐρίσκομένη ἐπὶ πλέον διαφορά κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ὕδατος δὲν ὀφείλεται εἰς ὕδωρ, μαρτυρεῖται καὶ ἐκ τῆς ἐμφανιζομένης αὐξήσεως τοῦ ἐπιξηροῦ ποσοῦ τοῦ λίπους, ὅπερ θὰ ἔδει νὰ μὲνη σταθερὸν καὶ ἥτις συνεπάγεται αὐξησιν καὶ οὐχὶ ἐλάττωσιν τοῦ στερεοῦ ὑπολείμματος.

2) Τὰ καθορισθέντα ὄρια τῆς εἰς ὕδωρ περιεκτικότητος τῶν μαλακῶν τυρῶν καὶ ἂν ἀκόμη ὑποτεθῆ ὅτι οἱ μαλακοὶ τυροὶ δύνανται γενικῶς νὰ περιέχουν 45% ὕδωρ, μὲ ἀνοχὴν ἔτι 2,25%, εἶναι κατ' ἐξοχὴν στενὰ διὰ βιολογικὸν προϊόν, οὔτινος ἢ παρασκευῆς ἐξαρτᾶται ἐκ πλείστων συντελεστῶν, μεταξύ τῶν ὁποίων πρωτεύοντα ρόλον παίζουν αἱ συνθηκαὶ ἐργασίας τῆς μὴ συστηματοποιηθείσης εἰσέτι ἑλληνικῆς τυροκομίας. Διὰ τοῦ καθορισμοῦ τόσον στενῶν ὁρίων τεθέντων ἄνευ συστηματικῶν τοπικῶν καὶ χρονικῶν ἐρευνῶν τοῦ κατ' ἐξοχὴν τούτου ἑλληνικοῦ προϊόντος, τῆς φέτας, ἀλλὰ καὶ γενικώτερον τῶν ἑλληνικῶν μαλακῶν τυρῶν, παρακωλύονται αἱ τυροκομικαὶ δυνατότητες, περιοριζομένης τῆς παρασκευῆς εἰς ἓν καὶ μόνον εἶδος μαλακοῦ τυροῦ. Τοιοῦτος τυρὸς μὲ περιεκτικότητά εἰς ὕδωρ 45-47,25% ἐκ τῆς μικρᾶς διαφορᾶς ἦν θὰ παρουσιάσῃ εἰς ὕδωρ ἀπὸ τοὺς νωποὺς σκληροὺς τυροὺς (μέσης περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ 38-40%) θὰ διαφέρῃ οὐσιωδῶς τοῦ γνωστοῦ τύπου τῆς ἑλληνικῆς φέτας.

3) Ἡ διάφορος σύστασις τῶν μαλακῶν τυρῶν, ἄλλων ἐμφανιζομένων περισσότερο καὶ ἄλλων ὀλιγώτερον μαλακῶν, δὲν δύνανται νὰ θεωρηθῆ πάντοτε ὡς ἔνδειξις μεγαλυτέρας ἢ μικροτέρας περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ, καθόσον καὶ ὁ βαθμὸς τῆς ὠριμάνσεως ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν εἰς τὸ ζήτημα τοῦτο.

4) Τὸ ζήτημα τοῦ καθορισμοῦ τῆς περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ τῶν τυρῶν καὶ γενικώτερον τῆς συστάσεως τῶν ἑλληνικῶν τυρῶν εἶναι ἀλληλένδετον πρὸς τὴν συστηματικὴν κατὰ περιοχὰς καὶ κατὰ περιόδους ἐξέτασιν τοῦ γάλακτος τοῦ χρησιμοποιουμένου εἰς τὴν τυροκομίαν καὶ τῆς ἐξ αὐτοῦ ἀποδόσεως. Τοιαῦται συστηματικαὶ μελέται ἐλλείπουσι παρ' ἡμῖν ἐνῶ εἰς τὴν ἀλλοδαπὴν ἀναφέρονται πλείσται.

5) Εἶναι γνωστὸν ὅτι οἱ μαλακοὶ τυροὶ οἱ περιέχοντες μείζονα ποσότητα λίπους ἐγκλείουσι ἀντιστοιχῶς καὶ μείζονα ποσότητα τυρογάλακτος. Διὰ τῆς παρατεταμένης ἐντόνου ἀποστραγγίσεως, μέρος τοῦ λίπους ἀπέρχεται μετὰ τοῦ τυρογάλακτος. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἀκόμη νομίζομεν ὅτι ἐπιζητούντες ὅσον τὸ δυνατόν πτωχότερους εἰς ὕδωρ μαλακοὺς τυροὺς, συντελοῦμεν ὥστε ὁ μαλακὸς τυρὸς νὰ παρασκευάζεται καὶ πτωχότερος εἰς λίπος.

6) Πρέπει ἀπαραιτήτως ὁ ἔλεγχος τῶν τυρῶν ἐν γένει νὰ συμπληρωθῆ καὶ διὰ βιολογικοῦ καὶ μικροβιολογικοῦ ἔλεγχου, ἐφ' ὅσον διὰ τοῦ τελευταίου τούτου ἀκριβῶς προστατεύεται πράγματι ἡ υγεία τοῦ κοινοῦ, ὑποκειμένη σήμερον εἰς πλείστους κινδύνους ἰδίᾳ μάλιστα ἐκ τῶν μαλακῶν τυρῶν.

*Ἐχόντες ὑπ' ὄψιν τὰ ἀνωτέρω συμπεράσματα διατυποῦμεν τὰς κάτωθι εὐχὰς.

α) Ὅπως ἐρευνηθῆ καὶ ἐφαρμοσθῆ ἡ καταλληλότερα μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ ὕδατος εἰς τοὺς μαλακοὺς τυροὺς, ἀλλὰ καὶ εἰς τοὺς τυροὺς ἐν γένει, σταθεροποιουμένων τῶν πρὸς ἀνάλυσιν δειγμάτων διὰ τοῦ μᾶλλον ἐνδεδειγμένου συντηρητικοῦ μέσου.

β) Ὅπως τὰ ὄρια τῆς εἰς ὕδωρ περιεκτικότητος τῶν μαλακῶν τυρῶν μέχρι τῆς ἀποκρυσταλλώσεως σαφοῦς ἀντιλήψεως ἐκ συστηματικῶν πειραματικῶν δεδομένων, καθιερωθῶν διὰ τοὺς μαλακοὺς τυροὺς εἰς 50% μὲ μέγιστον ὄριον ἀνοχῆς 5% ἐπὶ τοῦ ποσοῦ, ἥτοι μέχρι 52,5%.

γ) Ὅπως καθιερωθῆ ὡς κατώτατον ὄριον περιεκτικότητος εἰς λίπος διὰ τοὺς ὀλοπάχους μαλακοὺς τυροὺς ἀ' ποιότητος τοῦλάχιστον 45% ἐπὶ τοῦ ξηροῦ ὑπολείμματος.

δ) Ὅπως καθιερωθῆ ὡς ἀπαραίτητος καὶ ὁ μικροβιολογικὸς καὶ βιολογικὸς ἔλεγχος τῶν τυρῶν ἐν γένει καὶ ἰδίᾳ τῶν μαλακῶν καὶ

ε) Ὅπως ἀποκλείωνται τῆς καταναλώσεως ἰδίᾳ ἐκ τῶν μαλακῶν τυρῶν ἐκεῖνοι, τῶν ὁποίων ἢ ὅψιν μαρτυρεῖ ἐλαττωματικότητά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1). A. Beythien-C. Hartwich-M. Klimmer, Handbuch der Nahrungsmittel, Untersuchung I Bd S. 243 (1914).
- 2). H. Röttgers, Nahrungsmittelchemie 5. Aufl B. I, S. 436 (1926).
- 3). V. Villavechia, Traité de Chimie Analytique Appliquée T. II, p. 57 (1921).
- 4). V. Patz: Nahrungsmittel-Kontrolle nach amtlichen Methode 1935.
- 5). Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz 8, 104.
- 6). J. Königs, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 1) Nachtrag zu Bd I 1903 A. Zusammensetzung der tierischen Nahrungs- und Genussmittel S. 321 350. 2) Nachtrag zu B I I, 1919.
- 7). Internationaler Milchwirtschafts Kongress, Kopenhagen 1931, 2 Section. Waclav-Iwanowski: Versuche über Reifeführung von Käse durch Aeration Bedingungen.
- 8). Dasselbe: Artur Virtanen: Die proteolytische Enzyme der Milchsäure und die Käseerzeugung.
- 9). Θ. Γ. Σταθοπούλου, Βρωματοχημεία τ. I, σ. 307 (1928).
- 10). A. Boemer-A. Juckenack-J. Tillmans, Handbuch der Lebensmittel Chemie, Bd III Tierische Lebensmittelchemie S. 321-371 (1935).
- 11). Ζύγουρη, Γεωργικὸν καὶ Δασικὸν Δελτίον 1914, Δ. Οἱ ἑλληνικοὶ τυροί.
- 12). A. Boemer κ.λ. Bd III Tierische Lebensmittelchemie S. 553.

