

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή:

Κ. Ασκητόπουλος, Μ. Δέφνερ, Μ. Βαρνάδας, Γ. Σχάλος, Α. Χατζημηνάς, Γ. Τσιρώνης, Γ. Δρίκος

Δύο νέα μηχανήματα Χημικής Βιομηχανίας

Υπό ΑΔΑΜ. ΔΕΡΛΕΡΕ, Χημικού

Ο οργανισμός ευρωπαϊκής οικονομικής συνεργασίας κατήρτισεν έπιτροπήν έξ Ευρωπαίων Τεχνικών πρὸς έπισκεψιν καί μελέτην τῶν νέων μηχανικῶν έγκαταστάσεων τῶν χρησιμοποιουμένων εἰς τήν χημικήν βιομηχανίαν ἐν Ἀμερικῇ.

Ἡ έπιτροπή αὕτη ἀπετελέσθη ὑπὸ τῶν κ. κ. Alfred Andreassen (Δανία) καθηγητοῦ τῆς χημικῆς τεχνολογίας τοῦ Πανεπιστημίου τῆς Κοπεγχάγης, Προέδρου τῆς Έπιτροπῆς, Adolphe Kaufmann (Έλβετία) χημικοῦ, γραμματέως τοῦ χημικοῦ τμήματος τοῦ οργανισμοῦ ευρωπαϊκῆς συνεργασίας, Kurt Peters (Αὐστρία) καθηγητοῦ τῆς χημ. τεχνολογίας τοῦ Πανεπιστημίου τῆς Βιέννης, Raoul Bridoux (Βέλγιον) διευθυντοῦ κατασκευῶν τῆς Union Chimique Belge, Henri Guinot (Γαλλία) τεχνικοῦ συμβούλου τῆς Cie Alais Froges et Camarque, Vinicio Manetti (Ἰταλία) τεχνικοῦ διευθυντοῦ τῆς Italian Pharmaceutical Co, Theodorius Hoek (Ὁλλανδία) διευθυντοῦ τμήματος χημικῶν έγκαταστάσεων τοῦ κρατικοῦ γραφείου Μεταλλείων, Hendrik Sipkes (Ὁλλανδία), προϊσταμένου τοῦ τεχνολογικοῦ τμήματος τῆς N. V. Mekog - I. Jmuiden, Gregert Terjesen (Νορβηγία) καθηγητοῦ χημικῆς τεχνολογίας πανεπιστημίου Trondheim, Lennart Ewald (Σουηδία) βοηθοῦ τοῦ τεχνικοῦ διευθυντοῦ τῆς Reymersholm Gamla Industrie A. B., Alwyn Young (Ἀγγλία) προϊσταμένου ἐπὶ τῶν αὐτομάτων ὀργάνων τῆς Imperial Chemical Industries Ltd. καί Ἀδαμαντίου Δερλερέ (Έλλάς), διευθυντοῦ τοῦ Ἰνστιτούτου «N. Κανελλόπουλος».

Ἡ Έπιτροπή αὕτη μεταβάσα εἰς Ἀμερικὴν τὸν Ὀκτώβριον τοῦ 1950 έπεσκέφθη τὰς έγκαταστάσεις 20 χημικῶν βιομηχανιῶν.

Έκ τῆς έπισκέψεως αὕτης ἐξήχθησαν χρήσιμα διὰ τήν Εὐρώπην συμπέρασματα. Τὰ ἐξετασθέντα ὑπὸ τῆς Έπιτροπῆς θέματα ἐμελετήθησαν μεμονωμένως ὑπὸ τῶν μελῶν τῆς καί τὰ ἐξαχθέντα τελικά συμπέρασματα ὄφ' ἐνὸς ἐκάστου ἐνεκρίθησαν τὸν παρελθόντα Ἀπρίλιον εἰς κοινὰς συνεδριάσεις τῆς Έπιτροπῆς ἐν Παρισίαις. Ἡ τελική έκθεσις τῆς Έπιτροπῆς έκτυποῦται ἤδη καί θά κυκλοφορήσῃ εἰς τήν Γαλλικὴν καί Ἀγγλικὴν τῶν τρέχοντα μήνα.

Σκοπὸς τῆς παρούσης δημοσιεύσεως δὲν εἶναι νὰ ἀσχοληθῶ μετὰ τὰ θέματα τὰ ὁποῖα ἐπιλαμβάνεται ἡ έκθεσις τῆς Έπιτροπῆς, ἀλλὰ νὰ περιγράψω δύο μόνον ἐπὶ τὰ πολλὰ ἐπιδειχθέντα νέα μηχανήματα χημικῆς βιομηχανίας, τὰ ὁποῖα ἀνατρέπουν βασικῶς τήν λειτουργίαν καί τήν ἀπόδοσιν τῶν μέχρι σήμερον χρησιμοποιουμένων μηχανημάτων, τὰ ὁποῖα καί ἀντικαθίστοῦν.

Ταῦτα εἶναι ὁ έκχυλιστῆρ ὕγρου δι' ὕγρου Bodbel-piek καί ἡ κεντρόφυξ συνεχοῦς διηθήσεως Bird.

Έκχύλισις ὕγρου δι' ὕγρου

Ἡ έκχύλισις ὕγρου δι' ὕγρου ἐφαρμόζεται εἰς τέσσαρας περιπτώσεις.

- 1) Ὄταν ἡ πρὸς έκχύλισιν οὐσία ἢ τὸ διαλυτικὸν ὕγρὸν εἰς τὸ ὅποιον εὐρίσκειται αὕτη δὲν εἶναι πτητικά.
- 2) Ὄταν ἡ πρὸς έκχύλισιν οὐσία καί τὸ διαλυτι-

κὸν ὕγρὸν εἶναι μὲν πτητικά, ἀλλὰ ἔχουν σημεῖον ζέσεως ὁμοῖον τοῦ μίγματος αὐτῶν.

3) Ὄταν ἡ πρὸς έκχύλισιν οὐσία ἢ τὸ διαλυτικὸν ὕγρὸν εἶναι εὐαίσθητοι εἰς τήν θερμοκρασίαν καί

4) Ὄταν ἡ πρὸς έκχύλισιν οὐσία εὐρίσκειται εἰς πολὺ μεγάλην ἀραίωσιν εἰς ὕγρὸν ἔχον σημεῖον ζέσεως μικρότερον τῆς οὐσίας. Εἰς τήν περίπτωσιν αὕτην σφίρει οἰκονομικῶς ἡ έκχύλισις τῆς οὐσίας δι' ἄλλου ὕγρου πρὸς συμπύκνωσιν αὐτῆς, ὁπότε κατόπιν ἀποστάξεως μικροτέρας ποσότητος διαλυτικοῦ ὕγρου λαμβάνεται ἡ οὐσία.

Ἡ έκχύλισις ὕγρου δι' ὕγρου ἐνεργεῖται εἰς δύο κυρίας φάσεις: α') τήν ἀνάμιξιν τῶν δύο ὕγρων πρὸς ἐπίτευξιν τελείας ἐπαφῆς αὐτῶν καί β') τὸν διαχωρισμὸν τοῦ έκχυλιστικοῦ ἐκ τοῦ διαλυτικοῦ ὕγρου.

Ὅλαι αἱ χρησιμοποιούμεναι έγκαταστάσεις έκχυλίσεως ὕγρου δι' ὕγρου ἀποβλέπουν εἰς τήν ἐπίτευξιν μεγάλης ἐπιφανείας ἐπαφῆς τῶν δύο ὕγρων, ὥστε ἡ ἐναλλαγὴ τῆς διαλελυμένης οὐσίας νὰ εἶναι τελεία καί ταχεῖα.

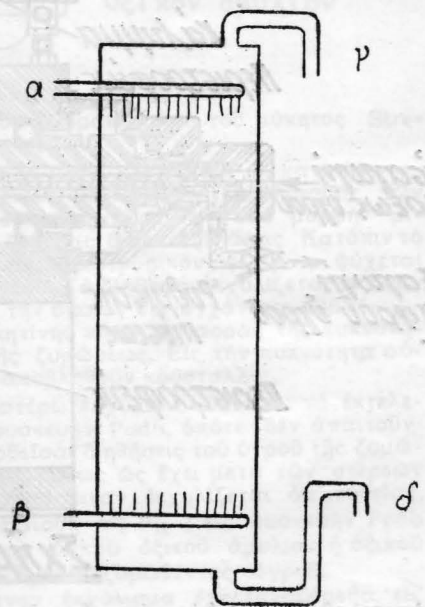
Αἱ μέχρι σήμερον χρησιμοποιούμεναι έγκαταστάσεις έκχυλίσεως ὕγρου δι' ὕγρου ἀπετελοῦντο ἀπὸ πύργους έκχυλίσεως ἢ ἄλλας ἀπλᾶς συσκευᾶς.

Α' Πύργος ἀπ' εὐθείας διασποράς.

Ὁ πύργος οὗτος ἔχει συνήθως μέγα ὕψος καί μικρὰν διάμετρον καί ἔχει γόμωσιν κατάλληλον ὥστε νὰ παρουσιάζῃ μεγάλην ἐπιφάνειαν.

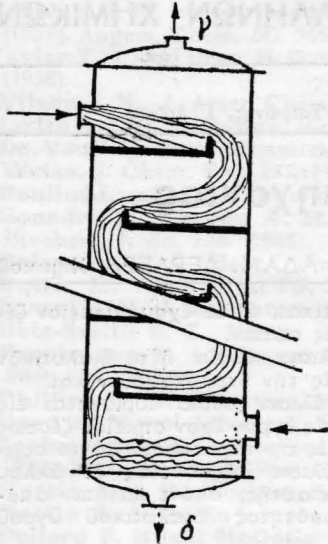
Ἀναλόγως τῆς συστάσεως τῶν δύο ὕγρων, τὸ μὲν

βαρύτερον, ἀσχετῶς ἂν τοῦτο εἶναι τὸ έκχυλιστικὸν ἢ τὸ διαλυτικὸν, διοχετεύεται ἐκ τῆς εἰσαγωγῆς α ἐκ τῶν ἄνω, ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 1. Ἡ εἰσαγωγή ἀποτελεῖται ἀπὸ ὀφιοειδῆ σωλῆνα μετὰ μικρῶν ὀπῶν πρὸς τὰ κάτω. Τὸ ἐλαφρότερον ὕγρὸν διοχετεύεται ἐξ ὁμοίας εἰσαγωγῆς β ἐκ τῶν κάτω. Τὸ βαρύτερον ὕγρὸν ὑπὸ μορφήν λεπτῶν σταγονιδίων ρεεῖ ἐντὸς τοῦ ἐλαφροτέρου ὕγρου καί συγκεντροῦται εἰς τὸ κάτω μέ-



Σχῆμα 1

ρος του πύργου Β. Το ελαφρότερο υγρόν υπό μορφήν σταγονιδίων ανέρχεται έντός του βαρύτερου υγρού και συγκεντρύται εις τό άνω μέρος του πύργου Α. Έκ της έξαγωγής γ λαμβάνεται τό ελαφρότερον υγρόν και έκ της έξαγωγής δ τό βαρύτερον.



Σχήμα 2

Β' Πύργος έκχυλίσεως αντίθετου ροής.

Ο πύργος ούτος έχει μικρότερον μέν ύψος του πρώτου, μεγαλύτεραν όμως διάμετρον. Χωρίζεται εις πολλούς όρόφουςσυγκοινωνούντας δι' όπών έναλλάξ εις αντίθετον διεύθυνσιν (σχ. 2). Το βαρύτερον υγρόν εισέρχεται έκ των άνω, τό δε ελαφρότερον έκ των κάτω, διαχέεται δε τό έν έντός του άλλου διοχετευόμενα μέσω άντλιών. Έξέρχεται δε τό ελαφρότερον έκ του γ και τό βαρύτερον έκ του δ.

Γ' Πύργος έκχυλίσεως αντίθετου ροής μετά διατρήτων δίσκων.

Ο πύργος ούτος διαφέρει του Β' μόνον εις την κατασκευήν των όρόφων. Εις αυτόν οι διάφοροι όροφοι αποτελούνται από διατρήτους δίσκους.

Δ' Συσκευαί έκχυλίσεως υγρού δι' υγρού.

Αι πρώται συσκευαί έκχυλίσεως υγρού δι' υγρού

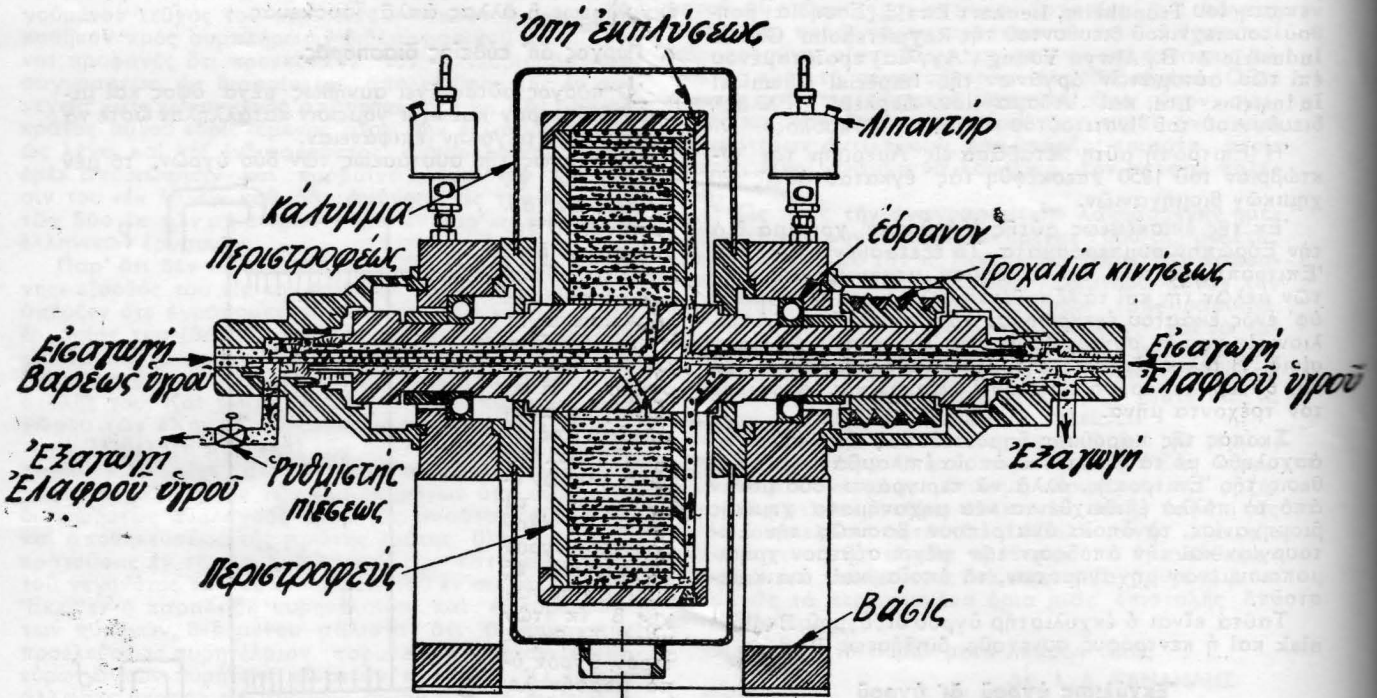
τυγχάνετο ή πλήρης μίξις των δύο υγρών. Εις τό δεύτερον δοχείον έπειτυγχάνετο ό διαχωρισμός δι' αποθέσεως αυτών έν ήρεμίαι επί χρονικόν τι διάστημα ή τή βοήθειαι φυγοκεντρήσεως.

Η τελεία μίξις των δύο υγρών και κατόπιν ό τελειος διαχωρισμός αυτών δεν εξαρτάται μόνον από τάς χρησιμοποιούμενας έγκαταστάσεις, αλλά και από τάς φυσικάς ιδιότητας των υγρών. Η ανάμιξις των δύο υγρών έπιτυγχάνεται εύχερωδς όταν τά δύο υγρά έχουν μεγάλην έπιφανειακήν τάσιν και ή πυκνότης αυτών δεν διαφέρει πολύ και έχουν παραπλήσιον ιξώδες. Αντιθέτως ό διαχωρισμός του μίγματος των δύο υγρών έπιτυγχάνεται ταχύτερον όταν είναι μεγάλη ή διαφορά της πυκνότητος των δύο υγρών και του ιξώδους αυτών.

Επίσης αι προσμίξεις αι όποιαι τυχόν δύνανται να έχουν τά υγρά ξετώ και εις έλαχιστας ποσότητας, συντείνουν πολλάκις εις την δημιουργίαν γαλακτωμάτων μεταξύ των δύο υγρών τά όποια δυσκόλως διασπώνται και καθιστούν την έκχύλισιν προβληματικήν εις τάς αναφερθείσας συσκευάς και έγκαταστάσεις. Επίσης ή δυναμικότης των πύργων έκχυλίσεως, παρά τό μέγεθος αυτών, τό όποιον πολλάκις υπερβαίνει τά 20 μέτρα, είναι μικρά, διότι ή ροή των υγρών πρέπει να είναι βραδεία ίνα έπιτυγχάνεται ή έκχύλισις.

Όλα αυτά τά μειονεκτήματα των μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενων έγκαταστάσεων και συσκευών έκχυλίσεως υγρού δι' υγρού έκμηδενίζει ό κεντροφύε έκχυλιστήρ Podbielniak.

