

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

## ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικηθσα Ἐπιτροπή:

Κ. Ἀσκητόπουλος, Γ. Δρέκος, Μ. Δέφυερ, Γ. Σκάλος, Α. Χατζημηναῆς, Γ. Τσιρώνης, Χ. Στεριόπουλος

### Μελέτη περί βελτιώσεως τῆς βρωσιμότητος τοῦ καπνοσπορευλαίου

Ἰπὸ ΣΤΕΦ. ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΟΥ, Χημικοῦ,  
Τεχνικοῦ Δ)τοῦ τοῦ Ἐργοστασίου ἘΒΕΟ

#### ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Σκοπὸς τῆς παρούσης μελέτης εἶναι ἡ καθ' ὅλα βελτιώσις τῆς βρωσιμότητος τοῦ Καπνελαίου ὡς αὐτουσίου, καὶ οὐχὶ ὡς ἐλαίου δι' ἀναμίξεις μετ' ἄλλων ἐλαίων ἢ λιπῶν (Coupage) ἢ μετατροπῆς τούτου εἰς ὕδρογονωμένον.

Ἡ ἀνάγκη αὕτη τῆς βελτιώσεως προέκυψε ἰδίως μεταπολεμικῶς λόγῳ τῆς ἐλλείψεως ἀφθόνων ποσοτήτων ἐλαίων, καὶ στροφῆς εἰς ὅλα τὰ εἶδη τῶν ἐλαιούχων σπέρων.

#### ΙΣΤΟΡΙΚΟΝ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ

Ἐν Ἑλλάδι ὡς κατ' ἐξοχὴν παραγωγικὴν χώραν καπνοῦ ἡ πρώτη συζήτησις διὰ τὴν ἐκμετάλλευσιν τοῦ Καπνοσπόρου ἤρξατο τὸ 1925 καὶ μόλις κατὰ τὸ 1936 ἤρχισε σοβαρῶς ἡ ἐκμετάλλευσις τοῦ πολιτίμου τούτου ἐθνικοῦ προϊόντος, ὅτε ἡ Α. Ε. «Ἀθηναϊκὴ Ἐλαιουργία» κατειργάσθη σχεδὸν ὅλην τὴν τότε συγκεντρωθεῖσαν ἐσοδεῖαν. Ἐκτοτε τὰ διάφορα Ἐλαιουργεῖα εἰργάσθησαν μετὰ τὸ εἶδος τοῦτο τοῦ σπόρου εἰς κυμαινομένης ποσότητος ὡς καὶ τὸ ἐν τῇ πόλει ἡμῶν ἐργοστάσιον τῆς Α.Ε. «Ε.Β.Ε.Ο.» πρῶην Στ. Βαλιούλη.

Ἡ ἐν Ἑλλάδι δυναμένη νὰ παραχθῇ ποσότης καπνοσπορευλαίου εἶναι ἰλιαν σημαντικὴ. Κατὰ τὰς στατιστικὰς τῆς Ἀγροτικῆς Τραπεζῆς τῆς Ἑλλάδος μετὰ βάσιν ἀποδόσεως κατὰ στρέμμα 15—29 χλγ. καπνοσπόρου εἶναι δυνατόν ἡ ἔτησις παραγωγὴ νὰ φθάσῃ τοὺς 16.000 τόνους καπνοσπόρου καὶ ἐπομένως 5.000 τόνους καπνελαίου. Συγκρίνοντες τὴν παραγωγὴν τοῦ πυρηνελαίου ἧτις κυμαίνεται ἐτησίως περὶ τοὺς 10.000 τόνους ὡς καὶ τοῦ βαμβακελαίου εἰς 2.000 τόνους βλέπομεν τὴν σημαντικὴν θέσιν τὴν ὁποῖαν κατέχει τὸ προϊόν τοῦτο εἰς τὴν Ἐλαιουργικὴν Βιομηχανίαν.

#### ΣΥΣΤΑΣΙΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΠΝΟΣΠΟΡΟΥ, ΚΑΠΝΕΛΑΙΟΥ

Ἡ Νικοτιανὴ (Nicotiana Tabacum) ἡ συνήθως καπνὸς καλουμένη σχηματίζει εἰς τὴν κορυφὴν τοῦ φυτοῦ σύστημα καρπῶν, ἕκαστος τῶν ὁποίων εἶναι κάψα δίχωρος περιέχουσα

πολλὰ μικρότατα σπέρματα. Μετὰ τὴν ὥριμανσιν ἀποκόπτονται ἐκ τοῦ φυτοῦ αἱ κάψαι, συνήθως δλόκληρος ἢ ταξιανθία, ξηραίνονται καὶ ἀποθρυπτόμεναι ἀποδίδουσι εὐκόλως τὰ σπέρματα. Ταῦτα ἔχουσι μικρότατον μέγεθος μὴ ὑπερβαῖνον τὸ χιλιοστὸν τοῦ μέτρου καὶ εἶναι χρώματος βαθέως καστανοῦ καὶ σχήματος νεφροειδοῦς ἢ συκοειδοῦς μετ' ἰσχυρῶς συρρικνωμένης τῆς ἐξωτερικῆς τῶν ἐπιφανείας. Εἶναι πλούσια εἰς ἔλαιον κυμαινομένης τῆς περιεκτικότητος μετὰξὺ 33 — 42%, ἔλαιον λεπτόρευστον χρώματος κιτρίνου ἢ κιτρινοπρασίνου. Αἱ συνηθέστεραι τιμαὶ τῶν σταθερῶν του εἶναι αἱ ἐξῆς. Εἶδ. Βάρους 0,9253—0,9310, δείκτης διαθλάσεως 1,4735—1,4728, βαθμοὶ δξύτητος 2,25—6, ἀριθμὸς σαπωνοποιήσεως 190 — 198, ἀριθμὸς ἰωδίου 125 — 145, ὑπαγόμενον εἰς τὰ ἀσθενῶς ξηραίνόμενα ἔλαια καὶ προσομοιάζον πρὸς τὸ μηκονέλαιον καὶ ἠλιέλαιον.

#### ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΠΝΟΣΠΟΡΟΥ

Ἡ παραλαβὴ τοῦ ἐλαίου ἐκ τοῦ σπόρου γίνεται ἢ δι' ἐκχυλίσεως δι' ἐκχυλιστικοῦ ὕγρου (ἐλαφρὸν κλάσμα βενζίνης, διθειοχὸς ἄνθραξ, τετραχλωράνθραξ) ἢ διὰ πιέσεως, ἀφοῦ προηγουμένως ἀλεσθῇ λεπτότατα. Ὁ φλοιὸς τῶν σπερμάτων εἶναι ἀδιαπότιστος εἰς τὰ διάφορα ἐκχυλιστικὰ μέσα διὰ τοῦτο ἐπιβάλλεται λεπτοτάτη ἄλεσις. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ εἰς τὴν διὰ πιέσεως παραλαβὴν τοῦ ἐλαίου. Διὰ τῆς ἀλέσεως ρήγνυται ὁ φλοιὸς καὶ τὸ ἔλαιον διὰ τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πιέσεως ἐκχύνεται ἐκ τῶν κυττάρων τοῦ σπέρματος. Τὸ παραλαμβανόμενον ἔλαιον εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις παρουσιάζει ἰσχυρῶς πικρίζουσαν γεῦσιν καὶ δέον νὰ ὑποστῇ κατεργασίαν διὰ νὰ καταστῇ βρώσιμον.

#### ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΕΠΙ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΚΑΠ/ΛΑΙΟΥ

Κατὰ τὴν προπολεμικὴν περίοδον μέρος τοῦ καπνοσπορευλαίου ὡς ἡμιξηραίνόμενον ἔλαιον μετετρέπετο ὀξειδούμενον εἰς ἔλαιον διὰ βαφάς, μέρος δὲ ὡς βρώσιμον ἔλαιον εἶτε ὡς ὕδρογονωμένον εἶτε ὡς ρευστόν. Τὸ κύριον

ὅμως μειονέκτημα τοῦ ἐλαίου τούτου εἶναι ἡ πικρὶζουσα γεῦσις καὶ ἡ πιθανὴ ὑπαρξίς ἐν αὐτῷ νικοτίνης. Ἡ ξένη βιβλιογραφία ὡς καὶ ἡμέτεροι ἐρευνῆται (1) ἀποκλείουν τὴν ὑπαρξίν τῆς Νικοτίνης ὡς καὶ τῆς πικρᾶς ὕλης εἰς τὸν σπόρον ὡς καθαρὸν τοιοῦτον, ἀλλὰ εἰς τὰ ἀναποφεύκτως παραλαμβάνόμενα μετὰ τῶν σπόρων περιτρίμματα τῆς κάψης τῆς ταξιανθίας (2), καὶ τῆς κόνεος τῶν καπνοφύλλων, ἐκ τῶν ὁποίων παραλαμβάνονται διὰ διαλύσεως ἐν τῷ ἐλαίῳ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς πίεσεως ἢ τῆς ἐκχυλίσεως. Τοῦτο διεπίστωσαν καὶ ἡμέτεροι παρατηρήσεις.

α) Ἐλήφθη σπόρος ὅστις μηχανικῶς ἐκαθαρίσθη ἐκ τῶν συμπαραομαρτούντων ξένων ὑλῶν ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ, ἐν συνεχείᾳ μετὰ προηγουμένην λεπτὴν ἄλεσιν ἐκχυλίσθη διὰ βενζίνης μικροῦ σιμελοῦ ζέσεως ἐν συσκευῇ Soxhlet. Τὸ ληφθὲν ἔλαιον δὲν ἔδωκεν θετικὴν ἀντίδρασιν Νικοτίνης (ἀντίδρασις μετὰ Πυριτιοβολφραμικοῦ ὀξέος) ἢ γεῦσις ὅμως παρέμεινε εἰσέτι ἐλαφρῶς πικρὶζουσα, ὀφειλομένη εἰς τὸν μὴ ἰδανικὸν διαχωρισμὸν τῶν τριμμάτων καὶ τῆς κόνεως παρ' ὅτι ἐφημέροσθη διαχωρισμὸς διὰ κοσκίνου καὶ ἀερισμὸς διὰ τὰ μικρότερα ἢ ἰσομεγέθη περιτρίμματα τὰ ὁποῖα ὡς ἐλαφρότερα τοῦ σπόρου ἔδει νὰ διαχωρισθῶσι, παραμένουσι ὅθεν μικρὰ μορίδια τῆς καπνοκόνεως ἐπικαλύπτοντα τὸν σπόρον καὶ τὰ ὁποῖα μηχανικῶς δὲν διαχωρίζονται. Ὁ ἐξ ἀρχῆς διαχωρισμὸς κατὰ τὴν συκομιδὴν καὶ συγκέντρωσιν εἶναι ἀδύνατος διότι αἱ ταξιανθίαι λιανίζονται ὡς ἔχουν καὶ ἐπομένως τὰ σπέρματα ἀναμιγνύονται μετὰ τῶν τριμμάτων καὶ τῆς κόνεως.

β) Ἐλήφθησαν κάψαι ἐκ διαφόρων ταξιανθιδῶν, καὶ ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ διετρυπήθησαν διὰ βελόνης, τὰ σπέρματα περισυνελέγησαν προσεκτικῶς ἐκ τῆς ὀπῆς ἐκάστης κάψης. Ἐλήφθη ἔλαιον δι' ἐκχυλίσεως ὡς ἄνω μὴ δίδον ἀντίδρασιν Νικοτίνης καὶ ἔχον γεῦσιν γλυκυτάτην.

γ) Ἐλήφθη κατὰ τὸ α'. κόνις τῶν σπερμάτων καὶ κατειργάσθη μετ' ἐλαιολάδου ἐξευγενισμένου ἐν κάψῃ πορσελάνης καὶ ἐπὶ ἀτμολούτρου ἐπὶ δίσκον, εἴτα διηθήθη, τὸ ἔλαιον παρουσίασε γεῦσιν ἰσχυρῶς πικρὶζουσαν καὶ ἀντίδρασιν νικοτίνης ἐλαφρῶς θετικὴν.

Αἱ ὡς ἄνω ὅθεν παρατηρήσεις ἡμῶν ἀποκλείουν ἀσφαλῶς τὴν ὑπαρξίν τόσοσιν τῶν πικρῶν ὑλῶν ὅσον καὶ τῆς νικοτίνης εἰς τὰ σπέρματα τοῦ καπνοῦ. Εἰς τὴν πρᾶξιν ὅμως εἶναι τελειῶς ἀδύνατος ὁ πλήρης ἀποχωρισμὸς (μηχανικῶς) τῶν τριμμάτων καὶ τῆς κόνεως διὰ τοὺς ἀνωτέρω λόγους καὶ ἄρα ἡ παραλαβὴ τῆς πικρᾶς ὕλης καὶ τῆς νικοτίνης εἰς μικρὰν ἢ μεγάλην ποσότητα εἶναι ἀναπόφευκτος εἰς τὸ παραλαμβάνομενον ἔλαιον τόσοσιν δι' ἐκχυλίσεως ὅσον καὶ διὰ πίεσεως, μειονέκτημα εἰς τὴν περίπτωσιν θὰ χρησιμοποιηθῆ τοῦτο ὡς βρώσιμον. Διότι ὡς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω οἱ ἔως σή-

μερον ἐφαρμοζόμενοι τρόποι ἐξευγενισμοῦ δὲν ἐπιτυγχάνουσι τὸ προσδοκώμενον ἀποτέλεσμα ἰδίως ἀπὸ ἀπόψεως ὀργανοληπτικῆς.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν νικοτίνην, αὕτη λόγω τῶν ἐπανειλημμένων πλύσεων, ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν καὶ ἰδίως κατὰ τὴν ἀπόσμησιν ἐν κενῷ δ. ὑπερθέρμων ἀτμῶν ἐξαφανίζονται καὶ τὰ ἐλάχιστα προϋπάρχοντα ἴχνη. Ἡ πικρὶζουσα ὅμως γεῦσις ἐξακολουθεῖ παραμένουσα καὶ γενικῶς τὸ ἔλαιον ἀπέχει πολὺ τοῦ νὰ θεωρηθῆ ὡς καλῶς ἐξευγενισμένον ἀπὸ ἀπόψεως ὀργανοληπτικῆς.

Πρὶν ὅμως προχωρήσωμεν εἰς τὸν ἐξευγενισμὸν τοῦ ἐλαίου δεόν νὰ διαστείλωμεν τὴν παρουσίαν τῆς νικοτίνης μετὰ τῆς πικρᾶς γεύσεως, καὶ οὐχὶ ὅπως ἡμέτεροι ἐρευνῆται (3) ἀποδίδουσι τὴν πικρὰν γεῦσιν εἰς τὴν ὑπαρξίν τῆς νικοτίνης. Ἀπουσία πικρᾶς γεύσεως δὲν ἀποκλείει τὴν ὑπαρξίν αὐτῆς ἢ καὶ τὰνάπαλιν, ὡς ἔδειξαν ἡμέτεροι ἀνιχνεύσεις. Καπνέλαια ἐξευγενισθέντα παρουσιάζον τὴν πικρὰν γεῦσιν καὶ μετὰ ἀρνητικὴν ἀντίδρασιν νικοτίνης. Τὰ ἐλάχιστα ἴχνη νικοτίνης τὰ ὁποῖα εἶναι δυνατόν νὰ παραμένουσι εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἐξουδετερώσεως καὶ τῶν πλύσεων τοῦ ἐλαίου ἐξαφανίζονται κατὰ τὴν εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν (165° C) ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν δι' ὑπερθέρμων ἀτμῶν, ἀπόσμησιν. Ἡ πικρὶζουσα ὅμως γεῦσις παραμένει σταθερῶς, ὀφειλομένη εἰς πικρὰς ὕλας, πιθανῶς ρητινοῦχους πολυφαινόλας, πάντως ὀξυγονοῦχους ἐνώσεις, ἀναγομένας εἰς τὸ καπνόφυλλον. Ὑπάρχουν καπνόφυλλα ἔχοντα μικρὸν ποσοστὸν νικοτίνης μεγάλην ὅμως περιεκτικότητα πικρᾶς ὕλης εἰς τὸ ὕδατοεκχύλισμα.

Κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ πρὸς μετατροπὴν τοῦ ἐλαίου εἰς λίπος ἢ πικρὰ γεῦσις ἐξηφανίσθη καὶ μάλιστα εὐθὺς ἀμέσως μετὰ τὴν πρώτην διοχέτευσιν τοῦ ὑδρογόνου παρουσίᾳ καταλύτου μεταλλικοῦ νικελίου χημικῶς ἀναχθέντος. Αἱ ὀξυγονοῦχοι πικραὶ ὕλαι διὰ τῆς ὑδρογόνωσης μετετράπησαν εἰς ὑδρογονοῦχα προϊόντα μὴ ἔχοντα σχέσιν μετὰ τὰς ἀρχικὰς ὕλας. Ταυτόχροτως τὰ προϊόντα ταῦτα ἔχασαν τὴν πικρὶζουσαν γεῦσιν. Τοῦτο παρατηρήθη καὶ εἰς τὴν ἐν μεγάλῃ κλίμακῃ ὑδρογόνωσιν καπνελαίου ἐν τῷ ἐργοστασίῳ. Ἐκτὸς ὅμως τῆς πικρὶζούσης γεύσεως παρατηρήθη κατὰ τὴν θέρμανσιν εἰς 300° C. τοῦ μὴ ἐξευγενισθέντος ἐλαίου (κάψιμον—τηγάνισμα) ὀσμὴ ὡς ἀπὸ καιομένου τσιγάρου προδίδουσα οὕτω τὴν προέλευσιν τοῦ ἐλαίου. Αὕτη ἐξαφανίζεται μετὰ τὴν πάροδον ἐλαχίστου χρόνου καὶ ὑψώσεως τῆς θερμοκρασίας. Τὸ φαινόμενον τοῦτο παρουσιάσθη ἀκόμη καὶ εἰς καπνέλαια ἐξευγενισθέντα μετὰ ἐλαφρὰν ὅμως μείωσιν αὐτῆς. Τὰ ὑδρογονωθέντα καπνέλαια δὲν παρουσιάζουσι ταύτην, παρατηρήθη δὲ ὅτι ὅσον πικρὰν γεῦσιν ἔχει τὸ πρὸς θέρμανσιν (κάψι-

μον) καπνέλαιον τόσον ή όσμή είναι μεγαλυτέρα και ό χρόνος της εξαφανίσεως μεγαλύτερος. Δέν αποκλείεται νά υπάρχει σχέση μεταξύ των πικρών ύλων και των καιομένων εκείνων αίτινες αποδίδουσι την όσμήν τοϋ καιομένου τσιγάρου ή πιθανώτερον αί ίδιαι πικράι ύλαι καιόμεναι νά αποδίδουσι ταύτην.

ΤΡΟΠΟΙ ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ

Έν τή πολεμική περιόδω ή ύδρογόνωσις έλαιου και δη καπνελαίου λόγω τοϋ μεγάλου κόστους παραγωγής ύδρογόνου είναι άνέφικτος άν όχι άδύνατος, επί πλέον δέ είναι ζητήμα άνάγκης ρευστοϋ έλαιου.

