

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Ἐπιτροπή

Μ. Δέφνερ, Μ. Βαρνάδας, Θ. Γιαννακόπουλος, Π. Ζούκιος, Α. Βαζιριαντζίκη, Κ. Ἀσκητόπουλος, Α. Νικολάου

ΠΕΡΙ ΔΙΑΚΡΙΣΕΩΣ ΔΥΟ ΕΠΑΛΛΗΛΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΕΙΣ ΑΝΟΔΙΚΩΣ ΟΞΕΙΔΩΘΕΝ ΑΡΓΙΛΙΟΝ

Ι. ΠΟΙΟΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

*Υπό Θ. Ν. ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗ, Δρος Χημικοῦ-Μηχανικοῦ Ἐπιμελητοῦ Ε.Μ.Π.
καὶ Π. Π. ΜΕΝΤΟΓΙΑΝΝΗ, τελ. Χημικοῦ-Μηχανικοῦ (*)

[Ἔργαστήρια Φυσικοχημείας καὶ Ἐφαρμοσμένης Ἡλεκτροχημείας
Ε. Μ. Πολυτεχνείου]

Κατὰ δοκιμὰς βαφῆς ἀνοδικῶς ὀξειδωθέντος ἀργιλίου(**) (1,2) ὑπὸ διαφορετικὰς συνθήκας ὀξειδώσεως (διάφορος πυκνότης ρεύματος καὶ, συνεπῶς, λόγῳ τῆς χρησιμοποίησεως δοκιμίων τοῦ αὐτοῦ μεγέθους, διάφορος ἔντασις καὶ διάφορος τάσις), διεπιστώθη ὀπτικῶς ὅτι, αὐξανομένης τῆς πυκνότητος ρεύματος καὶ τῆς τάσεως, ἡ ἀπόχρωσις τῶν βαμμένων δοκιμίων ἐντείνεται βαθμιαίως, μέχρις ὅτου, ὑπὸ ὠρισμένην πυκνότητα ρεύματος καὶ τάσιν, παρατηρηθῆ πῆ-

δημα εἰς τὴν ἔντασιν τῆς χροιάς, πέραν τοῦ ὁποίου συνεχίζεται ἀσθενέστερον ἢ βαθμιαία αὐξησις τῆς ἐνιάσεως ταύτης. Συγχρόνως τὸ χρῶμα τοῦ ὀξειδίου πρὸ τῆς βαφῆς, παραμένον ἐλαφρῶς τεφρὸν πρὸ τοῦ πηδήματος, καθίσταται σχεδὸν λευκὸν μετὰ τοῦτο.

Συγκεκριμένως τὸ πῆδημα παρατηρήθη ὑπὸ τὰς κάτωθι εἰς τὸν πίνακα 1 ἐμφαινόμενας πειραματικὰς συνθήκας:

Δι' ἐνδιαμέσουσ συνθήκας, μεταξύ 2,2 καὶ

ΠΙΝΑΞ 1.

| | | | | | | | | |
|---|-------|-------|------|-------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| *Ἐντασις (Α) | 0,123 | 0,217 | 0,50 | 1,0 | 1,77 | 2,00 | 3,06 | 4,06 |
| Τάσις (V) | 1,5 | 2,59 | 6,00 | 11,97 | 21,10 | 23,90 | 36,40 | 48,4 |
| Πυκνότης ρεύματος (A/dm ²) | 0,28 | 0,55 | 1,1 | 2,2 | 3,38 | 4,40 | 6,70 | 8,9 |

(Αἱ τιμαὶ τῆς ἐντάσεως, τῆς τάσεως καὶ τῆς πυκνότητος τοῦ ρεύματος παρίστανται ἐν τῷ πινάκι μετὰ τὸ πῆδημα διὰ ζωηροτέρων ἀριθμῶν).

3,88 πυκν. ρεύματος, ἐλήφθησαν τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα (Πίν. 2):

ΠΙΝΑΞ 2.

| | | | | | |
|---|-------|-------|------|--------------|--------------|
| *Ἐντασις (Α) | 1,00 | 1,21 | 1,55 | 1,65 | 1,77 |
| Τάσις (V) | 11,97 | 17,97 | 18,5 | 19,60 | 21,10 |
| Πυκνότης ρεύματος (A/dm ²) | 2,2 | 3,3 | 3,4 | 3,60 | 3,88 |

(*) Διπλωματικὴ Ἔργασία.

(**) Λουτρόν: 15% H₂SO₄, θερμοκρασία ὀξειδώσεως: 30° C, χρόνος ὀξειδώσεως: 15 min., χρωστικὴ: 1% Alizarinrot, θερμοκρασία λουτροῦ βαφῆς: 20° C, χρόνος βαφῆς: 1 min. Ἡ βαφὴ ἐγένετο μετὰ τὴν ἀπὸ τοῦ ροφωμένου H₂SO₄ ἐξουδετέρωσιν τῶν δοκιμίων.

Διὰ νὰ διαπιστωθῆ, ἐὰν τὸ πῆδημα ὀφείλετο εἰς τὸ ὀξειδίου ἢ τὴν χρωστικὴν, ἐγένοντο βαφαὶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας διὰ ποικίλων χρωστικῶν. Ἐχρησιμοποιήθησαν αἱ κάτωθι χρωστικαί:

Alizarin gelb, Siriusviolett, Nachtblau, Echtröt A, Anthrazengelb C, Sulfonorange G, Echtheizendblau, Supraminbraun R, Diamantschwarz, Oroxanal RL (Ciba). Τὸ πῆδημα παρατηρήθη δι' ὄλας τὰς χρωστικὰς ταύτας καὶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς ὡς ἄνω συνθήκας.

Πιστοποιηθέντος ὅτι τὸ πῆδημα ὀφείλεται εἰς τὸ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου, διερευνήθησαν αἱ συνθήκαι δημιουργίας ἐκείνου τοῦ ὀξειδίου, τὸ ὁποῖον παρουσιάζει τὴν ἐντονωτέραν χροιάν καὶ τὸ ὁποῖον ἐφ' ἐξῆς θὰ συμβολίζεται ὡς x₂-Al₂O₃, ἐνῶ τὸ ἔχον τὴν ἀσθενεστέραν χροί-

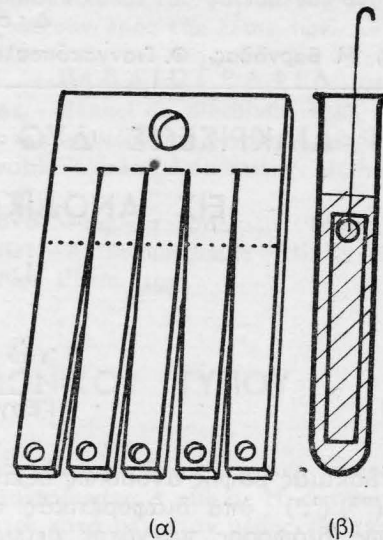
άν θα χαρακτηρίζεται ως $x_1-Al_2O_3$. Προς τοῦτο ἐγένοντο βαφαὶ δοκιμίων ὀξειδωθέντων ὑπὸ τὴν αὐτὴν τάσιν καὶ διάφορον πυκνότητα ρεύματος, ὡς καὶ δοκιμίων ὀξειδωθέντων ὑπὸ τὴν αὐτὴν πυκνότητα ρεύματος καὶ διάφορον τάσιν (χρόνος ὀξειδώσεως 15 min). Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις παρατηρήθη ἐλαφρὰ αὐξήσις τῆς χροιάς δι' αὐξήσεως τῆς τάσεως ἢ τῆς πυκνότητος ρεύματος. Πήδημα δὲν παρατηρήθη εἰς τὴν σειρὰν τῶν δοκιμίων, τὰ ὁποῖα ἐλήφθησαν ὑπὸ σταθερὰν πυκνότητα ρεύματος καὶ διάφορον τάσιν. Ἐπομένως ἡ δημιουργία τοῦ $x_2-Al_2O_3$ δὲν ὀφείλεται εἰς τὴν ὑψηλότεραν τάσιν. Ὡς πρὸς τὴν πυκνότητα ρεύματος ἀναφέρεται χαρακτηριστικῶς τὸ παράδειγμα, ὅτι δοκίμιον, ὀξειδωθὲν ὑπὸ συνθήκας τάσεως: 2,4 V, πυκνότητος ρεύματος 0,28 A/dm² καὶ χρόνου ὀξειδώσεως 15 min, ἔχει μετὰ τὴν βαφὴν τὴν χροιάν τοῦ $x_1-Al_2O_3$, ἐνῶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ὀξειδώσεως μὲ χρόνον ὀξειδώσεως 60 min ἔχει μετὰ τὴν βαφὴν τὴν χροιάν τοῦ $x_2-Al_2O_3$. Ἀντιθέτως δοκίμιον ὀξειδωθὲν ὑπὸ συνθήκας τάσεως: 9,3 V, πυκνότητος ρεύματος 4,4 A/dm² καὶ χρόνου ὀξειδώσεως 15 min ἔχει μετὰ τὴν βαφὴν τὴν μετὰ τὸ πήδημα χροιάν ($x_2-Al_2O_3$), ἐνῶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ὀξειδώσεως καὶ διὰ χρόνον ὀξειδώσεως 2 min, ἔχει μετὰ τὴν βαφὴν τὴν πρὸ τοῦ πήδηματος χροιάν ($x_1-Al_2O_3$). Ἐπομένως τὸ πήδημα δὲν ὀφείλεται οὔτε εἰς τὴν ὑψηλότεραν πυκνότητα ρεύματος.

Συμφώνως πρὸς τὰ ἀνωτέρω πειραματικὰ δεδομένα δύναται νὰ ἐξαχθῇ τὸ συμπέρασμα, ὅτι ἡ δημιουργία τοῦ $x_2-Al_2O_3$ ἐξαρτᾶται ἀποκλειστικῶς καὶ μόνον ἐκ τῆς ποσότητος τοῦ ρεύματος, τοῦ σχηματισμοῦ αὐτοῦ ἀρχομένου μετὰ τὴν δίοδον ὀρισμένου ἀριθμοῦ Coulombs..

Πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τοῦ συμπεράσματος τούτου καὶ συγχρόνως πρὸς ποσοτικὴν περιγραφὴν αὐτοῦ ἐγένοντο μετρήσεις τοῦ ποσοῦ τῆς χρωστικῆς, τὸ ὁποῖον προσλαμβάνεται ὑπὸ δοκιμίων ὀξειδωθέντων ὑπὸ τὰς αὐτὰς μὲν συνθήκας (Ἔντασις 1,6 A, τάσις 18 V, πυκνότης ρεύματος: 6,83 A/dm²), ἀλλὰ μὲ διαφορετικὸν χρόνον ὀξειδώσεως.

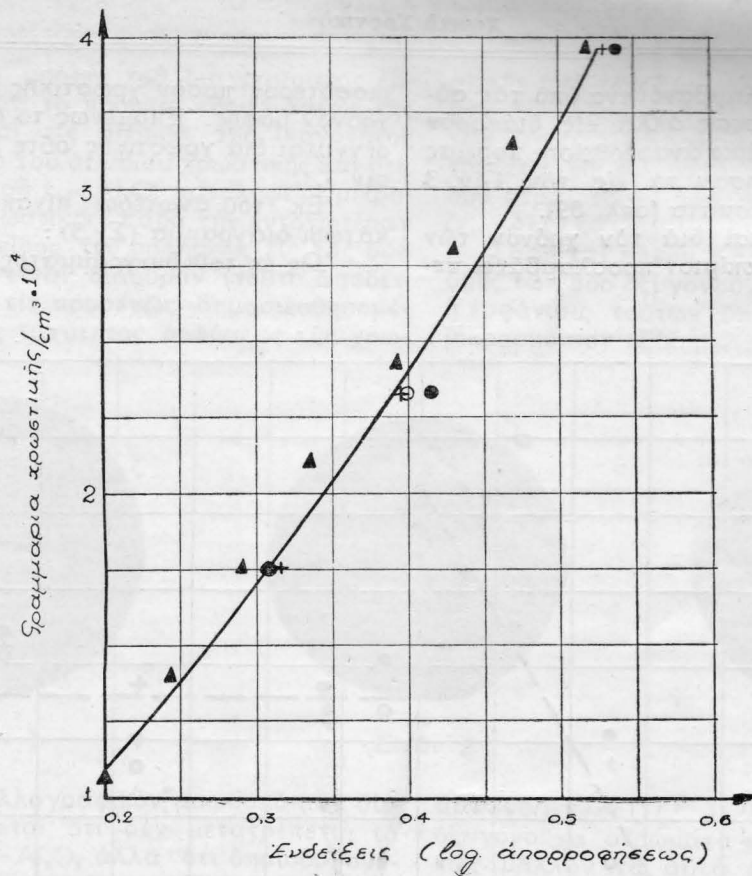
Ἠκολούθηθη ἡ κάτωθι πειραματικὴ μεθοδολογία: τὰ δοκίμια ἐκόπτοντο πρὸ τῆς ὀξειδώσεως κατὰ τὸ ἔν ἄκρον εἰς λωρίδας πλάτους 5 mm (Σχ. 1α), ἐπιτρέποντος τὴν μετὰ τὴν ὀξείδωσιν τοποθέτησιν τούτων ἐντὸς τοῦ σωληνίσκου (Σχ. 1β) φωτομέτρου τύπου Universal. Ἡ πρὸ τῆς ὀξειδώσεως κοπὴ αὕτη ἐπεβλήθη ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι, ὡς πειραματικῶς ἐπιστοποιήθη καὶ ὡς θεωρητικῶς προεβλέπετο, ἡ κατὰ τὴν κοπὴν ἐπερχομένη μηχανικὴ παραμόρφωσις τοῦ ὀξειδίου δημιουργεῖ εἰς τὰ σημεῖα κοπῆς ἐνεργειακὴν ἀναβάθμισιν τούτου [λόγω δημιουργίας «ἀταξίας δομῆς» (*)], μὲ συνέπειαν τὴν ρόφισιν ὑπὸ τούτου χρωστικῆς ὑπὲρ τὸ ὑπὸ τῶν συνθηκῶν ὀξειδώσεως καὶ βαφῆς ἐπιτρεπόμενον ποσόν. Διὰ τὸν αὐτὸν λόγον ἠνοίγοντο πρὸ τῆς

ὀξειδώσεως καὶ αἱ ὅποιαι ἀναρτήσεως τῶν δοκιμίων (Σχ. 1α). Μετὰ ὀρισμένον χρόνον ὀξειδώσεως, τὸ προηγουμένως ἀπολιπανθὲν δοκίμιον ἐξουδετερῶτο ἀπὸ τοῦ ροφημένου H_2SO_4 , ἐκό-



(α) (β)
Σχῆμα 1.

πτοντο τὰ μερικὰ δοκίμια εἰς τὸ ὕψος τῆς ἐστιγμένης γραμμῆς, εὐρισκομένης κάτω τῆς διακεκομένης γραμμῆς μέχρι τῆς ὁποίας ἐγένετο ἡ ὀξείδωσις, ἀνηρτᾶτο ἓν ἐξ αὐτῶν ἀπὸ λεπτοῦ σύρματος καὶ ἐνεβαπτιζέτο ἐπὶ 2 min ἐντὸς τοῦ σωληνίσκου τοῦ φωτομέτρου, περιέχοντος 1cm³ 0,35%, Oxochanal RL. Ἡ ἐκλογή τῆς χρωστικῆς ταύτης ἐπεβλήθη ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι αὕτη παρουσιάζει μεγάλην σταθερότητα ὡς πρὸς τὸν χρόνον (βραδυτάτην αὐθόρμητον κροκίδωσιν) καὶ δὲν διεγείρεται πρὸς κροκίδωσιν λόγω τῆς βαφῆς τῶν δοκιμίων, ὡς παρατηρεῖται εἰς τὰς ἄλλας δοκιμασθείσας χρωστικὰς. Πρὸ καὶ μετὰ τὴν βαφὴν ἐγένετο ἀνάγνωσις τῆς ἐνδείξεως τοῦ ὄργανου. Ἐκ τῶν ἀναγνώσεων ἀνευρίσκετο τὸ ροφηθὲν ποσόν χρωστικῆς καὶ ἀνήγετο ἀνά τετραγωνικὸν ἑκατοστὸν ἐπιφανείας δοκιμίου (gr/cm²). Ἡ μετατροπὴ τῶν ἐνδείξεων τοῦ ὄργανου εἰς ποσὰ χρωστικῆς ἐγένετο διὰ παρεμβολῆς ἐπὶ καμπύλης (Σχ. 2), προκυψάσης προγενεστέρως ἐκ διαλυμάτων χρωστικῆς γνωστής περιεκτικότητος. Ὡς ἐκ τοῦ διαγράμματος ἐμφαίνεται (σαφέστερον εἰς τὸ πλήρες διάγραμμα) ἡ συνάρτησις τοῦ λογαρίθμου τοῦ ποσοστοῦ ἀπορροφήσεως (τεταγμένοι), δηλ. τῶν ἐνδείξεων ὡς πρὸς τὰ γραμμάτια τῆς χρωστικῆς ἀνά cm² διαλύματος, εἶναι ἐλαφρῶς καμπύλη δὲν ἰσχύει δηλ. ὁ νόμος τοῦ Lambert (*), καθ' ὅτι προφανῶς ἡ χρωστικὴ διίσταται διὰ τῆς ἀραιώσεως. Ἡ αὕτη ὡς ἄνω διαδικασίᾳ ἐπανελαμβάνετο μὲ νέον ἑκάστοτε διάλυμα χρωστικῆς καὶ διὰ τὰ ἕτερα μερικὰ δοκίμια ἑκάστου ὀλικοῦ δοκιμίου πρὸς ἀναπαραγωγήσιν τῶν ἀποτελεσμάτων. Τὰ αὐτὰ ἐγένοντο καὶ διὰ



Σχήμα 2.

