

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

## ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή:

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

### Αί άπορρυπαντικά ύλαι

Υπό ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Ι. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΥ

Έπεκράτησε νά χαρακτηρίζονται συλλήβδην ως άπορρυπαντικά ύλαι τά σώματα εκείνα, τά όποια δεικνύουν τήν Ικανότητα τής άπομακρύνσεως τών επί τών διαφόρων έπιφανειών προσκεκολλημένων ρύπων. Ό εφύρτατος οδτος όρισμός δέν προάγει τήν έπιστημονικήν διερευνήσιν του φαινομένου, διότι δέν δύναται λ. χ. νά θεωρηθή ως άπορρυπαντικός ή δι' άπλής έμβασπίσεως εις ύδωρ άπομάκρυνσις άποτεθέντος επί τών έπιτραπέζιων σκευών σακχάρου ή ή δια διαλύσεως εις βενζίνη παραλαβή τών έλαιωδών κηλιδών εκ τών ύφασμάτων. Δια τόν λόγον τουτον ως άπορρυπαντικά ύλαι θεωρούνται σήμεραν τά σώματα άποκλειστικώς εκείνα, τά όποια δια τής παρουσίας αυτών πολλαπλασιάζουν τήν άπορρυπαντικήν Ισχύν δοθέντος τινος ύγρου, τής ένεργείας αυτών ταύτης προκαλουμένης δια μεταβολής τών δυνάμεων συνοχής μεταξύ τών ρύπων και τής έπιφανείας του στερεού

υποκειμένου, επί τής όποιας εύρίσκονται προσκεκολλημένοι.

Υπό τόν άνωτέρω περιορισμόν, ή άπορρυπανσις θεωρείται ως ένεργεια εκδηλουμένη εντός συστήματος άποτελουμένου α) εκ του στερεού προς καθαρισμόν άντικειμένου, τό όποιον, ειδικώτερον, ύπο κείμενον καλείται, β) εκ του προσκεκολλημένου επί τής έπιφανείας του υποκειμένου ρύπου, ό όποιος πρόκειται νά άπομακρυνθή, και γ) εκ του ύγρου καθαρισμοϋ, εντός του όποιου εύρίσκεται εις τήν κατάλληλον αναλογίαν τό τας άπορρυπαντικάς Ιδιότητας κεκτημένον ειδικόν άντιδραστήριον.

Δεδομένου ότι, κατά κανόνα, αι άπορρυπαντικά ύλαι μεγάλως έπηρεάζουν τήν έπιφανειακήν τάσιν τών ύγρων ή τήν μεταξύ τών όριακών έπιφανειών τών φάσεων του συστήματος τάσιν, καλούνται πολλακώς και έπιφανειακώς ένεργοί ύλαι.

#### Σ Α Π Ω Ν

Τό σπουδαιότερον και άπό παλαιότητας έποχής χρησιμοποιούμενον άπορρυπαντικόν μέσον είναι ό σάπων. Ήδη ό Γαληνός, τόν Β' μ. Χ. αιώνα, περιγράφει τήν πορασκευήν του σάπωνος εκ λιπαρών ύλών τήν έπιδράσει εκχυλίσματος τέφρας φυτών και άσβέστου και άναφέρει τήν έφαρμογήν αυτου ως θεραπευτικόν μέσου και ως μέσου άπομακρύνοντος τους ρύπους εκ του σώματος και τών ένδυμάτων. Μέχρι του Μεσαίωνα ό σάπων άπετέλει είδος εκτάκτου πολυτελείας και εύρίσκετο μόνον εις τας αύλας τών ήγεμόνων και τας οικίας τών πλουσίων τής έποχής εκείνης, εισήγγοτο δέ εκ τών χωρών τής Μεσογείου κυρίως, ένθα ή ύπαρξις μεγάλων ποσοτήτων έλαιολάδου επέτρεπε τήν ανάπτυξιν μικρών βιοτεχνιών σαπωνοποιίας.

Πράγματι, αι έν άκμή εύρισκόμεναι χώραι τής Κεντρικής Εύρώπης έτροφοδοτούντο εκ τής Μασσαλίας, τής Savona, τής Βενετίας και, βραδύτερον, τής Γενούης. Η έξέλιξις τής παραγωγής του σάπωνος εκ τής βιοτεχνικής εις βιομηχανικήν κλίμακα έγένετο κατά τό πρώτον ήμισυ του ΙΘ' αιώνα και έβασίσθη εις τήν βιομηχανίαν τής σόδας κατά Le Blanc άφ' ένός και τήν εις όλον έν άξουσαν κλίμακα εισαγωγήν φυτικών έλαίων εκ τών τροπικών χωρών άφ' έτέρου.

Ό σάπων άποτελεί άναμφισβητήτως γενικόν μέσον καθαρισμοϋ του σώματος, τών ειδών οικιακής χρήσεως και τών ένδυμάτων, δυνάμενον νά έφαρμοσθή τόσον εις τας εκ του φυτικού όσον και τας εκ του ζωϊκού βασιλείου προερχόμενας ύφαντικάς ύλας, συγκεντρώνει δέ πλήθος έπιθυμητών Ιδιοτήτων, ώστε νά μη δύναται εις τας παντοειδείς αυτου χρήσεις νά υποκατασταθή πλήρως ύπο τών συγχρόνων συνθετικώς παρασκευαζόμενων άπορρυπαντικών μέσων.

Παρουσιάζει όμως έν τή έφαρμογή αυτου, Ιδιά έν τή βιομηχανία, και ώρισμένα μειονεκτήματα, τά όποια άπό μακροϋ προσείλκυσαν τήν προσοχήν τών έρευνητών. Συγκεκριμένως έμφανίζει άστάθειαν έναντι τών όξέων και τών τήν σκληρότητα του ύδατος άποτελούντων άλάτων του άσβεστίου και του μαγνησίου, προς τούτοις δέ ή ύδρολυτική διάστασις τών διαλυμάτων

αυτου προκαλεί τήν ανάπτυξιν άλκαλικής αντιδράσεως, έξ ης δυσμενής έμφανίζεται έπίδρασις επί τών ευαισθητών έναντι τών άλκαλικώς δρώντων σωμάτων ζωϊκών Ινών.

#### Έπίδρασις τής σκληρότητος του ύδατος

Οι δια διπλής άντικαταστάσεως παραγόμενοι σάπωνες μετά άσβεστίου και μαγνησίου κατακρημνίζονται, ως γνωστόν, λόγω τής άδιαλυτότητος αυτών εις τό ύδωρ, μη συμβάλλοντες παντάπασιν εις τήν έπιθυμητήν του σάπωνος άπορρυπαντικήν ένεργειαν. Έκ του λόγου τουτου σημαντική προκαλείται σπατάλη εις σάπωνα, εκτιμouμένη έν Γερμανία προπολεμικώς εις 30—50 εκατομμύρια μάρκα έτησίως. Πράγματι, τά έν τή βιομηχανία ύφανσίμων ύλών χρησιμοποιούμενα λουτρά καθαρισμοϋ περιέχουν συνήθως 2—10 γραμ. σάπωνος κατά λίτρον, ήτοι 2—10 χλγρμ. κατά κυβικόν μέτρον ύδατος. Έφ' όσον ή σκληρότης του χρησιμοποιουμένου ύδατος είναι 10 μόνον γερμανικών βαθμών και ό σάπων περιεκτικότητος 50 % εις λιπαρά όξέα, προς κατακρήμνισιν τών περιεχομένων έν ένί κυβικώ μέτρω άλάτων άσβεστίου και μαγνησίου καταναλίσκονται άσκόπως 2 χλγρ. σάπωνος. Έάν τό διάλυμα σάπωνος είναι 5 % ή άπώλεια άντιστοιχεί εις τά 40 % τής ποσότητος αυτου, έάν δέ ή σκληρότης άνέλθη εις 20 γερμανικούς βαθμούς, πράγμα ουχι άσύνηθες έν Ελλάδα, ή άπώλεια εις σάπωνα θά άνέλθη εις τά 80 % τής έν τω διαλύματι ένεχομένης.

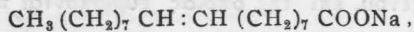
Ανεξαρτήτως όμως τής έπιβαρύνσεως τής βιομηχανίας εκ τής άπώλειας ταύτης, ή περίσσεια του σάπωνος εϋνοεί τήν διατήρησιν τών άδιαλύτων σαπώνων μετά τών γαιακαλίων έν λεπτή κατανομή εντός του ύγρου. Κατά τήν εκπλυσιν όμως τών ύφασμάτων, ήτις δι' οικονομικούς λόγους έπιτελείται κατά κανόνα μετά σκληροϋ ύδατος, αποβάλλονται τά άλατα ταϋτα ύπο μορφήν αιώρουμένων νιφάδων και, έπικαθήμενα επί τών εκπλυομένων ύφασμάτων, προκαλοϋν τήν έμφάνισιν ποικίλων μειονεκτημάτων. Πράγματι, τά σημεία άποθέσεως τών μετά τών γαιακαλίων σαπώνων επί

των ύφασμάτων καθίστανται κολλώδη και δημιουργούνται δι' αὐτῶν ἐστὶν συγκεντρώσεως ρύπων, ἐξ ὧν προκαλοῦνται κηλίδες, ἀνομοιογένεια ἐμφανίσεως καὶ πλημμελῆς ἀπόθεσις τῶν χρωμάτων. Ἀκόμη, κατὰ τὴν μακρὰν ἐναποθήκευσιν, παρατηρεῖται πολλακὴ ἀνάπτυξις δυσορεστοῦ ὁσμῆς λόγω τῆς ὀξειδώσεως τῶν λιπαρῶν ὀξέων τῶν ἀποτεθέντων σαπῶνων.

#### Διαλύματα τῶν σαπῶνων

Σάπωνες, ὑπὸ τὴν στενὴν ἔννοιαν τῶν ἀπορρυπαντικῶν μέσων, καλοῦνται τὰ μετὰ νατρίου ἢ καλίου ἔλατα τῶν ἀνωτέρων μετὰ μακρὰς εὐθείας ἀνθρακικῆς ἀλύσεως λιπαρῶν ὀξέων, κατὰ κύριον δὲ λόγον τῶν ὀξέων παλμιτικοῦ ( $C_{15}H_{31} \cdot COOH$ ), στεατικοῦ ( $C_{17}H_{33} \cdot COOH$ ) καὶ τοῦ ἀκορεστοῦ ἐλαϊκοῦ ( $C_{17}H_{33} \cdot COOH$ ).

Τὸ μόριον τοῦ σάπωνος, ὡς λ. χ. τοῦ ἐλαϊκοῦ νατρίου :



παρασιάζει ἀφ' ἑνὸς μὲν μακρὰν εὐθεῖαν ἀνθρακικὴν ἔλυσιν, χαρακτηριστικῶς ὕδρ ο β ο ν, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὴν μετὰ σημαντικῆς διπολικῆς ροπῆς ρίζαν τοῦ καρβοξυλίου, χαρακτηριστικῶς λ ο φ ι λ ο ν, εἰς τὴν ὁποῖαν καὶ ὀφείλεται ἡ διαλυτότης τοῦ σάπωνος εἰς τὸ ὕδωρ.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς φυσικοχημικῆς αὐτῶν συμπεριφορᾶς, ἀπεδείχθη ἡ κολλοειδῆς φύσις τῶν διαλυμάτων τοῦ σάπωνος (Krafft, 1896). Ἡ ἠλεκτρικὴ ὁμοιογένεια τῶν διαλυμάτων τοῦ σάπωνος ἀγωγιμότης ὠδήγησε τὸν Mc Bain καὶ συνεργάτας (1918) εἰς τὴν διεύρυνσιν τῆς ἐννοίας ταύτης καὶ τὴν παραδοχὴν νέας καταστάσεως τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας, τῆς τῶν κ ο λ λ ο ε ἰ δ ῶ ν ἢ λ ε κ τ ρ ο λ τ ῶ ν. Ὑπὸ τὸν ὄρον τοῦτον νοοῦνται ἔλατα, τῶν ὁποίων τὸ ἕτερον ἰόν εὐρίσκεται ἐντὸς τῶν διαλυμάτων ὑπὸ τὴν μορφήν ἰονικῶν μικυλλίων, ἢτοι συγκροτημάτων ἐκ πλειόνων ἰόντων, κεκτημένων ὑψηλὴν τιμὴν ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος λόγω τοῦ πολλαπλοῦ αὐτῶν φορτίου καὶ τοῦ ὑψηλοῦ τῶν μικυλλίων σθένους. Πράγματι ἀποδεικνύεται ὅτι ἰονικὸν μικύλλιον ἐκ 10 λ. χ. ἰόντων παλμιτικοῦ ὀξέος ἐμφανίζει ἠλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα 20—30 φορές μεγαλύτεραν τοῦ ἀπλοῦ παλμιτικοῦ ἰόντος.

Κατὰ τὴν αὐξήσιν τῆς περιεκτικότητος τῶν διαλυμάτων εἰς σάπωνα ἐμφανίζεται συνεχῆς μετάβασις ἐκ τῆς καταστάσεως τῶν συνήθων ἠλεκτρολυτῶν, ἐνθα τόσον τὰ ἐν διαστάσει ὅσον καὶ τὰ ἀδιάστατα μόρια τοῦ σάπωνος ἀποτελοῦνται ἐξ ἀπλῶν μορίων, πρὸς τὴν κατάστασιν τῶν κολλοειδῶν ἠλεκτρολυτῶν καὶ τέλος πρὸς τὴν τῶν ἠλεκτρικῶν οὐδετέρων κολλοειδῶν. Τοῦναντίον κατὰ τὴν ἀραίωσιν πυκνοῦ διαλύματος σάπωνος ἀποσυντίθενται τὰ ἰονικὰ ἢ μοριακὰ συγκροτήματα πρὸς τὰ ἀπλᾶ ἰόντα καὶ μόρια. Εἰς συγκέντρωσιν περίπου 0,01 N, ἢτις ἀποτελεῖ τὴν συνήθη

#### ΣΥΝΘΕΤΙΚΑΙ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑΙ ΥΛΑΙ

Ἡ ἀστάθεια τοῦ σάπωνος εἰς δεξίνα διαλύματα καὶ ἡ ἀδιαλυτότης τῶν μετὰ τῶν ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου σαπῶνων, οὐχὶ δὲ εἰς ἡσσονα μοῖραν καὶ ἡ κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πρώτου παγκοσμίου πολέμου σπάνις τῶν λιπαρῶν ὑλῶν ἐν Γερμανίᾳ, ἔδωσαν τὴν ὄψιν εἰς τὴν ἀνακάλυψιν καὶ ἐξέλιξιν τῶν συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν ὑλῶν. Ἡ εἰς τὴν γενομένην ἔρευναν δοθεῖσα κατεύθυνσις ἦτο ἡ ἀναζήτησις ἐνώσεων τῆς αὐτῆς ὡς καὶ εἰς τὸν σάπωνα ἰδιορρυθμοῦ ὁσμῆς τοῦ μορίου, ἢτοι ἐνώσεων περιεχουσῶν ἀφ' ἑνὸς μὲν ὑδρόφοβον τμήμα μετὰ μεγάλου ἀριθμοῦ ἀτόμων ἀνθρακος, ἑσπερημένου ποικιλότητος, καὶ ἀφ' ἑτέρου λυόφιλον ὁμάδα ὑψηλῆς τιμῆς διπολικῆς ροπῆς. Τὰ σώματα ταῦτα θὰ εἶδει νὰ ἐμφανίζουσιν ἀπορρυπαντικὴν ἐνέργειαν ἐφάμιλλον πρὸς τὴν τοῦ σάπωνος καὶ θὰ ἠδύνατο νὰ ὑποκαταστήσουσιν ἐν ὄλῳ ἢ ἐν μέρει τὸν εἰς μεγάλα ποσὰ ὑπὸ τῆς ὑφαντουργίας καταναλισκόμενον σάπωνα. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον συγκατελέχθησαν μετὰ τῶν βοηθητικῶν τῆς ὑφαντουργίας μέσων.

Τὸ πρῶτον βοηθητικὸν τῆς ὑφαντουργίας μέσον

περιεκτικότητα τῶν λουτρῶν καθαρισμοῦ, εὐρίσκονται ἐντὸς τοῦ διαλύματος κατιόντα ἀλκαλίου ἀφ' ἑνὸς καὶ ἀφ' ἑτέρου ἰονικὰ μικύλλια, ἀπλᾶ ἀνιόντα λιπαρῶν ὀξέων, ἀδιάστατα ἠλεκτρικῶς οὐδέτερα κολλοειδῆ καὶ ἀδιάστατα μόρια σάπωνος.

Ἡ διερεύνησις τῆς συντάξεως τῶν μικυλλίων τοῦ σάπωνος ἐντὸς τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων διὰ τῶν ἀκτίνων Röntgen (A. Thiessen) ἔδειξε τὴν ὑπαρξιν εὐθυγράμμων μικυλλίων μετὰ κανονικῶς διατεταγμένων ἀνά ζεύγη μορίων κατὰ τρόπον, ὥστε εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ μικυλλίου νὰ εὐρίσκωνται ἀντικρῶς ἀλλήλων τὰ ἀκράια μεθύλια τῆς ἀνθρακικῆς

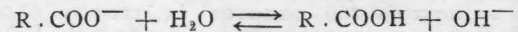


↑  
Κατεύθυνσις αὐξήσεως τοῦ μικυλλίου

ὑδροφόβου ἀλύσεως, εἰς τὸ ἐξωτερικὸν δὲ αἰλύφιλοι καρβοξυλικά ὁμάδες. Ἡ διαμόρφωσις παρομοίας φύσεως εὐθυγράμμων μικυλλίων, συγκρατουμένων διὰ δυνάμειον van der Waals, ἐξηγεῖ τὸ παρατηρούμενον ὑψηλὸν ἰξῶδες τῶν διαλυμάτων τοῦ σάπωνος καὶ τὴν εὐκόλον διάσπασιν αὐτῶν κατὰ τὴν μεγάλην ἀραίωσιν ἢ τὴν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας πρὸς ἀνεξάρτητα μόρια ὑπὸ ἐλάττωσιν τῆς τιμῆς τοῦ ἰξῶδους.

Τὰ εὐθύγραμμα ὡς ἄνω μικύλλια τοῦ σάπωνος, περαιτέρω, ἀπαντοῦν ἐντὸς τῶν διαλυμάτων ὡς στοιβάδες μὴ πολικῶν πλέον διπλῶν μορίων, αἱ ὁποῖαι δὲν ἐφάπτονται ἀλλήλων, καθ' ὅσον μετὰ τῶν οὐτῶν παρεντίθενται μόρια ὕδατος.

Πλὴν ὁμοίως τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως, λαμβάνει χώραν εἰς ἀραιὰ διαλύματα καὶ ἡ ὑδρόλυσις τῶν σαπῶνων, ἀλάτων συντιθεμένων ἐξ ἀσθενῶν ὀξέων καὶ ἰσχυρῶν βάσεων, εἰς τὴν ὁποῖαν καὶ ὀφείλεται ἡ ἀλκαλικὴ τῶν διαλυμάτων τοῦ σάπωνος ἀνιήδρασις :



Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς δυσδιαλυτότητος τῶν λιπαρῶν ὀξέων εἰς τὸ ὕδωρ, τὰ οὕτως ἐκ τῆς ὑδρολύσεως σχηματιζόμενα ἀδιάστατα μόρια τοῦ λιπαροῦ ὀξέος ἀποβάλλονται ὡς ἀδιάλυτα, καὶ δι' εἰς ποσότητα ἐξαρτωμένην ἐκ τοῦ μήκους καὶ τοῦ βαθμοῦ κορεσμοῦ τῆς ἀνθρακικῆς ἀλύσεως, τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος. Τὰ εἰς ἐξόχως λεπτοκρυσταλλικὴν μορφήν ἀποβαλλόμενα λιπαρὰ ὀξέα προσφοῦν ἐπ' αὐτῶν μὲν ὀξέων σαπῶνων, σχηματιζομένων συμπλόκων ἐκ προσροφῆσεως κολλοειδῶν συγκροτημάτων, τὰ ὁποῖα παραμένουν ἐν κατανομῇ ἐντὸς τῆς ὑγρᾶς φάσεως τοῦ λουτροῦ.

προήλθεν ἐξ Ἑλλάδος. Πρὸς βαφὴν τοῦ τουρκικοῦ ἐρυθροῦ ἐχρησιμοποιοῦτο ἐν Ἑλλάδι ἤδη τῷ 1740—1750 προῖον, λαμβανόμενον ἐκ τῶν ὑπολειμμάτων τῆς ἐκθλίψεως τῶν ἐλαίων, συνιστάμενον ἐκ ταγγοῦ ἐλαιολάδου περιέχοντος 30—50% ἐλεύθερα ὀξέα, μετὰ τῶν ὁποίων εἰς ἰκανὴν ἀναλογίαν ὀξυλιπαρὰ ὀξέα. Ἡ ἐλαιώδης αὐτῆ ὕλη, ἀποκληθεῖσα huile tournante (Tournantöl) εὔρε καὶ ἐκτὸς τῆς Ἑλλάδος μεταφερθεῖσα εὐρείαν ἐφαρμογὴν, καθ' ὅσον εἶδε μετὰ τέφρας φυτικῆς ὕλης ἢ σόδας, λόγω τοῦ σχηματισμοῦ σάπωνος, γαλακτώματα, τὰ ὁποῖα ἐχρησιμοποιοῦντο ὑπὸ τὸ ὄνομα «ἐλαῖον τουρκικὸν ἐρυθροῦ», ὀνομασία ἢτις διτηρήθη μέχρι σήμερον διὰ τὰ σουλφοκινελαϊκὰ ἔλατα.

Πολὺ βραδύτερον παρεσκευάσθησαν ὑπὸ τοῦ Runge (1834) τὰ σουλφουρωμένα ἔλαια δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος ἐπὶ ἐλαιολάδου, τὰ ὁποῖα εἰσῆχθησαν εἰς τὴν πρᾶξιν ὑπὸ τοῦ πολλοῦ Mercer τῷ 1846. Τὸ σουλφουρωμένον κικινέλαῖον παρήχθη τὸ πρῶτον ὑπὸ Crum ἐν Γλασκῶβη τῷ 1875 ἐν τῇ προσπάθειᾳ αὐτοῦ

δπως αντικαταστήση τὸ ὑψηλῆς τιμῆς ἐλαιόλαδον ὑπὸ τοῦ εὐωνοτέρου κικινελαίου, ἔσχε δὲ εὐρείαν διάδοσιν ὡς βοηθητικὸν μέσον τῆς ὑφαντουργίας.