Ο έκχυλιστήρ Podbielniak (σχ. 3) αποτελείται από έν περιστρεφόμενον τύμπανον έντός του όποιου δύο υγρά μη μιγνύόμενα έντελωδς, κυκλοφορούν εις αντίθετον φοράν τό έν του άλλου, δια μέσου των 20 διατρήτων, παραλλήλων πρός τον άξονα της περιστροφής, χωρισμάτων. Το ελαφρότερον των δύο υγρών διοχετεύεται εις τό έξωτερικόν χώρισμα του περιστροφέως, ένώ τό βαρύτερον υγρόν διοχετεύεται εις τό εύρισκόμενον εις τό κέντρον του περιστροφέως χώρισμα. Λόγω



Σχήμα 3 Έκχυλιστήρ Podbelniak.

άπετελούντο από δύο κύρια δοχεία. Εις τό πρώτον, ίβοηθεία αναμικτήρος ή άέρος ή διασπορέων, έπε-

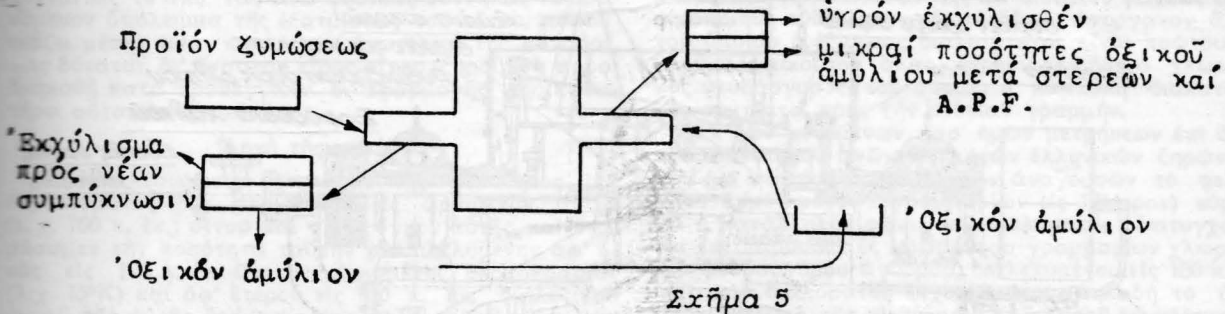
της διαφοράς της βαρύτητος των δύο υγρών, τό βαρύτερον θα ρεύση πρός τό έξωτερικόν μέρος του περι-

στροφέως διαχεόμενον μέσω του ελαφροτέρου υγρού, το οποίοον κατ' ανάγκην άπωθείται προς τó κέντρον. Η μετακίνησης αυτή των υγρών προκαλουμένη υπό της κεντροφύγου δυνάμεως, προκαλεί άφ' ένός τήν πλήρη και ταχείαν μίξιν των δύο υγρών και συνεπώς τήν τελείαν έκχύλισην, άφ' έτέρου δέ τόν τέλειον διαχωρισμόν αυτών. Η ταχύτης έκχυλίσεως και τó ποσό των έκχυλιζομένων υγρών, παρά τó μικρόν μέγεθος της συσκευής, είναι άφαντάσως μέγαλον, διότι ή έκχύλιση και ó διαχωρισμός ένεργείται υπό τήν προκαλουμένην πίεσιν των 2—5000 στροφών τó λεπτόν ήτις ισοδυναμεί πολλάκις προς βάρος 2 τόννων περίπου. Ομοίως ή τάσις σχηματισμού γαλακτωμάτων, λόγω της κεντροφύγου δυνάμεως, έλαττοῦται εις τó έλάχιστον.

Τά 90% τής σήμερον παραγομένης εις τόν κόσμον πεντακλίνης λαμβάνονται διά των έκχυλιστήρων Ροδb, οι οποίοι λειτουργούν άκόμη και εις περίπτωσιν χρησιμοποίησεως υγρών περιεχόντων και θολώματα. Εις τήν περίπτωσιν αυτήν, ώς έν προκειμένω, τó στερεόν αιώρημα θολωμάτων συσσωρεύεται εις τόν περιστροφάον λόγω τής φυγοκέντρον δυνάμεως και βαθμιαίως έλαττοῦται ή απόδοσις. Από καιρού εις καιρόν ή συσκευή σταματά και διά ψεκασμού άφαιρείται τó στερεόν ίζημα. Άλλά διά μιás μικράς μετατροπής τής συσκευής αυτής παρέχεται ή δυνατότης συνεχούς έκχυλίσεως υγρών μετά στερεού ίζήματος έν αιώρησει, όποτε τó στερεόν τούτο ίζημα έξάγεται συνεχώς κατά τήν λειτουργίαν μετά του βαρυτέρου υγρού.

Εις μερικάς δυσκόλους περιπτώσεις έκχυλίσεως και διήθησαν τó ειδικόν βάρος των δύο υγρών έχει μικράν διαφοράν, άπαιτείται κεντρόφυξ δύναμις 5000 φοράς μεγαλυτέρα τής βαρύτητος.

Όταν ή διαφορά του βάρους των δύο υγρών είναι μεγάλη άπαιτείται μικροτέρα κεντρόφυξ δύναμις. Άλλά και διά τās ευνόϊκάς αυτές περιπτώσεις, έν χρησιμοποίησωμεν πύργον έκχυλίσεως με γóμωσιν, δέον άπαιτείται νά έχωμεν ένα ύψος πύργου 15—20 μέτρων.



Σχῆμα 5

Εις τήν περίπτωσιν όμως χρησιμοποίησεως πύργου έκχυλίσεως είναι άδύνατον νά ρυθμίση τις τόν χρόνον επιδράσεως του ένός υγρού επί του άλλου. Επί παραδείγματι είναι δύσκολον εις πύργον νά καθαρισθῆ κλάσμα άποστάξεως πετρελαίου διά θειϊκού όξέος επί τῷ σκοπῷ άπελευθερώσεως των παραγώγων αϊθυλενίου, ένῳ εις συσκευήν Ροδb, ένεργείται εύκόλως και τοῦτο διότι εις τήν συσκευήν Ροδb διά ρυθμίσεως τής ταχύτητος τής περιστροφής και τής ροής των υγρών δύναται ό χρόνος τής επιδράσεως κατά τήν πρόσμειν νά ρυθμίζεται εύχερώς.

Άλλο πλεονέκτημα τής συσκευής Ροδb είναι ότι δύναται νά χρησιμοποιηθῆ άτμός ή άέριον προς επίδρασιν επί ένός χρησιμοποιουμένου υγρού. Ό άτμός ή τó άεριον εισέρχεται έκ τής έξόδου και τó υγρόν κινείται κατ' αντίθετον προς αυτό διεύθυνσιν. Διά συμπύκνωσεως του άτμού και άνακυκλοφορίας των υγρών, δύναται νά επιδιωχθῆ αύξησις τής παραγωγής, ή αύξησις τής αντιδράσεως. Οὔτω δι' έκάστην περίπτωσιν εις τήν συσκευήν Ροδb δύναται νά εφαρμοσθοῦν ανάλογα μέσα, ένῳ εις τήν χρησιμοποίησιν πύργων άποκλείεται κάθε έλευθερία δράσεως.

Έφαρμογαί έκχυλίσεως υγρού δι' υγρού

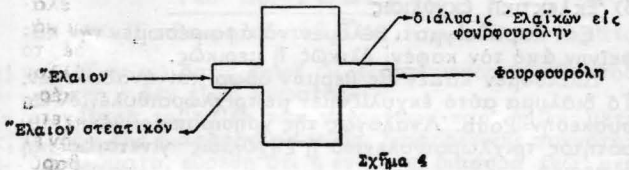
Η έκχύλιση υγρού υπό έτέρου υγρού εύρίσκει εύρεϊαν έφαρμογήν εις τήν χημικήν βιομηχανίαν. Κύρια περιπτώσεις εις τās όποιās δύναται νά έχη μεγάλην έφαρμογήν είναι αι τρεις κατωτέρω:

- 1) Καθαρισμός υγρού.
- 2) Χημική έπεξεργασία.
- 3) Έκλεκτική έκχύλιση.

1) Καθαρισμός υγρού.

Επί παραδείγματι θέλομεν νά καθαρίσωμεν έν έλαιον: Χρησιμοποιούμεν ώς έκχυλιστικόν υγρόν φουρφουρόλην. Ός γνωστόν ή διαλυτότης των άκορέστων γλυκεριδίων εις τήν φουρφουρόλην είναι (Ιδε Ιnd. & Eng. Chem. τόμ. 40, σ 6.228 έτος 1948) πολυ μεγαλύτερα των κεκορεσμένων γλυκεριδίων. Οὔτω διά χρησιμοποίησεως μιás συσκευής Ροδb, παραλαμβάνομεν έλαιον εις ό έχει άφαιρεθῆ τó μεγαλυτέρον μέρος των άκορέστων γλυκεριδίων.

Η διάλυσις φουρφουρόλης έξατιμίζεται. Η έπανακτημένη φουρφουρόλη χρησιμοποιείται έκ νέου εις τόν



Σχῆμα 4

ύδιον έκχυλιστήρα ή έν συνεχεία εις άλλον, προς πλήρη καθαρισμόν του παραλαμβανόμενου στεατικού έλαιου.

2) Χημική έπεξεργασία.

Παράδειγμα ή έπεξεργασία διά τήν παραλαβήν τής χλωρομυκητίνης. Αυτή λαμβάνεται δι' έκχυλίσεως των προϊόντων άτινα σχηματίζονται κατά τήν ζύμωσιν

πρωτεϊνών και ύδατανθράκων υπό του μύκητος *Streptomyces Venezuelae*.

Εις θερμοκρασίαν 22° C και εις ΡΗ 7 κατ' άνωτα τον όριον ένεργείται κατάλληλος έμβολιασμός των προς ζύμωσιν ούσιών εύρισκομένων υπό μορφήν μικρών κόκκων. Η ζύμωσις διαρκεί 48 ώρας. Κατόπιν τó υγρόν διηθείται εις περιστροφικόν φίλτρον, ψύχεται και διηθείται έκ νέου. Τó διήθημα έκχυλίζεται εις συσκευήν Ροδb εις τήν όποιαν έπιτυγχάνεται συμπύκνωσις τής χλωρομυκητίνης κατά 200 φορές τής πυκνότητος του υγρού τής ζυμώσεως. Εις τήν πυκνότητα αυτήν δύναται νά άποβληθοῦν κρύσταλλοι.

Η ίδια ως άνωτέρω έκχύλιση δύναται νά έκτελεσθῆ εις ειδικήν συσκευήν Ροδh, όποτε δέν άπαιτούνται αι προαναφερθεϊσαι διηθήσεις του υγρού τής ζυμώσεως. Τó υγρόν ζυμώσεως ως έχει μετά των στερεών τεμαχιδίων που παρέμειναν έκχυλίζεται άπ' εύθειας, άφού πρώτον όξινισθῆ εις ΡΗ 2 εις συσκευήν Ροδb εις αναλογίαν ένός όγκου όξεικού άμυλιου ή όξεικού βουτυλίου προς 5 όγκους ζυμοθέντος υγρού.

Τó λαμβανόμενον έκχύλισμα έπεξεργαζόμεθα εις συσκευήν Ροδb με ρυθμιστικόν διάλυμα ΡΗ 7 και έν

συνεχεία εις νέαν συσκευήν Ροδδ επιτυγχάνεται νέος καθαρισμός και συμπύκνωσις κατά 8 φορές. Τέλος και τὸ νέον ἐκχύλισμα ὑφίσταται κατεργασίαν με ρυθμιστικὸν διάλυμα εις Ρ_H 2 και εις νέαν συσκευήν Ροδδ επιτυγχάνεται νέα συμπύκνωσις κατά 5 φορές. Συνεπὸς κατά τὰς τρεῖς ἐκχυλίσεις ἐπήλθεν ὀλική συμπύκνωσις κατά 200 φορές τῆς ἀρχικῆς πυκνότητος.

Κατὰ τὴν ζύμωσιν ταύτην λαμβάνεται ἐκτὸς τῆς χλωρομυκητίνης και μία οὐσία καλουμένη Animal Protein Factor (συντελεστής αὐξήσεως λευκωμάτων τῶν ζῶων) ἢ ὁποία εις συμπυκνωμένην μορφήν προστιθεμένη εις τὴν τροφήν τῶν ζῶων, συντείνει εις τὴν ταχείαν αὐξήσιν τοῦ βάρους αὐτῶν. Οὕτω τὸ χρησιμοποιούμενον διὰ τὴν τροφήν τῶν ζῶων βῆρος κριθῆς, μετατρέπεται ἐπιφέλεστον πρὸς κρέας και τοῦτο ἔχει ὑψίστην σημασίαν διὰ τοὺς κτηνοτρόφους.

Ἡ ἐπεξεργασία συνεπὸς τῆς χλωρομυκητίνης δύναται νὰ θεωρηθῆ πολλὰκις ὡς δευτερεύουσα φάσις και ὡς κύριον προϊόν νὰ θεωρηθῆ ἢ οὐσία Α.Ρ.Φ.

Ἡ οὐσία αὕτη κατὰ τὴν ἐκχύλιν παραμένει εις τὸ ὀξικὸν ἀμύλιον ἐντὸς τῶν στερεῶν σωματιδίων τοῦ ὑγροῦ τῆς ζυμώσεως ἐκ τοῦ ὁποίου και ἐξάγεται.

3) Ἐκλεκτικὴ ἐκχύλις

Ἐπὶ παραδείγματι θέλομεν νὰ ἀφαιρέσωμεν τὴν καφεΐνην ἀπὸ τὸν καφὲν ὀλικῶς ἢ μερικῶς.

Διαλύομεν καφὲν εις θερμὸν ὕδωρ και ἀναδεύομεν. Τὸ διάλυμα αὐτὸ ἐκχυλίζομεν με τριχλωραϊθυλενιον εις συσκευήν Ροδδ. Ἀναλόγως τῆς χρησιμοποιουμένης ποσότητος τριχλωραϊθυλενίου ἢ ἐκχύλις γίνεται ὀλική ἢ μερική.

Μετὰ τὴν ἐκχύλιν και ξήρανσιν ἀπομένει καφὲς καθ' ὅλα εὐγευστος ἀλλὰ με ἠλαττωμένην ποσότητα καφεΐνης ἢ και ἐντελῶς ἐλεύθερος καφεΐνης και οὕτω ἐκπληροῦται ἢ ἐπιθυμία τὴν ὁποίαν ἔχουν οἱ περισσό-

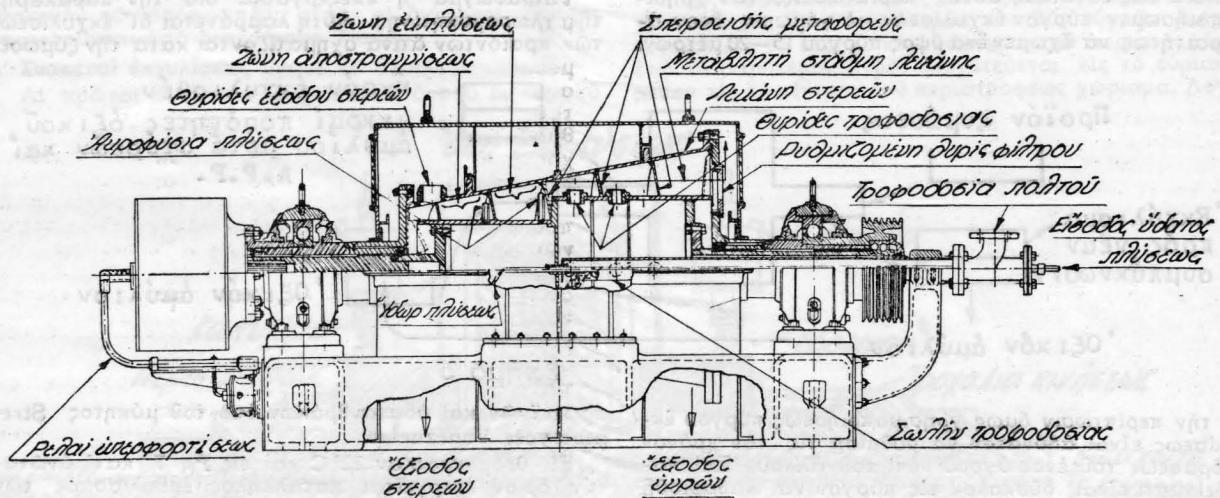
θως ἐφαρμοζόμενας φυσικὰς ιδιότητας πρὸς ἐπίτευξιν διηθήσεως εἶναι ἢ τῆς κεντροφύγου δυνάμεως. Εἰς κατάλληλος μεταλλικὸς κλωβὸς διάτρητος μετὰ διηθητικὸ ὑφάσματος περιστρέφεται διὰ καταλλήλου συσκευῆς μετὰ μεγάλης ταχύτητος. Ὁ ἐντὸς τοῦ κλωβὸ εὐρισκόμενος πρὸς διήθησιν πολτός, λόγω τῆς φυγοκέντρου δυνάμεως, ὠθεῖται πρὸς τὰς παρεῖας τοῦ κλωβὸ ὅπου τὸ ὑφάσμα διηθήσεως ἐπιτρέπει τὴν ἐξοδὸν μόνον τοῦ ὑγροῦ, ἐνῶ τὸ στερεὸν παραμένει ἐπὶ τοῦ ὑφάσματος.

