

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικούσα Έπιτροπή

Ιω. Δ. Κανδήλης, Ε. Τούλ, Γ. Κούμouλος, Μ. Βαρνάβας, Μ. Περτέση, Γ. Δ. Παπαδημητρακόπουλος, Α. Κοντορράδης

ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΗΣ ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΕΡΕΥΝΗΣ ΕΙΣ ΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Ο εικοστός αιώνας χαρακτηρίζεται από τας αλματώδεις και επαναστατικές προόδους εις την επιστήμην και την τεχνικήν. Τα επιστημονικά και τεχνικά επιτεύγματα, προϊόντα συστηματικής και συντονισμένης εργασίας, συνετέλεσαν όπως τα σύγχρονα κράτη αντιμετώπιζον την επίλυσιν όλων των ζωτικών προβλημάτων, ως η προσχεδιασμένη ανάπτυξις της οικονομίας, ή οργάνωσις της υγιεινής, της κοινωνικής προνοίας και της εξωτερικής ασφαλείας, διά της καλώς οργανωμένης και συντονιζομένης επιστημονικής έρευνης.

Η κρατική και η ιδιωτική, βασική και εφαρμοσμένη, επιστημονική έρευνα δεν αποτελεί σήμερον οργανικήν ανάγκην μόνον των μεγάλων χωρών, αι όποισι έχουν ανώτερον βιομηχανικόν επίπεδον και ύψηλόν έθνικόν εισόδημα. Είς τας χώρας αυτάς, βεβαίως, είναι ιδιαιτέρως ανεπτυγμένη και ώλοκληρωμένη η επιστημονική έρευνα. Το πρόβλημα όμως αυτής έχει ήδη τεθή μεταπολεμικώς και εις άλλας τας χώρας αι όποισι αποβλέπουσιν εις μεθοδικήν και αποδοτικήν οργάνωσιν υγιούς έθνικης και ιδιωτικής οικονομίας διά της έντατικής εκμεταλλεύσεως των πλουτοπαραγωγικών των πόρων, αναπτύξεως της γεωργίας και προόδου της βιομηχανίας των.

Η κεφαλαιώδης σημασία της ώργανωμένης και συντονιζομένης υπό του κράτους επιστημονικής έρευνης γίνεται σαφώς αντιληπτή από την πρόσφατον ιστορίαν της αποφασιστικής συμβολής της έρευνης εις την κρίσιμον και δύσκολον πολεμικήν περίοδον των τριών μεγάλων χωρών, της Άγγλιας, των Η.Π.Α. και της Ε.Σ.Σ.Δ. Δεν αναφέρομεν την Γερμανίαν διότι αυτή είχε παλαιότεραν παράδοσιν εις τας ζητήματα της επιστημονικής έρευνης.

Λεπτομερέστερον όμως δύναται να διαπιστωθῆ πόσον αποδοτικόν και ώφέλιμον είναι το έργον της επιστημονικής έρευνης από τους έτησίους απολογισμούς τους όποιους μάς δίδουν τα κεντρικά συμβούλια έρευνης εις τας χώρας εις τας όποιας αυτή είναι ανεπτυγμένη.

Είς Άγγλιαν π.χ. η Έπιτροπή Έπιστημονικής και Βιομηχανικής Έρευνης (ήδη γνωστή ως D.S.I.R.) εις έκθεσίν της διά το έτος 1938 παρα-

τηρεί ότι από την έρευναν εις τον ηλεκτρισμόν επήλθεν οικονομία 1.250.000 £. έτησίως έναντι δαπάνης 100.000 £. Έκ δε της έρευνης της άφορώσης τον χυτοσίδηρον και τον χάλυβα προέκυψεν οικονομία 500.000 £, διά τον πρώτον και 1.700.000 £. διά τον δεύτερον. Η θεμελιώσις της συγχρόνου επιστημονικής έρευνης εις τας συμμάχους χώρας Άγγλιαν, Άμερικήν και Γαλλίαν έπραγματοποιήθη κατά τα μέσα του πρώτου πολέμου. Αί βιομηχανίαι αυτών, εργαζόμεναι με παλαιάς και άσυγχρονίστους μεθόδους, χωρίς την συστηματικήν καθοδήγησιν της επιστημονικής έρευνης, εν αντιθέσει προς την γερμανικήν βιομηχανίαν, εύρέθησαν εις πολύ δύσκολον θέσιν προκειμένου να αντιμετώπισουν τας υπάρχουσας ανάγκας και τας νέας τοιαύτας τας δημιουργουμένας εκ του πολέμου.

Είς Άγγλιαν, κατόπιν προεργασίας ενός έτους, ιδρύθη το 1916, ως έλέχθη, το Department Scientific and Industrial Research. Το παράδειγμα της Άγγλιας ήκολούθησαν αι κτήσεις της, μεταξύ των όποιων και αι Ίνδαι. Έπίσης ήκολούθησεν η Γαλλία, η όποια ίδρυσεν το Κέντρον Έπιστημονικών Έρευνών.

Είς Άμερικήν ιδρύθη το 1916 η ύπηρεσία έρευνης, κατευθυνόμενη υπό του Έθνικού Συμβουλίου Έρευνών. Η ύπηρεσία αυτή, ητις αποτελεί έξάρτημα της Ακαδημίας των Έπιστημών, έπραγματοποιήθη διά δωρεάς του Carnegie.

Ίδιαιτέρως πρέπει επίσης να σημειωθῆ η ανάπτυξις της επιστημ. έρευνης εις την Ε.Σ.Σ.Δ. από τα πρώτα μετά την επανάστασιν έτη και έντεῦθεν και ιδίως κατά την μεταπολεμικήν περίοδον. Κατά την διάρκειαν του δεύτερου πολέμου, αι έρευνητικαι ύπηρεσίαι της Άγγλιας και Άμερικης, ανεδιωργανώθησαν και ο ρυθμός της εργασίας των συνετονίσθη προς τας ύφισταμένας πολεμικάς ανάγκας.

Μετά το πέρας του δεύτερου πολέμου η επιστημονική έρευνα απέτελεσεν αντικείμενον συστηματικής κρατικής μερίμνης όλων των ώργανωμένων συγχρόνων κρατών. Ίδιαιτέρως όμως πρέπει να τονισθῆ η σημασία ην έλαβεν αυτή άφ' ότου η πυρηνική ενέργεια απέτελεσεν άντι-

κείμενον γενικωτέραν πρακτικῶν ἐφαρμογῶν.

Παρ' ἡμῖν ἀπὸ τῆς συστάσεως τοῦ Κράτους καὶ ἐπὶ ἓνα ὀλόκληρον σχεδὸν αἰῶνα εἶχε πλήρως ἀγνοηθῆ ἡ διδασκαλία τῶν Φυσικῶν Ἐπιστημῶν. Ἡ μέση καὶ ἡ ἀνωτάτη ἐκπαίδευσις κατηυθύνοντο ἀποκλειστικῶς ἀπὸ τὸ στεῖρον πνεῦμα τῶν κλασικῶν σπουδῶν. Ἡ διδασκαλία τῆς φυσικῆς καὶ τῆς χημείας μέχρι τῆς τελευταίας δεκαετίας τοῦ περασμένου αἰῶνος παρημελεῖτο τελείως καὶ εἰς αὐτὴν τὴν ἀνωτάτην ἐκπαίδευσιν, ἐνῶ εἰς τὴν μέσην ἐκπαίδευσιν ἡγνοοῦντο τὰ μαθήματα αὐτά. Τὸ κρατικὸν ἐνδιαφέρον πρὸς τὰς φυσικὰς ἐπιστήμας ἤρχισε δειλῶς νὰ ἐκδηλώνεται μόλις τὴν δευτέραν δεκαετίαν τοῦ αἰῶνος μας μὲ τὴν ἐπιχειρηθεῖσαν ἀπὸ τὸ 1912, καὶ ἰδίως μετὰ τὸ 1918, ἀναδιοργανώσιν τῆς μέσης καὶ ἀνωτάτης παιδείας. Δυστυχῶς τὸ ἀνοικοδομητικὸν ἔργον διὰ διαφόρους λόγους εἶτε ἀνεκόπη, εἶτε ἠκολούθησεν ἐσφαλμένως κατευθύνσεις.

Μετὰ τὸν πρῶτον πόλεμον ἀνεγνωρίσθη ὑπὸ τοῦ Κράτους ἡ ἀνάγκη τῆς μορφώσεως καὶ εἰς τὴν χώραν μας ἐπιστημόνων τῶν ἐφηρμοσμένων ἐπιστημῶν. Ἡ προσπάθεια ἤρξατο διὰ τῆς ἰδρύσεως τῶν δύο Τμημάτων Χημείας, ἐνὸς εἰς τὸ Πανεπιστήμιον καὶ ἑτέρου εἰς τὸ Πολυτεχνεῖον, τῆς Ἀνωτάτης Γεωπονικῆς καὶ τῆς Δασολογικῆς Σχολῆς. Ἀκολούθως ἰδρύθη ἡ Ἀκαδημία Ἀθηνῶν (1925) καὶ ἐν συνεχείᾳ, ὑπὸ τοῦ Κράτους ἡ διὰ δωρεῶν, διαφόρων ἐρευνητικῶν Ἰνστιτούτων, ὡς τοῦ Φυτοπαθολογικοῦ, διὰ δωρεῆς τοῦ Ἐμμανουὴλ Μπενάκη, τῶν Γραφείων Προστασίας Καπνοῦ, τὸ ἰδρυθὲν βραδύτερον εἰς Δράμαν Καπνολογικὸν Ἰνστιτούτον τῆς Ἑλλάδος (1930), τὸ Ἰνστιτούτον Βάμβακος, τὸ Ἰνστιτούτον Σταφίδος (1928), τὸ Ἰνστιτούτον Οἴνου (1937), τὸ Ἰνστιτούτον Χημείας καὶ Γεωργίας «Νικόλαος Κανελλόπουλος (1936), τὸ Ὑδροβιολογικὸν Ἰνστιτούτον (1946), τὸ Ἰνστιτούτον Γεωφυσικῶν Ἐρευνῶν καὶ Ἐρευνῶν Ὑπεδάφους (1952), τὸ Κτηνιατρικὸν Μικροβιολογικ. Ἰνστιτούτον (1930), τὸ Κέντρον Γεωργικῶν Ἐφαρμογῶν, τὸ ὁποῖον τελευταίως ἐστεγάσθη εἰς συγκρότημα κτιρίων, ὅπου μετεφέρθη καὶ τὸ Ἐδαφολογικὸν Ἰνστιτούτον, κτισθέντων καὶ ἐξοπλισθέντων δαπάναις τοῦ σχεδίου Μάρσαλ, τὸ Ἐργαστήριον Μελετῶν τοῦ Ὑπουργείου Ἐμπορίου, τὸ εἰς Θεσσαλονίκην Ἰνστιτούτον Καλλιτερεύσεως Φυτῶν, ὁ Γεωργικὸς Πειραματικὸς Σταθμὸς Ἐρεύνης εἰς Λάρισα κ.λ.π.

Κατὰ τὴν τελευταίαν εἰκοσιπενταετίαν ἤρχισαν νὰ καταβάλλονται προσπάθειαι διὰ τὴν ἀνάπτυξιν ἐφηρμοσμένης ἐρεύνης καὶ ὑπὸ τῆς ἰδιωτικῆς πρωτοβουλίας.

Ἡ ἐπιδειχθεῖσα ὑπὸ τοῦ Κράτους δραστηριότης διὰ τὴν σύστασιν τόσων ἐρευνητικῶν ἰδρυμάτων κατὰ τὰς τελευταίας τρεῖς δεκαετίας, ἰδρυμάτων, τῶν ὁποίων ἡ ὑπαρξίς ἔχει ζωτικὴν σημασίαν διὰ τὴν χώραν, δὲν εἶχε δυστυχῶς ἀνάλογον συνέχειαν καὶ διὰ τὴν ἀπρόσκοπτον καὶ

συντονισμένην λειτουργίαν τῶν. Ἐκ τῶν πραγμάτων δηλαδὴ ἀπεδείχθη ὅτι ἡ ἐπιστήμη δὲν ὑπολογίζεται ἀπὸ τὸ Κράτος ὡς ὀργανικὴ ἀνάγκη ἀλλὰ μόνον ὡς διακοσμητικὸν εἶδος, χρήσιμον διὰ νὰ στολίσῃ τὴν προθήκην του. Ποῖαν ἐκτίμησιν τρέφει τὸ ἴδιον τὸ Κράτος πρὸς τοὺς ἐπιστήμονας καὶ τοὺς τεχνικοὺς του φαίνεται καὶ ἀπὸ τὸ γεγονός τῆς οικονομικῆς ἐξαθλιώσεως εἰς τὴν ὁποίαν, μὲ τὴν πενιχρὰν ἀντιμισθίαν τῶν, τοὺς ἔχει περιαγάγει. Ἐπίσης ὅτι τοὺς ἀγνοεῖ ἢ τοὺς παραμερίζει εἰς τὴν μελέτην καὶ στοιχειωδῶν ἀκόμη ζητημάτων διὰ τὰ ὁποῖα μετακαλεῖ ξένους ἐπιστήμονας καὶ τεχνικοὺς. Ἡ ἐπιστημονικὴ ἔρευνα εἰς τὴν χώραν μας, κατὰ τὴν κρατικὴν ἀντίληψιν, εἶναι εἶδος τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ εἰσάγεται ἀπὸ τὸ ἐξωτερικόν, ὅπως καὶ τὰ διάφορα ἄλλα ἐφόδια τῶν ὁποίων ἔχει ἀνάγκην.

Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτάς τῆς ἐλλείψεως παραδόσεως εἰς τὴν ἐπιστημονικὴν ἔρευναν, εἰς ὅ,τι ἰδίως ἀφορᾷ τὴν ἀξιοποίησιν τῶν πλουτοπαραγωγικῶν πόρων τῆς χώρας, ἡ ὁποία ἔρχεται ὡς ἀποτέλεσμα τῆς καθυστερημένης οικονομίας, τῆς κρατικῆς ἀδιαφορίας καὶ τῆς κακῆς κατευθύνσεως ἡ ὁποία ἐδόθη εἰς τὴν ἐκπαίδευσιν, γίνεται φανερόν πόσον δυσκολώτερον ἀποβαίνει τὸ πρόβλημα τῆς ἐφηρμοσμένης ἐρεύνης.

Τὸ πρόβλημα τοῦτο δὲν τίθεται σήμερον διὰ πρώτην φοράν. Ἐτέθη ἐπισήμως εἰς τὸν Πολυτεχνικὸν Σύλλογον τὴν 13ην Μαΐου 1937, ὑπὸ τοῦ καθηγητοῦ τοῦ Πολυτεχνείου κ. Πρ. Ζαχαρία εἰς ὁμίλιαν γενομένην πρὸς τιμὴν τοῦ τότε Προέδρου τῆς Κυβερνήσεως Ι. Μεταξᾶ. Ἐπίσης ἐτέθη ἡ ἀνάγκη ὀργανώσεως ἐπιστημονικῆς ἐρεύνης ὑπὸ τοῦ Μηχανολόγου Μηχανικοῦ κ. Φρίξου Θεοδωρίδου, τέως καθηγητοῦ τοῦ Πολυτεχνείου, εἰς ὁμίλιαν γενομένην τὴν 20ὴν Μαρτίου 1940 κατὰ τὴν ἐτησίαν Γενικὴν Συνέλευσιν τοῦ Ἑλληνικοῦ Συνδέσμου Δοκιμασίας Ὑλικῶν καὶ Κατασκευῶν (Ἐπιστημονικὴ Ἐρευνα καὶ Τεχνική, Τεχνικά Χρονικά, τεύχη 200-201, Ἀθῆναι 1940). Μὲ τὸ πρόβλημα τῆς ἐρεύνης ὑπὸ τὴν γενικὴν του μορφήν ἠσχολήθησαν ἀκόμη ὅσοι ἐνδιεφέρθησαν διὰ τὰ ζητήματα τῆς μεταπολεμικῆς ἀνασυγκροτήσεως.

Κατὰ τὸν Σεπτέμβριον 1946 ὁμᾶς ἐπιστημόνων καὶ τεχνικῶν ἐπεζήτησε τὴν ἴδρυσιν Ἐθνικοῦ Συμβουλίου Ἐρευνῶν. Μεταξὺ τῶν σκοπῶν τούτου ἐτάσσετο ἡ ἴδρυσις Ἐθνικοῦ Ἰνστιτούτου Ἐρευνῶν, ἀποτελουμένου ἐκ συγκροτήματος διαφόρων ἐργαστηρίων. Τῆς ὁμάδος ἡ ὁποία εἶχε τὴν πρωτοβουλίαν διὰ τὴν κίνησιν αὐτὴν ἐφέροντο ἡγούμενοι οἱ καθηγηταὶ κ. κ. Κ. Ζέγγελης, Γ. Ματθαίου καὶ Β. Κριμπᾶς. Διὰ τὴν προβλεπομένην ἐταιρείαν εἶχε καταρτισθῆ καὶ τὸ Καταστατικὸν συνοδευόμενον καὶ ὑπὸ εἰσηγητικῆς ἐκθέσεως. Εἰς τὴν ἐκθεσιν αὐτὴν γίνεται ἡ διαπίστωσις ὅτι «ἡ παντελής σχεδὸν ἄγνοια τῆς συστάσεως τῶν ἑλληνικῶν λιγνιτῶν, τοῦ μεταλλευτικοῦ πλοῦτος καὶ ἄλλων ἑλληνικῶν προΐόντων εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς ἐλλείψεως σχεδια-

σμένης έρευνητικής εργασίας». Η κίνησις αὐτή δὲν εἶχε καμμίαν συνέχειαν, ἐκτὸς ἀπὸ τὴν πρῶτην καὶ μοναδικὴν συνεδρίασιν ἣ ὁποία ἐγένετο εἰς τὴν αἴθουσαν συμβουλίου τῆς Κτηματικῆς Τραπεζῆς τῆς Ἑλλάδος.