ΠΙΝΑΞ 3.

| Αύξων αριθμός δοκιμίου | Αύξων αριθμός μερικού δοκιμίου | Χρόνος οξειδώσεως (min) | Αρχική ένδειξις | Τελική ένδειξις | Απορροφ. ποσότης κρωστικίτης gr. 10 ⁴ | Διαστάσεις δοκιμίου (cm) | Επιφάνεια δοκιμίου (cm ²) | Απορροφ. ποσότης κρωστικίτης ανά μονάδα επιφάνειας (gr. 10 ⁴ /cm ²) |
|------------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|--|--------------------------|---------------------------------------|--|
| 1 | 1 | 5 | 0,56 | 0,50 | 470 | 3,05X0,45X0,08 | 3,274 | 144 |
| | 2 | | » | 0,515 | 335 | 3,1X0,5X0,08 | 3,635 | 92 |
| | 3 | | » | 0,515 | 345 | 3,05X0,5X8,88 | 3,578 | 96,1 |
| 2 | 1 | 10 | 0,56 | 0,450 | 895 | 3,0X0,5X0,08 | 3,520 | 254 |
| | 2 | | » | 0,490 | 570 | 3,1X0,45X0,08 | 3,320 | 172 |
| | 3 | | » | 0,460 | 835 | 3,0X0,5X0,08 | 3,520 | 237 |
| 3 | 1 | 15 | 0,56 | 0,375 | 1520 | 3,15X0,45X0,88 | 3,370 | 450 |
| | 2 | | » | 0,410 | 1205 | 3,15X0,5X0,08 | 3,694 | 327 |
| | 3 | | » | 0,415 | 1175 | 3,20X0,5X0,08 | 3,750 | 314 |
| 4 | 1 | 20 | 0,56 | 0,395 | 1375 | 2,8X0,55X0,08 | 3,570 | 394 |
| | 2 | | » | 0,38 | 1185 | 2,75X0,45X0,08 | 2,950 | 402 |
| | 3 | | » | — | — | — | — | — |
| 5 | 1 | 22 | 0,56 | 0,420 | 1070 | 3,0X0,5X0,08 | 2,680 | 304 |
| | 2 | | » | 0,450 | 880 | 3,0X0,5X0,08 | 2,950 | 270 |
| | 3 | | » | 0,420 | 1070 | 3,0X0,52X0,08 | 2,680 | 298 |
| 6 | 1 | 25 | 0,56 | 0,410 | 1025 | 2,5X0,50X0,08 | 3,588 | 286 |
| | 2 | | » | 0,410 | 1230 | 2,9X0,55X0,08 | 3,698 | 332 |
| | 3 | | » | 0,450 | 870 | 2,9X0,50X0,08 | 3,404 | 256 |
| | 4 | | » | 0,420 | 900 | 2,85X0,50X0,08 | 3,346 | 269 |
| 7 | 1 | 35 | 0,56 | 0,450 | 870 | 2,95X0,5X0,08 | 3,460 | 251 |
| | 2 | | » | 0,460 | 820 | 3,0X0,5X0,08 | 3,520 | 233 |
| | 3 | | » | 0,440 | 1025 | 3,0X0,5X0,08 | 3,520 | 291 |
| 8 | 1 | 42 | 0,56 | 0,410 | 1225 | 3,10X0,52X0,08 | 3,763 | 325 |
| | 2 | | » | 0,410 | 1225 | 3,15X0,55X0,08 | 4,010 | 306 |
| | 3 | | » | 0,440 | 950 | 3,10X0,42X0,08 | 3,100 | 306 |

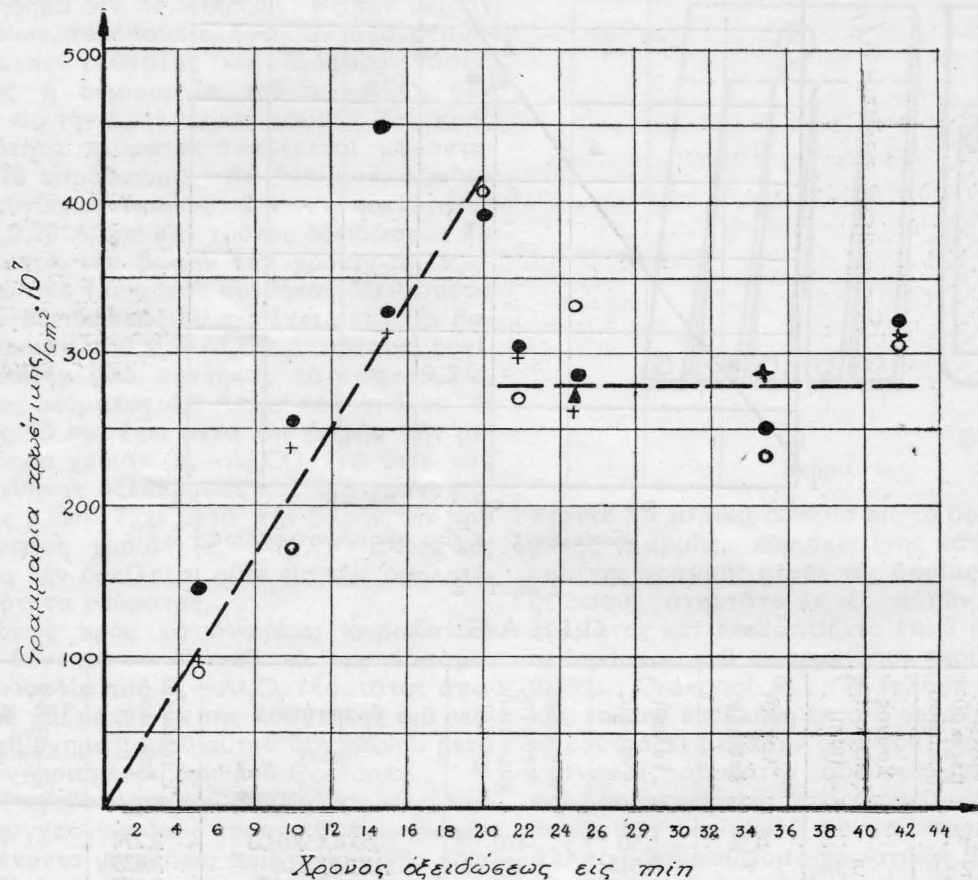
τά ἔτερα δοκίμια, τὰ λαμβανόμενα ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ὀξειδώσεως ἀλλὰ εἰς διάφορον χρόνον. Διὰ τῆς ἀνωτέρω ἀναφερθείσης πορείας τῆς ἐργασίας ἐξήχθησαν τὰ εἰς τὸν Πιν. 3 ἀναφερόμενα ἀποτελέσματα (σελ. 89).

Σημειοῦται ὅτι καὶ διὰ τὸν χρόνον τῶν 5 min ὀξειδώσεως τὸ δοκίμιον προσλαμβάνει πε-

ρισσότερον ποσὸν χρωστικῆς διὰ μεγαλύτερον χρόνον βαφῆς. Ἐπομένως τὸ δοκίμιον δὲν κορύννεται διὰ χρωστικῆς οὔτε εἰς τὴν περίπτωσιν 1.

Ἐκ τοῦ ἀνωτέρω πίνακος προκύπτει τὸ κάτωθι διάγραμμα (Σχ.3):

Ὡς ἐκ τοῦ διαγράμματος ἐμφαίνεται, αὐ-



Σχῆμα 3.

ξησις τοῦ πάχους τοῦ $x_1 - Al_2O_3$ (μεγαλύτερος χρόνος ὀξειδώσεως) συνεπάγεται πρόσληψιν μεγαλύτερου ποσοῦ χρωστικῆς ὑπὸ τούτου διὰ τὰς αὐτὰς συνθήκας ὀξειδώσεως καὶ βαφῆς (ἡ ταχύτερης προσλήψεως τῆς χρωστικῆς εἶναι μεγαλύτερα). Τοῦτο συμβαίνει μέχρι χρόνου περίπου 21 min ὀξειδώσεως. Πέραν τοῦ χρόνου τούτου καὶ περίπου ἀπὸ τῶν 22 min ὀξειδώσεως δημιουργοῦνται ἐντελῶς νέαι συνθήκαι προσλήψεως τῆς χρωστικῆς (δημιουργία τοῦ $x_2 - Al_2O_3$), τὸ ὁποῖον προσλαμβάνει χρωστικὴν εἰς μικρότερον ποσὸν ἢ τὸ παχύτερον στρώμα τοῦ $x_1 - Al_2O_3$, παρ' ὅλον ὅτι βάφεται δι' ἐντονωτέρας χροιάς. Περαιτέρω αὔξησις τοῦ πάχους τοῦ στρώματος τούτου δὲν ὀδηγεῖ εἰς αὔξησιν τοῦ ποσοῦ τῆς προσλαμβανομένης χρωστικῆς.

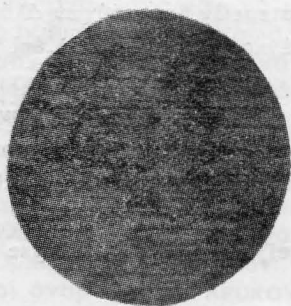
Ἐπίσης ἐκ τοῦ διαγράμματος ἐμφαίνεται ὅτι τὸ $x_2 - Al_2O_3$ ἄρχεται δημιουργούμενον πέ-

ραν τῆς διόδου 1,6 AX21, 60 sec = 2016 coul. Ἐάν ἡ ἔντασις διατηρηθῇ σταθερὰ καὶ αὔξηθῇ ἡ τάσις ὀξειδώσεως, ἡ ἔναρξις δημιουργίας τούτου θὰ συμβῇ εἰς τὸν αὐτὸν χρόνον, ὡς ἐκ τῶν μέχρι τοῦδε δεδομένων δύναται νὰ συναχθῇ. Ἐάν ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος ὀξειδώσεως εἶναι μικροτέρα τῶν 1,6 A, τότε ὁ χρόνος ὀξειδώσεως θὰ εἶναι μεγαλύτερος καὶ τόσοσ, ὥστε τὰ διελθόντα coul νὰ εἶναι τὰ αὐτὰ λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς διαφορετικῆς ἀποδόσεως ρεύματος εἰς τὰς δύο περιπτώσεις. Ἀντιθέτως μεγαλύτερα ἔντασις ὀδηγεῖ συντομώτερον εἰς τὸ $x_2 - Al_2O_3$, τηρουμένης τῆς ἄνω συνθήκης. Ἡ πειραματικὴ ἐπαλήθευσις τούτου, ἥτοι τὸ ποσοτικὸν μέρος τῆς παρουσίας μελέτης, εὑρίσκεται ὑπὸ ἐκτέλεσιν, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν εἰς ἐκάστην περίπτωσιν τῆς ἀποδόσεως ρεύματος, ἥτις μετρεῖται δι' εἰδικῆς διατάξεως.

Ἡ ποιοτικὴ μορφή τοῦ διαγράμματος ἐμφαίνει σαφῶς ὅτι τὸ πῆδημα τῆς ἐτίασεως τῆς χροιάς ὀφείλεται εἰς πῆδημα τῆς ἱκανότητος προσλήψεως ὑπὸ τοῦ ὀξειδίου χρωστικῆς καὶ ὅτι, λόγω τῆς ὑπὸ τοῦ $x_2-Al_2O_3$ προσλήψεως μικροτέρου ποσοῦ χρωστικῆς, παρὰ τὴν ἐντονωτέραν χροιάν του, τὸ εἶδος τῆς ροφήσεως εἰς τὰς δύο περιπτώσεις θὰ εἶναι διάφορον (τοῦτο ἀποδεικνύεται σαφῶς εἰς προσεχῶς δημοσιευθησομένην μελέτην τῆς ταχύτητος ροφήσεως τῆς χρω-

στικῆς ὑπὸ τῶν δύο στρωμάτων). Τὸ εὐθύγραμμον ἐξ ἄλλου τμήμα ὑποδεικνύει ὅτι, πέραν τῶν 22min ὀξειδώσεως, εἴτε τὸ $x_1-Al_2O_3$ μετατρέπεται εἰς $x_2-Al_2O_3$, εἴτε ὅτι, παρουσία τῶν δύο στρωμάτων, βάφεται μόνον τὸ ἐξωτερικόν ($x_2-Al_2O_3$).

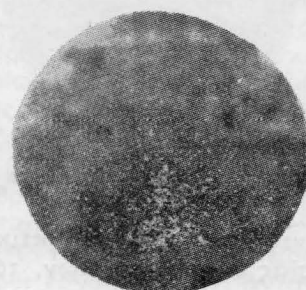
Σαφῆ ἐπὶ πλέον ἀπόδειξιν τῆς διαφορετικῆς ὕψης τῶν δύο ὀξυγονούχων στρωμάτων παρέχει ἡ ἐμφάνισις τούτων ὑπὸ τὸ μεταλλογραφικὸν μικροσκόπιον (Εἰκ. 1,2,3)(*).



Εἰκὼν 1.



Εἰκὼν 2.



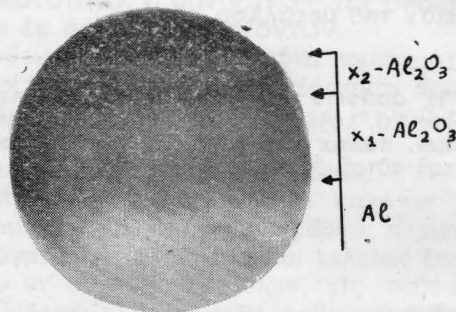
Εἰκὼν 3.

Ἐπὸ τὸ μεταλλογραφικὸν μικροσκόπιον σαφῶς ἀποκαλύπτεται ὅτι δὲν μετατρέπεται τὸ $x_1-Al_2O_3$ εἰς $x_2-Al_2O_3$, ἀλλὰ ὅτι δημιουργοῦνται δύο ἐπάλληλα στρώματα (Εἰκ. 3,4)(*), συγ-

strahlverfahren) (57), ἀπέδειξαν ὅτι τὰ δύο ὀξυγονούχα στρώματα εἶναι κρυσταλλογραφικῶς μᾶλλον τὰ αὐτὰ (σημειοῦται ἡ δυσκολία διαφορισμοῦ τῶν μέχρι σήμερον πιστοποιηθεισῶν ἐπτά πολυμορφιῶν τοῦ Al_2O_3). Ἐπομένως ἡ διαφορὰ ἰδιοτήτων τῶν δύο στρωμάτων ὀφείλεται, εἴτε εἰς διάφορον μέγεθος κόκκου, εἴτε εἰς διάφορον προσανατολισμὸν τοῦ ὀξειδίου(**)



Εἰκὼν 4.



Εἰκὼν 5.

χρόνως δὲ ὅτι, παρουσία τοῦ $x_2-Al_2O_3$, τὸ $x_1-Al_2O_3$ δὲν βάφεται (Εἰκ. 5). Τὸ ἐφαπτόμενον τοῦ Al στρῶμα τοῦ $x_1-Al_2O_3$ εἶναι τεφρόν, ἐνῶ μόνον τὸ κατώτερον, εἰς τὸ ὁποῖον δὲν ἔχει ἐπέλθη κορεσμός, λόγω τοῦ μικροῦ χρόνου βαφῆς, τμήμα τοῦ ἄνω στρώματος ($x_2-Al_2O_3$) εἶναι βαμμένον ἀντιθέτως τὸ $x_1-Al_2O_3$ ἀπουσία τοῦ $x_2-Al_2O_3$ εἶναι σαφῶς κεχρωσμένον μετὰ τὴν βαφήν, ὡς ἐλέχθη.

Ἀκτιναναλύσεις τῶν δύο στρωμάτων, γενόμεναι διὰ τῆς μεθόδου τῆς «ἀνακλάσεως» (Rück-

ὡς πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ Al. Τὸ ὄλον τοῦτο θέμα εὐρίσκεται ὑπὸ μελέτην.

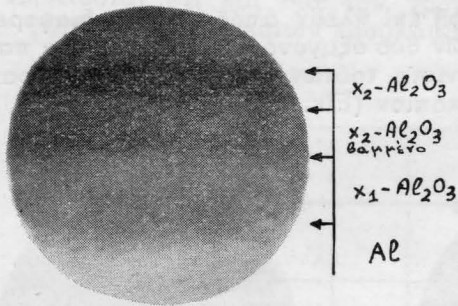
Τελικὸν συμπέρασμα εἶναι ὅτι κατὰ τὴν ἀνοδικὴν ὀξειδῶσιν τοῦ ἀργιλίου δημιουργεῖ-

(*) Τὰ δοκίμια, πρὸ τῆς κατεργασίας λειάνσεως πρὸς φωτογράφισιν των, ἐνεκιβωτίσθησαν εἰς διαφανῆ πλαστικὴν ὕλην.