Τὰ φίλτρα τοῦ σχήματος τοῦτου ἔχουν πολλὰ μειονεκτήματα:

1) Δὲν εἶναι συνεχοῦς λειτουργίας. 2) Ἀπαιτοῦν πολλὰ ἐργατικά πρὸς παραλαβὴν τοῦ μετὰ ἰζήματος ἤθμοῦ και τοποθέτησιν νέου. 3) Εἶναι κατάλληλα μόνον διὰ κρυσταλλικὰ ἰζήματα, διότι τὰ μὴ κρυσταλλικὰ ἐμφράσσουν τοὺς πόρους τοῦ ὑφάσματος και δυσχεραίνουν τὴν διόδον τοῦ ὑγροῦ ἢ ἐξέρχονται μετὰ τοῦ ὑγροῦ ὡς θλόωμα. 4) Ἡ ἐκπύσις τοῦ ἰζήματος εἶναι δυσχερὴς κλπ.

Ὅλα ἡ ἀνωτέρω μειονεκτήματα τῶν φυγοκέντρων ἀποφεύγονται διὰ τοῦ φίλτρου Bird. Τὸ φυγόκετρον φίλτρον Bird (σχῆμα 6) δὲν χρησιμοποιεῖ τὴν ἀρχὴν τῆς φυγοκέντρου δυνάμεως πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὕδατος μέσω ἤθμοῦ, ἀλλὰ πρὸς καθίζησιν και διαχωρισμὸν εις δύο στρώματα τοῦ πολτοῦ διηθήσεως ἐντὸς ἐνὸς περιστροφῆς. Οὕτω ἀνευ χρησιμοποίησεως ἤθμων παραλαμβάνεται τὸ ὑγρὸν τῆς διηθήσεως, τὸ δὲ στερεὸν ὑπόλειμμα τὸ ὁποῖον δύναται νὰ εἶναι κρυσταλλοὶ ἢ και ἄμορφον ἰζήμα ἐκπλύεται, ἀποστραγγίζεται και παραλαμβάνεται.

Τὸ φυγόκετρον φίλτρον Bird εις τὴν πραγματικότητα εἶναι εις συνεχῆς καθιζητήρ και ἀποστραγγιστήρ. Ὁ πολτός τροφοδοσιᾶται τὸ ὑγρὸν ἐκπλύσεως εἰς-



Σχῆμα 6 Φυγόκετρον φίλτρον συνεχοῦς λειτουργίας κατὰ BIRD

τεροι πόται τοῦ καφέ. Ἡ καφεΐνη αὕτη ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον προστίθεται εις τὸ ποτὸν Coca Cola. Και οὕτω τὴν καφεΐνην τὴν ὁποίαν ἀποφεύγει ὁ κόσμος εις τὸν καφὲν, τὴν λαμβάνει ὑπὸ ἄλλην μορφήν.

Ἡ συσκευή Ροδδ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ἐπίσης εις πλείστας ὄσας περιπτώσεις, ὡς ἐπὶ παραδείγματι εις τὴν ἐκχύλιν ζώικων ὁρμονῶν, εις τὴν ἐξοιδετέρωσιν και τὸν καθαρισμὸν τῶν πλαστικῶν οὐσιῶν, πρὸς διαχωρισμὸν τῶν μονομερῶν ἀπὸ τῶν διμερῶν πλαστικῶν οὐσιῶν. Τὸ τελευταῖον ἔχει ὑψίστην σημασίαν εις τὴν ἐργασίαν τοῦ πολυμερισμοῦ.

Φυγόκετρον φίλτρον Bird.

Ἡ διήθησις ἀποτελεῖ μίαν ἀπὸ τὰς κυριώτερας ἐργασίας τῆς χημικῆς βιομηχανίας. Μία ἀπὸ τὰς συνή-

ἐρχονται δι' ἐνὸς διατρήτου ἄξονος σημειούμενου εις τὰ δεξιὰ τοῦ σχήματος. Ὁ πολτός διέρχεται διὰ μέσου ὀπῶν εις τὸν σωλήνα τροφοδοσίας και ὠθεῖται ἐντὸς τῆς περιστρεφόμενης λεκάνης. Τὸ διήθημα ἐκχύνεται ἀπὸ τὰ κανάλια διηθήσεως τῆς λεκάνης. Τὰ κανάλια αὐτὰ ρυθμίζονται και οὕτω δυνάμεθα νὰ ἀλλάξωμεν τὸ βάθος και τὴν στάθμην τῆς λεκάνης. Ὁ σημειούμενος σπειροειδῆς μεταφορεὺς χρησιμοποιεῖται με συμπαγή ἢ διάτρητα πτερύγια. Τὰ στερεὰ σωματίδια ὠθοῦνται διὰ ὀριζοντίων διατρήτων κυψελιδίων ἀπὸ τῶν τοιχωμάτων και ἀπομακρύνονται διὰ μέσου τοῦ σπειροειδοῦς μεταφορῆς ἀπὸ τὴν λεκάνην τῶν ὑγρῶν πρὸς τὴν ζώνην ἐκπλύσεως και ζώνην ἀποστραγγίσεως.

Ὁ σπειροειδῆς μεταφορεὺς περιστρέφεται με μίαν

ελαφρώς διάφορον ταχύτητα από τον υποδοχέα, εις τρόπον ώστε μεταξύ του κοχλίου και του υποδοχέως να υπάρχει ή ανάλογος κίνησις προς διαχωρισμόν και συγχρόνως να αναγκάζονται τα στερεά να μετακινούνται προς τ' άριστερά και να εγκαταλείπουν την λεκάνην.

Εν συνεχεία τα στερεά εκπλύνονται δι' ύδατος δι-οχετευμένου από τα άκροφύσια εκπλύσεως, ώθουνται περαιτέρω προς την ζώνην άποστραγγίσεως όπου λόγω του υπάρχοντος κενού γίνεται τελεία άποστράγγι-σις και τέλος οδηγούνται εις την έξοδον στερεών.

Ο σπειροειδής μεταφορέυς κινείται δια αυστήμα-

τος μεταδόσεως το όποιον μεταδίδει την κίνησιν από τον κοίλον άξονα.

Εάν το βάθος της λεκάνης αύξηθῆ και ή περιστρο-φική κίνησις είναι τοιαύτη ώστε να επιτρέπη να παρα-σύρωνται τα λεπτά σωματίδια μετά του ύγρου, το μη-χάνημα τοῦτο δύναται να χρησιμοποιηθῆ δια τὸν έκλεκτικὸν διαχωρισμόν τῶν στερεῶν τοῦ πολτοῦ.

Τὰ λεπτά τεμαχίδια ἢ τὰ ἔχοντα ἴδιον μὲν ὄγκον ἀλλὰ διάφορον ὄγκικὸν βάρος, ἀποχωρίζονται μετὰ τοῦ ὑγροῦ. Τοῦτο ἔχει ὑψίστην σημασίαν εις τὴν πα-ραγωγὴν τῶν νέων συνθετικῶν ὕλων.

Ἡ κατά προσέγγισιν πυκνότης τοῦ ξηροῦ έκχυλίσματος τοῦ οἴνου

Μέθοδος προσδιορισμοῦ αὐτοτελῆς
(Μόνον δι' οἴνους ξηροῦς ἐν γένει)

ὑπό Δρ. ΓΕΩΡΓΙΟΥ Ι. ΓΡΙΒΑ

Ἐπιθεωρητοῦ τοῦ Γεν. Χημείου τοῦ Κράτους

Ὡς ξηρὸν έκχύλισμα τοῦ οἴνου (extrait sec du vin) ἢ ἀπλῶς έκχύλισμα (extrait), θεωροῦμεν, ἐν τῇ ἐφαρ-μογῇ τῆς προτεινομένης μεθόδου, τὸ σύνολον τῶν ἐν τῷ οἴνῳ περιεχομένων ἐν διαλύσει ὕλων, πλὴν ὕδατος, οἴνοπνεύματος καὶ ἐλευθέρου ἀνθρακικοῦ ὀξέος, αἵτι-νες παραμένουν εἰς τὸ ὑπόλειμμα τὸ λαμβανόμενον κατὰ τὴν δι' ἠπίας θερμάνσεως (εἰς θερμοκρασίαν μι-κροτέραν τῶν 100° K) ἐξάτμισιν ἐν ἐλευθέρῳ ἀτμοσφαι-ρᾷ τοῦ οἴνου μέχρι τελείας ἐκδιώξεως τοῦ οἴνοπνεύ-ματος (καὶ τῆς μικρᾶς φυσικῶς περιεχομένης ἐν τῷ οἴνῳ ποσότητος τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος).

Τὸ σύνολον τῶν ὕλων (πλὴν ὕδατος) αἵτινες περιέ-χονται εἰς τὸ ὑπὸ τὰς ἀνω φυσικὰς συνθήκας λαμβαν-όμενον ὑπόλειμμα τῆς ἐξατμίσεως τοῦ οἴνου, παρου-σιάζει μέσσην τιὰν πυκνότητα ἀνωτέραν τῆς μονάδος. ἢ τις δύναται, δι' ἕκαστον εἶδος οἴνου (ξηροῦ) νὰ προσ-διορισθῆ κατὰ προσέγγισιν δι' ἐφαρμογῆς τῆς κατω-τέρω αὐτοτελοῦς μεθόδου.

Ἀρχὴ τῆς μεθόδου

Ἐάν καλέσωμεν p τὴν μᾶζαν τῆς ποσότητος τοῦ έκχυλίσματος ἣτις περιέχεται εἰς ὄρισμένον ὄγκον (λ.χ. 100 κ. ἐκ.) οἴνου καὶ v τὸν ὄγκον αὐτῆς, καὶ θεω-ρήσωμεν τὴν ποσότητα ταύτην p διαλελυμένην ἀφ' ἐ-νόος εἰς 100 κ. ἐκ. ὕδατος ὄρισμένης θερμοκρασίας (λ.χ. 15°K) καὶ ἀφ' ἑτέρου εἰς 100 κ. ἐκ. διαλυτικὸν ὕγροδ τῆς αὐτῆς θερμοκρασίας ἀλλὰ πυκνότητος με-γαλυτέρας τῆς μονάδος, τότε (θεωρητικῶς) αἱ ποσό-τητες p καὶ v συνδέονται διὰ τῶν κάτωθι σχέσεων.

$$p - v = 100(\epsilon - 1)$$

$$p - v\epsilon_2 = 100(\epsilon_2 - \epsilon_1)$$

Ἐνθα: $\epsilon =$ ἡ πυκνότης (εἰδ.βάρος) διαλύματος πε-ριέχοντος εἰς 100 κ. ἐκ. ὕδατος p γραμμάρια έκχυλί-σματος $\epsilon_2 =$ ἡ πυκνότης τοῦ δευτέρου διαλυτικὸν ὕγροδ $\epsilon_1 =$ ἡ πυκνότης διαλύματος περιέχοντος εἰς 100 κ. ἐκ. τοῦ δευτέρου διαλυτοῦ ὕγροδ p γραμμάρια έκχυλί-σματος. Ἐφ' ἑτέρου $\epsilon_2 > \epsilon_1$.

Ἐκ τῶν ἀνω σχέσεων λαμβάνομεν τὰς τιμὰς p καὶ v καὶ ἐπομένως καὶ τὴν σχέσιν $\frac{p}{v}$ ἢτοι τὴν πυκνό-τητα τοῦ έκχυλίσματος.

Πειραματικὰ δεδομένα

Πειραματικῶς ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ ἀνω θεωρητικοῦ συ-στήματος δὲν παρέχει ἀποτελέσματα, λόγω τῆς δυσ-αναλόγου μεταβολῆς τῆς διαφορᾶς $p - v$ συναρτήσεως τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος καὶ πρέπει ὁ ὄρος (ἐν τῇ δευτέρῳ ἐξισώσει) $v \epsilon_2$ νὰ ληφθῆ μὲ συντελεστὴν τιὰν

K ($K. v \epsilon_2$) ὅστις ὁμῶς ὡς ἐξαρτώμενος ἐκ τῆς ποσό-τητος v δὲν εἶναι γνωστός.

Παρὰ ταῦτα ἐκ τῶν γενομένων παρ' ἡμῶν μετρή-σεων τῆς διαφορᾶς $p - v$ εἰς διαφορετικῆς πυκνότητος διαλύματα, εὐρέθη ὅτι ἡ ἐν λόγω διαφορὰ ἐνῶ μετα-βάλλεται συναρτήσῃ τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος, ἀπὸ τινος τιμῆς καὶ ἐφεξῆς διατηρεῖται (πρακτικῶς) σταθερὰ ἀξιομένης τῆς πυκνότητος, καὶ ἐπομένως ἂν ἐπιτευχθῆ ἡ κατάλληλος φάσις τοῦ διαλύματος δύ-νανται νὰ ἰσχύσουν αἱ ἐν λόγω δύο σχέσεις ὕφ' ἡν μορφήν διατυπώνονται ἀνωτέρω.

Διὰ τὴν αὐξήσιν τῆς πυκνότητος τοῦ διαλυτικὸῦ μέσου καὶ τὴν ἐπίτευξιν τῆς καταλλήλου φάσεως ἐχρη-σιμοποιηθῆ εὐδιάλυτον εἰς τὸ ὕδωρ ἀνόργανον ἄλας, τοῦ ὁποῦ ἡ ἐξίσωσις διαλυτότητος εἶναι πρώτου βα-θμοῦ. Ὡς τοιοῦτον ἄλας ἐχρησιμοποίηθη ὁ χλωριού-χος ψευδάργυρος, τοῦ ὁποῦ ἡ καμπύλη διαλυτότη-τος συμπίπτει πρὸς τὴν εὐθείαν γραμμὴν.

Ἐκ τῶν γενομένων παρ' ἡμῶν μετρήσεων ἐπὶ ἀντι-προσωπευτικῶν τινῶν δειγμάτων ἑλληνικῶν ξηρῶν οἴ-νων (μὲ περιεκτικότητα οὐσιῶν ἀναγούσων τὸ φελίγ-γειον ὕγρον μέχρι 2 γραμμάρων εἰς 1 λίτρον) εὐρέθη ὅτι ἡ κατάλληλος φάσις τοῦ διαλύματος ἐπιτυγχάνε-ται ἐπὶ παρουσίᾳ ἕξ (6) περίπου γραμμάρων χλωριού-χου ψευδαργύρου ἀνύδρου, διαλελυμένου εἰς 100 κ. ἐκ. ὕδατικοῦ διαλύματος έκχυλίσματος. Δηλαδὴ τὸ ὕδα-τικὸν διάλυμα τῆς ποσότητος τοῦ ξηροῦ έκχυλίσματος τοῦ περιεχομένου εἰς 100 κ. ἐκ. οἴνου πρέπει νὰ περι-έχη εἰς 100 κ. ἐκ. περίπου 6 γραμμάρια χλωριούχου ψευδαργύρου ἀνύδρου. Εἰς τὴν πυκνότητα ταύτην τοῦ διαλύματος θεωροῦμεν ὅτι ἡ ἐξευρισκομένη διαφορὰ ($p - v$) ἐν σχέσει πρὸς τὴν αὐτὴν διαφορὰν ἐν ὕδατικῷ διαλύματι παρουσιάζει πλάτος (διαφορὰν) προσεγγίζον (ἐν τῷ μέτρῳ τῆς πειραματικῆς ἀκριβείας) πρὸς τὴν θεωρητικὴν μεταβολὴν τῆς διαφορᾶς ($p - v$) ἣτις προ-κύπτει γραμμικῶς συνεπείᾳ τῆς μεταβολῆς τῆς πυ-κνότητος τοῦ διαλύματος, χωρὶς ὁμῶς νὰ καλύπτῃ ὀλό-κληρον τὴν διαφορὰ ταύτην, λόγω τοῦ φαινομένου τῆς συστολῆς (contraction).

Τὸ φαινόμενον τοῦτο, γνωστὸν ἤδη, δύναται νὰ διατυπωθῆ μόνον θεωρητικῶς, καθ' ὅσον τὸ μέτρον τῆς μεταβολῆς τῆς διαφορᾶς ($p - v$) συνεπείᾳ τοῦ φαινο-μένου τῆς συστολῆς τοῦ διαλύματος ὡς ἐξαρτώμενον ἐκ τῶν ποσοτήτων p καὶ v εἶναι ἀγνωστον.

Διὰ μιᾶς μεθόδου ἀπλῆς ἐφαρμοσθείσης ὕφ' ἡμῶν*,

* Ἡ μέθοδος ἀνεκοινώθη εἰς τὸ συνέθηδον ἐν Ἀθῆναις τὸ ἔτος 1950 VI Διεθνῆς συνέδριον Ἀμπέλου καὶ Οἴνου.

δύναται να εξευρεθῇ ἓν μέτρον τῆς μεταβολῆς ταύτης καὶ δι' ἕκαστον εἶδος οἴνου (ξηροῦ) ὡς κάτωθι:

Ἐξευρίσκεται κατ' ἀρχὰς ἡ διαφορὰ $(p-v)$ ὕδατι-κοῦ διαλύματος περιέχοντος εἰς ὠρισμένον ὄγκον (λ.χ. 100 κ. ἐκ) p γραμμάρια ξηροῦ ἐκχυλίσματος καὶ ἓν συ-νεχῆς ἐξευρίσκεται ἡ αὐτὴ διαφορὰ ὕδατικοῦ διαλύ-ματος περιέχοντος εἰς τὸν αὐτὸν ὄγκον (100 κ. ἐκ.) $2p$ γραμμάρια ξηροῦ ἐκχυλίσματος, ἤτοι ἀκριβῶς διπλα-σίαν ποσότητα.

Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν θὰ ἔχωμεν $p-v = \alpha_1$ εἰς δὲ τὴν δευτέραν περιπτῶσιν $2p-2v = \alpha_2$ ἐξ ὧν δι' ἀφαιρέσεως κατὰ μέλη λαμβάνομεν $p-v = \alpha_2 - \alpha_1 = \alpha_3$ καὶ παρατηροῦμεν ὅτι $\alpha_3 < \alpha_1$ (τοῦτο ἰσχύει κατὰ τὰς ἡ-μετέρας παρατηρήσεις κυρίως δι' οἴνους ξηροὺς ἐν γένει).

Ἡ διαφορὰ $(\alpha_1 - \alpha_3)$ εἶναι τὸ ζητούμενον μέτρον ἢ ποσότης δὲ αὕτη εἶναι ἐκείνη ἣτις ὑπολείπεται (συμ-φώνως πρὸς τὴν διὰ τῆς παρούσης διατυπωμένην ἀρ-χήν) διὰ νὰ καλύψῃ τὸ πλάτος τῆς διαφορᾶς $(p-v)$ μετρούμενης ἐν ὕδατικῷ διαλύματι καὶ τῆς αὐτῆς διαφορᾶς μετρούμενης ἐν διαλύματι $ZnCl_2$ 60%. Δηλαδή ἡ ποσότης $(\alpha_1 - \alpha_3)$ πρέπει νὰ προστεθῇ εἰς τὴν ποσότητα ἣτις προκύπτει ἐκ διαφορᾶς μεταξὺ $(p-v)$ ἐν ὕδατι καὶ $(p-v)$ ἐν διαλύματι $ZnCl_2$ 60%.

Κατόπιν τούτου ἡ πρώτη ἐξίσωσις τοῦ συστήματος (1) ἀντικαθίσταται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως $p-v = 100(3e - e_1 - 2)$, τὸ δὲ σύστημα λαμβάνει τὴν τελικὴν μορφήν:

$$p-v = 100(3e - e_1 - 2)$$

$$p-v e_2 = 100(e_3 - e_2)$$

Ἐνθα e_1 ἢ ποσότης (εἰδ. βάρους) διαλύματος περιέ-χοντος εἰς 100 κ. ἐκ. ὕδατος 2 p γραμμάρια ἐκχυλί-σματος καὶ e_2 καὶ e_3 ὡς ἀνωτέρω.

Δι' ἐπιλύσεως τοῦ συστήματος τούτου ἐξευρίσκον-ται αἱ ποσότητες p καὶ v καὶ ἐπομένως καὶ ἡ σχέσις $\frac{p}{v}$ ἣτις παριστᾷ τὴν πυκνότητα τοῦ ἐκχυλίσματος τοῦ οἴνου ἐν στερεῇ καταστάσει (καὶ οὐχὶ εἰς καταστασιν διαλύματος).

Ἐκτέλεισις τῆς μεθόδου

Ἀπαιτούμενα ὕλικά καὶ ὄργανα

Ἰσθμὸς ἀπεσταγμένου καὶ διηθημένου

Χλωριούχου ψευδαργύρου ἀνυδροῦ χ. κ.

Ὀγκομετρικὴ φιάλη τῶν 100 κ. ἐκ. ἀκριβείας

Σιφώνιον τῶν 50 κ. ἐκ. ἀκριβείας, ἄνευ διπλοῦ στο-χάσματος.

Λήκυθος ἀκριβείας τῶν 50 κ. ἐκ. μετὰ θερμομέτρου.

Παρασκευὴ διαλύματος χλωριούχου ψευδαργύρου 12% (κατ' ὄγκον)

Προκειμένου περὶ σειρᾶς μετρήσεων παρασκευάζε-ται διάλυμα χλωριούχου ψευδαργύρου εἰς ποσότητα 1 λίτρου ὡς κάτωθι:

Ζυγίζονται ταχέως εἰς φαρμακευτικὸν ζυγὸν καὶ ἐντὸς κάψης 120 γραμμάρια χλωριούχου ψευδαργύρου ἀνυδροῦ χημ. καθ. λαμβανόμενα ἐκ κλειστῆς φιάλης καὶ μεταφέρονται δι' ὕδατος ποσοτικῶς εἰς ὄγκομε-τρικὴν φιάλην τοῦ λίτρου μέχρις ὄγκου περίπου 700—800 κ. ἐκ. Τὸ διάλυμα ψύχεται καὶ προστίθενται σταγόνες πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος μέχρις ἀναδια-λύσεως τοῦ σχηματιζομένου λευκοῦ θολώματος ἢ ἰζή-ματος.

Ἀκολουθῶς συμπληροῦται ὁ ὄγκος δι' ὕδατος καὶ ἀναδεύεται τὸ διάλυμα καλῶς. Ποσότης τις τοῦ διαλύ-ματος τούτου λ. χ. 10 κ. ἐκ. φέρεται ἐντὸς ὄγκομετρι-κοῦ κυλίνδρου μετὰ πώματος τῶν 20 κ. ἐκ. καὶ ἀραι-οῦται δι' ὕδατος εἰς τὸ διπλάσιον. Τὸ διάλυμα τοῦτο μετ' ἀνάμειξιν δὲν πρέπει νὰ θολοῦται μετὰ πάροδον τοῦλ. 10 λεπτῶν, ἄλλως προστίθενται ἐντὸς τοῦ δια-λύματος τοῦ $ZnCl_2$ τῆς ποσότητος τοῦ 1 λίτρου στα-γόνες τινὲς εἰσέτι πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἐ-παναλαμβάνεται ἡ δοκιμὴ.

Τὸ οὕτω κανονισθὲν διάλυμα χλωριούχου ψευδαρ-γύρου διηθεῖται ἐντὸς καθαρᾶς καὶ ξηρᾶς μετ' ἐσμυ-

ρισμένου πώματος φιάλης καὶ φυλάσσεται διὰ τὰς με-τρήσεις.

Προσδιορισμὸς τῆς πυκνότητος (εἰδ.βάρους) διαλύματος χλωριούχου ψευδαργύρου 60% (κατ' ὄγκον)

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ εἰδικοῦ βάρους τοῦ εἰς δι-πλασίαν ἀραιώσιν διαλύματος $ZnCl_2$ 12% ἐπιτελεῖται διὰ τῆς ληκύθου ἀκριβείας δις καὶ λαμβάνεται ὁ μέσος ὀρος τῶν δύο προσδιορισμῶν.

Πρὸς τοῦτο τὸ διάλυμα τοῦ $ZnCl_2$ περιεκτικότητος 12% φέρεται εἰς θερμοκρασίαν ὠρισμένην (15 ἢ 20° K) καὶ ἐξ αὐτοῦ λαμβάνονται διὰ τοῦ σιφώνιου ἀκριβείας 50 κ. ἐκ. Πρὸ τῆς λήψεως τῆς ποσότητος τῶν 50 κ.ἐκ. τὸ σιφώνιον ὅπερ πρέπει νὰ εἶναι ἀπολύτως καθαρὸν ἐκ-πλύνεται ἐπανειλημμένως διὰ τοῦ διαλύματος. Ἀκολου-θῶς πληροῦται ἄπαξ ἔτι διὰ τοῦ διαλύματος, ἀφίεται τὸ περιεχόμενον διάλυμα νὰ ἐκρεύσῃ ἐλευθέρως ἐντὸς τοῦ ἐξ οὗ ἐλήφθη διαλύματος καὶ τέλος πληροῦται τὸ σιφώνιον μέχρι τῆς χαραγῆς. Ἡ ληφθεῖσα τελικῶς (μετὰ πᾶσαν ἀκρίβειαν) ποσότης τῶν 50 κ. ἐκ. διαλύματος $ZnCl_2$ 12%, μεταφέρεται μετὰ προσοχῆς ἐντὸς τῆς ὄ-γκομετρικῆς φιάλης ἀκριβείας τῶν 100 κ. ἐκ. καὶ ἀφίε-ται τὸ περιεχόμενον τοῦ σιφώνιου νὰ ἐκρεύσῃ ἐλευθέ-ρως μέχρι τῆς τελευταίας σταγόνος (ἀπαγορευομένης τῆς ἐκκενώσεως τοῦ σιφώνιου δι' εἰσπλέσεως ἀέρος διὰ τοῦ στόματος ἢ κατ' ἄλλον τρόπον). Τὸ σιφώνιον κατὰ τὴν ἐκκένωσιν του τηρεῖται κατακορυφῶς ἐντὸς τῆς φιάλης χωρὶς τὸ ἄκρον τοῦτου νὰ ἐφάπτεται τῶν ἐσω-τερικῶν τοιχωμάτων τῆς φιάλης.

Ἄν διατίθεται σιφώνιον ἀκριβείας ὠρισμένου χρο-νίου ἐκροῆς, εἶναι περιττὸν νὰ ἀναμείνῃ τις μετὰ τὴν τελείαν ἐκκένωσιν τὴν πτώσιν ἐτέρας σταγόνος. Ἐὰν ὁμοῖα διατίθεται σιφώνιον σὺνηθες ἀλλὰ πάντως μετὰ ρύ-θμισιν θερμοκρασίας (15° K ἢ 20° K) τότε εἶναι ἀπαραί-τητον ὅπως μετὰ τὴν ὑπὸ τοὺς ἄνω ὄρους τελείαν ἐκ-κένωσιν τοῦ περιεχομένου ἐντὸς τῆς φιάλης, ἀφίωνται νὰ πᾶσουν ὠρισμέναι σταγόνες εἰσέτι (μια δύο ἢ τρεῖς).

Πάντως καθ' ἀπάσας τὰς μετρήσεις τῆς αὐτῆς σει-ρᾶς ἀφίεται νὰ πᾶσῃ ὁ αὐτὸς ἀριθμὸς σταγόνων πάν-τοτε. Εἰς τὸ βιβλίον ἀναλύσεων τοῦ χημικοῦ σημει-οῦνται εἰδικῶς εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο καὶ τὰ ἐξῆς: 50 κ. ἐκ διαλύματος $ZnCl_2$ (12%) + 3 σταγόνες ἢ 50 κ. ἐκ. διαλύματος $ZnCl_2$ (12%) + 2 σταγόνες.

Ἀκολουθῶς συμπληροῦται ὁ ὄγκος ἐν τῇ φιάλῃ δι' ὕδατος ἀπεσταγμένου θερμοκρασίας ὠρισμένης (15° ἢ 20° K) μέχρις ἀκριβῶς τῆς χαραγῆς, μετὰ προηγουμέ-νην πρὸ τῆς τελείας συμπληρώσεως ἀνάμειξιν, καλύπτε-ται ἡ φιάλη διὰ τοῦ ἐσμυρισμένου πώματος αὐτῆς ὅ-περ πρέπει νὰ ἐφάπτεται καλῶς, ἀναταράσσεται τὸ ὑγρὸν ἠρέμως μέχρι τελείας ἀναμίξεως καὶ ἐπὶ τοῦ ὄ-γρου τοῦτου προσδιορίζεται διὰ τῆς ληκύθου ἀκριβεί-ας τῶν 50 κ. ἐκ. ἡ πυκνότης (εἰδ.βάρους) ἐν σχέσει πρὸς ἀπεσταγμένον ὕδωρ τῆς αὐτῆς θερμοκρασίας.

Ὁ διὰ τῆς ληκύθου προσδιορισμὸς τοῦ εἰδ.βάρους-γίνεται καθ' ὅλους τοὺς κανόνες τῆς ἐργαστηριακῆς τεχνικῆς καὶ μετὰ πᾶσαν δυνατὴν ἀκρίβειαν. Κατὰ τὰς ζυγίσεις ἀρκεῖ ἀκρίβεια χιλιοστοῦ τοῦ γραμμαρίου πάντως ὁμοῖα σημειοῦνται αἱ ἐνδείξεις τοῦ ζυγοῦ τῶν δεκάκις χιλιοστών.

Τὸ εἰδικὸν βάρους ἐκφράζεται μετὰ ἕξ δεκαδικὰ ψηφία εἶναι δὲ τοῦτο ὁ λόγος τοῦ βάρους ὠρισμένου ὄγκου διαλύματος (ὠρισμένης θερμ.) πρὸς τὸ βάρους τοῦ αὐ-τοῦ ὄγκου ὕδατος ἀπεσταγμένου (τῆς αὐτῆς θερμο-κρασίας).

Προσδιορισμὸς τῆς πυκνότητος (εἰδ.βάρους) διαλύματος περιέχοντος εἰς 100 κ. ἐκ. ἀπεσταγμένου ὕδατος ποσό-τητα ξηροῦ ἐκχυλίσματος ἐμπεριεχομένην εἰς 100 κ. ἐκ. οἴνου καὶ 6 γραμμάρια ἀνυδροῦ χλωριούχου ψευ-δαργύρου καὶ προσδιορισμὸς τῆς αὐτῆς πυκνότητος χω-ρὶς προσθήκην $ZnCl_2$

Ἐντὸς δύο τῆς αὐτῆς χωρητικότητος καψῶν ἐκ πορσελάνης φέρονται ἀνά 100 κ. ἐκ. οἴνου καὶ ἐξα-τιμίζονται ἐπὶ ζέοντος ἀτμολούτρου μέχρι πυκνῆς σιροπιώδους συστάσεως (μέχρι καταπαύσεως ἐκλύ-

σεως ύδρατμών όρατων διά γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ) Ἐντὸς τρίτης κάψης φέρονται 200 κ. ἐκ. οἴνου καὶ ἐξατμίζονται καθ' ὅμοιον τρόπον.

Ἐπὶ τῆς μᾶς ποσότητος τοῦ ὑπολείμματος τῶν 100 κ. ἐκ. οἴνου προσδιορίζεται τὸ εἰδικὸν βᾶρος τοῦ ὑδατικοῦ διαλύματος (εἰς ὄγκον 100 κ. ἐκ.)

Ἐπὶ τῆς ἑτέρας ἴσης ποσότητος τοῦ ὑπολείμματος προσδιορίζεται τὸ εἰδ.βᾶρος τοῦ ὑδατικοῦ διαλύματος ἐνέχοντος εἰς 100 κ. ἐκ. 6 γραμμάρια $ZnCl_2$.

Τέλος προσδιορίζεται τὸ εἰδ.βᾶρος διαλύματος περιέχοντος εἰς 100 κ. ἐκ. ὕδατος διπλασίαν ποσότητα ἐκχυλίσματος (ὑπόλειμμα ἐξατμίσεως τρίτης κάψης).

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν εἰδικῶν βαρῶν χρησιμοποιεῖται ἡ αὐτὴ ὄγκομετρικὴ φιάλη ἀκριβείας τῶν 100 κ. ἐκ. καὶ ἡ αὐτὴ λήκυθος, ὁ δεῦτερος δὲ προσδιορισμὸς (ὑδατ. διαλ. ἐκχυλίσματος παρουσία $ZnCl_2$) γίνεται ἐν συνεχείᾳ τοῦ πρώτου.

Οἱ προσδιορισμοὶ γίνονται μετὰ τῆς δεούσης προσοχῆς καὶ ἀκριβείας καὶ ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὄρους, μετὰ τὴν διαφορὰν ἐπὶ κατὰ τὸν δεῦτερον προσδιορισμὸν προστίθενται ἐν τῇ ὄγκομετρικῇ φιάλῃ τῶν 100 κ. ἐκ. εἰς ἣν μεταφέρεται ποσοτικῶς δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἐξατμίσεως τῶν 100 κ. ἐκ. οἴνου (καὶ πρὸ τῆς συμπληρώσεως τοῦ ὄγκου) 50 κ. ἐκ. ἀκριβῶς διαλύματος χλωριούχου ψευδαργύρου 12% τηρουμένων ἐπακριβῶς τῶν αὐτῶν ὄρων ὡς καὶ κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ εἰδικοῦ βάρους τοῦ διαλύματος $ZnCl_2$ 6%. Δηλαδή χρησιμοποιεῖται τὸ αὐτὸ σιφώνιον ἀκριβείας τῶν 50 κ. ἐκ. καὶ ἀφίενται νὰ ἐκρεύσονται μετὰ τὴν τελείαν ἐκκένωσιν τοῦ σιφώνιου ὠρισμαίναι σταγόνως (μία, δύο ἢ τρεῖς) ὅσαι καὶ κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ εἰδικοῦ βάρους τοῦ ὕδατ. διαλ. $ZnCl_2$ 6%) (βλέπε ἀνωτέρω).

Διὰ τὴν ποσοτικὴν παραλαβὴν καὶ τὴν μεταφοράν τοῦ ὑπολείμματος τῆς ἐξατμίσεως τοῦ οἴνου ἐντὸς τῆς ὄγκομετρικῆς φιάλης τῶν 100 κ.ἐκ. χρησιμοποιοῦνται μικραὶ ποσότητες θερμοῦ ὕδατος εἰς τρόπον ὥστε ἀφ' ἑνὸς μὲν ἡ παραλαβὴ νὰ εἶναι πλήρης ἀφ' ἑτέρου δὲ ἡ συνολικῶς χρησιμοποιουμένη ποσότης ὕδατος ἀπεσταγμένου νὰ μὴ ὑπερβῇ (εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ $ZnCl_2$) τῶν 40 κ. ἐκ. περίπου, εἰς τρόπον ὥστε ἡ μικρὰ φιάλη τῶν 100 κ. ἐκ. χωρέσῃ τὰ ἐν συνεχείᾳ προστεθσόμενα 50 κ. ἐκ. διαλ. $ZnCl_2$ καὶ νὰ μείνῃ μικρὸς χάρος διὰ τὴν μετὰ τὴν ψύξιν ἀνάδευσιν τοῦ ὄλου μίγματος πρὸ τῆς τελικῆς συμπληρώσεως τῆς φιάλης μέχρι τῆς χαραγῆς. Καθ' ὅλην τὴν σειρὰν τῆς ἐργασίας τηροῦνται ὅλοι οἱ κανόνες τῆς καλῆς ἐργαστηριακῆς τεχνικῆς καὶ αἱ αὐταὶ θερμοκρασίαι τόσον διὰ τὴν συμπλήρωσιν τῶν ὄγκων τῶν διαλυμάτων εἰς 100 κ. ἐκ. ὅσον καὶ κατὰ τὴν λήψιν τῶν 50 κ. ἐκ. τοῦ διαλύματος τοῦ χλωριούχου ψευδαργύρου. Δηλαδή πρὸ τῆς λήψεως τῶν 50 κ. ἐκ. τοῦ διαλ. 12% φέρεται τοῦτο εἰς τὴν αὐτὴν ἀκριβῶς θερμοκρασίαν εἰς ἣν ἐγένετο καὶ ἡ μέτρησις τῆς πυκνότητος τοῦ αὐτοῦ διαλύματος, τηροῦνται δὲ ἐν γένει πᾶσαι αἱ ὡς ἀνωτέρω περιγραφεῖσαι λεπτομέρειαι εἰς τρόπον ὥστε αἱ μετρήσεις νὰ ἐπιτελεσθοῦν ὑπὸ τοὺς αὐτοὺς ὄρους.