RÉSUMÉ

L'auteur se basant sur les différences observées (Table I) sur la contenance de l'eau et de la matière grasse dans 42 échantillons officiels de fromage à pâte molle, entre deux analyses faites au Laboratoire Chimique de l'État, et dont la seconde a été exécutée dans un délai de 2 à 4 mois après le prélèvement officiel, en conclut les résultats suivants :

1) Par suite des transformations qui ont lieu dans la masse de fromages à pâte molle, pendant la durée de conservation entre le prélèvement et l'analyse, le pourcentage de matière grasse ramené à la matière sèche (qui devrait être constant) augmente considérablement (voir tableau I).

2) Tandis que l'humidité devrait régulièrement diminuer, à cause des transformations susdites, on constate une augmentation surprenante (voir tableau I), due certainement à la perte des matières volatiles pendant la dessiccation à 100-105° C.

3) La méthode du dosage de l'humidité dans les fromages par un simple deséchage à l'étuve à 100-105° C., comme s'effectue officiellement, donne des résultats inexacts spécialement dans les fromages à pâte molle du type de «phéta», qui contient une grande quantité des matières volatiles, produits de la décomposition de l'albumine etc.

4) Les conditions réglementaires de la circulaire officielle du Conseil Supérieur Chimique de l'État concernant les fromages (No 9, Année 1935) déterminent la contenance en eau des fromages à pâte molle. Cette contenance ne doit pas dépasser les 45 % et avec une tolérance de 5 % sur ce chiffre, les 47.5 % au maximum.

Ces réglementations sur la contenance en eau, dont le contrôle s'effectue d'ailleurs d'une manière erronée, conduisent à la préparation d'un seul type de fromage à pâte molle, en causant ainsi un dommage à l'Économie Nationale.

5) L'humidité des diverses sortes de fromage doit être réglementée après une étude large et systématique, d'abord sur le lait duquel on prépare le produit en question, et ensuite sur les espèces variées du fromage préparé en différentes provinces de la Grèce.

6) Le taux de la matière grasse de fromages à pâte molle, qui pour ceux de première qualité est réglementée par la sus-dite circulaire à 40 % minimum sur produit sec, doit être augmentée, car il est vrai que la plupart des fromages à pâte molle contiennent 45 et 50 % de matière grasse.

7) La contenance en eau des fromages à pâte molle doit être augmentée à 50 % minimum avec une tolérance de 5 % et cela pour faciliter la préparation en Grèce de diverses types de fromages à pâte molle.

8) Pour pouvoir empêcher les alterations signalées et par suite leurs graves conséquences, il est nécessaire d'introduire dans les échantillons un antiseptique susceptible d'arrêter toute activité microbienne.

9) L'examen biologique et bactériologique doit s'appliquer sur tous les échantillons de fromage à pâte molle, car la manière dont on le prépare en Grèce donne toujours naissance au dangers de la contamination ou de l'intoxication.

(Institut Chimique et Bactériologique, Laboratoires d'Athènes, rue Socrate No 30).

Έκ τῶν ἐργαστηρίων Ἀθηνῶν τοῦ Χημικοῦ καὶ Μικροβιολογικοῦ Ἰνστιτούτου.

ΝΕΑ ΣΥΣΚΕΥΗ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΟΣ

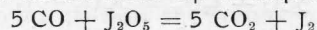
A NEW APPARATUS FOR THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF CARBON MONOXIDE

By C. TH. KAWASSIADES

Υπό Κ. Θ. ΚΑΒΒΑΣΙΑΔΟΥ

Ανεκοινώθη υπό τοῦ συγγραφέως κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 12ης Ἀπριλίου 1938.

Τὸ μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος ὀξειδοῦται ὑπὸ τοῦ πεντοξειδίου τοῦ ἰωδίου (ἀνυδρίτου τοῦ ἰωδικοῦ ὀξεύς) πρὸς διοξειδίον τοῦ ἀνθρακος, ἐνῶ συγχρόνως ἐλευθεροῦται ἰώδιον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



Τὴν ἀντίδρασιν ταύτην πρῶτοι οἱ de la Harpe καὶ Reverdine (1) ἐχρησιμοποίησαν πρὸς ἀνίχνευσιν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος κατόπιν δὲ καὶ ἔτεροι, ὡς οἱ Levy καὶ Pecoul (2), Hoover (3) κ. ἄ.

Ὁ Nowicki (4) ἐμελέτησε τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν καὶ εἶρεν ὅτι αὕτη ἄρχεται εἰς 45° καὶ περατοῦται εἰς τοὺς 88° C.

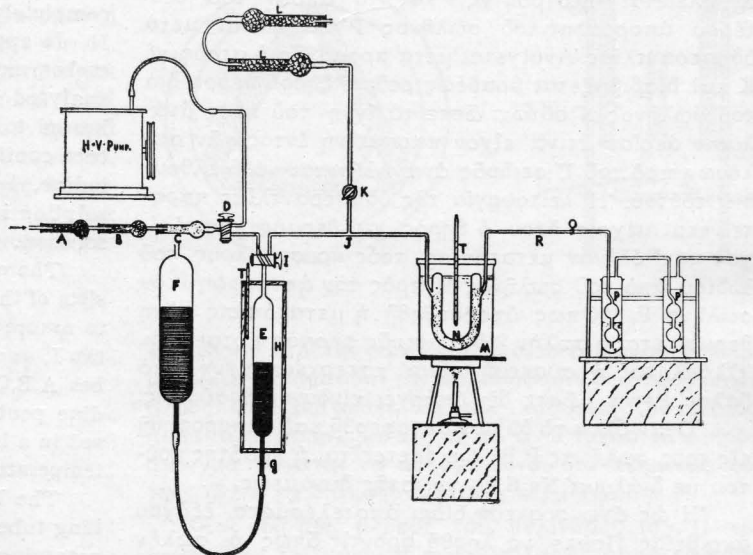
Ὁ Nicloux (5) καὶ ὁ Gautier (6) πρῶτοι ἐβασίσθησαν ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως ταύτης πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ μετὰ τούτους οἱ Kinnicut καὶ Sandford (7), Morgan McWhorter (8), Graham καὶ Vinmill (9), Davies καὶ Hartley (10) καὶ ἄλλοι, εἴτε δι' ὄγκομετρήσεως τοῦ ἐκλυομένου ἰωδίου εἴτε διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ συγχρόνως παραγομένου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

Ἐπιφορῆ τῆς σχεδιάσεως τῆς ἡμετέρας συσκευῆς ὑπῆρξεν ἡ ἀνάγκη τῆς χρησιμοποίησεως μιᾶς ταχείας, ὅσον καὶ ἀκριβοῦς μεθόδου προσδιορισμοῦ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος εἰς ἀέρια μείγματα κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν ἐρευνητικῆς ἐργασίας ἐπὶ τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ αἰρίου τούτου ὑπὸ διαλυμάτων τῶν ἀλάτων τοῦ ὑποχλωριούχου χαλκοῦ (11).

Ἡ συσκευή αὕτη συνίσταται ἀπὸ τὸ γνωστοῦ ὄγκου ἀεριοσιφώνιον Ε' ἐγκλεισμένον ἐντὸς τοῦ κιβωτίου Η' ὅπως ἐξασφαλίζεται ὁμοιόμορφος θερμοκρασία. Φέρει δίπορον στρόφιγγα Ι', ἣτις συγκοινωνεῖ κατὰ τὴν μίαν αὐτῆς θέσιν πρὸς σειρὰν σωλήνων C, B, A. Ἐκ τούτων ὁ σωλὴν Α' περιέχει χλωριούχον ἀσβέστιον διὰ τὴν ἀπορρόφησην τῆς ὑγρασίας, ὁ Β' οὐσίαν κατάλληλον διὰ τὴν ἀπορρόφησην ἄλλης τυχόν ἐπιβλαβοῦς προσμίξεως π.χ. ἰχνῶν ὑδροχλωρικοῦ ὀξεύς (σωλὴν πλήρης τεμαχίων καυστικοῦ καλίου), ὁ δὲ σωλὴν C πεντοξείδιον τοῦ φωσφόρου διὰ τὴν ἀπορρόφησην ἰχνῶν ὑγρασίας, ἅτινα τυχόν θὰ διέ-

φευγον τοὺς προηγουμένους σωλήνας. Μετὰ τὸν σωλὴνα C καὶ πρὸ τοῦ ἀεριοσιφώνιου Ε' ὑπάρχει ἑτέρα δίπορος στρόφιγγις D πρὸς σύνδεσιν εἴτε πρὸς ἀεριοσιφώνιον ὑψηλοῦ κενοῦ H.V.P., εἴτε πρὸς τὸ ἀεριοσιφώνιον Ε'.