(*) Ἐκφράζονται εὐχαριστίαι πρὸς τὸν Ἐπιμελητὴν τῆς Μεταλλουργίας κ. Ἰ. Νικοσίαν διὰ τὴν παρασχεθεῖσαν βοήθειαν πρὸς λήψιν τῶν φωτογραφιῶν.

(**) Τοῦτο ὑποδεικνύεται ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν φωτογραφιῶν 2 καὶ 3.

ται πρώτον εν Al_2O_3 πέραν ώρισμένου πάχους του οποίου δημιουργείται το αυτό Al_2O_3 κατέχον διαφορετικές ιδιότητες, εις ότι αφορά την πρόσληψιν χρωστικής.



Εικών 6. (*)

Ανεξαρτήτως της πρακτικής και θεωρητικής σημασίας των εύρεθέντων, τὸ γεγονός ὅτι τὸ μεταγενεστέρως δημιουργούμενον $x_2-Al_2O_3$ δὲν σχηματίζεται μεταξύ τοῦ καθαροῦ μετάλλου καὶ τοῦ $x_1-Al_2O_3$, ἀλλὰ ἐπὶ τοῦ $x_1-Al_2O_3$, παρουσιάζει ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον, διότι ἀποτελεῖ, καθ' ὅσον γνωρίζομεν, τὴν μοναδικὴν σαφῆ ἀπόδειξιν τῆς ἰσχύος τῆς νεωτέρας θεωρίας τῆς ὀξειδώσεως τῶν μετάλλων. Κατὰ ταύτην θεωρεῖται ὅτι ἰόντα μετάλλου ὀδεύουν μέσῳ τοῦ ἤδη σχηματισθέντος ὀξυγονοῦχοῦ στρώματος καὶ ἀντιδροῦν μετὰ τοῦ ὀξυγόνου (^{3,8-11}) ἀντιθέτως πρὸς τὴν παλαιὰν ἀντίληψιν ἣτις ἐδέχετο διάχυσιν τοῦ ὀξυγόνου μέσῳ τοῦ ὀξυγονοῦχοῦ στρώματος πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ μετάλλου.

(*) Ἡ ἀσάφεια τῶν φωτογραφιῶν ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι, λόγω τῆς διαφόρου σκληρότητος τῶν στρωμάτων, ταῦτα μετὰ τὴν λείανσιν δὲν εὐρίσκονται ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Θ. Ν. Σκουλικίδη** : «Χημικαὶ καὶ ἠλεκτροχημικαὶ κατεργασίαι τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀργιλίου καὶ τῶν κραμάτων αὐτοῦ. Ἐπιμετάλλωσις—Ἀνοδικὴ ὀξειδῶσις—Βαφή», Ἀθῆναι, 1950.
2. «Oberflächenbehandlung und Färben von Aluminium», Ciba Rundschau, Oktober, 1951.
3. **Θ. Ν. Σκουλικίδη** : «Ἐτερογενῆς κινητικὴ. Κινητικαὶ χλωριώσεως στερεῶν βρωμιούχων ἀλάτων» (Ὑποβληθεῖσα καὶ ἐγκριθεῖσα Διατριβὴ ἐπὶ Ὑψηγείῳ), 1954.
4. **Θ. Ν. Σκουλικίδη** : «Ἡ δομὴ τῶν ἀτόμων καὶ τῶν μορίων—Φωτοχημεία», κατὰ τὰς ἐν Μονάχῳ παραδόσεις τοῦ καθηγητοῦ κ. **Γ. Σθάμπ**, ἔκδοσις Ε. Μ. Π. 1952.
5. **J. Bijvoet, Kolmeijer** : «Röntgenanalyse von Krystallen», 1940.
6. **K. Andress, K. Fischer, B. Sansoni** : «Einführung in die Auswertung von Röntgendiagramme», Chem. Lab. Univ. München, 1948.
7. **R. Gloker** : «Materialprüfung mit Röntgenstrahlen», Berlin, 1948.
8. **C. Wagner** : Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs», Z. phys. Chem, 21, (1933), 25.
9. **C. Wagner** : «Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs, II», Z. phys. Chem. 32. (1936), 447.
10. **N. Mott** : «A Theory of the formation of protective oxide Films on Metals», Trans. Farad. Soc, 35/II. (1939), 1175.
11. **N. Cabrera, N. Mott** : «Theory of the oxidation of Metals», Rep. on prog. in Phys., XII, (1949), 163.

Η ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΙΣ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΟΥΧΩΝ ΠΗΛΩΝ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ

ΔΙΑ ΤΟΝ ΑΠΟΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΝ ΕΛΑΙΩΝ

Υπό Δρος ΣΠΥΡΙΔΩΝΟΣ Α. ΑΝΤΩΝΟΠΟΥΛΟΥ
Χημικοῦ-Φυσικοῦ

Διὰ τῆς παρούσης ἐρεύνης πιστοποιεῖται ὅτι οἱ ἀργιλοῦχοι πηλοὶ τῆς Μήλου δύνανται διὰ χημικῆς ἐπεξεργασίας νὰ μετατραπῶσιν εἰς πηλοὺς ἱκανοὺς νὰ ἀποχρωματίσωσιν εἰς μέγαν βαθμὸν ὀρυκτὰ καὶ φυτικά ἔλαια.

Ἡ παρούσα ἐργασία ἀφορᾷ κυρίως ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου καθαρισμοῦ τῶν πετρελαίων καὶ ἀνάγεται εἰς τὴν καταλυτικὴν ἐπίδρασιν τῶν πηλῶν διὰ μετατροπῆς αὐτῶν εἰς ἐνεργοὺς καταλύτας διὰ τῆς μετὰ θεϊκοῦ ὀξέος^(*), ἢ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐνεργοποιήσεώς των.

Οἱ πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν παραγόμενοι πηλοὶ ὀνομάζονται λευκαντικοὶ ἢ ἀποχρωστικοὶ πηλοὶ ἢ ὀξυενεργοποιηθέντες πηλοὶ καὶ ἢ τοιαύτη ἐνέργεια ἢ προκαλουμένη διὰ τῶν ὀξέων εἶναι συγγενῆς πρὸς τὴν καταλυτικὴν ἐνέργειαν^(*).

Εἶναι γνωστὸν ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν ὅτι πετρέλαια καὶ ἔλαια διαφόρων ποιότητων καὶ προελεύσεως ἀποχρωματίζονται ἢ καθίστανται διασυγῆ διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἐπαφῆς μετὰ τὴν γνωστὴν γῆν τῶν διατόμων. Τελευταίως μάλιστα, πηλοὶ πολλῶν κατηγοριῶν, μετὰ τὴν ἐνεργοποίησιν αὐτῶν διὰ ὀξέων, ἐφηρμόσθησαν πολλαπλῶς διὰ τῆς τοιαύτης μεθόδου, πρὸς καθαρισμὸν ἢ ἀποχρωματισμὸν τῶν ὀρυκτῶν ἢ φυτικῶν ἐλαίων, διὰ ἀντικαταστάσεως τῆς γῆς διατόμων, ἢ τιμῆ τῆς ὁποίας λόγῳ τῆς μεγάλης ζητήσεως ἔχει φθάσει εἰς μεγάλα ὕψη, ἐπιβαρυνομένης οὕτω κατὰ πολὺ τῆς τιμῆς τοῦ κόστους τῶν ἀποχρωματιζομένων προϊόντων.

Οἱ οὕτω χρησιμοποιούμενοι πηλοὶ ἤρχισαν ἐμφανιζόμενοι εἰς τὸ ἐμπόριον, οὐχὶ μόνον εἰς κατάστασιν κόνεως ὠρισμένης λεπτότητος ἢ μικρῶν κόκκων ὠρισμένων διαστάσεων, ἀλλὰ καὶ ὑπὸ μορφῆν μικρῶν ἢ μεγάλων δισκίων^(*), μολονὶ ἢ ὅλη ἐν γένει κατεργασία τῆς καταλυτικῆς ἐνεργοποιήσεως τῶν πηλῶν δὲν εἶναι τόσον εὐκόλος ἀπὸ βιομηχανικῆς ἀπόψεως, παρὰ τὸ γεγονός τῆς θαυμασίας δράσεως αὐτῶν καὶ συνεπῶς τῆς ἀξίας των.

Παρατηρεῖται δηλαδὴ ὅτι τόσον ἢ γῆ τῶν διατόμων ὅσον καὶ οἱ ἐνεργοποιηθέντες πηλοὶ (εἴτε μορφῆς κόκκων, εἴτε μορφῆς δισκίων παρουσιαζόντων σχετικῶς μεγάλην θριπτικὴν ἀντίστασιν), δεικνύουν μίαν σημαντικὴν ἀπορροφητικὴν ἱκανότητα διὰ βραχείας ἢ μακρῆς ἐπαφῆς αὐτῶν μετὰ τῶν πρὸς ἀποχρωματισμὸν ἐλαίων.

Ἡ μέθοδος τῆς ἐφαρμογῆς τῆς ἀποχρωστικῆς πορείας, δυνατόν νὰ λάβῃ χώραν εἴτε ἐν

ψυχρῷ, εἴτε ἐν θερμῷ, πάντως ὅμως ἐάν ἢ θερμοκρασία εἶναι πολὺ ἠϋξημένη πρέπει νὰ ληφθοῦν μέσα προφυλάξεως ἐξ ἀναφλέξεως, ἐπιτυγχανομένου εἴτε διὰ ρεύματος ξηροῦ ἀτμοῦ, εἴτε διὰ ἀτμοσφαίρας ξηροῦ ἀζώτου ἢ καὶ ἄλλων ἀδρανῶν ἀερίων. Δύναται δὲ νὰ ἐφαρμοσθῇ ἢ μέθοδος τῆς ἐπαφῆς διὰ τῆς ἀναταράξεως τῶν δύο μαζῶν (μέθοδος ἐπαφῆς) ἢ ἢ μέθοδος τῆς διπλῆς, βραδείας διόδου ἢ ἀπλῆς διηθήσεως (μέθοδος βραδείας διηθήσεως).

Γνωσταὶ εἶναι αἱ ἐργασίαι τοῦ Dr. P. G. Nutting^(*) μολονὶ τὰ ὑπ' αὐτοῦ πειράματα καὶ ἐν γένει μέθοδοι ἐργασίας δὲν ἀνταποκρίνονται εἰς μέγαν βαθμὸν ἀκριβείας, λόγῳ τῆς μικρᾶς ποσότητος τῶν πηλῶν μεθ' ὧν οὗτος ἤργασθη.

Πλέον ἐμπεριστατωμένα καὶ ἐκτεταμένα ὑπῆρξαν τὰ πειράματα καὶ αἱ ἐρευνητικαὶ ἐργασίαι καὶ μέθοδοι ἄλλων ἐρευνητῶν μετὰ σκοπὸν τὸν καθορισμὸν τῆς ἀξίας τῆς ἀποχρωστικῆς καὶ λευκαντικῆς ἱκανότητος ὡς καὶ τῆς ἐν γένει μελέτης τῶν ἰδιοτήτων τῶν πηλῶν^(*).

Ἐκ τῶν πειραμάτων αὐτῶν καταφαίνεται ὅτι ἕκαστος πηλὸς ἔχει ἰδίαν φύσιν καὶ ἰδίαν ἀποχρωστικὴν ἢ ἐν γένει καταλυτικὴν δρᾶσιν καὶ ἱκανότητα, ἢ συνάρτησις τῆς ὁποίας ἐξαρτᾶται ἐκ πολλῶν παραγόντων.

Οὕτω ὁ Freundlich^(*) διὰ πειραμάτων ἐξηγάγεν τὸ σημαντικὸν συμπέρασμα ὅτι, ἢ ἀποχρωστικὴ ἱκανότης οἰουδήποτε πηλοῦ αὐξάνει, ἐλαττωμένου τοῦ ὑπὸ τοῦ πηλοῦ ἀπορροφούμενου ὕδατος, καὶ ἀντιστρόφως. Ἡ τοιαύτη πειραματικὴ ἐρευνα ἐγένετο κατόπιν πολλῶν πειραμάτων ἐπὶ πηλῶν διαφόρου περιεκτικότητος ὑγρασίας ὡς ἐπίσης καὶ τελείως ξηρῶν καὶ πάλιν δι' αὐτῶν τῶν ἰδίων, εἰς τοὺς ὁποίους προσδίδεται τὸ ποσοστὸν καθωρισμένης ὑγρασίας. Τέλος διὰ πειραμάτων ὑπὸ πηλῶν ξηρανθέντων εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, οὐχὶ ὅμως τοιαύτης, δυναμένης νὰ ἀποβάλλῃ τὸ κρυσταλλικὸν ὕδωρ τοῦ πηλοῦ.

Ὁ Freundlich οὕτω ὠδηγήθη εἰς τὸ ἐξῆς συμπέρασμα. Ὅτι ἢ ἐν γένει προσροφητικὴ ἱκανότης τῶν πηλῶν εἶναι δύο μορφῶν ἢ ποσοτήτων.

1) Τῆς εἰδικῆς προσροφητικῆς δυνάμεως δηλ. τὸ προσροφούμενον ποσὸν κατὰ cm^3 ἐπιφανείας καὶ 2) τῆς εἰδικῆς ἐπιφανείας περιλαμβανούσης ἐξωτερικὴν καὶ ἐσωτερικὴν ἐπιφάνειαν τοῦ πηλοῦ. Τέλος ὁ Freundlich ἐπιστοποίησεν καὶ τρίτην ἰδιότητα καθοριζομένην διὰ τοῦ ὄρου

διαπερατότης (1) διά της οποίας ορίζεται ή ικανότης τοῦ πηλοῦ ὡς μέσου δυναμένου νά θεωρηθῆ ὀλιγώτερον ἢ περισσότερον διαπερατόν.

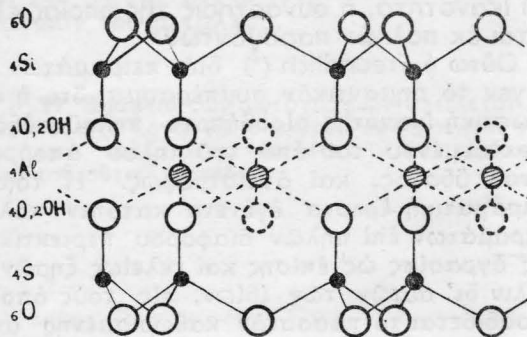
Συνεπῶς ἡ προσρόφησης τῆς ὑγρασίας καί τῆς ἐγχρώμου ἐν γένει ὕλης τῶν διαφόρων φυτικών ἢ ὀρυκτῶν ἐλαίων ὑπὸ τῶν πηλῶν ἐξαρτᾶται κυρίως ἐκ τριῶν παραγόντων.

1) Τῆς εἰδικῆς προσροφητικῆς δυνάμεως 2) τῆς εἰδικῆς ἐπιφανείας καί 3) τῆς διαπερατότητος τῶν πηλῶν.

Ἐκ τούτων αἱ μὲν δύο πρῶται εἶναι ποσότητες αἱ ὁποῖαι δύνανται νά εὑρίσκωνται ἐν ἰσορροπίᾳ, ἡ δὲ τρίτη εἶναι ἡ πλέον σπουδαιότερα διότι ἡ ταχύτης μεθ' ἧς δυνάμεθα νά φθάσωμεν εἰς τὴν ἰσορροπίαν εἶναι βραδεῖα καί διαφέρει ἀπὸ πηλοῦ εἰς πηλόν.

Ἐπιστοποιήθη ἐπίσης καί πειραματικῶς τὸ γεγονός ὅτι μολονότι ἡ ἐνυπάρχουσα ὑγρασία ἐν τῷ πηλῷ μεταβάλλει σημαντικῶς τὴν ἀποχρωστικὴν ἰκανότητα αὐτοῦ, ἐν τούτοις ἡ τοιαύτη μεταβολὴ δὲν φαίνεται νά ἀκολουθῆ ἀναλογίαν τινά. Συνεπῶς ἡ τοιαύτη δυσαρμονία σχέσεως παρουσιάζει καί τὴν πλέον μεγαλυτέραν ἀνωμαλίαν, ἐξ ἧς καταφαίνεται ὅτι πρὸ πάσης ἄλλης ἐρεῦνης, εἶναι ἀπαραίτητος μία τοιαύτη εἰδικὴ μελέτη ἐπὶ ἑνὸς ἐκάστου τῶν πηλῶν κειωρισμένως.

