

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή:

Κ. Άσκητόπουλος, Μ. Δέφνερ, Μ. Βαρνάβας, Γ. Σκάλος, Α. Χατζημηναός, Γ. Τσιρώνης, Γ. Δρίκος

Φασματοφωτομετρική Άνάλυσις

Ύπό Δρος ΕΙΡΗΝΗΣ ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ · ΔΗΛΑΡΗ

Έκ του Έργαστηρίου Όργανικής Χημείας Παν/μίου Άθηνών

Η συνεχώς αύξανόμενη εφαρμογή φασματοφωτομετρικών μεθόδων εις την Άναλυτικήν Χημείαν και γενικώς εις την χημικήν έρευναν δέν είναι πλέον άνάγκη νά τονισθή ιδιαίτέρως. Πολλά έπιστημονικά όργανα κατάλληλα διά τας ώς άνω μετρήσεις είναι σήμερα εις την διάθεσιν του χημικού. Ό ποιοτικός και ό ποσοτικός προσδιορισμός διαφόρων χημικών ούσιων διεξάγεται εις εύρειαν κλίμακα φασματοφωτομετρικώς.

Μία γενική άνασκόπησις τής άρχης και των νόμων επί των οποίων στηρίζονται αι μέθοδοι αύται, καθώς και μερικά γενικά παρατηρήσεις όσον άφορᾷ εις την εφαρμογήν των, υπό τὸ πρίσμα των σημερινών αντίληψεων θά είναι άσφαλώς έν βοήθημα διά τόν άναλυτικόν χημικόν.

Εισαγωγή: Η περιοχή του φάσματος, ή όποία χρησιμοποιείται διά τας φασματοφωτομετρικάς μετρήσεις εκτείνεται άπό του υπέρυθρου μέχρι του άκρου υπεριώδους. Αι περισσότερα όμως άναλύσεις διεξάγονται μέ βάσιν φάσμα εύρειας περιοχής, περιλαμβάνον τὸ όρατόν και τὸ υπεριώδες. Η περιοχή αύτη του φάσματος είναι και ή πλέον προσιτή εις τόν άναλυτικόν χημικόν και περί αύτην στρέφεται τὸ κύριον ένδιαφέρον του. Εις ώρισμένας όμως περιπτώσεις ευίεθα ύποχρεωμένοι νά χρησιμοποιώμεν διά τας αναλύσεις τήν υπέρυθρον περιοχήν του φάσματος, δηλαδή τήν όνομαζομένην υπέρυθρον φασματοφωτομετρικήν άνάλυσιν (Infrared Spectrophotometry).

Άν και αι σπουδαιότερα φασματοφωτομετρικά μέθοδοι στηρίζονται εις τὰ φάσματα άπορροφήσεως, έν τούτοις τὰ άσθενή φάσματα έκπομπής, όπως τὸ φάσμα Raman, φθορισμοῦ και χημικῆς φωταυγείας χρησιμοποιούνται έπίσης διά τήν λύσιν πολλών προβλημάτων. Εις τὸ τελευταίον τοῦτο πεδίον έρεύνης άσχολείται ή όνομαζομένη φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

Φύσις του φάσματος: Τὰ φάσματα διακρίνονται εις *φάσματα έκπομπής* και *φάσματα άπορροφήσεως*. Τὸ φάσμα έκπομπής λαμβάνεται άπό τὸ φῶς έκπομπῆς μιᾶς φωτεινῆς πηγῆς (φλόξ, ηλεκτρικὸς σπινθήρ, τόξον, φθορισμός ή φωσφορισμός) και άποτελεῖται άπό έν σύνολον φωτεινών γραμμών ή δεσμών εις έν σκοτεινόν πεδίον. Τὸ φάσμα άπορροφήσεως προκύπτει διά τοποθετήσεως ένός άπορροφώντος μέσου μεταξύ φωτεινῆς πηγῆς και φασματοσκοπίου, όποτε τὸ άπορροφητικόν μέσον κατακρατεῖ ώρισμένα μήκη κύματος του φάσματος τῆς φωτεινῆς πηγῆς και οὕτω τὸ φάσμα τὸ όποῖον λαμβάνεται φαίνεται ως έν σύνολον σκοτεινών γραμμών ή δεσμών έναντι ένός φωτεινοῦ πεδίου.

Τὸ βασικόν φαινόμενον τὸ όποῖον λαμβάνει χώραν κατά τήν έκπομπήν ή άπορροφήσιν φωτός υπό ένός σώματος είναι ή μετάθεσις του άπό μίαν κατάσταση ώρισμένου ενεργειακοῦ περιεχομένου εις μίαν

άλλην ύψηλοτέρας ή χαμηλοτέρας ενεργειακῆς στάθμης. Οὕτω π.χ. τὸ μόριον υπό τήν επίδρασιν ακτινοβολίας, ύφίσταται μίαν μεταβολήν τῆς έσωτερικῆς του ενεργείας E_1 , πρὸς μίαν άλλην, ύψηλοτέρας ενεργειακῆς στάθμης E_2 . Αυτό σημαίνει ότι τὸ μόριον άπορροφᾷ ενεργείαν ήτοι φῶς ώρισμένης συχνότητος ν .

Η διαφορά τῆς ενεργείας μετρουμένη εις έργια κατά τὸ φαινόμενον αυτό είναι: $E_2 - E_1 = h\nu$, όπου h είναι ή σταθερά του Planck ($6,62 \cdot 10^{-27}$ erg-sec) και ν ή συχνότης εις sec⁻¹. Έκείνο ποῦ μάς ένδιαφέρει κατά τήν σπουδήν του φαινομένου τούτου δέν είναι ή άπόλυτος τιμή των E_1 και E_2 αλλά ή διαφορά αὐτῶν ήτοι $E_2 - E_1 = \Delta E$.

Η έσωτερική ενεργεία, ή όποία μέ μεγάλην προσέγγισιν δύναται νά θεωρηθῆ ως άθροισμα ποσών ενεργείας όφειλομένων εις ηλεκτρονικάς κινήσεις έντός του μορίου, περιστροφικάς και κραδασματικάς κινήσεις του μορίου και του ατόμου, κβαντοποιείται, τὰ μόρια δηλαδή δύναται νά χάσουν (έκπομπή) ή νά κερδίσουν (άπορρόφησις) ενεργείαν μόνον κατά κβαντικά ποσά. Μόνον τοιαύτης φύσεως φαινόμενα έχουσι ως άποτέλεσμα τήν παραγωγήν ένός φάσματος έκπομπῆς ή άπορροφήσεως άποτελούμενον έκ γραμμών ή δεσμών άντιστοιχουσών εις τας μεταβολάς τῆς ενεργειακῆς καταστάσεως του μορίου.

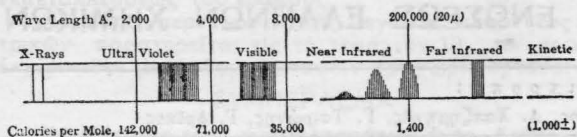
Είναι φανερόν ότι τὰ φάσματα έκπομπῆς και άπορροφήσεως είναι χαρακτηριστικά δι' έκάστην ούσιαν, έξαρτωμένων άπό τήν φύσιν των ατόμων του μορίου, τὸν τρόπον άλληλοσυνδέσεως κλπ. και συνεπῶς ή μελέτη τοιούτων φασμάτων είναι μία άπό τας καλύτερας μεθόδους διά τόν χαρακτηρισμόν τῆς ούσιος.

Κατά τήν άπορρόφησιν και τήν έκπομπήν ενεργείας υπό του μορίου αναλόγως τῆς τάξεως αὐτῆς, έχομεν ως άποτέλεσμα διάφορα μοριακά φαινόμενα. Άπορροφήσεις π.χ. εις τὸ άκρον υπέρυθρον σημαίνουν περιστροφήν του μορίου κατά τήν διεύθυνσιν του βέλους ως σημειοῦται εις τήν κατωτέρω διδομένην γραφικήν παράστασιν. Άπορροφήσεις εις τὸ έγγύς υπέρυθρον σημαίνουν μετακινήσεις των ατόμων έντός του μορίου. Εις τὸ όρατόν και υπεριώδες φάσμα αι άπορροφήσεις σημαίνουν μετακινήσεις των έξωτερικῶν ηλεκτρονίων έντός του μορίου. Πολλάκις αι μετακινήσεις αύται εις τήν υπεριώδη περιοχήν δύναται νά λάβουν τήν μορφήν τῆς λύσεως του χημικοῦ δεσμοῦ και ιοντισμοῦ. Τέλος εις τήν περιοχήν των ακτίνων Χ δύναται νά έχωμεν και μετακινήσεις ηλεκτρονίων έσωτερικῶν στοιβάδων.

Τὰ φάσματα άπορροφήσεως είναι συνήθως τὰ αὐτὰ μέ τὰ φάσματα έκπομπῆς. Τὰ τελευταία όμως παράγονται κατά τήν έπαναφοράν των ηλεκτρονίων και των ατόμων εις τας κανονικάς των θέσεις ή κατά τήν περιστροφήν του μορίου όφειλομένην εις συγκρούσεις κλπ.

Κατωτέρω παρατίθεται σχηματική παράστασις

των άνω φαινομένων εις τας διαφόρους περιοχάς του φάσματος. Αι μαύραι στιγμαί παριστούν τὰ ηλεκτρόνια και οι μεγαλύτεροι κύκλοι τὰ άτομα εις τὸ μόριον.



Όρατόν συνεχές φάσμα δύναται νὰ παραχθῆ ἀπὸ τὴν ἀνάλυσιν ὁρατοῦ φωτός και ἐκτείνεται ἀπὸ 7000 Å (έρυθρον) ἕως 4000 Å (ιώδες).

