

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

## ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή:

Κ. Άσκητόπουλος, Γ. Δρίκος, Μ. Δέφνερ, Γ. Σκάλος, Α. Χατζημηγνης, Γ. Τσιρώνης, Χ. Στεργιόπουλος

### Περί τής σχέσεως τύπου δεσμού και καταλυτικής δράσεως κρυστάλλων \*

Υπό ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΠΕΤΡΟΥΤΣΟΥ, Χημικού

\*Εκ του Έργ. Φυσικοχημείας του Ίνστιτούτου «Ν. Κανελλόπουλος»

#### Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

##### Ι. Ό Μεταλλικός Δεσμός (1)

Κατά την άπλην θεωρίαν του έλευθέρου ηλεκτρονικού άεριου των Drude και Lorentz (1900-1905) ό μεταλλικός δεσμός όφείλεται εις έλξεις μεταξύ των θετικών ιόντων του μεταλλικού πλέγματος και του περιβάλλοντος αυτά άεριου των έλευθέρων ηλεκτρονίων.

Ό Sommerfeld (1927) χρησιμοποιών την κωματομηχανικήν και την στατιστικήν Fermi-Dirac άποδίδει εις τά μεταλλικά ηλεκτρόνια ιδιότητα δχι μόνον σωμάτων, αλλά και κυμάτων.

Κατά την κωματομηχανικήν ηλεκτρόνιον μάζης m κινούμενον με ταχύτητα v, δύναται νά παρασταθή υπό συρμου κυμάτων μήκους κύματος  $\lambda = \frac{h}{mv}$  όπου h ή σταθερά του Plank.

Εις τά προβλήματα του μεταλλικού δεσμού άντι του μήκους κύματος λ χρησιμοποιείται συνήθως ό αριθμός κυμάτων (wave number) k, όριζόμενος διά τής σχέσεως:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ ή } k = \frac{2\pi}{h} \cdot mv = \text{σταθ.} \times \text{ροπή} \quad (1)$$

Κατά την στατιστικήν Fermi-Dirac έξ άλλου, τó «ηλεκτρονικόν άέριον», εις συνήεις θερμοκρασίας είναι σχεδόν πλήρως «έκφυλισμένον», ήτοι δέν ύπακούει εις τούς κλασσικούς νόμους των άερίων. Τουτο σημαίνει ότι ή ένεργεια των «έλευθέρων» ηλεκτρονίων είναι σχεδόν άνεξάρτητος τής θερμοκρασίας.

Τήν θεωρίαν του Sommerfeld συνεπλήρωσαν οι Mott και Jones (1936) διά τής θεωρίας των ζωνών [1], [2].

Κατά την θεωρίαν αυτήν τά ηλεκτρόνια σθένους των μετάλλων κινούμενα έντός του περιοδικού ηλεκτρικού πεδίου των θετικών ιόντων του μεταλλικού πλέγματος κατανέμονται εις ώρισμένας κβαντικές στάθμας ένεργείας. Έπειδή όμως κατά την άρχήν του Pauli εις έκάστην στάθμην ένεργείας έπιτρέπεται νά εύρίσκωνται μόνον δύο ηλεκτρόνια με άντιπαράλληλα spins, έκάστη στάθμη έπιπλατύνεται εις μίαν ταινίαν ή ζώνην με πολλάς ένεργειακάς στάθμας, με μικράν διαφοράν μεταξύ αυτών. Η ζώνη ή όποία περιέχει τά ηλεκτρόνια σθένους εις την κανονικήν κατάστασιν αυτών είναι γνωστή ως πρώτη ζώνη Brillouin.

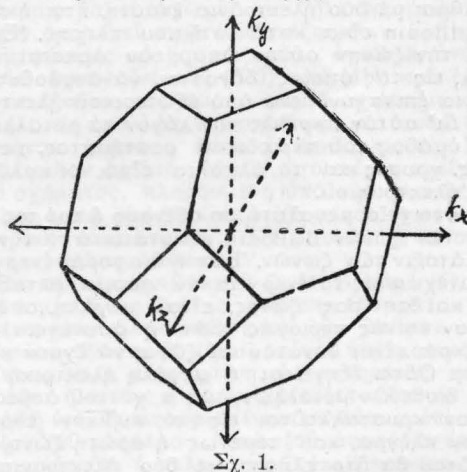
Αί όριακαί τιμαί του αριθμού κυμάτων k ή του μήκους κύματος λ, αί όποιαί κατά την σχέσιν (1) άποτελοούν τά όρια των ζωνών Brillouin, είναι εκείναι, διά τας όποιας τά ηλεκτρονικά κύματα άνακλώνται υπό κρυσταλλικών έπιπέδων, όπως αί άκτίνες Röntgen, κατά τον νόμον του Bragg:

$$n\lambda = 2d\eta\mu\theta \quad (2)$$

Διότι, ηλεκτρόνια άνακλώμενα υπό των έπιπέδων του πλέγματος δέν κινούνται πλέον έλευθέρως, και έπομένως δέν δύναται νά ύπάρχουν έντός του κρυστάλλου.

\* Διδακτορική διατριβή ύποβληθεΐσα εις την Φυσικομαθηματικήν Σχολήν του Πανεπιστημίου Άθηνών.

Η μελέτη των ζωνών Brillouin διευκολύνεται εάν χρησιμοποιήσωμεν μίαν μαθηματικήν ιδέα, γνωστήν ως k-χώρος (ό χώρος των k, k-space). Η μέθοδος αυτή συνίσταται εις την κατασκευήν τριών όρθογωνίων άξόνων x, y, z (βλ. σχ. 1), οι όποιοι εις την άπλουστεραν περίπτωση των κυβικών πλεγμάτων είναι παράλληλοι πρós τούς κρυσταλλογραφικούς άξονας. Τό άνωσμα του αριθμού κυμάτων k άναλύεται τότε εις τρεις συνιστώσας kx, ky, kz, έπί των τριών άξόνων x, y, z, άντιστοίχως. Έκαστον σημείον του διαγράμματος αυτού, του k-χώρου, θα είναι έπομένως τό άντιπροσωπευτικόν σημείον μιås ώρισμένης ηλεκτρονικής καταστάσεως κινήσεως εις τόν κρυστάλλον. Έκάστη ένεργειακή στάθμη παρίσταται υπό σφαιρικής έπιφανείας με κέντρον την άρχήν των άξόνων και



άκτινα τόν άντίστοιχόν αριθμόν κυμάτων k, την όποιαν δύναμεθα νά καλέσωμεν k-έπιφάνειαν. Τά όρια τής πρώτης ζώνης Brillouin παρίστανται εις τόν k-χώρον υπό έπιπέδων παραλλήλων πρós τά πρώτα έντόνω; άνακλώντα κρυσταλλικά έπίπεδα και άπεχόντων από την άρχήν των άξόνων άποστάσεις ίσας πρós  $\frac{\pi}{d}$ , όπου d ή άπόστασις των άντιστοίχων κρυσταλλικών έπιπέδων. Διότι ηλεκτρόνια κινούμενα καθέτως πρós τά έπίπεδα αυτά, θα άνακλώνται κατά τόν νόμον του Bragg μόλις τό άντίστοιχόν μήκος κύματος φθάση την τιμήν  $\lambda = 2d$  ή ό αριθμός κυμάτων την τιμήν  $k = \frac{\pi}{d}$ . Ητοι αυτή είναι ή όριακή τιμή του αριθμού κυμάτων, εις την όποιαν παρουσιάζεται ή πρώτη άσυνέχεια εις τήν ένεργειακόν φάσμα ηλεκτρονίων κινουμένων καθέτως πρós τά άνωτέρω έπίπεδα. Έπομένως ή πρώτη ζώνη Brillouin παρίσταται εις τόν k-χώρον υπό πολυέδρου σχηματιζόμενον υπό των άνωτέρω όριζομένων ως όρια τής ζώνης έπιπέδων.

Εἰς τὸ κυβικὸν ἔδροκεντρωμένον πλέγμα, εἰς τὸ ὁποῖον κρυσταλλοῦνται πλεῖστα μέταλλα, τὰ πρῶτα ἐντόνως ἀνακλῶντα ἐπίπεδα εἶναι τὰ (111) καὶ (200). Ἐπομένως ἡ πρώτη ζώνη Brillouin δι' αὐτὸ τὸ πλέγμα παρίσταται εἰς τὸν  $k$ -χώρον ὑπὸ πολυέδρου, τοῦ ὁποῖου αἱ ἕδραι εἶναι παράλληλοι πρὸς τὰ ἐπίπεδα (111) καὶ (200) καὶ ἀπέχουν ἀπὸ τὴν ἀρχὴν τῶν ἀξόνων ἀποστάσεις ἴσας πρὸς  $\left| \frac{\pi}{d} \right|$  ἀντιστοίχως. Τὸ πολυέ-

δρον αὐτὸ παρίσταται εἰς τὸ σχ. 1. Αἱ θέσεις τῶν ὀρίων ὑψηλοτέρων ζωνῶν δύνανται νὰ εὐρεθοῦν κατὰ τὴν ἰδίαν γενικὴν μέθοδον, ἀλλὰ περιοριζόμεθα εἰς τὴν συζήτησιν τῆς πρώτης ζώνης, διότι αὐτὴ παρουσιάζει συνήθως τὴν μεγαλύτεραν σημασίαν εἰς τοὺς μεταλλικοὺς κρυστάλλους.

Δυνάμεθα τώρα νὰ ἐξετάσωμεν τὸν τρόπον πληρώσεως τῶν ζωνῶν Brillouin μετὰ ἠλεκτρόνια, ἢ μάλλον, ποῖαι ἕκ τῶν σταθμῶν τῶν ζωνῶν χρησιμοποιοῦνται πράγματι ὑπὸ ἠλεκτρονίων. Κατὰ τὴν ἀρχὴν τοῦ Pauli δι' ἕκαστην στάθμην ἐπιτρέπονται δύο ἠλεκτρόνια μετὰ ἀντιπαράλληλα spins. Ὁ ἀριθμὸς τῶν σταθμῶν ἕκαστης ζώνης ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ὄγκου τῆς ζώνης εἰς τὸν  $k$ -χώρον. Εἰς τὴν ἀπλουτέραν περίπτωσιν τῶν κυβικῶν πλεγμάτων χωροκεντρωμένου καὶ ἔδροκεντρωμένου, ἕκαστη ζώνη περιέχει τόσας στάθμους ἐνεργείας, ὅσα εἶναι τὰ ἄτομα εἰς τὸν κρυστάλλον. Ἐπομένως ἕκαστη ζώνη Brillouin εἰς αὐτὰ τὰ πλέγματα δύναται νὰ περιέχῃ δύο ἠλεκτρόνια κατ' ἄτομον. Εἰς τὰ μονοσθενῆ ὅμως μέταλλα, τὰ ὁποῖα κρυσταλλοῦνται εἰς τὰ ἀνωτέρω πλέγματα, ἡ πρώτη ζώνη Brillouin περιέχει μόνον ἓν ἠλεκτρόνιον κατ' ἄτομον. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, ἐὰν  $N$  εἶναι ὁ ἀριθμὸς ἀτόμων τοῦ κρυστάλλου, ἐκ τῶν  $N$  σταθμῶν τῆς ζώνης εἶναι κατεληγμέναι μόνον αἱ  $N/2$  ταπεινότεραι στάθμαι μετὰ δύο ἠλεκτρόνια ἕκαστη, ἥτοι ἡ πρώτη ζώνη Brillouin εἶναι κατὰ τὸ ἥμισυ πλήρης. Ἐπομένως εἰς τὴν ζώνην αὐτὴν ὑπάρχουν ἀρκεταὶ κεναὶ στάθμαι, εἰς τὰς ὁποίας δύναται νὰ ἀνυψοῦνται ἠλεκτρόνια ἐπιταχυνόμενα ὑπὸ ἐξωτερικοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου. Δι' αὐτὸν ἀκριβῶς τὸν λόγον τὰ μέταλλα τῆς πρώτης ομάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, χαλκός, ἀργυρὸς, χρυσός καὶ τὰ ἀλκάλια εἶναι οἱ καλύτεροι ἀγωγοὶ ἠλεκτρισμοῦ.

Διὰ στοιχεῖα μεγαλυτέρου σθένους ὁ τρόπος πληρώσεως τῶν ζωνῶν Brillouin ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν σχετικὴν διάταξιν τῶν ζωνῶν. Ἐὰν ἡ διαφορὰ ἐνεργείας, ἢ ἡ ἀσυνέχεια εἰς τὸ ἐνεργειακὸν φάσμα, μεταξὺ τῆς πρώτης καὶ δευτέρας ζώνης, εἶναι μεγάλη, αἱ ζῶναι δὲν ἔχουν κοινὰς περιοχάς. Ἐὰν ἡ ἀσυνέχεια εἶναι πολὺ μικρά, εἶναι δυνατόν αἱ ζῶναι νὰ ἔχουν κοινὰς περιοχάς. Οὕτω ἐξηγεῖται ἡ μεγάλη ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης διασθενῶν μετάλλων, ὡς π. χ. τοῦ ἀσβεστίου, τὸ ὁποῖον κρυσταλλοῦται εἰς τὸ κυβικὸν ἔδροκεντρωμένον πλέγμα, καὶ ἐπομένως ἡ πρώτη ζώνη Brillouin αὐτοῦ θὰ ἦτο πλήρης μετὰ δύο ἠλεκτρόνια κατ' ἄτομον. Ἐπειδὴ ὅμως αἱ δύο ζῶναι ἔχουν κοινὰς περιοχάς, ὑπάρχει δυνατότης νὰ ἀνυψωθοῦν ἠλεκτρόνια, ἐπιταχυνόμενα ὑπὸ ἐξωτερικοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου ἐκ τῆς πρώτης ζώνης εἰς τὴν κενὴν ἢ μερικῶς πλήρη δευτέραν ζώνην.

Κατὰ τὴν θεωρίαν τῶν ζωνῶν οἱ μονωταὶ ἔχουν τόσον πολὺ μεγάλην ἠλεκτρικὴν ἀντίστασιν, διότι ἡ πρώτη ζώνη Brillouin αὐτῶν εἶναι πλήρης.

Ἐὰν αἱ διαφοραὶ ἐνεργείας μεταξὺ τῶν ζωνῶν δὲν εἶναι πολὺ μεγάλαι, θὰ δύνανται ἠλεκτρόνια νὰ ἀνέλθουν ἐκ τῆς πλήρους πρώτης ζώνης εἰς τὴν δευτέραν, διεγερόμενα θερμικῶς, ὅποτε ἐμφανίζεται μικρὰ ἀγωγιμότης. Κρυστάλλοι παρουσιάζοντες τοιαύτην ἀγωγιμότητα καλοῦνται ἡμιαγωγοί, ὅπως π. χ. αἱ διαμεταλλικαὶ ἐνώσεις  $Mg_2Sn$ ,  $Mg_2Pb$ .

Τὸ γενικὸν συμπέρασμα εἶναι ὅτι τὸ κριτήριον τῶν μεταλλικῶν ἰδιοτήτων δὲν εἶναι ἡ παρουσία κινήτων ἢ ἔλευθέρων ἠλεκτρονίων, ἐφ' ὅσον ὅλα τὰ στερεὰ ἔχουν κινήτὰ ἠλεκτρόνια, ἀλλὰ ἡ ὑπαρξὶς μερικῶς πλήρων ζωνῶν χαρακτηριστικῶν τῆς κρυσταλλικῆς δομῆς.

Τὸν σχηματισμὸν τοῦ μεταλλικοῦ δεσμοῦ δυνάμεθα νὰ ἀποδώσωμεν εἰς τὰ ὀλίγα ἠλεκτρόνια σθένους τῶν μετάλλων. τὰ ὁποῖα δὲν ἀρκοῦν πρὸς σχηματισμὸν ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν. Τὰ ἀμέταλλα, μετὰ τέσσαρα καὶ πλέον ἠλεκτρόνια σθένους, σχηματίζουν πλέγματα μετὰ ταπεινῶς ἀριθμοὺς συντάξεως 8— $N$  (ὅπου  $N$  ὁ ἀριθμὸς τῆς ομάδος τοῦ στοιχείου), διότι τὰ  $N$  ἠλεκτρόνια σθένους ἀρκοῦν πρὸς σχηματισμὸν ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν μετὰ 8— $N$  γείτονας ἕκαστου ἀτόμου. Εἰς τὰ πραγματικὰ ὅμως μέταλλα, μετὰ ὀλιγώτερα τῶν τεσσάρων ἠλεκτρόνια σθένους, δὲν εἶναι δυνατόν νὰ σχηματισθοῦν ὁμοιοπολικοὶ δεσμοὶ μετὰ 8— $N$  γείτονας ἕκαστου ἀτόμου. Παρουσιάζεται ἐπομένως ἡ ἀνάγκη σχηματισμοῦ ἐνὸς νέου εἴδους δεσμοῦ, τοῦ μεταλλικοῦ δεσμοῦ, εἰς τὸν ὁποῖον ἓν ἠλεκτρόνιον δύναται νὰ ἀνήκῃ εἰς περισσώτερα τῶν δύο ἄτομα.

Ἀγόμεθα οὕτω εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ὁ μεταλλικὸς δεσμὸς δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς εἶδος ὁμοιοπολικῶν δεσμοῦ, εἰς τὸν ὁποῖον ἓν ἠλεκτρόνιον ἀνήκει εἰς ἀρκετὰ ἄτομα, ἥτοι ἔχει τὴν δυνατότητα ἀνταλλαγῆς μεταξὺ αὐτῶν, ἀντὶ τῆς περιορίζεται εἰς δύο μόνον, καθὼς εἰς τὸν συνήθη ὁμοιοπολικὸν δεσμόν. Δυνάμεθα, δηλαδὴ, νὰ θεωρήσωμεν τὸν κρυστάλλον μετάλλου ὡς τεράστιον μόριον, εἰς τὸ ὁποῖον τὰ ἠλεκτρόνια σθένους εἶναι κοινὰ δι' ὅλα τὰ μεταλλικὰ ἄτομα καὶ καταλαμβάνουν μίαν ὁλόκληρον σειρὰν ἐνεργειακῶν σταθμῶν.

Ἡ μετάβασις ἀπὸ τοῦ σαφῶς μεταλλικοῦ δεσμοῦ, ὅπως π.χ. εἰς τὸν κρυστάλλον τοῦ Νατρίου, εἰς τὸν πραγματικὸν ἢ ἰδανικὸν ὁμοιοπολικὸν δεσμόν, ὅπως εἰς τὸν ἀδάμαντα, δὲν εἶναι ἀπότομος ἀλλὰ βαθμιαία. Ἐνδιαμέσους βαθμίδας ἀποτελοῦν π.χ. τὰ στοιχεῖα Ti, Ge, As, Te.

## II. Ἡ κρυσταλλικὴ δομὴ τῶν κραμάτων

Τὰ ὁμογενῆ κράματα ἢ στερεὰ διαλύματα διακρίνονται εἰς *στερεὰ διαλύματα ἀντικαταστάσεως* ἢ *μικτοὺς κρυστάλλους*, εἰς τὰ ὁποῖα τὰ διαλυόμενα ἄτομα ἀντικαθίστουν εἰς τὸ πλέγμα ἄτομα τοῦ διαλύτου, καὶ εἰς *στερεὰ διαλύματα ἐναποθέσεως*, εἰς τὰ ὁποῖα τὰ διαλυόμενα ἄτομα καταλαμβάνουν παραπλευματικὰ θέσεις, μεταξὺ τῶν ἀτόμων τοῦ διαλύτου. Ἡ διὰ τὴν τεχνικὴν σημαντικώτερα περίπτωσις τοιούτων κραμάτων παρουσιάζεται εἰς τὸν χάλυβα. Ὁ γ-σίδηρος, σταθερὸς εἰς θερμοκρασίας 906°—1400° C, κρυσταλλοῦμενος εἰς τὸ κυβικὸν ἔδροκεντρωμένον πλέγμα, διαλύει ἄτομα ἄνθρακος σχηματιζομένου στερεοῦ διαλύματος ἐναποθέσεως, τοῦ αὐσθενίτου. Γὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος καταλαμβάνουν τὰ μέσα τῶν ἄκμων τῶν ἔδροκεντρωμένων κύβων τοῦ γ-σιδήρου. Κατὰ τὴν βραδείαν ψύξιν ὁ αὐσθενίτης μετατρέπεται εἰς τὸν περλίτην, ἐπὶ τῆς κρυσταλλοῦσιν αὐτοῦ μίγματος τοῦ καρβιδίου τοῦ σιδήρου,  $Fe_3C$  καὶ φερρίτου, πτωχοῦ διαλύματος ἐναποθέσεως ἄνθρακος εἰς τὸν χωροκεντρωμένον α-σίδηρον. Κατὰ τὴν ἀπότομον ὁμοῦ ψύξιν τοῦ αὐσθενίτου, τὴν λεγομένην βαφὴν σχηματίζεται ὁ μαρτενσίτης, ὁ ὁποῖος εἶναι ὑπέρκορον διάλυμα ἐναποθέσεως ἄνθρακος εἰς α-σίδηρον, μετὰ τετραγωνικῶς παραμορφωμένον πλέγμα. Εἰς τὴν ὑπαρξίν τῆς φάσεως αὐτῆς ὀφείλεται ἡ σκληρότης τοῦ τεχνικοῦ χάλυβος.

Εἰς τὰ περισσώτερα στερεὰ διαλύματα ἀντικαταστάσεως ἢ κατανομή τῶν δύο εἰδῶν ἀτόμων εἰς τὰς θέσεις τοῦ πλέγματος εἶναι τυχαία. Εἰς ταπεινὰς ὁμοῦ θερμοκρασίας εἰς ὀρισμένα στερεὰ διαλύματα ἀντικαταστάσεως λαμβάνει χώραν ἀντικατανομή τῶν ἀτόμων, ὅποτε προκύπτουν *τακτοποιημένα στερεὰ διαλύματα ἢ ὑπερπλέγματα* (superlattice, über struktur) μετὰ τὰ ἄτομα ἕκαστου εἴδους εἰς ὀρισμένας θέσεις τοῦ πλέγματος.

Τὰ ὅρια συγκεντρώσεως, ἐντὸς τῶν ὁποίων σχηματίζονται στερεὰ διαλύματα ἀντικαταστάσεως καὶ τὴν δομὴν τῶν ἐνδιαμέσων φάσεων καθορίζουν τρεῖς παράγοντες: ἡ ἀτομικὴ ἀκτίς, ἡ ἐνέργεια ἰοντοποιήσεως (ἠλεκτροθετικότης), καὶ τὸ χημικὸν σθένος.

Μέταλλα, τὰ ὁποῖα ὁμοιάζουν καὶ ὡς πρὸς τὰς τρεῖς ἀνωτέρω ἰδιότητες, σχηματίζουν συνήθως μικτοὺς κρυστάλλους, ἥτοι στερεὰ διαλύματα ἀντικαταστά-



σεως, εις ολας τας συγκεντρώσεις μεταξύ των καθαρών ουστατικών, όπως π.χ. το σύστημα Cu - Au,

Εάν αι άτομικαί άκτίνες των δύο μετάλλων διαφέρουν μεταξύ των, περισσότερο των 14—15% της άκτίνος του διαλύτου, σχηματίζονται διαμεταλλικαί ενώσεις με μεταλλικάς ιδιότητες, ή κρυσταλλική δομή των οποίων εξαρτάται κυρίως από τα σχετικά μεγέθη των άκτίνων, όπως π.χ. αι ενώσεις Cu<sub>2</sub>Mg, CuMg<sub>2</sub>, KBi<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>Pb.

Εις τας ενώσεις αυτάς τα άτομα έκάστου είδους καταλαμβάνουν ώρισμένα θέσεις του πλέγματος, και έπομένως αι ενώσεις αυταί δύνανται να θεωρηθούν ως τακτοποιημένα στερεά διαλύματα ή υπερπλέγματα.

Εάν τα δύο στοιχεία διαφέρουν πολύ ως προς την ηλεκτροθετικότητα αυτών, σχηματίζονται διαμεταλλικαί ενώσεις με τουλάχιστον έν μέρει έντοπισμένα σθένη και ιδιότητας άρκετά διαφόρους των συνιστώντων στοιχείων. Εις τας ενώσεις αυτάς ο δεσμός δύναται να άποτελή ένδιάμεσον μεταβατική βαθμίδα μεταξύ του μεταλλικού άφ' ένός και του έτεροπολικού ή όμοιοπολικού δεσμού άφ' έτέρου, ως π.χ. εις τας Mg<sub>2</sub>Pb, AlAs.

Εις τας ενώσεις αυτάς ή πρώτη ζώνη Brillouin είναι πλήρης, αλλά έμφανίζονται άκόμη μεταλλικαί ιδιότητες, διότι ή διαφορά ένεργείας μεταξύ πρώτης και δευτέρας ζώνης είναι σχετικώς μικρά,

**Αί διαμεταλλικαί φάσεις Hume - Rothery.** Εάν τα δύο μέταλλα διαφέρουν κυρίως ως προς το σθένος αυτών, σχηματίζονται αι διαμεταλλικαί φάσεις Hume-Rothery, πραγματικά κράματα, με σαφώς μεταλλικάς ιδιότητες.

Κατά τον κανόνα του Hume-Rothery [3] εις όλα τα διμερή συστήματα των μετάλλων της πρώτης και όγδόης ύπομάδος του περιοδικού συστήματος με τα μέταλλα των II-V ύπομάδων, σχηματίζονται διαδοχικώς και με την αύτην πάντοτε σειράν αι διαμεταλλικαί φάσεις α, β, γ, ε και η, με ώρισμένον κρυσταλλικόν πλέγμα και περί ώρισμένην συκέντρωσιν ηλεκτρονίων (λόγον ηλεκτρονίων σθένους 1 άτόμου) έκάστη. Η φάσις α, με κυβικόν έδροκεντρωμένον πλέγμα σχηματίζεται μέχρι της συγκεντρώσεως ηλεκτρονίων 1/3. Η φάσις β, με κυβικόν χωροκεντρωμένον πλέγμα, σχηματίζεται περί την συκέντρωσιν ηλεκτρονίων 3/2. φάσεις β είναι π.χ. αι φάσεις AgZn, Cu<sub>3</sub>Al, FeAl, Cu<sub>5</sub>Sn.

Περί την συκέντρωσιν ηλεκτρονίων 21/13 σχηματίζεται ή φάσις γ με παραμορφωμένον κυβικόν χωροκεντρωμένον πλέγμα. Ο στοιχειώδης κύβος εις το πλέγμα αυτό άποτελείται από 27 χωροκεντρωμένους κύβους, από τους οποίους έχουν άφαιρεθί το άτομον το εύρισκόμενον εις το κέντρον του κεντρικού κύβου και τα όκτώ άτομα τα εύρισκόμενα εις τας όκτώ κορυφάς του όλου κύβου.

Τα πλησίον των κενών θέσεων άτομα τείνουν να αναπληρώσουν τα έλλείποντα άτομα και κατ' αυτών τον τρόπον παραμορφούται το πλέγμα· φάσεις γ είναι π.χ. αι φάσεις Au<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>, Cu<sub>31</sub>Sn<sub>8</sub>, Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>. Η φάσις ε, με πυκνώς συγκεκροτημένον εξαγωγικόν πλέγμα, σχηματίζεται περί την συκέντρωσιν ηλεκτρονίων 7/4· φάσεις ε είναι π.χ. αι φάσεις AuZn<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>Sn Ag<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>.

Και τέλως περί την συκέντρωσιν ηλεκτρονίων 2 σχηματίζεται ή φάσις η, με παραμορφωμένον εξαγωγικόν πλέγμα.

Πρέπει να σημειωθί ότι τα μέταλλα της VIII ομάδος λαμβάνονται με σθένος μηδέν, δηλαδή κατά τον σχηματισμόν κράματος δέν προσφέρουν ηλεκτρόνια εις το «ηλεκτρονικόν άέριον». Τουτό προφανώς όφείλεται εις την έϊσοδον των ηλεκτρονίων σθένους εις τους έσωτερικούς μη πλήρεις d φλοιούς.