Πρὸς τὸ παρὸν τίθεται μόνον τὸ ζήτημα τῆς λεγομένης ἐφηρμοσμένης ἐρεύνης. Ἐὰν καὶ οὐσιαστικῶς δὲν ὑπάρχουν ὄρια μεταξύ τῆς βασικῆς καὶ τῆς ἐφηρμοσμένης τοιαύτης. Διότι ἐκεῖνο τὸ ὅποιον φαίνεται σήμερον εὐρισκόμενον εἰς τὴν σφαῖραν τῆς θεωρίας, δύναται λίαν συντόμως νὰ ὀδηγήσῃ εἰς σπουδαίας πρακτικὰς ἐφαρμογὰς. Μόνον διὰ λόγους σκοπιμότητος ἐξετάζεται ἰδιαιτέρως ἡ ἐφηρμοσμένη ἐρευνα. Αὕτη ἀποβλέπει εἰς ἀποτελέσματα ὀδηγούντα εἰς ἀμέσους τεχνικὰς ἐφαρμογὰς. Ἀποβλέπει δηλαδὴ εἰς τὴν ἄμεσον τεχνικὴν ἐκμετάλλευσιν αὐτῶν. Ἡ ἐφηρμοσμένη ἐρευνα εἶναι ἀπαραίτητος εἰς κάθε βιομηχανικὸν καὶ τεχνικὸν τομέα καὶ ἐξ αὐτῆς ἐξαρτᾶται τὸ μέλλον καὶ ἡ οἰκονομικὴ ἀνάπτυξις κάθε χώρας, ἀνεξαρτήτως τῆς προόδου εἰς τὴν ὁποίαν δύναται αὕτη νὰ ἔχῃ φθάσει κατὰ ὠρισμένην χρονικὴν περίοδον.

Ἰδιαιτέρως πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι :

1ον. Ἡ δαπάνη διὰ τὴν ἐφηρμοσμένην ἔρευναν ἀποτελεῖ τὴν καλυτέραν ἐπένδυσιν κεφαλαίων, διὰ τῶν ὁποίων θὰ ἐξασφαλισθῇ ἡ πρόοδος καὶ ἐξυψώσις τῆς βιομηχανίας.

2ον. Διὰ τῆς βασικῆς καὶ ἐφηρμοσμένης ἐρεύνης καὶ τῆς διὰ τῶν συμπερασμάτων αὐτῶν τελειοποιήσεως τῶν ἐπιτευγμάτων τῆς βιομηχανίας, θὰ ἀνυψωθῇ τὸ βιοτικὸν ἐπίπεδον τοῦ λαοῦ καὶ θὰ ἐπιτευχθῇ ἡ εὐημερία καὶ ἡ ἐξασφάλισις τῆς υγείας αὐτοῦ.

3ον. Διὰ τὴν ἀποβῆ ἀποτελεσματικὴ καὶ καρποφόρος ἡ ἐφηρμοσμένη ἔρευνα δέον κατὰ πρῶτον λόγον νὰ στηριχθῇ αὕτη εἰς τὴν μόρφωσιν καὶ ἰκανότητα τοῦ ἐπιστημονικοῦ τῆς ἐπιτελείου καὶ τὴν κατάλληλον ὀργάνωσιν αὐτοῦ. Καὶ κατὰ δευτέρον λόγον εἰς τὸν κτιριακὸν καὶ τεχνικὸν ἐξοπλισμόν.

4ον. Ἡ πρόοδος τῆς ἐρεύνης προϋποθέτει ἐπίσης ἀνώτερον πνεῦμα ἀνεπιφυλάκτου συνεργασίας μεταξύ τοῦ Κράτους, τῶν Βιομηχανιῶν καὶ τῶν Μορφωτικῶν Ἰδρυμάτων πρὸς ἄλληλα καὶ μεταξύ τῶν.

Ἡ ἐπιστημονικὴ ἔρευνα εἰς τὴν χώραν μας, ἣτις εἰς τὸν τομέα αὐτὸν εὐρίσκειται ἐν μεγάλῃ καθυστερήσει, πρέπει νὰ προχωρήσῃ κατὰ στάδια καὶ μετὰ περισκέψεως. Φυσικὸν δὲ εἶναι, πρὸ τῆς ἰδρύσεως ὀγκωδῶν καὶ πολυδαπάνων νέων ὀργανισμῶν, νὰ ἀξιοποιήσῃ διὰ συστηματοποιήσεως καὶ συντονισμοῦ, τὰς προσπάθειάς τοῦ ὀφιστομένου ἐμφύχου ὕλικου ὧς καὶ τοῦ ὑπάρχοντος εἰς τὴν Χώραν, πολυτρόπως ὁμοῦ καταμερισμένου, τεχνικοῦ ἐξοπλισμοῦ.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀνωτέρω ἀπόψεων τὸ πρῶτον στάδιον τῆς ὀργανώσεως τῆς Ἐφηρμοσμένης Ἐρεύνης εἰς τὴν Ἑλλάδα, κατὰ τὴν ἡμετέραν γνώμην, τίθεται ὡς ἀκολουθῶς :

Νὰ ἰδρυθῇ ὑπὸ τοῦ Κράτους Συμβούλιον Ἐφηρμοσμένης Ἐρεύνης ὑπὸ τὸ ὅποιον νὰ ὑπαχθῶν, διὰ τὸν ἐπιστημονικὸν συντονισμόν, ἀνεξαρτήτως τῆς ἄλλης διοικητικῆς τῶν ἐξαρτήσεως, ἅπαντα τὰ κρατικὰ ἢ ἡμικρατικὰ Ἰνστιτούτα καὶ Ἐργαστήρια Ἐρευνῶν ὧς καὶ ἐκ τῶν ἰδιωτικῶν (Βιομηχανιῶν, Ἰδρυμάτων κλπ.), ὅσα θὰ ἐδέχοντο νὰ ὑπαχθῶν ὑπὸ τὴν τοιαύτην ἐξάρτησιν. Ὁ νέος αὐτὸς συντονιστικὸς ὀργανισμὸς, εἰς γενικὰς γραμμάς, θὰ εἶχε τοὺς ἀκολουθούτους ἀντικειμενικοὺς σκοποὺς :

1ον. Ἐπιλογή καὶ τοποθέτησις εἰς τὰς καταλλήλους θέσεις τῶν ὑπ' αὐτὸν ὑπαγομένων ἰδρυμάτων, τῶν εἰδικῶν ἐπιστημόνων, ἐκλεγομένων μεταξύ τῶν ἤδη εἰς αὐτὰ ὑπηρετούντων ὧς καὶ ἄλλων ἐκτὸς αὐτῶν ἐργαζομένων.

2ον. Μέριμνα διὰ τὴν μόρφωσιν καὶ μετεκπαίδευσιν, δι' ἀποστολῶν εἰς τὸ ἐξωτερικόν, τοῦ ἐπιστημονικοῦ προσωπικοῦ τῶν ἰδρυμάτων καὶ ἐξασφάλισις ἰκανοποιητικῆς δι' αὐτὸ μισθοδοσίας πρὸς ἀπερίσπαστον ἀφιέρωσιν εἰς τὴν ἔρευναν καὶ τὴν μελέτην καὶ μόνον εἰς αὐτάς.

3ον. Ἐξασφάλισις τοῦ ἀπαιτουμένου τεχνικοῦ ἐξοπλισμοῦ, παρακολούθησις τῆς καλῆς λειτουργίας τοῦ καὶ παροχῆ τῶν ἀπαιτουμένων πιστώσεων δι' εὐχερῆ προμήθειαν ὀργάνων, ὕλικῶν καὶ βιβλίων.

4ον. Καθορισμὸς τοῦ ἐρευνητικοῦ προγράμματος ἐκάστου ἰδρύματος καὶ καθοδήγησις καὶ συνεργασία διὰ τὴν ταχείαν καὶ ἐπιτυχήν πραγματοποίησιν αὐτοῦ. Καταμερισμὸς, συντονισμὸς καὶ συγκεκριμένους προγραμματισμὸς, ὥστε νὰ ἀσχολοῦνται δι' ἕκαστον τὰ ἀρμοδιώτερα ἐρευνητικὰ ἐργαστήρια. Σήμερον ἐπικρατεῖ σύγχυσις καὶ ἡ ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ θέματος ἐργάζονται πλεονεῖα ἐργαστήρια, μὲ ἄκαρπον σπατάλην χρόνου καὶ χρήματος, ἢ ἀναλαμβάνουσι τὴν ἔρευναν οἱ μὴ ἐνδεδειγμένοι μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἐλλιπῆ ἀξιοποίησιν τῶν συμπερασμάτων.

5ον. Συγκέντρωσις, ταξινόμησις, ἔλεγχος καὶ γνωστοποίησις δημοσίως τῶν ἐπιτυχανομένων ἀποτελεσμάτων, διὰ συνδεδασμένων δημοσιευμάτων, ὥστε ταῦτα νὰ καθίστανται κτῆμα τοῦ συνόλου.

6ον. Ἀνάθεσις τῆς συστηματικῆς μελέτης καὶ ἐρεύνης, κατὰ τομεῖς ἀρμοδιότητος, τῶν ἐλληνικῶν προϊόντων καὶ τῶν ἐν γένει πλουτοπαραγωγικῶν πηγῶν τῆς Χώρας.

7ον. Ἐξυπηρέτησις τῆς βιομηχανίας καὶ γενικώτερον τῶν παραγωγικῶν ἐπιχειρήσεων τῆς Χώρας διὰ τῆς μελέτης καὶ ἐπιλύσεως τῶν ἐκάστοτε ἀπασχολούντων αὐτάς προβλημάτων. Πρὸς τοῦτο, βάσει συμβατικῆς ὑποχρέωσεως, ἀναλαμβανομένης δι' ἕκαστην περίπτωσιν διὰ μέσου τοῦ Συμβουλίου Ἐφηρμοσμένης Ἐρεύνης, θ' ἀνατίθεται εἰς τὸ ἀρμόδιον ἐπὶ τοῦ θέματος ἴδρυμα ἢ ἔρευνα συγκεκριμένου προβλήματος, ἐπὶ ἀμοιβῇ δεόντως καθοριζομένη.

Δι' ἑνὸς τοιοῦτου θεσμοῦ, ὧς τὸ Συμβούλιον Ἐφηρμοσμένης Ἐρεύνης, ἔχομεν τὴν γνώμην,

ζτι θα προχωρήσει καρποφόρος ή έρευνα δια του ήδη υπάρχοντος έμψυχου και άψυχου υλικου, μέχρις ότου προσδευτικώς και δια της αποδόσεως της έν λόγω προσπάθειας δημιουργηθούν και εις την Χώραν μας αι προϋποθέσεις και αι δυνατότητες δια την δημιουργίαν ίδιου μεγάλου αυτότελου έρευνητικού ιδρύματος. Η πείρα άλλωστε την όποιαν θα άποκτήσει ό τεχνικός κόσμος της Χώρας έκ της τοιαύτης μεταβατικής

περιόδου θα μάς δώσει την δυνατότητα όπως τότε έν καιρώ ιδρυθησόμενον Ίνστιτούτον Έφηρμοσμένων Έρευνών οργανωθή με ώριμότητα και όχι κατ' άντιγραφην των ξένων τοιούτων, βάσει των ιδικών μας άναγκών και της ιδικής μας πραγματικότητας. Έπίσης, όπως και τό σπουδαιότερον, θα μάς δημιουργήσει τό άπαραίτητον δια τον σκοπόν αυτόν άρτίως καταρτίσεως έπιστημονικών φυτώριον. Η Δ.Ε. των Χ.Χ.

Η ΜΕΙΟΝΕΚΤΙΚΟΤΗΣ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΣΙΤΩΝ ΑΝΑΠΛΗΡΟΥΤΑΙ ΜΟΝΟΝ ΔΙΑ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΟΔΟΥ

Υπό ΙΩ. Δ. ΚΑΝΔΗΛΗ, Χημικού
Διδάκτορος των Φυσικών Έπιστημών

1. Η έλληνική σιτοπαραγωγή και ή ποιότης των καλλιεργουμένων ποικιλιών σίτων

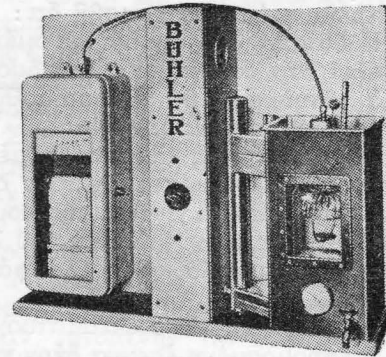
Κατά τα τελευταία έτη έπετεύχθη μία παλαιοτάτη έπίδωξις έν Έλλάδι. Τό να καταστή ή χώρα σιτάρης. Χάρις εις τα μηχανικά μέσα καλλιεργείας, άτινα έγενικεύθησαν, και εις την συστηματικώτερον χρησιμοποίησιν των λιπασμάτων παρετηρήθη μεταπολεμικώς προοδευτική αύξησις της σιτοπαραγωγής, με άποτέλεσμα κατά τās τρεις τελευταίας έσοδείας ό έγχώριος σίτος έλάχιστα να ύπολειφθή της έτησίως καταναλώσεως. Οί τύποι σίτων οΐτινες έκαλλιεργήθησαν κατά τα τελευταία έτη και των όποιών ή παραγωγή συνεχώς αύξάνει, έναντι των άλλων παλαιότερον γνωστών, είναι δύο κυρίως. Τό «νούμερο» ή «διασταύρωσις» και ή «μεντάνα», άμφότεροι μαλακής συστάσεως. Οί καλοί σκληράς ποιότητος σίτοι, καλλιεργούμενοι κυρίως έν Μακεδονία, όλον και παράγονται εις μικροτέρας ποσότητας, οι δέ άλλοι τύποι, ήμισκληροι ή μαλακοί, ως ή «άκουαντέρνα», τό «σάλτο», ό «κιζιρτσάς» κ.λ. άποτελούν μικρόν μέρος της όλης έλληνικής σιτοπαραγωγής.

Ποιοτικώς, οι έγχώριοι σίτοι, όπως άλλωστε και όλων των άλλων ευρωπαϊκών χωρών, πλην της Ρωσίας, μειονεκτούν σημαντικώτατα των άμερικανικής προελεύσεως. Η κατωτέρωτις των είναι τοιαύτη ώστε να κατατάσσονται μεταξύ των ποιοτικώς χειροτέρων της Ευρώπης και έπομένως χειροτέρων του κόσμου. Τοϋτο όφείλεται κυρίως εις τās φυσικοχημικές ιδιότητες τās όποιας παρουσιάζει ή γλουτένη των και εις την παρατηρουμένην ισχυράν προτεολυτικήν δράσιν. Συνεπεία των ιδιοτήτων αυτών, τὰ παρασκευαζόμενα άλευρα δεικνύουν λίαν έλαττωματικήν άρτοποιητικήν ικανότητα και έπομένως παρέχουν άρτον άθλιας ποιότητος. Προς τούτοις και ή ποσότης της γλουτένης, ήτις είναι έπίσης παράγων δια την καλήν άρτοποιήσιν, αλλά και άσφαλής ένδειξις δια την όλικήν περιεκτικότητα λευκωμάτων, είναι, πλην εξαιρέσεων, λίαν περιορισμένη.

Μεταξύ των έλληνικών σίτων παρατηρείται σημαντικώτατος ποιοτικός διαφορισμός, τόσο από τύπου εις τύπον όσον και από περιφέρειας εις περιφέρειαν. Ούτω ό σίτος «νούμερο» π.χ. είναι κατώτερος από άπόψεως ποσότητος και ποιότητος γλουτένης, ως και άλλων τινών συστατικών, από τον σίτον «μεντάνα», όπως έπίσης οι καλλιεργούμενοι εις την νότιον Έλλάδα και Θεσσαλία, πλην εξαιρέσεων, ύστερον από πάσης πλευράς των άντιστοιχών τύπων των καλλιεργουμένων εις Μακεδονίαν και Θράκη.

Ίδέν τής ποιοτικής σχέσεως των διαφόρων κατηγοριών έλληνικών σίτων μεταξύ των, ως και προς τύπους τινάς καλής ποιότητος ξενικής προελεύσεως, λαμβάνομεν από τον παρατιθέμενον Πίνακα Ι. Σχετικώς

με την όλικήν περιεκτικότητα αυτών εις άζωτον, και έπομένως τό σύνολον των λευκωμάτων, δυστυχώς δέν έχουν άνακοινωθή έρευνητικά στοιχεία ύπό των διαφόρων άρμοδιών έλληνικών έργαστηρίων.



Εικ. 1. Ο Expansograph του οίκου Bihler όστις δια γραφικής παραστάσεως μάς δίδει την εξέλιξιν της ανάπτυξεως της άρτομάζης εις τούς σίτους και τὰ άλευρα. Αι καμπύλαι των εικόνων 2-7 έλήφθησαν δι' αυτό.

