

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

## ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικητική Ἐπιτροπή : Ι. Ν. Ζαγανιάρης, Ι. Δ. Κανδήλης, Α. Δ. Σαραντίτης, Ν. Σ. Καρνής

### Η ΘΕΣΙΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

ὑπό τοῦ κ. ΗΛΙΑ Γ. ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΔΗ, χημικοῦ  
Διδάκτορος τοῦ ἐν Βερολίῳ Πανεπιστημίου.

Ἡ ἐποχή μας εἶναι ἢ κατ' ἐξοχήν ἐποχή τῶν τεχνῶν καὶ τῶν βιομηχανιῶν, πλείστων τῶν ὁποίων βάσις εἶναι τὰ μέταλλα.

Τὰ μέταλλα ἀπαντοῦν ἐν τῇ φύσει συνήθως ἠνωμένα μετὰ τοῦ ὀξυγόνου, τοῦ θείου, τοῦ πυριτίου κ.λ. ὡς ὀρυκτά, ἐξ ὧν τὰ βιομηχανικῶς ἐκμεταλλεύσιμα καλοῦνται μεταλλεύματα. Ἡ ἀναγωγή τούτων πρὸς μέταλλα διὰ διαφόρων ἐπεξεργασιῶν, μηχανικῶν, χημικῶν ἢ ἠλεκτροχημικῶν, εἶναι ἀντικείμενον τῆς μεταλλουργίας, ἡ ὁποία ἀποτελεῖ οὕτω σπουδαῖον κλάδον τῆς τεχνολογικῆς χημείας.

Ἐνῶ ὅμως ἡ τεχνολογικὴ χημεία εἰς τοὺς ἄλλους τῆς κλάδους κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῶν διαφόρων μεθόδων, ὡς π.χ. τῆς ἀπομονώσεως τοῦ ἀζώτου ἐκ τοῦ ἀέρος, τῆς βιομηχανικῆς παρασκευῆς τοῦ θεικοῦ ὀξέος, τῆς σόδας κ.ο.κ., ἔχει ἀποκρυσταλλώσει μόνιμον τρόπον ἐργασίας, ὅστις ἐφαρμόζεται εἰς πᾶσαν περίπτωσιν ἄνευ τροποποιήσεων, ἡ ἐπεξεργασία ἐνός καὶ τοῦ αὐτοῦ μεταλλεύματος ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἐδαφολογικῆς συστάσεως τοῦ μεταλλείου, ἐκ τῆς χημικῆς συνθέσεως τοῦ μεταλλεύματος, τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων αὐτοῦ καὶ τῆς συστάσεως καὶ ποσότητος τῶν ξένων προσμίξεων.

Τὰ ἀναφυόμενα ἐκάστοτε προβλήματα εἶναι διάφορα καὶ πολύπλοκα καὶ ὡς ἐκ τούτου χρειάζεται ὄχι μόνον ἀπλῆ γνώσις τῶν μεθόδων τῆς ἀναγωγῆς τῶν μεταλλευμάτων, ἀλλὰ καὶ εὐρεῖα ἀντίληψις καὶ κρίσις. Ἐκτός τῶν μεθόδων ἐξαγωγῆς ἐκάστου μετάλλου εἶναι ἀπαραίτητος ἡ γνώσις τοῦ βαθμοῦ τῆς διαλυτικῆς ἰκανότητος τῶν μετάλλων πρὸς ἄλληλα ἢ τῶν μετάλλων καὶ μεταλλοειδῶν, περαιτέρω δὲ τῶν ἐκάστοτε σημείων τήξεως, τῶν ἐπιδράσεων τῶν διαχωμένων ἀερίων, τῆς χημείας ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν καὶ τῆς ἠλεκτροχημείας ὕδατικῶν διαλυμάτων καὶ τηγμάτων.

Πλὴν τῆς κατεργασίας τῶν μεταλλευμάτων μεγάλην σημασίαν, ἰδίως κατὰ τοὺς μετὰ τὸν μέγαν πόλεμον χρόνους, ἀπέκτησεν ἡ ἐκμετάλλευσις ἀπορριμμάτων μετάλλων. Διὰ τὴν κατεργασίαν τούτων, ὡς καὶ μεταλλευμάτων, ὧν ἡ σύστασις διαφέρει τῆς κοινῆς, ἀπαιτοῦνται πολλὰ θεωρητικὰ ἐφόδια.

Ἡ σύγχρονος μεταλλοτεχνία, ἵνα ἀνταπο-

κριθῇ πρὸς τὰς πολυειδεῖς ἀπαιτήσεις τῆς βιομηχανίας, ζητεῖ νέα μέταλλα, ὅπως τὸ βολφράμιον, τὸ ζιρκόνιον, τὸ τιτάνιον, τὸ γερμάνιον, τὸ βηρύλλιον κ.λ. Οὕτως ἀναφύονται νέα προβλήματα πρὸς ἐξεύρεσιν οἰκονομικῶν μεθόδων διὰ τὴν ἐξαγωγήν τῶν ἄνω μετάλλων ἐκ τῶν μεταλλευμάτων τῶν.

Τὸ μέταλλον μετὰ τὴν ἐξαγωγήν του ἐκ τοῦ μεταλλεύματος χρήζει περαιτέρω ἐπεξεργασίας. Οὕτω εἰσερχόμεθα εἰς τὸ στάδιον τοῦ διασχηματισμοῦ τοῦ μετάλλου ἐν ρευστῇ, ἡμιρρευστῇ καὶ στερεᾷ καταστάσει, τῆς συντήξεως μετάλλων ἢ διαχωρισμοῦ αὐτῶν, τῆς ἐπιμεταλλώσεως, τῆς συγκολλήσεως, τῆς μηχανικῆς καὶ φυσικοχημικῆς ἐπεξεργασίας, διὰ νὰ καταλήξωμεν εἰς προϊόν ἀνωτάτης ποιότητος. Ὅδηγος πρὸς τὴν τοιαύτην ἐξέλιξιν τοῦ μετάλλου εἶναι ἡ μεταλλογνώσις, ἣτις ἔχει ὡς σκοπὸν νὰ συγκεντρώσῃ εἰς τὸ ἐκάστοτε ἐπεξεργαζόμενον μέταλλον ἢ κράμα ὠρισμένας ἰδιότητας καὶ μεταξὺ τούτων ὠρισμένην χημικὴν καὶ μηχανικὴν ἀντίστασιν.

Χιλιάδες κραμάτων χρησιμοποιοῦνται σήμερον (περὶ τὰς 5000) καὶ εἶναι εὐνόητον ὅτι μετὰ τὴν ἀκατάσχετον ἐξέλιξιν τῆς βιομηχανίας καὶ ταῦτα θὰ πολλαπλασιασθοῦν. Πρὸς τούτοις αἱ ἰδιότητες τῶν κραμάτων, τὰ ὁποῖα συνίστανται σπανίως ἐξ ὀλιγωτέρων τῶν τεσσάρων μετάλλων, μεταβάλλονται καὶ ἐξελίσσονται ἀδιακόπως δι' αὐξομειώσεως τῶν ἀναλογιῶν τῶν συστατικῶν τῶν καὶ διὰ νέων προσθηκῶν.

Ἡ πλήρης ὅμως γνώσις τῆς μεταλλικῆς οὐσίας θὰ ἦτο ἀδύνατος ἄνευ τῆς συστηματικοποιήσεως καὶ συναρμοολογήσεως πειραματικῶν ἐρευνῶν καὶ θεωρητικῶν γνώσεων.

Ἡ μεταλλογνώσις κατῶρθωσεν ἐντὸς τριῶν δεκαετηρίδων δι' ἐπιμόνων ἐρευνῶν νὰ καταστήσῃ τὴν ἐμπειρικὴν μεταλλοτεχνίαν τῶν προγενεστέρων χρόνων μεθοδικὴν ἐπιστήμην. Οὕτως ἀναπτύσσει καὶ διδάσκει ποίας ἰδιότητος εἶναι δυνατόν νὰ ἀναμένωμεν ἀπὸ τὰς μεταλλικὰς οὐσίας καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀποτρέπει ἀπὸ τὴν ζήτησιν ἀνεφίκτων σκοπῶν καὶ προλαμβάνει ἀσκόπους δαπάνας εἰς χρόνον καὶ χρῆμα.

**Πλαστικότης.** Λίαν χαρακτηριστικὴ ἰδιότης τῶν μετάλλων εἶναι ὁ πλαστικὸς διασχηματι-

σμός αὐτῶν. Ἡ πλαστικότητα εἶναι δι' ἕκαστον μέταλλον χαρακτηριστική ιδιότης καὶ ἡ διαφορά τοῦ βαθμοῦ τῆς πλαστικότητος τῶν μετάλλων ἀπ' ἀλλήλων εἶναι μεγάλη, ὡς δὲ ἡ ἔρευνα ἀπέδειξεν, ἐλαττοῦται καθ' ὅσον τὰ μέταλλα πλησιάζουν τὰ ἀμέταλλα εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα τῶν στοιχείων. Ἐνεκα τούτου ὀλίγα μόνον μέταλλα ἀποτελοῦν τὴν βᾶσιν εὐρείας χρησιμοποίησεως καθ' ἑαυτὰ ἢ ὑπὸ μορφῆν κραμάτων. Τὰ ὑπόλοιπα χρησιμοποιοῦνται ὡς συμπληρώματα. Διὰ τοῦ συνδυασμοῦ διαφόρων μετάλλων πρὸς κράματα εἶναι δυνατόν νὰ ἐπιτευχθῆ ἀνωτέρα ἀντοχή, οὐδέποτε ὅμως πλαστικότης ἀνωτέρα τοῦ ἡμίσεος τοῦ ἀθροίσματος τῶν τιμῶν τῆς πλαστικότητος τῶν συστατικῶν, ἀναλόγως τῶν ἐκάστοτε προσμίξεων καὶ τῆς ἀναλογίας αὐτῶν.

Δύο ἄλλαι ιδιότητες ἐπίσης σπουδαῖαι λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν διὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῶν μετάλλων ὡς συστατικῶν τῶν κραμάτων: ἡ ἀντοχή ἐναντίον τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ἀέρος καὶ τῆς ὑγρασίας καὶ ἡ εὐρεῖα διάδοσις των.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον καταλήγουμεν εἰς συστηματικὴν ἐπιλογὴν τῶν μετάλλων καὶ ὡς βᾶσιν ταύτης λαμβάνομεν τὸ γνωστὸν περιοδικὸν σύστημα (σχ. 1).

Μέταλλα συγγενῆ πρὸς τὰ μεταλλοειδῆ, ὅπως π.χ. τὸ ἀντιμόνιον, τὸ τιτάνιον, τὸ βανάδιον κ. ἄ., λόγῳ τῆς εὐθραυστότητός των, δὲν δύνανται νὰ λαμβάνωνται ὡς βᾶσις κραμάτων, διότι, ὡς ἀνεγράφη ἀνωτέρω, ἡ εὐθραυστότης δὲν βελτιοῦται διὰ τῶν διαφόρων προσμίξεων. Τὰ μέταλλα τὰ ἀνήκοντα εἰς τὴν ὁμάδα τοῦ λιθίου μέχρι τοῦ στοιχείου 87, ὡς ἐπίσης τὸ ἀσβέστιον μέχρι τοῦ ραδίου, τὸ σκάνδιον καὶ ὅλην τὴν σειράν τῶν σπανίων γαιῶν 57-71 καὶ μετ' αὐτῶν καὶ τὸ σπουδαιότερον τῆς ὁμάδος, τὸ δημήτριον (Ce, 58) χαρακτηρίζει χημικὴ ἀστάθεια. Αἱ προσμίξεις ἄλλων στοιχείων δὲν δύνανται νὰ ἐπιφέρουν βελτιώσεις. Τέλος λόγῳ τῆς μικρᾶς των διαδόσεως δὲν συμπεριλαμβάνονται σήμερον τὸ βηρύλλιον, τὸ θόριον καὶ τὸ γερμάνιον δὲν ἀποκλείεται ὅμως ἡ ἀνακάλυψις πλουσίων μεταλλευμάτων ἢ ἡ χρησιμοποίησις τῶν μετάλλων τούτων δι' εἰδικούς σκοπούς. μολοντί ἡ τιμὴ των εἶναι ἀκόμη ὑψηλὴ. Ἀξιοσημείωτος εἶναι ἡ σημασία τοῦ βολφραμίου εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν ἠλεκτρικῶν λαμπτήρων, ὡς καὶ ἡ εἰς τεραστίαν ἔκτασιν χρησιμοποίησις τοῦ ἀργιλίου καὶ τοῦ μαγνησίου. τὰ μεταλλεύματα τῶν ὁποίων ὑπάρχουν πανταχοῦ, ἀλλὰ παρουσιάζουν ποικίλας δυσκολίας κατὰ τὴν ἐξαγωγήν τοῦ αὐτουσίου μετάλλου

ζουν ποικίλας δυσκολίας κατὰ τὴν ἐξαγωγήν τοῦ αὐτουσίου μετάλλου

Ὡς κύριον συστατικὸν κράματος δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ἐπίσης ὁ ὑδράργυρος λόγῳ τῆς ρευστότητός του, ὡς καὶ τὸ ὕδρον λόγῳ τῆς ἀερώδους του καταστάσεως.

Ἀνακεφαλαιοῦντες τὰ εἰρημένα παρατηροῦμεν ὅτι ἐκ τοῦ ὅλου ἀριθμοῦ τῶν μετάλλων ἐναπομένουν μόνον δέκα πέντε ὡς βᾶσις τῶν κυριωτέρων κραμάτων τῆς μεταλλοτεχνίας, τὰ ἑξῆς:

1) Διὰ γενικὴν χρῆσιν.

α) Τὰ ἐλαφρὰ μέταλλα: ἀργίλλιον, μαγνήσιον

β) Βαρῆα μέταλλα ὑψηλῆς τήξεως: σίδηρος, νικέλιον, χαλκός.

γ) Βαρῆα μέταλλα χαμηλῆς τήξεως: ψευδάργυρος, μόλυβδος, κασσίτερος.

2) Δι' εἰδικὴν χρῆσιν.

α) Εὐγενῆ μέταλλα: χρυσός, λευκόχρυσος, παλλάδιον, ἄργυρος.

β) Δυστηκτότατα μέταλλα: βολφράμιον, μολυβδαίνιον, ταντάλιον.

Εἰς τὰ ἀνωτέρω θὰ εἶναι δυνατόν νὰ προστεθοῦν τὰ ἑξῆς: βηρύλλιον, γερμάνιον, κοβάλτιον, ρήνιον καὶ μασούριον, μόνον μετ' ἐνδεχομένην ἀνακάλυψιν πλουσίων μεταλλευμάτων.

H																		
Li	Be	B	C											N	O	F		
Na	Mg	Al	Si	Μεταλλοειδῆ										P	S	Cl		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Re	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		
Cs	Ba	57-71	Ce	Ta	W	Ma	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		85;		
87;	Ra		Th		U													

Σχ. 1.

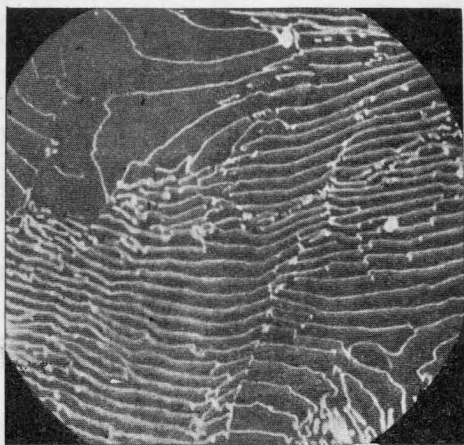
Τὰ ὑπόλοιπα μέταλλα, καὶ μεταξὺ τούτων ἰδιαίτερος τὸ χρώμιον, τὸ μαγγάνιον, τὸ βισμούθιον καὶ τὸ ἀντιμόνιον, παρουσιάζουν μικρότερον ἐνδιαφέρον κατὰ τὰς προσμίξεις, ἔνθα τὸν κυριώτερον ρόλον παίζουν ὁ ἄνθραξ, τὸ πυρίτιον, τὸ βόριον καὶ τὸ ἀρσενικόν.

Εἶναι προφανές ὅτι ὁ περιορισμένος οὗτος ἀριθμὸς τῶν αὐτουσίων μετάλλων τὰ ὁποῖα διαθέτομεν δὲν κέκτηται τὰς ιδιότητας τὰς ἀπαραίτητους διὰ τὰς ποικίλας ἀνάγκας τῆς συγχρόνου βιομηχανίας, διὰ τοῦτο δὲ καὶ τὰ μέταλλα συντήκονται ἀνά δύο ἢ καὶ πλείονα εἰς κράματα.

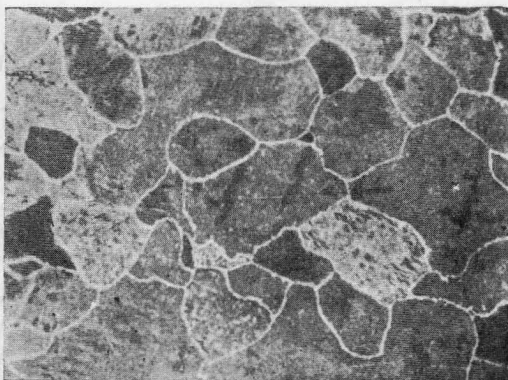
Αἱ ιδιότητες ὅμως τῶν κραμάτων δὲν ἐξαρτῶνται μόνον ἐκ τῶν ἰδιατέρων γνωρισμάτων τῶν συστατικῶν των, ἀλλὰ εἶναι συνυφασμένα καὶ μετὸν τρόπον τῆς στερεοποίησεως τοῦ τήγματος καὶ μετὰ τὰς μεταλλαγὰς τοῦ κρυσταλλικοῦ ἴσθου κατὰ τὸν διασχηματισμὸν καὶ τὴν ἐπεξεργασίαν καὶ ἐπίσης μετὰ τὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν συγκόλλησιν καὶ ἐπιμετάλλωσιν.

Ὅλα τὰ μέταλλα, τὰ τε αὐτούσια καὶ τὰ κράματα, συνίστανται ἀπὸ ὁμοίους ἢ καὶ διαφό-

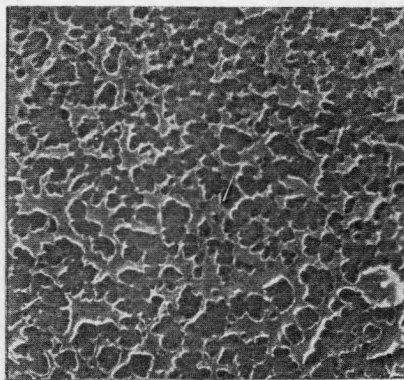
ρους κρυστάλλους. Ούτως ή διασκευή τών κρυστάλλων όμοιάζει προς τήν τών πετρωμάτων, εις τὰ όποια ότε μὲν παρουσιάζεται ἕν καί μόνον



Σχ. 2. Περλίτης (X3300)



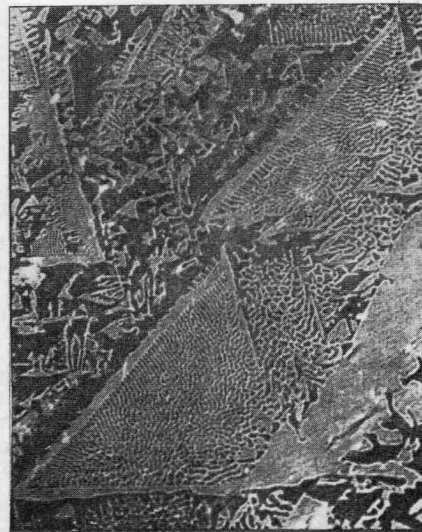
Σχ. 3. Κρύσταλλοι καθαροῦ σιδήρου (X400)



Σχ. 4. Κράμα δύο φάσεων. Κρύσταλλοι Cu ἐπί Bi (X120)

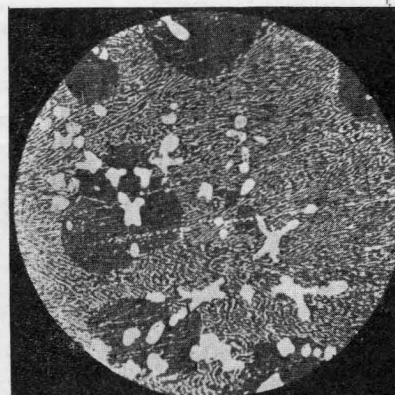
εἶδος κρυστάλλου, ὅπως λ.χ. εις τὸ μάρμαρον, ότε δὲ ἐμφανίζονται πλείονα, ὅπως εις τὸν πορφύριτον, τὸν γρανίτην κ.λ. Ἡ μόνη διαφορὰ συνί-

σταται εις τὴν ἀδιαφάνειαν τῆς μεταλλικῆς οὐσίας, τῆς όποίας ἡ διασκευή δὲν εἶναι όρατὴ ἄνευ χρησιμοποίησεως όπτικῶν μέσων. Πρὸς τοῦτο μάλιστα ἐπενοήθη καὶ ειδικὸς τύπος μικροσκοπίου, ὅστις καὶ ἐτελειοποιήθη εις μέγαν βαθμὸν. Φωτογραφίαν διὰ τοιοῦτου μικροσκοπίου παριστᾷ



Σχ. 5. Εὐτηκτικὸν κράμα Al-Sb-Mg (X250)

τὸ σχ. 2. Τὰ μέταλλα ἢ τὰ κράματα προπαρασκευάζονται καταλλήλως τῇ ἐπιδράσει ὠρισμέ-

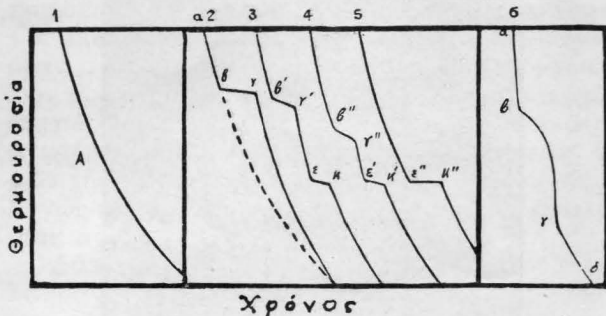


Σχ. 6. Κράμα Pb-Bi-Na (X220).  
Λευκοὶ κρύσταλλοι:  $Pb_3Ba$ . Μαῦροι κρύσταλλοι: Στερεὸν διάλυμα Pb-Na.—Ἡ βάση εἶναι εὐτηκτικὸν κράμα Pb-Ba.

νων χημικῶν ἀντιδραστηρίων. Ὁ κρυσταλλικὸς αὐτῶν ἰστός ἐπηρεάζεται ποικιλοτρόπως, ὡς ἐμφαίνεται εις τὰς μικροφωτογραφίας 3—6. Διὰ τῆς προσεκτικῆς μικροσκοπικῆς παρατηρήσεως τοῦ μικροκρυσταλλικοῦ ἰστοῦ ἀναγνωρίζομεν τὰς ἐνδιαμέσους ἀντιδράσεις κρυστάλλων καὶ τήγματος κατὰ τὴν στερεοποίησην, τὴν διαδοχικὴν ἀποκρυστάλλωσιν, τὴν ταχεῖαν ἢ βραδεῖαν ἐκροήν εις τύπους, τὴν σφυρηλάτησιν, τὴν κυ-

λίνδρωσιν, την διέλευσιν και επίδρασιν διαφόρων αερίων, την θερμικήν έπεξεργασίαν, τας αλλοιώσεις κατά την συγκόλλησιν, τὸ εἶδος διαβρώσεως κ.λ.

**Θεωρία τῶν φάσεων.** Αἱ σχέσεις, αἵτινες διέπουν τὴν διαμόρφωσιν τῶν κράματων έθεμελίωθησαν θεωρητικῶς διὰ τῆς εξέλιξεως τῆς

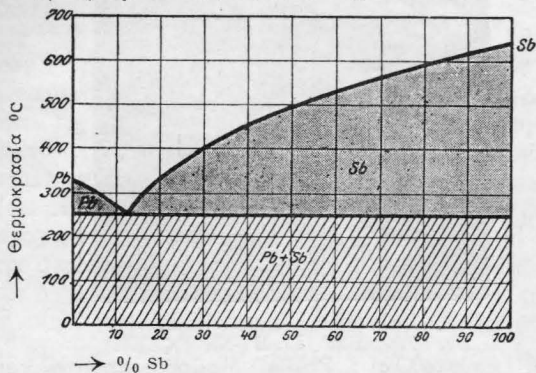


Σχ. 7. Καμπύλαι ψύξεως: 1 άνευ σημείων μετατροπῆς.—2 καθαροῦ μετάλλου β γ σταθερὰ θερμοκρασία κατά τὴν κρυστάλλωσιν αὐτοῦ.—3-4 κράματος β' γ' και β'' γ'' κρυστάλλωσις καθαροῦ μετάλλου ε κ και ε' κ' κρυστάλλωσις και τῶν δύο μετάλλων (εὐτηκτικὸν σημείον).—5 με ἓν σημείον σταθερᾶς θερμοκρασίας (εὐτηκτικὸν κράμα).—6 κράματος σχηματίζοντος στερεὰ διαλύματα.

θεωρίας τῶν φάσεων και τῆς ἐφαρμογῆς τῆς πυρομετρίας. Ἄνευ τῶν διδαγμάτων τοῦ κανόνος τῶν φάσεων θὰ ἦτο ἀδύνατος ἡ παρακολούθησις τῶν ἀντιδράσεων μεταξύ τῶν συντηκόμενων μετάλλων.

Ἐκ τῆς θεωρίας τῶν φάσεων προκύπτουσι αἱ ἑξῆς ἀρχαί :

α') Κράμα ἐν κρυσταλλικῇ καταστάσει εύρι-



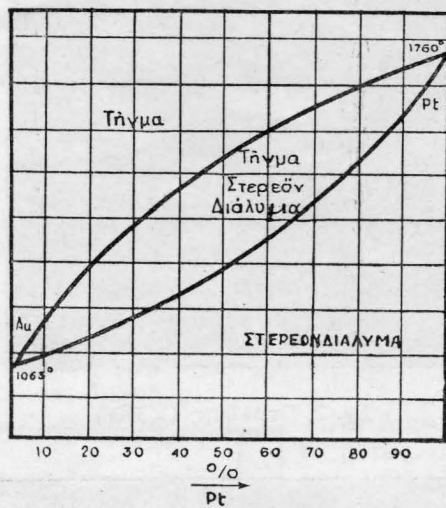
Σχ. 8. Ἄπλουῦν διάγραμμα διασκευῆς κράματος ἐκ Pb-Sb με σχηματισμὸν εὐτηκτικοῦ κράματος.

σκεται, ὑπὸ διαφόρους θερμοκρασίας, τότε και μόνον ἐν ἰσορροπία, ὅταν ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐν αὐτῷ εύρισκομένων κρυσταλλικῶν εἰδῶν εἶναι ὁ αὐτὸς με τὸν ἀριθμὸν τῶν στοιχείων τῶν ἀποτελούντων τὸ κράμα.

β') Εἰς ἡμίρρευστον κράμα, πηλῶδες ἀμάλαγμα, ὁ ἀριθμὸς τῶν φάσεων (σύνολον τήγματος και κρυστάλλων) δὲν πρέπει νὰ υπερβαίνη τὸν ἀριθμὸν τῶν στοιχείων.

γ') Ὁ ἀριθμὸς τῶν κεχωρισμένως παρατηρουμένων τηγμάτων διαφόρου συστάσεως ἐν τετηκυῖα καταστάσει δὲν πρέπει νὰ υπερβαίνη τὸν ἀριθμὸν τῶν ὑφισταμένων στοιχείων.

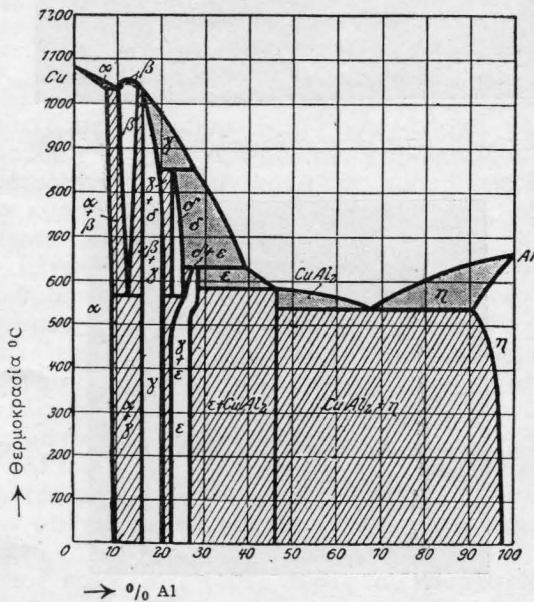
Κατὰ ταῦτα κράμα ἐκ δύο μετάλλων εύρίσκεται ἐν ἰσορροπία ὑπὸ οἵανδήποτε θερμοκρα-



Σχ. 9. Διάγραμμα στερεῶν διαλυμάτων Au και Pt.

