

2/77

CMCRCZ 6 (2) 395 - 458 (1977)

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΝΕΑ ΣΕΙΡΑ

CHIMIKA CHRONIKA

NEW SERIES

**AN INTERNATIONAL EDITION
OF THE GREEK CHEMISTS ASSOCIATION**

MANAGING COMMITTEE

Elected members

VASILIOS M. KAPOULAS
THEMISTOKLES COURCOULAS
GEORGE MAKRIS
ALEXIS STASSINOPOULOS
STELIOS HADJIYANNAKOS

Ex-officio members

THEODORE ARGIROU
General Secretary of the G. C. Association
ARIS KALLIPOLITES
Treasurer of the G. C. Association

EDITOR - IN - CHIEF

V.M. KAPOULAS
Biochemistry, University of Athens

ASSISTANT EDITORS

C.A. DEMOPOULOS
Biochemistry, University of Athens
N. HADJICHRISTIDIS
Polymer Chemistry, University of Athens

CONTRIBUTING EDITORS

TH. HADJIOANNOU
Analytical Chemistry, University of Athens
D. KATAKIS
Inorganic Chemistry, University of Athens
C.N. POLYDOROPOULOS
Physical / Quantum Chemistry, Univ. Ioannina
K. SANDRIS
Organic Chemistry, Tech. Univ. Athens
G.A. VARVOGLIS
Organic Chemistry, Athens

EDITORIAL ADVISORY BOARD

N. ALEXANDROU
Organic Chemistry, University of Salonica
G.D. COUMOULOS
Physical Chemistry, Athens
I. DILARIS - PAPADIMITRIOU
Organic Chemistry, University of Athens
N.A. ECONOMOU
Physics, University of Salonica
T. FOTAKIS
Organic Chemistry, CHROPI, Piraeus
S. FILIANOS
Pharmacology, University of Athens

D.S. GALANOS

Food Chemistry, University of Athens
A.G. GALINOS
Inorganic Chemistry, University of Patras
P. GEORGACOPOULOS
Pharmaceutical Technology, Univ. of Salonica
E. HADJIOUDIS
Photochemistry, C.N.R. "Democritos"
E. KAMPOURIS
Polymer Chemistry, Tech. Univ. Athens
M. I. KARAYANNIS
Analytical Chemistry, University of Athens
D. KIOUSSIS
Petroleum/Petrochem. Technology, Univ. Athens

P. KOUROUNAKIS

Pharmaceutical Chemistry, Univ. Salonica
TH. G. KOUYOYMZELIS
Nuclear Physics, Tech. Univ. Athens
G. MANOUSSAKIS
Inorganic Chemistry, University of Salonica
I. MARANGOSIS
Chemical Mechanics, Tech. Univ. Athens

I. NIKOKAVOURAS

Photochemistry, C.N.R. "Democritos"
G. PAPAGEORGIOU
Biophysics, C.N.R. "Democritos"
V.P. PAPAGEORGIOU
Natural products, Tech. Univ. Salonica
G. SKALOS
Microanalysis, Tech. Univ. Athens

A. STAVROPOULOS

Industrial Technology, G.S.I.S., Piraeus
I. M. TSANGARIS
Biophysical Chemistry, Athens

G. TSATSARONIS

Food Chemistry / Technology, Univ. Salonica
G. VALCANAS
Organic Chemistry, Tech. Univ. Athens.

G.S. VASILIKIOTIS

Analytical Chemistry, Univ. Salonica
E.K. VOUDOURIS

Food Technology, University of Athens

I. VOURVIDOU-FOTAKI

Organic Chemistry, University of Athens

I. V. YANNAS

Mechanical Engineering, M. I. T., USA.

Correspondence, submission of papers, subscriptions, renewals and changes of address should be sent to Chimika Chronica, New Series, 27 Kaningos street, Athens 147, Greece. Subscriptions are taken by volume at 300 drachmas for members and 500 drachmas for Corporations in Greece and 15 U.S. dollars to all other countries except Cyprus, where subscriptions are made on request. Printed in Greece by Boukouris' Grafics.

Υπεύθυνος συμφώνως τῷ νόμῳ: Βασιλ. Καπούλας, Παπαδιαμαντῆ 25, Παλ. Ψυχικῶ, Ἀθῆναι.
Υπεύθυνος Τυπογραφείου: Α. Μπούκουρης, Ποταμοῦ καὶ Αὐγῆς (17) χλμ. Ἐθν. Ὁδοῦ Ἀθηνῶν - Λαμίας), Νέα Κηφισιά.

CONTENTS

Soil formation on the Ultra - Basic rocks in the island of Andros - Greece (*in German*)
by S. Schahabi.....397

Laboratory qualitative classification of 14 Greek origin limestones for their uses in the
Hellenic Sugar Industry (*in Greek*).
by K. Sipiianos and D. Mitkas407

The application of dimensional analysis to the derivation of the NERNST and the TAFEL
equations (*in English*).
by A.M. Shams El Din, F.A.M. Rizk and J. M. Abd El Kader.....433

Polarographic behavior and acetal formation kinetics of terephthalaldehyde and phthalalde-
hyde in methanol (*in English*).
by D. Jannakoudakis and G. Kokkinidis439

NOTE

Determination of tartaric acid in fruits, fruit juices and raisins (*in English*).
by S. G. Miniadis / Meimaroglou and D. S. Galanos.....451

ZUR BODENBILDUNG AUF ULTRABASISCHEN GESTEINEN DER INSEL ANDROS (GRIECHENLAND)

S.SCHAHABI

Institut für Chemie und Landwirtschaft "N. Kanellopoulos,, Drapetsona.— Piraeus, Griechenland.

(Erhalten am 26 Januar, 1976)

Zusammenfassung

Die profilmorphologische Beschaffenheit von zwei Böden aus ultrabasischen Gesteinen auf der Insel Andros wurde beschrieben und die Ergebnisse der chemischen, physikalischen und tonmineralogischen Untersuchungen dieser Böden wurden in Bezug auf ihre Genese diskutiert. Dabei stellte sich das Gestein als massgeblicher Faktor für die Entstehung dieser Böden heraus.

Charakteristisch für diese Böden sind: Tonreichtum, plastische Konsistenz, hoher Gehalt an austauschbarem Mg. Nur Mg wurde in starker Masse ausgewaschen. Dabei wurden die sonstigen Elemente im Boden angereichert. Aus der Verwitterungslösung bildeten sich im Boden aufweitbare Fe-reiche 2:1-Tonminerale.

Stichworte: Bodenbildung, ultrabasische Gesteine, Silikatverwitterung, Stoffneubildung, pedogene Oxide, aufweitbare 2:1-Tonminerale.

Abkürzungen und Symbole: Fe_d Dithionitlösliches Fe, Fe_o Oxalatlösliches Fe, C_t org. Gesamt-C, AK Austauschkapazität, pF Saugspannung (log cm Wassersäule), n.b. nicht bestimmt.

Einleitung

Auf ultrabasischen Gesteinen der Insel Andros kommen Böden vor, die sich in ihrer Morphologie und ihren Eigenschaften von den benachbarten, aus anderen Gesteinen entstandenen Böden¹ erheblich unterscheiden. Im Gegensatz zu den in anderen Teilen Griechenlands gefundenen Böden auf derartigen Gesteinen, die rote Farbe besitzen^{2,3,4} und die zu den relikten Böden gerechnet werden⁴, weisen diese Böden eine braune bis gelblich-braune Farbe auf. Durch ihre Farbe und durch ihre sonstigen Eigenschaften wird ihre Zugehörigkeit zu den rezenten Böden deutlich. Unter dem heute herrschenden Klima werden hier normalerweise relativ leicht verwitterte Böden (Tongehalte meist unter 15%) gebildet.^{1,5,6} Diese Böden weisen jedoch Tongehalte auf, die im Unterboden über 40 und sogar 60% liegen. Ueber tonreiche Böden, mit ähnlichen morphologischen Merkmalen, auf Serpentin wurde von Novak und Pelisek⁷ aus Rumänien, von Bogatirev⁸ aus Albanien, von Ceric⁹ aus Jugoslawien und von Koroxenidis u.a.¹⁰ aus Nordgriechenland berichtet. Es existieren jedoch wenig analytische Angaben über diese Böden.

In der folgenden Arbeit soll versucht werden, an Hand umfangreicherer Untersuchungen, zur Erweiterung der Kenntnisse über Böden solcher Art beizutragen.

Klima, Vegetation und Gestein:

Das Klima von Andros (in Aegaeischen Meer) ist gekennzeichnet durch

einen trocken-warmen Sommer und feucht-milden Winter. Die mittleren Niederschläge und Temperaturen auf dieser Insel betragen: Im Jahr 558mm und 18°C, in Januar 128mm und 10°C und in Juli 1mm und 26 °C.¹¹

Die natürliche Vegetation der hier zu besprechenden Böden besteht hauptsächlich aus *Erica verticillata*. Dort wo sie von den Einheimischen nicht abgebrannt wird, bildet sie einen relativ dichten Pflanzenbestand.

Das Gestein (Prätertiär¹²) aus dem die hier zu besprechenden Böden entstanden sind, wurde von Philippson¹³ als Serpentin und von Marinos¹⁴ als Peridotit bezeichnet. Es tritt an einzelnen Stellen mit geringer Flächenausdehnung im nördlichen Teil der Insel inmitten des Schiefers zutage. Es variiert in der Farbe von Blau-grün und Dunkel-grün und unterscheidet sich somit auch in seiner chemischen Zusammensetzung (s. Tab. II) und durch sein Verhalten gegenüber Verwitterung. Das blau-grüne Gestein (s. Nr. 288) ist gegenüber dem dunkel-grünen Gestein (s. Nr. 293) etwas reicher an Si und Mg dagegen ärmer an Al und Fe. Durch die Verwitterung bekommt es eine oxidierte Randzone (Analyse s. Tab. II, Nr. 288) von hellbraune Farbe (10YR 7/4). Innerhalb des Gesteins erkennt man, mit dem Auge feine Poren und Risse, deren Oberflächen durch Fe-bzw. Mn-Oxid rot-bzw. schwarz-gefärbt sind. Das dunkel-grüne Gestein ist weicher als das bereits besprochene Gestein und wird bei der Verwitterung schallig und z.T.faserig.

In beiden Gesteinen kommt in ziemlich gleicher Höhe (kein quantitativer Nachweis) Magnetit vor.

Die Böden

Die Böden sind in einer hügeligen Landschaft an einzelnen Stellen mit geringer Flächenausdehnung verbreitet. Sie sind offensichtlich sehr denudation-sanfällig, da sie an relativ steileren Hängen bis zur Entblössung des Gesteins abgetragen worden sind. Eine exakte Verfolgung der reliefbedingten Bodenbildung ist hier wegen der geringen Flächenausdehnung dieser Böden nicht möglich. Die folgende zwei Profile sollen die Morphologie und Eigenschaften dieser Böden repräsentieren. Die Abweichung des einen Bodens vom anderen sind hauptsächlich in Gesteinsunterschieden zu sehen.

Die Böden sind fast überall mit einem Steinpflaster bedeckt. Auch in den Böden selbst kommen diese Gesteine vor.

Profilbeschreibung:

Profil 288: Auf leicht geneigtem Hang (Neigung 2-3%), in einer Höhe von 250m ü.dem Meer, auf blau-grünem Gestein (s. Gesteinsbeschreibung), ohne Nutzung, unter *Erica verticillata*.

- | | | |
|-----------------|----------|--|
| A ₁₁ | 0-10 cm | Sandiger Lehm, dunkel-rötlich-braun (5YR 3/2), sehr gut durchwurzelt, Krümelgefüge, leicht aufbrechbar, leicht klebrig, leicht plastisch, skelettreich. |
| A ₁₂ | 10-16 cm | Weniger durchwurzelt, skelettreicher, sonst wie oben. |
| B ₁ | 16-23 cm | Sandig-toniger Lehm, dunkel-braun (10YR 4/3), mässig durchwurzelt, körniges Gefüge, schwer aufbrechbar, klebend, plastisch, skeletthaltig. |
| B ₂₁ | 23-40 cm | Toniger Lehm, gelblich-braun (10YR 5/4), schwach durchwurzelt, polyedrisches Gefüge, stark klebend, stark plastisch, nicht aufbrechbar, viele Steinchen (5-10 mm), einzelne Tonhäutchen, einzelne Mn-Konkretionen. |
| B ₂₂ | | Tonreicher, plastischer, sonst wie oben, ziemlich nass. |

Profil 293: Auf Hang (Neigung 4-5%), in felsiger Landschaft, in einer Höhe von 100m ü. dem Meer, auf dunkel-grünem Gestein (s. Gesteinsbeschreibung), ohne Nutzung, unter *Erica verticillata* und *Poterium spinosum*.

- A₁ 0-20 cm Sandig-toniger Lehm, dunkelbraun (10YR 3/3), mässig durchwurzelt, krümeliges Gefüge, plastisch, klebrig, schwer aufbrechbar, einzelne Steine.
- B₂₁ 20-35 cm Sandiger Ton, gelblich-braun (10YR 5/4), wenig durchwurzelt, stark plastisch, stark klebend, sehr schwer aufbrechbar, einzelne Steine.
- B₂₂ 35-80 cm Ton, hell-oliv-braun (2,5Y 5/4), nicht durchwurzelt, Kohärentgefüge, sehr stark plastisch, sehr stark klebend, nicht aufbrechbar, frei von Steinen, nass.

Methoden:

PH-Messung wurde in 0,01M CaCl₂-Lösung (Böden: Lösung 1:2,5) mit Glaselektrode durchgeführt. Die Bestimmung von C_t erfolgte durch nasse Verbrennung. N_t wurde nach Kjeldahlaufschluss ermittelt. Austauschkapazität und Basensättigung wurden nach Mehlich bestimmt. Korngrössenzusammensetzung wurde mittels Schlämmanalyse in dem vorher mit H₂O₂ behandelten und mit Na-Pyrophosphat dispergierten Böden bestimmt. Totalanalyse erfolgte nach Jackson. Tonminerale wurden röntgenographisch an gereinigten, orientierten Präparaten (Mg-Belegt, Mg-Belegt - Glycerin, K-Belegt) identifiziert (für alle s. Schlichting und Blume¹⁵). Fe_d bzw. Fe wurden extrahiert nach Mehra und Jackson¹⁶ bzw. nach Schwertmann.¹⁷ Die Bestimmung erfolgte mittels eines Atomabsorption-Spektrometers (Perkin Elmer 305). PF-Bestimmung wurde nach Hartge¹⁸ durchgeführt. Die Bodenfarbe wurde in feuchtem Zustand nach Farbentafel von Munsell bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion:

Der C- und N-Gehalt (s. Tab. I) liegen im Oberboden bei etwa 2 bzw. 0,15% und nehmen mit der Tiefe im Profil ab. Da der Kohlenstoff mit der Tiefe im Profil stärker abnimmt als der Stickstoff, ergibt sich eine Verengung des C/N-Verhältnisses (im Oberboden 15-18) mit zunehmender Tiefe.

TAB. I: *Chemische Eigenschaften der Böden*

Prof. Nr.	Hor.	Tiefe (cm)	pH	C _t %	N _t %	Sättigungsgrad in % d. AK				AK mval/100g
						Ca	Mg	K	Na	
288	A ₁₁	0-10	6,2	2,58	0,162	34,4	37,0	1,8	1,8	22,4
	A ₁₂	10-16	6,3	1,76	0,107	26,0	44,7	2,1	2,1	19,2
	B ₁	16-23	6,4	0,78	0,064	17,9	62,1	1,9	1,9	20,6
	B ₂₁	23-40	6,4	0,41	0,032	15,3	71,6	2,2	2,2	22,9
	B ₂₂	40-70	6,4	0,44	0,025	14,1	73,0	2,8	2,0	24,8
293	A ₁	0-20	6,6	2,24	0,120	22,7	64,0	0,8	3,2	24,7
	B ₂₁	20-35	6,9	0,59	0,043	11,4	89,0	1,1	2,2	35,9
	B ₂₂	35-80	6,7	0,28	0,027	6,5	98,2	0	2,7	52,2

Hier unterscheiden sich diese Böden also von den aus anderen Gesteinen (Schiefer) unter gleicher Vegetation entstandenen Böden¹ nicht wesentlich. Der A-Horizont ist jedoch belebter (Vorhandensein von Regenwürmer und Kotaggregaten) und weist im Gegensatz zu dem der anderen Böden, der hauptsächlich in Einzelkornstruktur vorliegt, eine relativ gut ausgeprägte Krümelstruktur auf. Die Krümelbildung hängt höchstwahrscheinlich davon ab, dass diese Böden, körnung- und tonmineral-bedingt, mehr Wasser speichern können (s. später). Die bessere Bodendurchfeuchtung fordert dann die Aktivität der Bodenorganismen und so die Bildung von Krümelgefüge.

Der Kationenbelag ist zwischen 40-60% im Oberboden bzw. zwischen 70 und 98% im Unterboden durch Mg vertreten. Dies ist durch hohen Mg-Gehalt des Gesteins bedingt. Das Verhältnis des austauschbaren Anteils an Ca und Mg liegt im Oberboden zwischen 0,3 und 0,06. Durch biologische Akkumulation des Ca wird das Verhältnis im Oberboden erweitert. Zu ähnlichen Zahlen kommt man auch, wenn man dieses Verhältnis aus den Ergebnissen, die anderen Autoren^{9,19,25} in den Böden aus Serpentinegesteinen ermittelt haben, berechnet. Das ermittelte Ca/Mg-Verhältnis aus dem austauschbaren Anteil dieser Kationen, der von Liatsikas² für die roten Böden aus Serpentin aus Epirus (Niederschläge 1200mm) angegeben wurde, liegt jedoch um das 10-fache höher als das Verhältnis des austauschbaren Ca zu Mg, das in den von uns untersuchten Böden vorliegt. Daraus ist zu schließen, dass mit Fortschreiten der Bodenentwicklung das Verhältnis des austauschbaren Ca und Mg zugunsten des Ca verschoben wird. Andererseits spricht Krause⁴ von einem niedrigem Ca/Mg-Verhältnis der rubifizierten Braunlehme aus Serpentin. Diese Böden (pH über 6) weisen, im Vergleich zu den von Liatsikas² untersuchten roten Böden (Basensättigung 56-54%) eine höhere Basensättigung auf und sind daher leichter der Auswaschung ausgesetzt. Auch eine sekundäre Anreicherung der Kationen (bei diesen Böden speziell Mg), die oft bei den älteren Böden der trockeneren Regionen Griechenlands anzutreffen ist^{5,6,20} kann für das niedrige Ca/Mg-Verhältnis verantwortlich sein.

Aus dem Vergleich der chemischen Zusammensetzung des Gesteins mit der des Gesamtbodens (s. Tab. II) ist zu entnehmen, dass die Stoffauswaschung lediglich auf Mg beschränkt ist. Alle anderen Bodenbestandteile wurden mehr oder weniger auf Kosten von Mg in Boden angereichert. Die Anreicherung kommt insbesondere dem Al und dann dem Fe zugute. In dieser Hinsicht unterscheiden sich diese Böden von den von Liatsikas² untersuchten roten Böden aus Serpentin nicht. Sie sind wie diese Böden mit etwa gleichem Prozentsatz der im Gestein vorhandenen Elemente an Mg verarmt und an sonstigen Elementen angereichert.

Ein ähnlicher Entwicklungsvorgang wurde auch von Wildman u.a.¹⁹ in Böden aus Serpentinegesteine, die unter ähnlichen Klimabedingungen entstanden sind, festgestellt. Sie machen den CO₂-Druck des Grundwassers für die starke Mg-Auswaschung bei den von ihnen untersuchten Böden verantwortlich. Von einer extrem hohen Mg-Auswaschung bei Serpentin-Verwitterung unter tropischem Regenwald auf Borneo wurde von Schelmann²¹ berichtet.

Vergleicht man die chemische Zusammensetzung der oxidierten Randzone des Gesteins mit der des frischen Gestein (s. 288 in Tab. II) erkennt man, dass in der ersten Phase der Gesteinsverwitterung neben Mg auch Si aus dem Gestein ausgewaschen wird. In dieser Phase kommt die Stoffanreicherung, im Gegensatz zu dem späteren Stadium, nicht dem Al sondern im wesentlichen dem Fe zugute. Nach Krauskopf²² steigt die Löslichkeit von Si bei pH-Werte über 9 stark an. Dieser

TAB. II: *Chemische Zusammensetzung des Bodens, des Gesteins und der Tonfraktion*

Prof.	Hor.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Total	SiO ₂	SiO ₂
Nr.												Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃		
												%		
												(±)		
288	A ₁₁	45,2	9,1	13,5	0,5	0,9	2,9	12,4	0,7	2,2	14,1	101,5	molar	
	A ₁₂	45,2	9,2	13,7	0,4	0,5	1,9	14,4	1,0	1,5	12,2	101,0		
	B ₁	48,5	10,7	13,0	0,4	1,2	2,1	11,5	1,1	2,2	11,3	102,3		
	B ₂₁	49,1	11,3	12,6	0,3	1,3	2,3	10,7	1,3	2,5	11,4	102,8		
	B ₂₂	48,9	11,8	12,7	0,2	1,2	2,5	9,6	1,5	2,3	11,2	101,9		
	Gestein: a	35,7	1,5	12,1	0,2	0,1	0,3	35,0	0,1	1,3	12,0	98,3		
	b	39,5	1,0	6,8	0,1	0,5	0,2	38,5	0,2	1,2	12,0	100,0		
293	A ₁	41,6	2,0	11,0	0,2	0,6	1,2	26,9	0,2	0,2	15,6	99,6		
	B ₂₁	43,9	3,4	12,3	0,2	0,6	1,2	22,4	0,2	0,1	15,3	99,4		
	B ₂₂	46,7	4,4	15,6	0,1	0,7	2,7	12,4	0,1	0,1	17,0	99,8		
	Gestein: b	37,4	2,3	9,5	0,1	0,6	0,3	34,5	0,1	1,1	13,8			
<i>Gereinigte Tonfraktion (<2µ)</i>														
288		44,0	17,9	10,0	0,1	1,1	0,5	7,5	2,1	0,6	15,0	99,8	4,17	3,08
		43,7	17,3	10,8	0,1	1,1	0,3	7,6	2,0	0,9	15,4	99,2	4,29	3,07
		45,3	19,2	10,2	0,1	1,1	0,5	6,0	2,3	0,7	15,0	100,4	4,01	2,99
		44,9	19,0	10,3	0,1	1,0	0,4	5,7	2,3	0,7	15,4	99,8	4,02	2,98
		44,0	19,8	10,3	0,1	0,9	0,5	6,5	1,9	0,6	15,0	99,6	3,78	2,84
293		42,8	7,1	11,2	Spr.	0,2	1,6	20,6	0,4	0,3	15,4	99,6	10,25	5,10
		44,9	6,3	12,9	»	0,2	1,8	16,4	0,3	0,4	16,4	99,6	12,11	5,25
		46,3	8,2	15,5	»	0,2	2,7	9,7	0,2	0,2	16,6	99,6	9,59	4,35

* a) oxidierte Randzone des Gesteins, b) frisches Gestein

pH-Bereich kann bei der ersten Phase der Verwitterung dieser Gesteine ohne weiteren in der Verwitterungslösung vorherrschen, zumal das frische Gesteinsmehl von vorneheran einen pH-Wert von 9,45 aufweist. Bei weiterer Verwitterung von Gestein zu Boden, die von der Kationenauswaschung und daher von pH-Abfall begleitet wird, wird Si im Boden stabilisiert und angereichert.

Die Silikatverwitterung und Stoffneubildung ist in diesen Böden im Gegensatz zu anderen unter den hier herrschenden Klima entstandenen Böden,¹ hoch. Dafür zeugt ihr hoher Ton- bzw. Fe_a- und Fe_o-Gehalt (s. Tab. III). Die Ursache hierfür ist vor allem das Gestein, das leicht von der Verwitterung angegriffen wird. Hinzu kommt noch, dass diese Gesteine im allgemeinen bei ihrer Umwandlung (z.B. Peridotit zu Serpentin) Strukturänderungen erfahren, wobei das Gestein faserig bzw. rissig wird (s. Franz,²³ Ceric⁹). Das Wasser kann in den Rissen und Spalten tief ins Gestein eindringen und die Verwitterung beschleunigen.

Nach Maksimovic²⁴ wird bei hydrothormaler Metamorphose des Serpentin das Gestein bereits vor der Zersetzung mit tonigem Material angereichert. Damit begründet Ceric⁹ den hohen Tongehalt der relativ jungen Böden (Ranker) aus Serpentin.

Diese Feststellung steht im Gegensatz zu der Vorstellung von Franz.²³ Er bezeichnet Serpentin als ein Gestein auf dem tonfreie Böden gebildet werden. Von tonarmen Böden auf ultrabasischen Gesteinen wurde von Ragg und Ball²⁵ aus der Insel Ruhm (Kühl-feuchte oceanische Klima) berichtet. Hier haben jedoch starke Wasser- und Winderosion einerseits und intensive Stoffauswaschung andererseits der Tonbildung entgegengewirkt. Wo der Boden weniger von Erosion gefährdet ist bzw. höhere Basensättigung aufweist, ist er tonreicher.