2. Η ποιότης του άρτου εξαρτάται από τās πλαστικές ιδιότητες των άλεύρων

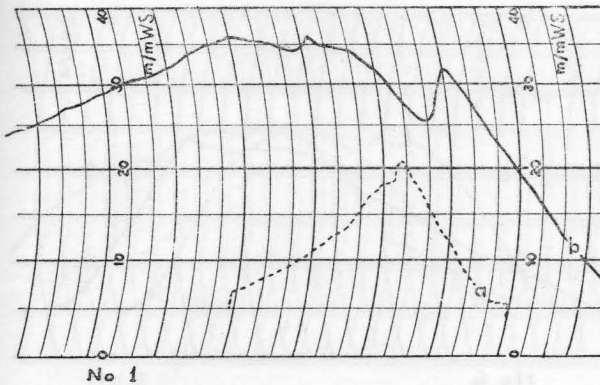
Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σίτων εξακριβούνται σήμερα δι' ειδικών εργαστηριακών συσκευών, ως είναι ό φαρινογράφος, ό έξτενσογράφος, ό έξπανσογράφος (εικ. 1) κ.λ. Τη βοήθειά αυτών λαμβάνονται αυτογραφικώς καμπύλαι, αΐτινες μάς παρέχουν σαφή εικόνα της συμπεριφοράς της άρτομάζης (ζύμης) του έκ του άντιστοιχου σίτου προερχομένου άλεύρου και έπομένως ουσιαστικήν ένδειξιν περι τής ποιότητος του παρασκευασθησόμενου άρτου. Αι καμπύλαι αΐται άνταποκρίνονται κυρίως εις τās εκάστοτε χαρακτηριστικές ιδιότητες, την πλαστικότητα όπως καλείται, της γλουτένης των άλεύρων.

Από τὰ διαγράμματα των εικόνων 2-7 λαμβάνομεν μίαν ιδέαν των ποιοτικών αυτών διαφορών έκπεφρασμένων δια των σχηματικών σχέσεων των καμπυλών των λαμβανομένων δια του έξπανσογράφου.*

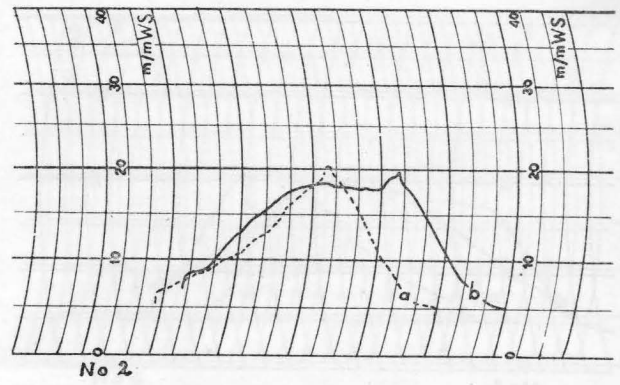
* Δια του όργάνου αυτού παρακολουθείται αυτογραφικώς και εκφράζεται δια καμπύλης ή ανάπτυξις της άρτομάζης (ζύμης), από της παρασκευής της μέχρι του πέρατος της ζυμωτικής έπεξεργασίας. Δίδει δηλ. εις ήμάς εργαστηριακώς σαφή την εικόνα της άρτοποιητικής ικανότητος εκάστου άλεύρου. Τό μήκος της τετημένης της καμπύλης, εις την γραμμην 2θ της ταινίας του όργάνου, εκφράζει την ικανότητα εις συγκράτησιν των άναπτυσσομένων αερίων

Έκ των ανωτέρω καθίσταται πρόδηλος ή μεγάλη κατωτέρω της των ελληνικών σίτων, αποτέλεσμα της οποίας είναι ή κακή ποιότης του έξ αυτών παρασκευαζομένου άρτου. Έκ πρώτης όψεως τὸ ζήτημα φαίνεται διττό δυνατόν ν' αντιμετωπισθῆ από καλλιεργητικῆς πλευρᾶς. Έν τούτοις, ὄχι μόνον δὲν παρατηρεῖται τοιαύτη τάσις, ἀλλ' ἀντιθέτως, ἀπὸ ἐσοδείας εἰς ἐσοδεῖαν, σημειοῦται οὐσιαστικὴ πτώσις τῆς μέσης ποιοτικῆς στάθμης τοῦ σίτου. Ἡ τοιαύτη χειροτέρευσις πρέπει ν' ἀποδοθῆ τόσοσιν εἰς τὸν ἐκφυλισμὸν τῶν χρησιμο-

Ἡ σκέψις τῆς ἐπιδιώξεως καλλιεργητικῆς καλυτέρας ποιότητος ποικιλιῶν, σκληρᾶς συστάσεως κ.λ., καὶ ἡ ἐγκατάλειψις τῶν τύπων κατηγορίας «νοῦμερο» δὲν εἶναι συμφέρουσα ὑπὸ τὰς ἐν Ἑλλάδι σήμερον ἐπικρατούσας συνθήκας. Διότι κατὰ γενικὸν κανόνα ἡ ποιότης εὐρίσκειται εἰς ἀντίθεσιν πρὸς τὴν στρεμματικὴν ἀπόδοσιν. Ἡ σχέσις αὕτη δύναται νὰ φθάσῃ μέχρις ἀναλογίας μειώσεως κατὰ 50% ἢ καὶ ἔτι μᾶλλον. Έκ τῆς τοιαύτης δηλ. τυχόν ἐφαρμοζομένης γεωργικῆς πολιτικῆς εἶναι ἐνδεχόμενον νὰ περιορισωμεν σημαντικώτατα



Εἰκ. 2. Ἡ καμπύλη α εἶναι ἀλεύρου τύπου 780₀ ἐκ σίτων ἐγχωρίων (ἐσοδεῖα 1955) κατὰ 85% καὶ χάρτ κατὰ 15%. Ἡ καμπύλη β εἶναι λευκοῦ ἀλεύρου ἐκ σίτου «μανιτόμπα» 100%. Πρόκειται δηλ. περὶ δύο ἀκραίων περιπτώσεων. Ἡ «μανιτόμπα» ἀντιπροσωπεύει τὴν καλυτέραν δυνατὴν περίπτωση.



Εἰκ. 3. Ἡ καμπύλη α εἶναι ἀλεύρου τύπου 780₀ ἐκ σίτων ἐγχωρίων, κυρίως «νοῦμερο» (ἐσοδεῖα 1955), κατὰ 85% καὶ χάρτ 15%. Ἡ καμπύλη β εἶναι τοῦ αὐτοῦ ἀλεύρου μετὰ προσθήκην (NH₄)₂S₂O₈ εἰς ἀναλογίαν 20 γραμ. ἀνά 100 χιλιόγραμμα ἀλεύρου ἐπῆλθε μικρὰ βελτιώσεις. (Ἐξπανσογράφημα κ. Η. Kamm, μηχανικοῦ-ἀλευροῦργοῦ, ἐκτελεσθέν ἐἰς τὰ ἐν Ἑλβετίᾳ Ἐρευνητικὰ Ἐργαστήρια Bühler).

ποιουμένων τύπων σίτων σποράς, ὅσον καὶ εἰς τὴν ἐντατικὴν ἐκμετάλλευσιν τῶν φύσει πτωχῶν ἐλληνικῶν ἔδαφῶν. Ἀπὸ τὰς καμπύλας δι' ἐξπανσογράφου βλέπομεν τὴν μεγάλην ποιοτικὴν διαφοράν ἑνὸς ἐλληνικοῦ σίτου «νοῦμερο» ἀπὸ τὸν ἐκλεκτὸν σίτον π.χ. «μανιτόμπα» (Εἰκ. 2).

τὸ ὀλικὸν ἐτήσιον ποσὸν παραγωγῆς σίτου ἐν Ἑλλάδι καὶ ν' ἀνατρέψωμεν τὴν τελευταίως, κατόπιν τῶσων προσπαθειῶν, ἐπιτευχθεῖσαν σχετικὴν σιτάρκειαν. Μὲ ἀντίκτυπον εἰς τὴν διάθεσιν συναλλάγματος πρὸς εἰσαγωγὴν ἀντιστοίχου ποσότητος ξενικοῦ σίτου καὶ γενικώτερον οὐσιαστικὴν ζημίαν τῆς ἐθνικῆς οἰκονομίας. Δεδομένου δὲ ὅτι γενικῶς ἡ τιμὴ τοῦ σίτου ἐν Ἑλλάδι εἶναι χαμηλὴ, ὅτι δὲν ὑφίσταται ἀναλογικὸς διαφορισμὸς αὐτῆς κατὰ ποιοτικὴν κατηγορίαν καὶ ὅτι ὁ ἀγροτικὸς κλῆρος, πλὴν ἐξαιρέσεων, εἶναι περιορισμένος, ὥστε ὁ Ἕλληνας γεωργός, κατόπιν τῶν ανωτέρω, νὰ ἐπιδιώκῃ εὐλόγως πρὸ παντὸς τὴν ποσοτικὴν ἀπόδοσιν καὶ νὰ ἀδιαφορῇ διὰ τὴν ποιοτικὴν, προφανὲς καθίσταται ὅτι μία τοιαύτη ἀγροτικὴ πολιτικὴ εἶναι πολυπλευρῶς ἀσύμφορος διὰ τὴν Χώραν μας.

ΠΙΝΑΞΙ
Γενικά χαρακτηριστικά ἐλληνικῶν σίτων ἐν συγκρίσει πρὸς τινὰς ξενικοῦς

Εἶδος Σίτου	Ἐσοδεῖα	Υγρασία % εἰς 105 %	Γλουτένη δγρὰ %	Τέφρα % εἰς 920° C
Σῖτοι ἐγχωριοί : *				
Νοῦμερο Θεσσαλίας	1953	9,5—13,5	15,0—23,5	1,20—1,57
Μεντάνα Μακεδονίας	>	11,0—14,5	25,0—30,5	1,45—1,75
Νοῦμερο Θεσσαλίας	1954	8,8—13,0	0—25,0	1,30—1,70
Μεντάνα Μακεδονίας	>	10,8—14,5	26,0—29,5	1,66—1,85
Νοῦμερο Θεσσαλίας	1955	9,5—11,5	0—24,0	1,40—1,73
Μεντάνα Μακεδονίας	>	11,0—13,5	26,0—28,0	1,65—1,85
Σῖτοι ξενικοί : **				
Μανιτόμπα		12,5—14,5	34,0—46,0	
Χάρτ		11,0—14,0	25,0—30,0	1,60—1,78

* Κατὰ τὰ ἀναλυτικὰ δεδομένα τῶν ἡμετέρων πολυαριθμῶν ἀναλύσεων.

** Πλὴν τῶν ἀριθμητικῶν διαφορῶν τῶν ἐνδείξεων τῆς γλουτένης παρουσιάζεται καὶ τεραστία ὀπεροχὴ τῶν πλαστικῶν ἰδιοτήτων αὐτῆς εἰς τοὺς ξενικοὺς ἐν συγκρίσει πρὸς τοὺς ἐλληνικοὺς. (Βλέπε καὶ εἰκόνα 2).

(Stabilität), ἐνῶ ἡ μεγίστη τεταγμένη ἐκφράζει τὴν ποσότητα τῶν παραγομένων ἀερίων.

3. Ἡ ποιότης τοῦ έξ ἐλληνικῶν σίτων ἄρτου εἶναι ἀπαράδεκτος εἰς τὴν κατανάλωσιν

Καὶ ἡ μὲν πλευρὰ τοῦ ἀγρότου ἐμφανίζεται οὕτω, βάσει τῶν σήμερον ὑφισταμένων συνθηκῶν, σχετικῶς ἱκανοποιημένη, δέον ὅμως νὰ ἐξετασθῇ καὶ ἡ πλευρὰ τῆς κατανάλωσεως. Δεδομένου ὅτι ὁ σίτος, έξ οὗ ὁ ἄρτος, εἶναι ἡ βάση διατροφῆς τοῦ ἐλληνικοῦ λαοῦ, πρέπει νὰ ἴδωμεν ἐὰν σήμερον διὰ τῶν ἐγχωρίων σίτων ἱκανοποιεῖται ἀνεκτῶς καὶ ἡ πλευρὰ αὕτη, ἡ λίαν σημαντικὴ, ἥτις εἶναι συνυφασμένη μετὰ τὴν καλὴν διατροφήν τοῦ λαοῦ καὶ ἐπομένως τὴν ἐθνικὴν μας ὑπόστασιν.

Εἶναι γνωστὸν, ὅτι ὁ ἄρτος ὁ παρασκευαζόμενος έξ ἀλεύρων προερχομένων έξ ἐλληνικῶν σίτων εἶναι κατὰ κανόνα κακῆς ποιότητος, μετὰ διακυμάνσεις πρὸς τὸ σχετικῶς καλυτέρον ἢ τὸ ἔτι χειρότερον, ἀναλόγως τῶν διαφορῶν τὰς ὁποίας παρουσιάζουν αἱ ἀρτοποιητικαὶ ἰδιότητες αὐτῶν. Ὁ ἄρτος εἶναι περιωρισμένου ὄγκου, μετὰ μικροὺς πόρους, σκληρὸν φλόγωμα καὶ ἠυξημένην ὑγρότητα τῆς ψυχῆς. Χάνει ταχέως τὴν νωπότητά του καὶ γενικῶς ὕστερεὶ καὶ ἀπὸ ὀργανοληπτικῆς καὶ ἀπὸ διαιτητικῆς πλευρᾶς. Λαμβανομένης δὲ

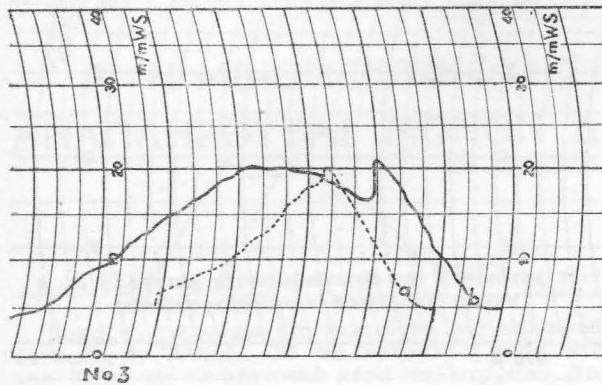
καὶ ἀπὸ ἄλλων ἀρτοποιητικῶν ἰδιοτήτων, ἐκφράζει τὴν ποσότητα τῶν παραγομένων ἀερίων.

ὕπ' ὄψιν τῆς ἠϋξημένης ἐν Ἑλλάδι καταναλώσεως αὐτοῦ, ἐν σχέσει πρὸς τὰ ἄλλα τρόφιμα, εἶναι προφανῆς ἢ ἐπερχομένη ἀπὸ θρεπτικῆς ἀπόψεως ζημία τοῦ καταναλωτοῦ.

Ἄλλ' ἐπὶ πλεόν τῆς ζημίας ταύτης ὑφίσταται καὶ ἡ γενικωτέρα τοιαύτη τῆς Ἐθνικῆς μας Οἰκονομίας, διότι ἄρτος τῆς περιγραφείσης ποιότητος κατὰ κανόνα παρουσιάζει καὶ μικροτέραν ἀπόδοσιν κατὰ βάρος ὡς πρὸς τὸ διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ χρησιμοποιηθέν ποσὸν ἀλεύρου. Λαμβανομένου δὲ ὑπ' ὄψιν ὅτι καὶ ἡ ἀ-

δηλ. τὴν ἀποστολὴν νὰ βοηθήσουν καὶ συμπληρώσουν τὴν φύσιν.

Ἡ πρώτη προσπάθεια παρασκευῆς ἀλεύρων ἀνεκτῆς ἀρτοποιητικῆς ἱκανότητος ἐξ ἐγχωρίων σίτων καταβάλλεται ὑπὸ τῶν Κυλινδρομύλων κατὰ τὴν ἄλσειν, διὰ τοῦ καταλλήλου συνδυασμοῦ μείγματος περισσοτέρων εἰδῶν ἐξ αὐτῶν. Διὰ τὴν διόρθωσιν π.χ. τοῦ κατωτάτης ποιότητος σίτου τύπου «νοῦμερο», ὡς εἶναι ὁ προερχόμενος ἐξ ὠρισμένων περιοχῶν τῆς Λαρίσης, ἐπιδιώκομεν τὴν συνάλσειν αὐτοῦ μετὰ τοιοῦτου τύπου



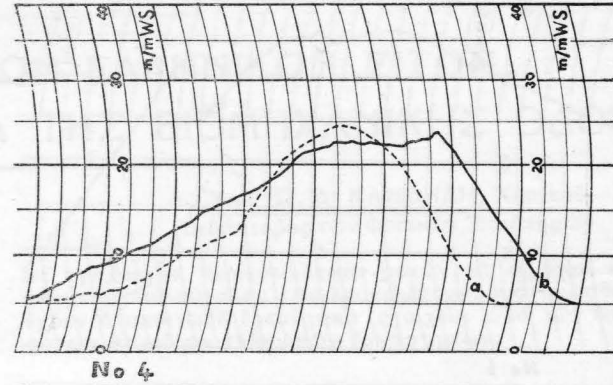
Εἰκ. 4. Ἡ καμπύλη *a* εἶναι ἀλεύρου τύπου 78⁰/₀, τοῦ ἴδιου τοῦ χρησιμοποιηθέντος διὰ τὸ ἐξπανσογράφημα τῆς εἰκ. 3. Ἡ καμπύλη *b* εἶναι τοῦ αὐτοῦ ἀλεύρου μετὰ προσθήκην (NH)₂S₂O₈ εἰς ἀναλογία 20 γρ. καὶ συγχρόνως KBrO₃ ἀναλογία 15 γρμ. ἀνὰ 100 χιλιόγραμμα ἀλεύρου. Ἐπῆλθεν οὐσιαστικωτέρα βελτίωσις, ἀλλὰ ἡ προσθήκη βελτιωτικῶν ἦτο ὑπερβολικὸς. (Ἐξπανσογράφημα κ. Η. Kamm).

λεστικὴ ἀπόδοσις τῶν ἐγχωρίων σίτων ὑστερεῖ ἐπίσης, εἶναι οὐσιαστικὴ ἢ εἰς κύρια προϊόντα μειωμένη ἀπόδοσις αὐτῶν.

