

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή:

Μ. Δέφνερ, Μ. Βαρνάβας, Θ. Γιαννακόπουλος, Π. Ζούκιος, Α. Βαζιριαντζίκη, Κ. Άσκητόπουλος, Α. Νικολάου

ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΝ ΤΗΣ ΣΥΣΤΟΛΗΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΤΙΝΩΝ ΥΛΩΝ, ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΣΥΣΤΟΛΗΣ ΤΑΥΤΗΣ

Υπό Δρος ΓΕΩΡΓΙΟΥ Ι. ΓΡΙΒΑ

Κατά την διάλυσιν διαφόρων υλών εις τὸ ὕδωρ (ὡς λ.χ. σακχάρου, τρυγικοῦ ἢ κιτρικοῦ ὀξεόσ καὶ τῶν μετὰ καλίου ἀλάτων τούτων, χλωριούχου νατρίου, χλωριούχου καὶ θεικοῦ καλίου χλωριούχου ψευδαργύρου κλπ.) παρατηροῦμεν ὅτι αἱ λαμβανόμεναι πυκνότητες τῶν ἀντιστοιχῶν διαλυμάτων, ἐκφραζόμεναι διὰ τῶν δεκαδικῶν μόνον ψηφίων τῆς σχετικῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος ἢ ἀριθμοῦ πολλαπλασίου τούτου (λ.χ. 100πλασίου) δὲν εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὴν ποσότητα τοῦ διαλελυμένου σώματος.

Μαθηματικώτερον τοῦτο διατυπῶται ὡς ἑξῆς: Αἱ διαφοραὶ τοῦ ὄγκου τῆς διαλελυμένης εἰς τὸ ὕδωρ ποσότητος τοῦ σώματος ἀπὸ τῆς μάζης αὐτοῦ δὲν εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὴν διαλελυμένην ποσότητα.

Αἱ διαφοραὶ αὗται, συγκρινόμεναι μεταξὺ τῶν, παρουσιάζουν, ἐὰν ἀναχθοῦν εἰς τὴν μονάδα τῆς διαλελυμένης ποσότητος, μικροδιαφορὰς, αἵτινες δύνανται νὰ προσδιορισθῶσι πειραματικῶς, διὰ μετρήσεως τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος μετὰ μεγάλης σχετικῶς ἀκριβείας (διὰ τῆς ληκύθου), ἀρκεὶ ἡ ποσότης τοῦ διαλελυμένου σώματος νὰ μὴ εἶναι πολὺ μικρά.

Κατὰ τὰς γενομένης ὑφ' ἡμῶν ἐργασίας ἐν τῷ Γ.Χ.Κ., ἡ ποσότης τοῦ διαλελυμένου σώματος δὲν πρέπει νὰ εἶναι μικροτέρα τοῦ ἐνὸς γραμμαρίου εἰς ὄγκον 100 cm³ διὰ τινὰ συνήθη ἄλατα διαλυτὰ εἰς τὸ ὕδωρ. Ἐχρησιμοποίησαν ὅμως εἰς τινὰς περιπτώσεις καὶ ποσότητες ἡμίσεως γραμμαρίου, πλὴν τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα ἦσαν ἀμφίβολα, καθ' ὅσον τὰ συνήθη ὄργανα ἀκριβείας μετρήσεως τῆς πυκνότητος (λήκυθοι) καὶ αἱ συνθήκαι τοῦ προσδιορισμοῦ δὲν ἐπιτρέπουν μετρήσεις μεγαλύτερας ἀκριβείας ἀπὸ 1,00005 τῆς σχετικῆς πυκνότητος. Ἐπειδὴ δὲ μία προσέγγισις τοῦ ὀρίου τούτου ἀντιστοιχεῖ ἐπὶ ἀραιῶν διαλυμάτων, πρὸς μεταβολὴν τῆς διαλελυμένης ποσότητος ἴσης περίπου πρὸς τὸ διπλάσιον, τὸ σφάλμα

τῆς μετρήσεως εἶναι ἀνώτερον τῆς ἐπιζητούμενης πρὸς προσδιορισμὸν ποσότητος.

Τὸ φαινόμενον τῆς συστολῆς (contraction)

Χωρὶς νὰ ὑπεισέλθωμεν εἰς λεπτομερείας, τὸ φαινόμενον τοῦτο κατὰ τοὺς Codet—Deul * εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς συνθέσεως δύο φαινομένων, ἅτινα λαμβάνουν χώραν ταύτοχρόνως καὶ κατ' ἀντίθετον φοράν, ἥτοι τοῦ φαινομένου τῆς συστολῆς καὶ τοῦ φαινομένου τῆς διαστολῆς τοῦ διαλύματος, ὅταν δὲ λέγωμεν συστολὴν ἐννοοῦμεν τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα τῶν ἀριθμητικῶν τιμῶν δι' ὧν ἐκφράζονται τὰ ὡς ἄνω φαινόμενα, ὅπερ κατὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τῶν Codet—Deul εἶναι ἡ τελικὴ συστολὴ (contraction finale), ἣτις παρίσταται διὰ τοῦ συμβόλου Cf. Αὕτη ἴσεται πρὸς τὴν διαφάν (D—1)—(P—U) ἔνθα D εἶναι ἡ σχετικὴ πυκνότης τοῦ διαλύματος καὶ P καὶ U ἡ μάζα καὶ ὄγκος τῆς διαλελυμένης ποσότητος τοῦ σώματος εἰς ἓν (1) cm³ τοῦ διαλύματος.

Ὁ παράγων οὗτος Cf ὑπεισέρχεται εἰς τὸν γνωστὸν τύπον τὸν παρέχονται τὴν ποσότητα τῆς διαλελυμένης οὐσίας (P) εἰς ὄρισμένον ὄγκον τοῦ διαλύματος (λ.χ. 100cm³) συναρτήσῃ ἀφ' ἐνὸς τῆς σχετικῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος (D) καὶ ἀφ' ἐτέρου τοῦ συντελεστοῦ (e) ὅστις εἶναι ὁ λόγος $\frac{P}{U}$.

Ὁ τύπος οὗτος ἀποδίδεται εἰς τὸν καθηγητὴν P. Jaumes καὶ εἶναι ὁ κάτωθι:

$$P = \frac{e}{e-1} \cdot 100 (D-1).$$

Κατόπιν τῆς ὑπὸ τῶν Cadet—Deul γενομένης ὡς ἄνω διερευνήσεως τοῦ φαινομένου τῆς συστολῆς καὶ τῆς θεωρητικῆς διατυπώσεώς του, ὁ τύπος τοῦ P. Jaumes διορθοῦται ὡς κάτωθι:

$$P = \frac{e}{e-1} \cdot 100 (D-1-C) \quad \text{ἔνθα } C=Cf.$$

* Bulletin de l'office International du vin. Septembre 1949 No 223 σελ. 64—65.

Είναι προφανές ότι προκειμένου περί ύλων, αΐτινες δύνανται να ληφθώσιν εις ξηράν κατάστασιν δι' έφαρμογής χημικών ή και φυσικών μεθόδων, ο παράγων e καθώς και ο όρος C δύνανται να προσδιορισθώσι πειραματικώς.

Προκειμένου όμως περί ύλων εύρισκομένων έν διαλύσει και δι' ός δέν ύπάρχει γνωστή χημική ή φυσική μέθοδος διά να ληφθώσιν αύται εις ξηράν κατάστασιν (άπηλλαγμένοι του ύδατος) δέν ύπήρχε μέθοδος προσδιορισμού του όρου C , καθώς δέν ύπάρχει μέχρι σήμερα μέθοδος, (ούχι συμβατική) προσδιορισμού του παράγοντος e όστις παρουσιάζει και τό μέγιστον ένδιαφέρον, ίδια διά τόν προσδιορισμόν του ξηρου έκχυλίσματος του οίνου (extrait sec).

Η πρώτη ιδέα του προσδιορισμού του όρου C , δηλαδή της συστολής, έρρίφθη ύφ' ήμών κατά τό συνελθόν έν 'Αθήναις τό 1950 VI Διεθνές Συνέδριον άμπέλου και οίνου, κατά την διάρκεια του όποιου άνεκοινώθη άπλή μέθοδος έξευρέσεως της συστολής ταύτης εις ύδατικά διαλύματα ξηρου έκχυλίσματος του οίνου*. Μολονότι έπρόκειτο, τότε, περί έξευρέσεως της έν λόγω συστολής της άντιστοιχούσης εις μεταβολήν της διαλελυμένης ποσότητος ίσης πρός τό διπλάσιον μόνον της άρχικης, εις τόν αυτόν όγκον, έν τούτοις ή άρχική ιδέα αύτη ήγαγεν ήμας εις την έξεύρεσιν (προσδιορισμόν) βάσει της άνακοινωθείσης ύφ' ήμών εις τό Συνέδριον μεθόδου, της συστολής της άντιστοιχούσης εις μίαν μεταβολήν της άρχικης διαλελυμένης ποσότητος της ύλης του ξηρου έκχυλίσματος έτι μεγαλυτέρας και ίσης πρός τό 5πλάσιον ή 6πλάσιον της άρχικης. Ο τρόπος είναι άπλούστατος. Αν θεωρήσωμεν ως μονάδα διαλελυμένης ποσότητος extrait εις 100cm³ ύδατικού διαλύματος αύτου την ποσότητα του extrait ήτις ένυπάρχει εις 100cm³ οίνου, τό πολλαπλάσιον αύτης έπιτυγχάνομεν άν λάβωμεν πολλαπλάσιον ποσότητα οίνου (200, 500, 600cm³) και κατόπιν έξατμίσεως εις μικρόν όγκον την φέρομεν εις τόν άρχικόν όγκον ήτοι εις 100ml διαλύματος. Παρουσιάσθη δέ κατά τας γενομένας ύφ' ήμών έν τω Γ.Χ.Κ. έργασίας τό άξιοσημείωτον φαινόμενον, ότι ή διαφορά:

$\frac{1}{k} [k(D-1) - (Dk-1)]$ έβαινειν αύξανόμενη μετά της ποσότητος του extrait του οίνου**.

Η παρατήρησις αύτη μάς ένεθάρρυνεν, αλλά ταχέως άντελήφθημεν ότι εύρισκόμεθα εις την περίπτωση ταύτην (του extrait του οίνου) πρό άνυπερβλήτων δυσχερειών, δηλονότι πρό του άνεφίκτου της έπιτεύξεως διαλυμάτων περι-

χόντων εις τόν αυτόν όγκον ποσότητα extrait άνωτέραν τό πολύ του 6πλάσιου της άρχικης (προκειμένου περί ξηρών οίνων, δι' ούς και μόνον τό θέμα παρουσιάζει έπιστημονικόν ένδιαφέρον) λόγω του δυσδιαλύτου του όξίνου τρυγκου καιλίου, όπερ κατέπιπτεν άφθονον εις την θερμοκρασίαν της μετρήσεως της πυκνότητος, δηλ. εις την θερμ. των 20° C.

Ο σκοπός ήμών ήτο να παρακολουθήσωμεν (πειραματικώς) την πορείαν της μεταβολής της ως άνω ποσότητος (διαφοράς) ίνα φθάσωμεν εις τό όριον (άν ύπήρχε) της μεταβολής ταύτης και άκολουθώς να προσπαθήσωμεν να χαράξωμεν την σχετικήν καμπύλην και να σπουδάσωμεν αύτην. 'Αλλ' ή φύσις των ύλων του extrait του οίνου έθεσε φραγμόν εις την έξεύρεσιν του όριου τούτου, όπερ όρον, ως άπεδείχθη διά των γενομένων έν συνεχεία έργασιών μας, διά χρησιμοποίησεως άλλων ύλων λίαν διαλυτών εις τό ύδωρ, παρέχει τό μέτρον της τελικής συστολής (δηλ. της ποσότητος C) κατά την έννοιαν των Codet—Deul.

Επομένως διά της ύποδειχθείσης ύφ' ήμών μεθόδου και ως έκ της φύσεως του μίγματος των ύλων του extrait του οίνου, φαίνεται ότι μέρος μόνον της τελικής συστολής έξευρίσκεται. Λέγομεν φαίνεται διότι είναι άγλωστον, ως άπεδείξαν αί συνεχισθείσαι έργασίαι, εις ποίαν συγκέντρωσιν του διαλύματος εύρίσκεται τό όριον τουτο προκειμένου περί διαλυμάτων extrait οίνου, αλλά και διότι άπεδείχθη διά των αύτων έργασιών ότι και με διαλύματα ώρισμένων ύλων περισσότερο διαλυτών εις τό ύδωρ (χλωριούχον νάτριον) δέν δυνάμεθα να φθάσωμεν εις τό όριον, έστω και άν φθάσωμεν εις διαλύματα κεκορεσμένα.

Έκ των χρησιμοποιηθέντων άλάτων έμελετήθη κυρίως ό χλωριούχος ψευδάργυρος (άνυδρο) όστις και έδικαίωσε την άρχικήν μας ιδέα περί του δυνατου της έξευρέσεως εις τινεσ περιπτώσεις διά πειραματικής όδου της ποσότητος C .

Μεταβολαί της συστολής ύδατικών διαλυμάτων χλωριούχου ψευδαργύρου (άνύδρου)

Ός σημειούμεν άνωτέρω ή ποσότης C ίσοϋται κατά τούς Codet—Deul πρός την διαφοράν $(D-1)$ $(P-U)$ δι' έν (1) cm³ διαλύματος. 'Αλλά τόν όρον $(p-u)$ έν τή ως άνω διαφορά δυνάμεθα να τόν άντικαταστήσωμεν διά του όρου $(d-1)$ ένθα d ή θεωρητική πυκνότης του διαλύματος δηλ. χωρίς την επίδρασιν του φαινομένου της συστολής.

Όθεν δυνάμεθα τά γράψωμεν: $C = (D-1) - (d-1)$

Έκ των δύο όρων της έν λόγω διαφοράς ό πρώτος $(D-1)$ δέν είναι άνάλογος πρός την διάλελυμένην ποσότητα, ως άποδεικνύει τό πείραμα, έν ω ό δεύτερος $(d-1)$ είναι άνάλογος έξ ύποθέσεως Κατά συνέπειαν και ό όρος C δέν

* Bulletin de O.I.V. Aout 1952 No 258 σελ. 121—123.

** K —άκέραιον πολλαπλάσιον της μονάδος, D —ή πυκνότης, του διαλύματος περιέχοντος εις 100ml την ποσότητα του extrait την περιεχομένην εις 100ml οίνου, και Dk ή πυκνότης του διαλύματος όπερ περιέχει εις 100ml του διαλύματος την ποσότητα extrait την περιεχομένην εις K . 100ml οίνου.

είναι ανάλογος. Κατ' άκολουθίαν διά τὸ διαλύμα ὄπερ περιέχει εἰς 100ml ποσότητα $ZnCl_2$ (άνύδρου) ἴσην πρὸς 5ρ γραμ. (ένταυθα ἡ ποσότης ρ εἶναι 100πλάσια) ἡ συστολή δι' ἓν (1)ml τοῦ διαλύματος εἶναι ἴση πρὸς: $[(D_5-1)-5(d-1)]$ ἔνθα D_5 εἶναι ἡ πυκνότης διαλύματος $ZnCl_2$ (άνύδρου) περιέχοντος εἰς 100cm³ ποσότητα 5ρ γραμμαρίων.

Τὸ μέτρον τῆς διαφορᾶς ταύτης κατόπιν ἀναγωγῆς αὐτῆς εἰς τὴν μονάδα ἰσοῦται πρὸς:

$$\frac{1}{5} [(D_5-1)-5(d-1)]$$

Διὰ τὰ διαλύματα τοῦ $ZnCl_2$ (ἀλλά καὶ $NaCl$) ἀπεδείχθη διὰ τῶν γενομένων ἐργασιῶν ὅτι ἡ ποσότης $\frac{1}{5} [(D_5-1)-5(d-1)]$ εἶναι μικροτέρα τῆς ἀρχικῆς ποσότητος $(D-1)-(d-1)$. Τοῦτέστιν ἡ νέα συστολή εἶναι μικροτέρα τῆς ἀρχικῆς. Ἐάν θεωρήσωμεν ἔτι μεγαλυτέρας πυκνότητας λ.χ. 10ρ γρ. ἢ 20ρ γραμ. $ZnCl_2$ (άνύδρου) εἰς τὸν αὐτὸν ὄγκον διαλύματος (100cm³) ἡ συστολή εἶναι ἀκόμα μικροτέρα καὶ οὕτω καθέξης. Εἰς πυκνότητα ἀντιστοιχοῦσαν πρὸς 70 γραμ. $ZnCl_2$ άνύδρου εἰς 100ml διαλύματος εὔρομεν τὴν διαφορᾶν: $\frac{1}{70} [(D_{70}-1)-70(d-1)]$ ἴσην πρὸς 0,000054, δηλαδὴ τιμὴν πλησιάζουσαν πρὸς τὸ μηδέν, ἐν ᾧ ἡ ὀλικὴ συστολὴ διαλύματος $ZnCl_2$ περιέχοντος εἰς 100cm³ ἓν (1) γραμ. $ZnCl_2$ άνύδρου εἶναι ἀριθμὸς σχετικὸς πολὺ μεγάλος.