Η θεωρία των ζωνών των Mott και Jones (1), (2) παρέχει την κατωτέρω έξήγησιν του έμπειρικού κανόνος του Hume-Rothery.

Κατά τον σχηματισμόν της φάσεως α του συστήματος Cu-Zn ή συκέντρωσις ηλεκτρονίων αυξάνει και ή κατά το ήμισυ πλήρης πρώτη ζώνη Brillouin του Cu πληροϋται βαθμηδόν. Όταν όμως ή άνωτέρα καταληφθείσα στάθμη της πρώτης ζώνης Brillouin

παρίσταται εις τον k—χώρον διά k—έπιφανείας έφαπτομένης έσωτερικώς του πολυέδρου της ζώνης, τότε

διά τα ηλεκτρόνια της στάθμης αυτής θα είναι  $k = \frac{\pi}{d}$  ή

$\lambda = 2d$ . Έπομένως τα ηλεκτρόνια αυταί προσπίπτοντα καθέτως επί των πρώτων έντόνως άνακλώντων έπιπέδων του πλέγματος θα άνακλώνται. Τοιαυτα ηλεκτρόνια δέν κινούνται πλέον έλευθέρας έντός του πλέγματος και έπομένως δέν δύνανται να υπάρχουν εις το «ηλεκτρονικόν άέριον». Το πλέγμα της φάσεως α άρχίζει πλέον να γίνεται άσταθές από του σημείου αυτού της συγκεντρώσεως, διότι ή έλευθέρα ένεργεια αυτού ύψούται άποτόμως. Ός έκ τούτου, πέραν αυτής της συγκεντρώσεως ηλεκτρονίων, του όριου της φάσεως α, πρέπει να σχηματισθί άλλη φάσις, της οποίας το πλέγμα δέν άνακλά άκόμη τα ηλεκτρόνια της τελευταίας στάθμης και έπιτρέπει την προσθήκην και άλλων ηλεκτρονίων μέχρι νέου όριου.

Από τας γνωστάς άποστάσεις των έπιπέδων των διαφόρων πλεγμάτων οι Mott και Jones υπέλογισαν θεωρητικώς τα όρια συγκεντρώσεως ηλεκτρονίων δι' έκάστην των φάσεων Hume-Rothery. Τα ύπολογισθέντα αυταί όρια συμπίπτουν με τα ύπό του Hume-Rothery πειραματικώς εύρεθέντα.

Επί της αυτής βάσεως στηρίζεται και ή έξήγησις των φυσικών ιδιοτήτων των κραμάτων Hume - Rothery. Εις το όριον συγκεντρώσεως ηλεκτρονίων διά την φάσιν α, ή όριακή k—έπιφάνεια, έφάπτεται έσωτερικώς του πολυέδρου της ζώνης και πληροί τουτό κατά 68%. Τουτό έξηγεϊ διατι αι φάσεις α είναι καλοί άγωγοί του ηλεκτρισμού. Κατά τον αυτών τρόπον προκύπτει ότι εις τας φάσεις β και ε, εις το όριον σταθερότητος αυτών, ή πρώτη ζώνη Brillouin είναι πλήρης κατά 74%, και διά τουτό αι φάσεις αυταί είναι άκόμη καλοί άγωγοί του ηλεκτρισμού. Αλλά ή φάσις γ άποτελεί σημαντικήν εξαίρεσιν. Εις το πλέγμα της φάσεως αυτής τα πρώτα έντόνως άνακλώντα έπιπέδα έχουν δείκτας (330) και (411) και έπομένως παρουσιάζονται εις σειράς μεγάλων αριθμών (12 και 24), δηλ. εις πολλάς ταυτοχρόνως κατευθύνσεις. Ός έκ τούτου ή πρώτη ζώνη Brillouin εις τον k—χώρον έχει μεγάλον αριθμόν έδρών, ήτοι είναι σχεδόν σφαιρικό σχήματος, πληρουμένη ύπό της όριακής k—έπιφανείας κατά 88,4%. Ουτό έξηγεϊται το μέγιστον της ηλεκτρικής αντίστασεως των φάσεων γ, έν συγκρίσει προς τας άλλας φάσεις.

Έκ των έργασιών του G.-M. Schwab [6], προέκυψεν ότι μία άλλη ιδιότης, ή οποία, εξαρτάται από την συκέντρωσιν ηλεκτρονίων και τον βαθμόν κορεσμού της πρώτης ζώνης Brillouin, είναι ή μηχανική άντοχή των κραμάτων, μετρουμένη ως σκληρότης κατά Brinell, δηλ. ή πιεσις ή οποία χρειάζεται δια να γίνη μία σφαιρική έντύπωσις ώρισμένου μεγέθους επί της έπιφανείας του μετάλλου. Υπό του άνωτέρω έρευνητού παρατηρήθη ότι ή σκληρότης Brinell παρουσιάζει μίαν συστηματικήν μεταβολήν διά μέσου των φάσεων Hume - Rothery όμοίαν προς την ηλεκτρικήν αντίστασιν, έμφανιζόμενου έπίσης ένός μεγίστου εις την φάσιν γ. Ο G.-M. Schwab έδωσε την κατωτέρω έξήγησιν της εξαρτήσεως αυτής.

Ός γνωστόν ή πλαστική παραμόρφωσις των μετάλλων συνίσταται εις όλίσησιν των έπιπέδων του πλέγματος. Κατά την όλίσησιν όμως αυτήν αυξάνονται άναγκαστικώς ώρισμέναί άποστάσεις άτόμων μεταβατικώς. Αλλά μία αυξήσις άποστάσεως εις το πλέγμα σημαίνει ότι περιορίζεται ο όγκος της πρώτης ζώνης Brillouin εις τον k—χώρον, δηλαδή περιορίζονται αι έλεύθεραι στάθμαι της ζώνης. Τουτό δέν θα έχει μεγάλην σημασίαν, εάν υπάρχουν άρκεταί κεναί στάθμαι. Διά τουτό τα καθαρά μέταλλα χαλκός, άργυρος και χρυσός είναι μαλακά. Εάν όμως είναι κατελημμένα σχεδόν όλαι αι στάθμαι, όπως εις τας φάσεις γ, ο περιορισμός της ζώνης θα συναντά σημαντικήν αντίστασιν, διότι αυξάνει άποτόμως την έλευθέραν ένεργειαν του κράματος. Διά τουτό αι φάσεις αυταί παρουσιάζουν μεγάλην αντίστασιν εις την πλα-

στικὴν παραμόρφωσιν, ἥτοι ἔχουν μεγάλην σκληρότητα. Ὀλίγον κατώτερω θὰ ἀσχοληθῶμεν μὲ τὴν καταλυτικὴν δρᾶσιν τῶν κραμάτων Hume-Rothery, ἡ ὁποία παρουσιάζει ἐπίσης ἐξάρτησιν ἀπὸ τὸν βαθμὸν κορεσμοῦ τῆς πρώτης ζώνης Brillouin.

### III. Ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως καὶ ὁ παράγων συχνότητος

Ἡ ἐξάρτησις τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος  $k$ -μιάς χημικῆς ἀντιδράσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν παρέχεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Arrhenius.

$$k = k_0 \cdot e^{-q/RT} \quad \text{ἢ} \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{q}{RT} \quad (3)$$

ὅπου  $q$  εἶναι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως τῆς ἀντιδράσεως καὶ  $k_0$  ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος, ὅταν ὅλα τὰ μόρια εἶναι ἐνεργά.

Ἡ ἀνεξάρτησις τῆς θερμοκρασίας σταθερὰ  $k_0$ , γνωστὴ ὡς *παράγων συχνότητος*, εἶναι σταθερὰ δι' ἐκάστην ἀντίδρασιν· καθὼς ἀνεφέρθη ἀνωτέρω, αὕτη θὰ εἶναι ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος, ὅταν, ὅλα ἰσά μόρια εἶναι ἐνεργά, ἥτοι ὅταν ὅλα αἱ συγκρούσεις τῶν μορίων διμοριακῆς ἀντιδράσεως προκαλοῦν ἀντίδρασιν. Ἐπομένως εἰς διμοριακὰς ἀντιδράσεις ὁ παράγων συχνότητος περιέχει τὸν ἀριθμὸν τῶν συγκρούσεων τῶν ἀντιδρώντων μορίων εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου. Εἰς μονομοριακὰς ἀντιδράσεις περιέχει τὴν πιθανότητα ἀντιδράσεως τῶν ἐνεργῶν μορίων, δηλ. τὴν πιθανότητα ὅτι ἡ ἐπὶ πλέον ἐνέργεια  $q$  θὰ μεταφερθῇ δι' ἐνδομοριακῶν δονήσεων εἰς τὸν πρὸς διάσπασιν δεσμὸν καὶ ὅτι ὁ δεσμὸς αὐτὸς θὰ διασπασθῇ (βλ. [4] σελ. 10 καὶ [5] σελ. 234).

Ἡ ἐξίσωσις τοῦ Arrhenius ἐφαρμόζεται τόσον εἰς ὁμογενεῖς, ὅσον καὶ εἰς ἑτερογενεῖς ἀντιδράσεις.

Εἰς τὰς ἑτερογενεῖς καταλυομένας ἀντιδράσεις ἀερίων μηδενικῆς τάξεως, εἰς τὰς ὁποίας τὸ ὑπόστρωμα προσροφᾶται ἰσχυρῶς ὑπὸ τοῦ καταλύτου καὶ ἐπομένως ἡ καταλυτικὴ ἐπιφάνεια εἶναι πλήρως κεκορεσμένη ὑπὸ τοῦ ὑποστρώματος, ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πίεσεως ἢ συγκεντρώσεως τοῦ ὑποστρώματος καὶ παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$v = k \quad (4)$$

Ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως τῆς ἑτερογενοῦς καταλυομένης ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ καταλύτου καὶ εἶναι συνήθως μικροτέρα ἐκείνης τῆς ὁμογενοῦς μὴ καταλυομένης ἀντιδράσεως. Εἰς αὐτὴν τὴν ἐλάττωσιν τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως κυρίως ὀφείλεται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἡ αὐξήσις τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ὑπὸ τοῦ καταλύτου, καθὼς φαίνεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Arrhenius. Ὁ μηχανισμὸς τῆς ταπεινώσεως τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως ὑπὸ τοῦ καταλύτου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τῆς ἀντιδράσεως καὶ τὴν φύσιν τοῦ καταλύτου.

Ἀλλὰ καὶ ὁ παράγων συχνότητος εἰς τὰς ἑτερογενεῖς καταλυομένας ἀντιδράσεις ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ καταλύτου καὶ συμβάλλει ἐπίσης εἰς τὴν αὐξήσιν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως, ἂν καὶ εἰς πολὺ μικρότερον βαθμὸν ἀπὸ τὴν ταπεινώσιν τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως, καθὼς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3).

Ἡ σταθερὰ  $k_0$  εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸ κλάσμα τῆς ἐπιφανεῖας τοῦ καταλύτου, τὸ ὁποῖον περιέχει τὰ ἐνεργὰ διὰ τὴν κατάλυσιν τῆς δοθείσης ἀντιδράσεως κέντρα.

Αἱ δύο σταθεραὶ  $q$  καὶ  $k_0$  δὲν εἶναι ἀνεξάρτητοι ἀλλήλων. Κατὰ τοὺς Schwab καὶ Cremer (βλ. [5], σελ. 286) μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν σταθερῶν ὑφίσταται ἡ σχέσις:

$$\ln k_0 = \ln a + \frac{q}{h} \quad (5)$$

ὅπου  $a$  εἶναι μία χαρακτηριστικὴ σταθερὰ τοῦ συστήματος ὑπόστρωμα — καταλύτης, καὶ  $h$  μία σταθερὰ ἐξαρτωμένη ἀπὸ τὸν τρόπον παρασκευῆς τοῦ καταλύτου. Ἐπομένως μεταξὺ τοῦ  $\ln k_0$  ἢ τοῦ  $B$ , ὡς συνήθως ἀναφέρεται, καὶ τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως

ὑπάρχει μία γραμμικὴ ἐξάρτησις, οὕτως ὥστε μία αὐξήσις τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως ὀφειλομένη εἰς ταπεινώσιν τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως ἀντισταθμίζεται δι' ἐλαττώσεως τοῦ  $B$ , καὶ ἀντιστρόφως. Ἡ ἀνωτέρω σχέσις ἐπεβεβαιώθη εἰς πλείστας περιπτώσεις διὰ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Schwab καὶ τῶν συνεργατῶν του [7], [8], [9], [10].

### IV. Ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις τῶν κραμάτων

Ὑπὸ τοῦ G.-M. Schwab καὶ τῶν συνεργατῶν του [7], [8], [9], [10], ἐξητάσθη ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις τῶν κραμάτων εἰς τὴν ἀφυδρογόνωσιν τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος,  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ , εἰς τὴν ἀέριον φάσιν. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἐξετασθεῖσα ὑπὸ προηγουμένων ἐρευνητῶν εὐρέθη ὅτι εἶναι μηδενικῆς τάξεως μὲ ὅλα τὰ μέταλλα ὡς καταλύτας καὶ ἐπομένως ὁ συντελεστὴς θερμοκρασίας τῆς ταχύτητος αὐτῆς παρέχει τὴν πραγματικὴν θερμότητα ἐνεργοποιήσεως.

Οἱ ἀνωτέρω ἐρευνηταὶ παρετήρησαν ὅτι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς μὲ κράματα Hume-Rothery ὡς καταλύτας εἶναι συνάτησις τῆς συγκεντρώσεως ἠλεκτρονίων αὐτῶν, ἀξαναομένη μὲ τὸν βαθμὸν κορεσμοῦ τῆς πρώτης ζώνης Brillouin. Ἐντὸς τῆς περιοχῆς ὑπάρξεως μιᾶς φάσεως Hume-Rothery ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως ὑψοῦται ἀξαναομένου τοῦ διαλυομένου πολυσθενοῦς στοιχείου, ἥτοι ἀξαναομένης τῆς συγκεντρώσεως ἠλεκτρονίων τοῦ κράματος.

Αἱ φάσεις  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$  καὶ  $\eta$  ἔχουν ἓν γένει μετρίας τιμὰς τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως. Ἀλλὰ εἰς τὴν φάσιν  $\gamma$  παρουσιάζεται πάντοτε ἓν σαφὲς μέγιστον τῆς  $q$ . Παρουσιάζει δηλ. καὶ ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως μίαν μεταβολὴν διὰ μέσου τῶν φάσεων Hume-Rothery ὁμοίαν μὲ τὴν μεταβολὴν τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως καὶ τῆς σκληρότητος Brinell. Φαίνεται ἐπομένως σαφῶς ὅτι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως τῶν κραμάτων Hume-Rothery αὐξάνει μὲ τὸν βαθμὸν κορεσμοῦ τῆς πρώτης ζώνης Brillouin.

Ἐκ τῶν κινητικῶν αὐτῶν παρατηρήσεων ὁ G.-M. Schwab ἐξάγει τὸ συμπέρασμα ὅτι εἰς τὴν καταλυτικὴν ἀφυδρογόνωσιν τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος ὑπὸ μετᾶλλον ἡ ἐνεργοποίησις συνίσταται εἰς μίαν μεταφορὰν ἠλεκτρονίων σθένους ἀπὸ τὸ ὑπόστρωμα εἰς τὰς κενὰς στάθμας ἐνεργείας τῆς πρώτης ζώνης Brillouin τοῦ μεταλλικοῦ καταλύτου. Ἡτοι δυνατόν ἐστὶ φαντασθῶμεν ὅτι τὰ δύο πρωτόνια τῶν δύο ἀτόμων ὑδρογόνου, μορίου μυρμηκικοῦ ὀξέος, δύνανται μεταβατικῶς νὰ καταλάβουν παραπλεγματικὰς θέσεις πλησίον τῆς μεταλλικῆς ἐπιφανεῖας, ἐνῶ τὰ δύο ἠλεκτρόνια αὐτῶν διαλύονται εἰς τὸ «ἠλεκτρονικὸν ἀέριον» τοῦ μετάλλου, καθὼς ἀκριβῶς συμβαίνει κατὰ τὸν σχηματισμὸν στερεοῦ διαλύματος ἐναποθέσεως τοῦ ὑδρογόνου μὲ μέταλλα, ὡς καὶ κατὰ τὴν προσρόφωσιν τοῦ ὑδρογόνου ἐπὶ μετᾶλλον. Ἐπομένως ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως θὰ εἶναι τόσον μεγαλύτερα, ὅσον ὑψηλότερα εἶναι ἡ στάθμη, τὴν ὁποίαν θὰ καταλάβουν τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ ὑποστρώματος, δηλ. ὅσον περισσότερον πλήρης εἶναι ἡ πρώτη ζώνη Brillouin τοῦ μεταλλικοῦ καταλύτου.

### V. Προβλήματα δεσμοῦ εἰς κράματα

Αἱ ἀναφερθεῖσαι ἀνωτέρω ἐργασίαι τοῦ G.-M. Schwab καὶ τῶν συνεργατῶν του ἀπετέλεσαν τὴν ὥθησιν τῆς παρουσίας ἐργασίας.

Εἰς μὴ κράματα Hume-Rothery ἡ διαμεταλλικὰς ἐνώσεις μὲ χαρακτηριστὴν ἐνδιάμεσον μεταξὺ τοῦ μεταλλικοῦ ἀφ' ἐνός καὶ τοῦ ὁμοιοπολικοῦ ἢ ἑτεροπολικοῦ ἀφ' ἑτέρου μόνον (βλ. σ. 3), ἡ συγκέντρωσις τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων δὲν δύναται πλέον νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τοῦ χημικοῦ τύπου καὶ ἐπομένως δὲν δυνατόν ἐστὶ προεἰπωμεν θεωρητικῶς τὸν βαθμὸν κορεσμοῦ τῆς πρώτης ζώνης Brillouin. Ἐφ' ὅσον ὅμως ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐργασιῶν προέκυψεν ὅτι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως τῆς καταλυτικῆς ἀφυδρογόνωσης τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος ἐξαρτᾶται σαφῶς μόνον ἀπὸ τὸν βαθμὸν κορεσμοῦ τῆς πρώτης ζώνης Brillouin τοῦ μεταλλικοῦ κα-

ταλ  
ρα  
τῆς  
περ  
τῶν  
ἐξα  
δύν  
ρακ  
λικ

ἀντ  
τελι  
θερ

ἐξ  
ραμ

σεω

σιμοπ  
σιμοπ  
τῶν τ  
'Α  
ὑπόστ  
Ε τοῦ  
νεται  
λῶς λ  
τὸν σ  
νου σ  
διασπέ  
μου Z  
μὴ δια  
κνοῦν



ταλύτου, έσκέφθημεν ότι θά ήτο δυνατόν έκ του πειραματικού προσδιορισμού θερμοτήτων ένεργοποιήσεως της άνωτέρω αντίδράσεως, νά έξάγωμεν συμπεράσματα περί του βαθμού κορεσμού της πρώτης ζώνης Brillouin των χρησιμοποιούμενων ως καταλυτών κρμάτων. Τά έξαγόμενα κατ' αυτόν τόν τρόπον συμπεράσματα θά δύνανται νά χρησιμεύσουν εις τήν συζήτησιν του χαρακτήρος και του είδους των δεσμών των κρυσταλλικών δυνάμεων εις αυτά τά κράματα.

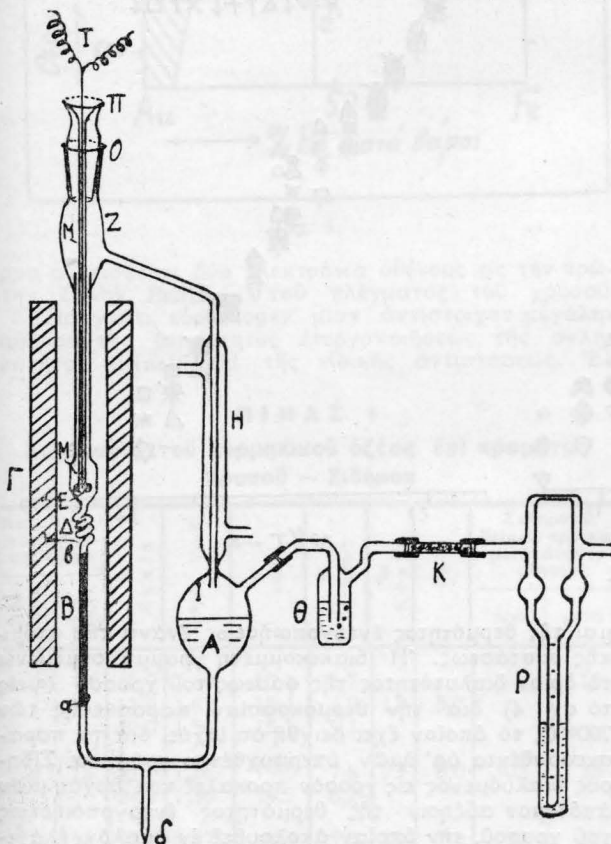
Είναί πολύ πιθανόν ότι ή μέτρησις της ήλεκτρικής αντίστασεως θά ήδύνατο νά οδηγήσθι εις όμοια αποτελέσματα, άλλα εις μη κατεργαζόμενα κράματα ή θερμότης ένεργοποιήσεως μετράται εύκολώτερον.

Εφαρμόζοντες τας άνωτέρω σκέψεις έξητάσαμεν έξ συστήματα κρμάτων, καθώς έκτίθεται εις τό πειραματικόν μέρος.

## Β' ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

### I. Πειραματική διάταξις, γενική μέθοδος

Διά τήν μέτρησιν της ταχύτητος της άφυδρογονώσεως του μυρμηκικού όξεος εις τήν άέριον φάσιν έχρη-



Σχ. 2.

σιμοποιήθη ή ύάλινος συσκευή ή έπινοηθείσα και χρησιμοποιηθείσα υπό του G.-M. Schwab και των συνεργατών του [10]. Η συσκευή αυτή παρίσταται εις τό σχ. 2.

Αφού πληρωθή τό δοχείον Α της συσκευής με τό υπόστρωμα και τοποθετηθή ό καταλύτης περί τό άκρον Ε του σωλήνος ΜΜ, ό ήλεκτρικός κλίβανος Γ θερμαίνεται βαθμιαίως. Τό υγρόν άρχίζει νά έξατμίζεται όμαλώς λόγω των τριχοειδών, τά όποια περιέχονται εις τόν σωλήνα Β. Ο άτμός δια του σπειροειδούς ύάλινου σωλήνος Δ διέρχεται υπέρνω του καταλύτου και διασπάται. Τό μίγμα της διασπάσεως δια του θαλάμου Ζ εισέρχεται εις τόν κάθετον ψυκτήρα Η, όπου οι μη διασπασθέντες άτμοί του υπόστρώματος συμπυκνούνται και επανέρχονται εις τό δοχείον Α δια του

I. Τά προϊόντα της αντίδράσεως δια της πλυντρίδος Θ και του ύαλοβάμβακος εις τό Κ εισέρχονται εις τό ροόμετρον Riesenfeld Ρ, τό όποιον παρέχει τήν ταχύτητα ροής ή ταχύτητα της αντίδράσεως.

Η θερμοκρασία του καταλύτου μετράται δια του θερμοστοιχείου Τ, τό όποιον έντός του σωλήνος ΜΜ καταλήγει εις τό άκρον Ε, περί τό όποιον είναι προσηρμοσμένος ό καταλύτης.

Όταν άρχισθι ή χημική αντίδρασις, σημειούται ή ταχύτης ροής των προϊόντων της αντίδράσεως κατά διαστήματα περίπου 5°C της αύξανόμενης θερμοκρασίας και μέχρι δεκαπλασιασμού περίπου της πρώτης μετρηθείσης ταχύτητος. Κατόπιν ή μέτρησις επαναλαμβάνεται κατά τήν πτώσιν της θερμοκρασίας, και έκτελούνται άρκετά διαδρομάι έως ότου συμπίπουν αι λαμβανόμενα καμπύλαι ταχύτητος-θερμοκρασίας κατά τήν άνοδον και κάθοδον. Δια της μεθόδου αυτής τυχαία μεταβολάι της ένεργητικότητος του καταλύτου δύνανται σαφώς νά αποχωρισθούν από τόν τελικόν και άναπαραγωγήσιμον συντελεστήν θερμοκρασίας του καταλύτου εις τήν τελικόν αύτό κατάστασιν.

Εις τό σχ. 3 δύο παραδείγματα δεικνύουν κατά πόσον αι λαμβανόμενα καμπύλαι είναι άναπαραγωγήσιμοι. Η ταχύτης της αντίδράσεως σχεδιάζεται λογαριθμικώς έναντι του αντίστροφου της άπολύτου θερμοκρασίας. Έκ των έξισώσεων (3) και (4) προκύπτει ή σχέσις.

$$\ln v = B \frac{q}{RT} \text{ ή } \log v = B_{10} - \frac{q}{2,3 RT} \quad (6)$$

Επομένως ή κλίσις της άνωτέρω λαμβανομένης καμπύλης παρέχει τήν θερμοότητα ένεργοποιήσεως q. Ο λογάριθμος του παράγοντος συχνότητος, Β, προσδιορίζεται κατόπιν έκ της σχέσεως (6).

Τό χρησιμοποιηθέν μυρμηκικόν όξύ ήτο προελεύσεως E. Merck, purum crystallabile, 98-100%.

ΟΙ περισσότεροι των καταλυτών έχρησιμοποιήθησαν υπό μορφήν κόκκων μεγέθους περίπου 1 mm και ή γεωμετρική έπιφάνεια αυτών ύπελογίσθη κατά προσέγγισιν στατιστικώς. Ο σιδήρος και ό χάλυψ, ό χαλκός και ό χρυσός έχρησιμοποιήθησαν υπό μορφήν ταινιών. Έξητάσθησαν τούλάχιστον δύο δείγματα έκάστου καταλύτου,

### II. Κράματα χρυσού - σιδήρου

Τό διάγραμμα των φάσεων του συστήματος Au-Fe, κατασκευασθέν υπό του Hansen [11], παρίσταται εις τό σχ. 4. Ο άρχικός σκοπός ήμών ήτο νά μελετήσωμεν τόν χαρακτήρα της ένώσεως AuFe<sub>3</sub>, ή όποία είναι ή μόνη άναφερομένη ένωσις μετάλλου της Ιβ ομάδος με μέταλλον της VIII ομάδος. Έν τούτοις, φωτογραφία δι' άκτίνας Χ παρασκευασμάτων της αντίστοιχου συστάσεως, τά όποια είχαν ύποστη άρκετών ώρών άναθέρμανσιν εις 700-750° C και σημαντικήν άνακρυστάλλωσιν, παρουσίαζον μόνον τας γραμμάς χρυσού κεκορεσμένου υπό σιδήρου (15% κατά βάρος Fe) και μεταλλικού σιδήρου. Συνεπώς ή ύπαρξις της ένώσεως AuFe<sub>3</sub>, τήν όποίαν παραδέχεται ό Wever κατόπιν της πρds αυτών άνακοινώσεως του L. Novack [11] πρέπει ν' άπορριφθθι.

Πάντως, ή κινητική έρευνα του συστήματος αυτού ώδήγησεν εις άλλα ένδιαφέροντα αποτελέσματα, ως πρds τό ζήτημα εάν εις τά κράματα Au - Fe, τά 4s ήλεκτρόνια του σιδήρου εισέρχονται εις τό ήλεκτρονικόν άέριον του χρυσού, ή τά 6s (και 5d) ήλεκτρόνια του χρυσού εισέρχονται εις τας κενάς 3d στάθμας των άτόμων του σιδήρου. Κατωτέρω θά συζητηθούν τά αντίστοιχα αποτελέσματα μαγνητικών παρατηρήσεων.