Κατόπιν τούτου ἐπιστοποιήθη τὸ γεγονός, ὅτι τὸ ὑπὸ τῶν πηλῶν προσροφηθὲν ὕδωρ δύναται νά ἀπωλεσθῆ διὰ θερμοκρασιῶν μέχρι 250°C



Σχ.1. Σχηματικὴ παράστασις ἰδανιοῦ Μοντομοριλλονιτιοῦ Τύπου

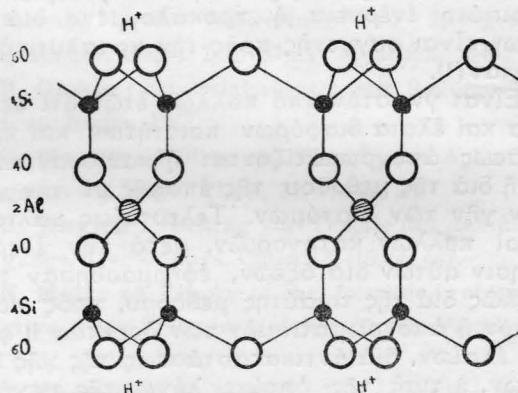
μολονότι οἱ ἐρευνηταὶ S. C. Ross καί F. P. Kerr (2) ὡς καί ἄλλοι, κατέδειξαν ὅτι μικρότερα ποσὰ ὕδατος ἐξακολουθοῦν νά ἀπέρχωνται εἰς ἀκόμη ὕψηλότερας θερμοκρασίας, ἀλλὰ ὡς εἴπομεν, μακρὰν ὀπωσδήποτε τῆς θερμοκρασίας ἀποβολῆς τοῦ κρυσταλλικοῦ ὕδατος.

Κατεδείχθη τέλος ὅτι ἡ κατωτέρα συνθήκη ξηράνσεως ἑνὸς πηλοῦ εἶναι ὅτι: ὁ μὲν πηλὸς δέον νά παρουσιάζῃ λεπτότητα ἴσην πρὸς 150 mesh δηλ. κόνεως τῆς ὁποίας ἡ διάμετρος τῶν

κόκκων νά εἶναι ἴση πρὸς 0.104 m.m. καί ὅτι ἡ θερμοκρασία ξηράνσεως νά εἶναι 110°C. διὰ διάστημα 5 συνεχῶν ἡμερῶν (2).

Ποία ἡ ἀπαιτουμένη φύσις τῶν πηλῶν, ὡς μέσων ἀποχρωματισμοῦ.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι ἡ γῆ τῶν διατόμων ἡ ὁποία ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν ὑπῆρξεν κύριον μέσον ἀποχρωματισμοῦ τῶν διαφόρων φυτικῶν ἢ καί ὀρυκτῶν ἐλαίων, ἐθεωρεῖτο ὡς προϊόν ἀποσυνθέσεως ὀρυκτολογικῶν ἀποθέσεων ἢ ἀποθέσεων κυρίως κελυφῶν πρωτοζῶων. Σήμερον ὅμως ἐκφράζεται μετὰ πεποιθήσεως ἡ γνώμη ὅτι αὕτη εἶναι ἕνα πολὺ παλαιὸν προϊόν μεταβολῆς ἡφαιστειακῶν σποδῶν διὰ μέσου τῶν αἰώνων. Ἐάν ἡ παραδοχὴ αὕτη εὐσταθεῖ, τότε λογικῶς πρέπει τὸ προϊόν νά ἀνήκῃ εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν βεντονιτῶν. Ἡ τοιαύτη παραδοχὴ ἐνισχύεται καί ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ὁ μοντομοριλλονιτικός χαρακτήρ τῆς συστάσεως αὐτῶν εἶναι προελεύσεως ἡφαιστειακῆς.



Σχ.2. Σχηματικὴ παράστασις ἐνεργοποιηθέντος ἰδανιοῦ ματαλυτιοῦ Τύπου

Ἡ ἀρχὴ αὕτη ἀπετέλεσεν τὴν βᾶσιν τῆς ἐρεῦνης ταύτης ἐπὶ τῶν πηλῶν τῆς Μήλου, δεδομένου ὅτι ἡ βεντονικὴ ὕψῃ αὐτῶν εἶναι καθορισμένη διὰ τῆς χρησιμοποίησεως αὐτῶν ὡς βεντονιτῶν δηλ. ὡς μέσου χρησίμου διὰ τὰς γεωτρήσεις καί ἄλλας ἐφαρμογὰς, ὡς εἶδομεν(2).

Ἡ τοιαύτη ἐπίσης γνώμη ἐνισχύεται καί ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι 4 εἶδη πηλῶν ξένης προελεύσεως ὡς ὁ Ρουμανικὸς, JB τύπος, Κλάρετς καί Γερμανικὸς, οἵτινες καί ἐθεωρήθησαν ὡς ἄλλοδαπὰ πρότυπα τῆς πειραματικῆς μας ἐρεῦνης, παρουσιάζουν τὴν ἀντίδρασιν τῆς βενζιδίνης δηλ. ἀπόχρωσιν ἰσχυρῶς κυανὴν ἥτις, ὡς εἴπομεν, εἶναι μία λίαν χαρακτηριστικὴ ἀντίδρασις ἀνιχνεύσεως τῶν βεντονιτῶν.

Ἡ περαιτέρω ὅμως ἐρευνα ἀπέδειξεν ὅτι:

Ἡ μικρὰ ἢ μεγάλη περιεκτικότης τῶν πηλῶν τῆς Μήλου εἰς ἀσβέστιον καί τὸ γεγονός ὅτι ἡ περιεκτικότης εἰς ἀλκάλια, ἰδίως νάτριον ἢ κάλιον ἢ μαγνήσιον, εἶναι, μικρότερα ἐν σχέσει

πρός την του άσβεστιού, μάς πείθει ότι οι πηλοί της Μήλου δύνανται να θεωρηθώσιν μάλλον ως μεταβεντονίται, ή ύποβεντονίται και ουχί άληθείς βεντονίται, κρίνοντας αυτούς υπό καθαρώς φυσικήν κατάστασιν. Ένεκα τούτου προέβημεν και εις την χημικήν διόρθωσιν αυτών δια τεχνητής εισαγωγής άλκαλιών, προκειμένου να χρησιμοποιηθώσιν ως βεντονίται δια τον ρολον των γεωτρήσεων και άλλων πολλών εφαρμογών.

Παρατηρήθη τούναντίον ότι πραγματικοί βεντονίται δέν παρουσιάζουν αξιόλογον άποχρωστικήν ικανότητα ένω τούναντίον οι μεταβεντονίται ή ύποβεντονίται πλουσιώτεροι εις άσβέστιον μάλλον παρά εις νάτριον ή κάλλιον ή μαγνήσιον είναι περισσότερο κατάλληλοι προς τον σκοπόν αυτόν, άφου άσφαλώς προσδοθή καταλυτική άξία επ' αυτών δια ένεργοποιήσεως δι' όξέων ως θειικού ή ύδροχλωρικού όξέος.

Θεωρητικώς έχει άποδειχθῆ (90) ότι πηλοί μικρής ή μεγάλης έν γένει μοντμοριλλονιτικής περιεκτικότητας, δύνανται δια της έπενεργείας ισχυρών όξέων να άποκτήσουν κατά πολύ άνωτέραν καταλυτικήν ένεργειαν μέχρις ένός όριου, μετά τó όποιον άρχεται έκ νέου έλάττωσις της καταλυτικής ένεργείας. Δια της τοιαύτης δράσεως των όξέων, άποβάλλονται μεταλλικά άτομα και κυρίως άτομα άργιλίου έκ της κεντρικής στιβάδος του κρυσταλλικού πλέγματος του μοντμοριλλονίτου. Τα τοιαύτα μεταλλικά άτομα εύρίσκονται εις όκταεδρικήν διάταξιν μετά άτόμων όξυγόνου, τούτων συγκρατούμένων υπό άτόμων πυριτίου. Είναι αξιωματικώς παραδεγμένον ότι ή άποβολή ένός ζεύγους έκ των όκταεδρικών άτόμων προκαλεί την άποβολήν δύο ύδροξυλιακών ομάδων και άφίνει ούτω τó έγκαταλειπόμενον μεταλλικόν άτομον του ζεύγους, εις τετραεδρικήν διάταξιν.

Η τοιαύτη μεταβολή της όκταεδρικής διατάξεως εις τετραεδρικήν, προκαλεί την δημιουργίαν ένός κρυσταλλικού πλέγματος με άρνητικόν φορτίον τó όποιον τελικώς δια της έπιδράσεως των όξέων, έξουδετεροϋται υπό του φορτίου ένός ίόντος ύδρογόνου. Η καταλυτική θθεν ένεργεια των τοιούτων πηλών, δηλ μετά την ένεργοποίησιν, όφείλεται κατά τρόπον άναμφισβήτητον εις την τοιαύτην ύπαρξιν των ίόντων του ύδρογόνου. (11) (Σχ. 1, 2).

Β' ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

1) Ένεργοποιήσις πηλών

Δια την ένεργοποίησιν του πηλού παραθέτομεν την κάτωθι μέθοδον. (12), (13), (14). Εις φιάλην των 600cc περιεχούσης 200cc άπεσταγμένου ύδατος προσθέτομεν 30cc πυκνουθι θειικού όξέος περιεκτικότητας 95% εις θειικόν όξύ και ειδ. βάρος 1,84. Άκολουθως προσθέτομεν 50 γραμμάρια του προς ένεργοποίησιν πηλού προξηραν-

θέντος εις 110°C και λειοτριβθέντος. Η λειοτριβσις του πηλου δέον να είναι τοιαύτη ώστε να μη άφίνη υπόλειμμα άνώτερον του 1% επί κοσκίνου 150 mesh ή δε ξήρανσις αυτού εις τους 110°C να είναι διαρκείας 5 ήμερών.

Τó μίγμα άκολουθως θερμαίνεται μέχρι βρασμοϋ έντός άτμολούτρου και συνεχίζεται δια συνεχών άναταράξεων επί 1—2 ώρας. Κατά την διάρκειαν του βρασμοϋ προσπαθώμεν να άντικαθιστώμεν τó έξατμιζόμενον ύδωρ εις τρόπον ώστε ó συνολικός άρχικός όγκος να παραμένη σταθερός και συνεπώς ή συγκέντρωσις του θειικού όξέος να είναι σταθερά. Έάν έκ της χημικής αναλύσεως του πηλου έχει πιστοποιηθῆ ή ύπαρξις μεγάλων ποσοτήτων άσβεστιού πέραν του 1%, υπολογίζομεν τó άπαιτούμενον δια την έξουδετέρωσιν αυτού θειικόν όξύ και προσθέτομεν τó ποσόν τουτο επί πλέον των άρχικών προστεθέντων 30cc όξέος.

Μετά τον βρασμόν, άποχύνομεν, μετά μικράν περίοδον ήρεμίας τó έπιπολάζον, διαυγές ύδωρ, άντικαθιστώντες τουτο δια νέου ύδατος. Τουτο επαναλαμβάνομεν 5—6 φορές άποφεύγοντες την περίσσειαν και διατηροϋντες τον άρχικόν συνολικόν όγκον των 300cc. Άκολουθως διηθοϋμεν, πλύνομεν δια άπεσταγμένου ύδατος τó στερεόν υπόλειμμα επί του ήθμοϋ 6 τούλάχιστον έν συνόλω φορές μέχρι της πλήρους άπελευθερώσεως έξ αλάτων και έλευθέρου όξέος. Ξηραίνομεν άκολουθως εις 110°C επί 5 ήμέρας, ζυγίζομεν, λειοτριβοϋμεν ως προηγουμένως έξεθέσαμεν και κλείομεν τον πηλόν εις φιάλην έρμητικώς προς άποφυγήν άπορροφήσεως ύγρασίας. Δια λογισμοϋ εύρίσκομεν την άπόδοσιν επί τοις εκατόν ως έπίσης και την άπώλειαν, όφειλομένην εις διαλυτοποίησιν ούσιων κατά την ένεργοποίησιν.

Η τοιαύτη ένεργοποίησις δύναται να γίνη και δια ύδροχλωρικού όξέος (15), (16), (17), ή δια άμμωνίας (18) έξαρτωμένου έκ του βαθμοϋ της άνταλλαγής των κατιόντων και της φύσεως αυτών έν τῷ πηλῷ.

Η υπό των όξέων ένεργοποίησις των πηλών ως και ó προσδιορισμός, της καταλυτικής ένεργείας αυτών υπό την μορφήν κόνεως θα άποτελέση ίδιαιτέραν δημοσίευσιν εις τó έγγύς μέλλον.

2. Χρησιμοποιθέντα άλλοδαπά πρότυπα.

Α) Ένεργοί πηλοί.

Λόγω της ίδιας φύσεως ένός έκάστου των πηλών τόσον από φυσικής όσον και από χημικής ή άλλων σταθερών άπόψεως, είναι φύσει άδύνατον να καθορίσωμεν την άποχρωστικήν ικανότητα ένός πηλου αυτοϋ καθ' έαυτοϋ. Προς τον σκοπόν αυτών έχρησιμοποιήσαμεν άφ' ένός μεν σταθερῶς προερχομένης έκ πειραμάτων μετά γής διατόμων ή άλλων τοιούτων, άποτελέσματα των όποιων έχουν κριθεί συγκριτικώς προς την δρῶσιν προτύπων και άλλοδαπών κα-

ταλυτών, ως επίσης τὰ άλλοδαπα πρότυπα Ρουμανικόν, Γερμανικόν, τύπον J B ως και τὸν τύπον Κλάρετς. Τὰ πρότυπα ταῦτα πρὸς εὐκολίαν παριστῶμεν διὰ τῶν ἀρχικῶν γραμμάτων P., Γ., JB καὶ Κλ., ἀντιστοίχως.

Β) Φυτικά καὶ ὀρυκτὰ ἔλαια.

Ὡς πρότυπον ὀρυκτοῦ ἔλαιου ἐχρησιμοποιεῖται καθωρισμένη διάλυσις ἀκαθάρτου πετρελαίου τύπου Μαζουί μετὰ βενζίνης εἰς τρόπον ὥστε νὰ παρασκευασθῇ πρότυπον ὁμοιον πρὸς τὸ ἀκάθαρτον πετρέλαιον τύπου Καλλιφρονίας (Kettleman) οὐδετέρου καὶ εἰδ. βάρους 40. 3° Βέ

Ἀπὸ ἀπόψεως φυτικῶν ἐλαίων ἐχρησιμοποιεῖσamen τύπους σπορελαίου, ἀγουρελαίου καὶ ἐλαιολάδου κακῆς ποιότητος, ἀκαταλλήλων πρὸς βρώσιν.

Ἀμφότερα τὰ πρότυπα ἐπρομηθεύθημεν καὶ διετηρήσαμεν εἰς ποσότητας ἱκανὰς διὰ τὴν πλήρη μελέτην τῆς ἐρεύνης μας καὶ συνεπῶς τὴν ὁμοιομορφίαν τῶν ἀποτελεσμάτων ἀπὸ ἀπόψεως προτύπων.

Α) Ἐνεργοποιηθέντες πηλοὶ τῆς Μήλου.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς περιγραφείσης μεθόδου (12) προέβημεν εἰς τὴν ἐνεργοποίησιν 4 εἰδῶν πηλῶν τῆς περιοχῆς Μήλου, ἧτοι Τρογαλά, Κάβου, Μιγιόκολλο καὶ Ζούλια ἢ Βόθωνα τοὺς ὁποίους πρὸς εὐκολίαν παριστῶμεν ἐπίσης διὰ τῶν ἀρχικῶν γραμμάτων τῶν ὡς T, Kβ, M καὶ Z ἀντιστοίχως.

Ἡ πειραματικὴ πορεία τῆς ἐξετάσεως τῆς ἱκανότητος ἀποχρωματισμοῦ τῶν ὡς ἄνω προτύπων ἐλαίων ἐγένετο ἐπὶ ἐνὸς ἐκάστου τῶν ἀναφερθέντων προτύπων ὡς ἐπίσης καὶ δι' ἐνὸς ἐκάστου ἐκ τῶν ἀναφερθέντων 4 προτύπων πηλῶν καὶ τῶν 4 παρασκευασθέντων ἐνταῦθα πηλῶν, καὶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας.

Αἱ μέθοδοι προσδιορισμοῦ τῆς ἀποχρωστικῆς ἱκανότητος αἱ ἐφαρμοσθεῖσαι ἐνταῦθα εἶναι δύο εἰδῶν.

- α) ἡ μέθοδος διηθήσεως καὶ
- β) ἡ μέθοδος τῆς ἐπαφῆς.

Ι. Μέθοδος διηθήσεως.

Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἐχρησιμοποίησαμεν 8 σωλήνας ὑαλίνους μήκους 1,5 μέτρων καὶ διαμέτρων 20 m.m. Τὸ ἐν ἅκρον τῶν σωλήνων διὰ συντήξεως μετεβλήθη εἰς τὴν μορφήν διηθητικοῦ χωνίου, ἐνῶ διὰ τοῦ ἐτέρου ἅκρου εἰσέχθη τεμάχιον ὑαλοβάμβακος μήκους 3—4 ἐκ. πιεσθένος ὁμοιομόρφως εἰς τρόπον ὥστε νὰ ἀποτελέσῃ εἶδος διηθητικῆς πλάκας. Ἐντὸς ἐνὸς ἐκάστου τῶν σωλήνων εἰσέχθησαν 25 γρ. ἐξ ἐκάστου πηλοῦ τῶν 8 διαφόρων τύπων καὶ ἐσημειώσαμεν ἐπὶ πινακίδος τὸ ἀρχικὸν γράμμα τοῦ πηλοῦ πρὸς ἀποφυγὴν συγχύσεως. Διὰ κατακόρυφου καὶ ταύτοχρόνου ὑπὸ μορφήν δέσμης ὠθήσεως τῶν σωλήνων, ἐπετύχομεν τὴν ὅπως δὴποτε ἴσην κατανομήν τῶν πηλῶν κατ'

ὄγκον ἐντὸς τῶν σωλήνων λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν ὅτι τόσον τὸ εἶδ. βάρους ὅσον καὶ ἡ ἐν γένει ὑφὴ αὐτῶν παρουσιάζει διαφορὰς.