Κατὰ τὴν ἑτέραν αὐτῆς θέσιν ἡ στρόφιγγις Ι' συγκοινωνεῖ μὲ Ὑ-οειδῆ σωλὴνα Ν, πλήρη πεντοξειδίου τοῦ ἰωδίου, ἠραιωμένου διὰ μικρῶν ὑαλίνων σφαιρῶν φερουσῶν ὀπὴν, ὅστις εἶναι βυθισμένος ἐντὸς ποτηρίου Μ πλήρους ὑγρᾶς γλυκερίνης καὶ θερμαί-



νεται εἰς θερμοκρασίαν 125-150°. Ἡ θερμοκρασία δὲν πρέπει νὰ ἀνέλθῃ πέραν τῶν 150°, καθότι παρατηρήθη ὑπὸ τοῦ Nowicki (12) ὅτι εἰς θερμοκρασίαν 165° τὸ πεντοξείδιον τοῦ ἰωδίου ἄρχεται διασπᾶμενον εἰς ἰώδιον καὶ ὀξυγόνον, οὕτως ὥστε ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας ταύτης καὶ ἄνω ἀνατρέπεται ἐντελῶς ἡ βάσις τῆς μεθόδου. Ὁ Ὑ-οειδῆς σωλὴν συνδέεται μὲ σειρὰν ἐκ δύο ἀπορροφητικῶν σωλήνων Ρ, Ρ' διὰ τοῦ ἐσμυρισμένου ἀρμοῦ Ο'.

Ἡ ἀνάλυσις τοῦ αἰρίου μείγματος ἐκτελεῖται ὡς ἐξῆς. Πρῶτον τὸ ἀεριοφυλάκιον τὸ περιέχον τὸ πρὸς

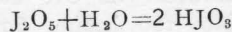
ἀνάλυσιν ἀέριον συνδέεται μετὸν σωλῆνα Α, ἀλλὰ μετὰ κλειστὴν τὴν στρόφιγγα τοῦ ἀεριοφυλακίου ἢ στρόφιγγ D τίθεται εἰς συγκοινωνίαν μετὰ τὴν ἀεραντλίαν καὶ σχηματίζεται κενὸν εἰς τοὺς σωλῆνας Α, Β, C. Μετὰ τοῦτο πληροῦται οὗτος διὰ τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν ἀερίου μείγματος, ἐκκενοῦται καὶ πληροῦται ἐκ νέου, οὕτως ὥστε νὰ ἐκδιωχθοῦν καὶ τὰ ἴχνη ἀέρος, τὰ ὁποῖα τυχόν θὰ ἀπέμενον μετὰ τὴν πρῶτην ἐκκένωσιν. Μετὰ τοῦτο στρέφωμεν τὴν στρόφιγγα D θέτοντες εἰς ἐπικοινωνίαν τὸ ἀεριοφυλάκιον τὸ περιέχον τὸ πρὸς ἀνάλυσιν ἀέριον μετὰ τὸ ἀεριοσιφώνιον Ε. Ἐξισοῦμεν διὰ τοῦ δοχείου ὑδραργύρου τὴν ἐντὸς τοῦ ἀεριοσιφώνιου πίεσιν πρὸς τὴν ἀτμοσφαιρικὴν, σημειοῦμεν τὴν θερμοκρασίαν τοῦ κιβωτίου (θερμόμετρον T) ὡς καὶ τὴν βαρομετρικὴν καὶ ἀνάγωμεν τὸν ὄγκον τοῦ ἀερίου εἰς κανονικὴν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν.

Διαβιβάζομεν εἴτα τὸ ἀέριον διὰ τοῦ U-οειδοῦς σωλῆνος N, τοῦ περιέχοντος τὸ πεντοξειδίον τοῦ ἰωδίου μετὰ ταχύτητα 5 κ. ἐκ. κατὰ λεπτόν. Ἄτμοι ἰωδίου ἐκλύονται πρὸς τὸ δεξιὸν μέρος τοῦ σωλῆνος, οἷτινες ἀφ' ἐνὸς μὲν ἀποτίθενται ὡς λεπτότατοι κρυσταλλοὶ ἐπὶ τῶν ψυχρῶν τοιχωμάτων τοῦ ὑαλίνου σωλῆνος R, ἀφ' ἐτέρου δὲ ἀπορροφοῦνται εἰς τὸν σωλῆνα P ὑπὸ τοῦ ἐν αὐτῷ διαλύματος τοῦ ἰωδιούχου καλίου.

Ὅταν διέλθῃ ὅλον τὸ ἀέριον διὰ τοῦ σωλῆνος N, κλείεται ἢ στρόφιγγ I καὶ τὸ ἄκρον τοῦ δευτέρου ἀπορροφητικοῦ σωλῆνος P' συνδέεται μετὰ ὑδραεραντλίας. Ἀνοίγεται μετὰ προσοχῆς ἢ στρόφιγγ K καὶ διαβιβάζεται βραδέως ρεῦμα ξηροῦ ἀέρος διὰ τοῦ σωλῆνος N οὕτως, ὥστε τὰ ἴχνη τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν ἀερίου ἄτινα εἶχον παραμείνῃ ἐντὸς τῶν σωλῆνων πρὸ τοῦ U-οειδοῦς ἀναγκάζονται νὰ διέλθουν διὰ τούτου. Ἡ λειτουργία τῆς ὑδραεραντλίας παρατείνεται μέχρις ὅτου ὁ ξηρὸς καὶ θερμὸς ἀήρ ὀλίγον κατ' ὀλίγον μετατόπισῃ τοὺς κρυστάλλους τοῦ ἰωδίου ἀπὸ τοῦ σωλῆνος R πρὸς τὸν ἀπορροφητικὸν σωλῆνα P. Ὅπως ὑποβοηθηθῇ ἢ μετατόπισις αὕτη θερμαίνεται ὁ σωλῆν R διὰ μικρᾶς φλογὸς φωταερίου. Ὁλόκληρος ἢ συσκευὴ εἶναι κατεσκευασμένη ἀπὸ ὑάλον Pyrex, ὥστε δὲν ὑπάρχει κίνδυνος θραύσεως.

Ὅταν ὅλον τὸ ἰώδιον μεταφερθῇ καὶ ἀπορροφηθῇ εἰς τοὺς σωλῆνας P, P', ὄγκομετρεῖται ἢ ποσότης τούτου μετὰ διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ γνωστῆς δυνάμεως.

Ἡ ὡς ἄνω συσκευὴ δίδει ἀποτελέσματα ἐξόχου ἀκριβείας. Πρέπει νὰ ληφθῇ φροντίς ὅπως ὁ σωλῆν ὁ περιέχων τὸ πεντοξειδίον τοῦ ἰωδίου, ἐφ' ὅσον ἢ συσκευὴ δὲν λειτουργεῖ, διατηρῆται καλῶς κεκλεισμένος, καθότι παρουσία ὑγρασίας τὸ πεντοξειδίον τοῦ ἰωδίου μεταβάλλεται εἰς ἰωδικὸν ὀξὺ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



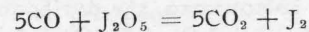
Μετὰ τὴν ἀνωτέρω προφύλαξιν ὁ αὐτὸς σωλῆν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ μέγαν ἀριθμὸν προσδιορισμῶν.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1). Chem. Ztg. **12**, 1726 (1888).
- 2). Compt. Rend. **142**, 162 (1906).
- 3). Ind. Eng. Chim. **13**, 770 (1921).
- 4). Österr. Z. Berg. Hüttenw. **54**, 6 (1906).
- 5). Compt. Rend. **126**, 746 (1898).
- 6). Ibid. **126**, 931 (1898). Bull. Soc. Chim. **17**, 256 (1915).
- 7). J. Am. Chem. Soc. **22**, 14 (1920).
- 8). Ibid. **29**, 2589 (1907).
- 9). J. Chem. Soc. **105**, 1996 (1914).
- 10). J. Soc. Chem. Ind. **45**, 164 (1925).
- 11). Πρακτ. Ἀκαδ. Ἀθηνῶν **11**, 48 (1936).
- 12). Loc. cit.