TAB. III: Korngrössenzusammensetzung und der Gehalt an Fe_d und Fe_o der Böden

Prof.	Hor.	Körnung (μ) in %			Fe_d %	Fe_o %	Fe_o/Fe_d
		2	2-20	20-2000			
288	A ₁₁	19,4	22,4	58,2	3,66	1,00	0,27
	A ₁₂	22,3	21,9	55,8	3,92	0,94	0,24
	B ₁	31,5	24,2	44,3	3,42	0,51	0,15
	B ₂₁	38,9	26,7	34,2	3,18	0,45	0,14
	B ₂₂	42,3	29,1	28,9	3,02	0,40	0,13
293	A ₁	24,2	12,8	63,2	0,90	0,41	0,46
	B ₂₁	49,0	14,4	36,6	1,50	0,51	0,34
	B ₂₂	69,2	18,3	13,4	1,24	0,38	0,31

TAB. IV: Feldfeuchte und der Wassergehalt bei pF 2,5 und 4,2

Prof.	Hor.	Wassergehalt (vol %) bei		
		pF 2,5	pF 4,2	Feldfeuchte
288	A ₁₁	30,9	18,9	15,3
	A ₁₂	n.b.	n.b.	n.b.
	B ₁	n.b.	n.b.	n.b.
	B ₂₁	28,8	21,3	21,0
	B ₂₂	39,6	38,0	28,5

Für die hoher Verwitterung der von uns untersuchten Böden könnte auch die hier herrschende hohe Temperaturen der feuchtere Jahreszeit massgeblich sein. Ausserdem ist zu bedenken, dass diese Böden eine hohe Wassermenge speichern können (s. Tab. IV). Die Feuchtigkeit bleibt im Boden länger enthalten, weil die gespeicherte Wassermenge zum grössten Teil in einer für die Pflanzen nicht verfügbaren Form vorliegt. Etwa am Anfang der trockenen Periode (Ende Mai) wiesen diese Böden eine Feldfeuchte (s. Tab. IV), die etwa 2-3 mal höher als die der sonstigen Böden dieser Insel war. Aus dem selben Grund müsste die verwitterungshemmende Wirkung der hier herrschende 3 trockenen Sommermonate bei diesen Böden schwächer zur Geltung kommen.

Der Tongehalt nimmt im Profil mit der Tiefe zu. Diese ist mit der besseren Durchfeuchtung und daher intensiveren Verwitterung im Unterboden zu begründen. Im Profil 288 wurden auch einzelne Tonhäutchen beobachtet (s. Profilbeschreibung). Es könnte daher auch Tonverlagerung eine zusätzliche Ursache für den höheren Tongehalt im Unterboden sein. Tongehaltszunahme mit der Profiltiefe wurde auch in anderen von uns untersuchten Böden²⁶ festgestellt und ebenfalls mit höhere Verwitterungsintensität im Unterboden begründet. In anderen Böden nimmt mit dem Tongehalt auch der Gehalt an pedogenen Fe-Oxiden mit der Tiefe im Profil zu. In diesen Böden dagegen nimmt der Fe_o - und z.T. Fe_d -Gehalt mit Profiltiefe sogar leicht ab. Ursache hierfür könnte der Einbau von Fe in die Kristallstruktur der Tonminerale (s. später) sein.

Orientierende Röntgenaufnahme der Tonfraktion dieser Böden zeigt als Hauptbestand ein relativ schlecht kristallisiertes (breite assym. Interferenz)

14Å-Mineral, das bei Glycerin-Sättigung sich auf 18Å aufweitet. Die Intensität des Reflexes bei diesem Mineral ist in Boden 293 wesentlich höher als im Boden 288 und nimmt in beiden Böden zur Tiefe im Profil zu. In Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund stehen die Austauschkapazität und die Wasserbindung dieser Böden.

Die chemische Zusammensetzung der Tonfraktion (s. Tab. II) stimmt mit deren Tonmineralbestand bei Boden 288 etwa überein. Die Tonfraktion des Bodens 293 weist dagegen ein hohes Si/Al-Verhältnis auf. Si-Ueberschuss wurde auch von Wildmann u.a.¹⁹ in der Tonfraktion der Böden aus Serpentin festgestellt. Dieser Ueberschuss wird mit dem Vorhandensein von amorphem Silizium-oxid in der Tonfraktion begründet. Diese Begründung könnte auch für den hohen Si-Gehalt der Tonfraktion des Bodens 293 gelten.

Die Tonfraktion beider von uns untersuchten Böden ist durch hohen Fe- und Mg-Gehalt gekennzeichnet. Diese besagt, dass diese Elemente in starkem Mass am Strukturaufbau des Tonminerals beteiligt sind.

Das aufweitbare 2:1-Mineral ist in diesen Böden höchstwahrscheinlich aus der Verwitterungslösung neugebildet (schlechte Kristallisierung).

Nach Rukavisnikova²⁷ wird die Tonmineralsynthese in Böden aus Serpentin in der Anfangsphase der Gesteinsverwitterung bereits im Gestein vollzogen. Dabei entstehen Magnesium-Nickel-Silikate, die dann in Nontronit übergehen. Fe-reiche Montmorillonite in Böden aus Serpentin stellten auch Wildman u.a.¹⁹ fest. Ueber die Entstehung von Saponit, begleitet von quellbarem Chlorit aus Lizardit²⁸ bzw. aufweitbaren u.a. Beidelit-ähnlichen Minerale aus Serpentin,²⁹ wurde aus Italien und aus Japan berichtet. Auch bei lateritischer Verwitterung unter tropischem Regenwald auf Borneo bildete sich in der Anfangsphase der Serpentinverwitterung Montmorillonit.²¹

Aus der vorliegenden Ergebnissen und aus den Angaben der genannten Autoren geht hervor, dass die Bildung von aufweitbaren 2:1-Mineralen in Böden aus ultrabasischen Gesteinen ein von dem Gestein untrennbare Vorgang ist. Nach Jackson^{30,31} wird die Bildung von aufweitbaren Tonmineralen in Boden dort im Vordergrund stehen wo sowohl Si als auch die sonstigen an ihrem Aufbau beteiligten zwei-bzw. dreiwertigen Kationen in bevorzugtem Ausmass in der Bodenlösung vorhanden sind. Dies ist nach Wildman u.a.¹⁹ bei der Hydrolyse der ultrabasischen Gesteinen gegeben.

Abstract

Soil formation on the Ultra-Basic rocks in the island of Andros (Greece)

Profile characteristics of two soils derived from ultrabasic rocks were described and the results of chemical and physical properties, and clay mineral composition of these soils in relation to their genesis were discussed. It appears that the formation of these soils resulted primarily from the parent rocks.

Characteristics for these soils are: high clay content, plasticity, and high content of exchangeable Mg.

Leaching of a large part of Mg have taken place. All other elements (Si, Al, Fe, Mn, Ti, Ca, K, and Na) were increased in the soil. Iron rich expansible 2:1 clay minerals were formed from the soil solution.

Key words: Soil formation, ultrabasic rocks, silicate weathering newformation, pedogenous oxides, expansible clay mineral.

Περίληψις

Σχηματισμός εδαφών επί υπερβασικών πετρωμάτων της νήσου Άνδρου.

Επί των υπερβασικών πετρωμάτων της νήσου Άνδρου εμφανίζονται εδάφη, τα όποια διαφέρουν σημαντικώς ως προς την μορφολογίαν και τας ιδιότητάς των από τα γειτονεύοντα και εξ άλλων πετρωμάτων προερχόμενα εδάφη. Έχουν γίνει ανακοινώσεις επί της υπάρξεως εδαφών, με όμοια χαρακτηριστικά επί Σερπεντίνη, εις Βόρειον Ελλάδα, ως επίσης και εις μερικάς άλλας Βαλκανικάς χώρας. Υπάρχουν όμως όλίγα αναλυτικά δεδομένα διά τα εδάφη αυτά. Εις την έργασίαν αυτήν έδοκιμάσαμεν, επί τη βάσει έκτενών έρευνών (ίδε πίνακες I, II, III και όρυκτολογικήν ανάλυσιν κλάσματος άργιλλου) να συμβάλλωμεν εις την διεύρυνσιν των γνώσεων επί τοιούτου είδους εδαφών.

Τα έρευνηθέντα εδάφη εύρίσκονται εις μίαν λοφώδη περιοχήν καλυπτομένην υπό *Erica verticillata*. Έμφανίζονται εις μερικάς θέσεις μικράς έκτάσεως. Τα εδάφη καλύπτονται σχεδόν παντού εκ στρώματος λίθων, άνευρίσκονται δέ αυτά άκόμη και εις τό έσωτερικόν του εδάφους.

Τα εδάφη αυτά χαρακτηρίζονται μορφολογικώς υπό ένός σχετικώς καλώς σχηματισμένου A — όρίζοντος και ή δομή των εις τας περισοτέρας περιπτώσεις μεταπίπτει εις ψιχαλωτήν. Η ψιχαλωτή δομή όφείλεται πιθανότατα εις τό ότι τα εδάφη αυτά, περιέχοντα ως επί τό πλείστον άργιλλον εκ μοντοριλλόνιτου, παραμένουν ύγρα κατά τό μεγαλύτερον χρονικόν διάστημα του έτους. Ένεκα τούτου οι μικροοργανισμοί του εδάφους, οι όποιοι είναι σοβαρότατος παράγων διά την δημιουργίαν ψιχαλωτής δομής, εύρίσκουν καλλιτέρας συνθήκας ζωής εις τα εδάφη αυτά.

Άλλο χαρακτηριστικόν των εδαφών αυτών είναι ή ύψηλή των περιεκτικότης εις έναλλακτικόν Mg. Η άναλογία του Mg ως προς τα άλλα κατιόντα είναι μεταξύ 40-60% εις τα έπιφανειακά και 70-98% εις τό υπέδαφος (βλέπε Πίνακα I). Τούτο όφείλεται εις την ύψηλήν περιεκτικότητα εις Mg των πετρωμάτων (βλ. Πίν. II).

Η σχέση των έναλλακτικών Ca προς Mg κείται εις τό υπέδαφος μεταξύ 0,06-0,3 και αύξάνει εις τό έπιφανειακόν έδαφος λόγω βιολογικής συσσωρεύσεως από 0,3-0,9.

Έκ της συγκρίσεως της χημικής συστάσεως των πετρωμάτων και του εδάφους (βλ. Πίν. II) έξάγεται ότι μόνο τό Mg έχει έκπλυθή εις μεγάλην ποσότητα.

Όλα τα άλλα στοιχεία περισσότερο ή όλιγώτερον, εξ αιτίας της έκπλύσεως του Mg, έμπλουτίζονται εις τό έδαφος.

Η άποσάθρωσις πυριτικών ένώσεων ως και ό σχηματισμός νέων ύλών είναι εις αυτά τα εδάφη ύψηλός, έν άντιθέσει προς άλλα εδάφη τα όποια έχουν σχηματισθεί κάτω από τό ίδιο κλίμα. Άποτέλεσμα τούτου είναι ή μεγαλυτέρα των περιεκτικότης εις άργιλλον ως και εις Fe₂ και Fe₀ (βλ. Πίν. III). Αυτός είναι ό λόγος προ παντός διά τον όποιον τα πετρώματα καταστρέφονται εύκόλως υπό της άποσαθρώσεως. Έπιπροσθέτως πρέπει να είπωμεν ότι τα πετρώματα αυτά γενικώς εξ αιτίας της μεταμορφώσεώς των (περιδοτίτης προς Σερπεντίνη) γίνονται ινώδη και φυλλώδη. Τό ύδωρ δυνάμενον να εισέλθη εις τας σχισμάς και ρωγμάς έπισπεύδει την άποσάθρωσιν. Η ύγρασία των εδαφών δύναται (βλ. Πίν. IV) να παραμείνη επί μακρότερον χρόνον εις την διάθεσιν της άποσαθρώσεως, διότι ένα μεγάλο ποσοστόν της ύγρασίας συγκρατείται υπό του εδάφους με μίαν πίεσιν μεγαλυτέραν των 15 at. (pF 4, 2) (βλ. Πίν. IV). Ένεκα της μεγαλυτέρας του κάτω εδάφους ύγρασίας και της εξ αυτής έντόνου άποσαθρώ-

σεως, αυξάνεται επίσης ή περιεκτικότης εις άργιλλον μετά του βάθους της κατατομής.

Τα όρυκτά της άργιλλου τών έδαφών αυτών αποτελούνται κυρίως από όρυκτά της ομάδος έκτακτης δομής 2:1. Αυτά πιθανότατα προέρχονται δια συνθέσεων από το έδαφικόν διάλυμα.

Έξ όλων όσων έχομεν είπει εξάγεται ότι το πέτρωμα παίζει τον βασικόν ρόλον δια τόν σχηματισμόν τών έδαφών αυτών. Ένδεικτικάί λέξεις: Σχηματισμός έδαφών, υπερβασικά πετρώματα, άποσάθρωσις πυριτικών ενώσεων, σχηματισμός νέων ύλων, πεδογενή όξειδια, όμως έκτακτης δομής 2:1 τών όρυκτών άργιλλου.

Literatur

- 1 Schahabi, S.: Die Böden der Insel Andros, Institute Kanellopoulos, Piraeus-Drapetsona, Greece (1976).
- 2 Liatsikas, N.: *Bodenkundliche Forschungen IV*, 4/5, 245 (1935).
- 3 Zvorykin, I.A.: Soil map of the island of Euboea, Institute Kanellopoulos, Piraeus-Drapetsona, Greece (1936).
- 4 Krause, W.: *Z. Pflanzenernähr. und Bodenkunde* 99, 97 (1962).
- 5 Schahabi, S.: "Die Genese und ökologische Situation der Böden der Insel Tinos". Institute Kanellopoulos, Piraeus-Drapetsona, Greece (1974).
- 6 Schahabi, S.: *Chimica Chronica, New Series* 3, 29 (1974).
- 7 Novak, V., and Pelisek, J.: In M. Ceric, *Z. Pflanzenernähr. und Bodenkunde* 96, 115 (1962).
- 8 Bogatirev, K.P.: In M. Ceric, *Z. Pflanzenernähr. und Bodenkunde* 96, 115 (1962).
- 9 Ceric, M.: *Z. Pflanzenernähr. und Bodenkunde* 96, 115 (1962).
- 10 Koroxenidis, N., Polyzopoulos, N.A., and Simonis A.: *Scientific Bull. Agric. Sta. Thessaloniki*, 2, 21 (1961).
- 11 Mariolopoulos, H.: "Climatic data of greek network, Meteorolog. Institute Athens (1960).
- 12 Geologic map of Greece: Institute for geology and subsurface research, Athens (1954).
- 13 Philippson, A.: Die griechische Landschaften Bd. IV, Vittorio Klostermann Frankfurt a.M. (1959).
- 14 Marinos, G.: Geology and mineral deposits of Andros island, Institute for geology and subsurface research, Athens (1954).
- 15 Schlichting, E. und Blume, H.P.: *Bodenkundl. Praktikum*. Paul Parey Hamburg und Berlin (1966).
- 16 Mehra, O.P. and Jackson, M.L.: *Clay and Clay Mineral* 7, 317 (1960).
- 17 Schwertmann, U.: *Z. Pflanzenernähr. und Bodenkunde*, 105, 194 (1964).
- 18 Hartge, K.H.: *Z. Kulturtechnik* 6, Jg. 193 (1965).
- 19 Wildman, W.E.: Jackson, M.L., and Whittig, L.D.: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32, 787 (1968).
- 20 Kubiena, W.L.: 'Potassium Symposium', Intern. Potash Institute, Berne (Switzerland) (1962).
- 21 Schellmann, W.: *Geol. Jahrb.* 81, 645 (1964).
- 22 Krauskopf, K.B.: *Geochim. et Cosmochim. Acta* 10, 1 (1956).
- 23 Franz, H.: *Feldbodenkunde*. Verl. Georg Frome und Co. Wien (1960).
- 24 Maksimovic, Z.: In M. Ceric; *Z. Pflanzenernähr. und Bodenkunde* 96, 115 (1962).
- 25 Ragg, J.M. and Ball, D.F.: *J. Soil Sci.* 15, 124 (1964).
- 26 Schahabi, S.: *Z. Pflanzenernähr. Bodenkde*, 6, 657 (1976).
- 27 Rukavishnikova, U.A.: In M. Ceric: *Z. Pflanzenernähr. und Bodenkunde* 96, 115 (1962).
- 28 Venaile, F and Van der Marel, H.W.: *Beut. Mineral. Petrog.* 9, 194 (1963).
- 29 Kanno, I., Onikura, Y., and Tokudode, S: *Soil Sci. and Plant nut.* 11, 225 (1965).
- 30 Jackson, M.L.: *Chem. Soc. Monog.* 160. Reinhold, New York (1964)
- 31 Jackson, M.L.: *Soil Sci.* 99, 15 (1965).

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΙΣ 14 ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΩΝ ΔΙΑ ΤΗΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΙΝ ΑΥΤΩΝ ΕΙΣ ΤΗΝ ΕΛΛΗΝΙΚΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ ΣΑΚΧΑΡΕΩΣ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Μ. ΣΠΗΤΑΝΟΣ και ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΜΗΤΚΑΣ

Έδρα Γενικής και Άνοργάνου Χημικής Τεχνολογίας του Άριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

(Ελήφθη την 3η Άπριλίου 1976)

Περίληψις

Είς τήν παρούσαν έργασίαν γίνεται ποιοτική αξιολόγησις 14 δειγμάτων άσβεστολίθου με κύριον σκοπόν τήν χρησιμοποίησιν υπό τής Έλληνικής Βιομηχανίας Σακχάρεως τής καταλλήλου πρώτης ύλης διά τήν παραγωγήν άσβέστου.

Τά δείγματα του άσβεστολίθου έλήφθησαν από 6 διαφορετικάς περιοχάς τής Βορείου Ελλάδος, εκ των οποίων προμηθεύονται άσβεστόλιθον τά Έργοστάσια Σακχάρεως, τά δε χρησιμοποιηθέντα κριτήρια αξιολογήσεως ήσαν κυρίως ή ταχύτης κατακαθίσεως, τδ διαθέσιμον CaO και ή δοκιμή άντιδραστικότητος τής παραγομένης υπό διαφόρους συνθήκας θερμοκής κατεργασίας άσβέστου.

Έκ των άποτελεσμάτων τής παρούσης μελέτης δύναται να έξαχθή τδ συμπέρασμα ότι ποιοτικώς υπέρτεροι άσβεστόλιθοι είναι εκείνοι των υπ' αριθ. 7, 12 και 2 δειγμάτων.

Όρολογία: Άσβεστος, βιομηχανία Σακχάρεως, Έργαστηριακή ποιοτική αξιολόγησις Άσβεστολίθων.

Είσαγωγή

Είς τήν Βιομηχανίαν Σακχάρεως χρησιμοποιούνται μεγάλοι ποσότητες άσβεστολίθου διά τήν έντός του έργοστασίου παραγωγήν άσβέστου. Η άσβεστος αύτη, υπό μορφήν γάλακτος, ως και τδ παραγόμενον διοξειδίου του άνθρακος χρησιμοποιούνται, ως γνωστόν, είς τήν διαδικασίαν καθαρισμού του χυμού.

Έκτός τής προαναφερομένης κλασσικής χρησιμοποίησεως τής άσβέστου είς τήν Βιομηχανίαν Σακχάρεως, αύτη χρησιμοποιείται επίσης και διά τήν παραλαβήν τής σακχάρεως εκ τής μελάσσης (μέθοδος Steffen).¹

Είς τήν χώραν μας μέχρι σήμερα ή μέλασσα δέν έκσακχαρούται. Όμως ένδέχεται είς τδ μέλλον να γίνη έκσακχάρωσις τής μελάσσης, εν φυσικά αι προϋποθέσεις ευνοήσουν τούτο.

Η μέθοδος Steffen εκσακχάρωσεως τής μελάσσης στηρίζεται επί τής μετατροπής του καλαμοσακχάρου αύτης είς άδιάλυτον σακχαρικόν άσβέστιον, τή χρησιμοποίησει κόνεως άσβέστου, διαχωρισμού αυτού διά διηθήσεως και κατόπιν διασπάσεως του.

Η ποιότης τής χρησιμοποιουμένης άσβέστου είναι κρίσιμος παράγων επιτυχούς έφαρμογής τής μεθόδου.

Ἔνεκα τῶν προαναφερομένων λόγων, εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν καταβάλλεται προσπάθεια ποιοτικῆς ἀξιολογήσεως ἀβεστολίθων διαφόρου προελεύσεως, με ἀντικειμενικὸν σκοπὸν τὴν συμβολὴν εἰς τὴν ἐπιλογὴν τῆς καταλληλοτέρας πρώτης ὕλης διὰ τὴν παραγωγὴν καλυτέρας, κατὰ τὸ δυνατόν, ποιότητος ἀβέστου.

Ἐκτὸς τῆς Βιομηχανίας Σακχάρως, τὰ συμπεράσματα τῆς παρουσῆς ἐργασίας θὰ ἠδύναντο ἴσως νὰ χρησιμοποιηθοῦν καὶ εἰς ἄλλους βιομηχανικοὺς κλάδους, δεδομένου ὅτι ἡ ἀβεστος ἔχει πλείστας ὄσας ἐφαρμογὰς.²

Θεωρητικὸν μέρος

Οἱ βασικότεροι παράγοντες οἱ ὁποῖοι ἐπιδροῦν ἐπὶ τῆς ποιότητος τῆς βιομηχανικῶς παραγομένης ἀβέστου εἶναι ἡ ἀτελής διάσπασις τοῦ ἀβεστολίθου (ἀνόπτησις) καὶ ἡ παρατεταμένη θέρμανσις αὐτοῦ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας (ὑπερόπτησις). Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις ἡ λαμβανομένη ἀβεστος εἶναι ποιοτικῶς κατώτερα.

Εἶναι δυνατόν ἐξ ἀβεστολίθων ὑψηλῆς ποιότητος νὰ προκύψῃ ἀβεστος χαμηλῆς ποιότητος, ὅταν ἡ πύρωσις εἰς τὰς καταλλήλους θερμοκρασίας παραταθῆ ἢ ὅταν πυρωθῆ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα.

Ἡ παραγωγὴ χαμηλῆς ποιότητος ἀβέστου ἐξ ὑψηλῆς ποιότητος ἀβεστολίθων ὀφείλεται εἰς τὴν καταστροφὴν τῆς δομῆς τοῦ σκελετοῦ τῶν κρυστάλλων τῆς πρώτης ὕλης, γεγονός τὸ ὁποῖον ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν συμπαγοῦς καὶ σχετικῶς ἀδιαπεράστου ἀβέστου ἐν συγκρίσει με ἀβεστον ἰδανικοῦ πορώδους.²

Ἡ πιθανότης καταστρεπτικῶν ἀποτελεσμάτων ἐξ ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν ὡς καὶ ἀσκόπου παρατάσεως τῆς διαρκείας πυρώσεως τῶν τεμαχίων τοῦ ἀβεστολίθου, εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν κατακορύφων κλιβάνων, αὐξάνει καθ' ὅσον ἡ θερμοκρασία ἐντὸς αὐτῶν υπερβαίνει τοὺς 898°C. Μολονότι ἡ θερμοκρασία τῶν 898°C εἶναι κρίσιμος³ διὰ τὴν διάσπασιν τοῦ CaCO₃, πρὸς ἐπίτευξιν ταχείας καὶ ἱκανοποιητικῆς διεισδύσεως τῆς θερμότητος ἐντὸς τῶν τεμαχίων τοῦ ἀβεστολίθου, ἡ θερμοκρασία ἐντὸς τοῦ κλιβάνου πρέπει νὰ εἶναι πολὺ ὑψηλοτέρα αὐτῆς.

Κατὰ τὸν R. Boynton δι' ἕκαστον ἀβεστολίθον ὑπάρχει μία βελτίστη θερμοκρασία καὶ ταχύτης θερμάνσεως, ὑπὸ τὰς ὁποίας λαμβάνεται ἡ καλυτέρα ποιοτικῶς ἀβεστος, καὶ αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ προσδιορισθοῦν μόνον πειραματικῶς.²

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι εἶναι ἀπαραίτητος ἡ γνῶσις τῆς συμπεριφορᾶς εἰς τὴν θερμικὴν κατεργασίαν τῶν διαφόρου προελεύσεως ἀβεστολίθων, διότι εἶναι πρακτικῶς ἀνέφικτος ἡ ρύθμισις τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν καθοδικὴν διαδρομὴν τοῦ ἀβεστολίθου ἐντὸς τοῦ κλιβάνου, ὡς καὶ ἡ ταχύτης καθόδου αὐτοῦ εἰς τὰ ἐπιθυμητὰ ἐπίπεδα.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι ἀβεστολίθοι ὑψηλῆς καθαρότητος ἀλλὰ ἐπηρεαζόμενοι μεγάλως ἐκ τῶν συνθηκῶν τῆς θερμικῆς κατεργασίας εἶναι ποιοτικῶς κατώτεροι ἄλλων ἐξ ἴσου καθαρῶν, πλὴν ὅμως ὀλιγώτερον ὑποκειμένων εἰς δυσμενεῖς ἐπιδράσεις τῶν τοιούτων συνθηκῶν, ἀπὸ ἀπόψεως παραγωγῆς ἀβέστου.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν μελετᾶται ἡ συμπεριφορὰ εἰς τὴν θερμικὴν κατεργασίαν δειγμάτων ἀβεστολίθου διαφόρου προελεύσεως (ἐκ περιοχῶν τῆς Βορείου κυρίως Ἑλλάδος). Τὰ ἀποτελέσματα ἐλέγχονται διὰ καταλλήλων, διεθνῶς παραδεδεγμένων, προσδιορισμῶν ἐπὶ τῆς παραγομένης ἀβέστου.

Πειραματικόν Μέρος

Χρησιμοποιηθέντα ύλικά:

Δείγματα άσβεστολίθου. Τα δείγματα ταύτα, 14 τόν άριθμόν, έλήφθησαν εκ διαφόρων περιοχών τής Βορείου, κυρίως, Ελλάδος, χαρακτηρίζονται δέ λεπτομερώς εις τόν πίνακα I.

Ως κριτήριον διά τήν κατάταξιν αυτών εις ομάδας έλήφθη ό τόπος προελεύσεώς των.

Φωτιστικόν πετρέλαιον. Τοῦτο έχρησιμοποιήθη ως μέσον διά τόν προσδιορισμόν του ειδικού βάρους τών άσβεστολίθων.⁵

Άντιδραστήρια διά τήν χημικήν ανάλυσιν τών δειγμάτων.⁷

Καλαμοσάκχαρον διά τόν προσδιορισμόν τής διαθεσίμου ποσότητος¹³ CaO.