Μετὰ τὴν κατακόρυφον τοποθέτησιν ἐν σειρᾷ τῶν σωλήνων εἰσέχθησαν ἀνά 200 c. c. τοῦ προτύπου πετρελαίου καὶ ἐτοποθετήθησαν ὡς ὑποδοχεῖς σωλήνες δοκιμαστικοὶ τῆς αὐτῆς ποιότητος ἀπὸ ἀπόψεως καθαρότητος ὑάλου ὡς ἐπίσης καὶ μεγέθους καὶ χωρητικότητος (Pyrex).

Μετὰ τὴν παρέλευσιν χρόνου, ἤρχισεν ἡ διήθησις καὶ διὰ ἐπισταμένης παρακολουθήσεως συνελέχθησαν τὰ διάφορα κλάσματα ὁμοίως καθαρότητος, ἡ ποιότης τῶν ὁπίων ἦτο ἀσφαλῶς διάφορος διὰ τὸ κλάσμα τῆς αὐτῆς σειρᾶς καὶ δι' ἓνα ἕκαστον τῶν δειγμάτων.

Ἡ τιαύτη διήθησις διήρκησε μέχρις ὅτου ἐλήφθησαν 5 σαφῆ ἀπ' ἀλλήλων κλάσματα δι' ἓνα ἕκαστον πηλὸν καὶ μέχρις ὅτου ἡ ποιότης τοῦ διηθημένου ἐλαίου ἦτο ἀναλοῖωτος, δηλ. ἀκριβῶς ὁμοία πρὸς τὴν τοῦ προτύπου ἐλαίου, ἀπὸ ἀπόψεως χρωστικῆς.

Οὕτω ἐλήφθησαν 5 κλάσματα καθοριζόμενα ὡς ἐξῆς ἀπὸ ἀπόψεως χρωματομετρικῆς 1) Ἄχρουν ὡς ὕδωρ, 2) Ἐλαφρῶς κίτρινον, 3) Κίτρινον 4) Πορτοκαλλιόχρουν καὶ 5) Ἐρυθρόν. Τὰ κλάσματα ταῦτα παριστῶμεν πρὸς εὐκολίαν διὰ τῶν ἀρχικῶν γραμμάτων Ἀγγλικῆς ὀνοματολογίας ὡς W (white), Ly (light yellow), Y (yellow), O (orange), καὶ Rd (red).

Συμπεράσματα

1) Πιστοποιεῖται ὅτι ἀμφότεροι οἱ πηλοὶ ἀπέδωσαν 5 διάφορα κλάσματα ἀπὸ ἀπόψεως τύπου χρώματος δηλ. τὰ W, Ly, Y, O, Rd.

2) Ὅτι ποσοτικῶς οὐδὲν κλάσμα τῆς αὐτῆς ἀποχρώσεως ἦτο ἀπὸ ἀπόψεως ὄγκου ἴσον πρὸς ἕτερον.

3) Ὅτι τὸ σύνολον τῶν κυβικῶν ἑκατοστῶν τοῦ W τῶν προελθόντων ἐκ τῶν πηλῶν τῆς Μήλου εἶναι ἀνώτερον κατ' ὄγκον τοῦ συνόλου τῶν ἄλλων 4 προτύπων δηλ. 197 : 139.

4) Ὅτι τὸ σύνολον τοῦ ὄγκου τοῦ κλάσματος Ly ἀντιστοίχως ἦτο 620 : 480.

5) Ὅτι τὸ σύνολον τοῦ ὄγκου τοῦ κλάσματος Y ἀντιστοίχως ἦτο 1.600 : 1.480 καὶ

6) Ὅτι τὸ σύνολον τοῦ ὄγκου τοῦ κλάσματος O ἦτο 2.000 : 2349 ἀντιστοίχως.

Ἐκ τούτου καταφαίνεται ὅτι μόνον τὸ συνολικὸν κλάσμα O (Orange) ὑπῆρξεν κατ' ὄγκον ἀνώτερον τοῦ ἀντιστοίχου συνολικοῦ κλάσματος τοῦ προερχομένου ἐκ τῶν πηλῶν τῆς Μήλου καὶ ὅτι ἐν τῷ συνόλῳ ὁ ὄγκος τῶν 5 κλάσμάτων ὡς συνόλου δι' ἀμφοτέρας τὰς σειρὰς ἦτο 4417 : 4448 ἀντιστοίχως τῶν πηλῶν τῆς Μήλου πρὸς τοὺς προτύπους πηλοὺς δηλ. διαφορὰ ἐκ 31 c. c. ἐπὶ συνόλου 4417 c. c. διηθήματος.

Ἐκ τῶν ἀριθμῶν αὐτῶν καταφαίνεται ὅτι οἱ πηλοὶ τῆς Μήλου καὶ δὴ, τῶν ὑπὸ ἐρευναν περιφερειῶν T, Kβ, M καὶ Z, συγκρινόμενοι πρὸς

τούς τέσσερας προτύπους πηλούς Ρ, Γ, JB και Κλ από απόψεως αποχρωστικής, είναι ανώτεροι διά τὰ μονομερή τῶν κλασμάτων συμπεράσματα, ἀπὸ δὲ τῆς ἀπόψεως τοῦ συνολικοῦ ὄγκου τῶν κλασμάτων εἶναι τῆς αὐτῆς ἀποχρωστικῆς ἀξίας, μὲ ἀναξίαν λόγου διαφορᾶν.

Τέλος διὰ ἀναμίξεως ὅλων τῶν κλασμάτων τῶν πηλῶν τῆς Μήλου ὡς καὶ τῶν προτύπων πηλῶν κεχωρισμένως, ἀπεδείχθη ὅτι ὁ συνολικὸς τόνος τοῦ χρώματος τῶν πρώτων εἶναι σημαντικῶς διαφανέστερος τοῦ τόνου τῶν πρωτύπων. Ἐξ αὐτοῦ συνάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι οἱ πηλοὶ τῆς Μήλου παρουσιάζουν σημαντικῶς

ἀνώτεραν ἀποχρωστικὴν ἀξίαν ἢ δύναμις τῆς ἐνεργείας τῶν ὁποίων, ὡς εἴπομεν, θὰ ἀποτελέσῃ ἰδιαιτέρον πεδίων ἐρεύνης συντόμως καὶ ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν καταλυτικὴν ἀξίαν τῶν προτύπων πηλῶν.

Πρὸς καλύτεραν κατανόησιν τῶν πειραμάτων αὐτῶν ὅσον καὶ διὰ τὴν κατ' ἀναλογίαν συγκριτικὴν τῶν ἀποτελεσμάτων, παραθέτομεν τὸν πίνακα (I) τῆς ἀποδόσεως εἰς κυβ. ἑκατοστά ἐνὸς ἐκάστου τῶν 8 πηλῶν ὡς ἐπίσης καὶ τὴν ἀναλογίαν τῶν κλασμάτων τῶν προτύπων πρὸς τὰ τῆς Μήλου.

Πρὸς εὐκόλιαν παριστῶμεν τὰ κυβ. ἑκατο-

ΠΙΝΑΞ Ι

ΣΧΕΣΙΣ ΔΙΗΘΗΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΗΛΩΝ ΜΗΛΟΥ ΔΙΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΤΗΣ ΔΙΗΘΗΣΕΩΣ

| | Πρότυπα | Τρογαλᾶς (T) | Κάβος (Κβ) | Μιγιοκόλλο (M) | Ζούλιας (Z) |
|---------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Χρῶσις | Ρουμανικὸς (Ρ) | Ρ : Τ | Ρ : Κβ | Ρ : Μ | Ρ : Ζ |
| W | 45 c.c. = 1 | 60 c.c. = 1:1.33 | 50 c.c. = 1:1.11 | 44 c.c. = 1:0.95 | 43 c.c. = 1:0.98 |
| Ly | 160 c.c. = 1 | 200 c.c. = 1:1.25 | 165 c.c. = 1:1.03 | 138 c.c. = 1:0.86 | 117 c.c. = 1:0.73 |
| Y | 482 c.c. = 1 | 525 c.c. = 1:1.08 | 412 c.c. = 1:0.85 | 352 c.c. = 1:0.73 | 311 c.c. = 1:0.64 |
| O | 680 c.c. = 1 | 600 c.c. = 1:0.88 | 515 c.c. = 1:0.76 | 495 c.c. = 1:0.72 | 390 c.c. = 1:0.57 |
| | Γερμανικὸς (Γ) | Γ : Τ | Γ : Κβ | Γ : Μ | Ρ : Ζ |
| W | 39 c.c. = 1 | 60 c.c. = 1:1.53 | 50 c.c. = 1:1.29 | 44 c.c. = 1:1.13 | 43 c.c. = 1:1.43 |
| Ly | 140 c.c. = 1 | 200 c.c. = 1:1.43 | 165 c.c. = 1:1.17 | 138 c.c. = 1:0.98 | 117 c.c. = 1:0.83 |
| Y | 394 c.c. = 1 | 525 c.c. = 1:1.33 | 412 c.c. = 1:1.04 | 352 c.c. = 1:0.89 | 311 c.c. = 1:0.79 |
| O | 610 c.c. = 1 | 600 c.c. = 1:0.98 | 515 c.c. = 1:0.85 | 495 c.c. = 1:0.81 | 390 c.c. = 1:0.64 |
| | Τῦπος (JB) | JB : Τ | JB : Κβ | JB : Μ | JB : Ζ |
| W | 30 c.c. = 1 | 60 c.c. = 1:2 | 50 c.c. = 1:1.66 | 44 c.c. = 1:1.43 | 43 c.c. = 1:1.43 |
| Ly | 100 c.c. = 1 | 200 c.c. = 1:2 | 165 c.c. = 1:1.65 | 138 c.c. = 1:1.38 | 117 c.c. = 1:1.17 |
| Y | 328 c.c. = 1 | 525 c.c. = 1:1.6 | 412 c.c. = 1:1.25 | 352 c.c. = 1:1.07 | 311 c.c. = 1:0.94 |
| O | 585 c.c. = 1 | 600 c.c. = 1:1.02 | 515 c.c. = 1:0.87 | 495 c.c. = 1:0.84 | 390 c.c. = 1:0.66 |
| | Κλᾶρετς (Κλ) | Κλ : Τ | Κλ : Κβ | Κλ : Μ | Κλ : Ζ |
| W | 25 c.c. = 1 | 60 c.c. = 1:2.4 | 50 c.c. = 1:2 | 44 c.c. = 1:1.76 | 43 c.c. = 1:1.72 |
| Ly | 80 c.c. = 1 | 200 c.c. = 1:2.5 | 165 c.c. = 1:2.06 | 138 c.c. = 1:1.72 | 117 c.c. = 1:1.46 |
| Y | 276 c.c. = 1 | 525 c.c. = 1:1.9 | 412 c.c. = 1:1.48 | 352 c.c. = 1:1.27 | 311 c.c. = 1:1.12 |
| O | 474 c.c. = 1 | 600 c.c. = 1:1.26 | 515 c.c. = 1:1.08 | 495 c.c. = 1:1.04 | 390 c.c. = 1:0.82 |

στά τῶν 4 μόνον κλασμάτων ἐξ ἐνὸς ἐκάστου τῶν προτύπων ἴσον πρὸς μονάδα διὰ τὴν κατ' ἀναλογίαν σύγκρισιν αὐτῶν πρὸς τοὺς τῆς περιφερείας Μήλου.

Προσδιορισμὸς τοῦ (pH) ⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾ τῶν ἐνεργοποιηθέντων πηλῶν ὡς καὶ τῶν προτύπων.

Πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ (pH), 6,52 γραμμάρια πηλοῦ ἀναταράσσονται μετὰ 100cc ἀπεσταγμένου ὕδατος (pH=7.00) καὶ ἐπὶ τοῦ μίγματος προσδιορίζεται ἡ τιμὴ τοῦ pH ἀνὰ 30' μέχρι σταθερᾶς ἀναγνώσεως. Οὕτω εὐρέθησαν οἱ ἀκόλουθοι ἀριθμοὶ Ρ=3.92, Γ=3.88, JB=4.15, Κλ=3.28, T=3.70, Κβ=3.45, Μ=3.38 καὶ Ζ=3.18.

Ἐκ τῶν τιμῶν αὐτῶν πιστοποιεῖται ἡ κατάστασις τῆς ὀξύτητος τῶν διαφόρων πηλῶν ἐξ

ῆς καταφαίνεται μικρὰ μόνον διαφορὰ. Ἐκ τούτου συνάγεται ὅτι ἡ παρατηρηθεῖσα διαφορὰ τῆς ἀποχρωστικῆς ἰκανότητος κατὰ κλάσματα εἶναι ἴσως ἀποτέλεσμα τῆς μικρᾶς διαφορᾶς τῆς ὀξύτητος, ὡς ἐπίσης καὶ τὸ γεγονός ὅτι τὸ συνολικὸν κατ' ὄγκον διήθημα τὸ ὅποιον εὐρέθη ἴσον πρὸς 4417 : 4448 ἔχει σχέσιν τινὰ πρὸς τὸν μέσον ὄρον τῆς τιμῆς τοῦ pH τῶν καθ' ὁμάδας λαμβανομένων πηλῶν καὶ ὁ ὅποιος εἶναι 3.42 : 3.80 ἀντιστοίχως ⁽²¹⁾.

II. Μέθοδος ἐπαφῆς

Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην 25 γραμμάρια πηλοῦ ἐξ ἐνὸς ἐκάστου δείγματος, ξηραθέντων ἐπὶ 5 ἡμέρας καὶ εἰς 110°C ἀναμιγνύονται κεχωρισμένως ἐπὶ 2 ὥρας μετὰ 150c.c. προτύπου ἀκαθάρτου πετρελαίου ἐντὸς ἐρμητικῶς πωμα-

τισμένων φιαλών και άναταράσσονται μηχανικώς δια συγχρόνου άναταράξεως.

Μετά τὸ πέρας τῆς άναταράξεως άπαντα τὰ δείγματα διηθούονται δια μέσου ἡθμοῦ καί ἐν κενῷ.

Τὰ οὕτω λαμβανόμενα διηθήματα λαμβάνουν τὴν ἐξῆς σειρὰν 1) ἀπὸ ἀπόψεως τόνου χρώματος, καί 2) ἀπὸ ἀπόψεως ἀποδόσεως διηθήματος καί συνεπῶς προσροφητικῆς ἰκανότητος τῶν πηλῶν, παρὰ τὸ γεγονός τῆς δια κενοῦ διηθήσεως.

| | |
|---------|--------------------|
| Διήθημα | T = W = 146 c. cm. |
| » | Kβ » W = 140 » » |
| » | P » Ly = 144 » » |
| » | M » Ly = 143 » » |
| » | Z » Ly = 142 » » |
| » | Γ » Y = 138 » » |
| » | Kλ » Y = 141 » » |
| » | ζβ » Y = 142 » » |

Μετά τὴν ανάμειξιν τῶν διηθημάτων τῶν προτύπων καί τῶν διηθημάτων τῶν 4 δειγμάτων Μήλου κεχωρισμένως εὐρωμεν :

1) "Οτι ὁ τόνος τοῦ χρώματος τῶν πηλῶν τῆς Μήλου εἶναι κατὰ πολὺ ἀσθενέστερος, ὡς διεπιστώθη καί δια τῆς μεθόδου διηθήσεως, τοῦ τόνου τῶν προτύπων καί

2) "Οτι ὁ συνολικὸς ὄγκος τῶν 4 διηθημάτων ἀντιστοίχως εἶναι 571 c. c. : 565 c. c. δηλ. 6 c. c. ἐπὶ πλέον δια τοὺς ἐγχωρίους πηλοὺς, κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὴν μέθοδον διηθήσεως καθ' ἣν οἱ 4 πρότυποι πηλοὶ ἀπέδωσαν ἐν τῷ συνόλω 31 c. c. ἐπὶ πλέον.

Γενικὸν συμπέρασμα

Ἀποδεικνύεται γενικῶς ὅτι δι' ἀμφοτέρων τῶν μεθόδων διηθήσεως καί ἐπαφῆς, οἱ πηλοὶ τῶν τεσσάρων περιφερειῶν τῆς Μήλου, δύνανται νὰ ἐνεργοποιηθῶσιν δι' ὀξέων καί ἐπωφελῶς νὰ χρησιμοποιηθῶσιν ὡς καταλύται, δια τὸν ἀποχρωματισμὸν τῶν πετρελαίων μεγάλης πυκνότητος καί μεγάλης χρωστικῆς περιεκτικότητος.

Ἐξάγεται δὲ τὸ μεγάλης σημασίας συμπέρασμα, ὅτι ἡ ἀποχρωστικὴ δύναμις αὐτῶν εἶναι γενικῶς ἀνωτέρα τῆς τῶν ἄλλοδαπῶν προτύπων.