Ἀσφαλῆ ἔνδειξις τῆς μειονεκτικότητος ταύτης μᾶς παρέχει ὁ ὄγκος τοῦ ἄρτου ὁ ὁποῖος, προκείμενου δι' ἄλευρα τοῦ αὐτοῦ τύπου ἀλέσεως, εὐρίσκεται εἰς σχέσιν τὸ πολὺ 2 : 3, συγκρινομένου ἄρτου ἐξ ἐλληνικῶν σίτων ὡς πρὸς ἄρτον ἐκ σίτου π.χ. «μανιτόμπα» Καναδά. Ἐπίσης ἀπὸ ἀπόψεως ἀποδόσεως ἀλεστικῆς ἢ ἐλαττωματικότητος εἶναι προφανῆς, λόγῳ τῆς πρὸς τὰ ἄνω διαφορᾶς τῆς ὀλικῆς περιεκτικότητος πιτύρων, ἣτις εἰς τοὺς ἐλληνικοὺς εἶναι κατὰ δύο περίπου μονάδας μεγαλύτερα ἀπὸ τοὺς καλῆς ποιότητος ξενικοὺς, με ἀντίστοιχον ἐλάττωσιν παραγωγῆς τῶν κυρίων προϊόντων κατὰ 2 περίπου τοῖς ἑκατόν. Τοῦτο δὲ ἐπὶ πλεόν καὶ τοῦ ἄλλου μειονεκτικότητος ἐπὶ τῆς ὁμαλῆς ἀλέσεως, ἣτις κατ' ἀρχὴν παρακωλύεται καὶ ἐπομένως ἐπιβραδύνεται εἰς τοὺς μαλακοὺς, ὡς οἱ ἐλληνικοί, σίτους.

4. Προσπάθειαι βελτιώσεως τοῦ ἐξ ἐγχωρίων ἀλεύρων ἄρτου

Κατόπιν τῶν ἀνωτέρω, ἐφ' ὅσον τοιαύτη εἶναι ἡ πραγματικότης τῆς παραγωγῆς σίτου, οἰαδήποτε δὲ προσπάθεια βελτιώσεως διὰ τῆς καλλιέργειας, εἴτε δι' ἀλλαγῆς τῶν ποικιλιῶν, εἴτε τῶν μεθόδων σπορᾶς, λιπάνσεως κ.λ., δὲν προβλέπεται ἱκανὴ νὰ φέρῃ ἀξιόλογον μεταβολὴν ὡς πρὸς τὴν μέσην ποιότητα τοῦ ἐλληνικοῦ σίτου, οὔτε καὶ ἐάν ἐπιδιωχθῆ νὰ ἐπιφέρῃ συντόμως οὐσιαστικὰ ἀποτελέσματα, ἔχομεν ὑποχρέωσιν τὸ πρὸ ἡμῶν πρόβλημα νὰ τὸ ἀντιμετωπίσωμεν ἀπὸ τῆς βιομηχανικῆς τοῦ πλευρᾶς. Τοῦτο ἄλλωστε εἶναι συμφωνον καὶ πρὸς τὴν γενικὴν ἀρχὴν τὴν ἰσχύουσαν δι' ὅλας τὰς γεωργικὰς βιομηχανίας, αἵτινες δὲν ἔχουν μόνην ἀποστολὴν τὴν ἐξαγωγὴν καὶ ἐπεξεργασίαν τῶν γεωργικῶν εἰδῶν, ἀλλὰ πρὸς τούτοις τὴν συνεχῆ βελτίωσιν τῶν παραγομένων προϊόντων, τῶν προερχομένων ἐκ τῶν γεωργικῆς φύσεως πρώτων ὑλών. Ἐχουν



Εἰκ. 5. Ἡ καμπύλη *a* εἶναι ἀλεύρου τραβήγματος 70⁰/₀, ληφθέντος διὰ πειραματικῶν μύλου MLU 200 Bühler ἐκ σίτου «νοῦμερο» ἐσοδείας 1953 (Γλουτίνη 19,4⁰/₀). Ἡ καμπύλη *b* εἶναι τοῦ αὐτοῦ ἀλεύρου μετὰ κοντισιονάρισμα ἐπὶ 30' εἰς 70⁰C. Konditioner πειραματικόν. (Ἐρευνητικὰ Ἔργαστήρια Bühler, Uzwil-Schweiz).

«μεντάνας» προελεύσεως Μακεδονίας, καλῆς ποιότητος. Ἀκόμη, διὰ τῆς ἀναμίξεως περισσοτέρων εἰδῶν σίτων κατὰ διαφόρους ἀναλογίας ἢ καὶ διὰ τῆς προσθήκης ποσοστοῦ ξενικῆς προελεύσεως τύπου «χάρτ» ἢ ἄλλου καλῆς ποιότητος.

Διὰ τοῦ τρόπου ὁμοῦ αὐτοῦ δὲν εἶναι κατορθωτὴ γενικὴ καὶ σταθερὰ βελτίωσις, ἔστω καὶ μερικῆς φύσεως, τῆς ὑφισταμένης καταστάσεως. Διότι ἀφ' ἐνός οἱ λεγόμενοι καλοὶ ἐλληνικοὶ σίτοι ἐλάχιστα ὑπερέχουν τῶν ἐλαττωματικῶν καὶ ἀφ' ἐτέρου ἢ ἀναλογία τῶν, ὡς πρὸς τοὺς ἄλλους, μόλις φθάνει τὸ 20⁰/₀ τοῦ συνόλου. Λόγῳ ἄλλωστε τῶν ὑφισταμένων δυσχερειῶν καταλλήλου ἀποθηκεύσεως (ἔλλειψις ἐιδικῶν σιταποθηκῶν τύπου σιλῶ) καὶ μέσων μεταφορᾶς, δὲν εἶναι δυνατὴ ἡ τοιαύτη ἀναλογικὴ καὶ ὁμοιόμορφη ἀνάμιξις. Κατόπιν τούτου ὁ σίτος «νοῦμερο», ὅστις ὑπὸ τῶν ἐξῆς ἐιδικῶν χαρακτηρίζεται ὡς τελείως ἀκατάλληλος διὰ τὴν παρασκευὴν ἄρτου, διὰ μεγάλας χρονικὰς περιόδους τοῦ ἔτους εἰς ὠρισμένας περιοχὰς τῆς χώρας ἀλέθεται ἄνευ οὐδεμιᾶς τοιαύτης ἄλλης ἐνισχύσεως καὶ ἐπομένως παρέχει ἄλευρα ἀρτοποιητικῶς ἀθλιότατα.

Ἀπὸ τῆς πλευρᾶς πάλιν τῶν ἀρτοποιῶν, διὰ τῆς καταβαλλομένης καλύτερας τεχνικῆς καὶ ἠϋξημένης ἐπιμελείας κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ἄρτου, οὐδὲν εἶναι δυνατὴ, ἔστω καὶ μερικῶς, ἡ διόρθωσις τῶν ἐλαττωμάτων τοῦ ἀλεύρου. Διότι ὅσον κατώτερα ἀρτοποιητικῶς εἶναι αὐτὰ, τόσο καὶ ἡ ἀρτοποιήσις τῶν εἶναι δυσκολωτέρα. Παρουσιάζουν δὲ συνεχῶς ἐκπλήξεις, αἵτινες εἶναι ἀδύνατον ν' ἀντιμετωπισθοῦν ἐκ τοῦ προχείρου καὶ ἔχουν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἐπαύξεισιν τῆς ἀθλιότητος τοῦ ἄρτου.

Ὁ ρόλος ἐπομένως αὐτός, τῆς παρασκευῆς ἐκ τῶν ἐγχωρίων σίτων ἱκανοποιητικῆς ποιότητος ἀλεύρων, ἵνα ἀκολουθῶν ἐξ αὐτῶν λάβωμεν καλῆς συστάσεως ἄρτον, κατὰ φυσικὴν συνέπειαν περιέρχεται εἰς τὴν ἀρμοδιότητα τῆς ἐν μεγάλῳ βιομηχανίας, δηλ. εἰς τὰ κατὰ τὴν ἀλευροποίησιν παρεχόμενα νεώτερα τεχνικὰ μέσα. Ταῦτα εἶναι εἰς θέσιν σήμερον νὰ ἐπιτύχουν

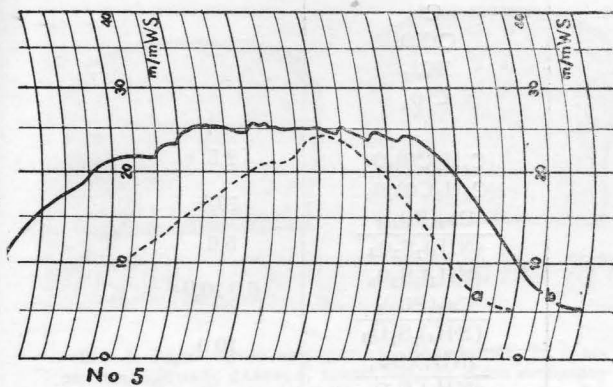
ουσιαστικωτάτην βελτίωσιν, ώστε έκ των άλεύρων αυτών, των φερομένων ως άκαταλλήλων προς άρτοποιήσιν, να λάβωμεν άρτον λίαν ικανοποιητικής ποιότητος.

5. Διόρθωσις τής ποιότητος των άλεύρων δια χημικών μέσων

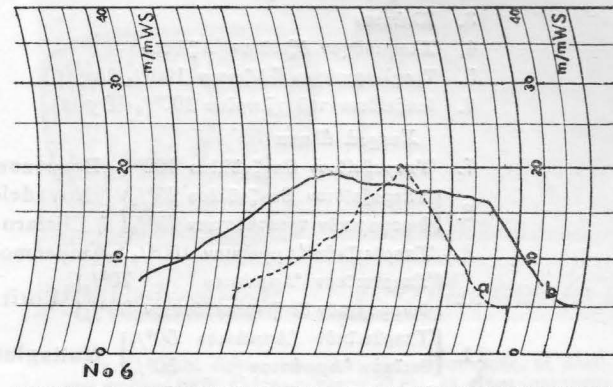
Η πρώτη προσπάθεια προς την κατεύθυνσιν αυτήν ήτο δια χημικών μέσων, δηλαδή ή δια τής έκθέσεως του άλεύρου εις άτμόσφαιραν ώρισμένων αερίων ή δια τής προσθήκης, εις ελάχιστον ποσοστόν και ύπο

νικούς σίτους άρτον καλής συστάσεως, αναλόγου προς τον προερχόμενον από καλής ποιότητος ξενικούς τσιούτους. Ένώ δε ούτω περιορισμένη είναι ή αποτελεσματικότης των, αί τελευταίαι έρευναι άποδεικνύουν την προσθήκην των βελτιωτικών όχι πάντοτε άμοιρον κινδύνων δια τον καταναλωτήν.

Η άποψις αυτή δεν προέρχεται μόνον από την γενικήν άρχήν, συμφώνως προς την όποίαν, κατά τας τελευταίας άντιλήψεις, κάθε προσθήκη χημικών ουσιών εις τά τρόφιμα, ξένων προς αυτά, δέν ν' άποφευγε-



Είκ. 6. Η καμπύλη α είναι άλεύρου τραβήγματος 70%, ληφθέντος δια πειραματικού μύλου M.L.U 200, εκ σίτου «μεντάνα» έσοδείας 1953 (Γλουτένη 30,0%), Η καμπύλη β είναι του αυτού άλεύρου μετά κοντισιονάρισμα επί 30' εις 70° C εις Konditioner πειραματικών (Έρευνητικά Έργαστήρια Bühler, Uzwil-Schweiz).



Είκ. 7. Η καμπύλη α είναι άλεύρου τύπου 78% εκ σίτων έγχωρίων (έσοδεία 1955) κατά 85% και σίτου χάρτ κατά 15%, άνευ έπεξεργασίας ή προσθήκης βελτιωτικών. Η καμπύλη β είναι άλεύρου του ίδιου τύπου και τής αυτής ποιότητος και αναλογίας σίτων, ύποστάντος προπαρασκευη και βελτίωσιν δια Konditioner βιομηχανικού τύπου. Η παρατηρούμένη βελτίωσις των πλαστικών ιδιοτήτων τής άρτομάζης είναι αξιόλογος.

έπιμελή άνάμιξιν, ώρισμένων χημικών ουσιών. Δια των μέσων αυτών, των όποιων κατά κανόνα ή δρ άσις είναι όξειδωτική, έπιτυγχάνεται ή ή βελτίωσις του χρώματος, του άλεύρου καθισταμένου λευκοτέρου, ή ή βελτίωσις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τής γλουτένης καθισταμένης συνεκτικωτέρας, ή και άμφοτέρων των διορθώσεων αυτών, εις τρόπον ώστε, ό παρασκευαζόμενος άρτος να είναι ουσιωδώς καλύτερας ποιότητος.

Τά μέσα ταύτα, ότινα συνήθως άποκαλούμεν βελτιωτικά των άλεύρων, ήρχισαν έφαρμοζόμενα από έκατονταετίας ύπο τής άλευροβιομηχανίας. Τά κυριώτερα έξ αυτών αναγράφονται εις τον παρατιθέμενον πίνακα II :

Έξ αυτών, τά μέν άέρια παρασκευάζονται ως επί το πλείστον επί τόπου και διοχετεύονται καταλλήλως κατά τό πέρασμα του άλεύρου, ώστε να ύποστή τοϋτο την έπίδρασιν τής άτμοσφάιρας αυτών, αί δε χημικά ένώσεις άναμιγνύονται έπιμελώς μετά μεγαλυτέρας ποσότητος χονδροκόκκου άλεύρου (λεπτού συμυδαλίου) τό όποιον περαιτέρω διοχετεύεται εις τό παρασκευαζόμενον άλευρον δι' ειδικών μηχανικών άναμικτήρων, ή ποσότης ροής των όποιων ρυθμίζεται αναλόγως του χρόνου. Ούτω έπιτυγχάνεται, κατόπιν καταλλήλου ύπολογισμού, ή πλήρης και όμοιόμορφος άνάμιξις του βελτιωτικού μέσου εις την ποσότητα την όποιαν έκάστοτε έπιθυμούμεν.

Τά συνηθέστερον σήμερα χρησιμοποιούμενα έξ δλων αυτών των βελτιωτικών είναι τό υπερθειϊκόν άμμώνιον, τό βρωμικόν κάλιον και ως λευκαντικόν τό ύπεροξειδίου του βενζουλίου. Έξ αυτών, τό πρώτον και τό δεύτερον χρησιμοποιούνται είτε αϋτούσια είτε ως ειδικά σκευάσματα έν άναμίξει μετ' άλλων ουσιών, ως τό ύπεροξειδίου βενζουλίου, τό όποιον, λόγω τής έκρηκτικότητός του, προστίθεται ύπο μορφήν σκευάσματος. Τά έπιτυγχάνόμενα δια των βελτιωτικών άποτελέσματα είναι βεβαίως έμφανή, αλλά όχι πλήρως ικανοποιητικά. Δέν πρέπει δηλαδή ν' άναμένεται, ότι δια τής όδοϋ ταύτης θα έπιτύχωμεν από τους έλλη-

ται, αλλά και ειδικώτερον, κατόπιν τελευταίων έρευνών επί του θέματος, αΐτινες διεπίστωσαν άλλοίωσιν τής θρεπτικής άξίας των άλεύρων ή βλαπτικήν έπίδρασιν επί του όργανισμού του ανθρώπου, ίδια κατόπιν μακροχρονίου χρησιμοποίησεως ή καταναλώσεως μεγαλυτέρων των έπιτρεπομένων ποσοτήτων. Έπίσης δερματικές παθήσεις εις τους χειριζόμενους ταϋτα.

Εις την Ελλάδα, τά βελτιωτικά και, συγκεκριμένως, τό υπερθειϊκόν άμμώνιον και τό βρωμικόν κάλι, ειχον έφαρμοσθή πρό εικοσιπενταετίας επί άρκτην διάστημα, αϋτοβούλως, ύπο των Κυλινδρομύλων. Ηδη δε τό θέμα άνεκινήθη και πάλιν και έπετράπη έκ νέου προσωρινώς ή χρησιμοποίησις αυτών*. Η έπιστροφή αυτή προς τό παρελθόν δικαιολογείται από την έπιτακτικήν και άμεσον άνάγκην τής δια τινος οιουδήποτε

* Η προσθήκη βελτιωτικών έπετράπη έν νέου δια τής ύπ' αριθ. 92955 άποφάσεως του Άνωτ. Χημικού Συμβουλίου (έφ. Κυβ. τευχ. Β' αριθ. 177)27-9-55) ύπο προσωρινήν μορφήν. Τό σκεπτικόν τής άποφάσεως έχει ως έξής : «Λαβόντες ύπ' όψιν τας σήμερα κρατούσας συνθήκας τής έγχωρίου οιοτοπαραγωγής, ένεκα των όποιων ή ποιότης του παραγομένου άρτου δέν είναι ικανοποιητική, άποφασίζομεν όπω, προσωρινώς και έφ' όσον εξακολουθει ή σήμερα κρατούσα κατάσταση εις την ποιότητα των χρησιμοποιούμενων σίτων, έπιτραπή ή χρησιμοποίησις βελτιωτικών και λευκαντικών σκευασμάτων ύπο τας προϋποθέσεις των διατάξεων του Κώδικος Τροφίμων. (Κεφ. Άλευρα § 12). Δι' αυτών προβλέπεται ή δυνατότης χρησιμοποίησεως βελτιωτικών, μόνον ύπο των Κυλινδρομύλων, μετά ειδικήν άπόφασιν του Α.Χ.Σ. Τοιαύτη όμως άδεια δέν είχε χορηγηθή μέχρι τουδε. Παλαιότερον τό Άνωτ. Υγειονομικόν Συμβούλιον είχε άπαγορεύσει ταϋτα δια τής άπ' αριθ. 263 άποφάσεώς του. Έπίσης τά απέκλειε ή ύπ' αριθ. 54697)1936 άπόφασις του Υπουργού τής Άγορανομίας. Δια τής νέας ήδη άποφάσεως 92955 όρίσθησαν τό υπερθειϊκόν άμμώνιον και τό ύπεροξειδίου βενζουλίου. Έπίσης, έπετράπη ό όζονισμός. Κατά τας μεταγενετέρας συζητήσεις δια τας επί μέρους δι' έκαστον Κυλινδρομύλον άδείας τό Α.Χ.Σ. ώρισε τά άνωτέρω αϋτούσια και όχι ως ειδικά σκευάσματα και εις ποσότητα δι' έκαστον έξ αυτών τό μέγιστον ανά 10 γρ. δι' 100 χιλία άλεύρου.