‘Η Α. Ε. «Αθηναϊκή Έλαιουργία» έφηρμωσε μετά την έξουδετέρωσιν τοϋ έλαιου πλύσεις αϋτοϋ μετ’ άραιου θεικου όξέος 1:10 διά την δέσμευσιν των Ιχνών νικοτίνης και άφαιρέσιν της πικράς γεύσεως και μετ’ αϋτήν έξουδετέρωσιν δι’ άραιου διαλύματος σόδας και έν συνεχεία δι’ άφθόνου ύδατος. Ό τρόπος οϋτος έδοκιμάσθη και παρ’ ήμων, δέν φέρει όμως ίκανοποιητικά άποτελέσματα.

Τό έλαιον ύστειρεί άπό άπόψεως όργανοληπτικής και δέν δύναται νά καταναλωθή ώς αϋτούσιον ειμή μόνον δι’ αναμίξεις, επί πλέον δέ και άπό οικονομικής πλευράς είναι άσύμφορος διά τους κάτωθι λόγους :

1) ‘Η πικρίζουσα γεϋσις δέν άφαιρείται πλήρως και μάλιστα εις σπόρους έχοντας ηϋξημένον ποσοστόν τριμμάτων και κόνεως και άρα έλαιον ακατέργαστον (brutto) ισχυρώς πικρίζον.

2) Μετατροπή της γεύσεως προς στίφουσαν, παρ’ όλας τās έπακολουθείσας πλύσεις δι’ ύδατος και πολυώρου άποσμήσεως.

3) ‘Η όσμή κατά την καϋσιν (τηγάνισμα) εξακολουθεί παραμένουσα έλαφρώς μόλις μειωθείσα.

4) Κατανάλωσις άρκετά σημαντικού ποσοϋ θεικου όξέος. Τό χρησιμοποιούμενον θεικόν όξύ δέον εις έκάστην πλύσιν ν’ άνανεούται,

διότι έμπλουτιζόμενον με την πικράν ύλην άδυνατεί νά παραλάβη νέαν εις νέον λουτρόν, δι’ 8 μεθ’ έκάστην πλύσιν δέον νά προστίθεται νέα διάλυσις.

ΝΕΟΣ ΤΡΟΠΟΣ ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΚΑΠΝΕΛΑΙΟΥ

Έχοντες υπ’ όψει τὰ ως άνω μειονεκτήματα ήσυχολήθημεν με την έξεύρεσιν νέου τρόπου προς έξευγενισμόν τοϋ έλαιου και άποφυγής των ύλων τόσον της νικοτίνης όσον και της πικράς ύλης εϋθϋς έξ αρχής. Προς τοϋτο μάς έβοήθησε ή ύφή τοϋ καπνοσπόρου. Δεδομένου δέ ότι ό πλήρης μηχανικός διαχωρισμός των ξένων ύλων είναι άδύνατος, έφηρμόσαμεν τρόπον διαχωρισμοϋ δι’ έκπλύσεως τοϋ καπνοσπόρου δι’ ύδατος χλιαροϋ και έκχυλίσεως της πικράς ύλης της νικοτίνης και όλων των άλλων ύδατοδιαλυτών ύλων έκ των συμπαρομαρτούντων τριμμάτων, καψής και κόνεως καπνοϋλλων.

Έδοκιμάσαμεν κατ’ αρχήν έργαστηριακώς και εις μικράν ποσότητα 2—3 χιλιογράμμων την έκπλυσιν δι’ ύδατος χλιαροϋ 50 ° C. Αί πικράι ύλαι ώς και ή νικοτίνη οϋσαι διαλυται εις τό ύδωρ άπεχωρίσθησαν τελείως των έν τω σπόρω περιτριμμάτων και οϋτω έλήφθη έλαιον γκυκϋτατον μη περιέχον οϋτε ίχνη νικοτίνης. ‘Η έκχύλισις έγένετο ώς εις σακχαρούχας ύλας με τό σύστημα τοϋ έμπλουτισμοϋ. Εις τὰ ύδατα έκάστης πλύσεως έξητάζετο ή πικρά ύλη όργανοληπτικώς και ή νικοτίνη διά της άντιδράσεως μετά πυριτικοβολφραμικου όξέος. Τό εις έκάστην πλύσιν λαμβανόμενον ύδωρ όξενιζόμενον συνεπυκνοϋτο εις τό ήμισυ τοϋ όγκου επί άτμολούτρου, καθιστάμενον δέ ισχυρώς άλκαλικόν άπεστάζετο δι’ ύδρατμών ή έλευθέρα νικοτίνη. Εις τὰ πρώτα κυβικά έκατοστά της άποστάξεως προσετίθεντο σταγόνες πυριτικοβολφραμικου όξέος (διάλυμα 12%).

Έκ των πειραμάτων έλήφθησαν τὰ έξής άποτελέσματα (ΐδε πίνακα).

Π Ι Ν Α Κ Ε 1.

σ/α	Χρώμα ύδάτων	‘Αντίδρασις νικοτίνης	Πικρίζουσα γεϋσις	‘Ελαιον ληφθέν καθ’ έκάστην πλύσιν μη έξευγενισθέν		
				άντ. Νικ.	Πικρ. γεϋσις	όσμή καϋσιμος
1.	‘Ισχυρώς καστανόν	θετική, σταθμητά ποσά	ισχυροτάτη	ίχνη	ισχυρά	άρκετή
2.	άνοικτόν καστανόν	‘Ιχνη	ισχυρά	άρνητική	»	»
3.	ξανθόν	άρνητική	μετρία	»	μετρία	μετρία
4.	έλαφρώς χρωσμένον	»	έλαφρά	»	έλαφρά	έλαχίστη
5.	άχρουν	»	σχεδόν έκλείπει	»	γλυκυτάτη	έκλείπει

Ἐκ τοῦ παραπλευρώως πίνακος βλέπομεν ὅτι ἡ ἀντίδρασις τῆς νικοτίνης παύει εὐθὺς ἀμέσως μετὰ τὴν δευτέραν πλῆσιν ἐνῶ ἡ πικρὰ γεῦσις ἐξακολουθεῖ μειουμένη βεβαίως τεινουσα νὰ ἐξαφανισθῇ κατὰ τὴν 5ην τόσον εἰς τὰ ὕδατα τῶν πλύσεων ὅσον καὶ εἰς τὰ καθέκαστα λαμβανόμενα δείγματα καπνελαίου (ἐκχύλισις διὰ συσκευῆς Soxhlet). Τὸ ἴδιον παρετηρήθη καὶ διὰ τὴν ὄσμην τοῦ καιομένου τσιγάρου, κατὰ τὴν καθυσιν τοῦ ἐλαίου. Τὸ χρῶμα τῶν ὑδάτων γίνεται ἄχρουν ταύτοχρόνως μετὰ τὴν ἐξαφάνισιν τῆς πικρᾶς γεύσεως καὶ τῆς ἐξαφανίσεως τῆς ὄσμης κατὰ τὴν καθυσιν, ὡς γνώμων καὶ συνάρτησις τῶν τριῶν τούτων στοιχείων.

Ἡ μεταφορὰ τῆς ἐν σμικρῷ ἐκπλύσεως (ἐκχυλίσεως διὰ τὰ πρὸς τὰ σπέρματα ξένας ὕλας) ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ, εἰς μεγάλην κλίμακα ἐν τῷ ἐργοστασίῳ δὲν ἀπῆλθε σχεδὸν καμμὶν τε νικὴν δυσχέρειαν. Ὁ ὑγρὸς σπῶρος μετὰ τὸ πλῆσιμον ξηραίνεται εἰς ξηραντήριον καὶ εἶτα ἐκχυλίζεται δι' ἐκχυλιστικοῦ ὑγροῦ εἴτε πιέζεται πρὸς παραλαβὴν τοῦ ἐλαίου. Δέον ὅπως ἡ ξήρασις ἐπακολουθήσῃ εὐθὺς ἀμέσως μετὰ τὴν ἐκπλυσιν διὰ νὰ ἀποφευχθῇ ἡ εὐρωτίσσις τοῦ σπῶρου ἥτις ἔχει ὡς συνέπειαν τὴν αὐξήσιν τῆς ὀξύτητος τοῦ ἐν αὐτῷ ἐλαίου.

Τὰ ἀποτελέσματα ἦσαν λανθάνοντα. Ἐλήφθη ἔλαιον γλυκύτατον καὶ εἰς ἦν περιπτῶσιν ὁ σπῶρος εἶναι ὑγιῆς δὲν ἀπαιτεῖ ἐξευγενισμόν λόγῳ τῆς μικρᾶς τοῦ ἐλαίου ὀξύτητος, ἐν ἐναντίᾳ περιπτῶσει ἐξευγενίζεται παραλειπομένης τῆς πλύσεως τοῦ θειικοῦ ὀξέος. Ἀξιοποιοῦνται ἔτι περισσότερο τὰ ὑπολείμματα τῆς ἐλαιουργίας τοῦ καπνοσπῶρου (καπνόπηκτες) ὡς τροφή τῶν ζῶων, διότι τὰ προερχόμενα ἐκ σπῶρου μὴ ἐκπλυθέντος παρ' ὅτι δὲν παρουσιάζουσιν ἀντίδρασιν νικοτίνης (5) περιέχουν πικρὰς ὕλας τούναντι τὰ προερχό-

μεχα ἀπὸ ἐκπλυθέντα σπῶρον ἔχουσιν γεῦσιν γλυκίζουσαν.

Εἰς τὴν ὅλην ἐφαρμογὴν τῆς δι' ὕδατος ἐκπλύσεως τῶν πικρῶν ὑλῶν καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐλαιοποιήσεως μᾶς ἐβοήθησεν ἰδίως ἡ σκληρότης τοῦ φλοιοῦ ἄνευ τῆς ὁποίας θὰ ἦτο ἀδύνατος ἡ ὅλη ἐργασία.

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1) Νέα Ἑλληνικά Σπορέλαια — Καπνοσπορέλαιον ὑπὸ Ι. Δ. Κανδήλη Χημικοῦ Δ/ρος Φυσ. Ἐπιστημῶν, Χημ. Χρονικά "Ἔτος Β'". 1937 σελ. 72.

Τὸ σπορέλαιον τοῦ ἑλληνικοῦ καπνοῦ — Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 4, 475-481 (1929).

2) Κατανομὴ τῆς Νικοτίνης εἰς τὸ Καπνόφυτον ὑπὸ Ἀ. Ἀνδρεάδη καὶ Ε. Τούλλ, Πρακτ. Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 11|11|1936 καὶ 12|2|1937.

3,4) Νέα Ἑλληνικά σπορέλαια — Καπνοσπορέλαιον. ὑπὸ Ι. Δ. Κανδήλη Χημ. Δ/ρος Φυσ. Ἐπιστημῶν Χημ. Χρονικά "Ἔτος Β'". 1937 — σελ. 73.

5) Δ. Α. Σουλίδου Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 1939 14 σελ. 35.

Ἐκτὸς τῆς ἀνωτέρω βιβλιογραφίας ἐλήφθησαν ὑπ' ὄψει καὶ τὰ κάτωθι:

1) A. Grün, Analyse der Fette und Wachse 1929 II 152, 636.

2) G. Ampola und F. Scurti — Gazz. Chim Ital. 1904. 34 II 315.

3) G. Paris — Chem. Centralblatt 1920 III 460.

4) G. Jlyin — Μελέται κρατικοῦ Ἰνστιτούτου Καπνοῦ Κρασνοντάρ ἔκδοσις 17 (1924).

Ὁ ἀνωτέρω περιγραφεὶς τρόπος τοῦ ἐξευγενισμού τοῦ καπνελαίου ἐφηρμόσθη εἰς τὸ ἐργοστάσιον τῆς Α.Ε. ΕΒΕΟ (πρώην Σ. Βαλιούλη) ἀπὸ τὸν Μάρτιον τοῦ 1943.

## Σχέσεις διέπουσαι τὰς συγκεντρώσεις ἰόντων εἰς ὑδατικά διαλύματα

ὑπὸ Δρος ΜΙΧΑΗΛ ΠΕΡΤΕΣΗ

Ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων εἰς ὑδατικά διαλύματα διέπεται ὡς γνωστὸν κατὰ πρῶτον λόγον ἀπὸ τὰς σχέσεις τὰς ὁποίας ὀρίζει τὸ γινόμενον διαλυτότητος.

Εἰς κεκορεσμένον διάλυμα π. χ. τοῦ ἁλατος ΑμΒν, ὅπου ὁ βαθμὸς διαστάσεως τοῦ ἁλατος αὐτοῦ εἶναι α θὰ ἔχωμεν

$$[μαC]^μ \cdot [ναC]^ν = K$$

ἐνθα μ εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων τοῦ στοιχείου Α καὶ ν ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων τοῦ στοιχείου Β εἰς τὸ μόριον τοῦ ἁλατος, C ἡ μοριακὴ συγκέντρωσις τοῦ ἁλατος, ἐκπεφρασμένη εἰς

γραμμομόρια ἀνὰ λίτρον διαλύματος καὶ Κ ἡ σταθερὰ τοῦ γινομένου διαλυτότητος.

Εἰς τὴν περίπτωσιν δυοδιαλύτων ἀλάτων, εἰς τὴν ὁποίαν κυρίως γίνεται χρῆσις τῶν γινομένων διαλυτότητος, ἡ διάστασις τοῦ ἁλατος λόγῳ τῆς μικρᾶς του συγκεντρώσεως εἶναι σχεδὸν ὀλοκληρωτικὴ, συνεπῶς ὁ βαθμὸς διαστάσεως πλησιάζει πολὺ τὴν μονάδα καὶ ὁ ἀνωτέρω τύπος γίνεται

$$[μC]^μ \cdot [νC]^ν = K$$

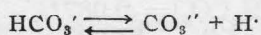
Ἐὰν τὸ ἄλας εἶναι τοῦ τύπου NaCl ἢ CaSO<sub>4</sub>, ὅπως π. χ. AgCl ἢ BaSO<sub>4</sub>, τὸ γινόμενον δια-

λυτότητας θά είναι προφανώς

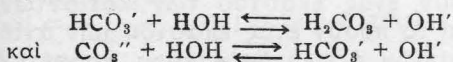
$$K = C^2$$

Πολυπλοκώτεροι δμως είναι αί σχέσεις αί διέπουνται τήν συγκέντρωσιν του υδροανθρακικού ιόντος εις τὰ υδατικά διαλύματα, διότι τὸ υδροανθρακικὸν ἰόν, ὅπου ὑφίσταται, εὐρίσκειται πάντοτε εις ὠρισμένας ποσοτικὰς σχέσεις πρὸς μερικὰ ἄλλα ἰόντα, λόγω τοῦ ὅτι εἶναι ἀνιὸν διαστάσεως πρώτου βαθμοῦ ἀσθενοῦς διβασικοῦ ὀξέος, τοῦ ἀνθρακικοῦ.

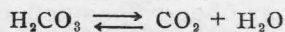
Εἰς υδατικὸν διάλυμα τὸ υδροανθρακικὸν ἰόν ὑπόκειται ἐν πρώτοις εις τὴν διάστασιν δευτέρου βαθμοῦ τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος κατὰ τὴν ἐξίσωσιν.



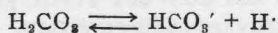
Μέρος ἐπομένως τῶν ὑπαρχόντων υδροανθρακικῶν ἰόντων μεταπίπτουν εις ἰόντα  $\text{CO}_3''$  καὶ  $\text{H}^+$ . Πλὴν τούτου τὰ ἰόντα  $\text{HCO}_3'$  καὶ  $\text{CO}_3''$  ὑπόκεινται εις ὑδρόλυσιν, τὸ πρῶτον ὑπὸ σχηματισμὸν  $\text{H}_2\text{CO}_3$  καὶ  $\text{OH}'$  καὶ τὸ δευτέρον ὑπὸ σχηματισμὸν  $\text{HCO}_3'$  καὶ  $\text{OH}'$ , συμφώνως πρὸς τὰς ἐξισώσεις



Τέλος τὸ σχηματιζόμενον ἀνθρακικὸν ὀξύ, ἐν μέρει μὲν διασπᾶται κατὰ τὴν ἐξίσωσιν



ἐν μέρει δὲ ἐξιονίζεταί κατὰ τὴν ἐξίσωσιν



Ἐπομένως εις υδατικὸν διάλυμα υδροανθρακικοῦ ἄλατος, ὅπως π.χ.  $\text{NaHCO}_3$ , συνυπάρχουν πλὴν τῶν υδροανθρακικῶν ἰόντων ( $\text{HCO}_3'$ ), ἀδιάστατα μόρια ἀνθρακικοῦ ὀξέος ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), μόρια διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ( $\text{CO}_2$ ), ἀνθρακικά ἰόντα ( $\text{CO}_3''$ ), τέλος δὲ ἰόντα ὑδρογόνου καὶ ὑδροξυλλοῦ εις συγκεντρώσεις διαφόρους τῶν ὑφισταμένων εις τὸ καθαρὸν ὕδωρ.

Ὅλα τὰ ἀνωτέρω ὑπὸ μορφὴν μορίων ἢ ἰόντων συνυπάρχοντα συστατικά τοῦ διαλύματος εὐρίσκονται μεταξύ των εις κατάστασιν ἰσορροπίας, ἥτοι εις συγκεντρώσεις καθοριζόμενας δι' ἐν ἑκαστον ἐξ αὐτῶν ἀπὸ ὠρισμένας σχέσεις.

Ὡς εἶναι εὐνόητον ἢ κατάστασις ἰσορροπίας μεταβάλλεται μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας τοῦ διαλύματος. Ὁ βαθμὸς ὑδρολύσεως ἐπὶ παραδειγματι τῶν ὑδρολυομένων ἰόντων ἀυξάνεται ὑφουμένης τῆς θερμοκρασίας καὶ κατ' ἀκολουθίαν ἢ συγκέντρωσις τῶν ὑδροξυλλίωντων εις τὸ διάλυμα γίνεται μεγαλυτέρα.

Τούτου ἕνεκα διάλυμα καθαρὸ ὑδροανθρακικοῦ νατρίου, θερμοκρασίας περίπου 0° δὲν προκαλεῖ χρώσιν τῆς φαινολοφθαλεΐνης ἐνῶ τὸ αὐτὸ διάλυμα ἀποκτᾶ ροδίνην χροιάν ἀφιέμενον εις τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου.

Μετὰ τῆς θερμοκρασίας μεταβάλλονται ἐπίσης αἱ σταθεραὶ διαστάσεως τῶν ἀσθενῶν ὀξέ-

ων καθὼς καὶ τὸ γινόμενον ἰόντων τοῦ ὕδατος.

Εἰς διάλυμα υδροανθρακικοῦ νατρίου, τοῦ ὁποῦ εἶναι γνωστὴ ἢ περιεκτικότης εις  $\text{NaHCO}_3$  καὶ ἡ θερμοκρασία εἶναι εὐκόλον νὰ ὑπολογισθοῦν αἱ συγκεντρώσεις τῶν διαφόρων μορίων καὶ ἰόντων, τὰ ὁποῖα συμφώνως πρὸς τὰ ἀνωτέρω ἐκτεθέντα θά συνυπάρχουν τελικῶς εις τὸ διάλυμα.