### ΥΛΙΚΑ

1) Χρυσός. Έχρησιμοποιήθη χρυσός, ό όποίος έκαθαρίσθη δι' έκχυλίσεως αυτού, δι' αίθέρος χλωριούχων διαλυμάτων κατά Mylius [12]. Μετρήσεις χρυσού επανελαμβάνοντο κανονικώς καθ' όλην τήν

διάρκειαν τῆς παρουσίας ἐρεύνης πρὸς ἔλεγχον τῆς συσκευῆς, καθαριότητος αὐτῆς κλπ.

2) **Σίδηρος.** Ὡς καταλύτης καὶ συστατικὸν τῶν κραμάτων ἐχρησιμοποίηθη κόνις σιδήρου, *purissimum Kahlbaum*, ἢ ὁποία ἐτάκη εἰς κλίβανον φωταερίου καὶ ὀξυγόνου κάτωθεν χλωριούχου βαρίου ἐντὸς διπλοῦ χωνευτηρίου πορσελάνης καὶ ἠνοίχθη εἰς ταινίαν.

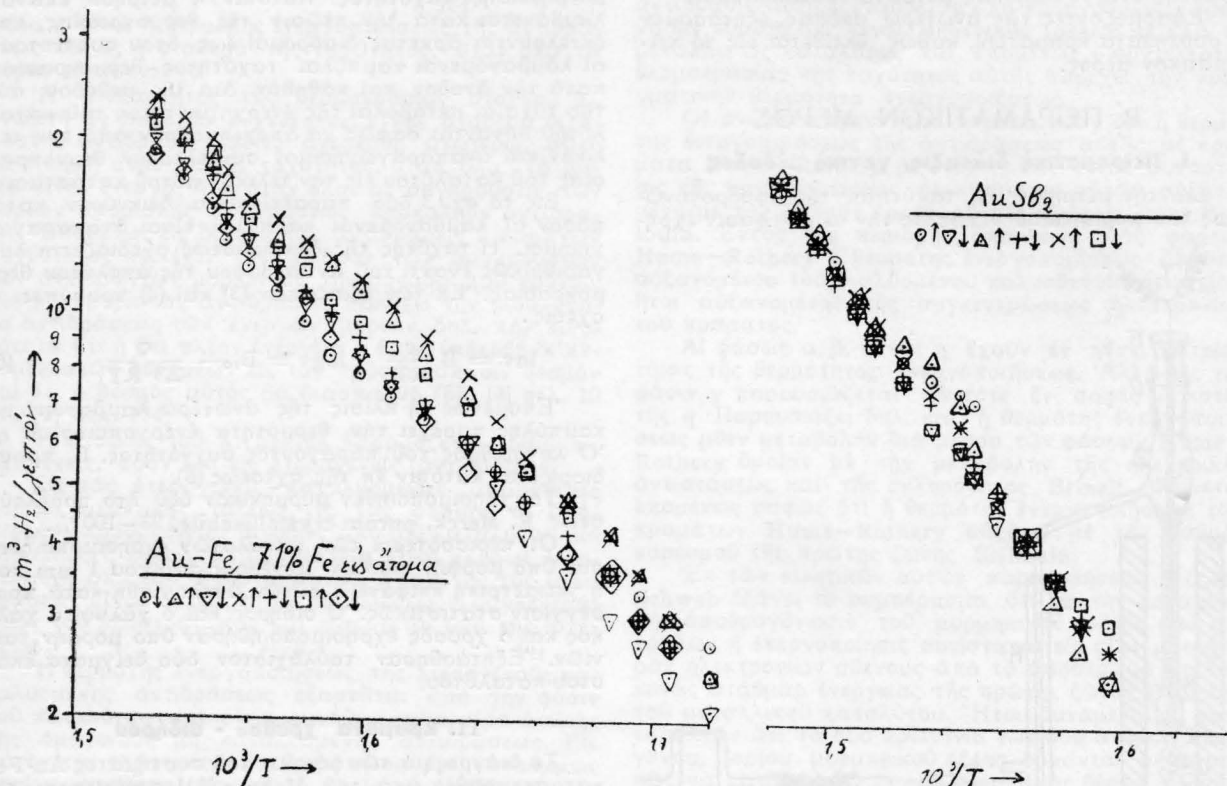
3) **Τὰ Κράματα.** Κατ' ἀρχὰς παρεσκευάσθη κράμα κατὰ τὸν ἀνωτέρω περιγραφέντα τρόπον διὰ τὸν μεταλλικὸν σίδηρον, τοῦτέστιν διὰ συντήξεως τῶν συστατικῶν αὐτοῦ κάτωθεν  $\text{NaBO}_2$ , εἰς  $1400^\circ \text{C}$  καὶ

εὐρίσκεται ἐντὸς τοῦ ἀνωτέρου τρίτου τοῦ χρησιμοποιουμένου διαστήματος ταχυτήτων),  $\Gamma$  εἶναι ἡ γεωμετρικὴ ἐπιφάνεια, καὶ  $B$  ὁ δεκαδικὸς λογάριθμος τοῦ παράγοντος συχνότητος, ἀναφερόμενος εἰς παγίαν ἐπιφάνειαν  $15 \text{ cm}^2$ . Ὁ δείκτης « $\mu$ » δηλοῖ μέσας τιμὰς.

Ὁ πίναξ περιέχει ἐπὶ πλέον τὴν σκληρότητα *Brinell Kg/mm<sup>2</sup>*, μετρηθεῖσαν μετὰ σφαῖραν διαμέτρου  $6,5 \text{ mm}$ , βάρους  $35 \text{ kg}$  καὶ εἰς ἓν λεπτόν.

ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ.

Εἰς τὸ σχ. 5, κάτω, σχεδιάζονται αἱ εὐρεθεῖσαι τι-



Σχ. 3.

τοῦ ὁποίου ἡ τελικὴ σύνθεσις ἦτο  $41\%$  κατὰ βάρους, εἰς σίδηρον. Ὁμοίως, ὡς ἄνω παρεσκευάσθη κράμα μετὰ  $14\%$  κατὰ βάρους εἰς σίδηρον ἐξ αὐτοῦ δὲ τὰ κράματα μετὰ  $8\%$  καὶ  $4\%$  εἰς σίδηρον δι' ἀραιώσεως μετὰ καθαρὸν χρυσόν. Ἡ σύστασις τῶν κραμάτων  $14\%$ ,  $8\%$  καὶ  $4\%$  ἐξηλέγχθη διὰ φωτογραφιῶν μετὰ ἀκτίνας X. Τοιοῦτοτρόπως ἐμετρήθησαν τρία σημεῖα ἐντὸς τῆς ὁμογενοῦς περιοχῆς  $\eta$ . Ἐν εἰς τὸ ἑτερογενὲς πεδῖον, καὶ  $\alpha$ -σίδηρος. Μεταξὺ ἐπαναλήψεων τὰ κράματα ἐθερμαίνοντο εἰς  $600^\circ \text{C}$  εἰς ρεῖμα ὕδρογόνου.

#### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Εὐρέθη γενικῶς ὅτι ἡ ἀντίδρασις ἐπὶ καταλυτῶν σιδήρου δὲν ὑπακούει τὸν ἀπλοῦν νόμον τοῦ Arrhenius τῆς ἐξισώσεως [3] ἀλλὰ ὅτι ὁ συντελεστὴς θερμοκρασίας ἐλαττοῦται εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας. Λεπτομερεστερά ἐρευνα, ἢ ὁποία περιγράφεται κατωτέρω (βλ. «III. Κράματα Σιδήρου—Ἀνθρακός»), ἀπεκάλυψεν ἀργότερον, ὅτι ὁ συντελεστὴς θερμοκρασίας ἄνω τῶν  $3100^\circ \text{C}$  πρέπει νὰ θεωρηθῇ ὡς ἡ ἀληθὴς τιμὴ διὰ τὸν σίδηρον.

Τὰ ἀποτελέσματα περιέχονται εἰς τὸν πίνακα 1. Ὁ ὅρος  $q$  εἶναι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως,  $10^3/T$  ( $V=10$ ) δηλοῖ τὴν θερμοκρασίαν εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ταχύτης λαμβάνει τὴν τιμὴν τῶν  $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / \text{λεπτόν}$ , (ἡ ὁποία

μαὶ τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως ἐναντι τῆς ἀτομικῆς συστάσεως. Ἡ διακεκομμένη γραμμὴ σημειώνει τὸ ὄριον διαλυτότητος τῆς φάσεως τοῦ χρυσοῦ (ἡ εἰς τὸ σχ. 4) διὰ τὴν θερμοκρασίαν παρασκευῆς τῶν  $700^\circ \text{C}$ , τὸ ὁποῖον ἔχει δειχθῆ ὅτι ἰσχύει διὰ τὰ παρασκευασθέντα ὑφ' ἡμῶν ὑπερψυχθέντα κράματα. Σίδηρος διαλυόμενος εἰς χρυσόν προκαλεῖ κατ' ἀρχὰς μίαν ἀπότομον αὐξήσιν τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως τοῦ χρυσοῦ, τὴν ὁποίαν ἀκολουθεῖ ἐν ὁμαλῶν ἐλάττιστον, ἀκόμη ἐντὸς τῆς ὁμογενοῦς περιοχῆς. Αἱ τιμαὶ τοῦ  $B$ , ὡς συνήθως (βλ. π. χ. [7] [9] [10]) ἀκολουθοῦν αὐτὴν τὴν συμπεριφορὰν, καθὼς δεικνύεται εἰς τὸ σχ. 5 μέσον. Εἰς τὸ ἀνώτερον μέρος τοῦ σχ. 5 σχεδιάζεται ἡ εἰδικὴ ἀντίστασις τῶν κραμάτων, κυρίως συμφώνως πρὸς τὰς μετρήσεις τοῦ Linde [13]. Τὸ μέγιστον παρουσιάζεται πάλιν ἐδῶ, ἀλλ' ὅχι καὶ τὸ ἐλάχιστον, λόγω τῆς ταπεινῆς ἀντιστάσεως τοῦ καθαρῶν σιδήρου. Οὕτω ἀσφαλῶς, τὸ μέγιστον συσχετίζεται μετὰ τὴν ἠλεκτρονικὴν δομὴν τῶν ἀραιῶν κραμάτων.

Ὁ E. Vogt [14] ἐμέτρησε τὸν παραμαγνητισμὸν σιδήρου διαλελυμένου εἰς χρυσόν ἕως  $7\%$  κατὰ βάρους καὶ εὐρε μίαν ἀτομικὴν ροπήν  $5,2$  μαγνητονῶν Bohr (Παραλείπων τὴν διόρθωσιν Curie-Weiss ὁ W. Klemm [15] ὑπολογίζει μίαν πραγματικὴν ροπήν  $4,4$  μαγνητο-

νῶ  
τιμ  
Αὔ

ρου  
την  
αὐξή  
ρότη

Δι

Κατὰ  
περι  
νος

κατὰ  
βάρους

0

4

8

14

41

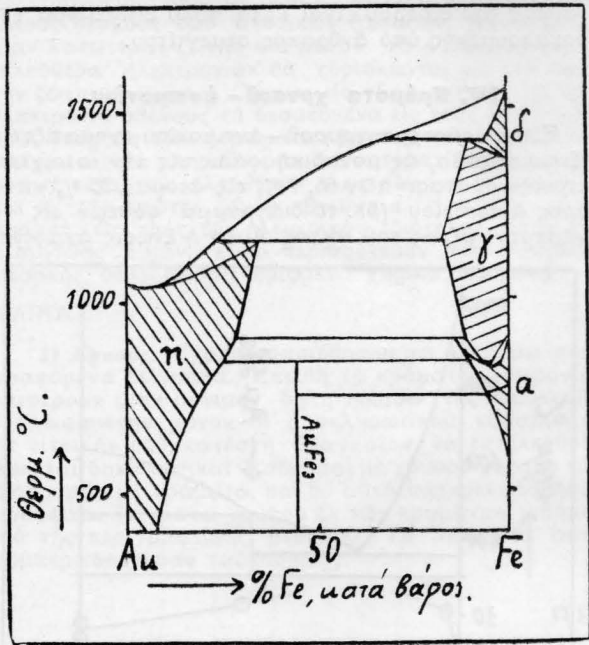
100

ἄλλο  
τὸν  
εἰς ἄ

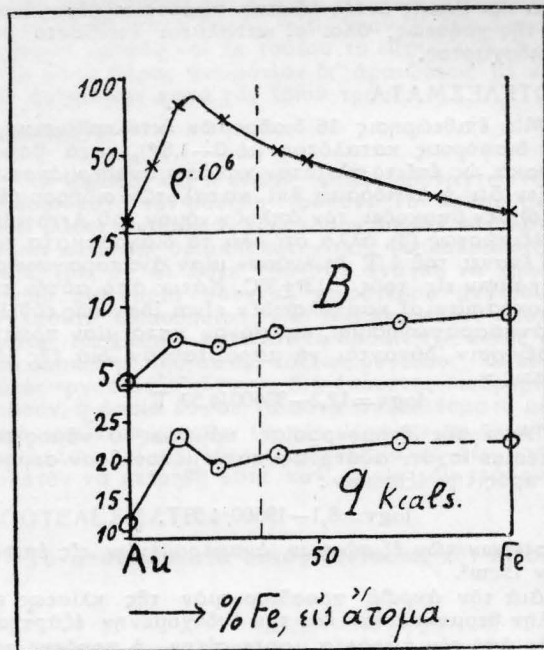


νών). Αυτή η τιμή εύρισκεται πολύ πλησίον πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ διασθενοῦς σιδήρου, Fe<sup>++</sup>, (4,9 μαγνητόνια). Αυτό σημαίνει ὅτι ἕκαστον διαλυόμενον ἄτομον σιδή-

μοῦ μᾶς μαγνητόνης Bohr κατ' ἄτομον. Οἱ ἀνωτέρω συμπεραίνουν ὅτι εἰς αὐτὸ τὸ κράμα, ἠλεκτρόνια σθένους τοῦ χρυσοῦ ἐξουδετερώνουν τὴν μαγνητικὴν ρο-



Σχ. 4.



Σχ. 5.

ρου συνεισφέρει δύο ἠλεκτρόνια σθένους εἰς τὴν πρώτην ζώνην Brillouin τοῦ πλέγματος τοῦ χρυσοῦ. Πράγματι, εύρισκομεν μίαν ἀντίστοιχον μεγάλην αὐξησὴν τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως, τῆς σκληρότητος Brinell καὶ τῆς εἰδικῆς ἀντιστάσεως. Ἐξ

πὴν τοῦ σιδήρου. Αυτό θὰ συνεπήγετο ἐλάττωσιν τῆς συγκεντρώσεως ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων· πράγματι, εἰς αὐτὴν τὴν συγκεντρώσιν σιδήρου, ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως, καθὼς καὶ ἡ ἀντίστασις, εἶναι ταπεινότεραι καὶ ἐπίσης ἡ σκληρότης τοῦ βαφέντος 24 % εἰς ἄτομα κράματα (μετὰ ἀναθέρμανσιν εἶναι διφασικόν, βλ. σχ. 4.)

Ὅτω εἰς αὐτὸ τὸ σύστημα ἡ κινητικὴ μέθοδος ἀπεκάλυψεν ἀπόκλισιν ἀπὸ τοῦς ἀπλοῦς κανόνας Hume-Rothery, ἡ ὁποία ἐπιβεβαιοῦται ὑπὸ ἠλεκτρικῶν καὶ ἐξηγεῖται διὰ μαγνητικῶν δεδομένων.

**ΠΙΝΑΞ 1**

**Διάσπασις τοῦ μωρμηκικοῦ ὀξέος ἐπὶ κραμάτων Χρυσοῦ - Σιδήρου**

κατὰ βάρος	εἰς ἄτομα	q kcal	V=10 10 %/T	F cm <sup>2</sup>	B (15cm <sup>2</sup> )	q <sub>μ</sub> kcal	B <sub>μ</sub>	Σκληρότης Brinell πρὸ καὶ μετὰ ἀναθέρμανσιν	
								πρὸ	μετὰ
0	0	12,7	1,69	15,1	5,7	12	5,2	102	33
		11,0	1,62	15,1	4,9				
		12,0	1,56	15,1	5,1				
4	13	21	1,36	19,5	7,8	23	8,0	72	67
		24,5	1,36	19,5	8,2				
8	24	19	1,575	15	7,5	19	7,5	180	120
		17,5	1,66	8,7	7,6				
		17	1,84	8,7	8,1				
41	71	21	1,55	6,2	8,5	22	9,0	103	58
		22	1,58	6,2	9,0				
		26	1,603	6,2	10,5				
		20,5	1,68	6,2	9,0				
100	100	22	1,70	12,2	9,2	22	9,4		
		23	1,71	12,2	9,6				

ἄλλοι οἱ Pan, Kaufmann καὶ Bitter [16] ἐμέτρησαν τὸν σιδηρομαγνητισμὸν ὁμογενοῦς κράματος με 37% εἰς ἄτομα Fe καὶ εὔρον μίαν ἀπόλυτον ροπήν κορε-

**III. Κράματα σιδήρου-ἄνθρακος**

Καθὼς ἀνεφέρθη ἤδη ἀνωτέρω (βλ. σελ. 3) ἡ σκληρότης Brinell τῶν κραμάτων Hume-Rothery παρουσιάζει μίαν συστηματικὴν ἐξάρτησιν ἀπὸ τὸν βαθμὸν κορεσμοῦ τῆς πρώτης ζώνης Brillouin.

Ἐσκέφθημεν ὅτι ἡ ὑπὸ τοῦ G.-M. Schwab παρεχομένη ἐξήγησις τῆς ἐξαρτήσεως αὐτῆς, θὰ ἠδύνατο νὰ ἐφαρμοσθῆ εἰς τὴν σκληρότητα τοῦ μαρτενσίτου εἰς τὸν χάλυβα. Εἰς τὸν μαρτενσίτην (βλ. σελ. 2) ἕκαστον ἄτομον ἄνθρακος, προσθέτει τέσσαρα ἠλεκτρόνια εἰς τὴν ζώνην χωρὶς νὰ αὐξάνῃ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων τοῦ πλέγματος, καὶ ἐπομένως προκύπτει μία σημαντικὴ αὐξήσις τῆς συγκεντρώσεως ἠλεκτρονίων (0,19 κατὰ μονάδα περιεχομένου ἄνθρακος % κατὰ βάρος).

Ἐὰν ἡ σκληρότης τοῦ μαρτενσίτου, συγκρινομένου με καθαρὸν ἢ ἀναθερμανθέντα σίδηρον, ὀφείλεται εἰς αὐτὴν τὴν αὐξησὴν τῆς συγκεντρώσεως ἠλεκτρονίων, πρέπει νὰ ἀναμένηται, ὅτι ἐπίσης ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως τῆς ἀφυδρογονώσεως τοῦ μωρμηκικοῦ ὀξέος με σκληρὸν χάλυβα ὡς καταλύτην θὰ εἶναι ὑψηλότερα ἐκείνης με μαλακόν, καθαρὸν ἢ ἀναθερμανθέντα σίδηρον.

**ΥΛΙΚΑ**

Ἐχρησιμοποιήθη ὁ ἀνωτέρω περιγραφόμενος τετηγμένος χημικῶς καθαρὸς σίδηρος. Τὰ κράματα ἄνθρακος παρεσκευάσθησαν διὰ θερμάνσεως ταινιῶν σιδήρου 0,03—0,04 mm ἐντὸς λουτροῦ κόνεως ξυλάνθρακος εἰς 900° C ἐπὶ 2 ὥρας. Ὁ περιεχόμενος ἄνθραξ

ατομικῶν (η εἰς τῶν παρα- Σιδηρ- μίαν ἡσεως ἐλάχι- τιμαὶ ρυθοῦν τὸ σχ. εἰδιάζε- ς συμ- μέγι- τὸ ἐλά- αθαροῦ εται με ν. ητισμὸν κ βάρος κ Bohr Klemm αγνητο-

προσδιορίσθη επί τη βάσει της αύξησεως του βάρους. Αι ταινίαί έκληρύνθησαν διά θερμάνσεως συτόν εις ατμοσφαίραν υδρογόνου εις 600° C περίπου επί πέντε λεπτά καί βαφής έντός ύδατος παρουσία ύδρογόνου. Πρό της χρήσεως, όλοι οί καταλύται έτρίβοντο διά αμυριδοχάρτου.

#### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Μία έπιθεώρησις 16 διαδρομών έκτελεσθέντων με έπίτά διαφόρους καταλύτας με 0—1,8% κατά βάρος άνθρακα, ώς επί τό πλείστον κατόπιν άναθερμάνσεως, έδειξεν ότι ή αντίδρασις έπί καταλυτών σιδήρου (βλ. σελ. 6) δέν ύπακούει τόν άπλουδν νόμον του Arrhenius της έξισώσεως (3), αλλά ότι όλα τά διαγράμματα του logν ξναντι του 1/T δεικνύουν μίαν άναπαραγωγήσιμον κάμψιν εις τούς 313°+3° C. Κάτω άπό αύτην τήν θερμοκρασίαν αι καμπύλαι δέν είναι ίδανικώς ευθείαι καί άναπαραγωγήσιμοι, καί μόνον κατά μίαν πρώτην προσέγγισιν δύνανται νά παρασταθοϋν διά της έξισώσεως :

$$\log v = 12,2 - 30600/4,57 T$$

Άνω της θερμοκρασίας κάμψεως ό νόμος του Arrhenius ίσχύει άυστηρώς κατά μέσον όρον συμφώνως πρός τήν έξίσωσιν :

$$\log v = 8,1 - 19600/4,57 T,$$

άμφοτέρων τών έξισώσεων άναφερομένων εις έπιφάνειαν 15cm<sup>2</sup>.

Διά τόν άκριβή προσδιορισμόν της κλίσεως εις ύψηλήν θερμοκρασίαν καί τήν ένδεχομένην έξάρτησιν αύτης άπό τόν παρόντα μαρτενσίτην, ή ποσότης του καταλύτου ήλατώθη, ώστε ή θερμοκρασία μεταβολής νά εύρεθής εις τό ταπεινότερον άκρον της κλίμακος θερμοκρασίας καί όλόκληρον τό διάστημα τών μετρομένων ταχυτήτων αντίδράσεως (1—30 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/λεπτόν) νά εύρίσκειται έντός της περιοχής της κλίσεως εις ύψηλήν θερμοκρασίαν. Πράγματι, δι' αύτου του τρόπου τό άναζητούμενον άποτέλεσμα άνεκαλύφθη άμέσως, καθώς δεικνύεται εις τόν πίνακα 2.

ΠΙΝΑΞ 2

Διάσπασις του μωρμηκικού όξέος επί κραμάτων Σιδήρου καί Χάλυβος

Καταλύτης	q Kcals	10 <sup>3</sup> /T (v=10)	F cm <sup>2</sup>	B (15 cm <sup>2</sup> )
Καθαρός Fe	22	1,542	2,5	9,4
3% κατά βάρος C, προσφάτως σκληρυνθείς	25	1,575	2,7	10,4
°Ο ίδιος, άναθερμάνθεις εις 300°—400° C.	21	1,591	2,7	9,1

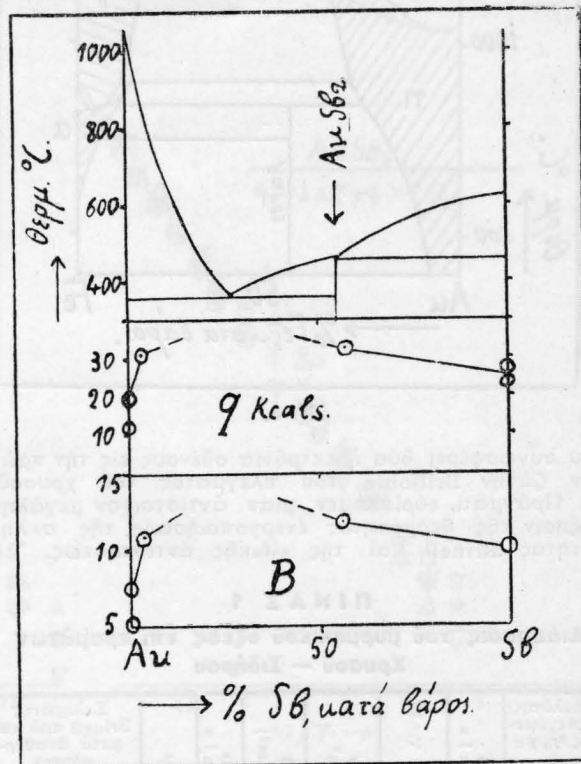
Τό άποτέλεσμα, άν καί σαφές, πιθανώς έμφανίζεται μικρόν, συγκρινόμενον με τήν πολύ γνωστήν μεγάλην διαφοράν σκληρότητος. Πάντως, πρέπει νά ληφθής ύπ' όψιν ότι πιθανώς, λόγω της άναποφεύκτου μερικης άναθερμάνσεως διαρκούσης της μετρήσεως, έφ' όσον εις τήν περιοχήν θερμοκρασιών της αντίδράσεως (280°—350° C) είναι δυνατή μία σημαντική μετατροπή μαρτενσίτου—περλίτου [17], παρατηρείται μόνον κάποια ύπολειπομένη αύξησις της θερμοτήτος ένεργοποιήσεως.

Κατά δεύτερον δε λόγον, εις τήν σκληρότητα του χάλυβος, επί πλέον της πραγματικής σκληρότητος του μαρτενσίτου, λαμβάνει μέρος ό παράγων δομής τών κόκκων. Ούτω, καθίσταται δυνατόν νά άποδόσωμεν μέρος τουλάχιστον της σκληρότητος του μαρτενσίτου

εις τήν αύξησιν της συγκεντρώσεως ηλεκτρονίων. Είναι έξ ίσου πολύ γνωστόν ότι ή ύπό διαλελυμένου άνθρακος προκαλουμένη αύξησις της ηλεκτρικής αντίστασεως του σιδήρου είναι κατά πολύ ύψηλοτέρα της προκαλουμένης ύπό άνθρακος σεμεντίτου.

#### IV. Κράματα χρυσοϋ - άντιμονίου

Εις τό σύστημα χρυσοϋ—άντιμονίου σχηματίζεται ή ένωσις AuSb<sub>2</sub> ως μοναδική φάσις εις τήν στοιχειομετρικήν σύστασιν τών 66,7% εις άτομα=55% κατά βάρος άντιμονίου (βλ. τό διάγραμμα φάσεων εις τό άνωτερον μέρος του σχ. 6). Αύτη ή ένωσις άναφέρε-



Σχ. 6.

ται ότι έχει τό έδροκεντρωμένο κυβικόν πλέγμα του σιδηροπυρίτου FeS<sub>2</sub> με άκμήν κύβου 6,63 Å [18]. Εύρομεν αυτό έπιβεβαιούμενον διά τό ήμέτερον παρασκεύασμα τών 56% κατά βάρος Sb. Αυτό συμφωνεί με τόν πολύ γνωστόν κανόνα ότι εις συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων 3,67 σχηματίζονται άλατοειδείς δομαί. Τά άτομα άντιμονίου εις αύτην τήν ένωσιν πρέπει νά θεωρηθοϋν ως ύπάρχοντα κυρίως ως άρνητικά ίόντα ή τό πολύ οϋδέτερα άτομα, συνδεδεμένα κατά ζεύγη διά όμοιοπολικών δυνάμεων. Ο όμοιοπολικός δεσμός θά καταναλίσκη μερικά τών πέντε ηλεκτρονίων σθένους του άντιμονίου, ούτως ώστε ή πραγματική συγκέντρωσις τών «έλευθέρων ηλεκτρονίων» ταπεινούται σημαντικώς. Τό πρός άπάντησιν ζήτημα είναι, εάν τά ύπολειπόμενα έλεύθερα ηλεκτρόνια πληροϋν πλείστας τών έπιτρεπομένων σταθμών του πλέγματος, ή αφήνουν άρκετάς στάθμας κενάς.