σίαν μόνον ὅταν ὑφίστανται δύο εἶδη κρυστάλλων, εἴτε ἐν τήγμα και ἐν εἶδος κρυστάλλων, εἴτε δύο διάφορα τήγματα.

Ὁ ἄργυρος και τὸ ἀντιμόνιον σχηματίζουν μίαν κρυσταλλικὴν ἔνωσιν τοῦ τύπου Ag<sub>3</sub>Sb. Συντήκοντες τὰ μέταλλα κατά τὴν ἀναλογίαν



Σχ. 10. Πολύπλοκον διάγραμμα Cu και Al.

τοῦ τύπου τούτου θὰ εἴχομεν δύο δυνατὰς περιπτώσεις ἰσορροπίας, εἴτε λ.χ. συνύπαρξιν τῶν δύο τούτων στοιχείων (Ag<sub>3</sub>Sb) — τὸ ἐν παρὰ τὸ ἄλλο — εἴτε ἔνωσιν τούτων τοῦ τύπου Ag<sub>3</sub>Sb.

Ἡ αὐξομείωσις τῆς ποσότητος τοῦ ἀντιμονίου παρουσιάζει εἰς μὲν τὴν πρώτην περίπτωσιν τὴν μεταλλικὴν ἔνωσιν  $Ag_3Sb$  καὶ τὸ ἀντιμόνιον, εἰς δὲ τὴν δευτέραν  $Ag_3Sb$  καὶ τὸν ἄργυρον. Ἐν ἰσορροπίᾳ λοιπὸν εἶναι δυνατόν νὰ συνυπάρξουν δύο εἶδη κρυστάλλων, εἴτε ἡ σχηματισθεῖσα μεταλλικὴ ἔνωσις καὶ τὸ ἀντιμόνιον, εἴτε ἡ μεταλλικὴ ἔνωσις καὶ ὁ ἄργυρος.

Ἐὰν παρουσιασθοῦν τρία κρυσταλλικὰ εἶδη, τότε δὲν ὑφίσταται ἰσορροπία μεταξὺ τῶν φάσεων. Ἰσορροπία ὅμως εἶναι δυνατόν νὰ ἐπιτευχθῇ τῇ ἐπιδράσει πρὸ παντὸς εὐνοϊκῆς θερμοκρασίας, ὅποτε λαμβάνουν χώραν χημικαὶ ἀλλοιώσεις διὰ διαχύσεως μεταξὺ τῶν τριῶν κρυστάλλων ἕως ὅτου ἐξ αὐτῶν καταναλωθῇ τὸ ἐν εἶδος. Ἐπειδὴ δὲ ὁ νόμος τῶν φάσεων ἐφαρμόζεται εἰς ποικίλας ὄσας περιπτώσεις, ὅπως π.χ. ὅταν τὰ μέταλλα σχηματίζουν τέλεια διαλύματα καὶ ἐν στερεᾷ καταστάσει (χρυσὸς καὶ ἄργυρος) εἴτε ὅταν δὲν διαλύονται σχεδὸν καθ' ὅλοκληρίαν, καὶ ἐπειδὴ ὁ νόμος ἐπεκτείνεται καὶ εἰς τριμερῆ καὶ τετραμερῆ κράματα καὶ προκύπτουν ὡς ἐκ τούτου πλεῖστοι ὅσαι περιπτώσεις, τὰς ὁποίας ἐνταῦθα εἶναι ἀδύνατον νὰ ἀναπτύξωμεν, ἀρκούμεθα μόνον εἰς τὸ προαναφερθὲν παράδειγμα.

**Θερμικὴ ἀνάλυσις.** Ἡ ἐφαρμογὴ τῆς πυρομετρίας ἢ τῆς θερμικῆς ἀναλύσεως ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς πειραματικῆς ἐξετάσεως τῆς μεταλλικῆς οὐσίας: διὰ τῆς μεθόδου ταύτης διαγινώσκουμεν ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας ἀναμίξεως τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἀρχῆς καὶ τοῦ τέλους τῆς στερεοποιήσεως τοῦ τήγματος, καθὼς καὶ τὴν θερμοκρασίαν τῶν διαφόρων μεταλλαγῶν ἐν κρυσταλλικῇ καταστάσει. Ἡ μετάβασις ἀπὸ τῆς μιᾶς φάσεως εἰς τὴν ἄλλην συνοδεύεται μὲ ὠρισμένην ἐνέργειαν, ἣτις ἐμφανίζεται ὡς θερμότης. Οὕτω ἐὰν ἀφήσωμεν νὰ ψυχθῇ μέχρι στερεοποιήσεως τετηγμένον κράμα δύο μετάλλων διαφόρων ἀναλογιῶν, παρατηροῦμεν ὅτι, ὅσάκις παρουσιάζεται μία νέα φάσις, διακρίνουμεν στασιμότητα θερμοκρασίας. Ἐὰν τὰ ἀποτελέσματα τῶν τοιούτων μετρήσεων παραστήσωμεν γραφικῶς καὶ ἀναγράψωμεν εἰς ὀριζόντιον ἄξονα τὸν χρόνον, εἰς κατακόρυφον δὲ τὴν θερμοκρασίαν, θὰ ἔχωμεν ἀναλόγως τῆς συνθέσεως τοῦ κράματος διαφόρους καμπύλας (σχ. 7).

Ἐτέρα γραφικὴ παράστασις, ἐπιτρέπουσα τὴν ἐξαγωγὴν συμπερασμάτων περὶ τῆς ὑπάρξεως χημικῶν ἐνώσεων, στερεῶν διαλυμάτων κ.λ., εἶναι ἡ διὰ τῆς ἀναγραφῆς τῶν παρατηρηθέντων χαρακτηριστικῶν σημείων καὶ τῆς συνθέσεως τοῦ κράματος (σχ. 8, 9, 10). Εἰς τὰ σημεῖα καμπῆς β, ε, η κ.λ. ἐνώνονται πολλὰ τμήματα, ὅποτε ἐκ τῆς μορφῆς τῶν καμπυλῶν δύνανται νὰ ἐξαχθῶσι τὰ προμνημονευθέντα συμπεράσματα.

Ἐπίσης τὸ διάγραμμα παρουσιάζει τὴν κα-

τάστασιν εἰς τὴν ὁποίαν εὐρίσκεται ἐν κράμα εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν, ὡς ἐπίσης πολλάκις καὶ περιπλόκους μορφάς, ἰδίως μάλιστα ὅταν περιγράφη κράματα τριῶν ἢ καὶ πλείονων μετάλλων. Τὸ διάγραμμα ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν λόγῳ τῆς ἀδιαφανείας τῶν κραμάτων καὶ ὡς ἐκ τοῦ δυσκόλου τῆς ἐξερευνήσεως τῶν ἐν αὐτοῖς εὐρισκομένων σωμάτων.

Ἐνῶ εἰς τὸ διάγραμμα ἀναγράφονται τὰ εἶδη τῶν κρυστάλλων τὰ ὁποῖα ὑπάρχουσι καὶ ἡ σύστασις τὴν ὁποίαν ταῦτα κέκτηνται, δὲν ἀναφέρεται ὁ ἀριθμὸς τῶν περιεχομένων κρυστάλλων, δηλαδὴ ἐὰν ὑφίσταται λεπτὸς ἢ χονδρὸς κρυσταλλικὸς ἰσθὸς ἢ ἐὰν κάθε κρυσταλλικὸν εἶδος ἀντιπροσωπεύεται ἐξ ἑνὸς μόνον κρυστάλλου. Εὐχῆς ἔργον θὰ ἦτο νὰ ὑπῆρχε ἐνιαῖον σχεδιάγραμμα δι' ὅλα τὰ ἐν χρήσει κράματα, οὕτως ὥστε νὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἐξαγάγωμεν ἀμέσως συμπεράσματα περὶ τῶν ἰδιοτήτων αὐτῶν. Εἶναι προφανές ὅτι ἡ τοιαύτη συναρμολόγησις ἀπαιτεῖ τεράστιον ὄγκον ἐργασίας καὶ μακρὸν χρόνον ἐπιπόνων ἐρευνῶν.

**Περιοδικὸν σύστημα.** Ἐπὶ τοῦ παρόντος θὰ ἀρκεσθῶμεν νὰ ἀναγνωρίσωμεν κανόνας τινὰς οἱ ὁποῖοι ἐπιτρέπουν σχετικὴν πρόγνωσιν περὶ τῶν ἰδιοτήτων ἀγνώστου μέχρι σήμερον συνδυασμοῦ μετάλλων. Οὕτω καταλήγομεν εἰς ὠρισμένην συστηματικὴν μελέτην τῶν χημικῶν ἰδιοτήτων τῶν στοιχείων ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

Τὰ μέταλλα τῆς κεντρικῆς ὁμάδος, εἰς τὰ ὁποῖα ἀνήκουν ὁ σίδηρος, τὸ κοβάλτιον, τὸ νικέλιον, τὸ ρουθίνιον, τὸ ρόδιον, τὸ παλλάδιον, τὸ ὄσμιον, τὸ ἰρίδιον καὶ ὁ λευκόχρυσος, διακρίνει ὑψηλὸν σημεῖον τήξεως. Χαρακτηριστικὸν τῶν ἀνωτέρω μετάλλων εἶναι ἡ ἐν εὐρείᾳ κλίμακι μεταξὺ τούτων ὑπάρχουσα τάσις πρὸς σχηματισμὸν στερεῶν διαλυμάτων, ὡς καὶ, ἐν στενωτέρῳ κλίμακι, μὲ τὰ πλείονα τῶν ἄλλων στοιχείων. Εἰς αὐτὴν τὴν ὁμάδα δυνάμεθα νὰ συγκαταλέξωμεν καὶ τὰ γειτνιαζόμενα στοιχεῖα μαγνάνιον (ἀριστερά), χαλκόν, ἄργυρον καὶ χρυσόν (δεξιὰ), τὰ ὁποῖα ἐκτὸς ἐλαχίστων ἐξαιρέσεων δεικνύουν τὰς ἰδίας ἰδιότητας. Ἡ κρυσταλλικὴ μορφή τοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ ἀργύρου εἶναι ἀπολύτως ἡ αὐτὴ Περαιτέρω κρυσταλλοὶ ἰσομορφοὶ κατὰ τοὺς κρυσταλλικοὺς κανόνας ἀντικαθιστοῦν ἀλλήλους. Οὕτως ἔδει λόγῳ τοῦ ἰσομορφισμοῦ νὰ παρουσιάζεται κατόπιν συντήξεως τελεῖα διαλυτότης καὶ ἐν στερεᾷ καταστάσει μεταξὺ χαλκοῦ καὶ ἀργύρου. Ἐν τούτοις μόνον ὀλίγα ἑκατοστὰ ἀφομοιοῦνται ἐκατέρωθεν πρὸς σχηματισμὸν στερεοῦ διαλύματος. Τὸ φαινόμενον τοῦτο κατ' ἀρχὰς παρέμεινεν ἀνεξήγητον, ὕστερον ὅμως κατενοήθη κατόπιν παραβολῆς τῶν στερεῶν διαλυμάτων πρὸς τὰ ὑδατικά. Εἰς τὰ ὑδατικά διαλύματα ἡ ἀτομικὴ διασκευὴ, ὅπως εἶναι ἡ κρυσταλλικὴ, δὲν παίζει κανένα ρόλον καὶ ὅμως κάθε στοιχεῖον δεικνύει

ιδιορρυθμίαν ὅσον ἀφορᾷ τὴν διαλυτότητά του ἢ μὴ.

Μεταλλικαὶ ἐνώσεις παρουσιάζονται σπανίως εἰς τοὺς συνδυασμοὺς τῶν ἀνωτέρω ἀναφερθέντων 13 στοιχείων τῆς κεντρικῆς ὁμάδος. Ὡς ἐκ τούτου νέα κρυσταλλικὰ εἶδη, τὰ ὁποῖα θὰ ἐπέφερον καὶ νέας ιδιότητας, δὲν παρουσιάζονται. Εἰς τὰς τέχνας χρησιμοποιοῦνται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον κράματα τῶν ὁποίων τὰ στοιχεῖα σχηματίζουν στερεὰ διαλύματα, δηλαδή συνδυασμοὶ τῶν μετάλλων τῆς κεντρικῆς ὁμάδος.

Ἀριστερὰ τῆς ὁμάδος αὐτῆς παρουσιάζονται τὰ στοιχεῖα χρώμιον, μολυβδαίνιον, βολφράμιον, οὐράνιον, κατόπιν τὸ βανάδιον, τὸ τιτάνιον καὶ ἡ ὁμάς τῶν σπανιωτέρων στοιχείων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν, ἀντιπροσωπευομένη μόνον διὰ τοῦ σκανδίου. Ὅσον περισσότερο προχωροῦμεν πρὸς τὰ ἀριστερά, τόσο ἐντονώτερον μεταβάλλεται ὁ χαρακτήρ τῶν μετάλλων. Κατ' ἀρχὰς ἐξακολουθεῖ ἡ τάσις πρὸς σχηματισμὸν στερεῶν διαλυμάτων, ταυτοχρόνως ὅμως παρουσιάζονται καὶ μεταλλικαὶ ἐνώσεις μετ' ἐλαφροῦ νέας ιδιότητος· κατόπιν δὲ διαφόρων μεταλλαγῶν καταλήγουν εἰς ἀπλᾶς χημικὰς ἐνώσεις καὶ σχηματίζουν π. χ. τὴν σειρὰν τῶν τιτανιδίων, τῶν πυριτιδίων καὶ τῶν ἐνώσεων τοῦ ἄνθρακος.

Τὰς μεταλλικὰς ἐνώσεις χαρακτηρίζει ἀνωτέρα σκληρότης καὶ εὐθραυστότης τῶν στοιχείων τῶν ἀποτελούντων τὸ κράμα. Ἡ εὐθραυστότης μερικῶν τοιούτων ἐνώσεων εἶναι τοιαύτη, ὥστε αὐταὶ δύνανται νὰ κονιοποιοῦν ἄνευ δυσκολίας, τοιαῦτα ὅμως κράματα δὲν χρησιμοποιοῦνται συνήθως.

Ἐφ' ὅσον προχωροῦμεν πρὸς τὴν ὁμάδα τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν καὶ τῶν ἀλκαλιμετάλλων, τοσοῦτον τὰ μέταλλα ταῦτα τείνουν πρὸς σχηματισμὸν μεταλλικῶν ἐνώσεων. Τὸ αὐτὸ παρατηρεῖται καὶ εἰς τὸ δεξιὸν μέρος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

Ἦδη εἰς τὴν ὁμάδα ψευδαργύρου, καδμίου καὶ ὕδραργύρου εὐρίσκομεν ἀρκετὰς τοιαύτας ἐνώσεις. Ὅμοίως εἰς τὸ κράμα χαλκοῦ καὶ ψευδαργύρου (ὀρείχαλκος) ὑφίσταται ὀλόκληρος σειρὰ ἐνώσεων. Δεξιώτερον τοῦ ὕδραργύρου ἀκολουθοῦν τρία μέταλλα χαμηλοῦ σημείου τήξεως, τὸ θάλιον, ὁ μόλυβδος καὶ τὸ βισμούθιον. Ἡ συγγένεια τούτων μετ' ἀλλήλα ὑψηλοῦ σημείου τήξεως εἶναι μηδαμινὴ καὶ ὡς ἐκ τούτου τὰ στερεὰ διαλύματα εἶναι ἐλάχιστα, αἱ δὲ μεταλλικαὶ ἐνώσεις σπανίζονται, εἰς πολλὰς δὲ περιπτώσεις καὶ ἐν τετηκυῖα ἀκόμη καταστάσει τὰ συντηκόμενα μέταλλα δὲν ἀναμιγνύονται· τοῦναντίον ὁ κασσίτερος, τὸ ἀντιμόνιον, τὸ τελοῦριον, τὸ ἀρσενικόν, τὸ σελήνιον καὶ ὁ φωσφόρος μίγνυνται ἐν τετηκυῖα καταστάσει μετ' ἀλλήλα τῆς κεντρικῆς ὁμάδος, ἅτινα παρουσιάζουσιν ὀλόκληρον σειρὰν μεταλλικῶν ἐνώσεων. Τέλος αἱ μεταξὺ τῶν μετάλλων τῆς τε-

λευταίας ὁμάδος σχέσεις (θάλιον, μόλυβδος, βισμούθιον, κασσίτερος καὶ ἀντιμόνιον) παρουσιάζουν τελείαν ἀνάμειξιν ἐν τετηκυῖα καταστάσει καὶ ἐλαχίστην τάσιν σχηματισμοῦ στερεῶν διαλυμάτων. Μεταλλικαὶ ἐνώσεις παρουσιάζονται σπανίως, ἐφ' ὅσον ὅμως προχωροῦμεν πρὸς στοιχεῖα μετ' ἐπιπλέοντος ἐκδηλον τὸν μεταλλοειδῆ χαρακτήρα πληθύνονται.

Κατὰ τὴν ἐνωσιν τῶν στοιχείων τῆς δεξιᾶς καὶ τῆς ἀριστερᾶς ὁμάδος, π. χ. τοῦ νατρίου καὶ τοῦ ἀρσενικοῦ, σχηματίζονται ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι φέρουν μᾶλλον τὸν χαρακτήρα τῶν ἀλάτων.

Ἡ ἀνασκόπησις, τὴν ὁποίαν ἀνωτέρω ἐπεχειρήσαμεν, ἐπιτρέπει ἵνα ἐν γενικαῖς γραμμαῖς καθορισωμεν ἐκ τῶν προτέρων τὴν ἐκ τῆς συντήξεως δύο μετάλλων ἐκβασιν, ἢ δηλ. ταῦτα σχηματίζουν μεταλλικὰς ἐνώσεις ἢ στερεὰ διαλύματα, εἴτε ἐὰν μίγνυνται ἢ μὴ ἐν τετηκυῖα καταστάσει κ.λ. Αἱ ἐπιστημονικαὶ μελέται ἐξακολουθοῦν περαιτέρω πρὸς ἐξεύρεσιν ὅλων τῶν μεταξὺ τῶν μετάλλων σχέσεων πρὸς σαφῆ ἐξακρίβωσιν τῆς διασκευῆς τῶν κραμάτων.

**Τὸ μέγεθος τῶν κρυστάλλων.** Πρὸς ἀκριβῆ διάγνωσιν τῆς καταστάσεως ἐνὸς κράματος εἶναι ἀπαραίτητον νὰ γνωρίζωμεν ἐκτὸς τῆς διασκευῆς του (σχετικὸν σχεδιάγραμμα) καὶ τῆς μοριακῆς του συστάσεως καὶ τὸ σχετικὸν μέγεθος τῶν κρυστάλλων. Ὁ λόγος  $\frac{EK}{OK}$ , τὸν ὁποῖον ἡ κολλοειδῆς χημεία ὀνομάζει β α θ μ ο ν διαμερισμοῦ, ἐκφράζει τὸ μέγεθος τῶν κρυστάλλων, δηλ. τὴν λεπτότητα τῶν κρυσταλλικῶν κόκκων. Διὰ τοῦ EK παρίσταται ἡ ὀλικὴ ἐπιφάνεια πάντων τῶν κρυστάλλων ἐνὸς κρυσταλλικοῦ συστήματος, διὰ δὲ τοῦ OK ὁ ὄγκος τῶν κρυστάλλων. Ὅσον ὑψηλότερος εἶναι ὁ βαθμὸς διαμερισμοῦ, δηλ. ὅσον μεγαλύτερον εἶναι τὸ EK (ὁ ἀριθμὸς τῶν κρυστάλλων) τόσο ἀσταθὲς εἶναι τὸ σύστημα. Οὕτω λόγῳ τοῦ μεγάλου βαθμοῦ διαμερισμοῦ παρατηρεῖται εἰς τὰ γαλακτώματα ἢ τάσις συσσωματώσεως πολλῶν μικρῶν σταγονιδίων εἰς μεγαλύτερας καὶ ὀλιγωτέρας σταγόνας.

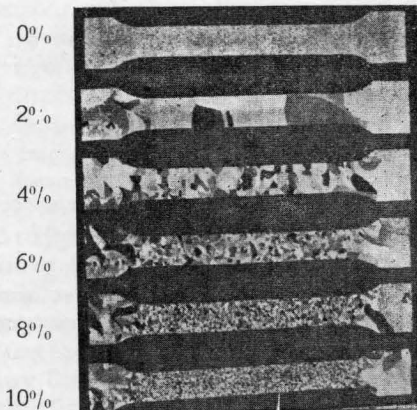
Δύο ὁμοειδεῖς κρύσταλλοι, οἵτινες εὐρίσκονται εἰς ἄμεσον ἐπαφήν, τείνουν νὰ συσσωματωθῶν μεθ' ὀρισμένης ταχύτητος διαχύσεως εἰς ἓνα νέον κρύσταλλον, τοῦ ὁποῖου ἡ συνολικὴ ἐπιφάνεια θὰ εἶναι μικροτέρα, ὁ δὲ ὄγκος ἴσος πρὸς τὸν ὄγκον τῶν ἀρχικῶν κρυστάλλων. Ἐὰν οἱ κρύσταλλοι δὲν εὐρίσκονται εἰς ἄμεσον ἐπαφήν, ἀλλὰ χωρίζονται δι' ἄλλων ἀνομοιογενῶν, τότε ὁ μηχανισμὸς τῆς διαχύσεως εἶναι διάφορος.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι ἐντὸς ἑτερογενοῦς κρυστάλλου χωρίζοντος ὁμοιογενεῖς ἀλλὰ διαφόρου μεγέθους κόκκους, ὁ μικρότερος κρυσταλλικὸς κόκκος ἔχει μεγαλύτεραν διαλυτότητα ἐντὸς τοῦ ἑτερογενοῦς. Οὕτω ὁ μικρότερος δια-

λύεται εντός του έτερογενούς, ούτος όμως λόγω της προκληθείσης άνομοιογενείας του έκκρινει πρὸς τὸ μέρος τοῦ μεγαλύτερου κόκκου οὐσίαν ἢ ὁποία συντείνει εἰς τὴν μεγέθυνσιν αὐτοῦ.

Ἐπομένως ἀπόλυτος στασιμότης εἰς έτερογενές κράμα τότε μόνον θὰ ὑφίσταται, ὅταν οἱ πολλοὶ κόκκοι τῶν διαφόρων κρυσταλλικῶν εἰδῶν συσσωματοῦνται εἰς ἓνα κρύσταλλον τοῦ αὐτοῦ εἴδους. Ἡ ἐπίτευξις τούτου λόγω τῆς μηδαμινῆς ταχύτητος διαχύσεως ἐν στερεῷ καταστάσει ἀπαιτεῖ ἀπέραντον χρονικὸν διάστημα, δύναται ὅμως νὰ πραγματοποιηθῇ δι' ὑψώσεως τῆς θερμοκρασίας.

Εἶναι πρόδηλον ὅτι γενικῶς αἱ ιδιότητες ἐνὸς κράματος ἐξαρτῶνται κυρίως ἐκ τοῦ μεγέθους τῶν κρυστάλλων αὐτοῦ. Ζηρότερον ἐνδιαφέρον ἔχουν προκαλέσει αἱ μηχανικαὶ ιδιότητες τῶν κραμάτων, πλεῖσται δὲ καὶ σοβαρώταται ἐπιστημονικαὶ ἐργασίαι συντέιναν ἰδίως κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη εἰς τὴν διαμόρφωσιν τῶν διαφόρων μεθόδων ἐλέγχου. Τὰ προβλήματα ταῦτα ἀπετέλεσαν ἔκτοτε ἴδιον κλάδον, τὴν μηχανικὴν τεχνολογίαν.



Σχ. 11. Οἱ ἀριθμοὶ παριστοῦν τὸν βαθμὸν ἐπεξεργασίας (τοῖς % εἰς ἐφέλλυσμον).

Ὅσον μεγαλύτεροι εἶναι οἱ κρυσταλλικοὶ κόκκοι ἐνὸς κράματος τόσο μικροτέρα εἶναι ἡ ἐλαστικότης. Δι' ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας οἱ κόκκοι μεγεθύνονται, τοῦθ' ὅπερ εἰς πολλὰς περιπτώσεις δὲν εἶναι ἐπιθυμητόν. Οὕτω ἐξαρτήματα κλιβάνων τὰ ὁποῖα διατελοῦν ὑπὸ διαρκῆ ἐπίδρασιν ὑψηλῆς θερμοκρασίας ὑφίστανται μεγέθυνσιν τῶν κρυσταλλικῶν κόκκων αὐτῶν καὶ σὺν τῷ χρόνῳ καθίστανται εὐθραυστα. Ὡς ἐκ τούτου πρέπει νὰ δίδεται ἰδιαίτερα προσοχὴ εἰς τὸν χρόνον θερμάνσεως κατὰ τὴν θερμικὴν ἐπεξεργασίαν τῶν μετάλλων.

Ἐὰν τὸ μέταλλον ἢ τὸ κράμα ὑποβληθῇ προηγουμένως εἰς μηχανικὴν ἐπεξεργασίαν, σφυρηλάτησιν, κάμψιν, κυλίνδρωσιν κ.λ., τότε οἱ κρυσταλλικοὶ τοῦ κόκκοι παραμορφώνονται καὶ λαμβάνουν ὠρισμένον προσανατολισμόν. Εἶναι δὲ σημαντικὴ ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας,

ὡς καὶ ὁ βαθμὸς τῆς ἐπεξεργασίας τῶν οὕτω παραμορφωθέντων κόκκων. Οὕτω τὸ μέγεθος τῶν κόκκων αὐξάνει μὲ αὐξουσαν θερμοκρασίαν ἀνακρυσταλλώσεως, καὶ μάλιστα τόσον περισσότερο, ὅσον μικρότερος εἶναι ὁ βαθμὸς τῆς ἐπεξεργασίας (σχ. 11). Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον εἶναι δυνατὴ ἡ καλλιέργεια ἐνὸς καὶ μόνον μεταλλικοῦ κρυστάλλου μεγέθους ἑκατοστῶν τινων. Οἱ μεταλλικοὶ οὔτοι μονοκρυσταλλοὶ ἀποτελοῦν τὴν βάσιν πρὸς περαιτέρω ἔρευναν καὶ διευκρίνισιν πολλῶν κρυσταλλογραφικῶν καὶ φυσικῶν φαινομένων. Γενικῶς ἡ ἀνακρυστάλλωσις παίζει σπουδαῖον ρόλον εἰς τὴν τεχνολογίαν τῶν μετάλλων. Ἡ βελτίωσις τῶν ιδιοτήτων τῶν μεταλλοκραμάτων, ἡ ἐπιτυγχανομένη διὰ τῆς σφυρηλατήσεως, κυλίνδρωσεως κ.λ., καθὼς καὶ ὄλαι αἱ θερμικαὶ ἐπεξεργασίαι, ἐδράζονται κυρίως ἐπὶ τῆς ἀνακρυσταλλώσεως. Ἀντιθέτως τὰ μέταλλα μὲ τοὺς λεπτοτάτους κρυσταλλικοὺς κόκκους κατέχουν τὰς καλυτέρας μηχανικὰς ιδιότητας καὶ πρὸ παντὸς τὴν μεγαλύτεραν ἀντοχὴν εἰς ἐφέλλυσμόν. Γενικῶς ὅμως τὰς καλυτέρας μηχανικὰς ιδιότητας κέκτηνται τὰ στερεὰ διαλύματα τῶν μετάλλων.

Αἱ μεταξὺ τῶν μετάλλων σχηματιζόμεναι ἐνώσεις σχεδὸν πάντοτε εἶναι εὐθραυστοὶ καὶ ἔνεκα τούτου διὰ πολλὰς ἀνάγκας ἀχρηστοὶ καὶ ἰδίως εἰς τὰς περιπτώσεις ἐκείνας καθ' ἃς ἀπαιτεῖται μηχανικὴ ἀντοχή.