Ἐστω π.χ. διάλυμα θερμοκρασίας 18° περιέχον εις τὸ λίτρον 30 χιλιοστομόρια, ἥτοι 2,52 γραμ.  $\text{NaHCO}_3$ . Εἰς αὐτὸ θά εἶναι τελικῶς

$$[\text{HCO}_3'] + [\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_3''] = 30 \quad (1)$$

θὰ ἰσχύουν δὲ αἱ σχέσεις τῆς διαστάσεως πρώτου καὶ δευτέρου βαθμοῦ τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος, ἥτοι

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3']}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]} = 3,04 \cdot 10^{-7} = K_1 \quad (2)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = 6 \cdot 10^{-11} = K_2 \quad (3)$$

Εἰς τὸ ἀνωτέρω διάλυμα ὁ προσδιορισμὸς τῆς ἐνεργοῦ ὀξύτητος παρέχει  $\text{pH} = 8,37$  ἥτοι  $[\text{H}^+] = 10^{-8,37} = 0,427 \cdot 10^{-8}$ . Δεδομένου ὅτι εις 18° τὸ γινόμενον ἰόντων τοῦ ὕδατος εἶναι  $0,59 \cdot 10^{-14} = 10^{-14,23}$  θά εἶναι εις τὸ διάλυμα  $[\text{OH}'] = 10^{-5,86} = 0,138 \cdot 10^{-5}$ .

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2) εὐρίσκομεν

$$[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] = 0,814 [\text{HCO}_3']$$

ἐκ δὲ τῆς ἐξισώσεως (3) ἔχομεν

$$[\text{CO}_3''] = \frac{6 \cdot 10^{-11}}{0,427 \cdot 10^{-8}} [\text{HCO}_3'] = 0,014 [\text{HCO}_3']$$

Θέτοντες τὰς τιμὰς αὐτὰς εις τὴν ἐξίσωσιν (1) λαμβάνομεν  $[\text{HCO}_3'] = 29,182$ . Λαμβανομένου τέλος ὑπ' ὄψιν ὅτι ἐκ τοῦ συνόλου τῶν διαλελυμένων μορίων  $\text{CO}_2$  καὶ  $\text{H}_2\text{CO}_3$  τὰ 99,8%, εὐρίσκονται πάντοτε εις τὸ διάλυμα ὑπὸ μορφὴν  $\text{CO}_2$ , αἱ συγκεντρώσεις τῶν διαφόρων συστατικῶν θά ἔχουν ὡς ἐξῆς, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν τῆς ὀλοκληρωτικῆς διαστάσεως τῶν ἐν τῷ διαλύματι ἀλάτων:

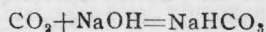
$[\text{CO}_2]$	= 0,4076	χιλιοστομόρια
$[\text{H}_2\text{CO}_3]$	= 0,0009	»
$[\text{HCO}_3']$	= 29,182	χιλιοστοἰόντα
$[\text{CO}_3'']$	= 0,4085	»
$[\text{OH}']$	= 0,138 · 10 <sup>-5</sup>	»
$[\text{H}^+]$	= 0,427 · 10 <sup>-8</sup>	»

Τὰς ἰδίας ἀκριβῶς συγκεντρώσεις τῶν ἀνωτέρω μορίων καὶ ἰόντων θά ἔχωμεν ἐὰν ἀντὶ νὰ διαλύσωμεν  $\text{NaHCO}_3$ , ἀναχωρήσωμεν ἀπὸ υδατικὸν διάλυμα  $\text{CO}_2$  τοιαύτης περιεκτικότητος, ὥστε ὀγκομετρούμενον μὲ διάλυμα  $\text{NaOH}$  νὰ περιέχη εις τὸ λίτρον καθ' ἣν στιγμὴν ἀποκτῆσθαι  $\text{pH} = 8,37$ , σύνολον συγκεντρώσεων  $[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3], [\text{HCO}_3']$  καὶ  $[\text{CO}_3'']$  ἴσον πρὸς 30 χιλιοστομόρια + χιλιοστοἰόντα.

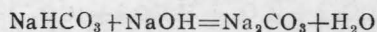
Συνεπῶς ὀγκομετροῦντες μέχρι  $\text{pH} = 8,37$  ἔχομεν εις τὸ διάλυμα  $[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] = 0,4085$  χιλιοστομόρια καὶ  $[\text{CO}_3''] = 0,4085$  χιλιοστοἰόντα, ἥτοι συγκεντρώσεις μὴ ὀγκομετρηθέντος ἐλευθέρου διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἀφ' ἐνός

καί άνθρακικού ίόντος άφ' έτέρου, ίσας μεταξύ των.

Έκ τούτου συνάγεται ότι ή όγκομέτρησης έχει άχθη είς πέρας όχι διότι ή αντίδρασις χωρεί έξ όλοκλήρου κατά την γνωστήν έξίσωσιν



άλλά διότι είναι ώς νά αναλίσκεται επί έλαττον ποσόν τι NaOH, λόγω του άπομένουτος έν ίσορροπία έλευθέρου CO<sub>2</sub> και άδιαστάτου H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ένώ ίσον πρός αυτό ποσόν αναλίσκεται επί πλέον κατά την έξίσωσιν



Ίσαι μεταξύ των συγκεντρώσεις [CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] και [CO<sub>3</sub>''], όπως αί άνωτέρω εύρεθείσαι λαμβάνονται πάντοτε κατά την διάλυσιν καθαρού NaHCO<sub>3</sub> έν καθαρώ ύδατι, άνεξαρτήτως της συγκεντρώσεως του NaHCO<sub>3</sub> έν τώ διαλύματι. Συνέπεια τούτου είναι ότι όλα τά διαλύματα του NaHCO<sub>3</sub>, πυκνά ή άραιά, έχουν τό αυτό pH=8,37, όπως άκολούθως άποδεικνύεται:

Έκ της έξίσώσεως (2) έχομεν

$$[\text{HCO}_3'] = \frac{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}]} K_1 \quad (4)$$

έκ δε της έξίσώσεως (3)

$$[\text{CO}_3''] = \frac{[\text{HCO}_3']}{[\text{H}]} K_2 \quad (5)$$

άντικαθιστώντες είς την έξίσωσιν (5) τόν όρον [HCO<sub>3</sub>'] διά του έκ της έξίσώσεως (4) ίσου του έχομεν

$$[\text{CO}_3''] = \frac{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}]^2} K_1 K_2$$

έξ ης

$$[\text{H}]^2 = \frac{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3'']} K_1 K_2$$

και έπομένως, λόγω της ισότητος των όρων του κλάσματος είς τό δεξιόν μέλος

$$[\text{H}] = \sqrt{K_1 K_2}$$

Συνεπώς ή συγκέντρωσις των ίόντων ύδρογόνου έν τώ διαλύματι είναι άνεξάρτητος της συγκεντρώσεως του άλατος και ίσοιται πρός την τετραγωνικήν ρίζαν του γινομένου των σταθερών διαστάσεως πρώτου και δευτέρου βαθμού του άνθρακικού όξέος

Όχι όμως μόνον είς ύδατικόν διάλυμα NaHCO<sub>3</sub> αλλά είς οίονδήποτε ύδατικόν διάλυμα, μη περιέχον άλατα άλλων άσθενών όξέων πλην του άνθρακικού, όταν είναι γνωστά άφ' ένός μέν τό σύνολον του άνθρακικού όξέος του εύρισκομένου υπό μορφήν διαλελυμένου αερίου, άδιαστάτου όξέος, ύδροανθρακικού ή άνθρακικού ίόντος, άφ' έτέρου δε τό pH του διαλύματος, είναι δυνατόν νά υπολογισθῆ τό ποσοστόν ένός έκάστου έκ των άνωτέρω συστατικών κατά τόν προηγουμένως έκτεθέντα τρόπον, έκπεφρασμένον είς γραμμομόρια ή γραμμοίοντα.

Είς τόν κατωτέρω πίνακα περιλαμβάνονται άποτελέσματα ληθέντα έξ ύπολογισμού διά διαφόρους τιμάς του pH.

	pH = 6	6,5	7,0
[CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	= 76,683 %	50,974 %	24,738 %
[HCO <sub>3</sub> ']	= 23,315 »	49,014 »	75,215 »
[CO <sub>3</sub> '']	= 0,001 »	0,009 »	0,045 »

	7,5	8,0	8,5	9
	9,356 %	3,166 %	1,009 %	0,309 %
	90,432 »	96,255 »	97,146 »	94,047 »
	0,172 »	0,577 »	1,843 »	5,643 »

	pH = 9,5	10
[CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	= 0,087 %	0,020 %
[HCO <sub>3</sub> ']	= 83,970 »	62,487 »
[CO <sub>3</sub> '']	= 15,943 »	37,492 »

Έστω νύν ύδατικόν διάλυμα είς τό όποιον υπάρχουν άλατα με άνιόντα ίσχυρών όξέων (χλωριούχα, θειικά, νιτρικά) έν άναμείξει με ύδροανθρακικά και άνθρακικά τοιαύτα. Έάν είναι γνωστόν έξ αναλυτικών προσδιορισμών τό ποσόν ένός έκάστου των κατιόντων άφ' ένός και τό ποσόν ένός έκάστου των ανιόντων των ίσχυρών όξέων άφ' έτέρου, προσέτι δε τό άκριβές pH του διαλύματος, είναι δυνατόν νά εύρεθῆ έξ ύπολογισμού τό ποσόν ένός έκάστου των ανιόντων ύδροανθρακικού και άνθρακικού καθώς και τό ποσόν του έλευθέρου άνθρακικού όξέος, έστω και εάν δέν είναι γνωστόν τό σύνολον των συγκεντρώσεών των.

Έάν είς τό διάλυμα αυτό είναι λόγω χάριν pH = 9,5 ή δε διαφορά του συνόλου των χιλιοστοίσοδυνάμων των ανιόντων των ίσχυρών όξέων από τό σύνολον των χιλιοστοίσοδυνάμων των κατιόντων είναι δ, θα έχομεν προφανώς

$$[\text{OH}'] = \frac{10^{-14}}{10^{-9,5}} = 10^{-4,5}$$

$$\text{και } [\text{HCO}_3'] + 2 [\text{CO}_3''] + [\text{OH}'] = \delta \quad (6)$$

Έκ του άνωτέρω δυως πίνακος έχομεν διά pH = 9,5

$$\frac{[\text{HCO}_3']}{[\text{CO}_3'']} = \frac{83,970}{15,943} \quad \text{έξ ης } [\text{CO}_3''] = 0,1898 [\text{HCO}_3']$$

Θέτοντες είς την ισότητα (6) τάς άνωτέρω τιμάς των συγκεντρώσεων [OH'] και [CO<sub>3</sub>''] εύρίσκομεν την τιμήν της συγκεντρώσεως [HCO<sub>3</sub>'].

Έάν την ούτω εύρισκομένην τιμήν πολλαπλασιάσωμεν επί τό χιλιοστοίον του ίόντος HCO<sub>3</sub>' ήτοι επί 0,061 εύρίσκομεν τό είς γραμμάρια βάρος του HCO<sub>3</sub>' του περιεχομένου είς έν λίτρον διαλύματος.

Έν συνεχεία υπολογίζεται ή συγκέντρωσις του [CO<sub>3</sub>''] επίσης δε και του έλευθέρου άνθρακικού όξέος [CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] καθώς και τά αντίστοιχα βάρη αυτών είς γραμμάρια.

Όπως έκ του άνωτέρω πίνακος φαίνεται, ή συγκέντρωσις του ίόντος [CO<sub>3</sub>''] γίνεται ύπο

λογισμός όταν το διάλυμα έχει  $p_H \gg 7$ . Είς τα πόσιμα ύδατα π.χ. καθώς και είς το θαλάσσιον ύδωρ, των οποίων το  $p_H$  διακυμαίνεται συνήθως περί το 7,5 ή συγκέντρωσις  $[CO_3'']$  φθάνει περίπου τα 2/1000 της συγκεντρώσεως του υδροανθρακικού ιόντος.

"Άλλο άσθενές δξύ του οποίου τα άλατα άπαντώνται συχνά είς διαλύματα είναι το υδροθειον. Είς αυτό οί δύο βαθμοί διαστάσεως έχουν τās έπομένας σταθεράς.

$$\frac{[H^+][HS']}{[H_2S]} = 6 \cdot 10^{-8} = 10^{-7,22} \quad (7)$$

$$\frac{[H^+][S'']}{[HS']} = 8 \cdot 10^{-15} = 10^{-14,1} \quad (8)$$

"Εστω νύν υδατικόν διάλυμα υδροθειου, είς το όποιον προστίθεται διάλυμα NaOH μέχρι  $p_H = 8,7$  και είς το όποιον μετά την προσθήκην του NaOH είναι

$$[H_2S] + [HS'] + [S''] = 45 \text{ χιλιοστομόρια} + \text{χιλιοστοίοντα} \quad (9)$$

Είς το διάλυμα τούτο είναι  $[H^+] = 10^{-8,7}$ . Έκ της έξισώσεως (7) έχομεν

$$[H_2S] = \frac{10^{-8,7}}{10^{-7,22}} [HS'] = 10^{-1,48} [HS'] = 0,331 [HS']$$

έκ δέ της έξισώσεως (8)

$$[S''] = \frac{10^{-14,1}}{10^{-8,7}} [HS'] = 10^{-5,4} [HS'] = 0,398 \cdot 10^{-5} [HS']$$

Θέτοντες τās τιμάς αυτές των  $[H_2S]$  και  $[S'']$  είς την έξισωσιν (9) λαμβάνομεν:

$$\begin{aligned} & \text{και συνεπώς} \quad [HS'] = 33,809 \text{ χιλιοστοίοντα} \\ & \text{και} \quad [H_2S] = 11,190 \text{ χιλιοστομόρια} \\ & \quad \quad \quad [S''] = 0,00013 \text{ χιλιοστοίοντα} \end{aligned}$$

Το διάλυμα θα περιέχη έπομένως είς το λίτρον

$$\begin{aligned} H_2S &= 11,190 \times 0,03408 = 0,3853 \text{ γραμμάρια} \\ HS' &= 33,809 \times 0,03307 = 1,1180 \text{ } > \\ S'' &= 0,00013 \times 0,03206 = 0,000004 \text{ } > \end{aligned}$$

Έκ των άνωτέρω αποτελεσμάτων καταφαίνεται ότι ύπολογισμοί συγκεντρώσεις θειοϊόντων ( $S''$ ) μόνον είς ίσχυρώς άλκαλικά διαλύματα είναι έφικτά. Είς φυσικά μεταλλικά υδροθειούχα ύδατα, των οποίων το  $p_H$  ούδέποτε ύπερβαίνει την τιμήν 9,8, το θειοϊόν δέν ύφίσταται είς ύπολογισμον συγκεντρώσιν.

Είς υδατικόν διάλυμα περιέχον άλατα των δύο άσθενών δξέων, άνθρακικού και υδροθειου ίσχύουν αί άνωτέρω έκτεθεισαι σχέσεις, αί διέπουσai τās συγκεντρώσεις των ιόντων, τά όποια προκύπτουν έκ της διαστάσεως πρώτου και δευτέρου βαθμού των δξέων τούτων.

Ούτω έκ της έξισώσεως (2) έχομεν

$$[H^+] = \frac{[CO_2 + H_2CO_3]}{[HCO_3']} \cdot 3,04 \cdot 10^{-7} \quad (10)$$

έκ δέ της έξισώσεως (7)

$$[H^+] = \frac{[H_2S]}{[HS']} \cdot 6 \cdot 10^{-8} \quad (11)$$

Προκειμένου όμως περί ενός και του αυτού διαλύματος ή συγκεντρώσεις των ιόντων ύδρο-

γόνου, ή άναφερομένη είς τās έξισώσεις (10) και (11) είναι ή αυτή. Έπομένως

$$\frac{[H_2S]}{[HS']} = 5,0 \frac{[CO_2 + H_2CO_3]}{[HCO_3']}$$

Έκ της σχέσεως αυτής συνάγεται ότι ή συγκεντρώσις του έλευθέρου υδροθειου είς διάλυμα είναι τοσούτω μεγαλύτερα όσον μεγαλύτερα είναι έν αυτό ή συγκεντρώσις του έλευθέρου άνθρακικού δξέος.

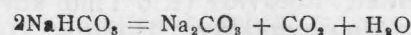
Έπίσης έκ των έξισώσεων (3) και (8) έχομεν

$$\frac{[HS']}{[S'']} = 0,75 \cdot 10^4 \frac{[HCO_3']}{[CO_3'']}$$

Έκ της σχέσεως αυτής καταφαίνεται πόσον ό λόγος  $\frac{[HS']}{[S'']}$  είναι μεγαλύτερος του λόγου

$\frac{[HCO_3']}{[CO_3'']}$ . Ούτω εάν είς διάλυμα ό τελευταίος αυτός λόγος είναι π.χ. ίσος πρός την μονάδα, ή είς το διάλυμα τούτο συγκεντρώσις  $[HS']$  είναι 7500 φορές μεγαλύτερα της  $[S'']$ .

Είς τās άνωτέρω θεωρητικά δεδομένα εύρισκομεν την έξήγησιν διαφόρων γνωστών χημικών δράσεων. Ούτω π.χ. είς τās διαλύματα του  $NaHCO_3$  σχηματίζεται σν τώ χρόνω  $Na_2CO_3$ , λόγω της διαφυγής μέρους του έν ίσορροπία εύρισκομένου άεριου διοξειδίου του άνθρακος και της συνεπειά τούτου έπερχομένης διασπάσεως του  $NaHCO_3$ .

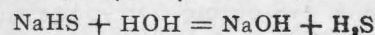


καθ' ήν άναπαράγεται  $CO_2$  πρός άποκατάστασιν της διαταραχθείσης ίσορροπίας.

Είς πόσιμα ή μεταλλικά ύδατα περιέχοντα  $Ca(HCO_3)_2$ , ή διαφυγή του διαλελυμένου έλευθέρου διοξειδίου του άνθρακος έχει ώς συνέπειαν διά τόν αυτόν λόγον την διάσπασιν του  $Ca(HCO_3)_2$  και την άποβολήν του άδιαλύτου  $CaCO_3$ . Το αυτό συμβαίνει και κατά την άφαιρέσιν της παροδικής σκληρότητος του ύδατος διά προσθήκης άσβέστου, ή όποια δεσμεύει το διαλελυμένον άνθρακικόν δξύ.

Είς διάλυμα περιέχον έλεύθερον υδροθειον και υδροθειούχα άλατα δέν είναι δυνατόν νά προσδιορισθή το έλεύθερον υδροθειον δι' έκδιώξεως αυτού δι' άερίου, διαβιβαζομένου διά μέσου του διαλύματος. Διότι συμφώνως πρός τās προηγουμένως λεχθέντα είς το διάλυμα θα ύπάρχη πάντοτε ώρισμένη άναλογία μεταξύ των συγκεντρώσεων  $[H_2S]$  και  $[HS']$  έξαρτημένη έκ του εκάστοτε  $p_H$  του διαλύματος.

Η άναλογία διατηρείται παρά την συνεχή έκδιώξιν του υδροθειου λόγω της έκ παραλλήλου έπιτελουμένης υδρολύσεως του  $NaHS$



ή όποια έχει ώς συνέπειαν την προϊούσαν μείωσιν της συγκεντρώσεως των ιόντων υδρογόνου έν τώ διαλύματι ήτοι την αύξησιν του  $p_H$  αυτού.