Ἡ καλύτερα πηγὴ ἀκτινοβολίας ἀναλυομένης εις συνεχές ὑπεριώδες φάσμα εἶναι ἡ ηλεκτρικὴ ἐκκένωσις εις ἀτμόσφαιραν ὑδρογόνου ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν. Τὰ μήκη κύματος μεταξὺ 4000 Å και 2000 Å

σίας, ὡς πρότυπον λαμβάνεται ἡ καθαρὸν διαλυτικὸν μέσον ἢ διάλυμα τῆς οὐσίας γνωστῆς περιεκτικότητος ἢ ἕστω και μία κενὴ κυψελίς. Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις χρησιμοποιεῖται ὁ λόγος τῶν ὡς ἄνω μετρήσεων. Εἶναι δὲ αὗται μετρήσεις μήκος κύματος πρὸς μήκος κύματος καθ' ὄλην τὴν ἔκτασιν τῆς περιοχῆς τοῦ φάσματος, ποῦ μᾶς ἐνδιαφέρει.

Φασματοφωτομετρικὴ ἀνάλυσις: Ἡ ἀνάλυσις μιᾶς οὐσίας διὰ φασματοφωτομετρικῶν μεθόδων στηρίζεται εις τὴν μέτρησιν μιᾶς φυσικῆς ἰδιότητος τῆς οὐσίας ἥτοι εις τὴν μέτρησιν τῆς ἀπορροφητικῆς ἱκανότητος αὐτῆς ἐπὶ τῆς ἀκτινοβολουμένης ἐνεργείας, ἡ ὁποία τὴν διαπερνᾷ. Ἡ ἀπορροφητικὴ αὐτὴ ἱκανότης εις τὰ διάφορα μήκη κύματος εἶναι χαρακτηριστικὴ διὰ κάθε χημικὴν ἔνωσιν. Ὡς ἐκ τούτου ἡ φασματοφωτομετρία ἔχει μεγάλην ἐφαρμογὴν διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν και τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν αὐτῶν, διὰ τὴν ἐξακρίβωσιν τῆς καθαρότητος τῶν, εις τὴν μελέτην τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, εις τὴν εὑρεσιν τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ἀντιδράσεων κλπ.

Ἡ χαρακτηριστικὴ ἀπορρόφησης εις τὰ μήκη κύματος τοῦ φάσματος ὑπὸ μιᾶς οὐσίας ὀφείλεται βε-

	μ		Å				
	1000	100	10	10000	4000	1000	
ΠΕΡΙΟΧΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣ	Ἄκρον ὑπέρυθρον		Ἐργύς ὑπέρυθρον			ΟΡΑΤΟΝ	Ἐπεριώδες <i>Shuntam Lyman</i>
ΜΟΡΙΑΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ	Στροφαι Μορίων Κραδαμοί ἐν τῷ κρυστάλλῳ		Κραδαμοί ἐν τῷ μορίῳ			Ἡλεκτρονικαὶ κινήσεις ἐν τῷ μορίῳ	
ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΣ ΟΥΣΙΩΝ	Πίεσις →	← Ἰσχυρὸν ἄλας ← Σουλβίνα			← Ἰσχυρὸν φθοριτῆς ← Χαλαζίας ← Ἰσχυρὸν ἄλας		
ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΣ	← Θερμοστοικεῖον			← Φωτογραφικαὶ πλάκες ← Φωτοηλεκτρικὰ κύτταρα			

εὐκόλως διαπερνοῦν τὸν ἀέρα και τὸν χαλαζίαν, ἐνῶ ἀπὸ τὰ μικρότερα τῶν 2000 μήκη κύματος μόνον ἕνα μέρος διαπερνᾷ τὸν χαλαζίαν και ἀπορροφῶνται εις μεγάλο ποσοστὸν ἀπὸ τὸ ὀξυγόνον τοῦ ἀέρος.

Ὁ ἄνω γενικὸς πίναξ περιλαμβάνει τὰς σπουδαιότερας παρατηρήσεις σχετικῶς μετὸ φάσμα π. χ. τὴν διαίρεσιν τοῦ φάσματος, τὰ μοριακὰ φαινόμενα ποῦ εἶναι συνδεδεμένα μετὰ κάθε περιοχὴν του, τὴν διαπερατότητα τῶν διαφόρων οὐσιῶν ποῦ χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ὀπτικῶν τμημάτων τῶν ὀργάνων και τῶν ὀπτικῶν θυρίδων και τὰς μεθόδους μετρήσεως εις κάθε περιοχὴν τοῦ φάσματος.

Φασματοσκοπία και φασματοφωτομετρία: Ὁ ὅρος φασματοσκοπία ἀναφέρεται εις τὸν προσδιορισμὸν τῶν μηκῶν κύματος τοῦ φάσματος ἐκπομπῆς ἢ ἀπορροφησεως μιᾶς οὐσίας. Ἡ φασματοφωτομετρία ἀναφέρεται εις μετρήσεις τῆς ἀπορροφήσεως, ὑπὸ οὐσίας τινός, φωτεινῆς ἀκτινοβολίας ὀρισμένου μήκους κύματος ἢ στενῆς περιοχῆς τοῦ φάσματος, δηλαδὴ μονοχρωματικοῦ περιπίου φωτός. Ἡ μέτρησις τῆς ἀπορροφήσεως γίνεται πάντοτε ἐν συγκρίσει μετὰ ἕν πρότυπον. Τὸ πρότυπον ποικίλλει ἀναλόγως τοῦ ἐπιδιωκομένου σκοποῦ. Ἐπειδὴ συνήθως ἐργαζόμεθα μετὰ διαλύματα μιᾶς πρὸς ἐξέτασιν οὐ-

βαίως εις τὴν φύσιν τοῦ μορίου δηλαδὴ εις τὰ τὸ μόριον ἀπαριζόντα άτομα και τὸν τρόπον ἀλληλοσυνδέσεως τῶν (σύνταξις). Χαρακτηριστικαὶ ὁμάδες ὀργανικῶν ἐνώσεων ἀπορροφοῦν εις ὀρισμένην περιοχὴν τοῦ φάσματος:

Ὅμας	Μήκη κύματος εἰς μ
>CO (κετόνη, ἀλδεϋδη)	5,37-6,1
CO (ἐστέρος)	5,71-5,81
CO (ὀξέος)	5,75 5,98
- CH=CH ₂	7,04 7,16 κλπ.

Εἶναι φανερόν ὅτι ἡ μελέτη τῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως συμβάλλει και εις τὴν ἐξακρίβωσιν τοῦ συντακτικοῦ τύπου μιᾶς ἐνώσεως.

Τὰ ὄργανα τὰ ὁποία χρησιμοποιοῦνται διὰ τὰς ὡς ἄνω μετρήσεις καλοῦνται φασματοφωτόμετρα.

Νόμοι: Οἱ νόμοι τῆς ἀπορροφήσεως μιᾶς ἀκτινοβολουμένης ἐνεργείας, εις τοὺς ὁποίους ἀνατρέχει ὁ ἀναλυτικὸς χημικός, μᾶς δίδουν τὴν σχέσιν τοῦ ἀπορροφουμένου φωτός ὡς πρὸς τὴν ποσότητα τῆς ἀπορροφητικῆς οὐσίας.

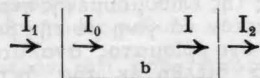
Ὁ νόμος τῶν **Bourguer-Lambert** ἐκφράζει τὴν

σχέσιν της απορροφητικής Ικανότητας και του πάχους του απορροφώντος ομοιογενούς μέσου. Συμφώνως με τόν νόμον αυτόν εκάστη έπιφάνεια ενός ομοιογενούς σώματος, ΐσου πάχους, απορροφά ΐσον ποσοστόν της ακτινοβολουμένης ενέργειας (π.χ. φώς) ή όποια τό διαπερνά.

Η απορροφητική Ικανότης μεταβάλλεται άπ' ευθείας ανάλογως με τόν λογάριθμον του πάχους του απορροφώντος σώματος αύξανόμενον κατ' αριθμητικήν πρόδοον ενώ η έντασις μιås παραλλήλου δέσμης διερχομένης διά του ομοιογενούς μέσου, έξασθενίζει λόγω απορρόφησης έκθετικώς (γεωμετρική πρόδοος).

Ο νόμος αυτός άφορά εις την ευθύγραμμον διαπερατότητα μιås ομογενούς ακτινοβολίας (ένιαίας συχνότητος) διά ομοιογενούς, ισοτροπικού, όχι μεταλλικού μέσου, έχοντος λείας και παραλλήλους έπιφάνειας.

Έστω τό σχήμα :



όπου $b =$ τό πάχος του απορροφώντος μέσου,

$I_1 =$ ή έντασις της ακτινοβολουμένης ενέργειας, ή όποια προσπίπτει επί της πρώτης έπιφάνειας,

$I_0 =$ ή έντασις της εισερχομένης ενέργειας,

$I =$ ή έντασις της προσπιπτούσης επί της δεύτερας έπιφάνειας,

και $I_2 =$ ή έντασις της αποχωρούσης ενέργειας έκ της δεύτερας έπιφάνειας του σώματος.

Η όπτική διαπερατότης του μέσου είναι : $T = I_2/I_1$ ενώ ή έσωτερική διαπερατότης $T_e = I/I_0$.

Τό T δέν είναι άκριβώς ΐσον με τό T_e λόγω των άνακλάσεων του φωτός που λαμβάνουν χώραν εις τås έπιφάνειας. Αί άνακλάσεις αύται δύνανται νά παραβλεφθούν μόνον όταν είναι έλάχισται, όποτε και δυνάμεθα νά χρησιμοποιήσωμεν T αντί T_e .

Η λογαριθμική έκφρασις του νόμου Bourguer—Lambert είναι :

$$-dl/db = kl,$$

ήτοι ή απορρόφησης της ενέργειας κατά μονάδα πάχους είναι ανάλογος με την έντασιν της ενέργειας μετά την διέλευσιν διά του απορροφώντος μέσου.