Κατὰ τὴν ἀπόψυξιν ἐνὸς κράματος εἶναι δυνατόν νὰ ἐπέλθῃ διάσπασις ἐνὸς ὁμοιογενούς κρυστάλλου εἰς δύο διάφορα εἶδη. Τὸ κράμα τοῦτο, τοῦ ὁποίου ἡ διασκευὴ εἶναι ὁμοία τῆς τοῦ εὐτηκτικοῦ μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι παρουσιάζει λεπτοτάτους κόκκους λόγω τῆς μηδαμινῆς κινήσεως τῶν δύο συστατικῶν κατὰ τὴν διάσπασιν τοῦ κρυστάλλου, κέκτηται πολυτίμους μηχανικὰς ιδιότητας. Εἰς τὴν κατηγορίαν ταύτην ἀνήκουν τὰ σπουδαιότερα κράματα, ὁ χάλυψ καὶ ὁ ὀρείχαλκος.

Τὸ εἰδικὸν βάρος τῶν κραμάτων εἶνε ἰδιότης δευτερευούσης σημασίας. Προφανῶς δὲν εἶναι δυνατόν νὰ παραγάγωμεν κράματα ἐλαφρὰ ἐκ μετάλλων μεγάλου εἰδικοῦ βάρους, οὔτε βαρύτερα τοῦ εἰδικοῦ βάρους τῶν μετάλλων τὰ ὁποῖα διαθέτομεν. Περισσότερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ διαστολὴ τῶν μετάλλων ἐν σχέσει πρὸς τὴν θερμοκρασίαν. Ἡ καμπύλη διαστολῆς, ὅπως καὶ ἡ καμπύλη τῆς θερμικῆς ἀναλύσεως, ἀλλάσσει κατεύθυνσιν κατὰ τὴν μετάβασιν ἐκ τῆς μιᾶς φάσεως εἰς τὴν ἄλλην.

Ὁ μαγνητισμὸς ἐμελετήθη ἰδιαίτερος ἐπὶ τῶν σιδηρομαγνητικῶν μετάλλων, σιδήρου, κοβαλτίου καὶ νικελίου. Ταῦτα πυρακτούμενα ἐντὸς ὠρισμένης καὶ δι' ἑκαστον μέταλλον διαφόρου θερμοκρασίας ἀποβάλλουσι τὴν ιδιότητα τοῦ μαγνητισμοῦ. Τὴν ιδιότητα τοῦ μαγνητισμοῦ

έπίσης έχουν και τὰ στερεά διαλύματα τῶν ἀνωτέρω ἀναφερθέντων μετάλλων, ὡς ἐπίσης καὶ ὠρισμένοι ἐνώσεις τῶν τριῶν τούτων μετάλλων μετ' ὀξυγόνου, φωσφόρου καὶ ἀντιμονίου. Εἰς τὰς ἐνώσεις τῶν τριῶν ἀναφερθέντων μετάλλων προσομοιάζουν αἱ ἐνώσεις τοῦ συγγενοῦς μετάλλου μαγγανίου (Häusler). Ἡ θεωρητικὴ ἐξήγησις τοῦ φαινομένου τούτου δὲν ἐδόθη εἰσέτι.

Ἐξαιρετικῆς σημασίας διὰ τὰ μέταλλα καὶ τὰ κράματα εἶναι αἱ καμπύλαι τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως ἢ τοῦ ἀντιστρόφως ἀναλόγου αὐτῆς, δηλ. τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος ἐν σχέσει μετ' τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν σύνθεσιν τοῦ κράματος. Οἱ σπουδαιότεροι κανόνες οἱ ὅποιοι διέπουν τὰς σχέσεις ταύτας εἶναι οἱ ἑξῆς :

1) Ὁ σχηματισμὸς στερεῶν διαλυμάτων μεταξὺ τῶν μετάλλων προκαλεῖ σταθερὰν ὑψώσιν τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως ἢ ὑφέσιν τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος, ἢ ὅποια κυμαίνεται μεταξὺ 1/2 καὶ 1/100 τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ βασικοῦ καὶ καθαροῦ μετάλλου. Ἐπειδὴ ἡ ἐλάχιστη ποσότης τοῦ προστιθεμένου μετάλλου σχηματίζει στερεὰ διαλύματα, καὶ ἡ ἐλάχιστη ποσότης ξένων προσμίξεων συνεπάγεται ὑφέσιν τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος. Τὰ μέταλλα τῆς κεντρικῆς ομάδος (βλ. περιοδικὸν σύστημα), εἰς τὴν ὁποίαν ἀνήκουν ὁ χαλκός, ὁ ἄργυρος καὶ ὁ χρυσός, καὶ τὰ ὅποια διακρίνονται διὰ τῆς ἀρίστης ἀγωγιμότητός των, καθὼς καὶ οἱ σπουδαιότεροι ἀγωγοί, σίδηρος καὶ νικέλιον, σχηματίζουν μετὰ τῶν ἄλλων στοιχείων, ἔστω καὶ εἰς ἐλάχιστας ἀναλογίας, στερεὰ διαλύματα. Ἐκ τούτου συνάγεται ὅτι ὅλα τὰ κράματα τῶν μετάλλων τούτων θὰ ἔχουν μικροτέραν ἠλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα τῆς τοιαύτης τῶν μετάλλων.

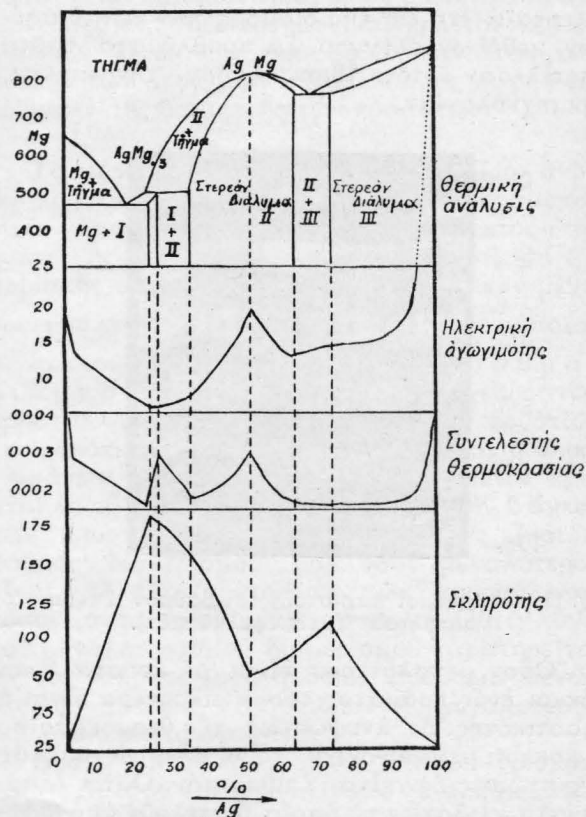
2) Κατὰ τὸν σχηματισμὸν νέων μεταλλικῶν ἐνώσεων ἢ ἀγωγιμότης τῶν νέων κρυσταλλικῶν εἰδῶν κατὰ γενικὸν κανόνα ὑπολείπεται ὁποσδήποτε τῆς ἀγωγιμότητος τὴν ὁποίαν θὰ ἀνεμέναμεν συμφώνως μετ' τὴν ἀγωγιμότητα καὶ τὴν ἀναλογίαν τῶν μετάλλων τῶν ἀποτελούντων τὸ κράμα.

3) Ἐάν τὸ κράμα ἀποτελεῖται ἐκ μίγματος κρυσταλλικῶν εἰδῶν (εὐθηκτικὸν κράμα), τότε ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης τούτων περιγράφεται δι' εὐθείας σχεδὸν γραμμῆς ἐξικνουμένης ἐκ τῆς ἀγωγιμότητος τῶν ἀμικτῶν μετάλλων.

Ἐκ τοῦ συνόλου τῶν νόμων τούτων συνάγεται ὅτι δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ παραγάγωμεν κράματα ἀνωτέρας τῆς τῶν καθαρῶν μετάλλων ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος. Αἱ μετρήσεις τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος συντέιναν πολὺ εἰς τὸν καθορισμὸν τῆς διασκευῆς τῶν κραμάτων. Ἡ μέθοδος μετρήσεως τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος ἀπέναντι τῆς θερμοκρίας ἀναλύσεως ἔχει τὸ προτέρημα ὅτι ἐνῶ κατὰ τὴν τελευταίαν αἱ

θερμικαὶ παρατηρήσεις εἶναι περιορισμέναι μόνον εἰς διακυμάνσεις θερμοκρασίας καὶ εἰς μεταβολὴν τῆς θερμοκρασίας ὠρισμένων ὀρίων ταχύτητος, ἢ ἀγωγιμότης, καθὼς καὶ ἡ μέθοδος διαστολῆς, ἐπιτρέπει μετρήσεις εἰς σταθερὰν θερμοκρασίαν ἢ καὶ εἰς διακυμάνσεις θερμοκρασίας προαιρετικῆς ἐπιβραδύνσεως. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐπιτυγχάνονται παρατηρήσεις κατόπιν ἐπιτεύξεως ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν διαφόρων φάσεων. Ἡ ἐξάρτησις τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως ἢ ἀγωγιμότητος ἐκ τοῦ συντελεστοῦ θερμοκρασίας ἐξειλίχθη εἰς ἀξιοσημείωτον τιμὴν.

Ἡ τιμὴ αὕτη ἐκφράζεται διὰ τοῦ τύπου  $P = \frac{K_0 - K_{100}}{K_0} \cdot 100$ , δηλ. διὰ τῆς ποσοτικῆς μεταβολῆς τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος μεταξὺ 0° καὶ 100°. Ἡ πτώσις τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγω-



Σχ. 12.

γιμότητος συνεπάγεται πτώσιν τοῦ συντελεστοῦ θερμοκρασίας καὶ γενικῶς ὑφίστανται κατ' εὐθείαν σχέσεις μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν τιμῶν (ὁμοιομορφία καμπυλῶν, σχ. 12). Ἀπὸ πρακτικῆς ἀπόψεως ἰδιαίτερος ἐνδιαφέρει ἡ γνώσις τοῦ βαθμοῦ τῆς πτώσεως τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος μετ' τὴν θερμοκρασίαν, διότι διὰ πολλοὺς σκοποὺς ἔχει μεγάλην σημασίαν, μάλιστα δὲ ὅταν ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης δεικνύη ἐλάχιστας διακυμάνσεις καὶ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς



θερμοκρασίας, όπως τουτο παρατηρείται εις τὰς συνήθεις θερμοκρασίας εις τὸ Constantin (60% Cu+40% Ni) καὶ εις ἄλλα κράματα χρῆσιμα εις τὴν ἠλεκτροτεχνίαν. Ὁ στενὸς σύνδεσμος μεταξὺ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος καὶ τοῦ συντελεστοῦ θερμοκρασίας ἔχει μεγάλην σπουδαιότητα διὰ τὴν θεωρητικὴν μεταλλογνωσίαν. Ἡ ἀπόλυτος τιμὴ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος εὐθραύστων μετάλλων καὶ κραμάτων εἶναι ἀδύνατον νὰ προσδιορισθῇ, καθότι ταῦτα δυσκόλως λαμβάνουν τὰς ἀπαιτούμενας ἀκριβεῖς διαστάσεις. Διὰ τοῦ ἀνωτέρω ὁμοῦ τύπου καὶ εις τοιαύτας περιπτώσεις εἶναι εὐκόλος ὁ καθορισμὸς τοῦ συντελεστοῦ θερμοκρασίας. Ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ συντελεστοῦ θερμοκρασίας δύναται νὰ ἐξαχθῇ ἡ τιμὴ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος καὶ πάλιν ἐκ τῆς μεταβολῆς τοῦ συντελεστοῦ θερμοκρασίας σχετικῶς μὲ τὴν σύνθεσιν τοῦ κράματος δύναται νὰ ἐξαχθοῦν συμπεράσματα περὶ τῆς διασκευῆς αὐτοῦ ὅπως καὶ ἐκ τῶν καμπυλῶν τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος (σχ. 12).

Τὴν ἰδίαν περίπου μορφήν τῶν καμπυλῶν τὴν ὁποῖαν παρουσιάζουν αἱ καμπύλαι τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος παρουσιάζουν καὶ αἱ καμπύλαι τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος συμφῶνως μὲ τὸν νόμον τῶν Wiedemann καὶ Franz. Δυστυχῶς λόγῳ τῶν πειραματικῶν δυσκολιῶν τῶν παρουσιαζομένων κατὰ τὸν προδιορισμὸν τῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος ἡ μέθοδος αὕτη δὲν ἐφαρμόζεται πρὸς διασάφισιν τῆς διασκευῆς τῶν κραμάτων.

**Διάβρωσις.** Τὸ ἐνδιαφέρον τῆς μεταλλογνωσίας ἀρχίζει ἀπὸ τοῦ σημείου ἐκείνου ἀπὸ τὸ ὁποῖον ἡ ὕλη παρουσιάζεται ὑπὸ μεταλλικὴν μορφήν καὶ παύει ἅμα τῇ ἐξαφανίσει αὐτῆς. Ἐνδιαφέρεται ὁμοῦς διὰ τὴν ταχύτητα μὲ τὴν ὁποῖαν διὰ διαφόρων ὁδῶν συντελεῖται ἡ μετατροπὴ αὕτη καὶ διὰ τοὺς ὁρους τῶν ἐπιδράσεων διαφόρων οὐσιῶν καὶ τῆς προφυλάξεως ἐκ τοιούτων. Ἡ σπουδὴ αὕτη εἶναι κυρίως σπουδὴ τῆς χημικῆς σχέσεως τῶν μετάλλων. Διὰ λόγους σκοπιμότητος ταξινομοῦνται καὶ ἐξετάζονται κεχωρισμένως αἱ ἀντιδράσεις τῶν μετάλλων μετὰ τῶν μορφῶν ὑπὸ τὰς ὁποίας παρουσιάζεται τὸ ἀντιδραστήριον, δηλ. τὴν στερεάν, τὴν ὑγρὰν καὶ τὴν ἀέριον μορφήν.

Ἡ ἀντίδρασις τῶν μετάλλων μετὰ τῶν στερεῶν σωμάτων εἶναι τόσο ἀδρανῆς, ὥστε παραβλέπεται, ὡς ἐπίσης καὶ ἡ ἀντίδρασις μετὰ τῶν ἀερίων λόγῳ τῆς ἀραιᾶς αὐτῶν καταστάσεως. Αἱ ἐπιδράσεις τῶν ἀερίων παρουσιάζουν ἐνδιαφέρον εις ὑψηλὴν θερμοκρασίαν καὶ ὅταν ταῦτα βοηθοῦν ἐνεργῶς τὴν μετατροπὴν τῶν μετάλλων εἰς νέας ἐνώσεις.

Γενικῆς ὁμοῦς σημασίας εἶναι αἱ ἀντιδράσεις τῶν μετάλλων μετὰ τῶν ὑγρῶν καὶ ἰδιαίτερως τῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων (λιμναῖον, ποτάμιον καὶ θαλάσσιον ὕδωρ), τῶν ὀξέων καὶ διαλυμάτων ἀλάτων.

Ἡ διάγνωσις τῆς διαβρώσεως τῶν μετάλλων εἶναι πρόβλημα μεγίστης σπουδαιότητος καὶ ἀπὸ ἐπιστημονικῆς καὶ ἀπὸ τεχνικῆς ἀπόψεως λόγῳ τῶν καταστρεπτικῶν συνεπειῶν τῆς διαβρώσεως. Ὅλα τὰ φαινόμενα τῆς διαβρώσεως δι' ὕδατικῶν διαλυμάτων ἐδράζονται πρὸ παντὸς ἐπὶ ἠλεκτρολυτικῶν φαινομένων. Ὅλα δηλαδὴ τὰ μέταλλα ἐρχόμενα εἰς ἐπαφὴν μὲ ὕδατικά διαλύματα ἔχουν πάντοτε ὠρισμένην μετρητὴν τάσιν διαλυτότητος, ἡ ὁποία ἐπίσης εἶναι χαρακτηριστικὴ δι' ἕκαστον μέταλλον. Ἐάν δύο μέταλλα συνδεθοῦν δι' ἀγωγοῦ καὶ ἐμβαπτισθοῦν ἐντὸς διαλύματος, τὸ ἔχον τὴν μεγαλύτεραν τάσιν διαλυτότητος διαλύεται, ἐνῶ τοιαύτη τάσις δὲν ἐκδηλοῦται εἰς τὸ ἕτερον. Τὸ σπουδαιότερον μέταλλον, ὁ σίδηρος, ἔχει ἀρκετὰ μεγάλην τάσιν διαλυτότητος, ὁ ψευδάργυρος ἀκόμη μεγαλύτεραν, ἐνῶ ἀντιθέτως ὁ χαλκός, ὁ ὀρείχαλκος καὶ τὸ κρατέρωμα πολὺ μικρότεραν. Ἐάν λοιπὸν ἐμβαπτισθῶσιν ἐντὸς διαλύματος ἄλλοτος δι' ἀγωγοῦ ἐφαπτόμενα τεμάχια σιδήρου καὶ ψευδαργύρου, ὁ ψευδάργυρος διαλύεται, ἐνῶ εἰς τὸν σίδηρον ἐκλύεται ὕδρογόνον ἢ ἐπικάθηται ὁ διαλυθεὶς ψευδάργυρος. Ἀντιθέτως, ἐάν ὁ ψευδάργυρος ἀντικατασταθῇ διὰ τεμαχίου χαλκοῦ, τότε διαλύεται ὁ σίδηρος καὶ ἐπὶ τοῦ χαλκοῦ ἐκλύεται ὕδρογόνον. Οὕτω διὰ νὰ παρεμποδίσωμεν τὴν διάβρωσιν σιδηρῶν συσκευῶν, π. χ. σιδηροῦ λέβητος, φέρομεν εἰς ἐπαφὴν τὸν σίδηρον μὲ τεμάχιον ψευδαργύρου τὸ ὁποῖον ἐμβαπτίζεται ἐπίσης εἰς τὸ ὕδωρ. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον διαβιβρώσκειται σὺν τῷ χρόνῳ ὁ ψευδάργυρος καὶ προφυλάσσεται οὕτω ὁ λέβης.

Τὸ ἀντίθετον παρατηροῦμεν ἐάν ἀντὶ τοῦ ψευδαργύρου συνδέσωμεν μετὰ τοῦ σιδήρου τὸ εὐγενέστερον μέταλλον, τὸν χαλκόν.

Φαινόμενα τοιαύτης φύσεως παρατηροῦνται ἐπίσης καὶ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἐνὸς καὶ μόνου κράματος. Οὕτω λ.χ. ἐάν τὸ κράμα ἀποτελεῖται ἐκ δύο εἰδῶν κρυστάλλων, σιδηροῦ καὶ χαλκοῦ, σχηματίζονται τοπικαὶ ἠλεκτρικαὶ στήλαι μὲ συνέπειαν τὴν διάλυσιν τοῦ σιδήρου καὶ ἐμφάνισιν σιδήρου καὶ ὕδρογόνου ἐπὶ τῶν κρυστάλλων τοῦ χαλκοῦ. Ὁ σχηματισμὸς τῶν τοπικῶν ἠλεκτρικῶν στηλῶν δὲν παρατηρεῖται ὅταν τὰ μέταλλα σχηματίζουσι εἰς ὅλας τὰς ἀναλογίας στερεὰ διαλύματα. Διάβρωσις παρουσιάζεται καὶ εἰς σχετικῶς καθαρὰ μέταλλα, τὰ ὁποῖα πάντοτε περιέχουν ἔστω καὶ ἐλαχίστας ποσότητας ξένων προσμίξεων, αἵτινες οὕτω προκαλοῦν τὴν διαφορὰν τῆς ἠλεκτρικῆς διαλυτότητος. Ἐπισημασμένη μελέτη ἀπέδειξεν ὅτι καὶ μηχανικαὶ ἐπιδράσεις καὶ μικραὶ προσβολαὶ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, ρωγμαὶ κ.λ. ἀρκοῦν ὅπως ἐπιφέρουν μεγαλύτεραν διάβρωσιν. Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τούτων τῶν ἐρευνῶν συνάγεται ὅτι ὑπὸ τοῦ ἰδίου ὁρους ἐξετάσεως τὴν μεγαλύτεραν ἀντίστασιν ἐναντίον διαβρώσεως δεικνύει πάντοτε τὸ ὁμοιογενέστερον ὕλικόν καὶ ὅτι τὰ μεταλλι-

κά σώματα δύνανται νά προφυλαχθῶσι δι' έπαφής με' άλλα μέταλλα συμφώνως με' την σειράν τής ηλεκτρολυτικής τάσεως διαλυτότητος. Ἡ ηλεκτρολυτική τάσις διαλυτότητος εἶναι τιμὴ ποσοτική. Ἐκ τῶν πειραμάτων τὰ ὁποῖα ἐγένοντο πρὸς συσχέτισιν τής τιμῆς καὶ τής συνθέσεως τοῦ κράματος συνάγεται ὅτι βαθμιαία μεταβολὴ τής συνθέσεως ὁμοιογενῶν στερεῶν διαλυμάτων ἐπιφέρει τὴν βαθμιαίαν ἀλλαγὴν τής ηλεκτρολυτικής τάσεως. Ἡ ηλεκτρολυτικὴ τάσις ἐκ πρώτης ὄψεως θὰ ἠδύνατο νά χρησιμοποιηθῆ πρὸς καθορισμὸν τής διασκευῆς τῶν κραμάτων. Ἡ καμπύλη τής ηλεκτρολυτικής τάσεως παρουσιάζει ἀποτόμους ἀνακάμψεις, αἱ ὁποῖαι χαρακτηρίζουν τὰς μεταλλαγὰς τοῦ κράματος. Ἡ μέθοδος αὕτη, ἡ ὁποία ὑπὸ ὠρισμένους ὅρους ἀποδίδει θαυμάσια ἀποτελέσματα, ὅπως π.χ. κατὰ τὴν ἐξέτασιν τῶν ἀμαλγαμάτων, εἶναι περιορισμένη καθότι αἱ παρατηρήσεις γίνονται εἰς ὕδατικά διαλύματα καὶ συνεπῶς εἰς θερμοκρασίας κάτω τῶν 100°.

Παρά τὰς ἀνωτέρω ἀναφερθείσας μεθόδους πρὸς ἐξέτασιν τῶν μετάλλων καὶ τῶν κραμάτων αἱ ἀκτίνες Röntgen ἐφαρμοσθεῖσαι εἰς τὴν μεταλλογνωσίαν καὶ μεταλλοτεχνίαν μόλις πρὸ 15ετίας συνέτειναν τὰ μέγιστα εἰς τὴν ἐπεξεργασίαν καὶ πληρεστέραν διασάφησιν τῶν διαγραμμάτων τῶν κραμάτων. Αἱ ἀνωτέρω ἀναφερθεῖσαι μέθοδοι περιορίζονται ἐντὸς ὠρισμένου βαθμοῦ εὐαισθησίας καὶ ὡς ἐκ τούτου παρ' ὅλας τὰς ἐπιμόνους ἐρεῦνας ἢ πλήρης καὶ σαφῆς γνῶσις τής διασκευῆς τῶν κραμάτων δὲν καθίστατο ἐφικτή. Διὰ τῶν ἀκτίνων Röntgen ὅμως κατέστη δυνατὸς ὁ ἀκριβέστερος προσδιορισμὸς τῶν διαφόρων φάσεων τοῦ κράματος ἐν συγκρίσει με' τὰς ἄλλας μεθόδους. Εἰς πολλὰς περιπτώσεις ἢ ἐρευνα διὰ τῶν ἀκτίνων Röntgen δίδει πλήρη σαφήνειαν ὅσον ἀφορᾷ τὸν ἀριθμὸν τῶν φάσεων αἱ ὁποῖαι ὑφίστανται εἰς ἓν κράμα. Περαιτέρω εἶναι δυνατόν νά καθορισθῆ με' μεγίστην ἀκρίβειαν καὶ ἡ σύστασις καὶ ἡ ἔκτασις τῶν ὀρίων ὁμοιογενείας τῶν διαφόρων φάσεων. Ἐκτὸς ὅμως τῶν προτερημάτων τής ἐφαρμογῆς τής ἀναλύσεως οὕτως εἰπεῖν τῶν μετάλλων διὰ τῶν ἀκτίνων Röntgen, πρέπει νά προστεθῆ καὶ ἡ ὑψίστη σημασία τής μεθόδου πρὸς καθορισμὸν τής κρυσταλλικῆς μορφῆς τῶν διαφόρων μεταλλικῶν φάσεων καὶ ὡς ἐκ τούτου ἢ διεξόδους εἰς τὴν χημικὴν κατάστασιν αὐτῶν. Αἱ ἐρευναὶ τῶν μετάλλων διὰ τῶν ἀκτίνων ἀποτελοῦν ὀλόκληρον κλάδον τής μεταλλογνωσίας, ὅστις δὲν ἔχει λάβῃ ἀκόμη τὴν ὀριστικὴν αὐτοῦ σύνθεσιν.

Ἡ σύντομος αὕτη μελέτη δὲν προτίθεται βεβαίως νά εἰσαγάγῃ τοὺς ἀναγνώστας εἰς τοὺς πολλοὺς καὶ ἐκτεταμένους κλάδους τής μεταλλογνωσίας, ἡ ὁποία σήμερον κατέστη ὀλόκληρος ἐπιστήμη, ἀποσκοπεῖ ὅμως νά διαγράψῃ ἐν γενικαῖς γραμμαῖς τὰ προβλήματα με' τὰ ὁποῖα ἡ μεταλλογνωσία ἀσχολεῖται καὶ νά καθορίσῃ τὰς ἀρχὰς καὶ τὰς μεθόδους με' τὰς ὁποίας ἐργάζεται. Αἱ ἰδιότητες τής μεταλλικῆς ὕλης εἶναι τόσον πολυειδεῖς καὶ αἱ ἀπαιτήσεις τῶν τεχνῶν καὶ τής βιομηχανίας τόσον ποικίλαι, ὥστε δυνάμεθα νά εἴπωμεν ὅτι ἄνευ τής θεωρητικῆς καὶ τής ἐφηρμοσμένης μεταλλογνωσίας εἶναι ἀκατανόητος ἢ σύγχρονος ἐξέλιξις. Ἡ σύγχρονος μεταλλογνωσία προχωρεῖ σταθερῶς πρὸς τὸν κεχαραγμένον αὐτῆς σκοπὸν καὶ με' ἐλαχίστην σπατάλην χρόνου καὶ ἐνεργείας λύει προβλήματα, τὰ ὁποῖα εἰς προγενεστέρους χρόνους ἢ ἐμπειρία κατῶρθωνε νά φέρῃ εἰς πέρας μετὰ πολλὰς προσπάθειας, χωρὶς μάλιστα νά τὸ ἐπιτυχάνῃ πάντοτε.

Σημειώτεον ὅτι καὶ ἡ σημερινὴ πρόοδος εἰς τὴν διάγνωσιν τῶν κραμάτων δὲν ἀπεκρυστάλλωσεν ἀκόμη συνδυασμοὺς ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν διαφόρων μεθόδων, ὥστε νά δύναται νά καθορίσῃ ἐπακριβῶς καὶ τελικῶς ἔστω τὴν διασκευὴν τούτων καὶ εἰς τὰ διμερῆ κράματα.

Ὅσον περισσότερον εἰσδύει τις εἰς τὸν μηχανισμὸν τής διασκευῆς, τόσον περισσότερα προβλήματα ἀναφύονται καὶ ἴσως τὰ διαγράμματα τῶν σπουδαιότερων κραμάτων, σίδηρος-ἄνθραξ, χαλκός-ψευδάργυρος, χρυσός-χαλκός, νά ἔχουν καταστῆ ὡς ἐκ τούτου τόσον περίπλοκα. Μόνον ὀλίγα διαγράμματα μετάλλων, τὰ ὁποῖα σχηματίζουν εἰς πᾶσαν ἀναλογίαν συνεχῆ στερεὰ διαλύματα καὶ δὲν μεταβάλλονται κατὰ τὴν ἀπόψυξιν, εἶναι ἴσως τελικῶς ἐξηκριβωμένα.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω καταφαίνεται ἡ ἔκτασις τὴν ὁποίαν ἔχει προσλάβῃ σήμερον ἡ μεταλλογνωσία καὶ τὰ προβλήματα τὰ ὁποῖα τὴν ἀσχολοῦν. Οἱ μετὰ τὸν μέγαν πόλεμον χρόνοι καὶ βραδύτερον ἢ οἰκονομικὴ κρίσις, ὡς καὶ, ἀπὸ τής ἄλλης πλευρᾶς, ἡ πρόοδος τῶν ἐπιστημῶν, ὠδήγησαν εἰς ἀναζήτησιν μεθόδων ἐξαγωγῆς τῶν μετάλλων ἐκ μεταλλευμάτων πτωχῶν ἢ πολυσυνθέτων. Πλεῖστα ὡς ἐκ τούτου προβλήματα ἀνέκυψαν καὶ πολυάριθμοι εἰδικοί ἐπιστήμονες ἐργάζονται ἀποκλειστικῶς εἰς τὸ πεδῖον τοῦτο, ἡ δὲ σχετικὴ με' τὰ μέταλλα καὶ τὰ κράματα βιβλιογραφία ἀπετέλεσε κατὰ τὰς τελευταίας δύο δεκαετηρίδας ὀλόκληρον βιβλιοθήκην.

# ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΞΥΤΗΤΟΣ, ΘΕΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΦΡΑΣ ΕΝ ΤΩ ΟΙΝΩ, ΔΙΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΟΣ

Υπό τοῦ κ. ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ Δ. ΛΑΚΚΟΠΟΥΛΟΥ, Προϊσταμένου  
τοῦ ἐν Καλάμαις Παραρτήματος τοῦ Γεν. Χημείου τοῦ Κράτους.

Ἀπὸ πολλοῦ ἢ μέτρησις τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος ἠλεκτρολυτῶν ἐχρησιμοποιήθη εἰς ὀγκομετρικοὺς προσδιορισμοὺς, διευρύνασα, τὸσον αὐτὴ ὅσον καὶ ἡ μέθοδος τῆς διαφορᾶς τοῦ δυναμικοῦ, τοὺς ὀρίζοντας τῆς ὀγκομετρίας.

Ἐν τῇ ὀγκομετρίᾳ τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως παρέχεται, ὡς γνωστόν, διὰ τῆς μεταβολῆς τοῦ χρώματος. Ὄταν ὅμως πρόκειται περὶ κεχρωσμένων διαλυμάτων ἢ περὶ ἐλαχίστων ποσοτήτων τῶν πρὸς προσδιορισμὸν ὑλῶν ἢ ὀγκομετρία δυσκόλως δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ἐφαρμόζονται αἱ μέθοδοι τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος καὶ τῆς διαφορᾶς δυναμικοῦ, παρέχουσαι τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως ἄνευ χρησιμοποίησεως δείκτου.

Ἡ μέθοδος διὰ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος, περὶ ἧς θὰ ἀσχοληθῶμεν εἰς τὸ παρὸν ἄρθρον, στηρίζεται εἰς τὸ ὅτι εἰς ἐκάστην ἀντίδρασιν ἰόντων μεταβάλλεται ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης. Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην μετροῦμεν τὴν ἠλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα τοῦ πρὸς ἐξέτασιν διαλύματος καὶ προσθέτομεν τὸ ἀντιδραστήριον τμηματικῶς, μετρῶντες μεθ' ἐκάστην προσθήκην τὴν ἠλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα τοῦ διαλύματος. Τὰς λαμβανομένας τιμὰς τῆς ἀγωγιμότητος καὶ τὰ ποσὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου φέρομεν ἐπὶ συστήματος συντεταγμένων, καὶ δὴ ἐπὶ μὲν τοῦ ἄξονος τῶν τεταγμένων τὰ ποσὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου, ἐπὶ δὲ τοῦ ἄξονος τῶν τεταγμένων τὰς τιμὰς τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος. Λαμβάνομεν οὕτω καμπύλην, τῆς ὁποίας τὸ σημεῖον καμπῆς παρέχει τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ καμπύλη αὕτη ὑπὸ τὴν ἀπλουστέραν αὐτῆς μορφήν σύγκειται ἐκ δύο εὐθειῶν, τὸ σημεῖον τομῆς τῶν ὁποίων παριστᾷ τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ μέθοδος τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος ἐφαρμόζεται εἰς ὀγκομετρήσεις μὲ ἓνα ἠλεκτρολύτην ἢ καὶ πλείονας, ὡς καὶ εἰς τὸν διαχωρισμὸν αὐτῶν.

Ὅργανα μετρήσεως. Διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος χρησιμοποιοῦμεν τὴν μέθοδον Kohlrausch, ἥτις εἶναι ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου τῆς γεφύρας Wheatstone.

Τὰ χρησιμοποιούμενα ὄργανα εἶναι τὰ ἑξῆς:

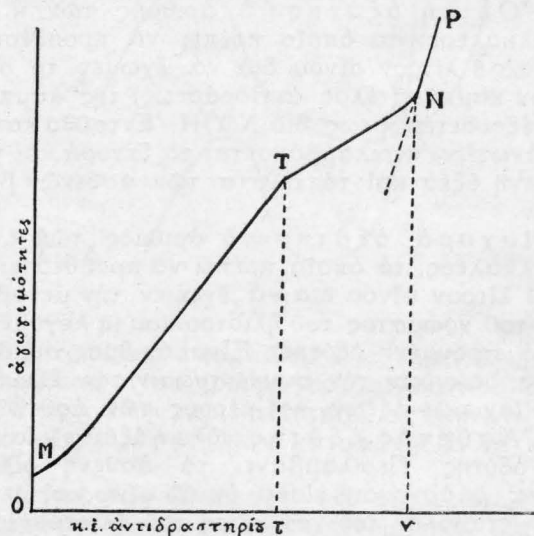
1ον) στήλη ἢ πυκνωτῆς 2-3 Volt, 2ον) διακόπτης, 3ον) πηνίον μετατροπῆς τοῦ ρεύματος εἰς ἐναλλασσόμενον, 4ον) σύρμα λευκοχρύσου μήκους 1 μέτρου καὶ διαμ. 0,1—0,2 χλστμ., τεταμένον ὑπεράνω κανόνος, διηρημένου εἰς χιλιοστὰ τοῦ μέτρου, ἐφ' οὗ προσαρμόζεται δρομεύς, 5ον) κιβώτιον ἀντιστάσεων, 6ον) δέκτης τηλε-

φώνου, 7ον) εἰδικὸν δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως φέρον εἰς τὴν βάσιν ἠλεκτρόδια ἐκ λευκοχρύσου καὶ ἐφωδιασμένον διὰ θερμομέτρου λίαν εὐπαθοῦς.

Οἱ Dutoit καὶ Duboux ἐφήρμοσαν τὴν μέθοδον ταύτην τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος καὶ εἰς τὴν ἀνάλυσιν τῶν οἴνων, προσδιορίζοντες ὠρισμένα συστατικὰ αὐτῶν, ὡς ὀξύτητα, χλωριούχα, θεικὰ, φωσφορικά, τέφραν, ἀλκαλικότητα τέφρας κ.λ. <sup>1)</sup>

## Καμπύλη ἐξουδετερώσεως οἴνου διὰ NaOH

Ἐὰν ὀγκομετρήσωμεν 50 κ.έ. οἴνου διὰ 5N διαλύματος NaOH, λαμβάνομεν καμπύλην μορφῆς ἣν παριστᾷ τὸ σχ. 1. Τὸ ἀντιδραστήριον προστίθεται ἐξ εἰδικῆς προχοῖδος τοῦ 1 κ.έ. διηρημένου εἰς ἑκατοστὰ. Κατ' ἀρχὰς τὸ ἀντιδραστήριον προστίθεται ἀνὰ 1 ἢ 2 δέκατα τοῦ κ.έ.



Σχ. 1.

ὅταν δὲ φθάνωμεν εἰς τὸ οὐδέτερον σημεῖον ἀνὰ 0,05.

Τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως εὐρίσκεται εἰς τὸ

<sup>1)</sup> Σημ. «Χημικῶν Χρονικῶν»: Βλ. π.χ. ἄρθρα τῶν Dutoit-Duboux ἐν C. r. 147, 134-137 (Chem. Zentralblatt 1908, II, 913), Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 46, 672-678 (C. 1908 II, 1744), 690-694 (C. 1908 II, 1896) καὶ 47, 402-408 (C. 1909 II, 563), Bul. de la Soc. Vaudoise des Sciences naturelles [5] 45, 417-461 (C. 1910 I, 770), Ann. Chim. anal. appl. 15, 333-338 (C. 1910 II, 1567), Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4, 229-237 (C. 1913 II, 1338), Bull. Soc. Chim. de France [4] 13, 1068-1074 (C. 1914 I, 184) κ.λ.—Βλ. ἐπίσης τῶν αὐτῶν: L'analyse des vins par volumétrie physicochimique, Lausanne 1912.

σημείον N, ἔνθα τέμνεται ἡ εὐθεῖα NP μετὰ τοῦ καμπύλου τμήματος TN.

Ὅταν ὀγκομετρήσωμεν τὸν αὐτὸν οἶνον μὲ δεικτὴν βάμμα ἡλιοτροπίου, ἡ μεταβολὴ τοῦ χρώματος τοῦ δείκτου λαμβάνει χῶραν εἰς τὸ σημείον T, ὅταν δηλαδὴ καταναλωθῶσι 0,1 κ.έ. NaOH. Ἡ λαμβανομένη οὕτω ὀξύτης διὰ τῆς ἡλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος εἶναι μεγαλυτέρα τῆς λαμβανομένης διὰ τῆς συνήθους ὀγκομετρικῆς μεθόδου μὲ δεικτὴν ἡλιοτρόπιον. Τὸ τοιοῦτον ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι κατὰ τὴν συνήθη ὀγκομέτρῃσιν μὲ δεικτὴν ἡλιοτρόπιον δὲν δυνάμεθα νὰ ὀγκομετρήσωμεν τὰ ἀσθενῆ ὀξέα, ἢτοι τὰ ὀξέα ἀνθρακικόν, φωσφορικόν, θειώδες, ἐξ ὀλοκλήρου, ἀλλὰ μέρος τούτων, ἐν ᾧ διὰ τῆς ἡλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος ὀγκομετροῦνται ταῦτα ἐξ ὀλοκλήρου. Ἡ ταννίνη καὶ ἄλλα παραπλήσια ὀργανικὰ ὀξέα δὲν ὀγκομετροῦνται διὰ τῆς συνήθους ὀγκομετρικῆς μεθόδου, ἐν ᾧ περιλαμβάνονται ἐξ ὀλοκλήρου εἰς τὴν καθοριζομένην διὰ τῆς ἡλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος ὀξύτητα, εἰς τὴν ὁποίαν συνυπολογίζονται ἐπίσης καὶ τὰ ἄλατα τῶν ἀσθενῶν βάσεων (Mg, Al, Fe, Mn, NH<sub>3</sub>) ἅτινα κατὰ τὴν ὀγκομέτρῃσιν μετατρέπονται εἰς ἄλατα νατρίου.

Οἱ Dutoit καὶ Duboucq ἔδωκαν τοὺς κατωτέρω ὀρισμοὺς ὅσον ἀφορᾷ τὴν ὀξύτητα τοῦ οἴνου:

Ὅλικὴ ὀξύτης = ὁ ἀριθμὸς τῶν κ.έ. N ἀλκάλειος, τὰ ὁποῖα πρέπει νὰ προσθέσωμεν εἰς 1 λίτρον οἴνου διὰ νὰ ἔχωμεν τὸ σημεῖον καμπῆς (τέλος ἀντιδράσεως) τῆς καμπύλης ἐξουδετερώσεως διὰ NaOH. Ἐνταῦθα κατὰ τὰ ἀνωτέρω περιλαμβάνονται τὰ ἰσχυρὰ καὶ τὰ ἀσθενῆ ὀξέα καὶ τὰ ἄλατα τῶν ἀσθενῶν βάσεων.

Ἰσχυρὰ ὀξύτης = ὁ ἀριθμὸς τῶν κ.έ. N ἀλκάλειος, τὰ ὁποῖα πρέπει νὰ προσθέσωμεν εἰς 1 λίτρον οἴνου διὰ νὰ ἔχωμεν τὴν μεταβολὴν τοῦ χρώματος τοῦ ἡλιοτροπίου (ἡ λεγομένη ὀγκομετρομένη ὀξύτης). Εἶναι ἀριθμὸς συμβατικός, δεικνύων τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἐλευθέρων ἰσχυρῶν ὀξέων καὶ μέρους τῶν ἀσθενῶν.

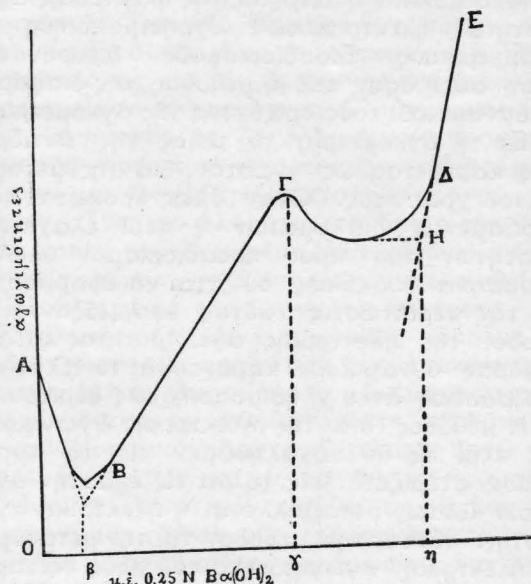
Ἀσθενῆς ὀξύτης = ὀλικὴ ὀξύτης - ἰσχυρὰ ὀξύτης. Περιλαμβάνει τὰ ἀσθενῆ ὀξέα, ἅτινα ὑπάρχουσιν εἰσέτι ἐν τῷ οἴνῳ καὶ μετὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ χρώματος τοῦ ἡλιοτροπίου, ὡς καὶ τὰς ἀσθενεῖς βάσεις.

Τέλος, ὡς π ρ α γ μ α τ ι κ ῆ ὀ ξ ύ τ η ς χαρακτηρίζεται, ὡς γνωστὸν, ἡ πυκνότης τῶν ἰόντων ὑδρογόνου.

### Καμπύλη ἐξουδετερώσεως οἴνου διὰ Ba(OH)<sub>2</sub>

Ἐντελῶς ἐξαιρετικὴν σπουδαιότητα ἔχει ἡ καμπύλη, τὴν ὁποίαν λαμβάνομεν κατὰ τὴν ἐξουδετερώσιν οἴνου δι' ὑδροξειδίου τοῦ βαρίου. Τὸ σχ. 2 παριστᾷ τοιαύτην καμπύλην. Ἡ ἡλεκτρικὴ ἀγωγιμότης ἐλαττοῦται κατ' ἀρχὰς μέ-

χρι τοῦ σημείου B, μέχρι τοῦ ὁποίου καταπίπτουσιν ὅλα τὰ θεικὰ ὡς θεικὸν βάριον. Ἀπὸ τοῦ σημείου B ἡ ἡλεκτρικὴ ἀγωγιμότης, προστιθεμένου ὑδροξειδίου τοῦ βαρίου, αὐξάνεται μέχρι τοῦ σημείου Γ. Ἀπὸ τοῦ σημείου B μέχρι τοῦ σημείου Γ ἐξουδετεροῦνται τὰ ὀξέα τρυγικόν, μηλικόν, ἡλεκτρικόν, γαλακτικόν καὶ ὀξικόν, ἅτινα καταλέγονται εἰς τὴν ἰσχυρὰν ὀξύτητα τοῦ οἴνου. Ἐξουδετεροῦνται ἐπίσης μετα-



Σχ. 2.

ξὺ B καὶ Γ τὸ ἕν τρίτον τοῦ κιτρικοῦ, τὸ ἥμισυ τοῦ θειώδους καὶ τὸ ἕν τρίτον τοῦ φωσφορικοῦ. Τὸ σημείον Γ ἀντιστοιχεῖ, πλὴν ἐλαχίστων ἐξαιρέσεων, ὡς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω, εἰς τὴν ὀξύτητα τὴν λαμβανομένην διὰ χρησιμοποίησεως τοῦ ἡλιοτροπίου ὡς δείκτου κατὰ τὴν συνήθη ὀγκομέτρῃσιν. Εἰς τὸ σημείον Γ ἡ πυκνότης τῶν ἰόντων ὑδρογόνου εἶναι περίπου  $10^{-7}$ . Ἀπὸ τοῦ σημείου Γ ἡ ἀγωγιμότης ἐλαττοῦται ὀλίγον καὶ εἶτα ἀρχεται αὐξανομένη. Μεταξὺ Γ καὶ Δ ἔχομεν τὴν ἀσθενῆ ὀξύτητα. Ἐνταῦθα καταπίπτουσιν τὸ πλεῖστον τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος, τὸ ἥμισυ τοῦ θειώδους, τὰ  $\frac{2}{3}$  τοῦ φωσφορικοῦ, ἡ ταννίνη, ὡς καὶ τὰ διὰ βαρίου ἄλατα τὰ προκύπτοντα ἐκ τῶν ἀλάτων τῶν ἀσθενῶν βάσεων (NH<sub>3</sub>, Mg, Al, Mn) διὰ μετατροπῆς των εἰς ἄλατα βαρίου.

Τὸ σημείον Γ τῆς καμπύλης ἀντιστοιχεῖ, ὡς ἐλέχθη, εἰς τὴν ὀξύτητα τὴν λαμβανομένην δι' ἀπλῆς ὀγκομετρήσεως μὲ δεικτὴν ἡλιοτρόπιον. Ὑπάρχουσιν ὅμως καὶ περιπτώσεις καθ' ἃς μεταξὺ τῶν δύο ὀξυτήτων ἔχομεν διαφορὰν τινα. Τὸ φωσφορικόν, ὀξὺ τριβασικόν, κέκτηται τρία H, τῶν ὁποίων αἱ σταθεραὶ διαστάσεως ἔχουσι μεγάλην διαφορὰν μεταξύ των ( $1,1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1,95 \cdot 10^{-7}$ ,  $3,6 \cdot 10^{-13}$ ). Τὸ ὀξὺ τοῦτο ὑπολογίζεται εἰς τὴν ἰσχυρὰν ὀξύτητα ἐν τῇ καμπύλῃ μόνον διὰ

τὸ ἓν ἄτομον Η, διὰ δὲ τὰ δύο ἕτερα εἰς τὴν ἀσθενῆ ὀξύτητα. Ὄταν ὅμως ὀγκομετρήσωμεν  $H_3PO_4$  μὲ δείκτην ἠλιοτρόπιον ἢ μεταβολὴ τοῦ χρώματος θὰ λάβῃ χώραν ὅταν τὰ  $^{4, 5}$  περίπου τοῦ ὀξέος ἐξουδετερωθῶσι (τὸ  $MH_2PO_4$  εἶναι ὄξιον ὡς πρὸς ἠλιοτρόπιον, ἐν  $\phi$  τὸ  $M_2HPO_4$  εἶναι ἀλκαλικόν). Ἐπειτα ἐκ τούτου ὅτι, ὅταν ἔχωμεν πολλὰ φωσφορικά, ἢ ἰσχυρὰ ὀξύτης ἢ προσδιοριζομένη μὲ δείκτην ἠλιοτρόπιον θὰ εἶναι μεγαλύτερα τῆς προσδιοριζομένης διὰ τῆς καμπύλης ἐξουδετερώσεως. Δεδομένου ὅμως ὅτι τὰ φωσφορικά περιέχονται εἰς μικρὰν ποσότητα, ἢ διαφορὰ εἶναι ἀσήμαντος. Ὅμοίως τὸ κιτρικὸν ὀξύ προκαλεῖ διαφορὰν τινα. Ἐκ τῶν τριῶν Η τὸ ἓν μόνον ἐξουδετεροῦται πρὸ τοῦ Γ ἐν τῇ καμπύλῃ, τὰ δὲ ἕτερα δύο μετὰ τὸ σημεῖον Γ, ἐν  $\phi$  κατὰ τὴν ὀγκομέτρῃσιν μὲ δείκτην ἠλιοτρόπιον προσδιορίζονται καὶ τὰ τρία Η.

Τὰ ὀξέα θειώδες καὶ ἀνθρακικὸν ὀγκομετροῦνται ὡς διβασικὰ ὀξέα. Σημειωτέον ὅτι τὰ Η τῶν πολυβασικῶν ὀξέων ὀγκομετροῦνται ἀνεξαρτήτως, ὡς ἂν ἀνήκον εἰς διάφορα ὀξέα (μονοβασικά). Καὶ ἂν μὲν καὶ τὰ δύο Η εἶναι ἰσχυρῶς ἰονισμένα, ὡς εἰς τὸ  $H_2SO_4$ , ἢ ὀγκομέτρῃσι λαμβάνει χώραν ὡς ἓάν ἐπρόκειτο περὶ μίγματος δύο ἰσχυρῶν ὀξέων, ἂν δὲ αἱ σταθεραὶ διαστάσεως τῶν δύο Η ἔχῃσι μεγάλην διαφορὰν μετὰ τῶν τότε ἢ ὀγκομέτρῃσι λαμβάνει χώραν ὡς ἓάν ἐπρόκειτο περὶ μίγματος ἑνὸς ἰσχυροῦ καὶ ἑνὸς ἀσθενοῦς ὀξέος. Πρέπει ὅμως καὶ ἡ ταχύτης τῶν ἀνιόντων νὰ εἶναι διάφορος.

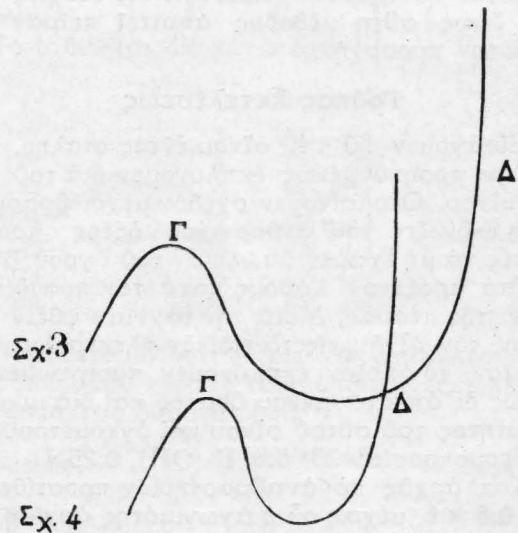
Τοῦ θειώδους ὀξέος, οὔτινος αἱ σταθεραὶ διαστάσεως τῶν δύο Η εἶναι  $1,7 \cdot 10^{-2}$  καὶ  $1 \cdot 10^{-7}$ , τὸ ἥμισυ ἐξουδετεροῦται πρὸ τοῦ σημείου Γ καὶ τὸ ἕτερον ἥμισυ μετὰ τὸ Γ. Τὸ ἀνθρακικὸν ὀξύ, οὔτινος αἱ σταθεραὶ διαστάσεως τῶν δύο Η εἶναι  $3,07 \cdot 10^{-7}$  καὶ  $6,0 \cdot 10^{-11}$ , ὀλόκληρον σχεδὸν καταπίπτει μετὰ τὸ σημεῖον Γ. Ἡ ταννίνη ὑπολογίζεται ἐξ ὀλοκλήρου εἰς τὴν ἀσθενῆ ὀξύτητα, παρὰ πᾶσαν προσδοκίαν, καθ' ὅσον ἢ καθαρὰ ταννίνη εἶναι ὀξύ τοῦ ὁποῦ ἢ ἰσχυρὸν δὲν εἶναι ἀσήμαντος. Ἡ σταθερὰ διαστάσεως τούτου ἀνέρχεται εἰς  $9 \cdot 10^{-6}$ . Διάλυμα καθαρᾶς ταννίνης χρωματίζει τὸ ἠλιοτρόπιον ἐρυθρὸν καὶ ἀπαιτεῖται σημαντικὴ ποσότης ἀλκάλους πρὸς μετατροπὴν τοῦ χρώματος εἰς κυανοῦν. Ὄταν ὅμως διάλυμα ταννίνης προστεθῇ εἰς οἶνον συμπεριφέρεται πλέον ὡς ἀσθενὲς ὀξύ καὶ δὲν αὐξάνει τὴν ἰσχυρὰν ὀξύτητα. Παραδέχονται ὅτι ἡ ταννίνη ἐνοῦται μετὰ συστατικῶν τοῦ οἴνου καὶ σχηματίζεται οὕτω λίαν ἀσθενὲς ὀξύ.

Ἐκ τῶν γενομένων ἐρευνῶν περὶ τῆς ἐπιδράσεως, τὴν ὁποῖαν ἀσκοῦσι τὰ διάφορα συστατικά τοῦ οἴνου ἐπὶ τῆς καμπύλης, προκύπτει ὅτι τὰ ὀξέα ἠλεκτρικὸν καὶ ὀξικὸν ἐπιμηκύνουσι μόνον τὸ τμήμα ΒΓ τῆς καμπύλης χωρὶς νὰ μεταβάλλωσι τὴν κλίσιν αὐτῆς.

Τὰ ὀξέα τρυγικὸν καὶ μηλικὸν, τῶν ὁποίων

τὰ διὰ βαρίου ἄλατα εἶναι δυσδιάλυτα καὶ εὐρίσκονται ἐν μέρει εἰς κolloειδῆ κατάστασιν, μετὰ Β καὶ Γ προκαλοῦσιν ἐλάττωσιν τῆς ἀγωγιμότητος καὶ ἐπιπλάτυνσιν τῆς καμπύλης. Ὅμοίως ἐνεργεῖ ἐπὶ τῆς καμπύλης καὶ τὸ κιτρικὸν ὀξύ. Τὰ ὀξέα ἀνθρακικὸν καὶ θειώδες, ὅταν ὑπάρχωσιν εἰς σημαντικὴν ποσότητα, ἐπιδρῶσι σπουδαίως ἐπὶ τῆς μορφῆς τῆς καμπύλης. Συνιστᾶται ἢ ἐκδίωξις τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος καὶ ἢ ταχεῖα ὀγκομέτρῃσι. Τὰ φωσφορικά καταπίπτουσι μετὰ τὰ ἀνθρακικά καὶ προκαλοῦσιν ἐλάττωσιν τῆς ἀγωγιμότητος. Ἡ ταννίνη καταπίπτει μετὰ τὰ φωσφορικά καὶ προκαλεῖ ἐλάττωσιν τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης, ἥτις καθίσταται σχεδὸν ὀριζοντία.

Τὸ σχ. 3 παριστᾷ καμπύλην ληφθεῖσαν δι' ὀγκομετρήσεως οἴνου τσιπουρίτου Ζευγολατιοῦ



Σχ. 3-4.

ΑΣΟ, τὸ δὲ σχ. 4 καμπύλην ληφθεῖσαν δι' ὀγκομετρήσεως οἴνου προρρώγου Ζευγολατιοῦ ΑΣΟ. Ἡ διαφορὰ τῆς περιεκτικότητος εἰς ταννίνη τῶν δύο οἴνων εἶναι λίαν καταφανῆς ἐν τῇ καμπύλῃ.

Σπουδαίαν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς κλίσεως τῆς καμπύλης ἀσκεῖ καὶ ὁ οἰνοπνευματικὸς βαθμὸς τοῦ οἴνου, ὡς καὶ ἡμεῖς πειραματισθέντες ἐπὶ ἡμιζυμωθέντων γλευκῶν καὶ οἴνων διαφόρου οἰνοπνευματικοῦ βαθμοῦ ἐπιστοποίησαμεν.

Τὸ τελικὸν σημεῖον τῆς ἀντιδράσεως δὲν εὐρίσκειται εἰς τὸ σημεῖον Δ, ἀλλ' εἰς τὸ Η, ὅπερ εἶναι τὸ σημεῖον τῆς συναντήσεως τῆς εὐθείας ΔΕ προεκτεινομένης καὶ τῆς παραλλήλου πρὸς τὸν ἄξονα τῶν τετμημένων, διερχομένης δὲ διὰ τοῦ κατωτέρου σημείου τοῦ τμήματος ΓΔ τῆς καμπύλης. Τὸ σημεῖον τοῦτο ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ τελικὸν σημεῖον τῆς ἐξουδετερώσεως τῆς καμπύλης τῆς λαμβανομένης κατὰ τὴν ὀγκομέτρῃσιν διὰ NaOH.

Ἐκ τῶν προσδιορισμῶν τῆς ὀξύτητος, τοῦς

όποιους εξετελέσαμεν ἀφ' ἑνὸς μὲν διὰ τῆς ἡλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος, ἀφ' ἑτέρου δὲ δι' ἀπλῆς ὀγκομετρήσεως μὲ δείκτην ἠλιοτρόπιον, προκύπτει ὅτι ἡ ἰσχυρὰ ὀξύτης τῆς καμπύλης ἐξουδετερώσεως διὰ  $Ba(OH)_2$  συμπίπτει, πλὴν ἐλαχίστων περιπτώσεων, πρὸς τὴν ὀξύτητα τὴν λαμβανομένην δι' ἀπλῆς ὀγκομετρήσεως.