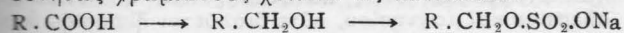
Κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πρώτου παγκοσμίου πολέμου προωθήθη μεγάλη ἐν Γερμανίᾳ ἡ ἔρευνα πρὸς ἀντικατάστασιν τῶν ἐλλειποσάντων λιπαρῶν ὑλῶν ὡς συστατικῶν τῶν μέσων καθαρισμοῦ, παρεσκευάσθησαν δὲ τὸ πρῶτον πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν ὑπὸ τοῦ Günther (1916) τὰ ἀλκυλιωμένα ναφθαλινοσουλφονικά ὀξέα, ἅτινα ἀπετέλεσαν τὴν ἀπαρχὴν τῆς εἰσαγωγῆς εἰς τὴν πράξιν βοηθητικῶν τῆς ὑφαντουργίας μέσων ἀνευ χρησιμοποίησεως λιπαρῶν ὑλῶν. Τόσον εἰς τὰ σουλφουρωμένα ἔλαια, ὅσον καὶ εἰς τὸ μετὰ θεικοῦ ὀξέος ἐστεροποιημένον κικινελαϊκὸν ὀξύ η̄ τὰ ἀλκυλιωμένα ναφθαλινοσουλφονικά ὀξέα, ἡ λυόφιλος τοῦ μεγάλου ἀνθρακικοῦ μορίου ὁμάς δὲν εἶναι πλέον ἢ καρβοξυλική, ὡς εἰς τοὺς σάπωνας, ἀλλ' ἡ τοῦ θεικοῦ ὀξέος, εἰς τὴν ὁποίαν ὀφείλεται ἡ διαλυτότης τῆς ἐνώσεως εἰς τὸ ὕδωρ. Οἱ προκύπτοντες θεικοὶ μονο-εστέρες ἢ τὰ σουλφονικά ὀξέα συνιστοῦν ἰσχυρὰ ὀξέα καὶ κέκταιται ἱκανότητα ἐνυδατώσεως κατὰ πολὺ ἀνωτέραν ἢ τὰ λιπαρὰ ὀξέα. Δεδομένου δὲ ὅτι τὰ μετὰ ἀσβεστοῦ καὶ μαγνησίου ἄλατα τῶν σουλφονικῶν ὀξέων εἶναι εὐδιάλυτα εἰς τὸ ὕδωρ, τὰ παράγωγα ταῦτα ἐμφανίζουν ἐκπεφρασμένην σταθερότητα, ἐντὸς ὠρισμένων πάντοτε ὁρίων, ἔναντι τῶν ἀλάτων τοῦ σκληροῦ ὕδατος, διαφορῶν παρουσιαζομένων ἀναλόγως τοῦ μήκους τῆς ὑδροφόβου ὑδρογονανθρακικῆς ἀλυσῆος καὶ τοῦ κεκορεσμένου ἢ ἀκορεστοῦ χαρακτηρισμοῦ ταύτης. Ὅπωςδήποτε, προφανῆς ἀποβαίνει ἡ συσχέτισις μορίων ὡς λ.χ. τοῦ παλμιτικοῦ νατρίου καὶ τοῦ 1-δεκαεξανοσουλφονικοῦ νατρίου.

Προϊούσης τῆς ἔρευνας καὶ τῆς βαθμιαίας ἐφαρμογῆς παρεσκευάσθη μέγας ἀριθμὸς ἐνώσεων παρομοίας πρὸς τὸν σάπωνα δομῆς τοῦ μορίου ἢ παραπλησίας πρὸς ταύτην μετὰ ἐκπεφρασμένων ἀπορρυπαντικῶν ἰδιοτήτων, αἵτινες, κατὰ L. F. Fieser καὶ M. Fieser, δύνανται νὰ περιληφθοῦν εἰς 5 γενικοὺς τύπους, ἀναλόγως τῆς χημικῆς αὐτῶν συντάξεως, τοὺς ἐξῆς:

ΤΥΠΟΣ I. Θεικοὶ ἐστέρες ἢ σουλφονικά ὀξέα μετὰ μακρᾶς ἀνθρακικῆς ἀλύσεως.

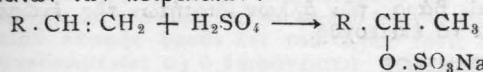
Αἱ εἰς τὸν ἀνωτέρω τύπον ὑπαγόμεναι ἐνώσεις διακρίνονται εἰς τρεῖς ὁμάδας:

α) Θεικοὶ ἐστέρες τοῦ τύπου  $R \cdot CH_2 \cdot OSO_2Na$ . Οἱ ἐστέρες οὗτοι παρεσκευάζονται ἐκ τῶν λιπαρῶν ὀξέων δι' ἀναγωγῆς αὐτῶν καὶ ἐστεροποιήσεως τῶν προκυπτουσῶν πρωτογενῶν ἀλκοολῶν μετὰ θεικοῦ ὀξέος. Ἡ ἀναγωγὴ τῶν λιπαρῶν ὀξέων ἐπιτελεῖται ἐν τῇ πράξει δι' ὑδρογόνου ὑπὸ ὑψηλῆν πίεσιν παρουσίᾳ συνήθως χρωμιώδους χαλκοῦ ὡς καταλύτου:



Χαρακτηριστικοὶ ἀντιπρόσωποι τῆς τάξεως ταύτης εἶναι τὸ Gardinol (γερμ.) καὶ τὸ Duponol (ἀμερ.).

Εἰς τὴν ὁμάδα ταύτην συμπεριλαμβάνονται περαιτέρω καὶ οἱ θεικοὶ ἐστέρες δευτερογενῶν μετὰ 16—18 συνήθως ἀτόμων ἀνθρακος ἀλκοολῶν, παρεσκευαζόμενοι δι' ἐπιδράσεως πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῶν προϊόντων τῆς καταλυτικῆς πυρολύσεως τῶν βαρέων κλασμάτων τῶν πετρελαίων:

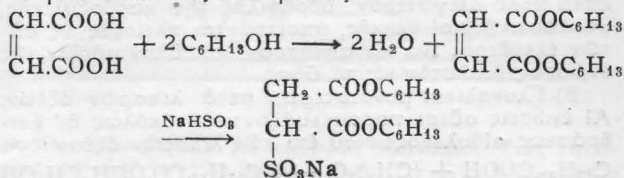


Τοιαύτης συνθέσεως ἔνωσις εἶναι τὸ εὐρείας ἐφαρμογῆς Teerol (Shell Chemical Co.).

Ἀνάλογα πρὸς τὰ ἀνωτέρω σώματα παρεσκευάζονται εἰς σημαντικὰ ποσότητα προπολεμικῶς ἐν Γερμανίᾳ, διὰ χρησιμοποίησεως πρώτων ὑλῶν προερχομένων ἐκ τῆς καταλυτικῆς πυρολύσεως τῶν ἀτμῶν τῶν μαλακῶν, χαμηλοῦ σημείου τήξεως παραφινῶν, τῶν ἀπολαμβανομένων ὡς παραπροϊόντων τῆς γνῶστῆς κατὰ Fischer-Tropsch μεθόδου συνθετικῆς παραγωγῆς ὑγρῶν καυσίμων. Τὸ ἐκ τῆς πυρολύσεως μίγμα ἀκορεστων κατὰ κύριον λόγον ὑδρογονανθράκων ἐ-

μιγνύετο μετὰ ὑδραερίου καὶ διωχετεύετο διὰ μέσου θερμαινομένου καταλύτου, μετατρεπομένων οὕτω τῶν ὑδρογονανθράκων, διὰ προσθήκης τῶν συστατικῶν τοῦ ὑδραερίου εἰς τὴν θέσιν τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ, εἰς μίγμα ἀλκοολῶν, ἀλδεϋδῶν, κετονῶν καὶ ὀξέων (ὀξο-μ-εθ ο δ ο ς). Τὸ προϊόν τοῦτο τῆς ἀντιδράσεως ὑπεβάλλετο ἐν συνεχείᾳ εἰς καταλυτικὴν δι' ὑδρογόνου ἀναγωγὴν καὶ μετετρέπετο ἐξ ὀλοκλήρου εἰς μίγμα ἀλκοολῶν μετὰ 11—17 ἀτόμων ἀνθρακος, μέρος δὲ αὐτοῦ κατόπιν ὀξειδώσεως τῶν ἀλκοολῶν πρὸς λιπαρὰ ὀξέα διωχετεύετο εἰς τὴν σαπωνοβιομηχανίαν, ἐνῶ τὸ ὑπόλοιπον μετετρέπετο δι' ἐστεροποιήσεως μετὰ πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος εἰς ἀπορρυπαντικὰ ὕλας.

β) Ἄλατα σουλφονικῶν ὀξέων ἐκ δευτερογενῶν ἀλκοολῶν. Ταῦτα παρεσκευάζονται ἐκ μηλείνικοῦ ἀνυδρίτου, ἀνωτέρας ἀλκοόλης καὶ ὀξίνου θειώδους νατρίου κατὰ τὰς ἀντιδράσεις:



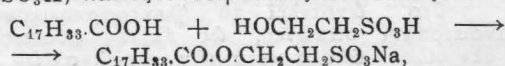
Τὸ ὡς ἄνω παρεσκευαζόμενον διεξυλοσοκυνυλοσουλφονικὸν νάτριον εἶναι γνωστὸν ὑπὸ τὸ ἐμπορικὸν ὄνομα Aerosol MA.

γ) Ἀλκυλαρυλοσουλφονικά ἄλατα τοῦ τύπου  $R \cdot Ar \cdot SO_3Na$ . Αἱ ἐνώσεις τῆς ὁμάδος ταύτης παρεσκευάζονται ἐκ πρώτων ὑλῶν προερχομένων εἰς μεγάλη ποσότητα ἐκ πετρελαίου καὶ συναγωνίζονται ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῶν σάπωνων. Εἰς τὴν ὁμάδα ταύτην περιλαμβάνονται τὰ κατὰ τὸν πρῶτον παγκόσμιον πόλεμον παρεσκευασθέντα ἐν Γερμανίᾳ ἀλκυλοναφθαλινοσουλφονικά ὀξέα, γνωστὰ ὑπὸ τὸ ἐμπορικὸν ὄνομα Nekal ἢ Alkanol (ἀμερ.) καὶ τὰ ἐν Ἀμερικῇ κυρίως κυκλοφοροῦντα ἀνάλογα προϊόντα, φέροντα βενζολικὸν πυρῆνα ἀντὶ τοῦ ναφθαλινοῦ, ὑπὸ τὰ ὀνόματα Santomerse, Ultrawet κλπ.

Τὰ σώματα τῶν τριῶν ὁμάδων τοῦ τύπου I δὲν ἐπηρεάζονται ὑπὸ τοῦ σκληροῦ ὕδατος, εἶναι σταθερὰ εἰς ὄξινον περιβάλλον καὶ δεικνύουν κατὰ κύριον λόγον ἀρίστης διαβρεκτικᾶς ἱκανότητος.

ΤΥΠΟΣ II. Ἐνώσεις μετὰ ἀποκεκλεισμένης τῆς καρβοξυλικῆς ὁμάδος. Ὁ ἀποκλεισμοὸς τῆς καρβοξυλικῆς ὁμάδος, ἐπιτυγχανόμενος δι' ἐστεροποιήσεως ἢ δι' ἐπιδράσεως ἐνώσεων μετὰ ἀμινικῆς ὁμάδος, σκοπὸν ἔχει ὅπως καταστήσῃ τὰς ἐνώσεις τοῦ τύπου τούτου ἀνθεκτικὰς εἰς τὸ σκληρὸν ὕδωρ.

Τὸ τοῦτο τούτου δύο εἶναι οἱ χαρακτηριστικοὶ ἀντιπρόσωποι, α) τὸ Igeron A, ἥτοι τὸ β-δλεϋλαιθανοσουλφονικὸν νάτριον,  $C_{17}H_{33}CO \cdot O \cdot CH_2CH_2SO_3Na$ , προϊόν ἀλληλεπιδράσεως ἐλαϊκοῦ ὀξέος καὶ ἰσαιοθινοῦ ὀξέος (β-δξυαιθυλοσουλφονικοῦ ὀξέος,  $HOCH_2CH_2SO_3H$ ) καὶ ἐξουδετερώσεως ὑπὸ σόδας:



καὶ β) τὸ Igeron T, ἥτοι τὸ β-δλεϋλαμιδοαιθανοσουλφονικὸν νάτριον,  $C_{17}H_{33}CO \cdot NH \cdot CH_2CH_2SO_3Na$ , συνηθέσθη ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ N-μεθυλιωμένου αὐτοῦ παραγώγου, παρεσκευαζόμενον δι' ἐπιδράσεως τοῦ χλωριδίου τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος ἐπὶ τῆς ταυρίνης ἢ τῆς μεθυλοταυρίνης.

Τὸ Igeron A παρουσιάζει τὸ μειονέκτημα τῆς μειωμένης σταθερότητος εἰς τὸ ἀλκαλικὸν πεδίο λόγω τῆς ἐπερχομένης ὑδρολύσεως εἰς τὴν θέσιν τοῦ ἐστερικοῦ δεσμοῦ, διὰ τοῦτο κατὰ μέγα μέρος ἀντικατεστάθη εἰς τὰς πλείστας τῶν ἐφαρμογῶν αὐτοῦ ὑπὸ τοῦ σταθεροῦ ἐντὸς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως ὑγρῶν Igeron T, φέροντος πεπτιδικὸν ἀντὶ ἐστερικοῦ δεσμοῦ. Τὰ σήμερον κυκλοφοροῦντα προϊόντα τῆς ἀνωτέρω

συντάξεως καλούνται έν Γερμανία Höchstapron, έν δέ τη 'Αμερικη Antapron, κέκτηνται δέ άπορρυπαντικές, διαβρεκτικές και γαλακτωματοποιητικές ιδιότητας.

ΤΥΠΟΣ III. Ένώσεις μετά μή Ιονιζομ έν ω ν ύ δ ρ ο φί λ ω ν ό μ ά δ ω ν.

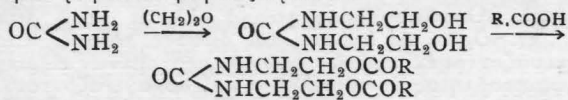
Η έλλειψις ιονιζομένων ύδροφίλων όμάδων προσδίδει εις τάς ένώσεις του τύπου τούτου σταθερότητα εις τό σκληρόν ύδωρ. Διακρίνονται τρεις όμάδες ένώσεων του τύπου τούτου :

α) Έστέρες πολυυδροξυλιωμένων άλκοολών μετά λιπαρών όξέων. Τάς καλύτερας Ικανότητας άπορρυπάνσεως, διαβροχής και γαλακτωματοποίησης μετá τών ένώσεων τής όμάδος ταύτης κέκτηνται οι μετά λιπαρών όξέων μονοεστέρες τής πενταγλυκερίνης, προϊόντος λαμβανομένου έκ γλυκερίνης διά τής καταλυτικής συμπυκνώσεως τών μορίων αύτης έν θερμώ. Λαμβανομένου ύπ' όψιν ότι ή ύδροξυλική όμάς είναι κατά πολύ όλιγώτερον ύδρόφιλος τής καρβοξυλικής, σουλφονικής και θειικής, άπαιτούνται πλείονες έξ αύτών έλεύθεραι ίνα καταστήσουν τό όλον μόριον τής ένώσεως διαλυτόν εις τό ύδωρ.

β) Γλυκολικοί μονοεστέρες μετά λιπαρών όξέων. Αι ένώσεις αυτές παρασκευάζονται εύκόλως δι' επίδράσεως αιθυλενοξειδίου επί τών λιπαρών όξέων :

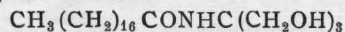


γ) Έστέρες λιπαρών όξέων μετά του προϊόντος τής αντιδράσεως αιθυλενοξειδίου μετά ούρίας ή έτέρων μικρού μοριακού βάρους άμινών :



ΤΥΠΟΣ IV. Σάπωνες τής τριαιθανο-λαμίνης ή έτέρων πρωτοταγών τριοξυαμινών.

Τά έλατα τών άνωτέρων λιπαρών όξέων μετά τής τριαιθανολαμίνης,  $N(CH_2CH_2OH)_3$ , ή τά άμιδια αυτών μετά πολυυδροξυλιωμένων πρωτοταγών άμινών, ώς λ.χ. τής ββ'β"-τριοξυτριτοταγούς βουτυλαμίνης,  $H_2N.C(CH_2OH)_3$ , του τύπου :



άποτελούν καλούς διαβρέκτας και σώματα έξαιρέτου όλως γαλακτωματοποιητικής Ικανότητας. Η ύψηλή όμως αυτών τιμή, έν συγκρίσει προς τούς κοινούς σάπωνας, παρεμποδίζει την εύρυτέραν αυτών έφαρμογήν.

Από θεωρητικής άπόψεως ένδιαφέρον παρουσιάζουν τά έλατα τών λιπαρών όξέων μετά τής τριαιθανολαμίνης, ώς συνιστώντα γνησίως όργανικούς σάπωνας.

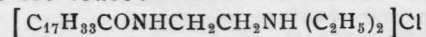
ΤΥΠΟΣ V. Άνάστροφοι ή κατιοντικώς ένεργοί σάπωνες.

Εις τάς ένώσεις του τύπου τούτου τό όργανικόν τμήμα του μορίου εύρίσκεται έντός του διαλύματος ύπό τήν μορφήν ήλεκτροθετικού ίόντος, έν προφανεί άντιθέσει προς τούς συνήθεις σάπωνας και τάς ιονιζομένας ένώσεις τών περιγραφέντων άνωτέρω τύπων, ένθα τοúτο αποτελεί τό ήλεκτραρνητικόν ίόν. Οι άνάστροφοι σάπωνες, ώς έκ τής φύσεως αυτών, δέν δίδουν έλατα μετά τών γαιαλακτίων ούδέ μετά τών βαρέων μετάλλων, δύνανται δέ να χρησιμοποιηθούν εις ούδέτερα ή δξίνα διαλύματα.

#### ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΕΩΣ

Πρός έρμηνείαν τής άπορρυπαντικής Ικανότητας του συνήθους σάπωνος ό Berzelius (1828) άνεφέρθη εις την ύδρόλυσιν του μορίου αυτών έντός τών ύδατικών διαλυμάτων, έκ τής όποίας τό παραγόμενον καυστικόν έλκαλι σαπωνοποιεί την λιπαράν ύλην τών ρύπων και προκαλεί την ύπό μορφήν σαπώνων άπομάκρυνσιν αυτών. Η έκδοχή αύτη δέν εύσταθεί, καθ' όσον τόσον τό έκ τής ύδρολύσεως καυστικόν έλκαλι εις την μεγάλην άραιωσιν τών λουτρών καθαρισμού δέν δύναται να προκαλέση σαπωνοποίησιν έτέρων λι-

Χαρακτηριστικοί άντιπρόσωποι τών ένώσεων του τύπου τούτου είναι αι σαπαμίνας, έλατα κυρίως μετά διαφόρων όξέων ή γενικώς παράγωγα του διαιθυλαμινο-αιθανο-ολεϋλαμιδίου,  $C_{17}H_{33}.CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ , του όποίου τό ύδροχλωρικόν λ. χ. έλας άποδίδεται διά τής συντάξεως τών άλάτων του άμμωνίου ύπό του τύπου :

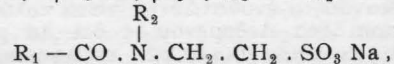


Αι ένώσεις του τύπου τούτου δεικνύουν γενικώς μικράν τάσιν προς άφρισμόν, ένώ έκδηλώνουν Ισχυράν βακτηριοκτόνον ένέργειαν.

#### Επίδρασις τής δομής του μορίου

Η επίδρασις τής δομής τής άνθρακικής άλύσεως τών άπορρυπαντικών μέσων επί τών ιδιοτήτων αυτών άποτελεί άντικείμενον συστηματικής μελέτης τών έργοστασίων παραγωγής.

Ειδικώτερον, προκειμένου περι τό Igeron T, έμελετήθησαν 200 διάφορα παράγωγα αυτού, διαφέροντα άλλήλων ώς προς τάς ρίζας  $R_1$  και  $R_2$  :



προέκυψαν δέ τά κάτωθι συμπεράσματα : Μέχρις ού τό άφρισμα τών άτόμων άνθρακος τών ριζών  $R_1 + R_2$  φθάση τόν άριθμόν 12, ή άπορρυπαντική Ικανότης του προϊόντος είναι μηδαμινή, αύξανόμενη είτα βαθμιαίως κατά την αύξησιν του μήκους έκάστης ρίζης  $R_1$  και  $R_2$  ή και άμφοτέρων. Τό όριον τής άπορρυπαντικής Ικανότητος του μορίου άποδίδεται ύπό τής εύθείας κεκορσμένης άνθρακικής άλύσεως  $R_1$  μετά 16 άτόμων άνθρακος ή και μακροτέρας άκόμη, εάν ή άλυσις αύτη είναι άκόρεστος. Δι' άντικαταστάσεως τής εύθείας άλύσεως ύπό διακλαδουμένης ή δι' εισαγωγής διαλυτοπιών όμάδων, έλαττοϋται ή άπορρυπαντική Ικανότης και αύξάνεται ή Ικανότης διαβροχής. Έάν ή ρίζα  $R_1$  διατηρηθή μετá 12 και 16 άτόμων άνθρακος και ή  $R_2$  αύξηθί έκ τής μεθυλικής εις την βουτυλικήν ή άμυλικήν, τό προκύπτον Igeron καθίσταται έτι μάλλον εύδιάλυτον, καιτοι αύξάνει τό μοριακόν βάρος αυτού, φθάνει δέ τό μέγιστον τής διαλυτότητος επί εύθείας άλύσεως  $R_1=C_{12}$  και  $R_2=C_4$ . Διά χρησιμοποίησεως, τέλος, έτέρων άμινών πλην τής ταυρίνης, δύνανται να παρασκευασθούν επίθυμητης δράσεως προϊόντα μόνον έφ' όσον προς τό άτομον του άζώτου είναι ήνωμένον άτομον ύδρογόνου και ούχι άνθρακική ρίζα.

Έξ όλης τής σειράς τών Igeron, τό σήμερα εις μεγάλα ποσά παρασκευαζόμενον και κυκλοφορούν εις τό έμπόριον Igeron T (Höchstapron, Antapron) δέν κέκτηται άσφαλώς τας καλύτερας ιδιότητας διαβροχής, γαλακτωματοποίησης, κατανομής τών σαπώνων άσβαστίου και μαγνησίου, ούτε διαλύεται ή άφρίζει καλύτερον τών άλλων μελών. Άσφαλώς όμως έμφανίζει εις Ικανοποιητικόν βαθμόν τόν μέσον όρον τών άνω ιδιοτήτων, και τοúτο μόνον, όμοιο μετά τών οικονομικών δεδομένων τής εύθηνης παρασκευής, άποτελεί τόν άποφασιστικόν παράγοντα τής εις μεγάλην κλίμακα παραγωγής. Ούδέποτε έπιζητείται ή αύξησις τής έκδηλώσεως μίς έστον τών πολλών εύνοϊκών ιδιοτήτων διά την τελικήν άπορρύπανσιν, διότι αύτη μόνον εις βάρος τών άλλων ιδιοτήτων τής ένώσεως δύνανται να έπιτευχθί.

παρών ύλών, όσον και διότι τά νέα συνθετικά άπορρυπαντικά μέσα του τύπου τών μη ύδρολυομένων ή Ιονιζομένων ένώσεων δροϋν Ισχυρώς άπορρυπαντικώς και εις ούδέτερα και εις δξίνα άκόμη λουτρά καθαρισμού. Προς τούτοις, δέν θα ήτο έφοικητή ή ύπό του σάπωνος άπομάκρυνσις τών μη σαπωνοποιουμένων όρυκτών έλαίων, καιτοι ή έπ' αυτών ύπό του σάπωνος έκδηλωμένη ένέργεια είναι όπωσδήποτε μικρά, γεγονός όπερ άρχικώς έξελήφθη ώς έρεισμα τής έκδοχής ταύτης.

‘Η βραδύτερον διατυπωθείσα υπόθεσις, καθ’ ἣν ὁ σάπων δρᾷ μηχανικῶς ἐπὶ τῶν ρύπων διὰ τῆς παραγωγῆς ἀφροῦ, ἐν μέρει μόνον ἀνταποκρίνεται πρὸς τὰ πράγματα, δεδομένου ὅτι αἱ σαπωνίνοι, καιτοὶ ἰσχυρότατα ἀφρίζουν, δὲν δύνανται νὰ συγκαταλεχθῶν μεταξύ τῶν ἀπορρυπαντικῶν μέσων, λόγῳ τῆς ἐλαχίστης αὐτῶν ἐνεργείας.