Η έκθετική έκφρασις ή όποια έχει και μεγαλυτέραν έφαρμογήν εις την πράξιν είναι :

$$I = I_0 t^b$$

όπου $t =$ ή όπτική διαπερατότης του δείγματος με πάχος την μονάδα του πάχους, π. χ. έκατοστά, χιλιοστά κλπ.

Νόμος του Beer : Συνήθως εις μίαν φασματοφωτομετρικήν ανάλυσιν ένδιαφερόμεθα όχι διά ομοιογενή σώματα, εις τå όποια αναφέρεται ό άνωτέρω νόμος, αλλά διά διαλύματα.

Εις την άπλουστάτην περίπτωσιν, κατά την όποιαν τå μόρια του απορροφώντος διαλελυμένου σώματος δρούν άνεξαρτήτως τό έν του άλλου και κατά την όποιαν τό διαλυτικόν μέσον εις την περιοχήν του φάσματος, εις την όποιαν γίνεται ή μέτρησης, έχει έλάχιστην και σταθεράν επίδρασιν επί της απορροφητικότητας του διαλελυμένου σώματος, έκαστον μόριον της ούσιος απορροφά τό ΐδιον κλάσμα του διερχομένου φωτός. *Τούτο σημαίνει ότι ή έντασις του φωτός έλαττωται έκθετικώς με την αύξησης της συγκεντρώσεως των μορίων του σώματος ή ότι ή όπτική πυκνότης του διαλύματος αύξάνει γραμμικώς με την συγκέντρωσιν.*

Ο δεύτερος αυτός νόμος του Beer έκφράζει την σχέσηιν μεταξύ απορροφητικής Ικανότητος και συγκεντρώσεως. Η μαθηματική έκφρασις του νόμου αυτού διά δοθέν πάχος διαλύματος εύρισκομένου έντός καταλλήλου κυψελίδος είναι :

$$T_s = t^c$$

όπου $t =$ ή όπτική διαπερατότης ενός διαλύματος με συγκέντρωσιν την μονάδα της συγκεντρώσεως.

$c =$ ή συγκέντρωσις εις διαφόρους μονάδας π.χ. moles κατά λίτρον

και $T_s =$ ή όπτική διαπερατότης (transmittancy) του διαλύματος εύρισκομένη έκ της σχέσεως :

$$T_s = \frac{T_{\text{διαλύματος}}}{T_{\text{διαλύτου}}}$$

όπου $T_{\text{διαλύματος}} =$ ή όπτική διαπερατότης κυψελίδος ή όποια περιέχει τό διάλυμα,
 $T_{\text{διαλύτου}} =$ ή όπτική διαπερατότης της αύτης κυψελίδος με τό χρησιμοποιηθέν διαλυτικόν μέσον.

Βεβαίως και εις τås περιπτώσεις αυτές κατά τås όποιās μετρώμεν όπτικήν διαπερατότητα ύγρου έντός κυψελίδος πρέπει αι απορροφήσεις του φωτός υπό της κυψελίδος και αι άνακλάσεις επί των τοιχωμάτων της νά είναι άμελητέα ώστε νά δυνάμεθα νά χρησιμοποιώμεν την όπτικήν διαπερατότητα του δείγματος (T) αντί της έσωτερικής τοιαύτης (T_e). Έν έναντία περιπτώσει τå σφάλματα των μετρήσεων θå είναι μεγάλα.

Εις τå φασματοφωτόμετρα άκρίβειας έχει ληφθή πρόνοια ώστε αύται νά παραβλέπωνται έπειδή εις την πράξιν ή επίδρασις των έξουδετερώνεται διά καταλλήλου ρυθμίσεως του όργάνου.

Συνδέοντες την επίδρασιν της συγκεντρώσεως και του πάχους, κατά την απορρόφησην μονοχρωματικού φωτός, έχομεν την κάτωθι σχέσηιν :

$$T_s = t^{bc}$$

όπου t είναι ή όπτική διαπερατότης ενός διαλύματος με συγκέντρωσιν την μονάδα της συγκεντρώσεως μετρουμένη εις κυψελίδα πάχους ΐσου προς την μονάδα.

Επί τη βάσει της άπλης αύτης σχέσεως είναι δυνατόν νά εύρωμεν την όπτικήν διαπερατότητα ενός διαλύματος εις όποιανδήποτε συγκέντρωσιν και πάχος κυψελίδος, εάν βεβαίως γνωρίζωμεν την διαπερατότητα t . Τå περισσότερα πειραματικά δεδομένα μιås φασματοφωτομετρικής ανάλυσεως αναφέρονται άκριβώς εις την τελευταίαν αύτην σχέσηιν ή όποια δύναται νά γραφή υπό διαφόρους χρησίμους μορφάς.

Ούτω δύναται νά γραφή ως έξης :

$$T_s = e^{-\alpha'bc} = 10^{-abc},$$

και έπειδή $T_s = I/I_0$, έχομεν.

$$I = I_0 e^{-\alpha'bc} = I_0 10^{-abc}$$

όπου $I_0 =$ ή έντασις του προσπίπτοντος φωτός,

$I =$ ή έντασις του αποχωρούντος έκ του διαλύματος φωτός,

$e =$ ή βάσις των νεπερίων λογαρίθμων,

$\alpha' =$ σταθερά, χαρακτηριστική της ούσιος, ή όποια μεταβάλλεται με τό μήκος κύματος του φωτός και καλείται συντελεστής απορρόφησης (absorption coefficient).

$\alpha =$ σταθερά, χαρακτηριστική έπίσης της ούσιος εξαρτωμένη έκ του μήκους κύματος όνομαζομένη συντελεστής άποσβέσεως (extinction coefficient) ή δείκτης απορροφητικότητας (absorbancy index).

Ός έννοια αι σταθεραι αύται σημαίνουν όπτικήν πυκνότητα διαλύματος με συγκέντρωσιν ΐσην με την μονάδα της συγκεντρώσεως εύρισκομένου έντός κυψελίδος πάχους ΐσου προς την μονάδα.

Μεταξύ των άνωτέρων σταθερών ύπάρχει ή σχέση $\alpha = \alpha'/2,303$. Αι σταθεραι αύται έχουσι μεγάλην έφαρμογήν εις τå δεδομένα μιås φασματοφωτομετρικής ανάλυσεως και είναι γνωσταί με διάφορα σύμβολα και όνομασις όπως π.χ. είναι γνωσταί και ως k' και k , e' και e κλπ.

Η λογαριθμική μορφή της σχέσεως $I = I_0 10^{-abc}$ με βάσιν τό δεκαδικόν λογαριθμικόν σύστημα είναι ή πλέον εύχρηστος διά τούς αναλύτας χημικούς, ήτοι :

$$\log I/I_0 = -acb \text{ ή } \log I_0/I = acb.$$

όπου $I_0/I = 1/T =$ όπτική άδιαφάνεια (opacity), τό αντίστροφον της όπτικής διαπερατότης.

Ο $\log I_0/I$ συμβολίζεται με το γράμμα A και καλείται απορροφητικότητα (absorbancy) ή οπτική πυκνότητας (optical density).

Η τελευταία άπλη σχέση $A = \alpha c b$ είναι η βάσις δια τὰς αναλύσεις με τὰς φασματοφωτομετρικές μεθόδους. Οὕτω είναι δυνατόν νὰ εὐρεθῇ ἡ ἄγνωστος συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος, ἡ ἄγνωστος σταθερὰ ἢ τὸ πάχος τῆς κυψελίδος ἢ τέλος καὶ ἡ οπτική πυκνότης τοῦ διδομένου διαλύματος ὅταν τὰ ὑπόλοιπα εἶναι γνωστά.

Ἀναλύσεις μιγμάτων οὐσιῶν : Εἰς τὴν περίπτωσιν διαλυμάτων πολλῶν οὐσιῶν, ἢ ἐπὶ μέρους ἀπορρόφησης τῶν οὐσιῶν δὲν ἐπηρέαζει τὴν τῆς ἄλλης, εἶναι δυνατόν νὰ ἐφαρμόσωμεν τὴν ἄνω σχέση ὑπὸ τὴν ἐξῆς μορφήν :

$$A = (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + \alpha_3 c_3 + \dots) b.$$

Εἰς τὴν σχέσηιν αὐτὴν βλέπομεν ὅτι ὁ συντελεστὴς ἀπορρόφησης α εὐρίσκειται διὰ προσθέσεως τῶν ἀντιστοιχῶν συντελεστῶν $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος εἰς συγκεντρώσεις c_1, c_2, c_3 κλπ.

Γραφικαὶ παραστάσεις : Μία γραφικὴ παράστασις με καταλλήλου συντεταγμένας εἶναι πολὺ χρήσιμος εἰς τὴν φασματοφωτομετρικὴν ἀνάλυσιν. Ἐξ αὐτῆς θὰ ἐξακριβωθῇ κατ' ἀρχὴν ἕαν ἔν διαλύμα ὑπακούει εἰς τὸν νόμον τοῦ Beer καὶ συνεπῶς ἕαν αἱ γινόμενα μετρήσεις δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ ἀναλυτικούς σκοπούς. Πρὸς τοῦτο ἐπὶ τῆς βάσει τῆς ἐξισώσεως $A = \alpha c b$, με συντεταγμένας ἀφ' ἑνὸς τὴν οπτικὴν πυκνότητα ἀφ' ἑτέρου τὴν συγκέντρωσιν (c) πρέπει νὰ προκύψῃ εὐθεία γραμμὴ, ἡ κλίσις τῆς ὁποίας θὰ παριστᾷ τὴν τιμὴν αb .

Συνήθως τὰ διαλύματα ὑπακούουν εἰς τὸν νόμον Beer. Ἐξαιρέσεις ἀπαντῶνται μόνον ὅταν κατὰ τὴν διάλυσιν τῆς οὐσίας ἢ τῶν οὐσιῶν λαμβάνουν χώραν φαινόμενα, ὅπως συσσωμάτωσις, διάστασις, σχηματισμὸς συμπλόκων ἢ μεταβολὴ τῆς διαλυτότητος κλπ.