Ἡ καμπύλη ἐξουδετερώσεως δι' ὑδροξειδίου τοῦ βαρίου παρέχει ἐκτὸς τῆς ὀξύτητος (ὀλικῆς, ἰσχυρᾶς καὶ ἀσθενοῦς) τὴν ποσότητα τῶν θεικῶν, ὡς καὶ τὴν ποσότητα τῆς τέφρας τοῦ οἴνου, δίδουσα οὕτω τὴν εἰκόνα ἐκάστου οἴνου. Οὕτω δυνάμεθα νὰ διακρίνωμεν δύο οἴνους ὁμοιάζοντας, πρᾶγμα δυσχερὲς πολλάκις διὰ τῆς συνήθους χημικῆς ἀναλύσεως. Ὁ προσδιορισμὸς τῆς ἀγωγιμότητος καὶ ὁ σχηματισμὸς τῆς καμπύλης δὲν ἀπαιτοῦσι πλέον τῶν 30 λεπτῶν δι' ἡσκημένον χειριστὴν. Ἡ ἐξόχος λεπτή ὁμως αὕτη μέθοδος ἀπαιτεῖ πεῖραν καὶ μεγίστην προσοχήν.

### Τρόπος ἐκτελέσεως

Εἰσάγομεν 50 κ.έ. οἴνου ἐντὸς φιάλης, τὴν ὁποίαν προηγουμένως ἐκπλύνομεν διὰ τοῦ αὐτοῦ οἴνου. Θερμαίνομεν σχεδὸν μέχρι βρασμοῦ πρὸς ἐκδίωξιν τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος, προσέχοντες νὰ μὴ ἔχωμεν ἀπώλειαν τοῦ ὑγροῦ, ὅπερ θὰ ἦτο πρόξενον λάθους κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς τέφρας. Μετὰ τὴν ταχεῖαν ψύξιν φέρομεν τὸν οἴνον εἰς τὸ εἰδικὸν ἠλεκτρολυτικὸν δοχεῖον, τὸ ὁποῖον ἐκπλύνομεν προηγουμένως καλῶς δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ διὰ μικρᾶς ποσότητος τοῦ αὐτοῦ οἴνου καὶ ὀγκομετροῦμεν εἰς θερμοκρασίαν 25° διὰ  $Ba(OH)_2$  0,25N.

Κατ' ἀρχὰς τὸ ἀντιδραστήριον προστίθεται ἀνὰ 0,5 κ.έ. μέχρις οὗ ἡ ἀγωγιμότης ἀρχίση νὰ αὐξάνεται· τότε τὸ ἀντιδραστήριον προστίθεται κατὰ 3 ἕως 4 κ.έ. ἐφ' ὅσον τὸ διάλυμα παραμένει ὀξινο, ὅπερ ἀναγνωρίζεται ἐκ τοῦ χρώματος. Ὄταν πλησιάζωμεν τὸ οὐδέτερον σημεῖον, τὸ ἀντιδραστήριον προστίθεται κατὰ 1 κ.έ. μέχρι τέλους τῆς ἀντιδράσεως. Τὸ ἀντιδραστήριον προστίθεται ἐξ εἰδικῆς προχοῖδος τοῦ 1 κ.έ. διηρημένου εἰς ἑκατοστά. Ὄταν ὁμως καταπέσωσι τὰ θεικῶν, λάβωμεν δὲ εἶτα δύο ἕως τρία σημεῖα τῆς καμπύλης, δυνάμεθα τότε νὰ προσθέσωμεν τὸ ἀντιδραστήριον ἐκ προχοῖδος τῶν 50 κ.έ.

Οἶνος ξηρὸς χλωρᾶς σταφίδος ΕΕΟΟ

t = 25° R = 50 Ohms

κ.έ. N/4 $Ba(OH)_2$	a	$\frac{a}{100-a}$
0,0	35,9	0,5601
0,5	35,95	5373
1,0	34,00	5152
1,0	33,00	4925
2,0	32,45	4804
2,5	32,00	4706

3,0	32,20	0,4749
3,5	32,50	4815
4,0	32,85	4891
5,0	33,55	5049
7,0	34,95	5373
10,0	36,90	5848
12,0	38,10	6155
14,0	39,30	6475
15,0	39,60	6556
16,0	39,30	6475
17,0	38,80	6340
18,0	38,70	6313
19,0	38,70	6313
20,0	38,75	6326
21,0	38,00	6367
22,0	39,40	6502
23,0	40,50	6807
24,0	41,90	7212
25,0	43,20	7606

a = ἀριθμὸς ἀναγινωσκόμενος ἐπὶ τοῦ κανόνου.

Ἡ λαμβανομένη καμπύλη ἐκ τῶν ἀνωτέρω προσδιορισμῶν παρίσταται ὑπὸ τοῦ σχ 2. Ἐπὶ τοῦ ἄξονος τῶν τεταγμένων φέρομεν τὰς τιμὰς τῆς ἡλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος  $\frac{a}{b} = \frac{a}{100-a}$ , ἐπὶ δὲ τοῦ ἄξονος τῶν τεταγμένων τὰ ποσὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου. Εἶναι προτιμότερον ὁμως νὰ λάβωμεν ἐπὶ τοῦ ἄξονος τῶν τεταγμένων τὰς τιμὰς τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος, διότι τότε δυνάμεθα νὰ παραβάλωμεν τὰς καμπύλας τῶν διαφόρων οἴνων καὶ νὰ ἀρυσθῶμεν πληροφορίας περὶ τῆς ποιότητος τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν οἴνου.

Ἡ εἰδικὴ ἀγωγιμότης δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου  $x = \frac{a}{bK} K$ , ἐνθα K = σταθερὰ τοῦ δοχείου εἰς 25°. Διὰ νὰ ἔχωμεν δὲ ἀκεραίους ἀριθμοὺς πολλαπλασιάζομεν ἐπὶ 10<sup>5</sup> τὴν εὕρισκομένην εἰδικὴν ἀγωγιμότητα.

Κατὰ τοὺς ἐκτελεσθέντας ὑφ' ἡμῶν προσδιορισμοὺς τῆς ὀξύτητος προκύπτει, πλὴν ἐλαχίστων ἐξαίρεσεων, συμφωνία τῶν ἀποτελεσμάτων μεταξὺ τῶν δύο μεθόδων, τῆς ἀπλῆς ὀγκομετρήσεως καὶ τῆς ἡλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος.

Θεικῶν. Εἰς τὸ ὡς ἀνωτέρω παράδειγμα κατηναλώθησαν διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν θεικῶν  $O\beta = 2,2$  κ.έ. 0,25N  $Ba(OH)_2$ .

Εἰς 1 λίτρον οἴνου συνεπῶς περιέχονται  $\frac{2,2}{4} \times 20 \times 0,0871$ , ἢ ἀπλούστερον  $2,2 \times 0,435 = 0,957$  γρ., ἐκπεφρασμένα εἰς θεικὸν κάλιον.

Παραθέτομεν κατωτέρω τὰ ἀποτελέσματα ἄτινα ἐλάβομεν προσδιορίζοντες τὰ θεικῶν οἴνου διὰ τῶν δύο μεθόδων, τῆς συνήθους σταθμικῆς καὶ τῆς διὰ τῆς ἡλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος.

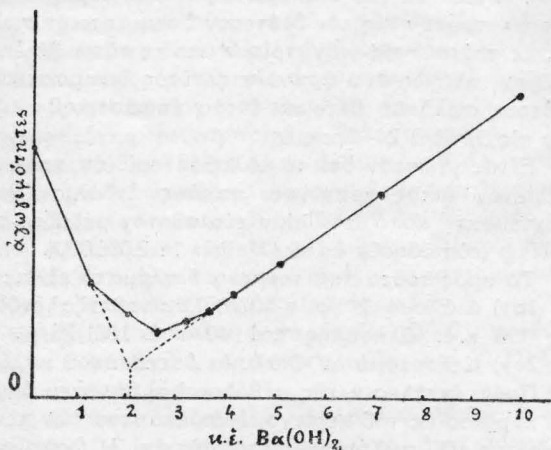
Θεικῶν εἰς γραμμάρια  $K_2SO_4$

Σταθμικῶς	Διὰ τῆς ἡλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος	Διαφορὰ
0,98	0,97	-0,01
1,58	1,57	-0,01

1,48	1,42	-0,06
1,36	1,38	+0,02
1,52	1,47	-0,05
1,42	1,33	-0,09
1,15	1,12	-0,03

Έκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι πρακτικῶς συμπίπτουσι τὰ ἀποτελέσματα τὰ λαμβανόμενα διὰ τῶν δύο μεθόδων.

Τὰ θεικὰ δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν καὶ ἐπὶ ἰδιαιτέρου δείγματος οἴνου διὰ  $BaCl_2$



Σχ. 5.

πρὸς μεγαλύτεραν ἀκρίβειαν. Ἐπίσης πρὸς μεγαλύτεραν ἀκρίβειαν σχηματίζομεν διὰ τὰ θεικὰ ἰδιαιτέραν καμπύλην πλέον ἐκτεταμένην ἐπὶ χιλιοστομετρικοῦ χάρτου ὡς ἐν τῷ σχ. 5 παρίσταται.

Τέφρα. Ὁ προσδιορισμὸς τῆς τέφρας βασιζέται ἐπὶ τοῦ οἴνοπνευματικοῦ βαθμοῦ καὶ τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος τοῦ οἴνου εἰς 25°. Οἱ Dutoit καὶ Duboux κατόπιν μακρῶν ἐρευνῶν ἔδωκαν τὸν κάτωθι τύπον διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς τέφρας :

$$T = \frac{(x \cdot 10^5 + b)(A + 20)}{3340}$$

$x$  = εἰδικὴ ἀγωγιμότης τοῦ οἴνου

$b$  = συντελεστὴς διορθώσεως λαμβανόμενος ἐκ πίνακος καταρτισθέντος ὑπὸ τῶν Dutoit καὶ Duboux καὶ ὅστις εἶναι ἀνάλογος τοῦ  $x \cdot 10^5$

$A$  = οἴνόπνευμα ἐπὶ τοῖς ἑκατόν.

Εἰς τὴν οὕτω λαμβανομένην τιμὴν τῆς τέφρας προστίθεται ὅταν τὸ ἐκχύλισμα τοῦ οἴνου εἶναι ἄνω τῶν 30 γραμμ. κατὰ λίτρον καὶ ποσὸν 0,05 γρ. ἀνὰ 5 γραμμάρια ἐκχυλίσματος ἄνω τῶν 30.

Δύναται ὁ προσδιορισμὸς τῆς τέφρας νὰ γίνῃ καὶ ἐπὶ ἰδιαιτέρου δείγματος οἴνου. Ἀλλὰ τὸ τοιοῦτον περιττεύει, ἐφ' ὅσον διὰ τῆς καμπύλης τῆς ἐξουδετερώσεως διὰ  $Ba(OH)_2$ , ἔχομεν τὴν εἰδικὴν ἠλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα τοῦ οἴνου.

Ἐπὶ τοῦ ὡς ἀνωτέρω παραδείγματος ἡ εἰδι-

κὴ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης εὐρίσκεται ὡς ἑξῆς, δεδομένου ὅτι ἡ σταθερὰ τοῦ δοχείου ὕπερ ἔχρησιμοποίησαμεν διὰ τοὺς ἀνωτέρω προσδιορισμούς, μετρηθεῖσα παρ' ἡμῶν, εὐρέθη 0,230. Διὰ τὴν μέτρησιν ταύτην ἐχρησιμοποιήθη διάλυμα  $KCl$  καὶ ἐλήφθησαν αἱ καθορισθεῖσαι ὑπὸ τοῦ Kohlrausch εἰδικαὶ ἀγωγιμότητες

$$\frac{a}{b} = \frac{35,9}{64,1} = 0,5501.$$

$$\text{Ἡ εἰδικὴ ἀγωγιμότης εἶναι } x = \frac{a}{bR} K = \frac{0,5601}{50} \cdot 0,230 = 0,002576.$$

$$x \cdot 10^5 = 258$$

$$\text{Συνεπῶς ἡ τέφρα } T = \frac{(258+18)(12,90+20)}{3340} = 2,72 \text{ } \frac{\circ}{100}.$$

12,90 = οἴνόπνευμα ἐπὶ τοῖς ἑκατόν κατ' ὄγκον.

Τὸ  $b$  δίδεται ὡς κατωτέρω :

Διὰ $x \cdot 10^5$	$b =$	Διὰ $x \cdot 10^5$	$b =$
125—149	3	300—324	26
150—174	6	325—349	30
175—199	9	350—374	34
200—224	12	375—399	38
225—249	15	400—424	42
250—274	18	425—449	46
275—299	22	450—474	50

Παραθέτομεν κατωτέρω τὰ ἀποτελέσματα προσδιορισμοῦ τέφρας τοὺς ὁποίους ἐξετελέσαμεν κατὰ τὰς δύο μεθόδους :

Σταθμικῶς	Διὰ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος	Διαφορὰ
2,68	2,56	-0,12
2,90	2,85	-0,04
2,43	2,54	+0,11
2,27	2,15	-0,12
2,41	2,35	-0,05
2,80	2,72	-0,08
2,45	2,50	+0,05

Οἱ προσδιορισμοὶ ἡμῶν ἐγένοντο ἐπὶ οἴνων ξηρῶν μὲ μικρὸν ἐκχύλισμα. Πρέπει νὰ γίνωσι προσδιορισμοὶ καὶ ἐπὶ οἴνων μὲ μεγαλύτερον ἐκχύλισμα, καθόσον αἱ προτεινόμενα ὑπὸ τῶν Dutoit καὶ Duboux διορθώσεις ἀφορῶσιν οἴνους μὲ ἐκχύλισμα μέχρις 60 γραμμαρίων.

Ἡ τέφρα σταθμικῶς προσδιορίσθη διὰ πυρώσεως ἰδιαιτέρως τῆς διαλυτῆς καὶ ἰδιαιτέρως τῆς ἀδιαλύτου, καθ' ὅσον ὁ προσδιορισμὸς τῆς τέφρας δι' ἀπλῆς διαπυρώσεως τοῦ ἐκχυλίσματος δὲν εἶναι ἀκριβῆς. Πράγματι, κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἀφ' ἑνὸς μὲν μέρος τῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν τοῦ οἴνου δυσκόλως καίεται, ἀφ' ἑτέρου δὲ κατὰ τὴν διαπύρωσιν ἐπέρχεται ἀπώλεια πτητικῶν ἀλάτων, ἰδίᾳ χλωριούχων.

Τὰ ὡς ἀνωτέρω ἀποτελέσματα προσδιορισμοῦ τῆς τέφρας εὐρίσκομεν λίαν ἱκανοποιητι-

κά, ή δὲ παρατηρούμενη διαφορά μετὰ τῆς σταθμικῆς μεθόδου δὲν δύναται νὰ θεωρηθῆ σημαντικῆ. Λαμβανομένης δὲ ὑπ' ὄψει καὶ τῆς ταχύτητος μεθ' ἧς προσδιορίζεται ἡ τέφρα διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος ἡ μέθοδος αὕτη ἀποκτᾶ μεγίστην σπουδαιότητα.

Οὕτω διὰ τῆς καμπύλης ἐξουδετερώσεως

διὰ  $B_2(OH)_2$  ἔχομεν τοὺς κάτωθι προσδιορισμούς :

Τέφρα εἰς γραμμ. κατὰ λίτρον =  $\frac{(x \cdot 10^5 + b)(A + 20)}{3340}$

Θεικὰ εἰς γρ.  $K_2SO_4$  κατὰ λίτρον =  $0,435 \times O\beta$

Ὀλικὴ ὀξύτης εἰς κ.έ. Ν κατὰ λίτ. =  $0,1 \times 5$

Ἰσχυρὰ » » » Ν » » =  $0,7 \times 5$

Ἀσθενῆς » » » Ν » » =  $0,7 \times 5$

## ΕΠΙ ΤΗΣ ΒΑΚΤΗΡΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΞΕΤΑΣΕΩΣ ΤΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

Υπό τοῦ κ. ΚΩΝΣΤ. Χ. ΠΑΤΡΙΚΙΑΔΗ,  
Χημικοῦ - Βιολόγου, Διπλωματούχου  
τοῦ Πανεπιστημίου τῶν Παρισίων.

Πλὴν τῶν καθαρῶς χημικῶν προσδιορισμῶν τῶν ἐπιτελουμένων κατὰ τὴν ἐξέτασιν τοῦ γάλακτος, τῆς σπουδαιότητος ταύτης τροφῆς τοῦ ἀνθρώπου, καὶ δι' ὧν ἀπὸ μιᾶς μόνον πλευρᾶς λαμβάνει τις ιδέαν περὶ τῆς ποιότητος αὐτοῦ, ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν αἱ βιολογικαὶ καὶ αἱ μικροβιολογικαὶ ἔρευναι. Αἱ ἔρευναι αὗται ἐνδιαφέρουν ὄχι μόνον τοὺς ἀσχολουμένους μετὰ τὸ γάλα καὶ τὰ ἐξ αὐτοῦ προϊόντα, ἀλλὰ καὶ γενικώτερον τὰς βιομηχανίας τῶν τροφίμων καὶ ἰδίως τῶν συντηρημένων τοιούτων.

Λόγῳ τῆς σημασίας τῶν προσδιορισμῶν αὐτῶν καὶ τῆς ἀνάγκης ὅπως ἐφαρμόζονται οὗτοι γενικώτερον (εὐκταῖον μάλιστα θὰ ἦτο νὰ ἐπεβάλλετο ὑποχρεωτικῶς ὁ τοιοῦτος ἔλεγχος), ἀναγράφομεν ἐνταῦθα τινὰς τῶν ἐξ αὐτῶν πλέον ἀπαραιτήτων, ἐκ τῶν ἐκτελουμένων ἐπὶ τοῦ γάλακτος. Ἐπὶ τοῦ παρόντος τὸν ἔλεγχον τοῦτον ἐπιτελοῦν μόνον αἱ σχετικαὶ βιομηχανίαι (ὡς π.χ. τοῦ παστεριωμένου γάλακτος).

Οὕτω μεγίστην σπουδαιότητα ἔχει ὁ ἔλεγχος τῆς **καθαριότητος τῶν σταύλων** καὶ τῆς ἀποφυγῆς πάσης μολύνσεως τοῦ γάλακτος. Δείκτης τῆς ἀκαθαρσίας ἐνὸς σταύλου εἶναι, ὡς γνωστὸν, τὸ κολοβακτηρίδιον, ὁ συνήθης κάτοικος τοῦ ἐντερικοῦ σωλήνος τόσο τοῦ ἀνθρώπου ὅσον καὶ τῶν ζώων. Ἡ εἰς μέγαν ἀριθμὸν παρουσία αὐτοῦ εἰς τὸ γάλα μαρτυρεῖ τὴν ὀπωσδήποτε ἐπαφὴν αὐτοῦ μετὰ τῶν κοπράνων τοῦ σταύλου, συνεπῶς ἀκάθαρτον συλλογὴν τοῦ γάλακτος· πλὴν ὁμως τοῦτου εἰδοποιεῖ διὰ τὸν κίνδυνον τῆς μολύνσεως τοῦ γάλακτος, διὰ τῶν κοπράνων, ἐκ παθογόνων μικροβίων.

Πρὸς ἐκτέλεσιν τοῦ προσδιορισμοῦ ἐτοιμάζομεν ἀραιώσεις 1:10, 1:100, 1:1000, 1:10.000, 1:100.000 τοῦ γάλακτος ἐντὸς ἀπαστερωμένου θρεπτικοῦ ὑλικοῦ, ἀποτελουμένου ἐκ 10<sup>0</sup>/<sub>100</sub> πεπτόνης, 10<sup>0</sup>/<sub>100</sub> NaCl καὶ 0,25<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ἐν ὕδατι.

Αἱ ἀραιώσεις γίνονται ὡς ἐξῆς: Εἰς 6 ἀπαστερωμένους δοκιμαστικούς σωλήνας φέρομεν ἐκ τοῦ ὡς ἄνω θρεπτικοῦ ὑλικοῦ 9 κ.έ. εἰς ἕκαστον. Μετὰ ταῦτα εἰς τὸν πρῶτον δοκιμαστικὸν σωλήνα θέτομεν 1 κ.έ. τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν γάλακτος καὶ ἀναμειγνύομεν δι' ἐπανειλημμένων ἀπορροφήσεων (25 φορές περί-

που). 1 κ.έ. ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου φέρομεν καθ' ὅμοιον τρόπον εἰς τὸν δεύτερον δοκιμαστικὸν σωλήνα, ἐκ τούτου εἰς τὸν τρίτον κ.ο.κ., οὕτω δὲ ἐκτελοῦμεν τὰς ὡς ἄνω ἀραιώσεις. Τοὺς δοκιμαστικούς τούτους σωλήνας θέτομεν ἐντὸς ἐπφαστικοῦ κλιβάνου εἰς 37° ἐπὶ 24 ὥρας.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι τὸ κολοβακτηρίδιον, καλλιεργούμενον ἐντὸς πεπτόνης, παράγει ἰνδόλιον, ὅπερ ἀνιχνεύεται κατὰ τὴν λίαν εὐαίσθητον μέθοδον τοῦ Ehrlich (εὐαίσθησις κατὰ Dénièges 1: 2.000.000).

Τὰ πρὸς τοῦτο ἀπαιτούμενα διαλύματα εἶναι:

1ον) Διάλυμα 2 γρ. π-διμεθυλαμινοβενζαλδεϋδης εἰς 190 κ.έ. ἀλκοόλης καὶ 40 κ.έ. HCl 25%.

2ον) Κεκορεσμένον διάλυμα ὑπερθεικοῦ καλίου.

Πρὸς ἐκτέλεσιν τῆς μεθόδου λαμβάνομεν ἀνά 2 κ.έ. περίπου ἐκ τοῦ περιεχομένου ἐκάστου τῶν πέντε δοκιμαστικῶν σωλήνων—μετὰ τὴν ἐπὶ 24 ὥρας καλλιέργειαν—φέρομεν αὐτὰ εἰς νέους δοκιμαστικούς σωλήνας καὶ προσθέτομεν ἀνά 5 κ.έ. ἐξ ἑκατέρου τῶν δύο προμνημονευθέντων διαλυμάτων. Παρουσία ἰνδολίου ἀναφαίνεται ἐρυθρὰ χροιά. Ἄλλὰ καὶ ἄνευ τῆς προσθήκης τοῦ δευτέρου διαλύματος εἶναι δυνατόν νὰ ἀναφανῆ σαφέστατος ἐρυθρὸς δακτύλιος, μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ 1ου, ἀρκεῖ μόνον νὰ ἀποφευχθῆ ἡ ἀνάμιξις τῶν ὑγρῶν (Dénièges).

Ἐν Ὀλλανδίᾳ θεωρεῖται καθαρὸν τὸ γάλα, τοῦ ὁποίου ἡ ἀντίδρασις Ehrlich εἶναι ἀρνητικὴ καὶ εἰς τὴν ἀραίωσιν 1:10.000, ἀκάθαρτον ὅταν ἡ ἀντίδρασις εἶναι θετικὴ εἰς τὴν ἀραίωσιν 1:10.000 καὶ λίαν ἀκάθαρτον ὅταν εἶναι θετικὴ ἤδη εἰς τὴν ἀραίωσιν 1:100.000. Εἰς τὸ τελείως καθαρὸν γάλα, εἰς ὅλας φυσικὰ τὰς ἀραιώσεις, ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀρνητικὴ.

Σημειωτέον, ὅτι αἱ ἀραιώσεις 1:10 καὶ 1:100 πρέπει νὰ μὴ λαμβάνωνται ὑπ' ὄψιν, διότι παρατηρήθη ὅτι εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις αἱ ἀντιδράσεις ἐπ' αὐτῶν ἀποβαίνουν ἀρνητικαί, καὶ ὅταν ἀκόμη αἱ μεγαλύτεραι ἀραιώσεις εἶναι θετικαί. Τοῦτο κατὰ τινὰς ὀφείλεται εἰς τὴν μεγάλην εἰς γάλα περιεκτικότητα τῶν μικρῶν ἀραιώσεων καὶ τὴν μεγάλην σχετικῶς ὀξύτητα, ἡ ὁποία καὶ ἐμποδίζει τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ κολοβακτηριδίου.

Ἄλλαχού, ὅπου ἐφαρμόζεται ἡ μέθοδος αὕτη τοῦ ἐλέγχου, παρατηρήθη τοιαύτη βελτίωσις εἰς τὴν καθαριότητα τῶν σταύλων καὶ τοῦ γάλακτος, οἷα δι' οὐδενὸς ἄλλου μέσου κατέστη δυνατόν νὰ ἐπιτευχθῆ.

Εἰς δὲ τὰς βιομηχανίας παστεριώσεως τοῦ γάλακτος πρέπει νὰ ἐλέγχεται καὶ ἡ **καθαριότης τῶν διασωληνώσεων**, διὰ τῶν ὁποίων διέρχεται τὸ γάλα, μετὰ τὴν παστερίωσιν, καὶ τοῦτο διότι μετὰ ὄχι τε-



λείως καθαρισθείσας διασωληνώσεις είναι δυνατόν να μολυνθῆ ἐκ νέου τὸ γάλα κατὰ τὴν δι' αὐτῶν διόδον του, ἐξ ὑπολειμμάτων τῆς προηγουμένης ἐργασίας. Εἰς τοιαῦτα τυχὸν ἐναπομείναντα ὑπολείμματα γάλακτος ἀναπτύσσονται ἐντὸς ἐλαχίστου χρόνου εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν διάφοροι μικροργανισμοί, καὶ κυρίως γαλακτικοὶ βάκιλλοι, δυνάμενοι νὰ προκαλέσουν, καὶ μάλιστα ἐπὶ βρεφῶν, σοβαρὰς ἐντερικὰς διαταραχάς.

Ὁ τοιοῦτος ἔλεγχος γίνεται διὰ τῆς ἀριθμώσεως τῶν μικροβίων κατὰ κυβικὸν ἑκατοστὸν γάλακτος, ἐκτελούμενος ὡς ἑξῆς:

Τὸ γάλα ἀραιοῦται κατ' ἀναλογίαν 1:1.000 εἰς ἀπεστειωμένον ἀπεσταγμένον ὕδωρ. Φέρομεν 1 κ.έ. τῆς ἀραιώσεως ταύτης εἰς ἀπεστειωμένον δοχεῖον Ρέτρι, εἰς τὸ ὁποῖον προσθέτομεν θρεπτικὸν ὑλικὸν ἀγάρ-πεπτόνης, ρευστοποιηθὲν διὰ θερμάνσεως εἰς 42°, ἀναμιγνύομεν δὲ τὸ ὅλον ἀκόμη ρευστόν, μεθ' ὃ τὸ ἀφίνομεν πρὸς πῆξιν. Μετὰ ταῦτα τοποθετοῦμεν τὸ δοχεῖον εἰς ἐπφαστικὸν κλίβανον ἐπὶ 48 ὥρας καὶ τέλος ἀριθμοῦμεν τὰς τυχὸν ἀναπτυχθείσας ἀποικίας. Εἰς καλῶς γενομένην ἀνάμιξιν ἕκαστος μικρογανισμὸς ἀντιστοιχεῖ πρὸς μίαν ἀποικίαν.

Θεωρεῖται κανονικὴ ἡ παρουσία 10.000 μικροβίων κατὰ κ.έ. γάλακτος κατὰ τὸν χειμῶνα καὶ 50.000 ἕως 80.000 κατὰ τὸ θέρος.

Ἐὰν παρατηρήσωμεν ἀπότομον αὐξῆσιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μικροβίων, πρέπει νὰ ἀναζητήσωμεν ἐστὶν ἀκαθαρσίας ἢ κακὸν καθαρισμὸν τῶν διασωληνώσεων.

### ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΑΛΛΟΙΩΣΕΩΣ ΤΗΣ ΓΛΟΥΤΕΝΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΟΞΥΤΗΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΤΗΡΗΣΙΝ ΤΩΝ ΑΛΕΥΡΩΝ

Ὑπὸ τῶν κ.κ. Γ. Σ. ΚΟΥΛΛΙΑ καὶ Α. Γ. ΣΤΑΣΙΝΟΠΟΥΛΟΥ, Χημικῶν Κυλινδρομύλων Μεσσηνίας «Εὐαγγελίστρια» Α.Ε.