Ἀμφότεραι αἱ περιγραφεῖσαι μέθοδοι εἶναι ἀπλᾶ καί ἐργαστηριακῶς ἐφαρμόσιμοι, μακρὰν βεβαίως τῆς λεπτομεροῦς καί πολυπλόκου περιγραφῆς τῶν ὡς ἀναφέρονται εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ⁽²²⁾ ⁽²³⁾ ⁽²⁴⁾.

Φυτικά ἔλαια

Ὡς τοιαῦτα ἔλαια ἐλήφθησαν ἔλαια ἀφ' ἐνὸς μὲν μεγάλης ὀξύτητος καί κυρίως τοιαῦτα πυρηνέλαια χρησιμοποιούμενα εἰς τὴν βιομηχανίαν τοῦ σάπωνος (πρασίνου) ὡς ἐπίσης καί σπορέλαια γενικῶς λίαν σκοτεινοῦ χρώματος μὴ δυνάμενα ὡς ἐκ τοῦ χρωματισμοῦ καί μό-

Π Ι Ν Α Ξ Ι Ι.

Δεικνύων τὴν ἀπορροφητικὴν εἰς ἔλαιον ἰκονότητα τῶν πηλῶν δια μίξεως 100 γρ. ἔλαιου μετὰ 100 γρ. πηλοῦ

| Πηλὸς | Βάρος στερεοῦ ὑπολείμματος πηλὸς—ἔλαιον | % Ἀπορροφηθὲν ἔλαιον | Προφανῆς ἀπορρόφησης % |
|-------|---|----------------------|------------------------|
| T | 11.77 | 17.7 | 8.2 |
| Kβ | 12.76 | 27.6 | 12.9 |
| P | 12.18 | 21.8 | 10.2 |
| Z | 13.11 | 31.1 | 14.6 |
| M | 11.71 | 17.1 | 8.0 |
| JB | 12.63 | 26.3 | 12.2 |
| Γ | 13.61 | 36.1 | 16.9 |
| Kλ | 12.88 | 28.8 | 13.5 |

νον νὰ θεωρηθῶσι ὡς βρώσιμα, διότι δια τὰ καλῆς ποιότητος ἔλαια οὐδεμία ἀμφιβολία γεννᾶται περὶ τῆς θαυμασίας ἐπενεργείας τῶν ἐνεργοποιηθέντων πηλῶν ἐπ' αὐτῶν.

Δια τὸν ἀποχρωματισμὸν τῶν ἔλαιων ποσὰ 300 γραμμαρίων ἐτοποθετήθησαν εἰς κατάλληλα δοχεῖα μίξεως καί ἐθερμάνθησαν εἰς 120° C. Ἐντὸς τοῦ ἔλαιου προσετέθησαν 4% ἐξ ἐκάστου εἴδους πηλοῦ καί τὰ ἐρμητικῶς κεκλεισμένα δοχεῖα ἐτέθησαν πρὸς ἀνατάραξιν ἐπὶ 30' καί τέλος διηθήθησαν ἐντὸς δοκιμαστικῶν σωλήνων.

Χρωματομετρικὴ παραβολὴ ἀπέδειξεν ὅτι οἱ τρεῖς πηλοὶ τῆς Μήλου T, M καί Kβ ἔδωσαν τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα καί ὅτι ὁ ἀπὸ ἀπόψεως χρώματος τύπος τῶν διηθημάτων αὐτῶν ὀλίγον ἀπέχει τοῦ τόνου Ly (Lyght Yellow = ἐλαφρῶς κίτρινον). Τούναντιον τὰ ἐκ τῶν P, Kλ διηθήματα λαμβάνουν τὴν μετ' αὐτῶν θέσιν ὡς Y (Yellow = κίτρινον) καί ἐν συνεχείᾳ τὰ διηθήματα Z, JB καί τέλος Γ, λαμβάνουν τὴν τρίτην θέσιν ὡς Yd (Yellow dark = κίτρινον βαθύ).

Πειράματα τῆς αὐτῆς ἀκριβῶς κατευθύνσεως καί μὲ ἐπακόλουθον διήθησιν δια συγχρόνου θερμάνσεως καί κενοῦ ⁽²⁵⁾ πρὸς προσδιορισμὸν τῆς προσροφητικῆς ἰκανότητος αὐτῶν καί συνεπῶς τῆς μελέτης ἀπὸ οἰκονομικῆς ἀπόψεως ἡ ἀποδόσεως, ἀπέδειξαν ὅτι τὴν μικροτέραν προσροφητικὴν ἰκανότητα ἔχει ὁ T καί ἐν συνεχείᾳ ὁ Kβ, P, Z, M, JB, Γ καί τέλος ὁ Kλ.

Ἐκ τοῦ πίνακος II καταφαίνεται ἡ μεγάλη ἀξία τῶν πηλῶν τῆς Μήλου καί ἀπὸ ἀπόψεως προσροφητικῆς ἰκανότητος, ἐκ τοῦ ὁποῦ φαίνεται ὅτι ὁ πηλὸς T καί M δίδουν τὴν καλύτεραν ἀπόδοσιν, ἐνῶ ἀφ' ἐτέρου οἱ Kλ καί Γ δίδουν σχεδὸν τὴν μικροτέραν τοιαύτην.

Τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ πιστοποιοῦν ἐπίσης τὸ γεγονός ὅτι ἡ ὑφὴ τῶν πηλῶν τῆς Μήλου ἀπὸ ἀπόψεως τόσο ἀποδόσεως ὅσον καί ἀποχρωματισμοῦ εἶναι ἀνωτέρα τῆς τῶν ἄλλοδαπῶν προτύπων πηλῶν.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ τόνου τῆς ἀποχρῶ-

σεως τών διαφόρων διηθημάτων προκειμένου περί μεγάλων διαφορών δύναται να καθορισθῆ διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ καὶ συγκριτικῶς διὰ σταγόνων ἐπὶ λευκῆς πλακὸς πορσελάνης. Προκειμένου ὁμως περί διηθημάτων μικρῶν διαφορῶν μὴ δυναμένων να καθορισθῶσιν ἐπακριβῶς διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ, χρησιμοποιοῦμεν διάφορα χρωματόμετρα ⁽²⁶⁾ κατὰ τὰς ὑποδείξεις τῆς A. O. C. S. (American Oil Chemists' Society) ἢ τὰς ὑποδείξεις τῆς A. S.T.M. (American Standard Testing Materials).

Πιστοποιεῖται τέλος τὸ γεγονός ὅτι ἡ διὰ κενοῦ διήθησις δὲν πρέπει να ὑπερβαίνῃ τὰ ὄρια θερμοκρασίας 70°—75° C., διότι μία ἀνωτέρα θερμοκρασία προκαλεῖ ρήγματα εἰς τὸ ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ στερεὸν ὑπόλειμμα με σημαντικῶς ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα λόγω κυρίως τῆς ἐλαττώσεως τοῦ κενοῦ. Συνιστᾶται μάλιστα ἡ ἐφαρμογὴ ἐπιφανειακῆς πιέσεως ἐπὶ τῶν διηθητηρίων μετὰ τὴν συνολικὴν τοῦ προϊόντος διήθησιν καὶ πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς ἐλαττώσεως τῆς προσροφητικῆς ἰκανότητος τοῦ στερεοῦ ὑπολείμματος.

Γενικά συμπεράσματα

1) Ἀποδεικνύεται πειραματικῶς ὅτι οἱ πηλοὶ τῆς Μήλου 1) Τρογαλά, 2) Κάβρου, 3) Ζούλια, 4) Μιγιόκollo διὰ ἐνεργοποιήσεως αὐτῶν καθίστανται ἱκανοὶ ἀποχρωστικοὶ πηλοὶ διαφόρων ὀρυκτῶν καὶ φυτικῶν ἐλαίων.

2) Ὅτι ἡ τοιαύτη ἰκανότης εἶναι ἀνωτέρα τῆς τῶν προτύπων πηλῶν 1) Ρουμανικοῦ, 2) Γερμανικοῦ 3) JB, 4) Κλάρετς τῶσιν διὰ τὰ ὀρυκτὰ ὅσον καὶ διὰ τὰ φυτικὰ ἔλαια.

3) Ὅτι ἀμφότεραι αἱ μέθοδοι ἐπαφῆς καὶ διηθήσεως εἶναι ἰσὺς ἰκανοποιητικαί.

4) Πιστοποιεῖται τὸ γεγονός ὅτι κατ' ἀνώτερον ὄριον 4—5 γραμμάρια πηλοῦ, ἀναλόγως τῆς ὕψους τοῦ χρησιμοποιουμένου πηλοῦ, εἶναι ἱκανὰ διὰ τὸν ἀποχρωματισμὸν 100 γραμμάρων ἐλαίου ἢ πετρελαίου.

5) Πιστοποιεῖται ὅτι ἡ προσροφητικὴ ἰκανότης τῶν πηλῶν τῆς Μήλου δηλ. ἡ ἀπώλεια ἐκ τῆς κατεργασίας τῶν πετρελαίων κυμαίνεται κατὰ μέσον ὄρον εἰς τὸ ὄριον τῶν 10,9% καὶ 13,2% διὰ τοὺς προτύπους λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ διήθησις ἐγένετο ἄνευ κενοῦ.

Διὰ τὴν κατεργασίαν τῶν ἐλαίων ἐν θερμῷ καὶ ὑπὸ πίεσιν, ἡ ἀπόδοσις ὑπῆρξεν πολὺ μεγαλυτέρα διὰ τοὺς πηλοὺς τῆς Μήλου.

GENERAL RESULTS

1. It was experimentally proved that the Milos Island Clays a) Tragalas, b) Kavos, c) Soulias and d) Mijiokollo can be active bleaching clays of different vegetable and mineral oils, by acid activation.

2. That their activity was higher than that of standard from abroad clays, as : a) Roumanian, b)

German, c) JB type and d) Klarets for both vegetable and mineral oils.

3. That both used methods, i e : Percolation and contact methods were very satisfactory and absolutely same.

4. It was also testified that 4—5 grams, depending on the nature of used clay, were good enough for the decoloration of 100 grams of oils.

5. It was finely testified that the absorbitive capacity of Milos clays i. e. the loss of oil during the decoloration process, was waved between the limits of 10.9% and 13.2% from the Standard used clays, although the percolation was done without vacuum. During the process of percolation of oils with the application of heat and pressure, the yield was much higher for the Milos Island Clays.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

- 1 **Ἀντωνοπούλου Σπυρ.** Αἱ Ἀργιλλοῦχοι περιοχαὶ τῆς νήσου Μήλου καὶ ἡ ἀξιοποίησις αὐτῶν ἀπὸ ἀπόψεως βεντονιτικῆς. Χημικά Χρονικά **18**, σ. 77, 1954.
2. U.S.A.P.O. (United States of American Patent office) ἀριθ. 2, 470, 872 11, 14, 1946.
3. **Grenall, A.** Ind. Eng. Chem., **40**, 2148 (1948); **41**, 1485, (1949).
4. **Nutting, P. G.** : Absorbent clays, their distribution, properties, production and uses. Economic Geology, 1941—42. U. S. Geology Survey Bull. 928 (c), 1943, pp. 127—221, pl. 13.
5. **Th. G. Richert** : Journal of Industrial and Engineering Chemistry, June 1917, p. 599.
6. **Freundlich, Herbert.** : Colloid and Capillary Chemistry. Translation from the third German Edition. E. P. Dullon, 1922, pp. 102—167.
7. **B., H., Candle, R., C., Slobod. E., R., Broconscembre** : Developments in the Laboratory determination of relative permeability. Journal of Petroleum Technology, May, 1951, p. 152.
8. **Ross, C., S. and Kerr., P., F.** : The Kaolin minerals. In Shorter contributions to General Geology, 1930 : U. S. Geol. Survey, Prof. Paper 165 (e), 1931, pp. 151—180.
9. **Ἀντωνόπουλος Ἀντ. Σπυρίδων** : Χημικά Χρονικά, Τόμος **18**, σ. 77, 1953.
10. **Charles L. Thomas, John. Hickey and Glen Stecker** : Chemistry of Clay Cracking Catalysts : Industrial and Engineering Chemistry, May 1950, pp. 866—871.
11. **Hofmann, U., Endell, K., and Wilm. D., Z., Krist, 86.** 340 (1933).
12. Bureau of Mines. A method of evaluating bleaching Clays. R. I., 4295, June 1948, p. 2366.
13. U.S.A.P.O. 2,470,872, May 24, 1949. U.S.A.P.O. 2,456,052, April 5, 1949.
14. U.S.A.P.O. 2,449,891 September 21, 1948.
15. [CAT—A. method], by J. Alexander and H. G. Shimp. National Petroleum News, Technical Section, August 2, p. 537, 1944.

16. **Bower and Truog.** : Analytical edition of Industrial and Engineering Chemistry. Vol., 12, No 7., p. 411., July 15, 1940.
17. U.S.A.P.O., 2, 470.872. Acid activated Clay preparation.
18. U.S.A.P.O., 2,449.891. Ammoniated acid activated clay preparation. U.S.A.P.O. 2,466.052. Preparation of clay catalyst.
19. American Colloid Co. Buletin 63, 1929.
20. **Hall, F. P.,** : Journal American Ceramic Soc. 6 (9), 991, 1923.
21. **Whitmore F., C.** : Ind. Eng. Chemistry 26, 94, (1934). J. Am. Chem. Soc., 54, 3274 (1932).
22. **Good, William.** : Study of Control test in the Control process of decolorizing edible oils (Unpublished thesis submitted for Master's Degree University of Alabama.
23. **Ross, D., W.** : Identification and Evaluation of Bleaching Clays. Bureau of mines. Depart. of Investigations 42.95, 1948, p.p. 26.
24. Official and Tentative method of the American Oil Chemists Society, 2d edition 1946, Cc 8a—46.
25. Bureau of mines. Methods used in evaluation absorbent clays. I. C. 7475, September 1948.
26. α) Διά φυτικά έλαια (Vegetable oils). Wesson method, with Lovibond glasses and Stevenson Colorimeter. Procter and Co., Oil and Soap, 13, 18—20 (1936).
β) Διά έλαια αντίστασεως ή υπερνικήσεως τριβών. (Lubricating Oils). Saybolt chrometer (A.S.T.M. designation D_{156—38}).
γ) Διά όρυκτά έλαια (Mineral Oils). The Union Colorimeter (A.S.T.M. designation D_{155—38}T).
δ) Διά άπαντα τά έλαια έν γένει. The Hellige Diller Photoelectric — Colorimeter.

ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΚΑΙ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΤΑ ΠΟΛΥΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΑΛΑΤΑ

Υπό ΙΟΡΔ. ΠΕΧΛΙΒΑΝΙΔΗ
Χημικού-Μηχανικού

Η χρησιμοποίησις φωσφορικών και πολυφωσφορικών αλάτων διά την άποσκήρυνσιν του ύδατος, εις ώρισμένας μάλιστα βιομηχανίας (ύφαντουργίαν, βυρσοδεψίαν, σαπωνοποιίαν, χαρτοποιίαν κ.τ.λ.) είναι εις έκ των πλέον άποτελεσματικών τρόπων. Το ύδωρ εύρσκει ώς γνωστόν μεγάλας βιομηχανικάς εφαρμογάς, αλλά ή έκλογή τής ποιότητος τούτου και ή χρησιμοποίησις του άνευ δυσαρέστων συνεπειών, έξαμτάται κυρίως έκ τής ποσότητος των περιεχομένων εις τοίτο άνοργάνων αλάτων. Η περιεκτικότης του ύδατος εις άλλα άνθρακικά, θειικά και χλωριούχα των διαφόρων μεταλλων (Ca, Mg, Fe, Al κ. ά.) καλείται σκληρότης.

Η σκληρότης αύτη του ύδατος, έχει επίσης ως άποτέλεσμα την σοβαράν άπώλειαν σάπωνος, άνερχομένην μέχρι 80%, κατά την χρησιμοποίησιν αυτού εις την ύφαντουργίαν διά την πλύσιν των ίνών και γενικώς εις την πλύσιν ύφασμάτων, καθ' όσον σημαντικών ποσόν αυτού δαπανάται διά την κατακρίμνησιν των περιεχομένων εις τό ύδωρ αλάτων Ca και Mg. Η άντιοικονομική αύτη χρήσις σάπωνος λόγω των τεραστίων άπωλειών, κυρίως δέ εις ύδατα με σκληρότητα άνω των 20 Γερμανικών βαθμών, ώς τά ύπάρχοντα έν Ελλάδα, ώδήγησαν τους καταναλωτάς του σάπωνος έν Εύρώπη και Άμερικη εις την έξεύρεσιν νέων τελειοτέρων άπορρυπαντικών ύλών.

Αί νεώτεραι αύται άπορρυπαντικά ύλαι έξουσι ως βάσιν τά πολυφωσφορικά άλατα. Φέρονται δέ εις τό έμπόριον υπό διαφόρους όνομασίας ως μίγματα των έν λόγω αλάτων μετ' όργανικών συνθετικών άπορρυπαντικών ύλών και έτέρων άνοργάνων προσμίξεων εις μικράς αναλογίας.