Είς την παλαιάν 'Αναλυτικήν Χημείαν του

## Τὰ έκμεταλλεύσιμα συστατικά τῶν χαλκούχων σιδηροπυριτῶν

Ὑπό Α. Γ. ΧΑΤΖΗΜΗΝΑ, Χημικοῦ

Ὁ σιδηροπυρίτης εἶνε τὸ περισσότερο δι-  
αδεδομένον εἰς τὴν φύσιν ἐκ τῶν θειούχων με-  
ταλλευμάτων. Ἐσχηματίσθη τόσο εἰς ὑψη-  
λὰς ὅσον καὶ εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, πι-  
θανῶς ὅμως τὰ μεγαλύτερα ποσὰ αὐτοῦ νὰ  
ἔχουν σχηματισθῆ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας.  
Εὐρίσκεται ἐντὸς πετρωμάτων ὡς ἄμεσον μα-  
γματικὸν ἀπόθεμα· ἀπαντᾷ ἐπίσης εἰς μετα-  
μορφικὰ ἀποθέματα καὶ φλέβας καὶ συνήθε-  
στα εἰς ἰζηματογενῆ πετρώματα ἔχων πρω-  
τογενῆ ἢ δευτερογενῆ προέλευσιν. Συνήθως  
εὐρίσκεται ὑπὸ τὴν τυπικὴν αὐτοῦ κρυσταλλι-  
κὴν μορφήν εἰς συσσωματώματα ποικίλων μορ-  
φῶν. Ὁ καθαρὸς σιδηροπυρίτης (FeS<sub>2</sub>) ἀποτε-  
λεῖται ἀπὸ 46,6% σίδηρον καὶ 53,4% θεῖον.  
Τὰ συνήθη μεταλλεύματα σιδηροπυρίτου ὅμως,  
περιέχουν θειούχους ἐνώσεις διαφόρων ἄλλων  
στοιχείων, μεταξύ τῶν ὁποίων αἱ κυριώτεροι  
εἶναι τὰ σουλφίδια τοῦ Cu, Pb καὶ Zn. Ὁμοῦ  
μετ' αὐτῶν εἰς τὸν σιδηροπυρίτην εὐρίσκονται  
πολλάκις καὶ μικρὰ ποσὰ πολυτίμων μετάλλων  
(Au, Ag) καθὼς καὶ διαφορὰ ἄλλα στοιχεῖα ὡς  
Se, Te, Bi, Co, As κλπ.

Ἐκτεταμένα κοιτάσματα σιδηροπυρίτου εὐ-  
ρίσκονται εἰς Ἴσπανίαν (Rio Tinto καὶ ἄλλα-  
χοῦ), εἰς Πορτογαλίαν, Ἰταλίαν, Ἡν. Πολι-  
τείας, Νορβηγίαν, Γαλλίαν, Ρωσίαν, Γερμα-  
νίαν, Κύπρον, Ἑλλάδα, Ἰαπωνίαν καὶ ἄλλα  
μέρη. Κατὰ τοὺς ὑπολογισμοὺς τοῦ 14ου Γεω-  
λογικοῦ Συνεδρίου τὸ 1926 τὰ ἀποδεδειγμένα  
ἀποθέματα σιδηροπυρίτου ἦσαν τότε 465.000.  
000 τόννοι καὶ τὰ πιθανὰ ἀποθέματα ἦσαν 325.  
000.000 τόννοι, δηλαδή ἕνα σύνολον 790.000.000  
τόνων. Ἐκ τοῦ συνόλου τούτου ἡ Ἰσπανία  
καὶ ἡ Πορτογαλία διέθετον 428.000.000, ἡ  
ὑπόλοιπος Εὐρώπη 162.000.000, ἡ Ἰαπωνία  
150.000.000 καὶ ὁ ὑπόλοιπος κόσμος 50.000.  
000 τόννους. Ἀπὸ τοῦ 1875—1900 ἡ παγκοσμία  
παραγωγή ἦτο 40.000 000 τόν., ἀπὸ τοῦ 1900—  
1925 130.000.000 τόν. καὶ κατὰ τὰ τελευταῖα  
25 ἔτη 180.000.000 τόν., ἤτοι συνολικῶς 350.  
000.000 τόν. διὰ τὰ τελευταῖα 75 ἔτη. Μεταξὺ  
τῶν μεγαλυτέρων παραγωγῶν τοῦ κόσμου εἶ-  
ναι δύο Ἐταιρεῖαι ἐν Ἰσπανίᾳ αἱ ὁποῖαι κατὰ  
τὰ τελευταῖα 80 ἔτη ἐξήγαγον περὶ τοὺς 100.  
000.000 τόννους σιδηροπυρίτου.

Ὁ σιδηροπυρίτης ἐξορύσσεται κυρίως διὰ  
τὸ θεῖον τὸ ὁποῖον περιέχει, χρησιμοποιούμε-

R. Fresenius ἐν τούτοις ἀναγράφεται μέθοδος  
προσδιορισμοῦ τοῦ εἰς μεταλλικὰ ὕδατα δια-  
λελυμένου ἐλευθέρου ὕδροθειοῦ, δι' ἀπελά-  
σεως αὐτοῦ μέσῳ ἀερίου ὕδρογόνου, διοχε-  
τευομένου ἐπὶ τινὰς ὥρας διὰ μέσου τοῦ ὑπὸ  
ἀνάλυσιν ὕδατος!

νος ὡς ἐκ τούτου εἰς τὴν βιομηχανίαν τοῦ  
θεικοῦ ὀξέος. Ἐν τούτοις ἡ παρουσία ἐντὸς  
τοῦ σιδηροπυρίτου σημαντικῶν ποσῶν χαλκοῦ  
καθιστᾷ τοῦτον μεταλλεῦμα δυνάμενον νὰ  
χρησιμοποιηθῆ μόνον διὰ τὸν ἐντὸς αὐτοῦ  
χαλκόν. Τοιαῦτα μεταλλεύματα χαλκούχου σι-  
δηροπυρίτου, μὲ περιεκτικότητα εἰς θειοῦχα  
μέταλλα κυμαινομένην μεταξύ μεγάλων ὀρί-  
ων, ὑπάρχουν εἰς ἄρκετὰ σημαντικὰ ποσά.  
Ἡ χρησιμοποίησις τῶν διαφόρων ποιότητων  
γίνεται ἀναλόγως μὲ τὴν περιεκτικότητα αὐ-  
τῶν. Τὰ πτωχὰ μεταλλεύματα ὑπόκεινται εἰς  
ἐκμετάλλευσιν κυρίως διὰ τὸν χαλκόν αὐτῶν  
ἐφ' ὅσον τὸ ποσοστὸν αὐτοῦ εἰς αὐτὰ εἶναι  
τοιοῦτον ὥστε νὰ ἐπιτρέπη τὴν ἐκμετάλλευσιν  
αὐτῶν. Συνήθως ὑφίστανται προηγουμένως ἐμ-  
πλουτισμὸν δι' ἐπιπλεύσεως ὥστε νὰ λαμβά-  
νεται τελικῶς μετάλλευμα ἐμπλουτισμένον εἰς  
μεγάλον βαθμὸν εἰς χαλκόν. Πλὴν τοῦ γενικοῦ  
τούτου τρόπου ἐκμετάλλευσεως τῶν πτωχῶν  
μεταλλευμάτων εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις  
ρυθμίζεται ἡ ἐπίπλευσις ὥστε ἐκτὸς τοῦ πλου-  
σίου εἰς χαλκόν προϊόντος νὰ λαμβάνεται καὶ  
ἕτερον προϊόν ἐμπλουτισμένον εἰς σιδηροπυρί-  
την τὸ ὁποῖον νὰ εἶναι κατάλληλον διὰ τὴν  
βιομηχανίαν τοῦ θεικοῦ ὀξέος. Ἡ παραγωγή  
τοιοῦτου προϊόντος ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν εἰς  
θεῖον περιεκτικότητα τοῦ ἀρχικοῦ πτωχοῦ με-  
ταλλεύματος καθὼς καὶ ἀπὸ τὰς οἰκονομικὰς  
συνθήκας αἱ ὁποῖαι παρουσιάζονται ὅσον  
ἀφορᾷ τὴν διάθεσιν αὐτοῦ. Ἐὰν πλησίον εἰς  
τὰ μεταλλεῖα ὅπου γίνεται ἡ ἐπίπλευσις ὑπάρ-  
χουν ἐργοστάσια θεικοῦ ὀξέος τότε πιθανῶς  
νὰ εἶναι οἰκονομικῶς συμφέρουσα ἡ παραγωγή  
αὕτη, καθόσον ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐπιβαρύνσεως  
τοῦ προϊόντος εἰς μεταφορικὰ συνεπάγεται τὴν  
εὐκόλον πώλησιν καὶ χρησιμοποίησιν αὐτοῦ.

Τὰ πλούσια μεταλλεύματα πυριτῶν, δηλαδή  
τὰ περιέχοντα θειοῦχα μέταλλα 80% καὶ ἄνω,  
συνήθως μετὰ τὴν ἐξόρυξίν των ὑφίστανται  
μόνον λειοτρίβησιν, πωλούμενα εἰς τὸ ἐμπό-  
ριον ἄνευ οἰασθήποτε προηγουμένης κατεργα-  
σίας πρὸς ἐμπλουτισμὸν, διαχωρισμὸν κ.τ.λ.  
Ἐν τούτοις εἰς μερικὰς περιπτώσεις πλούσια  
μεταλλεύματα πυριτῶν κατεργάζονται δι' ἐπι-  
πλεύσεως. Χαρακτηριστικὸν παράδειγμα δύο  
διαφόρων κλασμάτων ἐκ τοῦ ἐξορυσσομένου  
μεταλλεύματος ὑπὸ τῆς Cyprus Mines Corpora-  
tion εἰς Μαυροβούνιον Κύπρου. Εἰς τὰ ἐν λόγω  
μεταλλεῖα πυρίται πλούσιοι εἰς χαλκόν ὑφί-  
στανται κατεργασίαν διὰ διαφορικῆς ἐπι-  
πλεύσεως μὲ ἀποτέλεσμα νὰ λαμβάνονται δύο  
προϊόντα ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἐν εἶναι μετάλ-  
λευμα ἐμπλουτισμένον εἰς χαλκόν (20% πε-



ρίπου) τὸ δὲ ἄλλο ἀποτελεῖται ἀπὸ σιδηροπυρίτην καὶ εἶναι κατάλληλον διὰ τὴν βιομηχανίαν τοῦ θεικοῦ ὀξέος. Μεταλλεύματα χαλκοῦχου σιδηροπυρίτου χρησιμοποιούμενα ὡς κατωτέρω περιγράφεται ἔχουν συνήθως τὴν ἀκόλουθον σύστασιν:  $Fe=38-44\%$ ,  $S=42-50\%$ ,  $Cu=0,5-2\%$  (Κύπρου:  $3,5-4,0\%$ ),  $Pb=0-1,2\%$ ,  $Zn=0-2,0\%$ ,  $As=0-0,5\%$ , ἐπιπροσθέτως δὲ κυμαίνοντα ποσὰ ἀδιαλύτων εἰς ὀξέα (πυριτικών ὀξέων κλπ.).

Οἱ χαλκοῦχοι οὗτοι σιδηροπυρίται ἀποτελοῦν διὰ τὴν βιομηχανίαν σπουδαίαν πρώτην ὕλην διὰ τὰ τρία κύρια συστατικά αὐτῶν. Τὸ θεῖον, τὸν χαλκὸν καὶ τὸν σίδηρον. Ἐν τούτοις ἡ ὑπαρξίς ἐντὸς τοῦ σιδηροπυρίτου σημαντικῶν ποσῶν χρυσοῦ ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν χρησιμοποίησιν αὐτοῦ ἐπιπροσθέτως, εἰς τινὰς περιπτώσεις, ὡς μεταλλεύματος διὰ τὴν παραλαβὴν τοῦ πολυτίμου τούτου μετάλλου.

**1. Ὁ σιδηροπυρίτης διὰ τὸ θεῖον αὐτοῦ:** Εἶναι ἡ πλέον γενικὴ χρῆσις. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ὑπάρχει ἄμεσος σχέσις μετὰ τὴν βιομηχανίαν τῶν λιπασμάτων (ὑπερφωσφορικῶν, θεικῆς ἀμμωνίας) καθὼς καὶ μετὰ τὰς πλείστας χημικὰς βιομηχανίας μεταξὺ τῶν ὁποίων σπουδαίαν θέσιν κατέχει ἡ βιομηχανία τοῦ πετρελαίου. Λόγω τῆς καθημέραν ἀύξανουμένης ζήτησεως λιπασμάτων, προοριζομένων διὰ αὐξήσιν τῆς γεωργικῆς παραγωγῆς καὶ τὴν ὡς ἐκ ταύτης βελτίωσιν τῶν ὄρων διατροφῆς τοῦ ἀνθρώπου, δι' ὅλας τὰς χώρας τοῦ κόσμου, ἀποτελεῖ ζωτικώτατον παράγοντα ἢ κατὰ τὸ δυνατόν ἐξασφάλισις μεγάλων ποσῶν θείου. Τὸ 1910 ἡ παγκοσμίᾳ παραγωγή θεικοῦ ὀξέος ἦτο 4.000.000 τόν. περίπου. Τὸ ὀξὺ τοῦτου παρήχθη διὰ τῆς χρησιμοποίησεως 2.000.000 τόνων θείου ἐκ τῶν ὁποίων αἱ 500.000 τόν. ἦσαν θεῖον καὶ τὸ 1.500.000 τόν. προήρχοντο ἀπὸ θειοῦχα ὄρυκτά κυρίως δὲ ἀπὸ σιδηροπυρίτας. Τὸ 1925 ἀντιστοίχως παρήχθησαν 10.000.000 τόν. θεικοῦ ὀξέος ἀπὸ 5.000.000 τόν. θείου, ἐκ τοῦ ὁποίου τὸ ἥμισυ ἦτο θεῖον τὸ δὲ ἄλλο ἦτο θεῖον ἐκ σιδηροπυριτῶν. Τὸ 1949 παρήχθησαν 18.000.000 τόν. θεικοῦ ὀξέος (εἰς τὸν ἀριθμὸν τοῦτον δὲν συμπεριλαμβάνεται ἡ παραγωγή τῆς Ρωσσίας) ἀπὸ 8.750.000 τόν. θείου ἐκ τῶν ὁποίων 5.250.000 τόν. ἦσαν θεῖον καὶ 3.500.000 τόν. θεῖον ἀπὸ θειοῦχα ὄρυκτά.

Τὰ ἐργοστάσια τοῦ θεικοῦ ὀξέος πρέπει νὰ εὐρίσκωνται πλησίον θαλασσίων ὁδῶν καθὼς καὶ γεωργικῶν περιοχῶν καθ' ὅσον κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον διευκολύνεται ἀφ' ἐνὸς μὲν ἡ μεταφορὰ τῶν πρώτων ὑλῶν ἀφ' ἑτέρου δὲ ἡ διάθεσις τῶν λιπασμάτων ἐφ' ὅσον ὁμοῦ μετὰ τὴν παραγωγὴν  $H_2SO_4$  παράγονται καὶ λιπάσματα. Ἡ φρύξις τῶν πυριτῶν διὰ τὴν παραγωγὴν  $H_2SO_4$  σκοπὸν ἔχει ἀφ' ἐνὸς μὲν τὴν παραγωγὴν σταθερῶν ποσῶν ἀερίων περιεχόντων 7-9% διοξειδίου θείου ἀφ' ἑτέρου δὲ

τὴν ὀξειδωσιν ὅσον τὸ δυνατόν μεγαλυτέρου ποσοῦ τοῦ θείου τῶν πυριτῶν. Ἐπομένως εἰς τὰς βιομηχανίας αὐτὰς ἐνδιαφέρονται διὰ τὴν κατασκευὴν καμίνων τοιούτων, ὥστε νὰ ἐπιτυγχάνεται δι' αὐτῶν ἡ μέγιστη παραγωγή  $SO_2$ , ἀνά μονάδα ἐγκαταστάσεως καθὼς καὶ ἡ μέγιστη δυνατὴ χρησιμοποίησις τοῦ ἐντὸς τῶν πυριτῶν θείου.

Παλαιότερον οἱ πυρίται ὑφίσταντο φρύξιν ὑπὸ μορφὴν χονδρῶν τεμαχίων (lumps). Ἡ φρύξις ἐγένετο ἐντὸς καμίνων αἱ ὁποῖαι συνήθως κατεσκευάζοντο εἰς συστοιχίας 12-24. Αἱ κάμινοι ἦσαν πολὺ ἀπλαῖ, ἦσαν ἐφωδιασμένοι μετὰ ἐσχάρας, κατεσκευάζοντο δὲ μετὰ αὐτὰς διαστάσεις ὥστε μία συστοιχία 24 τοιούτων καμίνων κατηνάλισκε περὶ τοὺς 9 τόνους πυρίτου ἡμερησίως. Τοιαῦται κάμινοι θεωροῦνται σήμερον πεπαλαιωμένοι. Ἐν τούτοις χρησιμοποιοῦνται ἀκόμη εἰς μερικὰς βιομηχανίας ἐν Εὐρώπῃ π. χ. εἰς Ἴρλανδίαν. Ἐγκαταλειφθέντος τοῦ προηγουμένου συστήματος εἰσήχθησαν εἰς τὴν βιομηχανίαν αἱ πυριτοκάμινοι λειοτριβημένου πυρίτου (fines burners). Ἡ πρώτη κάμινος τοιοῦτου τύπου ἦτο ἡ τοῦ Mc Dougall, ἀργότερον δὲ εἰς αὐτὴν ἐπήλθον διάφοροι βελτιώσεις εἰσαχθέντων τῶν καμίνων τύπου Herreshoff, Wedge καὶ ἄλλων. Εἰς τὰς καμίνους ταύτας ὑπάρχει τὸ προτέρημα ὅτι τροφοδοτοῦνται μηχανικῶς ἐνῶ εἰς τὰς παλαιότερας τοῦτο ἐγένετο διὰ χειρὸς. Αἱ κάμινοι αὗται κατασκευάζονται συνήθως μετὰ 7 ἐσχάρας καὶ καταναλίσκουν περὶ τοὺς 25 τόν. πυριτῶν ἡμερησίως.

Ἐκτὸς τῶν καμίνων τούτων χρησιμοποιοῦνται καὶ οἱ περιστρεφόμενοι κλίβανοι, ὡς π. χ. ὁ κλίβανος Lurgi Kauffmann, Debusch καὶ ἄλλοι. Ὁ κλίβανος Lurgi ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓνα χαλύβδινον κύλινδρον ἐπενδεδυμένον μετὰ τοῦβλα καὶ τοποθετημένον οὕτως ὥστε νὰ περιστρέφεται περὶ ἄξονα ὁ ὁποῖος ἀπέχει ὀλίγας μοίρας ἀπὸ τῆς ὀριζοντίας θέσεως. Εἰς τὸ ἐσωτερικὸν αὐτοῦ ὑπάρχει τοιαύτη διάταξις ὥστε τὰ τεμαχίδια τοῦ καιομένου μεταλλεύματος, πίπτουν ἐκ τῶν ἄνω πρὸς τὰ κάτω καθ' ὃν χρόνον περιστρέφεται ὁ κλίβανος. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐπιτυγχάνεται ἓνα εἶδος φλογοβόλου φρύξεως. Ἐντὸς τοῦ κλιβάνου διοχετεύεται ἀήρ ἀντιθέτως πρὸς τὴν διεύθυνσιν τοῦ καιομένου μεταλλεύματος, τὰ δὲ ἀέρια τὰ προερχόμενα ἐκ τῆς καύσεως ὀδηγοῦνται κατὰ τὸν συνήθη τρόπον διὰ τοῦ ἄνω μέρους τοῦ κλιβάνου. Ἡ δυναμικότης τοῦ κλιβάνου τούτου δύναται νὰ φθάσῃ τοὺς 100 τόν. ἡμερησίως ἀναλόγως τῶν διαστάσεων αὐτοῦ.