ΠΙΝΑΞ ΙΙ
Κυριώτερα χημικά μέσα βελτιώσεως τών αλεύρων

*Όνομα και χημική σύνθεσις προϊόντος	Χημικός τύπος	Ποσότης εις γρ. δι' 100 χιλ/μα αλεύρου
*Αέρια		
1. Όζον	O ₃	
2. Υπεροξειδίου 'Αζώτου	NO ₂	
3. Χλώριον	Cl ₂	
4. Χλωριοϋχον οξειδίου 'Αζώτου	CINO	
5. Τριχλωριοϋχον 'Αζωτον 100% (Agen)	NCI ₃	
6. Διοξειδίου τοϋ χλωρίου 100% (Byox)	ClO ₂	
*Στερεά άλατα		
7. Υπεροξειδίου Βενζοϋλίου 100% Benzozon	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂	2,5
8. {Υπεροξειδίου Βενζοϋλίου 25% } Novadelox {Φωσφορικόν τριασβέστιον 75% } η Chefaro X	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂ Ca ₃ (PO ₄) ₂	10,0
9. Υπερθεικόν 'Αμμώνιον 100% Ampermon	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	5,0
10. {Υπερθεικόν 'Αμμώνιον 70% } {Φωσφορικόν δι-η τριασβέστιον 30% } Porit	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ Ca ₃ (PO ₄) ₂	6,0-10,0
11. {Υπερθεικόν 'Αμμώνιον 50% } {Θεικόν 'Αμμώνιον 50% } Wultaglute	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (NH ₄) ₂ SO ₄	10,0
12. {Υπερθεικόν 'Αμμώνιον 50% } {Φωσφορικόν 'Ασβέστιον 50% } Multaglute	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ Ca ₃ (PO ₄) ₂	10,0-20,0
13. {Υπερθεικόν 'Αμμώνιον 25% } {Θεικόν 'Αμμώνιον 75% } Salox	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (NH ₄) ₂ SO ₄	25,0
14. {Υπερθεικόν 'Αμμώνιον 75% } {Φωσφορικόν Κάλιον 25% } Chefaro G	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ K ₂ HPO ₄	2,0-10,0
15. Βρωμικόν Κάλιον 100%	KBrO ₃	1,0-2,0
16. Υπερβορικόν Νάτριον 100% Elco I	NaBO ₄	0,5-1,0
17. {Βρωμικόν Κάλιον 80-85% } {'Ανθρακικόν Μαγνήσιον 15-20% } Elco II	KBrO ₃ MgCO ₃	1,0-4,0
18. {Υπερθεικόν 'Αμμώνιον 10-20% } {Βρωμικόν Κάλιον 10-20% } Glutafors {'Ανθρακικόν Μαγνήσιον 60-80% }	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ KBrO ₃ MgCO ₃	10-20
19. {Υπερθεικόν Κάλιον 20% } {Βρωμικόν Κάλιον 10% } Glutabas {Φωσφορικόν 'Ασβέστιον 70% }	K ₂ S ₂ O ₈ KBrO ₃ Ca ₃ (PO ₄) ₂	10-20
20. {Υπερθεικόν 'Αμμώνιον 10-20% } {Βρωμικόν Κάλιον 10-20% } Glutin {'Ανθρακικόν Μαγνήσιον 60-80% }	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ KBrO ₃ MgCO ₃	10-20
21. {Υπερθεικόν Κάλιον 10% } {Βρωμικόν Κάλιον 20% } Glutin W {Υπερβορικόν Νάτριον 2% } {'Ανθρακικόν Μαγνήσιον 68% }	K ₂ S ₂ O ₈ KBrO ₃ NaBO ₄ MgCO ₃	10-25
22. 'Ασκορβινικόν οξύ. Multafort		3,0-5,0
23* {Θεικόν 'Ασβέστιον 20-25% } {Χλωριοϋχον 'Αμμώνιον 7,75-9,70% } {Βρωμικόν Κάλιον 0,25-0,30% } Arkady {Χλωριοϋχον Νάτριον 25% } {'Άλευρον η 'Άμυλον 40-47% }	CaSO ₄ NH ₄ Cl KBrO ₃ NaCl —	500
24* {Θεικόν 'Ασβέστιον 20% } {Φωσφορικόν 'Ασβέστιον 20% } {Χλωριοϋχον 'Αμμώνιον 15% } Levusin {Βρωμικόν Κάλιον 0,1% } {Χλωριοϋχον Νάτριον 15% } {'Άλευρον 30% }	CaSO ₄ Ca ₃ (PO ₄) ₂ NH ₄ Cl KBrO ₃ NaCl —	800

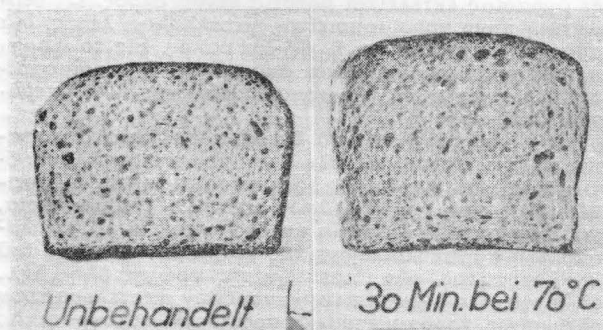
*Προστίθενται μόνον κατά την άρτοποιήσιν.

μέσου διορθώσεως της ύφισταμένης καταστάσεως, ήτοι της παροχής εις τόν κατ' έξοχήν άρτοφάγον Έλληνα καταναλωτήν καλής ποιότητας τροφής. Είναι άναμφισβήτητον, ότι άνεκτής συστάσεως άρτος δέν είναι δυνατόν νά ληφθή διά τών σημερινών άλεύρων μας, χρησιμοποιουμένων εις τήν φυσικήν των κατάστασιν.

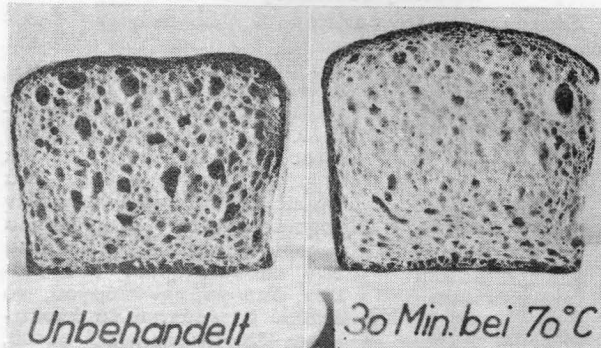
Εις τάς άλλας χώρας, αί γνώμαι διχάζονται. Άλλοι χρησιμοποιουόνται έλευθέρας, άλλου μετά άναγραφήν της ποσότητος καί του είδους επί του σάκκου του άλεύρου καί άλλου άπαγορεύονται. Επίσης,

έπομένως καθιερωμένα μικρά ποσά άποβλέπουσιν εις τήν βελτίωσιν τών σίτων άλλων χωρών συνήθους ποιότητος καί όχι της κατωτερότητος τών έλληνικών. Υπό τας προϋποθέσεις ήμεις αúτας, ή διά χημικών λύσεων βελτίωσις, παρουσιάζεται, ειδικώς διά τήν Έλλάδα, κατά τόν ακόλουθον διάφορον τρόπον:

α) Οί προβλεπόμενοι κίνδυνοι ύγείας διά τόν καταναλωτήν έκ της χρησιμοποιήσεως βελτιωτικών είναι έπηξημένοι πολλαπλώς. Τό μόν λόγω του πολύ ύπέρ τά συνήθη όρια προστεθησομένου ποσοϋ αúτων, τό δέ



Εικ. 8. Τομαί άρτου πειραματικής παρασκευής, έξ άλεύρου πειραματικής άλέσεως, τύπου 700/0, έκ σίτου «νούμερο» έσοδείας 1953. Άριστερά τό άλευρον άνεπεξέργαστον. Δεξιά μετά πειραματικόν κοντισιονάρισμα επί 30' καί 70ο C. Τά έξπανσογραφήματα του άλεύρου τούτου είναι της εικ. 5. (*Έρευνητικά Έργαστήρια Bühler, Uzwil-Schweiz).



Εικ. 9. Τομαί άρτου πειραματικής παρασκευής, έξ άλεύρου πειραματικής άλέσεως, τύπου 70 0/0, έκ σίτου «μεντάνα» έσοδείας 1953. Άριστερά τό άλευρον άνεπεξέργαστον. Δεξιά μετά πειραματικόν κοντισιονάρισμα επί 30' καί 70ο C. Τά έξπανσογραφήματα του άλεύρου τούτου είναι της εικ. 6. (*Έρευνητικά Έργαστήρια Bühler, Uzwil-Schweiz).

εις άλλας χώρας άπαγορεύονται μόνον ώρισμένα έξ αúτων. Αί χώραι όπου έπιτρέπονται όλικώς ή μερικώς, είναι ή Άγγλία, ό Καναδάς, αί Η. Π. Άμερικής, ή Βραζιλία, ή Βουλγαρία, ή Δανία, ή Ίταλία, ή Σουηδία καί ή Νοτιοαμερικανική Ένωσις**. Ένώ άπαγορεύονται καθολικώς εις τήν Γαλλίαν, τό Βέλγιον, τήν Ίσπανίαν, τήν Έλβετίαν, τήν Τουρκίαν, τήν Αύστραλίαν καί τήν Ν. Ζηλανδίαν. Επίσης εις τήν Άνατ. Γερμανίαν. Κατά τό τελευταίον Δ. Συνέδριον του άρτου έν Άμβούργω του 1955, τά συμπεράσματα ύπήρξαν δυσμενή, κατόπιν δέ τούτου έχει άποφασισθή ή άπαγόρευσις των καί έν Δ. Γερμανία, όπου έχρησιμοποιουόντο μέχρι τούδε. Κατόπιν μάλιστα κοινής συμφωνίας Κράτους καί Βιομηχανίας καί πρό της νομοθετικής ρυθμίσεως έπαυσε ή ή προσθήκη βελτιωτικών.

6. Η σκοπιμότης τών βελτιωτικών εις τήν περίπτωση τών έγχωρίων άλεύρων

Άλλά ός έλθωμεν εις τήν ελληνικήν πραγματικότητα, ή όποία καί κυρίως μάς ένδιαφέρει. Είναι δυνατόν διά τών χημικών αúτων ούσιων νά έπιτύχωμεν πλήρως τόν έπιδιωκόμενον σκοπόν; Καί είναι συμφέρουσα ή πρόχειρος αúτη λύσις, έστω καί εάν όχι αδιάβλητος έπιστημονικώς;

Αί μέχρι τούδε γενόμεναι σχετικαί πειραματικά παρατηρήσεις άποδεικνύουν, ότι διά νά έπέλθη ύπολογισμός πρακτικώς βελτίωσις καί όχι τοιαύτη μόνον έργαστηριακού ένδιαφέροντος άπαιτείται προσθήκη βελτιωτικών εις πολύ μεγαλύτερας ποσότητας άπό εκείνας αί όποιαι προβλέπονται διά τά συνήθη άλευρα έκ ξενικών σίτων. Τούτο δέ είναι φυσικόν έπακόλουθον της άθλιας ποιότητος τών έλληνικών σίτων. Διότι κατά κανόνα, ό βαθμός διορθώσεως τών φυσικοχημικών ιδιοτήτων της γλουτένης είναι περίπου κατ' εύθύν λόγον άνάλογος της ποσότητος του προστιθεμένου βελτιωτικού.

Τά έν τή ξένη βιβλιογραφία άναγραφόμενα καί

** Εις τάς Η. Π. Άμερικής, τήν Δανίαν καί Σουηδίαν άπαγορεύονται μόνον τό υπερθεϊκόν άμώνιον καί τό τριχλωρούχο άζωτον.

λόγω της έν Έλλάδι ύπερκαταναλώσεως άρτου. Κατά μέσον όρον 800 γρ. ήμερησίως κατ' άτομον έναντι 150 γρ. π.χ. διά τήν Σουηδίαν. Ούτος διά τόν Έλληνα άποτελεί τήν βάση καί ένίοτε τήν μόνην τροφήν, καί μάλιστα όχι μόνον διά τόν ένήλικα άλλα πολλάκις καί διά τά βρέφη. (Ο άρτος διά τόν Έλληνα καλύπτει, εις τας περισσότερας περιπτώσεις, τά 75—80% του συνόλου τών λαμβανομένων θρεπτικών ούσιων).

β) Η δαπάνη διά τήν άξίαν αúτων θά είναι ούσιωδώς ηύξημένη, φθάνουσα τά 2,5 - 5 λεπτά κατ' όκάν, ύπό τήν προϋπόθεσιν της ηύξημένης ποσότητος ήτις διδαι τήν έμφανή βελτίωσιν, καί εις περιπτώσεις ύπερβολικής χρήσεως έτι περισσότερο. Αί τιμαί αúται άνταποκρίνονται εις τά ευχερέστερον καί καλύτερον όμοιόμορφως άναμιγνυόμενα ειδικά σκευάσματα, ως τό Novadelox καί Multaglut, καί όχι εις αúτουσίαις τας χημικάς αúτας ένώσεις, αίτινες είναι εύθηγότεραι. Κατ' ακολουθίαν τών άνωτέρω, ή διά τήν όλην άλευροβιομηχανίαν της Έλλάδος ήμερησία δαπάνη, με άντίστοιχον έξαγωγήν συναλλάγματος, ως έκ της έκ του έξωτερικού εισαγωγής τών ειδών αúτων, θά είναι λίαν σημαντική. Άν ή συνολική παραγωγή άλεύρων, βιομηχανικώς παρασκευαζομένων, άνέρχεται έν Έλλάδι περίπου εις 1.000.000 όκάδας ήμερησίως, τότε ή άντίστοιχος δαπάνη δύναται νά φθάση τάς 50.000 δραχμάς, ήτοι έτησίως τάς 18.750.000.

Όπωσδήποτε, ή άπόφασις της χρησιμοποιήσεως τών βελτιωτικών περικλείει κινδύνους καί έχρηζε ιδιαιτέρας προσοχής. Διότι ούτω ήθικώς νομιμοποιείται ή ήδη άπό μακροϋ παρανόμως έφαρμοζομένη ύπό τών άρτοποιών προσθήκη αúτων κατά τήν στιγμήν της άρτοποιήσεως, ήτις είναι όλως άνεξέλεγκτος ως πρός τό χρησιμοποιούμενον είδος, τήν προστιθεμένην ποσότητα καί τήν δυσχερεστάτην, διά του τρόπου αúτου, όμοιογενή άνάμιξιν καί ήτις όπωσδήποτε αύστηρότατα πρέπει ν' άποφευχθή. Επίσης διότι άπαξ έφαρμοσθέντων είναι δύσκολος ή άπαγόρευσις τών βελτιωτικών, κατά τας περιόδους κατά τας όποιαις ό τύπος τών άλεύρων δέν θά καθιστά άπαραίτητον τήν προσθήκη των, καί διότι γενικώς ό άπό της πλευράς παρουσίας

βελτιωτικών ή όχι χημικός έλεγχος των αλεύρων είναι δυσχερές, τόνον διά την ποιοτική εξακρίβωσιν όσον, και έτι περισσότερο, διά την ποσοτικήν.

Ίδεάν των διά των βελτιωτικών μέσων έπιτυγχανομένων αποτελεσμάτων μάς παρέχουν αι εικόνες 3 και 4, αι όποιαι διά παραλλήλων καμπυλών του έξπανσογράφου μάς δεικνύουν την διόρθωσιν των άρτοποιητικών ιδιοτήτων ενός ελληνικού αλεύρου παρασκευασθέντος εκ σίτου κυρίως «νούμερο».

7. Η διά του Konditioner ούσιαστική ποιοτική βελτίωσις των σίτων

Σήμερον εις όλον τον Κόσμον ή ώργανωμένη Άλευροβιομηχανία έπιτυγχάνει την βελτίωσιν των αλεύρων

διά μεθόδου πλέον συγχρονισμένης και λίαν άποδοτικής, ήτοι διά της πρό της άλέσεως καταλλήλου προπαρασκευής του σίτου, έπιτυγχανομένης διά θερμικής έπεξεργασίας. Διά την ειδικήν αυτήν κατεργασίαν χρησιμοποιείται συγκρότημα έγκαθιστάμενον εις τό τμήμα των καθαριστηρίων των Μύλων, υπό μορφήν πύργου, τό όποιον έπεκράτησε να άποκαλήται Konditioner. Δι' αυτό, άφ' ένός έπέρχεται ή καταλληλότερα προπαρασκευή του σίτου πρός έπίτευξιν της ύπερθερμίας και άποδοτικώτερας εις κύρια προϊόντα άλέσεως και άφ' έτέρου διά θερμάνσεως, εις ώρισμένην θερμοκρασίαν, ούσιώδης επί τα βελτίω μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της γλουτένης αυτού.