Ἡ λήκυθος ἀκριβείας ἐκπλύνεται ἐπανειλημμένως διὰ μικρῶν ποσοτήτων τοῦ πρὸς μέτρησιν τῆς πυκνότητος τοῦ ὄρου, ἀπαιτεῖται δὲ προσοχὴ κατὰ τὴν πλήρωσιν αὐτῆς καὶ τὴν τοποθέτησιν τοῦ θερμομέτρου εἰς τρόπον ὥστε νὰ μὴ περικλείσῃ αὐτὴ φυσαλίδας ἀέρος εἰς λεπτότατον διαμερισμὸν.

Πρὸς ἀποφυγὴν τούτου ἀφίεται ἡ λήκυθος μετὰ τὴν πλήρωσιν τῆς καὶ πρὸ τῆς τοποθέτησεως τοῦ θερμομέτρου ἐπὶ τινὰ λεπτὰ ἐν ἡρεμίᾳ, καθ' ὃν χρόνον ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὄρου καὶ εἰς τὸ χεῖλος τοῦ στομίου τῆς ληκύθου συγκεντρῶνται φυσαλίδες εἰς λεπτότατον διαμερισμὸν, αἵτινες καὶ ἀφαιροῦνται διὰ τεμαχίου διηθητικοῦ χάρτου.

Μετὰ τὴν πλήρωσιν τῆς ληκύθου εἰς τὴν θερμοκρασίαν ἀκριβῶς τῆς μετρήσεως τῆς πυκνότητος σπογγίζεται αὐτὴ κατὰ γνωστὰ τελείως διὰ διηθητικοῦ χάρτου καὶ ἀκολούθως σπογγίζεται διὰ στεγνοῦ καὶ καθαροῦ τεμαχίου λινοῦ ἢ βαμβακεροῦ ὑφάσματος (μανδηλίου).

Ἡ λήκυθος ζυγίζεται εἴτε ἀμέσως εἴτε μετὰ παραμονὴν ἐντὸς τοῦ ζυγοῦ ἐπὶ 1/4 τῆς ὥρας. Πάντως τηρεῖται καθ' ἀπάσας τὰς μετρήσεις ἡ αὐτὴ διαδικασίᾳ τεχνικῆς ἐκτελέσεως τῶν μετρήσεων τῶν πυκνοτήτων.

Κατὰ τὰς ζυγίσεις ἀρκεῖ ἀκρίβεια χιλιοστοῦ τοῦ γραμμαρίου, πάντως ὅμως λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν εἰς τοὺς ὑπολογισμοὺς καὶ αἱ ἐνδείξεις τῶν δεκάκις χιλιοστών.

Τὰ εἰδικὰ βάρη ἐκφράζονται ἐν σχέσει πρὸς τὸ βᾶρος τοῦ αὐτοῦ ὄγκου ὕδατος ἀπεσταγμένου τῆς αὐτῆς θερμοκρασίας μέχρι καὶ ἔκτου δεκαδικοῦ ψηφίου.

Π α ρ ὸ δ ε ι γ μ α :
Εἰς ἐφαρμογὴν τῶν ἀνωτέρω παραθετομεν κατωτέρω τὴν σειρὰν ἐργασίας καὶ τοὺς ὑπολογισμοὺς διὰ τὴν εὔρεσιν τῆς τιμῆς τῆς σχέσεως $\frac{P}{V}$.

Ἐλήφθησαν ἀνά 100 κ. ἐκ. οἴνου ἐντὸς δύο καψῶν ἐκ πορευθῆνης καὶ ἐξητμίσθησαν ἐπὶ ζέοντος ἀτμούλουτρον σχεδὸν μέχρι ξηροῦ. Ἐντὸς τρίτης κάψης ἐλήφθησαν 200 κ. ἐκ. οἴνου καὶ ἐξητμίσθησαν ὁμοίως.

1) Τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἐξατμίσεως τῆς πρώτης κάψης (100 κ. ἐκ. οἴνου) παρελήφθη ποσοτικῶς διὰ μικρῶν ποσοτήτων θερμοῦ ὕδατος ἐντὸς τῆς ὄγκομετρικῆς φιάλης τῶν 100 κ. ἐκ. καὶ μετὰ ψύξιν καὶ ἀνάδευσιν συνεπληρώθη τὸ διάλυμα δι' ὕδατος μέχρι ὄγκου 100 κ. ἐκ. ἐν θερμ. 15° Κ. καὶ ἀνεμίχθη πάλιν καλῶς (Διάλυμα I).

Ἐπὶ τοῦ διαλύματος τούτου αἱ μετρήσεις παρέσχον τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα.

Βᾶρος ληκύθου τῶν 50 κ. ἐκ. πεπληρωμένης διὰ τοῦ διαλύματος (I) εἰς θερμοκρ. 15° Κ. γραμμ. 81,9817
Βᾶρος ληκύθου κενῆς εἰς θερμ. 15° Κ. γραμμ. 31,1090

Καθαρὸν βᾶρος διαλύματος	50,8727
Ἀφ' ἑτέρου:	
Βᾶρος τῆς αὐτῆς ληκύθου τῶν 50 κ. ἐκ. πεπληρωμένης δι' ὕδατος ἀπεσταγμένου θερμ. 15° Κ.	81,5110
Βᾶρος ληκύθου κενῆς	» 31,1090
Καθαρὸν βᾶρος ὕδατος	» 50,4020

Πυκνότης (εἰδ. βάρ.) διαλύμ.(I) = $\frac{50,8727}{50,4020} = 1,009339$ (ε)

2) Τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἐξατμίσεως τῆς τρίτης κάψης (200 κ. ἐκ. οἴνου) παρελήφθη ποσοτικῶς δι' ὕδατος ὁμοίως ἐξ ἄνω ἐντὸς τῆς αὐτῆς ὄγκου φιάλης τῶν 100 κ. ἐκ. καὶ μετὰ ψύξιν καὶ ἀνάδευσιν συνεπληρώθη εἰς ὄγκον 100 κ. ἐκ. καὶ ἀνεμίχθη καλῶς (Διάλυμα II).

Ἐπὶ τοῦ διαλύματος τούτου αἱ μετρήσεις παρέσχον τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα.

Βᾶρος ληκύθου τῶν 50 κ. ἐκ. πεπληρωμένης διὰ τοῦ διαλύματος (II) εἰς θερμ. 15° Κ. γραμμ. 82,4495
Βᾶρος ληκύθου κενῆς
 » 31,1090 |

Καθαρὸν βᾶρος διαλύματος	51,3405
Πυκνότης (εἰδ. βᾶρος) διαλύμ. (II)	= $\frac{51,3405}{50,4020} = 1,018620$ (ε ₁)

3) Τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἐξατμίσεως τῆς δευτέρας κάψης (100 κ. ἐκ. οἴνου) παρελήφθη ποσοτικῶς διὰ μικρῶν ποσοτήτων θερμοῦ ὕδατος (περίπου 35—40 κ. ἐκ.) ἐντὸς τῆς αὐτῆς ὄγκου φιάλης τῶν 100 κ. ἐκ. καὶ μετὰ ψύξιν, προσετέθησαν 50 κ. ἐκ. ὑδατικοῦ διαλύματος $ZnCl_2$ (12%) ἐν θερμ. 15°Κ. Ἀνάδευσις, συμπλήρωσις τοῦ ὄγκου δι' ὕδατος ἐν θερμ. 15°Κ καὶ νέα (ἡρεμος) καλὴ ἀνάδευσις. (Διάλυμα III).

Ἐπὶ τοῦ διαλύματος τούτου αἱ μετρήσεις παρέσχον τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα.

Βᾶρος ληκύθου τῶν 50 κ. ἐκ. πεπληρωμένης διὰ τοῦ διαλύμ. (III) ἐν θερμ. 15°Κ γραμμ. 84,6895
Βᾶρος ληκύθου κενῆς
 » 31,1090 |

καθαρὸν βᾶρος διαλύματος	» 53,5805
Πυκνότης (εἰδ. βᾶρος) διαλύμ. (III)	= $\frac{53,5805}{50,4020} = 1,063063$ (ε ₂)

καὶ 4) Πυκνότης (εἰδ. βᾶρος) διαλύματος $ZnCl_2$ (12%) εἰς διπλασίαν ἀραιώσιν καὶ ἐν θερμ. 15°Κ ἐν σχέσει πρὸς ὕδωρ ἀπεσταγμένον τῆς αὐτῆς θερμοκρασίας 1,054438 (ε₃).

*Υπολογισμός της τιμής της σχέσεως $\frac{P}{V}$

Έφαρμογή του συστήματος

$$p - v = 100 (3\epsilon - \epsilon_1 - 2)$$

$$p - v \epsilon_2 = 100 (\epsilon_3 - \epsilon_2)$$

$$\text{Έξ οδ: } v = \frac{100 [(3\epsilon + \epsilon_2) - (\epsilon_1 + \epsilon_3 + 2)]}{\epsilon_2 - 1}$$

Καί δι' άντικαταστάσεως τών ϵ , ϵ_1 , ϵ_2 , και ϵ_3 δια τών τιμών των και έκτελέσεως τών πράξεων έξάγεται:

$$v = 1,4181$$

$$\text{και } p = 0,9397 + 1,4181 = 2,3578$$

$$\text{έξ δν } \frac{P}{V} = 1,6626$$

*Όρια προσεγγίσεως της μεθόδου

Κατά τόν προσδιορισμόν τών ειδικών βαρών δυνάμεθα νά δεχθώμεν πιθανόν σφάλμα μετρήσεως \pm περίπου πέντε μονάδων του πέμπτου δεκαδικού ψηφίου του ειδικού βάρους ($\pm 0,00005$). Το σφάλμα τούτο εάν μόν γίνη μόνον κατά τόν προσδιορισμόν του ϵ_2 δύναται νά έπηρεάση την τιμήν της σχέσεως $\frac{P}{V}$ περίπου κατά $\pm 0,05$. Εΐναι όμως δύσκολον νά γίνη σφάλμα και κατά τόν προσδιορισμόν του ϵ_3 κατ' αντίθετον φοράν.

Δηλαδή αν γίνη σφάλμα κατά τόν προσδιορισμόν του ϵ_2 ($+ 0,00005$) νά γίνη ώσαύτως σφάλμα κατά τόν προσδιορισμόν του ϵ_3 ($- 0,00005$).

Τό πιθανώτερον είναι νά γίνη σφάλμα κατά την αϋτήν φοράν (κατά τό αϋτό σημείον) όποτε τό αποτέλεσμα δέν βλάπτεται.

*Όπωςδήποτε θεωρούμεν σπανίαν την περίπτωση καθ' ην τά σφάλματα μετρήσεως κατά τόν προσδιορισμόν τών ϵ , ϵ_1 , ϵ_2 και ϵ_3 δύναται νά συμπίσωσι κατά τρόπον ώστε ή τιμή της σχέσεως $\frac{P}{V}$ νά εύρεθῆ ή λίαν ηϋξημένη, όποτε ή εις εκχύλισμα περιεκτικότης του οΐνου θά είναι πολυ κάτω της πραγματικής, ή λίαν μικρά, όποτε ή εις εκχύλισμα περιεκτικότης θά είναι πολυ άνω της πραγματικής.

Εις τας περιπτώσεις ταύτας προς έλεγchon τών αποτελεσμάτων αλλά και γενικώτερον δια προχείρους και κατ' έκδοχην εκτιμήσεις της εις εκχύλισμα περιεκτικότητος τών οΐνων, δύναται νά εφαρμόζηται ό κάτωθι τύπος καταρτισθείς ώσαύτως ύφ' ημών:

$$p = 100 (\epsilon - 1) 2 + 0,0327 \alpha$$

ένθα p και ϵ ως άνωτέρω και $\alpha =$ ό βαθμός οίνοπνεύματος του οΐνου.

ΕΠΙΣΤΟΛΑΙ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΣΥΝΤΑΞΙΝ

Πρός την Δ. Ε. τών «Χημικών Χρονικών 20-2-52

*Ε ν τ α υ θ α

Κύριε Πρόεδρε,

Εΐμαι ύποχρεωμένος νά παρέμβω εις τό ζήτημα που έδημιουργήθη από την επί ύφηγεσία διατριβήν του κ. Α. Νιννη. «Τό πυρηνέλαιον, σύστασις, αλλοιώσεις, διατήρησις» μετά την έπιστολήν του κ. Ι. Κανδήλη και ίδίως μετά την έπ' αϋτης άπάντησιν του κ. Νιννη. Ό κ. Νιννης φέρει ως λόγον της άποσιωπήσεως μιās άνακοινώσεώς μου εις τό Α' Πανελλήνιον Χημικόν Συνέδριον (1938) «Αλλοιώσεις του πυρηνελαίου έντός τών έλαιοπυρήνων» τό ότι θά ήτο ύποχρεωμένος νά ύπεισέλθη εις την κριτικήν άνασκευήν αϋτης, ίνα μη φέρεται δεχόμενος τά συμπεράσματα αϋτης ως όρθά. Η αντίληψις αϋτή του κ. Ν. είναι πεπλανημένη διότι κάθε νεώτερα έργασία έχει ως σκοπόν άκριβώς νά συμπληρώση παλαιότερας έργασίας και νά διορθώση τυχόν σφάλματα τούτων, δια παλαιότερους δε άποτελεί εύχαρίστησιν ή περαιτέρω διερεύνησις ένός θέματος που κάποτε τούς άπησχόλησεν.

*Επιθυμώ όμως νά έρωτήσω τόν κ. Ν., μήπως έπίσης από λόγους άβρόττης παρασιωπῶ και τόσας άλλ-

λας έργασίας που άναφέρονται εις τό θέμα που έμε λήτρησε; Παραθέτω ένα πρόχειρον κατάλογον συγγραμμάτων που περιέχουν πολύτιμα στοιχεία, έκδοθέντων μετά τό σύγγραμμα του Α. Grön (1925), που ειχεν ύπ' όψιν του και μονογραφιών που έχουν δημοσιευθῆι εις τόν διεθνή και τόν ελληνικόν τύπον. Εις τά ύπ' άριθ. 1-13 θά εύρισκε πολλά νεώτερα επί της συστάσεως τών έλαιολάδων. Εις τά ύπ' άρ. 1, 3, 7, 8, 9 και 10 περιέχονται σπουδαία στοιχεία επί της συστάσεως τών πυρηνελαίων και εις τά ύπ' άρ. 1, 3, 7, 8, 14 και 15 επί της διατηρήσεως και τών αλλοιώσεων τών πυρηνελαίων.

1) D. Mangrané. Chimie des huiles et graisses végétales et animales (1933).

2) Hefter-Schönfeld. Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte. (1936). T. I.

3) P.G. Garoglio. L'olio d'oliva e la sua industria. (1939).

4) T. P. Hilditch. The industrial chemistry of the fats and waxes. 1941-1945.

5) G. Jamieson. Vegetable Fats and Oils. 1943.

6) T. P. Hilditch. The chemical constitution of natural Fats. 1949.

7) G. B. Martinenghi. Chimica e tecnologia degli oli, grassi e derivati. 1948.

8) S. F. Simari και G. B. Martinenghi. Olivicoltura oleigicico. 1950.

9) A. E. Bailey. Industrial Oil and Fat Products. 1950.

10) K. H. Bauer και Ι. Μητσοτάκης. Beiträge zur Kenntnis des Olivenöles, der Oelsäure und der Isoölsäure. 1928

11) Ν. Μπομπής. Μελέτη περι κερκυραϊκού έλαιοκάρπου και έλαίου. 1933.

12) Π. Χρηστόπουλος και Α. Κώνστας. Μελέτη επί της ύδρογονώσεως του έλαιολάδου 1934. Άνακοίνωσις εις την Άκαδημία.

13) Σ. Καλογερέας. Η σύνθεσις τών ελληνικών έλαιών και πυρηνελαίων. Oli minerali, grassi e sapone 1940. σελ. 113.

14) Α. Παλενί. Επί της συντηρήσεως τών έλαιοπυρήνων. Chimica e Industria. 1945. σελ. 39-44.

15) G. Loew. Επί της συντηρήσεως τών έλαιοπυρήνων. Oli minerali, grassi e sapone. 1950. Νο 12. σ. 125-6.