Κατὰ τὰ τελευταῖα 20 ἔτη ἀνεπτύχθη ἡ φλογοβόλος φρύξις, ἡ ὁποία προήλθεν ἐκ τῆς ἀνάγκης τῆς χρησιμοποίησεως πυριτῶν πλουσίων εἰς χαλκόν. Κατὰ τὴν ἐπίπλευσιν ἐρρυθμίζοντο αἱ συνθήκαι κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε ἐκτὸς τοῦ πλουσίου εἰς χαλκόν κλάσματος ἐλαμβάνετο καὶ

έτερον κλάσμα πλούσιον εις σιδηροπυρίτην τὸ ὁποῖον ἦτο κατάλληλον διὰ τὴν βιομηχανίαν τοῦ θεικοῦ ὀξέος. Ἡ φλογοβόλος φρῦξις δύναται νὰ παρομοιασθῇ μὲ τὴν καθυσιν κονιοποιημένου ἀνθρακος. Ἡ πρώτη ἐγκατάστασις ἐγένετο εἰς Three Rivers, τοῦ Καναδά ὑπὸ τοῦ H. Freeman. Ἡ κάμινος ἡ ὁποία ἐγκατεστάθη εἶχε δυνατότητα φρύξεως 20 τόννων πυριτῶν ἡμερησίως, προερχομένων ἐξ ἐπιπλεύσεως. Τὸ παραγόμενον  $SO_2$  ἐχρησιμοποεῖτο εἰς τινὰ βιομηχανίαν χάρτου. Ἡ κάμινος ἀποτελεῖται ἀπὸ ἕνα χῶρον καύσεως ἐντὸς τοῦ ὁποῦ τροφοδοτεῖται ἀπὸ τὴν κορυφὴν ὁμοῦ μὲ ἀέρα τὸ μεταλλευμα, τὸ ὁποῖον προηγουμένως θραύεται δι' ἐνσφαίρου μύλου πρὸς ἀποφυγὴν ὑπάρξεως συσσωματωμάτων. Δεύτερον ρεῦμα ἀέρος, ἀνερχόμενον ἐκ τῶν κάτω, ἀναδεύει τὸ μεταλλευμα οὕτως ὥστε τὰ τεμαχίδια αὐτοῦ νὰ συγκρατοῦνται ἐν αἰωρήσει μέχρις ὅτου ἐπιτευχθῇ πλήρης καθυσιν τοῦ θείου. Ὁ λαμβανόμενος μετὰ τὴν φρῦξιν κεκαυμένος περιέχει πολὺ ὀλίγον θεῖον, μέχρι 0,2%. Κατὰ τὴν καθυσιν ἐπιτυγχάνεται ὑψηλὴ θερμοκρασία μέχρι 1.100°C. Τὰ ἀέρια εἰσάγονται εἰς δεύτερον χῶρον καύσεως ὅπου καλεῖται οἰονδήποτε ἔνδολεμματικὸν ποσὸν ἀποσταχθέντος θείου ἐνῶ ταυτοχρόνως ἀποτίθεται μέρος τοῦ κονιορτοῦ τὸν ὁποῖον συμπαρασύρουν τὰ ἀέρια μετ' αὐτῶν. Μετὰ τὴν ἔξοδον τῶν ἀπὸ τὸν δεῦτερον χῶρον καύσεως τὰ ἀέρια ψύχονται παραγομένου ἀτμοῦ, ὁ ὁποῖος χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παραγωγὴν ἐνεργείας. Ὑπολογίζεται ὅτι ἀπὸ ἕνα τόννον πυρίτου παράγεται ἕνας τόννος ἀτμός. Τοιοῦτον σύστημα φρύξεως θὰ ἐφαρμοσθῇ ὑπὸ τῆς Α.Ε.Ε. Χημ. Προϊόντων καὶ Λιπασμάτων εἰς τὰς νέας ἐγκαταστάσεις παραγωγῆς θεικοῦ ὀξέος. Ὁ παραγόμενος ἀτμός θὰ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παραγωγὴν ἐνεργείας ἰκανῆς νὰ κινήσῃ τὸ ἐργοστάσιον τοῦ καταλυτικοῦ θεικοῦ ὀξέος. Ὡς πρώτη ὕλη θὰ χρησιμοποιεῖται σιδηροπυρίτης ἐξ ἐπιπλεύσεως ἐκ τῶν μεταλλείων Κασσάνδρας. Κατὰ τὴν ἐπίπλευσιν θὰ παράγονται καὶ ἄλλα κλάσματα πλούσια εἰς χαλκόν, μόλυβδον καὶ ψευδάργυρον.

Μία νεωτάτη μέθοδος φρύξεως ἡ ὁποία εὐρίσκειται ἀκόμη εἰς τὸ στάδιον ἐρευνῶν εἶναι ἡ χαρακτηριζομένη ὡς Fluo-Solid φρῦξις. Ἡ μέθοδος αὕτη συνίσταται εἰς μερικὴν αἰώρησιν τῶν τεμαχιδίων τοῦ μεταλλεύματος ἐντὸς τῶν ἀερίων καύσεως. Ἀπαραίτητον εἶναι ὅπως τὸ μεταλλευμα παρουσιάζει ὁμοιομορφίαν κόκκων. Ἐφ' ὅσον πληροῦται ὁ ὅρος οὗτος εἶναι δυνατόν νὰ ἐπιτυγχάνεται ἰσχυρὰ ἀναταραχὴ τοῦ καιομένου πυρίτου χωρὶς νὰ μεταφέρεται μετὰ τῶν ἀερίων μεγάλη ποσότης κονιορτοῦ. Ἡ μέθοδος παρουσιάζει τὸ ἐξαιρετικὸν πλεονέκτημα ὅτι δι' αὐτῆς ἐπιτυγχάνεται ἀκριβῆς ρύθμισις τῆς θερμοκρασίας. Τοῦτο εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς ἀποτελεσματικῆς ἐναλλαγῆς θερμότητος μεταξὺ τῶν ἀερίων καὶ τῶν

στερεῶν. Μία τοιαύτη κάμινος ἐργάζεται ἀπὸ πέντε ἐτῶν εἰς Καναδῶν, χρησιμοποιουμένη διὰ τὴν καθυσιν ἀρσενοπυρίτου πλουσίου εἰς χρυσόν.

Ἐκτὸς τοῦ συνήθους τρόπου χρησιμοποιήσεως τοῦ κατὰ τὴν φρῦξιν τῶν πυριτῶν παραγομένου  $SO_2$  διὰ τὴν βιομηχανίαν τοῦ  $H_2SO_4$ , αἱ οἰκονομικαὶ συνθήκαι εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις ὑπέδειξαν τὴν ἀνάγκην τῆς ἀναζητήσεως μεθόδων ἀνακτήσεως καὶ χρησιμοποιήσεως τοῦ  $SO_2$  καὶ δι' ἄλλους σκοπούς. Εἰς τινὰς περιπτώσεις τοῦτο ἐχρησιμοποίηθη διὰ τὴν χαρτοβιομηχανίαν. Αἱ περιπτώσεις παραγωγῆς μεγάλων ποσοτήτων  $SO_2$  συγκεντρῶνται κυρίως περὶ τὴν μεταλλουργίαν διαφόρων μετάλλων ἐκ σουλφιδίων, ὅτε καταργάζονται μεγάλας ποσότητας θειούχων ὀρυκτῶν. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ὅταν δὲν θεωρεῖται οἰκονομικῶς συμφέρουσα ἡ παραγωγή θεικοῦ ὀξέος, τὰ εἰς τὴν ἀτμοσφαιραν ἐκφεύγοντα ἀέρια χρησιμοποιοῦνται εἴτε διὰ τὴν παραγωγὴν καθαρῶ  $SO_2$ , εἴτε διὰ τὴν παραγωγὴν θείου. Ὅσον ἀφορᾷ τὴν παραγωγὴν θείου ἐκ τῶν ἀερίων φρύξεως ἔχουν διεξαχθεῖ ἐκτεταμένοι ἐρευναι καὶ ὑπάρχουν διάφοροι μέθοδοι διὰ τῶν ὁποίων ἐπιτυγχάνεται τοῦτο, καθὼς καὶ πλεῖστα ὅσα διπλώματα εὐρεσιτεχνίας. Σχεδὸν εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις τὸ  $SO_2$  ἀνάγεται πρὸς θεῖον τῇ βοήθειᾳ κώκ. Οὕτω, κατὰ τινὰ μέθοδον ἐφαρμοζομένην εἰς Boliden τῆς Σουηδίας, μέρος τῶν ἀερίων διαβιβάζεται μὲσφ ἐρυθροπυρωμένου κώκ. Τὸ λαμβανόμενον μίγμα ἀερίων, τὸ ὁποῖον περιέχει  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO$  καὶ  $CO$  καθὼς καὶ ἀτμοὺς θείου ἀναμιγνύεται μὲ τὰ ὑπόλοιπα ἀέρια τῆς φρύξεως καὶ ἀνάγεται καταλυτικῶς εἰς θεῖον διὰ καταλύτου ἀποτελουμένου ἀπὸ μίγμα ὀξειδίων  $Al$  καὶ  $Fe$ . Παρεμφερῆς μέθοδος ἐδοκιμάσθη εἰς τὰ ἐργοστάσια τῆς Imperial Chemical Industries ἐν Ἀγγλίᾳ. Κατ' αὐτὴν τὸ  $SO_2$  κατὰ πρῶτον ἀπορροφᾶται ὑπὸ διαλύματος θεικοῦ ἀργιλίου, ἀκολούθως δὲ ἐκδιώκεται ἐκ τοῦτου διὰ θερμάνσεως. Μετὰ τοῦτο τὸ λαμβανόμενον καθαρὸν  $SO_2$  εἴτε διατίθεται ὡς  $SO_2$  κατόπιν ὑγροποιήσεως εἴτε ὑφίσταται ἀναγωγὴν κατὰ τρόπον παρεμφερῆ πρὸς τὸν ἀνωτέρω.

Μοναδικὴ μέθοδος ἀνακτήσεως θείου ἀπὸ τὰ ἀέρια φρύξεως εἶναι ἡ μέθοδος Orkla. Αὕτη ἔχει τὸ πλεονέκτημα νὰ συνδυάζῃ εἰς μίαν ἐργασίαν τὴν ἀνάκτησιν τόσοσιν τοῦ χαλκοῦ ὅσον καὶ τοῦ θείου. Τὰ ἀέρια τῆς καμίνου προέρχονται ἀπὸ φρῦξιν τοῦ μεταλλεύματος ὁμοῦ μὲ κώκ, περιέχουν δὲ  $SO_2$ ,  $CS_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  καθὼς καὶ ἀτμοὺς θείου. Διαβιβάζονται μὲσφ καταλύτου ἀποτελουμένου ἀπὸ ἐνυδρον ὀξειδίου ἀργιλίου, ὅτε τὸ  $SO_2$  ἐνοῦται μὲ τὰς ἄλλας ἐνώσεις μὲ ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν θείου. Τὸ παραγόμενον θεῖον συμπυκνοῦται ἀπὸ τὴν ἀέριον κατάστασιν ἐνῶ ταυτοχρόνως ἡ θερμότης τὴν ὁποίαν ἀποβάλλει χρησιμοποιεῖται διὰ

τήν παραγωγήν άτμοϋ. Η μέθοδος Orkla έφαρ-  
μοσθεΐσα εις Orkla τής Νορβηγίας ειχεν ώς  
άποτέλεσμα τήν άνάκτησιν τοϋ 80% τοϋ SO<sub>2</sub>  
ένω εις Rio Tinto και S. Domingos τής Ισπα-  
νίας άποδίδει μέχρι 60% λόγω τής παρουσίας  
As έντός τοϋ πυρίτου το όποϊον παρεμποδίζει  
τήν άνάκτησιν.

**II. Οί πυρίται ώς μετάλλευμα χαλκοϋ.** Προ  
όλιγων δεκαετηρίδων ή παραγωγή χαλκοϋ από  
σιδηροπυρίτας άπετέλει σημαντικόν κλάσμα  
τής συνολικής παγκοσμίου παραγωγής. Το 1900  
ή παγκοσμία παραγωγή χαλκοϋ άνήρχετο πε-  
ρίπου εις 500.000 τον., έξ αύτων δέ το 1/3 πα-  
ρείχετο από σιδηροπυρίτας. Η τότε ζήτησις  
χαλκοϋ δέν ήτο πολϋ μεγάλη. Με τήν πρόοδον  
δμως ή όποια έσημειώθη εις τās ήλεκτρικās  
βιομηχανίας ή ζήτησις τοϋ χαλκοϋ ηϋξήθη τε-  
ραστίως. Ως έκ τούτου άνεζητήθησαν νέα μέ-  
θοδοι παραλαβής τοϋ χαλκοϋ από τούς σιδη-  
ροπυρίτας. Μεταξύ τών μεθόδων τούτων ση-  
μαντική ύπήρξεν ή έφαρμογή τής έπιπλεύσεως  
ώς μεθόδου παραγωγής έμπλουτισμένου εις  
χαλκόν μεταλλεύματος. Κατ' αύτόν τόν τρόπον  
έπετεύχθη ώστε μέχρι τοϋ 1925 οί σιδηροπυρί-  
ται νά θεωρούνται άκόμη σημαντική πηγή χαλ-  
κοϋ άν και ή έξ αύτων παραγωγή χαλκοϋ  
έτεινε νά κατέλθη. Μετά τήν άνάπτυσιν τής  
έκμεταλλεύσεως τής χαλκούχου ζώνης ή όποια  
διήκει από τής Β. Ροδεσίας προς τó Βελγικόν  
Κογκό καθώς και άλλων χαλκούχων μεταλλευ-  
μάτων ηϋξήθη τεραστίως ή παραγωγή χαλκοϋ  
ούτως ώστε ή σημερινή παγκοσμία παραγωγή  
άνέρχεται εις 2.500.000 τόννους. Έκ τοϋ ποσοϋ  
τούτου ύπολογίζεται ότι 50.000 τόννους χαλκοϋ  
προέρχονται από χαλκούχους σιδηροπυρίτας,  
παρ' όλον ότι έν τω μεταξύ άνευρέθησαν εις  
Κύπρον πλούσια μεταλλεύματα χαλκούχων σι-  
δηροπυριτών.

Η παραγωγή χαλκοϋ από τούς σιδηροπυρί-  
τας διαφέρει ώς προς τόν έπιδιωκόμενον σκο-  
πόν από τήν μέθοδον φρύξεως τών πυριτών  
προς παραγωγήν H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Κατά τήν μεταλλουρ-  
γικήν κατεργασίαν τών πυριτών προς παραλα-  
βήν τοϋ χαλκοϋ, σκοπός τοϋ μεταλλουργοϋ  
είναι ή κατεργασία τοϋ μεταλλεύματος κατά  
τοιούτον τρόπον ώστε νά ληφθῆ ή χαλκός ώς  
κύριον προϊόν. Όσον άφορᾷ τó θείον έφόσον  
είναι δυνατόν και οϊκονομικώς συμφέρον λαμ-  
βάνεται φροντίς ώστε νά άνακτηθῆ.

Παλαιότερον ή παραλαβή τοϋ χαλκοϋ από  
τά όρυκτά διεξήγετο δια συντήξεως αύτων  
όμοϋ με ξυλάνθρακας ή κώκ δια προσφυσή-  
σεως άέρος. Τα συλλιπάσματα έρρυθμίζοντο  
ούτως ώστε νά λαμβάνεται εϋτηκτος σκωρία  
έκ τής όποιας νά άποχωρίζεται εύκόλως ή  
χαλκός. Προκειμένου περι πυριτών οϋτοι προη-  
γουμένως ύφίσταντο φρυξιν προς μεταβολήν  
εις όξειδια.

Ό πρώτος ή όποϊος εισήγαγεν εις τήν με-

ταλλουργίαν τήν παραλαβήν τοϋ χαλκοϋ από  
τούς πυρίτας άνευ προηγουμένης φρύξεως ήτο  
ό Sticht. Κατά τήν μέθοδον ταύτην αύτός οϋ-  
τος ή πυρίτης δια τής καύσεως του διδει τήν  
άπαιτουμένην θερμότητα προς σύντηξιν. Προς  
τούτο οί πυρίται μειμιγμένοι με κατάλληλον πο-  
σότητα άμμου και άβεστίτου τροφοδοτούνται  
άπό τó άνω μέρος καθέτου καμίνου. Τα άέρια  
κυκλοφορούν άντιθέτως. Κατ' αύτόν τόν τρό-  
πον θερμαίνεται τó κατερχόμενον μίγμα, ότε  
πρώτον εις τούς 700° C ή πυρίτης (FeS<sub>2</sub>) χάνει  
μέρος τοϋ θείου μεταβαλλόμενος εις Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  
είτα εις τούς 925° C μεταβάλλεται εις Fe—FeS,  
τέλος δέ φθάνων εις τήν έστίαν συναντᾶται με  
τó δευγόνον τοϋ έμφυσουμένου άέρος με άπο-  
τέλεσμα τήν σχεδόν άκαριαίαν και άπότομον  
καϋσιν μέρους αύτοϋ προς SO<sub>2</sub> και FeO τó όποϊον  
ένούται με τó πυριτικόν δεϋ σχηματίζων σκω-  
ρίαν. Μέρος τοϋ μίγματος Fe—FeS παραμένει  
ώς έχει πίπτον εις τó κάτωθι χωνευτήριο όμοϋ  
μετά τοϋ χαλκοϋ. Η κάμιнос αύτη είναι άνοι-  
κτή οϋτως ώστε τó άποστάζον εις τó άνω μέ-  
ρος θείον τοϋ πυρίτου καίεται εις τήν άτμόσφαι-  
ραν. Ως έκ τούτου δια τής καμίνου αύτης έπέρ-  
χεται συνολική άπώλεια τοϋ S και Fe.

Βελτίωσις τής προηγουμένης μεθόδου είναι  
ή μέθοδος Orkla ή όποια άνεπτύχθη με σκοπόν  
τήν άνάκτησιν τοϋ θείου. Προς τούτο ή κάμι-  
νος εκλείσθη εις τó άνω μέρος οϋτως ώστε τó  
άποστάζον θείον δέν καίεται εις τήν άτμόσφαι-  
ραν. Ταύτοχρόνως εις τó φορτίον τής καμίνου  
προστίθεται κώκ πρᾶγμα τó όποϊον έμποδίζει  
τήν όξειδωσιν τοϋ θείου εις SO<sub>2</sub>. Δια τής με-  
θόδου Orkla έπιτυγχάνεται τόσον ή παραλαβή  
τοϋ χαλκοϋ όσον και ή άνάκτησις τοϋ θείου  
άπό τά άέρια φρύξεως.