Σημαντικὴν πρόδοον εἰς τὴν ἐρμηνείαν τῆς ἀπορρυπαντικῆς δράσεως ἐσημείωσεν ἡ υπόθεσις τοῦ Spring, καθ’ ἣν μεταξὺ τοῦ σάπωνος καὶ τῶν ρύπων σχηματίζεται διὰ προσροφῆσεως μοριακῆ ἔνωσις, ἀποδεικνυομένη καὶ διὰ τοῦ πειράματος, καθ’ ὅσον ὑδατικὸν αἰώρημα αἰθάλης διέρχεται μετὰ προσθήκην σάπωνος διὰ μέσου τῶν πόρων ἡθμοῦ, ἐνῶ ἄνευ σάπωνος συγκρατεῖται ὑπὸ τοῦ ἡθμοῦ ποσοτικῶς. ‘Η δρᾶσις ὁμῶς αὕτη τοῦ σάπωνος ἐπὶ τῆς αἰθάλης δὲν εἶναι εἰδική, δεδομένου ὅτι ἡ αἰθάλη μετὰ πλείστων σωμάτων σχηματίζει ἐνώσεις διὰ προσροφῆσεως, χωρὶς τὰ σώματα ταῦτα νὰ συγκαταλέγωνται μεταξύ τῶν ἀπορρυπαντικῶν μέσων.

‘Επίσης δὲν ἱκανοποιεῖ ἡ ἐξήγησις, ὅτι ἡ δρᾶσις τοῦ σάπωνος ὀφείλεται εἰς τὴν γαλακτωματοποιὸν ἱκανότητα αὐτοῦ ἢ τὴν ἱκανότητα πρὸς κατανομήν, διότι πλείστα γαλακτωματοποιοὶ ἐνώσεις εἶναι γνωσταί, χωρὶς νὰ ἀναπτύσσουν ἰδιαιτέραν τινὰ ἀπορρυπαντικὴν ἐνέργειαν.

Κατὰ τὰς σημερινὰς ἀντιλήψεις ἡ ἐμφάνισις ἀπορρυπαντικῆς ἐνεργείας εἰς ἐνώσεις καθωρισμένης, ἰδιαίτου μοριακῆς δομῆς δὲν ἀποτελεῖ ἐνιασίον φαινόμενον, ἀλλὰ τὴν συνισταμένην σειρᾶς ὅλης ἐπὶ μέρους δράσεων, τὸ σ ὄ ν ο λ ο ν τῶν ὁποίων συμβάλλει εἰς τὴν ἐκδήλωσιν τοῦ φαινομένου τούτου. Αἱ δρᾶσεις αὐταὶ εἶναι:

- 1) ἡ διαβροχὴ, 2) ἡ προσρόφησις, 3) ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις, 4) ἡ τάσις ὀριακῶν ἐπιφανειῶν, 5) ἡ διαλυτοποίησης, 6) ὁ ἀφρισμός, 7) ἡ γαλακτωματοποιήσις.

‘Αλλ’ ἐν τῇ ἐφαρμογῇ αὐτῶν αἱ ἀπορρυπαντικαὶ ὄλαι χρησιμοποιοῦνται κατὰ γενικὸν κανόνα ἐν ἑν ἰσχυτῶν, ἡ δρᾶσις τῶν ὁποίων ἐκδηλοῦται 1) διὰ ρυθμίσεως τῆς τιμῆς ΡΗ τοῦ ὑγροῦ καθαρισμοῦ, 2) διὰ τῆς ἀποσκλήρυνσεως τοῦ ὕδατος τοῦ λουτροῦ, 3) διὰ τῆς δράσεως αὐτῶν ὡς προστατευτικῶν κολλοειδῶν.

‘Η ἀπορρύπανσις, ὡς τελικὸν ἀποτέλεσμα τῆς συμβολῆς τῶν ἀνωτέρω δράσεων, ἐξαρτᾶται ἐπίσης ἐκ πλείστων παραγόντων, οἱ σπουδαιότεροι τῶν ὁποίων εἶναι:

- 1) ἡ φύσις τοῦ ὑλικοῦ τῆς ἰνὸς (ἢ τοῦ ὑποκειμένου γενικώτερον), 2) ἡ φύσις τοῦ ρύπου, 3) ἡ σύστασις τοῦ λουτροῦ καθαρισμοῦ, 4) ἡ θερμοκρασία, 5) ἡ διάρκεια τῆς κατεργασίας, 6) ὁ βαθμὸς καὶ τὸ εἶδος τῆς ἐξασκουμένης μηχανικῆς δράσεως, 7) τὸ πρόσφατον ἢ μὴ τοῦ λουτροῦ.

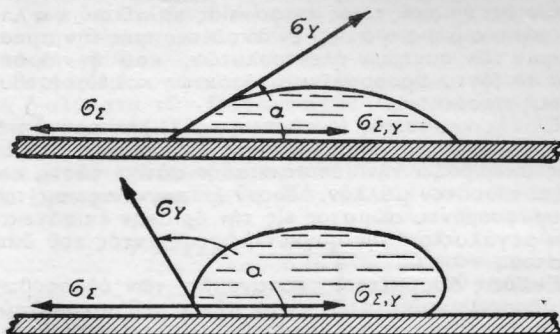
### Διαβροχὴ

‘Υπὸ τὴν ἔννοιαν τῆς διαβροχῆς νοεῖται ἡ ἐπικάλυψις τῆς ἐπιφανείας τῶν ἰνῶν καὶ τῶν ρύπων, πρὸς δὲ καὶ τῶν ἐσωκυκλικῶν καὶ μικροσκοπικῶν χώρων, ὑπὸ τοῦ ὕδατος ἢ τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων τῶν ἀπορρυπαντικῶν μέσων.

Κατὰ τὴν ἐπαφὴν σταγόνας ὑγροῦ μετὰ ἐπιπέδου τινος ἐπιφανείας, λαμβάνει ἡ σταγὼν, μετὰ τὴν ἀποκτάστασιν τῆς ἰσορροπίας, σχῆμα φακοῦ (σχ. 1). Εἰς τὴν ἐπιφάνειαν ἐπαφῆς δροῦν ἐπὶ τοῦ ὑγροῦ τρεῖς δυνάμεις, συγκεκριμέναις α) ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις τοῦ στερεοῦ,  $\sigma_{\alpha}$ , β) ἡ τάσις ὀριακῆς ἐπιφανείας στερεοῦ-ὑγροῦ  $\sigma_{\alpha,\gamma}$ , καὶ γ) ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις τοῦ ὑγροῦ,  $\sigma_{\gamma}$ . ‘Η τελευταία αὕτη, ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις τοῦ ὑγροῦ, κατευθύνεται πρὸς τὴν ἐφαπτομένην τοῦ φακοῦ, σχηματίζουσα μετὰ τῆς ἐπιφανείας ἐπαφῆς τὴν γωνίαν  $\alpha$ . ‘Η διαβροχὴ τῆς ἐπιφανείας ὑπὸ τοῦ ὕδατος ἢ τῶν ὑγρῶν ἐν γένει εἶναι ἐπὶ τοσοῦτον καλυτέρα, ὅσον μικρότερα εἶναι ἡ γωνία  $\alpha$ . Γωνία μικρότερα τῶν  $90^\circ$  προδίδει σῶμα ὑδρόφιλον ἐπὶ ὕδατος καὶ ὑπαρξιν διαβροχῆς, γωνία μεγαλυτέρα τῶν  $90^\circ$  προδίδει σῶμα ὑδρόφοβον ἐπὶ ὕδατος καὶ ἀπώθησιν τοῦ ὑγροῦ. ‘Επὶ πλήρους

διαβροχῆς τῆς ἐπιφανείας παρατηρεῖται ἐξάπλωσις ἐπ’ αὐτῆς τοῦ ὑγροῦ, ὅποτε καὶ ἡ γωνία  $\alpha$  μηδενίζεται.

‘Η διαβροχὴ τῶν ρυπανθεισῶν ἰνῶν ὑπὸ τοῦ ὕδατος τοῦ λουτροῦ καθαρισμοῦ εἶναι ἡ πρώτη καὶ σημαντικώτερα προϋπόθεσις διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν σω-



Σχῆμα 1.

ματίων τῶν ρύπων. Αἱ καθαραὶ ὑφάνσιμοι ἴνες εὐκόλως καὶ ἀφ’ ἑαυτῶν διαβρέχονται ( $\alpha=0$ ), ἡ ρύπανσις ὁμῶς αὐτῶν διὰ τῶν ὑδρόφοβων κατὰ κύριον λόγον λιπαρῶν σωμάτων τοῦ ρύπου προκαλεῖ τὴν ἐμφάνισιν μεγάλης γωνίας  $\alpha$  κατὰ τὴν ἐπαφὴν μετὰ τοῦ ὕδατος. Αἱ συνθηकाὶ ὁμῶς εἰς τὴν διαχωριστικὴν ἐπιφάνειαν ρύπου-ὑδωρ ριζικῶς μεταβάλλονται κατὰ τὴν διάλυσιν εἰς τὸ ὕδωρ ἐνώσεως τῆς χαρακτηριστικῆς καὶ ἰδιορρυθμοῦ δομῆς τοῦ μορίου τοῦ σάπωνος, καθ’ ὅσον, εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, προσροφῶνται ἐκλεκτικῶς ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ρύπου τὰ μόρια τῆς ἐνώσεως ὑπὸ ὠρισμένον προσανατολισμόν, καὶ διὰ τὸν τρόπον, ὥστε τὸ ὑδρόφοβον ὑδρογονανθρακικὸν τμήμα τοῦ μορίου τοῦ ἀπορρυπαντικοῦ μέσου νὰ προσροφῆται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ρύπου, τὸ ἕτερον δὲ τμήμα μετὰ τῆς λυοφίλου ὁμάδος νὰ κατευθύνηται πρὸς τὸ διάλυμα. ‘Η μετὰ ὑψηλῆς τιμῆς διπολικῆς ροπῆς λυόφιλος ὁμάς προσελκύει εἰτα περίε αὐτῆς μέγαν ἀριθμὸν πεπολωμένων μορίων ὕδατος, εὐρισκομένη οὕτως ἐν καταστάσει ἠύξημένης ἐνυδατώσεως. ‘Η ὀριακὴ ἐπιφάνεια διαχωρισμοῦ ρύπου-διαλύματος δὲν εἶναι πλέον ἡ ἀρχικὴ ὑδρόφοβος τοιαύτη, ἀλλ’ ἡ μεταξὺ τῶν λυοφίλων ὁμάδων καὶ τοῦ ὕδατος, τῶν μορίων τοῦ ἀπορρυπαντικοῦ σώματος—εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην τοῦ διαβρέκτο ὡ—σχηματίζοντων γεφύρας, τρόπον τινὰ, μεταξὺ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ρύπου καὶ τοῦ ὕδατος. ‘Η διαβροχὴ τῆς ἐπιφανείας ταύτης εἶναι πλήρης. ‘Εξ ἑτέρου, μεταξὺ τῶν σωμάτων τοῦ ρύπου καὶ τοῦ ὑδρογονανθρακικοῦ τμήματος τοῦ μορίου τῶν διαβρεκτῶν ἀναπτύσσονται μετὰ τὴν προσρόφησιν τῶν τελευταίων μοριακαὶ δυνάμεις συνοχῆς, τῆς φύσεως δυνάμεων van der Waals, ἐνῶ ταυτοχρόνως τὰ πεπολωμένα λόγω τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου τοῦ ἰόντος τῆς λυοφίλου ὁμάδος μόρια ὕδατος ἐξασκοῦν σημαντικὴν ἔλξιν ἐπὶ τοῦ νέου τούτου μοριακοῦ συγκροτήματος. Κατ’ αὐτὸν τὸν τρόπον, δι’ ἐπιδράσεως τῶν ἀνωτέρω πρὸς τὴν αὐτὴν κατευθύνουσιν ἐνεργουσῶν δυνάμεων, χαλαροῦται ὁ δεσμὸς ρύπου-ἐπιφανείας ἰνός, ἐπιτυγχανομένης οὕτω πολλάκις τῆς διασπάσεως τοῦ δεσμοῦ τούτου καὶ τῆς ἀπομακρύνσεως τοῦ ρύπου.

### Προσρόφησις

Πολικαὶ ἐνώσεις μεγάλου μοριακοῦ βάρους, τὸ μόνον τῶν ὁποίων ἀναπτύσσει κατὰ τὰ δύο αὐτοῦ ἄκρα ὑδρόφοβους καὶ ὑδρόφιλους ιδιότητες, δεικνύουσιν κατ’ ἐξοχὴν, ὡς ἐτονίσθη, τὸ φαινόμενον τῆς διαβροχῆς ὑδρόφοβων ἐπιφανειῶν, ὡς τῶν ἐπιφανειῶν τοῦ ρύπου ὑπὸ τοῦ ὑγροῦ τοῦ λουτροῦ, δι’ ὃ καὶ εἰδικῶς διαβρέκτα καλοῦνται.

Τὰ ἰόντα ἢ καὶ τὰ μικύλλια ἐνώσεων δομῆς ὡς τῶν ἀνωτέρω, ἐμφανίζουν ἐπίσης κατ’ ἐξοχὴν τὴν ιδιότητα, ὅπως ὀδεύουσιν ἐκ τῶν διαλυμάτων πρὸς τὰς ὀρια-

κάς έπιφανείας και συσσωρεύονται εκεί υπό την μορφήν άνεξαρτήτων ίόντων προσανατολισμένων μόν, αλλά μη συνεζευγμένων. Τα έτερα ίόντα, συνήθως άνόργανα, παραμένουν άντιστρόφως εις το διάλυμα. 'Ο κατ' αυτόν τόν τρόπον έμφανιζόμενος έμπλουτισμός υπό ώρισμένον προσανατολισμόν του ένός των ίόντων επί όριακής τινος έπιφανείας καλείται πολική ή προσρόφησης, έν άντιθέσει προς την προσρόφησην των συνήθων ήλεκτρολυτών, καθ' ήν άμφότερα τα ίόντα προσροφώνται άτάκτως και εις ίσοδυναμούς ποσότητας.

Έκ της κλασσικής έξισώσεως του Gibbs προκύπτει ότι ή προσρόφησης σώματός τινος επί όριακής έπιφανείας υποβιβάζει την έπιφανειακήν αύτης τάσιν, και δη επί τοσοούτον μάλλον, όσον ή συγκέντρωση του προσροφουμένου σώματος εις την όριακήν έπιφάνειαν είναι μεγαλύτερα της συγκεντρώσεως έντός του διαλύματος.

Ενώσεις άσυμμέτρου κατανομής των ύδροφόβων και ύδροφίλων ιδιοτήτων κατά μήκος του μορίου αύτων, σχηματίζουσαι δια προσροφήσεως γεφύρας μεταξύ ύδροφόβων και ύδροφίλων έπιφανειών, μειοδραιοίσχυρως δια πολικής προσροφήσεως επί των όριακών έπιφανειών την έπιφανειακήν τάσιν, άποτελούν τάς άπορροπαντικές ύλας. Κατά την σύνθεσιν των άπορροπαντικών ύλων όλιγώτερον ένδιαφέρει ή δομή των επί μέρους οίκοδομικών λίθων του μορίου —καίτοι αύτη σοβαρώς έπηρεάζει την άπορροπαντικήν ίσχύν—όσον ή άσύμμετρος κατανομή των χαρακτηριστικών ύδροφόβων και λυοφίλων ομάδων κατά μήκος του όλου μορίου.

Κατά Langmuir-Harkins, ό έμπλουτισμός της έλευθέρας έπιφανείας των διαλυμάτων των άπορροπαντικών μέσων δια των μορίων αύτων έπιτελείται κατά τρόπον, ώστε αι μόν ύδροφίλοι ομάδες νά εισέρχωνται εις το διάλυμα, αι δέ ύδροφόβοι νά έξέρχονται εκ της έπιφανείας αύτου εις τόν άέρα, σχηματιζόμενης ούτω νέας ένδιαμέσου έπιφανείας διαλύματος-άέρος. Τό είδος τουτου της προσροφήσεως έκλήθη έπίσης κατευθυνόμενη προσρόφησης, λόγω του ώρισμένου προσανατολισμού των μορίων επί της έπιφανείας, άπεδείχθη δέ ότι αι εκ της προσροφήσεως σχηματιζόμεναι νέαι ένδιάμεσοι των δύο φάσεων έπιφάνειαι είναι, κατά τό πλείστον, μονομοριακά ή, τό πολύ, πάχους όλίγων μόνον μορίων.

### Έπιφανειακή τάσις

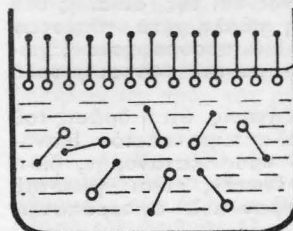
Η έλιξις μεταξύ των μορίων έντός της μάξης των ύγρων, έκδηλουμένη συμμετρικώς προς πάσας τας κατευθύνσεις, έξουδετεροϋται άμοιβαίως. Τα επί της έπιφανείας όμως του ύγρου μόρια έλκονται μόνον υπό των έντός του ύγρου όμοειδών μορίων, ούτω δέ ή μη έξουδετερομένη έπί αύτων έλιξις αύτη έκδηλοϋται ως δύναμις τείνουσα νά μειώση κατά τό δυνατόν την έλευθέραν έπιφάνειαν των ύγρων εις τό ελάχιστον. Η δύναμις αύτη, καλουμένη έπιφανειακή τάσις, άντιτίθεται εις την αύξησιν της έπιφανείας του ύγρου, ως λχ. κατά τόν σχηματισμόν στοιβάδας.

Τό ύδωρ, ειδικώτερον, παρουσιάζει έν συγκρίσει προς τά πλείστα ύγρά του αύτου περίπου μοριακού βάρους την μεγαλύτεραν τιμήν έπιφανειακής τάσεως, έξ ου και την μικροτέραν σχετικώς διαβρεκτικήν ίκανότητα, γεγονός όπερ όφείλεται κατά κύριον λόγον εις τας ίσχυράς μεταξύ των λίαν πολικών αύτου μορίων έλκτικές δυνάμεις και εις την εις μάλλον βαθμόν παρατηρούμένην τάσιν συζεύξεως των μορίων αύτου προς μοριακά συγκροτήματα.

Κατά την διάλυσιν διοφόρων σωμάτων εις τό ύδωρ παρατηρείται εις τας περιπτώσεις, ένθα ή συγκέντρωσις των μορίων του διαλελυμένου σώματος επί της έπιφανείας είναι μεγαλύτερα ή έντός της μάξης του διαλύματος, σημαντική μείωσις της τιμής της έπιφανειακής τάσεως. Τό φαινόμενον τουτο, της ηύξημένης συγκεντρώσεως των μορίων του έν διαλύσει σώματος

επί της έπιφανείας, καλείται θετική προσρόφησης, έν άντιδιαστολή προς την ένίοτε παρατηρουμένην περίπτωσιν της ηύξημένης συγκεντρώσεως των διαλελυμένων του σώματος μορίων έντός της μάξης του ύγρου ή επί της έπιφανείας, όποτε τό φαινόμενον καλείται άρνητική προσρόφησης.

Κατά την διάλυσιν των άπορροπαντικών μέσων εις τό ύδωρ έμφανίζεται κατά κανόνα, ως ένόισθη, θετική προσρόφησης υπό προσανατολισμόν των μορίων αύτων επί της έπιφανείας του προκύπτοντος διαλύματος, ήτοι, ειδικώτερον, πολική προσρόφησης, και δημιουργία νέας έπιφανείας, ένθα ή μεταξύ των προσροφηθέντων μορίων έλιξις είναι κατά πολύ μικροτέρα ή ή μεταξύ των μορίων του καθαρού ύδατος (σχ. 2). Τό τελικόν άποτέλεσμα είναι ή σημαντικώς μειωμένη



• = CH<sub>3</sub>    ◻ = COONa

Σχήμα 2.

ή έπιφανειακή τάσις του διαλύματος των άπορροπαντικών μέσων έν συγκρίσει προς τό ύδωρ. Έπειδή τό φαινόμενον της μείωσεως της έπιφανειακής τάσεως του ύδατος κατά την έν αύτω διάλυσιν άπορροπαντικών μέσων είναι γενική των σωμάτων αύτων ιδιότης και βασική προϋπόθεσις της άπορροπαντικής αύτων ένεργείας, έπεκράτησεν, ως άλλα-

χοί ένόισθη, όπως τό άπορροπαντικά μέσα γενικώς καλοϋνται έπίσης και έπιφανειακώς έν ενεργά ό σώματα.

Πράγματι, ή τιμή της έπιφανειακής τάσεως του καθαρού ύδατος, ίση προς 72.8 δύνες κατά έκατοστόμετρον εις 20°, υποβιβάζεται εις την τιμήν των 25.37 δυνών/έκ. κατά την διάλυσιν έντός αύτου ποσότητας έξτω και 0.1% άπορροπαντικού μέσου.

Η έρευνα έδειξεν ότι ή μείωσις της τιμής της έπιφανειακής τάσεως του ύδατος κατά την έντός αύτου διάλυσιν άπορροπαντικού τινος μέσου έξαρτάται εκ πλείστων παραγόντων, ως της δομής του μορίου, της συγκεντρώσεως έντός του διαλύματος, της θερμοκρασίας. Γενικώς παρατηρείται ότι κατά την αύξησιν της συγκεντρώσεως των διαλυμάτων των άπορροπαντικών μέσων μειοϋται ή έπιφανειακή τάσις μέχρις ελάχιστης τινός τιμής. Ίνα άνέλθη και πάλιν βραδέως εις τας μεγαλύτερας συγκεντρώσεις. Η την ελάχιστην ταύτην τιμήν προκαλοϋσα συγκέντρωσις άπορροπαντικού μέσου έλαττοϋται αύξανόμενου του μοριακού βάρους αύτου. Πειραματικώς άπεδείχθη ότι την μεγαλύτεραν επίδρασιν επί της έπιφανειακής τάσεως έμφανίζουν οι μετά 16 και 18 άτόμων άνθρακος σάπωνες, ένω τό καπρινικό νάτριον (C<sub>16</sub>) δέν δύναται εκ των ιδιοτήτων αύτου νά θεωρηθ ή ως σάπων. Μεγαλύτερα έξ έτέρου των 18 άτόμων άνθρακος άνθρακική άλυσις προκαλεί αύξησιν της άδιαλυτότητας του όλου μορίου. Λαμβανομένου ύπ' όψιν και του παράγοντος της εύδιαλυτότητας, άποδεικνύεται ότι οι μετά 18 άτόμων άνθρακος κεκορεσμένοι σάπωνες δροϋν ίσχυρότερον εις ύψηλότεραν του συνήθους θερμοκρασίαν, ένω οι μετ' άκορεστού μορίου άντίστοιχοι, ως τό ελαϊκόν νάτριον, έμφανίζουν την αύτην ένεργείαν και εις την θερμοκρασίαν του δωματίου. Τέλος, μεταξύ των άπορροπαντικών μέσων μετά της αύτης ύδρογονανθρακικής άλύσεως, αλλά μετά διαφόρων πολικών λυοφίλων ομάδων δέν παρατηροϋνται άξιοσημείωτοι διαφοραι εις τό ελάχιστον της έπιφανειακής τάσεως υπό την αύτην συγκέντρωσιν, προϋποτιθεμένου ότι αι πολικά ομάδες εύρίσκονται εις άπάσας τας περιπτώσεις εις την αύτην θέσιν του μορίου.