Ἄν καὶ κατ' ἀρχὴν μία ἀπλή μέτρησις εἰς διδόμενον μῆκος κύματος ἀρκεῖ πολλάκις διὰ τὸν προσδιορισμὸν μῆκος οὐσίας ἐν τούτοις διὰ τὸν ἐπακριβέστερον ποιοτικὸν καὶ ποσοτικὸν προσδιορισμὸν αὐτῆς προβαίνομεν εἰς μετρήσεις εἰς περιοχὴν τινὰ τοῦ φάσματος, μῆκος κύματος πρὸς μῆκος κύματος. Διὰ καταλλήλου γραφικῆς παραστάσεως προκύπτουν τότε καμπύλαι χαρακτηριστικαὶ διὰ τὴν οὐσίαν. Ἐάν π.χ. ὡς συντεταγμένας λάβωμεν ἀφ' ἑνὸς μὲν τὴν σταθερὰν a καὶ ἀφ' ἑτέρου μήκην κύματος, τότε προκύπτει χαρακτηριστικὴ καμπύλη τῆς ὁποίας ἡ μορφή ἐξαρτᾶται ἀπὸ αὐτὴν ταύτην τὴν οὐσίαν καὶ ὄχι ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν αὐτῆς.

Βεβαίως αἱ καμπύλαι ποὺ δύνανται νὰ προκύψουν με διαφόρους συντεταγμένας εἶναι πολλαὶ καὶ κάθε μία ἐξυπηρετεῖ ἀντιστοιχῶς τὴν ποιοτικὴν ἢ ποσοτικὴν ἀνάλυσιν.

Φασματοφωτόμετρα : Ἐν φασματοφωτόμετρον ἀποτελεῖται τοῦλάχιστον ἀπὸ τέσσαρα κύρια μέρη, τὰ ἐξῆς :

1) Πηγὴ ἀκτινοβόλου φωτεινῆς ἐνεργείας, ἡ ὁποία ἀναλύεται εἰς φάσμα περιοχῆς ἀπαραίτητου διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς οὐσίας, π.χ. νηματοειδῆς λαμπτήρ, λαμπτήρ ἠλεκτρ. ἐκκενώσεως ἐνὸς ἀερίου κλπ.

2) Ἐν πρίσμα ὑάλου ἢ χαλαζίου (ἀναλύτης), τὸ ὁποῖον ἀναλύει τὴν ἀκτινοβόλον ἐνέργειαν καὶ ἐκ τῆς ὁποίας διὰ καταλλήλου συστήματος κατόπτρων καὶ σχισμῶν δυνάμεθα νὰ λάβωμεν φῶς ὀρισμένου μήκους κύματος ἢ δέσμη.

3) Ἐν φωτομετρικὸν σύστημα με τὴν βοήθειαν τοῦ ὁποίου δυνάμεθα νὰ μετρήσωμεν τὴν οπτικὴν διαπερατότητα τῆς οὐσίας εἰς τὰ διάφορα μήκη κύματος, π.χ. ἐν εὐαίσθητον γαλβανόμετρον, ἐν συνδυασμῶ με φωτοευαίσθητον ἠλεκτρικὸν στοιχείον.

4) Ἐν τμήμα καταλλήλως διασκευασμένον διὰ τὴν τοποθέτησιν τῶν πρὸς μέτρησιν δειγμάτων.

Περὶσσότεραι λεπτομέρειαι ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν εὐαίσθησιαν, τὴν λειτουργίαν, τὸν ἔλεγχον καὶ τὴν

διατήρησιν τῶν διαφόρων τμημάτων τοῦ ὄργανου δίδονται εἰς τὰς σχετικὰς ὁδηγίας τῶν διαφόρων οἰκῶν, αἱ ὁποῖαι συνοδεύουν πάντοτε τὸ ὄργανον. Αἱ ὁδηγίαι αὗται πρέπει νὰ μελετῶνται μετὰ προσοχῆς.

Βεβαίως τὰ ὄργανα διαφόρων οἰκῶν στηρίζονται ἐπὶ τῆς αὐτῆς ἀρχῆς, ἕκαστον ὅμως ὄργανον διαφέρει ἀπὸ ἄλλο εἰς πολλὰς λεπτομερείας ὅπως π.χ. εἰς τὴν διάταξιν τῶν ἀνωτέρω ἀναφερθέντων τμημάτων, εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ φάσματος ποὺ δίδουν, εἰς τὴν εὐαίσθησιαν τοῦ φωτομετρικοῦ συστήματος κλπ.

Φωτόμετρα : Τὰ φασματοφωτόμετρα διαφέρουν ἀπὸ τὰ λεγόμενα *φωτόμετρα* ἢ *ἠλεκτροφωτόμετρα* κατὰ τοῦτο, ὅτι τὰ τελευταῖα γενικῶς χρησιμοποιοῦνται διὰ μετρήσεις ἐγχρώμων διαλυμάτων.

Εὐρέθῃ ὅτι πολλὰ χρωματισμένα διαλύματα εἶναι δυνατόν νὰ μελετηθοῦν με φῶς, τὸ ὁποῖον καλύπτει ὀρισμένην στενὴν περιοχὴν τοῦ φάσματος καὶ ὄχι με μονοχρωματικὸν φῶς. Διὰ πολλὰς ἐργασίας εὐρέθῃ ἐπίσης ὅτι ἡ ἀπομόνωσις τῆς ἐπιθυμουμένης περιοχῆς τοῦ φάσματος εἶναι ἀρκετὸν νὰ γίνῃ με τὴν βοήθειαν ὀπτικῶν φίλτρων καὶ ὄχι πρίσματος ἀναλύτου. Ἐκαστον φίλτρον ἀφίνει νὰ διέλθῃ ἐκ τῆς ἀκτινοβολουμένης ἐνεργείας εὐρύτερα ἢ στενωτέρα περιοχὴ τοῦ φάσματος. Ἐπειδὴ βεβαίως ἡ ἐκλογὴ τοῦ καταλλήλου φίλτρον γίνεται ἀπὸ μίαν σειρὰν τοιούτων ἢ ἀναλύσις αὕτη ἀναφέρεται ἐπίσης καὶ ὡς φασματοφωτομετρικὴ ἀνάλυσις.

Ἡ μέτρησις τῆς ἐντάσεως τοῦ διερχομένου φωτός γίνεται διὰ συγκρίσεως με τὸ πρότυπον συνηθέστερον καὶ ἀκριβέστερον, ἠλεκτροφωτομετρικῶς.

Ἡ λειτουργία τῶν ἠλεκτροφωτομέτρων στηρίζεται εἰς τὴν ἴδιαν ἀρχὴν με τὴν τοῦ φασματοφωτομέτρου. Εἶναι φανερόν ὅμως ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν δὲν εἶναι ἀνάγκη νὰ ἔχωμεν τὴν ἀκρίβειαν καὶ τὴν πολυτέλειαν ὅσον ἀφορᾷ τὴν ποιότητα τῶν ὑλικῶν τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν διαφόρων τμημάτων τῶν. Ἡ κατασκευὴ ἐνὸς φωτομέτρου εἶναι σχετικῶς ἀπλή καὶ κατὰ βάσιν ἀποτελεῖται τοῦτο ἀπὸ τὰ αὐτὰ μέρη με τοῦ φασματοφωτομέτρου. Ἐάν δὲ ἔχωμεν εἰς τὴν διάθεσίν μας ποικιλίαν ὀπτικῶν φίλτρων, εἰς πολλὰς περιπτώσεις τὰ ἠλεκτροφωτόμετρα εἶναι τόσον χρήσιμα ὅσον καὶ τὰ φασματοφωτόμετρα.

Γενικῶς τὰ ἠλεκτροφωτόμετρα χρησιμοποιοῦνται διὰ ἐξέτασιν χρωματισμένων διαλυμάτων με τὴν δυνατότητα νὰ εὐρεθῇ ταχέως καὶ σχετικῶς με μεγάλην ἀκρίβειαν ἢ συγκέντρωσις τῆς πρὸς ἀνάλυσιν οὐσίας διὰ συγκρίσεως με ἕνα πρότυπον ἢ ἐκ πινάκων τοῦς ὁποίους ἔχωμεν ἐτοιμάσει ἤδη διὰ μετρήσεως σειρᾶς, γνωστῆς συγκεντρώσεως διαλυμάτων. Ἐπειδὴ δὲ εἶναι ἀπλούστερα κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῶν καὶ πολὺ εὐθηνότερα, ἢ χρησιμοποίησις τῶν ἐνδείκνυται διὰ τὴν τρέχουσαν ἐργασίαν τῶν χημικῶν καὶ βιοχημικῶν ἐργαστηρίων. Ἀντιθέτως ἡ χρῆσις τοῦ φασματοφωτομέτρου συνιστᾶται ὅπου εἶναι ἀπόλυτος ἀνάγκη ὡς ἐκ τῆς φύσεως τῆς πρὸς ἀνάλυσιν οὐσίας καὶ ὅπου εἶναι ἀναγκαῖα ἡ μεγάλη ἀκρίβεια τοῦ ὄργανου.

Σφάλματα : Κατὰ τὴν φασματοφωτομετρικὴν ἢ ἀπλήν φωτομετρικὴν ἀνάλυσιν εἶναι δυνατόν νὰ λάβωμεν χώραν διάφορα σφάλματα. Τὰ σπουδαιότερα ἐξ αὐτῶν προέρχονται κυρίως ἀπὸ τὸν τρόπον χρήσεως τοῦ ὄργανου ὑπὸ τοῦ ἀναλύτου ἰδίως δὲ κατὰ τὰς μετρήσεις τοῦ δείγματος καὶ τοῦ προτύπου.