ΠΙΝΑΞ I. Τόπος προελεύσεως μελετηθέντων άσβεστολίθων και κατάταξις αυτών καθ' ομάδας

Όμάς	α/α δείγματος	Τόπος προελεύσεως	Όνοματεπώνυμον Ίδιοκλήτου Λατομείου*
1	1	Όρεσιτιάς - Ν. Μάκρη	Μπάρης Α.
	2	Όρεσιτιάς - Ν. Μάκρη	Ναλμπάντης Ζ.
2	3	Ξάνθη	Παπαβασιλείου (Α)
	4	Ξάνθη	Παπαβασιλείου (Β)
	5	Ξάνθη	Μουδάτσος - Ψάλτης
	6	Ξάνθη	Δαλαμπέλας
3	7	Καβάλα - Ποντολίβαδο	Βουγιουκλής - Νικολαΐδης
4	8	Θεσσαλονίκη	Παρασίδης
5	9	Σέρραι	Χατζηλιάδης
	10	Σέρραι	Ταΐρης Ι.
	11	Σέρραι	Θεοφανίδης
	12	Σέρραι	Λαυρεντίδης
6	13	Λάρισα - Τσάγιεζι	Καλαρουτάκος Γ. - Τσαλός Α.
	14	Λάρισα	Μπαρής Δ. - Παπαευθυμίου

* Τα στοιχεία του πίνακος I, εις ό,τι άφορᾷ τούς ιδιοκλήτας τών λατομείων, αναφέρονται εις τὸ έτος τής δειγματοληψίας, δηλ. τὸ 1974.

Προκατεργασία δειγμάτων άσβεστολίθου

Τά ληφθέντα δείγματα έθραυσθησαν* και κατόπιν κατετημήθησαν**.

Έκ τών τοιαύτην προκατεργασίαν ύποστάντων δειγμάτων διεχωρίσθη διά κοσκινίσεως τὸ κοκκομετρικόν κλάσμα -4+2 mm, έξ αυτου δέ έλήφθησαν αντιπροσωπευτικά δείγματα⁴ διά τόν προσδιορισμόν του ειδικού βάρους, τής χημικής συστάσεως, καθως και διά τήν θερμοκήν κατεργασίαν.

Προσδιορισμοί επί τών άσβεστολίθων

Φυσικοί προσδιορισμοί

Χρώμα. Τὸ χρώμα εκάστου δείγματος προσδιορίσθη δι' άπλης παρατηρήσεως, τὰ δέ ληφθέντα άποτελέσματα παρέχονται εις τόν πίνακα II.

* Διά χρησιμοποίησεως σφηνός και σφυρίου

** Τῇ βοηθεία σιαγονοειδούς θραυστήρος (Denver Jaw Crusher type "H")

ΠΙΝΑΞ II. 'Αποτελέσματα προσδιορισμού ειδικού βάρους και χρώματος

α/α δείγματος	Χρώμα	Ειδικόν βάρος	α/α δείγματος	Χρώμα	Ειδικόν βάρος
1	Καφέ τεφρόχρουν	2,69	8	Καφέ άνοικτόν	2,69
2	Τεφρόχρουν	2,70	9	Λευκόν	2,70
3	Λευκόν	2,69	10	Λευκόν λαμπερόν	2,68
4	Λευκόν λαμπερόν	2,70	11	Λευκόν	2,70
5	Καφέ τεφρόχρουν	2,70	12	Τεφρόχρουν	2,71
6	Λευκόν τεφρόχρουν	2,70	13	Σκοτεινόν τεφρόχρουν	2,70
7	Λευκόν λαμπερόν	2,68	14	Σκοτεινόν τεφρόχρουν	2,69

Ειδικόν βάρος. Ο προσδιορισμός ούτος ἐγένετο⁵ συμφώνως πρὸς τὴν μέθοδον τῆς A.S.T.M., τὰ δὲ ληφθέντα ἀποτελέσματα παρέχονται εἰς τὸν πίνακα II.

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ πίνακος τούτου συνάγεται ὅτι αἱ τιμαὶ τοῦ ειδικοῦ βάρους ὄλων τῶν δειγμάτων τοῦ ἀββεστολίθου εὐρίσκονται ἐντὸς τῶν ὁρίων, τῶν παρεχομένων ὑπὸ τῆς βιβλιογραφίας² δι' ἀββεστολίθους βιομηχανικῆς χρήσεως.

Φωτογράφησις. Ἡ φωτογράφησις ἐγένετο ἐπὶ λεπτῶν τομῶν ἐκ τῶν δειγμάτων, τῇ βοηθείᾳ πολωτικοῦ μικροσκοπίου, ὑπὸ μεγέθυνσιν 1×133 μὲ σκοπὸν τὸν συγκριτικὸν προσδιορισμὸν τοῦ μεγέθους τῶν συνιστάντων τοὺς ἀββεστολίθους κρυστάλλων.

Αἱ ληφθεῖσαι φωτογραφίαι παρέχονται εἰς τὰς Εἰκ. 13-26.

Ἐκ τῆς μελέτης τῶν φωτογραφιῶν τούτων συνάγεται ὅτι οἱ μεγαλύτεροι κρύσταλλοι, οἱ ὅποιοι συναντῶνται ἐντὸς τῶν χρησιμοποιηθέντων ἀββεστολίθων δὲν ὑπερβαίνουν τὰ 2 mm, γεγονόςς τὸ ὅποιον εἶναι μεγίστης σημασίας εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν συμπεριφορὰν τῶν ἀββεστολίθων εἰς τὸ στάδιον τῆς προθερμάνσεως⁶ (σχάσις καὶ ἀποσάθρωσις αὐτῶν).

Χημικοὶ προσδιορισμοὶ

Χημικὴ σύστασις. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ Ca καὶ Mg ἐγένετο συμπλοκομετρικῶς (E.D.T.A), τῶν δὲ λοιπῶν σταθμικῶς.⁷ Τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα παρέχονται εἰς τὸν πίνακα III.

Ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος τούτου συνάγεται ὅτι ὅλα τὰ μελετηθέντα δείγματα ἀββεστολίθου εὐρίσκονται, ἀπὸ ἀπόψεως χημικῆς συστάσεως, ἐντὸς τῶν ἐπιθυμητῶν ὁρίων διὰ τὴν χρησιμοποίησιν των εἰς τὴν Σακχαροβιομηχανίαν.⁸

Θερμικὴ κατεργασία

Ἐκαστὸν ἐκ τῶν δειγμάτων τοῦ ἀββεστολίθου ὑπεβλήθη εἰς θερμοκὴν κατεργασίαν, μὲ ἀντικειμενικὸν σκοπὸν τὸν προσδιορισμὸν τοῦ κρίσιμου χρόνου διασπάσεως* καὶ τὴν παραγωγὴν ἀββέστου.

Κρίσιμος χρόνος διασπάσεως. Ὁ προσδιορισμὸς οὔτος ἐγένετο μὲ ἀντικειμενικὸν σκοπὸν τὴν εὑρεσὶν τῶν βελτίστων συνθηκῶν πρὸς παραγωγὴν ἀββέστου, δηλαδὴ ἀββέστου ἀπηλλαγμένης, κατὰ τὸ δυνατόν, ἀνόπτου ἀββεστολίθου καὶ ὑπερόπτου προϊόντος, ὡς ἐπίσης καὶ τὴν ἀποφυγὴν ἀσκοῦ καταναλώσεως θερμοκῆς ἐνεργείας.

* Ὡς κρίσιμος χρόνος διασπάσεως ὑπὸ δοθεῖσαν θερμοκρασίαν ὀρίζεται ἡ χρονικὴ διάρκειά πυρώσεως, πέραν τῆς ὁποίας οὐδεμία ἀξιόλογος ἀπώλεια βάρους λαμβάνει χώραν.

ΠΙΝΑΞ III. Αποτελέσματα χημικῶν ἀναλύσεων

α/α δείγματος	Ἀπώλεια διὰ πυρώσεως + ὕγρασία	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
1	43,89	0,32	0,47	55,12	0,65	—
2	43,97	0,17	0,23	55,13	0,53	—
3	43,99	0,24	0,18	55,25	0,72	—
4	44,12	0,08	0,22	55,27	0,71	—
5	44,16	0,23	0,48	55,90	0,30	—
6	44,02	0,23	0,68	55,16	0,47	—
7	44,08	0,31	0,20	55,70	0,15	—
8	43,85	0,14	0,48	55,32	0,18	—
9	44,08	0,21	0,09	55,21	0,33	—
10	43,94	0,21	0,36	55,02	0,79	—
11	44,24	0,19	0,21	55,69	0,16	—
12	44,17	0,11	0,15	54,40	1,10	—
13	43,71	0,16	0,31	54,96	0,23	ἴχνη
14	43,92	0,31	0,47	54,98	0,84	ἴχνη

Πρὸς τοῦτο ἐμελετήθη ἡ διάσπασις τῶν ἀσβεστολίθων ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, συναρτήσῃ τῆς διαρκείας πυρώσεως. Ὡς θερμοκρασίαι πυρώσεως ἐπελέγησαν αἱ τῶν 1000°C καὶ 1100°C διότι αὐταὶ εἶναι αἱ θερμοκρασίαι αἱ ἐπικρατούσαι εἰς τὰς ζώνας πυρώσεως τῶν κατακορύφων ἀσβεστοκαμίνων⁹ (βελγικοῦ τύπου), αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰ Ἔργαστάσια τῆς Ἑλληνικῆς Βιομηχανίας Σακχάρους.

Ἡ μελέτη τῆς διασπάσεως, εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις, ἐγένετο ἐπὶ δείγματος ἀσβεστολίθου βάρους 30 gr καὶ περιοχῆς μεγέθους κόκκων -4+2 mm.

Ἐκαστον δεῖγμα ἐτίθετο ἐντὸς χωνευτηρίου* καὶ ἐτοποθετεῖτο ἐντὸς ἠλεκτροικῶς θερμαινομένου κλιβάνου** ἐπιθυμητῆς θερμοκρασίας, ἡ ὁποία ἠλέγχετο διὰ θερμοηλεκτρικοῦ ζεύγους***.

Ἡ πορεία τῆς διασπάσεως παρακολουθεῖτο ἐμμέσως, δηλαδή διὰ τῆς ἀπωλείας βάρους συναρτήσῃ τῆς διαρκείας πυρώσεως ἐπὶ κεχωρισμένων ἀντιπροσωπευτικῶν δειγμάτων ἐκ τῶν ἀσβεστολίθων.

Τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα παρέχονται διαγραμματικῶς κατὰ περίπτωσιν εἰς τὴν Εἰκ. 1.

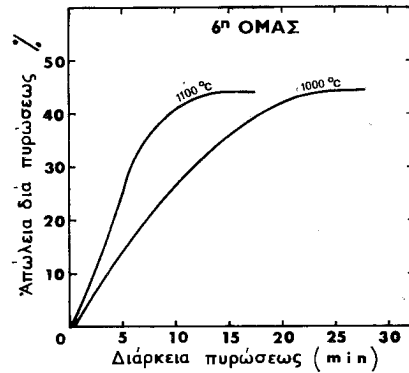
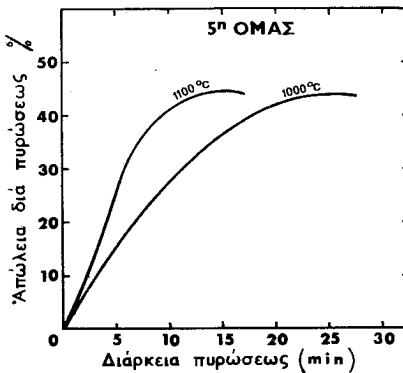
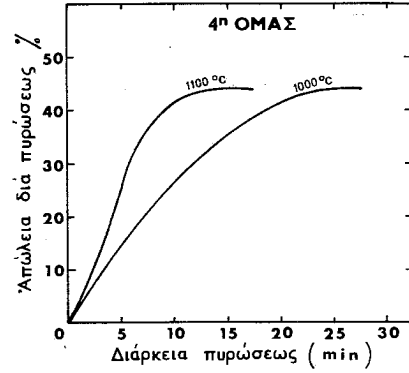
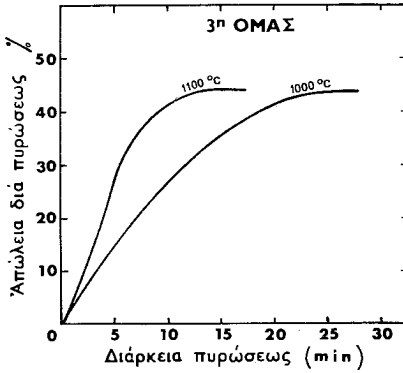
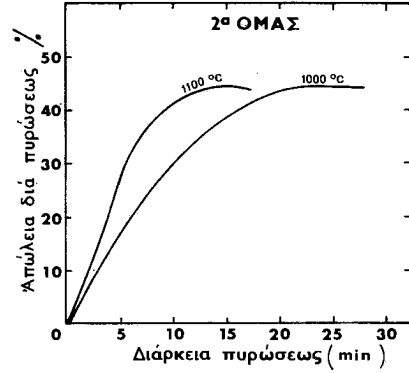
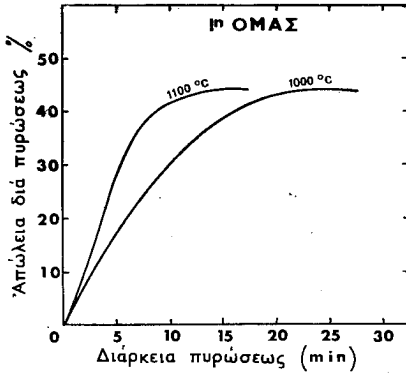
Ἐκ τῶν διαγραμμάτων τούτων προκύπτει ὅτι διὰ τὰς θερμοκρασίας τῶν 1000°C καὶ 1100°C δὲν ὑφίσταται διαφορὰ εἰς τὸν κρίσιμον χρόνον διασπάσεως μεταξὺ τῶν διαφόρων δειγμάτων ἀσβεστολίθου, οἱ δὲ κρίσιμοι χρόνοι διασπάσεως εἶναι 25 min καὶ 15 min ἀντιστοίχως, γεγονός ἰδιόμοτον τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὰ ὑπὸ τοῦ Furnas¹⁰ παρεχόμενα δεδομένα.

Παραγωγή ἀσβέστου. Ἡ πύρωσις τοῦ ἀσβεστολίθου ἐγένετο ὑπὸ διαφόρων ἐκάστοτε συνθήκας θερμοκρασίας καὶ διαρκείας πυρώσεως μὲ ἀντικειμενικὸν σκοπὸν τὴν μελέτην τῆς ἐπιδράσεως αὐτῶν ἐπὶ τῶν ἰδιοτήτων τῆς παραγομένης ἀσβέστου.

* Τὰ χρησιμοποιηθέντα χωνευτήρια ἦσαν τύπου 79 MG/6a τοῦ οἴκου Haldenwanger.

** Ὁ κλιβάνος ἦτο τύπου KR-260 τοῦ οἴκου HERAEUS.

*** PtRh-Pt



ΕΙΚΩΝ 1: Γραφική παράσταση άπώλειας διά πυρώσεως % συναρτήσει τής διάρκειας πυρώσεως υπό σταθεράν θερμοκρασίαν.

Εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν θερμοκρασίαν πυρώσεως αἱ ἐφαρμοζόμεναι συνθήκαι ἔχουν ὡς ἀκολουθῶς:

Τοποθέτησις τοῦ πρὸς πύρωσιν δείγματος ἀπ' εὐθείας εἰς κλίβανον θερμοκρασίας πυρώσεως.

Τοποθέτησις τοῦ πρὸς πύρωσιν δείγματος εἰς κλίβανον θερμοκρασίας περιβάλλοντος καὶ ἐν συνεχείᾳ προοδευτικῆς ἀνυψώσεως αὐτῆς εἰς τὴν θερμοκρασίαν πυρώσεως.

α. Συνθήκαι ἀπ' εὐθείας τοποθετήσεως τοῦ δείγματος εἰς κλίβανον θερμοκρασίας πυρώσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην αἱ συνθήκαι πυρώσεως ἦσαν αἱ ἀκόλουθοι:

Θερμοκρασία 1000°C, διάρκεια πυρώσεως 25 min.

Θερμοκρασία 1000°C, διάρκεια πυρώσεως 3 hr.

Θερμοκρασία 1100°C, διάρκεια πυρώσεως 15 min.

Θερμοκρασία 1100°C, διάρκεια πυρώσεως 3 hr.

β. Συνθήκαι προοδευτικῆς ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας τοῦ δείγματος. Κατὰ ταύτας ἢ ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας ἐκ τῶν 20°C εἰς τοὺς 900°C ἐγίνετο εἰς χρονικὸν διάστημα 85 min, ἐκ δὲ τῶν 900°C μέχρι 1100°C εἰς 115 min, ἐνῶ ἢ ἐν συνεχείᾳ ψύξις μέχρις 900°C εἰς 65 min. Κατὰ συνέπειαν τὰ δείγματα παρέμεναν εἰς τὴν ζώνην πυρώσεως συνολικῶς ἐπὶ 3 hr (Εἰκ. 2).

Μετὰ τὸ πέρας τῆς θερμοκῆς κατεργασίας τὰ δείγματα τῆς ἀσβέστου ἐξήγοντο ἐκ τοῦ κλιβάνου, ἐτοποθετοῦντο πρὸς ψύξιν ἐντὸς υἰαλίνου ξηραντήρου καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐγίνοντο ἐπ' αὐτῶν οἱ ἀπαραίτητοι προσδιορισμοί.

Αἱ ιδιότητες τῆς οὕτω παραγομένης ἀσβέστου ἐχρησιμοποιήθησαν ἐκάστοτε ὡς κριτήριον ποιοτικῆς ἀξιολογήσεως τοῦ ἀσβεστολίθου ἐκ τοῦ ὁποίου αὕτη παρήχθη.

Προσδιορισμοὶ ἐπὶ τῆς παραγομένης ἀσβέστου

Φυσικοὶ προσδιορισμοὶ

Χρῶμα γάλακτος ἀσβέστου. Ἡ παραγομένη ἀσβεστος ἐκ τῶν ὑπ' ἀριθ. 5 καὶ 6 δειγμάτων ἀσβεστολίθου ἔδωσε γάλα χρώματος καφερύθρου. Τοῦτο πιθανὸν νὰ ὀφείλεται εἰς τὴν ἠϋξημένην περιεκτικότητά² τῶν ὡς ἄνω δειγμάτων ἀσβεστολίθου εἰς Fe_2O_3 . Αἱ παραγόμεναι ἀσβεστοὶ ἐξ ὅλων τῶν ἄλλων δειγμάτων ἀσβεστολίθου ἔδωσαν γάλα χρώματος λευκοῦ.

Κατακαθίσεις. Ἡ δοκιμὴ τῆς κατακαθίσεως* ἐγένετο διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἀκολουθουμένης ὑπὸ τῶν Numans-K. Douwes Dekker,¹¹ μὲ μόνην διαφορὰν τὴν χρησιμοποιηθεῖσαν πρὸς σβέσιν τῆς ἀσβέστου ποσότητα ὕδατος. Αὕτη ἐκυμαίνετο ἀπὸ 10 ἕως 20 ml, ἦτο δέ, ὡς διεπιστώθη, συνάρτησις τῶν συνθηκῶν θερμοκῆς κατεργασίας τοῦ ἀσβεστολίθου ἐκ τοῦ ὁποίου προέκυψεν ἡ ἀσβεστος.

Ἡ παρακολούθησις τῆς κατακαθίσεως ἐγένετο καθ' ὠρισμένα χρονικὰ διαστήματα τὰ δὲ ληφθέντα ἀποτελέσματα, ἐκπεφρασμένα εἰς ὄγκους ἐν αἰωρήσει στερεοῦ συναρτήσεως τοῦ χρόνου, παρέχονται διαγραμματικῶς κατὰ περίπτωσιν εἰς τὰς Εἰκ. 3-7.

Ἐν προκειμένῳ ὡς μέσον συγκρίσεως τῆς κατακαθίσεως τῆς ἀσβέστου, τῆς παραγομένης ἐκ τῶν διαφόρων δειγμάτων ἀσβεστολίθου καὶ ὑπὸ διαφορῶν συνθηκῶν θερμοκῆς κατεργασίας, λαμβάνεται ἡ τιμὴ Δh (2 hr)¹¹ ἢ Δh (24 hr) (Πίν. VI) δηλ. ὁ ὄγκος εἰς ml τῶν ἐν αἰωρήσει στερεῶν εἰς χρόνον 2 hr ἢ 24 hr.¹⁵

Ἐκ τῶν τιμῶν τῆς Δh (2 hr) συνάγεται ὅτι ἐξ ἀπάντων τῶν μελετηθέντων

* Ὁ χρησιμοποιηθεὶς πρὸς τοῦτο ὀγκομετρικὸς κύλινδρος ἦτο τῶν 100 ml μὲ ἐσωτερικὴν διάμετρον 2,4 cm.

άσβεστολίθων, άνεξαορτήτως τών συνθηκών θεομικής κατεοργασίας, παρήχθη άσβεστος έξαιοετικής έως ίκανοποιητικής ποιότητας¹¹ διά την Σακχαοοβιομηχανία* (Πίν. V)

Έξ άλλου παρατηρείται αύξησης τών τιμών τής κατακαθίσεως του γάλακτος τής άσβέστου τής παραγομένης εις θεομοκρασίαν 1100°C έν συγκρίσει με την παραγομένην εις θεομοκρασίαν 1000°C έν του ίδιου άσβεστολίθου και υπό την αύτην διάορκειαν πυρώσεως, γεγονός τδ όποιον δύναται να άποδοθη εις τόν σχηματισμόν και ύπερόπτου προϊόντος.

Άνάλογος συμπεοιφορά άπό άπόψεως κατακαθίσεως παρατηρήθη και εις τδ γάλα τής άσβέστου ή όποία παρήχθη υπό θεομοκρασίαν πυρώσεως σταθεράν και ίσην με 1100°C και υπό διάορκειαν όμως πυρώσεως 3 hr, έν συγκρίσει με την τών 15 min. Εις την περίπτωσιν όμως αύξήσεως τής διαορκείας πυρώσεως έν τών 25 min εις τās 3 hr, υπό θεομοκρασίαν 1000°C, δέν παρατηρήθη αξιόλογοσ αύξησης τής κατακαθίσεως. Έξαιοεοισιν έν προκειμένω άπετέλεσαν τὰ ύπ' άοιθ. 1 και 3 δείγματα, τὰ όποία ένεφάνισαν αύξησης τής κατακαθίσεως. Τέλος ή πύρωσις διά προοδευτικής άνυψώσεως τής θεομοκρασίας φαίνεται ότι ύπερέχει άπό άπόψεως ποιότητος παραγομένης άσβέστου, γεγονός τδ όποιον δύναται να άποδοθη εις τόν σχηματισμόν μικροτέρας ποσότητος ύπερόπτου προϊόντος έν συγκρίσει με την άπ' ευθείας πύρωσιν και διά την αύτην διάορκειαν παραμονης τών δειγμάτων εις την ζώνην πυρώσεως. Τοϋτο εύοίσκεται έν συμφωνία και με τās άπόψεις του Muray.¹²

Έξ όλων τών άνωτέρω καθίσταται σαφές ότι όλοι οι μελετηθέντες άσβεστολίθοι δύναται να καταταγοϋν εις την 4ην κατηγορίαν κατά Boynton² πλην τών άσβεστολίθων ύπ' άοιθ. 1 και 3. Οϋτοι δύναται να καταταγοϋν εις την 3ην κατηγορίαν.

Χημικοί προσδιοοισμοί

Διαθέσιμον CaO. Ό προσδιοοισμός οϋτος έξετελέσθη συμφώνως πρδς την μέθοδον τής A.S.T.M.,¹³ έγένετο δέ πρδς εύοεοισιν του ποσοοτου του έλευοθέρου CaO εις την παραχθείσαν άσβεστον.

Τὰ ληοθέντα έν του προσδιοοισμού τούτου άποτελέοματα παοέχονται εις τόν Πίν. IV.