Έκτός τών μεθόδων παραλαβής δια συν-  
τήξεως, ή χαλκός παραλαμβάνεται από τούς  
σιδηροπυρίτας και δι' εκχυλίσεως. Τοϋτο γί-  
νεται συνήθως δια πτωχά μεταλλεύματα και  
εις τόπους όπου πλεονάζει τó θείον. Εις Ισπα-  
νίαν προ 50 έτών έξηκολούθηον νά έφαρμό-  
ζουν μέθοδον καύσεως πρώτον τών πυριτών  
εις τήν άτμόσφαιραν. Η μέθοδος αύτη άπη-  
γορεύθη τó 1906 καθόσον τó έκλούμενον SO<sub>2</sub>  
καθίστα έκτεταμένας έκτάσεις άγόνους λόγω  
καταστροφής πάσης βλαστήσεως. Η μέθοδος  
δι' εκχυλίσεως βασίζεται εις έναλλασσομένας  
περιόδους, όξειδώσεως δια φυσικοϋ έξασερισμοϋ  
και διαλυτοποιήσεως ότε οί σιδηροπυρίται εκχυ-  
λίζονται με κατάλληλα διαλύματα περιέχοντα  
θεικόν δεϋ και θεικόν σίδηρον. Η εκχύλισις  
διεξάγεται εις σωρούς χιλιάδων τόννων, κατ' αυ-  
τήν δέ διαλύονται ή χαλκός και ή ψευδάργυρος  
καθώς και μέρος τοϋ σιδήρου. Η έργασία τής  
εκχυλίσεως παύει όταν ύποβιβασθῆ άρκούντως  
ή περιεκτικότης τοϋ μεταλλεύματος εις χαλκόν  
—συνήθως μέχρι 0,3%. Τó ύπόλειμμα τής εκχυ-  
λίσεως πωλείται εις έργοστάσια H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> χαρα-  
κτηριζόμενον ώς «πλυμένος» (washed) σιδηρο-

πυρίτης. Τα ύγρα έκχυλίσσεως εμπλουτίζονται κυκλοφορούμενα εις έπαλλήλους σωρούς, άκολούθως δέ ο χαλκός άποχωρίζεται έξ αυτών δι' έκτοπίσεως υπό σιδήρου. Ο λαμβανόμενος χαλκός πωλείται με τó όνομα cement copper.

### III. Η χρησιμοποίησις τών κεκαυμένων :

Ο άπομένον μετά την φρύξιν κεκαυμένος περιέχει κυρίως δξειδιον σιδήρου (περίπου της μορφής  $Fe_2O_3$ ). Η περιεκτικότης αυτού ως Fe είναι 60—63% περίπου. Έκτός τούτου έντός του κεκαυμένου υπάρχουν σχεδόν πάντοτε και σημαντικά ποσά Cu, Pb, Zn (καθώς και τά πολύτιμα μέταλλα Au και Ag). Η παρουσία τών μετάλλων τούτων θεωρείται άφ' ενός μόν έπιζημία διά την σιδηροβιομηχανίαν και ως έκ τούτου είναι άναγκαίον πρό της χρησιμοποίησεως τών κεκαυμένων διά τας ύψικαμίους σιδήρου νά άπαλλαγούν ούτοι άπό τά μέταλλα ταύτα, άφ' έτέρου δέ ή παραλαβή τών μετάλλων τούτων είναι οικονομικώς συμφέρουσα καθόσον αυτά καθ' έαυτά τά μέταλλα ταύτα άποτελούν πολύτιμα προϊόντα. Οί περιορισμοί όσον άφορᾷ την περιεκτικότητα του μετά την κατεργασίαν άπομένοντος κεκαυμένου εις Cu, Pb, Zn ποικίλλει. Μικραί βιομηχανίαι σιδήρου αγοράζουν κεκαυμένον με περιεκτικότητα μέχρι 1% εις ένα έκαστον τών μετάλλων τούτων, τούναντιον δέ άλλαι βιομηχανίαι, όπως π. χ. μεγάλαι σιδηροβιομηχανίαι έν Αμερικῆ, θέτουν άυστηρά όρια όσον άφορᾷ τά μέταλλα ταύτα, καθοριζομένων ως όρίων 0,4% διά τόν Pb, 0,25% διά τόν Zn και 0,1% διά τόν Cu. Η δρασίς τών μετάλλων τούτων εις την βιομηχανίαν του σιδήρου περιγράφεται ως καταστρεπτική. Ούτω ο Zn τείνει νά σχηματίσῃ έντός της καμίνου στερεά συσσωματώματα τά όποια έλαττώνουν την παραγωγή. Ο Pb έξ άλλου περιγράφεται ως διαποτίζων την έπένδυσιν της καμίνου κατά τοιοϋτον τρόπον ώστε ένλιτε νά διαπεράσῃ δι' αυτής, παραλλήλως δέ οί άτμοί αυτού άποτελούν μεγάλην άπειλήν διά τούς έργαζομένους. Ο Cu παραμένον με τόν σίδηρον συνεπάγεται την μεταβολήν της περιεκτικότητος του σιδήρου εις αυτόν με άποτέλεσμα τó ότι οί έξ αυτού χάλυβες δέν συμβαδίζουν με τας προδιαγραφάς.

Η δημιουργία έγκαταστάσεων διά την κατεργασίαν τών κεκαυμένων είναι πρόβλημα τó όποιον άντιμετωπίζεται έκάστοτε άναλόγως με τας οικονομικάς συνθήκας, εις τας όποιάς βασικήν σημασίαν έχει ή τιμή τόσοσν του άπομένοντος μετά την παραλαβήν τών άλλων μετάλλων κεκαυμένου όσον και αυτών τών παραλαμβανομένων μετάλλων. Τó πρόβλημα της κατεργασίας τών κεκαυμένων συνδέεται έπίσης με τά ποσά του κεκαυμένου τά όποια θά έχῃ εις την διάθεσιν αυτής μία τοιαύτη βιομηχανία. Συγκεκριμμένως αύτη θά πρέπει νά

είναι εις θέσιν νά κατεργάζεται περί τούς 100000 τόννους κεκαυμένου έτησίως. Ός έκ τούτου τοιαύται βιομηχανίαι συνήθως συλλέγουν κεκαυμένους άπό διάφορα έργοστάσια όξέος. Μία έκ τών σπουδαιοτέρων βιομηχανιών κατεργασίας κεκαυμένων εύρίσκειται εις Duisberg του Ρήνου και έχει δυνατότητα κατεργασίας 1.000.000 τόνν. έτησίως, αλλά έχει τó πλεονέκτημα ότι συλλέγει κεκαυμένους άπό γειτονικάς χώρας, διαθέτει δέ τόν κατειργασμένον κεκαυμένον άμέσως εις πλησίον εύρισκομένης σιδηροβιομηχανίας. Τοιαύται έγκαταστάσεις, μικρότεροι όμως, υπάρχουν εις Σουηδίαν, Τσεχοσλοβακίαν και άλλαχοϋ.

Η κατεργασία κεκαυμένων πλουσίων εις Cu είναι έπικερδής έπιχείρησις έφ' όσον συμβαδίζουν και οί άλλοι όροι. Κεκαυμένοι με 2% χαλκόν θεωροϋνται ως λίαν προσοδοφόρα προϊόντα. Έν τούτοις κεκαυμένοι με μικροτέραν περιεκτικότητα εις χαλκόν είναι έκμεταλλεύσιμοι. Εις την Ισπανίαν κατεργάζονται κεκαυμένους περιέχοντας 1% χαλκόν με οικονομικώς συμφέροντα άποτελέσματα. Ταύτοχροόνως όμως εις όλας τας βιομηχανίας γίνεται προσπάθεια έκμεταλλεύσεως όλων τών παραπρόϊόντων τά όποια είναι δυνατόν νά παραληφθοϋν, π. χ.  $Na_2SO_4$ , Pb, Zn, Co, Au και Ag.

Η κυριώτερα μέθοδος κατεργασίας τών κεκαυμένων είναι ή μέθοδος Henderson. Αύτη συνίσταται εις θέρμανσιν τών κεκαυμένων με χλωριούχο νάτριον (και μικράν ποσότητα πυριτών, εάν τó έντός τών κεκαυμένων θείον είναι κάτω του δέοντος). Μετά την κατεργασίαν ταύτην τó μεγαλύτερον ποσοστόν τών παραλαμβανομένων μετάλλων μετατρέπεται εις εύδιάλυτα άλατα. Έκ τών αερίων της καμίνου παρασκευάζεται μίγμα  $HCl$  και  $H_2SO_4$  (άραιόν), διά του όποίου άκολούθως έκχυλίζονται οί ούτω φρυχθέντες κεκαυμένοι έντός δεξαμενών με διάτρητον πυθμένα. Τó διήθημα τών δεξαμενών περιέχει σχεδόν όλον τόν Cu, Zn και τó Co καθώς και τó μεγαλύτερον μέρος του Ag, έπίσης δέ και  $Na_2SO_4$  σχηματισθέν κατά την φρύξιν. Ο Au και ο Pb παραμένουν άδιάλυτοι.

Έκ του διαλύματος παραλαμβάνεται πρώτον ο χαλκός δι' έκτοπίσεως με σίδηρον. Ο λαμβανόμενος χαλκός πωλείται εις τά έργοστάσια μεταλλουργίας χαλκού. Μετά τοϋτο τó διάλυμα ψύχεται εις τούς 0° C δε άποχωρίζεται τó  $Na_2SO_4$ . Εις τó νέον διήθημα καταβυθίζεται ο Fe δι' όξειδώσεως με άέρα και προσθήκης άσβέστου, εις τó έξ αυτού δέ διήθημα καταβυθίζεται παραλαμβανόμενον τó Co διά προσθήκης της άναγκαίουσης ποσότητος χλωρίου. Μετά την διήθησιν καταβυθίζεται ο ψευδάργυρος τῆ προσθήκη άσβέστου. Έκ του άπομένοντος κεκαυμένου άνακτάται και ο Pb.

Μετά την άπομάκρυσιν τών μετάλλων ο κεκαυμένος παρασκευάζεται δι' ειδικής κατερ-

γασίας (sintering), δε συσσωματώνται, και αποστέλλεται εις τας σιδηροβιομηχανίας. Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων διά την συσσωμάτωσιν του κεκαυμένου αναφέρονται η συν-χής μέθοδος Dwight Lloyd καθώς και η διακεκομμένη μέθοδος Greenwald. Έκτος τούτων υπάρχουν και άλλαι μέθοδοι μεταξύ των όποιων και η μπρικετοποίησης του κεκαυμένου.

Η μεγάλη σπουδαιότης των χαλκούχων πυριτών εις την βιομηχανίαν συνδέεται άμέσως με τὸ ενδιαφέρον τὸ ὅποιον ἐγείρειται διὰ τὸ θεικόν ὄξύ. Ἐξ ἄλλου σημαντικὸν ἐνδιαφέρον ἐξασκοῦσθαι δὲν ἀπαιτεῖται οἱ χαλκοῦχοι πυρίται ὅσον ἀφορᾷ τὸν χαλκὸν αὐτῶν, ἰδίως ἐάν εὑρεθῶν νέα πλούσια κοιτάσματα. Ἡ χρησιμοποίησις τῶν κεκαυμένων εἶναι πρόβλημα τὸ ὅποιον θὰ ὑποβοηθήσῃ πιθανῶς τοὺς πυρίτας εις τὸν συναγωνισμὸν πρὸς τὸ αὐτοφυῆς θείον.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Fairlie A.M.: Sulfuric acid manufacture(1936).
2. Peters, E. D. : Practice of Copper Smelting.
3. Bray, J. L. : Non-Ferrous Production Metallurgy.
4. Liddell, D. M. : Handbook of Nonferrous Metallurgy.
5. Hill, L. C. : Bull. of. Min. & Met., 503(1950).
6. Koehler, W. A. : Electrochemistry, Vol. II.
7. Dana, E. S. & Hurlbut, C. S. : Manual of Mineralogy (1949).
8. Potts H. R. & Lawford E. G. : Bull. of Min. & Met., 509 (1949).
9. Canadian Min. & Met. Bull. (Ἀπρίλ. 1930 καὶ 1931).
10. U. S. Bureau of Mines Bull., 184
11. Beavers, G, E. Συνέδριον Am. Inst. Mining Met. Eng. 1934.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Παραγωγή μαγνησίας ἐκ τοῦ θαλασσίου ὕδατος.** Ὑπὸ *H. W. Thorp* καὶ *C. Gilfin. Ind. Chem. Δεκεμ.* σελ. 557 (1949).

Οἱ συγγραφεῖς ἐκθέτουν τὴν ἐφαρμοζομένην μέθοδον ὑπὸ τῆς *British Periclose Cy* εἰς *Hartpool*, καὶ ἡ ὁποία δίδει καλὰ ἀποτελέσματα. Ἡ λήψις τοῦ θαλασσίου ὕδατος πρέπει νὰ γίνεται εἰς σημεῖον ὅπου δὲν ὑπάρχει κίνδυνος δυνατῶν παλιρροῶν, δυνατότης ἀραιώσεως ἐκ ποταμίων ὑδάτων ἢ ἐπαναφορᾶς τῶν χρησιμοποιηθέντων ὑδάτων. Χρησιμοποιοῦν ἄσβεστον ἐκ δολομίτου ἢ ὁποία ἐπιτρέπει νὰ αὐξηθῇ ἀρκετὰ ἡ παραγωγή μαγνησίας ἐκ τοῦ θαλασσίου ὕδατος. Ἡ ἄσβετος αὐτὴ παρασκευάζεται ἐντὸς ἄσβεστοκαμίνου διὰ χρησιμοποίησεως κῶκ. Διὰ τὴν παραλαβὴν μαγνησίας καλῆς ποιότητος ἢ καθαρότητος τοῦ δολομίτου καὶ τοῦ κῶκ εἶναι ἀπαραίτητος. Τὸ pH τοῦ θαλασσίου ὕδατος πρέπει νὰ γίνῃ 8,1 μέχρις 11,0 διὰ νὰ καταβυθισθῇ ὅλη ἡ μαγνησία, ὅπου ἡ συγκράτησις εἰς ἰόντα ἄσβεστίου γίνεται εἰς ποσότητα 10,23 mg κατὰ λίτρον μέχρις 65,3.

Τὸ βόριον συνυπάρχει εἰς ἀρκετὸν ποσοστὸν εἰς τὸ θαλασσίον ὕδωρ ἐν μέρει ὡς  $H_2BO_3$  μὴ διεσπασμένον καὶ ἐν μέρει ὑπὸ μορφῆν ἰόντος  $H_2BO_3$  ἠνωμένου εἰς τὸ ὕδροξειδιον τοῦ μαγνησίου. Τὸ πλέον ἐνδιαφέρον πρόβλημα ἔγκειται εἰς τὴν δυσκολίαν τῆς καταβύθισης τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ μαγνησίου ὑπὸ μίαν μορφήν ταχείας κατακρήμνισεως καὶ γεννέσεως προϊόντος εὐκόλως ἀφύδατουμένου. Ἐάν εἶναι ἀναγκαῖος ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἄσβεστίου, τὸ θαλασσίον ὕδωρ κατεργάζεται πρῶτον με μίαν μικρὰν ποσότητα ἄσβεστου διὰ τὴν καταβύθισιν τοῦ ἄσβεστίου ὡς ἀνθρακικοῦ τὸ ὅποιον διαχωρίζεται, ὅμως αὐτὸ παραμένει συχνὰ ὡς ὑπέρκορον διάλυμα κυρίως τὸ θέρος.

Ὁρισμένα προϋποθέσεις πρέπει νὰ γίνωσιν διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς ἄσβεστου. Ἡ καταβύθισις τῆς μαγνησίας πρέπει νὰ γίνῃ ὑπὸ καθωρισμένης συνθήκας αὐτὰ νὰ ληφθῇ ταχέως ἴζημα. Δὲν ἔχει γίνῃ ἀκόμη αὐτόματος ἠλεκτρονικὸς ἔλεγχος διὰ τοῦτο διὰ τὴν καταβύθισιν χρειάζεται συνεχῶς ἔλεγχος. Δυνατὸν νὰ ἔχωμεν ἀκόμη τρία ἄλλα προϊόντα παρασυσρόμενα ἀπὸ τὸ ὕδροξειδιον τοῦ μαγνησίου: ἀνθρακικὸν ἄσβεστιον, βόριον, καὶ θεικὸν ἄσβεστιον.

Τὸ βόριον εἰς τὸ τελευταῖον προϊόν τὸ ὅποιον λαμβάνεται εἶναι ἀρκετὸν, πρῶτα τὸ ὅποιον δύναται νὰ εἶναι ἐπιβλαβὲς ὅταν χρησιμοποιοῦν τὸ προϊόν τοῦτο διὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν παρασκευὴν τοῦ μεταλλικοῦ μαγνησίου. Ἡ μόλυσις αὐτὴ ἡμπορεῖ νὰ ἀποφευχθῇ ἀρκούντως ἐάν χρησιμοποιηθῇ μία ἑλαφρὰ περίσσεια βάσεως εἰς τὴν ἀρχικὴν ἀντίδρασιν. Τὸ θεικὸν ἄσβεστιον σχηματίζει εὐτυχῶς ὑπέρκορα διαλύματα λίαν σταθερὰ καὶ ἡ κατακρήμνισις τοῦ γίνεται σπανίως κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς κατεργασίας. Ἡ μόλυσις τοῦ προϊόντος γίνεται συνήθως διὰ προσροφήσεως.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς καύσεως τοῦ ὑγροῦ ὕδροξειδίου εἰς τοὺς περιστρεφόμενους φούρνους τὰ ἄλλα τῶν ἀλκολικῶν μετάλλων ἀφίστανται καὶ τὰ ἀνθρακικὰ καὶ θεικὰ διασπῶνται.

Μία μέση ἀνάλυσις τοῦ προϊόντος εἶναι:

SiO <sub>2</sub>	2,11 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,38 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,38 %
CaO	2,70 %
MgO	92,43 %

Δ. ΤΣΑΛΙΚΗΣ

**Προσδιορισμὸς τῆς ἀλκοόλης εἰς οἶνους διὰ τῆς μεθόδου τῆς χρωμικῆς ὀξειδώσεως.** Ὑπὸ *G. Barini-Banchi. Ann. chim applicata 38* (1949) C.A. 273 (1950).

Ἡ συνήθης μέθοδος δι' ἀποστάξεως διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἀλκοόλης εἰς οἶνους εἶναι κοπιώδης καὶ καταναλίσκει χρόνον, ἐνῶ ἡ διὰ βρασιμέτρου μέθοδος εἶναι μὲν ἀπλή, ἀλλὰ δὲν εἶναι πάντοτε ἐφσρμόσιμος. Ὁ ἐρευνητὴς προτείνει ἀπλοποίησιν τῆς μεθόδου τῆς χημικῆς ὀξειδώσεως τῶν *Semichon and Fleury* (C A 23 3537) οὕτως ὥστε νὰ μὴ ἀπαιτεῖται ὑπολογισμός. Ὡς συσκευή προτείνεται μία ἀποστακτικὴ φιάλη τῶν 100cm<sup>3</sup> ἀπὸ τὴν ὁποίαν ὁ οἶνος ἀποστάζεται κατ' εὐθείαν ἐντὸς ἐνὸς ἐπικλινούσῃ κυλινδρικοῦ ὑποδοχέως 200cm<sup>3</sup> χωρητικότητος. Λαμβάνομεν 20cm<sup>3</sup> τοῦ πρὸς ἐξέτασιν οἴνου, ἀραιόνομεν εἰς 250cm<sup>3</sup> καὶ ἐξ αὐτοῦ φέρομεν 25cm<sup>3</sup> ἐντὸς ἀποστακτικῆς φιάλης, ἐνῶ εἰς τὸν ὑποδοχέα φέρομεν 25cm<sup>3</sup> πυκνοῦ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> καὶ 25cm<sup>3</sup> ἐνὸς διαλύματος τὸ ὅποιον νὰ περιέχῃ 67,664 γρ. ξη-

ρου και καθαρού  $K_2Cr_2O_7$  εις 1 λίτρον ( $1cm^3=0,02cm^3$  αλκοόλης). Η σусκευή τώρα συνδέεται και ο οίνος αποσπάσει μέχρις ότου  $3-4cm^3$  μείνουν εις την αποστακτική φιάλην. Εάν ο οίνος περιέχη ελεύθερον  $SO_2$  πρέπει αυτό να εξουδετερωθῆ πρὶν γίνῃ ἡ απόστασις. Λαμβάνομεν  $50cm^3$  ἐνὸς διαλύματος, τὸ ὅποιον νὰ περιέχη  $193,11 gr. FeSO_4 \cdot 7 H_2O$  εις τὸ λίτρον, προσθέτομεν  $700cm^3 H_2O$  καὶ  $25cm^3 H_2SO_4$ , ὅτε ὀγκομετροῦμεν μετὰ τὸ ἀνωτέρω παρασκευασθῆν διάλυμα  $K_2Cr_2O_7$  διὰ μιάν ἀρχικὴν δοκιμὴν παρουσία ὀλίγων σταγόνων ἐνὸς διαλύματος περιέχοντος 1 γρ. διφαινυλαμίνης εις  $100cm^3 H_2SO_4$  μέχρις ὅτου τὸ χρῶμα ἀπὸ πράσινο μετατραπέῃ εἰς bive violet. Ὑπολογίζομεν τὰ  $cm^3$  τοῦ διαλύματος  $FeSO_4$  τὰ ὅποια ἀντιστοιχοῦν εις  $25cm^3 K_2Cr_2O_7$ . Αυτό τὸ ἀρχικὸν ἀποτέλεσμα ἐλέγχεται δι' ἀποστάξεως  $20cm^3$  ἐνὸς διαλύματος  $10-15\%$  αλκοόλης κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον ὅπως ἐγένετο μετὰ τὸν οἶνον καὶ ὀγκομετροῦμεν μετὰ  $K_2Cr_2O_7$  ὅπως περιγράφεται κατωτέρω.