Πράγματι, ἐπειδὴ ἡ πυκνότης τοῦ άνύδρου $ZnCl_2$ εἰς ξηρὰν κατάστασιν εἶναι ἴση πρὸς 2.91 ὁ ὄγκος τῆς μάζης ἑνὸς (1) γραμ. άνύδρου $ZnCl_2$ εἶναι ἴσος πρὸς 0,344364. Κατὰ συνέπειαν ἡ θεωρητικὴ πυκνότης τοῦ διαλύματος τὸ ὅποιον περιέχει εἰς 100cm³ ἓν (1) γραμ. $ZnCl_2$ άνύδρου εἶναι ἴση πρὸς 1,0065636 ἐνῶ ἡ πραγματικὴ πυκνότης ἦν εὔρισκομεν τῇ βοηθεῖα ληκύθου εἶναι ἴση πρὸς 1,008810 εἰς τοὺς 20° C. δηλ. μίαν διαφορὰ ἴση πρὸς 0,002247.

Εἰς πυκνότητα διαλύματος $ZnCl_2$ περιέχοντος εἰς 100ml περίπου 80 γραμ. $ZnCl_2$ άνύδρου, ἡ συστολὴ (πρακτικῶς) ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν.

Μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς τελικῆς συστολῆς

Ἄν ἀντὶ τῆς διαφορᾶς $\frac{1}{70} [(D_{70}-1)-70(d-1)]$ λάβωμεν τὴν διαφορᾶν $\frac{1}{70} [70(D-1)-(D_{70}-1)]$ εὔρισκομεν τὴν τιμὴν (προκειμένου περὶ $ZnCl_2$) 0,00219, ἣτις πλησιάζει πρὸς τὴν τελικὴν συστολήν, ἣτις κατὰ τὴν ἔννοιαν τοῦ τύπου τῶν $Codef-Deul$ ἰσοῦται πρὸς 0,002246. Εἰς πυκνότητα ἀντιστοιχοῦσαν πρὸς 80 γραμ. $ZnCl_2$ άνύδρου εἰς 100cm³ εὔρισκομεν μίαν τιμὴν ἣτις συμπίπτει (πρακτικῶς) πρὸς τὴν τιμὴν 0,002247.

Ἡ μέθοδος ἐν γενικαῖς γραμμαῖς ἐκτελεῖται ὡς ἑξῆς.

Προσδιορίζομεν ἐν πρώτοις τὴν πυκνότητα τοῦ ὑπ' ὄψιν διαλύματος ὡς ἔχει. Ἀκολουθῶς

ἐκτελοῦμεν σειρὰν προσδιορισμῶν πυκνοτήτων διαλυμάτων περιεχόντων εἰς τὸν αὐτὸν ὄγκον πολλαπλασίαν τῆς ἀρχικῆς ποσότητα διαλελυμένης οὐσίας κατὰ τὴν ἀναφερθεῖσαν μέθοδον, ἥτοι λαμβάνομεν πολλαπλασίαν ποσότητα διαλύματος τοῦ ἀρχικοῦ ὄγκου καὶ κατόπιν ἐξατμίσεως εἰς μικρὸν ὄγκον φέρομεν αὐτὴν δι' ὕδατος εἰς τὸν αὐτὸν ὄγκον. Ἀκολουθῶς διαιροῦμεν τὰ δεκαδικὰ ψηφία τῶν διαδοχικῶν πυκνοτήτων διὰ τοῦ ἀντιστοιχοῦ ἀκεραίου πολλαπλασίου τῆς μονάδος τοῦ ὄγκου. Δηλαδὴ ἂν ἔχωμεν μονάδα ὄγκου 100cm³ διαιροῦμεν τὰ δεκαδικὰ ψηφία τῶν διαδοχικῶν πυκνοτήτων διαλυμάτων περιεχόντων εἰς 100cm³ ποσότητα διαλελυμένης οὐσίας (ἣτις δὲν εἶναι ἀκριβῶς γνωστὴ) ἀντιστοιχοῦσαν πρὸς 200,300,400..... 2000 ml διαλύματος διὰ τῶν ἀκεραίων ἀριθμῶν 2,3,4... 20..... Τὰ πηλικά ταῦτα εἶναι ἀριθμοὶ βαίνοντες κατὰ φθίνουσαν σειρὰν μέχρις ὀρίου, πέραν τοῦ ὀρίου τὸ τελευταῖον πηλίκον ἢ δὲν ἀλλάσσει (πρακτικῶς) τιμὴν, ἢ τούναντιον ἄρχεται αὐξανόμενον. Ἡ διαφορὰ μεταξὺ τοῦ πρώτου πηλίκου (μὲ παρανομαστὴν τὴν μονάδα) καὶ τοῦ (ἐλάχιστου) πηλίκου εἶναι ἡ ὀλικὴ συστολή, δηλαδὴ ὁ ὄρος C ὅστις εὔρισκεται ἐντὸς τῆς παρενθέσεως ἐν τῷ τύπῳ.

Ἐν ἄλλαις λέξεσι τὸ τελευταῖον ἐλάχιστον πηλίκον, ὄπερ εἶναι ἀριθμὸς δεκαδικός, προσαυξανόμενον κατὰ μίαν ἀκεραίαν μονάδα εἶναι ἡ (θεωρητικὴ) πυκνότης τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος χωρὶς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ φαινομένου τῆς συστολῆς.

Ἐννοεῖται ὅτι εἰς πολλὰς περιπτώσεις εἶναι δυνατόν νὰ μὴ γνωρίζωμεν ἂν ἐφθάσαμεν εἰς τὸ ἐλάχιστον πηλίκον, διότι ἐν τῷ μεταξὺ δυνάμεθα νὰ φθάσωμεν εἰς μίαν μεγίστην πυκνότητα τοῦ διαλύματος, πέραν τῆς ὁποίας δὲν δυνάμεθα νὰ προχωρήσωμεν (κορεσμὸς τοῦ διαλύματος).

Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ἐξευρίσκομεν διὰ τῆς ἀνωτέρω μεθόδου μέρος μόνον τῆς ὀλικῆς συστολῆς (περίπτωσις *extrait* τοῦ οἴνου).

Ἡ μέθοδος λόγῳ τοῦ ὅτι ἀπαιτεῖ τὴν ἐκτέλεσιν σειρᾶς ὄλης προσδιορισμῶν πυκνοτήτων ἔχει μᾶλλον θεωρητικὸν ἐνδιαφέρον. Ἄλλωστε ἡ ἐξεύρεσις τοῦ ὄρου C ἐν τῷ γενικῷ τύπῳ:

$$P = \frac{e}{e-1} (D-1-C)$$

δὲν δίδει προφανῶς τὴν λύσιν τοῦ προβλήματος τῆς ἐξευρέσεως τῆς ἀληθοῦς τιμῆς τοῦ P ἢ ὄπερ αὐτὸ τῆς ἐξευρέσεως τῆς ἀληθοῦς τιμῆς τοῦ περιφύμου συντελεστοῦ e, ἴδιᾳ προκειμένου περὶ ἐφαρμογῆς τοῦ τύπου διὰ τὴν ἐξεύρεσιν τοῦ ξηροῦ ἐκχυλίσματος τοῦ οἴνου διὰ μεθόδου οὐχὶ συμβατικῆς.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΕΠΙ ΤΗΣ ΔΙΑΛΥΣΕΩΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΒΑΦΗΣ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΙΝΔΙΚΟΥ (ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΔΟΥ)*

Υπό ΜΑΝΟΥ Α. ΑΝΤΩΝΙΑΔΟΥ
Χημικού-Μηχανικού I.C.P.

Από της ανακαλύψεως του ινδανθρενίου (Indanthren Blau R) υπό του Έλβετου χημικού René Bohn εις τὰ Έργοστάσια της Badische Anilin und Soda Fabrik εν Ludwigshafen (1901), η εξέλιξις τών χρωμάτων της οικογενείας ταύτης υπήρξε ραγδαία και συνεχής εις τρόπον, ώστε να αποτελούν ταύτα σήμερα την κυριωτέραν βαφικην ομάδα δια τὰ βαμβακερά.

Έπεκράτησε μέχρι σήμερα η διαίρεσις τών χρωμάτων αυτών εις άνθρακινονοειδή και ίνδικοειδή χωρίς η κατάταξις εις τας δύο ταύτας κατηγορίας να είναι απόλυτος η να καλύπτη πλήρως τὸ σύνολον τών χρωμάτων της οικογενείας ταύτης, τών οποίων η χημεία καθίσταται όλονεν μάλλον πολύπλοκος.

Βάσει της άνωτέρω διαιρέσεως, τὰ μεγάλα έργοστάσια παραγωγής, πλην της I.G., εισήγαγον τας έξής χαρακτηριστικὰς δι' έκάστην τών δύο ομάδων όνομασίας :

Έργοστάσιον	Άνθρακινονοειδή	Ίνδικοειδή
Ciba	Cibanone	Ciba
Imp. Chem. Industries	Soledon	Durindon
Dupont de Nemours	Ponsol	Sulfanthrene
Geigy	Chlorine Tinone	Tinone

Η I.G. Farben—Industrie, άφ' έτέρου, ηκολούθησεν έτέραν μέθοδον όνομασίας, διαιρέσασα τὰ χρώματα ταύτα εις έξαιρετικης άντοχής, τὰ Indanthren, και εις πολὺ καλης άντοχής, τὰ Alzol. Ούτω τὸ Indanthren Brillant Rosa R, καίτοι χαρακτηριστικόν ίνδικοειδές, υπάγεται εις τὰ Indanthren. Έτι δέ μάλλον κατετάσσοντο εις τὰ Indanthren και χρώματα

έξαιρετικης άντοχής άλλων χημικῶν οικογενειῶν, ως π.χ. ώρισμένα Naphthol.

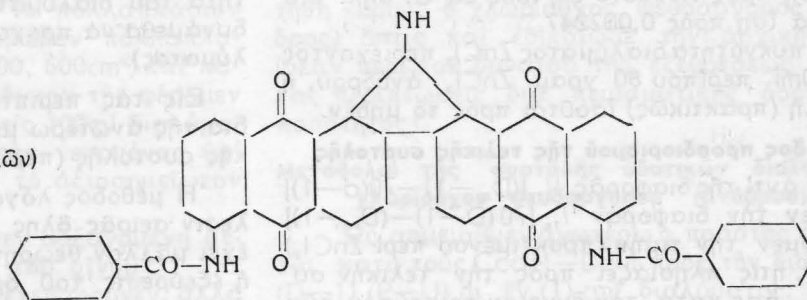
Είναί άληθές, ότι και η υπό τών άλλων έργοστασιών ακολουθουμένη διαίρεσις άντιστοιχεί κατά τὸ μάλλον η ήττον εις τας κατηγορίας έξαιρετικης άντοχής και πολὺ καλης άντοχής. Πάντως σήμερα τείνει να καταστη γενικῶς παραδεκτὸν ότι, λόγω της πολυπλόκου χημικης συντάξεως τών χρωμάτων της οικογενείας ταύτης, η διαίρεσις άνθρακινονοειδή—ίνδικοειδή είναι πλέον άπρηχαιωμένη και θα πρέπει να εφαρμόζεται η κατάταξις του τύπου της I.G.

Τὰ χρώματα ταύτα καλοῦνται παρ' ημίν χρώματα κάδης η χρώματα κάδου. Φρονοῦμεν ότι η όνομασία αύτη, προερχομένη εκ του τρόπου διαλύσεως τών χρωμάτων, πρέπει να έπιβληθῆ γενικῶς εις την Έλλάδα κατά τὸ παράδειγμα τών πλέον έξελιγμένων εις τὰ χρώματα της οικογενείας ταύτης χωρών :

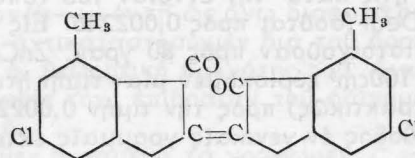
Γερμανία, Έλβετία : Küppenfarbstoffe
Γαλλία, Έλβετία : Colorants de cuve
Άμερική, Άγγλία : Vat Dyestuffs.

Η πολλαχῶς παρ' ημίν χρησιμοποιουμένη όνομασία χρώματα ίνδανθρενίου — μόνον υπό τών χημικῶν είναι καταληπτή — δέν χαρακτηρίζει ομάδα χρωμάτων του συγκροτήματος τών Έργοστασιών της I. G., τών οποίων άποτελεί σήμα κατατεθέν. Δεδομένου δέ ότι, ως έτονίσθη άνωτέρω, η όνομασία αύτη έχρησιμοποιήθη και δια χρώματα άσχετα πρὸς την βαφικην ομάδα τών άνθρακινονοειδῶν η τών ίνδικοειδῶν. πρέπει να άποφεύγηται.

1. Παράδειγμα άνθρακινονοειδούς
Indanthren Gold Orange 3G
(Όμάς τών άνθρακινονοκαρβαζολῶν)



2. Παράδειγμα ίνδικοειδούς
Indanthren Brillant Rosa R
(4,4'—διμεθυλο—6,6—διχλωροθειοίνδικόν)



(*) Πρὸς άποφυγήν ύπερβολικης εκτάσεως του θέματος, δέν περιελήφθη εις την παρούσαν μονογραφίαν η ένδιαφέρουσα ομάδα τών διαλυτῶν ίνδανθρενίων η τών έστέρων τών λευκοενώσεων τών χρωμάτων άναγωγής (Cibantine, Anthrasol).

Η βαφή τών χρωμάτων κάδου συνίσταται, ως γνωστόν, α) εις την διάλυσιν κατόπιν άναγωγής του υπό άδιάλυτον μορφήν εύρισκομένου χρώματος, β) εις την βαφήν υπό την μορφήν του μετά νατρίου ά-λατος της λευκοενώσεως, και γ) εις την έπαναφοράν

του χρώματος εις την αδιάλυτον μορφήν επί του ύφασματος. Ήτοι σχηματικῶς:

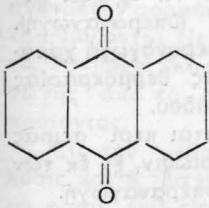
Ἐπιλύσιμον χρώμα $\xrightarrow[\text{Βαφή}]{\text{Ἀναγωγή - Διάλυσις}}$ Αδιάλυτοποίησις ἐπὶ τοῦ ύφασματος.

Ἐν τοῖς ἐπομένοις θά ἐκτεθῆ διαδοχικῶς ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀναγωγῆς καὶ διαλύσεως καὶ ὁ μηχανισμὸς τῆς βαφῆς καὶ ὀξειδώσεως.

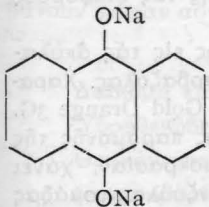
ΑΝΑΓΩΓΗ — ΔΙΑΛΥΣΙΣ

Ἡ διάλυσις τῶν χρωμάτων κάδου διενεργεῖται τῇ βοηθεῖα ὑδροθειώδους νατρίου (Na₂S₂O₄) καὶ διαλύματος καυστικῆς σόδας.

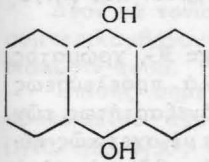
Διὰ τὴν ἀπλοποίησιν τῆς περιγραφῆς τοῦ μηχανισμοῦ τῆς διαλύσεως καὶ ἀναγωγῆς περιγράφεται κατωτέρω τὸ παράδειγμα τῆς ἀνθρακινόνης, ἀναλόγως πρὸς τὴν ὁποῖαν συμπεριφέρονται καὶ τὰ περιέχοντα τὸν ἀνθρακινόν σκελετὸν τῆς ἀνθρακινόνης χρώματα κάδου.



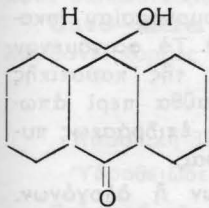
Ἄνθρακινόνη ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ.



Παρουσία ὑδρογόνου καὶ καυστικῆς σόδας:
Ἄλας νατρίου τῆς ὑδροανθρακινόνης.

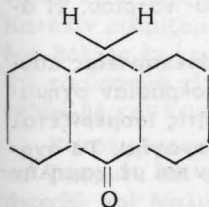


Ἐλευθέρα ὑδροανθρακινόνη, παρουσία ἀνεπαρκοῦς ποσότητος καυστικῆς σόδας.

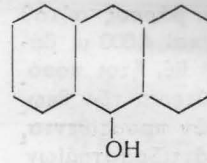


Ἄνθρονη, προκύπτουσα δι' ἰσομερισμοῦ τῆς ὑδροανθρακινόνης (3).

Ἐάν προχωρήσῃ ἔτι περαιτέρω ἡ ἀναγωγή, προκύπτουν αἱ κάτωθι ἐνώσεις:



Ἄνθρόνη



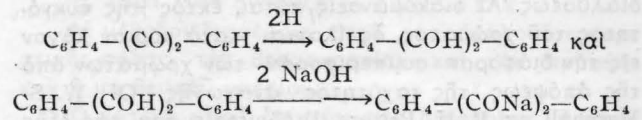
Ἄνθρανόλη, προϊόν ἰσομερισμοῦ τῆς ἀνθρόνης (5).