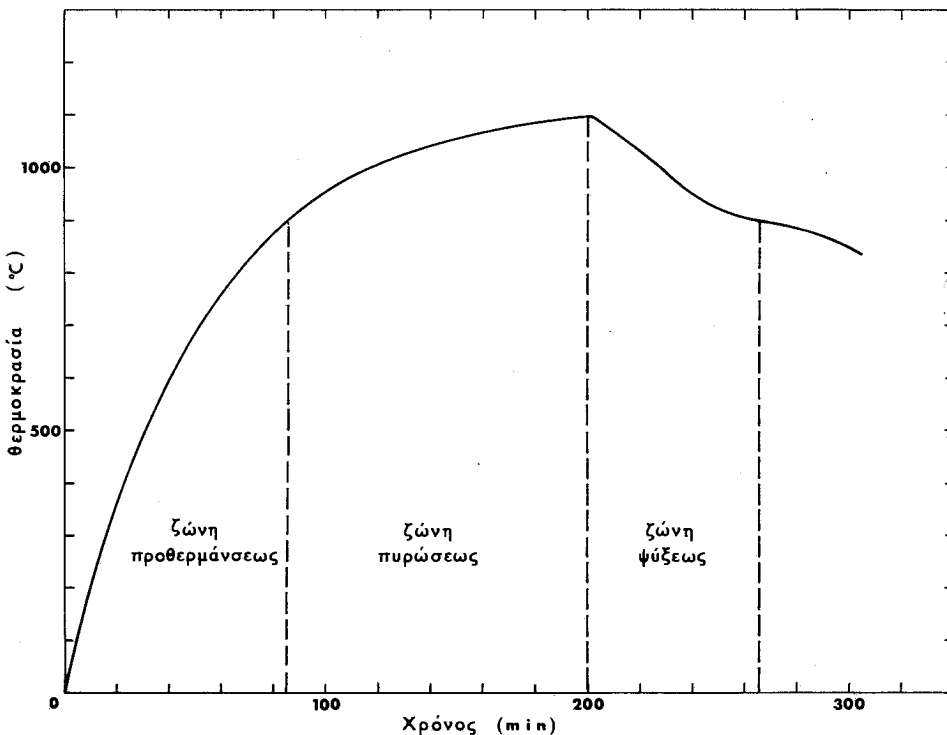
Έκ τών τιμών του πίνακος τούτου συνάγεται ότι άπαντες οι μελετηθέντες άσβεστολίθοι, ύοιστάμενοι κατεοργασίαν θεομικώς υπό τās ήδη άναφοοθείσας συνθήκας, παοέχουν άσβεστον ύψηλής ποοεκτικότητος εις διαθεσίμον CaO. Αί τιμαί του διαθεσίμου CaO όλων τών δειγμάτων τής άσβέστου εύοίσκονται ύπεράνω του άνωτέρου όοιου τών τιμών τών προβλεπομένων υπό τών προδιαοραφών διά την Βιομηχανία Σακχάοεως.¹¹

Άντιδραοτικότητα. Διά τόν προσδιοοισμόν τουτον ήκολουθήθη ή μέθοδος τής A.S.T.M.,¹⁵ με τινας τροποποιήσεις, έγένετο δέ πρδς εύοεοισιν τής ίκανότητος πρδς άντιδραοισιν μεθ' ύδατος του διαθεσίμου CaO. Πρδς τουτο έχορηομοποιήθη δείγμα άσβέστου 15 gr, τδ όποιον έοβέοεθη διά 75 ml H₂O έντός δοχείου μετὰ διπλών τοιχωμάτων (Dewar), ύοους 17 cm, έσωοεοικής διαμέτρον 4 cm και έξωοεοοικής 6 cm.

* Αί σχεοικά προδιαοραφαί διά κατακάθισιν εις 2 hr έχουν ώς έξής: όγκος έν αίωοήοει στεοεών 100-95 ml, ποιότης έξαιοεοική (E). *Όγκος 95-90 ml, ποιότης καλή (K). *Όγκος 90-60 ml, ποιότης ίκανοποιηοική (I). *Όγκος κατώτερος τών 60 ml, ποιότης ύποδεοοτέρα (Y).

ΠΙΝΑΞ IV. Τιμαί διαθεσίμου CaO εις την παραγομένην ἄσβεστον, συναρτήσει τῶν συνθηκῶν θερμοκῆς κατεργασίας

α/α δείγματος	Ποσότης διαθεσίμου CaO %				
	Συνθήκαι θερμοκῆς κατεργασίας				
	Ἐπιθετικῆς θερμοκρασίας				Προοδευτικῆ θερμοκρασίας
	1000°C 25 min	1000°C 3 hr	1100°C 15 min	1100°C 3 hr	Ζώνη πυρώσεως 900 – 1100°C Χρόνος παραμονῆς 3hr
1	95,97	95,40	96,10	94,35	96,37
2	96,29	96,15	96,20	95,03	96,00
3	96,31	96,17	96,00	94,80	95,92
4	96,20	96,12	96,32	95,12	96,73
5	97,00	96,41	96,96	95,95	97,40
6	96,18	96,02	96,14	95,45	96,40
7	96,95	97,01	96,81	96,05	97,00
8	96,23	96,05	96,70	95,60	96,54
9	96,20	96,17	96,18	95,32	96,39
10	96,03	96,00	96,05	95,18	96,08
11	96,35	96,28	96,12	96,00	96,48
12	95,02	95,00	95,07	94,94	95,13
13	96,01	96,00	95,87	94,70	95,28
14	96,17	96,01	96,10	95,10	96,00



ΕΙΚΩΝ 2: Γραφικῆ παράστασις τῆς μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας τοῦ κλιβάνου συναρτήσει τοῦ χρόνου.

ΠΙΝΑΞ V. Ποιότης ασβέστου παραγομένης εξ ασβεστολίθου υπό διαφόρους συνθήκας θερμικής κατεργασίας, με κριτήρια την κατακάθισιν και αντιδραστικότητα

α/α δείγματος	Ἀντιδραστικότητα						Κατακάθισις					
	Ἀπ' εὐθείας θέρμανσις				Προοδευτικὴ θέρμανσις		Ἀπ' εὐθείας θέρμανσις				Προοδευτικὴ θέρμανσις	
	1000°C	1000°C	1100°C	1100°C	Ζώνη πυρώσεως 900 – 1100°C		1000°C	1000°C	1100°C	1100°C	Ζώνη πυρώσεως 900 – 1100°C	
	25 min	3 hr	15 min	3 hr	Χρόνος παραμονῆς 3hr		25 min	3 hr	15 min	3 hr	Χρόνος παραμονῆς 3hr	
1	Y*	M**	M	X***	Y	Y	K**	I***	I	Y****	K	K
2	Y	Y	Y	X	X	X	E*	E	E	K	I	I
3	Y	X	X	X	Y	Y	K	K	K	I	E	E
4	Y	Y	Y	X	Y	Y	E	E	K	K	E	E
5	Y	Y	Y	X	Y	Y	E	E	K	I	E	E
6	Y	Y	Y	X	Y	Y	E	E	K	I	E	E
7	Y	Y	Y	X	Y	Y	E	E	K	K	E	E
8	Y	Y	Y	X	Y	Y	E	E	I	I	E	E
9	Y	Y	Y	X	Y	Y	E	E	I	I	E	E
10	Y	Y	Y	X	Y	Y	E	E	K	K	E	E
11	Y	Y	Y	X	Y	Y	E	E	I	I	E	E
12	Y	Y	Y	X	Y	Y	E	E	K	K	E	E
13	Y	Y	Y	X	Y	Y	E	E	K	I	E	E
14	Y	Y	M	X	Y	Y	E	E	I	I	E	E

* Y = ὑψηλὴ
 ** M = μέση
 *** X = χαμηλὴ

* E = ἐξαιρετικὴ
 ** K = καλὴ
 *** I = ἱκανοποιητικὴ
 **** Y = ὑποδεεστέρα

Τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα, ἐκπεφρασμένα εἰς διαφορὰν θερμοκρασίας συναρτήσει τῆς διαρκείας ἀντιδράσεως, παρέχονται διαγραμματικῶς κατὰ περιπτώσιν εἰς τὰς Εἰκ. 8-12.

Ἐν προκειμένῳ ὡς μέσον συγκρίσεως τῆς ἀντιδραστικότητος τῆς ἀσβέστου, μεταξὺ τῶν διαφόρων ἀσβεστολίθων καὶ ὑπὸ διαφόρους συνθήκας θερμοκῆς κατεργασίας, λαμβάνεται ἡ τιμὴ

$$\frac{\Delta T_{\max}}{\Delta t_{\min}}$$

δηλαδή ὁ λόγος μεγίστης ἀυξήσεως τῆς θερμοκρασίας ΔT , διὰ τοῦ ἀντιστοίχου χρόνου t ἐπιτεύξεως τῆς θερμοκρασίας ταύτης.¹⁴

Ἐκ τῶν τιμῶν τῆς ἀντιδραστικότητος (Πίν. VI) ἐξάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι αὕτη μειοῦται συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας καθὼς καὶ τῆς διαρκείας πυρώσεως, γεγονός εὐρισκόμενον ἐν συμφωνίᾳ μετὰ τῆς σχετικῆς βιβλιογραφίας.¹⁶ Ἡ τοιαύτη μείωσις παρατηρεῖται κυρίως εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 1100°C. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 1000°C οὐδεμία ἀξιόλογος μεταβολὴ τῆς ἀντιδραστικότητος τῶν δειγμάτων παρατηρήθη, πλὴν τῆς περιπτώσεως τῶν ὑπ' ἀριθ. 1 καὶ 3, εἰς τὰ ὁποῖα ἐμειώθη σημαντικῶς.

Ἐξ ἄλλου ἢ προοδευτικῆ θέρμανσις ἐπιδρῶ εὐμενῶς ἐπὶ τῆς παραγομένης ἀσβέστου, διότι οὕτως ἀποφεύγεται ἡ μεγάλη μείωσις τῆς ἀντιδραστικότητος δι' αὐξήσεως τῆς διαρκείας πυρώσεως.²

Ἐξ ὅλων τῶν ἀνωτέρω καθίσταται σαφές ὅτι ἀπὸ ἀπόψεως ἀντιδραστικότητος τῆς ἀσβέστου οἱ ἀσβεστολίθοι δύνανται νὰ καταταγοῦν ἅπαντες εἰς τὴν 4ην κατηγορίαν² πλὴν τῶν ἀσβεστολίθων ὑπ' ἀριθ. 1 καὶ 3, οἱ ὁποῖοι κατατάσσονται εἰς τὴν 3ην κατηγορίαν. Τὸ γεγονός τοῦτο εὐρίσκεται ἐν συμφωνίᾳ καὶ μὲ τὰ ἀποτελέσματα τῆς κατακαθίσεως (*Ἴδὲ σελ. 414).

Συζήτησις ἀποτελεσμάτων - Συμπεράσματα

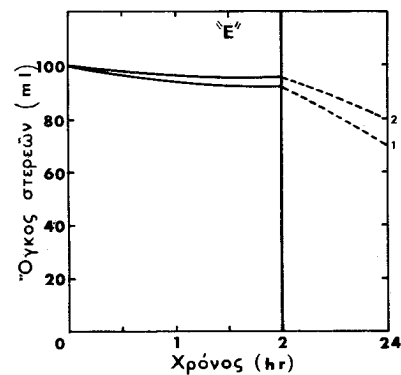
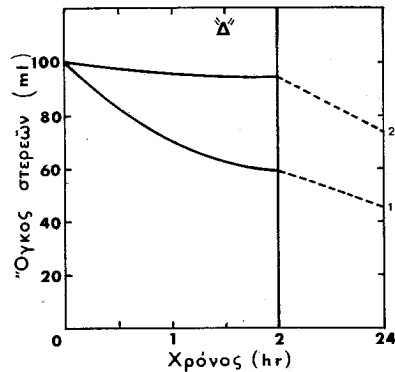
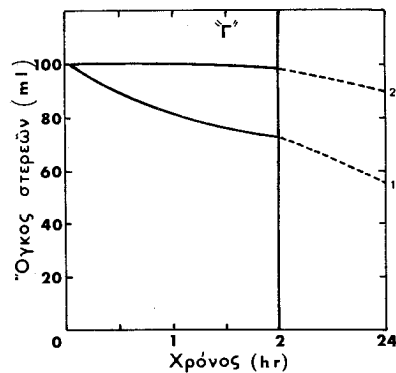
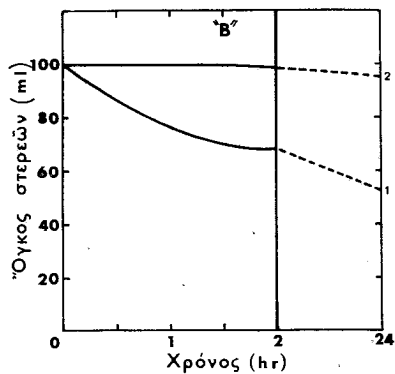
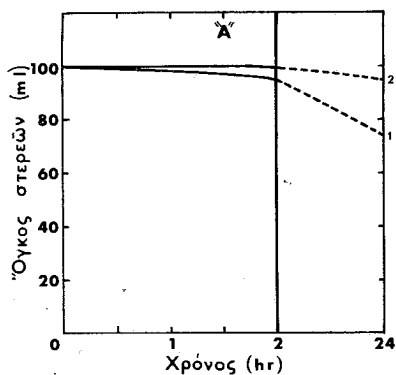
Ἐκ τῶν μελετηθέντων ἀσβεστολίθων, οἱ ἀνήκοντες εἰς τὴν ἰδίαν ὁμάδα δὲν ἐνεφάνησαν σημαντικὰς διαφορὰς εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὸ εἰδικὸν βᾶρος (Πίν. II), τὴν χημικὴν σύστασιν (Πίν. III) καὶ τὸν κρίσιμον χρόνον διασπάσεως (Εἰκ. 1). Ἐπίσης ἡ ἐξ αὐτῶν παραγομένη ἀσβεστος περιεῖχε τὴν αὐτὴν περίπου ποσότητα διαθεσίμου ὀξειδίου τοῦ ἀσβεστίου (Πίν. IV).

Ἡ ποιοτικὴ ἀξιολόγησις τῶν ἀσβεστολίθων ἐστηρίχθη κυρίως ἐπὶ τῆς ἀντιδραστικότητος καὶ τῆς κατακαθίσεως* τῆς παραγομένης ἐξ αὐτῶν ἀσβέστου.

Πρὸς διευκόλυνσιν εἰς τὴν ἀξιολόγησιν τῶν ἀσβεστολίθων οὗτοι, ὡς ἤδη ἀνεφέρθη, κατετάγησαν εἰς 6 ὁμάδας (Πίν. I), ἐκ τῶν ὁποίων ἐπιλέγεται ὁ ποιοτικῶς ὑπέρτερος.

Ὡς φαίνεται ἐκ τῶν τιμῶν τῆς κατακαθίσεως διὰ τὰς 2 hr (Πίν. V), ἡ παραγομένη ὑπὸ συνθήκας ἀπ' εὐθείας πυρώσεως ἀσβεστος ἀπάντων τῶν δειγμάτων τοῦ ἀσβεστολίθου εὐρίσκεται μετὰ τῆς ἐξαιρετικῆς καὶ τῆς ἱκανοποιητικῆς ποιότητος πλὴν τῆς ἀσβέστου τοῦ ὑπ' ἀριθ. 1 δειγματος, ἥτις ὑπὸ συνθήκας 1100°C ἐπὶ 3 hr ἐμφανίζεται ὑποδεεστέρα.

* Ἡ δοκιμὴ τῆς σβέσεως (Slakability test)¹¹ δὲν συμπεριελήθη μετὰ τῶν κριτηρίων, διότι εἶναι ἐπιπλοῦς, ἀπαιτεῖ πολὺν χρόνον διὰ τὴν ἐκτέλεσίν της, ὡς ἐπίσης καὶ μεγάλην ποσότητα δειγματος. Ἐκτὸς τούτου, αὕτη δοκιμασθεῖσα εἰς τὴν παρούσαν μελέτην δὲν παρείχεν ἐπαναλήψιμα ἀποτελέσματα. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον ἐξητήθησαν διευκρινήσεις παρὰ τοῦ συγγραφέως τῆς μεθόδου P. D. Dekker,¹¹ ὁ ὁποῖος ἀνταπεκρίθη καὶ ταυτοχρόνως μᾶς ἐγγώρισεν ὅτι οὗτος ἐφήρμοξε ἀντ' αὐτῆς τὴν δοκιμὴν τῆς κατακαθίσεως (Settling test).



Συνθήκαι θερμικής κατεργασίας

A: 1000 °C - 25 min

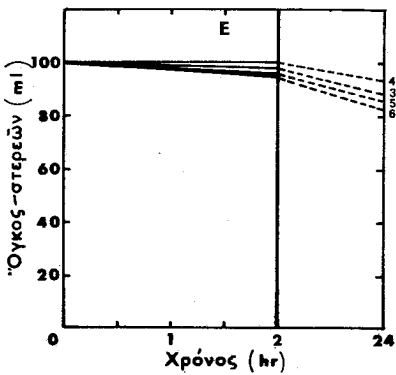
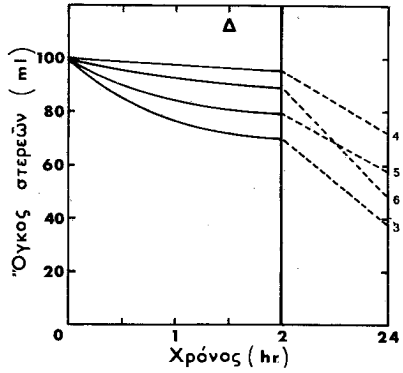
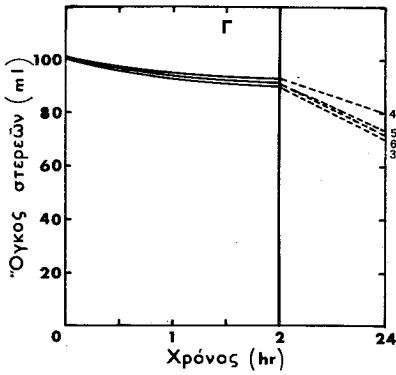
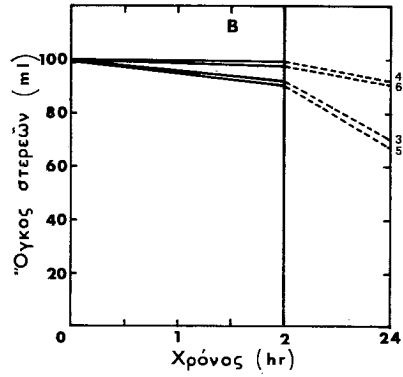
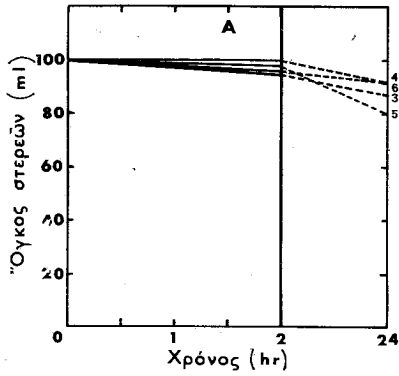
B: 1000 °C - 3 hr

Γ: 1100 °C - 15 min

Δ: 1100 °C - 3 hr

Ε: Προοδευτική θέρμανσις
(χρόνος παραμονής εις
τήν ζώνην πυρώσεως 3hr)

ΕΙΚΩΝ 3: Γραφική παράστασις ταχύτητας κατακαθίσεως δειγμάτων γάλακτος-έξ ασβέστου παραχθέντες εξ ασβεστολίθων της 1ης ομάδος.



Συνθήκες θερμικής κατεργασίας

A: 1000 °C - 25 min

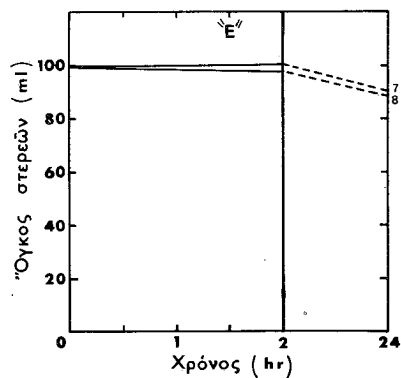
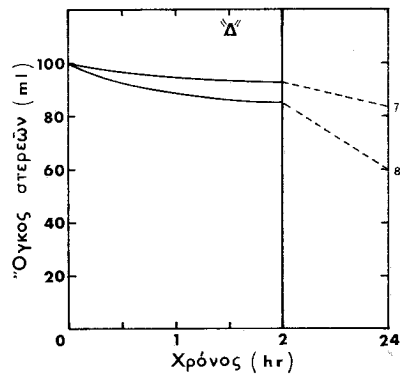
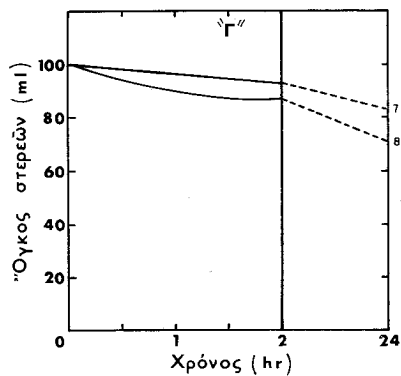
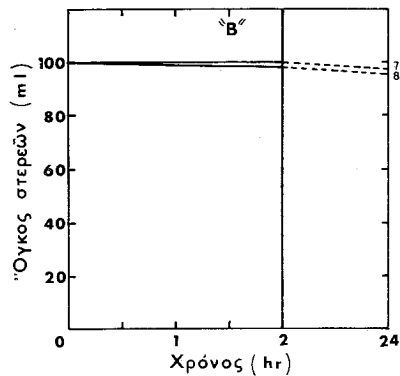
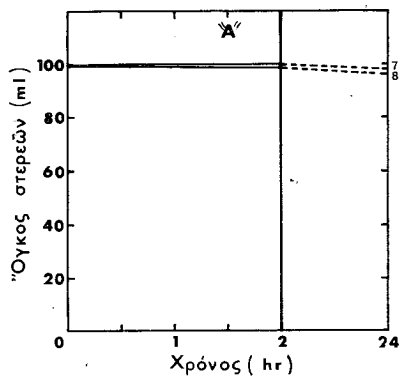
B: 1000 °C - 3 hr

Γ: 1100 °C - 15 min

Δ: 1100 °C - 3 hr

E: Προσδευτική θέρμανσις
(χρόνος παραμονής εις
τήν ζώνην πυρώσεως 3hr)

ΕΙΚΩΝ 4: Γραφική παράσταση ταχύτητας κατακαθίσεως δειγμάτων γάλακτος εξ ασβέστου παραχθείσης εξ ασβεστολιθών της 2ας ομάδος.



Συνθήκαι θερμικής κατεργασίας

A: 1000 °C - 25 min

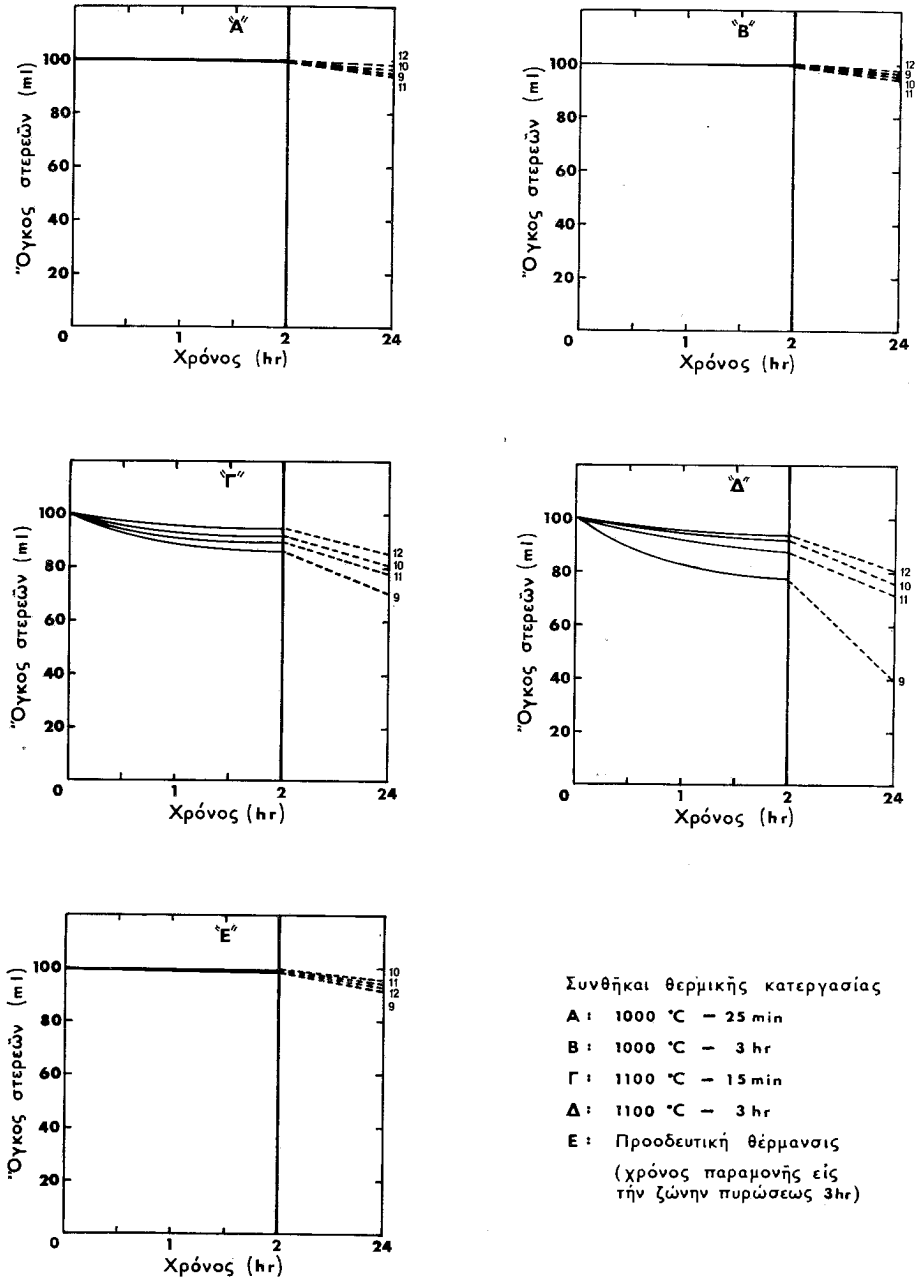
B: 1000 °C - 3 hr

Γ: 1100 °C - 15 min

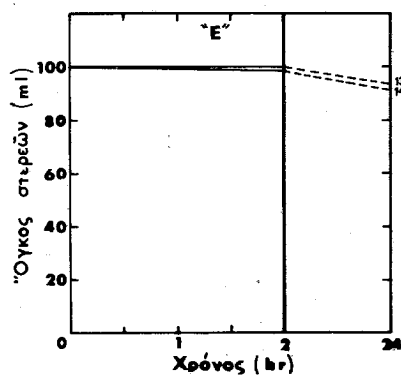
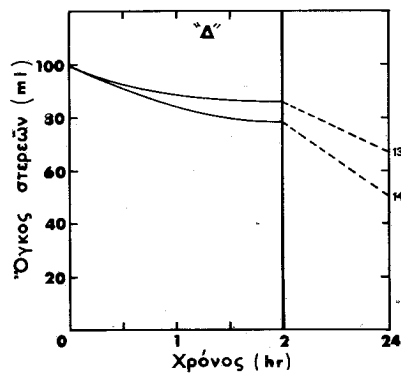
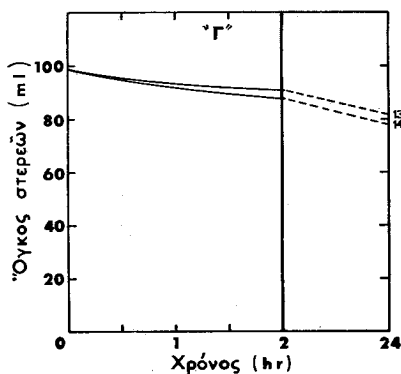
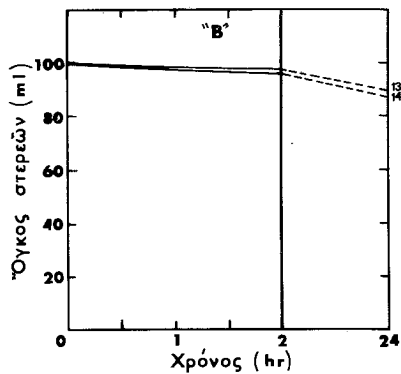
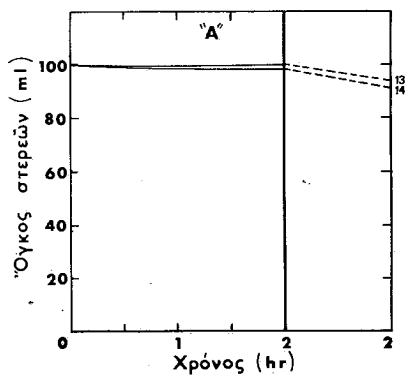
Δ: 1100 °C - 3 hr

Ε: Προοδευτική θέρμανσις
(χρόνος παραμονής είς
τήν ζώνην πυρώσεως 3hr)

ΕΙΚΩΝ 5: Γραφική παράσταση ταχύτητας κατακαθίσεως δειγμάτων γαλικτος εξ άσβεστου παραχθείσης εξ άσβεστολίθων τής 3ης και 4ης ομάδος.