Εις τά άναφερόμενα συγγράμματα θά εύρισκε και πλουσίαν άλλην βιβλιογραφίαν. Θά εύρισκεν έπίσης ότι τό πυρηνέλαιον δέν λέγεται Olive Kernel Oil. Kernel λέγονται τά κουκούτσια αλλά οι έλαιοπυρήνες είναι, όπως και ό ίδιος γράφει, τά ύπολείμματα της πίεσεως του έλαιοκάρπου και ονομάζονται Olive press-cake, τό δε έξ αϋτών έλαιον Olive press Cake Oil ή Olive Oil Foots ή συνθεότερον Sulfur Olive Oil.

Αϋτά δια τό τυπικόν μέρος της έργασίας. Άς έλθωμεν τώρα εις την ουσίαν. Εις τά περι έξευγενισμού του πυρηνελαίου γράφει ότι δια λόγους οικονομικούς είναι προτιμωτέρα ή άνασύνθεσις τών άπεσταγμένων λιπαρών οξέων, ένῶ άκριβώς τό αντίθετον συμβαίνει, δηλαδή είναι προτιμωτέρα ή άπ' εύθείας άνασύνθεσις τών μεγάλης οξύτητος πυρηνελαίων διότι δια τό τρόπον τούτου καθίσταται περιττή ή δαπανηροτάτη έγκατάστασις όποστάξεως τών λιπαρών οξέων, ή δε άνασύνθεσις έκτελείται εις θερμοκρασίαν κατά 100° κατωτέραν της άποστάξεως. Επί τών καταλυτών ύπάρχουν πολυ νεώτερα από του 1921 μέχρι του 1952, τά όποια θά εύρισκεν εις την άνωτέρω βιβλιογραφίαν. Εις τό πυρηνέλαιον περιέχεται πιθανώτατα τό λιγνοκηρικόν οξύ (κεκορισμένον με 22 άτομα άνθρακος) όπως άναφέρεται εις την μνημονευθείσαν έργασίαν του Ι. Μητσοτάκη.

Εις τό πειραματικόν μέρος έχει έκτελέσει άπειρίαν άσκόπων προσδιορισμών χωρίς νά προαγάγη κατά τίποτε τας γνώσεις μας επί τών αλλοιώσεων του πυρηνελαίου εις τούς έλαιοπυρήνας. Αί συνθήκαι που έχρησιμοποίησε δια την διατήρησιν τών δειγμάτων του δέν έχουν καμμίαν σχέση με την έφαρμογήν, διότι κανέν έργοστάσιον δέν διατηρεί τούς έλαιοπυρήνας

εις χαρτοσακκούλαν ή εις άλλην κλπ. Δεν αναφέρει τὰ αποτελέσματα προσδιορισμών οξειδωμένων οξέων, αλλά απλώς ότι δεν κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός τούτων. Έν τούτοις όλοι οι έρευνησαντες τὸ ίδιον θέμα τὰ άνευδρον ήμπορώ δὲ νὰ τὸν βεβαιώσω ότι εις έλαιον από πυρήνας διατηρηθέντας εις σωρούς και έκχυλισθέν βιομηχανικῶς διὰ βενζίνης έχω εύρει μέχρι 9.8%." Αλλωστε όλοι οι συνάδελφοι γνωρίζουν ότι ή έκτίμησις τῆς απόδοσεως ένδς πυρηνελαίου εις σάκωνα γίνεται διὰ προσδιορισμοῦ τῶν λιπαρῶν οξέων τῶν διαλυτῶν εις πετρελαϊκόν αϊθέρα. "Όσον άφορᾷ εις τὸν άερισμὸν τῶν έλαιοπυρήνων, δύναμαι έπισης νὰ τὸν βεβαιώσω ότι αί μεγαλύτεροι οξειδωσεις και αὐταναφλέξεις γίνονται εις τὰ σημεῖα τῶν σωρῶν όπου λαμβάνει χώραν άερισμός, ένῶ αντίθετως ὁ καλύτερος τρόπος συντηρήσεως είναι ὁ άποκλεισμός τοῦ άερισμοῦ διὰ καλοῦ πατήματος με κύλινδρον.

"Ένα βασικόν σφάλμα εις τὸ όποῖον έχει ύποπέσει ὁ κ. Ν. είναι ότι πρὸ έκάστης έκχυλίσεως έξετέλει ξήρανσιν τῶν έλαιοπυρήνων εις πυριατήριον. Εἰς τὴν άναφερθεῖσαν έργασίαν μου περιλαμβάνω 5 παραδείγματα αὐξήσεως τῆς οξυτῆτος κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς βιομηχανικῆς ξηράσεως, ή όποία έκτελεῖται εις 4) — 50° και διαρκεῖ μόνον 15 — 20', εις τὰ όποια παρατηρήθη αὐξήσις οξυτῆτος εἰς 2 — 10%. Τετράωρος παραμονή εις 105° δύναται νὰ προκαλέσῃ πολὺ μεγαλειτέρας αλλοιώσεις από όσας προκαλεῖ μακροχρόνιος παραμονή εις τὴν συνήθη θερμοκρασίαν. Εἰς τὸ ίδιον σφάλμα έχω ύποπέσει και έγώ.

Εἰς τὴν εισαγωγὴν τῆς διατριβῆς του γράφει ὁ κ. Ν. ότι πρώτον θέμα τῆς μελέτης του είναι ή έρευνησις τῆς χημικῆς συστάσεως τοῦ πυρηνελαίου έν συγκρίσει πρὸς τὸ παραγόμενον εκ τῶν ίδιῶν έλαιῶν έλαιόλαδον κλπ. Πρὸς πραγματοποίησιν όμως τοῦ σκοποῦ τούτου εκτελεῖ δύο μόνον ξετεάσεις δειγμάτων και περιορίζεται νὰ άποδείξῃ εκείνου πού γνωρίζουν όλοι, ότι τὸ πυρηνέλαιον έχει μεγαλειτέραν οξυτῆτα και ταγγισμὸν από τὸ έλαιόλαδον, ένῶ θὰ εἶχε τόσας άλλας ιδιότητες νὰ μελετήσῃ.

"Αναφερόμενος τέλος εις τὴν επίδρασιν τοῦ λιπολυτικοῦ φυράματος έχω νὰ παρατηρήσω τὰ εξής. Έν πρώτοις δὲν έχομεν μόνον τὸ φύραμα τὸ προϋπάρχον εις τὸν έλαιόκαρπον, αλλά και όλα τὰ παραγόμενα από τοὺς ποικιλωτάτους μικροοργανισμοὺς πού άναπτύσσονται επί τῶν έλαιοπυρήνων. Αἱ συνθήκαι πού έδημιούργησεν ὁ κ. Ν. διὰ τῆς πλήρους διαβροχῆς με διαλύματα γλυκερίνης διαφέρουν τελείως από τὰς συνθήκαι συνθήκαι διατηρήσεως τῶν έλαιοπυρήνων. Τὸ έλαιον εύρίσκειται ένδρις τῶν έλαιοπυρήνων εις λεπτότητα σταγονίδια εις τοὺς μεσοκυτταρίους χώρους, δὲν είναι συνεπῶς εις ὁμογενές περιβάλλον, αἱ συνθήκαι από κόκκου εις κόκκον, άκόμη και εις ένα και τὸν αὐτὸν κόκκον, είναι διάφοροι, με τὴν πάροδον τοῦ χρόνου, με τὴν σῆψιν τὰ κύτταρα καταστρέφονται και τὰ σταγονίδια μεταναστεύουν, μεταβάλλουν δὲ και τὸ άμεσον περιβάλλον εκάστου τούτων, ένῶ ή άνάλυσις μᾶς διδῃ στατιστικὰ άποτελέσματα. Πιθανόν αἱ μεταβολαί αὐταί τοῦ περιβάλλοντος νὰ είναι ή αἰτία ή προκαλοῦσα άλλοτε υδρόλυσιν και άλλοτε έστεροποίησιν. Η άνασύνθεσις τέλος τῶν γλυκεριδίων, τὴν όποίαν και έγώ εἶχον έπιτύχει και διὰ προσθήκης γλυκερίνης, δυνατόν νὰ γίνῃ και άνευ καταλύτου εκ μόνου τοῦ λεπτοτάτου καταμερισμοῦ. Έπιθυμῶ πάντως νὰ παρατηρήσω ότι εις τὸ δείγμα III. 2 τοῦ κ. Ν., τὸ διατηρηθέν εις γλυκερίνην 25%, παρατηρεῖται ελάττωσις τῆς οξυτῆτος από 210 εις 125, δηλαδή άνασύνθεσις, χωρίς νὰ δίδεται καμμία εξήγησις. Έάν εξ άλλου ὁ κ. Ν. έγνώριζεν εξ άρχῆς τὴν άνακοίνωσιν μου τοῦ 1938 και εἶχεν ὅλας τὰς σοβαράς αντιρρήσεις πού εκφράζει εις τὴν πρὸς τὰ Χημικὰ Χρονικά από 22. 12 έπιστολήν του, δὲν εἶχε παρά νὰ επαναλάβῃ τὰ πειράματά μου και όχι νὰ άμφισβητῇ σήμερον με διάφορους ύποθέσεις.

Φθάνων εις τὸ συμπέρασμα του ὁ κ. Ν. αναφέρει:

1) Έπεβεβαιώθη ή ύπαρξις φυράματος λιπολυτικοῦ. Γνωστόν.

2) Η έπιβλαβῆς δράσις τοῦ φυράματος παρουσιάζει ύγρασίας κλπ. Γνωστόν.

3) Τὸ φύραμα κέκτηται και άμφίδρομον δράσιν κλπ. Γνωστόν δι' ὅλους τοὺς καταλύτας. Παραμένει μόνον ὡς πιθανόν νέον ή πυκνότης 50% τῆς γλυκερίνης, τὸ όποῖον δὲν είναι ὀρθόν νὰ εξαχθῇ από δύο μόνον παραδείγματα, εκ τῶν όποίων τὸ έν (III. 2) παρουσιάζει καταφανῆ διαφωνίαν.

4) Η διατήρησις τῶν έλαιοπυρήνων μετὰ ξήρανσιν δὲν άναστέλλει μόνον τὴν υδρόλυσιν αλλά και προκαλεῖ άνασύνθεσιν κλπ. Γνωστόν.

5) Η διατήρησις τῶν έλαιοπυρήνων έντός υδατικῶν διαλυμάτων γλυκερίνης κλπ. πρέπει νὰ δεχθῶμεν ότι έλαιον 205 βαθμῶν οξυτῆτος και γλυκερίνης 50% εύρίσκονται εις κινητικὴν ίσορροπίαν. Αμφίβολον μετὰ τὴν παρατήρησιν επί τοῦ συμπέρασματος 3. "Όσον εις τὸν καθορισμὸν τοῦ πότε θὰ σταματήσῃ ή υδρόλυσις εις τοὺς φυσικοὺς έλαιοπυρήνας, δὲν δύναμεθα νὰ συμπεράνωμεν τίποτε από όσα γράφει διότι, ὡς και άνωτέρω ανέφερα, τὰ σταγονίδια τοῦ έλαίου εις τοὺς έλαιοπυρήνας δὲν άνευρίσκονται εις ὁμογενές περιβάλλον.

Τὸ τελικόν συμπέρασμα τοῦ κ. Ν., ότι είναι δυνατὴ ή διατήρησις έλαιοπυρήνων έν ξηρᾷ καταστάσει, είναι επίσης γνωστότατον εις ὅλους τοὺς πυρηνελαουργοὺς αλλά δύσκολον νὰ πραγματοποιηθῇ, γνωρίζω όμως εις τὴν Ἰταλίαν έργοστάσια από τὸ 1935, διαθέτοντα μεγάλα ξηραντήρια, τὰ όποια ξηραίνουσι άμέσως τοὺς παραλαμβανόμενους έλαιοπυρήνας και τοὺς άποθηκεύουν εις σιλὸ διὰ νὰ τοὺς κατεργασθοῦν άργότερον.

Τὸ ίδικόν μου συμπέρασμα είναι: ὁ κ. Ν. δὲν έπρόσεξεν έπαρκῶς ότι μία διατριβὴ επί ύψηγεοῖα είναι πολὺ σοβαρὰ ύπόθεσις, ότι δὲν γίνεται χωρίς έξάντησιν τῆς προϋπαρχούσης βιβλιογραφίας πάσης προελεύσεως και ότι πρέπει νὰ εἰσφέρῃ κάτι σοβαρόν νέον εις τὰς προϋπαρχούσας γνώσεις, διότι άλλως άποτελεῖ έλλειψιν σεβασμοῦ πρὸς εκείνους πού θὰ τὴν κρίνουν.

Μὲ τὴν παράκλησιν ὅπως δημοσιευθῇ ή παροῦσα μου και λυπούμενος διότι διὰ πρώτην φοράν άπασχολῶ τὰς στήλας τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν» δι' άρνητικόν σκοπόν,

Διατελῶ μετὰ πάσης τιμῆς
Α. ΚΩΝΣΤΑΣ

Έν Ἀθήναις τῇ 26ῃ Μαρτίου 1952

Πρὸς τὴν Δ. Ε. τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν»
Κύριε Πρόεδρε,

Έπιθυμῶ και πάλιν θερμῶς νὰ ευχαριστήσω ὑμᾶς, διότι έτέθη ὑπ' ὄψιν μου πρὸς άπάντησιν ή από 20. 2. 1952 έπιστολὴ τοῦ συναδέλφου κ. Α. Κώνστα. Τὸ περιεχόμενον όμως τῆς έπιστολῆς ταύτης με ὑποχρεοῖ εις διεξοδικὴν άπάντησιν και άπασχόλησιν τῆς ὀμοιομῆς τῶν κ. κ. Συναδέλφων και τοῦ χώρου τοῦ περιοδικοῦ μας.

Κατ' άρχὴν πρέπει απολύτως νὰ συμφωνήσω με τὸν κ. Συναδέλφον, ότι ή διόρθωσις σφαλμάτων εις έργασίας παλαιότερων έρευνητῶν ή ή άνασκευὴ μη εύσταθουσῶν αντιλήψεων άποτελεῖ έπιστημονικὴν πρόδον και πρέπει νὰ προκαλῇ τὴν ευχαρίστησιν αὐτῶν. Ατυχῶς όμως τοῦτο φαίνεται ότι ίσχύει εις άλλας χώρας μόνον, διότι έν Ἑλλάδι τὸ ζήτημα θεωρεῖται προσωπικόν και καταλήγει εις έπιθέσεις και άγῶνας. Ανεξαρτήτως όμως τῶν άνωτέρω, εις τὴν προκειμένην ειδικώτερον περίπτωσιν, ή κριτικὴ τῆς έργασίας «Αλλοιώσεις τοῦ πυρηνελαίου ένδρις τῶν έλαιοπυρήνων» τοῦ κ. Συναδέλφου δὲν οφείλεται εις τὴν μεταβολὴν τῶν παραδεγεγμένων έπιστημονικῶν αντιλήψεων ή εις τὴν εισαγωγὴν νέων μεθόδων ή μέσων έρεύνης, εφ' ὅσον κατὰ τὴν έποχὴν τῆς δημοσιεύσεως τῆς έργασίας ταύτης (1938) τόσον τὸ β' θερμοδυναμικόν άξίωμα και ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν ὅσον και ή κινητικὴ τῶν χημικῶν αντιδράσεων άπετέλουν, ὡς και σήμερον, τὸ θεμέλιον τῶν φυσικῶν έπιστημῶν. Όσον άφορᾷ δὲ εις τὸν τρόπον άποστειρώσεως και έμβολιασμοῦ άποστειρωθέντος ὕλικου, τοῦτο ἦτο γνωστόν και έν έφαρμογῇ από τῆς έποχῆς τοῦ Pasteur,

Με την σειράν του ό. κ. Συνάδελφος καταλογίζει εις έμέ έλλειψιν βιβλιογραφικής ένημερότητας, την όποιαν έπιχειρεί νά ύποστηρίξη παρατάσσων πρόχειρον, ως λέγει, κατάλογον 15 συγγραμμάτων και μονογραφιών τά όποια δέν αναφέρονται ύπ' έμοϋ. Έκ τού καταλόγου τούτου των συγγραμμάτων κατά τό πλείστον, τό ύπ' αριθ. 4 άποτελεί φοιτητικόν έγχειρίδιον, δύο άφορουν εις την συντήρησιν του πυρηνελαίου έν τή βιομηχανία, τά δε λοιπά εις τό έλαιόλαδον, ήτοι θέματα μη έμπύπτοντα εις τό περιεχόμενον τής εργασίας μου. Δικαιούμαι, έπομένως, νά σκεφθώ, μη τυχόν ό κ. Συνάδελφος συντάσσει τά πρωτότυπους αυτού εργασίας βάσει των διαφόρων φοιτητικών ή μη συγγραμμάτων και ούχι βάσει των έρευνητικών εργασιών του διεθνούς έπιστημονικού τύπου. Συγγράμματα άλλως τε ή γενικού ένδιαφέροντος άρθρα επί του έλαιόλαδου, του πυρηνελαίου, των έλαιών, τής βιομηχανικής έπεξεργασίας όλων των άνωτέρω ύπάρχουν άπειροπληθής εις τάς διαφόρους γλώσσας και ούχι 15 μόνον, θά ήτο δε τουλάχιστον παράλογον νά βιβλιογραφουόνται ταύτα διά νά άποδεικνύεται δήθεν ούτως ή άναγνωστική δεινότης και έμβριθεια του συγγραφέως έπιστημονικήν πειραματικήν εργασίαν.