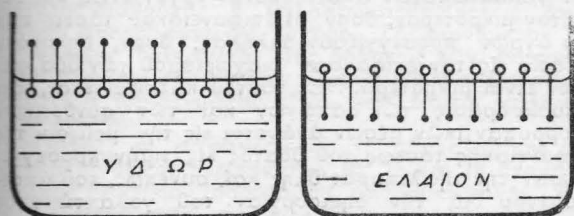
### Τάσις όριακών έπιφανειών

Η έπιφανειακή τάσις έκδηλοϋται εις την έπιφάνειαν διαχωρισμού μεταξύ ύγρής και άεριαυ φάσεως. Είδι-

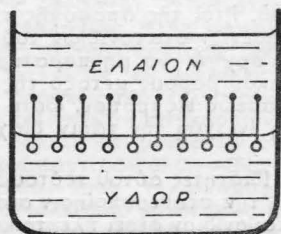
κώτερον όμως τα φαινόμενα της απορρυπάνσεως επηρεάζονται εκ της μεταβολής της επί των διαχωριστικών επιφανειών υγρού-υγρού και υγρού-στερεού αναπτυσσομένης τάσεως, ως αυτή εμφανίζεται εντός του λουτρού καθαρισμού μεταξύ του διαλύματος του απορρυπαντικού μέσου αφ' ενός και της επιφάνειας του υποκειμένου ή του ρύπου αφ' ετέρου.

Πειραματικώς αποδεικνύεται ότι κατά την έπαφήν δύο υγρών ή τάσις εις την επιφάνειαν διαχωρισμού αυτών επί τοσοῦτον μειοῦται, ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ ἀμοιβαία αὐτῶν διαλυτότης. Προκειμένου περὶ μιγνυμένων υγρῶν ἡ τάσις εἰς τὴν διαχωριστικὴν αὐτῶν ἐπιφάνειαν μηδενίζεται ἢ, ἄλλως, εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην δὲν ὑφίσταται μεταξύ τῶν μιγνυμένων υγρῶν ὀριακὴ διαχωριστικὴ ἐπιφάνεια.

Κατὰ τὰ ἀνωτέρω, ἡ τάσις εἰς τὰς ὀριακὰς ἐπιφάνειας δύο υγρῶν, ἀποτελοῦσα συνάρτησιν τῆς ἀμοιβαίας αὐτῶν διαλυτότης, δεικνύει ὑψηλὴν τιμὴν ἐφ' ὅσον τὰ υγρά δὲν μίγνυνται, ὡς εἰς τὴν περίπτωσιν ὕδατος-ἐλαίου. Ἐφ' ὅσον ὁμως διὰ προσθήκης τρίτου συστατικοῦ εἰς τὸ σύστημα, ὡς λ. χ. σάπωνος, μειωθῆ ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις τοῦ ὕδατος εἰς βαθμὸν, ὥστε νὰ ἐξισωθῆ πρὸς τὴν τοῦ ἐλαίου, τότε ἡ τάσις εἰς τὰς ὀριακὰς ἐπιφάνειας τῶν τριῶν συστατικῶν τοῦ συστήματος προσεγγίζει πρὸς τὸ μηδέν. Ἡ δρᾶσις συνεπῶς τοῦ τρίτου συστατικοῦ τοῦ συστήματος—τοῦ σάπωνος ἢ τῶν συνθετικῶν απορρυπαντικῶν ὑλῶν—δὲν εἶναι διαλυτικὴ, ἀλλὰ συνδετικὴ τῶν δύο μὴ μιγνυμένων υγρῶν διὰ σχηματισμοῦ νέας μεταξύ αὐ-



I. ΥΔΩΡ-ΣΑΠΩΝ II. ΣΑΠΩΝ-ΕΛΑΙΟΝ



III. ΥΔΩΡ-ΣΑΠΩΝ-ΕΛΑΙΟΝ

• CH<sub>3</sub> ○ = COONa

Σχῆμα 3.

τῶν ὀριακῆς ἐπιφάνειας. Κατὰ ταύτην τὰ μόρια τοῦ ἐπιφανειακῶς ἐνεργοῦ σώματος ἀποτελοῦν γεφύρας, τρόπον τινά, συνδέσεως τῶν δύο φάσεων, τῶν μὲν πολικῶν αὐτῶν ὁμάδων διαλυομένων ἐντὸς τοῦ ὕδατος, τῶν δὲ μὴ πολικῶν—ὕδροφόβων ἢ λιποφίλων—ἐντὸς τοῦ ἐλαίου (σχ. 3).

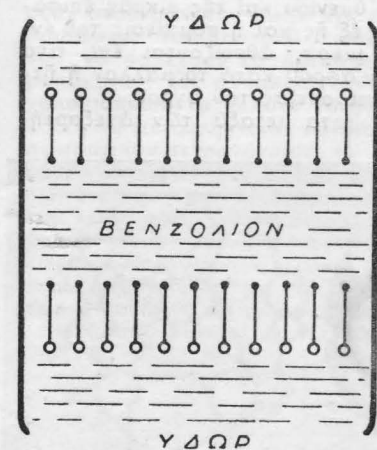
Σημαντικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς δρᾶσεως ταύτης ἐμφανίζει τὸ μέγεθος τοῦ μορίου τοῦ ἐπιφανειακῶς ἐνεργοῦ σώματος. Ἐάν ἡ ὑδρογονανθρακικὴ ἄλυσις εἶναι βραχεῖα τὸ ὄλον μόριον καθίσταται εὐδιάλυτον καὶ εἰσέρχεται ἐντὸς τοῦ ὕδατος, ἐάν τούναντι εἶναι ὑπερβαλλόντως μακρὰ παρασύρεται καὶ ἡ λυόφιλος ὁμάς ἐντὸς τῆς ἐλαιώδους φάσεως.

**Διαλυτοποίησις**

Ἦδη ἀπὸ τοῦ 1892 οἱ Engler καὶ Dieckhoff ἔδειξαν πειραματικῶς ὅτι πυκνὰ διαλύματα σαπῶνων κέκτην-

ται διαλυτοποιῶν δρᾶσιν ἐπὶ διαφόρων ὑγρῶν ἢ στερεῶν σωμάτων, ἀδιαλύτων εἰς τὸ καθαρὸν ὕδωρ. Τὸ φαινόμενον τοῦτο παρετηρήθη ὅτι ἦτο ἀναστρεπτόν, δεδομένου λ.χ. ὅτι ὑπὸ διαλύματος 25% ρητινικοῦ σάπωνος δύνανται ἐν συνήθει θερμοκρασίᾳ νὰ διαλυτοποιηθοῦν ἐν συνόλῳ 32 κυβ. ἐκ. τερεβινθελαίου, τὰ 20 κ. ἐ. τοῦ ὁποίου ἀποβάλλονται ὡς ἐλαιώδης στοιβάς κατὰ τὴν θέρμανσιν εἰς 100°, ἵνα ἀναδιαλυτοποιηθοῦν κατὰ τὴν ψύξιν.

Τὸ φαινόμενον τοῦτο, ἀπαντῶν κυρίως εἰς τὰ πυκνὰ διαλύματα τῶν ἐπιφανειακῶς ἐνεργῶν σωμάτων, ἔνθα εὐνοεῖται ὁ σχηματισμὸς μικυλλίων, ἀπεδόθη ὑπὸ τοῦ Mc Bain εἰς τὴν ἀπορρόφησιν τῶν διαλυτοποιουμένων ἐνώσεων ἐντὸς τῶν μικυλλίων τοῦ σάπωνος. Πράγματι ἀπεδείχθη διὰ τῶν ἀκτίνων Röntgen



• = CH<sub>3</sub> ○ = COONa

Σχῆμα 4.

ὅτι αἱ ἀποστάσεις μεταξύ τῶν εὐθυγράμμων μικυλλίων τοῦ σάπωνος αὐξάνουν σημαντικῶς κατὰ τὴν διαλυτοποίησιν ὑδροφόβων ὑγρῶν, λόγω τῆς παρενθέσεως τῶν μορίων αὐτῶν μεταξύ τῶν ἀντικρυσ ἀλλήλων εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ μικυλλίου ἔκκρων τῶν ὑδροφόβων τμημάτων τῶν μορίων τοῦ ἐπιφανειακῶς ἐνεργοῦ σώματος. Προκειμένου περὶ βενζολίου λ.χ., εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ ὑπ' αὐτοῦ κορεσμοῦ διαλύματος 9,12% ἐλαϊκοῦ νατρίου (0,791 γρμ. βενζολίου ἀνά γρμ. σάπωνος), ἡ ἀπόστασις μεταξύ δύο γειτονικῶν εὐθυγράμμων μικυλλίων αὐξάνεται ἐξ 91 Å εἰς 127 Å, λόγω παρενθέσεως ἐξ ἀπορροφήσεως μεταξύ αὐτῶν στοιβάδος ἐκ βενζολίου πάχους 36 Å (σχ. 4).

Ἡ διαλυτοποίησις δρᾶσις τῶν απορρυπαντικῶν ὑλῶν σημαντικὴν ἐξασκεῖ ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ἀπομακρύνσεως τῶν ρύπων ἐκ τῶν ἐπιφανειῶν, ἡ ἰσχύς ὁμως τῆς ἐπιδράσεως ταύτης δὲν δύναται νὰ καθορισθῆ ὡς ἐξαρτωμένη ἐκ πλείστων παραγόντων, ἰδίᾳ τῆς συνθέσεως τῆς απορρυπαντικῆς ὕλης καὶ τῆς φύσεως τοῦ ρύπου.

**Ἄφρισμός**

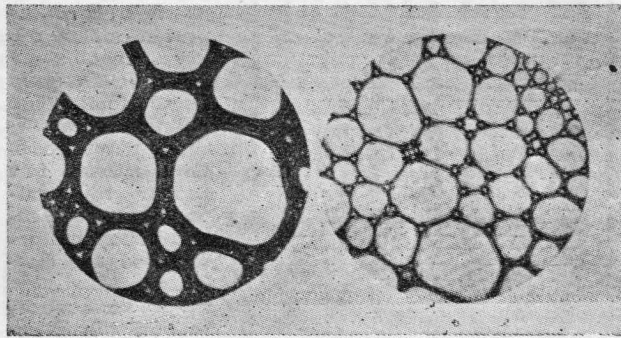
Ὡς ἀλλαχοῦ ἐτονίσθη, ἡ ἱκανότης πρὸς ἀφρισμὸν τῶν διαφόρων ἐπιφανειακῶς ἐνεργῶν σωμάτων ἐν μέρει μόνον συμβάλλει εἰς τὴν ἀπορρυπαντικὴν αὐτῶν δρᾶσιν καὶ δὲν δύναται διὰ τοῦ ἀφρισμοῦ καὶ μόνου νὰ ἐρμηνευθῆ αὕτη. Ὁ ἀφρὸς ὑποβοηθεῖ ἀπλῶς εἰς τὴν ἀπόσπασιν καὶ τὴν μηχανικὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ρύπου ἐκ τοῦ υποκειμένου, ἐνῶ ταυτοχρόνως ἀποτελεῖ καὶ δείκτην τῆς ἐν τῷ διαλύματι παρουσίας ἀπορρυπαντικῶν μέσων.

Ἄφρισμός παράγεται ὅταν ἀήρ εισέλθῃ λόγω κινήσεως τοῦ υγροῦ ἐντὸς τῆς μάζης αὐτοῦ, ἀποτελεῖ δὲ κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦτιον ἀσταθῆ διασποράν φυσαλλίδων εἰς τὴν συνεχῆ ὑγρὴν φάσιν.

Κατὰ τὴν ἄνοδον φυσαλλίδος ἀέρος διὰ μέσου καθαρῶ ὕδατος, περιβάλλεται αὕτη ὑπὸ μορίων ὕδατος, τὰ ὁποῖα, λόγω τῆς ὑψηλῆς τιμῆς τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως, συμπεζοῦν τὸν ἀέρα, προσδίδουν εἰς τὴν φυσαλλίδα τὸ γνωστὸν σφαιρικὸν αὐτῆς σχῆμα καὶ προκαλοῦν τὴν θραῦσιν αὐτῆς κατὰ τὴν ἔξοδον ἐκ τοῦ υγροῦ εἰς τὸν ἀέρα, καθ' ὅσον ἡ ἐπιφανειακὴ

τάσις αὐτῶν ὑπεριοχεῖ τῶν δυνάμεων συνοχῆς μεταξὺ τῶν περιβαλλόντων τὴν φυσαλλίδα μορίων ὕδατος. Τούταντιον, κατὰ τὴν ἀνοδὸν φυσαλλίδος ἀέρος διὰ μέσου διαλύματος ἐπιφανειακῶς ἐνεργοῦ τινος σώματος περιβάλλεται αὐτὴ ὑπὸ πραγματικοῦ ὕμενιου, σχηματιζομένου ἐκ τῆς πολικῆς προσροφήσεως τῶν μορίων αὐτοῦ εἰς τὴν ἐπιφάνειαν διαχωρισμοῦ ἀέρου-ὕγρου, τοῦ ὕμενιου τούτου συνιστῶντος τρίτην διακεκριμένην φάσιν τοῦ συστήματος. Κατὰ τὴν πρόσκρουσιν τῆς φυσαλλίδος ἐπὶ τῆς ὀριακῆς τοῦ διαλύματος ἐπιφάνειας, ἥτις παρομοίαν δεικνύει σύνθεσιν, δὲν συγχωνεύονται τὰ δύο ταῦτα ὕμενια, διότι μεταξὺ αὐτῶν παρεντίθενται προσανατολισμένα ἐκ τῆς διπόλου αὐτῶν κατασκευῆς μόρια ὕδατος, τὰ ὁποῖα συγκρατῶνται ὑπὸ τῆς λυοφίλου ὁμάδος καὶ περιβάλλον στενωῶς ταύτην. Τελικῶς αἱ φυσαλλίδες, λόγω τῆς ἐλαστικότητος τοῦ ὕμενιου καὶ τῆς μικρᾶς ἐπιφανειακῆς τάσεως αὐτοῦ, ἐξ ἧς καὶ ἡ συμπίεσις τοῦ ἐντὸς αὐτῶν ἀέρος εἶναι μικρά, ἀθροίζονται ἐπὶ τινα χρόνον ὑπὸ τὴν μορφήν ἀφροῦ κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥτον σταθεροῦ ἐπὶ τῆς ἐπιφάνειας τοῦ ὕγρου.

Ἐξ ἐτέρου, τὰ τοιχώματα μεταξὺ τῶν ἀνεξαρτή-



Σχῆμα 5.— α) ἀφρός σάπωνος, β) ἀφρός συνθ. ἀπορρυπαντικῆς ὕλης.

των φυσαλλίδων τοῦ ἀφροῦ δὲν διατηροῦν, λόγω ἀμοιβαίας παρεμποδίσσεως, τὸ σφαιρικὸν αὐτῶν σχῆμα, ἀλλὰ συμπιέζονται εἰς τὰς ἐπιφανείας ἐπαφῆς καὶ καθίστανται ἐπίπεδα. Ἡ τοιαύτη διαμόρφωσις τῶν φυσαλλίδων εἰς τὸν ἀφρὸν προκαλεῖ τὴν δημιουργίαν τριχοειδῶν σωλήνων εἰς τοὺς μεταξὺ αὐτῶν παραμένοντες κενοὺς χώρους, οἵτινες καὶ πληροῦνται ὑπὸ τοῦ διαλύματος τοῦ ἀπορρυπαντικοῦ μέσου (σχ. 5). Οὕτω, διὰ τῆς τριχοειδοῦς δράσεως, ἀναπτύσσονται ἰσχυραὶ ἐλκτικαὶ δυνάμεις ἐπὶ τῶν σωματίων τῶν ρύπων, δι' αὐτῶν δέ, τῆ συνεργεία καὶ τῆς ἀπαιρητικῆς μηχανικῆς δράσεως κατὰ τὴν πλῆσιν, χαλαροῦνται ἢ προσκόλλησις τῶν ρύπων ἐπὶ τῆς ἰνός. Ἀλλά, περαιτέρω, καὶ ἡ διάμετρος τῶν τριχοειδῶν ἐκ τῆς ἐπαφῆς τῶν φυσαλλίδων ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν διάμετρον τῶν σωματίων τῶν ρύπων σημαντικὴν προσλαμβάνει σημασίαν. Ἐὰν ἡ διάμετρος τῶν τριχοειδῶν εἶναι μεγάλη, μειοῦται, ὡς γνωστὸν, ἡ ἔκτασις τῶν τριχοειδῶν φαινομένων, ἐὰν ἄλλοι αὐτῆ εἶναι περισσότερο τοῦ δέοντος μικρά, προκαλεῖται διὰ τῆς τριβῆς παρεμπόδισις τῆς μεταφορᾶς τῶν σωματίων τοῦ ρύπου διὰ μέσου τῶν τριχοειδῶν σωλήνων, δυσχεραίνουσα τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν μηχανικῶς ὑπὸ τῶν φυσαλλίδων ἀποσπασθέντων σωματίων αὐτοῦ.

#### Γαλακτωματοποιήσις

Γαλακτώματα γενικῶς καλοῦνται συστήματα συνιστάμενα ἐξ ἐνὸς ὕγρου—τῆς κατανεμομένης φάσεως—διασπειρομένου ὑπὸ μορφήν σταγονιδίων ἐντὸς ἐτέρου ὕγρου—τῆς συνεχοῦς φάσεως. Ὁ μᾶλλον συνήθης τύπος γαλακτωμάτων ἀφορᾷ εἰς τὴν διασπορὰν ἐλαίου εἰς τὸ ὕδωρ, ἢ, προκειμένου ἐιδικότερον περὶ καθαρισμοῦ, εἰς διάλυμα ἀπορρυπαντικῆς ὕλης.

Ὁ κυριώτερος συντελεστὴς διὰ τὴν παραγωγήν σταθερῶν γαλακτωμάτων εἶναι ἡ παρουσία τρίτης φάσεως, τῆς γαλακτωματοποιοῦ ὕλης, ὕγρης ἢ στερεᾶς. Εἰς τὴν περίπτωσιν δὲ τοῦ καθαρισμοῦ ἠνδιαφέρει κατὰ κύριον λόγον ἡ γαλακτωματοποιὸς δρᾶσις τῶν σαπῶνων καὶ τῶν συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν μέσων, μόνων ἢ ὁμοῦ μετὰ διαφόρων συνδρόμων στερεῶν σωματίων.

Ἀναγκαῖα προϋπόθεσις διὰ τὸν σχηματισμὸν γαλακτώματος εἶναι ἡ ἀμοιβαία ἀδιαλυτότης τῶν ὕγρων ἢ, ἔστω, ἡ εἰς ἐλαχίστην μόνον κλίμακα διαλυτότης. Ἡ κατανομή, ἀφ' ἐτέρου, τοῦ ἐνὸς ὕγρου εἰς τὴν μάζαν τοῦ ἐτέρου συνοδεύεται ὑπὸ τεραστίας ἀξέησεως τῆς διαχωριστικῆς μεταξὺ αὐτῶν ἐπιφάνειας, συνεπῶς καὶ ὑπὸ τῆς ἀναλόγου ἀξέησεως τῆς συνολικῆς ἐπιφανειακῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος. Τὴν ἀξέησιν ταύτην τῆς ἐπιφανειακῆς ἢ, ἄλλως, τῆς ὀριακῆς τῶν ἐπιφανειῶν ἐνεργείας ἀντισταθμίζει τὸ σύστημα ἐκ τοῦ ἀπαραιτήτως διὰ τὴν γαλακτωματοποίησιν ἐφαρμοζομένου μηχανικοῦ ἔργου. Ὑπολογίζεται ὅτι ἡ ἐιδικὴ τῶν γαλακτωμάτων ἐπιφάνεια, ἥτοι ἡ σχέση «ἐπιφάνεια : ὄγκος», ἀξανάεται τοῦλάχιστον κατὰ 10.000 φορᾶς, εἰς δὲ γαλακτώματα, ἔνθα τὸ διασπειρόμενον ὕγρον κατανέμεται εἰς σταγονίδια διαμέτρου  $10^{-5}$  cm, ἡ μὲν ἐπιφάνεια τοῦ διασπειρομένου ὕγρου ἐγγίζει τὰ 600.000 cm<sup>2</sup> κατὰ κυβ. ἐκμ. ὕγρου, ἡ δὲ ἀξέησις τῆς συνολικῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας ἐξ 121 ἐργῶν ἀνέρχεται εἰς 15.000.000 ἐργα.

Καθίσταται πρόδηλον, ὅτι τὸ διὰ τὴν παραγωγήν τῶν γαλακτωμάτων ἀπαιτούμενον ἔργον εἶναι ἐπὶ τοσοῦτον μικρότερον, ὅσον αἱ ἐπιφανειακαὶ τάσεις τῶν δύο ὕγρων προσεγγίζουν ἀλλήλας, ὅσον, δηλονότι, ἡ τάσις εἰς τὴν ἐπιφάνειαν διαχωρισμοῦ τῶν δύο φάσεων εἶναι μικροτέρα. Ἐκ τούτου καταφαίνεται, ὅτι ἡ κυρία δρᾶσις τῶν σαπῶνων καὶ τῶν συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν μέσων ἀνάγκη εἰς τὴν μείωσιν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως τοῦ ὕδατος εἰς τιμὴν προσεγγίζουσαν τὴν τῆς λιπαρᾶς ὕλης καί, συνεπῶς, τοῦ ἀπαιτούμενου διὰ τὴν δημιουργίαν τοῦ γαλακτώματος ἔργου.

Μετὰ τὸν καθ' ὁλονδήποτε τρόπον σχηματισμὸν τοῦ γαλακτώματος προέχει τὸ πρόβλημα τῆς σταθεροποιήσεως αὐτοῦ, ἥτοι τῆς ἀποφυγῆς τῆς συνενώσεως τῶν κατανεμομένων σταγονιδίων τοῦ ἐλαίου. Πρὸς τοῦτο δέον, κατ' ἀρχήν, νὰ μὴ παρατηρηθῶν σημαντικὴ διαφορά ἐιδικοῦ βάρους μεταξὺ τῆς ὑδατικῆς καὶ τῆς ἐλαιώδους φάσεως εἰς τρόπον, ὥστε τὸ πείδιον τῆς βαρύτητος νὰ μὴ ἐνιυχή τὴν τάσιν διαχωρισμοῦ τῶν δύο ὕγρων.