Τά πολυφωσφορικά άλατα άνταποκρίνονται εις τόν γενικόν τύπον $(P\eta O_3, \eta + 1) Na\eta + 2$ όπου $\eta = 3, 4, 5, 6, 7, \dots$ Κατ' έλάχιστον τό $\eta = 3$ όποτε έχομεν τό τριπολυφωσφορικόν νάτριον $Na_3P_3O_{10}$ περιέχον θεωρητικώς 57, 89% P_2O_5 . Το πυροφωσφορικόν νάτριον $Na_4P_2O_7$ ($\eta=2$) είναι τό πρώτον εις την κλίμακα των πολυφωσφορικών, διακρίνεται όμως έξ αυτών λόγω διαφορετικών ιδιοτήτων. Έτερα άλατα τής σειράς ταύτης, τά πλέον έν χρήσει είναι τό τέτρα — και έπταπολυφωσφορικόν νάτριον $Na_6P_4O_{18}$, $Na_9P_7O_{22}$.

* *

Τό μόνον έκ των πολυφωσφορικών αλάτων όπερ λαμβάνει κρυσταλλικήν μορφήν είναι τό τριπολυφωσφορικόν νάτριον. Το άλας τοίτο παρασκευάζεται κατά διαφόρους τρόπους :

α) διά βραδείας ψύξεως του τήγματος 28 μερών $NaPO_3$ και 72 μερών $Na_2P_2O_7$.

β) διά διαλύσεως τριμεταφωσφορικού νατρίου εις καυστικήν σόδα,

γ) διά έξατμίσεως διαλύματος περιέχοντος τάς κανονικάς αναλογίας, Na_2O και P_2O_5 και θερμάνσεως του ύπολείμματος εις 550°—600° C

δ) διά συντήξεως των κανονικών αναλογιών Na_2O και P_2O_5 μετá Na_2SO_4 και

ε) ή πλέον συνήθης και βιομηχανική μέθοδος είναι διά θερμάνσεως μίγματος φωσφορικού μονο— και δινατρίου εις 300°—500° και βραδείας ψύξεως ή διά τήξεως του μίγματος και άποτόμου ψύξεως αυτού όποτε σχηματίζεται μετá—και πυροφωσφορικόν νάτριον, άτινα δι' άναθερμάνσεως κάτω του σημείου

τήξεως δίδουν τριπολυφωσφορικών νάτριον NaH_2PO_4
 $+ 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Επίσης διά τών κατωτέρω αντιδράσεων λαμβάνεται τὸ τέτρα- καὶ ἑπταπολυφωσφορικών νάτριον.
 $2\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13} + 3\text{H}_2\text{O}$
 $5\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Na}_9\text{P}_7\text{O}_{22} + 6\text{H}_2\text{O}$

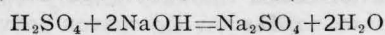
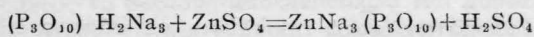
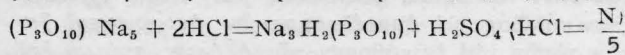
Πάντως ἡ σύνθεσις πολυφωσφορικών ἀλάτων δὲν ἔχει πλήρως διευκρινισθῆ οὕτω διά τὸ τετραπολυφωσφορικών νάτριον οἱ πλείστοι τῶν ἐρευνητῶν (Anders et Wüst, Partridge, R. N. Bell) παραδέχονται ὅτι εἶναι μίγμα: τριπολυφωσφορικοῦ 61%, ἑξαμεταφωσφορικοῦ 22%, τριμεταφωσφορικοῦ 12%, ὄρθο καὶ πυροφωσφορικοῦ 5% νατρίου. Διά δὲ τὸ ἑπταπολυφωσφορικών νάτριον ὅτι εἶναι μίγμα τριπολυφωσφορικοῦ 50% καὶ ἑξαμεταφωσφορικοῦ 50%.

Τὰ προσφερόμενα εἰς τὸ ἐμπόριον προϊόντα εἶναι μίγματα πολυφωσφορικών ἀλάτων καὶ πύρο ἢ μεταφωσφορικών τοιούτων, παρουσιάζοντα ἀναλόγως τῆς χρήσεως καλλιτέρας ιδιότητος τῶν καθαρῶν προϊόντων.

Ὁ ποιοτικὸς προσδιορισμὸς τοῦ τριπολυφωσφορικοῦ νατρίου γίνεται μὲ διάλυμα 5% ἑξαμινοκοβαλιτιχλωρίδον. Τὸ ἀντιδραστήριον τοῦτο δίδει μετὰ τριπολυφωσφορικοῦ νατρίου κίτρινον ἴζημα ἀδιάλυτον εἰς τὸ ὀξικὸν ὀξύ, ἐνῶ τὸ τετραπολυφωσφορικών νάτριον δίδει λευκὸν ἴζημα διαλυτὸν εἰς περίσσειαν ἀντιδραστήριου, οὐδὲν ἴζημα παρουσιάζεται μὲ τὰ ὄρθοφωσφορικά ἀλάτα. Μὲ τὸ πυροφωσφορικών νάτριον δίδει κίτρινον ἴζημα διαλυτὸν εἰς ὀξικὸν ὀξύ.

Μὲ τὸν χλωριούχον ψευδάργυρον μόνον τὸ τριπολυφωσφορικών νάτριον δίδει ἴζημα κρυσταλλικὸν τοῦ ρομβικοῦ συστήματος $(\text{P}_3\text{O}_{10})\text{Zn}_2\text{Na} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

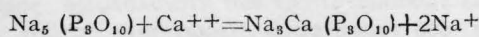
Ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τοῦ τριπολυφωσφορικοῦ νατρίου γίνεται μὲ διάλυμα Zn_5O_4 ὡς ἑξῆς:



Ἀντιδραστήρια: 125 γρ. ZnSO_4 εἰς 1 λίτρον ἀπεσταγμένου ὕδατος (pH=3,8) $\text{NaOH} \frac{\text{N}}{5}$.

Ὁ προσδιορισμὸς οὗτος δὲν γίνεται παρουσία πυροφωσφορικοῦ νατρίου.

Ἡ σπουδαιότερα ιδιότης τῶν πολυφωσφορικών ἀλάτων εἶναι ὅτι σχηματίζουσι σύμπλοκα ἀλάτα μὲ τὰ ἰόντα διαφόρων μετάλλων (Ca, Mg, Fe, Al). Ἡ ἱκανότης αὕτη μετράται μὲ τὴν δεσμευομένην ποσότητα τοῦ μετάλλου ὑπὸ 100 γρ. πολυφωσφορικοῦ νατρίου εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν καὶ pH κατὰ τὴν ἀντίδρασιν.



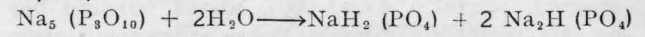
Επίσης τὰ πολυφωσφορικά ἀλάτα ἀναδιαλύουσι ἴζημα ἐξ CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaC_2O_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 κτλ. Ἡ ἰδιότης τοῦ σχηματισμοῦ συμπλόκου ἀλάτος καὶ ἀναδιαλύσεως τῶν ἀνωτέρω ἀλάτων ἐξαρτᾶται ἐπίσης ἀπὸ τὸ μέταλλον καὶ ἀπὸ τὸν τύ-

πον τοῦ πολυφωσφορικοῦ ἀλάτος. Ὁ κατωτέρω πίναξ δεικνύει τὴν ἐπίδρασιν διαφόρων πολυφωσφορικών ἀλάτων ἐπὶ διαφόρων μετάλλων εἰς διάλυμα θερμοκρασίας περιβάλλοντος καὶ pH 10-11.

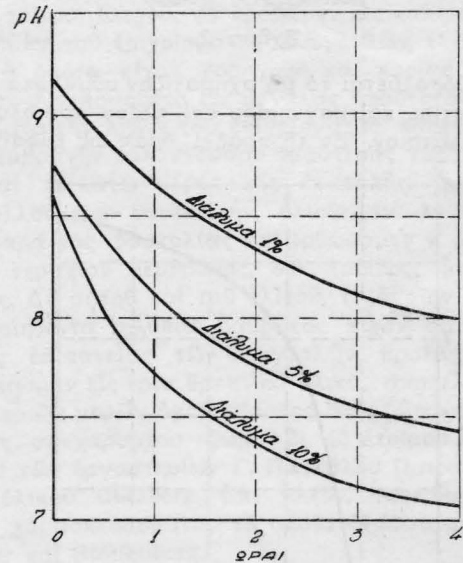
| Πολυφωσφορικά ἀλάτα | Ca/100 | Mg/100 | Fe/100 |
|--|--------|--------|--------|
| $\text{Na}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})$ | 13,4 | 6,4 | 0,184 |
| $\text{Na}_6(\text{P}_4\text{O}_{13})$ | 18,7 | 3,8 | 0,092 |
| $\text{Na}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ | 4,7 | 8,3 | 0,273 |

Πλείστοι ἐκ τῶν ἐρευνητῶν παραδέχονται ὅτι τὰ πολυφωσφορικά ἀλάτα παρουσιάζουσι τὴν ἰδιότητα νὰ διατηροῦν ἐν κολλοειδῇ διαλύσει τὰ ἀνθρακικά ἀλάτα ἅτινα σχηματίζονται κατὰ τὴν θέρμανσιν ἐκ τῶν ὀξίνων ἀνθρακικῶν, ἐν αἰωρήσει δὲ τὰ ἀδιάλυτα κολλοειδῆ ἀλάτα ἅτινα δὲν ἀναδιαλύθησαν λόγῳ ἀνεπαρκείας πολυφωσφορικοῦ ἀλάτος.

Τὰ πολυφωσφορικά ἀλάτα ὑδρολύονται κατὰ τὴν ἐξίσωσιν



Κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν παρατηρεῖται πτώσις τοῦ pH, τοῦτο ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τὰ προϊ-

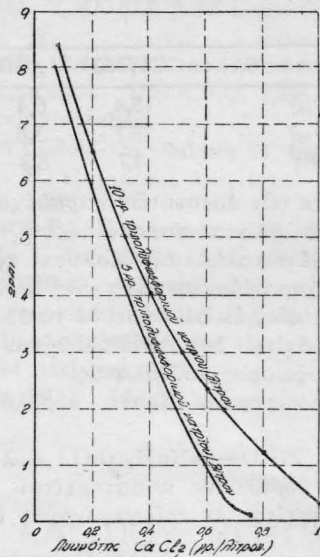


Σχῆμα 1.

όντα τῆς ὑδρολύσεως, φωσφορικών μονάτριον (pH=4,2) καὶ φωσφορικών δινάτριον (pH=8,5) ἔχουσι pH μικρότερον τοῦ ἀρχικοῦ τριπολυφωσφορικοῦ νατρίου (pH=9,15).

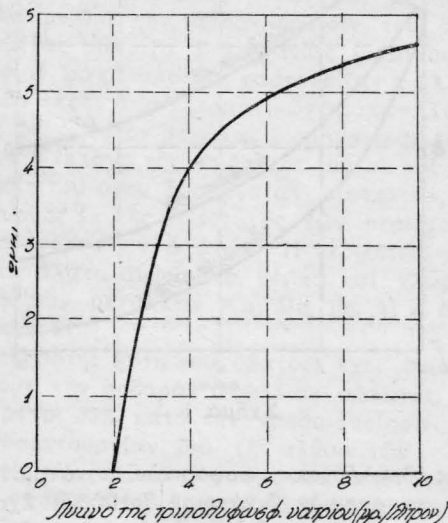
Κατόπι μελετῶν τοῦ R. N. Bell εὐρέθη ὅτι τὸ ἀρχικὸν pH διαλύματος τριπολυφωσφορικοῦ νατρίου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν πυκνότητα αὐτοῦ καὶ εἶναι μικρότερον ὅσον τὸ διάλυμα εἶναι πυκνότερον (καμπύλη No 1). Ὑπὸ τοῦ V. Tabakoff ἐμελετήθη ὁ χρόνος ἐνάρξεως τῆς καταβύθισης τῶν ἀλάτων εἰς ζέον ὕδωρ περιέχον CaCl_2 εἰς διαφόρους περιεκτικότητας (καμπύλη No 2) ἐπίσης ἡ σχέση πυκνότητος πολυφωσφορικοῦ ἀλάτος καὶ χρόνου ἐνάρξεως σχηματισμοῦ ἰζήματος εἰς ὕδωρ μὲ συνήθη σκληρότητα (καμπύλη No 3). Ἐκ τῆς 2ας καμπύλης γίνεται πιστευτὸν

ὅτι ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ ἀρχικῶς προστιθεμένη ποσότης τριπολυφωσφορικοῦ νατρίου τόσο βραδύνει ὁ σχηματισμὸς ἰζήματος, ἢ πραγματικότης ὅμως εἶ



Σχῆμα 2.

ναὶ ὅτι ὑδρολύεται τὸ μὴ σχηματίζον σύμπλοκα ἄλατα ἄσβεστίου καὶ μαγνησίου ἐπὶ πλέον τριπολυφωσφορικὸν νάτριον. Ἐν τῇ πράξει ὅμως ὡς ἐμφαίνεται



Σχῆμα 3.

καὶ ἐκ τῆς καμπύλης Νο 3, πρέπει ἀρχικῶς νὰ προστεθῆ τὸ ἀπαιτούμενον ποσὸν τριπολυφωσφορικοῦ νατρίου διὰ τὴν δέσμευσιν τῶν ἀλάτων Ca καὶ Mg καὶ μικρὰ περίσσεια τούτου, περαιτέρω δὲ τμηματικῶς

μικρὰ ποσότητες ὥστε ν' ἀποφευχθῆ ὁ σχηματισμὸς ἰζήματος. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἡ ὀλικὴ ποσότης τοῦ καταναλισκομένου τριπολυφωσφορικοῦ νατρίου θὰ εἶναι μικροτέρα παρὰ ἐὰν προσετίθετο τοῦτο κατὰ τὴν ἔναρξιν μιᾶς ὀρισμένης ἐργασίας.

Τὰ πολυφωσφορικά ἄλατα κατακτοῦν συνεχῶς μεγαλύτερον πεδῖον καταναλώσεως εἰς τὴν διεθνή ἀγορὰν λόγῳ τῶν πλεονεκτημάτων των ἔναντι τοῦ σάπωνος καὶ ἄλλων παλαιότερων προϊόντων δι' εἰδικὰς χρήσεις. Ἡ κατανάλωσις αὐτῶν εἰς Ἄμερικὴν ἀνήλθε τὸ 1952 εἰς 360.000 τόν. τὸ δὲ 1953 εἰς 486.000 τόν. ἔναντι 1000 τόν. τοῦ ἔτους 1947.

Οἱ μεγαλύτεροι καταναλωταὶ εἶναι τὰ ὑφαντουργικὰ ἐργοστάσια τὰ πλυντήρια τὰ σαπυνοποιεῖα καὶ γενικῶς τὰ ἐργοστάσια κοσμητικῶν εἰδῶν ὀδοντόπαστα, κρέμα ξυρίσματος κτλ). Ἐπιτυχῶς χρησιμοποιοῦνται τὰ πολυφωσφορικά ἄλατα διὰ τὴν σχεδὸν τελείαν ἀποσκλήρυνσιν τοῦ ὕδατος τῶν λεβήτων ὑψηλῆς πιέσεως καὶ μεγάλης ἀποδόσεως κυρίως δὲ ὡς ἀπορρυπαντικὴ ὕλη ἐν συνδυασμῷ μὲ συνθετικὰς ὀργανικὰς τοιαύτας. Τὰ προϊόντα ταῦτα φέρονται εἰς τὸ ἐμπόριον ὑπὸ διάφορους ὀνομασίας ὡς Tide, Rinso, Lux, Iv. Snow Vel κτλ. ἀναλόγως τῆς συνθέσεώς των.

Τὰ ἐν λόγω προϊόντα χρησιμοποιοῦνται ὡς οἰκιακὰ ἀπορρυπαντικὰ μέσα ἢ εἰς μεγάλας ἐγκαταστάσεις πλυντηρίων μὲ ἐκτάκτως ἐξαιρετικὰ ἀποτελέσματα λόγῳ τῆς δημιουργουμένης σοβαρᾶς οικονομίας σαπῶνος 60—80 % ἐκ τῆς ἰδιότητός των νὰ συγκρατῶσι ἐν διαλύσει τὰ ἄλατα τοῦ Ca καὶ Mg. Οὕτω κατὰ τὴν πλῆσιν ἀποφεύγεται ὁ σχηματισμὸς ἀδιαλύτων σαπῶνων ἄσβεστίου καὶ μαγνησίου ἐντὸς τοῦ ὕδατος ὑπὸ μορφήν νιφάδων, αἵτινες ἐπικαθήμεναι ἐπὶ τῶν ἱνῶν τοῦ ἐρίου, βάμβακος καὶ λινοῦ σχηματίζουν κηλίδας μὲ ἀποτελεσματικὴν ἀνομοιογενῆ βαφήν αὐτῶν. Ἡ ἐπικάθισις τῶν ἀλάτων τούτων ἐπὶ τῶν ὑφασμάτων κατὰ τὴν πλῆσιν μὲ σάπωνα δίδει εἰς ταῦτα μετὰ παρέλευσιν ὀρισμένου χρόνου δυσάρεστον ὄσμην λόγῳ ὀξειδώσεως τῶν ἀποτεθέντων σαπῶνων Ca καὶ Mg ἐκ λιπαρῶν ὀξέων. Ἐπίσης εὐρείαν χρῆσιν εὐρίσκουν τὰ ἐν λόγω ἄλατα εἰς τὴν ἀναγέννησιν τῶν ὀρυκτελαίων, εἰς τὴν χαρτοποιίαν εἰς τὴν ἀπολίπανσιν μεταλλικῶν καὶ δι' ἐλαιοχρωματισμοῦ κεκαλυμμένα ἐπιφάνειαι.