Αἱ μορφαὶ 4,5,6 ἀποτελοῦν παθολογικὴν, τρόπον τινά, κατάστασιν τῶν λευκοενώσεων, ἀποτέλεσμα τοῦ φαινομένου τῆς ὑπερανάγωγῆς, ὑπευθύνου διὰ πολλὰς ἀνωμαλίας κατὰ τὴν βαφήν διὰ χρωμάτων κάδου.

Δέον ἐνταῦθα νὰ σημειωθῆ, ὅτι αἱ λευκοενώσεις τῶν χρωμάτων κάδου οὐδέποτε εἶναι λευκαί, ἀλλὰ παρουσιάζουν χρῶμα διάφορον τοῦ μητρικοῦ. Οὕτω τὰ κίτρινα χρώματα δι' ἀναγωγῆς καθίστανται λιλά, τὰ πράσινα μπλέ κ.ο.κ. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ὁ καθηγητῆς Ματθαίουπουλος ἐν τῷ συγγράμματι αὐτοῦ τῆς Ὄργανικῆς Χημείας θεωρεῖ ὡς καταλληλότερον τὸν ἄρον χρωμοῦδροένωσις.

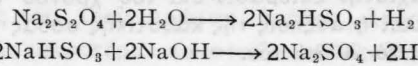
Θεωρητικαὶ καὶ πραγματικαὶ ἀναλογίαι τῶν ἀντιδραστηρίων ἀναγωγῆς.

Ἡ ἀντίδρασις ἀναγωγῆς τῆς ἀνθρακινόνης παρίσταται σχηματικῶς εἰς δύο στάδια:

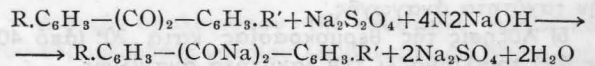


Ἀπαιτεῖται συνεπῶς ἐν μόριον ὑδρογόνου καὶ δύο μόρια καυστικῆς σόδας διὰ τὴν μετατροπὴν ἐνὸς μορίου ἀνθρακινόνης εἰς τὸ μετὰ νατρίου ἄλας τῆς ἀνθραῦδροκινόνης ἢ ἐνὸς μορίου χρώματος περιέχοντος μίαν ἀνθρακινονικὴν ὁμάδα.

Ἐξ ἐνὸς μορίου ὑδροθειώδους νατρίου ἐλευθεροῦται ἐν μόριον ὑδρογόνου, ἀπαιτοῦνται ὅμως δύο ἀκόμη μόρια καυστικῆς σόδας διὰ τὴν ἀντίδρασιν ταύτην:



Δύναται, ἐπομένως, ἡ ἀντίδρασις ἀναγωγῆς τοῦ ἀνθρακινονοειδοῦς χρώματος νὰ διατυπωθῆ ὡς ἑξῆς:



ἢτοι δι' ἕκαστον γραμμομόριον χρώματος ἀπαιτοῦνται: 1 γραμμομόριον ὑδροθειώδους νατρίου, ἢτοι 142 γρμ., καὶ 4 γραμμομόρια καυστικῆς σόδας, ἢτοι 160 γρμ.

Τὰ μοριακὰ βάρη τῶν ἀνθρακινονοειδῶν χρωμάτων κυμαίνονται συνήθως μεταξὺ 400 καὶ 800. Οὕτως ἐάν ληφθῆ πρὸς ὑπολογισμὸν χρῶμα μοριακοῦ βάρους 400, προκύπτει ἐκ τῆς ἀνωτέρω ἐξισώσεως ὅτι θά ἀπαιτηθοῦν διὰ τὴν ἀναγωγὴν αὐτοῦ:

Διὰ 1000 μέρη βάρους χρώματος, χημικῶς καθαροῦ, 330 μ. βάρους ὑδροθειώδους νατρίου καὶ 400 μ. βάρους στερεᾶς καυστικῆς σόδας ἢ 1200 γρμ. διαλύματος 37° Βέ.

Εἰς τὴν πράξιν τῆς βαφῆς αἱ χρησιμοποιούμεναι ποσότητες ἀντιδραστηρίων παρουσιάζουν σημαντικὴν διαφορὰν πρὸς τὰς ἀνωτέρω θεωρητικὰς. Οὕτω διὰ σύνθητες χρῶμα τοῦ ἔμπορίου, κατὰ 2 ἕως 5 φορές ἀραιότερον τῆς χημικῶς καθαρᾶς χρωστικῆς, χρῆσι-

μποποιούνται διά την διάλυσιν 1000 μ. βάρους αὐτοῦ 2000 μ. βάρους ὑδροθειώδους νατρίου καὶ 4.000 μ. βάρους διαλύματος καυστικής σόδας 37° Βέ, ἤτοι ποσότητες κατὰ 10 ἕως 15 φορές μεγαλύτεραι τῶν θεωρητικῶς ὑπολογιζομένων. Ἐκτὸς αὐτῶν προστίθενται διά την βαφὴν καὶ ἕτεραι ποσότητες ἀντιδραστηρίων, αἱ ὁποῖαι, διά τὰς ἀνοικτὰς ἀποχρώσεις, εἶναι μεγαλύτεραι τῶν τῆς διαλύσεως.

Ἡ αἰτία τῆς τοιαύτης ὑπερβάσεως τῶν θεωρητικῶν τιμῶν εἶναι προφανὴς διά τὸ ὑδροθειῶδες νάτριο, σῶμα ταχύτατα ὀξειδούμενον ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος, ἐκ τοῦ ὁποῦ συνεπῶς εἴμεθα ὑποχρεωμένοι νὰ ἔχωμεν πάντοτε μεγάλην περίσσειαν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ἀναγωγῆς. Διά τὴν καυστικὴν σόδαν, ἀπεδείχθη ἐν τῇ πράξει, ὅτι ἄνευ μεγάλης ἐξ αὐτῆς περισεύας πολλὰ ἐκ τῶν χρωμάτων κάδου δὲν διαλύονται.

Εἰς τοὺς ὑπὸ τῶν ἐργοστασίων παραγωγῆς παρεχομένους πίνακες διαλύσεως τῶν χρωμάτων κάδου ἀναγράφονται διάφοροι δι' ἕκαστον χρῶμα ἀναλογίαι ἀντιδραστηρίων ἀναγωγῆς, ἰδίᾳ δὲ μεγάλα διακυμάνσεις παρουσιάζονται εἰς τὴν ποσότητα καυστικῆς σόδας, ὡς ἐπίσης καὶ διάφοροι θερμοκρασῖαι διαλύσεως. Αἱ διακυμάνσεις αὗται, ἐκτὸς τῆς πυκνότητος τοῦ χρώματος, ὀφείλονται κατὰ κύριον λόγον εἰς τὴν διάφορον συμπεριφορὰν τῶν χρωμάτων ἀπὸ τῆς ἀπόψεως τῆς ταχύτητος ἀναγωγῆς. Οἱ W. S. Marshall καὶ R. H. Petters (1) ἐδημοσίευσαν τὰς ἐξῆς παρατηρήσεις, βασιζομένης ἐπὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν χρόνων ἡμιαναγωγῆς διά μετρήσεως τῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως τῶν διαλυμάτων τῶν χρωμάτων:

α) Ὑπὸ τὰς αὐτὰς πειραματικὰς συνθήκας ὁ χρόνος ἀναγωγῆς παρουσιάζει σημαντικωτάτας διαφορὰς ἀπὸ χρώματος εἰς χρῶμα (χρόνος ἡμιαναγωγῆς 5 ἕως 3000 δευτερόλεπτα).

β) Ἐλαχίστην ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ χρόνου ἀναγωγῆς προκαλεῖ ἡ ἀύξησις τῆς καυστικῆς σόδας ἀπὸ τὸ ἄπλοον εἰς τὸ 20πλάσιον.

γ) Αὐξήσις τῆς ποσότητος τοῦ ὑδροθειώδους νατρίου εἰς τὸ 5πλάσιον (ἀπὸ 4 εἰς 20%) τριπλασιάζει τὴν ταχύτητα ἀναγωγῆς.

δ) Αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας κατὰ 20° (ἀπὸ 40 εἰς 60°) τριπλασιάζει τὴν ταχύτητα ἀναγωγῆς.

Αἱ παρεχόμεναι, εἰς τὰς ὀδηγίας χρήσεως τῶν χρωμάτων ὑπὸ τῶν Ἐργοστασίων παραγωγῆς, θερμοκρασῖαι συμπίπτουν μὲ τὰς ἀνωτέρω παρατηρήσεις, ὀριζομένων ὑψηλῶν σχετικῶς θερμοκρασιῶν ἐπὶ χρωμάτων μακροῦ χρόνου ἀναγωγῆς.

Πρακτικὴ τῆς διαλύσεως: Οἱ πίνακες ἀναγωγῆς τῶν ἐργοστασίων ἀναφέρουν λεπτομερῶς τὰ δι' ἕκαστον χρῶμα ἀπαιτούμενα ποσὰ διαλύματος καυστικῆς σόδας, ὑδροθειώδους νατρίου, τὴν ἀπαιτουμένην διά τὴν διάλυσιν ποσότητα ὕδατος, ὡς καὶ τὴν θερμοκρασίαν διαλύσεως. Ἡ διάλυσις γίνεται ἐντὸς κάδου χωριστοῦ καὶ προστίθεται κατόπιν τὸ διάλυμα εἰς τὸ μπάνιο βαφῆς (ἐξ οὗ τὸ ὄνομα χρώματα κάδου). Τῇ βοηθείᾳ διαβρέκτου ἐπιτυχάνομεν αἰώρημα τοῦ χρώματος εἰς τὴν ἀπαιτουμένην ποσότητα ὕδατος, προσθέτομεν τὴν καυστικὴν σόδαν, φέρομεν εἰς τὴν καθορισθεῖσαν θερμοκρασίαν καὶ τέλος ἐπι-

πάζομεν βραδέως καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν τὸ ὑδροθειῶδες νάτριον.

Ἡ διάλυσις διαρκεῖ ἐν τέταρτον ἕως εἴκοσι λεπτὰ ἀπὸ τῆς τελευταίας προσθήκης.

Εἰς τὰς ὀδηγίας βαφῆς τῶν διαφόρων ἐργοστασίων ἀναφέρεται ὅτι, εἰς ἀρκετὰς περιπτώσεις, ἡ διάλυσις δύναται νὰ γίνῃ ἀπ' εὐθείας εἰς τὸ μηχανημὰ τῆς βαφῆς (π.χ. τὴν βούταν τοῦ Jigger). Φρονοῦμεν ὅτι εἶναι προτιμότερον ἢ διάλυσις νὰ γίνεταί πάντοτε εἰς χωριστὸν κάδον. Ἡ μικρὰ πρόσθετος ἐργασία ἰσοφαρίζεται, κατὰ τὴν γνώμην μας, ἀπὸ τὸ πλεονέκτημα τοῦ πολὺ εὐκολωτέρου ἐλέγχου τῆς διαλύσεως καὶ τῆς ἀκριβεστερας ρυθμίσεως ὄγκου καὶ θερμοκρασίας.

Αἱ συνταγαὶ διαλύσεως πρέπει νὰ ἐφαρμόζονται μὲ σχολαστικότητα διά τὴν ἐπίτευξιν σταθερῶν ἀποτελεσμάτων. Ὄταν π.χ. χρησιμοποιήσωμεν ποσότητα ὕδατος κάτω τῆς κανονικῆς, δύναται νὰ προκληθῇ κατακρήμνισις τοῦ λευκοπροϊόντος, ὡς ἐπίσης δι' ὑψώσεως τῆς θερμοκρασίας δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν μερικὴν καταστροφὴν τοῦ χρώματος (ὑπερανάγωγη).

Ὑπερανάγωγη. Ὑπὸ τὸ ὄνομα ὑπερανάγωγη χαρακτηρίζεται ἡ ἀλλοίωσις εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας τῆς λευκοενώσεως τῶν χρωμάτων κάδου.

Εἰς τὴν πραγματικότητα πρόκειται περὶ σειρὰς φαινομένων προκαλούντων τὴν ἀλλοίωσιν, ἐν ἐκ τῶν ὁποίων ἀποτελεῖ καὶ ἡ καθ' ἑαυτὸ ὑπερανάγωγη.

Ὁ M.R. Fox (2) ἀναλύει ὡς ἐξῆς τὰς διαφόρους περιπτώσεις:

1) **Ὑδρόλυσις.** Συναντᾶται κυρίως εἰς τὰς ἀκυλαμινανθρακινόνας καὶ ἀνθρακινονοκαρβαζόλας. Χαρακτηριστικὸν παράδειγμα τὸ Caledon Gold Orange 3G. Τὸ χρῶμα αὐτό, διά παρατεταμένης παραμονῆς τῆς λευκοενώσεως του εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, χάνει διαδοχικῶς δι' ὑδρολύσεως δύο βενζοϋλαμινομάδας μὲ ἀποτελεσμα βαφὴν πλέον κοκκινόχρουν καὶ ὀλιγότερον ζωηράν (σκοτωμένη).

Ἐπὶ τοῦ Indanthren Gold Orange 3G, χρώματος ἀκριβῶς ὁμοίου μὲ τὸ ἀνωτέρω, ἀλλὰ προελεύσεως I.G., εἴχομεν οἱ ἴδιοι παρατηρήσει, ἀνεξαρτήτως τῶν ἐργασιῶν τοῦ Fox, ὅτι εἰς τὰ μπάνια μὲ σχετικῶς ἠϋξημένην καυστικὴν παρετηροῦντο ἀκριβῶς τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν (σκοτεινότεραν καὶ ἐρυθροτέραν βαφὴν). Τὸ φαινόμενον αὐτὸ ἐξηφανίζετο δι' ἐλαττώσεως τῆς καυστικῆς σόδας. Πρόκειται προφανῶς καὶ ἐνταῦθα περὶ ἀπωλείας βενζοϋλαμινομάδων διά τῆς ἐπιδράσεως πυκνότερου διαλύματος καυστικῆς σόδας.

2) **Ἀπώλεια αὐξοχρῶμων ὁμάδων ἢ ἀλογόνων.** Διά παρατεταμένης ὑψηλῆς θερμοκρασίας ὑπάρχει κίνδυνος μεταπιδήσεως ἐνὸς ἢ περισσοτέρων ἀτόμων ἀλογόνων ἀπὸ τὸ χρῶμα εἰς τὴν καυστικὴν, μὲ σχηματισμὸν χλωριούχου ἢ βρωμιούχου νατρίου. Ἡ ἀπόχρωσις ἀλλάζει.

3) **Ἴσομερισμός.** Εἰς περίπτωσιν ἀνεπαρκειᾶς καυστικῆς σόδας καὶ εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν σχηματίζεται ἐλευθέρα ἀνθραῦδροκινόνη, ἥτις ἰσομερίζεται εἰς ὀξανθρόνην (ἴδε μηχανισμὸν ἀναγωγῆς). Τὸ σχηματιζόμενον χρῶμα εἶναι σκοτωμένον καὶ μὲ χαμηλὴν ἀντοχήν.

4) Καθ' αυτό υπεραναγωγή. Έμφανίζεται εις περιπτώσεις παρατεταμένης αναγωγής εις ασθενές άλκαλικόν περιβάλλον. Έκ τής δεξάνθρωνης διά περαιτέρω αναγωγής και άφυδατώσεως παράγεται άνθρανόλη και έκ ταύτης διά ίσομερισμού άνθρόνη. Η βαφή είναι και σκοτωμένη.

Άσχέτως τής σίτιας ήτις προκαλεί την υπεραναγωγήν, τὸ τελικόν χρώμα είναι πάντοτε πλέον άνοικτόν σκοτωμένον και κατά κανόνα ύστερεί εις άντοχήν. Τοῦτο όφείλεται εις τὸ ότι άντι τοῦ κανονικοῦ χρώματος κάδου, σχηματίζεται διά τής άλλοιώσεως τοῦ λευκοπροϊόντος έτέρα χρωστική, ύστερούσα τής κανονικῆς.

Δέον όμως νά προστεθῆ ότι ή υπεραναγωγή δέν άφορᾷ συνήθως παρά έν ποσοτόν τοῦ όλου χρώματος

Β Α Φ Η

Είναι αυτόνόητον, ότι βαφή διά χρωμάτων κάδου δέν δύναται νά λάβη χώραν παρά υπό την διαλυτήν άνηγμένην μορφήν. Άλλ' έκ τῶν μεθόδων αί όποίαι έφαρμόζονται εις την πράξιν, μόνον ή μέθοδος βαφῆς εις τὸ Jigger διαστέλλει σαφῶς τὸ στάδιον τής αναγωγῆς από τὸ στάδιον τής βαφῆς διά τοῦ λευκοπροϊόντος.

Εις την μέθοδον Φούλαρ ἢ Pigment Pad ή διά λυσις και ή βαφή γίνονται ταυτοχρόνως εις την ίδίαν φάσιν, ένῶ εις τὰς μεθόδους συνεχούς βαφῆς λαμβάνουν χώραν αὐτα διαδοχικῶς μέν αλλά στιγμιαίως.