Ἐξ ἐτέρου, αἱ ἰδιότητες αὐτοῦ τούτου τοῦ γαλακτώματος τεῖνον εἰς τὴν σταθεροποίησιν αὐτοῦ. Ὡς γνωστόν, ἕκαστον σταγονίδιον φέρει ἠλεκτρικὸν φορτίον δι' ἀποβολῆς ἢ προσλήψεως ἠλεκτρονίων. Τὸ φορτίον τῶν σταγονιδίων τοῦ ἐλαίου ἐντὸς τοῦ ὕδατος εἶναι ἀρνητικόν, διότι τὸ ἔλαιον κέκτηται μικροτέραν τοῦ ὕδατος διηλεκτρικὴν σταθεράν, τὸ δὲ ὁμώνυμον τῆς φορτίσεως τῶν σταγονιδίων καὶ ἡ ἐκ τούτου ἠλεκτροστατική ἀπωσις συντελεῖ εἰς τὴν ἀποφυγὴν τῆς συγχωνεύσεως αὐτῶν πρὸς μεγαλύτερας σταγόνας. Ἡ μεταξὺ τῶν σταγονιδίων καὶ τῆς συνεχοῦς φάσεως ἀναπτυσσομένη διαφορά δυναμικοῦ, τῆς τάξεως —0.05 volt, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως καὶ τῆς καθαρότητος τοῦ ἐλαίου, δύναται δὲ νὰ μειωθῇ διὰ τῆς προσθήκης εἰς τὸ διάλυμα ἠλεκτρολυτῶν. Ἀποδεικνύεται ἡ ὑπαρξίς κρισίμου τιμῆς τῆς τοιαύτης διαφοράς δυναμικοῦ, —0.030 volt, κάτωθεν τῆς ὁποίας τὸ γαλακτώμα καθίσταται ἀσταθές. Περαιτέρω, ἐφ' ὅσον ἡ διάμετρος τῶν σταγονιδίων καταστῆ μικροτέρα τῶν 0.004 ἐκμ., ἡ μοριακὴ κίνησις Brown ἀντιδρᾷ εἰς τὸ πείδιον τῆς βαρύτητος καὶ τὴν τάσιν συσσωματώσεως τῶν σταγονιδίων. Τέλος εἶναι γνωστὸν, ὅτι ἡ σταθεροποίησις τῶν γαλακτωμάτων ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ σχηματισμοῦ προστατευτικοῦ ὕμενιου πέριξ ἐκάστης σταγόνος, ἐξ οὗ καὶ ἡ δρᾶσις τῶν προστατευτικῶν κολοειδῶν. Παρουσία ἐπιφανειακῆς ἐνεργῶν σωματίων



σχηματίζεται πράγματι διά πολικῆς προσροφήσεως τῶν μορίων αὐτῶν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας διαχωρισμοῦ σταγονιδίων-ὑδατος προστατευτικῶν ὑμένιων, ὡς τοῦτο ἐπίσης παρατηρεῖται διά τῆς προσροφήσεως σωματίων στερεῶν λεπτότατα κοινοποιημένων καὶ καταμερισμένων ἐντὸς τοῦ ὕγρου.

Εἰς τὰς περιπτώσεις πρακτικῆς ἐφαρμογῆς τῶν

ἀπορρυπαντικῶν ὑλῶν προστίθενται εἰς τὰ λουτρά καθαρισμοῦ λεπτότατα κόνεις στερεῶν οὐσιῶν, συνήθιστα μπεντονίτου, αἴτινες, καίτοι δὲν κέκηνται ἐπιφανειακῶς ἐνεργοῦς ἰδιότητος, συμβάλλουν μεγάλως εἰς τὴν σταθεροποίησιν τῶν ἐκ τῶν ἐλαιωδῶν ρύπων προκυπτόντων γαλακτωμάτων, διά προσροφήσεως τῶν σωματίων αὐτῶν ἐπὶ τῶν ἐπιφανειῶν διαχωρισμοῦ σταγονιδίων ἐλαιώδους ὑλης-ὕγρου καθαρισμοῦ.

**ΕΝΙΣΧΥΣΙΣ ΤΗΣ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΕΩΣ**

**Συνέργεια — Ἐνισχυταί**

Κατὰ γενικὸν κανόνα, τὰ ἀπορρυπαντικὰ μέσα ἐφαρμόζονται ἐν τῇ πράξει ἐν μίγματι μεθ' ἑτέρων διαλυτῶν ἐνώσεων, ἢ πολλακῆς καὶ ἀδιαλύτων ἀλλ' ἐν κατανομῇ ἐντὸς τοῦ λουτροῦ, αἴτινες οὐδεμίαν κέκηνται ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως. Ἐάν αἱ σύνδρομοι ἐνώσεις αὗται συνεισφέρουν εἰς τὴν ἀπορρυπαντικὴν δρᾶσιν καλοῦνται ἐνισχυταί, ἄλλως θεωροῦνται ἀπλῶς ὡς μέσα πληρώσεως.

Ἀνεξαρτήτως τῆς δρᾶσεως τῶν ἐνισχυτῶν, ἐμελετήθη ἡ ἐπίδρασις μίγματος δύο ἢ περισσοτέρων ἀπορρυπαντικῶν ὑλῶν διαφόρου συνθέσεως ἐπὶ τῆς ἀπορρυπαντικῆς δρᾶσεως καὶ διευτυώθη τὸ φαινόμενον τῆς συνεργείας, ὅρος χρησιμοποιούμενος εἰς τὰς περιπτώσεις ἔνθα τὸ μίγμα τῶν ἐπιφανειακῶς ἐνεργῶν σωματίων ἐμφανίζει μεγαλύτεραν ἀπορρυπαντικὴν ἰκανότητα ἑκάστου τῶν συστατικῶν χωριστά. Προφανὲς καθίσταται ὅτι διά τῆς συνεργείας δύναται νὰ προκύβῃ τελικῶς παρασκευάσμα ἠὺξημένης ἰκανότητος διάβροχῆς ἢ γαλακτωματοποιήσεως, ἀκόμη δὲ καὶ ἀπορρυπαντικῆς ἰσχύος. Τὸ φαινόμενον τῆς συνεργείας διακρίνεται τῆς δρᾶσεως τῶν ἐνισχυτῶν, καθ' ὅσον εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν ἕκαστον τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος εἶναι καθ' ἑαυτὸ ἐπιφανειακῶς ἐνεργόν.

Οὕτως, οἱ σάπωνες τῆς τριαιθανολαμίης μετὰ μίγματος ὀξέων περιεχόντων 18, 16 καὶ 14 ἄτομα ἄνθρακος δεικνύουν ἰσοδύναμον ἀπορρυπαντικὴν ἐνεργειαν μετὰ τῶν συνήθων σαπῶνων νατρίου, καίτοι ἕκαστος ἐξ αὐτῶν χωριστὰ ὑπολείπεται σημαντικῶς τοῦ ἀντιστοίχου μετὰ νατρίου σάπωνος. Εἰς τὴν συνεργειαν ἐπίσης ὀφείλεται ἡ ἰκανότης τῆς ἐνωματώσεως μέχρις ἀναλογίας 50% σαπῶνων ἐκ ρητινικῶν ὀξέων, μικρῶς ἀπορρυπαντικῆς δρᾶσεως, ἐντὸς τῆς μάζης τῶν σαπῶνων ἐκ λιπαρῶν ὀξέων ἄνευ ἐπιρρασμοῦ τῆς δρᾶσεως τῶν τελευταίων.

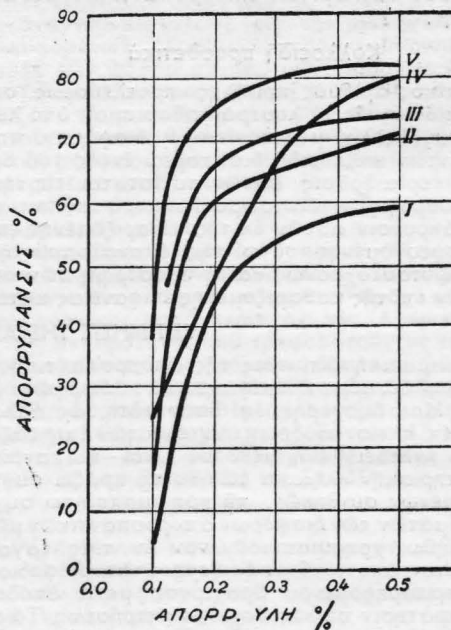
Κατὰ τὸν τελευταῖον παγκόσμιον πόλεμον ἐγένετο συστηματικὴ μελέτη ἐπὶ μιγμάτων σαπῶνων καὶ συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν ὑλῶν—ἰδίᾳ ἀλκυλαρυλοσουλφονικοῦ νατρίου—πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς ἀνευρέσεως τῆς μᾶλλον καταλλήλου συνθέσεως διά τὴν χρῆσιν εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ καὶ εἰς λιαν σκληρὰ ὕδατα. Ἡ συνέργεια τῶν μιγμάτων αὐτῶν, ἐλαχίστη προκειμένου περὶ μαλακοῦ ὕδατος, ἀναπτύσσεται κυρίως εἰς ὕδατα ἄλμυρὰ ἢ λιαν σκληρὰ, ἔνθα ἡ χρῆσις τοῦ συνήθους σάπωνος μόνου ἀποβαίνει ἀδύνατος.

**Ἐπίδρασις τῆς τιμῆς P<sub>H</sub>**

Ἀπὸ μακροῦ χρόνου ἦτο γνωστὸν, ὅτι ἡ προσθήκη ἐντὸς τοῦ λουτροῦ καθαρισμοῦ ἀσθενοῦς ἀλκαλικῆς δρᾶσεως σωματίων, ὡς σόδας ἢ ποτάσης, ὑποβοηθεῖ τὴν ἀπορρυπαντικὴν ἐνεργειαν τοῦ σάπωνος. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν διά τῆς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως μείωσιν τῆς ὑδρολυτικῆς διασπάσεως τοῦ μορίου τοῦ σάπωνος ἐντὸς τοῦ ὕδατος, διά τῆς ὁποίας ἀπομακρύνεται τὸ δραστικὸν τοῦ διαλύματος συστατικόν—ὁ σάπων—ὕπὸ τὴν μορφήν τῶν ἀδιαλύτων ἐλευθέρων λιπαρῶν ὀξέων. Πειραματικῶς ἐδείχθη ὅτι τὸ μέγιστον τῆς ὑδρολύσεως συμπύπτει μετ' ὀλίγον τῆς ἀπορρυπαντικῆς δρᾶσεως τῶν σαπῶνων καὶ ὅτι ἡ ἀναστολὴ τῆς ὑδρολύσεως ἐπαναφέρει τὴν ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ σάπωνος ἀναμενομένην ἀπορρυπαντικὴν ἰσχύον. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἔπεται, ὅτι ἀλκαλικῶς ἀντιδρῶντα σώματα, παρεμποδίζοντα τὴν ὑδρολύσιν καὶ προδίδοντα εἰς τὸ

διάλυμα καταλλήλους τιμὰς P<sub>H</sub>, συνιστοῦν πραγματικῶς ἐνισχυτὰς τῆς ἀπορρυπαντικῆς δρᾶσεως τῶν σαπῶνων. Πράγματι ἡ μείωσις ἀπορρυπαντικῆς δρᾶσεως τῶν σαπῶνων ἀναπτύσσεται εἰς τιμὰς P<sub>H</sub> 10,5—11.

Ἡ ρυθμιστικὴ, ἐξ ἑτέρου, ἄξια τῶν διαφόρων ἐνισχυτῶν ὀφείλεται εἰς τὴν ἰκανότητα αὐτῶν νὰ διατηροῦν σταθερὰν τὴν τιμὴν P<sub>H</sub> καὶ εἰς μεγάλας ἀκόμη ἀραιώσεις τοῦ λουτροῦ καθαρισμοῦ καὶ ὡς ἐκ τούτου νὰ παρέχουν τὸ optimum τῶν συνθηκῶν ἀπορρυπανσεως. Ὡς ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως ἐνισχυταί ἐχρησιμοποιοῦντο ἄλλοτε τὸ φωσφορικὸν τρινάτριον, ἢ σόδα, τὸ μεταπυριτικὸν νάτριον, σήμερον δὲ τὸ πυροφωσφορικὸν τετρανάτριον, τὸ ὁποῖον τελευταίως ἐκτοπίζεται εἰς ὄλον ἐν ἀξίον κλιμακα ὑπὸ τοῦ τριφωσφορικοῦ πεντανατρίου, Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. Ἡ παραγωγή τοῦ τελευταίου τούτου σώματος ἐπολλαπλασιάσθη ἐντὸς βραχέος χρονικοῦ διαστήματος, ἐξ 20.000 τόννων τῷ 1948 εἰς ἄνω τῶν 100.000 τόννων τῷ 1950. Ἡ ἀρίστη ἐνισχυτικὴ δρᾶσις τοῦ τριφωσφορικοῦ πεντανατρίου, συνήθως τριπολυφωσφορικοῦ ἄλατος καλουμένου, καταδεικνύεται ἐκ τῆς καμπύλης τοῦ σχ. 6. Ἐκ



Σχῆμα 6.

- I. 35% ἀπορρ. ὕλη + 65 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- II. 35% ἀπορρ. ὕλη + 20% Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> + 45% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- III. 35% ἀπορρ. ὕλη + 40% Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> + 25% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- IV. Ἐνισχυμένους σάπων.
- V. 35% ἀπορρ. ὕλη + 59% Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> + 6% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

τῆς καμπύλης ταύτης σαφῶς καταφαίνεται ὅτι μόνον ἐνισχυμένα ἀπορρυπαντικὰ μέσα δύναται νὰ συγκριθοῦν πρὸς τὸν σάπωνα, καθ' ὅσον μόνον διά τῆς δρᾶσεως τῶν ἐνισχυτῶν καθίσταται ἐφάμιλλα αὐτοῦ. Ἄλλως τε καὶ ἀπὸ καθαρῶς οικονομικῆς ἀπόψεως ἡ προσθήκη ἐνισχυτῶν ἐμφανίζεται λιαν συμφέρουσα, καθ' ὅσον οὗτοι συμπληροῦν καὶ ὑποκαθιστοῦν σημαντικὴν ποσότητα ἀπορρυπαντικῶν ὑλῶν, μόνον οὕτως ἐπιτυγχανομένου τοῦ συναγωνισμοῦ τῶν σαπῶνων εἰς

τό οικονομικόν πεδίων διά τών ύψηλοτέρας τιμής συνθετικών απορρυπαντικών ύλων.

Τούναντίον ή ένισχυτική δράσις τών καυστικών αλκαλίων είναι άσήμαντος, λόγω τής έλαχίστης αύτών ρυθμιστικής επί τής ένεργου δξύτητος τών διαλυμάτων Ικανότητος. Προσθήκη όλίγων δεκάτων επί τοίς % καυστικού νατρίου έντός του διαλύματος παρέχει μέν ύψηλάς τιμάς  $R_H$ , αίτινες όμως τάχιστα εξουδετερώνται.

#### Έτεροι δράσεις τών ένισχυτών

Η ρύθμισις τής τιμής  $R_H$  του λουτρού εις τό μέγιστον τής δράσεως τών απορρυπαντικών μέσων δέν είναι ή μόνη άποστολή τών ένισχυτών.

Έτέρα βασική αύτών ιδιότης είναι ή άποσκληρυνσις του ύδατος του λουτρού, έπιτυγχανομένη είτε διά κατακρημνίσεως ώς άδιαλύτων τών Ιόντων άσβεστίου και μαγνησίου του ύδατος, ώς τουτο έγίνετο άλλοτε διά τής χρησιμοποιήσεως σόδας ή φωσφορικού τρινατρίου, είτε διά τής άπομακρύνσεως τών αύτών κατιόντων έκ του ύδατος διά του σχηματισμού συμπλόκων Ιόντων. Πράγματι, οι σύγχρονοι ένισχυταί του τύπου τών πολυπυρϊτικών και Ιδίως τών πολυφωσφορικών αλάτων, Ιονίζονται έντός τών ύδατικών διαλυμάτων προς κατιόντα νατρίου όφ' ένός και σύμπλοκα κολλοειδή άνιόντα συγκρατούντα επίσης νάτριον. Τά κολλοειδή ταύτα άνιόντα άποσκληρύνουν τό ύδωρ διά διπλής άντικαταστάσεως του νατρίου αύτών υπό τών Ιόντων άσβεστίου και μαγνησίου του διαλύματος, ένφω ταύτοχρόνως, ώς έκ τής κολλοειδοϋς φύσεως αύτών, έπαυξάνουν την Ικανότητα κατανομής εις μεγαλύτερον βαθμόν τής υπό τών άμιγών απορρυπαντικών μέσων έκδηλουμένης.

#### Κολλοειδή προσθετικά

Σημαντικός αριθμός ποικίλης προελεύσεως σωμάτων προστίθεται εις τά λουτρά καθαρισμού υπό λεπτοτάτην κόνην, ώς λ.χ. μπεντονίτου ή διαφόρων πηλών, σχηματιζόντων κολλοειδή διασποράν έντός του διαλύματος. Η κυρία δράσις αύτών συνίσταται εις την έπ' αύτών προσρόφησην τών σωματίων του ρύπου κατά την άπομάκρυνσιν αύτών έκ τής καθαριζομένης έπιφανείας, άποφευγομένης ούτω τής έπανατοποθετήσεως αύτών, ένφω ταύτοχρόνως και ή προστριβή τών σωματίων αύτών επί τής καθαριζομένης έπιφανείας κατά την

#### ΕΚΤΙΜΗΣΙΣ ΤΗΣ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΟΣ

Η πειραματική έκτίμησις τής απορρυπαντικής Ικανότητος τών διαφόρων έπιφανειακώς ένεργών ύλων άποβαίνει λίαν δυσχερές, έφ' όσον αύτη, ώς άλλαχου έτονίση, έκ πλείστων όσων συντελεστών έπηρεάζεται. Η μάλλον ένδεδειγμένη μέθοδος είναι ή έπανάληψις εις έργαστηριακήν κλίμακα τών έν τή πράξει συνήθως έφαρμοζομένων συνθηκών, τή χρησιμοποιήσει συγκριτικών δειγμάτων τών διαφόρων απορρυπαντικών μέσων.

Τό συνήθως χρησιμοποιούμενον έν τοίς έργαστηρίοις όργανον άποτελείται έκ θερμοστάτου έφοδιασμένου διά περιστρεφόμενου βραχίονος μετά ύποδοχών προς συγκράτησιν σειράς δοχείων μετρήσεως. Τά προς καθαρισμόν δείγματα τοποθετούνται έντός τών δοχείων, προστίθεται ποσότης διαλύματος ώρισμένης συγκεντρώσεως απορρυπαντικής ύλης και αριθμός σφαιρών έξ άνοξειώτου χάλυβος διά την μηχανικήν άνατάραξιν και έλαφράν κρούσιν του περιεχομένου κατά την περιστροφήν τών δοχείων. Η έκτίμησις τής απορρυπαντικής Ικανότητος υπό δοθείσαν συγκέντρωσιν έπιτελείται είτε δι' ύποκειμενικής παρατηρήσεως διά γυμνου όφθαλμου είτε τή χρησιμοποιήσει φωτομέτρου έξ ανακλάσεως είτε τέλος διά φωτοηλεκτρικού κυττάρου.

Κατά την χρήσιν του άνωτέρω όργάνου χρησιμο-

ανάταραξιν του ύγρου συμβάλλει εις την μηχανικήν άπόσπασιν του ρύπου. Τά σώματα ταύτα συμβάλλουν επίσης, ώς άλλαχου έτονίση, εις την σταθεροποίησιν του γαλακτώματος του προκύπτοντος έκ του άποσπασμένου λιπαρός φύσεως ρύπου μετά του ύγρου του λουτρού. Τά προσθετικά ταύτα σώματα χρησιμοποιούνται τόσο έντός διαλυμάτων σαπώνων, ώς και τών συνθετικών απορρυπαντικών ύλων.

Έτέρα όμάς προσθετικών, έπαυξανόντων την έκδηλωσιν μιås τών πολλών δράσεων τών απορρυπαντικών ύλων, περιλαμβάνει άμινοξέα, κατώτερα πεπτιδια και πρωτεϊνας. Τά άμινοξέα και τά μικρού μοριακού βάρους πεπτιδια έπιδρούν, ώς γνωστόν, επί τής έπιφανειακής τάσεως τών διαλυμάτων αύτών, ένφω αί πρωτεϊναι, ώς ή καζεϊνη, ή άλβουμίνη, ή κόλλα, κ. ά., είναι άριστα προστατευτικά κολλοειδή, ένισχύοντα την γαλακτωματοποίησιν και άπομάκρυνσιν του ρύπου.

Σημαντικήν πρόοδον εις την άνάπτυξιν τής απορρυπαντικής δράσεως άπετέλεσεν ή χρησιμοποιήσις τής καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης ώς κολλοειδοϋς προσθετικού. Τό σωμα τουτο, άποτελουñ ευδιάλυτον, λίαν ύδροφιλον κολλοειδές, παρεσκευάσθη, έμελετήθη και έφηρμόσθη εις ευρείαν κλίμακα υπό τών Γερμανών κατά τον δεύτερον παγκόσμιον πόλεμον υπό τό έμπειρικόν όνομα Τυλόζη HBR. Κατά τās γενομένης έρεύνας ή καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη δύναται να άντικαταστήση 2—3 φορές του βάρους αύτης σάπωνα, δηλ. μίγμα ίσων μερών σάπωνος και καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης άναπτύσει απορρυπαντικήν Ισχύñ Ισοδύναμον προς 3—4 μέρη σάπωνος μόνο. Προς τούτοις, χρησιμοποιομένη ή ένωσις αύτη κατά την πλύσιν βαμβακερών ειδών, παρεμποδίζει την έπανατοποθέτησιν του ρύπου επί τής καθαράς έπιφανείας, άποφευγομένης ούτω τής έμφάνσεως του γνωστού ύποτέφρου χρωματισμού τών λευκών βαμβακερών ύφασμάτων μετά την έπανελημμένην πλύσιν αύτών. Σήμερον ή καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη προστίθεται συστηματικώς έν Όλλανδία εις τά κυκλοφορούντα έν τώ έμπορίω παρασκευάσματα του σάπωνος. Η δράσις τής καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης άποδίδεται εις τās έκτάκτους Ιδιότητας προστατευτικού κολλοειδοϋς τās όποίας κέκτηται, πράγματι δέ άποτελεί τό δραστικώτερον προστατευτικόν κολλοειδές έξ όσων μέχρι σήμερον παρεσκευάσθησαν και έμελετήθησαν. Έν Αμερικη ή καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη συμβολίζεται διά του CMC.

ποιούνται ειδικοί ρύποι. Ούτως, έν Αμερικη, ό ρύπος διά τον βάμβακα συνίσταται έξ 6 γρμ. αιωρήματος γραφίτου έντός όρυκτελαίου, 1.7 γρμ. φυτικού έδωδιμου έλαίου έντός 3 λίτρων τετραχλωράνθρακος, διά δέ τό έριον έξ 0.5 γρμ. αιθάλης, 7.5 γρμ. στέατος, 25 γρμ. φαρμακευτικού παραφινελαίου έντός 4 λίτρων τετραχλωράνθρακος. Ο τελευταίος χρησιμεύει προδήλωσ ως διαλύτης και φορεϋς του ρύπου.

Έν Γερμανία ό ρύπος διά τό έριον άποτελείται έκ μίγματος όρυκτελαίου—έδωδιμου έλαίου μετά ώρισμένης ποσότητος έρυθρου του Σουδάν 7B, χρώματος λιποδιαλυτου, άνευ συγγενείας προς τό έριον. Μετά την καταργασιν εκχυλίζεται ή επί του έριου άπομείνουσα ποσότης χρώματος και προσδιορίζεται αύτη χρωματομετρικώς. Επίσης χρωματομετρικώς προσδιορίζεται ή όπί του βάμβακος μετά την εκπλυσιν άπομένουσα ποσότης ρύπου, άποτελεσθέντος έκ στέατος μετά όρυκτελαίου, μεμιγμένου μετά ποσότητος φυσικού ρύπου τών όδών ή τεχνητώς παρασκευαζομένου τοιούτου έξ 95.5 μ. πηλου, 2 μ. μέλανος όξειδίου του σιδήρου ( $Fe_2O_3$ ), 1 μ. κιτρίνου όξειδίου του σιδήρου και 0.4 μ. αιθάλης. Εις άμπτώσας τās περιπτώσεις οι ρύποι φέρονται επί του άντικειμένου τή βοηθεία τετραχλωράνθρακος.

#### ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ

Μεγίστην ώθησιν εις την άνάπτυξιν τής βιομηχανίας τών συνθετικών απορρυπαντικών ύλων έδωσεν ή

ύψηλή τιμή τών λιπαρών ύλων κατά τον τελευταϊον πόλεμον και τά πρώτα μεταπολεμικά έτη. Πράγματι,

κατά τὰ ἔτη 1946—1948, ἡ τιμὴ ὀρισμένων ἐξ αὐτῶν ἦτο πλεονεκτικὴ ἐν συγκρίσει πρὸς τὸν σάπωνα. Τὴν εὐνοϊκὴν διὰ τὰς συνθετικὰς ὕλας σχέσιν τιμῶν ἀνέτρεψεν ἡ ἀπότομος πτώσις τῆς τιμῆς τοῦ στέατος ἐξ 0.60 εἰς 0.22 τοῦ δολλαρίου κατὰ χιλιόγραμμα ἐντὸς τῆς χρονικῆς περιόδου Ἰανουαρίου 1948—Ἰανουαρίου 1949.

**Ἄ λ κ υ λ - α ρ υ λ ο - σ ο υ λ φ ο ν ι κ ἄ λ α τ α.**  
Ἀποτελοῦν τὰς μᾶλλον ἐν χρήσει συνθετικὰς ἀπορρυπαντικὰς ὕλας ἰδίᾳ εἰς τὰς περιοχὰς σκληρῶν ὑδάτων, λόγω τῶν καλῶν αὐτῶν ἰδιοτήτων καὶ τῆς εὐθηνῆς τῶν τιμῆς. Ἐν Εὐρώπῃ παράγονται καὶ κυκλοφοροῦν κυρίως παράγωγα τοῦ ναφθαλινίου, τοῦ τελευταίου λαμβανομένου εἰς μεγάλην ποσὰ ὡς παραπροϊόντος τῶν βιομηχανικῶν μεταλλουργικῶν κῶκ καὶ φωταερίου, ἐνῶ ἐν Ἀμερικῇ παράγωγα τοῦ βενζολίου καὶ τολουολίου, τὰ ὁποῖα εἰς μεγίστην κλίμακα παράγει ἡ βιομηχανία τῆς καταλυτικῆς πυρολύσεως τῶν βαρέων κλασμάτων τοῦ πετρελαίου, προσαρμολοῦσθεῖσα εἰς τὴν κατεῦθυνσιν ταύτην κατὰ τὸν πόλεμον πρὸς ἀντιμετώπισιν τῶν ὑψημῶν ἀναγκῶν τῆς πολεμικῆς δραστηριότητος εἰς ἑκρηκτικὰς ὕλας, πλαστικὰς ὕλας καὶ συνθετικὸν καουτσούκ. Ἡ παραγῆ αὐτῶν ἐν Ἀμερικῇ ἀνῆλθεν ἐντὸς πενταετίας ἐκ 12.500 τόννων (1943) εἰς 40.000 τόννους (1948) ἄμιγους ἐνεργοῦ ὕλης, ἐξ ὧν τὰ 91.5% περίπου μετὰ βενζολικῶν πυρῆσιν.

**Θ ε ι κ ο ἰ ἑ σ τ ἔ ρ ε ς π ρ ω τ ο τ α γ ῶ ν ἄ λ κ ο ο λ ῶ ν.** Αἱ ἀπορρυπαντικαὶ ὕλαι τοῦ τύπου τούτου παράγονται ἐκ τῶν αὐτῶν πρώτων ὑλῶν ὡς καὶ ὁ σάπων, ἐξ οὗ καὶ εἶναι ἀκριβώτεροι αὐτοῦ. Τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν τῶν κυκλοφορουσῶν ἐν τῷ ἐμπορίῳ περιέχει ὡς ἐνεργὸν συστατικὸν τὸ μετὰνατρίου ἄλας τοῦ ὀξίνου θεϊκοῦ ἐστέρος τῆς λαουρικῆς ἀλκοόλης, τῆς τελευταίας παρασκευαζομένης δι' ἀναγωγῆς τοῦ ἐντὸς τοῦ κοκολίπου περιεχομένου λαουρικοῦ ὀξέος. Τὸ μέγιστον τῆς παραγωγῆς, ἀύξηθείσης ἐκ 12.000 τόννων (1941) εἰς 30.000 τόννους (1948), καταναλίσκεται εἰς τὴν οἰκιακὴν χρῆσιν.

**Ἐ τ ε ρ α σ ο υ λ φ ο υ ρ ω μ ἔ ν α π α ρ ἄ γ ω γ α,** ὡς σουλφουρωμένα λιπαρὰ ὀξέα, ἀμίδια λιπαρῶν ὀξέων, λίπη, ἔλαια καὶ κηροὶ καὶ, τέλος, σουλφουρωμένοι ἐστέρες. Ἐκ τῶν ζωϊκῶν λιπῶν χρησιμοποιοῦνται πρὸς σουλφούρωσιν κυρίως τὸ μὴ βρώσιμον στέαρ, τὸ ποδέλαιον, τὰ διάφορα ἰχθυέλαια κ. ἄ., ἐκ δὲ τῶν φυτικῶν τὸ κικινέλαιον, τὸ μουστορδέλαιον, τὸ ἔλαιον τῆς σόγιας, τὸ φοινικέλαιον κ. ἄ. Ἡ συνολικὴ παραγῆ τῶν ἀνωτέρω προϊόντων ἐν Ἀμερικῇ ὑπερέβη τὸ 1948 τοὺς 42.500 τόννους.

**Μ ἡ ἰ ο ν ι ζ ὶ μ ε ν α ἰ ἀ π ο ρ ρ υ π α ν τ ι κ ἄ ἰ ὤ λ α ἰ.** Ἡ ἐφαρμογὴ αὐτῶν, παρὰ τὸ μειονέκτημα τῆς σχετικῆς ὑψηλῆς τιμῆς, ὀφείλεται εἰς τὰς καλὰς ἀπορρυπαντικὰς αὐτῶν ἰδιοτήτας ἐν συνδυασμῷ πρὸς μίκρον ἀφρισμὸν, ἐξ οὗ ἀποβαίνουν μᾶλλον κατάλληλοι

εἰς τὰ αὐτόματα πλυντήρια καὶ τὰς αὐτομάτους μηχανοὺς πλύσεως τῶν φιαλῶν καὶ τῶν ἐπιτραπέζιων σκευῶν. Ἡ παραγωγή αὐτῶν ἐν Ἀμερικῇ ἀνῆλθεν ἐντὸς διετίας ἐξ 7.500 τόννων (1946) εἰς 10.000 περίπου τόννους (1948).

Ἡ συνεχὴς ἀπὸ ἔτους εἰς ἔτος αὐξησις τῆς παραγωγῆς καὶ τῆς καταναλώσεως τῶν συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν ὑλῶν ὀφείλεται κατὰ κύριον λόγον εἰς τὴν εἰς ὄλον ἐξανομένην κλίμακα εἰσοδῶν αὐτῶν εἰς τὴν οἰκιακὴν οἰκονομίαν, καθ' ὅσον τὸ ὄριον τῆς ἐφαρμογῆς αὐτῶν εἰς τὴν βιομηχανίαν, τῶν ὑφανσίμων ὑλῶν κυρίως, ἔχει ἤδη κατακτηθῆ καὶ παραμένει κατὰ τὸ μᾶλλον ἡ ἥτιον σταθερὸν. Ὅπως δὲ ποτε, ἐπὶ συνόλου πωληθέντος σάπωνος ἐν Ἀμερικῇ κατὰ τὸ 1948 ἐξ 1.135.000 τόννων, ἐπωλήθησαν ἐπίσης 185.000 τόννοι ἐνισχυμένων καὶ πεπληρωμένων συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν ὑλῶν, ἧτοι ποσοστὸν 16.1% τοῦ σάπωνος. Ἡ κυκλοφορία αὕτη τῶν σκευασμάτων τῶν συνθετικῶν ὑλῶν προεκάλεσε μείωσιν τοῦ κατὰ τὸ 1948 πωληθέντος ποσοῦ σάπωνος κατὰ 11% περίπου ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ προηγούμενον ἔτος.

Τὴν εἰσοδὸν αὐτῶν εἰς τὴν οἰκιακὴν οἰκονομίαν ὀφείλουσιν αἱ συνθετικαὶ ἀπορρυπαντικαὶ ὕλαι εἰς τὰ πλεονεκτήματα αὐτῶν ἔναντι τοῦ σάπωνος, καὶ συγκεκριμένως α) εἰς τὴν μεγίστην αὐτῶν ἱκανότητα καθαροῦς δι' ἧς αὐταὶ κατέκτησαν τὸ πεδῖον τοῦ καθαρισμοῦ τῶν ἐπιτραπέζιων σκευῶν, φιαλῶν καὶ τῶν στυλινῶν ἐπιφανειῶν, β) εἰς τὴν ἀδράνειαν αὐτῶν ἔναντι τῶν εὐαισθητῶν εἰδῶν τῆς ὑφαντουργίας, ὡς τῶν ἐξ ἔριου καὶ μετὰξῆς εἰδῶν καὶ τῶν ἐγχρωμῶν ὑφασμάτων, καὶ γ) εἰς τὴν μονιμότητα αὐτῶν ἔναντι τοῦ σκληροῦ, ὑφαλμύρου ἢ θαλασσοῦ ὕδατος καὶ τῶν ὀξίνων ὑγρῶν. Ἡ τελευταία ἰδίως ἰδιοτήτης καθιστᾷ τὰς ὕλας ταύτας ἀναντικαταστάτους εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν παρεσκευασμένων τροφίμων πρὸς καθαρισμὸν τῶν σκευῶν ἐκ τῶν ὀξίνου συνήθως ἀντιδράσεως ὑπολειμμάτων. Τὴν μεγαλύτεραν ἀκόμη διάδοσιν αὐτῶν παρεμποδίζουν τὰ μειονεκτήματα τῶν συνθετικῶν ὑλῶν ἔναντι τοῦ σάπωνος, καὶ συγκεκριμένως α) ἡ μὴ ἱκανοποιητικὴ μὲν ὡς αὐτῶν εἰς τεμάχια καὶ β) ἡ κατὰ πολὺ μικροτέρα ἀπορρυπαντικὴ ἱκανότης αὐτῶν προκειμένου εἰδικῶς περὶ τοῦ καθαρισμοῦ λιβαν ἀκαθάρτων βαμβακερῶν εἰδῶν.

Ἰδιαίτερον ὅπως ἐνδιαφέρον παρουσιάζει τὸ ποσοστὸν τῶν πωλήσεων τῶν σκευασμάτων τῶν συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν ὑλῶν ἐν συγκρίσει πρὸς τὰς πωλήσεις τοῦ σάπωνος κατὰ περιοχὰς τῆς Ἀμερικῆς, ἀναλόγως τῆς σκληρότητος τοῦ τροφοδοτοῦντος τὰ δίκτυα τῆς καταναλώσεως τῶν πόλεων ὕδατος. Οὕτως, εἰς περιοχὰς μαλακῶν ὑδάτων (1—25 γερμ. βαθμῶν σκληρότητος) τὸ ποσοστὸν τοῦτο ὑπολογίζεται εἰς 6—9%, εἰς περιοχὰς μέσης σκληρότητος ὑδάτων (4.5—10 γερμ. βαθμῶν) εἰς 23—45%, εἰς περιοχὰς μεγάλης σκληρότητος (15—22 γερμ. βαθμῶν) εἰς 54—55%.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τὰ τελευταῖα 20 ἔτη ὑπῆρξαν προεισαγωγικὰ τῆς ἐξελίξεως καὶ τῆς ἐφαρμογῆς τῶν συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν ὑλῶν. Ἡ ἐπ' αὐτῶν ἔρευνα ἔχει διττὸν προορισμὸν, κατευθυνομένη τόσο πρὸς τὴν σύνθεσιν νέων ἐπιφανειακῶς ἐνεργῶν σωμάτων ὅσον καὶ πρὸς τὴν κατάκτησιν νέων πεδίων ἐφαρμογῆς, χωρὶς νὰ δύναται εἰσέτι νὰ προλεχθῆ ποῖα τῶν δύο μορφῶν τῆς ἐρέυνας θὰ συμβάλῃ περισσότερο τῆς ἄλλης εἰς τὴν αὐξησιν τῆς κυκλοφορίας καὶ τῆς καταναλώσεως.

Ἡ βιομηχανία τοῦ σάπωνος, παρακολουθοῦσα τὴν ἀνάπτυξιν ἐπικινδύνου ἀντιπάλου, δὲν παρέμεινεν ἀδρανῆς, ἐξελιχθεῖσα εἰς μεγίστην ἀκμὴν. Σήμερον, ἐπὶ τῆς βάσει τελειοποιημένων μεθόδων παραγωγῆς ἀνακτᾶται τὸ μέγιστον τῆς ἐντὸς τῆς πρώτης λιπαρᾶς ὕλης ἐνεχομένης γλυκερίνης, ἐμειώθη ὁ χρόνος τῆς ἀπασχολήσεως τῶν ἐγκαταστάσεων εἰς τὸ ἐλάχιστον καὶ ἐμειώθη ἐπίσης εἰς τὸ κατώτατον ὄριον ἡ ποσότης τῆς καταναλισκομένης ἐνεργείας καὶ ἡ ἀπασχόλησις τῶν ἐργατικῶν χερῶν. Πρὸς βελτίωσιν τῆς ἀξίας τοῦ σάπωνος ὡς ἀπορρυπαντικοῦ μέσου προστίθεται εἰς ἀναλο-

γίαν 0.1% ὀργανικὴ τις ὕλη—παραγωγὸν τοῦ στυλβενίου—μετὰ κυανοῦ φθορισμοῦ, ἧτις, προσκολλημένη ἐπὶ τῶν ἰνῶν τῶν ὑφανσίμων ὑλῶν, ἀπορροφεῖ τὰς ἀκτῖνας τοῦ προσπίπτοντος φωτός, ἰδίᾳ τὰς ὑπεριώδεις, ἀποδίδουσα ταύτας ὑπὸ τὴν μορφήν ὑποκύνου φωτός. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον καλύπτεται τὸ ὑποκίτρινον τοῦ ρύπου καὶ ἐνισχύεται ἡ ἀνάκλασις τοῦ φωτός, τῶν λευκῶν ὑφασμάτων ἐμφανιζομένων χιονολεῦκων καὶ στυλινωτέρων.

Ἐξ ἐτέρου ὁμως, ἡ σπάνις τῶν λιπαρῶν ὑλῶν κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πολέμου καὶ ἡ ἐνίσχυσις τῆς βιομηχανίας ὑπὸ τῶν Κρατῶν πρὸς ἀντικατάστασιν τῶν εἰς τὴν διατροφήν τῶν πληθυσμῶν διοχετευομένων λιπῶν καὶ ἐλαίων, ἐπέτρεψεν εἰς τὰ συνθετικὰ ἀπορρυπαντικὰ μέσα τὴν κατάκτησιν διαφόρων πεδίων ἐφαρμογῆς τῶν σαπῶνων, ἰδίᾳ εἰς τὴν βιομηχανίαν, ὁπόθεν δὲν εἶναι πλέον δυνατόν νὰ ἐκτοπισθοῦν ἐκ νέου.

Ὁ κύριος καταναλωτὴς τῶν συνθετικῶν ἀπορρυπαντικῶν ὑλῶν εἶναι ἀναμφιβόλως ἡ βιομηχανία τῶν ὑφανσίμων ὑλῶν. Τὸ ὑπόλοιπον τῆς παραγωγῆς τροφοδοτεῖ

τήν γεωργίαν διά τήν καλύτεραν ἐξάπλωσιν τῶν γεωργικῶν φαρμάκων ἐπὶ τῶν φυτῶν, τήν χαρτοποιίαν, τήν βυρσοδεσίαν, τήν οικιακὴν οἰκονομίαν (καθαρισμὸς ἐπιτραπέζιων σκευῶν καὶ ἐσωροῦχων εἰς μηχανικὰ πλυντήρια), τήν βιομηχανίαν φαρμακευτικῶν καὶ κοσμητικῶν προϊόντων, τὸν καθαρισμὸν μετάλλων, τήν παρασκευὴν λουτρῶν ἐπιμεταλλώσεως, τήν ἔκπλυσιν πτερόων, γουναρικῶν, αὐτοκινήτων, ἀεροπλάνων, ἀτμομηχανῶν, ἐφαπλωμάτων, ταπήτων, δαπέδων, κτιρίων, τήν βιομηχανίαν γάλακτος καὶ τροφίμων πρὸς καθαρισμὸν τῶν φιαλῶν καὶ σκευῶν αὐτῶν. Σήμερον αἱ ὁδοὶ ἐν Ἀμερικῇ πλύνονται καθ' ἑκάστην διὰ διαλύματος 1 χιλιογρ. ἀπορρυπαντικῆς ὕλης ἀνὰ 3.000 λίτρα ὕδατος.

Ἄλλ' αἱ ἐφαρμογαὶ τῶν ἐπιφανειακῶς ἐνεργῶν σωμάτων δὲν ἐξαντλοῦνται διὰ τῆς προχείρου ταύτης ἀπαριθμήσεως, διανοιγομένων συνεχῶς καὶ νέων ὁδῶν ἐφαρμογῆς. Αἱ ἐνώσεις αὐτὰ καταλύουν ἀντιδράσεις, αὐξάνουν τὴν ἀπόδοσιν ἄλλων ἀντιδράσεων, καθαρίζουν τὰ προϊόντα αὐτῶν, αὐξάνουν σημαντικῶς τὴν ταχύτητα διηθήσεως ὑγρῶν ἢ κρυσταλλώσεως τῶν ἐνώσεων. Σώματα συντάξεως παρομοίας πρὸς τὰ ἀπορρυπαντικὰ μέσα προστίθενται εἰς μικρὰν ἀναλογία εἰς τὰ εἶδη ἄρτοποιίας, καθισταμένης τῆς ἐπιφανείας αὐτῶν ὁμαλωτέρας, ἐνῶ ταυτοχρόνως ἡ μάζα αὐτῶν διατηρεῖται ὡπὴ ἐπὶ πολλὰς ἡμέρας.

Ὁ σάπων διεξάγει σήμερον σκληρὰν μάχην ἐπικρατήσεως. Κατέρχεται εἰς τὸν ἀγῶνα ἄριστα ἐξοπλισμένον μὲ μακρὰν παράδοσιν ἐφαρμογῆς, μὲ τὴν ἀνυπέβλητον ἰσχύον τοῦ ἄφρισμοῦ του, τὴν ἀρίστην ἰκανότητα κατανομῆς, τὴν ἀπαραμίλλων ἀπορρυπαντικὴν του ἰκανότητα καὶ—τὸ σημαντικώτερον—τὴν εὐθνήν του τιμὴν. Ἄλλ' ἐμφανίζει εἰς τὴν μάχην ταύτην τὸ μειονέ-

κτημα ὅτι εἶναι μόνος, μὴ δυνάμενος νὰ ἐξελιχθῆ περαιτέρω ἐκ τῆς σημερινῆς του θέσεως, μὴ δυνάμενος νὰ ζητήσῃ ἐνισχύσεις ἀπὸ ἀνάλογα σώματα ἢ ὁμόλογα αὐτοῦ, ἐνῶ αἱ συνθετικαὶ ἀπορρυπαντικαὶ ὕλαι—σήμερον περὶ τὰς 700 ἐν βιομηχανικῇ παραγωγῇ—ἔχουν ὀπισθεν αὐτῶν μυριάδας ἐνώσεων ἀναμενούσας τὴν ἔρευναν καὶ τὴν ἐφαρμογὴν. Ἡ προοπτικὴ τοῦ ἀμέσου μέλλοντος δὲν εἶναι παντάπασιν ἀποθαρρυντικὴ διὰ τὸν σάπωνα. Εἰς τὴν οικιακὴν οἰκονομίαν, ἰδίᾳ διὰ τὸν καθαρισμὸν τοῦ σώματος, ἀποβαίνει ἀναντικατάστατος ὁ σάπων, καθ' ὅσον αἱ συνθετικαὶ ὕλαι, λόγω τῆς πλήρους ἀπολιπάνσεως, καθιστοῦν τὸ δέρμα ξηρὸν καὶ προκαλοῦν δερματίτιδας, πρὸς τοῦτοις δὲ ἡ ραγδαία πτώσις τῶν τιμῶν τῶν λιπαρῶν ὑλῶν ἐν τῷ διεθνεί ἔμπορίῳ ἀπὸ τοῦ 1948 καὶ ἐντεῦθεν ἀνέτρεψε κατὰ τὸ πλεῖστον τὰς ἄλλοτε ἐπικρατούσας συνθήκας συναγωνισμοῦ ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου τῶν τιμῶν πρὸς ὄφελος τοῦ σάπωνος. Ἄλλ' ὑπάρχει καὶ ἕτερος, ἴσως καὶ ἡ προσφορωτέρα, διέξοδος ἐκ τοῦ ἀνταγωνισμοῦ τούτου, ὁ συνδυασμὸς σάπωνος καὶ ἀπορρυπαντικῶν ὑλῶν διὰ τὴν παραγωγὴν ἠῤῥημένης ἐνεργείας παρασκευασμάτων πληρούντων τὰς προϋποθέσεις τῆς ἀρίστης ἀπὸ πάσης ἀπόψεως ἐφαρμογῆς.

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

Chwala A., Textilhilfsmittel, 1939.  
Niven W. W., The Fundamentals of Detergency, 1950.  
Young C. B. F. and Coons K. W., Surface Active Agents, 1945.  
Πλεῖστα ἄρθρα καὶ μονογραφαὶ ἐκ τοῦ ἐπιστημονικοῦ τύπου.

**Ἀνακοινώσεις εἰς τὴν ἐπιτροπὴν ἐξετάσεως τῶν ξένων οὐσιῶν τῶν περιεχομένων εἰς τὰ τρόφιμα**

Τὴν 10/5/1950 ἔλαβε χώραν εἰς Παρισίους σύσκεψις κατὰ τὴν ὁποίαν ἐγένοντο ἐνδιαφέρουσαι ἀνακοινώσεις σχετικῶς μὲ τὴν περιεκτικότητα ξένων στοιχείων (μετάλλων) εἰς τὰ τρόφιμα. Ἐκτενεῖς περιλήψεις τῶν γενομένων ἀνακοινώσεων ἐδημοσιεύθησαν εἰς τὸ περιοδικὸν Zeits. für Lebensmittel—Untersuchung und Forschung 93, 232—35 (1951) ἀπ' ὅπου καὶ ἐλήφθησαν αἱ κατωτέρω δημοσιευόμενα περιλήψεις.

1. Γενικὴ ἔκθεσις κατ' ἐντολὴν τῆς Ἐπιτροπῆς ἐξε-

τάσεως τῶν ξένων οὐσιῶν, τῶν περιεχομένων εἰς τὰ τρόφιμα. Ὑπὸ R. Massy.

Ἐξητάσθησαν τὰ ἐξῆς 11 στοιχεῖα: Ἀντιμόνιον, ἄρσενικόν, κάδμιον, χαλκός, μόλυβδος, ψευδάργυρος, ἀργίλλιον, χρώμιον, κασσίτερος, σίδηρος καὶ νικέλιον. Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ δὲν δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς ξένα οὐσίαι, ἐφ' ὅσον περιέχονται εἰς τὰ τρόφιμα εἰς μικρότερα ποσὰ ἀπὸ τὰ ἀναφερόμενα εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα (ἐκπεφρασμένα εἰς χιλιοστὰ τοῦ γραμμαρίου).