Τὰ σφάλματα αὐτὰ δυνατόν νὰ οφείλωνται εἰς αὐτὸ τοῦτο τὸ ὄργανον, εἰς τὴν ἀπροσεξίαν καὶ ἀπειρίαν τοῦ χημικοῦ, εἰς τὸν μὴ ἔλεγχον τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς ὑγρασίας κλπ. Ἐπίσης σοβαρὰ σφάλματα προέρχονται ἐκ τῆς μὴ καταλλήλου ἐκλογῆς τοῦ διαλυτικοῦ μέσου λόγω ἀπορροφῆσεως ὑπ' αὐτοῦ εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ φάσματος εἰς τὴν ὁποίαν γίνεται ἡ ἀνάλυσις καὶ ἐκ τῆς χρησιμοποίησεως μὴ καθαρῶν ἀντιδραστηρίων.

Κατωτέρω παρατίθεται πίναξ περιλαμβάνων τὰ κατώτερα ὅρια διαπερατότητος τῶν πλέον συνηθῶν διαλυτικῶν μέσων ἥτοι τὰ μήκη κύματος εἰς τὰ ὁποῖα

τὸ διαλυτικὸν μέσον εὐρισκόμενον ἐντὸς κυψελίδος πάχους 1cm ἔχει ὀπτικήν πυκνότητα περίπου τὴν μὴν ἄδα.

Αἱ μετρήσεις αὗται δίδονται ἀπὸ τὰ ἐργαστήρια ἐρεύνης τοῦ οἴκου Eastman Kodak Co καὶ ἀφοροῦν εἰς τὸ ὑπεριώδες φάσμα. Εἰς τὸ ὄρατὸν φάσμα ἡ ἐκλογὴ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου δὲν ἔχει τόσας δυσκολίας.

	Μήκη κύματος εἰς μμ
Ἄκετόνη	330
Ἄκετονιτρίλιον	220
Βενζόλιον	280
Τετραχλωρ. ἄνθρ.	265
Χλωροφόρμιον	245
Κυκλοεξάντιον	210
Αἰθυλ-αιθέρ.	220
Μεθυλικὴ ἀλκοόλη	210
Ἴσοπροπυλ-ἀλκοόλη	210
Πυριδίνη	305
Μυρμηκικὸς μεθυλ.	260

Εἶναι φανερόν, ὅτι πρὸς ἀποφυγὴν σφαλμάτων πρέπει νὰ ἐργαζώμεθα μὲ μεγάλην προσοχὴν, μὲ ἡλεγμένα ἀντιδραστήρια καὶ διαλυτικὰ μέσα καὶ νὰ ἐλέγχωμεν τὴν ἀκρίβειαν τοῦ ὄργανου συμφώνως μὲ τὰς διδομένας ὁδηγίας.

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν ἔλεγχον τοῦ τυμπάνου τῶν μῆκων κύματος τοῦ φασματοφωτομέτρου ὁ ὁποῖος εἶναι καὶ ὁ σπουδαιότερος, δύναται νὰ γίνῃ ὁστος διὰ μετρήσεων ἐπὶ διαλυμάτων σταθερῶν οὐσιῶν ὅπως διαλύματα γνωστῆς συγκεντρώσεως $KMnO_4$ ἢ K_2CrO_4 γνωστῆς ἀπορροφητικῆς ἱκανότητος εἰς τὰ διάφορα μῆκη κύματος ὡς καὶ ἐπὶ τὸ ἀπλούστερον μὲ εἰδικὰ φίλτρα, ἀπὸ τὰ ὁποῖα διέρχονται ὠρισμένα μῆκη κύματος. Ἐν ἀπὸ τὰ διαλύματα ἐλέγχου εἶναι καὶ τὸ κάτωθι. Αἱ τιμαὶ αἱ διδόμεναι εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα ἀφοροῦν μετρήσεις αἱ ὁποῖαι ἐγένοντο εἰς τὸ National Bureau of Standards of United States.

Τιμαὶ ὀπτικῆς πυκνότητος A_s καὶ διαπερατότητος T_s ἐνὸς standard διαλύματος K_2CrO_4 . Πάχος κυψελίδος 10 mm. θερμο. (25°C).

Μήκος κύματος μμ	T_s	A_s
210	0,0
220	0,35	1,4559
250	0,319	1,4962
270	0,180	1,7447
300	0,70	0,1518
320	0,867	1,062
350	0,28	0,5528
375	0,103	0,98.2
400	0,41	0,3872
450	0,928	0,0325
500	1,000	0,000

Τὸ ἀνωτέρω διάλυμα παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως 3,3 g (85%) KOH καὶ 0,04 g K_2CrO_4 (χημ. καθαροῦ) εἰς ἀπεσταγμένον ὕδωρ καὶ συμπληρώσεως μέχρι 1000cc ἐντὸς ὀγκομετρικῆς φιάλης.

Σύμβολα, Ὄνομασίαι : Αἱ ὀνομασίαι καὶ τὰ σύμβολα τῶν διαφόρων φυσικῶν ποσῶν τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται κατὰ τὰς φασματοφωτομετρικὰς ἀναλύσεις δὲν ἀποδίδονται δυστυχῶς εἰς τὴν διεθνή βιβλιογραφίαν κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον. Ἐχουν γίνῃ βεβαίως πολλὰς ἀπόπειρας ἐπιτυχεῖς καὶ ἀνεπιτυχεῖς πρὸς τακτοποίησιν αὐτοῦ τοῦ ζητήματος, ἀλλὰ ἀκόμη δὲν ὑπάρχει ἕν σύστημα ὀνομασίας καὶ συμβολισμοῦ ἀνεγνωρισμένου διεθνῶς.

Ἐν ἀπὸ τὰ συστήματα εἶναι τὸ χρησιμοποιούμενον ὑπὸ N.B.S. (Letter Circular L. C—857) τὸ ὁποῖον ἠκολούθησα εἰς τὴν παρούσαν μελέτην

$T = I/I_0$ Ὄπτική διαπερατότης, (transmittancy) ἦτοι ὁ λόγος τῆς ἐντάσεως τοῦ διερχομένου φωτὸς πρὸς τὴν τοῦ προσπίπτοντος.

$100T =$ Ἐκατοστιαία ὀπτικὴ διαπερατότης (percentage transmittancy) ἦτοι ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν διέλευσις τῆς φωτεινῆς ἐνεργείας ὅταν ὡς 100 ληφθῇ ἡ ἐντάσις τῆς προσπιπτούσης.

$I_0/I =$ ὀπτικὴ ἀδιαφάνεια (opacity) ἦτοι τὸ ἀντίστροφον τῆς διαπερατότητος

$A = -\log I/I_0 = \log I_0/I$ ἦτοι ὁ ἀρνητικὸς λογάριθμος τῆς ὀπτικῆς διαπερατότητος ἢ ὁ θετικὸς λογ. τῆς ὀπτικῆς ἀδιαφανείας γνωστὸς καὶ ὡς E καὶ K καλεῖται δὲ ἀπορροφητικότης (absorbance) ἢ ὀπτικὴ πυκνότης (optical density).

$a' =$ συντελεστῆς ἀπορροφήσεως (absorption coefficient) γνωστὸς καὶ ὡς e' καὶ ὡς k' .

$a =$ συντελεστῆς ἀποσβέσεως (extinction coefficient) ἢ δείκτης ἀπορροφητικότητος (absorbancy index).

Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς σχέσεως $a = \frac{A}{bc}$ ἢ ὀπτι

κὴ πυκνότης δύναται νὰ λάβῃ διαφόρους τιμὰς ἀναλόγως μὲ τὰς μονάδας συγκεντρώσεως καὶ πάχους τοῦ λαμβάνομεν π. χ.

$A_{1cm}^{10\%} =$ Εἰδικὴ ὀπτικὴ πυκνότης (specific absorbancy), ἢ εἰδικὸς συντελεστῆς ἀποσβέσεως (specific extinction coefficient) δηλαδὴ ἡ ὀπτικὴ πυκνότης διαλύματος περιέχοντος 1 γρ. οὐσίας εἰς 100 κυβ. καὶ μετρουμένη ἐντὸς κυψελίδος πάχους 1 ἑκατοστοῦ. Εἰς πολλὰς γρηγορὰς ἀναλύσεις ἀντὶ τοῦ γραμμαρίου λαμβάνεται τὸ χιλιοστόγραμμα εἰς 100 κυβ. ἢ ἀντὶ τῶν 100 κυβικῶν τὸ λίτρον. Ἡ εἰδικὴ πυκνότης

συμβολίζεται ἐπίσης καὶ ὡς $E_{1cm}^{10\%}$ καὶ $K_{1cm}^{10\%}$.

$A_m =$ Μοριακὸς συντελεστῆς ἀποσβέσεως (molar extinction coefficient) ὅπου $C = 1$ mole κατὰ λίτρον καὶ $b=1$ ἐκ. Γνωστὸς ἐπίσης καὶ ὡς K_m καὶ E_m .

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὰ ἀποτελέσματα καὶ τὰ δεδομένα μιᾶς ἀναλύσεως πρέπει νὰ δίδωνται πλήρη, ἦτοι νὰ δίδωνται τὰ μῆκη κύματος, αἱ τιμαὶ τῶν εἰδικῶν συντελεστῶν, αἱ χρησιμοποιούμεναι μονάδες πάχους καὶ συγκεντρώσεως ἀκομῆ καὶ ἡ θερμοκρασία, ἢ ὁποῖα ὡς γνωστὸν ἔχει ἐπίδρασιν ἐπὶ τῶν ἀποτελεσμάτων, ἄλλοτε μεγάλην καὶ ἄλλοτε μικράν.

Παραδείγματα :

Προσδιορισμὸς τοῦ ὕδραζιδίου τοῦ ἰσονικοτινικοῦ ὀξέος.