Βάσιν τών άνωτέρω συλλογισμών άποτελεί ή ιδέα ότι δυνάμεθα άντι νά θεωροϋμεν όλα τά ηλεκτρόνια σθένους ένός στοιχείου ή μιās ένώσεως, ως ή AuSb<sub>2</sub>, ότι εύρίσκονται εις τήν πρώτην ζώνην Brillouin, ως συνήθως, νά θεωρήσωμεν ότι τά ηλεκτρόνια τά άπησχολημένα εις όμοιοπολικούς δεσμούς πληροϋν μίαν

κατωτέ  
θερα ή  
Brillouin  
ηλεκτρό  
λικούς  
μίας κο  
«έλεύθε  
την ζών  
ηλεκτρό  
κούς δε  
πλέγμα  
νον τό  
ται εις  
έπαρκή  
ή συνή  
έπαρκή

ΥΛΙΚΑ

1)  
γραφοί  
έπιφάν  
έξελειφ  
με νιτρ  
άρκετα  
διαδρο  
πρόσφ  
διά της  
συμπερ

Κα  
περιεχ

Κατά  
βάρος

0

Ίχνη  
>  
>  
>

3

25

56

100

ΣΥΖΗ

ΕΙ  
τω) κα  
τών κ  
μενον,  
άναφε  
συσκει  
εις τη  
σοϋ, κ  
γδοι



κατωτέραν ζώνην και μόνον τὰ υπολοιπόμενα «ἐλεύθερα ηλεκτρόνια» εὐρίσκονται εἰς τὴν πρώτην ζώνην Brillouin. Οὕτω, εἰς τὸ στοιχεῖον σελήνιον τὰ δύο ἠλεκτρόνια σθένους τὰ δεσμευμένα εἰς τοὺς ὁμοιοπολικούς δεσμούς τῶν ἀτομικῶν ἀλύσεων, θὰ πληροῦν μίαν κατωτέραν ζώνην και μόνον τὰ 4 υπολοιπόμενα «ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια» θὰ εὐρίσκονται εἰς τὴν πρώτην ζώνην Brillouin. Ὅμοίως εἰς τὸν γραφίτην τὰ τρία ἠλεκτρόνια σθένους τὰ δεσμευμένα εἰς τοὺς ὁμοιοπολικούς δεσμούς τῶν στρωμάτων βάσεως τοῦ ἑξαγωνικοῦ πλέγματος θὰ πληροῦν μίαν κατωτέραν ζώνην και μόνον τὸ τέταρτον «ἐλεύθερον ἠλεκτρόνιον» θὰ εὐρίσκειται εἰς τὴν πρώτην ζώνην Brillouin. Ἡ εἰκὼν αὐτῆ, ἐπαρκῆς ὡς πρὸς τὰς ἠλεκτρικὰς ιδιότητες, ὅσον και ἡ συνήθης εἰκὼν, εἶναι περισσότερο τῆς συνήθους ἐπαρκῆς, ὅσον ἀφορᾷ ὠρισμένα χημικὰ δεδομένα.

#### ΥΛΙΚΑ

1) *Χρυσός.* Ἐχρησιμοποίηθησαν τὰ ἀνωτέρω περιγραφόμενα δείγματα. Ἐπειδὴ τὰ κράματα ἀντιμονίου ἐπιφέρουν μίαν μόνιμον δηλητηρίασιν τῆς συσκευῆς, ἐξαλειφόμενη μόνον δι' ὀλοκληρωτικὸν καθαρισμόν με νιτρικὸν ὀξύ, κατέστη ἀναγκαῖον νὰ ἐκτελεσθοῦν ἀρκεταὶ δοκιμαστικαὶ διαδρομαὶ με χρυσὸν μεταξὺ τῶν διαδρομῶν με κράματα, και δι' αὐτὸ παρεσκευάσθησαν πρόσφατα δείγματα χρυσοῦ ἐκ τῶν κραμάτων σιδήρου διὰ τῆς περιγραφείσης μεθόδου. Τὰ δείγματα αὐτὰ συμπεριφέρθησαν ταύτοσήμως.

2) *Ἀντιμόνιον.* Kahlbaum «pro analysi».

3) *Τὰ κράματα.* Ἡ ἔνωσις AuSb<sub>2</sub> παρεσκευάσθη διὰ συντήξεως τῶν συστατικῶν ὑπὸ NaPO<sub>3</sub> εἰς χωνευτήριον πορσελάνης ἐπὶ λύχνου Bunsen, ἀπὸ αὐτὴν ἔν κρᾶμα με 3% κατὰ βάρος ἀντιμόνιον δι' ἀραιώσεως με καθαρὸν χρυσὸν και ἐκ τούτου τὸ εὐτηκτον κρᾶμα με 25% κατὰ βάρος ἀντιμόνιον δι' ἀραιώσεως με καθαρὸν ἀντιμόνιον κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον.

#### ΜΕΘΟΔΟΣ

Ὁ χρυσός και ἡ ἔνωσις AuSb<sub>2</sub> ἠδύνατο νὰ μετρηθοῦν κατὰ τὸν συνήθη τρόπον. Τὸ κρᾶμα με 3% κατὰ βάρος ἀντιμόνιον εἶχε τόσον μικρὰν καταλυτικὴν δράσιν κάτω τῆς ὀριακῆς εὐτηκτικῆς θερμοκρασίας τῶν 360° C (βλ. σχ. 6), ὥστε παρέστη ἀνάγκη νὰ χρησιμοποιηθῆ μία ὁμοία συσκευὴ μικροτέρου μεγέθους με 17πλάσιαν εὐαισθησίαν. Ἐκ τοῦ ληφθέντος ἀποτελέσματος ἀφηρέθη ἡ καταλυτικὴ δράσις τῆς κενῆς ὑαλίνου συσκευῆς τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους. Ὁ τρόπος αὐτὸς ἐργασίας ἐξηλέγχθη διὰ ἐπομένης διαδρομῆς με χρυσόν, ἡ ὁποία ἔδωσε τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα με δηλητηριασθέντα χρυσόν εἰς τὴν μεγάλην συσκευήν. Ἡ ἀντίδρασις ἐπὶ τοῦ εὐτηκτικοῦ κράματος δὲν κατέστη δυνατόν νὰ μετρηθῆ οὔτε κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον.

#### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τὰ ἀποτελέσματα συνοψίζονται εἰς τὸν πίνακα 3

### ΠΙΝΑΞ 3

Διάσπασις τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος ἐπὶ κραμάτων Χρυσοῦ — Ἀντιμονίου

Καταλύτης, περιεχόμενον Sb%		Κατάστασις	q Kcals	10 <sup>3</sup> /T (ν=10)	F cm <sup>2</sup>	B (15cm <sup>2</sup> )	Συσκευὴ	q <sub>μ</sub>	B <sub>μ</sub>	Σκληρότης Brinell πρὸ και μετὰ ἀναθέρμανσιν	
Κατὰ βάρος	Εἰς ἄτομα									πρὸ	μετὰ
0	0	καθαρός	11	1,462	15,1	4,52	μεγάλη	11,1	4,7	—	15
		»	11	1,594	16,6	4,79	»				
		»	10	1,676	16,6	4,63	»				
		»	12,5	1,376	16,6	4,73	»				
ἴχνη	ἴχνη	δηλητηριασμένος	22	—	15,1	7,14	μικρὰ	20	7,25	—	—
»	»	»	19	1,476	15,1	7,14	μεγάλη				
»	»	»	23	1,475	16,6	8,39	»				
»	»	»	17	1,432	15,1	6,33	»				
3	4,8	—	31	(1,450) προέκτασις	21	10,84	μικρὰ	31	10,8	80	19
25	35	εὐτηκτον	μὴ μετρητὸν		7	—	μικρὰ	—	—	139	104
56	67,4	AuSb <sub>2</sub>	32	1,512	12,2	11,67	μεγάλη	32	11,7	εὐθραυστον	
			32	1,515	12,2	11,69	»				
100	100	παρ. [7] » [9]	23,7 27			— ~10	μεγάλη »	25	~10	~60 (Βιβλιογρ.)	

#### ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ

Εἰς τὸ σχ. 6 σχεδιάζεται ἡ ἐξάρτησις τοῦ B (κάτω) και τοῦ q (μέσον) ἀπὸ τὴν κατὰ βάρος σύστασιν τῶν κραμάτων. Διὰ τὸν καθαρὸν χρυσόν, ὡς ἦτο ἐπόμενον, τὰ ἀποτελέσματα συμπίπτουν με τὰ ἀνωτέρω ἀναφερθέντα. Καθαρός χρυσός, εἰσαγόμενος εἰς τὴν συσκευὴν ἀμέσως κατόπιν ἐνὸς κράματος ἀντιμονίου, εἰς τὴν ἀρχὴν δίδει τὰ δεδομένα τοῦ καθαροῦ χρυσοῦ, και κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς διαδρομῆς (5-6 ἄνοδοι και κάθοδοι) αὐ καμπύλαι ταπεινοῦνται βαθμη-

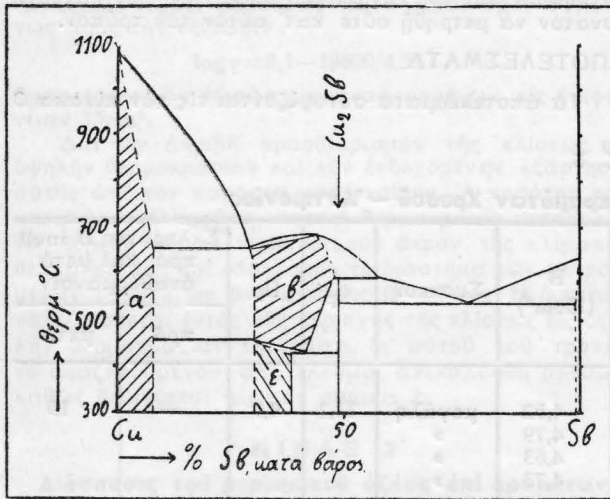
δὸν εἰς μίαν τελικὴν σειρὰν τιμῶν, κάπως ἀναπαραγωγίμων. Δείγματα χρυσοῦ εἰς αὐτὴν τὴν δηλητηριασμένην κατάστασιν ἑθεωρήθησαν και συνωψίσθησαν ὡς κρᾶμα με ἴχνη ἀντιμονίου. Ἡ ἐπιδεικνυμένη ὑπὸ τούτων ἀξίησις τῆς θερμότητος ἐνεργοποιήσεως εἶναι σημαντικὴ και συγκρίσιμος με τὴν παραγομένην ὑπὸ ἴχνων μολύβδου [7], [9]. Εἰς τὰ 3% κατὰ βάρος Sb φθάνει τὰς 31 Kcals, τὴν ὑψηλοτέραν ἀναφερθεῖσαν ποτὲ τιμὴν διὰ ὁμογενές κρᾶμα. (Εἰς τὴν βιβλιογραφίαν [11] δὲν ἀναφέρεται σημαντικὴ διαλυτότης ἀντιμονίου εἰς χρυσόν. Ἐπομένως, τὸ κρᾶμα,

αυτό πιθανώς να είναι ήδη ετερογενές. Πάντως, έφ' όσον η ένωση  $AuSb_2$  έχει 32 Kcals, ή πολύ πλησίον εύρισκομένη τιμή του κράματος 3% πρέπει να είναι σχεδόν ή τιμή των κεκορεσμένων κρυστάλλων χρυσού). Η σκληρότης συμφωνεί ποιοτικώς με τας θερμοτήτας ενεργοποιήσεως.

Τό ένδιαφέρον σημείον είναι ότι η ένωση  $AuSb_2$  δέν διαφέρει από την κεκορεσμένη φάσιν α. Ούτω, συμπεριφέρεται ως β— ή ε— φάσις μάλλον παρά ως γ— φάσις, και αυτό σημαίνει ότι εις την πρώτην ζώνην Brillouin αυτής άρκετά στάθμαι ενεργείας μένουν ελεύθεραι. (Αυτή ή πληροφορία προχωρεί περισσότερο τών μέχρι τουδε γνωστών ένδειξεων διά την δομήν αυτήν).

**V. ΚΡΑΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΥ—ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ**

Τό σύστημα αυτό (βλ. τό διάγραμμα φάσεων εις τό σχ. 7) εις την περιοχήν θερμοκρασιών της καταλύσεως, επί πλέον τών φάσεων α και ε, σχηματίζει ένα νέον τύπον διαμεταλλικής ένώσεως της συστάσεως  $Cu_2Sb$ . Η δομή αυτής, συμφώνως προς τούς Westgren, Hägg και Erikson [19], και Howells και Morris—Jones [20] είναι ή αυτή ή με την της  $Fe_2As$ ,



Σχ. 7

προσδιορισθείσης υπό του Hägg [21]. Είναι τετραγωνική με  $a=3,99\text{\AA}$ , και  $c/a=1,55$ . Η δομή αυτή δύναται να παρασταθ ή διά στρωμάτων ατόμων Cu, χωρισμένων διά κυματοειδών διπλών στρωμάτων ισοατομικής συστάσεως. Έκαστον άτομον έχει τρείς γείτονας Cu εις σχεδόν ίσας άποστάσεις, αλλά δέν έχει γείτονας Sb εις την πρώτην σφαιράν. Ούτω, δέν είναι δυνατός όμοιοπολικός δεσμός μεταξύ ατόμων Sb— έπομένως, εάν ή πραγματική συγκέντρωσις ήλεκτρονίων της φάσεως ταύτης εύρίσκεται ότι είναι σχετικώς ταπεινή, αυτό θα σημαίν η ότι τό αντιμόνιον δέν συνεισφέρει τά 5s και 5p ήλεκτρόνια αυτού εις την πρώτην ζώνην Brillouin, αλλά είναι ουδέτερον ή ακόμη καταναλσκει 4s ήλεκτρόνια του χαλκού, δρών ως αρνητικόν ιόν (βλ. σελ. 8).

Έξητάσαμεν κράμα με 46% κατά βάρος Sb, του όποιου ή φωτογραφία δι' ακτίνων X παρουσίαζε τας γραμμάς της  $Cu_2Sb$ .

Πρός σύγκρισιν έξητάσθη κράμα με 34% κατά βάρος Sb, τό όποιον άντιστοιχεί εις την φάσιν ε. Αί φωτογραφίαι δι' ακτίνων X έδειξαν ότι ή φάσις β, κατά πρώτον σχηματιζομένη εκ του τήγματος, μετατρέπεται εύκόλως εις την ε χωρίς υπέρψυξιν. Τό κράμα με 5% κατά βάρος Sb έχει ελαφρώς διεσταλμένον πλέγμα Cu, έμφανιζομένων και μερικών γραμμών υπερίπλεγματος.

**ΥΛΙΚΑ**

1) *Αντιμόνιον*. Παρεσκευάσθη δι' άναγωγής «pro

analysis»  $Sb_2O_5$  διά ξυλάνθρακος υπό  $CaCl_2+NaCl$ .

2) *Χαλκός*. Έχρησιμοποίηθη τεχνικόν σύρμα ως συστατικόν δι' όλα τά κράματα. Έτάκη και ήνοιχθη εις ταινίαν.

3) *Τά κράματα*. Τά συστατικά συνετάκησαν εις χωνευτήριο υπό εύθηκτικόν μίγμα  $NaCl-CaCl_2$ . Η φάσις α ήδύνατο να άνοιχθ ή εις πλακίδια, ένω τά υπόλοιπα κράματα έθραύοντο εις κόκκους.

**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

Τά άποτελέσματα δίδονται εις τόν πίνακα 4.

**ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ.**

Αί λαμβανόμεναι τιμαί δέν είναι έπαρκώς άναπαραγωγήσιμοι, ειδικώς διά την φάσιν α, αλλά άντιλαμβάνεται κανείς ότι αι διδόμεναι μέσαι τιμαί δέν είναι πολύ μακράν τών όρθών. Διά σύρμα χαλκού έχει εύρεθ ή μία τιμή 18 Kcals, εις καλήν συμφωνίαν με περαιτέρω μετρήσεις περιγραφόμενας κατωτέρω.

**ΠΙΝΑΞ 4**

**Διάσπασις του μυρμηκικού όξεος επί κραμάτων Χαλκού— Αντιμόνιου**

Κατά βάρος	Εις άτομα	Φάσις	q Kcals	$10^8/\tau$ ( $v=10$ )	F $cm^2$	B ( $15 cm^2$ )	qμ	Bμ	Σκληρότης B. Inell πρό και μετά άναθέρμανσιν	
									πρό	μετά
0	0	Cu	18	1,493	15	6,89	18	6,9	—	35
5,1	2,7	α	17,5	1,498	20	6,62	21,5	8,0	94	67
		»	26	1,500	16	9,52				
		»	21	1,498	16	7,86				
34	21	ε	22	1,395	13,2	7,78	21,5	7,6	—	300
		»	21	1,423	18,9	7,44				
46	21	$Cu_2Sb$	20	1,368	17	6,90	22	7,8	—	157
		»	23,5	1,404	12,4	8,31				
		»	23,5	1,448	12,4	8,54				
		»	20,5	1,388	13,2	7,29				
100	100	Sb					25	~10	—	~60

Η αύξησις της θερμοτήτος ενεργοποιήσεως έντός της όμογενοϋς φάσεως ε είναι έκπληκτικώς μικρά και τό αυτό συμβαίνει εις την φάσιν ε. Περίπου τό ίδιον έχει εύρεθ ή εις τό σύστημα  $Cu-Sn$  [9]. Άλλά είναι αξιοσημείωτον ότι ή ένωση  $Cu_2Sb$  δέν δεικνύει καμμίαν άνύψωσιν της θερμοτήτος ενεργοποιήσεως συγκρίσασιν με εκείνην π.χ. της φάσεως γ του συστήματος  $Cu-Sn$  ( $Dq=9$  Kcals). Αυτό έπιβεβαιώνει την ύπόθεσιν ότι τό αντιμόνιον εις αυτήν την ένωσιν εύρίσκειται ως άνιον ή ουδέτερον συστατικόν. Η σκληρότης της ένώσεως, ακόμη ταπεινότερα εκείνης της φάσεως ε, είναι μία άλλη ένδειξις ύπέρ της ύποθέσεως ταύτης.

**VI. ΚΡΑΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΥ—ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ**

Ο χαλκός και τό μαγνήσιον (βλ. τό διάγραμμα φάσεων σχ. 8, άριστερά τεταγμένη) σχηματίζουν, επί πλέον της φάσεως α, δύο διαμεταλλικές ένώσεις, την  $Cu_2Mg$  με 16% κατά βάρος Mg και την  $CuMg_2$  με 43,3% κατά βάρος Mg [11], [22], [23], [24]. Η δομή της πρώτης είναι πλήρως γνωστή. Είναι έν κυβικόν έδροκεντρωμένον πλέγμα ατόμων Mg, εις τό όποιον τέσσαρες από τούς όκτώ μικρούς κύβους του στοιχειώδους έδροκεντρωμένου κύβου είναι χωροκεντρωμένοι με Mg, και οι άλλοι τέσσαρες περιέχουν τετράεδρα 4 ατόμων Cu. Η άλλη ένωση είναι ρομβική ή όρθοεξαγωνική, αλλά αι άτομικαί παράμετροι είναι

Θερμ. C.

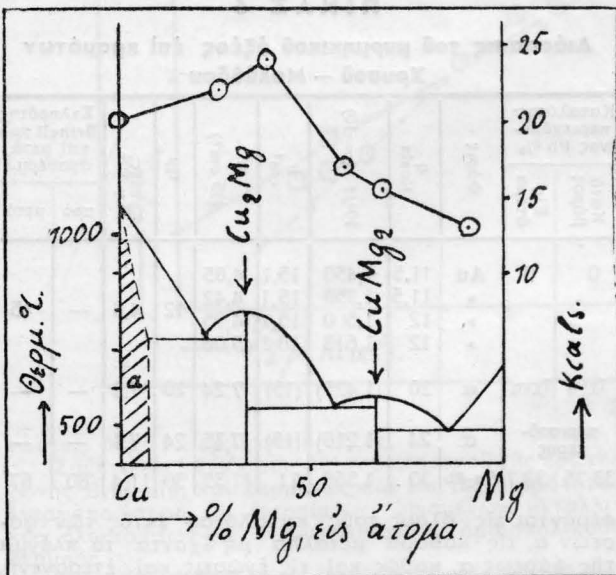
νέαι σελι τό δ ρουιν διαλ τακτ ρισσ με τ σεωσ του και χρεα πρώ προκ σεωσ δομή ΥΛΙΚ 1

2 άντιδ Mg. κνυε ρήθη σις α και έ ή θερ τας 1 αι άν σχημ τική έ δυνα



άγνωστοι. Είς τὰ αντίστοιχα ἡμέτερα παρασκευάσματα εὐρομεν δι' ἀκτίνων X ἀμφοτέρας τὰς δομὰς. Μεταξύ Cu καὶ Mg οὔτε πολικός, οὔτε ὁμοιοπολικός δεσμός εἶναι πιθανός καὶ ἐπομένως αἱ ἐνώσεις αὐτῶν πρέπει νὰ θεωρηθῶν ὡς πραγματικά μέταλλα. Αὐτὴ ἡ ἀποψις ἐνισχύεται πολὺ ἀπὸ τὴν σχεδὸν ἀκριβῆ προσθετικὴν τῆς κυβικῆς ρίζης τῶν μοριακῶν ὄγκων εἰς ἀμφοτέρας τὰς ἐνώσεις (κανὼν τοῦ Vegard). Ἐπίσης, αἱ ἀποστάσεις Cu - Cu, Mg - Mg καὶ Cu - Mg εἰς τὴν  $Cu_2Mg$  εἶναι σχεδὸν ἴσαι πρὸς τὰ ἀθροίσματα τῶν ἀκτίνων τῶν οὐδετέρων ἀτόμων, λαμβανομένων ἀπὸ τὰ πυκνῶς συγκεκροτημένα πλέγματα τῶν στοιχειακῶν μετάλλων.

Ἐπὶ τὰς συνθήκας αὐτὰς τὸ κράμα  $Cu_2Mg$  ἔπρεπε νὰ εἶναι μία κεκορεσμένη φάσις α, καὶ τὸ  $CuMg_2$  μία φάσις ε. Πράγματι ἡ φάσις α περατοῦται εἰς τὴν ταπεινὴν συγκέντρωσιν τῶν 7,5 % εἰς ἄτομα Mg, καὶ ἀντὶ τῶν ἀναμενομένων φάσεων σχηματίζονται δύο



Σχ. 8

νέαι δομαὶ ἐντὸς πολὺ στενῶν περιοχῶν συγκεντρώσεως (τὸ πολὺ  $\pm 2\%$  κατὰ βάρος). Αὐτὸ ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι αἱ ἀτομικαὶ ἀκτίνες τῶν δύο μετάλλων διαφέρουν μεταξύ τῶν περίπου κατὰ 20 % τῆς ἀκτίνος τοῦ διαλύτου (Cu) καὶ ἐπομένως (βλ. σελ. 3) αὐτὰ τὰ τακτοποιημένα πλέγματα ἢ ὑπερπλέγματα εἶναι περισσότερο σταθερὰ ἀπὸ τὰ πλέγματα Hume-Rothery μὲ τυχαίαν κατανομήν. Οὕτω, ἡ περιοχὴ συγκεντρώσεως σταθερότητος τῶν φάσεων αὐτῶν ὀρίζεται ὑπὸ τοῦ λόγου τῶν ἀτομικῶν ἀκτίνων. Ἄλλὰ αἱ ἠλεκτρικαὶ καὶ καταλυτικαὶ ἰδιότητες αὐτῶν ἐξαρτῶνται ὑποχρεωτικῶς μᾶλλον ἀπὸ τὸν βαθμὸν κορεσμοῦ τῆς πρώτης ζώνης Brillouin, καὶ δι' αὐτὸ νέα δεδομένα προκύπτοντα ἀπὸ μετρήσεις θερμοτήτων ἐνεργοποιήσεως καθίστανται χρήσιμα, ὡς πρὸς τὴν ἠλεκτρονικὴν δομὴν τῶν φάσεων αὐτῶν.

#### ΥΛΙΚΑ

1) **Χαλκός**, ὁ χρησιμοποιηθεὶς εἰς τὸ προηγούμενον σύστημα.

2) **Μαγνήσιον**. Ἐξητάσθησαν τορνεύματα διὰ τὴν ἀντίδρασιν Grignard καὶ ταινία 2,35 mm Kahlbaum Mg. Ἡ τριβεῖσα διὰ σφυριδοχάρτου ταινία δὲν ἐδείκνυε καταλυτικὴν δρᾶσιν, ἐνῶ μὲ τορνεύματα παρατηρήθη μία ἐλαφρὰ ἀντίδρασις. Ὑπετέθη ὅτι ἡ ἀντίδρασις αὐτὴ ὀφείλετο εἰς ἐπιφανειακὸν στρώμα ὀξειδίου, καὶ ἐξητάσθησαν συγκριτικῶς δισκία MgO. Πράγματι, ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως ἦτο ἡ αὐτὴ εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις, καὶ εὐρέθῃ περαιτέρω ὅτι ἀμφοτέραι αἱ ἀντιδράσεις εἶναι σχεδὸν 100 % ἀφυδρογονώσεις, σχηματιζομένου τὸ πολὺ 10 % CO. Οὕτω, ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις τοῦ μεταλλικοῦ μαγνησίου δὲν κατέστη δυνατόν νὰ μετρηθῇ εἰς ἡμέτερα πειράματα.

3) **Τὰ κράματα**. Ἡ παρασκευὴ τῶν κραμάτων τοῦ μαγνησίου ἦτο πολὺ δύσκολος λόγω τῆς εὐκόλου ὀξειδώσεως καὶ τοῦ ταπεινοῦ εἰδικοῦ βάρους αὐτῶν. Τελικῶς, ἐτήκετο μεγάλη περίσσεια Mg ἐντὸς προστατευτικοῦ μίγματος NaCl-CaCl<sub>2</sub> καὶ διελύετο σύρμα Cu ἐντὸς τῶν σταγόνων Mg, αἱ ὁποῖαι τελικῶς συνηνοῦντο εἰς βασιλικόν εἰς τὸν πυθμένα τοῦ χωνευτηρίου. Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς συστάσεως τῶν βασιλικῶν ἐμετράτο τὸ εἰδικὸν βᾶρος καὶ ὑπελογίζετο ἡ σύστασις αὐτῶν ἐκ τοῦ διαγράμματος εἰδικοῦ βάρους-συστάσεως, σχεδιαζομένου διὰ συνδέσεως τῶν ἐκ τῶν ἀκτίνων X προκύπτόντων εἰδικῶν βαρῶν τῶν Cu,  $Cu_2Mg$ ,  $CuMg_2$  καὶ Mg ἀντιστοιχῶς.

Μετρήσεις σκληρότητος ἦσαν ἀδύνατοι ὅλα τὰ κράματα εἶναι πολὺ σκληρὰ, ἀλλὰ εὐθραυστα.

#### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν καταλυτικῶν μετρήσεων δίδονται εἰς τὸν πίνακα 5.