Πρὸ ἔτους καὶ πλέον τὸ Γενικὸν Χημεῖον τοῦ Κράτους ἀπέστειλε πρὸς τὸ ἐν Καλάμαις παράρτημά του ἔγγραφο, ἐν ᾧ ἐξετίθετο ἡ γνώμη τοῦ Συμβουλίου Χημικῆς Ὑπηρεσίας ἐπὶ τῆς ἀλλοιώσεως ἢ μὴ τοῦ ποσοῦ τῆς γλουτένης τῶν διατηρουμένων ἀλεύρων.

Κατὰ τὴν γνώμην τοῦ Συμβουλίου, ἄλευρον παραμένον ἐπὶ τι χρονικὸν διάστημα ἐντὸς ἐσφραγισμένων φιαλιδίων, ὑπὸ τὰς συνθήκας ὅφ' ἃς διατηροῦνται ἐντὸς τῶν Παραρτημάτων τοῦ Χημεῖου τοῦ Κράτους (δηλαδὴ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος) οὐδὲ ὅπως ὑφίσταται μείωσιν τῆς γλουτένης αὐτοῦ.

Πειράματα ὁμοῦς γενόμενα παρ' ἡμῶν ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ τῶν Κυλινδρομύλων Μεσσηνίας ἀπέδειξαν, ὡς λεπτομερέστερον καταδεικνύομεν κατωτέρω, ὅτι ὄχι μόνον δὲν παραμένει ἀναλλοίωτον τὸ ἀρχικὸν ποσὸν τῆς γλουτένης, ἀλλ' ἀντιθέτως ὑφίσταται μείωσιν σημαντικὴν, καὶ δὴ ἀναλόγως τῆς ποιότητος τῶν σίτων, ἐξ ὧν παρεσκευάσθη τὸ ἄλευρον, τοῦ εἴδους τῶν ἀλεύρων (λευκόν, πιτυροῦχον, μακαρονοποιίας), τῆς ἐποχῆς τοῦ ἔτους κ.λ.

#### Δοκιμὴ Α'.

Ἄλευρα προσφάτου ἀλέσεως τοποθετηθέντα τῆ 28-10-35 καὶ σφραγισθέντα ἐντὸς φιαλῶν καθ' ὅν τρόπον γίνεται ἡ δειγματοληψία.

##### Α'. Ἐξέτασις (28-10-35)

	Λευκόν	Πιτυροῦχον
Γλουτένη	34,20	31,00
Πίτυρα	1,20	11,60
Ἐγγρασία	14,14	13,70
Ἐξόχτης	0,051	0,065

##### Β'. Ἐξέτασις (8-1-36)

Τὰ αὐτὰ δείγματα σφραγισθέντα μετὰ τὴν πρώτην ἐξέτασιν καὶ ἐπανεξετασθέντα.

	Λευκόν	Πιτυροῦχον
Γλουτένη	27,85	26,10
Πίτυρα	1,20	11,55
Ἐγγρασία	14,05	13,30
Ἐξόχτης	0,0735	0,134

Σημ. Ἡ ποιότης τῆς γλουτένης ἐβελτιώθη.

##### Γ'. Ἐξέτασις (7-4-36)

	Λευκόν	Πιτυροῦχον
Γλουτένη	27,70	19,30
Πίτυρα	1,04	14,04
Ἐγγρασία	—	13,20
Ἐξόχτης	0,12	0,22

Σημ. Ἡ ποιότης τῆς γλουτένης εἰς τὸ πιτυροῦχον ἠλλοιώθη.

Ἡ αὐξῆσις τοῦ ποσοστοῦ τῶν πιτύρων εἰς τὸ πιτυροῦχον ὀφείλεται εἰς λεπτοτάτους κόκκους τῆς διαρρυσάσης γλουτένης, οἵτινες δὲν συγκρατοῦνται, ὡς ἀρχικῶς, μετὰ τὴν ὑπόλοιπον μάζαν, ἀλλὰ προσμιγνύομενοι μετὰ τῶν πιτύρων αὐξάνουσι τὸ ποσοστὸν αὐτῶν.

#### Δοκιμὴ Β'.

Δείγματα προσφάτου ἀλεύρου τοποθετηθέντα τῆ 21-1-36 ἐντὸς ἐσφραγισμένων φιαλιδίων.

##### Α'. Ἐξέτασις (21-1-36)

	Μακαρονοποιίας	Πιτυροῦχον
Γλουτένη	33,90	29,97
Πίτυρα	0,23	13,53
Ἐξόχτης	0,044	0,065

##### Β'. Ἐξέτασις (22-8-36)

Γλουτένη	31,05	26,55
Πίτυρα	Δὲν προσδιωρίσθησαν	
Ἐξόχτης	0,152	0,235

#### Δοκιμὴ Γ'.

Δύο σάκκοι ἀλεύρων τοποθετηθέντες τῆ 28-1-36 ὁ εἰς παρὰ τὸν ἄλλον εἰς μέρος σκιερὸν.

##### Α'. Ἐξέτασις (28-1-36)

	Μακαρονοποιίας	Πιτυροῦχον
Γλουτένη	33,75	31,95
Ἐξόχτης	0,046	0,063

##### Β'. Ἐξέτασις (30-6-36)

Γλουτένη	32,10	25,55
Ἐξόχτης	0,095	0,19

Περιττὸν νὰ τονισθῆ, ὅτι, λόγω τῆς σχετικότητος τοῦ ἀποτελέσματος τῶν διαφόρων προσδιορισμῶν, ἐτηρήθησαν κατ' αὐτοὺς πάντες οἱ διὰ σχετικὰ ἀποτελέσματα ἐπιβαλλόμενοι ὅροι.

Έκ τῶν ὡς ἄνω ὄθεν ἀποτελεσμάτων ἐξάγεται, ὅτι ἡ γλουτένη ἑνὸς ἀλεύρου μετὰ παρέλευσιν χρονικοῦ τινος διαστήματος, καὶ ἀναλόγως τῆς ποιότητος καὶ τῶν συνθηκῶν ὑφ' ἃς εὐρίσκεται τὸ ἄλευρον, δὲν παραμένει σταθερά, ἀλλὰ μειοῦται, ὡς ἀρχικῶς ἐλέχθη, σημαντικῶς, τῆς μειώσεως ταύτης ὀφειλομένης μᾶλλον εἰς κτηθείσας φυσικὰς παρά εἰς χημικὰς αὐτῆς ιδιότητος. Ἐλλείπει χρόνου καὶ μέσων δὲν ἐπεξετάθημεν ἐπὶ τοῦ παρόντος περισσότερο εἰς τὴν ἔρευναν τοῦ ζητήματος τούτου, ἀρκεσθέντες μόνον εἰς τὸ ἀποτέλεσμα.

Ἐπὶ τῇ εὐκαιρίᾳ ταύτῃ παραθέτομεν κατωτέρω καὶ πειράματα ἡμῶν γενόμενα ἐπὶ δειγμάτων ἀλεύρων τοποθετηθέντων ἐντὸς ἐσφραγισμένων φιαλῶν πρὸς παρακολούθησιν τῆς δξύτητος αὐτῶν.

Τοποθέτησις δειγμάτων τῆ 1-8-36.

Α'. Ἐξέτασις (1-8-36)

Μακαρονοποιίας	Πιτυροῦχον
*Οξύτης 0,049	0,0507

Β'. Ἐξέτασις (7-8-36)

Μακαρονοποιίας	Πιτυροῦχον
*Οξύτης 0,031	0,117
Θερμοκρασία περιβάλλοντος ἀπὸ 1-7/8 32-35° C.	

Γ'. Ἐξέτασις (17-8-36)

Μακαρονοποιίας	Πιτυροῦχον
*Οξύτης 0,0815	0,138
Θερμοκρασία περιβάλλοντος ἀπὸ 7-8/8 35° C, ἀπὸ 8-17/8 31-32° C.	

Δ'. Ἐξέτασις (26-8-36)

Μακαρονοποιίας	Πιτυροῦχον
*Οξύτης 0,0931	0,140
Θερμοκρασία περιβάλλοντος ἀπὸ 17-26/8 32-33° C.	

Καταφαίνεται ὅθεν ἐκ τούτων ὅτι, ἐὰν δείγματα ἀλεύρων προσφάτου ἀλέσεως, τοποθετηθέντα ἐντὸς ἐσφραγισμένων φιαλῶν, παραμείνωσι κατὰ τὴν θερμὴν περιόδον ἐπὶ τινὰς ἡμέρας μέχρι τῆς ἐξετάσεως αὐτῶν, θέλουσιν εὐρεθῆ μετὰ ἡδυσμενῆ δξύτητα.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Περιεκτικότης τῶν ἑλληνικῶν αἰτίων εἰς βιταμίνης.** 2α Ἀνακοίνωσις<sup>1)</sup>: Περιεκτικότης τῶν ξυλοκερατίων εἰς βιταμίνης **A, D** καὶ **B<sub>1</sub>**. Ὑπὸ Γ. Λογαρά. Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν **11**, 367-374 (1936).

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς βιταμίνης A ἐχρησιμοποίησεν ὁ συγγραφεὺς τὴν θεραπευτικὴν μέθοδον<sup>1)</sup>. Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν πειραμάτων του προκύπτει ὡς ἐπαρκῆς ποσότης ἡ τοῦ 1 γρ. Συνεπῶς ἡ περιεκτικότης τῶν ξυλοκερατίων δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς πολὺ καλή.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς βιταμίνης D ἐχρησιμοποίησεν ἐπίμυας βάρους 35-45 γρ. καὶ ἡλικίας 25-30 ἡμερῶν, εἰς τοὺς ὁποίους ἔδιδε σιτηρέσιον D-ἀβιταμινοῦχον, ἐπὶ δύο ἐβδομάδας, ἐν δωμάτιῳ ἀπολύτως σκοτεινῷ. Ἐχορήγει προσέτι 1,5 γρ. ξυλοκερατίων ἡμερησίως. Τὴν 16ην ἡμέραν γίνεται ἡ ἀκτινογραφία καὶ ἡ δοκιμασία τῆς γραμμῆς ἐπιφύσεως. Τὰ ξυλοκεράτια δὲν περιεῖχον βιταμίνην D εἰς ποσότητα ἀνιχνεύσιμον.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς βιταμίνης B<sub>1</sub> ἐχρησιμοποίησεν ὁ συγγραφεὺς περιστερὰς φαιοκυανοῦ χρώματος βάρους 250-300 γρ., εἰς τὰς ὁποίας ἔδιδεν ἐπὶ 40 ἡμέρας ἀβιταμινοῦχον—B<sub>1</sub> σιτηρέσιον. Ἀπὸ τῆς ἐνάρξεως τοῦ πειράματος ἔδιδοντο βίβα καὶ τὰ ξυλοκεράτια. Τὰ πρῶτα συμπτώματα τῆς ἀβιταμίνωσης εἶναι: ἀνορεξία, περιορισμὸς τῶν κινήσεων τοῦ ζώου, κενώσεις πρασινωπαί. Τὰ ζῶα δὲν ἐκαθάριζαν τὸ τρίχωμά των, ἐπῆρχετο ἐνίοτε ἀτονία τοῦ οἴσοφάγου, πτώσις τοῦ βάρους καὶ τῆς θερμοκρασίας τοῦ σώματος. Μετὰ 15-30 ἡμέρας ἐμφανίζεται ἡ πολυνευρῆτις σχεδὸν πάντοτε μετὰ σπασμὸν τῆς κεφαλῆς πρὸς τὰ ὀπίσω. Τὰ ἀποτελέσματα ἀποδεικνύουν ὅτι τὰ ξυλοκεράτια περιεῖχον ἴχνη βιταμίνης B<sub>1</sub>.

<sup>1)</sup> 1η ἀνακοίνωσις: Χημικά Χρονικά τ. 3, σ. 67.

3η Ἀνακοίνωσις: Περιεκτικότης τῶν νωπῶν σύκων εἰς βιταμίνης **A, D** καὶ **C**. Ὑπὸ Γ. Λογαρά. Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν **11**, 374-383 (1936).

Ὁ συγγραφεὺς ἐξήτασε νωπὰ σύκα, τὰ φερόμενα εἰς τὴν ἀγορὰν ὑπὸ τὴν ὀνομασίαν «βασιλικά».

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς βιταμίνης A ἐχρησιμοποίησε τὴν προμνημονευθεῖσαν θεραπευτικὴν μέθοδον. Νωποῦ σύκου 1,5 γρ. ἔδειξεν εἰς τοὺς ἐπίμυας σημαντικὴν αὐξησιν βάρους, θεραπευθεῖσης συνάμα καὶ τῆς κερατομαλακύνσεως.

Ἡ ἀνίχνευσις τῆς βιταμίνης D ἀπέδειξε παρουσίαν ἰχνῶν μὴ ἀνιχνεύσιμων.

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς βιταμίνης C ἐγένετο διὰ τῆς προφυλακτικῆς μεθόδου εἰς ἰνδικὰ χοιρίδια βάρους 280-350 γρ., εἰς τὰ ὁποία ἐδίδοτο ἀβιταμινοῦχον—C σιτηρέσιον. Τὰ νωπὰ σύκα εἶχον διατηρηθῆ διὰ εἰδικῆς μεθόδου ἐν τῷ κενῷ εἰς ψυγεῖον (θερμοκρασία —14° C). Τὰ κριτήρια τῆς δοκιμασίας ἦσαν ἡ καμπύλη τοῦ βάρους, ἡ κλινικὴ εἰκὼν, τὰ εὐρήματα τῆς αὐτοψίας καὶ ἡ ἀκτινογραφία. Ἡ κλινικὴ εἰκὼν τοῦ σκορβούτου ἦτο τυπικὴ. Ἡ ἐλάχιστη προφυλακτικὴ δόσις διὰ ἰνδικὸν χοιρίδιον εἶναι κατὰ τὸν συγγραφέα 10 γρ. νωποῦ σύκου ἡμερησίως.

Ἡ περιεκτικότης τῶν νωπῶν σύκων εἰς βιταμίνην C δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς καλή.

4η Ἀνακοίνωσις: Περιεκτικότης τῶν ξηρῶν σύκων εἰς βιταμίνης **A, D** καὶ **B<sub>1</sub>**. Ὑπὸ Γ. Λογαρά. Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν **11**, 383 (1936).

Τὰ χρησιμοποιηθέντα σύκα εἶχον ὑποστῆ ὑποκαπνισμὸν, προήρχοντο δὲ ἐκ τῆς ἀγορᾶς.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς βιταμίνης A ἐχρησιμοποίηθη ἡ ὡς ἀνωτέρω μέθοδος. Ἐκ τῶν παρατιθεμένων ὑπὸ τοῦ συγγραφέως καμπυλῶν τοῦ βάρους προκύπτει ὡς ἐπαρκῆς δόσις 0,8 γρ. ξηρῶν σύκων, ἧτοι

τά ξηρά σūκα περιέχουν σημαντικήν ποσότητα βιταμίνης Α. Άφου 100 γρ. ξηρών σūκων άντιστοιχοῦν εἰς 250 γρ. χλωρῶν, αἱ δὲ ἔπαρκεῖς δόσεις τῶν μὲν πρῶτων εἶναι 0,8 γρ. τῶν δὲ δευτέρων 1,5 γρ., προκύπτει ὅτι 30% τῆς ὑπαρχούσης βιταμίνης Α καταστρέφονται κατὰ τὴν ξήρανσιν.

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς βιταμίνης D ἀπέδειξεν εἰς τὰ ξηρά σūκα τὴν παρουσίαν ἰχνῶν ταύτης.

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς βιταμίνης Β<sub>1</sub> ἐγένετο ὅπως περιγράφεται εἰς τὴν 2αν ἀνακοίνωσιν. Τρεῖς ὁμάδες τῶν περιστερῶν ἐλάμβανον 10 γρ., 7 γρ καὶ 4 γρ. ξηρῶν σūκων ἡμερησίως. Ἀπεδείχθη οὕτω ὅτι τὰ 10 καὶ τὰ 7 γρ. διατηροῦν τὰς περιστεράς ἐν ζωῇ, ἐν ᾧ ἄφ' ἑτέρου ἐκ τῆς ὁμάδος ἥτις ἐλάμβανε 4 γρ. μόνον 2 περιστεράι ἔπαθον πολυνευρίτιδα. Τὰ ξηρά σūκα συνεπῶς περιέχουν ἔπαρκῆ ποσότητα βιταμίνης Β<sub>1</sub>.

**Σύστασις τῶν ἑλληνικῶν πορτοκαλίων** Ὑπὸ Π. Ἀναγνωστοπούλου καὶ Ν. Πολυμενάκου.— Δενδροκομικὴ Ἔρευνα I, 119-129 (1936).

Ἡ μελέτη αὕτη ἐγένετο πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦ νὰ καταδειχθῇ ἡ ἀνωτέρα ἀξία τῶν ἑλληνικῶν πορτοκαλίων ἐν συγκρίσει πρὸς πορτοκάλια ἄλλων προελεύσεων, ἐμφανιζόμενα ἐν τῇ διεθνεί ἀγορᾷ.

Οἱ συγγραφεῖς ἐξήτασαν καρποὺς διαφόρων ποικιλιῶν, προερχομένους ἐκ τῶν κυριωτέρων παραγωγικῶν μερῶν τῆς Ἑλλάδος, εἰς σειρὰν δὲ πινάκων παραθέτουν τὰ ἀποτελέσματα τῶν μελετῶν τῶν ἐπὶ τῶν φυσικῶν καὶ τῶν χημικῶν σταθερῶν τῶν καρπῶν, καὶ δὴ κεχωρισμένως τοῦ ὄπου, τοῦ σαρκώματος καὶ τοῦ φλοιοῦ αὐτῶν.

Τὰ γενικὰ συμπεράσματα τῶν ἐρευνῶν τῶν εἶναι ὅτι δὲν ἀρκεῖ μόνον ἡ καλὴ σχέσις δξύτητος καὶ σακχάρου ἵνα ἀποκτήσῃ ὁ καρπὸς τὴν εὐχάριστον γεῦσιν, ἀλλ' ἀπαιτεῖται καὶ ἀρκετὴ ποσότης σακχάρου ἐν τῷ συνόλω. Χρειαζέται δηλ. ἄφ' ἑνὸς μὲν ποσότης σακχάρου ἐν τῷ ὀπῷ ἄνω τῶν 7,5%, ἄφ' ἑτέρου δὲ σχέσις δξύτητος πρὸς σάκχαρον 1 : 7 καὶ δξύτητος πρὸς βαθμοὺς Baumé 1 : 5,7 καὶ ἄνω ἵνα θεωρηθῇ ὅτι εἷς καρπὸς ἔχει ὅλα τὰ προσόντα εὐχαρίστου εἰς τὴν γεῦσιν ἔμπορεύματος.

Τέλος παραθέτουν συγκριτικὸν πίνακα δεικνύοντα τὴν ὑπεροχὴν τῶν ἑλληνικῶν πορτοκαλίων ἔναντι τῶν ἄλλων χωρῶν εἶναι ἀνώτερα γενικῶς ὡς πρὸς τὸ στερεὸν ὑπόλειμμα, τὴν δξύτητα καὶ τὸ σάκχαρον. Ἡ ὑπεροχὴ τῶν δὲ εἶναι ἔτι μεγαλυτέρα ἀπὸ ὀργανοληπτικῆς ἀπόψεως, διότι ἡ ἀνώτερα περιεκτικότης τῶν εἰς σάκχαρον συνδυαζομένη μετὰ τὴν κατάλληλον δξύτητα παρέχει εὐχάριστον γεῦσιν.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Τὸ φαινόμενον Raman καὶ ἡ ὕψὸς τῆς ὑάλου.** Ὑπὸ Θ. Γ. Κουγιουμτζέλη. Zeitschrift für Physik 100, 221-236 (1936).

Ἡ ἐργασία αὕτη ἀποτελεῖ συμπλήρωσιν προηγουμένης δημοσιεύσεως <sup>1)</sup> ἐπὶ τοῦ φαινομένου Raman τῶν ὑάλων. Ὁ συγγραφεὺς ἐργασθεὶς τότε ἐπὶ 7 δειγμάτων τοῦ οἴκου Schott-Jena ἀνεῦρε συχνότητας δονήσεων χαρακτηριστικὰς δι' ἕκαστον δεῖγμα, ἐνῶ ἄλλοι παλαιότερον, μελετήσαντες τὰ φάσματα τῶν ὑάλων, δὲν εἶχον κατορθῶσαι νὰ παρατηρήσουν εἰδικὰς δονήσεις καὶ κατὰ συνέπειαν τὸ φάσμα ἀπέδιδε μόνον τὰς συχνότητας τοῦ κυριωτέρου τῶν εἰς τὴν ὑάλον περιεχομένων ὀξειδίων, ἥτοι τοῦ κρυσταλλικοῦ χαλαζίου. Ἡ νέα ἔρευνα γενομένη διὰ φασματογράφου μεγάλης φωτεινότητος καὶ μετὰ διεγείρον φῶς τὰς κυανᾶς ἀκτίνας τῆς λυχνίας τοῦ Hg (μ. κ. 4359 Å) ἀπέδωκεν ἐνδιαφέροντα ἐξαγόμενα. Ὁ συγγραφεὺς εὕρσκει: 1) συνεχῆ ταινίαν ἀρχομένην ἀπὸ τὴν διεγείρουσαν γραμμὴν καὶ λήγουσαν περὶ τὰ 550 cm<sup>-1</sup> 2) τὴν συχνότητα τῶν 800 cm<sup>-1</sup> εἰς ὑάλον βορ. οὔχον μὴ περιέχουσαν SiO<sub>2</sub> 3) διαφόρους ἐντάσεις δι' ἕκαστην τῶν ὑπολοίπων γραμμῶν καὶ 4) ἰσχυρὸν φθορισμὸν μετὰ συμμετρικὰς ταινίας περὶ τὴν γραμμὴν 5461 τοῦ Hg.

Εἰς τὴν προκειμένην δημοσίευσιν ἐξετάζει κατ' ἀρχὰς τὰς τυχόν δυνατὰς ἀντιρρήσεις εἰς τὸν χαρακτηρισμὸν τῆς συνεχοῦς ταινίας ὡς ταινίας Raman

καὶ παραθέτει νέον ὕλικὸν 18 δειγμάτων ὑάλου διαφόρου χημικῆς συνθέσεως, τετηγμένου καὶ κρυσταλλικοῦ SiO<sub>2</sub>, καθὼς καὶ τετηγμένου B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ἐκ τῶν δειγμάτων τῆς ὑάλου τὰ 8 ἔχουν τὴν αὐτὴν ποιοτικὴν σύνθεσιν καὶ διαφέρουν κατὰ τὸ ποσὸν τοῦ περιεχομένου PbO, παρουσιάζουν δὲ ἐξαιρετικῶς ἐνδιαφέρουσαν μετατόπισιν τῶν γραμμῶν (ὑπενθυμίζουσαν τὴν εἰκόνα τῶν φασμάτων Röntgen κατὰ Moseley) συναρτήσῃ τοῦ ἀξονομένου ποσοστοῦ τοῦ PbO. Ἐκτὸς τούτου εὕρσκει τὴν γραμμὴν 800 cm<sup>-1</sup> καὶ εἰς τὸ τετηγμένον B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, τὸ ὁποῖον δίδει καὶ ἑτέραν δόνησιν περὶ τὰ 1250 cm<sup>-1</sup>. Αἱ γραμμαὶ εἶναι σχετικῶς σαφεῖς, εἶναι δὲ πολὺ περίεργον, σῶμα μὴ κρυσταλλικὸν νὰ ἔχη τόσον σαφεῖς γραμμάς, πρᾶγμα ὅπερ ὁ συγγραφεὺς—ἐξετάζων τὰ μεγέθη τῶν ἰόντων O καὶ B—ἐξηγεῖ διὰ τῆς ὑποθέσεως ὅτι εἰς τὸ τετηγμένον B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ἡ κυριαρχοῦσα δόνησις ὀφείλεται εἰς πλέγμα ἀκανόνιστον ὀξυγόνων περικλειόντων τὰ ἰόντα τοῦ βορίου. Μελετᾷ ἰδιαιτέρως τὰς φωτομετρικὰς καμπύλας τοῦ φάσματος τοῦ καθαροῦ SiO<sub>2</sub> καὶ εὕρσκει διπλὴν κατασκευὴν δι' ὠρισμένας γραμμάς ἀναφαινομένας καὶ εἰς τὰ φάσματα τῶν ὑάλων.

Μετὰ λεπτομερῆ ἀνάλυσιν ἑκάστου φάσματος ἐκθέτει ἐν συντομίᾳ τὰς κρατούσας ἀντιλήψεις ἐπὶ τῆς ὑαλίνης ὕψης καὶ τονίζει ἰδιαιτέρως τὴν θεωρίαν τοῦ Zachariasen, θεωροῦντος τὴν ὑάλον ὡς πλέγμα ἀκανόνιστον ἰσότροπον μετὰ βάσιν τὰ τετράεδρα SiO<sub>4</sub> τοῦ χαλαζίου, καὶ τὴν ὑπόθεσιν τοῦ Bragg, ὅτι πρέπει

<sup>1)</sup> Z. f. Phys. 97, 561-559 (1935).

εις τὰ πυριτικά ορυκτά να ληφθῆ ὡς βάσις πλέγμα ὀξυγόνου. Συνδυάζων τὰς θεωρίας αὐτὰς μετὰ τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων του προσπαθεῖ να στηρίξη νέας ἀπόψεις ἐπὶ τῆς ὕψης καὶ καταλήγει εἰς τὰ ἑξῆς συμπεράσματα: 1ον) Ἡ παρὰ τὴν διεγείρουσαν γραμμὴν ἐμφανιζομένη ταινία προέρχεται ἀπὸ τὰς δονήσεις τῶν ἐξωτερικῶν δεσμῶν συμπλόκων μορίων ἀποτελούντων πλέγμα ἰσότροπον.

2ον) Αἱ ὑπὸ τῶν ἄλλων ἐρευνητῶν ἀποδιδόμεναι συχνότητες τῆς ομάδος  $\text{SiO}_4$  δὲν δύνανται να ἐξηγηθῶσιν τὴν ἐσωτερικὴν διάταξιν τῶν μορίων τῆς ὕαλου.

3ον) Εἰς τὴν ὕαλον παρουσιάζονται μοριακὰ συμπλέγματα ὅπου τὸ ὀξυγόνο δρᾷ ὡς τετρασθενὲς με δευτερευούσας κατὰ Werner μονάδας συγγενείας.

4ον) Ὑποθέτει τὴν ὕαριν συνδέσμων ὀξυγόνου πρὸς ὀξυγόνο

5ον) Δίδει τὴν κάτωθι εἰκόνα ὀξυγονοῦχο ὕαλου: Ἡ ὕαλος ἀποτελεῖται κυρίως ἀπὸ ἰόντα ὀξυγόνου, τὰ ὅποια λόγῳ τοῦ μεγέθους των καὶ τῶν μονάδων συγγενείας συγκροτοῦν τὸ κύριον πλέγμα, ἐντὸς τοῦ ὁποῦ περικλείονται τὰ ἄλλα ἰόντα. Αἱ ἐσωτερικαὶ δονήσεις παρουσιάζονται ὡς γραμμὰι Raman. Ἡ ἔλλειψις σαφῶν φασμάτων περιθλάσεως τῶν ἀκτίνων Röntgen ὀφείλεται εἰς τὴν ἀτακτον τοποθέτησιν τῶν μοριακῶν συμπλεγμάτων. Τοῦτο ὅμως ἐξηγεῖται διὰ τοῦ φαινομένου Raman, διότι ὑπάρχει ταινία με χαρακτηριστικὸν διὰ τὴν ποιοτικὴν σύνθεσιν μέγιστον δονήσεων.

**Ἔρευναι διὰ τοῦ ἀντιδραστήριου Twitchell.** 1η ἀνακοίνωσις: Παρασκευὴ ἐστέρων διὰ τοῦ ἀντιδραστήριου Twitchell. Ὑπὸ Ἰω. Ν. Ζαγανάκη καὶ Γ. Α. Βάββουλη.— *Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft* 69, 2277-2282 (1936).

Τὸ ὑπὸ τοῦ Twitchell ἐν ἔτει 1898 παρασκευασθὲν ὁμώνυμον ἀντιδραστήριον εἶναι γνωστὸν κυρίως ἐκ τῆς ἱκανότητος αὐτοῦ να διασπᾷ τὰ λίπη. Ἡ σύνταξις τοῦ ἀντιδραστήριου διηυκρινίσθη ὑπὸ τοῦ Schlutius.