	IW	IN	IK
Διάλυμα καυστικῆς σόδας 37° Βέ	20 κ. έ. %	6—8 κ. έ. %	6—8 κ. έ. %
Ύδροθειῶδες νάτριον	4—5 γρμ. %	4—5 γρμ. %	4—5 γρμ. %
Θεικόν νάτριον άνυδρον	—	0—25 » %	0—25 » %
Θερμοκρασία	50—60°	40—50°	Έν ψυχρῶ

Δέον νά τονισθῆ ότι εις τὰς αναλογίαις αὐτάς συμπεριλαμβάνονται και τὰ χρησιμοποιηθέντα πρὸς διάλυσιν ποσά.

Επίσης σημειοῦται ότι αί ὡς άνω αναλογίαι, προκειμένου περι σχέσεως μπάνιου μεγαλυτέρας (1/10, 1/20, 1/30), έλαττοῦνται περίπου κατά 20% διά κάθε διπλασιασμόν τοῦ ὄγκου τοῦ ὕδατος.

Cuve—Mère. Η τετάρτη αὕτη όμάς συμπεριλαμβάνει κυρίως τὰ ίνδοκροειδή. Χαρακτηρίζεται δέ

	Μέχρι 1% χρώμα	Μέχρι 2%	Μέχρι 2%
Καυστική 37° Βέ	1 κ. έ. %	0.50 κ. έ. %	0.25 κ. έ. %
Ύδροθειῶδες	0,8 %	0.4 %	0.2 %

Πορεία βαφῆς. Προσθέτομεν εις τὸ μπάνιο, τὸ όποιον δέον νά μή υπερβαίνη τὸ πενταπλάσιον τοῦ βάρους τοῦ ὕφασματος, τὰς συμπληρωματικὰς ποσότητας καυστικῆς σόδας και ὕδροθειῶδους νατρίου. Κατόπιν ρυθμίζομεν την θερμοκρασίαν και δίδομεν δύο βόλτες έν λευκῶ, χωρίς χρώμα. Έξυπακούεται ότι τὸ ὕφασμα είναι ήδη καλῶς ξεκολλαρισμένον, συνήθως δέ και λευκασμένον.

Κατόπιν προσθέτομεν τὸ χρώμα εις δύο δόσεις και βάφομεν επί 6—8 βόλτες, (τὸ χρώμα έχει ήδη άναχθῆ και διαλυθῆ ὡς είδομεν άνωτέρω). Καλόν

Μέθοδος βαφῆς εις τὸ Jigger

Η βαφή διαιρείται εις δύο στάδια:

1) Κάθ' έαυτὸ βαφή.

2) Μετακατεργασία.

Καθ' έαυτὸ βαφή. Τὰ χρώματα κάδου διαιροῦνται συνήθως από άπόψεως βαφῆς εις τρεῖς όμάδας και μίαν χωριστήν όμάδα περιλαμβάνουσαν κυρίως τὰ ίνδοκροειδή.

Η διάκρισις αὕτη, τουλάχιστον διά τὰ άνθρακινονοειδή, απέχει πολύ από τὸ νά είναι άπόλυτος, χαρακτηρίζει δέ μάλλον τὸν καταλληλότερον τρόπον βαφῆς δι' έκαστον χρώμα, τὸ όποιον ὁμως συχνά δύναται νά έφαρμοσθῆ και με τὰς μεθόδους τῶν δύο άλλων όμάδων. Έξαιρέσιν αποτελοῦν τὰ περισσότερα μπλέ και πράσινα, τὰ όποία δύναται νά βαφοῦν μόνον εις ὕψηλὴν θερμοκρασίαν (1 όμάς).

Η I. G. Farbenindustrie όνομάζει τὰς τρεῖς πρώτας μεθόδους:

IW (Indanthren warm).

IN (» normal).

IK (» kalt).

Η Ciba τὰς όνομάζει C₁, C₂, C₃ κλπ.

Αί μέθοδοι διαφέρουν κατά τὰς αναλογίαις καυστικῆς σόδας, την θερμοκρασίαν και την προσθήκην ἢ μη θεικοῦ νατρίου.

Ο κάτωθι πίναξ δεικνύει τὰς διαφόρους αναλογίαις, με σχέσιν μπάνιου πρὸς ὕφασμα 1/5.

ὡς πρὸς τὰς τρεῖς πρώτας όμάδας από ποσότητα αίσθητῶς μικροτέραν καυστικῆς σόδας. Πρέπει άπαραιτήτως έδῶ ή διάλυσις νά γίνη εις τὸν κάδον διαλύσεως και ὄχι εις τὸ μπάνιο βαφῆς.

Διά τὸν ὕπολογισμόν τής καυστικῆς σόδας και τοῦ ὕδροθειῶδους νατρίου λαμβάνομεν ὡς βάσιν τοῦς πίνακας διαλύσεως. Πέραν αὐτοῦ προστίθεται μόνον μικρὰ συμπλήρωσις εις τὸ μπάνιο βαφῆς ὡς κάτωθι :

είναι από τής 6ης βόλτας και πέραν νά προστίθενται 200 κ. έ. καυστικῆς σόδας και 100 γρμ. ὕδροθειῶδους νατρίου κατά βόλταν.

Εις τὰ μπάνια βαφῆς προστίθενται συνήθως βοηθητικά διά τὸ στρώσιμον τής βαφῆς. Ταῦτα είναι άπλῶς έπιβραδυντικά, ή δέ δράσις των συνίσταται συνήθως εις τὸν σχηματισμόν εἴδους τινὸς συμπλόκου μετά τοῦ χρώματος, τὸ όποιον εὔρσκεται οὔτω δευσευμένον και έλευθερώνεται βραδέως, ὡστε νά προσλαμβάνεται υπό τής ίνδός όμαλῶς και όμοιομόρφως.

Υπάρχει άρκετός αριθμός τοιούτων βοηθητικών και μεγάλη ποικιλία εις την σύνθεσίν των.

Η χρησιμοποιουμένη έξ αυτών ποσότης είναι συνήθως 0,1—0,2%.

Αυτό τὸ ὅποιον διαφοροποιεῖ τὴν βαφὴν τῶν χρωμάτων κάδου ἀπὸ τὰς συνήθεις βαφὰς καὶ τὴν καθιστᾷ πιθανὸν τὴν δυσκολωτέραν ἐξ ὄλων εἶναι :

1ον Ὅτι τὸ λευκοπροῖον τοῦ χρώματος ὀξειδουταὶ εὐκόλως κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς βαφῆς εἴτε ἐντὸς τοῦ μπάνιου εἴτε, συχνότερον, ἐπὶ τοῦ ὑφάσματος τὸ ὅποιον εἶναι εἰς μέρος τῆς διαδρομῆς του ἐκτεθειμένον εἰς τὸν ἀέρα. Τοῦτο μεταβάλλει τὴν ἰσορροπίαν βαφῆς εἰς τὰ σημεῖα ὀξειδώσεως καὶ προκαλεῖ συχνὰ ἀνωμαλίαις.

2ον Ὅτι ἐδῶ δὲν πρόκειται, ὅπως εἰς τὰ χρώματα Direkt, περὶ συστήματος μὲ μεταβλητοὺς παράγοντας μόνον τὴν ποσότητα χρώματος, σχέσιν μπάνιου, θερμοκρασίαν καὶ ἐνίοτε ἄλλας. Εἰς τὰ χρώματα κάδου ἐπεμβαίνουν ἀποφασιστικῶς ἡ καυστική σόδα καὶ τὸ ὑδροθειώδες νάτριον, παράγοντες οἱ ὅποιοι ἐν σχέσει μὲ τοὺς ἀνωτέρω εἶναι πολὺ δυσκολώτερον νὰ σταθμισθοῦν. Ἐπὶ πλέον ἡ ἀναλογία ὑδροθειώδους νατρίου μεταβάλλεται συνεχῶς.

3ον. Ἡ διαίρεσις εἰς βαφικὰς ομάδας IW, IN, IK, ἀποτελεῖ γενικὸν πλαίσιον, ἐντὸς τοῦ ὁποίου ἕκαστον σχεδὸν χρῶμα κάδου ἔχει τὰς ἰδιαιτέρας του προτιμήσεις ἀπὸ ἀπόψεως καυστικῆς σόδας καὶ ὑδροθειώδους νατρίου, δηλαδὴ καταστάσεως ἀναγωγικότητος τοῦ μπάνιου. Ἡ ἐξεύρεσις τῶν ἰδεωδῶν αὐτῶν συνθηκῶν καὶ ἡ εὐχέρεια τῆς ἐπαναλήψεως των ἀποτελοῦν δύσκολον ἐγχείρημα.

Αἱ κάτωθι παρατηρήσεις εἶναι χρήσιμοι διὰ τὴν βαφὴν τῶν χρωμάτων κάδου :

1ον Προετοιμασία ὑφάσματος. Εἰς τὴν βαφὴν τῶν χρωμάτων κάδου εἰς τὸ Jigger κακῶς περασμένον ὑφάσμα προεξοφλεῖ κατὰ κανόνα ἀποτυχίαν βαφῆς. Αἱ οὐγίαι ποῦ περνοῦν ἀπὸ τὰς καθέτους πλευρὰς τοῦ σχηματιζομένου ὑπὸ τοῦ ὑφάσματος κυλίνδρου βάφονται κατ' ἀρχὴν σκουρότεραι (Bronzage), κλασσικὸν ἐλάττωμα τῶν βαφῶν αὐτῶν.

2ον. Σταμάτημα. Ἀπαγορεύεται τὸ σταμάτημα καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς κυρίως βαφῆς. Σταματῶμεν μόνον διὰ νὰ πάρωμεν δείγμα, ἀλλὰ καὶ αὐτὸ πρέπει νὰ γίνῃ συντομώτατα.

3ον. Συνδυασμοί. Οἱ συνδυασμοὶ χρωμάτων κάδου εἶναι κάπως δυσκολώτεροι ἀπὸ τοὺς συνδυασμοὺς μὲ χρώματα ντιρέκτ. Ὁ κυριώτερος λόγος εἶναι ἡ διάφορος ἐπίδρασις τῶν ἐτέρων παραγόντων τῆς βαφῆς (καυστικῆς καὶ ὑδροθειώδους) ἐπὶ ἐνὸς ἐκάστου τῶν συστατικῶν χρωμάτων. Καλὸν εἶναι πάντως κατ' ἀρχὴν νὰ μὴ χρησιμοποιῶμεν εἰς συνδυασμοὺς χρώματα τῶν ὁποίων δὲν ἔχομεν πείραν τῆς βαφῆς ὡς ἀπλῶν.

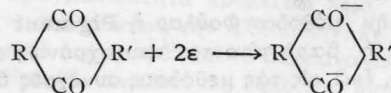
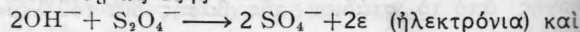
Οἱ συνδυασμοὶ πρέπει νὰ γίνονται μὲ χρώματα τῆς ἰδίας βαφικῆς ομάδος IW, IN, IK. Εὐτυχῶς τὰ περισσότερα τῶν χρωμάτων, ἂν καὶ ἀνήκουν εἰς μίαν ἐκ τῶν βαφικῶν ομάδων, δύναται νὰ βαφοῦν καὶ μὲ τὰς τρεῖς μεθόδους ἢ τοῦλάχιστον μὲ τὰς δύο. Καλὸν εἶναι ἐπίσης νὰ ἀποφεύγονται οἱ ἀπομεμακρυσμένοι συνδυασμοί, π.χ. σωμὸν μὲ ροζ καὶ κί-

τρινον, ἐνῶ πρέπει νὰ χρησιμοποιήσωμεν ροζ καὶ πορτοκαλί.

4ον. Συντελεστής ἀναγωγικότητος καὶ ἔλεγχος αὐτοῦ. Ἡ σημασία τῆς καυστικῆς σόδας καὶ τοῦ ὑδροθειώδους νατρίου ὡς παραγόντων τῆς βαφῆς διὰ χρωμάτων κάδου, ὡς καὶ τὸ εὐμετάβλητον τῶν ἀναλογιῶν αὐτῶν ἐν τῷ μπάνιῳ βαφῆς, ὤθησαν ἀπὸ ἀρκετῶν ἐτῶν τοὺς χημικοὺς εἰς ἀναζήτησιν μεθόδων εὐχεροῦς ἐλέγχου των κατὰ τὴν βαφὴν, μεθόδων αἱ ὁποῖαι ἔπρεπε νὰ ἐξευρεθοῦν ἐκτὸς τοῦ πλαισίου τῆς κλασσικῆς ἀναλυτικῆς χημείας.

Ὁ Ἀμερικανὸς χημικὸς Margon (3), χρησιμοποιῶν τεχνικὴν γνωστὴν ἤδη διὰ τὸν προσδιορισμὸν ὀξειδοαναγωγικῶν διαλυμάτων διὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ καθορισμοῦ τοῦ σημείου ἐξουδετερώσεως (μέθοδος Redox), προσδιορίζει εἰς κάθε στιγμὴν τὴν ἀναγωγικότητα τοῦ μπάνιου βαφῆς διὰ μετρήσεως διαφορᾶς δυναμικοῦ εἰς μιλιβόλτ μεταξὺ ἠλεκτροδίου μετρήσεως ἐκ πλατίνης καὶ κεκορεσμένου ἠλεκτροδίου καλομέλανος, ἐμβαπτιζομένων ἐν τῷ μπάνιῳ βαφῆς.

Πράγματι, ἡ ἀντίδρασις ἀναγωγῆς δύναται νὰ διατυπωθῇ ὡς ἑξῆς :



Ἡ μέτρησις ἀναγωγικότητος δύναται, ἐπομένως, νὰ ἀναχθῇ εἰς μέτρησιν ἠλεκτρονίων, δηλαδὴ διαφορᾶς δυναμικοῦ. Ἐξ ἄλλου ἡ μέτρησις τῆς ἀναγωγικότητος μᾶς δίδει ἀκριβῶς τὴν εἰκόνα τοῦ συστήματος καυστικῆς σόδας—ὑδροθειώδους νατρίου εἰς τὸ μπάνιο.

Τὸ ὄργανον μετρήσεως διὰ τοῦ συστήματος Margon κατεσκευάσθη ὑπὸ τοῦ οἴκου Foxborough ὑπὸ τὸ ὄνομα Dynalog Redox Recorder. Τὸ ὄργανον τοῦτο δίδει εἰς κάθε στιγμὴν τὴν ἀναγωγικότητα καὶ εἶναι ταυτοχρόνως καταγραφικόν.

Παρ' ὅλον ὅτι τὸ σύστημα Margon εἶναι πολὺ πρόσφατον (1952) διὰ νὰ ἐξαχθοῦν ὀριστικὰ συμπεράσματα ἐπὶ τῆς ἐφαρμογῆς του, προβλέπεται ὅτι θὰ προσφέρῃ θετικὰς ὑπηρεσίας διὰ τοὺς σκοποὺς οἱ ὅποιοι ἐπιδιώκονται, ἦτοι :

1ον. Τὴν ἐξεύρεσιν τῶν καταλληλοτέρων ἀναλογιῶν καυστικῆς σόδας ὑδροθειώδους νατρίου, ἐν προκειμένῳ τῶν καταλληλοτέρων μιλιβόλτ, δι' ἕκαστον χρῶμα.

2ον. Τὴν δυνατότητα ἐπαναλήψεως τῶν ἰδεωδῶν αὐτῶν συνθηκῶν βαφῆς, διὰ ρυθμίσεως τοῦ μπάνιου διὰ προσθηκῶν, εἰς τὸ κατάλληλον μιλιβόλτ.

3ον Μπάνια συνεχείας. Τὰ μπάνια συνεχείας δὲν ἐφαρμόζονται εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν χρωμάτων κάδου παρὰ διὰ τὰ πολὺ σκούρα χρώματα.

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν προσθέτομεν εἰς τὸ δεύτερον μπάνιο ἐπὶ τῶν ποσοτήτων τοῦ πρώτου :

80% τοῦ χρώματος, 50% καυστικῆς σόδας, 70% ὑδροθειώδους νατρίου.

Εἰς τὰς περισσοτέρας τῶν περιπτώσεων ὁμοῦ τὸ μπάνιο συνεχείας πρέπει νὰ ἀποφεύγεται, τὸσον

διά την ασάφειαν ή όποια προκύπτει εις την άναγωγικότητα, όσον και διότι τά χρώματα κάδου έξαντλούνται ταχέως.

2. Μετακατεργασία

1ον "Εκπλυσίς—"Εκθλιψίς. Είς τό τέλος τής τελευταιάς στροφής τής βαφής και, χωρίς νά σταματήση τό μηχάνημα, άδειάζομεν τό μπάνιο και με τήν στροφήν άντικαθιστώμεν τό διάλυμα με καθαρόν ύδωρ έντός του όποίου δίδομεν ένα πέρασμα.

Δι' ώρισμένα έκ τών χρωμάτων, ή μεγάλη διαλυτότης του λευκώματος δέν επιτρέπει τήν κατεύθειαν έκπλυσιν πρό τής όξειδώσεως. Είς τήν περι-

- 1) 2,5% υπερθειική άμμωνία
- 2) 2—4% υπερβορικόν νάτριον
- 3) 3% Perhydrol 130 vol.