Τρόφιμα	Ποσὰ οὐσίας	Τοξικὰ στοιχεῖα <sup>1</sup>						Μὴ τοξικὰ στοιχεῖα <sup>2</sup>				
		Sb	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Al	Cr	Sn	Fe	Ni
Κρέατα, Πτερωτὰ, Κυνήγια	1 kg.	0.1	0,1	1.	5	2,5	20	20 <sup>7</sup>	0.1	Παρατ. <sup>8</sup>	100	0.5
Ἐντόσθια, Ἀλλάντες.	1 »	0.1	0.1	1	50	2,5	50	20 <sup>7</sup>	0.1	»	200 <sup>9</sup>	0.5
Ἰχθύες.	1 »	0.5	0.5	1	5	2,5	35	20 <sup>7</sup>	0.1	»	100	0.5
Μαλὰκια, ὄστρακόμερα.	1 »	0.5	0.5 <sup>4</sup>	5	40	2,5	200 <sup>5</sup>	20 <sup>7</sup>	0.1	»	300	1
Ἦλα	1 »	0.1	0.1	1	1	2,5	20	50	0.1	»	50	0.1
Λίπη, ἔλαια	1 »	0.1	0.1	1	1	0.2	5	50	0.1	»	5	2
Γάλα	1 »	0.05	0.05	0.5	0.5	0.5	5	50	0.1	»	15	0.1
Ἰσχυρ.	1 »	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	5	50	0.1	»	παρατ. <sup>10</sup>	0.1
Χυμοὶ καρπῶν	1 »	0.3	0.3	0.5	8	0.3	5	50	0.1	»	50	0.3
Οἶνοι	1 »	0.2	0.2	0.5	1	0.3	5	50	0.1	»	20	0.1
Οἰνοπνευματώδη	1 »	0.3	0.3	0.5	5	0.3	5	50	0.1	»	10	0.3
Σιτηρὰ, Ἄρτος κλπ.	1 kg ξηρ. οὐσ.	1	1	2	4	8	40	200	0.1	»	50	2
Λαχανικά, ὄπωρα	1 » » »	1	1	1	15 <sup>6</sup>	8	20	250	0.1	»	200	3,5
Τυροὶ	1 » » »	0.5	0.5	5	5	5	20	200	0.1	»	100	2
Σάκχαρα, γλυκίσματα	1 » » »	1	1	5	15	1	5	200	0.1	»	100	2

1. Ἡ Ἐπιτροπὴ προβλέπει τὴν ἐπεξεργασίαν τῶν στοιχείων φθορίου, δδραργύρου καὶ αελίνου. 2. Οἱ ἀριθμοὶ τῆς στήλης αὐτῆς ἔχουν μόνον κατατοπιστικὸν χαρακτήρα. 3. Προ-

σῶνται τιμαί. 4. Ὁρισμένα εἶδη μπορεῖ νὰ περιέχουν μέχρι 20 mg ἄρσενικοῦ. 5. Ἐξαιροῦνται τὰ μῆλια. 6. Τομάτα—50 mg. 7. Ἐπιτρεπτὰ δρῖα μέχρι 100 mg διὰ εἶδη εἰς δοχεῖα

II. Τό 'Αντιμόνιον εις τὰ τρόφιμα. 'Υπό Η. Perperot και R. Lefaux.—Δηλητηριάσεις διά τροφίμων περιεχόντων αντιμόνιον είναι σπάνιαι έν συγκρίσει μέ τοιαύτας από φάρμακα και χρώματα. 'Η παρουσία του αντιμόνιου εις τρόφιμα δύναται νά όφείλεται εις έμαγιέ των δοχείων τό όποιον περιέχει αντιμονιούχον κασιτέρον (τό στρώμα του έμαγιέ δύναται νά περιέχη μέχρι 3%  $Sb_2O_3$ ). Τό έρώτημα υπό ποίαν μορφήν ένυπάρχει τό αντιμόνιον και διατί άπορροφάται υπό των τροφίμων εύκολώτερον ή ό μόλυβδος δέν άπεσαφηνίσθη. Οί συγγραφείς πιστεύουν ότι τουτό όφείλεται εις τό ότι τό αντιμόνιον εις τό έμαγιέ είναι ήνωμένον μέ άλκαλικάς γαίας ώς άνιόν, ένώ ό μόλυβδος ώς κατιόν. Γενικώς τά τρόφιμα δέν περιέχουν αντιμόνιον, ή τοξικότης του όποιου είναι μικροτέρα του άρσενικού. Εις μίγματα άρσενικού και αντιμονίου ή τοξικότης του άρσενικού ένισχύεται διά της παρουσίας του αντιμονίου. Κατά την έπεξεργασίαν τροφίμων πρέπει νά μή χρησιμοποιούνται δοχεία μέ αντιμονιούχον έμαγιέ.

III. Τό 'Άρσενικόν εις τὰ τρόφιμα. 'Υπό Η. Cheftel. Τόσον ή κανονική περιεκτικότης εις άρσενικόν των τροφίμων όσον και τά αίτια προκαλούντα την παρουσίαν αύτου είναι από πολλού γνωστά. Βάσει των γνώσεων αύτων περιελήφθη τό μέγιστον της έπιτρεπόμενης δόσεως εις τον πίνακα του R. Massy. Πρός άποσαφήνισιν παρέμεινε μόνον ή υπό του Charman τό 1926 εύρεθείσα ύψηλή περιεκτικότης εις άρσενικόν εις μαλάκια και όστρακόδερμα. Περιεκτικότης 5—15 mg εις άρσενικόν δέον νά θεωρηται κανονική, συχνάκις δέ άνευρέθησαν και μεγαλύτεραι τιμαί. 'Ο Charman έδειξεν ότι τό άρσενικόν τουτό εύρίσκεται οργανικώς δεσμευμένον και ότι δέν έλευθερώνεται διά των ένζυ-

άλουμινίου. 8. Τρόφιμα εις έπικασσιτερωμένα δοχεία δέν πρέπει νά περιέχουν περισσότερον των 250 mg κασιτέρου εις τό Kg. 9. Αίματηρά λουκάνικα=500 mg. 10. Δέν καθωρίσθη τό μέγιστον ποσόν, γενικώς όμως τό ύδωρ δέν πρέπει νά περιέχη πλέον του 0,1 mg σιδήρου.

μων της πέψεως και ότι άνευρίσκεται έκ νέου εις τό ύδρα.

IV. 'Ο Χαλκός εις τὰ τρόφιμα. 'Υπό Ε. Kohn—Abrest Δέν έξηκριβώθη εάν ό ανθρώπινος όργανισμός περιέχει υπό κανονικάς συνθήκας χαλκόν. Εις τά έσωτερικά όμως όργανα, ιδιαιτέρως εις τό ήπαρ άνευρέθησαν σχεδόν σταθερώς περι τὰ 0,5 γ Cu. 'Ερευναι του συγγραφέως άπέδωσαν ότι τοξικολογικώς δέν πρέπει νά αποκλείεται περιεκτικότης 8 γ. Νεώτεραί έρευναι έπέτρεψαν τον καθορισμόν εις μεγίστας δόσεις εις τά τρόφιμα τάς τιμάς τάς αναφερομένας εις τον πίνακα του Massy.

V. 'Ο Ψευδάργυρος εις τὰ τρόφιμα. 'Υπό Ε. Kohn—Abrest.

'Ο μεταλλικός ψευδάργυρος δέν είναι τοξικός, τά διαλυτά άλατά του όμως είναι τοξικά αναλόγως μέ την πυκνοτήτά των. 'Ο Zn, είναι φυσιολογικόν στοιχείον και ένυπάρχει εις μή τοξικήν μορφήν κανονικώς εις όλα τά ανθρώπινα όργανα. 'Η περιεκτικότης εις τά έσωτερικά ανθρώπινα όργανα κυμαίνεται από 10—50 mg κατά kg. 'Ο Zn είναι στοιχείον διαδεδομένον εις τά φυτά και τά ζώα· ό συγγραφέας παραθέτει και πίνακα περιεκτικότητος εις Zn εις άρκετά είδη,

VI. Τό Κάδμιον εις τὰ τρόφιμα. 'Υπό L. Truffert.

Τό κάδμιον κανονικώς δέν εύρίσκεται εις τά τρόφιμα εις ποσά δυνάμενα νά άνευρεθοιν και διά των νεωτέρων άκόμη αναλυτικων μεθόδων. Τό μέταλλον προσβάλλεται εύκόλως υπό όξινων τροφίμων και έπομένως δύναται νά περιέχεται εις μικρά ποσά εις τοιαύτα τρόφιμα, τά όποια εύρίσκονται εις έπαφήν μέ ούσιαν περιεχούσας κάδμιον. Διά τον λόγον αύτον άναφέρεται εις τον πίνακα του Massy ή μέγιστη δόσις του.

VII. 'Ο Μόλυβδος εις τὰ τρόφιμα. 'Υπό Η. Cheftel. Βάσει της σχετικής βιβλιογραφίας και των πειραμάτων του, ό συγγραφέας παραθέτει έκτενη πίνακα περιεκτικότητος εις μόλυβδον πολλων τροφίμων.

Ξ. ΜΠΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Χρησιμοποίησης της χρωματογραφίας κατά τον μικροπροσδιορισμόν των εύγενών μετάλλων παρουσία χαλκού \***. 'Υπό M. Dubrisay.

'Η άρχή εις τη όποιαν βασίζεται ή μέθοδος είναι ή έξής: Διά του προσδιορισμού π. χ. του άργύρου τό νιτρικόν του διάλυμα διέρχεται διά χρωματογραφικής στήλης, έφωδιασμένης μέ λεπτός κονιοποιηθέντα άνθρακα, ό όποιος προηγουμένως έξεπλήθη καλώς δι' ύδατος και νιτρικού όξέος διά την άπομάκρυνσιν των ίχνων του χλωρίου. Κατόπιν έκπλύνεται δι' ύδατος έλαφρώς όξινισθέντος δι' όξικου όξέος διά την άπομάκρυνσιν του χαλκού και τέλος έκχυλίζεται ό άνθραξ έν θερμώ μέ πυκνόν νιτρικόν όξύ. Τό διήθημα έξατμίζεται μέχρι ξηρού, παραλαμβάνεται έκ νέου δι' ύδατος και προσορίζεται ό άργυρος διά θειοκυανιούχου άμμωνίου. Διά του τρόπου αύτου είναι δυνατόν νά προσδιορισθοιν 1—5 χιλιοστά του γραμ., παρουσία έκατονταπλάσιου ποσού χαλκού. Κατά τον προσδιορισμόν του χρυσού ή άνάλογος έπεξεργασία γίνεται διά βασιλικού ύδατος και έκτελείται χρωματογραφικός προσδιορισμός τη βοήθειά ύποχλωριούχου κασιτέρου.

**Πρότασις διά τον προσδιορισμόν της τέφρας του γάλακτος \***. 'Υπό M. Navellier.

'Ο προσδιορισμός της τέφρας του γάλακτος είναι δύσκολος, λόγω της πτητικότητος των χλωριδίων. Συγκρίσιμα όμως άποτελέσματα λαμβάνονται δι' άποτεφρώσεως επί 2—3 ώρας εις 530° C. του ξηρού έκχυλίσματος, του λαμβανομένου διά της έπίσημου μεθόδου

εις κλίβανον μέ κυκλοφορούντα άέρα. Τά λαμβανόμενα ποσά τέφρας άποκλίνουν τό πολύ κατά 2% από τον μέσον όρον και περιέχουν τά 95% των χλωριδίων, τά όποια περιέχει τό γάλα.

**'Ανίχνευσις και προσδιορισμός ένώσεων βρωμίου εις τον οίνον \***. 'Υπό N. Navellier.

'Η περιεκτικότης εις βρώμιον των οίνων λόγω προσθήκης άντισηπτικων οργανικων ένώσεων του βρωμίου (παράγωγα του βρωμοοξικου όξέος) φθάνει μόνον τά όλίγα γ%. 'Η έκχύλισις έκτελείται εις έκχυλιστικώς συσκευάσ και τό βρώμιον προσδιορίζεται δι' ύδρολύσεως εις άλκαλικόν διάλυμα. Τό χλωροφόρμιον είναι καλόν διαλυτικόν μέσον διά τον βρωμιοξικόν έστέρα, περιέχει όμως συχνά ίχνη βρωμίου. Διά τουτό δέον νά έξεταζήται ή καθαρότης του ή νά χρησιμοποιείται καλύτερα ό αίθρη.

Ξ. ΜΠΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

**Μελέται εις την άνάλυσιν των χρωστικων. I. 'Ανακοίνωσις: 'Ανίχνευσις του 'Ανάτο εις μαγειρικά λίπη.** 'Υπό H. Thaler και R. Scheler. Z. Lebensmitel—Unters. u. Forsch. 93, 220—224 (1951).

'Αφ' ότου μερικοί συγγραφείς ήδη τό 1936 άπέδει-

\*) 'Η ανακοίνωσις αύτη έγένετο κατά τό συνέδριον της 'Εταιρίας των Γάλλων Χημικων εις Παρισίους την 5-7-1950. Περίληψις της ανακοίνώσεως έδημοσιεύθη εις τό Z. f. Lebensmittel. Unters. u. Forschung 93, 292 (1951).

ξαν ότι το χρησιμοποιούμενο διά την χρώσιν των λιπών π-διμεθυλαμινοαζωβενζόλιον (κίτρινον του βουτύρου, κίτρινον του διμεθυλίου) έχει καρκινογόνον ενέργειαν, ανεφέρθη από 15ετίας μέγας αριθμός χρωστικών, αί οποίαι έχουν ελαφράν ή ισχυράν φυσιολογικήν ενέργειαν. "Αν και έξ αυτών όλίγα μόνον είναι καρκινογόνοι, έν τούτοις πολλάί προκαλούν μεταβολάς εις τό αίμα (π. χ. εμφάνισιν σωματιδίων του Heinz). Γενικώς δέ ούσίαι χρησιμοποιούμεναι εις τά τρόφιμα είναι κατ' αρχήν ανεπιθύμητοι, έφ' όσον δέν έχει άποδειχθή τό άβλαβές αυτών. Αί τεχνητά χρωστικά όλοι χρησιμοποιούνται συνήθως εις πολύ μικράς ποσότητας και αί περισσότεραι δέν έχουν χαρακτηριστικά αντιδράσεις. "Επί πλέον αί χρησιμοποιούμεναι προς χρώσιν των λιπών είναι εύκόλως διαλυταί εις αυτά, ώστε καθίσταται δύσκολον νά διαχωρίζονται Ικανοποιητικώς διά διαλυτικών ούσιων ή δι' όξέων και βάσεων. "Από έτων ήδη άπεδείχθη ότι ή χρωματογραφική διά προσορήσεως άναλύσις άποτελεί ένα καλόν βοηθητικόν μέσον, τουλάχιστον διά τόν διαχωρισμόν των φυσικών και τεχνητών χρωστικών ύλών. Βάσει του τρόπου τούτου οι συγγραφείς έπέτυχον την άνίχνευσιν της χρωστικής «Ανάτο», τό κυριώτερον συστατικόν της όποιας είναι ή μπιζίνη, ήτις προσοφάται Ισχυρώς παρουσία άκόμη και λίπους υπό του όξειδίου του άργιλίου. "Αλλά καροτινοειδή, τά όποία είναι δυνατόν νά περιέχονται εις τά μαγειρικά λίπη, όπως και αί πλείστα τεχνητά χρωστικά ούσία, δέν συγκρατούνται υπό του όξειδίου του άργιλίου. Μιά προσορήσις, όμοια της μπιζίνης, λαμβάνει χώραν, συμφώνως προς τάς παρατηρήσεις των συγγραφέων εις τό κίτρινον του Martius (δινιτρο-α-ναφθόλη) και εις τό Sudan G (άνιλινο-αζω ρεζορκίνη). "Αμφότεραι όμως αί ούσίαι άπομακρύνονται δι' άλκοόλης ένφ ή μπιζίνη δέν έπηρεάζεται. Προς έπιβεβαίωσιν δύναται νά χρησιμοποιηθή και ή αντίδρασις Carr - Price. "Επιβλαβώς έπίδρουν έλεύθερα λιπαρά όξέα, όταν υπάρχουν εις μεγάλη ποσά, όπότε έμποδίζουν την προσορήσιν της μπιζίνης. Οι συγγραφείς περιγράφουν την μέθοδον διά χρωματογραφικής στήλης όξειδίου του άργιλίου, ήτις έν γενικαίς γραμμαίς έχει ούτω: 5 γρ. λίπους διαλύονται εις 15 κ.ε. πετρελοαιθέρος ΔΑΒ 6 και αναρροφώνται βραδέως διά στήλης περιεχούσης όξειδίου άργιλίου κατά Brockmann. "Η μπιζίνη συγκρατείται εις την έπιφάνειαν του όξειδίου και σχηματίζει πορτοκαλόχρουζώνην. "Εκπλύνουν είτα δις με άνά 10 κ.ε. πετρελοαιθέρος και τέλος με άλκοόλην, προς άπομάκρυνσιν τυχόν υπάρχοντος κίτρινου του Martius και του Sudan G. Διά του τρόπου τούτου άνιχνεύονται άκόμη και 5 γ μπιζίνης.

**Μελέται εις την άνάλυσιν των χρωστικών. II. "Ανακοίνωσις: "Ανίχνευσις του κίτρινου του βουτύρου εις μαγειρικά λίπη.** "Υπό H. Thaler και R. Scheler. Z. Lebensmittel-Unters. κ. Fors 93, 286—290 (1951).

"Εν συνεχεία της άνιχνεύσεως της μπιζίνης διά της χρωματογραφικής στήλης οι συγγραφείς έσυνέχισαν τάς έρεύνας των διά του τρόπου τούτου δια την άνίχνευσιν του κίτρινου του βουτύρου (π-διμεθυλοσομινοαζωβενζόλιου) τό όποιον θεωρείται ως καρκινογόνος ούσία. "Εχρησιμοποίησαν την αυτήν συσκευήν με την διαφοράν ότι ή χρωματογραφική στήλη περιείχε αντί του όξειδίου του άργιλίου την ούσίαν Floridin XXF, ήτις δέν συγκρατεί τάς περισσότερας χρωστικές ύλας της πίσεως, έφ' όσον χρησιμοποιείται ως διαλυτικόν του λίπους τό βενζόλιον. "Εν γενικαίς γραμμαίς ό τρόπος της έργασίας έχει ούτω: 5 γρ. λίπους διαλύονται εις 15 κ.ε. πετρελοαιθέρος ΔΑΒ 6 και διαβιβάζονται διά στήλης περιεχούσης όξειδίου του άργιλίου διά τόν διαχωρισμόν της μπιζίνης, χρυσοΐδίνης, κίτρινου του Martius και Sudan G. Τό ληφθέν διήθημα έξαιτάι-ζεται διά 15 κ.ε. βενζόλιου και χρωματογραφείται διά στήλης περιεχούσης Floridin XXF τη παρουσία κίτρινου του βουτύρου σχηματίζεται στενή ζώνη σκοτεινής

καρμινουερυθράς χρώσεως. Διά του τρόπου αυτού δύνανται νά άνευρεθώσι 5 γ της ούσίας αυτής.

**Συγκριτικά έξετάσεις των μεθόδων προσδιορισμού του λίπους εις κονσέρβας ώων.** "Υπό H. Hadorn και R. Jungkuz. Z. Lebensmittel-Unters u. Forsch. 93, 277—286 (1951).

Καίά τους προσδιορισμούς του λίπους εις τρόφιμα περιέχοντα έκτός του καθ' αυτό λίπους και σημαντικά ποσά λιποειδών, όπως λεκιθίνην, φωσφατίδια, λιποπρωτεΐδια και στερίνας είναι δυνατόν νά εύρεθώσι διαφορετικά περιεκτικότητες, αναλόγως με την χρησιμοποίησιν μέθοδον προσδιορισμού. "Εκ των ζώϊκων τροφών τό κίτρινον του ώου περιέχει σημαντικήν ποσότητα λεκιθίνης. "Εκ των φυτικών δέ, κυρίως τά φύτρα σίτου, είναι πλούσια εις φωσφατίδια. Οι συγγραφείς έξετέλεσαν συγκριτικούς προσδιορισμούς λίπους εις τρόφιμα με τάς διαφόρους μεθόδους και κατέληξαν εις τά έξης συμπεράσματα: "Ο πετρελοαιθήρ και ό αΐθέρ έκχυλίζουν τά έλεύθερα λιπαρά όξέα, τά γλυκερίδια και την χοληστερίνην ποσοτικώς. Την λεκιθίνην όμως μόνον κατά 62—78%, τό υπόλοιπον της όποιας παραμένει εις τό υπόλειμμα της έκχυλίσεως, έκ του όποιου δύναται νά έλευθερωθί δι' έπεργασίας δι' όξέων. "Η έκχύλισις με αΐθέρα, μετά την έπεεργασίαν δι' άλκοόλης, όπως γίνεται εις την μέθοδον Terrier, δίδει μεγαλύτεραν περιεκτικότητα εις λεκιθίνην (90%) έν τούτοις όμως παραμένουν τελικώς 0.6—0.8% λίπους εις τό υπόλειμμα. Μεγαλύτεραν περιεκτικότητα εις συνολικά λιποειδή δίδει ή έκχύλισις με θερμην άπόλυτον άλκοόλην και αυτή όμως δέν δύναται νά θεωρηθί ποσοτική. Οι συγγραφείς ύποδεικνύουν διά τόν ποσοτικόν προσδιορισμόν των λιποειδών τρόπον θερμής έκχυλίσεως του λίπους με μίγμα ύων μερών άλκοόλης και βενζόλιου.

**Ταχεία μέθοδος προσδιορισμού του ύδατος εις φυτικά τρόφιμα.** "Υπό Q. Bzückner και A. Curtze. Dtsch Lebensmittel-Rdsch, 46, 111—116 (1950). Περίληψις ληφθείσα από Z. Lebensmittel-Unters u' Forsch. 93, 247 (1951).

Οι συγγραφείς περιγράφουν την συσκευήν «Sicc-Rapid» (Firma Artilla, Berlin N 65), διά τόν ταχόν προσδιορισμόν της ύγρασίας. "Η συσκευή δίδει, κατά τους συγγραφείς, έντός 10 λεπτών και εις θερμοκρασίαν 130° C. τά αυτά άποτελέσματα τά όποία δίδει ή έπίσημος μέθοδος προσδιορισμού της ύγρασίας εις 130° C επί 1 ώραν εις σιτηρά και έλαιώδεις καρπούς.

**Καταπολέμησις έπιβλαβών έντόμων εις τρόφιμα διά θερμότητος προκαλουμένης διά ρεύματος ύψηλής συχνότητας.** "Υπό I. Franz Desch. Lebensmittel-Rdsch, 45, 131—134 (1949). Περίληψις ληφθείσα από Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 93, 118 (1951).

Διά θερμότητος έπιτυγχανομένης διά ρεύματος ύψηλής συχνότητας, παραγομένης από γεννήτριαν άποδόσεως 1 kw και 15 m μήκους κύματος έπιτυγχάνεται ή καταστροφή των έπιβλαβών έντόμων όλων των ειδών, χωρίς βλάβην των τροφίμων. Κολεόπτερα εις άλευρον έφονεύθησαν εις θερμοκρασίαν ύψηλής συχνότητος 48° C. και εις σιτηρά εις 55° C έντός χρονικού διαστήματος ένός λεπτού. Σκώληκες άλεύρου κατεστράφησαν εις 50° C "Η θερμοανσις έπίδρα επί της βλαστικότητος μάλλον εύνοϊκώς. "Επίσης δέν έπίδρα δυσμενώς επί της Ικανότητος άρτοποιήσεως του άλεύρου.

**Μέθοδος διά της όποιας έπιτυγχάνεται ή διατήρησις της περιεκτικότητος εις SO<sub>2</sub> εις τόν όϊνον εις τά αυτά έπίπεδα.** "Υπό H. Yang και E. Wiegand. Food Technol. 5, 103-06 (1951). Περίληψις ληφθείσα από Z. L. Unters. u. Forsch. 93, 334 (1951).