(Ἡ συσκευὴ ἐξηλέγχετο κατ' ἐπανάληψιν μὲ χρυσόν)

#### ΠΙΝΑΞ 5

#### Διάσπασις τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος ἐπὶ κραμάτων Χαλκοῦ — Μαγνησίου

Κατὰ βάρος	Καταλύτης περιεχόμενον Mg %	Φάσις	q Kcals	10 <sup>3</sup> /T (v=10)	F cm <sup>2</sup>	B (15 cm <sup>2</sup> )	q <sub>μ</sub>	B <sub>μ</sub>
0	0	Cu	19	1,560	17,2	7,43		
		»	21	1,522	15,5	7,99	20	7,7
12	26	α+Cu <sub>2</sub> Mg	23,2	1,651	10,3	9,55		
		»	21,5	1,642	9,6	8,92	22	9,2
20	39,5	Cu <sub>2</sub> Mg	25	1,578	8,0	9,92		
		»	23	1,619	6,1	9,54	24	9,7
35	58,5	Cu <sub>2</sub> Mg+CuMg <sub>2</sub>	16	1,450	7,2	6,40		
		»	18	1,462	6,9	7,10	17	6,8
45	68,2	Cu <sub>2</sub> Mg	14,5	1,446	9,7	5,78		
		»	17,5	1,490	10,3	6,87	15,5	6,2
		»	15,5	1,422	9,7	6,02		
78,5	90,0	Cu <sub>2</sub> Mg+Mg	12,5	1,292	6,5	4,80		
		»	14	1,334	10,6	5,24	13	5,0
100	100	Mg+MgO	26	1,492	5,0	9,98		
(Grignard)		»	24	1,442	6,0	9,08	25	9,7
MgO	MgO	MgO	26	1,568	9,4	10,13		
		»	25	1,503	9,4	9,43		

#### ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ

Εἰς τὸ σχ. 8 (δεξιὰ τεταγμένη, ἄνω καμπύλη) σχεδιάζονται αἱ θερμότητες ἐνεργοποιήσεως ὡς συνάρτησις τῆς ἀτομικῆς συστάσεως τῶν κραμάτων. Ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως τῆς ἐνώσεως  $Cu_2Mg$  εἶναι σημαντικῶς ὑψηλότερα ἐκείνης τοῦ χαλκοῦ καὶ τὸ εὐτηκτικὸν μείγμα ἀμφοτέρων δεικνύει μίαν ἐνδιάμεσον τιμήν. Αὐτὸ εἶναι συνεπὲς πρὸς τὴν ἐκφρασθεῖσαν ἀνωτέρω ἀποψιν, ὅτι ἡ ἐνωσις  $Cu_2Mg$  εἶναι πραγματικὸν μέταλλον. Ὡς ἔχουσα κυβικὸν ἐδροκεντρικὸν πλέγμα, πυκνῶς συγκεκροτημένον, εἶναι πιθανόν νὰ συμπεριφέρεται περίπου ὡς φάσις α τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως ἠλεκτρονίων.

Ἡ ἄλλη ἐνωσις  $CuMg_2$  δεικνύει μίαν θερμότητα ἐνεργοποιήσεως σημαντικῶς ἐλαττωθεῖσαν, ταπεινότεραν ἀκόμη ἐκείνης τοῦ καθαροῦ χαλκοῦ. Μία φάσις ε (ὅπως θὰ ἦτο μία φάσις Hume-Rothery ἀντιστοιχοῦ-

σα εις αυτήν την σύστασιν) θά ξέδιδε, καθως εύρεθη εις πολυάριθμα άλλα παραδείγματα, μίαν τιμήν σχεδόν ίσην πρός εκείνην της κεκορεσμένης φάσεως α ή του υποκαταστάτου αυτής, Ούτω, ο βαθμός κορεσμού της πρώτης ζώνης Brillouin εις την δομήν αυτήν πρέπει να είναι ακόμη σημαντικώς ταπεινότερος εκείνου των φάσεων ε, όπου φθάνει περίπου τα 74% (βλ. σ. 3).

Δυστυχώς δεν είναι γνωσταί αι ακριβείς λεπτομέρειαι της δομής αυτής και επομένως δεν είναι δυνατόν επί του παρόντος ποσοτικός υπολογισμός. Άλλα ή ακόλουθος επιχειρηματολογία δύναται να χρησιμοποιηθή επί τη βάσει της θεωρίας των Mott και Jones (βλ. σελ. 3). Εις το κρυσταλλικόν πλέγμα της  $CuMg_2$  τὰ μόνα εντόνως ανακλώντα επίπεδα είναι τὰ (204) και (224), τὰ όποια, λόγω του ρομβικού τύπου του πλέγματος, έχουν τους ταπεινής συχνότητας αριθμούς 4 και 8 αντίστοιχως. Έπομένως, εις τον κ-χώρον ή πρώτη ζώνη Brillouin περιοριζόμενη υπό των επιπέδων αυτών παρίσταται δι' ενός ρομβικού δωδεκαέδρου, τὸ όποιον είναι ολιγώτερον σφαιρικού σχήματος των ζωνών όλων των κυβικών και εξαγωνικών φάσεων Hume-Rothery, και ή όριακή κ-επιφάνεια πληροί ολιγώτερον τὸ πολυέδρον τουτὸ ή εις τὰς άλλας φάσεις. Μένουν ούτω όρεκται ηλεκτρονικαί στάθμαι κεναί, εις τὰς όποίας δύναται να εισέλθουν ήλεκτρόνια σθένους των μοριών του μυρμηκικού όξέος (βλ. σελ. 4), και επομένως ή θερμότης ενεργοποιήσεως πρέπει να είναι ταπεινότερα εκείνης των φάσεων Hume-Rothery, καθως εύρεθη.

**VII. ΚΡΑΜΑΤΑ ΧΡΥΣΟΥ-ΜΟΛΥΒΔΟΥ**

Τὸ σύστημα χρυσός-μόλυβδος εις τὰ 34,6% κατά βάρος Pb σχηματίζει την ένωση  $Au_2Pb$  (βλ. σελ. 3), ή όποια είναι της ατύτης κυβικής δομής με την  $Cu_2Mg$  [25]. Ο,τι ανεφέρθη άνωτέρω περί της διαφοράς ακτίνων και της προσθετικότητας των άποστάσεων ισχύει έξ ίσου και εδώ και επομένως δυνάμεθα να αναμένωμεν μίαν ηύξημένην θερμότητα ενεργοποιήσεως δια την ένωσην αυτήν επίσης.

Οί Schwab και Holz [7] είχαν εύρει ότι χρυσός παρασκευασθείς δια κυπελλώσεως με μόλυβδον δεικνύει μίαν θερμότητα ενεργοποιήσεως 20 Kcals αντί των 12, και ότι αυτή ή τιμή δύναται να αύξηθῆ εις 24 Kcals δια σκοπίμου προσμίξεως του καθαρού χρυσοῦ με την μόλυβδου, άν και ή διαλυτότης μόλυβδου εις χρυσόν είναι άμελητέως μικρά. Ούτω, μία μάλλον μεγάλη αύξησης θά προέκυπτε δια την ένωσην  $Au_2Pb$ .

Έξητάσαμεν κράμα με 33,75% κατά βάρος Pb, του όποιου κατόπιν άναθερμάνσεως, ή φωτογραφία δι' ακτίνων X παρουσίασε τὰς άναμενομένας γραμμὰς της  $Au_2Pb$ . Κράματα πλουσιώτερα εις Pb, περιλαμβανομένης της ένώσεως  $AuPb_2$ , δεν ήδύναντο να μετρηθούν καταλυτικώς λόγω των ταπεινών περιτηκτικών και εύτεκτικών θερμοκρασιών των 254° και 215° C [11].

**Υ Λ Ι Κ Α**

**Χρυσός.** Ο χρησιμοποιηθείς προηγούμενος.

**Μόλυβδος.** Purrissimum Kahlbaum. Τὸ κράμα παρασκευάσθη δια συντήξεως των συστατικών υπό προστατευτικόν εύτεκτικόν μείγμα  $NaCl$  και  $CaCl_2$  και όλίου βόρακος.

**Μ Ε Θ Ο Δ Ο Σ**

Η περιτηκτική μετατροπή της  $AuPb_2$  εις τους 418° C [11] έμποδίζει την μέτρησιν εις ύψηλότερας θερμοκρασίας, ούτως ώστε έχρειάσθη να χρησιμοποιηθῆ ή μικρά σκευή. Η δράσις της ύάλου εις την περίπτωση αυτην έδωσε μόνον μίαν άσήμαντον διόρθωσιν.

**ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

Τὸ αποτέλεσμα της μετρήσεως, με μερικὰς νέας τιμάς δια τον χρυσόν και με τὰς τιμάς χρυσοῦ με πρόσμιξιν μόλυβδου, αναφερθείσας άνωτέρω, περιέχεται εις τον πίνακα 6.

**ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ**

Πράγματι εύρίσκεται ή άναμενομένη μεγάλη αύξησης της θερμότητος ενεργοποιήσεως, και ούτω, αι από-

ψεις περί της δομής ταύτης έπιβεβαιούνται δια μίαν ακόμη φοράν. Η σκληρότης δεικνύει επίσης μίαν αντίστοιχον αύξησιν.

**VIII. ΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΟΣ**

Έως τώρα έχουν συζητηθῆ μόνον αι θερμότητες ενεργοποιήσεως και ή εξάρτησις αυτών από την δομήν του κράματος, έφ' όσον ο παράγων συχνότητος είναι συνάρτησις της θερμότητος ενεργοποιήσεως (βλ. σελ. 4, σχέσις (5)). Η σχέσις αυτή παρίσταται εις τὸ σχ. 9, εις τὸ όποιον έχουν σχεδιασθῆ όλαί αι τιμαί Βμ των πινάκων 1-6 έναντι των αντίστοιχων τιμών qμ. Τὰ τετραγωνίδια αναφέρονται εις τον καθαρόν χρυσόν και χαλκόν και τὰς φάσεις α αυτών. Η συνεχής γραμμή δεν είναι ή μέση γραμμή, αλλά έχει εύρεθῆ υπό των Schwab και Holz [7], [9], κυρίως με φάσεις α άργυρού. Είναι φανερόν ότι ισχύει έξ ίσου καλώς δια τὰς μελετηθείσας εδώ νέας φάσεις α. Οί κύκλοι ανα-

**Π Ι Ν Α Κ Σ 6**

**Διάσπαισις του μυρμηκικού όξέος επί κραμάτων Χρυσού - Μόλυβδου**

Κατά βάρος	Εις άτομα	Φάσις	q Kcals	$10^9/T$ ( $v=10$ )	F $cm^2$	B (15 $cm^2$ )	qμ	Bμ	Σκληρότης Brinell πρό και μετά άναθερμ.	
									πρό	μετά
0	0	Au	11,5	1,450	15,1	4,65				
		»	11,5	1,359	15,1	4,42				
		»	12	1,500	15,1	4,95	12	4,8	—	15
		»	12	1,613	18,2	5,08				
Έχνη	Έχνη	α	20	(1,425)	(15)	7,24	20	7,2	—	—
περισσότερος		α	24	(1,210)	(15)	7,35	24	7,4	—	—
33,75	32,7	$Au_2Pb$	30	1,556	11	11,35	30	11,4	80	67

φέρονται εις όλους τους καταλύτας εκτός των φάσεων α, εις καθαρά μέταλλα μη έχοντα τὸ πλέγμα της φάσεως α, καθως και εις ένώσεις και έτερογενή, διαφασικά κράματα. Εκτός δύο περιπτώσεων ( $Cu-Sb$ ) τὰ σημεία αυτά κείνται επί άλλης εύθειας γραμμής μεγαλυτέρας κλίσεως. Τὸ φαινόμενον αυτό παρατηρηθῆν προηγούμενος υπό του Schwab και των συνεργατών του (βλ. σελ. 4) εις τὰ κράματα  $Cu-Sn$ ,  $Ag-Sb$ , και  $Au-Cd$ , έπιβεβαιούται ούτω επί εύρυτέρου υλικού. Η γενική αύξησης του B αύξανόμενης της q εξηγείται δια της στατιστικής κατανομής ποιότητος των ενεργών κέντρων ([5], σελ. 288, [26]), και ή μεγαλυτέρα κλίσις των μη α κραμάτων δια των προοδευτικώς τραχυτέρων θραυσιγενών επιφανειών αυτών [10], τὸ όποιον όφείλεται εις την παράλληλον αύξησιν της σκληρότητος και της θερμότητος ενεργοποιήσεως [6]. Τὸ τελευταίον αυτό σημεϊον της άπόψεως δύναται να υποστηρηχῆ, άν και τὰ σημεία των κραμάτων  $Cu-Mg$  κείνται επί της γραμμής των φάσεων α ή ακόμη κατωτέρω. Τὰ κράματα αυτά διαφέρουν από όλα τὰ άλλα κατὰ τὸ ότι δίδουν πολὺ λείας και λαμπράς θραυσιγενείς επιφανείας.

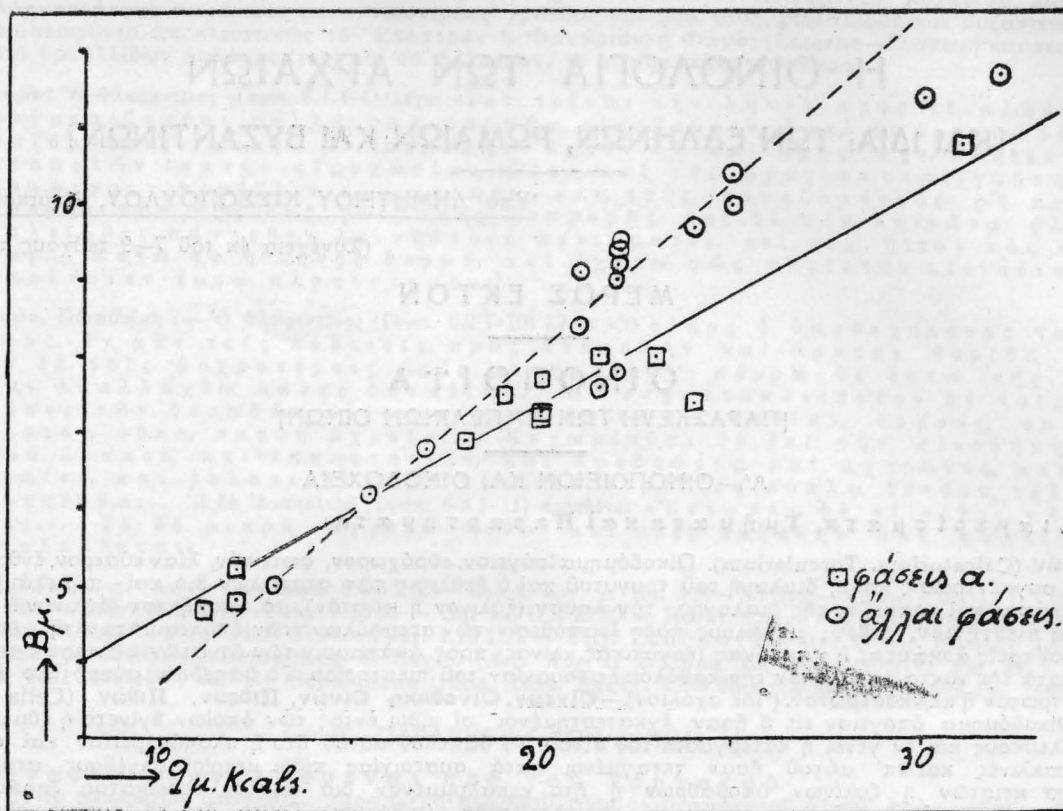
**Περίληψις**

Εις την εισαγωγήν αναφέρονται αρχικώς αι γνωσταί θεωρία έρμηνείας του μεταλλικού δεσμοῦ, οι παράγοντες οι καθορίζοντες την κρυσταλλικήν δομήν των κραμάτων, και ή θεωρία της ενεργοποιήσεως του Arrhenius.

Άκολουθως αναφέρονται τὰ αποτελέσματα προσφάτων έρευνών επί της καταλυτικής δράσεως κραμάτων και τίθεται ως θέμα έρεύνης ή έπίτευξις γνώσεων περί του βαθμού ήλεκτρονικού κορεσμοῦ της πρώτης ζώνης Brillouin δια της έπεκτάσεως εις άλλους τύπους κραμάτων της εύρεθείσης επί κραμάτων Hume-Rothery ως καταλυτών συστηματικής μεταβολής της θερμότητος ενεργοποιήσεως της άφυδρογο-

νώσ  
ζών  
ένερ  
κών  
δεο  
στή  
λέσι  
σμα  
δομ  
τενο  
εις  
Εις  
λικο  
κενί  
 $Cu_2$   
ή έν  
φάσ  
πειν  
 $Au$   
άντι  
την  
ράγ  
επίδ  
που  
νων  
1.  
2.  
3.  
4.  
5.  
6.





Σχ. 9

νώσεως άτμών μυρμηκικού όξέος.

Συζητείται ή επίδρασις επί του κορεσμού τής πρώτης ζώνης Brillouin, και έπομένως και επί τής θερμότητας ένεργοποίησεως, τής έντοπίσεως ώρισμένων μεταλλικών ήλεκτρονίων εις έτεροπολικούς ή όμοιοπολικούς δεσμούς.

Έμετρήθη ή θερμότης ένεργοποίησεως εις έξ συστήματα κραμάτων εις διαφόρους συστάσεις. Τά άποτελέσματα γενικώς συμφωνούν με τας βασικάς ύποθέσεις.

Εις τό σύστημα Au-Fe συμφωνούν με συμπεράσματα εξαγόμενα από ήλεκτρικά και μαγνητικά δεδομένα. Εις τό σύστημα Fe-C ή σκληρότης του μαρτενσίτου δύναται να άποδοθί, τούλάχιστον κατά μέρος, εις την ηύξημένην συγκέντρωσιν ήλεκτρονίων αυτού. Εις τό σύστημα Au-Sb ή ένωσις AuSb<sub>2</sub>, του κρυσταλλικού τύπου του σιδηροπυρίτου, έχει μίαν σχετικώς κενήν ζώνην, και όμοίως συμπεριφέρεται ή ένωσις Cu<sub>3</sub>Sb εις τό σύστημα Cu-Sb. Εις τό σύστημα Cu-Mg ή ένωσις Cu<sub>2</sub>Mg άντιστοιχεί εις μίαν κεκορεσμένην φάσιν α, ένω ή ένωσις CuMg<sub>2</sub> έχει έξαιρετικώς ταπεινόν βαθμόν κορεσμού τής ζώνης. Εις τό σύστημα Au-Pb ή ένωσις Au<sub>2</sub>Pb, ισόμορφος προς την Cu<sub>2</sub>Mg, άντιστοιχεί προς την τελευταίαν έπίσης και ως προς την κατανομήν ήλεκτρονίων αυτής.

Οί μετρηθέντες κατά την παρούσαν έργασίαν παράγοντες συχνότητος έπιβεβαιούν την συστηματικήν επίδρασιν τής θερμότητος ένεργοποίησεως και του τύπου του πλέγματος, άνακοινώθεισαν υπό προηγουμένων έρευνήτων.

#### BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A.H. Cottrell, «Theoretical Structural Metallurgy» London, 1948.
2. N.F. Mott and H. Jones, «The Theory of the Properties of Metals and Alloys», Oxford, 1936.
3. W. Hume-Rothery, «The Structure of Metals and Alloys», The Institute of Metals, London, 1947.
4. C.N. Hinshelwood, «The Kinetics of Chemical Change», Oxford, 1945.
5. G-M. Schwab, translated by H.S. Taylor and R. Spence, «Catalysis», New-York, 1937.
6. G-M. Schwab, *Experientia*, 2, 103, (1946).

7. G-M. Schwab und G. Holz, *Ztschr. f. Anorg. Chem.*, 252, (1944), 205.
8. G-M. Schwab und A. Karatzas, *Zts. Elektrochem.* 50, (1944), 204.
9. G-M. Schwab, *Trans. Far. Soc.*, 42, (1946), 689.
10. G-M. Schwab and S. Pematjoglou, *Journ. Phys. Coll. Chem.*, 52, (1948), 1046.
11. M. Hansen, «Der Aufbau der Zweistofflegierungen», Berlin, 1936.
12. F. Mylius, *Ztschr. f. Anorg. Chem.*, 70, (1911), 215.
13. J.O. Linde, «Elektrische Widerstandseigenschaften der verdünnten Legierungen des Kupfers, Silbers und Goldes», κεφ. X: Ergebnisse der Untersuchung des Gold-Eisen Systems, Lund, 1939.
14. E. Vogt, *Angew. Chem.*, 48, (1935), 734.
15. W. Klemm, «Magnetochemie», Berlin, 1936, σ. 211.
16. S.T. Pan, A.R. Kaufmann and F. Bitter, *Phys. Rev.*, (2), 57, (1940), 569.
17. Gmelin, «Handbuch der Anorg. Chem.» Fe. Berlin, 8 Auflage.
18. I. Oftedal, *Ztschr. f. Phys. Chem.*, 135, (1928), 291.
19. O. Nial, A. Almin and A. Westgren, *Ztschr. f. Phys. Chem.*, B 14, (1931) 81.
20. A. Westgren, G. Hägg und S. Erikson, *Ztschr. f. Phys. Chem. B* 4, (1929), 453.
21. E.V. Howells and W. Morris-Jones, *Phil. Mag.* (7) 9, 1930, 993.
22. G. Hägg, *Ztschr. f. Krist.* 71, (1929), 135. *Ark. Kem. Min.*, B 12, (1935), No 1.
23. I.B. Friauf, *Journ. Americ. Chem. Soc.*, 49, (1927), 3107.
24. A. Runquist, H. Arnfelt und A. Westgren, *Ztschr. f. Anorg. Chem.*, 175, (1928), 43.
25. G. Grimme and W. Morris-Jones, *Phil. Mag.*, 7, (1929), 1113.
26. H. Perlitz, *Journ. Inst. Met.*, Lond. *Met. Abs.*, 2, (1935), 15, 222. C-B 1935, I, 783.
27. D.D. Eley, *Trans. Far. Soc.*, 44, (1948), 216.

Προς τόν Σεβαστόν μου διδάσκαλον καθηγητήν κ. Georg. M. Schwab εκφράζω τας θερμάς μου εύχαριστίας διά την ύπόδειξιν του θέματος τούτου, καθώς και διά την καθοδήγησιν κατά την πειραματικήν έρευναν.

## Η ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΑΡΧΑΙΩΝ

[ΚΑΙ ΙΔΙΑ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΩΝ, ΡΩΜΑΙΩΝ ΚΑΙ ΒΥΖΑΝΤΙΝΩΝ]

Υπό ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΚΙΣΣΟΠΟΥΛΟΥ, Χημικού

(Συνέχεια εκ του 7—9 τεύχους του 1949)

## ΜΕΡΟΣ ΕΚΤΟΝ

## ΟΙΝΟΠΟΙΪΑ

[ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΑΜΠΕΛΙΝΩΝ ΟΙΝΩΝ]

## Α'.—ΟΙΝΟΠΟΙΕΙΟΝ ΚΑΙ ΟΙΝΟΔΟΧΕΙΑ

## α'—Διαμερίσματα, Τμήματα και Παραρτήματα:

**Ληνεών** (Calcatorium, Torcularium). Οικοδόμημα ισόγειον, ευρύχωρον, φωτεινόν, λίαν ευάερον, ἔνθα ἐγένετο ἡ συγκέντρωσις καὶ ἡ διαλογὴ τοῦ τρυγοῦ καὶ ἡ ἐκθλιψὶς τῶν σταφυλῶν διὸ καὶ περιελάμβανε τὰς **σκάφας** καὶ **τραπέζας** τῆς διαλογῆς, τὸν **ληνὸν** (ξύλινον ἢ κτιστόν), τὸ **ὑπολήνιον** (ξύλινον ἢ κτιστόν), τὸ **πιεστήριον**, **πίθου**, μεγάλους πρὸς ἐναπόθεσιν τῶν στεμφύλων (τῶν ὑπολειμμάτων τῆς ἐκθλίψεως) καὶ τρεῖς **ἀγκάντας** ἢ **χαμεύνας** (ἐργατικὰς κλίνας) πρὸς ἀνάπαυσιν τῶν ἐργατῶν οἵτινες ἐκ περιτροπῆς κατὰ τὴν νύκτα ἐπέβλεπον τὴν καθόλου λειτουργίαν τοῦ πιεστηρίου. Τὸ δάπεδον αὐτοῦ ἦτο ἢ πλινθόστρωτον ἢ πλακόστρωτον. (\*Ἴδε σχόλιον).—**Οἰνεών, Οἰνοθήκη, Οἰνῶν, Πιθεῶν, Πιθῶν** (Cella Vinaria). Οἰκοδόμημα ὑπόγειον εἰς ὃ ἦσαν ἐγκατεστημένοι οἱ πίθοι ἐντὸς τῶν ὁποίων ἐγένετο ἡ ζύμωσις τοῦ γλεύκου καὶ ἐν γένει ἡ κατεργασία τοῦ οἴνου. Τὸ δάπεδον αὐτοῦ ἦτο ἢ πλακόστρωτον καὶ ὀλίγον τι ἐπικλινές καὶ ἐπ' αὐτοῦ ἦσαν τεταγμένοι κατὰ συστοιχίας πίθοι μετρίου μεγέθους στηριζόμενοι ἐπὶ κτιστῶν ἢ ξυλίνων ὑποβάθρων ἢ ἦτο κεκαλυμμένον διὰ παχέος στρώματος ξηρᾶς ἄμμου ἐντὸς τῆς ὁποίας ἦσαν κεχωσμένοι μεγάλοι πίθοι (πιθάκναι). Τοῦτο ἦτο τὸ κυρίως οἰνοποιεῖον ἐν ταύτῳ δὲ καὶ οἰνοθήκη (εἰς τὰ μικρὰ μόνον οἰνοποιεῖα) (\*Ἴδε σχόλιον).—**Κελλάριον, Κελλιον, Λάκκος, Οἰνεών, Οἰνοθήκη, Οἰνῶν** (Cella, Cellarium, Lacus). Διαμέρισμα συνεχόμενον μετὰ τοῦ Πιθεῶνος ἀλλὰ διακεχωρισμένον αὐτοῦ διὰ διατειχίου μετὰ θύρας, ἔνθα ἐτίθεντο πρὸς διατήρησιν ἢ καὶ πρὸς φυσικὴν παλαίωσιν μόνον ἐζυμωμένοι καὶ κατεσταμισμένοι οἴνοι. Τὸ δάπεδον αὐτοῦ ἦτο ἢ πλακόστρωτον ἢ ἐπικεκαλυμμένον διὰ παχέος στρώματος ξηρᾶς ἄμμου. (Τὸ διαμέρισμα τοῦτο δὲν ὑπῆρχε εἰς τὰ μικρὰ οἰνοποιεῖα).—**Ἀποθήκη** (Apotheca, Fumarium). Διαμέρισμα ἀνώγειον κείμενον συνήθως ἄνωθεν τοῦ μαγειρείου καὶ τοῦ λουτρῶνος ἢ βαλανείου, εἰς ὃ ἐτίθεντο πρὸς **κάπνισιν** (θέρμανσιν) καὶ τεχνητὴν παλαίωσιν οἴνοι μόνον κατεσταμισμένοι. Τὸ διαμέρισμα τοῦτο ἦτο ὑποδιηρημένον εἰς δύο μεγάλους θαλάμους διὰ διατειχίου μετὰ θύρας. Εἰς τὸν πρῶτον ἐγένετο ἡ κάπνισις καὶ ὁ ἐν περισσεῖα διερχόμενος καπνὸς ἀπήγετο ὑπὸ τοῦ ρεύματος τῶν συναναθρωσκόντων ἀερίων καὶ ἐξήρχετο διὰ τοῦ **ὄπαιου** (ἀνοίγματος ἐν τῇ στέγῃ) ἢ διὰ τῆς **κάπνης** (καπνοδόχου) ἣτις ἔφερεν εἰς τὸ ἄκρον καὶ **τηλίαν** (σκέπασμα). Εἰς τὸν δεύτερον θάλαμον, τὸν καὶ μεγαλύτερον, ἀπετίθεντο οἱ κεκαπνισμένοι ἤδη στάμνοι πρὸς φύλαξιν. (\*Ἡ Ἀποθήκη ὑπῆρχε μόνον εἰς τὰ μεγάλα οἰνοποιεῖα).—**Ἐψητήριον, Μαγειρεῖον** (Cella defrutaria, Coquina). Διαμέρισμα ἰσόγειον κείμενον παραπλευρῶς τοῦ ληνεῶνος εἰς ὃ ἐγένετο ἡ συμπύκνωσις τοῦ γλεύκου δι' ἐψήσεως καθὼς καὶ ἡ προκατεργασία καὶ παρασκευὴ τῶν διαφόρων ἀρτυμάτων τοῦ οἴνου.—**Κεραμῶν** (Vasorum congeries) Οἰκοδόμημα ἰσόγειον ἐν ᾧ ἐφυλάσσοντο ὅλα τὰ πήλινα σκεύη. Τοῦτο οὐχὶ σπανίως ἦτο καὶ **κεραμεῖον** (ἐργαστήριον κεραμῶν, figuli officina) καὶ δι' ὅπου ὑπῆρχε ἡ κατάλληλος **κεραμίτις γῆ** ἢ **ἀργίλλα** (κ. πηλός). (Τὸ οἰκοδόμημα τοῦτο ἦτο ξυλουργεῖον ὅπου ἀντὶ πηλίνων δοχείων ἐχρησιμοποιοῦντο ξύλινα τοιαῦτα δ. δ. βαρέλια).—**Σκευοθήκη, Σκευοφυλάκιον** (Vasorum repositorium). Διαμέρισμα ἐν ᾧ ἐφυλάσσοντο ὅλα τὰ ἄλλα σκεύη τῆς οἰνοποιίας ἐκτὸς τῶν πηλίνων ἀγγείων ἢ τῶν βαρελίων.—**Ὀπωροθήκη, Κρύπτη, Ὠρεῖον, Ὠριον, Ὠρρεον** (Pomarium). Πρόσγειος αἴθουσα ἔχουσα παράθυρον πρὸς τὴν αὐλὴν ἢ ἀποθήκη ὠκοδομημένη ἐπὶ ξυλίνων ποδῶν ἢ ταπεινῶν στύλων, πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ὑγρασίας, ἔνθα ἐφυλάσσοντο διάφοροι καρποὶ (σταφίδες κ.τ.λ.).—**Ζυγοστάσιον**. Διαμέρισμα ἰσόγειον εἰς ὃ ἐγένοντο αἱ ζυγίσεις.—**Πλυντήριον**. Οἰκοδόμημα κείμενον ἔξω καὶ μακρὰν τοῦ κυρίως οἰνοποιεῖου, ἔνθα ἐγένετο ἡ πλύσις τῶν διαφόρων σκευῶν. Τοῦτο ἦτο ἐν ταύτῳ καὶ **γναφεῖον** ἢ **κναφεῖον** (Officina fullonica) πρὸς πλύσιν καὶ λεύκανσιν τῶν χρησιμοποιουμένων ὑφασμάτων, σάκκων κ.τ.λ.—**Ἴπποστασία, Ἴπποστάσιον, Ἴππόστασις, Χόρτος** (Equile). Ὁ σταδὸς τῶν χρησιμοποιουμένων ζῶων (ἡμίνων, ἵπων, ὄνων). Οὗτος ἔκειτο εἰς μεγάλην ἀπό τοῦ κυρίως οἰνοποιεῖου ἀπόστασιν, εἶχε **κλισίον** (ὑπόστεγον) καὶ παρ' αὐτῷ ἔκειτο ὁ **στέργανος** ἢ **κοπρῶν** (Sterquilinium) εἰς ὃν συνεκεντροῦτο καὶ ἐξηραίνετο ἢ πρὸς λίπανσιν τῆς ἀμπέλου χρήσιμος κόπρος.