"Η συνταγή 1 δίδει άπότομον όξειδωσιν και πρέπει ν' άποφεύγησι δι' ώρισμένους χρωματισμούς ιδίως εις μπλέ. Αί συνταγαί 2 και 3 είναι ήπιώτεροι.

3ον. "Οξύνισις. "Εκπλυσίς. Είναί πιθανόν, παρά τάς μετά τήν βαφήν κατεργασίας, ότι τό ύφασμα θα συγκρατήση ποσότητα άλάκαλεως προερχομένην έκ τής βαφής εις ίσχυρόν άλκαλικόν περιβάλλον.

Δι' αυτό κανονικώς πρέπει νά γίνη, μετά τήν όξειδωσιν, όξύνισις. Αύτη γίνεται με μίαν ή δύο βόλτες έν ψυχρῷ εις μπάνιο με 2,5% θεικόν όξύ ή 4% μυρμηκικόν όξύ. Κατόπιν έπακολουθεί νέα έκπλυσίς δι' ύδατος.

"Η κατεργασία αύτη δύναται νά καταργηθή και συνήθως καταργείται διά συντομίαν. Πάντως ό βαφεύς δέον νά τήν έχει ύπ' όψιν εις περίπτωσιν άνωμαλιών κατά τήν άποθήκευσιν του βεβαμμένου ύφασματος, διότι ή τυχόν περίσσεια καυστικής σόδας δύναται νά επιδράση επί του χρώματος.

4ον. Σαπούνισμα. Τό σαπούνισμα, τελική φάσις τής βαφής τών χρωμάτων κάδου, άποτελεί μίαν άπαραίτητον έπεξεργασίαν και έπ' ούδενι λόγω πρέπει νά παραλείπεται. Τό σαπούνισμα έκπληρεί τους κάτωθι προορισμούς :

- α) Άπομάκρυνσιν του μη άπορροφηθέντος ύπό του ύφασματος και κατόπιν όξειδωθέντος χρώματος.
- β) "Επίτευξιν τής όριστικής άποχρώσεως.
- γ) "Επίτευξιν τών άνωτάτων άντοχών.

Τό σαπούνισμα γίνεται με 2,5—5% σάπωνα και 1—2% άνθρακικήν σόδαν έν βρασμῷ, τουλάχιστον επί τρείς βόλτες (περίπου 1/2 ώρα).

Κατά μελέτην του 1952, δημοσιευθεισαν εις τό Textil Rundschau, τό ήμισυ περίπου τών χρωμάτων κάδου αλλάζει σαφῶς άπόχρωσιν κατά τόν βρασμόν, άρκετά δέ σκουραίνουν. "Επίσης ή κατεργασία με βρασμόν έπηρεάζει σημαντικῶς τήν άντοχήν. "Η έπίδρασις όμως επί του μη άπορροφηθέντος χρώματος φαίνεται νά είναι μικρά και πλέον άποτελεσματική διά τήν άπομάκρυνσιν αυτού είναι ή έκθλιψίς πρό τής όξειδώσεως. "Η θερμοκρασία εις τήν όποιαν γίνεται ή κατεργασία παίζει σημαντικόν ρόλον : 1 λεπτόν εις τους 100° ίσοδυναμεί με 15 λεπτά εις τους 80°.

Κατά πρόσφατον μελέτην του Β. Η. Summer (Νοέμβριος 1953) επί ίκανού αριθμού βαφών επί φιλμ βισκόζης, τό ήμισυ περίπου τών χρωμάτων παρουσιάζει αύξησιν τής έντάσεως του χρωματισμού, εις

πτωσιν αύτην προβαίνωμεν άπ' ευθείας εις τήν όξειδωσιν, ως περιγράφεται κατωτέρω.

"Επίσης δέον νά γίνη ταυτοχρόνως με τήν έκπλυσιν και έκθλιψίς διά του πατητικού κυλίνδρου διά τήν άπομάκρυνσιν τής περισσειάς τής καυστικής σόδας και του μη άπορροφηθέντος χρώματος. "Απαραίτητως όμως ό κύλινδρος πρέπει νά είναι έντελῶς ευθύγραμμος, άλλως ύπάρχει φόβος καθέτων ραβδώσεων.

2ον. "Οξειδωσις. Είς τό Jigger ή όξειδωσις πρέπει νά γίνεται πάντοτε τή βοηθεία όξειδωτικῶν μέσων. Αί κάτωθι συνταγαί όξειδώσεως εφαρμόζονται επιτυχῶς.

}	με προσθήκην 2—3% φωσφορικού τρινατρίου
---	---

μερικά δέ λίαν αισθητήν. Τοῦτο όφείλεται εις κρυστάλλωσιν τών μορίων του χρώματος, του μεγέθους τών κρυστάλλων αυξάνοντος με τήν διάρκειαν του βρασμού.

Είς τάς βαφάς επί ύφασμάτων, ένῶ και έδῶ αυξάνει ή έντασις του χρωματισμού, τό βάθος έλαττοῦται πλην όλίγων έξαιρέσεων, λόγω τής άπωλείας χρώματος διά του βρασμού. Διά παρατεταμένου βρασμού διά σάπωνος ώρισμέναί άντοχαί (κυρίως ή τριβή) έλαττοῦνται λόγω έπιφανειακής κρυσταλλώσεως του χρώματος. "Επειδή δέ ή ταχύτης κρυσταλλώσεως διαφέρει πολύ δι' έκαστον χρώμα, ή διάρκεια του σαπούνισματος θα έδει νά καθορισθῆ κατά χρώμα ή ομάδα χρωμάτων.

Μέθοδος βαφής εις τό φουλάρ

Είς τήν μέθοδον βαφής εις τό φουλάρ τό χρώμα προσλαμβάνεται άδιάλυτον άπό τό ύφασμα, ή δέ άναγωγή και βαφή αυτού γίνεται εις μίαν φάσιν και επί του ίδιου του ύφασματος.

"Η μέθοδος συνίσταται εις τό πέρασμα του ύφασματος εις έξαιρετικά «κοντό» μπάνιο (συνήθως μη υπερβαίνον τά 25 λίτρα), όπου τό χρώμα εύρίσκεται άδιάλυτον έν αιώρησει. Είς τήν έξοδον του μπάνιου τό ύφασμα ύφίσταται ίσχυράν έκθλιψιν. Κατόπιν τό οὔτω έμποτισθῆν ύφασμα έπεξεργάζεται εις τό ligger με καυστικήν σόδαν και ύδροθειῶδες νάτριον, διά τήν διάλυσιν και βαφήν του χρώματος, και κατόπιν τήν όξειδωσιν και άνάπτυσιν αυτού, άκριβῶς όπως εις τήν μέθοδον Jigger.

Κατά τό πέρασμα ή άδιάλυτος αιώρησις τροφοδοτεται εις χρώμα, οὔτως ώστε ή στάθμη αυτού νά μένη σταθερά.

"Η επιτυχία τής όλης βαφής έξαρτάται έν πολλοίς άπό τήν όμοιομορφον πρόσληψιν του άδιαλύτου έν αιώρηματι χρώματος άπό τό ύφασμα. Διά τόν σκοπόν αυτόν είναι άπαραίτητοι αί κάτωθι προϋποθέσεις:

1ον) Τό ύφασμα νά παρουσιάξη όμοιομόρφους ιδιότητας άπό άπόψεως άπορροφητικότητας. Τό ύφασμα είναι πάντοτε ξηρόν και ήδη ξεκολαρισμένον, συνήθως δέ και λευκασμένον. Πρέπει τό ύφασμα νά είναι όμοιομόρφως στεγνωμένον καθ' όλον του τό μήκος και ή ξήρανσις νά μη είναι υπερβολική, διότι τοῦτο δυσχεραίνει τήν διαβροχήν του. Καλόν είναι

εις τὸ τελευταῖον μπάνιο, πρὸ τῆς ξηράνσεως, νὰ προστίθεται μικρὰ ποσότης διαβρέκτου.

2ον) Τὸ ἐναιώρημα τοῦ χρώματος, διὰ μέσου τοῦ ὁποίου γίνεται τὸ πέρασμα, νὰ εἶναι ὁμοιόμορφον καὶ σταθερὸν (νὰ μὴ γίνονται καθιζήσεις). Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται:

α) Διὰ τῆς χρησιμοποίησεως χρώματος ὑπὸ μορφήν λεπτοτάτης κόψεως. Αἱ διαστάσεις τῶν κόκκων εἶναι 1—4 μ. Εἰς τὸ ἐμπόριον κυκλοφοροῦν ὑπὸ τὴν ὀνομασίαν: Pulver Fein ἢ micropulver, poudre Fine, Fine powder ἢ grain.

β) Διὰ τῆς προσθήκης εἰς τὸ μπάνιο φουλαρίσματος οὐσίας ἢ ὁποία θὰ κρατεῖ τὸ χρῶμα ἐν ὁμοιόμορφῳ αἰωρήματι. Τοιαῦται οὐσίαι εἶναι: Prestabilt Oil, Eulysin A. Cellcx, Calcylene Oil HS. Αὗται εἶναι διαβρεκτικά συνήθως μὴ ἀφρίζοντα, τὰ ὁποία βοηθοῦν καὶ εἰς τὸν ἐμποτισμὸν τοῦ ὑφάσματος. Ποσότης περίεξ τοῦ 1%.

3ον. Ἡ ἔκθλιψις τοῦ ὑφάσματος ὑπὸ τῶν κυλίνδρων τοῦ φουλάρ δέον νὰ εἶναι ὁμοιόμορφος καὶ σταθερὰ. Ἐπὶ πλεόν πρέπει νὰ γνωρίζωμεν ἐπακριβῶς πόσῃν ἔκθλιψιν θὰ μᾶς δώσῃ ἡ κάθε ρύθμισις τοῦ μηχανήματος, διότι ἀπὸ αὐτὸ ἐξαρτᾶται ἡ πρόσληψις τοῦ χρώματος καὶ ἐπομένως τὸ βάθος τοῦ τόνου. Ἡ ἔκθλιψις εἶναι συνήθως 75—80%.

Διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς βαφῆς πρέπει κατ' ἀρχὴν νὰ γνωρίζωμεν τὴν ποσότητα τοῦ χρώματος ἥτις ἀπαιτεῖται διὰ τὴν ἐπίτευξιν ὀρισμένης ἀποχρώσεως. Οὕτω ὑπολογίζομεν τὴν συνολικὴν ποσότητα χρώματος τὴν ἀπαιτούμενην διὰ μίαν ποσότητα ὑφάσματος πρὸς φουλάρισμα. Ὁ ὄγκος τοῦ μπάνιου φουλαρίσματος ὑπολογίζεται διὰ τοῦ τύπου:

Βάρος ὑφάσματος Χ Ἐκθλιψις % + Ὀγκος βούτας.

Εἰς τὸν οὕτως ὑπολογισθέντα ὄγκον νεροῦ σχηματίζομεν τὸ αἰώρημα τοῦ χρώματος. Τὸ πέρασμα τοῦ ὑφάσματος διὰ τοῦ ἐναιωρήματος αὐτοῦ γίνεται ἐν θερμῷ (ὑπενθυμίζομεν ὅτι τὸ φουλάρισμα δὲν ἀποτελεῖ βαφήν, καὶ συνεπῶς ἡ θερμοκρασία ἐπεμβαίνει μόνον εἰς τὴν διείδυσιν). Θερμοκρασία 60°—80°.

Μετὰ τὸ φουλάρισμα ἡ βαφή γίνεται ὅπως εἰς τὴν προηγουμένην μέθοδον μέχρι πέρατος αὐτῆς. Ἡ ἀναγωγή ἀργεῖ ἀρκετά, λόγῳ μικροτέρας πυκνότητος ἀντιδραστηρίων, παρὰ εἰς τὸν κάδον.

Θεωρητικῶς τοῦλάχιστον δυνάμεθα νὰ περάσωμεν πολὺ μεγάλας παρτίδας εἰς ἐν μπάνιο φουλαρίσματος. Ἐπειδὴ τὸ ἐναιώρημα ἔχει τάσιν νὰ ὀδυνατίζει, καλὸν εἶναι νὰ προστίθεται (προκειμένου περὶ σημαντικῆς ποσότητος ὑφάσματος) εἰς τὸ μπάνιο, 2—5% διαλύματος τραγακάνθου 5%.

Αἱ μέθοδοι συνεχοῦς βαφῆς

Θὰ ἀσχοληθῶμεν μόνον συντόμως μετὰ τὰς μεθόδους αὐτὰς τῶν ὁποίων ἡ ἐφαρμογὴ εἰς τὴν Ἑλλάδα φαίνεται ἀρκετὰ ἀπομεμακρυσμένη. Ἀκόμη καὶ εἰς τὴν Εὐρώπῃ αἱ πολυδάπανοι ἐγκαταστάσεις, αἵτινες ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν συνεχῆ βαφήν, εἶναι σπάνιαι. Εἶναι ἀρκετὰ χαρακτηριστικὸν ὅτι ἡ βαφή αὕτη ἀνεπτύχθει σχεδὸν ἐξ ὀλοκλήρου εἰς τὴν Ἀμερικὴν ἢ ὁποία μόνη παρουσιάζει τὸν ἀπαιτούμενον ὄγκον παραγωγῆς.

Οἱ W. J. Marshall καὶ R. W. Spoke (5) χαρακτηρίζουν ὡς ἐξῆς τὰς προϋποθέσεις λειτουργίας μιᾶς τοιαύτης ἐγκαταστάσεως:

1) Συνολικὴ ἔτησίᾳ παραγωγή 5—10 ἑκατομμυρίων γιάρδων.

2) Ἐλάχιστη παρτίδα διὰ μίαν ἀπόχρωσιν 5—10.000 γιάρδα.

Χαρακτηριστικὸς εἶναι καὶ ὁ ἐξῆς ἀριθμὸς ἀναφερόμενος εἰς τὴν λειτουργίαν μιᾶς ἐγκαταστάσεως τύπου Williams:

Ἐξορία κατανάλωσις χρώματος (πυκνοῦ): 100 χλγ. (ἢ εἰς δραχμὰς παλαιᾶς: 60—100 ἑκατομμύρια).

Ἡ πραγματοποίησις τῆς συνεχοῦς βαφῆς διὰ χρωμάτων κάδου παρουσιάζεν σοβαρὰς δυσκολίας τόσον ἀπὸ χημικῆς ὥσον καὶ ἀπὸ τεχνικῆς πλευρᾶς. Πράγματι ἡ ἐπίτευξις ἐντὸς βραχυτάτου χρόνου, κατερχόμενου καὶ μέχρις ὀλίγων δευτερολέπτων, τῆς ἀναγωγῆς καὶ τῆς βαφῆς, συνεπάγεται μοιραίως ὑψηλὰς θερμοκρασίας (ὀλίγον ἄνω τῶν 100) καὶ εἶδαμεν εἰς τὴν περιγραφὴν τῆς ὑπερανταγωγῆς πόσον ἐπικίνδunami εἶναι αὗται διὰ τὰ χρώματα κάδου. Ἡ ἀντιμετώπισις τῶν μεγάλων αὐτῶν δυσχερειῶν ἀποτελεῖ ἄθλον.

Αἱ κυριώτεροι μέθοδοι συνεχοῦς βαφῆς εἶναι:

1ον. Ἡ μέθοδος Pad-Steam τῆς Dupont de Nemours.

Αἱ φάσεις τῆς ἐργασίας εἶναι αἱ κάτωθι:

1) Ἐμποτισμὸς δι' ἀδιαλύτου χρώματος εἰς φουλάρ (φουλάρισμα).

2) Στέγνωμα.

3) Ἐμποτισμὸς διὰ διαλύματος καυστικοῦ νατρίου καὶ ὕδροθειώδους νατρίου εἰς δεῦτερον φουλάρ (Chemical Padding ἢ χημικὸν φουλάρισμα).

4) Διαβίβασις δι' εἰδικοῦ ἀτμοθαλάμου εἰς θερμοκρασίαν 100°—105°.

5) Πλύσιμον, ὀξειδωσις, σαπύνισμα εἰς εἰδικὰς ἰσχυρὰς πλυντικὰς μηχανὰς ἐφοδιασμένας μετὰ συστήματα ἐκθλίψεως.

Ἡ ἀναγωγή καὶ βαφή γίνονται κατὰ τὴν 4ην φάσιν εἰς διάστημα 50 δευτερολέπτων τῆ ἐπαφῆ ζωντανοῦ ἀτμοῦ.

2ον. Ἡ μέθοδος χρησιμοποιοῦσα μονάδας Williams.

Αἱ δύο πρῶται φάσεις τῆς ἐργασίας εἶναι ὅμοιαι μετὰ τὰς ἀνωτέρω.