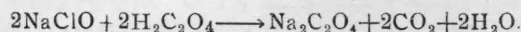
Εάν εἶναι ἀπαραίτητον γίνεται μία διόρθωσις εις τὸν τίτλον τοῦ διαλύματος  $FeSO_4$ . Ἡ ἀλκοόλη εις τὸν πρὸς ἐξέτασιν οἶνον προσδιορίζεται τώρα ὡς ἑξῆς: Φέρομεν  $200cm^3 H_2O$  εις ἕνα ποτήριον τῶν  $1500cm^3$ , προσθέτομεν τὰ  $cm^3$  τοῦ διαλύματος  $FeSO_4$  τὰ ὅποια ἀντιστοιχοῦν εις  $25cm^3$  διαλύματος  $K_2Cr_2O_7$ , φέρομεν τὸ ἐν μέρει ἀναχθέν διάλυμα  $K_2Cr_2O_7$  ἀπὸ τὸν ὑποδοχέα εις τὸ ποτήριον, πλύνοντες τὸν ὑποδοχέα καὶ τὸ στόμιον τοῦ σωλῆνος μέχρις ὅτου ὅλος ὁ ὄγκος φθάσει τὰ  $700cm^3$  καὶ ὀγκομετροῦμεν μετὰ διάλυμα  $K_2Cr_2O_7$  καὶ τινὰς σταγόνους δείκτου διφαινυλαμίνης. Τὰ προστεθέντα  $cm^3$  διδουν κατ' εὐθείαν τὴν ἐπί τοις  $\%$  ἀλκοόλην τοῦ οἴνου.

M. N. ΒΑΡΝΑΒΑΣ

**Προσδιορισμὸς ἀλκαλικότητος τῶν διαλυμάτων ὑποχλωριώδους νατρίου.** Ὑπὸ G. Bionda, Chimica e Ind. Σειρ. 9 σελ. 316—318 (1949).

Συμφέρι διὰ τὴν μέτρησην ταύτην ἡ ἐξάλειψις τῶν ὑποχλωριωδῶν ἰόντων χωρὶς νὰ γίνῃ μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων  $OH^-$  ὥστε νὰ ἐπιτρέπεται κατόπιν ἡ τιτλοδότησις τῶν  $OH^-$ .

Ὁ ἐρευνητὴς ἐξέλεξεν μεταξὺ τῶν διαφόρων οὑσιῶν αἵτινες εἶναι ἱκαναὶ νὰ διασπᾶσιν τὰ ὑποχλωριωδῆ, τὸ ὀξαλικὸν ὄξύ. Τὸ τελευταῖον τοῦτο ἐπίδρῶν ἐπὶ τοῦ ὀξαλικοῦ ὄξεως τὸ μετασχηματίζει ἀκόμη καὶ ἐν ψυχρῷ εἰς χλωρίον καὶ  $CO_2$ . Ἡ ἀντίδρασις εἶναι:



**Τρόπος ἐργασίας:** Εἰς 1—12 κ. ἐκ. τοῦ πρὸς τιτλοδοτηθῆν διαλύματος, τοῦ ὁποίου ἔχει ὑπολογισθῆ ὁ χλωρομετρικὸς βαθμὸς, προσθέτομεν  $20cm^3$  κανονικοῦ διαλύματος ὀξαλικοῦ ὄξεως καὶ θερμαίνομεν ἐπὶ ὕδρολούτρου περὶ τὰ 10 λεπτά. Μετὰ ψύξιν τιτλοδοτοῦμεν παρουσία φαινολοφθαλεΐνης μετὰ κανονικὸν διάλυμα καυστικοῦ νατρίου. Ἀπὸ τὰ  $20cm^3$  τοῦ χρησιμοποιηθέντος ὀξαλικοῦ ἀφαιροῦμεν τὰ  $cm^3 NaOH$  καὶ τὰ  $cm^3$  ὀξαλικοῦ ὄξεως τὰ ὅποια ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸ ἐνεργὸν χλωρίον (τὰ τελευταῖα ταῦτα ὑπολογίζονται διὰ πολλαπλασιασμοῦ τοῦ ἐνεργοῦ χλωρίου ἐπὶ 28,2, τιμὴ τοῦ συντελεστοῦ:  $1cm^3$  ὀξαλικὸν ὄξύ

$0,03546$ )

Λαμβάνομεν οὕτω τὰ  $cm^3 NaOH$  τὰ ὅποια ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ἀλκαλικότητα τοῦ ληφθέντος δείγματος. Δι' ὑπολογισμοῦ μετατρέπομεν κατὰ βάρος (διὰ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ 0,04) καὶ ἀνάγομεν ἐπὶ τοῖς ἑκατόν.

Δ. ΤΣΑΛΙΚΗΣ

**Καθαρισμὸς γλυκερίνης** Ὑπὸ F. H. Kahler. Chemical Eng. vol. 57 N° 7 109 (1950).

Διὰ τοῦ καθαρισμοῦ τῆς γλυκερίνης διὰ τῆς ἀφαιρέσεως τῶν ἰονιζομένων στερεῶν (τέφρας) καὶ τῶν σωματίων ἅτινα προκαλοῦν χρῶσιν καὶ ὀσμὴν αὐτῆς

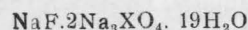
ἐπιτυγχάνεται προϊόν σταθερότερον εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ φωτὸς τοῦ δι' ἀποστάξεως παραγομένου. Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης δὲν ἔχομεν προϊόντα οὐρᾶς διότι τὸ καθαρισμὸν διάλυμα δύναται νὰ συμπυκνωθῆ χωρὶς ἀπώλειαν. Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων ἡ εὔηγοτέρα.

Τὸ μὴ ἰονισμένον διάλυμα τῆς γλυκερίνης διοχετεύεται διαδοχικῶς μέσω ἐναλλακτῆρος κατιόντων καὶ ἐναλλακτῆρος ἀνιόντων ἢ μέσῳ μικτοῦ στρώματος ἀνιόντων καὶ κατιόντων ἢ καὶ συνδυασμοῦ τῶν δύο τούτων. Διὰ τῆς κατεργασίας ταύτης ἀφαιροῦνται τὰ 90% τῶν ἰονισμένων σωμάτων διὰ μιᾶς διοχετεύσεως. Παραμένουν λοιπὸν κατὰ τὴν δευτέραν διοχέτευσιν μόνον 10% καὶ κατὰ τὴν τρίτην 1% ἢ ὀλιγώτερον. Ὁ ἀριθμὸς τῶν διοχετεύσεων ἐξαρτάται ἀπὸ τὴν ἀρχικὴν συμπύκνωσιν τοῦ διαλύματος καὶ τὴν περιεκτικότητα εἰς ἰονισμένα σώματα ἧτις θὰ εἶναι ἀνεκτὴ εἰς τὸ τελικὸν προϊόν. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐναλλαγῆς τῶν ἰόντων ἐχρησιμοποιήθη ἐπιτυχῶς εἰς ἀπόνερα γλυκέως ὕδατος περιέχοντα 3%—5% γλυκερίνην συνήθη ὑδατικά διαλύματα γλυκέως ὕδατος μετὰ 8%—15% γλυκερίνην καὶ εἰς ὕδατα σαπυνοποιίας περιέχοντα μέχρι 15% τέφραν. Ὅλη ἡ γλυκερίνη ἢ παρασκευαζομένη διὰ τῆς μεθόδου ἐναλλαγῆς ἰόντων δύναται νὰ συμπυκνωθῆ ἄνευ ἀποστάξεως.

Δ. Γ. ΠΑΝΑΣ

**Ἡ ἐξαγωγή βαναδίου ἐκ τῶν βωξίτων.** Ὑπὸ M. Beja L'industrie Chimique t. 37 σελ. 43 (1950).

Ἄν καὶ ὁ βωξίτης περιέχει περίπου μόνον 0,05%  $V_2O_5$ , ἡ παραδοχὴ τῆς μεθόδου Bayer διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ἀλουμινίου επέτρεψεν εἰς τὸ βανάδιον τὸ εὐρισκόμενον ἐντὸς τῶν βωξίτων νὰ περᾶ ἐν διαλύσει εἰς μεγάλας ποσότητας καὶ νὰ ἐμπλουτίζεται ἐντὸς τῶν διαλυμάτων ἀργιλικοῦ νατρίου τὰ ὅποια ἐχρησιμοποιήθησαν ἐν κλειστῷ κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην. Διὰ ψύξεως τῶν ἀργιλικῶν διαλυμάτων λαμβάνονται ὀκταεδρικοὶ κρύσταλλοι ἀπογελοῦμενοι ἀπὸ ἕνα μίγμα ἰσομόρφων ἀλάτων τὰ ὅποια ἔχουν τὴν κατῶθι οὐστᾶσιν:



ὅπου Χ δύναται νὰ εἶναι βανάδιον, φωσφόρος καὶ ἀρσενικόν. Ἡ ἐξαγωγή πεντοξειδίου τοῦ βαναδίου καθαροῦ ἀπὸ τὸ μίγμα τοῦτο τῶν φθοριούχων ἀλάτων τὸ ὁποῖον περιέχει συνήθως 5—10%  $V_2O_5$  εἶναι ἕνα πρόβλημα ἀρκετὰ λεπτόν τὸ ὅπολον ἐλύθη ἀπὸ μιάν Γαλλικὴν εἰταιρείαν παρασκευῆς ἀλουμινίου. Ἡ εἰταιρεία αὕτη ἐξάγει ἀπὸ τοὺς βωξίτας ἐδῶ καὶ πολλὰ χρόνια 0,5 kg.  $V_2O_5$  κατὰ τόννον παρασκευαζομένου ἀλουμινίου.

Δ. ΤΣΑΛΙΚΗΣ

**Νέα μέθοδος διὰ τὸν χρωματομετρικὸν προσδιορισμὸν τῶν  $NO_2$  καὶ  $NO$  εἰς πόσιμον ὕδωρ.** Ὑπὸ Juan A. Sanchez. Rev. asoc. bioquim argentina 16 C. A. 249 (1950).

Εἶναι γνωστὸν ὅτι ἡ παρουσία νιτρωδῶν καὶ νιτρικῶν ἀλάτων εἰς τὰ πόσιμα ὕδατα εἶναι ἐπιβλαβερὴ. Ὁ ἐρευνητὴς προτείνει νέαν μέθοδον προσδιορισμοῦ τῶν νιτρωδῶν ἀλάτων, βασιζομένην εἰς τὸν σχηματισμὸν ἐνὸς χαρακτηριστικοῦ χρώματος ἀπὸ ρεζορκίνην καὶ νιτρώδη. Λαμβάνομεν  $1cm^3$  τοῦ πρὸς ἐξέτασιν ὕδατος, προσθέτομεν  $2cm^3 H_2O$ ,  $0,5cm^3$  1% ρεζορκίνης, ὀξεινίζομεν μετὰ 5 σταγόνας πυκνοῦ  $H_2SO_4$ , προσθέτομεν ἀκόμη 10 σταγόνες  $H_2SO_4$ , ἀναδεύομεν, θερμαίνομεν ἐπὶ 30 ἐπὶ ἀτμολούτρου καὶ συγκρίνομεν τὸ χρῶμα μετὰ ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον παρεσκευάσθη συγχρόνως ὡς πρότυπον περιέχον  $0,01-0,03 mgr$ . Ἄλατα χλωριούχα, θεικὰ, ἀνθρακικά καὶ μικρὰ ποσὰ νιτρικῶν ἀλάτων δὲν ἐπηρεάζουν.

Τὸ  $NOCl$  δίδει τὴν ἴδιαν ἀντίδρασιν.

Τὰ νιτρικὰ δύναται νὰ ἀνιχνευθοῦν μετὰ τὸν ἴδιον

τρόπον ἔαν ἔχουν μετατραπῆ εἰς NOCl διὰ προσθήκης 10 ἀκόμη σταγόνων πυκνοῦ  $H_2SO_4$  καὶ 10 σταγόνων HCl εἰς τὸ μίγμα πρὶν ἀκόμη θερμάνομεν τὸ διάλυμα. Τὸ χρῶμα εἶναι σταθερὸν διὰ μερικὰς ἡμέρας.

M. N. BARNABAS

**Ἐπίδρασις μεταλλικῶν κατιόντων ἐπὶ τῶν ὀξειδωτικῶν δράσεων τῆς ζύμης. I. Ἐπίδρασις  $Mn^{++}$  καὶ  $Co^{++}$  ἐπὶ τῆς παραγωγῆς κίτρικου ὀξέος ἐκ τῶν ὀξεικῶν ἀλάτων. Ὑπὸ Μιχ. Ὁθ. Δέφνερ καὶ Δημ. Αἰγυουσιδίου, *Ezymologia* 14, 113–119 (1950).**

Παρουσία κατιόντων μαγγανίου καὶ ἰδῖως τοῦ κοβαλτίου παρεμποδίζεται ἰσχυρῶς ἢ ἀερόβιος διάσπασις τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος ὑπὸ τῆς ζύμης, ἐνῶ ταυτοχρόνως καθίσταται δυνατὴ ἢ ἀπομόνωσις ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκης σημαντικῶν ποσοτήτων κίτρικου ὀξέος. Ἡ παρεμπόδισις τῆς ὀξειδώσεως τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος καθὼς καὶ ὁ ἔμπλουτισμὸς τοῦ διαλύματος εἰς κίτρικὸν ὀξὺ ὀφείλεται πιθανῶς εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὸ κατὰ τὴν ἀερόβιον διάσπασιν τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος πάντοτε σχηματιζόμενον ἐνδιάμεσως κίτρικὸν ὀξὺ, σχηματίζει μετὰ τοῦ  $Mn^{++}$  καὶ  $Co^{++}$  σύμπλοκα ἄλατα, τὰ ὁποῖα λόγω τοῦ μεγάλου ὄγκου τοῦ ἰόντος αὐτῶν δυσκόλως διαπιδύουν διὰ τῆς κυτταρικῆς μεμβράνης τῆς ζύμης καὶ οὕτω αὐτὰ διασπῶνται περαιτέρω βραδύτερον.

Ἡ ἀπόδοσις εἰς κίτρικὸν ὀξὺ παρουσία  $Co^{++}$  καὶ  $Mn^{++}$  ἐξαρτᾶται καὶ ἀπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος, ὅπως π. χ. ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν  $Co^{++}$  καὶ  $Mn^{++}$  καὶ τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, ποσότητα καὶ εἶδος τῆς ζύμης, διάρκειαν τοῦ πειράματος, τὸ pH τοῦ διαλύματος (τὸ ὅποιον ρυθμίζεται διὰ προσθήκης μέρους τῶν ὀξεικῶν ἀλάτων ὑπὸ μορφὴν ὀξικοῦ νατρίου) κτλ. Παρουσία  $Co^{++}$  ἢ ἀπόδοσις εἰς κίτρικὸν ὀξὺ δύναται νὰ φθάσῃ τὰ 35% τοῦ διασπασθέντος ὀξικοῦ ὀξέος.

Ἐπὶ τοῦ σχηματιζομένου ἠλεκτρικοῦ ὀξέος τὰ διάφορα κατιόντα δὲν φαίνεται νὰ ἔχουν οὐδεμίαν ἐπίδρασιν.

**Συντήρησις ὠν δι' ἐπαλείψεως μὲ πλαστικὰς ὕλας. Ὑπὸ W. D. Yushok καὶ A. L. Romanoff, *Food Research* 14, 113 (1949). C-A 44 (1950).**

Οἱ ἀνωτέρω ἐρευνηταὶ ἀπέδειξαν ὅτι ἐπιτυγχάνεται μιὰ πολὺ καλυτέρα διατήρησις τῶν νωπῶν ὠν δι' ἐπικαλύψεως τούτων ὑπὸ λεπτοῦ στρώματος πλαστικῆς ὕλης. Ὡς ἐπικαλυπτικά στρώματα ἐχρησιμοποίησαν πολυστερύλιον, χλωριομένον ἐλαστικὸν καὶ ὀξεικὸν πολυβυτυλίον· ὅλα αἱ οὐσίαι αὐταὶ δὲν παρουσιάζουν οὐτε τοξικὰς ἰδιότητας εἶναι ἔσομοι καὶ ἄγευστοι. Τὴν ἰδιότητα αὐτήν, πρὸς διατήρησιν τῶν ὠν ἀπέδειξαν διὰ πειραμάτων τῶν διὰ μετρήσεως τοῦ ἀποδιοδομένου  $CO_2$  καὶ ὕδατος κατὰ τὴν ἀποθήκευσιν τούτων ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα. Ἀπέδειξαν ὁμοίως ὅτι προσθήκη μικρῶν ποσοτήτων διβουτυλοφθαλικῶν ἢ βουτύλοστεαρικῶν εἰς τὰς ἔν λόγω οὐσίας ἐπαυξάνει τὴν ἱκανότητα τῶν πρὸς συντήρησιν τῶν ὠν. Τὸ ἐπίστρωμα τοῦτο ἐπιτυγχάνεται εἴτε δι' ἐμβάπτίσεως τῶν ὠν ἐντὸς τῶν οὐσιῶν τούτων ἢ δι' ἐπαλείψεως αὐτῶν. Ἡ στερεότης τῆς δημιουργομένης ἐπιδερμίδος εἶναι τόση ὥστε καὶ θραυσμένον ὠν νὰ δύναται νὰ διατηρηθῇ ἀσφαλῶς.