β'—**Υδωρ καὶ Ὑδρευσις**: Ὅπου δὲν ὑπῆρχεν ὕδωρ **πηγαῖον** ἐγένετο χρῆσις τοῦ **βροχίνου** ἢ **ὄμβριου** ἢ **ὕετιου** ὕδατος ὅπερ συνελέγετο καταλλήλως καὶ ἐφυλάττετο ἐντὸς μεγάλων κτιστῶν δοχείων ἅτινα ὠνομάζοντο **ἀφοδοχεῖα, δεξαμεναί, ἐκδοχεῖα, ἔλυτρα, κατάκλυστρα, κιστέρναι, ὄμβροδεκτικα, ὄμβροδοκεῖ, συστάδες, ὕδρεια, ὕδροδοκαί, ὕδροθηκαί, ὕδροδοχεῖα, ὑποδοχεῖα, ὑποδοχαί, φρεατῖαι** (Cisternae, Piscinae). Ἐν ἐλλείψει δὲ ὄμβριου ὕδατος ἐγένετο χρῆσις τοῦ **φρεατίου**.

γ'—**Φωτισμὸς κατὰ τὴν νύκτα**: Πρὸς φωτισμόν, κατὰ μὲν τοὺς ἀρχαίους χρόνους ἐχρησμοποιοῦντο ἡ **Δάς**, ἡ **Λαμπάς** (Taeda, Fax-ξύλον ρητινώδες ἢ κατασκευάσμα ἐκ ξύλου πεύκης, φρυγάνων, στυπείου καὶ καννάβειος ἐμβεβαμμένον εἰς κηρὸν ἢ πίσσαν), ἡ **Λοφνία** ἢ **Λοφνίς** (κατασπεύασμα ἐκ φλοιοῦ τῆς ἀμπέλου) καὶ ἡ **Ἀκίρις** ἢ **Λύχνος** ἢ **Στίλβη** (Lucerna, Lychnus—Συσκευή καύσεως



έλαιου διά θριαλλίδος ή θρυαλλίδων στηριζομένη επί ύποστάτου καλουμένου **λυχνείου, λυχνούχου, λυχνοστάτου**). Κατά τούς μεταγενεστέρους χρόνους και ίδια τούς ρωμαϊκούς και βυζαντινούς έχρησιμοποιοϋντο άποκλειστικώς τó **Έποπτρον ή Φανάριον ή Φανός** (Laterna—Συσκευή καύσεως έλαιου διά θρυαλλίδων ύαλόφρακτος) και τó **Δέλετρον**, τó κ. σημ. κλεφτοφάναρο.

[**Δηγεών**: 'Ο Φλωρεντίνος (Γεωπ. 6.1.1-4) λέγει «Δεί τούινυν τήν ληνόν πρός τó πλῆθος τών συγχομίζεσθαι μελλόντων καρπών οικοδομεΐν, ώστε ύπάρχουσιν τοίς έργαζομένοις ίκανήν άναστροφήν» έχειν δέ και πρός τήν άπόθεσιν τών σταφυλών ίκανήν εύρυχωρίαν, ώστε και τής ώρας κατεπειγούσης συντομώτερον κομίζεσθαι τόν καρπόν, και τούς έργαζομένους μή περιπνίγασθαι άπό τής τοϋ γλεύκου άναφοράς. Δεί δέ τόν ληνεώνα έλлон καταλειφθαι πάντοθεν λειοτάτοις κονιάμασιν, και οϋχ' ήττον τās άναφοράς... Έστω δέ ή ληνός θερμή, και έχέτω φώς πλείστον πάντοθεν, τó δέ ύπολήνιον έστω πλατύστομον.»]

[**Πιθεός, Οινόθήκη**:—'Ο Φλωρεντίνος (Γεωπ. 6.2.1-10) λέγει «'Ο οΐκος ό ύποδεχόμενος τούς πίθους, έν μέν τοίς εύθινοίς πρός άνατολήν και άρκτον θυρίδα έχέτω, έν δέ τοίς ψυχροτέροις πρός μεσημβρίαν πόρρω δέ έστω τής ληνού, και άπαλλάχθω πάσης δυσωδίας... Οϋ συγκατακλειστέον δέ ταις οίνοθήκης τών δυσωδών οϋδέεν, οίον βυρσικήν δυσωδίαν, τυρούς, σκόροδα, έλαιον, σϋκα, σκεϋή άχρεΐα... Κεχωρίσθαι δέ δει τήν οίνοθήκην και άπό λάκκου, και ίπποστασίου, και άφεδρώνος, και άχυρώνος, και άρτοκοπίου, και βαλανείου... Εί ποτε δέ έδρεθείη κύκλω δένδρα, ταϋτα εκκοπτέσθω... 'Ο δέ Ανατόλιος (Γεωπ. 6.3.1-11) προσθέτει: «Έστωσαν δέ οί πίθοι μή μεγάλοι... Τά δέ μικρά άγγεΐα πολύ και πρός φυλακήν και καλλιουίνιαν συμβάλλεται.»

[**Πηγαί**: Γαλην. π. Αντιδ. 1.3—Γεωπ. 6.1.6.2.6.3—'Ησιόδ. Έργ. κ. Ήμ. 368—'Ησύχιος—Μοτρίς—'Ομηρ. Ίλ. Ω 527· 'Οδ Β 340—Πολυδ. 6.14.6.15—Cato 3.13.39—Col 1.6.11.2.12.50—Horat. Carm. 3.8.11.3.21.27· Sat 2.5.7—Pall 1.18.1.20.10.11—Plin. 14.27.35.46—Var. 1.13.1.22—Vitr. 1.4.6.5.6.6 ('Ιδε εικόνας εις Ραγκαβή (Λεξ. 'Αρχ. σ. 585.812.822.992) εις Daremberg et Saglio (Λεξ. 'Αρχ. έν λ. Cupa εικ. 2139.2140.2141 και έν λ. Dolium εικ. 2491.2492.2493) και εις Schliemann (Ilion, trad. Egger. σ. 33.35 εικ. 8 και σ. 489.494 εικ. 1467)].

### Β'—ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΟΙΝΩΝ

#### α'. Έργασία εκτελούμεναι πρό τοϋ Τρυγητοϋ.

1) 'Η έξ ήμωρίων σταφυλών παρασκευή έλαφροϋ τινος και άσθηροϋ οίνου πρός χρῆσιν τών έργατών κατά τήν διάρκειαν τοϋ τρυγητοϋ. 'Ο οίνος οϋτος ώνομάζετο **Ομφακίος (Vinum praeliganeum ή operarium)**. — 2) 'Η επιδιόρθωσις όλων τών παλαιών και έφθαρμένων τρυγητικών άγγείων (κοφίνων, καλάθων κ.τ.λ.), ή κατασκευή νέων και ή πίσσωση όλων.— 3) 'Η άκόνησις όλων τών τρυγητικών όργάνων (δρεπάνων, ψαλιδίων κ.τ.λ.) και ή επιδιόρθωσις τών έφθαρμένων κλιμάκων και κλιμακίων τών χρησιμοποιων διά τόν τρυγητόν τών άναδενδράδων.— 4) 'Η διά διακρούσεως δοκιμασία όλων τών παλαιών και νέων πηλίνων άγγείων (πίθων, άμφορέων κ.τ.λ.), ή επιδιόρθωσις τών παλαιών, και ή κατασκευή νέων άγγείων (πηλίνων ή ξυλίνων). — 5) 'Η κοπή μεγάλης ποσότητος **ξύλων καγκάνων** (μικρών και ξηρών) χρησίμων πρός έψησιν τοϋ γλεύκου.— 6) 'Ο καθαρισμός και ή πλύσις διά θαλασσίου ύδατος ή άλλης και είτα ή έξήρασις δι' ήλιόσεως όλων τών οινηρών δοχείων (πηλίνων ή ξυλίνων) και τών πωμάτων αύτών.— 7) 'Ο καθαρισμός τοϋ πιεστηρίου και όλων τών όργάνων.— 8) 'Η πίσσωση (έπάλειψις διά πίσης) τών οινηρών πηλίνων άγγείων (μεγάλων και μικρών), τών ξυλίνων μεγάλων βαρελών, τοϋ ληνού και τοϋ ύποληνίου. Πρός τοϋτο έχρησιμοποιεΐτο ή πίσσα τής Ίδης ή τής Πιερίας ή τής Ρόδου ή ή Βρυτία. Έπροτιμάτο δέ ή έφθ ή τής ώμης και ή ξηρά τής ύγρας. Και ή μέν ξηρά έκαθαρίζετο πρότερον διά διηθημένου διαλύματος σποδοϋ κληματινης (δ. δ. δι' άνθρακικοϋ Καλίου). 'Η δέ ύγρά πίσσα συνεκνοϋτο δι' έψησεως εις τó τρίτον μετά τήν προσθήκην σποδίας κληματινης ή στακτής κονίας, οίνου και κηροϋ. Κατά τήν πίσσωση ή προπαρασκευασμένη πίσσα άνεμιγνύετο μετά κηροϋ, άλλος άμμωνιακοϋ και μάννηςλιβανωτοϋ και έτήκετο, είτα δέ άνεμιγνύετο μετά διαφόρων άρωματικών οϋσιών οίαι είναι: ή 'Αλόη ή ήπατίτης, ή Ίρις ή ίλλυρικη, ό Κάλαμος ό άρωματικός, ό Κόστος, ό Κρόκος, τó Μαλάβαθρον, τó Μάραθρον, ό Μελίλωτος, ή Νάρδος ή Ίνδικη, ό Σχοϊνανθος, ή Τήλις και ή Ύσσωπος.— 9) 'Ο καθαρισμός τοϋ οίνοποιεΐου και ή κάπνισις αύτοϋ δι' εύωδών θυμιαμάτων.

[Κατά Βάρωνα και Κυντιλίους (Γεωπ. 3.11.3) «Τῷ αὐτῷ μηνί (Αὐγούστῳ) τοὺς πίθους ξηραίνειν χρῆ ἐν ἡλίῳ καὶ πρό κ' ἡμερῶν τοῦ μέλλειν τὸν οἶνον δέξασθαι, πισσοῦν», Κατά τόν Δίδυμον (Γεωπ. 6.10.1) «Τὰς ληνοὺς πρό κ' ἡμερῶν ἀνοικτέον, ἵνα διαπνεύσωσι, καὶ ἠθαλαττίῳ ὕδατι καταρραντέον καὶ θυμιατέον.»]

[**Πηγαί**: Γεωπ. 3.11.3.12.6.3—6.10—Cato 23.39—Col 11.2. 12.18—Pall. 1.6.9.1.10.11—Pl. 14.25. 14.27.16.21.23.24—Var. I, 22].

#### β'. Έργασία γενικαί τής οίνοποιΐας και παρασκευή τών κοιτών οίνων (Λευκῶν, κίρρων, έρυθρῶν και μελώνων).

1.—**Τρυγητός (Vindemia)**. Έγίνετο συνήθως εις μέν τὰ παραθαλάσσια και θερμά μέρη περι τὰ τέλη Αύγουστου (Γεωπ. 3.11.1· Col. 11.2· Pl. 18.74), έν 'Ελλάδι κατ' 'Αρκτοϋρον (μέσα Σεπτεμβρίου. Πλάτων Νόμ. 844E), εις τās ψυχράς χώρας άπό 'Οκτωβρίου μέχρι Νοεμβρίου (Col. 11.2). Κατ' άρχήν έγίνετο μόνον όταν ή σταφυλή ήτο τελείως ώριμος (ΐδε σχόλια). Πρός τρύγησιν έχρησιμοποιοϋντο καλώς ήκομισμένα δρέπανα (Col. 12.18), κλιμακες και κλιμάκια (διά τās άναδενδράδας. Col. 5.6), καλάθοι πεπισσωμένοι (Col. 12.38) κ.τ.λ. 'Ολη δέ ή έργασία έξετελεΐτο μετά μεγίστης προσοχής και έπιμελείας ύπ' άνδρών, γυναικῶν και παιδιών ('Ανακρέων 50.3). 'Η μεταφορά τών σταφυλών εκ τοϋ άμπελώνος εις τó οίνοποιεΐον έγίνετο δι' ὄνων ή δι' ήμιόνων.

ο  
ς  
ς)  
ς  
δ-  
α).  
οϋ  
τι  
ροι  
ου  
ον  
λ-  
ου  
σιν  
ο ή  
δέν  
νον  
έρ-  
μέ-  
αί ό  
ήρ-  
ρον  
ένοι  
γει-  
έγι-  
ρων  
δλα  
ina)  
ήτο  
ήκη,  
οίνο-  
'Ωρ-  
μένη  
καρ-  
ριον.  
όρων  
ικαν-  
τασις,  
ο εις  
το ό  
άμπε-

νου ή  
χείων  
εξτια,  
εατία  
χρησι-  
φρυ-  
σπεύα-  
κύσεως

[<sup>ο</sup> Διοφάνης (Γεωπ. 5.45.1-5) λέγει «Οὐκ ἔστι βράδιον διαγνῶναι, πότε χρή τρυγᾶν τὰς σταφυλὰς... Ἔστιν οὖν δοκιμασία τοῦ καιροῦ τῆς τρύγης, οὐ μόνον ἀπὸ τῆς γεύσεως, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τῆς ὄψεως αὐτῆς· ὁμῶς δὲ καὶ σημειώσεις τινὰς παραδώσωμεν... Ἐὰν οὖν τὸ γίγαρτον μηκέτι χλωρὸν διαφανῆ, ἀλλὰ μέλαν, σημαίνει αὐτὴν ὄριμον εἶναι. Οἱ δὲ θλίβουσι τὰς βράγας, καὶ εἰ μὲν ἐκπηδήσει τὸ γίγαρτον γυμνόν, μὴ περιέχον τί ποτε τῶν σαρκῶν, ὄριμους εἶναι πρὸς τρυγητὸν δοκιμάζουσι τὰς σταφυλὰς· εἰ δὲ ἐκπηδήσῃ τὸ γίγαρτον μετὰ μέρους τῶν σαρκῶν, οὐ φασὶν αὐτὰς ὄριμους εἶναι. Τινὲς δὲ ἐκ τοῦ ἀρχεσθαι σταφιδουῖσθαι, τὴν πεπανθεῖσαν τεκμαίρονται σταφυλήν. Ἐτεροὶ δὲ δοκιμάζουσιν ὄριμους εἶναι τὰς σταφυλὰς οὕτως· ὄθεν πυκνότητος ἔστιν ὁ βότρυς, ἐκείθεν ἐξελδόντες μίαν βράγα, μετὰ μίαν, ἢ δευτέραν ἡμέραν θεωροῦσι τὸν βότρυν. Ἐὰν οὖν μείνῃ ἐπί στήματος ὁ τῆς βράγης τόπος, ὡς τῶν παρακειμένων βράγων μηδεμίαν αὐξήσῃ λαβουσῶν, ἐπιταχύνουσι τὸν τρυγητὸν· εἰ δὲ τὸν τῆς βράγης τόπον ἐλάττωνα γινόμενον θεάσαντες, ὡς τῶν κύκλων βράγων αὐξήσῃσιν, ἐπέχουσι τὸν τρυγητὸν ἕως ἀνή αὐξήσῃ προβαίνῃ». Καὶ ὁ Δημόκριτος (Γεωπ. 5.43.4) λέγει· «Ὁ δὲ πρὸς αὐτὸν τὸν τρυγητὸν ὁμβροσὶ γινόμενος οὐχ' ὑδαρῆ μόνον, ἀλλὰ καὶ ἐκτροπίαν τὸν οἶνον ποιῆσει». Κατὰ Βάρωνα καὶ Κυντιλίου (Γεωπ. 3.13.1) «Τρυγᾶν (κατ' Ὀκτώβριον) καλὸν ὁμὲν γὰρ πρῶτος τρυγηθεῖς, πλείονα οἶνον ποιεῖ, κρείττονα δὲ δευτέρως, μᾶλλον δὲ ἢ δὴ τὸ τρίτος»—Καὶ οἱ ἄλλοι λατινοὶ συγγραφεῖς ἀποφθέγγονται: Cato (23) «τρυγᾶτε μόνον ὄριμους σταφυλὰς καὶ δταν ὁ καιρὸς εἶναι ἕξηρός». Plinius (18.74) «Μὴ τρυγᾶτε σταφυλὰς ἑσθέρμας ἢ κεκαλυμμένας ὑπὸ θρόσου» Virgilius (G, II. 410) «τρυγὰ τελευτατοσ»].

2.—**Διαλογή τῶν σταφυλῶν (Delectus)**: Αἱ ἐν τῷ ληνῶνι μεταφερθεῖσαι σταφυλαὶ ἐτίθεντο ἐντὸς μεγάλης σκάφης καὶ ἐντὸς αὐτῆς ἢ ἐπὶ τραπέζων διεχωρίζοντο ἐπιμελῶς εἰς ἀβλαβεῖς καὶ βεβλαμμένας. Ἐπίσης ἐκ τῶν ἀβλαβῶν σταφυλῶν ἀπεκόπτοντο διὰ ψαλιδίου αἱ τυχόν ὑπάρχουσαι ξηραὶ ἢ σαπρᾶ ῥάγες. «Οἱ δὲ ἀβλαβῆσαι σταφυλαὶ (uvae miscellae) ἐχρησιμοποιοῦντο εἰς τὴν παρασκευὴν ἑνὸς πολὺ κακῆς ποιότητος οἴνου διὰ τοὺς ἐργάτας.

[<sup>ο</sup> Λεόντιος (Γεωπ. 5.47.1) λέγει «χρὴ πάσας τὰς ὀμφακίζούσας σταφυλὰς, ἢ ἄλλως πως διαφθαρείσας, ἀποχωρίζειν τοῦ λοιποῦ καρποῦ». Καὶ ὁ Ἀπουλήγιος (Γεωπ. 6.11.1) συμβουλεύει «Ὁ ἰεφεστώτες τοῖς μείζουσι κοφίνοις, τοῖς καλουμένοις κωνηλίσι, ἐκλεγέτωσαν τὰ φύλλα, καὶ εἴ τις ὀμφακίζοιτο, ἢ ξηρὸς ὁ βότρυς εὐρεθεῖη»].

[**Πηγαί**: (Τρυγητὸς καὶ Διαλογή): Γεωπ. 3.11·3.13·5.15·5.43·5.45·5.46·5.47·6.11—Ἡσιόδ. Ἐρ. Ἡμ. 611—Ἡσύχιος—Θεόφρ. Ἰστ. 5.12—Πλάτ. Νόμ. 844 Ε—Πλούτ. 2.671 D—Πολυδ. 1.61—Col. 5.6·11.2·12.8—Pall 10.11·11.3—Pl. 18.74—Var. 1.27·1.34·1.54].

3.—**Ἐκθλιψίς τῶν σταφυλῶν καὶ διήθησις τοῦ γλεύκου**: Αἱ διαχωριθεῖσαι ἀβλαβεῖς σταφυλαὶ ἐστοιβάζοντο μεθοδικῶς ἐντὸς τοῦ ληνοῦ καὶ ἐκ τούτων, πρὸ πάσης ἐκθλιψέως, ἐξέρρεεν αὐτομάτως πυκνότερον γλεύκος καλούμενον **ἀπότροπον, πρότροπον, πρόουρον, πρότροπον, πρόχυμα, πρωτόχυτον (Protropon)**. Τὸ γλεύκος τοῦτο ἐτίθετο συνήθως κατὰ μέρος πρὸς παρασκευὴν ἐκλεκτοῦ γλυκέου οἴνου ἢ πρὸς διατήρησιν (ἴδε σχόλιον Ἀείγλευκος) ἢ πρὸς παρασκευὴν, τῇ προσμίξει μέλιτος, εἰδικοῦ τίνος οἴνου ὅστις ὀνομάζεται **Μελιτίτης (Vinum Mulsum)** καὶ ὅστις ἐχρησιμοποιοῦτο πολὺ, ὑπὸ τῶν ρωμαίων ἰδίᾳ, ὡς ποτὸν ὀρεκτικόν (Col. 12.41· Horatius Sat. 2.4.26· Pl. 17.37). Μετὰ τὴν ἐκροὴν τοῦ προτρόπου αἱ σταφυλαὶ ἐξεθλιβόντο μεθοδικῶς καὶ λίαν ἐπιμελῶς διὰ τῶν ποδῶν (ἴδε σχόλιον), τὸ δὲ ἐκρέον γλεύκος διηθούμενον δι' Ὑλιστήρος πλεκτοῦ (ἴδε Σκευὴ Β. β. 3), τοποθετημένου ὑπὸ τὸν ληνόν, συνελέγετο ἐντὸς τοῦ ὑποληνοῦ καὶ ὀνομάζετο **γλ. τραπητὸν (Mustum calcatum, τὸ κν. σημ. πατατράβα ἢ καιροπάτι)**. Μετὰ τὴν τελείαν ἐκροὴν καὶ τοῦ τραπητοῦ γλεύκου τὰ ὑπολείμματα τῶν ληνοβαθηθεῶν σταφυλῶν, τὰ καλούμενα **στέμφυλα**, ἐξήγοντο ἐκ τοῦ ληνοῦ καὶ ἢ ἐτίθεντο ἐντὸς μεγάλων πίθων πρὸς παρασκευὴν τοῦ καλουμένου **τρυγηφανίου** οἴνου (τοῦ κν. σημ. λαγγέρου) ἢ μετεφέροντο ἐπὶ τοῦ πιεστηρίου πρὸς ἀπόθλιψιν (Cato 2.28· Col. 12.36· Pl. 18.74· Var. 1.54). Τὸ λαμβανόμενον ἀπόθλιμμα, ὅπερ ἐκαλεῖτο **γλ. ἐκπιστόν, ἐκπίσμα, πίσμα (Mustum tortivum ἢ torcularium)**, ἢ ἀναιμιγνύετο μετὰ τοῦ τραπητοῦ ἢ ἐτίθετο κατὰ μέρος πρὸς παρασκευὴν οἴνου κατωτέρας ποιότητος. Μετὰ τὴν συλλογὴν καὶ τοῦ ἐκπιστοῦ γλ., τὰ στέμφυλα ἀνεσκαλεύοντο καὶ ἀπεθλίβοντο ἰσχυρότερον καὶ τὸ λαμβανόμενον ἀπόθλιμμα (Vinum circumcidaneum ἢ circumcisisum—Var 1.54) ἀναιμιγνύετο συνήθως μετὰ τοῦ γλεύκου τῶν κατὰ τὴν διαλογὴν ἀποχωρισθεῶν βεβλαμμένων ἢ σαπρῶν σταφυλῶν, πρὸς παρασκευὴν οἴνου κακῆς ποιότητος προωρισμένου διὰ τοὺς ἐργάτας.

[**Ἐκθλιψίς**.—Ὁ Ἀπουλήγιος (Γεωπ. 6.11.2-6) λέγει «Χρὴ δὲ καὶ τοὺς πατοῦντας, εἴ τι παραλαθε τοὺς ἐπὶ τοῖς κοφίνοις ἐφεστώτας, καὶ αὐτοὺς ἐκλέγειν. Τὰ γὰρ φύλλα συντριβόμενα ταῖς σταφυλαῖς, στυφότερον τὸν οἶνον ἀπεργάζεται καὶ ἔφθαρτον. Ἐκ δὲ τῶν ὀμφακῶν καὶ τῶν ξηρῶν μεγίστη γίνεται βλάβη. Ἐμβληθεῖσας δὲ τὰς σταφυλὰς εἰς τὰς ληνοὺς εὐθύς τοῖς ποσὶν ἀποθλιβέτωσαν οἱ πρὸς τοῦτο τεταγμένοι... Εἰσιέναι δὲ εἰς τὴν ληνὸν τοὺς πατοῦντας χρὴ, εὐ μάλιστὰ περὶ τοὺς πόδας κεκαθαρμένους, καὶ μηδένα αὐτῶν ἐν τῇ ληνῶ μῆτε ἐσθελίειν, μῆτε πίπειν, μῆτε εἰσιέναι καὶ ἐξίεναι πολλάκις· καὶ εἴ τις ἀνάγκη γένοιτο ἀπελθεῖν, μὴ γυμνοῖς τοῖς ποσὶν ἀπιέτω. Δεῖ δὲ καὶ ἡμφιέσθαι καὶ διαζώματα ἔχει τοὺς πατοῦντας, διὰ τοὺς ἐπιγινόμενους ἰδρωτάς. Χρὴ δὲ ἀεὶ εὐοσμίαν ἐπινοεῖν ταῖς ληνοῖς, ἢ διὰ λιδάνου ἢ δι' ἐτέρου θυμιάτου.» Καὶ ὁ Ἀνατόλιος (Γεωπ. 6.13) προσθεῖται «Τὰ στέμφυλα, τοῦτέστι τὰ γίγαρτα, μετὰ τὴν τοῦ γλεύκου ῥύσιν ἐκβλητέα παραχρῆμα, καὶ εἰς πίθους ἐμβλητέα, καὶ καταπατητέα... Δεῖ δὲ εὐθύς τῶν γιγάρτων ἐκ τῆς ληνοῦ ἀφαίρουμένων, τὴν ληνὸν καὶ



τά υπολήθνια σαροῦν, καὶ σπογγίσεις θαλαττίφ ὕδατι ἢ ἄλμη καὶ θυμιατίσεις.]