Η λειτουργία των Konditioner, δηλ. των συγκροτημάτων προπαρασκευής και βελτιώσεως του σίτου, όπως θά έπρεπε να τα άποκαλέσωμεν ελληνιστί, έχει εις τας γενικάς γραμμάς ως έξης:

Ο σίτος φέρεται εκ των άνω εις τον πύργον (εικ. 10), με καθωρισμένην ύψηλήν ύγρασίαν, και επί ώρισμένον χρονικόν διάστημα ύποβάλλεται εις θερμομανσιν μεταξύ 50 και 70° C. Η διάρκεια και τό ύψος της θερμάνσεως έξαρτώνται από τό εκάστοτε είδος του σίτου. Η θερμάνσις έπιτυγχάνεται κατά τους ακόλουθους τρόπους:

α) Διά θερμαντικών σωμάτων (τροφοδοτουμένων δι' άτμοιό ως εις τα συνήθη καλοριφέρ) μεταξύ των όποιων ρέει ο σίτος και θερμαίνεται δι' έπαφής.

β) Διά θερμού άέρος προσφυσωμένου διά μέσου της μάζις του σίτου.

γ) Δι' έξακοντίσεως άτμοιού, όποτε ο σίτος θερμαίνεται άφ' ένός λόγω της ύψηλης θερμοκρασίας του άτμοιού και άφ' έτέρου λόγω της ύγραποιήσεώς του επί της έπιφανείας των κόκκων (Stabilijor).

Οι δύο πρώτοι είναι οι συνηθέστεροι τρόποι θερμάνσεως εις τα σήμερον έν Εύρώπη χρησιμοποιούμε-

να Konditioner. Τελευταίως, έχουν τελειοποιηθή ώστε άφ' ένός ή θερμοκρασία να ρυθμίζεται με ακρίβειαν κάτω του 1° C και άφ' έτέρου ή έπιθυμητή θέρμανσις του σίτου να έπιτυγχάνεται ταχύτατα. Ο σίτος εκτελεί την όλην διαδρομήν εις τον πύργον αυτόν έντός 1/2 ώρας. Εις τα κατώτερα σημεία έπιτυγχάνεται ή ψύξις αυτού, μέχρι περίπου της συνήθους θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, ένω συγχρόνως κατά την διαδρομήν έπιτυγχάνεται ο περιορισμός της ύγρασίας εις τα συνήθη κατάλληλα διά την άλεσιν επίπεδα. Είς τινας τύπους Konditioner ή ψύξις και ο περιορισμός της ύγρασίας εκτελείται βοηθεία κενού άέρος. Ως θερμομαντική πηγή χρησιμοποιείται κατάλληλος λέβης, διά καυστήρος πετρελαίου ή δι' άνθρακος. Εις τό πειραματικών στάδιον εύρίσκεται ακόμη και ή χρησιμοποίησις θερμάνσεως δι' ήλεκτρικού ρεύματος ή δι' ύπερθρωαν άκτίων.

Ως είναι προφανές, τα διάφορα συστήματα κατασκευής και λειτουργίας των Konditioner ποικίλλουν, όπως ακόμη και ο τρόπος χρησιμοποίησεως των ό εφαρμοζόμενος υπό των διαφόρων τεχνικών (θερμοκρασία, ύγρασία, χρονική διάρκεια έπεξεργασίας κλπ.). Όπωςδήποτε ή παρακολούθησις της καλής λειτουργίας του συγκροτήματος, των ιδιοτήτων της πρώτης ύλης, δηλ. του σίτου, και των έπιτυγχανομένων αποτελεσμάτων βελτιώσεως, προϋποθέτουν άπαραιτήτως άutoγραφικές συσκευάς έλέγχου των ιδιοτήτων της γλουτένης ως είναι αι άνωτέρω άναφερθείσαι (φαρινογράφος ή έξπανσογράφος).

Διά των εικόνων 5—7 μάς παρέχεται σαφής εικόν της έπιτυγχανομένης, βοηθεία του Konditioner, μεγάλης και ούσιαστικής βελτιώσεως των άρτοποιητικών ιδιοτήτων των έγχωρίων αλεύρων.

8. Το Konditioner μόνον άσφαλές μέσον βελτιώσεως των ελληνικών σίτων

Τα πλεονεκτήματα τα όποια παρουσιάζει τό Konditioner ως πρός την ποιοτικήν βελτίωσιν των αλεύρων συνοψίζομεν εις τα ακόλουθα κύρια σημεία:

α) Η βελτιώσις είναι τόνον σημαντική, ώστε εκ σίτου τύπου «νούμερο», της κατωτέρας ποιότητος, είναι δυνατόν διά της διορθώσεως να παραληφθή άλευρον, από άρτοποιητικής άπόψεως σχεδόν μη ύστεροιν τοιούτου εκ καλού σίτου τύπου «μεντάνας».

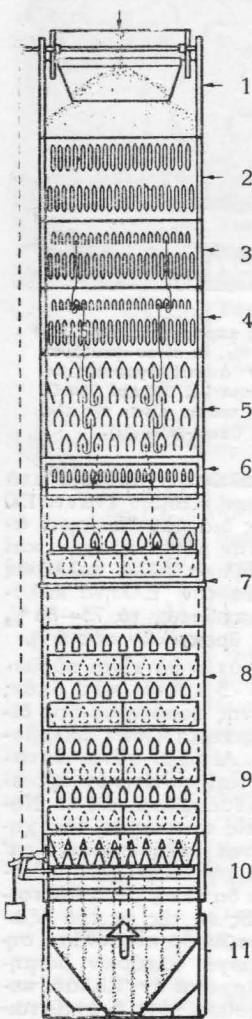
β) Τα κατόπιν της τοιαύτης έπεξεργασίας άλευρα έχουν καλύτεραν χρωματικώς έμφάνισιν και γλουτένην, τόνον διά των δακτύλων έξεταζομένην, όσον και διά των άutoγραφικών συσκευών, με χαρακτηριστικά (καυνοποιητικής συνεκτικότητος. Ο έξ αυτών άρτος είναι έλαστικώτερος, με καλύτερον χρώμα, καλύτερον φλόγωμα, κανονικήν κυψέλωσιν και ούσιωδώς μεγαλύτερον όγκον. Διατηρεί την νωπότητά του επί πολλών ώρας και ή τομή του δέν μεταβάλλει τό αρχικόν της εύχάριστον χρώμα, δέν ύφίσταται δηλ. την γνωστήν πρός τό τεφρόν χρωματικήν αλλοίωσιν.

γ) Συμφώνως πρός την γενικήν άρχήν, ότι ο όγκωδέστερος και ποιοτικώς κανονικώτερος άρτος είναι έπίσης και μεγαλυτέρας άποδόσεως, τα εκ τοιαύτης έπεξεργασίας άλευρα παρουσιάζουν έμφανώς μεγαλυτέραν εις άρτον άπόδοσιν.

δ) Η άλεσις, λόγω της καταλλήλου και πλήρους προπαρασκευής του σίτου, είναι εύχερεστέρα μηχανικώς και κατ' ακολουθίαν ταχύτερα και οικονομικώτερα. Επίσης είναι περισσότερο άποδοτική εις κύρια προϊόντα.

ε) Η ήμερησία δαπάνη λειτουργίας του συγκροτήματος είναι λίαν περιορισμένη, ύπερκαλυπτομένη εκ των άλλων καθαρώς άλευρουργικών πλεονεκτημάτων. Άσχετως δηλαδή του άλλου μεγάλου έμπορικού προσόντος εκ της παρασκευής αλεύρων άσυγκρίτως ύπερεχόντων ποιοτικώς.

στ) Η βελτιώσις των αλεύρων, έπιτυγχανομένη άποκλειστικώς διά της μεταβολής των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της γλουτένης, δηλαδή της σχέσεως διαλυτότητας των άπαρτιζόντων αυτήν λευκωμάτων ως και



Εικ. 10. Τομή Konditioner προπαρασκευής και βελτιώσεως του σίτου, λειτουργούντος διά θερμαντικών σωμάτων και προσφυσίσεως θερμού άέρος. *

* Διάταξις Konditioner. 1=Τροφοδότησις σίτου.— 2= Περιοχή θερμαντικών σωμάτων.— 3, 4 και 6 = Περιοχή θερμαντικών σωμάτων και θερμού άέρος.— 5 και 7= Περιοχή θερμού άέρος.— 8 και 9 = Περιοχή ψύξεως σίτου.— 10 και 11 = Έξαγωγή σίτου.

της Ικανότητας αὐτῶν πρὸς ἀπορρόφῃσιν καὶ δέσμευσιν ὕδατος, πρέπει νὰ θεωρηθῆται τελείως ἀβλαβῆς ἀπὸ ὑγιεινῆς καὶ θρεπτικῆς ἀπόψεως διὰ τὸν καταναλωτήν. Ἰδέαν τῶν ἐπιτυγχανομένων διὰ τοῦ κοντισιοναρίσματος ἀποτελεσμάτων ἐπὶ τοῦ ἄρτου μας παρέχουν αἱ εἰκόνας 8 καὶ 9.

Κατόπιν τῶν ἀνωτέρω εἶναι προφανές ὅτι μία μόνον εἶναι ἡ ἀσφαλῆς ὁδὸς διὰ τὴν ἄμεσον λύσιν τοῦ ὑφισταμένου προβλήματος τῶν ἐλληνικῶν σίτων, καὶ ἐν συνεχείᾳ τῆς ἐπιδιωκομένης καλῆς ποιότητος ἄρτου: νὰ ἐφοδιασθῶν τὸ ταχύτερον οἱ μεγάλοι Κυλινδρόμυλοι, καταλλήλως ἐνισχυόμενοι οἰκονομικῶς, διὰ τοιοῦτων συγκροτημάτων *Konditioner*. Ἄλλωστε καὶ εἰς τὰς περιπτώσεις καλύτερων σίτων, λόγῳ προσμίξεως ξενικῶν εἰς μικρὰν ἢ καὶ μεγάλην ἀναλογίαν, καὶ πάλιν τοῦτο εἶναι χρησιμώτατον, διότι πάντοτε προσφέρει πολυτίμους ὑπηρεσίας καὶ ἀπὸ τῆς καθαρῶς ἀλεστικῆς καὶ ἀπὸ τῆς ποιοτικῆς πλευρᾶς. Ἀποδείξιν ἄλλωστε τούτου ἔχομεν ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι ἐν Εὐρώπῃ δὲν ὑπάρχει συγχρονισμένος κυλινδρόμυλος χωρὶς νὰ εἶναι ἐφοδιασμένος μὲ τοιοῦτον συγκρότημα. Ἡ δαπάνη διὰ τὴν ὅλην ἐν μεγάλῳ ἀλευροβιομηχανίαν, πρὸς συγχρονισμόν τῆς συμφώνως πρὸς τὸ σχέδιον τοῦτο τῆς συμπληρώσεως τῶν ἐγκαταστάσεων διὰ *Konditioner*, σχεδὸν καλύπτεται ἀπὸ τὸ ποσὸν τὸ ὁποῖον θὰ διατεθῆ ἐντὸς ἐνὸς μόνον ἔτους πρὸς προμήθειαν τῶν ἀπαιτούμενων βελτιωτικῶν σκευασμάτων. Ἀπαξ δὲ γενομένη ἡ ἀποδίδῃ ἐφ' ἐξῆς, σχεδὸν ἀδαπάνως, ἐπ' ὠφελείᾳ μεγίστη τῆς Ἑθνικῆς Οἰκονομίας. Τὰ κύρια σημεῖα τῆς τοιαύτης γενικωτέρας ὠφελιμότητος εἶναι τὰ ἀκόλουθα:

α') Ἀξιοποίησις ἀρίστη καὶ τῶν χειροτέρων ἀκόμη ἐλληνικῶν σίτων, χωρὶς ἄμεσον ἀνάγκην ἀνατροπῆς τοῦ ὑφισταμένου καλλιεργητικοῦ συστήματος, χωρὶς δηλαδὴ προσθέτους ὡς ἐκ τῆς ἀλλαγῆς τούτου δαπάνας καὶ ἐνδεχομένους κινδύνους μειώσεως τῆς παραγωγῆς. Ἐξ οὗ, διάθεσις συναλλάγματος πρὸς εἰσαγωγὴν ἀντιστοίχου ποσότητος ξενικοῦ σίτου.

β') Οἰκονομία σίτου κατόπιν τῆς παραγωγῆς ἀλεύρων ἠδὲ ξημένης ἀρτοποιητικῆς ἀποδόσεως. Ἐκ τούτου γενικὴ ὠφέλεια τῆς Ἑθνικῆς Οἰκονομίας τῆς Χώρας.

γ') Διὰ τῆς παροχῆς ἄρτου ἀρίστης ἐμφανίσεως

καὶ ἀπηλλαγμένου πάσης ἀμφιβολίας περὶ τῆς ὑγιεινῆς του καταστάσεως, ἱκανοποιεῖται τὸ λαϊκὸν αἶσθημα καὶ ἐξασφαλίζεται ἡ καλύτερα διατροφή τοῦ Ἑλληνικοῦ καταναλωτοῦ.

Ἐχομεν τὴν γνώμην ὅτι αὕτη εἶναι ἡ ὀρθὴ ἀποστολὴ τῆς μεγάλης βιομηχανίας καὶ τῶν τεχνικῶν τῆς νὰ συμπληρώσῃ καὶ ἀξιοποίησῃ καλύτερον τὸ βαρὺ ἔργον τοῦ Ἑλληνικοῦ ἀγρότου καὶ συγχρόνως νὰ ἱκανοποιήσῃ τὴν δικαίαν ἀπαιτήσιν τοῦ Ἑλληνικοῦ καταναλωτοῦ. Ὅχι χρησιμοποίησις προχείρων καὶ ἀμφιβόλου ἀποτελεσματικότητος μέσων ἀνηκόντων εἰς ἄλλην ἐποχὴν καὶ ἤδη ἐγκαταλειπομένων. Ὅλα αἱ προϋποθέσεις ὑφίστανται πρὸς τοῦτο, ἀρκεῖ νὰ ὑπάρξουν αἱ ἄλλωστε λίαν περιορισμέναι οἰκονομικαὶ προϋποθέσεις. Ἡ προσεχὴς ἐσοδεία, μὲ μίαν ταχεῖαν ἀπόφασιν, εἶναι δυνατόν νὰ εὐρῆ καὶ ἀπὸ τῆς πλευρᾶς αὐτῆς τελείως συγχρονισμένην τὴν ἀλευροβιομηχανίαν τῆς Χώρας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. D. W. Kent · Jones u. A. I. Amos, *Modern Cereal Chemistry*. Liverpool 1950.
2. J. H. Scott, *Flour Milling Processes*, 1952.
3. *Cereal Laboratory Methods*. Minnesota, 1947.
4. R. Geoffroy, *Le Blé, la farine, le pain*. Paris 1950.
5. I. F. Lockwood, *Die Mehlmüllerei*. 1951.
6. L. Hopf, *Taschenbuch f. Müllerei u. Mühlenbau*. Leipzig 1938.
7. P. Pelshenke, *Untersuchungsmethoden f. Brotgetreide, Mehl u. Brot*. Leipzig 1938.
8. P. Pelshenke, *Handbuch der neuzeitlichen Bäckerei*. Stuttgart 1950.
9. M. Rohrlisch u. G. Brückner, *Die chemische Mehlbehandlung*. Zeit. f. Lebensmittel-Unters., 94 B. 1952, s. 324—356.
10. Elisabeth Tornow. *Nachweis von Gift u. Unkraut in Getreide u. Mehl*. München 1952.
11. Jean Bure, *Produits chimiques améliorants de la Farine*. 1953.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΥΑΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΔΙΑ ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

*Υπό Δρος Σ. Ν. ΦΛΕΓΓΑ

Εἰσήχθη τῇ 29ῃ Ἀυγούστου 1955

Εἰσαγωγή

Κατὰ τὴν ἠλεκτρομετρικὴν ὀγκομέτρῃσιν πειραματικὸν μέγεθος εἶναι τὸ δυναμικὸν ἠλεκτροδίου ἀντιστρεπτοῦ ὡς πρὸς τὰ Ἴοντα τοῦ διαλύματος. Ἀντιθέτως κατὰ τὴν πολαρογραφικὴν ἀνάλυσιν, ἐπὶ τοῦ σταγονομετρικοῦ ἠλεκτροδίου ὕδραργύρου (καθόδου) ἐφαρμόζεται μίᾳ χρονικῶς αὐξανόμενη τάσις καὶ πειραματικὸν μέγεθος εἶναι πλέον ἢ ἔντασις τοῦ προκύπτοντος ρεύματος ἠλεκτρολύσεως.

Ἐν τούτοις παρ' ὅλην τὴν τοιαύτην φαινομενικὴν διαφορὰν εἰς τὸν μηχανισμόν τῶν δύο μεθόδων ἀπὸ θεωρητικῆς ἀπόψεως τόσον ἡ ἠλεκτρομετρικὴ ὀγκομετρικὴ καμπύλη, ὅσον καὶ ἡ λαμβανομένη διὰ τοῦ πολαρογράφου, ἀναλύονται ἐπὶ τῆ βάσει τῆς αὐτῆς θεμελιώδους σχέσεως τοῦ Nernst (1,2), ἣτις ἐκφράζει τὸ δυναμικὸν ἐνὸς ἠλεκτροδίου συναρτήσῃ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος. Ἐπεταὶ δέ:

1) Ὅτι ὁ ἄξων «ἐντάσεως ρεύματος» ἐνὸς πολαρο-

γραφήματος ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸν ἄξωνα «προσθεθέντων κυβ. ἐκ. ἐκ τοῦ ἀντιδραστηρίου» τῆς ἠλεκτρομετρικῆς ὀγκομετρικῆς καμπύλης.

2) Τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου κατὰ τὴν ἠλεκτρομετρικὴν ὀγκομέτρῃσιν, ὅταν ἔχη ἐξουδετερωθῆ τὸ ἥμισυ τῆς ποσότητος τῶν Ἴοντων τοῦ διαλύματος, λόγῳ τῆς προσθήκης τοῦ ἀντιδραστηρίου, ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ δυναμικὸν τοῦ σημείου καμπῆς τοῦ πολαρογραφήματος τὸ καλούμενον «δυναμικὸν ἡμίσεος κύματος».