Γενικῶς ἐν κεφαλαίῳσι τὰ πολυφωσφορικά ἄλατα τείνουσι ν' ἀντικαταστήσωσι τὸν σάπωνα εἰς σοβαρὸν ποσοστὸν, πρὸς ὄφελος τῆς Ἐθνικῆς Οἰκονομίας τῶν Εὐρωπαϊκῶν χωρῶν καὶ ἐν συνδυασμῷ μετὰ τῶν συνθετικῶν ὀργανικῶν ἀπορρυπαντικῶν οὐσιῶν θ' ἀποτελέσωσι ἐν τῷ μέλλοντι ἐν ἐκ τῶν πρώτων ἀπορρυπαντικῶν προϊόντων.

ΤΑ ΑΝΤΙΒΙΟΤΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΟΘΕΡΑΠΕΥΤΙΚΑ
ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΝ ΔΙΑΓΝΩΣΙΝ ΤΗΣ ΔΙΦΘΕΡΙΤΙΔΟΣ

Υπό ΚΛ. ΒΟΥΡΒΟΥΛΗ Χημικού Βιοχημικού
Διευθυντού Έργαστηρίου Νοσοκομείου Σάνατορίου «Η Σωτηρία»

Γενικώς τὰ ἀντιβιοτικά καὶ χημειοθεραπευτικά δυσχεραίνουν καὶ ἐν πολλοῖς παρακωλύουν τὸ ἔργον τοῦ ἐργαστηριακοῦ, εἰς τρόπον ὥστε, ἡ συμβολὴ τοῦ ἐργαστηρίου εἰς τὴν διάγνωσιν τῆς νόσου, νὰ μὴ εἶναι πλέον ἐκείνη, ἢ ὁποία ἦτο πρὸ τῆς εἰς εὐρείαν κλίμακα χρησιμοποίησεως αὐτῶν.

Οὕτω παρατηρήθη πολλάκις ὅτι οἱ β. Koch ἐπὶ προηγηθείσης θεραπείας δι' ἀντιβιοτικῶν, παρ' ὅλον ὅτι ἀνευρίσκονται εἰς ἀπλᾶ κεχρωσμένα παρασκευάσματα πτυέλων, ἐν τούτοις δὲν ἀναπτύσσονται εἰς τὰς καλλιέργειας οὐδὲ προκαλοῦν νόσον κατὰ τὸν ἐνοφθαλμισμὸν αὐτῶν εἰς τὰ ζῶα.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν διφθερίτιδα, δὲν εἶναι σπάνια αἱ περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας μετὰ μακροχρόνιον χρῆσιν πενικιλίνης καὶ ἄλλων ἀντιβιοτικῶν, καλεῖται ὁ ἐργαστηριακὸς νὰ συμβάλῃ διὰ τῆς ἐργαστηριακῆς αὐτοῦ ἐρεύνης εἰς τὴν διάγνωσιν τῆς νόσου. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας τὸ ἔργον του εἶναι λίαν δυσχερὲς καὶ ἐπίπονον.

Ἡμεῖς ἐπὶ δύο περιπτώσεων καλλιέργειων ἐπιχρισμάτων τῶν ρινοφαρυγγικῶν κοιλοτήτων ἐπὶ εἰδικῶν θρεπτικῶν ὑλικῶν, παρατηρήσαμεν ὅτι αὐτὰ κατόπιν προηγηθείσης μακροχρονίου χρήσεως ἀντιβιοτικῶν, εἰς σημαντικὰς ποσότητας, ἀπέβησαν στείρα.

Ὁ ἰατρός εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας εἶναι ὑποχρεωμένος νὰ βασισθῇ ἀποκλειστικῶς καὶ μόνον εἰς τὴν κλινικὴν εἰκόνα, ἢ ὁποία πολλάκις εἶναι λίαν ἀπατηλή.

Ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναφέρεται ὅτι ἡ χρῆσις πενικιλίνης μετὰ τὴν δι' εἰδικῶν ὀροῦ θεραπείαν ἢ συγχρόνως μετ' αὐτῆς, ἀρνητικοποιεῖ τὰς καλλιέργειας ὑλικῶν ληφθέντων ἐκ τοῦ ρινοφάρυγγος τοῦ πάσχοντος καὶ ἐντὸς ἐλαχίστου, οὗτος παύει νὰ εἶναι φορεὺς τοῦ μικροβίου καὶ ἐπικίνδυνος διὰ τὴν μετάδοσιν τῆς νόσου. Οὐδαμοῦ ὅμως ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναγράφεται ἀρνητικοποίησις τῶν καλλιέργειων μετὰ θεραπείαν ἀποκλειστικῶς καὶ μόνον δι' ἀντιβιοτικῶν ἢ παρὰ τὸ ἀρνητικὸν ἀποτέλεσμα τῶν καλλιέργειων, ἀνεύρεσις τῶν βακτηριδίων τῆς διφθερίτιδος εἰς ἀπλᾶ κεχρωσμένα παρασκευάσματα ληφθέντα ἀπ' εὐθείας ἐκ τοῦ ρινοφάρυγγος.

Πρὸς διευκόλυνσιν τῶν ἐργαστηριακῶν εἰς τὰς εἰδικὰς ταύτας περιπτώσεις, ἀναφέρομεν δύο ἡμέτερας καὶ τὸν τρόπον καθ' ὃν ἠργάσθημεν πρὸς διάγνωσιν τῆς νόσου.

Περίπτωσης 1η.— Ἐπρόκειτο περὶ νεάνιδος 19 ἐτῶν.

Πρὸ 20ημέρου ἐνεφάνισε μικρὸν πυρετὸν καὶ ἀπλοῦν ἐρεθισμὸν τῶν ἀμυγδαλῶν, χωρὶς τί τὸ ἰδιαίτερον. Ὁ πρῶτος ἐπισκευθεὶς αὐτὴν ἰατρός διέταξε πενικιλίνην ἐνδομυκῶς. Ἐπειδὴ ὅμως ὁ πυρετὸς ἐσυνεχίζετο ἄλλος ἰατρός προσέθεσε καὶ στρεπτομυκίνη. Πλὴν, αἱ ἡμέραι παρήρχοντο χωρὶς ἡ ὑγεία τῆς ἀσθενοῦς νὰ βελτιοῦται. Τέλος, ἐπειδὴ ἡ ἐξέτασις τοῦ αἵματος ἔδειξε 3.000 λευκά, ὁ ἰατρός, ὑποψιασθεὶς τυφοπαρατυφικὴν λοίμωξιν, προσθέτει εἰς τὰ ἀνωτέρω ἀντιβιοτικά καὶ τὴν χλωρομυκητίνη. Οὕτω ὅταν ἐκλήθημεν ὑπὸ τῶν οἰκείων τῆς ἀσθενοῦς, ἐντολῇ τρίτου ἰατροῦ, νὰ προβῶμεν εἰς καλλιέργειαν διὰ Löffler τοῦ ἐπιχρισματος ἀμυγδαλῶν, τ' ἀντιβιοτικά τὰ ὁποία εἶχον χορηγηθῆ καὶ κυρίως ἡ πενικιλίνη, συνεποσοῦντο εἰς μεγάλας ποσότητας.

Κατὰ τὴν λήψιν τοῦ ἐπιχρισματος, παρατηρήσαμεν μεμβράνην καλύπτουσαν ἀμφοτέρας τὰς ἀμυγδαλάς καὶ τὸ κάτω μέρος τῆς σταφυλῆς, δυσκόλως ἀποκολλουμένην συνεκτικῆν, ὀλισθηράν, λευκοκιτρίνην. Παρὰ τὰς δυσκολίας κατωρθώσαμεν ν' ἀποσπᾶσθε τεμάχιον μεμβράνης, διὰ λαβίδος, μεγέθους ὄνυχος. Δι' αὐτοῦ καὶ τοῦ ὑλικῶ, τὸ ὁποῖον τὰ χρησιμοποιηθέντα τολύπια βάμβακος εἶχον παραλάβει ἐκ τῆς ἐπιφανείας τῶν ἀμυγδαλῶν, προέβημεν εἰς ἐμβολιασμὸν εἰς τρία θρεπτικά ὑλικά, ἀποτελούμενα α) ἐκ τριῶν μερῶν ὀροῦ αἵματος ἀνθρώπου καὶ ἐνὸς μέρους σακχαρούχου ζωμοῦ β) ἐξ ἐτοίμου ὑλικῶ Löffler τῶν ἐργαστηρίων Γ. Παγκάλου Παιραιῶς καὶ γ) ἐξ ὑλικῶ Clauberg. Ἐπὶ πλέον, παρεσκευάσαμε ξηρὰ παρασκευάσματα, τὰ ὁποία ἐχρῶσαμεν κατὰ Neisser καὶ Stoltenberg.

Ἡ μικροσκοπικὴ ἔρευνα τῶν κεχρωσμένων παρασκευασμάτων, κατόπιν ἐπιμόνου ἀναζητήσεως, ἔδειξε τὴν παρουσίαν βακτηριδίων μετ' ἄλλοχρῶν κοκκίων, ἐχόντων ὅλους τοὺς μορφολογικοὺς χαρακτηρισμοὺς τῶν βακτηριδίων Löffler.

Τὸ ἀποτέλεσμα τοῦτο ἀνεκοινώσαμεν ἀμέσως εἰς τὸν πρῶτον θεράποντα ἰατρόν, ὁ ὁποῖος, μὴ ἔχων ὑπ' ὄψιν του τὴν σημερινὴν εἰκόνα τῆς ἀσθενοῦς, δὲν ἐπελήφθη ὀροθεραπείας, ἐν ἀναμονῇ τοῦ ἀποτελέσματος τῆς καλλιέργειας.

Ἡ καλλιέργεια μετὰ 24 ὥρας ἀπέβη ἀρνητικὴ. Ὁ ἰατρός ἐπεφυλάχθη καὶ πάλιν νὰ προβῇ εἰς ὀροθεραπείαν, ἐν ἀναμονῇ τοῦ μετὰ 48ωρον ἀποτελέσματος τῆς καλλιέργειας. Ὅταν ὅμως, μετὰ τὴν ἐκποῆν τοῦ χρόνου τούτου, ἡ καλλιέργεια παρέμεινε στείρα, ὁ ἰατρός εὐρεθείς, τὸ μὲν πρὸ τῆς κλινικῆς εἰκόνας, ἦν ἡ ἀσθενὴς ἐπαρουσίαζε, τὸ δὲ πρὸ τῆς

έπιμονής μας εις την θετικότητα του προχείρου παρασκευάσματος, προέβη άμέσως εις όροθεραπείαν.

Τό άποτέλεσμα ήτο άμεσον. Μετά πάροδον δύο ημερών, αί μεμβράναι άποπίπτουν, ό πυρετός ύποχωρεί τελείως και ή άσθενής έγείρεται άνευ ύποτροπής.

Έπειδή έμορφώσαμεν την γνώμην, ότι τ' αντιβιοτικά είχαν έπιδράσει επί των διφθεριτικών βακτηριδίων κατά τρόπον μη έπιτρέποντα την ανάπτυξίν των εις καλλιέργειας, παρά την ύπαρξίν των έν τω έπιχρίσματι, προέβημεν, 10 ήμέρας μετά την δι' όρου μόνον θεραπείαν και 12 μετά την διακοπήν της χρήσεως οίουδήποτε αντιβιοτικού, ότε πλέον ή άσθενής υγιώς είχεν, ήτο όμως φορέυς του μικροβίου, εις λήψιν νέου έπιχρίσματος. Η καλλιέργεια απέβη θετική διά βακτηρίδια Löffler. Ούτω διεπιστώθη κατά τρόπον άναμφισβήτητον ή θετικότης της περιπτώσεως.

Περίπτωσης 2α.— Καί αυτή άφορᾷ νεάνιδα, 15 περίπου έτών.

Έπειδή υπέφερεν συνήθως έξ άμυδαλών, τās όποιας έθεράπευεν εκάστοτε διά πενικιλίνης, την έχρησιμοποίη έξ ιδίας πρωτοβουλίας επί 10ήμερον, έν συνδυασμῳ τās τελευταίας 5 ήμέρας μετά στρεπτομυκίνης.

Την 10ην ήμέραν καλούμεθα κατόπιν έντολης του θεράποντος, εις λήψιν έπιχρίσματος. Η καλλιέργεια μετά 24 και 48 ώρας απέβη άρνητική. Άλλά και τὰ άπ' ευθείας ληφθέντα παρασκευάσματα, χρωσθέντα κατά Neisser και Stoltenberg απέβησαν μετά μακράν και έπίμονον μικροσκοπικήν έρευναν, άρνητικά. Έπειδή όμως ή κλινική εικών έγέννα ύπόνοιαν διφθερίτιδος, έσκεφθημεν, μήπως θά ήτο δυνατόν νά γίνη έμπλουτισμός, τών τυχόν επί των τολυπίων βάμβακος, εύρισκομένων βακτηριδίων διφθερίτιδος. Πρός τοούτο είργάσθημεν ως εξής:

Έθέσαμεν εις σωληνάριον φυγοκέντρου 5 κ. έ. ύδατος άπεσταγμένου και ένεβατίσαμεν επανειλημμένως, τὰ φέροντα τὰ τολύπια βάμβακος άκρα των στυλεών, ώστε νά τίθενται άρχικῶς εις δύνην έντός του ύδατος και άκολουθως, διά προστριβής των επί των τοιχωμάτων του σωλήνος, προσεπαθήσαμεν ν' ά-

πομακρινθῆ άπ' αυτών και νά αιώρηθῆ έντός του ύγρου, τό μεγαλύτερον μέρος του επί των τολυπίων ύλικου. Τέλος, έφυγοκεντρήσαμεν επί 10 λεπτά με όλας τās στροφάς της μηχανής. Εις τόν σωλήνα της φυγοκέντρου έσχηματίσθη μικρόν ίζημα, τό όποιον μετά την άπόχυσιν του ύπερκειμένου ύγρου, έφέραμεν διά κρίκου, όσον τό δυνατόν συγκεντρωμένον επί αντικειμενοφόρου πλακός και έχρώσαμεν κατά Neisser.

Τό άποτέλεσμα της μικροσκοπήσεως ήτο έκπληκτικόν. Εύρομεν ανά τρία ή τέσσαρα όπτικά πεδία και έν βακτηρίδιον φέρον τούς μορφολογικούς και χρωστικούς χαρακτήρας των βακτηριδίων Löffler. εις τινα δέ σημεία 4-5 όμοϋ δικην άποικίας.

Τό άποτέλεσμα της έρεύνης μας ταύτης άνεκοινώσαμεν εις τόν θεράποντα Ιατρόν, ό όποιος προέβη άμέσως εις όροθεραπείαν, με άποτέλεσμα την άπόπτωσιν των μεμβρανών και την ίασιν της άσθενοϋς.

Συμπεράσματα: α) Έπί μακροχρονίου χρήσεως αντιβιοτικών, δυνατόν αί καλλιέργειαι διά βακτηρίδια διφθερίτιδος ν' άποβούν άρνητικάί.

β) Εις τās περιπτώσεις ταύτας ή εργαστηριακή διάγνωσις της διφθερίτιδος θά στηριχθῆ άποκλειστικῶς και μόνον εις την έρευναν των άπ' ευθείας ληφθέντων παρασκευασμάτων, χρωνομένων κατά Neisser ή Stoltenberg, διά την όποιαν ό εργαστηριακός, εκτός της πείρας του, δέον νά είναι ώπλισμένος με έπιμονήν και ύπομονήν, ώστε ό έλεγχος του παρασκευάσματος νά γίνη όσον τό δυνατόν πλήρης.

γ) Ό έμπλουτισμός του ύλικου των τολυπίων, εκτελούμενος καθ' έν τρόπον ύπεδείξαμεν, άποφέρει άριστα άποτελέσματα και πρέπει νά εκτεληται οϋ μόνον εις τās περιπτώσεις άρνητικών καλλιεργείων, άλλ' εις πάσαν περίπτωσην και πρό της άναμονής του άποτελέσματος της καλλιεργείας.

δ) Παρά τό ότι μετά την χρῆσιν πενικιλίνης κλπ. αί καλλιέργειαι δυνατόν ν' άποβούν άρνητικάί, τὰ μικρόβια ύπάρχουν εις τās κοιλότητας του στόματος, άνακτώντα και πάλιν τās βιολογικές των ιδιότητας, μετά την επί τινα χρόνον διακοπήν της λήψεως αντιβιοτικών.