ΕΙΚΩΝ 6: Γραφική παράστασις ταχύτητος κατακαθίσεως δειγμάτων γάλακτος εξ άσβεστού παραχθείσης εξ άσβεστολίθων τής 5ης ομάδος.



Συνθήκαι θερμικής κατεργασίας

A: 1000 °C - 25 min

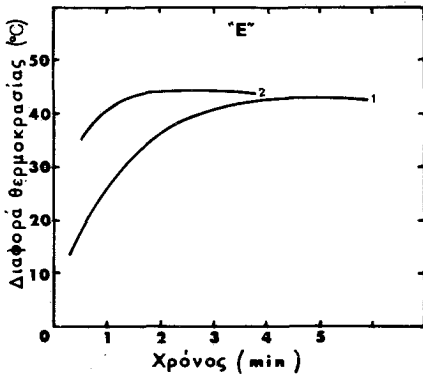
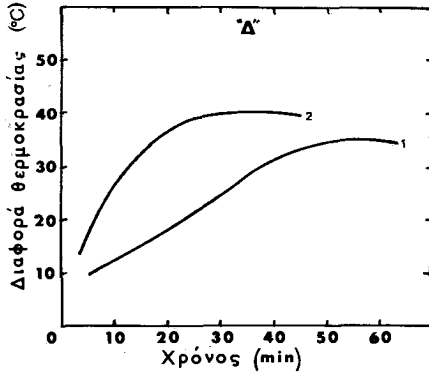
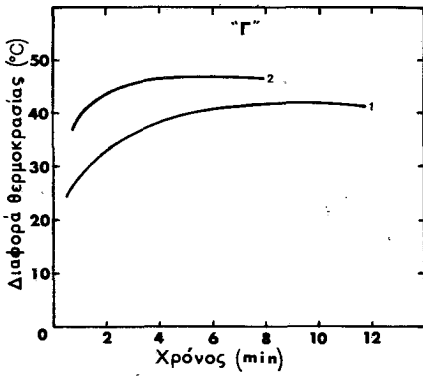
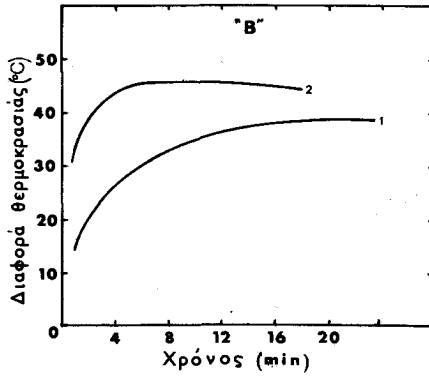
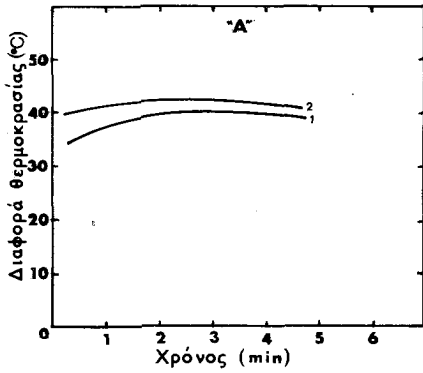
B: 1000 °C - 3 hr

Γ: 1100 °C - 15 min

Δ: 1100 °C - 3 hr

E: Προοδευτική θέρμανσις
(χρόνος παραμονής εις
τήν ζώνην πυρώσεως 3hr)

ΕΙΚΩΝ 7: Γραφική παράστασις ταχύτητος κατακαθίσεως δειγμάτων γάλακτος εξ άσβεστού παραχθείσης εξ άσβεστολίθων τής βης ομάδος.



Συνθήκαι θερμοκής κατεργασίας

A : 1000 °C - 25 min

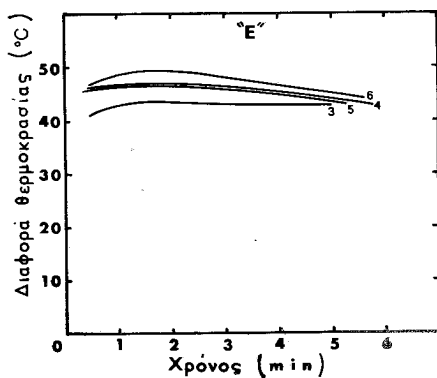
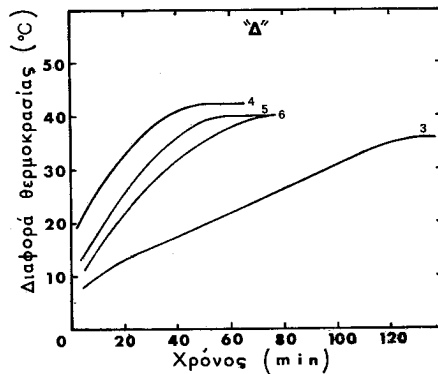
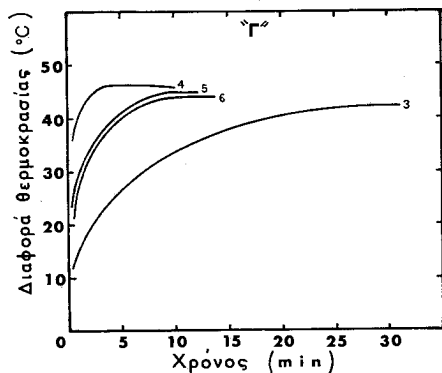
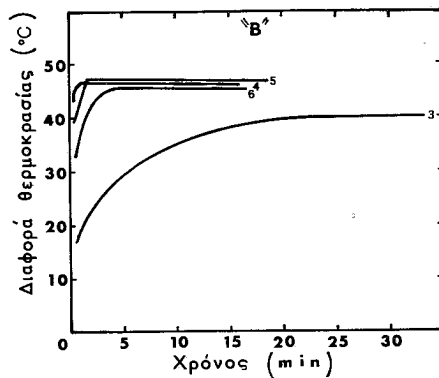
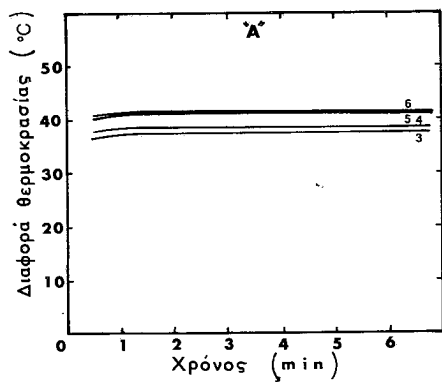
B : 1000 °C - 3 hr

Γ : 1100 °C - 15 min

Δ : 1100 °C - 3 hr

E : Προοδευτική θέρμανσις
(χρόνος παραμονής εις την
ζώνην πυρώσεως 3 hr)

ΕΙΚΩΝ 8: Γραφική παράστασις αντιδραστικότητας ασβέστου παραχθείσης εξ ασβεστολίθων της 1ης ομάδος.



Συνθήκαι θερμικής κατεργασίας

A : 1000 °C - 25 min

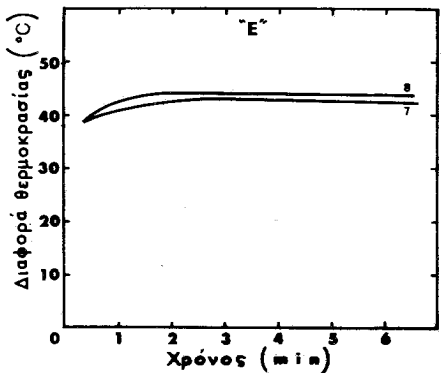
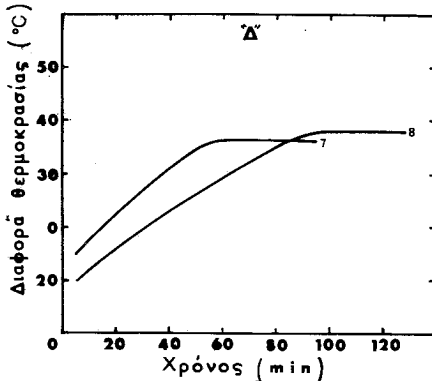
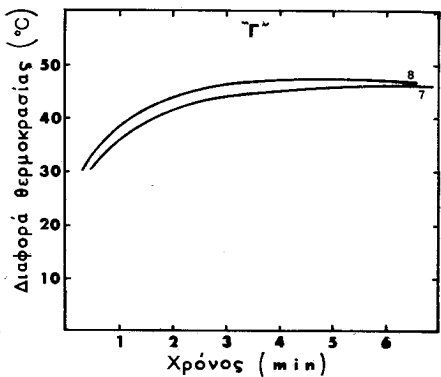
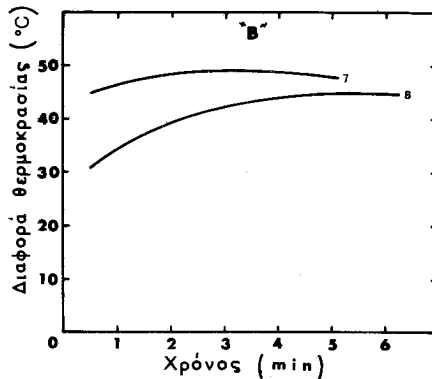
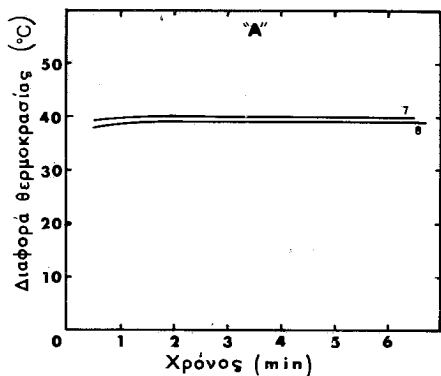
B : 1000 °C - 3 hr

Γ : 1100 °C - 15 min

Δ : 1100 °C - 3 hr

E : Προοδευτική θέρμανσις
(χρόνος παραμονής εις την
ζώνην πυρώσεως 3 hr)

ΕΙΚΩΝ 9: Γραφική παράστασις αντίδραστικότητας ασβέστου παραχθείσης εξ ασβεστολίθων τής 2ας ομάδας.



Συνθήκαι θερμικής κατεργασίας

A : 1000 °C - 25 min

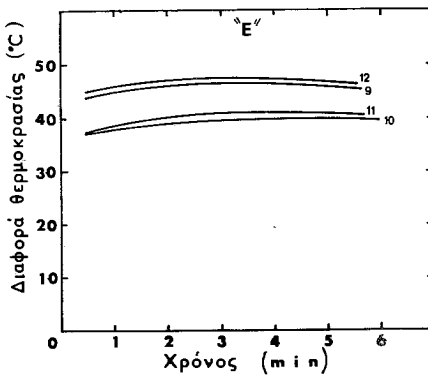
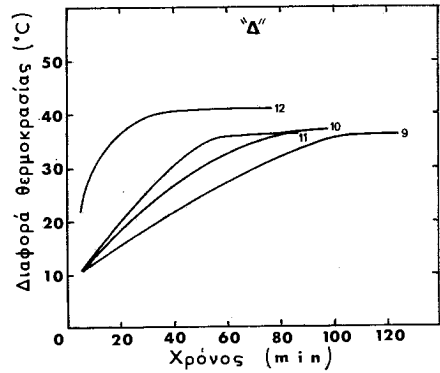
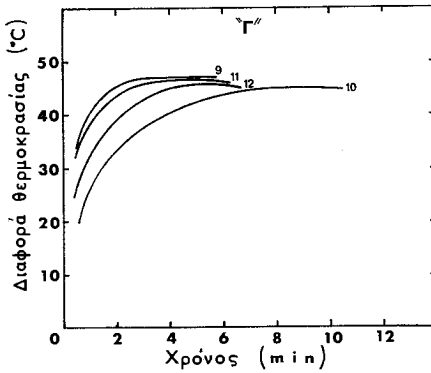
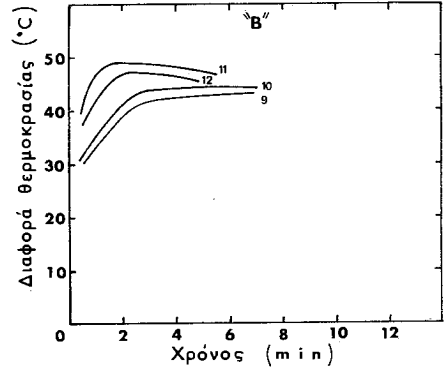
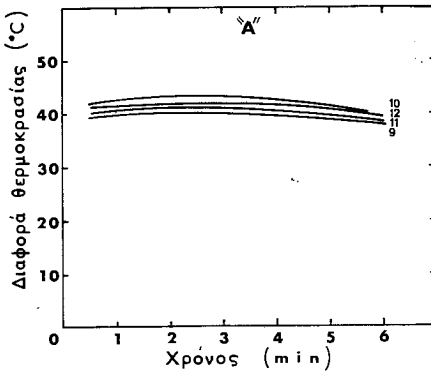
B : 1000 °C - 3 hr

Γ : 1100 °C - 15 min

Δ : 1100 °C - 3 hr

E : Προοδευτική θέρμανσις
(χρόνος παραμονής εις τήν
ζώνην πυρώσεως 3 hr)

ΕΙΚΩΝ 10: Γραφική παράστασις αντιδραστικότητας ασβέστου παραχθείσης εξ ασβεστολίθων τής 3ης και 4ης ομάδος.



Συνθήκαι θερμοτικής κατεργασίας

A : 1000 °C - 25 min

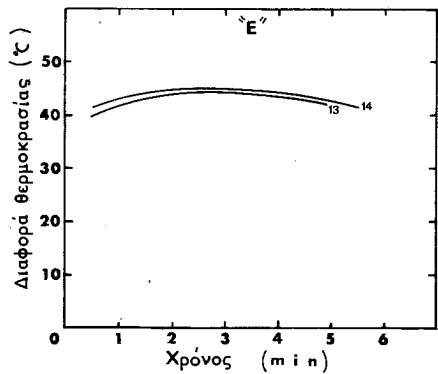
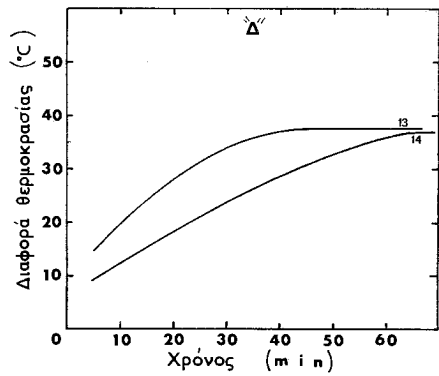
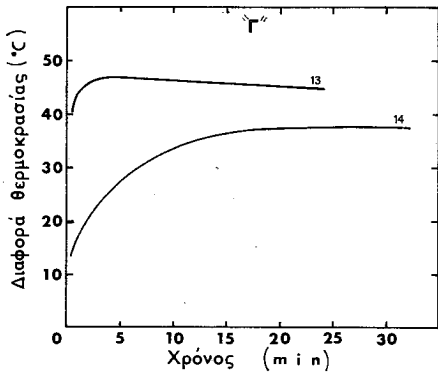
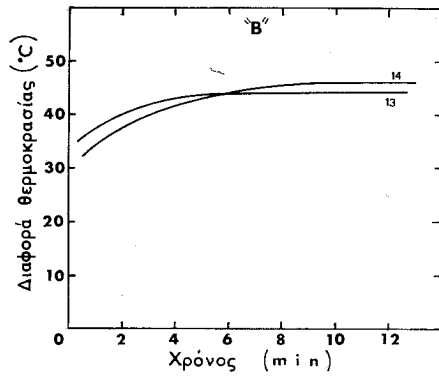
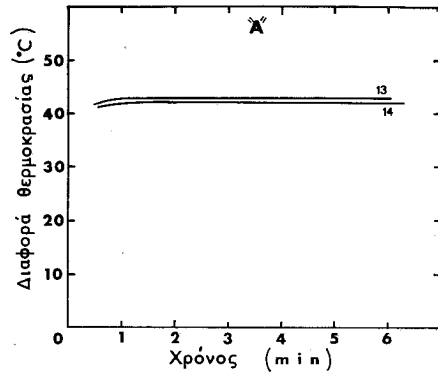
B : 1000 °C - 3 hr

Γ : 1100 °C - 15 min

Δ : 1100 °C - 3 hr

E : Προσδευτική θέρμανσις
(χρόνος παραμονής εις την
ζώνην πυρώσεως 3 hr)

ΕΙΚΩΝ 11: Γραφική παράστασις αντιδραστικότητας ασβέστου παραχθείσης εξ ασβεστολίθων της 5ης ομάδος.



Συνθήκαι θερμικής κατεργασίας

A : 1000 °C - 25 min

B : 1000 °C - 3 hr

Γ : 1100 °C - 15 min

Δ : 1100 °C - 3 hr

E : Προσθετική θέρμανσις
(χρόνος παραμονής εις την
ζώνην πυρώσεως 3 hr)

ΕΙΚΩΝ 12: Γραφική παράστασις αντιδραστικότητας ασβέστου παραχθείσης εξ ασβεστολίθων τής 6ης ομάδος.

Υπό συνθήκας προοδευτικής άνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας μέχρι τῶν 1100°C και ἐν συνεχείᾳ ψύξεως, με διάρκεια παραμονῆς εἰς τὴν ζώνην πυρώσεως ἐπὶ 3 hr, ἐξ ὄλων τῶν ἀβεστολίθων παρήχθη ἄβεστος ἐξαιρετικῆς ποιότητος με ἐξαιρέσειν τὸ ὑπ' ἀριθ. 1 δείγμα, τοῦ ὁποῖου ἡ παραγομένη ἄβεστος ἦτο ἀπλῶς καλῆς ποιότητος. Ἐκ τοῦ Πίν. VI εἰς τὸν ὁποῖον παρέχονται αἱ τιμαὶ τῆς ἀντιδραστικότητος

$$\frac{\Delta T_{\max}}{\Delta t_{\min}}$$

καὶ τῆς κατακαθίσεως Δh(24hr) συνάγονται τὰ ἀκόλουθα:

Εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν 1ην ομάδα, ἡ παραγομένη ἄβεστος ἐκ τοῦ ὑπ' ἀριθ. 2 δείγματος ἀβεστολίθου, ὑπὸ οἰασδήποτε συνθήκας θερμοκῆς κατεργασίας, ὑπερτερεῖ ποιοτικῶς τῆς παραγομένης ἐκ τοῦ ὑπ' ἀριθ. 1 (Εἰκ. 3 καὶ 8).

Εἰς τὴν 2αν ομάδα, ἡ παραγομένη ἄβεστος τοῦ ὑπ' ἀριθ. 4 δείγματος ὑπερτερεῖ τῆς ἀβέστου τῶν ἄλλων δειγμάτων, ἔπονται δὲ κατὰ σειρὰν αἱ τῶν ὑπ' ἀριθ. 5, 6 καὶ 3 (Εἰκ. 4 καὶ 9).

Οἱ ἀβεστολίθοι τῆς 3ης καὶ 4ης ομάδος κρίνονται ὡς λίαν ἱκανοποιητικῆς ποιότητος διὰ τὰς ἀνάγκας τῆς Σακχαροβιομηχανίας (Εἰκ. 5 καὶ 10).

Εἰς τὴν 5ην ομάδα ἡ ἄβεστος τοῦ ὑπ' ἀριθ. 12 δείγματος δύναται νὰ θεωρηθῆ ὅτι ὑπερτερεῖ τῆς ἀβέστου τοῦ ὑπ' ἀριθ. 11 δείγματος, διότι ὑπερέχει ὡς πρὸς τὰς τιμὰς τῆς κατακαθίσεως καὶ ἐμφανίζει τὴν μικροτέραν ἐλάττωσιν εἰς τὴν ἀντιδραστικότητα συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς διαρκείας πυρώσεως. Τὴν 2αν θέσιν εἰς τὴν ομάδα ταύτην κατέχει ὁ ὑπ' ἀριθ. 11 ἀβεστολίθος, ἀκολουθοῦν δὲ οἱ ὑπ' ἀριθ. 10 καὶ 9 (Εἰκ. 6 καὶ 11).

Τέλος, ἐκ τῶν δύο ἀβεστολίθων τῆς 6ης ομάδος ὁ ὑπ' ἀριθ. 13 θὰ ἠδύνατο νὰ χαρακτηρισθῆ ποιοτικῶς ὑπέρτερος τοῦ ὑπ' ἀριθ. 14. (Εἰκ. 7 καὶ 12).

Ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ Πίν. VI συνάγεται ἐπίσης ὅτι ὑπὸ συνθήκας θερμοκῆς κατεργασίας διὰ προοδευτικῆς ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας λαμβάνεται, ἐξ ὄλων σχεδὸν τῶν δειγμάτων ἀβεστολίθου, ἄβεστος καλυτέρας ποιότητος παρ' ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀπ' εὐθείας πυρώσεως. Τὸ γεγονός τοῦτο εὐρίσκεται ἐν συμφωνίᾳ με τὰ σχετικὰ βιβλιογραφικὰ δεδομένα², εἶναι δὲ μεγίστης σημασίας, διότι αἱ συνθήκαι αὗται θερμοκῆς κατεργασίας προσομοιάζουν με τὰς εἰς τὴν βιομηχανίαν ἐφαρμοζομένας διὰ τὴν παραγωγὴν ἀβέστου εἰς κατακορύφους καμίνογας.

Ἐξ ἄλλου, ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ Πίν. V συνάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι ἅπαντες οἱ ἀβεστολίθοι ἀνήκουν εἰς τὴν 4ην κατηγορίαν κατὰ Boynton². Ἐξαιρέσειν ἀποτελοῦν τὰ ὑπ' ἀριθ. 1 καὶ 3 δείγματα, τὰ ὁποῖα κατατάσσονται εἰς τὴν 3ην κατηγορίαν.

Ἀξιοσημείωτον εἶναι ὅτι οἱ ἀβεστολίθοι τῆς 4ης κατηγορίας θεωροῦνται προτιμότεροι, δεδομένου ὅτι δι' ἀλλαγῆς τῶν συνθηκῶν θερμοκῆς κατεργασίας δύναται νὰ παραγῶν διαφόρους ποιότητος ἀβέστου ἀναλόγως τῶν ἀναγκῶν εἰς τὰς ἐφαρμογὰς.

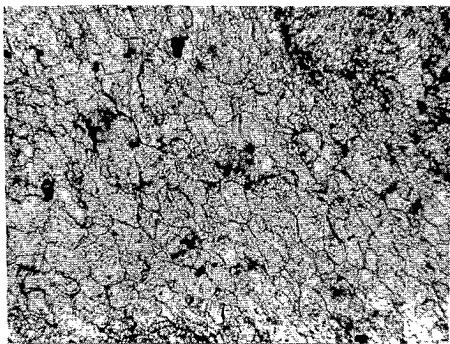
Ἐξ ὄλων τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι ποιοτικῶς ὑπέρτεροι ἀβεστολίθοι τῶν ομάδων 1, 2, 3, 4, 5 καὶ 6 εἶναι ἀντιστοίχως οἱ ὑπ' ἀριθ. 2, 4, 7, 8 12 καὶ 13.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐκτεθέντων εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὸν ποιοτικῶς ὑπέρτερον ἐξ ὄλων τῶν ἐξετασθέντων ἀβεστολίθων συμπεραίνεται ὅτι ἡ ἐπιλογή δύναται νὰ ἐντοπισθῆ μεταξὺ τῶν ὑπ' ἀριθ. 7, 12 καὶ 2, οἱ ὁποῖοι ἐμφανίζονται ποιοτικῶς ὑπέρτεροι ὄλων. Οὗτοι πλεονεκτοῦν ἐπίσης καὶ ὡς πρὸς τὸ μέγεθος τῶν κρυστάλλων² των (μικροκρυσταλλικοὶ) ἐν συγκρίσει με τὸν ἀβεστολίθον τοῦ ὑπ' ἀριθ. 4 δείγματος, ὁ ὁποῖος ἐμφανίζεται ὡς σχετικῶς μεγαλοκρυσταλλικός, ἔνεκα δὲ τούτου εἶναι πρακτικῶς ἀνέφικτος ἢ πρόβλεψις εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν συμπεριφορὰν του εἰς βιομηχανικὰς συνθήκας θερμοκῆς κατεργασίας.