3) Ὅσον ἀφορᾷ τὸν μηχανισμόν τῆς ἀναγωγῆς κατὰ τὰς δύο μεθόδους, ἐνῶ εἰς τὸ ἠλεκτρόδιον τοῦ ὕδραργύρου ἡ ἐξουδετέρωσις τῶν Ἴοντων λαμβάνει χώραν δι' ἀπ' εὐθείας μεταβίβασεως τῶν ἠλεκτρονίων, κατὰ τὴν ἠλεκτρομετρικὴν ὀγκομέτρῃσιν ἡ ἐξουδετέρωσις λαμβάνει χώραν τῇ προσθήκῃ τοῦ ἀντιδραστηρίου. Τέλος,

4) Εἰς μὲν τὴν ἠλεκτρομετρικὴν ὀγκομέτρῃσιν ἡ

συγκέντρωσις τών ιόντων του διαλύματος ύπολογίζεται από την έξίσωσιν του Nernst, εις δε τὸ πολαρογράφημα ἢ συγκέντρωσις αὐτὴ δίδεται ἀπ' εὐθείας ἀπὸ τὸ μέγεθος τοῦ ρεύματος τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Ἐπομένως σταθερὰ ἰσορροπίας ἀντιδράσεων, ὑπολογιζόμενα κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν ἀμφοτέρων τῶν μεθόδων, θὰ ἔπρεπε νὰ δίδουν τὰ αὐτὰ ἀποτελέσματα. Παρατηρήθη ἐν τούτοις, ὅτι εἰς πλείστας περιπτώσεις τὰ ἀποτελέσματα εἶναι τελείως διάφορα.

Τοῦτο ἔτυχε πρῶτον τῆς προσοχῆς τοῦ Bridecka (3) ὁ ὁποῖος παρετήρησεν ὅτι ἡ διὰ τοῦ πολαρογράφου προσδιοριζομένη σταθερὰ διαστάσεως τοῦ περουμετικῶ ὀξέος διαφέρει σημαντικὰ τῆς πραγματικῆς τοιαύτης τῆς ὑπολογιζομένης ἀπὸ μετρήσεις τοῦ pH τοῦ διαλύματος.

Ἡ ὑπόθεσις, ὅτι αἱ ἠλεκτρομετρικαὶ μέθοδοι δίδουν τὰς πραγματικὰς ἀπὸ θερμοδυναμικῆς ἀπόψεως σταθερὰς χημικῆς ἰσορροπίας, στηρίζεται εἰς τὸ ὅτι κατὰ τὴν μέτρησιν τοῦ ἀντιστρεπτοῦ δυναμικοῦ ἐνὸς ἠλεκτροδίου δὲν λαμβάνει χώραν μεταβολὴ εἰς τὴν χημικὴν ἰσορροπίαν τῶν ἰόντων.

Ἀπέδωσεν δὲ τὴν παρατηρηθεῖσαν διαφορὰν εἰς κινητικὰ φαινόμενα διαστάσεως, λαμβάνοντα χώραν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως εἰς τὸν πολαρογράφον καὶ εἰς τὸν χώρον τῆς μονομοριακῆς στοιβάδος διαλύματος, ἥτις περιβάλλει τὴν σταγόνα ὕδραργύρου τοῦ ἠλεκτροδίου.

Τὰ ἀνωτέρω θὰ ἐφαρμοσθοῦν εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν συμπλόκων ἀλάτων τοῦ κυανίουχου καδμίου, αἱ σταθερὰ διαστάσεως τῶν ὁποίων προσδιορισθεῖσαι δι' ἀμφοτέρων τῶν μεθόδων εὐρέθησαν τελείως διάφοροι μεταξὺ τῶν. Ἡ θεωρία τοῦ Bridecka ἐτροποποιήθη, ὥστε νὰ ἰσχύῃ εἰς τὴν πολυπλοκὸν περίπτωσιν τῆς διαδοχικῆς ἀναγωγῆς μονοπυρηνικῶν συμπλόκων ἀνοργάνων ἀλάτων.

1. Ἐπίδρασις κινητικῶν φαινομένων διαστάσεως ἐπὶ τοῦ πολαρογραφικοῦ ρεύματος διαχύσεως

Κατὰ τὴν πολαρογραφικὴν ἀνάλυσιν ἀραιοτάτου διαλύματος ἀλάτος τινος, περιέχοντος ἐπὶ πλέον μεγάλην περίσσειαν οὐδετέρου τινος ἠλεκτρολύτου, ὡς κυρίου φορέως τοῦ ρεύματος τῆς ἠλεκτρολύσεως, ἡ μεταφορά τῶν ἰόντων εἰς τὴν κάθοδον πρὸς ἀναγωγὴν λαμβάνει χώραν μόνον διὰ διαχύσεως.

Δι' ἐκάστην τιμὴν τοῦ δυναμικοῦ ἀποκαθίσταται μία κατάστασις ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν ταχυτήτων διαχύσεως καὶ τῆς ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου ἀντιδράσεως. Ὄταν δι' ἐν ὀρισμένον εἶδος ἢ τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ εἶναι τοιαύτη, ὥστε ὅσα ἰόντα φθάνουν ἀνὰ μονάδα χρόνου εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ἠλεκτροδίου, τόσα νὰ ἀνάγονται, τότε ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος τῆς ἠλεκτρολύσεως, ἢ ὀφειλόμενη εἰς τὸ εἶδος τοῦτο, λαμβάνει τὴν μεγίστην τῆς τιμῆν καὶ σταθεροποιεῖται. Παρατηρεῖται δηλαδὴ ὅτι ἐνδὴ ἡ ἐφαρμοζομένη τάσις ἐξακολουθεῖ νὰ αὐξάνη, ἢ ἔντασις τοῦ ρεύματος παραμένει σταθερὰ. Τὸ ρεῦμα τοῦτο κόρου καλεῖται «ρεῦμα διαχύσεως» καὶ εἶναι ἀνάλογον τῆς συγκεντρώσεως.

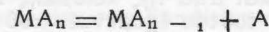
Νέα αὐξήσις τοῦ ρεύματος θὰ λάβη χώραν ἐκ νέου, εὐθὺς ὡς ἡ τάσις αὐξηθῇ περαιτέρω μέχρι σημείου, ὥστε νὰ ἀρχίσῃ ἡ ἀναγωγὴ τοῦ ἀμέσως ἐπομένου ἠλεκτροαρνητικότερου ἰόντος κ.ο.κ., με ἀποτελεσματὸν σχηματισμὸν τῶν χαρακτηριστικῶν πολαρογραφικῶν κυμάτων, τῶν ὁποίων ἡ τιμὴ δυναμικοῦ ἡμίσεος κύματος χαρακτηρίζει ποιοτικῶς ἕκαστον ἰόν.

Εἰς τὴν τιμὴν τοῦ ρεύματος διαχύσεως τὸ ἠλεκτροδίου εὐρίσκειται εἰς τὴν λεγομένην κατάστασιν «ὀλικῆς πολώσεως ἐκ συγκεντρώσεως», εἰς τὴν ὁποίαν ἡ συγκέντρωσις τῆς ἀναγομένης οὐσίας εἰς τὴν μονομοριακὴν στοιβάδα διαλύματος, τὴν περιβάλλουσαν σταγόνα ὕδραργύρου, ἔχει μηδενισθῆ. Μεταξὺ τῆς ἐπιφάνειας τοῦ ἠλεκτροδίου, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος εἶναι μηδὲν καὶ τῆς κυρίας μάζης τοῦ διαλύματος, εἰς τὴν ὁποίαν αὐτὴ ἔχει ὀρισμένην τινὰ τιμὴν, δημιουργεῖται μία ζώνη κατανομῆς συγκεντρώσεων, τῆς ὁποίας αἱ διαστάσεις ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν

ταχύτητα διαχύσεως τοῦ ἐν λόγῳ ἰόντος καὶ καλεῖται ὡς ἐκ τούτου «ζώνη διαχύσεως». Εἰς αὐτὴν ἀκριβῶς τὴν ζώνην διαχύσεως λαμβάνουν χώραν τὰ φαινόμενα διαστάσεως τὰ ὁποῖα ἐπιδρῶν ἐπὶ τοῦ ρεύματος διαχύσεως καὶ αποτελοῦν τὸ ἀντικείμενον τῆς παρουσίας μελέτης.

Ἐστὼ ἡ περίπτωσις, καθ' ἣν δύο ἢ περισσότερα διαδοχικὰ πολαρογραφικὰ κύματα, ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὴν ἀναγωγὴν δύο διαδοχικῶν συμπλόκων ἰόντων εἴδους τινός, ἐμφανίζονται ταυτοχρόνως εἰς τὸ πολαρογράφημα τοῦ ἐξεταζομένου διαλύματος. Τοῦτο προϋποθέτει χημικὴν ἰσορροπίαν, εἰς ἣν τὰ διάφορα συμμετέχοντα ἰόντα ἀπαντῶνται εἰς συγκεντρώσεις δυναμένας νὰ ἀνιχνευθῶσι διὰ τοῦ πολαρογράφου, ἥτοι τῆς τάξεως τοῦ 10^{-4} M.

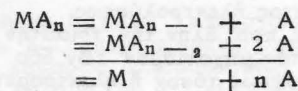
Ἐὰν ἡ ταχύτης διαστάσεως τοῦ n/σπου συμπλόκου ἰόντος MA_n , ἥτοι ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν ἀντίδρασιν:



εἶναι βραδυτάτη, τότε τὸ ρεῦμα διαχύσεως, τὸ ὀφειλόμενον εἰς ἐν ἕκαστον τῶν ἰόντων MA_n καὶ MA_{n-1} , θὰ εἶναι ἀνάλογον τῶν πραγματικῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τούτων εἰς τὴν κυρίαν μάζαν διαλύματος. Συνεπῶς εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην σταθερὰ διαστάσεως τοῦ συμπλόκου, προσδιοριζομένη ἐπὶ τῆ βάσει τῶν ὡς ἄνω ἀναλυτικῶν στοιχείων, θὰ εἶναι ἡ πραγματικὴ τῆς ἀντιδράσεως. Ἐὰν ὅμως ὑποτεθῇ ὅτι ἡ διάστασις τοῦ συμπλόκου λαμβάνει χώραν ταχύτατα, τότε εἰς τὴν ζώνην διαχύσεως λόγῳ τῆς κατὰ πρῶτον χωροῦσης ἀναγωγῆς τοῦ κατωτέρου συμπλόκου MA_{n-1} ἡ χημικὴ ἰσορροπία καταστρέφεται καὶ ἰόντα MA_n διίστανται πρὸς MA_{n-1} . Δεδομένου δὲ ὅτι, τὸσον ἢ ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου ἐξουδετέρωσις, ὡς ἀντίδρασις μεταβιβάσεως ἠλεκτρονίων, θεωρεῖται γενικῶς ὡς ταχυτάτη, ὅσον καὶ ἡ ἀντίδρασις διαστάσεως τῶν συμπλόκων ἰόντων εἶναι ἐξ ὑποθέσεως ἐπίσης ταχυτάτη, ἔπεται ὅτι τὸ βραδύτερον στάδιον τοῦ ὅλου φαινομένου εἶναι ἡ ταχύτης διαχύσεως τῶν ἰόντων ἀπὸ τὴν κυρίαν μάζαν διαλύματος πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ἠλεκτροδίου. Τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι ὅτι μόνον ἰόντα MA_{n-1} θὰ φθάνουν τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ἠλεκτροδίου πρὸς ἀναγωγὴν, ἐφ' ὅσον ἀπαντᾶ τὰ MA_n θὰ διίστανται καθ' ὁδόν, θὰ σχηματισθῇ δὲ ἐν καὶ μόνον πολαρογραφικὸν κύμα ἠϋξημένον κατὰ τὸ ποσοστὸν τῶν ἐκ διαστάσεως προελθόντων ἰόντων. Εἶναι εὐνόητον, ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ὁ ὑπολογισμὸς σταθερᾶς διαστάσεως εἶναι ἀδύνατος.

Δεδομένου ὅμως ὅτι εἰς πλείστας περιπτώσεις ἡ διάστασις ἐνὸς συμπλόκου λαμβάνει χώραν με ταχύτητα συμπεριλαμβανομένη μεταξὺ τῶν ὀρικῶν τούτων περιπτώσεων, ἔπεται ὅτι τὰ ὕψη τῶν ἐπὶ μέρους πολαρογραφικῶν κυμάτων δὲν θὰ ἀντιπροσωπεύουν τὰς πραγματικὰς συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων, καθ' ὅσον τὸ πολαρογραφικὸν κύμα, τὸ ὀφειλόμενον εἰς τὴν ἀναγωγὴν τοῦ κατωτέρου συμπλόκου, θὰ παρουσιάζεται ἠϋξημένον κατὰ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἰόντων τῶν προελθόντων ἐκ τῆς μερικῆς διαστάσεως τοῦ ἀμέσως ἐπομένου.

Μὲ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ διάστασις ἐνὸς συμπλόκου ἰόντος χωρεῖ κατὰ διαδοχικὰ στάδια, ὅπως ἄλλωστε ὑποτίθεται ὅτι λαμβάνει χώραν καὶ ὁ σχηματισμὸς του, ἡ ἀντίδρασις διαστάσεως τοῦ συμπλόκου MA_n δύναται νὰ παρασταθῇ ὡς ἐξῆς:



Ἐὰν διὰ τοῦ (i_s) MA_n , παρασταθῇ τὸ ρεῦμα διαχύσεως τὸ ὀφειλόμενον εἰς τὸν ἰὸν MA_n ὅπως τοῦτο προσδιορίζεται εἰς τὸν πολαρογράφον,

διὰ τοῦ (i_s) MA_n , τὸ ἀληθὲς ρεῦμα διαχύσεως, ὅπως θὰ ἦτο ἄνευ τῆς ἐπιδράσεως τῶν φαινομένων

διαστάσεως, και διά τοῦ $(i_k) MA_n$, τὸ ἀντίστοιχον κινητικὸν ρεῦμα ἐκ διαστάσεως τοῦ συμπλόκου MA_n , τότε ἰσχύουν αἱ κάτωθι σχέσεις :

$$\begin{aligned} (i_\delta) MA_n &= (I_\delta) MA_n - (i_k) MA_n \\ (i_\delta) MA_n &= (I_\delta) MA_{n-1} - [(i_n) MA_{n-1} - (i_k) MA_n] \\ (i_\delta) M &= - (I_\delta) M + (i_k) MA \end{aligned}$$

Τὰ κινητικὰ ρεύματα διαστάσεως (i_k) , προερχόμενα ἐκ τῆς διαστάσεως τῶν συμπλόκων εἰς τὴν στοιβάδα διαχύσεως, δίδονται ἀπὸ τὴν κάτωθι (4) σχέσιν,

$$(i_k) MA_n = -d \frac{[(MA_n)^0]}{dt} \text{ v. Φ. ρ. δ. } 10^3 \quad (2)$$

ὅπου, διά τοῦ $(MA_n)^0$ παρίσταται ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἐν λόγῳ συμπλόκου εἰς τὴν στοιβάδα διαλύματος, τὴν ἀμέσως περιβάλλουσιν τὸ ἠλεκτρόδιον. Ἡ ἐντὸς παρενθέσεως παράστασις, ἄνευ τοῦ δείκτου μηδέν, θὰ παριστᾷ ἐφεξῆς τὴν συγκέντρωσιν εἰς τὴν κυρίαν μάζαν τοῦ διαλύματος.

Διά τοῦ ρ ἐκφράζεται ἡ μέση ἐπιφάνεια τῆς σταγόνος τοῦ ὑδραργύρου τοῦ ἠλεκτροδίου, ὑπολογιζομένη ἀπὸ τὴν σχέσιν :

$$\rho = 0,51 \cdot (\mu \cdot \tau)^{2/3} \text{ εἰς τετρ. ἐκ.}$$

εἰς ἣν μ καὶ τ εἶναι σταθεραὶ τοῦ χρησιμοποιουμένου σταγονομετρικοῦ ἠλεκτροδίου καὶ ἐκφράζουσιν ἀντιστοίχως τὴν ταχύτητα ροῆς τοῦ ὑδραργύρου εἰς εἰς χιλσγ/δευτ. καὶ τὸν χρόνον σχηματισμοῦ μιᾶς σταγόνος ὑδραργύρου εἰς δευτ./σταγ.

Διά τοῦ δ παρίσταται τὸ πάχος τῆς στοιβάδος τοῦ διαλύματος, εἰς τὸ ὁποῖον λαμβάνει χώραν ἡ ἐνεργὸς διάστασις, διά τοῦ Φ , ἡ σταθερὰ τοῦ Faraday καὶ διά τοῦ ν ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν τῆς ἀναγωγῆς. Τέλος, διά πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ 10^3 μετατρέπεται τὸ ρεῦμα διαχύσεως εἰς μικροαμπέρ, δεδομένου ὅτι ὁ μὲν ὄγκος $(\rho \cdot \delta)$ δίδεται εἰς κυβ. ἐκ., ἡ δὲ συγκέντρωσις εἰς γραμμόγραμμα ἀνὰ λίτρον διαλύματος.

Ἐάν ἡ διάστασις τοῦ συμπλόκου MA_n θεωρηθῇ ὡς ἀντίδρασις πρώτης τάξεως, τότε ἡ ταχύτης διαστάσεως δίδεται ἀπὸ τὴν σχέσιν :

$$- \frac{d(MA_n)^0}{dt} = k_n \cdot (MA_n)^0 \quad (3)$$

ὅπου διά τοῦ k_n παρίσταται ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος διαστάσεως.