SUMMARY

Iodine pentoxide and carbon monoxide react on each other with the liberation of free iodine and formation of carbon dioxide



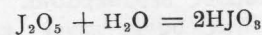
Many authors utilised this reaction for the detection of carbon monoxide. Nowicki has found that the oxidation of carbon monoxide by iodine pentoxide begins at 45° and is complete at 88° C. The temperature of this reaction should not be allowed to rise much beyond 150°, for the same author has found also that iodine pentoxide itself begins to decompose at 165° and is completely broken down at 300°.

In applying this reaction to the determination of carbon monoxide, a measured volume of the gas to be analysed is passed through a U-tube containing J_2O_5 , heated to 125°-150° C, and then through an absorption tube containing potassium iodite solution in which the iodine, liberated from J_2O_5 by CO, is absorbed. This solution is titrated with standard sodium thiosulphate solution.

The new apparatus is shown in the figure. It consists of the calibrated vessel E, which is in a box H, to assure a uniform temperature. It has a two-way tap I, one of which is connected to three cleaning tubes A, B, C, and the other to a U-tube N, full of iodine pentoxide and glass beads. This U-tube is immersed in a liquid paraffine or glycerine bath, heated to a temperature of 120°-150°.

The U-tube is connected to a series of two absorbing tubes P and P', by a ground joint O, containing potassium iodite solution.

Care must be taken to keep the U-tube with the J_2O_5 closed when it is not working, because the iodine pentoxide is transformed to iodic acid by moisture.



With this precautions, the same iodine pentoxide may be used for a large number of analyses.

(Ramsay Memorial Laboratory of Chemical Engineering, University College, London).

ΜΙΚΡΟΣ ΚΛΙΒΑΝΟΣ ΔΙ' ΑΝΑΛΥΤΙΚΑΣ ΣΥΝΤΗΞΕΙΣ

PETIT FOURNEAU POUR FUSIONS ANALYTIQUES

Par RENÉ A. DARRIGO

Υπό ΡΕΝΟΥ Α. ΔΑΡΡΙΓΟΥ

Ἀνεκoinώθη ὑπὸ τοῦ συγγραφέως κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 12ης Ἀπριλίου 1938.

Γενικά. Ἡ ἐξαπλῆ τοῦλάχιστον συμβαλλομένη ποσότης ἀνθρακικοῦ καλιονατρίου ἢ καὶ ἄλλων χημικῶν ἀλάτων πρὸς σύντηξιν, διάσπασιν καὶ ἀναλυτικῶν προσδιορισμῶν ἀστριακῶν π.χ. καὶ πυριταργλικῶν γενικῶς ἐνώσεων, ἀποσκοπεῖ—ἐκτὸς τῆς μετατροπῆς τῶν ἐμπεριεχομένων ἀδιαλύτων πυριτικῶν ἐνώσεων εἰς εὐδιάλυτα ἀνθρακικά ἄλατα—κυρίως εἰς τὴν πυροχημικὴν μείωσιν τῆς θερμοκρασίας ἐξυαλώσεως τοῦ σχηματιζομένου τήγματος, διὰ τῶν προστιδομένων ἐν αὐτῷ ἀλκαλίων.

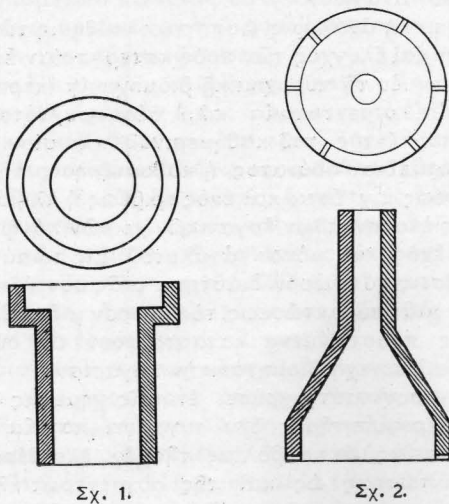
Ἡ εὐτήκτικὴ ὁμοῦ θερμοκρασία ἐξυαλώσεως πυριταργλικῶν ἐνώσεων μετ' ἀλκαλίων δὲν κατέρχεται πλέον τῶν 750° C εἰς οἰανδήποτε ἀναλογίαν καὶ ἂν ταῦτα μειχθῶσιν, οὕτως ὥστε δι' ἀναλυτικούς προσδιορισμούς πετρωμάτων καὶ ὄρυκτων, ἢ ἀναγκαίᾳ θερμοκρασίᾳ συντήξεως δέον νὰ ὑπερβαίνῃ τοὺς 900° C. Μάλιστα κατὰ τὸν καθηγητὴν Dr. H. Bollenbach οὐδεμία σύντηξις ὀφείλει νὰ ἐπιτελῆται εἰς ἔλαττον τῶν 1000° C, ἄλλως αἱ ἀναλυτικαὶ τιμαὶ παρουσιάζουν σημαντικωτάτας διαφοράς, ὅσον ἀφορᾷ τοὺς δύο κυρίους συντελεστάς, ἀργίλιον καὶ πυρίτιον.

Διὰ τὴν πρόσκτισιν τῆς προαναφερθείσης θερμοκρασίας αἱ σύντηξεις ἐπιτελοῦνται διὰ φουσητήρος διὰ φωταερίου, συχνάκις δὲ ἐντὸς μικρῶν ἐκ πυριμάχου

ποιότητος πυριμάχου ὕλης, ἐπενδεδυμένων διὰ στρώσεως ἀμιάντου, ἐξωθεν δὲ διὰ φύλλου καθαροῦ ἀλουμινίου ἢ ἄλλου προστατευτικοῦ μετάλλου.

Τὸ κατώτερον τμήμα (σχ. 1) ἔχει σχῆμα ἀνοικτοῦ κυλίνδρου εὐρυνομένου εἰς τὸ ἄνω ἄκρον· στηρίζεται δὲ ἐπὶ σιδηροῦ τρίποδος φέροντος ἄγωγόν διὰ τὴν αὐξομείωσιν τῆς ἀποστάσεως τοῦ λύχου ἐκ τοῦ πυρακτουμένου χωνευτηρίου.

Τὸ ἀνώτερον τμήμα, ἄρχεται ἐκ κώνου καταλήγοντος ἀπὸ τοῦ μέσου καὶ ἄνω εἰς ἀνοικτὸν



Σχ. 3.

Σχ. 4.

κύλινδρον περὶ τὴν βάσιν τοῦ ὁποίου εὐρίσκονται συμμετρικῶς ἕξ ὀπαί, διὰ τὴν προσρόφησιν δευτερογενοῦς ἀέρος ἐν περιπτώσει ἀτελοῦς καύσεως τοῦ ἀερίου πυρακτώσεως (σχ. 2). Εἰς δὲ τὸ ἄνω τμήμα τὸ μικρὸν ἄνοιγμα δύναται νὰ αὐξομειοῦται διὰ πώματος οὕτως, ὥστε νὰ διακανονίζεται ἡ θερμικὴ ροή.

Ἐπὶ τοῦ ἄνω μέρους τοῦ κυλίνδρου (σχ. 1) τοποθετεῖται τρίγωνον πυρώσεως καὶ ἐν αὐτῷ τὸ πρὸς πυράκτωσιν χωνευτήριον. Τὰ ἐλεύθερα πυριμάχων κυλινδρῶν συρμάτινα τμήματα τοῦ τριγώνου πυρακτώσεως καλὸν εἶναι νὰ τυλίγονται ἐπιμελῶς διὰ νήματος ἀμιάντου, ἵνα μὴ φθειρῶνται συντόμως ἐκ τῆς ὑπερβολικῆς πυρᾶς τοῦ κλιβάνου. Εἶναι δυνατόν ἀκόμη τὸ πρὸς στηρίξιν τοῦ χωνευτηρίου τρίγωνον νὰ εἶναι ἐκ τῆς ἰδίας πρὸς τὸν κλιβανὸν πυριμάχου ὕλης καὶ ἐκ κατασκευῆς σταθερὸν ἐπ' αὐτοῦ, τοῦτο ὁμοῦ δὲν ἐκρίθη σκόπιμον λόγῳ δυσκολιῶν κατασκευῆς ὡς καὶ πρὸς ἀποφυγὴν συχνῆς θραύσεως αὐτοῦ (σχ. 3). Αἱ διαστάσεις ἐνὸς τύπου τοιοῦτου μικροῦ κλιβάνου (σχ. 4) καταλλήλου δι' ἀναλυτικὰς σύντηξεις ἔχου-

ὕλης πυροθαλάμων (poufle) ἢ μικρῶν ἠλεκτρικῶν καμίνων.