G. M. ΔΡΙΚΟΣ

**Ὀγκομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ Ἀργιλίου. Ὑπὸ O. Glemser καὶ L. Theleu, *Angew. Chemie* 62 269 (1950).**

Ὁ εἰς ἔκ τῶν δύο ἐρευνητῶν εἶχεν προτείνει μέθοδον προσδιορισμοῦ τῆς ὀλικῆς ἀлкаλικότητος (ὅπως καὶ τῆς ὀλικῆς δξύτητος) ἀργιλικῶν διαλυμάτων, ἢ ὅποια ἡδύνατο νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ Ἀργιλίου. Ἦδη προτείνει μετὰ τῆς συνε-

γάτιδος τοῦ μίαν νέαν ἀπλοποιημένην μέθοδον διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀργιλίου δυναμένην νὰ χρησιμοποιηθῇ εὐχερῶς καὶ εἰς τὰς Βιομηχανίας. Εἰς τὸ ὄξινον διάλυμα τοῦ ἔλατος τοῦ ἀργιλίου προσθέτουν ὀλίγα κ. ἔκ. διαλύματος χλωριούχου λιθίου καὶ ὄγκομετρούν μετὰ  $n/10$  διάλυμα καυστικοῦ νατρίου παρουσία δείκτου φαινολοφθαλεΐνης, τὴν ὀλικὴν δξύτητα.

Εἰς ἓνα δευτερον μέρος τοῦ αὐτοῦ διαλύματος προσθέτουν διάλυμα φθοριούχου καλίου καὶ ὄγκομετρούν ὁμοίως διὰ καυστικοῦ νατρίου καὶ φαινολοφθαλεΐνης, τὴν ἐλευθέραν δξύτητα. Ἐκ τῆς διαφορᾶς ἥτις προκύπτει μεταξὺ ὀλικῆς καὶ ἐλευθέρας δξύτητος λαμβάνουν μίαν ποσότητα ὀξέος ἥτις εἶναι ἰσοδύναμος πρὸς τὴν εἰς Ἀργίλιον περιεκτικότητα τοῦ διαλύματος. Ἡ ἀκρίβεια τῆς ἀναλύσεως ἀντιστοιχεῖ μὲ ἐκείνην τῆς διὰ σταθμικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ Ἀργιλίου (ὡς ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου) λαμβανομένης.

G. M. ΔΡΙΚΟΣ

**Πτητικὰ συστατικὰ τοῦ πεφρυγμένου καφέ. Ὑπὸ E. B. Hughes καὶ R. F. Smith, *J. Soc. Chem. Ind. (London)* 68 322 (1949). C-A 44 (1950).**

Ἐκ τῶν πτητικῶν οὐσιῶν εἰς προσφάτως πεφρυγμένον καφέ τὴν πρώτην θέσιν κατέχει ἡ Πυριδίνη μετὰ ἓνα μέγιστον 204γ κατὰ γραμμάριον πεφρυγμένου καφέ. Αὕτη σχηματίζεται μετὰ τὸ νικωτινικὸν ὀξὺ κατὰ τὸν χρόνον τῆς φρύξεως τοῦ καφέ ἐκ τῆς διασπάσεως τῆς τριγωνελλίνης. Ἐκ τῶν ἄλλων συστατικῶν δύναται νὰ ἀναφερθοῦν ἡ φουρφουρόλη ἐκ τῆς διασπάσεως τῶν πεντοζανῶν, περίπου 85γ κατὰ γραμμάριον, αἱ ἀλδεῦδοι πρὸ πάντων ἢ ἀκεταλδεῦδη, περίπου 124γ κατὰ γραμμάριον. Ἡ περιεκτικότης εἰς ἀκετόνην καὶ πτητικὰς φαινόλας ὅπως τῆς γουαϊακόλης ἀνέρχεται μέχρι τοῦ ποσοῦ τῶν 100γ κατὰ γραμμάριον. Εἰς προσφάτως πεφρυγμένα φασόλια ἀνευρίσκονται ἐπίσης μικρὰ ποσὰ (2,5 ἕως 3,5 γ/γ) ὑδροθείου τὰ ὁποῖα ὅμως ἐκφεύγουν κατὰ τὴν ἀποθήκευσιν.

Ἡ πυριδίνη καὶ ἡ φουρφουρόλη δὲν ἐξαφανίζονται κατὰ τὴν ἀποθήκευσιν ἐνῶ τὸ ἤμισον τοῦ ὑπάρχοντος διακετυλίου (περίπου 15γ/γ) ἀνάγεται πρὸς ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλην ἥτις οὕτω συντελεῖ εἰς τὴν ἀπώλειαν τοῦ ἀρώματος. Ἐπίσης κατὰ τὴν ζέσιν τοῦ καφέ ἓνα μέρος τῶν συστατικῶν του χάνονται.

G. M. ΔΡΙΚΟΣ

**Καλλιέργεια μεγάλων κρυστάλλων χαλαζίου. Ὑπὸ A. C. Walker καὶ E. Buehler, *Ind. Engng. Chem.* 42, 1369 (1950).**

Οἱ ἀνωτέρω ἐρευνηταὶ περιγράφουν μέθοδον καλλιέργειας μεγάλων κρυστάλλων χαλαζίου δι' ἐμβολιασμοῦ, διὰ κρυστάλλου χαλαζίου, διαλύματος τούτων. Πρὸς τοῦτο εἰς τὴν βάσιν ἐνὸς ἰσχυροτοῦχου κυλίνδρου διαστάσεων 2,54 ἔκ. διαμέτρου καὶ 20–30 ἔκ. ὕψους, φέρουν μικροὺς κρυστάλλους χαλαζίου τοῦς ὁποίους, ἐν συνεχείᾳ, καλύπτουν διὰ διαλύματος 5% ἀνθρακικοῦ νατρίου. Ἐκ τοῦ ἔνω μέρους κρεμοῦν ἐντὸς τοῦ διαλύματος κρύσταλλον  $SiO_2$ . Ἡ διαφορά διαλυτότητος μεταξὺ τοῦ ἀμόρφου καὶ κρυσταλλικοῦ χαλαζίου εἰς ἀλκαλικὸν διάλυμα εἶναι ἀρκετὴ ἵνα ὑπὸ συνθήκας ὑψηλῆς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως, ληφθοῦν ἐντὸς μικροῦ χρονικοῦ διαστήματος μεγάλοι κρύσταλλοι.

Αἱ συνθηκαὶ αὗται τῆς θερμοκρασίας καὶ πίεσεως κατὰ τὰ διενεργηθέντα ὑπὸ τῶν ἐρευνητῶν πειράματα ἦσαν 327° καὶ 195 at., 366° καὶ 570 at., 371,5° καὶ 605 at., 375° καὶ 640 at., 368° καὶ 735 at., 400° καὶ 865 at. Εἰς χρονικὸν διάστημα δύο ἐβδομάδων κατῴρθωσαν νὰ λάβουν κρύσταλλον βάρους 115 γ. Οἱ ἐρευνηταὶ ἐλπίζουν ὅτι δι' αὐξήσεως τῶν διαστάσεων τοῦ κυλίνδρου θὰ δυνηθοῦν νὰ καλλιερῶν καὶ νὰ λάβουν κρύσταλλον 500 γ. ἐντὸς χρονικοῦ διαστήματος 2–3 μηνῶν.

G. M. ΔΡΙΚΟΣ

**Πυριτικόν νάτριον «κατειργασμένον» διά τήν βιομηχανικήν άποσκήλυνσιν τοῦ ὕδατος.** Ὑπό R. Mc Dowell, Ind Chemist, Φεβρ. σελ. 51 (1950).

Τό «κατειργασμένον» πυριτικόν νάτριον σχηματίζει μόνον ἀπό πυριτικόν καί δισανθρακικόν νάτριον ἔχει πολὺ καλὰς ιδιότητας διά τήν άποσκήλυνσιν τοῦ ὕδατος. Ἀντεκατέστησεν τὸ άργιλικόν νάτριον διά τήν κατειργασίαν τῶν ὑδάτων τὰ ὁποία περιέχουν ὀλίγον μαγνήσιον. Σχηματίζει νιφάδας αἰ ὁποῖαι συσπειρῶνουν τὰ λεπτά ἰζήματα καί τὰ καταβυθίζει ταχέως. Τό χρησιμοποιοῦν διά τὴν βοήθησιν τήν συσπείρωσιν εἰς τὰ έργαστήρια τὰ ὁποία χρησιμοποιοῦν τὸ ὕδροξειδιον άσβεστίου, τὸ άνθρακικόν καί άργιλικόν νάτριον. Παρασκευάζουν τὸ «κατειργασμένον» πυριτικόν νάτριον μὲ δισανθρακικόν καί πυριτικόν νάτριον (9,4%  $Na_2O$ , 30,3%  $SiO_2$ ). Τό «κατειργασμένον» πυριτικόν εἶναι σταθερόν διά τήν πρακτικὴν έφαρμογήν μόνον εἴν περιέχει ὀχι περισσότερο ἀπὸ 1%  $SiO_2$ .

1) Διαλύουν 102 lb δισανθρακικοῦ (ισοδυνάμου πρὸς 120% εἰς  $Na_2O$ ), 330 lb πυριτικοῦ νατρίου ( $P.84=101bSiO_2$ ) εἰς 643 γαλόνια ὕδατος. 2) Προσθέτουν τὰς 330 lb πυριτικοῦ P84 ὑπὸ συνεχῶς άνακίνησιν. Τό διάλυμα περιέχει 1,5%  $SiO_2$ . Μετὰ τήν παῦσιν τῆς άκινήσεως διά 44 ἕως 60 λεπτά προσθέτουν 330 γαλόνια ὕδατος καί άνακίνοῦν προσεκτικά. Τό διάλυμα περιέχει 1%  $SiO_2$ . Τό διάλυμα μὲ 1,5% σχηματίζει κολλοειδές. Τό διάλυμα μὲ 1%  $SiO_2$  εἶναι σταθερόν καί δύναται νὰ χρησιμοποιεῖται πρὸς συσπείρωσιν διά χρονικόν διάστημα 5 ἡμερῶν. Ἡ άραίωσις δέν προχωρεῖ περισσότερο. Ἡ έργασία τοῦ καθαροῦ γίνεται εἰς συνεχῆ έργασίαν έκτός εἴν συμβῆ νὰ καθυστερήσῃ ἢ διήθῃσιν. Ἐν συνδυασμῶ μὲ άλλας μεθόδους ὁ τρόπος αὐτὸς αὐξάνει τήν ἰκανότητα τῶν πρὸς τοῦτο έργαστηρίων.

Δ. ΤΣΑΛΙΚΗΣ

**ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ**

1ον) **Μικροοργανισμοὶ Βιομηχανικῶν Ζυμώσεων. Ἐνζύμια.** Ὑπό Ἀγωνίου Κωνσταντινίδου καί Ὁρέστου Στεφανοπούλου. Σχήμα 8ον μέγα, σελ. 192 μετὰ 19 πινάκων έκτός κειμένου. Ἀθήναι 1949.

2ον) **Ζυμοχημικὰ Βιομηχανία. Τόμος πρῶτος. Πρῶται ὅλα παραγωγῆς οἰνοπνεύματος καί μεθόδου κατεργασίας αὐτῶν.** Ὑπό Ἀγωνίου Κωνσταντινίδου, Ὁρέστου Στεφανοπούλου καί Ἀγγέλου Μαρανῆ. Σχήμα 8ον μέγα σελ. 176. Ἀθήναι 1950.

Οἱ άνωτέρω συγγραφεῖς, γνωστοὶ άλλως τε, εἰς εὐρὺν κύκλον τοῦ χημικοῦ καί τεχνικοῦ Κόσμου τῆς Ἑλλάδος, ἰδίως δὲ μεταξὺ τῶν εν τοῖς οἰνοπνευματουργείοις άσχολουμένων συναδέλφων, ὡς έκ τῆς έργαστηριακῆς καί βιομηχανικῆς των πείρας, έγγυῶνται τήν άναληφθείσαν προσπάθειαν διά τήν πλήρωσιν τοῦ κενοῦ, τὸ ὁποῖον παρουσίαζεν ἡ έλληνική βιβλιογραφία έκ τῆς έλλείψεως ἀναλόγων συγγραμμάτων άφορόντων τὰς Ζυμοχημικὰς Βιομηχανίας, διά τῆς έκτύπώσεως τῶν δύο άνωτέρω άναφερθέντων συγγραμμάτων.

Καί τὰ δύο βιβλία διακρίνονται διά τήν σαφή διατύπωσιν τῶν έννοιῶν ὡς καί διά τήν έπιμελημένην έκτύπωσίν των.

Εἰς τὸ πρῶτον τῶν ὑπὸ κρίσιν βιβλίων, οἱ συγγραφεῖς πραγματεύονται τήν επίδρασιν τῶν ενζύμων επί τοῦ φαινομένου τῶν ζυμώσεων. τήν ταξινόμησιν καί τήν δρᾶσιν τῶν ζυμῶν, κυρίως δὲ τῶν σακχαρομυκῆτων, σχιζομυκῆτων καί νηματομυκῆτων. Ἐν συνεχείᾳ καί δὴ εἰς τὸ τέταρτον κεφάλαιον πραγματεύονται τήν τεχνικὴν τῆς καλλιέργειας καί άπομονώσεως τῶν καθαρῶν ζυμῶν, τήν άποστείρωσιν καί παρασκευῆν διαφόρων θρεπτικῶν ὑποστρωμάτων, τήν χημικὴν σύστασιν, διατροφὴν καί θρέψιν αὐτῶν. Περαιτέρω έξετάζουν τὰς φυσικὰς καί χημικὰς επίδράσεις

ἐπὶ τῆς ζωῆς τῶν ζυμῶν, τήν δρᾶσιν άντισηπτικῶν τινῶν οὐσιῶν ὡς καί τὰ ὄργανα καί συσκευὰς τὰς χρησιμοποιούμενας εἰς τὰ ζυμοχημικά έργαστήρια.

Εἰς τὸ δεύτερον τούτων, πραγματεύονται περί τῆς παραγωγῆς οἰνοπνεύματος, τὰς βιομηχανικὰς άποδόσεις καί δαπάνας παραγωγῆς ὡς καί τὰ παραπρόϊοντα τῶν οἰνοπνευματουργείων.

Μετὰ μικράν εἰσήγησιν επί τῆς άλκοολικῆς ζυμώσεως ὑπεσέρχονται εἰς τήν έξέτασιν τῶν διαφόρων ὕλων τῶν χρησιμοποιουμένων εἰς τήν βιομηχανίαν παραγωγῆς άλκοόλης καί κυρίως τῆς σταφίδος, σύκων - κερατιῶν, μελάσσης καί άμυλαδῶν οὐσιῶν.

Εἰς τὸ τελευταῖον τέλος κεφάλαιον, έξετάζονται γενικά περί τῆς εἰς οἰνόπνευμα άποδόσεως τῆς σταφίδος καί μελάσσης.

Ἐκτός τῶν εν αὐτῶ άναφερομένων έπιστημονικῶν καί τεχνικῶν μεθόδων τῆς οἰνοπνευματικῆς βιομηχανίας, άναγράφονται καί εἰς τὰ καθ' έκαστα κεφάλαια, ὅπου τοῦτο άναγκαῖοι, αἱ μέθοδοι έρεῦνης καί αἱ άναλυτικαί μέθοδοι τοῦ χημικοῦ έλέγχου τῶν βιομηχανικῶν τούτων.

Γ. Μ. ΔΡΙΚΟΣ

**ΝΕΚΡΟΛΟΓΙΑ****ARNOLD EUCKEN**

Τὴν 16 Ἰουνίου 1950 άπέθανεν πλησίον τοῦ Μονάχου ὁ καθηγητῆς καί Διευθυντῆς τοῦ Ἰνστιτούτου Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου τοῦ Göttingen, Arnold Eucken. Ὁ Eucken έγεννήθη τὴν 3 Ἰουλίου 1884 εἰς Jena τῆς Γερμανίας. Πατὴρ του ἦτο ὁ φιλόσοφος Rudolf Eucken. Ἡ μήτηρ του, ἡ ὁποία ὡς γεννηθεῖσα εἰς Ἀθήνας άνομάσθη Ἀθηναΐς, εἶχεν πάπαν τὸν φυσικόν Thomas Seebeck τὸν άνακαλύψαντα τὸ φαινόμενον τοῦ θερμοηλεκτρισμοῦ.

Ἐσπούδασεν εἰς Kiel, Jena καί Berlin ὅπου οὗτος τὸ 1906 έτυχε τοῦ διδακτορικοῦ διπλώματος πλησίον τοῦ μεγάλου φυσικοῦ Walther Nernst. Μετὰ ὀλιγόχρονον ὕπηρεσίαν εἰς τήν θέσιν τοῦ έπιμελητοῦ άνηγορεύθη οὗτος ὕφηγητῆς τὸ 1911 ὑπὸ τοῦ Nernst καί τοῦ Emil Fischer διά τήν χημείαν. Ὀλίγον πρὸ τοῦ πρώτου παγκοσμίου πολέμου ανέλαβεν τήν διεύθυνσιν τοῦ Ἰνστιτούτου Nernst μετὰ δὲ τὸν πόλεμον τοῦτον έξελέγη τακτικὸς καθηγητῆς καί διευθυντῆς τοῦ Ἰνστιτούτου τῆς φυσικοχημείας τοῦ Πολυτεχνείου τοῦ Breslau. Ὅταν τέλος τὸ 1930 άπεχώρησεν, λόγω ὀρίου ἡλικίας, τῆς έδρας τῆς φυσικοχημείας τῆν ὁποῖαν ὁ Nernst εἶχεν ἰδρύσει, εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τοῦ Göttingen, ὁ καθηγητῆς Gustav Tammann, εκλήθη νὰ καταλάβῃ ταύτην ὁ Eucken καί παρέμεινεν εἰς αὐτὴν μέχρι τῆς ἡμέρας τοῦ θανάτου του.

Τῆ ὑποκινήσει τοῦ Nernst έπέδόθη οὗτος ἀπὸ τοῦ 1909 μὲ πειραματικὰς μεθόδους διά τήν μέτρησιν τῆς ειδικῆς θερμότητος εἰς ταπεινὰ θερμοκρασίας επί άερῶν καί στερεῶν σωμάτων καί ὅπου οὗτος διέπρεπεν δημοσιεύσας πλῆθος έργασιῶν.

Ἄλλ' έκτός τῶν πειραματικῶν του έργασιῶν καί δημοσιεύσεων κατὰ τήν πολυοχιδῆ αὐτοῦ δρᾶσιν εἰς τὰ πεδία τῆς φυσικοχημείας, ὡς εἶναι γνωστὸν εἰς πάντας τοὺς εἰς αὐτὰ άσχολουμένους έρευνητάς, ὁ Eucken διέπρεπεν καί ὡς συγγραφεύς. Ἐκ τῶν πολλῶν του συγγραμμάτων ἄξια ἰδιαίτερας μνείας τυγγάνουσι τὸ έργον του «Lehrbuch der Chemischen Physik» ὡς καί τὸ έκ 13 τόμων έργον του «Der Chemie - Ingenieur» (1932 - 40).

Ὁ Eucken ὑπῆρξεν τακτικόν καί έπίτιμον μέλος πολλῶν άκαδημιῶν ἤτο δὲ κάτοχος τοῦ βραβείου Arrhenius (1932) καί τοῦ βραβείου Cannizzaro (1944). Τὸ 1949 έξελέγη πρόεδρος τῆς Γερμανικῆς χημικῆς έταιρίας Bunsen.

Ὁ Τραγικός θάνατος τοῦ καθηγητοῦ Eucken εἰς ἡλικίαν 66 έτῶν έστέρησεν τήν έπιστήμην ἑνὸς μεγάλου φυσικοχημικοῦ καί ἑνὸς μεγάλου δασκάλου.

Γ. Μ. ΔΡΙΚΟΣ