[**Αείγλευκος**: Κατὰ Φλωρεντίνον (Γεωπ. 6.16.1-6) «Πρὶν θλιθῆναι τοὺς βότρυας τὸ ἐξ αὐτῶν αὐτομάτως ἀποστάζον γλεῦκος. ἔλαβε αὐθιμερὸν εἰς ἀγγεῖον πεπισσωμένον ἔσωθεν καὶ ἔξωθεν, ὥστε ἡμίσεια εἶναι τὰ ἀγγεῖα, καὶ πώμασον ἐπιμελῶς γύψω. Ἐπὶ πολὺν γὰρ χρόνον διαμένει τὸ γλεῦκος σφόδρα γλυκὺ... Ἄλλοι εἰς σκεῦος ἀπίσσωτον βάλοντες τὸ γλεῦκος, νίτρον Ἄλεξανδρῖνον (δ. δ. Ἀνθρακικόν Νάτριον) κόψαντες, ἀποτίθενται εἰς σκιάν».]

[**Πηγαί**: (Ἐκθλίψεις): Ἀθῆν. Β 56 β' θ 373 α' I 429 c'd—Γεωπ. 5.47·6.14.—6' 6.11·6.13.—Μοίρις—Πολυδ. 6.17—Col. 12.18·12.36—Pl 14.11.3—4' 18.74.6—7—Var. 1.54.—(Ἀείγλευκος): Γεωπ. 6.16—Cato 120—Col 12.29—Pl 14.11.3—4' 22.53.1—2—(Πισσηρία): Cato 3·12.18—22—Pl 7.57 8' 18.74.6—7—Var. 1.22·1.54 (Ἴδε καὶ εἰκόνας εἰς Δεξ. Ἀρχ. Daremberg—Saglio ἐν λ. Torcular εἰκ. 7014·7015·7916·7017)

4.—**Αντλησις, μεταφορά, δοκιμασία καὶ ἄρτυσις τοῦ Γλεῦκος**:—Ἐκ τοῦ υπολήθιου τὸ γλεῦκος ἠντλεῖτο δι' ἀναρστήρων καὶ μετεφέρετο διὰ μεγάλων πεπισσωμένων στάμων, τῶν καλουμένων **γλευκαγωγῶν**, εἰς τὰ μεγάλα δοχεῖα τῆς ζυμώσεως. Τὰ δοχεῖα ἐγεμίζοντο μέχρι σημείου τινός, ἀφινόμενου χώρου κενοῦ, ἵνα μὴ ὑπερχειλίξη τὸ ζυμούμενον γλεῦκος. Ἄμα τῇ πληρώσει ἐκάστω δοχείῳ ἐγένετο ὑπὸ τοῦ οἰνόπου (ἴδε Οἰνογευστική) ἡ δοκιμασία τοῦ ἐν αὐτῷ περιεχομένου γλεῦκος καὶ ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἐκ ταύτης συμπερασμάτων, ἐγένετο ἡ ἄρτυσις αὐτοῦ διὰ τῶν ἐνδεδειγμένων οὐσιῶν ἧτοι μέλιτος, ἐψήματος, γύψου, ἁλατος, θαλασσίου ὕδατος κ.λπ.

[Κατὰ Σωτίανα (Γεωπ. 7.15.8) «Ἐὰν δὲ ἅμα τῷ πατηθῆναι τὸν οἶνον, ἢ ἐμβληθῆναι εἰς τοὺς πίθους, παχὺ καὶ κολλῶδες ἢ τὸ γλεῦκος (τοῦτο δὲ τῇ ἀφῆθι δοκιμασίᾳ μονιμώτερος ἔσται ὁ οἶνος) εἰς ἄν δὲ λεπτόν καὶ ἀσθενές, εὔτρεπτος. Οἱ δὲ ἐν τῷ γλεῦκει αὐστηροὶ οἶνοι (δ. οἱ ἔχοντες μεγάλην ὀξύτητα), μονιμώτεροί εἰσι, καὶ εἰς ὕστερον ἡδίστους· οἱ δὲ ἐν ἀρχῇ γλυκεῖς καὶ ἀπαλοί, ὀλιγοχρόνιοι.»]

[**Πηγαί**: Γεωπ. 6.9· 6.12· 6.17· 6.18· 6.19· 7.8· 7.12· 7.13· 7.15—Col 12.21· 12.23· 12.25—Pall 11.14—Pl 14.24· 14.25· 23.24].

5.—**Ζύμωσις τοῦ Γλεῦκος**: Ἡ ἐντατική ἢ ὀρμητική ἢ θορυβώδης καλουμένη ζύμωσις διήρκει περὶ τὰς 9—30 ἡμέρας. Κατὰ τὸ διάστημα τοῦτο τὸ γλεῦκος, ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν, ἀνεταράσσεται καὶ ἀπηφρίζεται διὰ τῶν χειρῶν ἢ δι' ἀφρολόγου. Μετὰ τὸ πέρασ ταύτης τὸ γλεῦκος μετηγγίζεται εἰς μικρότερα δοχεῖα (πίθους πάντοτε) ἅτινα ἐκαλύπτοντο διὰ τῶν παμάτων των, τῶν καλουμένων **κρηδέμων**, καὶ ἀφοῦ προηγουμένως ταῦτα ἐπεχρίοντο δι' ἀρίστου δυνατοῦ οἴνου, ἐψήματος, κρόκου, μαστίχης κ.τ.λ. Εἰς τὰ δοχεῖα ταῦτα παρέμενε τὸ γλεῦκος, πρὸς συμπλήρωσιν τῆς ζυμώσεως αὐτοῦ, μέχρι τοῦ χειμερινοῦ ἡλιοστασίου (τέλους Δεκεμβρίου) ἢ καὶ πέραν τῆς ἐαρινῆς ἰσημερίας (21 Μαρτίου). Κατὰ τὸ διάστημα τοῦτο καὶ κατὰ 36 ἡμέρας ἢ καὶ συχνότερον, ἐὰν ὁ καιρὸς ἦτο θερμὸς, ἠνοίγοντο τὰ δοχεῖα τὸ μὲν πρὸς διάψυξιν καὶ ἀερισμὸν τοῦ γλεῦκος, τὸ δὲ πρὸς ἀφαίρεσιν τοῦ ἐπιπολάζοντος ἀφροῦ, τοῦ καλουμένου **ἄνθους**. Παρετήρουν δὲ τότε οἱ οἰνόπται ἐπιμελῶς καὶ τὸ χρῶμα καὶ τὴν οὐστάσιν τοῦ ἄνθους καὶ ἐκ τούτων ἐτεκμαίροντο ἂν καὶ κατὰ πόσον ὁ οἶνος ἐπέτρεχε καὶ ἂν εἶναι **μόνιμος** (διατηρήσιμος). Μετὰ τὴν ἐαρινὴν ἰσημερίαν ἢ ἐκπωμάτωσις ἐγένετο κατὰ δεκαήμερον ἢ καὶ συχνότερον, ἀναλόγως τῆς ἐπικρατούσης θερμοκρασίας.

[**Πηγαί**: Γεωπ. 3.15· 6.9· 6.12· 6.14· 7.4· 7.15· 7.19.—Cato 26·107—Col 12.23· 12.28· 12.30—Pall 11.9· 11.14—Pl 14.25· 14.27· 23.24· 23.31—Var 1.54· 1.65].

6.—**Πιθογία καὶ Διήθησις τοῦ Οἴνου**: Πιθογία ὀνομάζετο τὸ ἀνοίγμα τοῦ πίθου πρὸς ἀπόγευσιν καὶ χρῆσιν τοῦ ἐν αὐτῷ περιεχομένου νέου οἴνου. Τοῦτο ἐγένετο, κατ' ἔθος ἐπικρατοῦν ἀπ' ἀρχαιοτάτων χρόνων, ἐν Ἑλλάδι μὲν τῇ 11ῃ τοῦ μηνός Ἀνθεστηριώδης (26 Φεβρουαρίου), πρώτῃ ἡμέρᾳ τῶν Ἀνθεσθίων (Διονυσιακῶν ἑορτῶν), ἐν Ἰταλίᾳ δὲ τῇ 23ῃ Ἀπριλίου. Κατὰ τὴν ἡμέραν ταύτην οἱ οἰνέμποροι μετέβαινον εἰς τὰ οἰνοποιεῖα καὶ μετὰ δοκιμασίαν τοῦ νέου οἴνου ὑπὸ οἰνογεύστου τῆς ἀπολύτου αὐτῶν ἐμπιστοσύνης ἠγόραζον μεγάλας ποσότητας ἐκ τούτου δι' ἄμεσον ἢ καὶ ἐπὶ προθεσμίᾳ παράδοσιν. Ἐπίσης ἀπὸ τῆς ἡμέρας ταύτης ἤρχιζεν ἡ λιανικὴ πώλησις τοῦ νέου οἴνου εἰς τὰ καπηλεῖα (tabernae) ὅπου ἤρουν τοῦτον κατ' εὐθείαν ἐκ τοῦ πίθου εἰς τὸν ὅποιον παρεσκευάσθη διὰ καὶ ὀνομάζετο **οἶνος τοῦ πίθου** Vinum doliare ἢ V. de cura) ἧτοι οἶνος **ἐντρυγῆς** ἢ **τρυγίας**. Οὐχὶ σπανίως ὁμοῦ ὁ οἶνος οὗτος ἦτο θολὸς καὶ πρὸς διαυγασμὸν διηθεῖτο διὰ σάκκου περιέχοντος ὀλίγην γύψον ἢ λευκὴν ἄμμον ἢ ἄλφειτον ἢ ἄργιλλον καὶ τὸ λαμβανόμενον διήθημα ὀνομάζετο **σακκίας οἶνος**.

[**Πηγαί**: Γεωπ. 7.5—Ἐῶστ. 1363.26—Θεόκρ. 14.15—Πολυδ. 6.18—Πλούτ. 2.655E· 2.735D—Cic. Brut. 224.283—Dig. XLVII—Pl 18.69.5· 24.1—Varro ap. non c. II. 118].

7.—**Απογέμισις τῶν Οἶνοδοχείων**: Ὅλα τὰ κλειστά καὶ πλήρη οἶνοδοχεῖα ἀπεγεμίζοντο κανονικῶς κατὰ δεκαπενθήμερον δι' οἴνου λαμβανομένου ἐκ τοῦ ἀνεωγμένου ἢ ἡθιμοῦ δοχείου. Ἡ ἀπογέμισις ἐγένετο διὰ χωνίου καὶ οὕτως, ὥστε νὰ μὴ ταράσσεται ποσῶς ὁ ἐν τοῖς δοχείοις οἶνος.

8.—**Κατεργασία τῶν ὑπολειμμάτων**: (Ἴδε Μέρους δευτέρου Πίναξ Β'. στ'. Δευτερίας).

γ'.—**Εργασίαι συμπληρωματικαὶ ἐκτελούμεναι μόνον κατὰ τὴν παρασκευὴν ἐκλεκτῶν Οἴνων**:

1.—**Διαυγασμὸς, Διήθησις, Μεταγγισμὸς καὶ Κατασταμνισμὸς τῶν ἐκλεκτῶν οἴνων**: Μετὰ τὸ τέλος τῆς συμπληρωματικῆς ἢ βραδείας ζυμώσεως καὶ διὰ κατὰ Μάϊον τοῦ αὐτοῦ ἔτους (ἢ τοῦ ἐπομένου ἔτους) οἱ ἐκλεκτοὶ οἶνοι μετηγγίζοντο εἰς μικροὺς στάμνους (ἀμφορεῖς, λαγήνους, κάδους κτλ.). Πρὸ πάσης ὁμοῦ μεταγγίσεως καὶ κατόπιν ἐπισταμένης δοκιμασίας ὑπὸ οἰνογεύστου οἱ οἶνοι οὗτοι ἠρτύοντο καταλλήλως, οὐχὶ δὲ σπανίως διηυγάζοντο διὰ τοῦ λευκοῦ τῶν φῶν ἢ δι' ἀργίλλου καὶ εἴτα διηθοῦντο δι' ἀργυροῦ ἢ χαλκίνου ἐπικεκασσιωμένου ἤμοῦ. Ἡ μεταγγισις ἐγένετο μετὰ μεγάλης ἐπιμελείας καὶ μετὰ πολλῶν προφυλάξεων καὶ φροντίδων ἢ διὰ σίφωνος ἢ τῇ βοήθειᾳ σωλήνος φέροντος στρόφυγγα τοποθετουμένου ἐντὸς ὀπῆς εὐρισκομένης ὀλίγον ἄνωθεν τοῦ πυθμένος τοῦ οἶνοδοχείου. Τὰ μικρὰ ἀγγεῖα ἐγεμίζοντο μέχρι τοῦ κάτω μέρους τοῦ τραχήλου των, εἴτα ἐπωματίζοντο ἐπιμελῶς διὰ φελλοῦ (Cortex, Suber) καὶ ἐν τέλει ἐσφραγίζοντο διὰ γύψου καὶ σφραγιστικοῦ κηροῦ, τοῦ καλουμένου

ρύπου ή κολλυρίου. Ἡ ἐργασία αὐτὴ ὠνομάζετο **κατασταμνισμός**. Τὰ μικρὰ δοχεῖα ἦσαν συνήθως πήλινα, δίωτα καὶ πεπισσωμένα ἐσωτερικῶς καὶ ἐξωτερικῶς, ἀλλ' οὐχὶ σπανίως ἦσαν ἐξ ὀφείτου ἢ ἐξ ὄνου καὶ ἐξ ὕδατος καὶ εἰς τὰς λαβίδας αὐτῶν ἔφερον ἐπικρεμασμένα πινάκια (pittacia) ἐφ' ὧν ἀνεγράφτο τὸ ὄνομα τοῦ οἴνου, ὁ τόπος τῆς παραγωγῆς, ὁ χρόνος τοῦ τρυγητοῦ καὶ τὸ ποσὸν τοῦ περιεχομένου οἴνου.

[Πηγαί: Γεωπ. 3.5· 3.7· 6.19· 7.12.19· 7.15· 7.22· 7.28· 7.37—Cato 26· 154—Col 3.10· 9.15· 12.28—Hor. Od. 1.20· 1.20.3· Sat 2.4.54· 2.4.56—Juvén. 5.24—Mart 2.40· 11.87.7· 14.103—Pall 11.14—Petr 34—Pl 14.27· 14.28· 16.28· 23.24· 24.1· 35.12· 35.46· 36.12· 36.43—var. 1.65].

2.—**Διατήρησις καὶ Παλαιώσεις**: Μετὰ τὸν κατασταμνισμόν, οἱ στάμνοι μετεφέροντο ἐκ τοῦ πιθῶνος καὶ ἀπετίθεντο ἢ εἰς τὸ κελλάριον, ὅπου ἐφυλάσσοντο ἐπὶ πολλὰ ἔτη πρὸς φυσικὴν παλαιώσιν τοῦ οἴνου, ἢ εἰς τὴν ἀποθήκην (Apotheca) πρὸς **κάπνισιν** (θέρμανσιν) καὶ τεχνητὴν παλαιώσιν αὐτοῦ. (Ἴδε ἀνωτέρω Οἰνοποιεῖον καὶ εἰς Μέρος δευτέρον Πίναξ Δ' στ' σχόλιον). Εἷς τινα ὁμοίως μέρη καὶ ἰδίᾳ ἐν Καμπανίᾳ οἱ στάμνοι ἐξετίθεντο κατὰ τὸ θέρος εἰς τὸν ἥλιον πρὸς θέρμανσιν καὶ παλαιώσιν τοῦ οἴνου.

[Πηγαί: Γαλῆν. π. Ἀντιδ. I, 3—Col 1.6· 12.41—Pall 11.14—Pl 14.8.8· 14.27· 23.22].

δ'.—**Ἐργασίαι συμπληρωματικαὶ ἐκτελούμεναι κατὰ τὴν παρασκευὴν τῶν γλυκέων οἴνων**: Οἱ γλυκεῖς οἶνοι παρεσκευάζοντο ἐκ πολλοῦ πυκνοῦ γλεύκους καὶ διεκρίνοντο εἰς **Ἀπύρους** (Προτρόπους καὶ Διαχύτους), εἰς **Πάσσους** (Ὁμφακίτας καὶ Σταφιδίτας) καὶ εἰς **Ἐφθούς**. (Περὶ ὄλων τούτων ἴδε Μέρος δευτέρον Πίναξ Α' καὶ Κεφάλαιον δευτέρον Οἴν. Εἰδικοί Α' καὶ Β'). Πρὸς παρασκευὴν τῶν οἴνων τούτων ἐγένοντο αἱ ἀκόλουθοι συμπληρωματικαὶ ἐργασίαι:

1.—**Ἐξίκασις ἢ Ξήρανσις τῶν σταφυλῶν**: Πρὸς τοῦτο μετὰ τὸν τρυγητὸν καὶ τὴν διαλογὴν αἱ σταφυλαὶ ἢ ἐξετίθεντο εἰς τὸ ὑπαίθρον (εἰς τὸν ἥλιον ἢ ὑπὸ σκιάν) ἢ ἐτίθεντο μεθοδικῶς κατὰ βότρυν ἐπὶ πλεγμάτων ἐγκατεστημένων ἐντὸς θερμοῦ καὶ καλῶς ἀεριζομένου εἰδικοῦ θαλάμου. Ἡ ἐξίκασις ἔφθανε ἢ μέχρι ρυσώσεως τῶν ραγῶν ἢ μέχρις ἀπωλείας τοῦ 1)2 τοῦ βάρους τῆς σταφυλῆς (πρὸς παρασκευὴν τῶν πάσων) ἢ μέχρι τελείας ξηράσεως αὐτῆς (πρὸς παρασκευὴν τοῦ στραφιδίου).

2.—**Ἐφθίσις τοῦ γλεύκους**: Πρὸς τοῦτο ἐλαμβάνετο γλεύκος πρόσφατον τραπητόν, ὅπερ διὰ παρατεταμένου βρασμοῦ, ἐπὶ ἡπίας πυρᾶς, ἐντὸς **μολυβδίνου** λέβητος προεπηλειμμένου δι' ἐλαίου, καὶ ὑπὸ σύγχρονον καὶ συνεχὴ ἀνάδευσιν, συνεπυκνοῦτο εἰς τὰ 4)5 περίπου τοῦ ὄγκου του.

3.—**Ἄρτυσις τοῦ γλεύκους**: (Διὰ θαλάσσης πελαγίας, γύψου, τρυγὸς κεκαθαυμένης καὶ ξηρᾶς ἐκλεκτοῦ οἴνου καὶ ἀρωματικῶν οὐσιῶν). Αὕτη ἐγένετο πρὸ τῆς ζυμώσεως.

4.—**Ἄρτυσις τοῦ οἴνου**. (Δι' ἀρωματικῶν οὐσιῶν): Ἐγένετο μετὰ τὴν ζύμωσιν.

5.—**Κατασταμνισμὸς καὶ Διατήρησις**: Μετὰ τὴν ζύμωσιν, ἤτις διήρκει 2—3 ἔτη, ἐγένετο ὁ κατασταμνισμὸς, οἱ δὲ ἐσφραγισμένοι στάμνοι μετεφέροντο καὶ ἀπετίθεντο εἰς τὸ κελλάριον.

#### Γ'.—ΤΡΟΠΑΙ ΤΩΝ ΟΙΝΩΝ

**Τροπαί** ὠνομάζοντο περιληπτικῶς ὄλαι αἱ ἐπὶ τὰ χεῖρω ἀλλοιώσεις τοῦ οἴνου, αἵτινες σήμερον ὀνομάζονται κοινῶς ἀσθένειαι (Ἄνθησις, Ὁξυνσις, Ἐκτροπίσις, Θόλωσις, Πάχυνσις κ.τ.λ.). Ἡ **Πίκρασις** ὁμοίως, ἤτις ἦτο λίαν διαδεδομένη εἰς τοὺς παλαιοὺς οἴνους, ἔθεωρεῖτο ὑπὸ τῶν ἀρχαίων ὡς φυσικὴ συνέπεια τῆς παλαιώσεως αὐτῶν καὶ ἐπομένως δὲν συγκατελέγετο μεταξὺ τῶν τροπῶν. Πρὸς πρόληψιν τῶν τροπῶν καὶ πρὸς θεραπείαν τῶν τετραμμένων οἴνων ἐχρησιμοποιοῦντο διάφορα ἀρτύματα, πολλὰ τῶν ὁποίων εἶναι καὶ σήμερον ἐν χρήσει διὰ τοὺς αὐτοὺς ἀκριβῶς σκοπούς. (Ἴδε Μέρος δευτέρον Πίναξ Γ').

[Πηγαί: Γεωπ. 7.6· 7.10—7.16· 7.26· 7.27—Ἡσυχίος—Μοίρις—Πολυδ. I. 248· 6.17—Cato 110· 148—Col 12.20· 12.23· 12.28—12.31—Pl 9.45.5· 10.9.2· 11.41.2· 14.6.3· 14.22.2· 14.25.3· 14.25.7· 14.26· 14.27· 23.22].

#### Δ'.—ΟΡΟΙ ΤΗΣ ΟΙΝΟΠΟΙΗΣΑΣ

1.—(**Τρυγητὸς**)—**Ὁπωρισμός**, **Τρύγη**, **Τρύγημα**, **Τρύγησις**, **Τρυγητός**, **Τρύγος** (Vindemia)· ἡ συγκομιδὴ τῶν σταφυλῶν—**Προτρύγησις** (Antevindemia)· ὁ πρῶτος τρυγητός—**Ἀποτρυγάω**, **Ὁπωρίζω**, **Τρυγάω** (Vindemio)· συλλέγω σταφυλάς.—**Ἐκτρυγάω**, **Κατατρυγάω** (Penitus vindemio)· τρυγῶ ἐντελῶς.—**Ἀνατρυγάω**, **Ἐπανατρυγάω**, **Ἐπιρραγολογέω**, **Ἐπιτρυγάω**, **Ἐπιφυλλίζω**, **Ραγολογέω** (Iterum vindemio, Acipio lego)· συλλέγω τὰς μετὰ τὸν τρυγητὸν ἀπομεινάσας σταφυλάς.—**Παρατρυγάω**· τρυγῶ πρὸ τῆς ὥρας.—**Τρυγητῆρ**, **Τρυγητής** (Vindemiator, Vindemitor)· ὁ τρυγῶν.—**Προτρύγαιος** (Vindemiarium praeses)· ὁ προϊστάμενος τοῦ τρυγητοῦ—**Σταφυλοδρόμος**· «ὁ παρορμῶν τοὺς ἐπιτρυγῶν»· **Ἡσυχ.**—**Κανθήλιος**, **Κάνθων**· ὁ ὄνος ὁ μεταφέρων τὰς τρυγηθείσας σταφυλάς.

2.—(**Ἐκθλίψις**)—**Ἀναφορά**· τὸ πάτωμα τοῦ ληνοῦ.—**Καταπάτησις**, **Πάτησις**, **Συμπάτησις** (Calcatio, Calcatura)· ἡ διὰ τῶν ποδῶν ἐκθλίψις.—**Ἐμπατέω**, **Καταπατέω**, **Ἀνηβατέω**, **Πατέω**, **Συμπατέω**, **Τραπέω**, **Τρίβω** (Calco)· ἐκθλίβω διὰ τῶν ποδῶν.—**Καταπατητής**, **Ἀνηβατής**, **Λακτιστής**, **Πατητής**, **Τραπητής** (Calcator)· ὁ διὰ τῶν ποδῶν ἐκθλίβων.—**Νεότριπτον**, **Πρόσφατον** (γλεύκος)· τὸ ἄρτι διὰ πατήσεως ἐξαχθέν.—**Ἐκπίσις**, **Ἐκπισμός**, **Πίσις** (Pressio, Pressura)· τὸ ἐκπιέζειν.—**Ἐκπιέζω**, **Πιάζω**, **Πιέζω** (Premo)· ἐκθλίβω διὰ τοῦ πιεστηρίου.—**Ἀποπίσις**, **Ἰψωσις** (Expressio)· τὸ ἀποθλίβειν.—**Ἀποθλίβω**, **Ἀποπιέζω**, **Ἐξαποθλίβω**, **Ἐσιπέω**, **Κατεπιθλίβω** (Exprimo)· ἐκθλίβω ἰσχυρῶς διὰ τοῦ πιεστηρίου.—**Ἀπόθλιμμα**· τὸ δι' ἀποθλίψεως λαμβανόμενον.—**Ἐκστραγγίζω**, **Στραγγίζω** (Guttatim exprimo)· ἐκθλίβω ἐπι ἰσχυρότερον καὶ λαμβάνω καὶ τὴν τελευταίαν σταγόνα.—**Στακτὸν γλεύκος**, **Στράγγξ** (Gutta, Stilla)· τὸ κατὰ σταγόνας ἐκρέον ἐκθλιμμα.

3.—(**Ἄντλησις**)—**Ἄντλησις**, **Ἀπάντλησις**, **Ἄφυσμός** (Hustus)· τὸ ἀντλεῖν.—**Ἄντλέω**, **Ἄρῶ**, **Ἄρῶ**, **Ἄφύσω**, **Διαφύσω**, **Ἐξαφύω**, (Haurio)· ἀνασύρω, ἐξάγω τὸ γλεύκος ἐκ τοῦ ὑποληνίου δι' ἀντλητηρίου ἀγγείου.—**Ἐγκανάσσω**, **Ἐγκέω**, **Εἰσκέω** (Fundo)· χύνω τὸ ἀντληθὲν εἰς τὰ οἰνοδοχεῖα.

4.—(**Ζύμωσις**)—**Ζύμωσις**, **Πέψις**, **Ἰψωσις** (Fermentatio)· ἡ ζύμωσις τὸ κν. βράσιμο.—Καὶ τὸ γλεύκος: **Ἀναξέει**, **Ἀναξυμοῦται**, **Ζέει**, **Ζυμοῦται**· εὐρίσκειται ἐν ζυμώσει κν. βράζει.—**Ἰψοξέει**, **Ἰψοξυμοῦται**· ζυμοῦται ὀλίγον ἢ βραδέως.—**Ἀποξέει**, **Ἀποινεῖ**· δὲν ζυμοῦται πλέον.—**Ἀπανθέει**, **Ἐκγλυκεῖται**.