Περιγραφή κλιβάνου. Ὁ ἡμέτερος κλιβανὸς ἀποτελεῖται ἐκ δύο κυλινδρικῶν τεμαχίων, πρωτίστης

ΠΙΝΑΞ Ι
Σύντηξις διὰ φουσητήρος — Βάρος πλατίνης

Πρό	30,6685	30,6673	30,6661	30,6648	30,6636	30,6621	30,6604	30,6594
Μετά	30,6673	30,6561	30,6648	30,6636	30,6621	30,6604	30,6594	30,6578
*Απώλεια	0,0012	0,0012	0,0013	0,0012	0,0015	0,0017	0,0010	0,0016
Πρό	30,6578	30,6561	30,6545	30,6533	30,6522	30,6501	30,6482	30,6464
Μετά	30,6561	30,6545	30,6538	30,6522	30,6501	30,6482	30,6464	30,6452
*Απώλεια	0,0017	0,0016	0,0007	0,0016	0,0021	0,0019	0,0018	0,0012

Σύντηξις διὰ τοῦ ἡμετέρου κλιβάνου — Βάρος πλατίνης

Πρό	30,5520	30,5520	30,5520	30,5516	30,5512	30,5510	30,5510	30,5508
Μετά	30,5520	30,5520	30,5516	30,5512	30,5510	30,5510	30,5508	30,5508
*Απώλεια	0,0000	0,0000	0,0004	0,0004	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000
Πρό	30,5508	30,5505	30,5504	30,5504	30,5496	30,5496	30,5496	30,5493
Μετά	30,5506	30,5504	30,5504	30,5496	30,5496	30,5496	30,5493	30,5492
*Απώλεια	0,0002	0,0002	0,0000	0,0008	0,0000	0,0000	0,0003	0,0001

σιν ὡς ἀκολουθῶς :

Τὸ ὄλον ὕψος αὐτοῦ ἀνέρχεται εἰς 30 περίπου ἐκ. μ., τὸ δὲ πάχος τῶν προστατευτικῶν περιβλημάτων εἶναι, τοῦ ἐξ ἀμιάντου μὲν 1,5 ἐκ. μ., τοῦ ἐκ μετάλλου δὲ 3-4 χιλιοστά.

Εἰς τὸ κατώτερον τμήμα τοῦ κλιβάνου, ὀλικῶν ὕψους 16 περίπου ἐκ. μ. ἐπὶ τῶν 13 ἐκ. μ., ὁ κύλινδρος ἔχει ἐξωτερικὴν διάμετρον 11 ἐκ. μ., ἐλευθέραν δὲ ἐσωτερικὴν 6,8 ἐκ. μ., τῶν 3 ὑπολειπομένων ἔχόντων ἐξωτερικὴν μὲν 16 ἐκ. μ., ἐλευθέραν δὲ ἐσωτερικὴν διάμετρον 11,5 ἐκ. μ.

Τοῦ ἀνωτέρου τμήματος (σχ. 2) τὸ ὀλικὸν ὕψος εἶναι 18,5 ἐκ. μ., τοῦ κώνου ἔχοντος ἐξωτερικὴν 13,5 ἐκ. μ., ἐλευθέραν δὲ ἐσωτερικὴν διάμετρον 10 ἐκ. μ. Εἰς τὸ ὕψος τῶν 10,5 ἐκ. μ. ἄρχεται ὁ κύλινδρος ὅστις εἶναι ἐξωτερικῆς μὲν διαμέτρου 5,5 ἐκ. μ., ἐσωτερικῆς δὲ ἐλευθέρας 2,5 ἐκ. μ. Αἱ περὶ τὴν βᾶσιν τοῦ κώνου ὀπαὶ ἔχουσιν ἄνοιγμα 12 X 8 χιλιοστόμετρα.

Αἱ διαστάσεις αὗται τοῦ ἀναφερομένου δι' ἀναλυτικὰς σύντηξις κλιβάνου δύνανται ν' αὐξηθῶσιν ἐὰν πρόκειται διὰ βιομηχανικοῦ σκοποῦς, ὡς π.χ. διὰ τὴν σύντηξιν ὑάλων, ὑαλωμάτων, ὑαλεπιχρισμάτων κ. λ.

Πλεονεκτήματα πρὸς τοὺς ἤδη ὑπάρχοντας κλιβάνους. Ὁ κύριος συντελεστής τῆς καλῆς σύντηξεως, χημικῶς ἐξεταζομένης, εἶναι μόνον ἡ τελείως ὁμοιογενὴς ἐξυάλωσις τοῦ τήγματος. Ἐκ τούτου ἐξαρτῶνται κατὰ τὰς γενικὰς ἀναλύσεις πετρωμάτων αἱ σαφεῖς ἀναλυτικαὶ τιμαί, αἵτινες ἐπὶ κακῆς σύντηξεως περιπλέκονται διὰ μονάδων πυριτικοῦ ὀξέος, συγκαταβυθιζομένων κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀργιλίου

ποσοτήτων αὐτοῦ παρουσιαζομένων βραδύτερον κατὰ τὸν ἔλεγχον τοῦ πυριτικοῦ ὀξέος δι' ὕδροφθορίου, καὶ παρουσιάζονται οὕτω τιμαὶ ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου ἐντελῶς ἀνακριβεῖς προκειμένου περὶ ἀνδειςτῶν, πηγματιτῶν, βιοτιτῶν κ.λ.

Ἐκτὸς ὅμως τῆς ἐξυάλωσεως τοῦ τήγματος, σημαντικώτατον ρόλον παίζει καὶ τὸ χρονικὸν ὄριον τῆς ἐπιτελέσεως τῆς σύντηξεως ἐν περιπτώσει βιομηχανικῶν ἀναγκῶν.

Ἡ χημικὴ ἀνάλυσις, ὡς παρακολούθησις τῶν πρώτων ὑλῶν καὶ ἔλεγχος τῶν πρὸς κατεργασίαν ἐτοιμῶν μειγμάτων ἐν τῇ πυροχημικῇ βιομηχανίᾳ (κεραμεικῇ, ὑελουργίᾳ, σιμεντοποιίᾳ κ.λ.) δέον συχνότατα νὰ ἐπιτελεῖται ἐντὸς τοῦ καθημερινοῦ πλαισίου ἐργασίας, διότι εἶναι ἀδύνατος ἡ καθυστέρησις τῆς τροφοδοτήσεως π.χ. ἔστω καὶ ἐνὸς τριβέως ἢ κλιβάνου, ἢ ἢ στάσις ἑκατοντάδων ἐργατικῶν χειρῶν λόγῳ ἀργοπορίας ἐνὸς καὶ μόνου ἀναλυτοῦ. Εἰς τοιαύτας δὲ περιπτώσεις τὸ δῖωρον διάστημα μιᾶς σύντηξεως, τὸ τρίωρον μιᾶς πυρακτώσεως, τὸ ἡμίωρον μιᾶς πλύσεως ἰζήματος προστιθέμενα καταστρέφουν τὴν συντονισμένην καὶ συνεχῆ βιομηχανικὴν ἐργασίαν.

Ἡ ἐν συχνότητι χρήσει ἐν τοῖς χημείοις σύντηξις δι' ἀεροφουσητήρος δὲν τυγχάνει ταχεῖα λόγω τῆς τεραστίας ἀκτινοβολίας τῆς ἐν ἐλευθέρῳ χώρῳ πυρακτώσεως ὡς καὶ τῆς συγκεντρωτικῆς τοῦ φουσητήρος φλογός, ἣτις οὐδέποτε προσδίδει ὁμοιογενῆ θερμοκρασίαν εἰς ὀλόκληρον τὸν ὄγκον τοῦ πυρακτουμένου χωνευτηρίου, παρ' ὅλας τὰς ἀναδεύσεις, μεταστροφὰς καὶ ἐπιπόνους προσπαθείας ἐπεκτεινομένης, πολλάκις καὶ πέραν τοῦ δῖωρου.