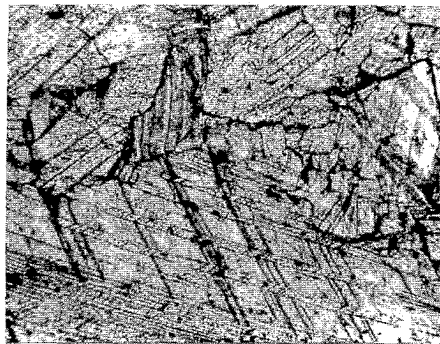
ΠΙΝΑΞ VI. Αποτελέσματα αντιδραστικότητας και κατακαθίσεως ασβέστου παραγομένης εξ ασβεστολίθων διά διαφόρων συνθηκών θερμοκλής κατεργασίας

α/α δείγματος ασβεστολίθου	Αντιδραστικότης					Κατακάθις				
	$\frac{\Delta T_{\max}}{\Delta t_{\min}}$ εις °C/min					Δh (24 hr) εις ml				
	Απ' ευθείας θέρμανις		Προοδευτική θέρμανις			Απ' ευθείας θέρμανις		Προοδευτική θέρμανις		
1000°C	1000°C	1100°C	1100°C	1100°C	Ζώνη πυρώσεως 900 —1100°C Διάρκεια παραμ. 3hr	1000°C	1000°C	1100°C	1100°C	Ζώνη πυρώσεως 900 —1100°C Διάρκεια παραμονής 3hr
25 min	3 hr	15 min	3 hr	3 hr		25 min	3 hr	15 min	3 hr	
1	26	2	4	0,6	8	72	53	55	45	70
2	42	8	9	0,6	29	95	95	90	73	80
3	38	2	2	0,3	29	87	70	70	37	89
4	76	47	13	0,9	47	92	92	80	72	93
5	82	24	6	0,7	46	80	67	73	57	86
6	83	9	5	0,6	48	91	91	72	48	83
7	78	25	9	0,6	28	98	98	83	83	90
8	76	9	10	0,4	13	97	97	72	60	82
9	79	13	13	0,4	16	97	97	70	40	91
10	84	6	6	0,6	15	98	95	81	75	95
11	79	32	13	0,4	12	95	95	78	71	94
12	80	24	9	1,2	46	98	98	85	80	94
13	43	6	24	0,5	29	93	89	81	67	91
14	43	6	2	0,6	22	91	87	78	50	93

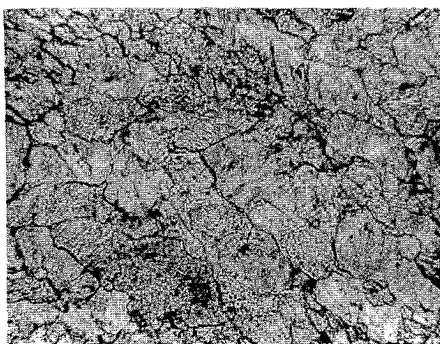
Τέλος, θεωρείται σκόπιμον να αναφερθῆ ἔν προκειμένῳ ὅτι τὰ συμπεράσματα τῆς παρούσης ἐργασίας, εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν ποιοτικὴν ἀξιολόγησιν τῶν μελετηθέντων ἀσβεστολίθων, ἐξήχθησαν ἐκ πειραμάτων ἐργαστηριακῆς κλίμακος, καὶ συνεπῶς ἐπιβάλλεται ἡ ἐπιβεβαίωσις αὐτῶν διὰ πειραμάτων ἐν τῇ βιομηχανίᾳ.



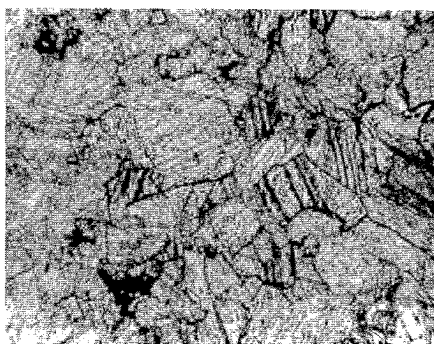
ΕΙΚΩΝ 13: Ἀσβεστόλιθος ὑπ' ἀριθμ. 1



ΕΙΚΩΝ 16: Ἀσβεστόλιθος ὑπ' ἀριθμ. 4



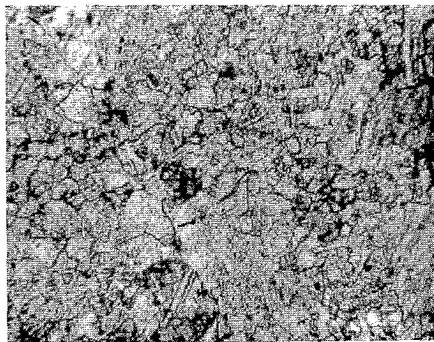
ΕΙΚΩΝ 14: Ἀσβεστόλιθος ὑπ' ἀριθμ. 2



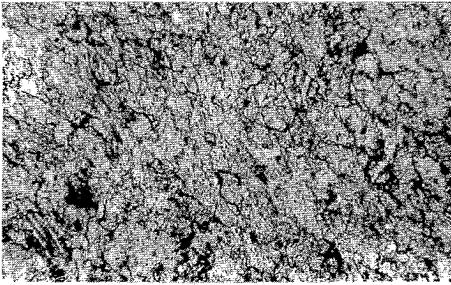
ΕΙΚΩΝ 17: Ἀσβεστόλιθος ὑπ' ἀριθμ. 5



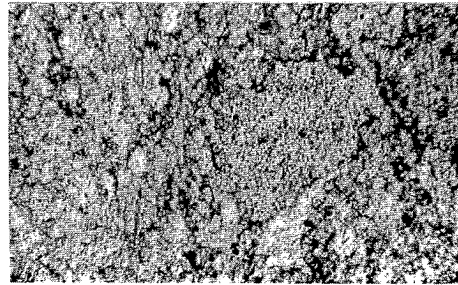
ΕΙΚΩΝ 15: Ἀσβεστόλιθος ὑπ' ἀριθμ. 3



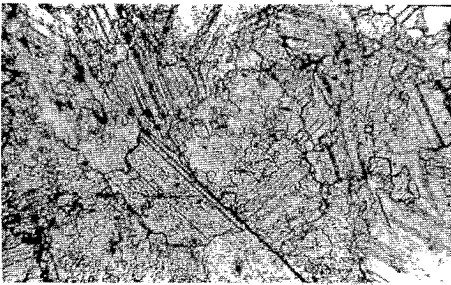
ΕΙΚΩΝ 18: Ἀσβεστόλιθος ὑπ' ἀριθμ. 6



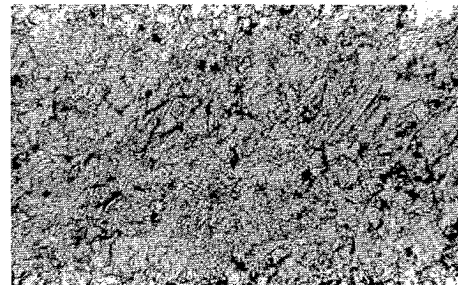
ΕΙΚΩΝ 19: Άσβεστόλιθος ύπ' αριθμ. 7



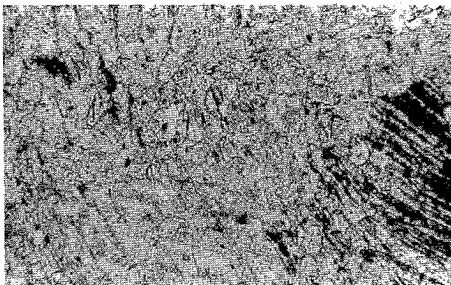
ΕΙΚΩΝ 23: Άσβεστόλιθος ύπ' αριθμ. 11



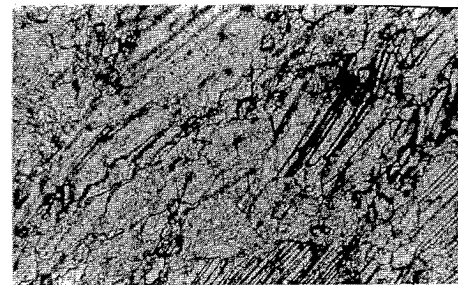
ΕΙΚΩΝ 20: Άσβεστόλιθος ύπ' αριθμ. 8



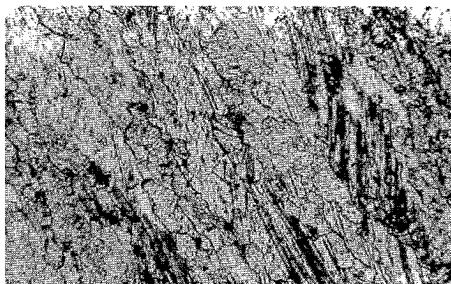
ΕΙΚΩΝ 24: Άσβεστόλιθος ύπ' αριθμ. 12



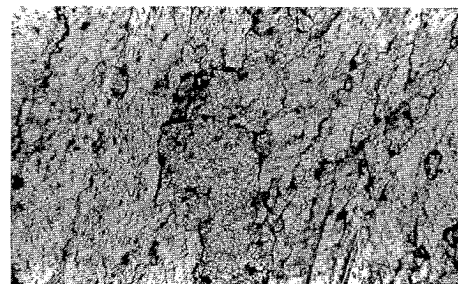
ΕΙΚΩΝ 21: Άσβεστόλιθος ύπ' αριθμ. 9



ΕΙΚΩΝ 25: Άσβεστόλιθος ύπ' αριθμ. 13



ΕΙΚΩΝ 22: Άσβεστόλιθος ύπ' αριθμ. 10



ΕΙΚΩΝ 26: Άσβεστόλιθος ύπ' αριθμ. 14

Εὐχαριστίαι

Οἱ συγγραφεῖς ἐκφράζουν τὰς θερμὰς εὐχαριστίας τῶν εἰς τὴν Ἑλληνικὴν Βιομηχανίαν Σακχάρους διὰ τὰς διευκολύνσεις εἰς τὴν συλλογὴν καὶ μεταφορὰν τῶν δειγμάτων τοῦ ἀββεστολίθου, ὡς καὶ εἰς τοὺς κ.κ. Δ. Χατζηαντωνίου, Διευθυντὴν τοῦ Ἐργοστασίου Σακχάρους Πλατέος καὶ Π. Χριστοδούλου, Προϊστάμενον Παραγωγῆς τοῦ αὐτοῦ Ἐργοστασίου, διὰ τὰς χρήσιμους συζητήσεις ἐπὶ τοῦ ἀντικειμένου τῆς παρούσης ἐργασίας.

Abstract

Laboratory qualitative classification of 14 Greek origin limestones for their uses in the Hellenic Sugar Industry.

In the present work the qualitative classification of 14 limestone samples is made with the main purpose the Hellenic Sugar Industry to use the proper raw material for lime production.

The limestone samples were taken from 6 different regions of Northern Greece, from which the Sugar factories are supplied with limestones, and the criteria used were mainly settling rate, available CaO and the reactivity test of lime produced by various thermal treatments.

From the results of this study it can be drawn the conclusion that qualitatively superior limestones are those of No 7, 12 and 2 samples.

Key Words: Limestone, Sugar Industry, Laboratory qualitative classification of Limestones

Βιβλιογραφία

- 1 McGinnis.: Beet Sugar Technology, Robinson-Warfield, 2d Edition, Fort Collins. Colorado U.S.A. (1971).
- 2 Boynton, R.S.: Chemistry and Technology of Lime and Limestone, J.N. Wiley and Sons, N. York (1966).
- 3 Johnston, J.: *J. Am. Chem. Soc.* **32**, pp 938-946 (1910).
- 4 A.S.T.M. Standards.: Part 9, C 50-57 (1968).
- 5 A.S.T.M. Standards.: Part 9, C 188-44 (1968).
- 6 Hedin, R.: *Swed. Cement and Conc. Res. Inst. Bull.* **23**, p. 34, (1954).
- 7 Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, 3d Edition, London (1961).
- 8 Handboek Ten Dienste Van de Suikerrietcultuur en de Rietsuikerfabricage op Java, Eerste Deel II, Soerabaia (1938).
- 9 Taggart, A.F.: Handbook of Mineral Dressing, J. Wiley and Sons, N. York (1964).
- 10 Furnas, C.C.: *Ind. Eng. Chem.* **23**, 534 (1931).
- 11 Honig, P.: Principles of Sugar Technology, Vol. I, Elsevier, N. York (1953).
- 12 Murray, J.A. et al.: *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 7, pp 323-328 (1954)
- 13 A.S.T.M. Standards: Part 9, C 25-67 (1968).
- 14 Radermacher, G. Wulfrath.: *Zucker*. p.p 64-67 Februar (1960)
- 15 A.S.T.M. Standards.: Part 9, C 110-67 (1968).
- 16 Cunther, Pohl.: *Tonind- Ztg* **87**, H. 19 pp 417-424 (1963).

THE APPLICATION OF DIMENSIONAL ANALYSIS TO THE DERIVATION OF THE NERNST AND THE TAFEL EQUATIONS.

A.M. SHAMS EL DIN, F.A.M. RIZK and J.M. ABD EL KADER

Laboratory of Electrochemistry and Corrosion. National Research Centre. Dokki - Cairo - Egypt.

(Received August 25, 1976)

Summary

Dimensional analysis is applied to derive the Nernst and the Tafel equations in terms of the two quantities $(\partial E/\partial C)_T$ (Y) and $(\partial \eta/\partial i)_T$ (Z), respectively. In both cases one dimensionless group was found necessary and sufficient to describe the solution. The obtained relations, upon integration, yield the beseeched equations. The present treatment reveals the fundamentality of the two equations, since no assumptions are made concerning the nature of the physical processes involved. Other parameters may be included in the matrix, and if these do not influence the quantity of interest, they do not appear in the final relation. This is demonstrated by considering the effect of concentration and viscosity of the solution, and of the diffusion coefficient of the electroactive species on η .

Key words: Nernst equation, Tafel equation, dimensional analysis, basic units.

Abbreviations and Terminology: E = potential (M.L.²T².Q⁻¹). C = concentration (Mo. L⁻³). T = temperature (Θ). F = Faraday of electricity (Q. Mo⁻¹). R = gas constant (M.L².T². Mo⁻¹ Θ⁻¹). i = current density (Q. T⁻¹.L⁻²). D = diffusion coefficient (L². T⁻¹). φ = solution viscosity (M.L⁻¹. T⁻¹). η = overpotential. Y = $(\partial E/\partial C)_T$. Z = $(\partial \eta/\partial i)_T$. M = Mass. L = length. T = time. Q = charge. Mo = mole. Θ = temperature degrees.

Introduction

The Nernst equation, relating the potential of an electrode, E, to the concentration of its ions in solution:

$$E = E^{\circ} + RT/nF \ln C \quad (1)$$

can be derived in a variety of ways. The original treatment¹ is based on the idea of equating the "solution pressure" of the metal with the osmotic pressure of the solution. The latter was assumed to obey perfect gas laws. The same expression can be reached at from a consideration of the van't Hoff reaction isotherm², or of the chemical potentials involved.³ The application of the theory of rate processes to the problem of electrode kinetics⁴ offers another route for deriving eq. (1). This is done by assuming that, at equilibrium, the rate of dissolution is equal to the rate of discharge. When the conditions are such that one of the two rates is vanishingly small as to be neglected, the solution of the exponential equation yields the familiar Tafel equation:

$$\eta = (E - E^{\circ}) = a \pm b \ln i \quad (2)$$

which relates the overpotential, η , of an activation controlled process to the polarizing current density.⁵

Dimensional analysis has been successfully applied to a number of

electrochemical problems,⁶ and it is the object of the present paper to demonstrate the applicability of the same method to the derivation of the Nernst and the Tafel equations. The obvious advantage of this method is that, so long the variables are related by dimensionally correct equations, no assumptions are needed in their derivation. All what the method of dimensional analysis requires is an *apriori* knowledge of the various parameters affecting the factor of interest, as well as their correct dimensions. This knowledge is gained either from experiment or from intuition.

A — The Nernst Equation

From *experiment* it is known that the potential, E, of a pure metal electrode immersed in a dilute solution of its own ions varies with the concentration, C, and the temperature, T, of the solution. Charge transfer to- and from the electrode will proceed until equilibrium is attained. This suggests that the Faraday of electricity, F, is one of the parameters affecting E. Further, since dilute solutions, for which the perfect gas laws apply, are concerned, it is reasonable to expect that E will depend also on the gas constant, R. It is needed to establish how the electrode potential would change when the metal ion concentration in solution is varied; all other experimental conditions being kept constant. We define the quantity (Y) as equal to $(\partial E/\partial C)_T$. In Table (I) are grouped the various parameters concerned, together with their basic dimensions. The matrix of the problem is given in Table (II).

TABLE I: *Parameters and Dimensions necessary for solving the Nernst equation*

parameter	symbol	basic dimension
$(\partial E/\partial C)_T$	Y	$M \cdot L^5 \cdot T^{-2} \cdot Q^{-1} \cdot Mo^{-1}$
concentration	C	$Mo \cdot L^{-3}$
temperature	T	Θ
Faraday	F	$Q \cdot Mo^{-1}$
gas constant	R	$M \cdot L^2 \cdot T^{-2} \cdot Mo^{-1} \cdot \Theta^{-1}$

TABLE II: *Dimensional matrix for deriving the Nernst equation*

parameter						
unit	Y	C	R	T	F	
M	1	0	1	0	0	
L	5	-3	2	0	0	
T	-2	0	-2	0	0	
Q	-1	0	0	0	1	
Mo	-1	1	-1	0	-1	
Θ	0	0	-1	1	0	

It can be readily seen that the above matrix is of rank 4. According to the π -theorem,⁷ one dimensionless group is necessary and sufficient to describe the solution. Let the exponents k_1, k_2, k_3, k_4 and k_5 correspond to the variables Y, C, R,

T and F, successively. The system of equations relating the exponents is given by:

$$\begin{aligned} k_1 + k_3 &= 0 \\ 5k_1 - 3k_2 + 2k_3 &= 0 \\ -k_1 + k_5 &= 0 \\ -k_3 + k_4 &= 0 \end{aligned} \tag{3}$$

It is evident that: $k_2 = k_1$, $k_3 = -k_1$, $k_4 = -k_1$ and $k_5 = k_1$. Thus the relationship between the quantities can be written in the form of the function:⁷

$$\Psi [Y . C . R^{-1} . T^{-1} . F] = 0$$

where the argument of the function is dimensionless. The parameters are thus related as:

$$Y.C.R^{-1}.T^{-1}.F = \text{const} \tag{4}$$

where the constant of the RHS of the equation is also dimensionless.

From eq. (4) it appears that:

$$Y = (\partial E / \partial C)_T = \text{const} . RT / F . 1 / C \tag{5}$$

Upon integration one obtains:

$$E = a RT / F \ln C + b \tag{6}$$

The constant of integration b is determined for the condition: at $C = 1$, $E = E^\circ$, from which eq. (6) reduces to

$$E = E^\circ + a RT / F \ln C \tag{7}$$

which is the familiar Nernst equation, in which the constant a stands for $1/n$, where n is the valency of the concerned ion.

B - The Tafel Equation

The overpotential (potential), η , of the working electrode varies with the polarizing current density, i , temperature, T , the Faraday of electricity, F , and the gas constant, R . The rate of change of overpotential with current density, $(\partial \eta / \partial i)_T$ is the function beseeched, and is here given the symbol Z . The dimensional matrix of the problem is given in Table (III).

The rank of the matrix is also 4, and one dimensionless group describes the solution. Proceeding in the same manner given above, it can be shown that:

$$\Psi [Z i . R^{-1} . T^{-1} . F] = 0$$

or

$$Z = (\partial \eta / \partial i)_T = \text{const} . RT / F . 1 / i \tag{8}$$

Integration of (8) gives:

$$\eta = a' RT / F \ln i + b' \tag{9}$$

With the initial condition:

$$\eta = 0 \text{ at } i = i_0; \text{ giving } b' = - \ln i_0, \text{ and}$$

hence

$$\eta = a' RT / F \ln i / i_0 \tag{10}$$

or

$$i = i_0 \exp [\eta F / a' RT] \tag{11}$$

Equations (10) and (11) are the usual forms in which the Tafel relation are generally expressed. a' is here defined as $1/\alpha$, where α is the transference coefficient.

TABLE III: Dimensional matrix for solving the Tafel equation

parameter	Z	i	R	T	F
M	1	0	1	0	0
L	4	-2	2	0	0
T	-1	-1	-2	0	0
Q	-2	1	0	0	1
Mo	0	0	-1	0	-1
Θ	0	0	-1	1	0

Dimensional analysis is commonly applied to physicochemical problems for which the fundamental differential equations are known, but their solution presents considerable difficulties, e.g., in hydrodynamics, heat and mass transfer. The method yields in a reliable way a general form of the solution without having to perform any integration of the complicated equations. This is not particularly the case with the Nernst relationship, where the fundamental thermodynamical equations present no difficulty in their solution. The case is, however, different for the Tafel equation, for which the basic equations are less solid than those of thermodynamics. Here, dimensional analysis shows that the relationship between η and i must be of the Tafel type, if the electrochemical reaction is kinetically controlled. The fact that both the Nernst and the Tafel equations can be derived on the basis of dimensional analysis reveals their fundamentality since no assumptions are made concerning the nature of the physico-chemical processes involved.

It is true that in the construction of the matrices of the two relations one was guided by the parameters appearing in the original equations. This does not deprive the treatment of its value. Other parameters may be included in the matrix, and if these do not influence the quantity of interest, they will not appear in the final relation. To illustrate this idea, let us assume that the concentration, C , and the diffusion coefficient, D , of the electroactive species might affect the overpotential in an activation controlled process. The matrix in Table (III) is expanded to include the two new parameters with the dimensions $\text{Mo} \cdot \text{L}^{-3}$ for C , and $\text{L}^2 \cdot \text{T}^{-1}$ for D . The rank of the matrix becomes 5, and two dimensionless groups describe the solution. Solving for the exponents of the various parameters concerned, and applying the π -theorem, one obtains the relation:

$$\Psi[Z \cdot F^2 \cdot D^{1.4} \cdot C^{0.8} \cdot R^{-1.2} \cdot T^{-1.2}; \\ (i \cdot R^{0.2} \cdot T^{0.2} \cdot F^{-1} \cdot D^{-1.4} \cdot C^{-0.8})] = 0 \quad (12)$$

$$\text{or } Z = (RT)^{1.2}/F^2 \cdot D^{1.4} \cdot C^{0.8} \cdot f[i \cdot (RT)^{0.2}/F \cdot D^{1.4} \cdot C^{0.8}] \quad (13)$$

Since it is experimentally established that Z is proportional to T , it is immediately realized that the function f must be of the form:

$$f[i \cdot (RT)^{0.2}/F \cdot D^{1.4} \cdot C^{0.8}] = \text{const} [F \cdot D^{1.4} \cdot C^{0.8}/i \cdot (RT)^{0.2}] \quad (14)$$

which, when substituted in (13), results in the familiar Tafel equation. Accordingly, $Z(\eta)$ is independent of C and D .

Similarly, the inclusion of the solution viscosity, φ , ($M \cdot L^{-1} \cdot T^{-1}$) and the concentration, C , in the matrix of Table (III) will raise its rank from 4 to 5. The two dimensionless groups expressing the solution are given as:

$$\Psi[(Z \cdot R^3 \cdot T^3 \cdot F^2 \cdot \varphi^{-7} \cdot C^5); (i \cdot \varphi^7 \cdot R^4 \cdot T^4 \cdot F^{-1} \cdot C^{-5})] = 0 \quad (15)$$

or

$$Z = \varphi^7/R^3 \cdot T^3 \cdot F^2 \cdot C^5 \cdot f(i \cdot \varphi^7/R^4 \cdot T^4 \cdot F \cdot C^5)$$

which again indicates that, since Z is proportional to T , it must be independent of both the concentration and the viscosity of the solution.

Finally, in dimensional analysis the parameters are always taken as the variables. In the present treatment we regard the derivatives $(\partial E/\partial C)_T$ and $(\partial \eta/\partial i)_T$ as the relevant variables. We consider this treatment as novel addition to the subject of dimensional analysis, which as far as we are aware, has not been tried before. For the first time, through dimensional analysis, relations could be obtained which upon integration would yield logarithmic functions.

Περίληψις

Έφαρμογή τής διαστατικής ἀναλύσεως εἰς τὴν παραγωγὴν τῶν ἐξισώσεων Nernst καὶ Tafel

Εἰς τὴν θεωρητικὴν αὐτὴν ἐργασίαν ἐφαρμόζεται ἡ διαστατικὴ ἀνάλυσις (dimensional analysis) εἰς τὴν παραγωγὴν τῶν θεμελιωδῶν ἠλεκτροχημικῶν ἐξισώσεων NERNST καὶ TAFEL μὲ τὴν βοήθειαν τῶν δύο μερικῶν παραγῶγων $(\partial E/\partial C)_T$ καὶ $(\partial \eta/\partial i)_T$ — τῆς μεταβολῆς τοῦ δυναμικοῦ μετὰ τῆς συγκεντρώσεως ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ τῆς μεταβολῆς τῆς ὑπερτάσεως μετὰ τῆς πυκνότητος τοῦ ρεύματος καὶ πάλιν ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν — αἱ ὁποῖαι συμβολίζονται διὰ τῶν γραμμάτων Y καὶ Z ἀντιστοίχως. Δι' ἐκάστην ἐξίσωσιν καταρτίζονται πίνακες (matrices) βάσει τῶν ὑπεισερχομένων εἰς αὐτὴν μεγεθῶν καὶ σταθερῶν ποσοτήτων καὶ βάσει τῶν ἀντιστοιχῶν διαστάσεων αὐτῶν. Βάσει τῶν πινάκων αὐτῶν καὶ τοῦ καλουμένου π — θεωρήματος εὐρίσκεται εἰς ἐκάστην περιπτῶσιν ἀδιάστατος σχέσις, ἀπαραίτητος καὶ ἰκανὴ νὰ περιγράψῃ τὴν λύσιν τῆς παραγωμῆνης ἐξισώσεως. Δι' ἀπλῆς ὀλοκληρώσεως τῶν σχέσεων αὐτῶν εἰς τὰς δύο περιπτώσεις λαμβάνονται τελικῶς αἱ ἐξισώσεις NERNST καὶ TAFEL.