Τὸ χημικὸν φουλάρ ὅμως καὶ ὁ ἀτμοθάλαμος ἀντικαθίστανται μετὰ μονάδας Williams. Αἱ μονάδες αὗται, ἃς ἐπενόησεν ὁ S. H. Williams, εἶναι κάθετοι βουταί, τῶν ὁποίων ὄλος σχεδὸν ὁ χῶρος ἀπασχολεῖται ἀπὸ κάθετα χωρίσματα καὶ θερμαντικὰ στοιχεῖα. Ἀπὸ τὰ στενώτατα κάθετα κανάλια, τὰ ὁποία ἀποτελοῦν τὸν μόνον ἐλεύθερον χῶρον, περνᾷ τὸ ὑφασμα καὶ κυκλοφορεῖ τὸ διάλυμα ἀναγωγῆς, ὅπερ, διαλύον καὶ μέρος τοῦ κομισθέντος ὑπὸ τοῦ ὑφάσματος χρώματος, γίνεται μπάνιο βαφῆς.

Ἡ θερμοκρασία εἶναι 100° καὶ ἡ ἀναγωγή καὶ βαφή ἀκόμη ταχύτερα τῆς προηγουμένης μεθόδου. Ἐπάρχει σύστημα ἐκθλίψεως καὶ ὑπερεκχειλήσις, διὰ

της οποίας τὸ παρασυρθέν ὑπὸ τοῦ ὑφάσματος διάλυμα ἐπιστρέφει εἰς τὸ 1ον κανάλι τῆς διαδρομῆς.

Τὸ τέλος τῆς ἐργασίας γίνεται συνήθως ὡς ἀνωτέρω. Χρησιμοποιοῦνται ὁμως συχνὰ ἐπιτυχῶς μονάδες Οὐίλιαμς καὶ διὰ τὴν ὀξειδωσιν καὶ τὸ σαπούνισμα.

3ον. Ἡ μέθοδος **Hot Oil** τῆς **General Chemical Dyestuffs**.

Εἰς τὴν προτότυπον ταύτην καὶ λίαν πρόσφατον μέθοδον τὸ ὑφασμα, ἀφοῦ περάσει ὡς εἰς τὴν μέθοδον **Rad-Steam** μέχρι καὶ τοῦ χημικοῦ φουλάρ, διαβιβάζεται ὑγρὸν ἀπὸ μονάδα **Williams** πληρωθεῖσαν δι' ἐλαίου εἰς θερμοκρασίαν 104°—110°.

Τῇ ἐπαφῇ τοῦ θερμοῦ ἐλαίου τὸ μὲν περιεχόμενον εἰς τὸ ὑφασμα ὑδρὸν ἐξατμίζεται ἀκαριαίως, σχηματίζεται δὲ ταυτοχρόνως εἶδος γαλακτώματος ἀτμοῦ—ἐλαίου.

Τὸ χρῶμα ἀνάγεται «κεραυνοβόλως» κατὰ τὴν ἔκφρασιν τοῦ **S. H. Williams**, ὁ ὁποῖος ἀνεκάλυψε καὶ τὴν μέθοδον αὐτήν, καὶ ταυτοχρόνως βάφεται. Τὸ ἔλαιον ἀπομακρύνεται κατόπιν διὰ περάσματος εἰς θερμὸν ὑδρὸν περιέχον κατάλληλον διαβρέκτην καὶ ἐπακολουθοῦν αἱ γνωσταὶ κατεργασίαι.

4ον) Ἡ μέθοδος **Standfast—Molten Metal**.

Τὸ χαρακτηριστικὸν τῆς μεθόδου εἶναι συσκευὴ σχήματος **U** μὲ σκέλη μήκους 1.5 μέτρου καὶ πάχους ἀναλόγου πρὸς τὰ ὑφάσματα τὰ ὁποῖα κατεργάζεται, περιέχουσα τετηγμένον εὐθηκτον κρᾶμα. Εἰς τὸ ἔν σκέλος ἐπιπλέει ἐπὶ τοῦ μετάλλου μπάνιο βαφῆς ὕψους 20 ἐκ. (τὸ χρῶμα ὑπὸ τὴν ἀναχθεῖσαν μορφήν). Τὸ μέταλλον, καὶ συνεπῶς τὸ μπάνιο, εὐρίσκονται εἰς θερμοκρασίαν 95°—100°.

Τὸ ξηρὸν ὑφασμα ἐμποτίζεται πρῶτον εἰς τὸ μπάνιο βαφῆς μὲ διάλυμα χρώματος, περᾶ διὰ τοῦ τετηγμένου μετάλλου (διάρκεια περάσματος 1.5—6

δευτερόλεπτα) ὅπου βάφεται καὶ ταυτοχρόνως πιέζεται διὰ τοῦ βάρους τοῦ μετάλλου (διείσδυσις). Ἡ πίεσις ἐκ τοῦ μετάλλου εἶναι 1.5 χλγ. κατὰ τετρ. ἑκατοστόν. Τέλος ἐξέρχεται διὰ τοῦ δευτέρου σκέλους ὅπου ἐπιπλέει διάλυμα θειικοῦ νατρίου εἰς τὸ ὁποῖον ἐξαλατοῦται καὶ ἐκπλύνεται.

Ἐπακολουθοῦν ὀξειδωσις καὶ αἱ λοιπαὶ γνωσταὶ κατεργασίαι.

Σύνθεσις κράμματος: Sn 13,3%, Pb 26,7%, Bi 50%, Cd 10%.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) **W. S. Marshall and R. H. Peters**: The reduction properties of vat dyes «Hexagon Digest» I.C.I. March 1952.
- 2) **M. R. Fox**: The decomposition of leuco-vat dyestuffs at high temperatures «Hexagon Digest» October 1951.
- 3) **D. E. Marnon**: American Dyestuffs Reporter 41,299 (1952).
- 4) **B. H. Summer**: The effect of the Soaping aftertreatment on vat dyes «Hexagon Digest» I. C. I. November 1953.
- 5) **W. J. Marshall and R. W. Speke**: The principles of continuous dyeing «Hexagon Digest», January 1954.
- 6) **Dr Louis Diserens**: Neueste Fortschritte und Verfahren in der chemischen Technologie der Textilfasern. Erster Teil Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe. Ἀγγλικὴ ἔκδοσις: Reinhold Publishing Corporation—New—York).
- 7) **Schaeffer**: Handbuch der Färberei, Conradin Verlag, Robert Kohlhammer, Stuttgart.
- 8) **N. Τσιρογιάννη**: Χημεία Ὄργανικῶν Χρωμάτων 2α ἔκδ. Ἐκδόσεις Τεχνικοῦ Ἐπιμελητηρίου 1950.

Η ΔΙΑΤΗΡΗΣΙΣ ΤΟΥ ΜΕΛΙΤΟΣ

ὑπὸ ΣΩΚΡ. Α. ΚΑΛΟΓΕΡΕΑ Καθηγητοῦ - Διευθυντοῦ
τοῦ Ἐργαστηρίου Γεωργικῆς Τεχνολογίας τοῦ Louisiana State University U.S.A.

Ὁ συγγραφεὺς εἶχε τὴν εὐκαιρίαν νὰ ἐνδιαφερθῇ διὰ τὸ θέμα, λαβὼν γνῶσιν ὅτι ἡ ἑλληνικὴ Ἐνωσις Μελιτοπαραγωγῶν, τὸ Ἐπιμελητήριον Γεωργίας καὶ ἡ Ἀγροτικὴ Τράπεζα Ἑλλάδος ἀπασχολοῦντο μὲ τὸ πρόβλημα τῆς διατηρήσεως τοῦ μέλιτος. Ἡ μελέτη αὕτη, ἀποτελεῖ συμβολὴν εἰς τὴν ἀντιμετώπισιν τῆς διατηρήσεως τοῦ μέλιτος, σημαντικὴ ὡς γνωστὸν προϊόντος τῆς χώρας.

Τὸ μέλι, εἶναι ἓν ἐκ τῶν τροφῶν τοῦ ἀνθρώπου, γνωστὸν ἀπὸ τῶν ἀρχαιοτάτων χρόνων, περὶ τοῦ ὁποῖου γίνεται λόγος εἰς τὰ παλαιότερα βιβλία τῆς θρησκείας καὶ ἱστορίας τῆς ἀνθρωπότητος καὶ τῆς ὁποίας ἡ ἱστορία εἶναι συνυφασμένη μὲ τὴν ποιητικὴν αἴγλην τῆς προελεύσεώς της, ἀπὸ τὸ νέκταρ τῶν ἀνθέων καὶ τὴν μυστηριώδη ἐπεξεργασίαν του, εἰς τὰ κελλία τῶν μελισσῶν.

Μολονότι συνειθίζεται νὰ θεωρῆται τὸ μέλι, ὡς ἓν ἐκ τῶν πλέον σταθερῶν εἰς τὴν διατήρησιν προϊόντων, ὑπόκειται ἐν τούτοις καὶ αὐτὸ εἰς ἀλλοίωσιν, ὡς ὄλαι σχεδὸν αἰ τροφαὶ τοῦ

ἀνθρώπου. Ὑπολογίζεται εἰς τὰς Ἠνωμένας Πολιτείας, ἡ ἔτησις ζημία ἐκ τῆς κακῆς διατηρήσεως τοῦ μέλιτος, εἰς 13,2% (1).

Νομίζομεν ὅτι ὁ λόγος, ἐκ τοῦ ὁποῖου ἐσηματίσθη ἡ ἀντίληψις ὅτι «τὸ μέλι δέν χαλάει» ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι εἰς χώρας μικρᾶς παραγωγῆς, τὸ μέλι καταναλίσκεται συντόμως μετὰ τὴν συγκομιδὴν χωρὶς νὰ παραμένῃ εἰς τὰς ἀποθήκας ἐπὶ μακρόν. Ἄλλος λόγος εἶναι διότι ἡ φθορὰ τοῦ μέλιτος (ζύμωσις καὶ κρυστάλλωσις) δέν θεωρεῖται συνήθως τόσοσον σοβαρὰ, ὥστε νὰ ἐμποδίζῃ τὴν χρησιμοποίησίν του, εἰς χώρας, τῶν ὁποίων οἱ κάτοικοι, εἶναι μάλ-

λον συνειθισμένοι να χρησιμοποιούν τροφάς, έλαφρώς ήλλοιωμένες, έλλείψει τελειοποιημένων μέσων συντηρήσεως.

Όταν το μέλι παραμένει επί μακρόν, ύφίσταται άρκετάς άλλοιώσεις, συνοδευόμενες με άπώλειαν άρώματος, χρώματος κλπ. και τών όποιων αϊ σπουδαιότεραι έκδηλώσεις, εΐνε ή κρυστάλλωσις και ή ζύμωσις, άμφότεραι έχουσαι άμεσον σχέσηιν, ως έξηγείται κατωτέρω.

Η ζύμωσις όφείλεται εις τήν ανάπτυξιν ώρισμένων μυκήτων (xygosa-charomyces) άνθετικών εις πυκνά διαλύματα σακχάρου (osmophilic yeasts). Θά ήτο ένδιαφέρον διά τούς οίνολόγους νά έξετασθί ή δυνατότης χρησιμοποίησης τοιούτων ζυμών εις τούς οίνους, έφόσον καθσραι καλλιέργειαι αυτών θά παρουσιάζουν άνάλογον άντοχήν και εις τώ οινόπνευμα. Όσον άφορά τήν κρυστάλλωσιν, ήτις συνήθως προηγείται τής ζυμώσεως, εΐνε άποτέλεσμα άποθέσεως κρυστάλλων δεξτρόζης, έκ τής ύπερκόρου διαλύσεως αύτης έν τώ μέλιτι.

Τώ μέλι εΐναι κυρίως μίγμα τών σακχάρων λεβουλόζης, κατά μέσον όρον 40,5% δεξτρόζης 34,0% και σακχαρόζης 1,9% έν ύδατι, τοϋ όποιου ή άναλογία άνέρχεται κατά μέσον όρον εις 17,7%. Πρός τούτοις τώ μέλι περιέχει δεξτρίνας 1,5% περίπου και εις μικρότερα ποσά τά όξέα μυρμηκικόν, μηλικόν, όξικόν, κιτρικόν κλπ. κόνες γύρεως, χρωστικά—ξανθοφύλλη, καροτινη—πρωτεΐναι κλπ. Τώ μέλι περιέχει άκόμη διάφορα ένζυμα—ίνβεργάσην, διαστάσην, καταλάσην ίνουλάσην—καθώς και άρωματικάς ουσίας—τερπένας, άλδεϋδας, έστερας—και άνωτέρας άλκοόλας, ως ή μανιτόλη, μαλτόζην και σπάνια τινα σάκχαρα ως ή μελιτόζη. Όλη αύτή ή ποικιλία τών συστατικών, άρωμάτων και βιολογικών παραγόντων, προσθέτει άναμφιβόλως εις τόν χαρακτηρισμόν τοϋ μέλιτος ως τροφής σακχαρούχου, στοιχεΐα όσον άφορά τήν ποσότητα και τās ιδιότητας.

Σκόπιμον νά σημειωθί, ότι εις μερικάς σπανίας περιπτώσεις, έχουσι παρατηρηθί είδη μέλιτος, με δηλητηριώδεις ιδιότητας. Τά είδη ταυτα προέρχονται άπό άνθη δηλητηριωδών φυτών, ως τά *Datura Stramonium*, *Rhododendron Ponticum* κ.ά. Ό Ξενοφών αναφέρει μίαν τοιαύτην δηλητηρίασιν τών στρατιωτών του, όταν έφθασαν εις τήν Μαύρην Θάλασσαν. Όσοι έκ τών στρατιωτών έφαγον έκ τοϋ μέλιτος εκείνου, έξεδήλωσαν παραλήρημα και ύπέφερον άπό έμέτους και διάρροιαν, άποτελέσματα δηλητηρίασεως, τά όποια ύπεχώρησαν συντόμως.

Τώ νέκταρ, παραλαμβάνόμενον ύπό τών μελισσών, άπό τούς κάλυκας τών άνθέων, ύπόκειται εις έπεξεργασίαν έν τώ στομάχω αυτών, ύπό καταλλήλων ένζύμων και κατά τήν έναπόθεσιν των, άκολουθώς, εις τά κελλία τών κηρηθρών, συνεχιζόμενης τής έπιδράσεως τών ένζύμων, ύφίσταται τήν μυστηριώδη έκείνην έπεξεργασίαν έν διαστήματι τριών ήμερών, καλου-

μένην συνήθως ώρίμανσιν. Η έπεξεργασία δι' ής μετατρέπεται τώ νέκταρ εις μέλι, συνίσταται έν γενικαΐς γραμμαΐς, εις ίμβερτοποίησιν και άπομάκρυνσιν τοϋ πλεονάζοντος ύδατος. Έφ' όσον τώ ύδωρ εις τήν συνήθη θερμοκρασίαν διαλύει δεξτρόζην, ίσην περιπου προς τώ βάρος του, έν τούτους γνωρίζομεν, έκ τής συστάσεως τοϋ μέλιτος, ότι τοϋτο περιέχει περίπου, τετραπλάσιον ποσόν σακχάρων, άπό τήν εις ύδωρ περιεκτικότητά του και συνεπώς εις κατάστασιν ύπερκορεσμοϋ ως προς τήν δεξτρόζην ιδίως, ή όποια μεταξύ τών τριών σακχάρων έχει τήν μεγαλυτέραν τάσιν κρυσταλλώσεως. Δέν ύπάρχουν δυστυχώς στοιχεΐα δεικνύοντα τήν έπίδρασιν τής παρουσίας τής λεβουλόζης εις τήν διαλυτότητα τής δεξτρόζης. Εΐναι όμως γνωστόν έκ τής έργασίας τών Jackson και Silbee (*) ότι εις θερμοκρασίαν 30° μία διάλυσις λεβουλόζης και δεξτρόζης εΐναι κεκορεσμένη ως προς τήν δεξτρόζην όταν έκαστον τών σακχάρων περιέχεται εις τήν διάλυσιν εις ποσότητα 34,85%. Ό αριθμός αυτός άντιστοιχεί περίπου εις τήν μέσην περιεκτικότητα τών σακχάρων αυτών εις τώ μέλι και άποδεικνύει σαφώς ότι τώ μέλι εις τούς 30° C., εΐναι συνήθως κεκορεσμένον εις δεξτρόζην και ότι έλαφρά διατάραξις τής ίσορροπίας αύτης, διά τόν ένα ή άλλον λόγον, τείνει νά οδηγήση προς κρυστάλλωσιν τής δεξτρόζης. Πράγματι αϊ άναλύσεις άποδεικνύουν, ότι εις περίπτωσιν μεγαλυτέρας τής ως άνω περιεκτικότητος εις δεξτρόζην, τώ μέλι κρυσταλλώνει ταχύτερον. Οί άναφερθέντες συγγραφείς, έπρότειναν ως μέτρον τάσεως τής κρυσταλλώσεως τοϋ μέλιτος, τόν άκόλουθον τύπον, ό όποιος έχει γίνει δεκτός γενικά.

$$\text{Τάσις κρυσταλλώσεως} = \frac{D-W}{L}$$

όπου D, W και L παριστοϋν τās έκατοστιαΐας περιεκτικότητας δεξτρόζης ύδατος και λεβουλόζης, εις τώ μέλι,

Η κρυστάλλωσις, γίνεται φυσικά, γύρω άπό άρχικούς πυρήνας κρυσταλλώσεως, ύπάρχοντας εις τώ μέλι, οί όποιοι δυνατόν νά εΐναι κρύσταλλοι δεξτρόζης, κολλοειδή μόρια, στερεά μόρια (κόκκοι γύρεως) ή και άκόμη, πολύ μικράι φυσαλλίδες άέρος. Τοιοϋτοι άρχικοί πυρήνες, τείνουν νά τονώσουν τόν σχηματισμόν κρυστάλλων, έν αναλογία προς τόν αριθμόν και τήν ποσότητα τής παρουσίας των.