Ἐνα ὕδατικὸν διάλυμα, τοῦ ὕδραζιδίου ἀσθενῶς ὀξινισμένον μὲ HCl δίδει ἕν maximum τῆς ἀπορροφῆσεως εἰς 267 μμ καὶ minimum εἰς 235 μμ τῆς ὑπεριώδους περιοχῆς. Ἡ καμπύλη ἢ ὁποῖα προκύπτει μὲ συντεταγμένας ἀφ' ἑνὸς μὲν τὸ (A) καὶ ἀφ' ἑτέρου τὰ μῆκη κύματος εἶναι χαρακτηριστικὴ διὰ τὸ ὕδραζίδιον καὶ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἐξακριβώσιν του καὶ τὸν ἔλεγχον τῆς καθαρότητός του ἰδίως ἐναντὶ τῶν ἰσομερῶν του.

Ποσοτικῶς τὸ ὕδραζίδιον προσδιορίζεται ἐπίσης διὰ μετρήσεως τῆς ἀπορροφῆσεως του εἰς 267 μμ ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ διδομένου εἰδικοῦ συντελεστοῦ ἀποσβέσεως.

$A_{1cm}^{10\%}, 267 \mu\mu = 374$

Ἡ μέτρηση γίνεται ἐντὸς κυψελίδος ἐκ χαλαζίου πάχους 1 ἐκ. καὶ εἰς διάλυμα συγκεντρώσεως 1,5 mg τῆς οὐσίας εἰς 100 κυβ. N/100 HCl. Τὸ διάλυμα αὐτὸ δι' ὑπολογισμοῦ εὐρέθη, ἐκ τῆς σχέσεως

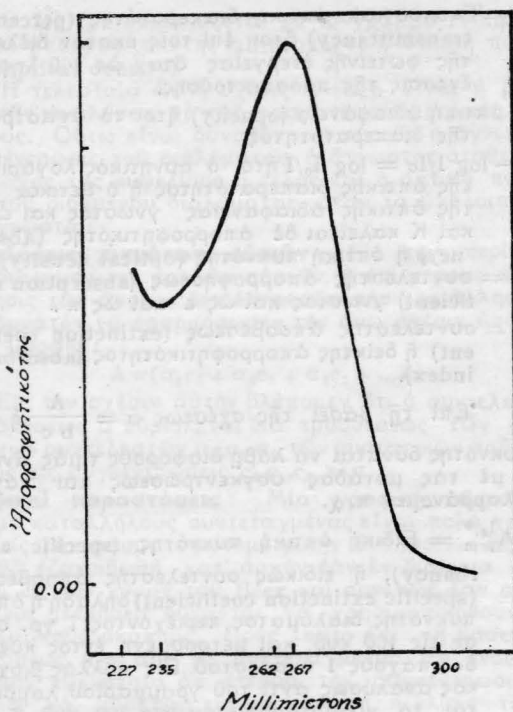
$$A = A_{1cm}^{10\%} b c$$

ὅτι ἔχει ὀπτικὴν πυκνότητα $= 374 \times 1 \times 0,0015 = 0,561$

Ἡ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν δὲ περιεκτικότης τοῦ ὕδραζιδίου εὐρίσκειται ἐκ τῆς σχέσεως $13370A/S$

ὅπου $A =$ ἡ εὐρεθείσα ὀπτικὴ πυκνότης

$S =$ τὸ βᾶρος τῆς πρὸς ἀνάλυσιν οὐσίας εἰς mg



Καμπύλη ύδραζιδίου του
Ισοκιοινοϊκού όξέος.

Προσδιορισμός βιταμίνης Α

Η βιταμίνη Α έχει maximum απορρόφησης εις 328 μμ εις τὸ υπεριώδες. Ἡ καμπύλη ἢ ὁποία προκύπτει με συντεταγμένας τὸν συντελεστὴν ἀποσβέσεως καὶ τὰ μήκη κύματος χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἐξακρίβωσιν τῆς ἰδίας ἔναντιζῆτων καροτινοειδῶν.

Ἄς σημειωθῆ ὅτι ἡ βιταμίνη Α δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ προσδιορισθῆ με ἀκρίβειαν με καμμίαν ἄλλην χημικὴν μέθοδον ἐκτὸς τῆς φασματοφωτομετρικῆς.

Ὁ ποσοτικὸς τῆς προσδιορισμὸς μετὰ τὴν ἀπομόνωσιν τῆς γίνεται διὰ μετρήσεως τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος ἑνὸς διαλύματος αὐτῆς εις αἰθυλικὴν ἢ προπυλικὴν ἀλλόκλην, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν δεδομένων :

$$A_{1\text{cm}}^{1\%} 328 \mu\mu = 1750$$

Συνήθως ἡ περιεκτικότης τῶν βιταμινῶν δίδεται εις βιολογικὰς μονάδας. Μία διεθνῆς βιολογικὴ μονάδα

βιταμίνης Α εἶναι ἴση με τὴν βιολογικὴν δράσιν 0,6 microgram β-carotene.

Ὁ συντελεστὴς ἐπὶ τὸν ὁποῖον πολλαπλασιάζωμεν διὰ νὰ μετατρέψωμεν τὸ $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ εις διεθνεῖς βιολογικὰς μονάδας κατὰ gr. συμφώνως με τὴν U.S.P. εἶναι 2460. Ἦτοι ἡ βιολογικὴ ἰσχύς 1gr βιταμίνης Α εἶναι 4.300.000 διεθνεῖς μονάδες.

Προσδιορισμὸς βιταμίνης Β₁₂

Ἐν ὕδατικὸν διάλυμα 4mg τοῖς ἑκατὸν βιταμίνης Β₁₂ ἔχει ὀπτικὴν πυκνότητα μετρουμένην εις κυψελίδα ἐκ χαλαζίου ἢ ὁποία παρουσιάζει maxima εις 278 μμ καὶ 361 μμ καὶ 548 μμ.

Ὁ λόγος τῶν ὀπτικῶν πυκνοτήτων A_{361}/A_{548} πρέπει νὰ εἶναι ὄχι μικρότερος ἀπὸ 1,62 καὶ ὄχι μεγαλύτερος ἀπὸ 1,88 καὶ A_{361}/A_{278} ὄχι μικρότερος τοῦ 2,83 καὶ ὄχι μεγαλύτερος τοῦ 3,45.

Ποσοτικῶς δὲ προσδιορίζεται διὰ μετρήσεως τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος εις 361 μμ τοῦ ὡς ἄνω διαλύματος ἐκ τῆς σχέσεως :

$$\text{microgram κατὰ 1 κυβικὸν} = \frac{A_{361}}{0,0207}$$

Ὁ εἰδικὸς συντελεστὴς ἀποσβέσεως τῆς βιταμίνης Β₁₂ εἶναι : $A_{1\text{cm}}^{1\%} 362\mu\mu = 194$.

SUMMARY

1) A general review of the principles and the laws of the Spectrophotometric Analysis is given, based on the latest developments.

2) Application of the Spectrophotometric Analysis for the determination of organic compounds.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Optische Methoden der Chemie, F. Weigert, Leipzig 1927.

Physical Methods of Organic Chemistry, A. Weissberger, New York 1945.

Outline of Physical Chemistry, Gertman and Daniels New York 1950.

Electron Structures of Organic Molecules, L. Ferguson, New York 1952.

Analytical Absorption Spectroscopy, M. G. Mellon, New York 1950.

Annual Reports on the Progress of Chemistry, By Chemical Society of London, 1950.

Colorimetric Analysis, A. Allport, London 1945.

Kolorimetrie und Spektralphotometrie, G. Cortüm, Berlin 1942.

Photoelectric Methods in Clinical Biochemistry, G. E. Delory, London, 1949.

Παρατηρήσεις ἐπὶ προτάσεως ἐξουδετερώσεως τῆς ἐλευθέρου ὀξύτητος τῶν ὑπερφωσφορικῶν λιπασμάτων

ὑπὸ Α. ΓΕΩΡΓΙΟΥ, Χημικοῦ—Μηχανικοῦ ὑποδ/ντοῦ ἐπὶ τῆς παραγωγῆς λιπασμάτων παρὰ τῆ Α.Ε.Ε.Χ.Π. & Λιπασμάτων

Ὁ Χημικὸς κ. Α. Πατῆς εις λίαν ἐνδιαφέρον ἄρθρον του δημοσιευθὲν εις τὰ Χημικὰ Χρονικά, Τόμος 17 Α, ἀριθ. 9—10 (Σεπτ.—Ὀκτωβρ. 1952) προτείνει, ὀπως πρὸς ἀποφυγὴν τῆς φθορᾶς τῶν κανναβίνων σάκων συσκευασίας ὑπερφωσφορικῶν λιπασμάτων ἀραιῶν καὶ πυκνῶν τύπων, λόγω τῆς ἐπὶ τούτων ἐπιδράσεως τῆς ἐλευθέρου εις φωσφορικὸν ὀξὺ ὀξύτητος, προσφιχθῶσιν εις τὰ λιπάσματα μαγνησιακαὶ οὐσίαι μετὰ προσθήκης ὕδατος.

Ἡ μελέτη τοῦ προμνησθέντος συναδέλφου ἐκκινεῖ ἐκ τριῶν ἐσφαλμένων ἀφετηριῶν :

1) Ὅτι ἐνσακκίζονται ἐτησίως περὶ τοὺς 150.000 τόννοι ὑπερφωσφορικῶν λιπασμάτων.

Εἰς τὴν πραγματικότητι ἢ ἀνωτέρω ποσότης ἀντιπροσωπεύει τὰ καταναλισκόμενα φωσφοροῦχα πάσης φύσεως λιπάσματα με ἀναγωγὴν τούτων εις 0.16-0, δηλ. ὡς ἑν αἰ λιπαντικὰ μονάδες τοῦ πεντο-

ξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5) προήρχοντο αποκλειστικώς έξ υπερφωσφορικού άραιοϋ.