Παρασυρόμενος έκ τής αντίληψέως του, περί έλλείψεως φιλαναγνωστικής διαθέσεως μου ύποδεικνύει έν συνεχεία, ότι τό πυρηνελαίον δέν λέγει αι άγγλιστί Olive Kernel Oil, αλλά Olive Press Cake Oil ή Olive Oil Foots ή συνηθέστερον Sulfur Olive Oil. Η ύπόδειξις έπρεπε νά άπευθυνθή εις τόν T. P. Hilditch, συγγραφέα του ύπ' αριθ. 4 έν τώ καταλόγῳ του άναφερομένου διδακτικού και εύρυτάτης διεθνούς κυκλοφορίας έγχειριδίου «The Industrial Chemistry of the Fats and Waxes», ό όποιος χρησιμοποιεί άνευ διακρίσεως και ως ταυτοσήμουσ τούς όρους Olive Kernel Oil και Sulfur Olive Oil. "Άλλως τε δίδω εις την δημοσιευθείσαν άγγλικήν περίληψιν τής εργασίας μου πλήρη έπεξήγησιν του όρου, τονίζων ότι πρόκειται περί του δι' έκχύλισεως έκ των ύπολειμμάτων έκθλίψεως των έλαιών λαμβανομένου ελαίου, ώστε νά μη δημιουργηται ζήτημα.

Άλλά έν συνεχεία ό κ. Συνάδελφος έπικρίνει τάς αντίληψεις μου επί του έξευγενισμού του πυρηνελαίου και άποδίδει και ταύτας εις έλλειψιν βιβλιογραφικής ένημερώσεως. Παραδόξως όμως ή έπικρινόμενη περικοπή τής εργασίας μου παρελήφθη κατά λέξιν έκ του κλασσικού συγγραμματος των Schödlfeld-Hefler (τόμος II, σελ. 44), ως επίσης και ό δημοσιευόμενος ύπ' έμοϋ πίναξ των άποδόσεων εις οϋδέτερον έλαιον, συγγραμματος τό όποιον, κατ' αυτόν (πίναξ έπιστολής κ. Α. Κώννια αριθ. 2) άγνωσ. "Όσον άφορᾷ εις τά ύπ' αυτού γραφόμενα περί των καταλυτών άνασυνθέσεως των γλυκεριδίων, οϋτινες άποτελούν κατά τό πλείστον βιομηχανικά μυστικά, άνέφερον εις την εργασίαν μου ένδεικτικώς έν μόνον παράδειγμα, δεδομένου άλλως τε διι τουτο έξήρηχο του θέματος αυτής.

Κατά τόν κ. Συνάδελφον, έξετέλεσα εις τό πειραματικόν μέρος «σωρείαν άσκόπων προσδιορισμών...», διότι, ως λέγει, αι ύπ' έμοϋ εφαρμοσθείσαι συνθήκαι διατηρήσεως των δειγμάτων διαφέρουν από τάς συνθήκας των εργασιαίων. Ένταύθα παρερμηνεύεται και κακοποιείται αυτό τουτο τό θέμα και τό περιεχόμενον τής εργασίας μου. Δέν πρόκειται, άσφαλώς, περί μελέτης των άλλιοώσεων των έλαιοπυρήνων έξ εύρωτομυκήτων ή έξ άλλων αιτίων και την διατήρησιν αυτών έντός των εργοστασιών. Έάν οι διευθύνοντες τάς βιομηχανικάς έγκαταστάσεις έπιτρέπουν κατά τά μέσα του 20ου αιώνος εις τούς εύρωτομυκήτας ή άλλα έξωθεν αίτια τά καταστρέφουν διά τής δράσεως αυτών τάς έντός των έλαιοπυρήνων πολυτίμους λιπαράς ύλας, τόσον τό χειρότερον δι' αυτούς και διά την έννικήν οικονομίαν τής χώρας.

Αντιθέτως όλως ή ήμετέρα έρευνα άποκλειστικόν και μοναδικόν σκοπόν ειχε νά μελετηθή τάς άλλιοώσεις, αίτινες έπέρχονται βιολογικώς έκ των κ α ν ο ν ι κ ῶ ς ε ν τ ῶ ς τ ῶ ν έ λ α ι ο π υ ρ ῆ ν ῶ ν ύ π α ρ χ ὄ ν τ ῶ ν φ υ ρ α μ ᾶ τ ῶ ν ή άλλων αίτίων,

άποκλειομένης όπωσδήποτε τής κατά την διατήρησιν έμφανίσεως νέων δράσεων, όφειλομένων εις την έπεργείαν ξένων φυραμάτων ή αιτίων. Έκ τής καθαρῶς εργαστηριακής αυτής εργασίας προκύπτουν ώρισμένα συμπεράσματα, τά όποια δύναται έν συνεχεία ή βιομηχανία νά μελετήση από άπόψεως πρακτικής εφαρμογής, χρησιμοποιούσα τάς έν αυτή ίσχυούσας συνθήκας. Η αντίληψις ότι εις τάς εργαστηριακάς έρευνας πρέπει νά τηρούνται αι βιομηχανικά συνθήκαι είναι όλως άπαραδέκτος. Εις όλας τάς προηγμένας χώρας ή βιομηχανία έπωφελείται των εργαστηριακών έρευνών και των έξ αυτών πορισμάτων και προσαρμόζεται πρὸς ταύτας. Άλλως, ό περιορισμός των εργαστηριακών έρευνών έντός του στενού πλαισίου των έν τή βιομηχανία εφαρμοζομένων μεθόδων, δύναται μὲν νά τελειοποιηθή ταύτας, άλλ' ούχι και νά δημιουργηθή νέας.

Εις την ήμετέραν εργασίαν, αι συνθήκαι διατηρήσεως των έλαιοπυρήνων δέν έξελέγησαν άσκόπως, άλλ' ειδικώς διά την διερεύνησιν των άλλιοώσεων, αίτινες έπέρχονται μετά την συντριβήν των κυττάρων, και δη άνευ τής έπενεργείας ξένων μικροοργανισμών, τυχαίας προσπιπτότων και άναπτυσσομένων άναλώσει των θρεπτικών αυτών συστατικών. Έξελέγησαν ειδικώς μέσα τά όποια άφ' ένός μὲν δέν έπιτρέπουν την άναπτυξιν ξένων μικροοργανισμών, ένῶ άφ' έτέρου δροῦν άνασταλτικώς επί ώρισμένων βιολογικών δράσεων των φυτικών κυττάρων. Έκ τής βιολογίας των φυτών γνωρίζομεν ότι ό καρπός είναι ζών οργανισμός, έχων πλήρη έλεγχον επί των έντός αυτού φυραμάτων, άτινα και χρησιμοποιεί ίνα έπιτελέση χρήσιμους εις αυτόν βιολογικάς λειτουργίας. Μετά την κατάτμησιν του καρπού έπέρχεται καταστροφή του κεντρικού συστήματος έλέγχου επί των περιεχομένων φυραμάτων και ως έκ τουτου ηύξημένη δράσις αυτών, ύπό την προπόθεσιν βεβαίως ότι ύφίστανται εύνοϊκά πρὸς τουτο συνθήκαι. Την άναστολήν τής δράσεως των έντός των κατατμηθέντων καρπών των έλαιών άρχικώς, έπαναλαμβάνω, περιεχομένων φυραμάτων, άποκλειομένης τής έμφανίσεως ξένων τοιούτων, άπεσκόπουν τά ύπ' έμοϋ καταστρωθέντα πειράματα. Τά προκύψαντα νέα συμπεράσματα και την πειραματικήν άπόδειξιν διαφόρων επί του προκειμένου ύποθέσεων άναγράφω λεπτομερώς εις την εργασίαν μου κατά τρόπον άρκούντως σαφή και καταληπτόν, ώστε νά μη ήδυνάμην νά φαντασθώ οίανδηποτε παρερμηνείαν ή μετάθεσιν του θέματος έκ τής εργαστηριακής έρεύνης εις έτέρους τομείς.

Προκειμένου περί των όξειδωμένων όξέων, ό κ. Συνάδελφος προσπαθεί νά δημιουργηση την έντύπωσιν, ότι δέν έπετεύχθη ό προσδιορισμός αυτών, παρανοών την φράσιν μου «δέν κατέστη δυνατόν νά προσδιορισθούν διά τής μεθόδου Fahrion» και άποσιωπών την άκολουθοῦσαν έν συνεχεία φράσιν «Όσον άφορᾷ την περιεκτικότητα εις όξειδωμένα όξέα, έν αντίθεσιν πρὸς παλαιότερας έρευνας, δέν άνευρέθησαν εις οϋδέν στάδιον τής έρεύνης». Δέν κατέστη άσφαλός δυνατόν νά προσδιορισθούν, διότι οϋτε ύπήρχον εις τό έκ προσφάτων έλαιοπυρήνων διά πετρελαϊκού αιθέρος εκχύλισμα οϋτε έσχηματίσθησαν κατά την διάρκειαν των πειραμάτων. Δέν ειμαι δε ό πρώτος διαπιστώσας την έλλειψιν όξειδωμένων όξέων εις πρόσφατον και έκ προσφάτων έλαιοπυρήνων λαμβανόμενον έλαιον, άλλ' ό καθηγητής κ. Ι. Ζαγανιάρης (Πρακτ. Ακαδημίας 1933, σελ 391), και δη ό τελευταίος εις διά διθειάνθρακος ληφθέν εκχύλισμα. Έάν δέν ύπάρχουν εις τό διά διθειάνθρακος εκχύλισμα, πολύ όλιγώτερον ύπάρχουν εις τό ήμετέρον διά πετρελαϊκού αιθέρος. Ό κ. Συνάδελφος παρέχει, περαιτέρω, την διαβεβαίωσιν, ότι ό ίδιος προσωπικώς άνεύρεν εις έλαιον εκχυλισθέν βιομηχανικώς διά βενζίνης έκ σωρού βιομηχανικώς διατηρηθέντων πυρήνων περιεκτικότητα 9,8% εις όξειδωμένα όξέα. Η διαβεβαίωσις αυτή άποβαίνει όλως περιττή, διότι οϋδεις ήμφεσβήτησε την ύπαρξιν όξειδωμένων όξέων εις τό έκ των βιομηχανικώς υπό τάς γνωστές συνθήκας διατηρουμένων έλαιοπυρήνων λαμβανόμενον δι' εκχύλισεως διά βενζίνης πυρηνελαίου. Έκει

ρησιν
έπεν-
θαρως
σμένα
ή βιο-
έφαρ-
συν-
έρεύ-
αι ει-
ών έ-
αυμό-
έργα-
ών έν
ι μέν
ιουρ-

τηρή-
άλλ'
τινες
αί δη
αίως
των
δικως
ανά-
ροδν
των
γνω-
έχων
ίτινα
ύτόν
του
σγή-
/ και
ρού-
ούτο
των
ανά-
της
έμου
μπε-
/ έπί
εις
και
λαν-
της

δ κ.
πω-
ρα-
σο-
ών
ορά
έσει
ού-
δυ-
τό
ρος
εαν
σας
και
ιον,
ίας
ρα-
διά
ουν
νά-
τι δ
βιο-
τη-
δω-
πε-
δω-
ω-
βα-
κεί

ύπάρχουν άσφαλώς έκτός των όξειδωμένων όξέων, ά-
διαλύτων ώς γνωστόν εις τόν πετρελαϊκόν αϊθέρα, και
γλυκερίδια ή και άνυδρίται των αυτών όξέων, άτινα
ποραλαμβάνονται ύπ' αυτού ή της βενζίνης. Ταύτα
δμως δέν ύπάρχουν εις τά πρόσφατα πυρηνελαια. Έάν
ύπήρχον, θά έδίδετο και εις τό Γεν. Χημείον του Κρά-
τους ή δυνατότης έλέγχου της προσμίξεως εις τό έλαιό-
λαδον προσφάτου και έξευγενισμένου διά βενζίνης πυ-
ρηνελαιου, δεδομένου ότι ή πρόσμιξις αύτη άπαγο-
ρεύεται υπό του Νόμου.

Έσφαλμένως, έν συνεχεία, χειρίζεται ό κ. Συνάδελ-
φος τό φαινόμενον της αυταναφλέξεως των έλαιουπυ-
ρήνων. Διά τήν αυταναφλέξειν, ώς γνωστόν, άπαιτεί-
ται, έκτός του όξυγονου, ύπαρξις ώρισμένης ύγρασίας
και, κυρίως, άδυναμία άπαγωγής της θερμότητος όξει-
δώσεως, με άποτέλεσμα τήν τοπικήν αύξησιν της θερ-
μοκρασίας. Ό άερισμός, συνεπώς, είναι τρόπος φύ-
ξεως πρός άποφυγήν άνυψώσεως της θερμοκρασίας
και ούχι προσαγωγή όξυγονου, του όποιου ή άναγκαί-
ουσα διά τας όξειδώσεις ποσότης μοιραίως θά ύπάρχη
πάντοτε, έστω και μετά τήν διά κυλίνδρου συμπύεσιν
των έλαιουπυρήνων, τήν όποιαν έκθύμως συνιστά ό κ.
Συνάδελφος. Έάν, παρ' έλπίδα, έξακολουθει νά δυ-
σπιστή πρός τά άνωτέρω, δύναται νά μελετήση δλην
τήν έπί του προκειμένου έξονυχιστικήν έρευναν έπί
του βαμβακοσπόρου μετά των σχετικων καμπυλων,
περιλαμβανομένην κατά λιαν εύληπτον τρόπον εις τό
βιβλίον του Bailey, τό όποιον παρεπιπτόντως άνα-
φέρει ότι μου συνιστά πρός μελέτην και κατατοπισμόν,
Cottonseed and Cottonseed Products, 1948, σελ. 176.

Ό κ. Συνάδελφος θεωρεί ώς βασικόν σφάλμα τήν
ξήρανσιν των έλαιουπυρήνων εις 105° έν πυριατηρώ,
διότι κατ' αυτήν θά πρέπει νά άνσμένεται μεγάλη αύ-
ξησις της όξυότητος του ένεχομένου έλαιου. Τοϋτο
συνάγεται έκ της παρατηρήσεώς του, καθ' ήν ή όξύ-
της έλαιου ηύξησε κατά 2—10 % κατά τήν διάρκειαν
βιομηχανικής ξηράσεως έλαιουπυρήνων εις 40—50° έπί
15—20 λεπτά. Παραβλέπει όμως ό κ. Συνάδελφος, ότι
εις τήν θερμοκρασίαν περίπου ταύτην εύρίσκειται τό
optimum της δράσεως των υδρολυτικων φυραμάτων,
ένώ εις ύψηλοτέραν θερμοκρασίαν ή δράσις αυτών
άσφαλώς άναστέλλεται. "Αλλως τε ό Ίδιος Ισχυρίσθη
έν τή έργασία του, ότι διά θερμάνσεως εις 105° ένέ-
κρωσε τό λιπολυτικόν φύραμα, και μάλιστα πρός τήν
κατεύθυνσιν της υδρολύσεως μόνον. Πώς συμβιβάζ-
ονται πάντα ταύτα, ώστε νά άποφαίνεται άνενδοιά-
στως ότι διεπράχθησαν ύπ' έμου βασικά σφάλματα,
έστω και εάν όμολογή ότι και αυτός υπέπεσεν εις
ταύτα; Δέν λαμβάνει τουλάχιστον διά τήν σοβαρό-
τητα της έπικρίσεώς του ύπ' όψιν ότι, έφ' όσον ύπ'
έμου έτηρήθη σταθερός ό χρόνος της ξηράσεως, τυ-
χόν ύπαρξις μικρού σφάλματος δέν έπηρεάζει τά συμ-
περάσματα, τά όποια έξάγονται έκ της σχετικής και
ούχι άπολύτου αύξήσεως της όξυότητος; Παραβλέπει
ότι κατ' αυτόν τόν τρόπον προσδιορίζεται έπισήμως
ή όξυότης του εις τους έλαιοσπόρους περιεχομένου
έλαιου; "Αλλά πρό της έφαρμογής αυτής, ή μέθοδος
αύτη ήλέγχθη ύπ' έμου πειραματικώς κατά τόν άκό-
λουθον τρόπον: Δείγμα προσφάτων έλαιουπυρήνων
μετά της ύγρασίας αυτών άνεμίχθη μετ' άνύδρουθει-
κου νατρίου και ύπεβλήθη ώς έχει εις έκχύλισιν δι'
άκετόνης, διαλύτου μιγνυομένου μετά του ύδατος και
μη άπαιτούντος προηγούμενην ξήρανσιν της έκχυλι-
ζομένης ύλης. "Ετερον δείγμα ύπεβλήθη εις παρομοίαν
έκχύλισιν μετά τετράωρον ξήρανσιν αυτού εις 105°
κατά τά έν τή μελέτη μου περιγραφόμενα. Η όξυτης
του κατά τους δύο ως άνω τρόπους ληφθέντος έλαιου
δέν έπαρουσίασε διαφοράν μεγαλυτέραν του συνή-
θους σφάλματος της μετρήσεως ήτοι του 0,25 %.