Πληρεστέραν εικόνα τοϋ φαινομένου τής κρυσταλλώσεως, θά λάβωμεν, εάν θεωρήσωμεν τόν σχηματισμόν κρυστάλλων ένύδρου δεξτρόζης, ως διεπόμενον άπό τόν γενικώτερον νόμον τοϋ σχηματισμοϋ κρυστάλλων εις άλλα υγρά, συμφώνως προς τόν τύπον αύξήσεως τών κρυστάλλων τών Noyes—Nernst (*)

$$V = \frac{\Delta}{I} S (C-I)$$

ένθα V=ταχύτης αύξήσεως τών κρυστάλλων,

Δ = συντελεστής διαχύσεως, l = μήκος απόστασεως διαχύσεως (length of diffusion path), C = πυκνότης διαλύσεως, L = διαλυτότης άδιαλύτου φάσεως εις δεδομένον μέγεθος, $C - L$ = απόλυτος υπερκορεσμός, S = επιφάνεια άδιαλύτου φάσεως.

Κατά τόν τύπον αυτόν, ή αύξησις τών κρυστάλλων, είναι ανάλογος πρὸς τήν επιφάνειαν τών πυρήνων κρυσταλλώσεως, τήν πυκνότητα τοῦ διαλύματος εις δεξτρόζην, τήν διαλυτότητα τῆς δεξτρόζης παρουσία λεβουλόζης, τὸν συντελεστήν διαχύσεως καὶ αντίστρόφως ανάλογος τοῦ μήκους τῆς απόστασεως διαχύσεως, ἀπὸ τὰ ἀρχικά κέντρα κρυσταλλώσεως. Ἡ διάχυσις φυσικά, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ ἰσῶδες τοῦ διαλύματος. Μέλι, τὸ ὅποιον ἀρχίζει νὰ κρυσταλλῶνῃ, ἔχει γενικά τήν τάσιν, νὰ ὑποστῆ ἀκολουθῶς ζύμωσιν. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι κρύσταλλοι ἐνύδρου δεξτρόζης, περιέχουν 9.09% ὕδωρ, ἐνῶ τὸ ὑγρὸν μέλι περιέχει 18% περίπου ὕδωρ. Τοῦτο σημαίνει ὅτι, ὅταν μέρος τοῦ μέλιτος στερεοποιεῖται, τὸ ὑπόλοιπον, τὸ ἀπομένον εἰς ὑγρὰν μορφήν, περιέχει πολὺ περισσότερον ὕδωρ, ἀπὸ τὸ περιεχόμενον εἰς τὸ ρευστῆς μορφῆς μέλι.

Ὅπως ἀπέδειξαν τὰ πειράματα τών Fabian και Quinet (*), ή παραμικρὰ αύξησις τῆς ὑγρασίας τοῦ μέλιτος, συμβάλλει εἰς ταχεῖαν ἀνάπτυξιν τών ὁμοφίλων ζυμῶν. Γενικῶς ἔχει ἀναγνωρισθεῖ, ὅτι ὁ σχηματισμὸς μεγάλων κρυστάλλων εἰς τὸ μέλι, ἐπιφέρει βλάβην εἰς τὴν ποιότητα, τῆς γεύσεως καὶ τοῦ ἀρώματος, ἐνῶ ἀντιθέτως ὁ σχηματισμὸς μικρῶν κρυστάλλων, ἀντιθέτως βελτιώνει τὴν γεύσιν.

Βάσει τών ἀνωτέρω παρατηρήσεων, ἐπενοήθη ἰδίᾳ μέθοδος κρυσταλλώσεως τοῦ μέλιτος (E. Dyce method) καθ' ἣν θερμαίνεται τὸ μέλι, πρὸς ἀποστείρωσιν καὶ διάλυσιν τυχόν μεγάλων κρυστάλλων καὶ ἀκολουθῶς ἐμβολιάζεται μέποσότητα μικροσκοπικῶν κρυστάλλων (Starter) κατανεμομένης ὁμοιομόρφως εἰς τὸ μέλι καὶ τέλος ἀφίεται νὰ κρυσταλλώσῃ εἰς θερμοκρασίαν 14° C περίπου, ἀναλόγως τῆς πυκνότητος. Μέλι κατωτέρας τοῦ μέσου ὁρου πυκνότητος, ἀπαιτεῖ θερμοκρασίαν κρυσταλλώσεως ὀλίγον κατωτέραν τοῦ 14° C, ἐνῶ τὸ μέλι ἀνωτέρας πυκνότητος θέλει ἀνωτέραν κάπως τοῦ 14° C. Κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν ἡ κρυστάλλωσις συντελεῖται ὁμοιόμορφος καθ' ὅλην τὴν μάζαν καὶ ἐπιτυγχάνεται μικροκρυσταλλικὴ μορφή τοῦ μέλιτος, ἡ ὁποία καὶ θεωρεῖται πλεονεκτικὴ.

Κατὰ μέθοδον ἀφορώσαν τὸ εἶδος μέλιτος κρυσταλλωμένου εἰς μεγάλους κρυστάλλους, τὸ μέλι ἀλέθεται εἰς εἰδικούς μύλους καὶ τὸ προϊόν εἶναι γνωστὸν, ὡς κρέμα μέλιτος (cream of honey).

Ἐφ' ὅσον λοιπὸν, τὸ μέλι περιέχει πάντοτε ζύμας καὶ κατὰ συνέπειαν ἔχει τὴν τάσιν νὰ ὑφίσταται ζύμωσιν, ἐθεωρήθη σκόπιμος ἡ ἀποστείρωσις του. Ἡ ἀποστείρωσις τοῦ μέλιτος γίνεται συνήθως εἰς τοὺς 71,1° C (160° F.). Εἶναι

γνωστὸν ὅτι θέρμανσις τοῦ μέλιτος εἰς τοὺς 62,5° C. ἐπὶ 30' λ. καταστρέφει ὅλας τὰς ἐνυπαρχούσας ζύμας.

Εἶνε ἐξ ἄλλου γνωστὸν, ὅτι ὑπερθέρμανσις τοῦ μέλιτος, τείνει νὰ ἐπιφέρει βλάβην εἰς τὴν ποιότητα αὐτοῦ. Ἡ βλάβη, κατὰ τὴν ὑπερθέρμανσιν, ἐπέρχεται κυρίως ἔνεκα τῆς βραδείας μεταδόσεως τῆς θερμότητος εἰς τὴν μάζαν καὶ ἀφ' ἐτέρου, λόγω τῆς βραδείας ψύξεως, ἧτις ἀκολουθεῖ τὴν ἀποστείρωσιν. Πρὸς ἀποφυγὴν, κατὰ τὸ δυνατόν, τών μειονεκτημάτων αὐτῶν τῆς θερμάνσεως, χρησιμοποιοῦνται δοχεῖα μὲ διπλὰ τοιχώματα, εἰς τὰ ὁποῖα τὸ μέλι κατὰ τὴν θέρμανσιν καὶ τὴν ψύξιν, τελεῖ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν.

Ἡ θέρμανσις τοῦ μέλιτος, δὲν εἶνε μέτρον ἀποτελεσματικὸν κατὰ τῆς κρυσταλλώσεως, ὅπως νομίζεται εἰς τὴν Ἑλλάδα, ἀλλὰ διὰ τὴν καταστροφὴν τών ζυμῶν. Ἡ κρυστάλλωσις τοῦ μέλιτος, ἐπιβραδύνεται φυσικά, διὰ τῆς διαλύσεως τών τυχόν ὑπαρχόντων κέντρων κρυσταλλώσεως, ἀλλὰ δὲν ἀποκλείεται νὰ ἐπαναρχίσῃ βραδύτερον, ὅτε θὰ ὑφίστανται οἱ κατάλληλοι ὅροι. Εἰς τὴν πραγματικότητα ἡ κρυστάλλωσις τοῦ θερμανθέντος μέλιτος, συντελεῖται ὑπὸ τὴν πλέον ἀνεπιθύμητον μορφήν, τοῦ σχηματισμοῦ δηλονότι μεγάλων κρυστάλλων, οἵτινες ὡς ἀνεφέρθη θεωροῦνται ἐξόχως βλαπτικοὶ τῆς ποιότητος.

Ἐτερον μειονέκτημα τῆς θερμάνσεως τοῦ μέλιτος εἶνε ἡ ἀπώλεια ἀρώματος καὶ ἡ βλάβη τοῦ χρωματισμοῦ. Ἡ τελευταία αὕτη, συντελεῖται συνεπιεῖα εἰδικῆς ἀντιδράσεως, ἧτις λαμβάνει χώραν μεταξὺ τών ἀναγωγικῶν σακχάρων καὶ τών τυχόν ἀμινοξέων τών πρωτεϊνῶν. Εἶνε ἡ γνωστὴ ἀντίδρασις Maillard, ἀμινοαλδεϋδική, καὶ ἄλλως γνωστὴ ὡς μὴ ἐνζυματικὸν μαύρισμα. Εἶναι, μία βραδείας διαρκείας ἀντίδρασις, κατὰ τὴν διατήρησιν τοῦ μέλιτος ἐπιταχυνομένη ζωηρῶς μὲ τὴν θέρμανσιν, λόγω τοῦ ἐξαιρετικῆς ὑψηλοῦ θερμικοῦ συντελεστοῦ (Q10) ὃν κέκτηται ἡ ἀντίδρασις αὕτη, ὑπολογιζομένου εἰς 5,4 περίπου.

Ἡ ἀντίδρασις Maillard, ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὰ τρόφιμα καὶ εἶνε ἡ κυρία αἰτία τῆς βλάβης, ἣν ὑφίστανται κυρίως τὰ ξηρὰ προϊόντα, ὡς κονιοποιημένον γάλα, κόνις ὠν, ξηρὰ γεώμηλα κλπ. Διὰ τοὺς ἀναφερθέντας λόγους, πιστεύομεν ὅτι ἡ ἀποστείρωσις τοῦ μέλιτος δὲν ἐνδείκνυται ὡς μέθοδος διατηρήσεώς του καὶ ἰδιαίτερος διὰ τὴν Ἑλλάδα, ὅπου κατὰ τὴν ἐνδεχομένην χρησιμοποίησιν, μὴ συγχρονισμένων μέσων θερμάνσεως, εἶνε μοιραῖον νὰ προκληθῇ ὑπερθέρμανσις τοῦ προϊόντος καὶ βλάβη τοῦ ἀρώματος, τοῦ σπουδαιότερου στοιχείου ὑπεροχῆς τοῦ ἐλληνικοῦ μέλιτος.

Διὰ τὴν λύσιν τοῦ προβλήματος τῆς διατηρήσεως τοῦ μέλιτος, ὑπάρχουν, καθ' ἡμᾶς, ὠριμένον σημεῖα προσεγγίσεως, τὰ ὁποῖα δὲν ἔτυχον ἔως τώρα, τῆς δεούσης προσοχῆς καὶ μελέ-

της. Τα σημεία ταυτα μελετώμενα, είνε πολυ πιθανόν, ότι θα δώσουν λύσεις πρακτικές και φθηνάς, του προβλήματος θερμάνσεως και διατηρήσεως του μέλιτος.

Και πρώτον ως πρός την θέρμανσιν, το πρόβλημα θα έλυετο ίκανοποιητικώς, εάν αντί των συνήθων μέσων θερμάνσεως, έγίνετο χρῆσις διηλεκτρικής θερμάνσεως και συγχρόνου ψύξεως διά προσθήκης καθαρου κονιοποιημένου ξηρου πάγου. Η διηλεκτρική θέρμανσις (dielectric heat) είναι ιδεώδης μέθοδος θερμάνσεως ούσιων, ως το μέλι, όμοιογενουδς συστάσεως και συνεπώς ένιαίου παράγοντος άπωλειας (loss factor) και μεγάλου ιξώδους.

Δεύτερον σημείον, το όποιον δέν απέσπασεν έως τώρα την προσοχήν των έρευνητών, είναι ή μελέτη της επίδράσεως ούσιων, αίτινες διά της παρουσίας των έμποδιζουν την κρυστάλλωσιν. Είναι πολυ πιθανόν, ότι ή παρατηρουμένη μεγάλη διαφορά εις την τάσιν κρυσταλλώσεως μεταξύ ειδών μέλιτος διαφόρου προελεύσεως, να όφείλεται όχι μόνον εις την σχέσιν δεξτρόζης—ύδατος—λεβουλόζης, αλλά και εις την παρουσίαν ούσιων προστατευτικών της κολλοειδουδς καταστάσεως, (protector colloids) αι όποια μελετώμεναι, θα ήδύναντο να προσφέρουν ιδεώδη λύσιν εις το ζήτημα της άποφυγής της κρυσταλλώσεως και διατηρήσεως του μέλιτος.

Ός τρίτον τρόπον προσεγγίσεως του προβλήματος, θα έπροτεινομεν την χρῆσιμποίησιν του ένζυμου «glycose—oxydase» είτε άπ' ευθείας εις το μέλι, είτε άκόμη και εις την τροφήν των μελισσών πρός δημιουργίαν μέλιτος, με μικρότεραν περιεκτικότητα εις δεξτρόζην.

Ός θεωρητικήν μάλλον άποψιν ύποδεικνύομεν την δυνατότητα άποστειρώσεως του μέλιτος και άφαιρέσεως των φυσαλίδων άέρος διά της χρῆσιμποίησεως των υπερήχων όποτε θα έπηκολούθει ως συνέπεια, ή μείωσις της τάσεως πρός κρυστάλλωσιν.

Ός πρός το πρόβλημα της μικροκρυσταλλώσεως του μέλιτος θα ήτο δυνατόν, καθ' ήμας, να λυθῆ εύκολώτερον, εάν αντί της μεθόδου Dyce, ήτις χρῆσιμποιεί και την θέρμανσιν, να έγίνετο προσπάθεια χρῆσιμποίησεως των μεθόδων της λεγομένης ταχείας καταψύξεως, ευνοούσης ως γνωστόν των σχηματισμόν μικροσκοπικών κρυστάλλων.

Τέλος, διατήρησις του μέλιτος εις δοχεία άεροστεγώς κλεισμένα και υπό σταθεράν θερμοκρασίαν, θα συνέβαλλε κατά πολυ, εις την έπιβράδυνσιν της κρυσταλλώσεως.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) **Dyce, J. Elton** : «Fermentation and Crystallization of Honey» Bull. 528. Cornell University. Agr. Exp. Sta. 1931.
- 2) **Jackson R. and Silbee C. G.** : «Saturation relations in mixtures of sucrose, dextrose and levulose» U. S. Commerce Dept. Standards Bur. Technologic Papers 251—211—404. 1924.
- 3) **Gortner R. A.** : «Outlines of Biochemistry». 1929 P. 14.
- 4) **Fabian F. w. and Quinet R. I.** : «A study of cause of honey fermentation» Michigan State College. Agr. Exp. Sta. Tech. Bull. 92 : 1—41 (1928).

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΕΠΙ ΤΗΣ ΑΝΙΧΝΕΥΣΕΩΣ ΣΟΔΑΣ ΕΙΣ ΤΟ ΓΑΛΑ ΔΙ' ΑΛΙΖΑΡΙΝΗΣ ΚΑΙ ΡΟΖΟΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Υπό ΚΛΕΑΡΧΟΥ ΒΟΥΡΒΟΥΛΗ Διευθυντού και Ε. ΚΟΚΚΟΤΗ χημικού
[Έκ του Βιοχημικού Έργαστηρίου του Σανατορίου—Νοσοκομείου
«Η Σωτηρία» Διευδυντής: Κλ. Βούρβουλης].

Ως γνωστόν, ή δι' αλιζαρίνης ανίχνευσις σόδας εις τὸ γάλα κατὰ Süss, ἐκτελεῖται διὰ προσθήκης εις 10 κ.έ. γάλακτος 1 κ.έ. 0,2% αλκοολικοῦ διαλύματος αλιζαρίνης¹ καὶ ἀνακινήσεως, ὅποτε τὸ ὑγρὸν λαμβάνει ἐπὶ θετικῆς ἀντιδράσεως, ἐρυθρὰν ἕως ἰώδη χροιάν. Ἀφορμὴν νὰ ἀσχοληθῶμεν μετὰ τὸ θέμα αὐτὸ ἐλάβομεν, ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι γάλα παραδοθὲν εἰς ὑπηρεσίαν ἔδωκε τὴν ἀντίδρασιν σόδας δι' αλιζαρίνης θετικὴν, μετὰ παρέλευσιν δὲ χρονικοῦ διαστήματος περίπου 4 ὥρων, ἡ ἀντίδρασις τοῦ αὐτοῦ γάλακτος διὰ τοῦ αὐτοῦ ἀντιδραστηρίου ἐκτελεσθεῖσα ἀπέβη ἀρνητικὴ.