Έπειδή όμως άφ' ενός μόν μέρους τών υπερφωσφορικών λιπασμάτων είναι πυκνού τύπου, σημαντικόν δέ ώσαύτως μέρος τών φωσφορούχων λιπασμάτων προέρχεται έκ φωσφορικής ή φωσφοροθειικής άμμωνίας, άφ' έτέρου δέ έπειδή προβλέπεται ότι ή Έλληνική Γεωργία ταχέως θα έπανέλθη εις τούς άνέκαθεν γνωστούς τύπους μικτών λιπασμάτων, ή παράθεσις χρησιμοποίησεως 1.500.000 κανναβίνων σάκκων τών 100 χ/μίων έτησίως άποτελεί μίαν έσφαλμένην προϋπόθεσιν.

2) Ότι, τά υπερφωσφορικά λιπάσματα ένσακκίζονται εις κανναβίνους σάκκους.

Ή διαπίστωσις ότι τά υπερφωσφορικά λιπάσματα φθείρουν ταχέως τούς κανναβίνους σάκκους είναι τόσον παλαιά όσον και ή παραγωγή τών λιπασμάτων τούτων. Ίνα μη άπαριθμήσω τάς διαφόρους προσπαθείας, αΐτινες κατά καιρούς κατεβλήθησαν πρός έξουδετέρωσιν του κακοϋ τούτου, άρκοϋμαι νά υπενθυμίσω ότι τόσον διά τόν λόγον τής έλευθέρας όξύτητος όσον και πρός μείωσιν τών δαπανών συσκευασίας αι Βιομηχανία Λιπασμάτων έγκατέλειπον όλίγον κατ' όλίγον τούς κανναβίνους σάκκους και χρησιμοποιούν χαρτοσάκκους καταλλήλου κατασκευής. Ό χαρτοσάκκος (άποτελούμενος έξ άλλεπαλλήλων φύλλων) δχι μόνον ευθηνότερος είναι άλλα και άπαθής πρός τήν μικράν έλευθέραν όξύτητα τών υπερφωσφορικών λιπασμάτων. Χωρίς νά υπεισέλθω εις λεπτομερείας περί τής κατασκευής και χρήσεως χαρτοσάκκων άρκοϋμαι νά δηλώσω, ότι ό τύπος οϋτος τών σάκκων έξετόπισε τάχιστα έν Έλλάδι (ώς και εις άλλας χώρας συνέβη) τόν κανναβίνον, ή διαπίστωσις δέ ότι συνεπάγεται μεγαλύτεραν φθοράν κατά τάς μεταφοράς δέν είναι ίκανή οϋτε τήν διαφοράν του κόστους μεταξύ αυτού και του κανναβίνου νά γεφυρώσῃ, οϋτε και τήν πρόδοον τών μέσων μεταφοράς και τών συνθηκών άποθηκέσεως λιπασμάτων νά ανακόψῃ.

Ή προϋπόθεσις όθεν ότι φθείρονται αξιόλογοι ποσότητες κανναβίνων σάκκων έν τῇ Χώρα μας είναι έσφαλμένη.

3) Ότι ή εις ύδατοδιαλυτόν P_2O_5 περιεκτικότης του λιπάσματος οϋδεμίαν μεταβολήν υφίσταται κατόπιν προσθήκης βασικών μαγνησιακών οϋσιών.

Τό υπερφωσφορικόν λιπάσμα άποτελείται, ως γνωστόν κυρίως έκ μονοβασικού φωσφορικού άσβεστίου (διαλυτοϋ εις ύδωρ), μικροϋ μέρους διβασικού φωσφορικού άσβεστίου (διαλυτοϋ εις κιτρικόν διάλυμα) και έκ μικράς αναλογίας τριβασικού φωσφορικού άσβεστίου (διαλυτοϋ μόνον εις ίσχυρά άνόργανα όξέα). Εις πλείστα Χώρας (ώς ή Έλλάς, ή Γαλλία, αι Ήνωμ. Πολιτεία τής Αμερικής κ. ά.) οι νόμοι έπιτρέπουν τήν έμπορίαν τών υπερφωσφορικών λιπασμάτων βάσει τής ύδατοδιαλυτής και κιτρικοδιαλυτής περιεκτικότητος εις άνυδρίτην του φωσφορικού όξέος (P_2O_5).

Τούτο όμως δέν σημαίνει ότι ή αναλογία του ύδατοδιαλυτοϋ δύναται νά κυμαίνεται κατά βούλησιν.

Εις τάς πλείστας Βιομηχανίας ίσχύει ότι τό κιτρικοδιαλυτόν μέρος δέν δύναται νά είναι μεγαλύτερον του 1/10 του ύδατοδιαλυτοϋ. Έπειδή δέ επί πλέον αι διάφοροι ως άνω μορφαί του φωσφορικού άσβεστίου εύρίσκονται έν ίσορροπία μεταξύ των, μείωσις τής έλευθέρας όξύτητος συνεπάγεται αύξησιν του κιτρικοδιαλυτοϋ μέρους και αύτη πάλιν αύξησιν τής αναλο-

γίας του άδιαλύτου, με άλλας λέξεις μείωσιν τής λιπαντικής αξίας του λιπάσματος.

Αντίκειται όθεν πρός τόν σκοπόν τής λιπάνσεως, όπως πρός προστασίαν τών κανναβοσάκκων, έστω και άν οϋτοι άπετέλουν σοβαράν αναλογίαν, άλλαγῃ ή σύστασις τών υπερφωσφορικών και άλλων έκ τούτων παραγομένων μικτών λιπασμάτων,

Έπομένως ή παρουσία έλευθέρας όξύτητος δέν είναι άπλώς άναγκαίον κανόν, άλλα άπαραίτητος προϋπόθεσις διά τήν δρθήν σύστασιν τών υπερφωσφορικών λιπασμάτων.

Ή πρότασις όθεν προσθήκης βασικών οϋσιών εις τά υπερφωσφορικά λιπάσματα και μάλιστα με αύξησιν τής υγρασίας συνεπάγεται χημικήν αλλοίωσιν τών λιπασμάτων.

Έπί τούτοις άς μάς έπιτραπή νά παρατηρήσωμεν τά κάτωθι :

1) Εις τάς βαρείας ή μαζικές Βιομηχανίας ως έν προκειμένω ή τών υπερφωσφορικών Λιπασμάτων, επιδιώκεται τό δυνατόν χαμηλότερον κόστος παραγωγής. Πάσα προσθήκη νέας ύλης ή φάσεως από τής παραγωγής μέχρι τής συσκευασίας δέον νά γίνεται δεκτική μετά μεγάλης σκεπτικότητος. Έπί τούτοις πάσα άραίωσις τών λιπασμάτων διά προσθήκης, ως προτείνεται, ξένων πρός τήν φύσιν του οϋσιών αντίκειται πρός τήν οικονομίαν, ως αύξάνουσα τάς διαφορικές δαπάνας ένσακκώσεως και διακινήσεως αναλογικώς.

2) Τά πλείστα τών έδαφών περιέχουν άρκετήν ποσότητα μαγνησίας ώστε (άπό γεωπονικής τουλάχιστον πλευράς) νά παρέλκη ή μόνιμος προσθήκη αναλογίας τοιαύτης, οΐα άπαιτείται πρός έξουδετέρωσιν τής τελικής τών λιπασμάτων όξύτητος. Έπί πλέον τά υπερφωσφορικά περιέχουν οκκοθεν μικράν ποσότητα μαγνησίας, προερχομένην έκ τών φωσφοριτών. Αλλά και εάν άκόμη ή σύστασις ώρισμένων έδαφών ή ή άναγκή ώρισμένων καλλιεργειών έπέβαλλε τήν αύξησιν τής μαγνησίας, δέν διαφαίνεται έπαρκής λόγος έπιβάλλων τήν πρόσθετον δαπάνην ταύτην δι' άπασαν τήν παραγωγήν τών υπερφωσφορικών. Προσθήκη μαγνησιούτερα οϋσιών εις τά έδάφη ταϋτα θα ήτο ή άπλοϋτέρα λύσις.

3) Ή προστασία τών κανναβίνων σάκκων, ήτις άπετέλεσεν τόν σκοπόν τής υπό κρίσιν μελέτης, άφορᾷ τήν άμεινον έπαφήν τών ίνων τών κανναβοσάκκων μετά λεπτοϋ έξωτερικού μόνον στρώματος του έμπεριεχομένου υπερφωσφορικού. Διά τόν άπλοϋν τούτον λόγον αι Βιομηχανία υπερφωσφορικών άπέβλεψαν, όπου ή προστασία τών κανναβίνων σάκκων έπεβάλλετο (π. χ. πρό τής έξαπλώσεως τής χρήσεως χαρκοσάκκων, εις έξαγωγάς, εις δυσχερείς μεταφοράς), δχι εις τήν άλλαγήν τής συνθέσεως του λιπάσματος, άλλα εις προστατευτικά έπιστρώματα επί τής έσωτερικής παρειάς τών σάκκων. Αναφέρομεν έν προκειμένω τήν έσωτερικήν έπικάλυψιν τών κανναβίνων σάκκων διά φύλλου χάρτου, τήν έπάλειψιν διά πισσωδών οϋσιών και τήν διαπότισιν τών σάκκων διά βασικών ως επί τό πλείστον άσβεστούχων οϋσιών.

Έπειδή δέ αι τελευταία αυτα οϋσία και άφθονώτεροι και ευθηνότεροι είναι έν τῇ Χώρα μας διακάως προσελκύουν τήν προτίμησιν, εις ήν περιπτώσιν και ή ημετέρα Βιομηχανία ήθελεν άποφασίση τήν λήψιν μέτρων πρός προστασίαν των, έν μειοψηφία έστω, χρησιμοποιουμένων κανναβίνων σάκκων συσκευασίας υπερφωσφορικών λιπασμάτων.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Ή Χημική έπεξεργασία τών άλεύρων Ύπό Μ. Rohrliek και Brückner. Z. Lebensmittel - Unters. u. -Forsch. 94, 324-356 (1952).