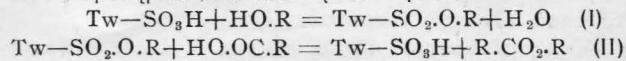
Ὁ Twitchell εἶδεν ὅτι τὸ ἀντιδραστήριον αὐτοῦ εἶναι εἰς θέσιν να ἐπιδράσῃ καταλυτικῶς καὶ ἐπὶ τῆς συνθέσεως τῶν γλυκεριδίων, ἐφρόνει ὅμως ὅτι εἶναι ἀπαραίτητος ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν σχηματιζομένου ὕδατος. Ὡς ἐκ τούτου εἰργάσθη εἰς ἀνοικτὰ δοχεῖα ἐπὶ τοῦ ἀτμολούτρου, τὰ δ' ὕπ' αὐτοῦ χρησιμοποιηθέντα ὀξέα, ὡς καὶ αἱ ἀλκοόλαι, παρουσιάζον σημεῖον ζέσεως σημαντικῶς ἀνώτερον τῶν 100°.

Οἱ Iwanow καὶ Klokow παρεσκεύασαν συνθετικῶς διάφορα γλυκερίδια, ὀλίγον μόνον διαφέροντα τῶν φυσικῶν. Εἰργάσθησαν ἐν ἀτμοσφαιρᾷ  $\text{CO}_2$ , χρησιμοποιήσαντες περίσσειαν γλυκερίνης καὶ ἐπιτυχόντες καλὰς ἀποδόσεις.

Οἱ συγγραφεῖς νῦν ἀνεῦρον ὅτι τὸ ἀντιδραστήριον Twitchell δύνανται να συνθέσῃ, καὶ να διασπάσῃ ὁμοίως, συνήθεις ἐστέρας μικροῦ μοριακοῦ βάρους.

Ἡ ὑπὸ τοῦ ἀντιδραστήριου Twitchell ἐπιτελουμένη σύνθεσις δέον ν' ἀποδοθῆ εἰς τὴν ἐν αὐτῷ περιεχομένην ὁμάδα —  $\text{SO}_3\text{H}$ . Ἡ δρᾷσις τῆς ομάδος ταύτης εἶ-

ναι ἀνάλογος πρὸς τὴν τοῦ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Τὸ ἀντιδραστήριον δηλονότι ἀντιδρᾷ διὰ τῆς σουλφομάδος αὐτοῦ μετὰ τῶν ἀλκοολῶν (I) δίδει ἐστέρας σουλφονικῶν ὀξέων, οἷτινες ἀντιδρᾷσι περαιτέρω μετὰ τῶν ὀξέων (II), ὅτε σχηματίζονται ἐστέρες. Τὸ ἀντιδραστήριον Twitchell κατὰ τὴν τοιαύτην ἀντίδρασιν ἀναγεννᾶται, δύνανται δὲ να δράσῃ ἐκ νέου καθ' ὅμοιον τρόπον.



Ἀναλόγως ὅμως καὶ πάλιν πρὸς τὸ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  δύνανται να ἐξηγηθῆ ἡ ἱκανότης τοῦ ἀντιδραστήριου τοῦ Twitchell πρὸς σύνθεσιν ἐστέρων καὶ διὰ τοῦ σχηματισμοῦ μεταξὺ τούτου καὶ τοῦ ὀξέος ἀσταθοῦς προϊόντος προσθήκης, τὸ ὅποιον ἀντιδρᾷ περαιτέρω μετὰ τῆς ἀλκοόλης, ἀναγεννωμένου τοῦ ἀντιδραστήριου.

Ἡ ἱκανότης τῆς διασπάσεως τῶν ἐστέρων διὰ τοῦ ἀντιδραστήριου τοῦ Twitchell ἐξηγήθη ἤδη προκειμένου περὶ τῶν γλυκεριδίων διὰ τῆς παραδοχῆς ὅτι ἐλευθεροῦται θεικὸν ὀξύ, τὸ ὅποιον κατόπιν ἐνοῦται ἐκ νέου μετὰ τῆς λιπαρωματικῆς ρίζης. Ἀνάλογον συμπεριφορὰν παραδέχονται οἱ συγγραφεῖς προκειμένου καὶ περὶ τῶν χαμηλοῦ μοριακοῦ βάρους ἐστέρων, καίτοι κατὰ τὴν γνώμην των ἡ τοιαύτη διάσπασις δύνανται να ἐξηγηθῆ ἀπλούστερον διὰ τῆς καταλυτικῆς δράσεως τῶν  $\text{H}^+$ , ὧν ὅμως ἡ συγκέντρωσις εἶναι ἐξαιρετικῶς μικρά.

Ἡ σύνθεσις καὶ ἡ διάσπασις τῶν ἐστέρων ὑπὸ τοῦ ἀντιδραστήριου Twitchell εὑρίσκονται ἐν δυναμικῇ ἰσορροπίᾳ, καὶ διὰ πρὸς ὄφελος τοῦ ἐστέρος.

Κατὰ τὴν νέαν ταύτην μέθοδον οἱ συγγραφεῖς ἠρεῦνησαν τὴν παρασκευὴν τῶν ἐστέρων τῶν κατωτέρων καὶ ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων, τῶν ἀκορέστων λιπαρῶν καὶ λιπαρωματικῶν ὀξέων, περαιτέρω δὲ τῶν δικαρβονικῶν, τῶν ἀλογονωμένων τοιούτων καὶ τῶν ὀξυοξέων. Ἐκ τῶν ἀλκοολῶν ἐχρησιμοποίησαν ἀλειφατικὰς πρωτοταγεῖς, δευτεροταγεῖς καὶ τριτοταγεῖς, πολυσθενεῖς, λιπαρωματικὰς, τέλος δὲ φαινόλας. Εἰς τὰς πλείστας περιπτώσεις εἰργάσθησαν χρησιμοποιούντες τριπλασίαν περίσσειαν τοῦ ἐνὸς σώματος, τῇ προσθήκῃ καταλύτου ἀντιστοιχοῦντος εἰς 2·3% κατὰ βᾶρος τοῦ μίγματος.

Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις χρησιμοποιήσεως ἀκύκλων ὀξέων ἡ ἐπιτευχθεῖσα ἀπόδοσις ἦτο ἐξαιρετικῶς καλή, ἐξαιρέσει τῆς ἐπιδράσεως τῶν τριτοταγῶν ἀλκοολῶν καὶ τῶν φαινολῶν, ὅπου ἡ ἀπόδοσις ἦτο μηδέν. Μὲ τὰ ἀρωματικὰ ὀξέα, ὡς καὶ τὰ φαινολοξέα, ἡ οὐδεμία ἀντίδρασις παρατηρεῖται, ἢ ἡ ἐπιτυγχανομένη ἀπόδοσις εἶναι ἐλαχίστη. Τέλος εὑρέθη ὅτι πολλὰκις δὲν παρίσταται ἀνάγκη θερμάνσεως τοῦ μίγματος, ἀλλ' ὅτι ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ ἐν ψυχρῷ, καὶ διὰ μὲ ἀπόδοσιν μεγαλυτέραν.

Εἰς ἐκάστην περίπτωσιν οἱ συγγραφεῖς εἰργάσθησαν ὡς ἑξῆς:

Μετὰ τὴν ἀνάμιξιν ὀξέος καὶ ἀλκοόλης, τῇ προσθήκῃ τοῦ καταλύτου, ἐμετρεῖτο ὁ ὄγκος τοῦ μίγματος, μεθ' ὃ εἰς 1 κ. ἐ. τούτου προσδιωρίζετο ἡ περιεκτικότης εἰς ὀξύ διὰ  $\text{N}_2$  διαλύματος μεθυλαλκοολικοῦ  $\text{KOH}$ . Τὸ αὐτὸ ἐπανελαμβάνετο καὶ εἰς τὸ τέλος τοῦ πειράματος. Ἐκ τῆς διαφορᾶς ὑπελογίζετο ἢ εἰς ἐστέρα ἀπόδοσις. Τέλος ἀπεμονοῦτο ὁ ἐσθῆρ καὶ εἰς τὸ

ληφθέν ποσόν τούτου προσετίθετο τὸ εἰς τὰ χρησιμοπονηθέντα κ. ἐ. τοῦ μίγματος ἀντιστοιχοῦν ποσὸν ἐστέρως.

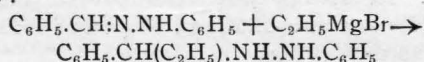
Οὕτως ἐπετεύχθη ἡ παρασκευὴ τῶν ἐξῆς ἐστέρων μὲ τὰς ἐναντι ἀναφερομένας ἀποδόσεις:

	Ἀπόδοσις ὕπολογισθεῖσα	τοῖς % εὐρεθεῖσα
᾽Οξικός μεθυλεστήρ	89	83
» αἰθυλεστήρ	81	79
» ἰσοπροπυλεστήρ	84,7	76
» ἰσοαμυλεστήρ	84,7	80,8
» τριτ. ἀμυλεστήρ	—	—
Διοξικός ἐστήρ τῆς γλυκόλης	—	76,3
Τριακετίνη	64,9	35,8
᾽Οξικός βενζυλεστήρ	79,3	74,5
» φαινυλεστήρ	—	—
Τριχλωροξικός αἰθυλεστήρ	—	62,6
κ. Βουτυρικός αἰθυλεστήρ	76,3	69,0
» ἰσοαμυλεστήρ	93,5	74,1
Παλμιτικός αἰθυλεστήρ	81,8	80,9
᾽Ελαϊκός »	91,0	89,5
᾽Οξαλικός διαιθυλεστήρ	55,0	50,7
d-Τρυγικός διαιθυλεστήρ	54,3	5,10
Βενζοϊκός αἰθυλεστήρ	12,0	—
Σαλικυλικός μεθυλεστήρ	7	—
Κιναμωμικός αἰθυλεστήρ	—	—
ο-Φθαλικός διαιθυλεστήρ	—	—
Τερεφθαλικός διαιθυλεστήρ	—	—
Φαινετόλη	—	—

**Ἐπίδρασις ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων ἐπὶ φαινυλυδραζινῶν. Μέθοδος παρασκευῆς συμ. ἀλκυλεφαίνυλυδραζινῶν.** Ὑπὸ Π. Γραμματὶ κάκη.—Comptes Rendus des séances de l'Acad. des Sciences **202**, 1289-1291 (1936)

Οἱ Busch καὶ Rinck <sup>1)</sup> εἶχον ἐρευνήσῃ τὴν ἐπίδρασιν ὀργανομαγνησιακῶν ἐνώσεων ἐπὶ τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ τῶν ὑδραζινῶν, πειραματισθέντες δὲ διὰ  $C_6H_5MgJ$  καὶ τῆς φαινυλυδραζίνης τῆς βενζαλδεϋδης εἶχον λάβῃ, ἀντὶ τοῦ ἀναμενομένου προϊόντος  $C_6H_5CH(CH_3).NH.NH.C_6H_5$ , οὐτινος πάντως τὸν διάμεσον σχηματισμὸν παραδέχονται, ὡς τελικὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ἀνιλίνην καὶ ἀκετοφαινόνην, ἐν ᾧ ἀφ' ἐτέρου σημαντικὸν μέρος τῆς ὑδραζίνης παρέμεινεν ἀναλλοίωτον.

Ὁ συγγραφεὺς ἐν τούτοις τῆς προκειμένης ἐργασίας ἐπέτυχεν, ἐξ αἰθυλομαγνησιοβρωμιδίου καὶ τῆς φαινυλυδραζίνης τῆς βενζαλδεϋδης, τὴν παρασκευὴν τῆς α-φαινυλο-προπυλοφαινυλυδραζίνης κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Ἡ οὕτω παρασκευασθεῖσα ἔνωσις ἀποτελεῖ παχύρρυστον, κιτρινωπὸν ὑγρὸν, ζέον εἰς 210° (15 χστμ), ἀδιάλυτον ἐν ὕδατι, διαλυτὸν δὲ εἰς τὰ συνήθη ὀργανικὰ διαλυτικὰ ὑγρά.

Ἐναλόγως μὲ ἄλλας συμ. ἀλκυλοφαινυλυδραζίνας καὶ ἡ ἔνωσις αὕτη ἔχει βασικὰς ιδιότητας, ὀξειδοῦται διὰ διαφόρων ὀξειδωτικῶν μέσων, καὶ διὰ τοῦ ἀέρος ἔτι, δι' ἀναγωγικῶν δὲ μετατρέπεται πρὸς ἀνιλίνην καὶ α-φαινυλοπροπυλαμίνην.

Περαιτέρω ὁ συγγραφεὺς παρεσκεύασε παράγωγα

τῆς ἐν λόγῳ ἐνώσεως, καὶ δὴ: μονο-υδροχλωρικὸν ἄλας,  $C_{15}H_{19}N_2Cl$ , τηκόμενον ὑπὸ ἀποσύνθεσιν περὶ τοὺς 217°, μονο-ακετυλοπαράγωγον,  $C_{17}H_{20}ON_2$ , β. τ. 138°, φαινυλουρίαν,  $C_{22}H_{28}ON_2$ , β. τ. 140°.

Τέλος, ὡς παραπροϊόντα ἐσηματίσθησαν κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν προπιοφαινόνη, ἀνιλίνη, α-φαινυλοπροπυλαμίνη καὶ φαινυλουρία.

ΙΩ. Ν. ΖΑΓΑΝΙΑΡΗΣ

**Ἡ ἀναερόβιος ζύμωσις τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος.** Ὑπὸ R. Sonderhoff καὶ Mich. Léferne.—Liebig's Annalen der Chemie **525**, 132-138 (1936).

Οἱ Wieland καὶ Sonderhoff εἶχον παρατηρήσει ὅτι ἡ ζύμη διασπᾷ τὸ κιτρικὸν ὀξύ ἀπουσία ὀξυγόνου (ἀναερόβως) πρὸς διοξειδίων τοῦ ἀνθρακός, ὕδρογόνου, ὀξικὸν ὀξύ καὶ μυρμηκικὸν ὀξύ, σχηματιζομένης καὶ μικρᾶς ποσότητος ἠλεκτρικοῦ ὀξέος. Ἐφερον ὕδατικὸν αἰώρημα ζύμης ἐντὸς φιάλης μετὰ κιτρικοῦ νατρίου, ἀφήρουν τελείως τὸν ἀέρα καὶ ἀνετάρασσον τὸ μίγμα ἐπὶ 24 ὥρας. Προηγουμένως τὸ αἰώρημα τῆς ζύμης ἀνετάρασσετο ἐν ἀτμοσφαίρᾳ ὀξυγόνου ἐπὶ 24 ὥρας, ἵνα ἀπαλλαγῇ ἡ ζύμη τῶν ἐντὸς αὐτῆς ὑλῶν τῶν δυναμένων νὰ ζυμωθοῦν ὑπὸ ταύτης (Verarmung). Οἱ ἴδιοι εἶχον παρατηρήσει ὅτι ἡ διάσπασις τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος ἤρχιζε μετὰ πάροδον ἀρκετῶν ὥρων.

Οἱ συγγραφεῖς τῆς προκειμένης ἐργασίας ἀποδεικνύουν ὅτι τὴν διάσπασιν τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος δὲν ἐπιτελεῖ ἡ ζύμη, ἀλλὰ βακτήρια, ἅτινα ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος ἀναπτύσσονται ἐπὶ τῆς ζύμης. Παρ' ὅλας τὰς προσπάθειάς των δὲν ἐπέτυχον πείραμα κατὰ τὸ ὁποῖον νὰ μὴ ἀναπτυχθοῦν βακτήρια, καὶ τοῦτο διότι, ὡς ἀπέδειξαν, ἡ ἐκ τῶν ἐργοστασίων λαμβανομένη ζύμη οὐδέποτε εἶναι τελείως ἀπεστερωμένη, ἀνεπτύσσοντο δὲ ἐπ' αὐτῆς ὡς ἐκ τούτου, καὶ ὑπὸ συνθήκας τελείας ἀποστερώσεως, βακτήρια μετὰ πάροδον 24 ὥρων, ἐφ' ὅσον ἐννοεῖται δὲν συνυπάρχει ὑποκείμενον ζυμώσεως, ζυμούμενον ζωηρῶς, ὡς π. χ. σάκχαρον. Παραλείποντες τὴν ἐντὸς ὀξυγόνου ἀνατάραξιν τῆς ζύμης, καὶ ἀνατάρασσοντες ἐν κενῷ νωπὴν ζύμην μετὰ κιτρικοῦ νατρίου ἐπὶ 20 ὥρας, ὅτε ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας δὲν ἀνεπτύσσοντο βακτήρια, δὲν ἐπέτυχον διάσπασιν κιτρικοῦ ὀξέος. Μετὰ τὴν ἀνατάραξιν ἐπὶ 24 ὥρας, ὅτε ἐνεφανίζοντο βακτήρια, ἤρχιζεν ἡ ζύμωσις τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος, τοῦ ὁποῖου ἡ διασπασμένη ποσότης ἦτο ἀνάλογος τῆς ποσότητος τῶν ἀναπτυσσομένων βακτηρίων. Ἐκ τοιούτου ὑγροῦ ἔφερον σταγόνα ἐπὶ ἐκχυλίσματος ζύμης ληφθέντος διὰ ζέσεως δι' ὕδατος, κατάρθωσαν δὲ οὕτω νὰ λάβωσι καλλιέργειας βακτηρίων, διότι ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας δὲν πολλαπλασιάζεται ἡ ζύμη, ἀλλὰ μόνον τὰ βακτήρια. Διὰ τῶν ἐκ τῆς ζύμης ληφθέντων βακτηρίων ἐγένοντο αἱ ἐξῆς δοκιμαίαι:

Εἰς 150 κ. ἐ. ἐκχυλίσματος ζύμης προσετέθη σταγὼν ἐκ τῆς ὡς ἄνω καλλιέργειας βακτηρίων καὶ 2,6 mmol (χιλιοστὸν γραμμομορίου) κιτρικοῦ νατρίου, ἀφηρέθη δὲ τελείως ὁ ἀῆρ καὶ ἀνεταράχθη τὸ μίγμα ἐπὶ 23 ὥρας. Μετὰ τὸ πέρασ τοῦ πειράματος εἶχε διασπασθῇ ὅλη ἡ ποσότης τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος καὶ εἶχον σχηματισθῇ 5,07 mmol πτητικὰ ὀξέα καὶ 35,9 κ. ἐ. ὕδρογόνου.

<sup>1)</sup> Berichte der deutsch. chem. Ges., **38**, 1761-1772 (1905).

Ἐκ σειράς πειραμάτων ἀπεδείχθη ὅτι ἡ ποσότης τοῦ ἐκλυομένου ὑδρογόνου ἐξηρτᾶτο ἐκ τῆς ποσότητος τοῦ ἐκχυλίσματος τῆς ζύμης, εἷς τινὰς δὲ περιπτώσεις εἰς τὸ ἐκ παραλλήλου ἐπιτελούμενον τυφλὸν πείραμα (ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ἄνευ προσθήκης κιτρικοῦ ὀξέος) ἐκλύεται περισσότερον ὑδρογόνον ἢ κατὰ τὸ πείραμα. Οὕτω π.χ. εἰς ἓν πείραμα διαρκέσαν 22 ὥρας καὶ κατὰ τὸ ὅποιον ἐκ τῶν προστεθέντων 10 mmol κιτρικοῦ ὀξέος διεσπάσθησαν τὰ 6,25 mmol (στερεὸν ὑπόλειμμα ἀναπτυχθέντων βακτηρίων 50 mg) ἐσχηματίσθησαν κατὰ μὲν τὸ τυφλὸν πείραμα 6,25 κ. ἐ. ὑδρογόνον, κατὰ δὲ τὸ πραγματικὸν μόνον 4,5 κ. ἐ. Συγχρόνως ἐσχηματίσθησαν καὶ 11,9 mmol πτητικὰ ὀξέα ἐξ ὧν τὰ 2,65 μυρμηκικὸν ὀξύ (τυφλὸν πείραμα, πτητικὰ ὀξέα 0,5 mmol).

Διὰ φυγοκεντρήσεως τῶν καλλιιεργειῶν ἔλαβον τὰ βακτήρια. Αἰώρημα τούτων εἰς ὕδωρ δὲν ἐπιτελεῖ τὴν διάσπασιν τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος. Ἐάν ὅμως εἰς τοιοῦτον αἰώρημα προστεθῇ ρυθμιστικὸν διάλυμα φωσφορκοῦ ἄλλοτος  $PH=6,8$ , ἐπιτελεῖται ζύμωσις σχετικῶς μικρᾶς ποσότητος κιτρικοῦ ὀξέος. μὴ ἐκλυομένου ὅμως ὑδρογόνου. Οἱ Wieland καὶ Sonderhoff παρεδέχοντο ὅτι τὸ ὑδρογόνον ἐσχηματίζεται διὰ διασπάσεως μέρους τοῦ σχηματιζομένου ἐκ τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος μυρμηκικοῦ ὀξέος πρὸς  $CO_2$  καὶ  $H_2$ . Ὑπὸ τὰς νέας συνθήκας ὅμως δὲν φαίνεται νὰ ἐπιτελεῖται τοιαύτη διάσπασις τοῦ μυρμηκικοῦ ὀξέος.

Περαιτέρω οἱ συγγραφεῖς ἀνεύρον βακτήρια καὶ κατὰ τὰς ἀερόβιους δοκιμὰς (ἐντὸς ὀξυγόνου) ζύμης μετὰ ὀξικκοῦ βαρίου τὰς ἐπιτελούμενας κατὰ Wieland καὶ Sonderhoff, καθ' ἃς σχηματίζονται ἠλεκτρικὸν καὶ κιτρικὸν ὀξύ. Κατάρθωσαν ὅμως εἰς σειράν πειραμάτων διὰ νωπῆς ζύμης, ἀναταράσσοντες ἐπὶ 10-20 ὥρας, νὰ παρατηρήσουν ἐκ τοῦ ὀξικκοῦ ὀξέος σχηματισμὸν ἠλεκτρικοῦ καὶ κιτρικοῦ ὀξέος (π.χ. ἐκ 59 mmol ὀξικκοῦ βαρίου 233 mg ἠλεκτρικοῦ καὶ 461 mg κιτρικοῦ ὀξέος), χωρὶς ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας νὰ ἀναπτυχθῶσι βακτήρια. Μετὰ τὴν τελείαν διάσπασιν τοῦ ὀξικκοῦ βαρίου καὶ ἐφ' ὅσον ἐξηκολούθουν νὰ ἀναταράσσουν ἐντὸς ὀξυγόνου παρετήρησαν ὅτι τὸ κιτρικὸν ὀξύ ἠλαττοῦτο. Ἀπεδείχθη ὅτι ἡ ζύμη διασπᾶ ἀερόβιως τὸ κιτρικὸν ὀξύ, ἂν καὶ βραδέως.

Τέλος ἐπέτυχον καὶ τὴν διὰ νωπῆς ζύμης ἀερόβιον διάσπασιν τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος. Ποσότης νωπῆς ζύμης (10 γρ. ξηροῦ ὑπολείμματος) ἀναταρασσομένη ἐπὶ 18 ὥρας μετὰ 2 mmol κιτρικοῦ νατρίου προκαλεῖ τὴν διάσπασιν 0,75 mmol κιτρικοῦ ὀξέος. Εἰς ὅλους τοὺς ἀνωτέρω προσδιορισμοὺς κιτρικοῦ ὀξέος ἐχρησιμοποιοῦντο ἢ κατὰ Kometiani μέθοδος προσδιορισμοῦ κιτρικοῦ ὀξέος (μετατροπὴ τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος πρὸς πενταβρωμακετόνην καὶ ὀγκομέτρησις ταύτης διὰ  $Na_2S_2O_3$ ).

**Ἡ εἰς βιταμίνης περιεκτικότης ἑλληνικῶν τινῶν καρπῶν.** Ὑπὸ *M. Schieblich* καὶ *B. Βλασσόπουλου*.—*Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel* 71, 415-428 (1936).

Οἱ συγγραφεῖς μελετοῦν τὴν περιεκτικότητα εἰς βιταμίνης διαφόρων ἑλληνικῆς προελεύσεως καρπῶν. Αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι ὑπ' αὐτῶν μέθοδοι εἶναι αἰ ἀκόλουθοι:

**Βιταμίνη Α.** Ἐχρησιμοποιήθη ἡ συνήθης μέθοδος ἐπὶ μυῶν. Νεαροὶ μύες εὑρισκόμενοι εἰς τὸ στάδιον τῆς ἀναπτύξεως, βάρους 45-50 γρ., ἐτρέφοντο διὰ τροφῆς ἀπηλλαγμένης βιταμίνης Α. Μετὰ τὴν ἐμφάνισιν τῶν τυπικῶν συμπτωμάτων, ἐκ τῆς ἐλλείψεως τῆς βιταμίνης Α (ἀπώλεια βάρους, κερατομαλάκυνσις), ἐλάμβανον οἱ μύες καθ' ἐκάστην ὥς πρόσθετον τροφήν, ἐπὶ 35 ἡμέρας, ὀρισμένην ποσότητα τῆς πρὸς ἐξέτασιν ὕλης. Ὡς μόνις ἀρκοῦσα ποσότης προσθέτου τροφῆς ἐθεωρεῖτο ἐκείνη ἣτις ἦτο ἀρκετὴ διὰ νὰ διατηρήσῃ τοὺς μύς ἐν ζωῇ ἐπὶ 35 ἡμέρας, ὡς ἐπίσης νὰ θεραπεύσῃ τὴν τυχὸν ἐμφανισθεῖσαν κερατομαλάκυνσιν ἢ νὰ ἐμποδίσῃ τὴν ἐκδήλωσιν ταύτης. Διὰ τὴν ποσοτικὴν ἐκτίμησιν ἐχρησιμοποιοῦντο ὁμάδες 10 ζῶων, εἰς ἐκάστην δὲ ὁμάδα ἐδίδετο διάφορος ποσότης τῆς πρὸς ἐξέτασιν ὕλης. Ὡς ὀριακὴ δόσις ἐθεωρεῖτο ἐκείνη δι' ἣς τὰ 80% τῶν ζῶων ἐξεπλήρουσαν τοὺς ἀναφερθέντας ὄρους.

**Βιταμίνη Β<sub>1</sub>.** Διὰ τὸν προσδιορισμὸν ταύτης ἐχρησιμοποιοῦντο μύες βάρους 55-60 γρ. ἡ δὲ ὅλη ἐργασία ἦτο ἀνάλογος πρὸς τὴν ἀνωτέρω ἐκτεθειῖσαν. Ὡς ὀριακὴ δόσις ἐθεωρεῖτο ἐκείνη ἣτις ἦτο ἀρκετὴ νὰ ἐμποδίσῃ τὴν ἐμφάνισιν πολυνευρικῶν συμπτῶσεων καὶ νὰ διατηρήσῃ τοὺς μύς ἐν τῇ ζωῇ καὶ ἄνευ ἀπωλείας βάρους ἢ τὸ πολὺ μέχρι 2 γρ.

**Βιταμίνη Β<sub>2</sub>.** Ἡ δοκιμὴ ἐγένετο κατὰ τὴν μέθοδον τῶν Scheriman καὶ Bourquin, ἣτις εἶναι ἀνάλογος μετὰ τὴν τῆς βιταμίνης Β<sub>1</sub>. Ἐφ' ὅσον οἱ μύες ἐπὶ 14 ἡμέρας δὲν παρουσίαζον αὐξήσιν βάρους, ἤρχιζεν ἡ πραγματικὴ δοκιμὴ, ἣτις διήρκει ἐπίσης 35 ἡμέρας. Ὡς ὀριακὴ δόσις ἐθεωρεῖτο ἐκείνη ἣτις μόνις ἤρκει διὰ νὰ ἐπιτύχῃ αὐξήσιν βάρους τῶν πειραματοζῶων κατὰ μέσον ὄρον 3-4 γρ. ἐβδομαδιαίως.

**Βιταμίνη C.** Ἡ δοκιμὴ ἐγένετο ἐπὶ ἰνδικῶν χοιριδίων βάρους περίπου 400 γρ. Παρατηρεῖτο ἡ ἐλάττωσις τοῦ βάρους αὐτῶν καθὼς καὶ ἡ ἐμφάνισις κλινικῶν συμπτωμάτων σκορβούτου.