Τό μάλλον ένδιαφέρον και άξιοσημείωτον τμήμα
της έπιστολής του κ. Συνάδελφου περιλαμβάνει τήν
όξείπαινον καθ' όλα προσπάθειαν άποδείξεως, ότι διά
της έργασίας του δέν κλονίζεται τό β' θερμοδυναμι-
κόν άξίωμα και δέν ανατρέπονται οι θεμελιώδεις νό-
μοι των φυσικων έπιστημών. Ούτως,

α) Ίσχυρίζεται ότι έκτός του φυράματος του έλαιο-

κάρπου συνυπάρχουν και τά φυράματα των έπί των
έλαιουπυρήνων άναπτυσσομένων μικροοργανισμών.
"Αγνοεί, άρα γε, ότι ή συνύπαρξις περισσοτέρων του
ένός καταλυτών δέν δύναται νά μεταβάλη τήν θέσιν
της χημικής Ισορροπίας δεδομένης τινός αντιδράσεως
έκ του σημείου εις τό όποιον θα φθάση και διά της
έπενεργείας του ένός μόνου καταλύτου;

β) Ίσχυρίζεται ότι αι έπικρατούσαι εις τους έλαιο-
πυρήνας συνθήκαι είναι διάφοροι από κόκκου εις κόκ-
κον, ότι και τών σήψιν τά σταγονίδια μεταναστεύ-
ουν, ότι ή άνάλυσις παρέχει στατιστικά άποτελέσματα,
ότι τό περιβάλλον δέν είναι όμογενές. Ζητεί έπικου-
ρίαν έκ τυπογραφικού σφάλματος της μελέτης μου
(πειραμα III, παρουσία γλυκερίνης 25 %) ένθα έκτυ-
πούται 125 αντί του όρθου 225, διά νά ένισχύση τήν
άποψιν ότι και έγώ έπέτυχον άνασύνθεσιν εις τό ση-
μείον αυτό, ένώ άνασύνθεσις δέν παρατηρήθη ούτε
παρασία γλυκερίνης 50 %. "Αλλως τε παρομοία πε-
ρίπτωση δέν θά άφιετο ύπ' έμου άσχολιάστος.

Ούτως ή άλλως, άνεξαρτήτως περιβάλλοντος, ή
άντιδρασις έπιτελείται μεταξυ ύδατος και έλαιου και
διά νά άναστροφή άπαιτείται νά μεταβληθούν αι άν-
τιδρώσαι (και ούχι αι μη αντιδρώσαι) μάξι και, συγ-
κεκριμένως, τό υπό μορφήν ύγρασίας περιεχόμενον
ύδωρ πρέπει νά έλαττωθή εις ποσοστόν μικρότερον
του 1 %. Διά νά επέλθη συνεπώς άναστροφή πρέπει
τό μεγαλυτέρον μέρος των σταγονιδίων του έλαιου
νά εύρίσκειται έντός πυρήνων τελείως σχεδόν ξηρών
(στατιστική εικων) και τό μικρότερον μέρος έντός πυ-
ρήνων τελείως υγρών. "Επεκράτους, άρα γε, εις τά πει-
ράματα του κ. Συνάδελφου παρόμοια συνθήκαι, ύ-
πήρχον δηλ. έν άνάμιξει εις τόν αυτόν χώρον και έπί
μακρόν χρονικόν διάστημα έλαιουπυρήνης άνυδρου και
έλαιουπυρήνης υγροί, χωρίς νά έξισούται λόγω της με-
γάλης διαφοράς τάσεως ύδρατμών, ή ύγρασία εις τόν
όλον σωρόν;

γ) Ίσχυρίζεται ότι ή άμφίδρομος αντίδρασις: έλαιον
+ ύδωρ \rightleftharpoons λιπαρά όξέα + γλυκερίνη δύναται νά
λάβη χώρον και άνευ της παρουσίας του καταλύτου
λόγω του λεπτού κάταμερισμού του έλαιου εις στα-
γονίδια. "Αλλά και εάν άκόμη συνέβαινε τοϋτο, συμ-
φωνεί προς τας θεμελιώδεις άρχάς της θερμοδυναμι-
κής θά έπραγματοποιήτο και πρός τας δύο κατευθύν-
σεις της άμφιδρόμου ταύτης αντιδράσεως με πεπερα-
σμένην ταχύτητα, άνευ μετατοπίσεως της θέσεως της
θερμοδυναμικής Ισορροπίας. "Ασφαλώς όμως ή αντίδρα-
σις αύτη δέν διενεργείται άπουσία καταλύτου και Ι-
δοϋ έν πειστικόν παράδειγμα: Τό συμπετυκνωμένο
γάλα, ένέχον ύγρασίαν 70% περίπου και λιποσφαίρια
κατά πολυ μικρότερα των σταγονιδίων του έλαιου,
διατηρείται έπί 3η άνευ υδρολύσεως του λίπους αυ-
τού πρός έλεύθερα όξέα, ως θά ώφειλεν, εάν ή αντί-
δρασις έλάμβανε χώρον μετά πεπερασμένης ταχύτητος.
"Αλλά και τό Ίδιον γάλα, κατεργαζόμενον μετ' άμμω-
νίας θά τόν προσδιορισμόν του λίπους κατά Gottlieb-
Röse θα έδιδε μικρότερα του πραγματικού άποτελέ-
σματα, εάν ύπήρχον εις σημαντικήν ποσότητα έλεύ-
θερα λιπαρά όξέα.

δ) Ίσχυρίζεται ότι, έπειδή τό περιβάλλον έντός των
έλαιουπυρήνων δέν είναι όμογενές, δέν είναι δυνατή ή
ύπαρξις Ισορροπίας. Λίαν πρωτότυπος έκδοχή, άμφι-
σβητούσα τήν ύπαρξιν Ισορροπίας εις τας έτερογενείς
άντιδράσεις. "Οχι μόνον ύπάρχει Ισορροπία, αλλά διε-
ρευνηθείσα αύτη έπιστημονικώς υπό του Altschul (*Plant
Physiol.* 19, 310 (1944)), διά τήν άνάλογον περιπτώσιν
του βαμβακοσπόρου, ύπακούει εις τήν διαφορικήν
έξίσωσιν:

$$\frac{dF}{dT} = k \cdot F (100 - F)$$

ένθα F ή περιεκτικότης εις έλεύθερα λιπαρά όξέα,
100—F τό άπομένον μη υδρολυθέν έλαιον, T ό χρόνος
άποθηκέσεως και k ή χαρακτηριστική της υδρολύσεως
σταθερά, έχουσα διαστάσεις ταχύτητος αντιδράσεως.

Έκ των άνωτέρω σαφώς καταφαίνεται ότι ύπάρ-
χει χημική Ισορροπία όχι μόνον εις τας έτερογενείς

γενικώς αντιδράσεις, αλλά και έντος των φυτικών Ιστών άκόμενη. Τόσον άναμφισβήτητον άποβαίνει τό γεγονός τοϋτο, ώστε και ή ταχύτης της αντιδράσεως δύναται, βάσει τοϋ άνωτέρου τύπου, νά ύπολογισθῆ έκ τών προτέρων.

Ως κατακλείδα της έπικρίσεως του ό κ. Συνάδελφος άμφισβητεί, άνευ πειραμάτων ή έπιστημονικής βασάνου, ό, τι νέον ύπάρχει εις την ήμετέραν έργασίαν και, έπιχαίρων διά τό εύκολον κατόρθωμά του, προσπαθεί νά δημιουργήσῃ έντυπώσεις παραθέτων την λέξιν «γνωστόν». Γνωστό εις έμέ, άσφαλώς, είναι πάντα τά ύπό τοϋ κ. Συνάδελφου σημειούμενα, αλλά, δυστυχώς δι' αυτόν, άποδεικνύεται έκ τών άνωτέρω ότι πολλά τοϋ ήσαν άγνωστα κατά τόν χρόνον της άνακοινώσεως της έργασίας του «Άλλοιώσεις τοϋ πυρηνελαίου έντος τών έλαιοπυρήνων» εις τό Α' Πανελληνιον Χημικόν Συνέδριον.

Εύχαριστών διά την φιλοξενίαν

Διατελῶ μετά πάσης τιμῆς

N. NINNHΣ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΖΕΡΒΟΣ

(1878-1952)

Διά τοϋ θανάτου τοϋ σοφοϋ άκαδημαϊκοϋ και καθηγητοϋ τοϋ Πανεπιστημίου Παναγιώτου Ζερβοϋ δυσαναπλήρωτον δημιουργείται κενόν εις την πνευματικήν ήγεσίαν της Χώρας ήμῶν.

Ο χημικός κόσμος της Ελλάδος έχει ιδιαίτερος λόγους νά θρηνηϊ τόν θάνατον τοϋ διακεκριμένου άκαδημαϊκοϋ διδασκάλου, ό όποιος διά της επαγωγικής του διδασκαλίας καθώδηγησε τό μεγαλύτερον μέρος τών νεωτέρων χημικῶν και διά της άπαραμίλλου προσωπικότητός του ένέπνευσεν εις αυτόους την άγάπην πρὸς τά άνώτερα πνευματικά ιδεώδη.

Γόνος πατριαρχικής οικογενείας της Κεφαλληνίας, έγκατεστημένος εις την νήσον από τοϋ 1501, περιλαμβανούσης μεταξύ τών μελῶν της τόν έκ τών πρωταγωνιστῶν της άπελευθερώσεως της Έπτανήσου Ήλιαν Ζερβόν, ό Παναγιώτης Ζερβός έγεννήθη τῷ 1878 εις τό χωρίον Ζερβῶτα Σάμης.

Άριστεύσας κατά τās πτυχιακάς του έξετάσεις έν τῷ Μαθηματικῷ τμήματι τοϋ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν τῷ 1899, έδημοσίευσεν ήδη τῷ 1901 δύο άλγεβρικές έργασίας εις διεθνές μαθηματικόν περιοδικόν και άνηγορεύθη κατά τό αυτό έτος διδάκτωρ βάσει έργασίας του έπί τών σειρῶν και τοϋ θεωρήματος τοϋ Καρτεσίου.

Μεταβάς δι' άνωτέρας σπουδῆς, εις Παρισίους τῷ 1903, παρακολουθεϊ τās παραδόσεις τών σπουδαιότερων μαθηματικῶν της έποχής εκείνης, τών Poincaré, Darboux, Painlevé, Picard, Goursat, Hadamard, και προβαίνει, τῷ 1904, εις έξ άνακοινώσεις εις τήν Ἀκαδημίαν τών Παρισίων έπί θεμάτων της Ἀλγέβρας και της Θεωρίας τών Συναρτήσεων, έπιτυχῶν γενίκευσιν τοϋ θεμελιώδους τύπου τοϋ Cauchy. Τόν Ἀπρίλιον τοϋ 1905, ό Ζερβός εύρίσκει και περιγράφει περιπτώσεις ένθα ή μέθοδος τοϋ Mouge, διατυπωθεϊσα τῷ 1794 πρὸς όλοκλήρωσιν ώρισμένης κατηγορίας έξισώσεων με μερικές παραγώγους, δέν ισχύει και προβαίνει εις σχετικήν άνακοίνωσιν εις τήν Ἀκαδημίαν τών Παρισίων διά τοϋ Goursat και έν συνεχείᾳ, μετά την επανεξέτασιν τοϋ όλου θέματος ύπό αϋτοϋ τούτου τοϋ Goursat, τοϋ Cartan, τοϋ Botasso κ. ά., επανέρχεται ό Ζερβός εις τήν Ἀκαδημίαν διά τοϋ Painlevé και διατυπώνει την πρότασιν ότι «είναι αδύνατος ή εφαρμογή της μεθόδου τοϋ Mouge εις τās έξισώσεις 3ης τάξεως». Έκτοτε όλοι σχεδόν αϊ έπιστημονικαί έργασίαι τοϋ Ζερβοϋ είναι αφιερωμένα εις θέματα τών έξισώσεων με μερικές παραγώγους, κυρίως δέ εις τά προβλήματα τών Mouge και Pfaff. Τῷ 1913 έγενίκευσεν άποτελέσματα τοϋ Hilbert, βραδύτερον δέ, τῷ 1932, ανατίθεται εις αϋτόν ύπό τοϋ Memorial des Sciences Mathematiques, έκδιδομένου ύπό την αιγίδα της Ἀκαδημίας τών Παρισίων, ή συγγραφή τοϋ IV τεύχους «Le probleme de Mouge». Από τοϋ 1935 ήσχολήθη ό Ζερβός

με έτι γενικώτερα θέματα τών έξισώσεων με μερικές παραγώγους, προέτεινε δέ εις τό έν Βουκουρεστίῳ συνελθόν τῷ 1938 Διαβαλκανικόν Μαθηματικόν Συνέδριον την εισαγωγήν της έννοίας της «συμβολικής όλοκληρώσεως». Την ιδέαν του ταύτην και εφαρμογὰς αϋτης ανέπτυξεν εις τήν Ἀκαδημίαν Ἀθηνῶν τῷ 1940.

Έξελέγη τό πρώτον ύφηγητής τοϋ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν τῷ 1906, διδάσκων κεφάλαια έκ της Ἀναλύσεως, της Γεωμετρίας και της Δυναμικής, διδάσκων συγχρόνως μαθηματικά εις τήν Μέσην έκπαίδεισιν και Φυσικήν εις τήν Σχολήν τών Δοκίμων. Τῷ 1917 έξελέγη τακτικός καθηγητής τοϋ άπειροστικοϋ λογισμοϋ και διάδοχος τοϋ Ἰωάννου Χατζηδάκη εις τό Πανεπιστήμιον Ἀθηνῶν. Βάσει της διδασκαλίας του έξέδωκε τό σύγγραμμα «Άπειροστικός Λογισμός», τό όποϊον θεωρεϊται κλασσικόν εις τό είδος του.

Διωργάνωσε τῆ συνεργασίᾳ τοϋ συναδέλφου του Νικολάου Χατζηδάκη και τοϋ Συνδέσμου Μαθηματικῶν Καθηγητῶν της Μέσης Ἐκπαίδεϋσεως τῷ 1934 τό Α' Διαβαλκανικόν Μαθηματικόν Συνέδριον έν Ἀθήναις, εις τόν Ζερβόν δέ άνετέθη τότε ή έκδοσις τοϋ έπισήμου περιοδικοϋ της Διαβαλκανικής Μαθηματικής Ἐνώσεως. Ἡ Revue Mathématique de l'Union Interbalkanique συντόμως άνεδείχθη εις έπιστημονικόν περιοδικόν διεθνούς κύρους, έξεδίδετο δέ μέχρι της εισόδου τών Γερμανῶν εις τās Ἀθήνας.

Άσχοληθείς ένωρίς με την φιλοσοφίαν, έμελέτησε και έκαλλιέργησε την φιλοσοφίαν τών θετικῶν έπιστημῶν και ἴδρυσε, τῷ 1933, τήν «Ἑλληνικήν Φιλοσοφικήν Ἐταιρείαν», όμοϋ μετά τών Ν. Χατζηδάκη, Κ. Μέρμηγκα, Π. Κανελλοπούλου κ. ά., της όποιας έξελέγη πρόεδρος.

Ως μέλος της Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν ό Ζερβός έμελέτησε και άνεκοίνωσε τά «Μαθηματικά παρά Πλάτωνα», τά συμπεράσματά του δέ περιελήφθησιν εις τούς πανηγυρικούς τών γενεθλίων τοϋ Πλάτωνος τών έτών 1949 και 1950.

Διετέλεσε Πρύτανις τοϋ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν τοϋ άκαδημαϊκοϋ έτους 1935-36, έφήρμοσε δέ πρόγραμμα μακρῆς πνοῆς. Ἐνδιαφερθείς ιδιαίτερος διά την ύγειαν τών φοιτητῶν, συνεκάλεσε τό Α' Διεθνές Συνέδριον διά την ύγειαν τών φοιτητῶν εις Ἀθήνας. Έμελέτησε και έπρότεινε την παρὰ τοϋ Πανεπιστημίου αγοράν τυπογραφείου διά τήν έκδοσιν τών συγγραμμάτων τών καθηγητῶν εις εύθηνάς τιμάς, την όργάνωσιν πανεπιστημιακής δανειστικής βιβλιοθήκης, την δωρεάν σίτισιν τών άπόρων φοιτητῶν. Διετέλεσε, τέλος, πρόεδρος τοϋ Οικονομικοϋ Συμβουλίου τοϋ Πανεπιστημίου έπί μακρόν, μέχρι τοϋ 1950.

Ο Παναγιώτης Ζερβός ήτο έπίτιμον μέλος της Ἐταιρείας Ἐπιστημῶν της Κάτω Ρηνανίας και μέλος τών Μαθηματικῶν Ἐταιρειῶν Γαλλίας, Ἀγγλίας, Γερμανίας, Ἡνωμένων Πολιτειῶν κ. ά., ήτο δέ συνεργάτης τών διεθνῶς κύρους περιοδικῶν «Mathematical Reviews», και «L'Enseignement Mathematique».

Ο Παναγιώτης Ζερβός ύπήρξεν άπλοϋς και άπειριττος, φιλόφρων, προσηνης και μειλιχιος, πρότυπον ανθρώπου, διδασκάλου και έπιστήμονος.

Κ. Π. ΠΑΠΑΪΩΑΝΝΟΥ

LUDWIG KOFLER

Ο Ludwig Kofler απέθανε τόν Αϋγουστον τοϋ 1951 εις ηλικίαν 60 έτών. Από τό 1924 έως τό 1945 διετέλεσε καθηγητής της Φαρμακογνωσίας εις τό Innsbruck.

Έδημοσίευσε πλέον τών 150 πρωτοτύπων έργασιών και έξέδωκε 17 μονογραφίας και διδακτικά βιβλία.

Τό έργον του Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, τό όποϊον συνέγραψε μετά της πολυτίμου συνεργάτιδος και συζύγου του Adelheid Kofler, είναι ή συμπύκνωσις τοϋ έπιστημονικοϋ του έργου της κατοπτρίζει την φωτεινήν φυσιογνωμίαν τοϋ έρευνητοϋ. Δύναται δέ νά θεωρηθῆ ως ό θεμελιωτής της Μικρο-Θερμικής αναλύσεως.

Γ. ΣΚΑΛΟΣ