Οι συγγραφείς εις έκτεταμένην άνασκόπησην του

θέματος τής χρησιμοποίησεως χημικών μέσων εις πολύ μικράς ποσότητας διά τήν βελτίωσιν τής ποιότητος τών άλεύρων, πραγματεύονται κυρίως τά έξῃς ζητήματα :

I. Τους τρόπους λευκάνσεως των αλεύρων (χρήσις μέσων εις άέριον κατάστασιν κατά μεθόδους Alsop και Dollinger και χρήσις στερεών ουσιών ως Novalex κλπ.

II. Τους τρόπους έξευγενισμού των αλεύρων (διά ύπερθεικών, βρωμικών, ύπερβορικών κλπ.

III. Τους τρόπους συγχρόνου λευκάνσεως και έξευγενισμού.

IV. Τήν δράσιν τής λευκάνσεως.

V. Τήν δράσιν των λευκαντικών μέσων Ιδιαίτέρως δέ τήν επίδρασιν επί τής άρτοποιητικής Ικανότητας των αλεύρων και τήν φυσικήν και χημικήν μεταβολήν των συστατικών των αλεύρων.

VI. Τήν φυσιολογικήν διαιτολογικήν σημασίαν τής έπεξεργασίας.

VII. Τήν φαρμακολογικήν και ύγειονολογικήν σημασίαν αυτής.

VIII. Τήν οικονομικήν σημασίαν της.

IX. Τόν τρόπον άνιχνεύσεως και προσδιορισμού των χημικών μέσων και τέλος συνάγουν ώρισμένα συμπεράσματα έκ τής όλης διευρεήσεως του ζητήματος.

Οί συγγραφείς διαχωρίζουν σαφώς τήν λεύκανσιν από τόν έξευγενισμόν του άλεύρου, λόγω του διαφορετικού σκοπού τόν όποιον επιδιώκουν αι έν λόγω έπεξεργασίας. Εις τήν πρώτην περίπτωσην ό επιδιωκόμενος σκοπός είναι ή λεύκανσιν των χρωστικών του άλεύρου. Κατά τήν λεύκανσιν ή περιεκτικότητα εις βιταμίνας έλαττωθεί. Κατά τόν έξευγενισμόν του άλεύρου ό επιδιωκόμενος σκοπός είναι ή βελτίωσις τής άρτοποιητικής Ικανότητας των αλεύρων, ήτις συνίσταται εις αύξησιν του όγκου κατά τήν έψησιν και εις βελτίωσιν του πορώδους τής ψυχός. Η βελτίωσις αυτή τής ποιότητας καθιστά δυνατόν μίαν καλύτεραν διείσδυσιν των γαστρικών ύγρων και έπομένως καλλιτέραν έκμετάλλευσιν τής θρεπτικής ούσιος. Περαιτέρω οι συγγραφείς αναφέρουν τās διαφόρους θεωρίας αι όποιαί έξηγοϋν τήν επίδρασιν των διαφόρων χημικών ουσιών επί τής ποιότητος του άλεύρου. Κατά τους συγγραφείς ό έξευγενισμός του άλεύρου συνοδεύεται με μερικόν έπηρεασμόν τής θρεπτικής φυσιολογικής αξίας του άλεύρου, διότι εις πειράματα επί ζώων παρατήρησαν έμφανή σημεία παρακώλυσεως τής αναπτύξεως της ως και άλλα παθολογικά συμπτώματα. Έναντίον μάλιστα τής χρησιμοποιήσεως άζωτοτριχλωριδίου και ύπερθεικού άμμωνίου έγείρονται από φαρμακολογικής και ύγειονολογικής πλευράς σοβαρά αντίρρήσεις, διότι τό πρώτον έκ τούτων εις σκύλους και άλλα ζώα προκαλεί προσβολάς όμοίας προς έπιληψίαν («ύστερία των σκύλων»). Πάντως ή δράσις επί του ανθρώπου δέν έξηκριβώθη. Έξ άλλου ή χρήσις ύπερθεικών ένεφάνισε συμπτώματα έκζέματος. Περαιτέρω οι συγγραφείς έξετάζουν τήν οικονομικήν άποψιν του ζητήματος και τελικώς αναφέρουν τρόπους άνιχνεύσεως και προσδιορισμού των χρησιμοποιουμένων χημικών ουσιών.

Έν κατακλείδι συνάγουν ώρισμένα συμπεράσματα μεταξύ των όποιων είναι τά κάτωθι :

1) Η λεύκανσις δέον νά άποκρούηται διότι δέν έπηρεάζει τήν άρτοποιητικήν Ικανότητα των αλεύρων, μειώνει τήν ποιότητα λόγω καταστροφής των βιταμινών, και από οικονομικής πλευράς δέν ένέχει σοβαράν σημασίαν.

2) Κατά τόν έξευγενισμόν των αλεύρων παρουσιάζεται τώ όντι καλύτερες τής άρτοποιητικής Ικανότητος, άν όχι εις όλα τά άλευρα, πάντως εις ώρισμένα κατάλληλα προς τόν σκοπόν αυτόν, σαφέστατα. Έπειδή ή βιταμίνη C και ή βιταμίνη Β, (αυτή όχι τόσο άσφαλώς) έπιφέρουν καλλιτέρας τής άρτοποιητικής Ικανότητος, ένδεικνυται ή χρησιμοποίησις των ως «φυσικών» έξευγενιστικών μέσων.

Πόσον δύσκολος είναι ή καταφατική άπάντησις επί του έρωτήματος άν ένδεικνυται γενικώς ό έξευγενισμός των αλεύρων καταφαίνεται και έκ τής αντίθεμένης νομοθεσίας των διαφόρων χωρών. Ούτω εις τās κάτωθι χώρας άπαγορεύεται οιοσδήποτε έξευγενισμός Άργεντινή, Γαλλία, Έλλάς, Έλβετία, Νότ. Άφρική, Τσεχοσλοβακία και Ούγγαρία. Αντιθέτως επιτρέπεται άπεριορίτως εις τās χώρας: Άγγλία, Γερμανία, Ίρλανδία και Καναδάς. Εις άλλας χώρας πάντιν ύφίστανται ώρισμένοι περιορισμοί. Ούτω άπαγορεύεται ή λεύκανσις εις Αυστραλίαν, Βέλγιον, Ίσπανίαν, και Τουρκίαν, ή χρήσις δέ ύπερθεικών εις Δανίαν, Σουηδίαν.

Περαίνοντες οι συγγραφείς συνιστοϋν τήν εξέταση του όλου ζητήματος από τεχνικής και ύγειονολογικής πλευράς, όποτε δέον οι ύγειονολογικοί παράγοντες νά έχουν τό προβάδισμα εις τήν μελλοντικήν ρύθμισιν του ζητήματος.

Ξ. ΜΠΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

Τά τελευταία τέσσαρα έτη εις τήν χημείαν των δημητριακών. Υπό D. Kent—Jones. Food Manufac. 27, 233—34 (1952). Περιλ. από Z. Lebensmittel—Untersuch. u.—Forsch. 96, 68 (1953).

Γίνεται άνασκόπησις τής εξέλιξεως τής χημείας των δημητριακών εις τά τέσσαρα τελευταία έτη, ήτις έν συσχετισμώ με τήν άνασκόπησιν του Brückner [παράβαλε Z. Lebensmittel—Unters. u. Forsch. 94, 324 (1952)] παρουσιάζει ένδιαφέρον. Μιά σημαντική εξέλιξις είναι ή εισαγωγή παρασκευασμάτων διαστάσεις π.χ. από *Aspergillus oryzae* αντί βυναλεύρου. Τοϋτο άποτελεί πρόοδον διότι άποδίδονται λευκότερα άλευρα και έπιτυγχάνεται καλλίτερον ή ρύθμισις τής περιεκτικότητος εις α—και β—άμυλάσιν. Ός άλλην σοβαράν πρόοδον ύποδεικνύει ό συγγραφεύς τόν χρωματομετρητήν κατά D. Kent—Jones και W. Martin [παράβαλε Analyst 75, 127 και 133 (1950) και διάλεξι του O. Rosοs κατά τήν συνεδρίασιν των άλευροχημικών εις Deltmold 1955], διότι επιτρέπει τήν μέτρησιν τής διαφανείας τόσο καλώς, ώστε οι προσδιορισμοί τής τέφρας νά μήν είναι αναγκαίοι, παρά μόνον διά τόν έλεγχον. Αί τιμαί δέν έπηρεάζονται από λεύκανσιν. Αι χημικαί μέθοδοι έξευγενισμού τη βοηθεία άζωτοτριχλωριδίου (άπηγορευμένον εις ΗΠΑ) ως και ύπερθεικού άμμωνίου, βρωμικού, ύπεροξειδίου του άζώτου, βενζουλοϋπεροξειδίου, χλωρίου και διοξειδίου του χλωρίου, πρέπει νά θεωρηθούν από υγεινής άπόψεως ως άβλαβή. Η χρήσις των είναι αναγκαία διότι με τά ποικιλόμορφα άλευρα δέν έπιτυγχάνεται καλή Ικανότης άρτοποιήσεως. Η τοξική δράσις του άζωτοτριχλωριδίου εις τους σκύλους έξηγείται έκ του γεγονότος ότι μέρος τής μεθιονίνης μετατρέπεται εις μεθιόνινο—σουλφοξείμινην, ούσιαν ήτις ούδεμίαν έχει τοξικήν ένέργειαν επί του ανθρώπου.

Ξ. ΜΠΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

Διόρθ. Εις τό άρθρον του κ. Κοτιώνη «Χημικά Χρονικά» τ. 11—12 σ. 78 στήλη δευτέρα, ή τρίτη σειρά έκ των κάτω νά γραφή: 'Ο όγκος του διαλύματος πρό τής όγκομετρήσεως διά $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ήτο....