Διὰ τοῦ ἀπλοῦ αὐτοῦ τρόπου παραγωγῆς ἀποδεικνύεται ἐξ ἄλλου ἡ πρωταρχικότης τῶν ἐξισώσεων NERNST καὶ TAFEL, διότι διὰ τὸν σκοπὸν αὐτὸν οὐδεμία γίνεται παραδοχὴ σχετικὴ μὲ τὴν φύσιν τῶν τελουμένων φυσικοχημικῶν δράσεων. Εἰς τὴν περιπτῶσιν ἐπίσης τῆς παραγωγῆς τῆς ἐξισώσεως TAFEL διὰ τῆς ὡς ἄνω ἀναλύσεως ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ἐξάρτησις τῆς ὑπερτάσεως (η) ἐκ τῆς πυκνότητος τοῦ ρεύματος (i), πρέπει νὰ ἀκολουθῇ σχέσιν τῆς μορφῆς τῆς ἐξισώσεως TAFEL.

Ἀποδεικνύεται τέλος ὅτι εἰς τὴν περιπτῶσιν, κατὰ τὴν ὁποῖαν ἤθελον περιληφθῆ εἰς τὸν καταρτιζόμενον πίνακα καὶ ἄλλαι μεταβληταὶ ἢ παράμετροι, πλὴν τῶν ὑπεισερχομένων τελικῶς εἰς τὴν ἐξίσωσιν NERNST ἢ TAFEL, αἱ ὁποῖαι οὐδεμίαν ἐπίδρασιν ἔχουν ἐπὶ τοῦ θεωρημένου μεγέθους Y καὶ Z , αὐταὶ δὲν ἐμφανίζονται εἰς τὴν τελικὴν ἐξίσωσιν.

Πράγματι ἐὰν ὑποτεθῆ ἀρχικῶς ὅτι εἰς τὴν περιπτῶσιν π.χ. τῆς ἐξισώσεως TAFEL, ἐπὶ τῆς ὑπερτάσεως ἐπιδρᾷ ἡ συγκέντρωσις καὶ τὸ ἰσῶδες τοῦ διαλύματος ὡς καὶ ὁ συντελεστὴς διαχύσεως τῆς ἠλεκτροδραστικῆς οὐσίας καὶ συμπεριληφθῶν τὰ μεγέθη αὐτὰ καὶ αἱ διαστάσεις τους εἰς τὸν καταρτιζόμενον πίνακα, μετὰ τὴν διὰ τῆς διαστατικῆς ἀναλύσεως μαθηματικὴν ἐπεξεργασίαν τὰ μεγέθη αὐτὰ δὲν ὑπεισερχονται πλέον εἰς τὴν παραγωμῆνην ἐξίσωσιν TAFEL.

References and Notes

- 1 Nernst, W.: *Z. physik. Chem.*, **4**, 129 (1889).
- 2 Britton, H.T.S.: "*Hydrogen Ions*", 4th edition, p. 14, Chapman and Hall, London (1955)
- 3 Glasstone, S.: "*Introduction to Electrochemistry*", p. 226, Van Nostrand (1954).
- 4 Glasstone, S., Laidler, K.J., and Eyring, H.: "*The Theory of rate Processes*", p. 577 McGraw-Hill, New York (1941).
- 5 Tafel, J.: *Z. physik. Chem.*, **50**, 641(1905).
- 6 Ibl, N.: *Electochim. Acta*, **1**, 3 (1959).
- 7 Sena, L.A.: "*Units of Physical Quantities and their Dimensions*", p. 65, Mir Publishers, Moscow (1972).

POLAROGRAPHIC BEHAVIOR AND ACETAL FORMATION KINETICS OF TEREPHTHALALDEHYDE AND PHTHALALDEHYDE IN METHANOL

D. JANNAKOUDAKIS and G. KOKKINIDIS

Laboratory of Physical Chemistry, University of Thessaloniki, Thessaloniki - Greece

(Received January 24, 1977)

Summary

The polarographic behavior and the kinetics of acetalisation of terephthalaldehyde and phthalaldehyde in methanol is studied. The polarographic reduction of both aldehydes takes place in two steps. In the case of terephthalaldehyde the first wave corresponds to the full reduction of one carbonyl group of the whole amount of the depolariser, reaching the electrode surface, and the second wave to the reduction of the other. In the double polarographic wave obtained, the limiting currents are diffusion controlled. In the case, however, of phthalaldehyde the first wave corresponds to the reduction of one carbonyl group of a part of the amount of the depolariser reaching the electrode surface. The current of the first wave is a kinetic one, controlled by the rate of the conversion of the monohemiacetal to the free aldehydic form, which precedes the electrode process proper.

The addition of small amounts of methanolic HCl acid into methanolic solutions of these aldehydes has as result the acetalisation, which, in the case of terephthalaldehyde, takes place with an intermediate formation of the monoacetal and which obeys the equations of the consecutive first-order reactions, while, in the case of phthalaldehyde, the acetalisation takes place simultaneously in both the carbonyl groups and obeys the simple equation of the first-order reactions.

Key words: Weak and strong proton donors, Diffusion current, Kinetic current, Rate constant, First-order reactions, Consecutive first-order reactions.

Introduction

The study of the polarographic behavior of benzaldehyde and its p-substituted derivatives was the subject of our previous works.¹⁻³ In all cases, except that of 4-dimethylaminobenzaldehyde, the reduction of aldehyde group takes place in two steps, each one corresponding to one electron uptake. The limiting current has been found to be diffusion controlled, though in methanol exists an equilibrium between hemiacetal and free aldehydic form.⁴ This equilibrium, as Bell⁵ and co-workers have shown, is shifted so much towards the hemiacetal, as the electronegative character of the substituent gets stronger. Hemiacetal is not reduced at the dropping mercury electrode, as the same happens to the corresponding hydrated form of aldehydes.⁶ Only the aldehydic form is therefore reduced at the electrode. Thus, the equilibrium at the electrode surface between hemiacetal and aldehydic form is disturbed, and additional aldehyde is formed from the hemiacetal. Because the rate of this conversion is rapid, the limiting current is diffusion controlled and the wave height is proportional to the concentration of aldehyde and hemiacetal in the solution.

The addition of weak acids (i.e. benzoic acid), as proton donors, has as result a shift towards more positive potentials, of the first wave only. The reduction of aldehyde-group, which in the absence of proton donors proceeds according to the sequence e, H^+, e, H^+ , in presence of weak proton donors, takes place according to the sequence H^+, e, e, H^+ .³

The addition, however, of small amounts of methanolic solution of HCl has as result the kinetic conversion of the aldehyde to its dimethylacetal, the rate of which for the same HCl-concentration depends on the nature of the p-position substituent. This conversion is found to follow the equation of the first-order reactions.

A study on terephthalaldehyde has shown, that in this case a double polarographic wave is also obtained, the height of each individual wave corresponding to the uptake of two electrons. It is not clear, however, whether the first of these two waves corresponds to the full reduction of one carbonyl group, or to the reduction by one electron of both carbonyl groups to the corresponding biradical.

The elucidation of the reduction mechanism of terephthalaldehyde would permit us to study the kinetics of the acetalisation of this aldehyde in presence of small HCl-concentrations. From the polarograms obtained in different time intervals it has been shown, that this acetalisation follows the equations of the consecutive first-order reactions. Taking also into account the idiomorphic behavior of the aromatic dicarbonyl compounds in aqueous buffer solutions,^{7,9} we have decided to study systematically the polarographic behavior of terephthalaldehyde and phthalaldehyde in methanol.

Experimental

Polarographic curves as well as the values of diffusion current during the kinetic studies have been taken with a Radiometer polarograph "Polariter PO4". The reduction potential values were taken in reference to the aqueous saturated calomel electrode (S.C.E.). The polarographic cell used and other experimental details have been described elsewhere.^{10,11} The cell and solutions have been kept in waterbath of constant temperature $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ except otherwise stated. As supporting electrolyte has been used LiCl 0,1 M in the final solution. An initial solution of HCl in methanol has been prepared by passing dry hydrogen chloride through methanol according to the method of Smith and Jakson.¹¹

Cyclic voltametric i-E curves were recorded using a hanging mercury drop electrode in conjunction with the PAR.

The substances used were terephthalaldehyde purum and phthalaldehyde puriss from Fluka, lithium chloride R.P. from Carlo-Erba and methanol "zur analyse" from Merck.

Results and discussion

Polarographic behavior: In fig. 1 the polarographic curves of terephthalaldehyde and phthalaldehyde are given and in fig. 2 the corresponding cyclic current-potential diagrams.

From these figures we observe, that in both cases a double polarographic wave appears. The heights of the two waves in case of terephthalaldehyde are almost equal and each of them corresponds to the uptake of two electrons. In the

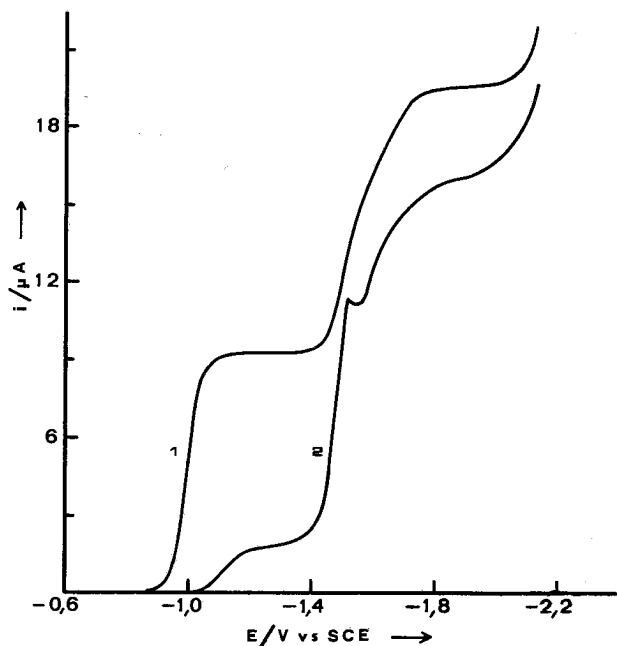


FIG. 1. Polarographic curves of terephthalaldehyde (curve 1) and phthalaldehyde (curve 2) in methanol: Aldehyde 10^{-3} M. Supporting electrolyte LiCl 0,1 M.

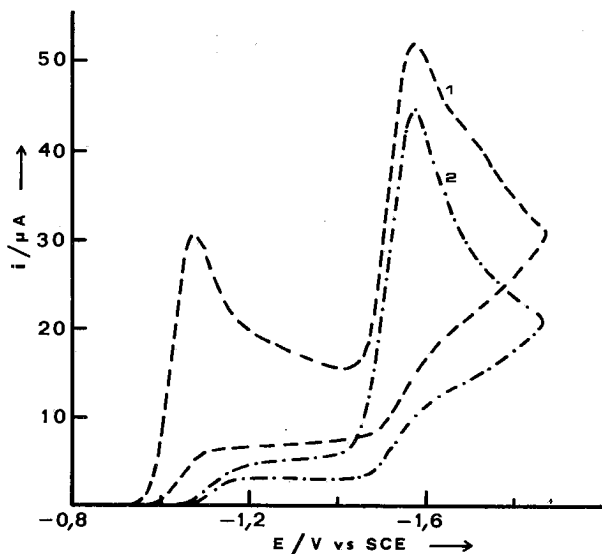


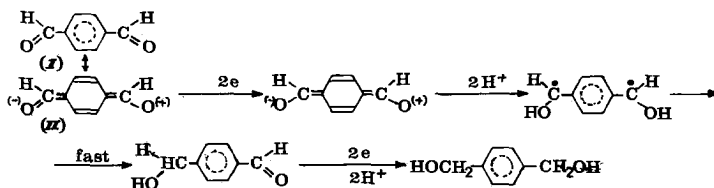
FIG. 2. Cyclic current-potential diagrams of terephthalaldehyde (diag. 1) and phthalaldehyde (diag. 2) in methanol: Aldehyde 10^{-3} M. Supporting electrolyte LiCl 0,1M. Scan rate 200 mV/sec.

case, however, of phthalaldehyde the heights of the waves are different and the whole height of the polarogram does not justify a four electron reduction of the total amount of the depolarizer, which is diffused towards the electrode surface. On the other hand, the fact that there is no anodic current in the cyclic current-potential diagrams, shows the irreversibility of the two reduction steps of both aldehydes in pure methanolic solutions.

This behavior of terephthalaldehyde resembles that of the same aldehyde and also that of other aromatic dicarbonyl compounds in aqueous alkaline buffer solutions,^{7,8} and is quite different from that in aqueous acidic buffer solutions, where the appearance of an anodic wave by the commutator method during the reduction of terephthalaldehyde indicates the formation of a biradical by taking one electron from each carbonyl group.

This biradical could be possibly formed in methanol as well during the first step of the reduction, but the rate of its conversion to p-hydroxymethylbenzaldehyde is rapid, so that an anodic current corresponding to the oxidation of the biradical does not appear in the cyclic current-potential diagrams. An increase of the conversion rate of the biradical of p-diacetylbenzene to p-(1-hydroxymethyl)-acetophenone is also observed in acidic water-ethanol solutions with increasing ethanol concentration,⁷ which has as result the decrease of the height of the anodic wave, obtained by the commutator method.

The appearance of the first reduction wave of terephthalaldehyde in potential -1,02 Volt is attributed to the strong mesomeric interaction between the two carbonyl groups via the benzene ring, so that the contribution due to the resonance structure (II) with a positive sign on one carbonyl group and negative sign on the other, ought to be significant. In the following scheme the probable mechanism of the reduction of terephthalaldehyde in methanol is given.



The uptake of the first two electrons occurs on the carbonyl group bearing the negative sign. The biradical formed after taking two protons converts rapidly to the p-hydroxymethylbenzaldehyde, which under the influence of the $-CH_2OH$ group in p-position is further reduced to the corresponding terephthalylalcohol, by taking two electrons and two protons from the solvent molecules. The position of the second wave almost coincides with that of the polarographic reduction wave of benzaldehyde, as result of the fact that the σ_p value of the $-CH_2OH$ group is equal to zero.¹²

Controlled-potential electrolysis with a mercury pool cathode at potentials of the limiting currents of the first and the second wave, indicates that the number of the electrons of the first wave is two, and the number of the electrons of both waves is four.

The question, however, why the height of the first polarographic wave of terephthalaldehyde is a little smaller than that of the second, continues to exist. This is probably due to the fact that terephthalaldehyde in methanolic solutions exists partly in the form of hemiacetal, or even in the form of dihemiacetal. The current of the first wave is partly a kinetic current, but is controlled by diffusion conditions, because the conversion of hemiacetal to the free aldehydic form is a rapid reaction. This almost occurs under the polarographic conditions. The limiting current of the first wave is directly proportional to the analytical concentration of the depolarizer in the solution, and directly proportional to the square-root of the height of the mercury head. In the case, however, of the cyclic voltametry diagrams slight deviations from the linear dependence of the i_p on $v^{1/2}$ are observed with great rates of change of the potential.

The different behavior of phthalaldehyde in comparison with that of terephthalaldehyde should be attributed to this equilibrium between hemiacetal and aldehydic form. The current of the first wave of the polarographic reduction of phthalaldehyde is a kinetic one and its height is approximately one-fifth of the theoretical diffusion current, that is expected for the full reduction of the one carbonyl group of the depolarizer reaching the electrode surface. The limiting current of the first wave is not really directly proportional to the concentration of phthalaldehyde in solution, and is also independent of the height of the mercury head.

The fact that the current is a kinetic one is also indicated from the independence of the i_p on the rate of change of the potential, v , in the cyclic current-potential diagrams.

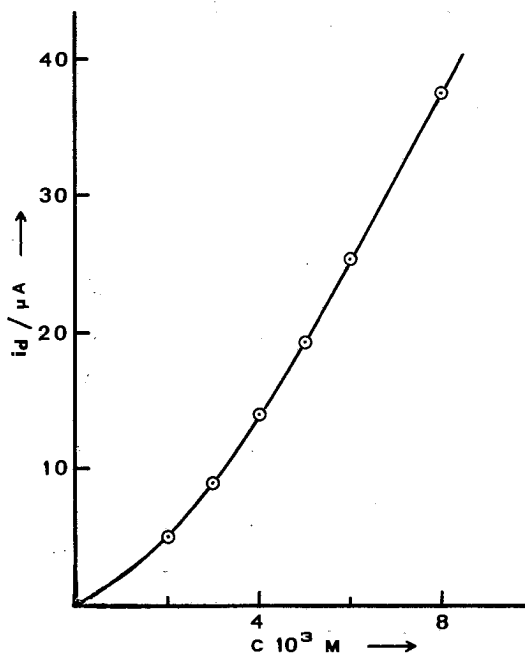
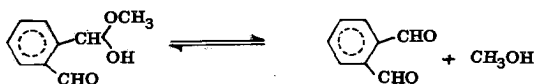


FIG. 3. Dependence of i_d of the first wave of phthalaldehyde on its concentration in methanol. Supporting electrolyte LiCl 0,1 M.

Considering the above data, we must accept, that in methanolic solutions phthalaldehyde exists mainly in the form of hemiacetal, which is in equilibrium with the free aldehydic form.

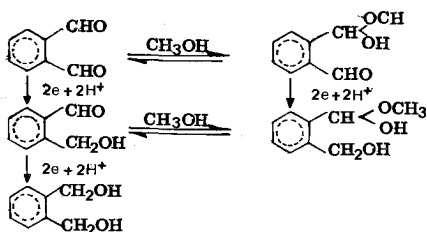


At the potential, where the first wave appears, the free aldehydic form is reduced. The decrease of its concentration at the electrode surface has as result the disturbance of the equilibrium, so that an additional amount of the aldehyde is formed from the hemiacetal. Thus, the flowing current is controlled by the rate of this conversion, which precedes the electrode process proper.

Similar kinetic currents due to an analogous conversion of the hydrated form to the aldehydic form were observed in aqueous buffer solutions in the cases of the aliphatic aldehydes,^{13,14} pyridinealdehydes¹⁵ and also in the case of phthalaldehyde.¹⁶

Increase of temperature has as result a greater increase of the height of the first polarographic wave of phthalaldehyde, compared to what would be expected from the increase of the diffusion coefficient. This increase is caused by the decrease of the viscosity of the solvent medium.

The polarographic curves of phthalaldehyde at different temperatures are shown in fig. 5. From this figure we observe, that at relatively higher temperatures the height of the first wave tends to become equal to the height of the second wave and the whole polarogram assumes therefore the form of the polarogram of terephthalaldehyde. This is mainly attributed to the increase of the conversion rate of hemiacetal to the aldehydic form. At higher temperatures the current of the first wave remains a kinetic one, but it is now controlled from the diffusion conditions. The polarographic reduction of phthalaldehyde is proposed in the following scheme.



At the beginning the aldehydic form is reduced to a potential equal to -1,12 Volt. When the potential reaches the reduction potential of the monohemiacetal this form is reduced and its reduction is followed immediately by the reduction of the 2-hydroxymethyl-benzaldehyde, which is already formed. Thus, we can also justify the break occurring to the second wave of the polarogram. The reduction

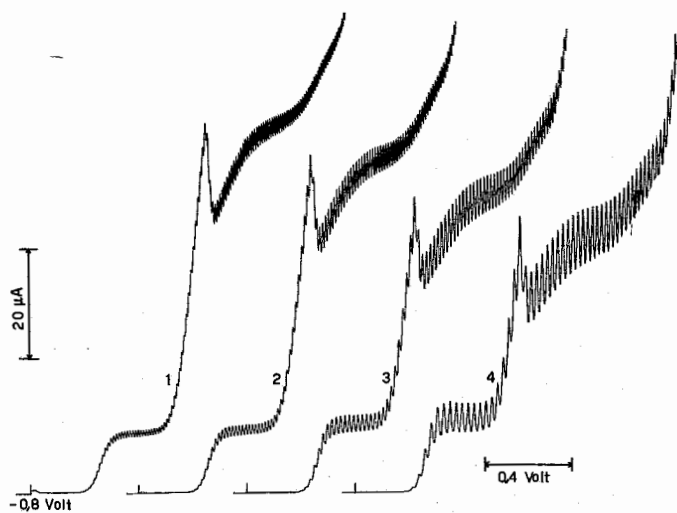


FIG. 4. Polarograms of phthalaldehyde ($4 \cdot 10^{-3}$ M) in methanol. Height of the mercury head: 1) 25 cm, 2) 35 cm, 3) 45 cm, 4) 55 cm. Supporting electrolyte LiCl 0,1 M.

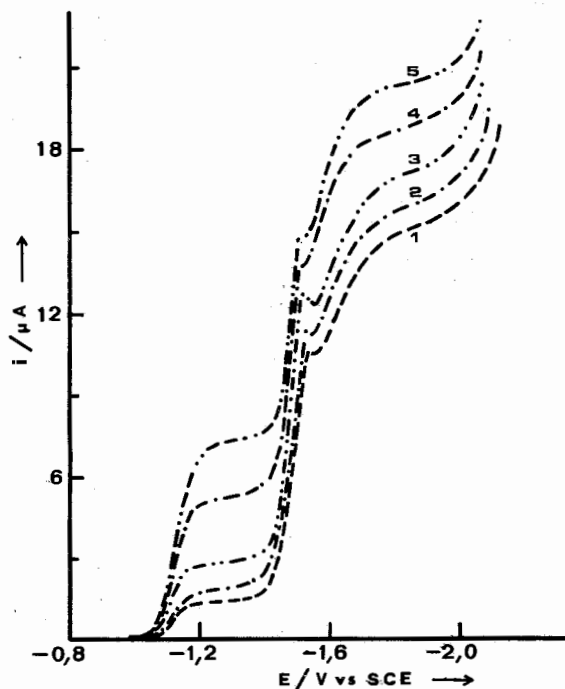


FIG. 5. Polarographic curves of phthalaldehyde (10^{-3} M) in methanol at different temperatures: 1) 20,9 °C, 2) 25,0 °C, 3) 28,5 °C, 4) 35,0 °C, 5) 39,5 °C. Supporting electrolyte LiCl 0,1 M.

potentials of the monohemiacetal and 2-hydroxymethyl-benzaldehyde are nearly the same, because the substituents $-\text{CH}_2\text{OH}$ and $-\text{CH} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$ have about the same inductive effect.

Kinetic behavior: The addition of HCl in small concentrations into methanolic solutions of terephthalaldehyde has as result the decrease of the height of both waves of the corresponding polarogram. In fig. 6 we give as an example the polarographic curves of terephthalaldehyde in methanol in the presence of HCl $4 \cdot 10^{-5}$ M at different time intervals.

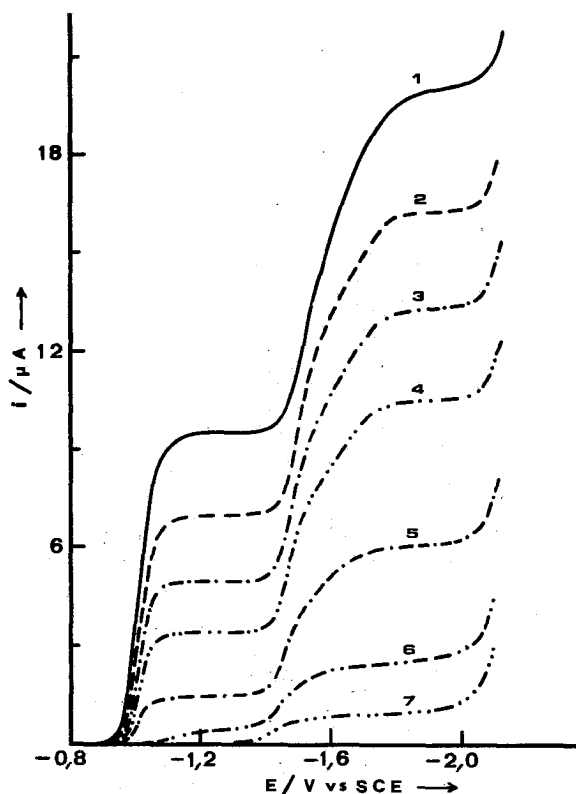
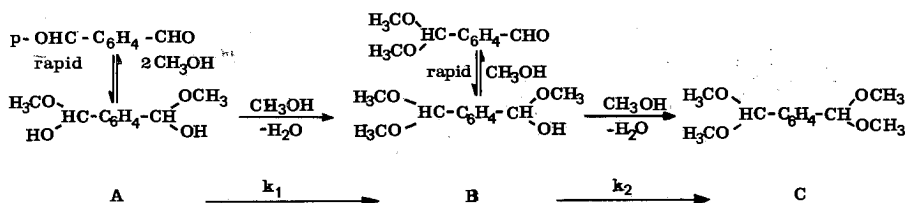


FIG. 6. Polarographic curves of terephthalaldehyde of initial concentration 10^{-3} M in methanol in the presence of HCl $4 \cdot 10^{-5}$ M at different time intervals: 1) 0 min (without HCl), 2) 10 min, 3) 21 min, 4) 32 min, 5) 56 min, 6) 100 min, 7) 125 min. Supporting electrolyte LiCl 0,1 M.