**Βιταμίνη D.** Ἐχρησιμοποιήθη ἡ μέθοδος τῶν Scheunert καὶ Schieblich ἐπὶ νέων, ἐν ἀναπτύξει εὑρισκομένων, μυῶν βάρους 40-50 γρ. Ἐτρέφοντο διὰ καταλλήλου σιτηρεοῦ, προσετίθετο δὲ ἡ πρὸς ἐξέτασιν ὕλη ἥδη ἀπὸ τὴν πρώτην ἡμέραν τοῦ πειράματος. Τὴν 15ην ἡμέραν ἐφονεύοντο οἱ μύες διὰ χλωροφωρμίου καὶ ἐλαμβάνοντο φωτογραφίαι δι' ἀκτίνων Röntgen. Ὡς ὀριακὴ δόσις ἐλαμβάνετο ἐκείνη ἣτις μόνις ἤρκει ἵνα προφυλάξῃ ἐκ ραχίτιδος τοῦλάχιστον τοὺς 8 ἀπὸ τοὺς 10 μῦς.

**Ι. Ἐξέτασις ξηρῶν σύκων (προελεύσεως Καλαμῶν).** Προκειμένου περὶ βιταμίνης Α ἡ ὀριακὴ δόσις ἦτο 1,25 γρ. σύκων. Τοὺς αὐτοὺς ὄρους ἔλαβον οἱ ἐρευνηταὶ χρησιμοποιοῦντες ἐκ τοῦ διεθνοῦς σκευάσματος ποσότητα ἀντιστοιχοῦσαν εἰς 3 μονάδας. Οὕτω εἰς 1 γρ. τῶν πρὸς ἐξέτασιν σύκων περιείχοντο 2,4 διεθνεῖς μονάδες, ἐνῶ διὰ τὰ σῦκα τῆς Καλλιφορνίας ὁ Morgan ἔχει εὐρεῖ 0,5-1,43.

Ἡ περιεκτικότης εἰς βιταμίνη Β<sub>1</sub> ἦτο 0,48 καὶ εἰς βιταμίνη Β<sub>2</sub> ἦτο 0,4-0,5 εἰς διεθνεῖς μονάδας. Βιταμίνη C καὶ D δὲν ἀνευρέθησαν.

Τὰ σῦκα δύνανται νὰ θεωρηθοῦν πηγὴ βιταμίνης

Α, ἐφ' ὅσον ὁμοῦς χρησιμοποιοῦνται πρὸς βρῶσιν σημαντικαὶ ποσότητες ἐκ τούτων, διότι ἡ περιεχομένη ποσότης εἶναι μικρά.

II. Ἐξέτασις ξυλοκεράτων (Κρητικῆς προελεύσεως). Ταῦτα εἶναι πολὺ πτωχὰ εἰς βιταμίνας καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς πηγὴ βιταμινῶν διὰ τοὺς ἀνθρώπους καὶ τὰ ζῷα. Βιταμίνης Α ὑπῆρχον μόνον ἴχνη βιταμίνης Β<sub>1</sub> καὶ Β<sub>2</sub> ὑπῆρχεν ἀνιχνεύσιμος ποσότης δυναμένη νὰ χαρακτηρισθῆ ὡς πολὺ μικρά, βιταμίναι C καὶ D δὲ δὲν ἀνευρέθησαν οὔτε κατ' ἴχνη.

III. Ἐξέτασις σουλτανινῶν (Κρητικῆς προελεύσεως). Βιταμίνη Α εὐρίσκεται εἰς ἐξαιρετικῶς μικρὰν ποσότητα, ἣτις δὲν ἔχει πρακτικὴν σημασίαν. Τούναντιον περιείχοντο 0,6 διεθνεῖς μονάδες βιταμίνης Β<sub>1</sub> ὅσον περιέχουν κατὰ τὸν Morgan καὶ αἱ σουλτανίνας Καλλιφορνίας, οὕτως ὥστε δύνανται αὗται νὰ θεωρηθοῦν ὡς μετρία πηγὴ βιταμίνης Β<sub>1</sub>. Ἡ περιεκτικότης εἰς βιταμίνην Β<sub>2</sub> ἦτο μικρά. Βιταμίναι C καὶ D οὔτε κατ' ἴχνη ἀνευρέθησαν.

IV. Ἐξέτασις σταφυλῶν (ροζακιά). Εἰς ταύτας ἐγένοντο δοκιμαὶ μόνον διὰ βιταμίνην C. Ἐπειδὴ δὲ κατὰ τὸν Morgan ἡ περιεκτικότης εἰς βιταμίνην C ἐλαττοῦται ἐφ' ὅσον αὗται διατηροῦνται ὑπὸ ἰσχυρὰν ψύξιν, διετηρήθησαν αὗται ἐντὸς ξηραντήρος περιέχοντος καθαρὸν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακός καὶ ἐντὸς ψυγείου εἰς θερμοκρασίαν περίπου 4°. Ἀπεδείχθη ὅτι δόσις 20 γρ. καθ' ἡμέραν ἤρκει διὰ νὰ προφυλάξῃ τὰ χολίδια ἀπὸ σκορβοῦτον. Κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ γλεύκους τὸ μεγαλύτερον μέρος τῆς βιταμίνης C μεταφέρεται εἰς τὸν ὀπὸν, ἐλαχίστη δὲ ποσότης παραμένει εἰς τὰ στέμφυλα.

MIX. ΟΘ. ΔΕΦΝΕΡ

**Κανονιστικὸν διάλυμα διμεθυλογλυκίνης.** Ὑπὸ L. Michaelis καὶ M. Schubert.—Journ. Biol. Chemistry **115**, 222-226 (1936).

Πρὸς ἀντικατάστασιν τοῦ κανονιστικοῦ διαλύματος τῶν βορικῶν ἀλάτων, τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ χημικῶς μὲ ἀρκετὸν ἀριθμὸν οὐσιῶν βιολογικῶς σπουδαίων, ὑπεδείχθη τὸ κανονιστικὸν διάλυμα τῆς βερονάλης, τὸ ὁποῖον περιλαμβάνει πλαίσιον Ρ<sub>H</sub> ἀπὸ 7,3 ἕως 9.

Μεταξὺ ὁμοῦς τοῦ κανονιστικοῦ τούτου συστήματος καὶ τοῦ συστήματος τῶν φωσφορικῶν ἀλάτων ὑπάρχει χάσμα, τὸ ὁποῖον καλύπτεται ἐν μέρει ἀπὸ τὸ ὑπὸ τοῦ Sørensen προταθὲν διάλυμα γλυκοκόλλης. Καὶ ἡ γλυκοκόλλα ὁμοῦς ἔχει τὸ μειονέκτημα ὅτι ἀντιδρᾷ χημικῶς μὲ πολλὰς οὐσίας περιεχοῦσας καρβονυλικὴν ὁμάδα, κυρίως δὲ μὲ κινόνας.

Οἱ συγγραφεῖς προτείνουν νῦν τὴν χρησιμοποίησιν διαλύματος διμεθυλογλυκοκόλλης (διμεθυλογλυκίνης), τὸ ὁποῖον ὄχι μόνον καλύπτει τὸ χάσμα, ἀλλὰ εἶναι καὶ χημικῶς ἀδιάφορον, ὑποδεικνύουν δὲ καὶ τὴν μέθοδον παρασκευῆς τῆς ἐνώσεως ταύτης ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ μετὰ νατρίου ἀλατός της. Τὸ παρασκεύασμα πρέπει νὰ μὴ περιέχῃ γλυκόκολλαν, τοῦτο δὲ ἐλέγχεται διὰ τῆς ἀντιδράσεως τῆς νινυδρίνης.

Διὰ νὰ δειχθῆ τὸ πλαίσιον τοῦ Ρ<sub>H</sub> τοῦ κανονιστικοῦ τούτου διαλύματος, παρέχονται τὰ ἑξῆς στοιχεῖα: 2,50 γρ. τοῦ μετὰ Ν<sub>a</sub> ἀλατός τῆς διμεθυλογλυκίνης

διαλύονται εἰς 100 κ. ἐ. ὕδατος, παρασκευαζομένου οὕτω Ν/5 διαλύματος. 10 κ. ἐ. τοῦ διαλύματος τούτου μίγνυνται ἐκάστοτε μὲ διαφόρους ποσότητας Ν/1 HCl, ὡς ἀναγράφονται εἰς τὸν κάτωθι πίνακα, συμπληρῶμενα δὲ εἰς 20 κ. ἐ. δίδουν τὰς ἀκολουθοῦσας τιμὰς τοῦ Ρ<sub>H</sub>, μετρηθείσας εἰς 30°:

κ.ἐ.Ν/1HCl	Ρ <sub>H</sub>	κ.ἐ.Ν/1HCl	Ρ <sub>H</sub>
0,2	10,58	1,1	9,60
0,3	10,42	1,2	9,50
0,4	10,23	1,3	9,39
0,5	10,16	1,4	9,28
0,6	10,05	1,5	9,17
0,7	9,95	1,6	9,05
0,8	9,87	1,7	8,95
0,9	9,79	1,8	8,50
1,0	9,70		

Πρέπει νὰ σημειωθῆ ὅτι τὸ λάθος εἰς τὸ ἠλεκτρόδιον ὕδατος μὲ τὸ κανονιστικὸν τοῦτο διάλυμα εἶναι πολὺ μικρόν. Διάλυμα, δίδον Ρ<sub>H</sub> 9,49 μὲ τὸ ἠλεκτρόδιον ὕδρογόνου, δίδει 9,45 μὲ τὸ ἠλεκτρόδιον ὑάλου, ἕτερον μὲ Ρ<sub>H</sub> 10,23 δίδει 10,12 κ. ο. κ.

Κ. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ

**Ἐρευναι ἐπὶ τῆς διατηρήσεως τῶν σύκων.** Ὑπὸ Σ. Κυλοσεῖα.—Fruit Products Journ. Amer. Vinegar Ind. **15**, 240-243 (1936).

Ἡ προκειμένη ἐργασία<sup>1)</sup> ἀφορᾷ κυρίως πειράματα διατηρήσεως τῶν νωπῶν καὶ τῶν ξηρῶν σύκων, τὴν τεχνικήν ξηρανσιν αὐτῶν καθὼς καὶ μελέτην τῶν παραπροϊόντων αὐτῶν.

Μετὰ λεπτομερῆ ἀνασκόπησιν τῆς μέχρι τοῦδε ἐξελιξέως τῶν διαφόρων συστημάτων διατηρήσεως καὶ τῶν μελλοντικῶν αὐτῶν τάσεων, ὁ συγγραφεὺς εἰσέρχεται εἰς τὸ πειραματικὸν μέρος τῆς διατηρήσεως σύκων νωπῶν καὶ ξηρῶν διὰ τῆς χρησιμοποίησεως διαφόρων χημικῶν οὐσιῶν, ὅπως ἡ φορμόλη, ἡ ἀκεταλδεϋδη, τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακός, τὰ θειώδες ὀξ. κ.λ., ἐκ τῶν ὁποίων ἄλλαι ἐπιδροῦν ἀντισηπτικῶς καὶ ἄλλαι ἐξασκοῦν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῶν φυσιολογικῶν λειτουργιῶν τοῦ ζῶντος καρποῦ. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν πειραμάτων τούτων ἦσαν λίαν ἱκανοποιητικὰ ἀπὸ τῆς ἀπόψεως τῆς ἀυξήσεως τοῦ χρόνου διατηρήσεως καὶ τῶν νωπῶν καὶ τῶν ξηρῶν σύκων. Διὰ τῆς χρησιμοποίησεως θειώδους ὀξέος ἐν συνδυασμῷ μὲ σάκχαρον καὶ στυπτηρίαν ὁ συγγραφεὺς ἐπέτυχε τὴν ἐπὶ μακρότατον χρόνον διατήρησιν νωπῶν σύκων διὰ βιομηχανικοῦ σκοποῦς, προτείνει δὲ διὰ τὴν ἀπαλλαγὴν τοῦ προϊόντος ἐκ τοῦ θειώδους ὀξέος τὴν κατεργασίαν διὰ διαλύματος ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς χρησιμοποίησεως αὐτοῦ.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν τεχνητὴν ξηρανσιν δίδει πλήρη ἐπιστημονικὴν διερεύνησιν τῆς μεθόδου ταύτης ὑπὸ τὰς ἡμετέρας συνθήκας. Τέλος παραθέτει συγκριτικὰ ἀναλύσεις σύκων τῶν διαφόρων περιφερειῶν τῆς Ἑλλάδος καὶ ἀναλύει ἐπὶ τῆ βάσει πειραμάτων του τοὺς ὄρους τῆς ἐπιτυχοῦς παρασκευῆς ζελέ καὶ μγρμελάδας ἐκ νωπῶν καὶ ξηρῶν σύκων

ΙΩ. Ν. ΖΑΓΑΝΙΑΡΗΣ

<sup>1)</sup> Ἐδημοσιεύθη καὶ ἑλληνιστί, ὑποβληθεῖσα εἰς τὸ Πανεπιστήμιον Θεσσαλονίκης ὡς διατριβὴ ἐπὶ διδακτορίᾳ.

## MICHEL-EUGÈNE CHEVREUL

1786 - 1889

Έκατον πενήντα ακριβώς έτη συνεπληρώθησαν κατά τὸ τρέχον έτος ἀπὸ τῆς ἡμέρας καθ' ἣν ἐγεννήθη, ἐν Angers τῆς Γαλλίας, ὁ πρῶτος διευκρινίνας τὰ τῆς χημικῆς συνθέσεως τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων καὶ συστηματοποιήσας τὰς περὶ αὐτῶν γνώσεις διάσημος Γάλλος χημικός Chevreul.

Πολὺ πρὸ αὐτοῦ, ἤδη τῶ 1742, ὁ Claude-J. Geoffroy εἶχε παρατηρήσει τὸ ἐξῆς λίαν ἐνδιαφέρον διὰ τὴν ἐποχὴν ἐκείνην: ὅτι ἡ λιπαρὰ ὕλη ἢ ἀποχωρίζομένη κατά τὴν ἐπίδρασιν ἀνοργάνων ὀξέων ἐπὶ διαλυμάτων σαπῶνων δὲν ἦτο ἢ αὐτὴ μὲ τὴν ἀρχικῶς χρησιμοποιηθεῖσαν διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ σάπωνος.

Τέσσαρας περίπου δεκαετηρίδας βραδύτερον, τῶ 1780, ὁ Scheele προέβη εἰς ἄλλην ἀξιοσημεῖον ἀνακάλυψιν, ὅτι δηλ. τὰ λίπη καὶ τὰ ἔλαια ἐνέχουν ὕλην τινὰ γλυκιζούσης γεύσεως—τὴν βραδύτερον κληθεῖσαν γλυκερίνην.

Ἀμφότεροι αἱ παρατηρήσεις αὗται, παρὰ τὸ ἐνδιαφέρον τὸ ὅποιον ἐκίνησαν, δὲν συνεδυσάθησαν οὐδ' ἔδωσαν ἀφορμὴν εἰς περαιτέρω ἐρεύνας μέχρι τῆς ἐποχῆς τοῦ Chevreul. Διὰ τὸν χημικὸν τοῦτον αἱ ἐργασίαι τῶν Geoffroy καὶ Scheele ὑπῆρξαν τὸ ὀρηκτικόν διὰ τὴν ἐπιτέλεσιν τῶν σπουδαιωτάτων αὐτοῦ ἐρευνῶν, δι' ὧν, ὡς προελέχθη, διεσαφηνίσθη τελείως ἡ χημικὴ τῶν λιπῶν σύνθεσις.

Αἱ ἐργασίαι τοῦ Chevreul διεξήχθησαν κυρίως κατὰ τὰ έτη 1813 - 1818, τὰ πορίσματα δ' αὐτῶν πλήρως περιελήφθησαν εἰς τὸ ἐν έτει 1823 ἐκδοθὲν βιβλίον του «Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale».

Οὕτω πρῶτος ὁ Chevreul ἀπέδειξε ὅτι τὰ λίπη καὶ τὰ ἔλαια εἶναι ἐνώσεις τῆς γλυκερίνης μετὰ διαφόρων ὀργανικῶν ὀξέων καὶ αὐτὸς ἔδωκε τοὺς χαρακτηρισμοὺς ἐλαίην, στεατίνη κ.λ. εἰς τὰ γλυκερίδια τῶν ἀντιστοιχῶν ὀξέων.

Αὐτὸς πρῶτος ἐξήγησε τὸν τρόπον τῆς παρασκευῆς τῶν σαπῶνων, καταδείξας ὅτι κατὰ τὴν σαπωνοποίησιν διασπῶνται τὰ λίπη καὶ τὰ ἔλαια εἰς τὰ συστατικά των.

Αὐτὸς ἐπίσης ἀνέπτυξεν εἰς μέγαν βαθμὸν καὶ τῆς στεαρίνης τὴν βιομηχανίαν.

Εἶναι τόσοσὺν πλήρεις αἱ ἔρευναι τοῦ Chevreul ἐπὶ τῶν λιπαρῶν ὀξέων, ὥστε παραμένουν ἕκτοτε αἱ πλέον ἐνδιαφέρονσαι ἐπὶ τοῦ πεδίου τούτου, ἀποτελέσασαι συγχρόνως τὴν βᾶσιν διὰ τὰς μεταγενεστέρας ἐργασίας ἐπὶ τῶν χημικῶν ἰδιοτήτων τῶν λιπῶν.

Μὲ ὀλίγας λέξεις, ἡ πραγματικὴ χημεία τῶν λιπῶν ἰδρύθη ὑπὸ τοῦ Chevreul.

Καὶ ἐπὶ ἄλλων ὁμοίως θεμάτων τῆς χημείας εἰργάσθη ὁ Chevreul, καὶ δὴ κυρίως ἐπὶ τῶν χρωμάτων διετέλεσεν ἄλλως τε καὶ διευθυντῆς τῶν βαφείων εἰς τὸ περίφημον ἐργοστάσιον ταπητουργίας τῶν Gobelin καὶ καθηγητῆς τῆς βαφικῆς, δημοσιεύσας καὶ σχετικὸν σύγγραμμα (1831).

Ἀπέθανεν εἰς βαθύτατον γῆρας, εἰς ἡλικίαν 103 ἐτῶν.

ΙΩ. Ν. ΖΑΓΑΝΙΑΡΗΣ

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ · ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ

**Ἐπίδρασις σκληρῶν ἀκτίνων ἐπὶ διαφόρων στοιχείων.** Ὑπὸ Θ. Γ. Κουγιουμτζέλη, Δρος τῆς Φυσικομαθηματικῆς Σχολῆς, Βοηθοῦ τοῦ ἐργαστηρίου Φυσικῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν. Διατριβὴ ἐπὶ ὕψην αἰα. Ἀθήναι 1936. Σχῆμα δον. Σελ. 37.

Ἡ δράσις τῶν ἀκτίνων Röntgen καθὼς καὶ τῶν μαλακῶν ἀκτίνων γ ἐχει πολλαπλῶς ἐρευνηθῆ. Παρουσιάζονται ὁμοίως εἰς τὰς μετρήσεις ταύτας ἀποκλίσεις, μὴ δικαιολογούμεναι θεωρητικῶς, καταδεικνύουσαι τὴν ἐπίδρασιν καὶ ἄλλων συντελεστῶν ἀπὸ τούτων προϋποθεθέντας. Αἱ ἀποκλίσεις ἐφαίνονται νὰ αὐξάνουν συναρτήσει τῆς σκληρότητος τῆς ἀκτίνος καὶ γενικῶς αἱ σκληρότερα ἢ ἀκτίνες ἐδείκνυσαν συμπεριφορὰν ἀνωμαλὴν. Τὸ πρόβλημα προσεπάθησαν πολλοὶ ἐρευνηταὶ νὰ λύσουν καὶ δυνάμεθα σήμερον νὰ τὸ θεωρήσωμεν ὡς σχεδὸν τελείως διαλευκανθὲν κατὴν τῆς ἀνακαλύψεως τοῦ δυνατοῦ τῆς ὑλοποιήσεως φωτονίου γ ἱκανῆς ἐνεργείας (ἄνω τοῦ 1 ἑκατομ. eVolt) εἰς ζεύγους  $+ \text{ και } -$  ἡλεκτρονίων.

Τὰ φυσικῶς ἀκτινεργὰ σώματα ἐκπέμπουν ἀκτίνας γ, τῶν ὁποίων ἡ ἐνέργεια φθάνει μέχρι τῶν 3 eMV. Π. χ. αἱ σκληραὶ ἀκτίνες γ τοῦ ThC' ἔχουν ἐνέργειαν 2,65 eMV, ἥτις ἀντιστοιχεῖ εἰς μ. κύματος 4,7 X. Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἀνεκαλύθη ἡ τεχνικὴ ἀκτινεργία, ἡ διάσπασις πυρῆνος ἐγένε σχετικῶς εὐκόλως πράξις, καταρθῶθη δὲ νὰ παραχθοῦν ἀκτίνες γ—συνοδοῦσαι τὴν ἐκπομπὴν τοῦ ἀντιδρώντος πυρῆνος—αἱ ὁποῖαι ἔχουν πολὺ μεγαλύτεραν ἐνέργειαν, ὅπως π. χ. αἱ τοῦ ζεύγους Po+Be μέσης τιμῆς ἐνεργείας 5 eMV καὶ τοῦ Fe+νετρόνιον μέσης τιμῆς ἐνεργείας 7,7 eMV. Κατόπιν τούτου τίθεται πάλιν τὸ ζήτημα τίνος μορφῆν θὰ ἔχουν αἱ καμπύλαι τῆς ἡλεκτρονικῆς ἐκπομπῆς συναρτήσει τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ τῶν στοιχείων, ἐφ' ὧν θὰ ἀφεθοῦν νὰ δρῶσιν αἱ ὡς ἄνω σκληραὶ ἀκτίνες. Τὴν ἀπάντησιν διδὲν ἡ ἐργασία τοῦ κ. Κουγιουμτζέλη, ἐκτελεσθεῖσα εἰς τὸ Ἐργαστήριον Φυσικῆς τοῦ Kaiser-Wilhelm-Institut τῆς Heidelberg (καθηγ. W. Bothe). Ὁ συγγραφεὺς ἐξετάζει κατ' ἀρχάς τὰς ἀναλόγους ἐργασίας τῶν ἄλλων ἐρευνητῶν καὶ περιγράφει τὸν τρόπον καθ' ὃν ἔλαβε τὰ διάφορα ἀκτινεργὰ παρασκευάσματα καὶ τὸ πὸς ἐχρησιμοποίησε τὰς πηγὰς τῶν σκληρῶν ἀκτίνων γ. Περιγράφει περαιτέρω τὰς πειραματικὰς διατάξεις τῆς μετρήσεως, ἥτοι τὴν κατασκευὴν μετρητοῦ ἡλεκτρονίου (Zählrohr), τοῦ σταθεροῦ τῆς ἀπαιτουμένης συνεχοῦς τάσεως 1400 V, τοῦ ἐνισχυτοῦ τῶν ἡλεκτρονικῶν κρούσεων καὶ γενικῶς ὅλην τὴν τεχνικὴν τῶν μετρήσεων. Οὕτω δὴ τὴν λήψιν τῆς ἀκτινοβολίας τοῦ Fe ἔθεσε ἐντὸς θώρακος Pb πάχους 20 cm παρασκευάσμα 100 milligramme ραδιοίου ἐγκατελεισμένου ἐντὸς φιαλίδιου πλῆρους κόνης βηρυλλίου. Τὰ ἐκ τοῦ θώρακος ἐξερχόμενα ταχῶς νετρόνια ( $\alpha + \text{Be} = \text{C} + \text{n} + \gamma$ ) ἀφίει νὰ διέλθουν διὰ στρώματος παραφίνης, ὅποτε λόγω συγκρούσεων μὲ τοὺς πυρῆνας τοῦ ὕδρογόνου λαμβάνει βραδέα νετρόνια, τὰ ὅποια προσβάλλουν σιδηρὰν πλάκα ἥτις καθίσταται πηγὴ ἀκτίνων γ 7,7 eMV συμφάτως πρὸς τὴν ἀντίδρασιν  $\text{Fe} + \text{n} = \text{Fe}' + \gamma$ , ὅπου Fe' ἀνώτερον ἰσότοπον τοῦ σιδήρου.

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων συνοψίζει ὁ συγγραφεὺς εἰς τὰ ἑξῆς:

- 1) Ἀπέθνησαν νὰ ἐπίδρασουν αἱ ἀκτίνες γ τῶν ThC'', Po+Be καὶ Fe+n ἐπὶ πλακῶν ἐκ γραφίτου, ἀργιλίου, χαλκοῦ, κασιτέρου καὶ μολύβδου καὶ ἐμετρήθησαν οἱ ἀντίστοιχοι ἀριθμοὶ κρούσεων τοῦ μετρητοῦ, πρὸ τοῦ ὁποίου ἐτίθεντο ἐναλλάξ αἱ πλάκες.
- 2) Ἐσχηματίσθησαν αἱ καμπύλαι τῶν ἀριθμῶν τούτων συναρτήσει τῶν ἀτομικῶν ἀριθμῶν καὶ ἐξηγήθησαν αἱ μορφαὶ αὐτῶν βάσει τῶν φαινόμενων τῶν διεπόντων τὴν παραγωγὴν καὶ διόδον ἡλεκτρονίων μέσω ὕλικου.
- 3) Διαπιστώεται ὅτι τὸ φαινόμενον τῆς ὑλοποιήσεως, ἥτοι τοῦ μετασχηματισμοῦ ἀκτίνος γ ἰκανῆς ἐνεργείας εἰς ἡλεκτρόνιον καὶ ποσιτρόνιον, ἔχει θεμελιώδη σημασίαν διὰ τὴν δρᾶσιν τῶν ἀκτίνων γ ἐνεργείας ἀνωτέρας τῶν 5 eMV, ῥυθμίζουν τὴν πορείαν τῆς καμπύλης.
- 4) Προτείνεται μὲ θεοδὸς μετρήσεως τῆς ἐνεργείας τῶν σκληρῶν φωτονίων διὰ προσδιορισμὸν τοῦ λόγου τῶν κρούσεων εἰς λεπτότονον μετρητὴν, πρὸ τοῦ ὁποίου τίθεται ἐναλλάξ πλάξ κασιτέρου καὶ γραφίτου.

Α. Π.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

## ΕΚ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

**Ἡλ. Γ. Ἀναστασιάδης,** Γενικαὶ παρατηρήσεις περὶ συγκολλησεως τῶν μετάλλων. Τεχνικά Χρονικά, Ε'/X, τ. 111-112, σ. 693-700 (1936).

**Γ. Κ. Κελαϊδίτη,** Ἡ βιομηχανία τοῦ ἀνθρακικοῦ πάγου ἐν Ἑλλάδι ὡς συντελεστῆς τῆς ἐξαγωγῆς εἰς τὸ ἐξωτερικὸν τῶν ἐλληνικῶν σταφυλῶν. Τεχνικά Χρονικά, Ε'/X, τ. 115, σ. 887-899 (1936).

## ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Αἱ ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ τῆς Φυσικῆς Χημείας ἐν τῶ Πανεπιστημίῳ Ἀθηνῶν κ. Γ. Καραγκούνη ἀπὸ τετραετίας ὀργανοῦμαι ὀμιλίαι ἐπὶ θεμάτων ἐκ τῆς Χημείας καὶ τῆς Φυσικῆς θὰ συνεχισθοῦν καὶ κατὰ τὴν ἐφετεινὴν χειμερινὴν περίοδον ἐν τῶ μικρῶ ἀμφιθέατρῳ τοῦ Χημείου (Σόλωνος 101) ἐκάστην Τετάρτην 6 μ.μ. Αἱ διαλέξεις αὗται, ἐκτεινόμεναι συνήθως ἐπὶ θεμάτων ἐξειρητικῆς ἐπιστημονικῆς ἐπικαιρότητος, ἐκίνησαν πάντοτε ζωηρὰν τὸ ἐνδιαφέρον τῶν μὲ τὰς θετικὰς ἐπιστήμας ἀσχολουμένων, ὡστε ν' ἀποτελέσουν μίαν ἀπὸ τὰς σημαντικώτερας πνευματικὰς ἐκδηλώσεις τοῦ τόπου. Ἡ σειρά τῶν ὀμιλητῶν καὶ τὰ θέματα αὐτὰ θὰ ἀναπτυχθοῦν κατὰ τὴν ἐφετεινὴν περίοδον δὲν ὀρίσθησαν εἰσέτι, ἐλπίζεται ὁμοίως ὅτι πάντως ἡ πρώτη ὀμιλία θὰ δοθῆ ἀρχομένου τοῦ Νοεμβρίου.