χάνει την γλυκητήτά του κν. ξεγλυκαίνει.—**Παρίσταται** γίνεται οίνος κατάλληλος πρὸς πόσιν (Κατ' αντίθεσιν πρὸς τὸ **ἐξίσταται** δ. δ. χαλάει).—**Βομφυλίδες, Πομφόλυγες, Φυσαλλίδες (Bullae)** αἱ φουσκάλιδες αἱ παραγόμεναι κατὰ τὴν ζύμωσιν.—**Ἀφρός, Ἀχνη (Spruma)** ἄθροισμα φυσαλλίδων.—**Ἀφρισμός, Ἐξαφρισμός (Sprumatio)** ἡ παραγωγή ἀφροῦ.—Καὶ τὸ γλεθκος ἢ ὁ οἶνος: **Πομφολυγέει, Πομφολυγοῦται** ἀναδίδει πομφόλυγας.—**Ἀναφρίξει, Ἀφρέει, Ἀφρίξει, Ἐξαφροῦται, Ἐπαφρίξ, Ἐπαφρίξει** παράγει ἢ ἔχει ἀφρόν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας του.—**Ἵπεραφρίξει** παράγει ἀφθονον ἀφρόν.—Καὶ τὸ γλεθκος ἢ ὁ οἶνος εἶναι: **Πομφολυγῆρος** ὁ ἀναδίδων πομφόλυγας.—**Ἐπαφρος** ὁ ὑπ' ἀφροῦ κεκαλυμμένος.—**Ἵπαφρος** ὁ ὀλίγον ἀφρώδης.—**Ἀφρώδης, Διάφρος** ὁ πλήρης ἀφροῦ.—**Αἶθος** ὁ ὑπέρκορος ἀερίου (διοξειδίου τοῦ Ἄνθρακος) καὶ συνεπῶς ὁ κατ' ἐξοχὴν ἀφρώδης (οἶτος ὁ σημ. Καμπανίτης).—Αἱ πομφόλυγες **Διαπίπτουσι** διαρρήγνυνται, σπάζουν.—**Κάχλασμα, Καχλασμός, Κόχλασμα** ὁ ἐκ τῆς διαρρήξεως τῶν πομφόλυγων παραγόμενος ψόφος.—**Διάφλυξις, Ἐκπαφλασμός, Πάφλασμα** τὸ μετὰ ψόφου φούσκωμα τοῦ ζυμομένου ὑγροῦ. Καὶ τὸ γλεθκος:—**Ἀναφλύει, Ἀναφλύει, Καχλάζει, Κοχλάζει, Ζημοῦται** καὶ παράγει ψόφον.—**Ἵπερακαχλάζει** καχλάζει ὑπερβολικὰ.—**Ἀναπαφλάζει, Ἐκπαφλάζει, Παφλάζει** ζυμοῦμενον φουσκώνει καὶ παράγει ψόφον.—**Διαπαφλάζει, Ἵπερπαφλάζει** παφλάζει ὑπερβολικὰ καὶ ξεχυλίζει ἐκ τοῦ περιέχοντος αὐτὸ ἀγγείου.—Καὶ ἡ Τρύξι: **Ἐνουφίζει, Ἐνουφίζανει, Καδιζάνει, Συνιζάνει, Ἵποκαθίζει, Ἵποκαθίσταται, Ὑφίζανει, Ὑφίζει** καταπίπτει, κατακαθίζει εἰς τὸν πυθμένα τοῦ ἀγγείου τῆς ζυμώσεως.—Καὶ ἡ Τρύξι εἶναι: **Μετέωρος** ἡ ἀκατακάθιστη.

5.—(**Μεταγγισμός**).—**Μεταγγισμός, Μετέρασις (Transfusio)** τὸ μεταγγίζειν.—**Μεταγγίζω, Μεταντλέω, Μεταχέω, Μετεγχέω, Μετεράω** (Transfundo) ἀντλῶ ἐξ ἐνὸς ἀγγείου καὶ μεταφέρω εἰς ἕτερον.—**Ἀποτρύγιζω (Defaeco)** μεταγγίζω ἀφοῦ καλῶς κατακαθίσῃ ἡ τρύξι.—**Σιφωνίζω** μεταγγίζω διὰ σίφωνος.—**Ἐκσιφωνίζω** ἐκκενῶ δοχεῖον διὰ σίφωνος.—**Ἐκμυσηθμός, Ἐκμυσηθσις** (τοῦ σίφωνος, Suctus) τὸ βύζαγμα διὰ τοῦ στόματος πρὸς ἀφαίρεσιν τοῦ ἀέρος.—**Ἐκμυζάω, Ἀπομυζάω, Ἐκμυζάω, Ἐκμυζήω** (Sugo) βυζαίνω διὰ τοῦ στόματος.—**Ἐπιλαμβάνω** βουλλῶν τὸν σίφωνα, σταματῶ διὰ τῆς πίεσεως τὴν ἐκροὴν τοῦ ὑγροῦ.—**Ἵπανοίγω** εἰς τὸ οἶνοδοχεῖον προσαρμόζω κἀνούσαν.

6.—(**Διήθησις**).—**Ἀποδιυλισμός, Διήθησις, Διύλιξις, Διυλισμός, Ἡθισις, Ὑλισμός (Colatio, Percolatio)** ἡ διήθησις κν. φιλτράρισμα.—**Ἀθελβάζω, Ἀθέλβω, Ἀπηθέω, Ἀποδιηθέω, Ἀποδιυλίζω, Ἀφυλίζω, Διαμυδώνω, Διεράω, Διηθέω, Διυλίζω, Ἐξηθέω, Ἡθέω, Ἡθω, Καθυλίζω, Παρηθέω, Ὑλίζω, Ὑπηθέω (Colo, Percolo)** διηθῶ κν. φιλτράρω.—**Ἀποστάζω, Ἀποσταλάζω, Ἀποσταλάω, Καταστραγγίζω** ἀφίνω νὰ πέσῃ καὶ ἡ τελευταία σταγὼν διηθήματος.—**Ἐξητριάζω** διηθῶ δι' ἡτρίου (λίαν λεπτοῦ ὑφάσματος).—**Σακ(κ)ελίζω, Σακ(κ)εύω, Σακ(κ)ίζω, Τρυγοπέω, Ὑποσακ(κ)ίζω (Sacco)** διηθῶ διὰ σάκκου.—**Ἀπήθημα, Ἀφύλισμα, Διήθημα, Διύλισμα, Ἡθημα, Παρήθημα (Colatura)** τὸ διηθηθὲν ὑγρὸν.—**Ἡθητής, Οἶνοθητής (Colator, Saccelator)** ὁ διηθῶν τὸν οἶνον ἐργάτης.—Καὶ ὁ οἶνος: **Ἀθελβεται, Ἀθελδεταί, Διηθεΐται, Διυλίζεται, Ἡθεΐται, Ὑλίζεται** διέρχεται διὰ τοῦ ἡθμοῦ.—**Ἀπολείβεται, Ἀποστάζει, Ἀποσταλάζει, Καταστάζει, Κατασταλάζει, Λεΐβεται, Λιβάζεται** διηθούμενος ῥεεὶ κατὰ σταγόνας.

7.—(**Κατασταμνισμός**).—**Καταγγίζω, Κατασταμνίζω, Κατεράω** θέτω τὸν οἶνον ἐντὸς στάμνων (ἀμφορέων, βίκων, λαγῆνων κ.τ.λ.) καὶ σφραγίζω τούτους, κν. ἐμφιαλῶνω, μποτιλιάρω.—**Πωματισμός** τὸ πωμάζειν.—**Ἀραρίσκω, Καταπωμάζω, Παραπωμάζω, Περιφιμῶ, Πωμάζω, Πωματίζω (Operculo)** προσαρμόζω πῶμα κν. βουλλῶνω, ταπῶνω.—**Πῶμα (Operculum)** τὸ σκέπασμα κν. βούλλωμα

8.—(**Ἐψησις**).—**Ἀφέψις, Ἀφεψίς, Ἐψησις, Χύλωσις (Coctio, Coctura, Decoctio)** ἡ διὰ βρασμοῦ συμπτκνωσις.—**Ἀπέψω, Ἀφέψω, Διαφέψω, Ἐψω (Coquo, Decoquo)** συμπτκνῶ διὰ βρασμοῦ.—**Ἀνέψω, Ἐφέψω** βράζω καὶ συμπτκνῶ ἐκ νέου.—**Ἀποτριτόω** βράζω καὶ συμπτκνῶ εἰς τὸ τρίτον τοῦ ἀρχικοῦ ὄγκου.—**Ἀπαφρίζω (Despumio)** ἀφαίρω τὸν ἐπιπολάζοντα ἀφρόν.—**Ἐψητής (Coctor)** ὁ βράζων καὶ συμπτκνῶν.—Καὶ τὸ γλεθκος εἶναι: **Ἀνεψθον (Incoctum)** τὸ ἄβραστον.—**Ἐπτόν, Ἐψθόν, Ἐψανόν, Τινθόν, Τιντὸν (Coetum, Decoctum)** τὸ συμπτκνωμένον διὰ βρασμοῦ. (Γενικῶς).—**Κάρεινον, Καρύινον, Κάρυνον (Carenum)** τὸ συμπτκνωθὲν μέχρι τῶν 2)3.—**Defrutum** τὸ συμπτκνωθὲν μέχρι τοῦ 1)2.—**Ἐψεμα, Ἐψημα, Ἐψητόν, Σίρειον, Σίρειον, Σίρειος ἢ Σίρεινος Οἶνος**, ἢ ἀπλῶς **Γλυκὸ (Sapa, Siraenum)** τὸ συμπτκνωθὲν μέχρι τοῦ 1)3 τὸ κν. σημ. Σίρι καὶ τουρκ. Πετμέζι.

9.—(**Τροπία**): **Ἐκτροπή, Πάθημα, Πάθος, Τροπή** πάσα ἐπὶ τὰ χεῖρα ἀλλοίωσις, ἢ κν. ἀσθένεια.—**Ἀμφής, Ἄνθος, Ἐπάνθισμα (Flos vini)** τὸ κν. σημ. ἄνθος.—**Λάμπη, Λάπη** ὁ εὐρὸς ὁ ἀναπτυσσόμενος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας καὶ ἐξ οὗ ὁ οἶνος παραλαμβάνει ὄσμην καὶ γεῦσιν μούχλας.—**Μῆνιγξ** «τὸ ὑφιστάμενον τοῖς οἰνηροῖς πίθοις ἐν τῷ οἴνῳ πρὸ τοῦ ἀνθεῖν».—**Ἐθλωμα, Ἐθλωσις** ὡς νῦν, τὸ κν. κόψιμο.—**Ἐραπεΐα, Ἐραπέυμα, Ἐραπέυσις** ἡ περιποίησης καὶ ἡ διόρθωσις.—Καὶ ὁ οἶνος: **Διαφθεΐρεται, Ἐκτρέπεται, Ἐξαλλοιοῦται, Ἐξίσταται, Παρεξίσταται, Τρέπεται** μεταβάλλεται πρὸς τὸ χεῖρον κν. χαλάει.—**Ἐξίξει, Ἐξύξει** ἀρχίζει νὰ ξυνιζῇ.—**Ἐξοξύνεται, Ἐξύνεται, Τάργανοῦται** ξυνιζει πολὺ.—**Ἐξελαιοῦται** ἀποκτᾷ τὴν σύστασιν τοῦ ἐλαίου.—**Ἐξανθεΐ** χάνει τὴν δυνάμιν του «ξεθυμαίνει».—**Θολοῦται** κν. κόβει.—**Ἐραπεύεται** ὡς νῦν.—Καὶ ὁ οἶνος εἶναι: **Ἵγιγής** ὁ μὴ ἡλλοιωμένος.—**Ἐδαλλοίωτος, Ἐυεπηρέατος, Ἐυεπίστρεπτος, Ἐυεπίστροφος, Ἐυπαθής, Ἐυτρέπτος, Τρεπτικός, Τρεπτός** ὁ εὐκόλως ἀλλοιούμενος ἐπὶ τὰ χεῖρα.—**Λαμπηρός, Λαμπώδης, Λαπώδης** ὁ ἔχων Λάμπην.—**Ἐκτροπίας, Ἐκτροπος, Ἐκτροπίας, Ἐξεστηκώς, Παρεξεστηκώς, Τετραμμένος, Τροπίας** ὁ χαλασμένος (γενικῶς).—**Ἀλίβας, Ὀξάλις, Ὀξειδίων, Ὀξίδιον, Ὀξώδης, Σίανον, Τάργανον, Φοδρα (Posca)** ὁ ξυδιασμένος.—**Vappa** ὁ ἔχων τὴν ἀσθένειαν ἥτις σημ. ὀνομάζεται Ἐκτροπίας (γαλ. tourne, pousse).

ΜΕΡΟΣ ΕΒΔΟΜΟΝ

ΟΙΝΟΓΕΥΣΤΙΚΗ

**Α'—Οἶνογευστική (Ars vinum gustandi)** ὀνομάζεται ἡ τέχνη ἢ ἐμπειρία τοῦ διελέγγειν καὶ κρίνειν τὴν ποιότητα τοῦ οἴνου ἢ τοῦ γλεθκοῦς διὰ τῆς γεύσεως. Ὁ κατέχων καὶ ἐξασκῶν τὴν τέχνην ταύτην ἐκαλεῖτο **Οἶνογεύστης, Οἰνόπτης, Οἶνοτροπικός (Vinum gustans)**. Ἡ πράξις ὀνομάζεται **Οἶνογευστία (Vini gustatio)** καὶ ἔθεωρεῖτο δυσκολωτάτη ὡς ἀπαιτοῦσα πολυετῆ πείραν. Κατὰ τὴν πράξιν ταύτην τὸ

πρὸς ἐξέτασιν δείγμα τοῦ οἴνου, τὸ καλούμενον **δοκιμεῖον**, ἐλαμβάνετο ὑπὸ τοῦ ἰδίου τοῦ οἰνόπου κατ' εὐθείαν ἐκ τοῦ οἰνοδοχείου, τῇ βοήθειᾳ σίφωνος, ἐντὸς ὑελίνου ἢ ἀργυροῦ ποτηρίου καλουμένου **γευστηρίου** ἢ **δοκιμαστηρίου**. Τοῦ δείγματος τούτου ὁ οἰνόπτης ἐγεύετο κατὰ μικρὰς ποσότητας, πολλάκις μάλιστα κατὰ σταγόνας καὶ εἴτα ἀπέπιε τὸ δοκιμασθὲν ὕγρον. Ἐν ταύτῳ δὲ ὁ οἰνόπτης ἐξήταζε καὶ ἄλλας τὰς ἄλλας αἰσθητὰς ιδιότητες τοῦ οἴνου (σύστασιν, χρῶμα, ὁσμὴν κτλ.) καὶ ἐκ τῶν ἐντυπώσεων αἷς ἀπεκόμιζεν ἔκρινε καὶ ἀπεφαίνετο ἐπὶ τῆς ποιότητος αὐτοῦ.

[Κατὰ τὸν Φλωρεντίνον (Γεωπ. 7.7). «Τινές μὲν βορραίων ὄντων τῶν ἀνέμων διαγεύονται τοὺς οἴνους ἀμετακίνητοι γὰρ τότε καὶ ἀθόλωτοι οἱ οἴνοι μένουσιν. Οἱ δὲ ἔμπειροι οἰνόπται τοῦ νότου μάλλον πνέοντος οἴνογευστοῦσιν... Νῆστιν δὲ ὄντα οὐ χρὴ οἴνογευστεῖν, ἀμβλύνεται γὰρ ἡ γεῦσις· οὐτε δὲ ἀπὸ οἰνοποσίας, ἢ ἀδηφαγίας. Δεῖ δὲ τὸν γευσόμενον μῆτε δριμέων σιτίων, μῆτε ἀλμυρῶν σφόδρα, μῆτε τῶν ὄσων ἐξαλλάσσει τὴν γεῦσιν βεβρωκότα γεύσασθαι, ἀλλ' ὅς μάλιστα ὀλιγοσιτήσαντα καὶ εἰσπεπτον ὄντα»].

[Πηγαί: Ἀντιφ. ἐν Διδύμοις 4 — Ἀριστ. Ἠθ. Ν. 3. 10. 9 — Γαλῆν. 7.104.2 (Kühn) 8. 104 — Γεωπ. 7.7-7.8· 7.15 — Μοτρίς— Σέξτ. Ἐμπ. Μ 6. 33 σ. 363. 17 — Φίλων Ι. τ 4. σ. 228 — Cato 108· 148 — Juven. 11. 173 — Pl 15 32-18. 69. 5 — Tarent. Heaut. 3. 1. 48]

### Β'.—Ὅροι τῆς Οἰνογευστικῆς.

Ὁ Οἶνος εἶναι:

- 1) (ὡς πρὸς τὴν διαύγειαν καὶ καθαρότητα).—**Ἀθολός**, **Ἀθόλωτος**, **Διαυγής**, **Διαφανής**, **Διαφεγγής**, **Διειδής**, **Εὐαγής**, **Εὐαυγής**, **Εὐδίοπτος**, **Καθαρός**, **Καθαρώδης**: ὁ διαυγής, ὁ μὴ θολός.—**Υαλοειδής**, **Υαλώεις**, **Υαλώδης**: ὁ διαφανής ὡς ἡ ὕαλος.—**Κρυσταλλίζων**, **Κρυσταλλοφανής**: ὁ διαφανής ὡς κρυσταλλός.—**Ἀνυπόστατος**, **Ἀκατάστατος**, **Ἀκοίτος**, **Ἄτρυγος**: ὁ μὴ καταλείπων ὑποστάθμη.—Καὶ τὸ ἀντίθετον: **Ἐνθολός**, **Ἐπίθολος**, **Θοηρός**, **Θολερός**, **Θολός**, **Θολώδης**, **Ὀλώδης**: ὁ θολός, ὁ μὴ καθαρός.—**Ἐπινέφελος**, **Ἰπνονεφελίζων**: ὁ ἔχων νεφελῶδες θόλωμα [**Νεφέλη**, **Νεφέλιον**: Ἰζημα λεπτότατον.—**Ἰπνονεφέλη**: νεφελῶδες θόλωμα].—**Ἐντρυγός**, **Τρυγερός**, **Τρυγίας**, **Τρυγώδης**, **Τρυξώδης**, **Ἰπότρυγος**: ὁ πλήρης τρυγός.
- 2) (ὡς πρὸς τὴν χροίαν): Ἴδε Μέρος δεύτερον Πίναξ Β'.
- 3) (ὡς πρὸς τὴν Σύστασιν):—**Ἀπυκνός**, **Ἀπύκνωτος**, **Ἀραιός**, **Ἀσθενής**, **Ἐκλεπτός**, **Λεπτομερής**, **Λεπτός**, **Ψαφαρός**: ὁ ἀραιός.—**Υδατοειδής**, **Υδατός**, **Υδατώδης**, **Υδρώδης**: ὁ ἔχων τὴν σύστασιν τοῦ ὕδατος.—**Υπόπυκνός**: ὁ ὀλίγον πυκνός.—**Ἄδρομερής**, **Πυκνός**: ὁ πυκνός.—**Διάπυκνός**, **Κατάπυκνός**, **Υπέρπυκνός**: ὁ πολὺ πυκνός (ἐπὶ γλεύκους)—**Εὐαπόρρυτος**, **Λεπτόρρυτος**: ὁ λεπτῶς ρεῶν.—**Δυσπρόπτωτος**, **Δύσρευτος**, **Δύσρροος**, **Δύσρροτος**: ὁ δυσκόλως ρεῶν (ἐπὶ γλεύκους)—**Κολλώδης**: ὁμοίος πρὸς κόλλαν τὴν ἀφήν (ἐπὶ γλεύκους).—**Γλωιώδης**, **Ἰξώδης**: ὁμοίος ἰξῶ (ἐπὶ γλεύκους ἡλλοιωμένου).—**Πηκτός**, **Παλαισταγής** (ἐπὶ οἴνου πηκτοῦ ἐκ τῆς παλαιότητος).
- 4) (ὡς πρὸς τὴν ὁσμὴν):—Ὁ οἶνος εἶναι: **Ἄσσομος** ἢ **Εὐσομος** (Ἴδε Μέρος δεύτερον Πίναξ Δ').—**Ἀμβροσιόδης**, **Λαρός**, **Λιπαρός** (τὴν ὁσμὴν) ὁ ἔχων λίαν εὐχάριστον ὁσμὴν.—**Ἀνέθνητος**: ὁ ἔχων τὴν εὐωδίαν ἀνθέων.—**Θυώδης**, **Κηώδης**: ὁ ἔχων εὐωδίαν θυμιάματος.—**Μελίπνους**: ὁ ἔχων ὁσμὴν μέλιτος.—**Ροδόπνους**: ὁ ἔχων εὐωδίαν ρόδων.—Καὶ ἀντιθέτως: **Ἀνόσφραντος**: ὁ ἔχων ὀλίγην καὶ φαύλην ὁσμὴν.—**Βρωμώδης**, **Δυσαής**, **Δύσοσμος**, **Δυσώδης**, **Ἐπώδης**, **Κάκσομος**: ὁ βρωμερός.—**Υπόβρωμος**, **Υποδυσώδης**: ὁ κάπως βρωμερός.—**Δριμύς**, **Ὀξύς**, **Σκληρός**, **Τυπητικός** (τὴν ὁσμὴν) ὁ ἔχων ἐρεθιστικὴν ὁσμὴν.—**Πίσομος**: ὁ ἔχων ὁσμὴν πίσης.—**Καπνηλός**: ὁ ἔχων ὁσμὴν καπνοῦ.
- 5) (ὡς πρὸς τὴν Γεῦσιν).—α') (ὡς πρὸς τὴν καθόλου Γεῦσιν): **Ἐμποτός**, **Ποτέος**, **Πότιμος**, **Ποτός**: ὁ καλὸς πρὸς πόσιν.—**Εὐπότος**, **Εὐστόμος**, **Εὐχυλός**, **Εὐχυμικός**, **Νόστιμος**, **Λαρός**: ὁ εὐχάριστος εἰς τὴν γεῦσιν.—Καὶ ἀντιθέτως: **Ἄποτος**, **Ἀηδής**, **Ἄστομος**: ὁ δυσάρεστος τὴν γεῦσιν.—**Δύσποτος**, **Δύσχυλος**, **Δύσχυμος**: ὁ δυσκολόποτος.—**Ἀναγής**, **Ἀνόστιμος**, **Ἄνοστος**, **Ἀχυλός**, **Ἀχυμικός**, **Μαρός**: ὁ ἀνοούσιος, ἄνοστος.—β') (ὡς πρὸς τὰς διακρίσεις τῆς Γεῦσεως). β' 1.—**Γλυκαίος**, **Ἐγγλυκός**, **Ἐπίγλυκος**, **Υπόγλυκος**: ὁ ὀλίγον γλυκός.—**Γλύκειος**, **Γλύκιος**, **Γλυκερός**, **Γλυκόεις**, **Γλυκός**, **Δευκός**, **Ἡδύποτος**, **Ἡδύς**: ὁ γλυκός.—**Νέκταρ**, **Νεκταρώδης**: ὁ γλυκός ἅμα καὶ εὐώδης.—**Μελιθής**, **Μελιτοειδής**, **Μελιτώδης**: ὁ γλυκός ὡς τὸ μέλι.—**Γλεῦξις**, **Γλύξις**: ὁ γλυκός καὶ ἀνοούσιος. β' 2)—**Ἀγλευκός**, **Ἀγλευκός**, **Ἀδευκός**, **Ἀδυστηρός**: ὁ μὴ γλυκός, ὁ κν. ξηρός.—**Δειαύστηρος**: ὁ μετρίως αὐστηρός.—**Υπαύστηρος**: ὁ ὀλίγον αὐστηρός.—β' 3) **Ἐποξύς**, **Ἐπωκός**, **Υπόξυς**, **Υποξύς**: ὁ ὀλίγον ξινός.—**Ὀξίνης**, **Ὀξίνος**, **Ὀξύς**: ὁ ξινός (Ἴδε καὶ ἀνωτέρω εἰς ὄρους Οἰνοποιίας «Τροπαί»).—β' 4) **Ἀστυφός**, **Πλαδαρός**: ὁ μὴ στυφός.—**Υπόστρυφνος**, **Υπόστρυφος**: ὁ ὀλίγον στυφός.—**Στρυφνός**, **Στυφός**: ὁ στυφός.—β' 5) **Ἄδριμυς**, **Ἄνειμένος**, **Ἀπαλός**, **Ἀπαλόστομος**, **Ἄτονος**, **Ἡμερίδης**, **Λεῖος**, **Μαλακός**, **Χαῦνος**, ὁ μὴ δριμύς.—**Ἐνάπαλος**, **Ἐντραχός**, **Υπόδριμυς**, **Υπότραχός**: ὁ ὀλίγον δριμύς.—**Ἄγριος**, **Δριμύς**, **Σκληρός**, **Τραχός**, **Ψαφαρός**: ὁ λίαν δριμύς. (εἴτε ἐκ μεγάλης δξύτητος ἢ στυφότητος εἴτε ἐξ ἀμφοτέρων).—**Ἐμπρίων**: ὁ καυστικός τὴν γεῦσιν.—β' 6) **Καθαλμός**, **Υφαλιός**, **Υφαλμός**, **Υφάλμυρος**, **Υφαλός**: ὁ ὀλίγον ἄλμυρος.—**Ἄλμυρος**, **Ἄλυκός**, **Ἐναλμός**, **Ἐφαλμός**: ὁ ἄλμυρος.—**Κάθαλος**: ὁ πολὺ ἄλμυρος.—β' 7) **Ἀπίκραντος**, **Ἀπικρός**: ὁ μὴ πικρός.—**Ἐμπικρός**, **Ἐπίπικρος**, **Ἐχέπικρος**, **Παράπικρος**, **Πικρίδιος**, **Υπόπικρος**, ὁ ὀλίγον πικρός.—**Πικρόποτος**, **Πικρός**: ὁ πικρός.—**Ἐμπικρής**, **Ἐχέπικρής**, **Περιπικρής**, **Πευκεδανός**, **Πευκεδνής**: ὁ πικρός ἐκ ρητίνης.—**Ἀρίπικρος**, **Διάπικρος**, **Ἐκπικρός**, **Κατάπικρος**, **Υπέρπικρος**: ὁ λίαν πικρός.—β' 8) **Ἀλιπής**, **Ἀπίων**, **Ἀσαρκός**, **Λεπτομερής**: ὁ μὴ παχύς τὴν γεῦσιν (οἶος εἶναι ὁ αὐστηρός ἢ ξηρός οἶνος).—**Υπόπαχός**: ὁ ὀλίγον παχύς.—**Ἄδρομερής**, **Λιπαρός**, **Πίος**, **Πίων**, **Σαρκώδης**: ὁ παχύς εἰς τὴν γεῦσιν (δ. δ. ὁ πλούσιος εἰς ἐκχύλισμα).
- 6) (ὡς πρὸς τὴν δύναμιν δ. δ. τὴν περιεκτικότητα εἰς οἰνόπνευμα).—Ἴδε Μέρος δεύτερον Πίναξ Δ'.
- 7) (ὡς πρὸς τὴν ζύμωσιν καὶ τὸν ἀφρόν).—Ἴδε ἀνωτέρω ὄροι οἰνοποιίας «Ζύμωσις».
- 8) (ὡς πρὸς τὴν ποιότητα).—Ἴδε Μέρος δεύτερον Πίναξ Δ'.
- 9) (ὡς πρὸς τὴν ηλικίαν).—Ἴδε Μέρος δεύτερον Πίναξ Δ'.

Τ Ε Λ Ο Σ

Χ Η  
ΜΗΝΙΑΙΟ

Κ. Α

Ε

Καιρὸ  
συζήτησιν  
λημάτων  
ιδρύσεως  
νὰ προχα  
τοῦ ὄλου  
ληνικὰς  
ὑπαρχού  
ἀμμωνία  
μέχρι τῆ  
καὶ αἷς κ  
ὀρθοτέρ  
γῆς αὐτῆ  
μερέστε  
περισσο  
τὰ τοσο  
τέρας ἀ  
Δυναμ

Εἰς τ  
σεως εἰ  
στάσει  
κόπητος  
φασίς α  
θῶς ἐλί  
ἐργοστῆ  
πρῶτα  
ὅτι εἰς  
ὀπότε ἡ  
θα εἶχε  
ἐργοστῆ  
Ἄφου  
τοῦ προ  
ἔχωμεν  
θα εἶνε  
τὴν ἴδ  
Ὅρ  
εἰς τὴν  
δυναμ  
κῶν ἀ  
οὕτω μ  
τερον  
Πρῶ

Κα  
καυσίμ