ΠΙΝΑΞ ΙΙ

Σύντηξις εις χρονικόν διάστημα 20' — Βάρος πλατίνης

Πρό	30,5520	30,5520	30,5520	30,5516	30,5512	30,5510	30,5510	30,5492
Μετά	30,5520	30,5520	30,5516	30,5512	30,5510	30,5510	30,5508	30,5492
*Απώλεια	0,0000	0,0000	0,0004	0,0004	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000
Πρό	30,5492	30,5490	30,5487	30,5487	30,5487	30,5487	30,5485	30,5484
Μετά	30,5490	30,5487	30,5487	30,5487	30,5485	30,5485	30,5484	30,5483
*Απώλεια	0,0002	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0001	0,0001

Σύντηξις εις χρονικόν διάστημα 3/4 ώρας — Βάρος πλατίνης

Πρό	30,5693	30,5683	30,5680	30,5672	30,5635	30,5658	30,5652	30,5644
Μετά	30,5680	30,5680	30,5672	30,5665	30,5658	30,5652	30,5644	30,5634
*Απώλεια	0,0005	0,0003	0,0008	0,0007	0,0007	0,0005	0,0003	0,0010
Πρό	30,5634	30,5623	30,5612	30,5604	30,5598	30,5590	30,5584	
Μετά	30,5623	30,5612	30,5604	30,5598	30,5590	30,5584	30,5572	
*Απώλεια	0,0011	0,0011	0,0008	0,0006	0,0008	0,0006	0,0012	

Ἡ ἐν μικροῖς πυροθαλάμοις (moufle) σύντηξις δὲν παρουσιάζει συντομίαν χρόνου, ἕνεκα τῆς ἐξαιρετικῆς ἀκτινοβολίας τοῦ λεπτοτοιχοῦ πυριμάχου, δυσκολώτατα δὲ προσκτᾶται ἡ ἀναγκαία ὑψηλὴ θερμοκρασία ἐνῶ εἶναι μεγάλαι αἱ φθοραί. Διότι αἱ θραύσεις, καὶ αἱ ἀχρηστεύσεις τῶν μικρῶν αὐτῶν πυροθαλάμων ἂν ὄχι εἰς ἐκάστην, πάντως συνήθως κατὰ τὴν δευτέραν σύντηξιν, ἀυξάνουν αἰσθητῶς τὰ ἔξοδα, ἐνῶ παραλλήλως ὑπάρχει ὁ κίνδυνος καταστροφῆς τῆς ἀναλύσεως, λόγω θραύσεως τοῦ πυροθαλάμου κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς πυρακτώσεως.

Ἡ ἐν ἠλεκτρικοῖς κλιβάνοις σύντηξις ἐπιτελεῖται καθ' ὅλα τελεία, πλὴν ὅμως ἡ πρόσκτησις ἐνὸς τοιοῦτου ἠλεκτρικοῦ ὄργανου δὲν εἶναι δυνατὴ εἰς κάθε χημικὸν ἐργαστήριον, λόγω τῆς μεγάλης χρηματικῆς αὐτοῦ ἀξίας, ἐκτὸς δὲ τούτου ἡ σύντηξις δὲν ἐπιτελεῖται ταχύτερον τῶν μιᾶς καὶ ἡμισείας ὥρων ἄνευ βλαβῶν τῶν νημάτων ἀντιστάσεως ἐκ ταχείας καὶ ἀποτόμου πυρακτώσεως εἰς 1000° C, αἵτινες βλάβαι καταλήγουσιν, ἐκτὸς τῶν νέων δαπανῶν, εἰς παρακώλυσιν τῆς ἐργασίας.

Ἡ διὰ τοῦ ἡμετέρου νέου κλιβάνου σύντηξις ἐπιτελεῖται ἐξ ὀλοκλήρου ὁμοιογενῶς ἐντὸς μόνον 15-20' τῆς ὥρας, τοῦ ἐκ πλατίνης ἢ νικελίου χωνευτηρίου πυρακτουμένου τελείως λόγω πλήρους κατανομῆς τῆς θερμότητος. Ἡ θερμοκρασία τῶν 1000° C προσκτᾶται εὐκόλως διὰ τῆς ὁμοιογενοῦς θερμικῆς ἀκτινοβολίας τῶν ἐκ πυριμάχου ὑλῆς μονωμένων τοιχωμάτων. Τὸ μεταλλικὸν περίβλημα ὑποβοηθεῖ καθὼς καὶ τὸ ἐν εἶδει πυροθαλάμου σχῆμα τοῦ κλιβάνου.

Ἡ διὰ φουσητήρος σύντηξις, ὡς καὶ ἡ ἐν μικροῖς

πυροθαλάμοις (moufle), λόγω ἀτελοῦς καύσεως τοῦ ἀερίου πυρακτώσεως, ἐπιφέρει σοβαρὰς ἀπωλείας τῆς πλατίνης.

Οὐδεμία ὅμως ἀπώλεια τοιαύτης φύσεως παρατηρεῖται εἰς τὸν ἡμέτερον κλιβάνον λόγω τῆς οὐδετέρας ἀτμοσφαιρας τοῦ περιβάλλοντος τὸ χωνευτήριον χώρου. Ἡ οὐδετέρα αὕτη ἀτμόσφαιρα προσκτᾶται διὰ τῶν μικρῶν ὀπῶν εἰς τὸ κωνικὸν τμήμα τοῦ κλιβάνου, δι' ὧν εἶναι δυνατὴ ἡ προσρόφησης δευτερογενοῦς ἀέρος, ὡς καὶ διὰ τῆς παροχῆς ὑπερθέρμου ἀέρος ἀπ' εὐθείας εἰς τὰ καύσιμα. Ἡ προθέρμανσις αὕτη γίνεται διὰ τῶν πυριμάχων τοιχωμάτων τοῦ κάτω κυλίνδρου, ἐντὸς τῶν ὁποίων τοποθετεῖται ὁ λύχνος μέχρι σημείου σχεδὸν ἀναφλέξεως τοῦ φωταερίου, ὑδραερίου κ.λ., οὕτως ὥστε ἡ καύσις ἐπιτελεῖται τελεία καὶ ἡ θερμικὴ ἀπόδοσις πλησιάζει τὴν θεωρητικὴν.

Συνιστῶμεν ἐπὶ φωταερίου λύχνον Teclu ὡς ἰσχυρότερον καὶ καλυτέρας ἀποδόσεως εἰς καύσιμον ἀέριον, τῆς συντήξεως ἐπιτελουμένης μόνον ἐντὸς 10' τῆς ὥρας. Παραθέτομεν μερικὰς ἀπωλείας ζυγίσεων χωνευτηρίων πλατίνης κατόπιν συντήξεως διὰ φουσητήρος, ὡς καὶ διὰ τοῦ ἡμετέρου κλιβάνου (πίναξ Ι).

Αἱ συντήξεις ἐν τῷ κλιβάνῳ δέον νὰ μὴ παρατείνωνται πέραν τῶν 25 λεπτῶν τῆς ὥρας, διότι παρατηρησαμεν ὅτι πέραν τοῦ χρονικοῦ τούτου ὀριοῦ αἱ ἀπώλεια τῆς πλατίνης ἄρχονται καὶ πάλιν· τοῦτο εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας εἰς ἣν τὸ ἀποσθρωτικὸν κρᾶμα ἄνθρακος καὶ πλατίνης σχηματίζεται.

ζεται εύκολότερον. Έξ άλλου ή παράτασις τής πυρακτώσεως πέραν του χρονικού αυτού όρίου ούδεμίαν επιφέρει αλλοίωσιν εις τās αναλυτικās τιμάς, διότι ή αναγκαία θερμοκρασία τών 1000° έχει ήδη επιτευχθῆ ως άπεδείχθη διά θερμικών μετρήσεων. Εις τήν ταχειαν σύντηξιν συντελεί και ή κάλυψις του πυρακτουμένου χωνευτηρίου.

Αί άπώλειαι πλατίνης μεταξύ συντήξεων τελειοθεισών εντός 20' και πλέον τής ήμισείας ώρας έμφαίνονται εκ του πίνακος II.

Έν περιπτώσει καθ' ήν τó χημικόν έργαστήριον δέν έχει φωταέριον, ως εις τά μεταλλεία, έπαρχίας και άλλαχού, ή θέρμανσις δύναται νά επιτελεσθῆ διά καμινευτήρος τῆ συμπαροχῆ πεπιεσμένου άέρος ή λύχνου οίνοπνεύματος ή βενζίνης συστήματος Πρίμου ή άλλου τινός.