Προτείνεται ή πλήρωσις μικρών σάκκων από πολυ-

αιθυλένιον διά μεταδιθειώδους καλίου και ή άνάρτυσις αυτών εις τόν οίνον. Έπειδή τά φύλλα του πολυαιθυλενίου είναι μέν περατά υπό των αερίων ουχι όμως υπό του ύδατος, πραγματοποιείται διά του τρόπου αυτού ή τροφοδότησις του οίνου συνεχώς διά μικρών ποσοτήτων SO<sub>2</sub>. Έπιτυγχάνεται ούτω ή παρουσία SO<sub>2</sub> εκάστοτε εις έλευθέραν κατάστασιν, εις την όποια είναι δραστικόν κατά των μικροβίων, αποφεύγεται ό σχηματισμός μεγαλύτερων ποσοτήτων ένώσεων του μπισουλφίτ με τά σάκχαρα και άλδεύδασ του οίνου και τέλος έπιτυγχάνεται διά χρησιμοποίησεως τοιούτων μικρών σάκκων με μικρά ποσά εις σουλφίτ έπαρκής προστασία από μικροβιακάς προσβολάς.

**Άποβολή του φθορίου εις τά ούρα εις τινας Νεοζηλανδούς.** Υπό *M. Harrison*. *J. Nutrit.* 3, 166-70 (1949). Περιληψίς ληφθεΐσα από *Z. Lebensmittel u. Forsch.* 93, 246, (1951).

Η έλλειψις φθορίου εις την τροφήν άναπτύσσει την τερηδόνα των οδόντων. Έπειδή τό ποσίμον ύδωρ εις την Νέαν Ζηλανδίαν έχει μικράν περιεκτικότητα εις φθόριον (εις την πόλιν Dunedin 0.05 μέρη εις 1 εκατομ. μ.) χρησιμοποιεί ό πληθυσμός εκεί ως κυρίαν πηγήν φθορίου τό τέϊον. Έπειδή κανονικώς τά 80% του λαμβανομένου φθορίου αποβάλλονται πάλιν εις τά ούρα, έγινόντο δοκιμαί επί 51 σπουδαστών (17 γυναίκες και 34 άνδρες) με τέϊον. Η ήμερησία άποβολή φθορίου έφθανε τά 0.50 mg. Υφίσταται σχέσις μεταξύ του ποσού της λήψεως και άποβολής. Άνευ λήψεως τέϊου άπεβλήθησαν μόνον 0.27 mg. φθορίου ήμερησίως. Και τά δύο φύλα παρουσίασαν τά αυτά άποτελέσματα. Έξ αυτού συμπεραίνεται ότι ό πληθυσμός της Νέας Ζηλανδίας έχει ως κυριώτεραν πηγήν φθορίου τό τέϊον.

Ε. ΜΠΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

**Ο βιολογικός σχηματισμός των λιπαρών όξέων των φυτικών λιπών.** Υπό *K. Tüffel* *Fette und Seifen*, 52, 398 (1950).

Ο συγγραφεύς θεωρεί τόν σχηματισμόν και την άποδόμησιν των λιπαρών όξέων ως αντίδρασιν εις τό β-άτομον άνθρακος αυτών. Αναπτύσσει τόν ρόλον του όξικου όξέος ως δομικής μονάδος και την έν συμφωνία προς τούτο ύπαρξιν ευθυγράμμων άλύσεων άτόμων άνθρακος εις τό μόριον των λιπαρών όξέων. Πρός άπόδειξιν της ύποθέσεως διεξήχθη σειρά πειραμάτων, μεταξύ των όποιων και βιολογικά πειράματα, κατά τά όποια έχρησιμοποιήθη όξικόν όξύ με ίσότοπα στοιχεία. Ο πρωτογενής σχηματισμός των άκορέστων όξέων δέν κατέστη δυνατόν ν' άποδειχθί πειραματικώς, είναι δέ πιθανόν ότι ταύτα σχηματίζονται δευτερογενώς. Σημειωτέον ότι πρέπει να γίνη διάκρισις μεταξύ του λίπους διαφόρων ζωϊκών όργάνων, του άποταμειυτικού λίπους και του λίπους του γάλακτος, δοθέντος ότι ό χημισμός του βιολογικού σχηματισμού μεταξύ των 3 τούτων κατηγοριών λιπών διαφέρει.

K. A. ΚΑΜΠΙΤΣΗΣ

**Η δομή του έρίου, Άπομόνωσις μιās α- και μιās β- πρωτεΐνης.** Υπό *P. Alexander* και *C. Earland* *Nature* 166, 396 (1950) από *C. A.* 44, 11102/i (1951).

Οί συγγραφείς έπέτυχον την άνακάλυψιν και άπομόνωσιν δύο διαφόρων συστατικών του έρίου, τά όποια ώνόμασαν α- και β- πρωτεΐνας. Η β- άποτελεί μέρος του άνωτέρου καλυπτηρίου στρώματος της ίνδς υπό την μορφήν σκληράς έπιδερμίδος, ή όποια λόγω της χημικής άδρανεΐας της προφυλάσσει την ύπ' αυτής περιβαλλομένην εύπρόσβλητον α- πρωτεΐνην, άποτελοϋσαν τό κυριώτερον συστατικόν της ίνδς. Έκ λίαν άραιών διαλυμάτων της φυσικής ίνδς καταπίπτει ή α- μορφή με μορ. βάρος περίπου 70.000. Η α- μορφή διαλύεται εις άλκάλια και άλλα μέσα δυνατόμενα να καταστρέψουν τάς γεφύρας του ύδρογόνου, ένϋ ή β-

μορφή είναι δυσκολώτατα διαλυτή εις άραιά άλκάλια και διογκούται ισχυρότερον ή ή α- μορφή. Διά διαλύσεως της ίνδς εις πυκνόν μυρμηκικόν όξύ και άραιώσεως με ύδωρ καταπίπτει ή α- μορφή, την δέ β- μορφήν δυνάμεθα να λάβωμεν εκ του διαλύματος του του δι' έξατμίσεως του μυρμηκικού όξέος έν κενώ. Περαιτέρω, ή α- μορφή δύναται να ληφθί από διάλυμα της ίνδς ληφθέν διά προσβολής αυτής υπό όξειδωτικών μέσων θιγόντων μόνον τόν δισουλφιδικόν δεσμόν. Μία εισέτι διαφορά παρουσιάζεται κατά την κατεργασίαν του έρίου με ύπεροξικόν όξύ, όπότε ή εις άζωτον περιεκτικότης των δύο μορφών παραμένει ή αυτή, ή εις θείον περιεκτικότης όμως της α- μορφής έλαττούται κατά τι περισσότερο από την της β- μορφής.

K. A. ΚΑΜΠΙΤΣΗΣ

**Παρεμπόδισις της όξειδωτικής άποδομήσεως της κυτταρίνης.** Υπό *O. P. Golova*, *V. I. Ivanov* και *I. I. Nicolaeva*, *Doclady Acad. Nauk.*, S. S. R. 58, 599 (1947) από *C. A.* 44, 8105/d (1950).

Κατά την διαβίβασιν όξυγόνου εις διάλυμα κυτταρίνης εις άντιδραστήριον Schweitzer λαμβάνει χώραν ταχεία έλάττωσις του βαθμού πολυμερισμού από της τιμής των 10.000 με 100 ως 120, ως δύναται να δείχθί εκ μετρήσεων του ιξώδους. Έάν, όταν ή άποδόμησις άρχίση να έπιβραδύνηται, διακοπή ή αντίδρασις εκδιωχθί ή άμμωνία τη βοηθεία κενού, άποχωρισθόν δι' εκχυλίσεως με ύδωρ τά ληφθέντα μικρομοριακά προϊόντα της άποδομήσεως από τά άδιάλυτα μεγαλομοριακά, τά δέ τελευταία ταύτα ύποβληθόν εις άναδιάλυσιν έν άντιδραστήριω Schweitzer και όξύδωσιν, ή άποδόμησις συνεχίζεται. Έπειδή ύπετέθη ότι ή παρεμπόδισις της περαιτέρω συνεχίσεως της άποδομήσεως όφείλεται εις τά σχηματιζόμενα μικρομοριακά προϊόντα έγινόντο δοκιμαί όξειδώσεως κυτταρίνης εις την όποιαν είχαν προστεθί έξωθεν διάφοροι μικρομοριακοί ούσιαι εκ των θεωρουμένων ως προϊόντων άποδομήσεως της κυτταρίνης, ως γλυκόζη και κελλοβιόζη, έτι δέ και βενζαλδεϋδη κ.ά. Τά άποτελέσματα των δοκιμιών τούτων φαίνονται έπιβεβαιούντα την άνωτέρω ύπόθεσιν. Οί συγγραφείς άγονται εκ των πειραμάτων των εις τό συμπέρασμα, ότι έν τη φύσει αί εύποθεις άλύσεις κυτταρίνης των φυτικών όργανισμών προφυλάσσονται από την έπίδρασιν του όξυγόνου τη προμηθεία άλλων εύοξειδώνων ουσιών, αί όποια συνοδεϋουν πάντοτε την κυτταρίνην εις τά φυτά και άποτελοϋν την πρώτην ύλην διά τόν σχηματισμόν της λυγνίνης, ως είναι π.χ. ή κωνιφερίνη και ή κωνιφερωσουλφοξείνη. Η άληθοφάνεια της ύποθέσεως ταύτης ένισχύεται εκ του γεγονότος ότι και αί δύο αυταί ούσιαι παρεμποδίζουν έπίσης την όξειδωτικήν άποδόμησιν της διαλελυμένης κυτταρίνης.

K. A. ΚΑΜΠΙΤΣΗΣ

**Βαφή με βερνίκια έν θερμώ.** Υπό *Ch. Bogin*, *Paint Varnish Production* 30, 8, 19 (1950) από *C.A.* 45, 1784/g (1951).

Βερνίκια έπιτιθέμενα επί του προς βαφήν ύλικου έν θερμώ (εις 85° περίπου) δι' ειδικών ψεκαστικών μηχανημάτων, δύναται να άχθοϋν εις περιεκτικότητα εις στερεάς ύλας κατά 70% μεγαλύτεραν της των συνήθων έν ψυχρῷ έπιτιθεμένων βερνικίων. Ούτω έλαττούνται τά μειονεκτήματα τά όποια παρουσιάζουν τά έν ψυχρῷ έπιστρωνόμενα βερνίκια λόγω της σχετικώς μικράς περιεκτικότητός των εις στερεάς ύλας, πρό παντός δέ ή βαφή έπιτυγχάνεται με μικρότερον αριθμόν στρώσεων, έλαττουμένου σημαντικώς του κόστους. Τό διά του τρόπου τούτου λαμβανόμενον στρώμα βερνικίου άπαιτεί ούσιωδώς μικρότερον χρόνον ξηράσεως και είναι μάλλον όμοιόμορφον. Ως κατάλληλα διαλυτικά μέσα αναφέρονται ό όξικός βουτυλεστήρ, ή βουτανόλη, τό εϋλόλιον και τό τολουόλιον.

K. A. ΚΑΜΠΙΤΣΗΣ

## ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Κατά τὸ χρονικὸν διάστημα Ὀκτωβρίου — Μαΐου 1951—52 ὀργανώθησαν δύο σειραὶ διαλέξεων εἰς τὸ μεγάλο ἀμφιθέατρον τοῦ Χημείου, ἡ μία σειρά ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Κ. Ἀλεξοπούλου ἐπὶ θεμάτων Χημείας καὶ Φυσικῆς καὶ ἡ ἑτέρα ὑπὸ τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου τῆς Ε.Ε.Χ. ἐπὶ θεμάτων ἐφηρμοσμένης Χημείας.

## Διαλέξεις σειρᾶς κ. Κ. Ἀλεξοπούλου

1η Τὴν 14ην Νοεμβρίου 1951 ἐγένετο διάλεξις ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ τῆς φυσικῆς κ. Κ. Ἀλεξοπούλου με θέμα «Περὶ ἡμιαγωγῶν».

2α Τὴν 28ην Νοεμβρίου 1951 ἐγένετο διάλεξις ὑπὸ τοῦ ὕφηγοῦ κ. Γ. Ἀμποτ με θέμα «Ἡ ἱστορία τοῦ Ραλονιάρ».

3η Τὴν 5ην Δεκεμβρίου 1951 ἐγένετο διάλεξις ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Θ. Κουγιουμζέλη με θέμα «Τὰ ραδιενεργὰ ἰσότοπα».

4η Τὴν 12ην Δεκεμβρίου 1951 ἐγένετο διάλεξις ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Ἀν. Χρηστομάνου με θέμα «Χρωματογραφία διαμοιρασμοῦ ἐπὶ διηθητικοῦ χάρτου».

5η Τὴν 2αν Ἀπριλίου 1952 ἐγένετο διάλεξις ὑπὸ τοῦ κ. Α. Στασινοπούλου με θέμα «Ἡ ἐφαρμογὴ ἠλεκτρονικῶν μεθόδων εἰς τὴν ναυτιλίαν».

6η Τὴν 14ην Μαΐου 1952 ἐγένετο διάλεξις ὑπὸ τοῦ κ. Α. Λαμπαδαρίδη με θέμα «Βιοφυσικαὶ καὶ βιοχημικαὶ τινες ἀντινομίαι τῆς ἀτομικῆς ἐνεργείας».

## Διαλέξεις σειρᾶς Ἐνώσεως Ἑλλήνων Χημικῶν

1η Ἡ πρώτη ὁμιλία ἐπραγματοποιήθη τὴν 21ην Δεκεμβρίου 1951 με ὁμιλητὴν τὸν πρόεδρον τῆς ΕΕΧ. καθηγητὴν κ. Σ. Γαλανόν, ὁ ὁποῖος ὑπῆρξε καὶ ὁ ἐμψυχωτὴς τῶν διαλέξεων αὐτῶν, με θέμα «Ἡ γνωμάτευσις τῶν τροφίμων».

2α Τὴν 25ην Ἰανουαρίου ἐγένετο διάλεξις ὑπὸ τοῦ κ. Ἀν. Κώνστα με θέμα «Ὁ ἐξευγενισμὸς καὶ ἡ ὑδρογόνωσις τῶν ἐλαίων».

3η Τὴν 8ην Φεβρουαρίου ἐγένετο διάλεξις ὑπὸ τοῦ κ. Ι. Ζήσιμου με θέμα «Ἐφαρμογαὶ τοῦ καουτσούκ εἰς τὰς χημικὰς βιομηχανίας».

4η Τὴν 22αν Φεβρουαρίου ἐγένετο διάλεξις ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Παναγοπούλου με θέμα «Ὁρμονικοὶ προσδιορισμοί».

5η Τὴν 7ην Μαρτίου ἐγένετο διάλεξις ὑπὸ τοῦ κ. Ε. Τοῦλ με θέμα «Τεχνηταὶ ὑφάνισμοι ὕλαι».

6η Τὴν 21ην Μαρτίου ἐγένετο διάλεξις ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ κ. Κ. Ἀσκητοπούλου με θέμα «Συνθετικὰ ἀπορρυπαντικὰ ὕλαι».

7η Τὴν 4ην Ἀπριλίου ἐγένετο διάλεξις ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Πατρικιάδου με θέμα «Ἡ παστερίωσις τοῦ γάλακτος».

8η Ἡ τελευταία αὕτη διάλεξις ἐγένετο τὴν 2αν Μαΐου ὑπὸ τοῦ κ. Γ. Γεωργακοπούλου με θέμα «Ἡ χρησιμοποίησις τοῦ ψύχους ἐν τῇ οἴνοποιᾷ».

Ἡ πολυπληθὴς προσέλευσις τῶν χημικῶν ἀπέδειξε πόσον ἐπιβεβλημένη ἦτο ἡ ὀργάνωσις τῶν ὁμιλιῶν τούτων καὶ πόσον ἐπιτυχὴς ἦτο ἡ σχετικὴ πρωτοβουλία τοῦ προέδρου τῆς Ε.Ε.Χ. καθηγητοῦ κ. Σ. Γαλανοῦ.

Τὰ θέματα τῶν διαλέξεων τῆς Ε.Ε.Χ. ἦσαν γενικώτερον ἐνδιαφέροντος, σκοπὸς δὲ αὐτῶν ἦτο νὰ διευκολυνθοῦν οἱ νεώτεροι χημικοὶ εἰς ζητήματα ἐξασκήσεως τοῦ ἐπαγγέλματός των.

Κατὰ τὸ ἐπόμενον ἔτος ὄχι μόνον ὁ ἀριθμὸς τῶν ὁμιλητῶν πρέπει νὰ ἀύξηθῇ, ἀλλὰ καὶ τὸ ἐπίπεδον τοῦ περιεχομένου ὄλων τῶν διαλέξεων νὰ καταστῇ ὑψηλότερον, διότι οἱ προσερχόμενοι εἰς τὰς διαλέξεις αὐτὰς χημικοὶ ἔχουν πολλὰς ἀπαιτήσεις. Πολλοὶ ἀπὸ τὰς διαλέξεις ἦσαν ἐξαιρετικοῦ ἐνδιαφέροντος μερικαὶ ὅμως εἶχον μᾶλλον ἐκλαϊκευτικὸν χαρακτήρα. Ἡ παρακολούθησις τῶν διαλέξεων καὶ ὑπὸ παλαιότερων συναδέλφων συνεκίνησε τοὺς νεωτέρους χημικούς, οἱ ὁποῖοι διεπίστωσαν ὅτι ὁ κλάδος τῶν χημικῶν δύνα-

ται νὰ ἐξυψωθῇ, ὅταν τὰ κατάλληλα πρόσωπα ἐνδιαφερθοῦν διὰ τὸν σκοπὸν τούτον.

Τὸ ἐπόμενον ἔτος θὰ πρέπει νὰ παρακληθοῦν ἢ νὰ ἐνδιαφερθοῦν περισσότεροι ὁμιληταὶ νὰ συμμετάσχουν εἰς τὴν σειρὰν αὐτὴν τῶν διαλέξεων, οὕτως ὥστε, ἢ ἐνημέρωσις τοῦ χημικοῦ κόσμου με τὰς ἐφαρμογὰς τῆς χημικῆς ἐρεύνης εἰς τὴν βιομηχανίαν νὰ γίνεται πληρεστέρα

M.N.B.

## ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΒΑΡΟΥΝΗΣ

1882 - 1952

Ἡ ἑλληνικὴ χημικὴ οἰκογένεια πενθεὶ τὴν ἀπώλειαν διακεκριμένου ἐκπροσώπου τῆς χημικῆς ἐπιστήμης καὶ πεφωτισμένου ἀκαδημαϊκοῦ διδασκάλου, τοῦ Θεοδῶρου Βαρούνη.

Ὁ Μεταστάς μετὰ λαμπρὰς σπουδὰς ἐν Παρισίοις καὶ Βερολίῳ, ἔνθα καὶ ἀνηγορεύθη διδάκτωρ, ἐξελέγη ὕφηγοι τῆς Χημείας ἐν τῷ Πανεπιστημίῳ Ἀθηνῶν ἤδη ἀπὸ τοῦ 1904. Διετέλεσεν ἀκολούθως χημικὸς τοῦ Δήμου Ἀθηναίων καὶ Διευθυντὴς τῆς Χημικῆς Ὑπηρεσίας καὶ τοῦ Χημείου τοῦ Ὑπουργείου τῶν Ναυτικῶν (1913—1923), διδάσκων συγχρόνως χημείαν καὶ ἐρηκτικὰς ὕλας εἰς τὰς Σχολὰς Ναυτικῶν Δοκίμων καὶ Πυροβολικοῦ τοῦ Ναυτικοῦ.

Ἡ κυρία ὁμῶς τοῦ Θεοδῶρου Βαρούνη δρᾶσις, δι' ἧς ἐπεβλήθη ὡς ἐρευνητῆς ἐπιστήμων καὶ ὡς ἐπαγωγὸς διδασκαλός, ἀρχεται ἀπὸ τοῦ 1919, ὅτε διωρίσθη τακτικὸς καθηγητὴς τῆς Γενικῆς Πειραματικῆς Χημείας ἐν τῷ Ἐθνικῷ Μ. Πολυτεχνεῖῳ. Ἀναδειχθεὶς οὕτως εἰς τὴν κορυφὴν τῆς ἑλληνικῆς ἐπιστημονικῆς ἱεραρχίας, ἀφοσιώθη ὀλοψύχως εἰς τὸ ἔργον τοῦ καθηγητοῦ, τὸ ὁποῖον ἔθεσεν ὡς σκοπὸν τῆς ζωῆς του. Πολυάριθμοι εἶναι οἱ ἐπιστήμονες τοὺς ὁποίους εἰσήγαγεν εἰς τὴν ὥραίαν τῆς χημείας ἐπιστήμην καὶ τοὺς ὁποίους ἐνέπνευσε διὰ τῆς διδασκαλίας καὶ τῆς προσωπικότητος αὐτοῦ. Τὸ ἔθν. Μ. Πολυτεχνεῖον, τιμῶν τὴν ἀφοσίωσίν του πρὸς τὸ Ἴδρυμα καὶ τὴν συμβολὴν του εἰς τὸ ἐθνικὸν καὶ ἐκπαιδευτικὸν του ἔργον, ἐτίμησεν αὐτὸν διὰ τῆς ἐκλογῆς εἰς τὸ Πρυτανικὸν ἀξίωμα (1945—1947).

Ὁ Θεόδωρος Βαρούνης ἐδίδαξεν ἐκ παραλλήλου εἰς τὴν Ἀνωτάτην Γεωπονικὴν Σχολὴν Ἀθηνῶν καὶ προσήνεγκε πολλὰς θετικὰς ὑπηρεσίας εἰς τὴν Ἐνωσιν Ἑλλήνων Χημικῶν, ἐκλεγείς κατ' ἐπανάληψιν Πρόεδρος τῶν Συνελεύσεων αὐτῆς καὶ ἐργασθεὶς διὰ τὴν πρόοδον καὶ τὴν ἐξύψωσιν τοῦ χημικοῦ ἐπαγγέλματος ἐν Ἑλλάδι.

Ἄλλ' ὁ Θεόδωρος Βαρούνης δὲν ὑπῆρξε μόνον ἐκλεκτὸς ἐπιστήμων. Ἐνδιεφέρθη καὶ προσέφερον ἀδιστακτικῶς τὰς δυνάμεις του διὰ τὴν εὐδωσιν πλείστων ἔργων κοινωνικῆς δραστηριότητος καὶ φιλαλληλίας, διατελέσας σύμβουλος τοῦ «Εὐαγγελισμοῦ», μέλος τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου τοῦ ὑπὸ τὴν Προεδρείαν τῆς Α. Μ. τοῦ Βασιλέως Ἐθνικοῦ Ἰδρύματος, Πρόεδρος ἢ μέλος τῶν Συμβουλίων πλείστων κοινωφελῶν Ἰδρυμάτων.

Ὑπῆρξε καλλιεπὴς ἀκαδημαϊκὸς διδάσκαλος, ἐπαγωγὸς συγγραφεὺς συγχρονισμένων ἐπιστημονικῶν συγγραμμάτων, στοργικὸς παραστάτης τῶν σπουδαστῶν καὶ τῶν νέων ἐπιστημόνων, ἐμπνέων εἰς αὐτοὺς τὴν προσωπικὴν του ἔμμονον προσήλωσιν εἰς τὰ ἑλληνικὰ ἰδεώδη, προσήλωσιν ἣτις παρ' αὐτῷ εἶχε καταστῆ θρησκεία. Ὑπῆρξεν ἀκόμη εὐγενὴς καὶ ἀνοικτόκαρδος ἄνθρωπος, εὐκρινὴς καὶ ἀνυστερόβουλος φίλος.

Κ. Ι. ΑΣΚΗΤΟΠΟΥΛΟΣ