From this figure we observe that the decrease of the height of the first wave, at a given time, is greater than that of the second wave. This is attributed to the fact that by the addition of HCl, terephthalaldehyde is first converted to the monoacetal, which is further converted to the final product, the diacetal, according to the following scheme:



The reduction potential of the monoacetal is almost the same with the potential of the second wave of the polarographic reduction of the free aldehydic form of terephthalaldehyde. The second wave, after the addition of HCl, is therefore due to the second step of the reduction of terephthalaldehyde (initial product), as well as to the reduction of the monoacetal (intermediate product). The difference of the limiting currents between the second and the first wave ($i_{d_2} - i_{d_1}$), after a time t , from the moment of the addition of HCl, is the measure of monoacetal, which is found in the solution at this time. The limiting current i_1 of the first wave, after a time t , constitutes the measure of the concentration of terephthalaldehyde, while the difference between the limiting currents of the first wave at time $t=0$ and the second wave at time t , $[(i_{d_1})_0 - i_{d_2}]$, is the measure of the concentration of the final product in the solution. The dependences of i_{d_1} , $(i_{d_2} - i_{d_1})$ and $[(i_{d_1})_0 - i_{d_2}]$ on time for HCl-concentration 6.10^{-5} M and 25°C temperature are given in fig. 7.

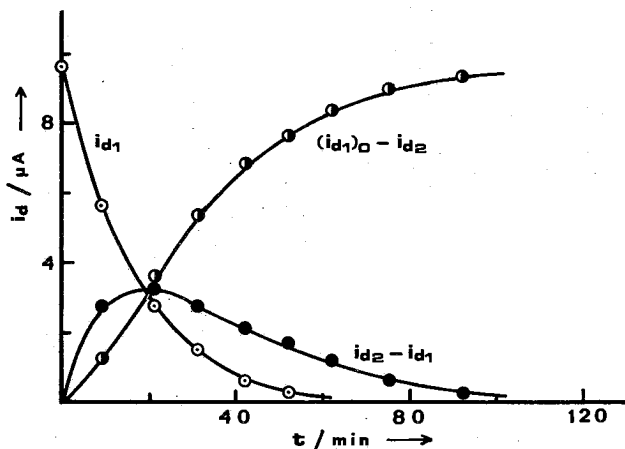


FIG. 7. Dependence of i_{d_1} , $(i_{d_2} - i_{d_1})$, and $[(i_{d_1})_0 - i_{d_2}]$, on time of terephthalaldehyde (10^{-3} M) in the presence of HCl 6.10^{-5} M. Supporting electrolyte LiCl 0,1 M.

The concentration of the intermediate product increases, until it reaches a maximum value and then it decreases regularly. The form of the curves obtained is characteristic for the consecutive reactions. On the other hand, the acetalisation of aldehydes is a pseudomonomolecular reaction, which is catalysed by CH_3OH_2^+ and which obeys the equation of the first-order reactions. In this case, therefore, the

equations corresponding to the above mentioned consecutive first-order reactions would be valid.

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (1)$$

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (2)$$

$$[C] = [A]_0 \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] \quad (3)$$

For the calculation of k_1 equation (1) is used, which, under the experimental conditions, takes the form.

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{(i_{d_1})_0}{(i_{d_1})_t} \quad (4)$$

The value of k_1 is calculated from the slope of the $\log(i_{d_1})_t - t$ diagram.

The difference $(i_{d_2} - i_{d_1})$, as mentioned above, is the measure of the concentration of the intermediate product in the solution. However at the position, where the concentration of the intermediate takes its maximum value, the following condition is valid.

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \quad (5)$$

and consequently

$$k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t} \quad (6)$$

At the time, where the concentration of the intermediate product takes its maximum value, the following relationship will be valid.

$$[B]_{\max} = [A]_0 e^{-k_2 t} \quad (7)$$

which, under the polarographic conditions, takes the form.

$$k_2 = \frac{2,303 [\log(i_{d_1})_0 - \log(i_{d_2} - i_{d_1})_{\max}]}{t_{\max}} \quad (8)$$

In the diagrams obtained the time t_{\max} is fixed at such a value, that the difference $(i_{d_2} - i_{d_1})$ becomes a maximum and the value of the rate constant k_2 of the conversion of terephthalaldehyde monoacetal to its dimethylacetal, is calculated using relation (8). The calculated values of the two rate constants for different HCl-concentrations at 25°C are given below:

[HCl]	k_1 [min ⁻¹]	k_2 [min ⁻¹]
$4 \cdot 10^{-5}$	$3,48 \cdot 10^{-2}$	$3,02 \cdot 10^{-2}$
$6 \cdot 10^{-5}$	$6,40 \cdot 10^{-2}$	$5,17 \cdot 10^{-2}$
$8 \cdot 10^{-5}$	$8,34 \cdot 10^{-2}$	$7,00 \cdot 10^{-2}$
$10 \cdot 10^{-5}$	$11,08 \cdot 10^{-2}$	$9,04 \cdot 10^{-2}$

From the calculated values we deduce, that both the rate constants k_1 and k_2 are linearly dependent on the HCl-concentration. This means, that in this case the acetalisation is also a reaction catalysed by CH_3OH_2^+ .

The addition of small amounts of methanolic HCl solution into a methanolic

solution of phthalaldehyde results again to a decrease of the whole polarographic wave, due to the conversion of this aldehyde to the corresponding acetal. The dependence of the limiting current i_d on time for phthalaldehyde at 25°C and for two concentrations of HCl is given in fig. 8.

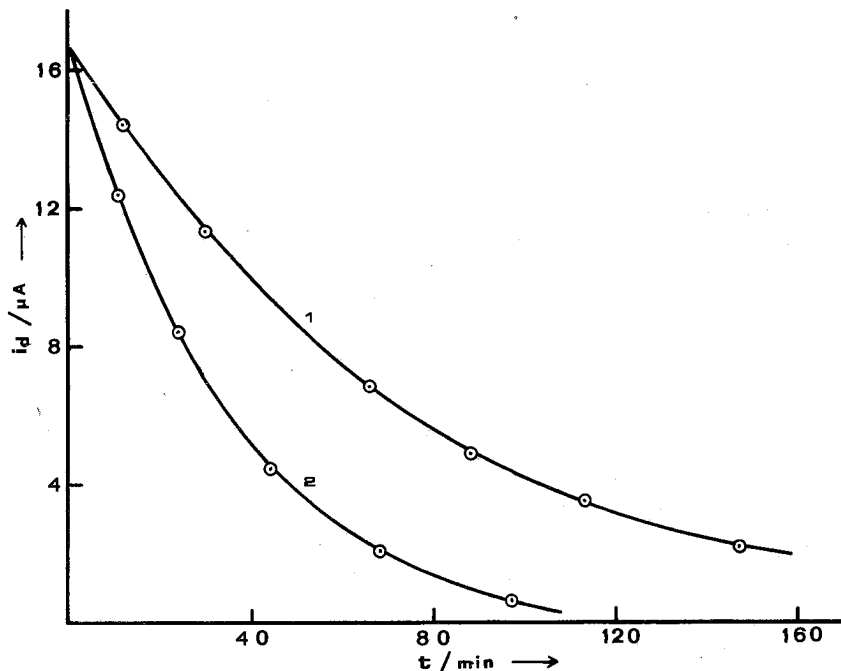


FIG. 8. Dependence of i_d of phthalaldehyde ($10^{-3}M$) on time in the presence of HCl: 1) $10^{-4}M$ HCl, 2) $2 \cdot 10^{-4}M$ HCl. Supporting electrolyte LiCl 0,1 M.

From the limiting currents obtained at different time intervals is concluded that in this case the acetalisation obeys the simple equation of the first-order reactions and that this acetalisation takes place simultaneously in both the carbonyl groups. The values of the rate constant, k , at 25°C for HCl-concentrations 10^{-4} and $2 \cdot 10^{-4}M$ are found to be $1,40 \cdot 10^{-2}$ and $3,10 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Περίληψη

Πολαρογραφική συμπεριφορά και κινητική του σχηματισμού ακετάλης της τερεφθαλικής και της φθαλικής αλδεΐδης σε μεθανόλη.

Μελετάται η πολαρογραφική συμπεριφορά και η κινητική της ακεταλοποίησης της τερεφθαλικής και της φθαλικής αλδεΐδης σε μεθανόλη. Η πολαρογραφική άναγωγή και των δύο αλδεΐδων λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Στην περίπτωση της τερεφθαλικής αλδεΐδης το πρώτο κύμα αντιστοιχεί στην πλήρη άναγωγή της μίας καρβονυλικής ομάδας όλης της ποσότητας του

άποπολωτή, ή όποία φθάνει στην έπιφάνεια του ήλεκτροδίου και τó δεύτερο κύμα στην άναγωγή τής άλλης καρβονυλικής ομάδας. Στο λαμβανόμενο διπλό πολαρογραφικό κύμα τά όρικá ρεύματα καθορίζονται άπό τις συνθήκες διαχύσεως. Στην περίπτωση όμως τής φθαλικής άλδεύδης τó πρώτο κύμα άντιστοιχεί στην άναγωγή τής μίας καρβονυλικής ομάδας μέρους μόνου τής ποσότητας του άποπολωτή, ή όποία φθάνει στην έπιφάνεια του ήλεκτροδίου. Τó ρεύμα του πρώτου κύματος είναι κινητικό και καθορίζεται άπό τήν ταχύτητα τής μετατροπής τής μονοακετάλης τής φθαλικής άλδεύδης στην έλεύθερη άλδεύδική μορφή, ή όποία προηγείται τής ήλεκτροδιακής δράσεως.

Η προσθήκη μικρών συγκεντρώσεων μεθανολικού διαλύματος ύδροχλωρικού όξέος σέ μεθανολικά διαλύματα των δύο αυτών άλδεύδων έχει σαν άποτέλεσμα τήν άκεταλοποίηση, ή όποία στην περίπτωση τής τερεφθαλικής άλδεύδης γίνεται με ένδιάμεσο σχηματισμό τής μονοακετάλης και ή όποία άκολουθεί τής έξισώσεις των διαδοχικών άντιδράσεων πρώτης τάξεως, ένώ στην περίπτωση τής φθαλικής άλδεύδης ή άκεταλοποίηση γίνεται ταυτόχρονα και στις δύο ομάδες και άκολουθεί τήν άπλή έξίσωση των άντιδράσεων πρώτης τάξεως.

References and Notes

- 1 Jannakoudakis D., Kokkinidis G. and Stalidis G.: *Sci. Annals Fac. Phys. & Mathem. Univ. Thessaloniki*, **11**, 523 (1971).
- 2 Jannakoudakis D., Stalidis G. and kokkinidis G.: *Chimika Chronika, New Ser.*, **1**, 55 (1972).
- 3 Jannakoudakis D., Stalidis G. and Kokkinidis G.: *Chimika Chronika, New Ser.*, **5**, 313 (1976).
- 4 Ashdown A. and Kletz T.A.: *J. Chem. Soc.*, 1455 (1948).
- 5 Bell J.M., Kubler D.G., Sartwell P. and Zepp R.G.: *J. Org. Chem.*, **30**, 4284 (1965).
- 6 Heyrovsky J., Kuta J.: "Grundlagen der Polarographie" p. 310 Akademie Verlag, Berlin (1965).
- 7 Kargin Yu. Manousek O. and Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 443 (1966).
- 8 Zuman P., Manousek O. and Vig S.K.: *J. Electroanal. Chem.* **19**, 147 (1968).
- 9 Fischer O., Kisova L. and Stepanek J.: *J. Electroanal. Chem.* **17**, 233 (1968).
- 10 Jannakoudakis D., Moutzisz I. and Karabinas P.: *Chimika Chronika*, **33A**, 128 (1968).
- 11 Smith G.B.L., Jackson J.: *Inorg. Syntheses III*, 131 (1950).
- 12 Zuman P.: "Substituent effects in organic polarography" ch. III, p. 76, Plenum Press, New York (1967).
- 13 Brdicka R.: *Z. Electrochem.*, **59**, 787 (1955).
- 14 Bieber R. and Trümpler G.: *Helv. Chim. Acta*, **31**, 5 (1948).
- 15 Volke J. and Valenta P.: *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 1580 (1960).
- 16 Person M., Meunier J.M. and Beau D.: *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, **275** (10), 527 (1972).

Notes

Chimika Chronika, New Series, 6, 451-455 (1977)

DETERMINATION OF TARTARIC ACID IN FRUITS, FRUIT JUICES AND RAISINS

SOFIA G. MINIADIS-MEIMAROGLOU and DIMITRIS S. GALANOS

Laboratory of Food Chemistry, University of Athens, Athens, Greece.

(Received November 3, 1975)

A Spectrophotometric method for the accurate determination of the tartaric acid content in fruits, fruit juices and raisins is described.

The procedure, being an appropriate modification of methods applied for tartaric acid determinations in wine, is based on the measurement of the optical density at 530nm of the colour developed by the addition of 2% ammonium vanadate and sulfuric acid, in juice or extract, after previous decolorisation with activated charcoal.

Several methods have been devised in the past, for the quantitative determination of tartaric acid in various natural products. (For instance the determination of tartaric acid in wine is effected by mostly simple and fast colorimetric^{1,2,3,4} or volumetric^{5,6,7,8,9,10} methods, as well as by instrumental methods, based on polarographic¹³ or potentiometric measurements). On the contrary, most of the methods devised for the determination of tartaric acid in fruits, fruit juices and raisins^{14,15,16,17} are time-consuming and laborious.

In this work a method for the assay of tartrates in fruits, fruit juices and raisins is described, which is based on the reduction of vanadate to colored vanadium as a consequence of the degradative oxidation of tartrates to water, carbon monoxide, carbon dioxide and glycolaldehyde.

Reagents: All reagents used were of p.a. grade, as received (without any farther purification). A 2% ammonium vanadate (w/v) solution is prepared by dissolving 10g of ammonium vanadate in 150ml 1N sodium hydroxide, mixing it with 200ml of 27% sodium acetate (w/v) and diluting to 500ml with distilled water.

A standard solution of tartaric acid containing 6,000 γ /ml is also prepared.

Procedure: A quantity of product under examination (fruits, fruit juices, raisins etc) is pupled and 20g of this pupled sample are extracted by thorough mixing at 80-90° C with 80ml of distilled water, vacuum filtration and rinsing of the filter with 10-12 ml of water. The extract is transferred into a 100ml volumetric flask, and filled to the mark with water.

Twenty ml of this extract are decolorized by stirring with 2g of activated carbon for 2 minutes, followed by vacuum filtration. Ten ml of the decolorized and filtered extract are transferred into a conical flask containing 45ml of distilled water, 5ml of 2% ammonium vanadate and 2ml of 2N sulfuric acid, and mixed together. Exactly 1.5 min later, its absorption at 530nm is measured against a blank sample. (The measurements must be done exactly after 1.5 min, since within 10-15 min a change in the colour can lead to erroneous measurements).

The quantity of tartaric acid contained in the sample is next deduced by using a calibration curve traced as follows:

Quantities of 40, 30, 20, 10 and 5ml of the aforementioned standard solution are transferred into 50 ml volumetric flasks and filled with distilled water upto the mark. The resulting solutions contain 6,000, 4,800, 3,600, 3,000, 2,400, 1,200, and 600 ml. Five ml from each of the above solutions are added into a series of 100 ml conical flasks, containing 50ml of distilled water; Five ml of 2% ammonium vanadate and 2 ml of 2N sulfuric acid are added to each flask and the mixtures are allowed to react for 1.5 min exactly. Then, the optical densities of the standards are measured at 530nm in 1-cm cuvettes, against a reagents blank.

Results and Discussion:As depicted in Table I, by statistical treatment of the experimental measurements taken for tracing the calibration curve as described above, it was shown that the intercept ($a=0.042$) of the theoretical curve with the A-axis (Fig. 1, dotted line) is not statistically significant. Namely the t-test shows that the calculated value of $t_a=0.33$ is smaller than the critical value of t , given in tables for a confidence level of 99.9% and $(N-2)=5$ degrees of freedom. Therefore, the working calibration curve should pass through the origin of axes, with a corrected slope $b'=1.8 \cdot 10^{-4}$ (Fig. 1, full line).

The modified procedure, as described above, was then tested on various natural products, i.e. it was applied for determining the tartaric acid content of: a) four different lots of apples of species "firikia" and "banana-apples" of Volos, "banana-apples" of Tripolis, cooking-apples (rene-type), and apples golden-delicious type, b) three different lots of Avocado, c) on four lots of Korinthos' raisins, d) samples of bitter orange juices, as well as preserved lemon and orange juices.

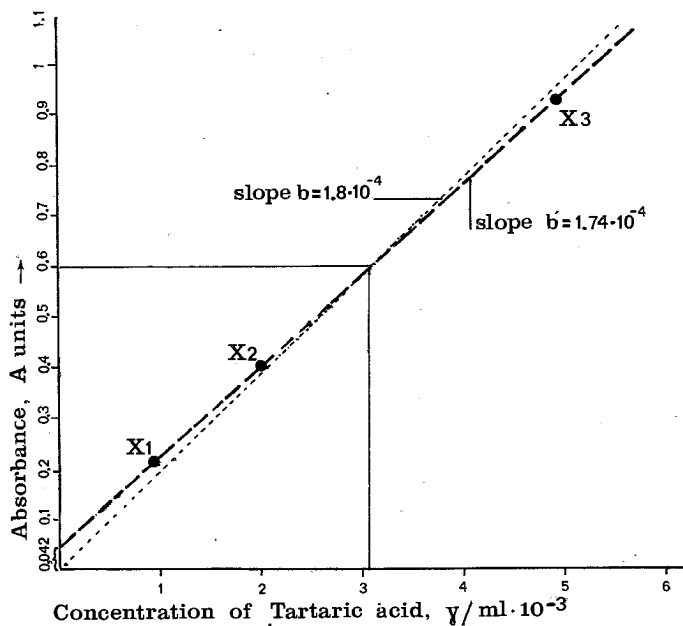


FIG. 1: Calibration curve for Tartaric acid determination: Dotted line — Statistically derived curve by the least-squares' method. Full line = Corrected curve, passing through the origin of axes.

TABLE I: *Experimental Results of Measurements for tracing the Calibration Curve, and their statistical treatment*

No	Concentration γ/ml (x_i)	Absorbance (A_i)
1	6,000	1.14
2	4,800	0.92
3	3,600	0.67
4	3,000	0.57
5	2,400	0.45
6	1,200	0.21
7	600	0.08

Statistical Treatment*

$$b = \frac{\sum x_i A_i - N \bar{x} \bar{A}}{\sum x_i^2 - N \bar{x}^2} = 1.74 \cdot 10^{-4},$$

$$a = \bar{A} - b \bar{x} = 0.042$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum A_i^2 - N \bar{A}^2 - b^2 (\sum x_i^2 - N \bar{x}^2)}{N-1}} = 0.167$$

$$S_a = S \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = 0.127$$

$$t_a = \frac{a}{S_a} = 0.33 < t_{\text{critical}}$$

$$\text{Corrected slope } b' = \sum x_i A_i / \sum x_i^2 = 1.8 \cdot 10^{-4}$$

$$\sum x_i^2 = 88.85 \cdot 10^6 \quad \sum A_i^2 = 3.169 \quad \sum x_i A_i = 16,398$$

$$\bar{x}^2 = 9.52 \cdot 10^6 \quad \bar{A}^2 = 0.3364$$

*Regression analysis by the least-squares' method¹⁸. Symbols: S= for standard deviation; a= intercept on A-axis; b= slope; S_a= standard deviation of a; b'= corrected slope of curve passing through origin; t_{critical} = critical value of t for confidence limits 99.9% and (N-2) = 5 degrees of freedom.

As depicted in Table II, the experimental results of these applications of the present procedure indicate that it is convenient for the quantitative determination of tartaric acid in natural products of tartaric acid content as low as 0.01%. The contents found for apple, avocado and raisins' samples are in agreement with those reported in the literature. In addition, the results of Table II show that orange and lemon juices do not contain determinable amounts of tartaric acid.

The method is not time consuming, simple and can be easily applied for the quantitative determination of tartaric acid in a variety of natural products. Critical parameter for the method, is the time between the addition of the reagents and the

measurement of the sample. Namely, the measurements must be done as soon as possible, after the 1.5 min waiting time required for the development of the colour, since after this time a slow change of the colour occurs.

TABLE II: *Tartaric Acid Content of various Natural Products determined by the procedure described in this paper.*

Samples		Tartaric acid %
Apples (spec. firikia)	of Volos	0.014-0.019
Banana-apples	of Volos	0.010-0.015
Banana-apples	of Tripolis	0.012-0.016
Cooking-apples (rene-type)		0.019-0.020
Golden-delicious type		0.011-0.018
Avocado		0.015-0.020
Corinthos' raisins		0.31-0.45
Bitter-orange juices		Nil
Preserved lemon juices		Nil
Preserved orange juices		Nil

Περίληψις

Προσδιορισμὸς τρυγικοῦ ὀξέος εἰς ὀπώρας, χυμοὺς ὀπωρῶν καὶ σταφίδας.

Περιγράφεται χρωματομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ τρυγικοῦ ὀξέος εἰς ὀπώρας, χυμοὺς ὀπωρῶν καὶ σταφίδας βασιζομένη εἰς τὸν ἀποχρωματισμὸν τῶν χυμῶν δι' ἐνεργοῦ ἄνθρακος, προσθήκην ἀντιδραστηρίου 2% βαναδικοῦ ἄμμωνίου καὶ θειικοῦ ὀξέος καὶ μέτρησιν τοῦ προκύπτοντος χρώματος εἰς τὰ 530mμ.

Ἡ μέθοδος αὐτὴ ἐφρημόσθη εἰς μῆλα, avocado καὶ σταφίδας, εὐρέθῃ δὲ ὅτι ἡ περιεκτικότης αὐτῶν εἰς τρυγικὸν ὀξὺ κυμαίνεται εἰς ποσότητες ποῦ ἐμφαίνονται ἐκ τοῦ Πίνακος II.

Ἡ μέθοδος ἐφαρμοσθεῖσα εἰς χυμοὺς νερατζίων καὶ εἰς συντηρημένους χυμοὺς λεμονίων καὶ πορτοκαλίων ἀπέβη ἀρνητικὴ διὰ τὴν παρουσίαν τρυγικοῦ ὀξέος εἰς αὐτοὺς.

References and Notes

- 1 Maurer R: "Simple rapid colorimetric method for tartaric acid determination in the fermentation industry", *Weinberg, Keller* 14 (7), 323-8 (1967).
- 2 Nisli G., and Townshend A.: "Spectrophotometric determination of tartrate in the presence of citrate", *Talanta* 15 (12), 1480-3 (1968)
- 3 Tiwari, Ram D., Pande U.C.: "Spectrometric determination of tartaric acid and citric acid in milligram quantities", *Microchem. J.* 14 (1), 138-40 (1969).
- 4 Draganic Z.D.: "The spectrophotometric determination of some organic acids with copper benzidine", *Anal. Chim. Acta* 28, 394-7 (1963)
- 5 Gorbach G., and Vampotitsch W.: "Microchemical determination of tartaric acid in wine", *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 58, 865-7 (1956).
- 6 Sen Gupta K.K., Chatterjee A.K.: Determination of some α -hydroxy acids by oxidation with cerium (IV) sulfate", *Indian J. Chem.* 9 (5), 497-8 (1971).
- 7 Négre E., Dugal A. and Evésque J.M.: "Determination of tartaric acid as potassium bitartrate in must and wine", *Ann. inst. natl. recherche agron. Ser. E*, 7, 31-101 (1958).
- 8 Puissant A. and Hervé J.: "Sulfuric-chromic acid oxidation of tartaric acid and measurement in must and wines", *Ann. inst. natl. recherche agron., Ser. E*, 3, 57-67 (1954).

- 9 Kajdacs F.: Detection of tartaric acid in foods", *Kísérletügyi Közlemények* 47-49, 90-1 (1947).
- 10 Knyaginichev M.M. and Derkovskaya-Zelentsova G.L.: "Rapid and simplified method for quantitative determination of lactic the sum of succinic and malic and citric and tartaric acids in leaven, dough and bread", *Trudy Vsesoyuz. Nauch. - Issledovatel. Inst. Khlebopekarnoi Prom.* 5, 209-13 (1953)
- 11 Crisan J.A. and Krausz R.: "Complexometric determination of oxalic, citric and tartaric acids", *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chem.* 12 (1), 19-22 (1967).
- 12 Singh B., Singh A. and Naham R.K. "Potentiometric studies in oxidation-reduction reactions. XVIII, Oxidation with alkaline potassium permanganate", *Research Bull. East Panjab Univ.* 33, 93-105 (1953).
- 13 Kharin S.E. and Voloshchenko A.I.: "Polarographic method of determining tartaric acid in grape wines and juices", *Vinodelie u Vinogradarstvo S.S.S.R.* 20, No 2, 4-8 (1960).
- 14 Kalvoda R. and Zyka J.: "The possibility of determination of tartrates by the titration with lead salts", *Ceskoslov. farm.* 2, 14-15 (1953).
- 15 Stanculescu C., Sbircea C., Sandulescu C. "Paper chromatographic separation and quantitative determination of hydroxy acids from fruit juices and other fruit products", *Lucr. Inst. Cercet. Aliment.* 8, 339-49 (1967).
- 16 Hara S., Morigana K. and Otsuka K.: "Determination of organic acids by T.L.C. Lactic, malic and tartaric acids in wine", *Hakko Kogaku Zasshi* 42 (7), 426-33 (1964).
- 17 Primo Yufira E., Sanchez J. and Alberola J.: "Detection and adulterations in citrus juices. I. Methods for the identification of acids in orange juice by Thin Layer Chromatography", *Rev. Agroquim. Technol. Alimentos* 3, 346-49 (1963).
- 18 Jouden W.J.: "Statistical Methods for Chemists", p.p. 40-44 John Wilen and Sons New York 1961.