Ό ήμέτερος κλίβανος χρησιμοποιείται από έτους εις τó χημικόν έργαστήριον τής Άνων. Άγγειοπλαστικής Έταιρείας ό «Κεραμεικός» και διά πάσαν άκόμη πυράκτωσιν, όξειδίου του άσβεστίου, πυριτικού

όξειος, πυροφωσφορικού ψειδαργύρου, μαγνησίου, σιδηραργιλίου τών βωξιτών και γενικώς πάσης χημικής ούσίας άπαιτούσης ύψηλās θερμοκρασίας.

RÉSUMÉ

Ce fourneau chauffé par une lampe à gaz Bunsen ou Téclu, ou même par une lampe à l'alcool à air comprimé, arrive à la température de 1000° C dans dix minutes, dépassant de beaucoup les fourneaux électriques analogues qui mettent une heure pour le même travail et les chalumeaux à gaz qui demandent deux heures environ.

De plus les creusets pour fusion en platine ne présentent aucune perte occasionnée par les cuissons incomplètes, comme il arrive dans les fusions à chauffe libre, qui donnent des réductions de poids dans les pesées.

Une série de pesées démontre tous les avantages de ce nouveau petit fourneau.

(Laboratoire de Recherches Chimiques de la Société «Kerameikos» Usines de Faïences fines. Nouveau Phalère).

Έκ του Χημικού Έργαστηρίου του Έργοστασίου τής Άγγειοπλαστικής Έταιρείας «Κεραμεικός».

ΝΕΟΣ ΤΥΠΟΣ ΟΥΡΙΟΜΕΤΡΟΥ

UN NOUVEAU URÉOMÈTRE

Par CONST. G. MAKRIS

Υπό ΚΩΝΣΤ. Γ. ΜΑΚΡΗ

Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ συγγραφέως κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 12ης Ἀπριλίου 1938.

Ὡς γνωστόν, διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς οὔριας εἰς τὸ αἷμα καὶ τὰ οὔρα διὰ τοῦ ὑποβρωμιώδους νατρίου, ἥτις ὡς εὐχερεστέρα εἶναι καὶ ἡ κυρίως ἐφαρμοζομένη μέθοδος, ὑπάρχουν διάφοροι τύποι οὔριόμετρων. Τούτων τὸ μᾶλλον διαδεδομένον, διὰ τὴν οὔριαν τοῦ αἵματος ἰδίως, εἶναι τὸ οὔριόμετρον Hallion-Ambard, ἂν καὶ κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἤρχισε διαδιδόμενον ἐπίσης καὶ τὸ οὔριόμετρον Kowarski. Ἡ περιγραφή τούτων παρέλκει, καθ' ὅσον ἀμφότερα εἶναι ἐπαρκῶς γνωστά.

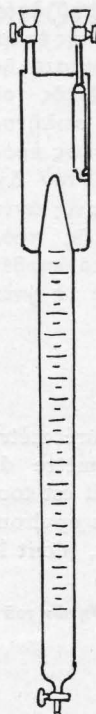
Γεγονὸς ὅμως εἶναι ὅτι ἀμφότερα τὰ ὄργανα αὐτά παρουσιάζουν εἰς τὴν ἐφαρμογὴν των ἄρκετὰ μειονεκτήματα, ὡς πρὸς τὴν ἀκρίβειαν τῆς μετρήσεως καὶ τὸν χρόνον τοῦ προσδιορισμοῦ.

Τὸ οὔριόμετρον Hallion-Ambard παρουσιάζει τὰ ἀκόλουθα μειονεκτήματα: 1) Δὲν παρέχει ἀκριβῆ ἀποτελέσματα, λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ ἀνάγνωσις τοῦ ὄγκου τοῦ ἐκλυθέντος ἀερίου κατὰ κανόνα σχεδόν, ὡς ἐκ τῆς δυσχερείας τοῦ χειρισμοῦ, δὲν γίνεται κατόπιν ἐμβαπίσεως τοῦ στελέχους τοῦ ὄργάνου εἰς κύλινδρον πλήρη ὕδατος. Ἡ διαφορά ὅμως αὕτη μὴ οὔσα σημαντικὴ κλινικῶς παραβλέπεται. 2) Ὁ καθαρισμὸς τοῦ ὄργάνου πρὸς ἐκτέλεσιν νέου πειράματος εἶναι πάντοτε δυσχερὴς καὶ ἀπαιτεῖ χρονοτριβὴν εἴτε ἀφαιρεθῆ εἴτε δὲν ἀφαιρεθῆ ὁ θύλακος, ὥστε ἡ ἐκτέλεσις πλειόνων προσδιορισμῶν διὰ τοῦ αὐτοῦ ὄργάνου νὰ ἐπιβραδύνεται σημαντικῶς. Ἡ ἀφαίρεσις μάλιστα ἐκάστοτε τοῦ θυλάκου καὶ ἡ ἐπανατοποθέτησις του δὲν γίνεται ἄνευ χρονοτριβῆς. Ὡς ἐκ τῆς μὴ καλῆς ἐφαρμογῆς, κατὰ κανόνα σχεδόν, τοῦ θυλάκου εἰς τὸ κάτω μέρος τοῦ ὄργάνου, εἶναι ἀπαραίτητος καλὴ πρόσδεσις αὐτοῦ, ὥστε νὰ ἀποφευχθῆ ὁ ἐκ τῆς μετακινήσεώς του κίνδυνος εἰσόδου ἀέρος. 3) Τέλος ἐκ τῆς συνεχοῦς χρήσεως τοῦ ὄργάνου φθείρεται ταχέως ὁ θύλακος, τοῦτο δ' ἀποτελεῖ σημαντικὴν οἰκονομικὴν ἐπιβάρυνσιν.

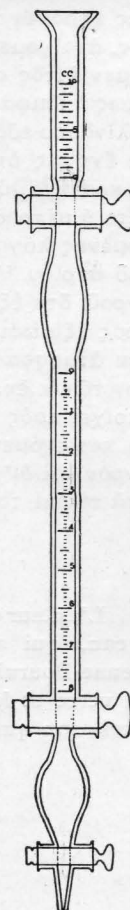
Τὸ οὔριόμετρον Kowarski εἶναι ἀληθὲς ὅτι παρουσιάζει περισσότερα πλεονεκτήματα, πλὴν ὅμως καὶ τοῦτο ὑστερεῖ ὡς πρὸς τὰ ἀκόλουθα κυρίως σημεία: 1) Δὲν εἶναι εὐχερὴς ἡ τελεία συγκέντρωσις τοῦ ἀερίου διὰ τῆς ἀποκολλήσεως τῶν λεπτοτέρων φυσαλίδων, αἵτινες παραμένουν ἐπιμόνως προσκεκολλημένα εἰς τὰ στενώτερα μέρη τῆς συσκευῆς. 2) Μολοντί ἡ χρῆσις του εἶναι ἀπλή, ἀπαιτεῖ ἐν τούτοις προσοχὴν καὶ συγκέντρωσιν εἰς τὴν χρῆσιν τῆς κάτω στρόφιγγος μετὰ τὰς τρεῖς διεξόδους. 3) Ἡ χρῆσις τοῦ διαλύματος Kowarski, ἀποτελουμένου, ὡς

γνωστόν, ἐκ κεκορεσμένου διαλύματος χλωριούχου νατρίου καὶ θεικοῦ καλλίου, διὰ σειρὰν προσδιορισμῶν, ἀποτελεῖ σημαντικὴν δαπάνην.

Ὁ παρ' ἡμῶν προτεινόμενος τύπος οὔριόμετρον, βασιζόμενος ὁμοίως εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς μετρήσεως τοῦ ὄγκου τοῦ ἐκτοπιζομένου ὕδατος ὑπὸ τοῦ ἐκλυομένου ἀερίου, ἔχει κοινὰ τινὰ γνωρίσματα μετὰ τὸ οὔριόμετρον Leune-Bournigault (σχ.1), διαφέρει ὅμως τούτου ὡς πρὸς τὸ σχῆμα καὶ πλεονεκτεῖ εἰς εὐχρηστίαν. Τὸ οὔριόμετρον ἡμῶν (σχ. 2) ἀποτελεῖται ἐκ σωλῆνος μῆκους 45 ἐκ.μ. περίπου, ὅστινος τὸ ἄνω τεταρτημόριον εἶναι διηρημένον ἐν ὄλῳ εἰς 10 κ.ἐκ. Κάτωθεν τούτου ἀκολουθεῖ περίσφιγξις καὶ στρόφιγξ τῆς ὁποίας ὁ πόρος ἔχει μεγάλην διάμετρον διὰ νὰ διευκολύνεται ἡ κάθοδος τοῦ ὑγροῦ. Μετὰ τὴν στρόφιγγα ὁ σωλὴν ἀποτελεῖ διόγκωσιν 15 περίπου κ.ἐκ., κάτωθεν τῆς ὁποίας συνεχίζεται ὁστος κανονικῶς εἰς μῆκος 16 περίπου ἐκ. μ. Τὸ τμήμα τοῦτο τοῦ σωλῆνος εἶναι διηρημένον ἐν ὄλῳ εἰς 8 κ.ἐκ. ἀνά 0,05. Ἀκολουθῶς ὑπάρχει στρόφιγξ, ἡ διάμετρος τοῦ πόρου τῆς ὁποίας ἔχει εὖρος ἀνάλογον πρὸς τὸ τῆς ἄνω στρόφιγγος. Μετὰ τὴν στρόφιγγα ὁ σωλὴν ἀποτελεῖ πάλιν διεύρυνσιν 20 περίπου κ.ἐκ. καὶ τέλος φέρει κάτωθεν τρίτην στρόφιγγα.