Δοθέντος ὅτι, κατὰ τὴν βιβλιογραφίαν ἡ ἀντίδρασις αλιζαρίνης καὶ ροζολικοῦ ὀξέος, παρέχεται ὑπὸ τῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων, δὲν ἦτο δυνατόν νὰ δοθῇ ἐξήγησις τοῦ ἀνωτέρω φαινομένου.

Κατὰ τοὺς πειραματισμοὺς τοὺς ὁποίους ἐξετελέσαμεν παρατηρήσαμεν ὅτι :

α) Ἡ ἀντίδρασις ἐδίδοτο θετικὴ καὶ διὰ προσθήκης εἰς τὸ γάλα ἀμμωνίας, καυστικοῦ νατρίου καὶ καλίου καὶ λοιπῶν ἀλκαλικῶς δρῶντων οὐσιῶν.

β) Ὅτι ποσότης σόδας προστιθεμένη εἰς τὸ γάλα καὶ εἰς ποσότητα μεγαλυτέραν τῆς ὑπὸ τοῦ Süss ἀναφερομένης (0,5%) ὅτι δύναται νὰ ἀνιχνευθῇ διὰ τῆς μεθόδου τῆς αλιζαρίνης, ἔδωκε ἀντίδρασιν ἀρνητικὴν.

Αἱ παρατηρήσεις αὐταὶ μᾶς ὠδήγησαν εἰς τὴν σκέψιν, ὅτι πιθανόν, ἡ ἐν προκειμένῳ ἀντίδρασις νὰ ἔξη ἄμεσον σχέσιν μετὰ τὸ pH τοῦ γάλακτος.

Κατόπιν τούτου ἐπειραματίσθημεν :

Α) Ἐπὶ γάλακτος θερμοκρασίας 15°C ἀχθέντος διὰ προσθήκης γαλακτικοῦ ὀξέος εἰς βαθμὸν ὀξύτητος κατὰ Henkel—Soxlet 20,8 ἢ p.H. περίπου 5 (χρωματομετρικῶς διὰ χάρτου Lyphan). Προσθέτοντες βαθμηδὸν εἰς τὸ γάλα αὐτὸ διάλυμα σόδας, ἡ ἀντίδρασις αλιζαρίνης παρέμεν ἀρνητικὴ, ἀκόμη καὶ μετὰ προσθήκην σημαντικῆς ποσότητος τοῦ ἀνωτέρω διαλύματος καὶ μόνον ὅταν ἡ ὀξύτης αὐτοῦ κατῆλθεν εἰς pH περίπου 7.0 (περιοχὴ μεταπτώσεως τοῦ δείκτου) ἡ ἀντίδρασις ἀπέβη θετικὴ.

Β) Ἐπὶ γάλακτος εἰς ὃ εἶχε προστεθεῖ τόση σόδα, ὥστε νὰ δίδῃ σαφῶς θετικὴ τὴν δι' αλιζαρίνης ἀντίδρασιν. Μετὰ παραμονὴν τούτου εἰς θερμοκρασίαν δωματίου 16°C ἔδωκε μετὰ 24 ὥρων ἀρνητικὴν ἀντίδρασιν.

Γ) Ἐπὶ γάλακτος γνωστοῦ pH εἰς ὃ προσετέθη σόδα εἰς ποσότητα τοιαύτην ὥστε, κατὰ

¹ Aligarin pro analysi 1—2 Dioxy — anthrachinon C₁₄H₈O₄.

τοὺς ὑπολογισμοὺς νὰ εἶναι πλέον ἢ ἐπαρκῆς διὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τῆς ὀξύτητος τοῦ γάλακτος καὶ ὑψωσιν τοῦ pH εἰς τὴν περιοχὴν μεταπτώσεως τοῦ χρησιμοποιουμένου δείκτου (αλιζαρίνη 7—ροζολικὸν ὀξύ 8.0) καὶ συνεπῶς νὰ δίδῃ τὴν ἀντίδρασιν θετικὴν. Ἐν τούτοις τὸ pH αὐτοῦ παρέμεινεν εἰς περιοχὴν κατωτέραν τῆς μεταπτώσεως τοῦ δείκτου, ἡ δὲ ἀντίδρασις ἀπέβη ἀρνητικὴ. Τοῦτο μᾶς ἤγαγεν εἰς τὴν ὑπόθεσιν ὅτι τὸ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν γαλακτικοῦ ὀξέος—σόδας, παραγόμενον διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, λόγω εὐδιαλυτότητος, παρέμεν ἐν διαλύσει ἐν τῷ γάλακτι καὶ οὕτω διετῆρει τὸ pH αὐτοῦ εἰς ὄξινον περιοχὴν. Τοῦτο πράγματι διεπιστώθη κατόπιν ἐκδιώξεως τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος διὰ βρασμοῦ, ὅτε ὄντως καὶ τὸ pH αὐτοῦ ἀνῆλθεν καὶ ἡ ἀντίδρασις δι' αλιζαρίνης ἢ ροζολικοῦ ὀξέος ἀπέβη θετικὴ.

Δ) Ἐπὶ γάλακτος ὀξύτητος κατὰ Henkel—Soxlet 20 βαθμῶν περίπου εἰς ὃ προσετέθη σόδα 5% (ποσότης δεκαπλασία τῆς ὑπὸ τοῦ Süss ἀναγραφόμενης ὡς ἱκανῆς νὰ ἀνιχνευθῇ διὰ τῆς μεθόδου τῆς αλιζαρίνης.) Ἡ ἀντίδρασις τούτου διὰ σόδαν παρέμεινεν ἀρνητικὴ. Μετὰ ὅμως πλήρους διὰ βρασμοῦ ἐκδιώξεως τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ψύξιν ἡ ἀντίδρασις ἀπέβη θετικὴ.

Ε) Ἐπὶ δείγματος γάλακτος βαθμοῦ ὀξύτητος κατὰ Henkel—Soxlet 20 περίπου, εἰς ὃ προσετέθη σόδα εἰς ἀναλογίαν 2,5%, ἡ ἀντίδρασις αὐτοῦ δι' αλιζαρίνης παρέμεινεν ἀρνητικὴ καὶ μετὰ τὴν διὰ βρασμοῦ ἐκδιώξιν τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

Συμπεράσματα

1) Ἡ διὰ τῶν δεικτῶν αλιζαρίνης, ροζολικοῦ ὀξέος κ.λ.π. ἀνίχνευσις σόδας ἐν τῷ γάλακτι δὲν εἶναι χαρακτηριστικὴ τῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων (ἐδάφιον α).

2) Ἡ ἀντίδρασις διδεται θετικὴ ὅταν τὸ pH τοῦ γάλακτος ἀνέλθῃ εἰς τὴν περιοχὴν μεταπτώσεως τοῦ χρησιμοποιουμένου δείκτου, ἀσχετῶς ἐὰν προσετέθη ἀνθρακικὸν ἄλας ἢ οἶονδῆποτε ἄλκαλι (ἐδάφιον Α).

3) Γάλα εἰς ὃ ἔχει προστεθεῖ σόδα εἰς τοιαύτην ἀναλογίαν ὥστε ἡ ἀντίδρασις νὰ διδεται θετικὴ. Μετὰ παραμονὴν τούτου ἐπὶ χρόνον ἀντιστρόφως ἀνάλογον τῆς θερμοκρασίας τοῦ γάλακτος (θέρους, χειμῶν) ἡ ἀντίδρασις ἀρνητικοποιεῖται λόγω τοῦ βιολογικοῦ φαινομένου καθ' ὃ τὰ ἐν τῷ γάλακτι γαλακτικὰ βακτηρίδια εὐκόλως πολλαπλασιαζόμενα παράγουν γαλακτικὸν ὀξύ εἰς ποσότητα ἐξουδετεροῦσαν τὴν περίσσειαν τῆς σόδας (πτώσις τοῦ pH ἐδάφιον Β).

4) Εάν εις γάλα το όποιον έχει αποκτήσει ύψηλὴν όξύτητα, πράγμα εύκολον κατά τούς θερινούς μήνας, προστεθῆ σόδα εις αναλογία 5%, ή δι' άλιζαρίνης άνίχνευσις αὐτῆς δέν εἶναι δυνατή παρά μόνον μετά τήν διά βρασμοῦ έκδίωξιν τοῦ διοξειδίου τοῦ άνθρακος καί ψύξιν αὐτοῦ. (έδάφιον Γ καί Δ).

5) Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν τό γάλα έχει αποκτήσει ύψηλόν βαθμόν όξύτητος, προσθήκη σόδας εις ποσότητα 2,5% δέν εἶνε δυνατόν νά άνίχνευθῆ δι' άλιζαρίνης οὔτε καί μετά τήν διά βρασμοῦ άπομάκρυνσιν τοῦ διοξειδίου τοῦ άνθρακος (έδάφιον Ε).

6) Βάσει τῶν άνωτέρω, έκφράζομεν τήν ύπόνοιαν, ότι εἶναι δυνατόν γάλα εις τό όποιον δέν προσετέθη σόδα ή άλλη άλκαλοποιός οὐσία, νά δώσῃ τήν έν λόγω αντίδρασιν διά δεικτῶν θετικῆν, εις περίπτωσιν κατά τήν όποιαν ἐπί παθολογικῆς καταστάσεως τοῦ ζώου ή έξωθεν μολύνσεως ή όποσδήποτε άναπτύξεως αντί τῶν γαλακτικῶν βακτηριδίων, πρωτεολυτικῶν τοιούτων καί γενικῶς μικροβίων άναπτυσσομένων έν τῷ γάλακτι καί άλκαλοποιούντων αὐτό.

Ἐκ τῶν άνωτέρω συνάγεται, ότι αντίδρασις διά δεικτῶν άρνητικῆ, δέν άποκλείει τήν ύπαρξιν σόδας, άλλά άπλῶς δεικνύει ότι τό pH αὐτοῦ εύρίσκεται εις τήν όξινον περιοχῆν. Ὅτι ή θετικῆ αντίδρασις διά σόδαν έχει άξίαν, δεικνύουσα κατά μεγίστην πιθανότητα τήν ύπαρξιν σόδας εις τό γάλα, δεδομένου ότι ή συνηθέστερον προστιθεμένη άλκαλοποιός οὐσία εἶναι ή σόδα καί ότι τέλος κατά τήν έκτέλεσιν τῆς αντίδράσεως δέον νά βράζεται προηγουμένως τό γάλα καί νά έκτελεῖται μετά τήν ψύξιν αὐτοῦ.

Η 9^Η ΣΥΝΟΔΟΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΝΑΡΚΩΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΟΗΕ

Μεταξύ τῆς 19ης παρελ. μηνός Ἀπριλίου καί τῆς 14ης Μαΐου συνήλθεν έν Ν. Ὑόρκῃ ή 9η Σύνοδος τοῦ Τμήματος Ναρκοτικῶν τοῦ Οἰκονομικοῦ καί Κοινωνικοῦ Συμβουλίου τοῦ ΟΗΕ εις τήν όποιαν άντιπροσώπευσε τήν Ἑλλάδα ό Γεν. Δ/τῆς τοῦ Γεν. Χημείου τοῦ Κράτους κ. Γ. Πανόπουλος, όστις ειδικῶς έχει ἐγκύψει έν Ἑλλάδι τόσον εις τήν ἀπό χημικῆς πλευρᾶς έρευναν ἐπί τῶν ναρκωτικῶν όσον καί ἐπί τῶν μέτρων διώξεως κατά τῆς παρανόμου κυκλοφορίας αὐτῶν.

Σχετικῶς μέ τά ύπό τῶν Ἑλλ. Ἀστυνομικῶν άρχῶν λαμβανόμενα μέτρα διώξεως πρὸς περιστολήν τῆς παρανόμου χρησιμοποίησεως καί τῶν ένδεικνυομένων συμπληρωματικῶν διατάξεων καταπολεμήσεως, ύπεβλήθη ἰδιαίτερα μελέτη εις τήν καταρτισθεῖσαν ειδικῆν ἐπιτροπήν εις τήν όποιαν άντεπροσωπεύθη, έκτός τῆς Ἑλ-

¹ Δέν πρέπει νά έκτελεῖται ή αντίδρασις έν θερμῷ, δεδομένου ότι ό δείκτης διά θερμάνσεως μεταβάλλει χρωματισμόν πρὸς τό έρυθρόν, δυνάμενος νά άλλοιώσῃ τό άποτέλεσμα τῆς αντίδράσεως.

λάδος, ό Καναδάς, ή Αἴγυπτος, αἱ Ἰνδία, ή Τουρκία, αἱ Ἡν. Πολιτεῖαι καί ή Ἀγγλία.

Περαιτέρω έξετέθησαν τά έν Ἑλλάδι ἀπό έτων λαμβανόμενα μέτρα κατά τῆς καλλιεργείας καί χρησιμοποίησεως τῆς Ἰνδικῆς κανάβως, έξ ἧς έξάγεται τό χασίς, καί τῆς διά χημικῆς όδοῦ παρανόμου παρασκευῆς ήρωίνης. Διά τήν τελευταίαν άνεκοινώθη ό έσχάτως θεσπισθεῖς έν Ἑλλάδι, μερίμνη τοῦ Γ.Χ.Κ., Νόμος περί έλέγχου τῆς εισαγωγῆς καί χρησιμοποίησεως τοῦ άνυδρίτου τοῦ όξικοῦ όξέος, βασικῆς οὐσίας διά τήν παρασκευῆν τῆς ήρωίνης.

Ὡς πρὸς τήν ἀπό έπιστημονικῆς πλευρᾶς καθαρῶς χημικῆν έρευναν τοῦ θέματος τῶν ναρκωτικῶν ύπεβλήθη μελέτη τοῦ κ. Πανοπούλου, έν συνεργασία μετά τοῦ κ. Α. Βασιλείου, περί ειδικῆς μεθόδου καθορισμοῦ τῆς προελεύσεως τοῦ όπίου, ἧτις έτυχε εύμενεστάτης ύποδοχῆς. Ἀκολουθῶς πρότασις περί έξευρέσεως ἐνιαίας μεθόδου προσδιορισμοῦ τῆς μορφίνης εις τό όπιον. Ἐπίσης πρότασις περί καθορισμοῦ τῆς προελεύσεως τῆς ήρωίνης βάσει τοῦ χημικοῦ έλέγχου ἐπί τῆς καθαρότητος αὐτῆς, ἧτις προφανῶς εἶναι τελείως διάφορος μεταξύ τῆς βιομηχανικῶς παρασκευαζομένης καί τῆς τοιαύτης λαθραίως καί έν μικρῷ.

Ἐν τέλει έπροτάθη ή ἴδρυσις Διεθνούς έργαστηρίου έρεύνης τῶν ναρκωτικῶν έν Ἀθήναις αντί τῆς παραμονῆς αὐτοῦ έν Ν. Ὑόρκῃ ή τῆς έγκαταστάσεως έν Γενεύῃ. Ὑπερ τῆς προτάσεως τοῦ Ἑλληνοσ άντιπροσώπου συνηγοροῦν πλείστοι λόγοι μεταξύ τῶν όποίων ή θέσις τῶν Ἀθηνῶν ως πόλεως εύρισκομένη εις τό κέντρον τῆς παραγωγῆς καί πλησιέστατα τῆς μεγάλης παρανόμου καταναλώσεως.

Ἡ έν γένει διά τοῦ κ. Πανοπούλου άντιπροσώπευσις τῆς Ἑλλάδος ύπῆρξε πολύπλευρος καί άρτιωτάτη ὥστε έτυχεν ἰδιαίτερας έπίδοκμασίας τόσον ή έπιστημονικῆ καί τεχνικῆ κατάρτισις τῶν εισηγήσεων καί προτάσεων αὐτοῦ όσον καί ή έκτεθεῖσα πρόοδος εις άποτελεσματικώτερα μέτρα καταπολεμήσεως τῶν Ναρκοτικῶν έν Ἑλλάδι.

Κατόπιν τῆς τοιαύτης ένεργοῦ συμμετοχῆς τῆς χώρας μας εις τήν ἀναληφθεῖσαν ύπό τοῦ ΟΗΕ προσπάθειαν, προφανές εἶναι ότι έδημιουργήθησαν δι' αὐτήν ήθικαί ύποχρεώσεις πρὸς κατάλληλον ένίσχυσιν τῶν μέσων έρεύνης τῶν ναρκωτικῶν. Ἐπιβάλλεται κατ' άκολουθίαν τό Κράτος νά προβῆ εις τήν ἴδρυσιν ειδικοῦ χημικοῦ Ἐργαστηρίου καί νά πλουτίσῃ τοῦτο διά τεχν. μέσων καί προσωπικοῦ.

Τό Ἑλλ. Ὑπουργεῖον Ἐξωτερικῶν υιοθέτησεν ἤδη τάς έλληνικὰς προτάσεις καί οὔτω έλπίζεται ότι τῇ ήθικῇ συνδρομῇ του θά ένισχυθῆ ή ύπό τοῦ κ. Πανοπούλου ἀναληφθεῖσα προσπάθεια πρὸς συστηματικώτεραν μελέτην τῶν ναρκωτικῶν καί έντατικώτεραν δίωξιν τῆς παρανόμου καταναλώσεως τῶν.

I. Δ. Κ.