Σχ. 1.



Σχ. 2.

Χρῆσις τοῦ ὄργάνου. Ἀρχικῶς ἀνοίγονται καὶ αἱ τρεῖς στρόφιγγες καὶ ἐμβαπτιζέται τὸ κάτω μέρος τοῦ ὄργάνου εἰς τὸ ὕδωρ μέχρι τοῦ ὕψους τῆς τρίτης στρόφιγγος, ὥστε νὰ πληρωθῆ ὁ χῶρος τῆς ἀπολήξεως τοῦ σωλῆνος δι' ὕδατος, ὅτε καὶ κλείεται ἡ κάτω στρόφιγξ. Ἀφοῦ κλεισθῆ καὶ ἡ ἄνω στρόφιγξ, μετρεῖται διὰ τοῦ

ἄνω ὄγκομετρημένου τμήματος τοῦ κυλίνδρου ὠρισμένος ὄγκος ἀραιωθέντων οὖρων ἢ ἀπολευκωματωθέντος αἵματος. Ἀκολουθῶς ἀνοίγεται ἡ ἄνω στρόφιγξ καὶ ἀφήνεται τὸ ὑγρὸν νὰ ρεύσῃ εἰς τὴν κάτω διόγκωσιν.

Δι' ὕδατος ἀπεσταγμένου ἐκπλύνεται ἀκολουθῶς τὸ τμήμα τοῦτο τοῦ ὄργανου καὶ τὰ τοιχώματα, δι' ὧν διέρρευσε τὸ ὑγρὸν τρις ἢ τετράκις καὶ ὅταν τὰ ὕδατα τῆς ἐκπλύσεως πληρώσουν καὶ τὴν δίοδον τῆς μεσαίας στρόφιγγος, κλείομεν ταύτην. Διὰ τοῦ αὐτοῦ τρόπου πληροῦμεν τὸ μεσαῖον ὄγκομετρημένον τμήμα τοῦ ὄργανου μέχρι 0 δι' ὑποβρωμιώδους νατρίου καὶ κλείομεν τέλος καὶ τὴν ἐπάνω στρόφιγγα. Ἦδη ἀνοίγομεν τὴν μεσαίαν στρόφιγγα καὶ ἐπιτυχάνομεν δι' ἀναταράξεως τὴν τελείαν μετρίαν τῶν δύο ὑγρῶν ἀναστρέφοντες πλειστάκις τὸ ὄργανον. Τὸ ἐκλυόμενον ἀέριον συγκεντρώνεται, ὡς εἶναι φυσικόν, εἰς τὴν ἄνω διόγκωσιν. Μετὰ τὴν ἔκλυσιν ἀφήνεται τὸ ὄργανον ἐπὶ 10', ὥστε τὸ ἐκλυθὲν ἀέριον καὶ ὃ ἐντὸς τοῦ σωλήνος ἀῆρ νὰ ἀποκτήσῃ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος. Ἀκολουθῶς φέρομεν τὸ ὄργανον εἰς κύλινδρον πλήρη ὕδατος, ἀνοίγομεν τὴν κάτω στρόφιγγα καὶ τὸ ἐμβαπτίζομεν ἐντὸς αὐτοῦ. Διὰ τὴν ἀνάγνωσιν φροντίζομεν ὅπως ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἔσω ὑγροῦ καὶ τοῦ ὕδατος τοῦ κυλίνδρου εὐρίσκονται εἰς τὸ αὐτὸ ἐπίπεδον. Δέον νὰ ἔχη τις ὑπ' ὄψιν ὅτι τὸ ὄργανον οὐδέποτε πρέπει νὰ κρατῆται ἀπὸ τῆς ἀνωτέρας διογκώσεως, καθ' ὅσον τότε ἡ μέτρησις δὲν γίνεται ἀκριβῆς, ὡς ἐκ τῆς ἐπερχομένης λόγω τῆς θερμότητος τῆς χειρὸς διαστολῆς τοῦ αἵριου. Ἀφοῦ ἐμβαπτισθῇ τὸ ὄργανον ἐντὸς τοῦ ὑγροῦ, ὅτε ἐξέρχεται μέρος τοῦ ὑγροῦ τοῦ σωλήνος πρὸς ἐξίσωσιν τῆς ἐντὸς τοῦ σωλήνος πιέσεως πρὸς τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν, ἀναγινώσκομεν τὸν ὄγκον τῶν κ.έκ. τοῦ ἐκτοπισθέντος ὑγροῦ, ὅστις ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ ἐκλυθὲν ἄζωτον καὶ συνεπῶς πρὸς τὸ περιεχόμενον ποσὸν τῆς οὐρίας εἰς τὸ ληφθὲν ὑγρὸν καὶ δι' ἀναλογισμοῦ εὐρίσκομεν κατὰ τὰ γνωστά τὸ ἐπὶ τοῖς χιλίοις ποσὸν τῆς οὐρίας.

RÉSUMÉ

L'auteur prescrit un nouveau type d'uréomètre à eau, qui a des points communs à l'uréomètre de Leune-Bournigault (image 1). Cet appareil est tout en verre et forme un tube de 45 centimètres environ. Vers son quart supérieur porte un robinet, dont le

diamètre de l'ouverture est assez grand pour faciliter l'écoulement des liquides, et il est gradué en 10 centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube. Au dessous du robinet l'appareil se continue par un gonflement de 15 c.c. environ, et puis par une partie droite centrale aussi graduée en 8 c.c. et 1/20 de c.c. Après la partie droite, qui est d'une longueur de 16 centimètres environ, se trouve un deuxième robinet, analogue au robinet supérieur, et au dessous duquel se trouve un deuxième gonflement d'une capacité de 20 c.c. environ. Enfin l'uréomètre aboutit par un troisième robinet.

Mode d'emploi. Pour doser l'urée dans l'urine ou dans le sang, on ouvre les trois robinets et on plonge l'appareil jusqu'à la boule inférieure dans un verre d'eau, pour que le tube étroit inférieur de l'appareil se remplisse d'eau, et puis on ferme l'inférieur et le supérieur robinet. On mesure ensuite au milieu de la partie supérieure de l'appareil une quantité convenable de l'urine diluée ou du sang deféqué, on ouvre le robinet supérieur et on laisse couler le liquide dans la boule inférieure de l'appareil. Puis on lave trois à quatre fois à l'eau distillée la partie supérieure, ainsi que les parois intérieures du tube, en faisant également couler l'eau dans la boule inférieure, jusqu'au moment où la boule et l'ouverture du robinet seront remplis, et enfin on ferme le robinet moyen. En opérant ainsi on remplit la partie droite graduée du tube jusqu'au zéro, par une solution d'hypobromite de soude, et enfin on ferme aussi le robinet supérieur. Maintenant on ouvre le robinet moyen, et on fait par une agitation forte un mélange complet des deux liquides; l'azote, qui se dégage par l'action de l'hypobromite sur la solution de l'urée, se concentre alors dans la boule supérieure de l'appareil. Pour mesurer exactement le volume de l'azote dégagé, on plonge l'appareil dans une cuve pleine d'eau en ouvrant sous l'eau le robinet inférieur. Attendre dix minutes. Le dégagement gazeux fait descendre l'eau dans le tube droit de l'appareil. Pour faire la lecture, il faut retirer l'uréomètre de la cuve jusqu'à ce que le niveau liquide soit sur le même plan que le niveau de la cuve. On note la température et la pression barométrique.

(Institut Chimique et Bactériologique, Laboratoires d'Athènes, rue Socrate 30).

Ἐκ τῶν Ἐργασιῶν Ἀθηνῶν τοῦ Χημικοῦ καὶ Μικροβιολογικοῦ Ἰνστιτούτου.