Τὸ κινητικὸν ρεῦμα διαστάσεως θὰ εἶναι ἐπίσης ἀνάλογον πρὸς τὴν ταχύτητα διαχύσεως τῶν ἰόντων ἀπὸ τὴν κυρίαν μάζαν τοῦ διαλύματος πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ἠλεκτροδίου.

Ἐπομένως :

$$(i_k) MA_n - MA_{n-1} = \alpha \cdot [(MA_n) - (MA_n)^0] \quad (4)$$

ὅπου διά τοῦ α παρίσταται ἡ σταθερὰ τοῦ πολαρογραφικοῦ ρεύματος διαχύσεως τοῦ Ilconic, ἣτις ἰσοῦται πρὸς :

$$\alpha = 607 \cdot \nu \cdot \Delta^{1/2} \cdot \mu^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \text{ καὶ}$$

Δ εἶναι ἡ σταθερὰ διαχύσεως τοῦ ἐν λόγῳ ἰόντος.

Συνδυασμὸς τῶν ἐξισώσεων (1), (2), (3) καὶ (4) ὁδηγεῖ εἰς τὴν σχέσιν :

$$\frac{(i_k) MA_n}{(i_\delta) MA_n} = \left(\frac{\nu \cdot \Phi \cdot \rho \cdot \delta \cdot 10^3}{\alpha} \right) \cdot k_n \quad (5)$$

ἐκ τῆς ὁποίας ἡ σταθερὰ ταχύτης τῆς διαστάσεως τῶν συμπλόκων εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ ὡς συνάρτησις τοῦ πολαρογραφικοῦ ρεύματος διαχύσεως καὶ τοῦ ἀντιστοίχου κινητικοῦ ρεύματος διαστάσεως. Ὁ ἐντὸς παρενθέσεως παράγων τῆς ἐξισώσεως (5) εἶναι σταθερὸς δι' ἕν δεδομένον σταγονομετρικὸν ἠλεκτροδίων ὑδραργύρου καὶ ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν γεωμετρικῶν

τοῦ διαστάσεων καὶ τῶν συνθηκῶν τοῦ πειράματος.

2. Μελέτη τῶν συμπλόκων ἀλάτων τοῦ κυανίου καδμίου διὰ πολαρογραφικῆς ἀναλύσεως

Πρῶτος ὁ Pines (5) ἐμελέτησεν διά τοῦ πολαρογράφου τὴν ἠλεκτρολυτικὴν ἀναγωγὴν τῶν συμπλόκων ἀλάτων τοῦ κυανίου καδμίου παρουσιάσας περιρροίας κυανίου καλίου καὶ ἰσχυρίσθη ὅτι αὕτη λαμβάνει χώραν ἀντιστρεπτῶς. Ἀντιθέτως κατὰ τοῦ Koltzoff καὶ Lingane (6) ἡ ἀναγωγὴ τοῦ συμπλόκου $Cd(CN)_4^{2-}$ παρουσιάζει 1 M κυανίου καλίου εἶναι φαινόμενον μὴ ἀντιστρεπτόν καὶ ὑπελόγησαν τὴν πόλωσην εἰς 0,09 βόλτ.

Ἐπίσης καὶ οἱ Prytz καὶ Osterud (7) παρηκολούθησαν διά τοῦ πολαρογράφου τὸν σχηματισμὸν τῶν διαφόρων διαδοχικῶν συμπλόκων ἀλάτων, ὅταν εἰς διάλυμα $Cd(ClO_4)_2$ προσετίθετο βαθμηδὸν διάλυμα κυανίου καλίου. Ἰσχυρίσθησαν δὲ ὅτι ἀνίχνευσαν τὴν παρουσίαν τῶν συμπλόκων $Cd(CN)_2$, $Cd(CN)_4^{2-}$ καὶ $Cd(CN)_6^{4-}$. Ἡ ὑπόθεσις περὶ σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου $Cd(CN)_6^{4-}$ ἐστηρίχθη εἰς τὴν ἐμφάνισιν πολαρογραφικοῦ κύματος, ὅταν ἡ μοριακὴ ἀναλογία τῶν ἰόντων κυανίου πρὸς τὰ ἰόντα καδμίου ὑπερέβαινε τὸ $1/6$.

Εἰς τὴν παρούσαν μελέτην αἱ σταθεραὶ ἰσορροπίας τῶν διαφόρων συμπλόκων ἀλάτων τοῦ κυανίου καδμίου προσδιορίσθησαν διὰ πολαρογραφικῆς ἀναλύσεως ἀφοῦ, προηγουμένως, ἡ ταυτότης ἐκάστου κύματος ἐξηκριβώθη δι' ἀκριβοῦς μετρήσεως τῶν δυναμικῶν ἡμίσεος κύματος. Ἐπίσης ἐμελετήθη καὶ ἡ ἀντιστρεπτότης τῶν ἀντιδράσεων ἀναγωγῆς τῶν διαφόρων συμπλόκων ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου ὑδραργύρου.

Πειραματικὸν μέρος. Διὰ τὴν αὐτόματον ἀποτύπωσιν ἐπὶ φωτογραφικοῦ χάρτου τῶν καμπυλῶν ἐντάσεως ρεύματος συναρτήσῃ τῆς ἐφαρμοζομένης τάσεως, ἐχρησιμοποιήθη πολαρογράφος τύπου Cambridge. Τὸ σταγονομετρικὸν ἠλεκτροδίων ὑδραργύρου ἦτο καὶ αὐτὸ ἐπίσης τύπου Cambridge, τὸ δὲ ἠλεκτρολυτικὸν στοιχεῖον σχήματος H, τὸ ἐν σκέλος τοῦ ὁποίου καταλαμβάνετο ἀπὸ κεκορεσμένον ἠλεκτροδίων ἀναφορᾶς καλομέλανος, ὡς πρὸς τὸ ὁποῖον ὄλαι αἱ τιμαὶ δυναμικοῦ ἀναφέρονται. Τὸ στοιχεῖον διειρηθεῖτο εἰς σταθερὰν θερμοκρασίαν 20°C τῆ βοήθειᾳ θερμοστατοῦ κυκλοφοροῦντος ὕδατος. Ἡ σταθερὰ τριχοειδοῦς τοῦ σταγονομετρικοῦ ἠλεκτροδίου, ἣτις ὀρίζεται ἀπὸ τὴν σχέσιν $\mu^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$, μετρηθεῖσα εἰς διάλυμα περιέχον 0,001 M $CdSO_4 + 0,5 M NaNO_3$, εὐρέθη ἴση πρὸς 2,174 χιλσγρμ.^{2/3} δευτ.-^{1/6}, ὅταν ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου δὲν ἐπίδρουν ἠλεκτροτριοειδῆ φαινόμενα, δηλαδὴ ὅταν δὲν ἐφαρμόζεται ἐξωτερικὴ τάσις καὶ τὸ ἠλεκτρόδιον ἀναφορᾶς εἶναι καὶ αὐτὸ ἀποσυνδεδεμένον.

Δυναμικὰ ἡμίσεος κύματος ἐμετρήθησαν διὰ τῆς γραφικῆς μεθόδου ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ παρι-

στῶντος τὴν σχέσιν μεταξὺ τοῦ $\log \frac{i}{i_\delta - i}$ καὶ E_n ,

ὅπου i_δ εἶναι τὸ ρεῦμα διαχύσεως καὶ i εἶναι τὸ ρεῦμα τῆς ἠλεκτρολύσεως εἰς τυχὸν σημεῖον τοῦ κύματος, εἰς δ τὸ δυναμικὸν εἶναι E_n . Τὸ δυναμικὸν ἡμίσεος κύματος ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ E_n , εἰς τὴν

ὁποῖαν ὁ ὁρος $\log \frac{i}{i_\delta - i}$ μηδενίζεται.

Διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν διαλυμάτων ἐχρησιμοποιήθησαν ἀντιδραστήρια καθαρότητος Analar.

Ἀέριον ἄζωτον, ἐλεύθερον ὀξυγόνου, ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὸν ἀερισμὸν τῶν διαλυμάτων πρὸ ἐκάστης ἀναλύσεως, δεδομένου ὅτι τὸ ἐν διαλύσει ὀξυγόνον δίδει ἰδιαίτερον πολαρογραφικὸν κῶμα καὶ ἡ παρουσία του περιπλέκει τὰ ἀποτελέσματα.

Τὰ ἀποτελέσματα τῆς προσθήκης κυανίου καλίου εἰς διάλυμα θεικοῦ καδμίου βασικῆς συγκεντρώσεως $10^{-3} M$ καὶ περιέχοντος τὴν αὐτὴν πάντοτε ποσότητα νιτρικοῦ νατρίου (0,5 M) παρατίθενται εἰς τὸν Πίνακα I.

ΠΙΝΑΞ Ι

C _{CN}	Cd ⁺⁺ 1ον Πολαρ. Κύμα		Cd (CN) ₂ 2ον Πολαρ. Κύμα		Cd (CN) ₃ ⁻ 3ον Πολαρ. Κύμα		Cd (CN) ₄ ²⁻ 4ον Πολαρ. Κύμα		*Ολικόν I _δ μΑ
	-E _{1/2} Volt	I _δ μΑ	-E _{1/2} Volt	I _δ μΑ	-E _{1/2} Volt	I _δ μΑ	-E _{1/2} Volt	I _δ μΑ	
—	0.613	7.59	—	—	—	—	—	—	7.59
1	(0.62)	5.21	(0.76)	1.22	(0.87)	0.90	—	—	7.33
2	(0.62)	3.20	0.762	1.80	(0.87)	2.85	—	—	7.85
3	(0.62)	1.54	(0.76)	2.06	(0.88)	4.12	;	0.64	8.36
4	—	—	(0.76)	1.67	(0.88)	5.66	;	1.03	8.36
5	—	—	—	—	(0.89)	7.08	(1.12)	1.28	8.36
6	—	—	—	—	0.914	6.69	(1.12)	1.54	8.23
7	—	—	—	—	0.923	5.92	(1.13)	1.80	7.72
8	—	—	—	—	(0.93)	5.53	(1.13)	2.19	7.72
9	—	—	—	—	(0.93)	5.27	(1.13)	2.58	7.85
10	—	—	—	—	0.940	4.63	(1.14)	2.96	7.59
15	—	—	—	—	0.957	3.73	(1.14)	3.99	7.72
20	—	—	—	—	(0.96)	2.31	(1.15)	5.28	7.59
25	—	—	—	—	(0.97)	1.54	(1.15)	6.18	7.72
30	—	—	—	—	(0.97)	1.29	(1.15)	6.10	7.39
40	—	—	—	—	;	0.64	(1.16)	6.04	6.68
50	—	—	—	—	—	—	1.154	5.78	5.78
60	—	—	—	—	—	—	(1.15)	5.68	5.68
70	—	—	—	—	—	—	(1.15)	5.53	5.53
80	—	—	—	—	—	—	(1.15)	4.90	4.90
90	—	—	—	—	—	—	1.168	4.86	4.86
100	—	—	—	—	—	—	1.173	4.76	4.76
200	—	—	—	—	—	—	1.183	4.12	4.12
300	—	—	—	—	—	—	1.191	4.12	4.12
400	—	—	—	—	—	—	1.196	4.12	4.12
900	—	—	—	—	—	—	1.213	4.10	4.10

Πλήν του πολαρογραφικού κύματος του αναλογούντος εις το άπλοον κάδμιον Ιόν, το όποιον έχει δυναμικόν ήμισος κύματος 0,613 Volt, εμφανίζονται βαθμηδόν, έφ' όσον αύξάνεται το ποσοστόν του κυανιούχου καλλίου, και άλλα τρία πολαρογραφικά κύματα με δυναμικά ήμισος κύματος αντίστοιχως, 0,76, 0,85 — 0,97 και 1,12 — 1,21 volt. Το πρώτον έξ αύτων είναι μάλλον περιωρισμένης έντάσεως και εμφανίζεται εις την άρχην της όγκομετρήσεως διά να έξαφανισθί εύθως ώς ή μοριακή αναλογία Ιόντων κυανίου προς τά Ιόντα καδμίου ύπερβή τό 3. Το δεύτερον πολαρογραφικόν κύμα, άφοδ κατ' άρχάς αύξηθί ταχύτατα εις ύψος, αρχίζει να έλαττοῦται μέχρις ότου τελικά υπό μοριακήν αναλογίαν 40 έξαφανίζεται και αύτό.

Τό τρίτον και τελευταίον έκ των άνωτέρω κυμάτων εμφανίζεται υπό μοριακήν αναλογίαν Ιόντων κυανίου προς τά Ιόντα καδμίου 3 έως 4 και παρουσιάζει την άνωμαλίαν ότι, ένφ' κατ' άρχάς αύξάνεται κανονικά, εις μοριακήν αναλογίαν άνωτέραν του 25 αρχίζει πάλιν να έλαττοῦται, χωρίς να μεσολαβή ή εμφάνισις έτέρου κύματος. Τελικά δέ τό ύψος του κύματος τούτου σταθεροποιείται εις 4,10 μΑ. Την περιέργον ταύτην συμπεριφοράν είχε παρατηρήσει και ό Pines, όστις την απέδωσεν εις έλάττωσιν του συντελεστοῦ διαχύσεως συνεπειά σχηματισμοῦ του συμπλόκου Cd(CN)₄²⁻.

Έν τούτοις, όπως φαίνεται έκ του πίνακος Ι, τό όλικόν ρεύμα διαχύσεως εύρίσκειται περίπου εις τό αύτό ύψος με τό ρεύμα διαχύσεως, τό όφειλόμενον εις τό άπλοον κάδμιον Ιόν εις την άρχην της όγκομετρήσεως, όταν δέν έξρη εισέτι προστεθί κυανιούχον κάλι. Τοῦτο άποδεικνύει, ότι οι συντελεσταί διαχύσεως των διαφόρων συμπλόκων πρέπει να είναι περίπου του αύτου μεγέθους προς τόν συντελεστήν διαχύσεως του άπλου Ιόντος καδμίου.

Υποθέτοντες, ότι τά σχηματιζόμενα σύμπλοκα είναι τά Cd(CN)₂, Cd(CN)₃⁻ και Cd(CN)₄²⁻, υπόθεσις ήτις έπιβεβαιούται και από τά άποτελέσματα της ήλεκτρομετρικής αναλύσεως, ή έκ πρώτης όψεως παραδόξος αύτη ισότης συντελεστών διαχύσεως Ιόντων διαφορετικού μεγέθους και φορτίου δύναται να έξηγηθί, εάν παραδεχθώμεν διάφορον βαθμόν έφυδατώσεως. Πρέπει έπομένως κατ' αναλογίαν τό άπλοον κάδμιον Ιόν να είναι περισσότερο έφυδατωμένο από τά σύμπλοκά του, τό δέ άνώτατον σύμπλοκον Ιόν Cd(CN)₄²⁻ εμφανίζεται ώς τό πλέον κεκορεσμένο. Η ισότης αύτη των συντελεστών διαχύσεως Ισχύει μόνον εις άραιά διαλύματα, εις τό όποία ή μοριακή αναλογία κυανίου προς κάδμιον είναι κατωτέρα του 25, δεδομένου ότι, ως ήδη έλέχθη, εις μεγαλύτερας συγκεντρώσεις τό τελευταίον πολαρογραφικόν κύμα συμπεριφέρεται άνωμάλως.

Από την θεμελιώδη έξίσωσιν του πολαρογραφικού κύματος

$$E_{\eta} = E_{1/2} - \frac{0,059}{\nu} \cdot \log. \frac{i}{i_{\delta} - i} \quad (6)$$

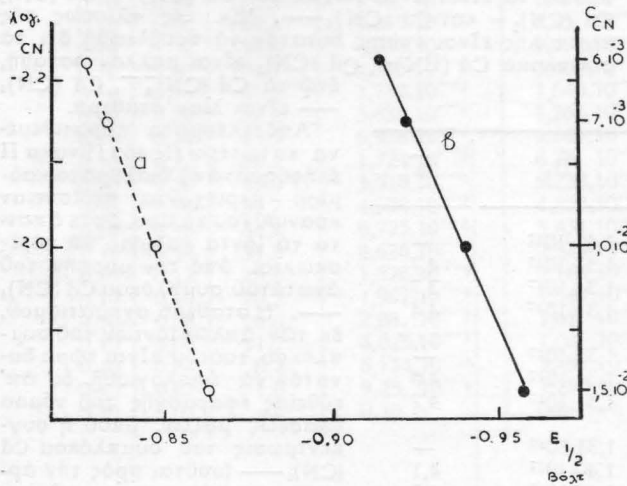
έπεται ότι ή σχέση μεταξύ του ήλεκτροδίου E_η και του λογαριθμικού όρου της έξίσώσεως άποδίδεται δι' εύθείας γραμμής, της όποίας ή κλίσις, προκειμένου περι άναγωγής εις ήν λαμβάνουν μέρος δύο ήλεκτρόνια, είναι — 0,0296 Volt. Τοῦτο άποτελεί συγχρόνως και κριτήριον αντίστρεπτοτητος του φαινομένου. Εις την περίπτωσην του άπλου Ιόντος καδμίου ή πειραματικώς προσδιορισθεΐσα κλίσις είναι — 0,0308 Volt και έπομένως ή άναγωγή τούτου δέον να θεωρηθί, ότι λαμβάνει χώραν αντίστρεπτως. Αντιθέτως εις την περίπτωσην των τριών συμπλόκων, αί προσδιοριζόμεναι κλίσεις είναι περίπου — 0,070, Volt έκάστη. Τοῦτο ύποδεικνυει μη αντίστρεπτήν άναγωγήν, είναι

δὲ δυνατόν νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ἠλεκτρολυτικὴν πόλωση ὡς ἑξῆς :

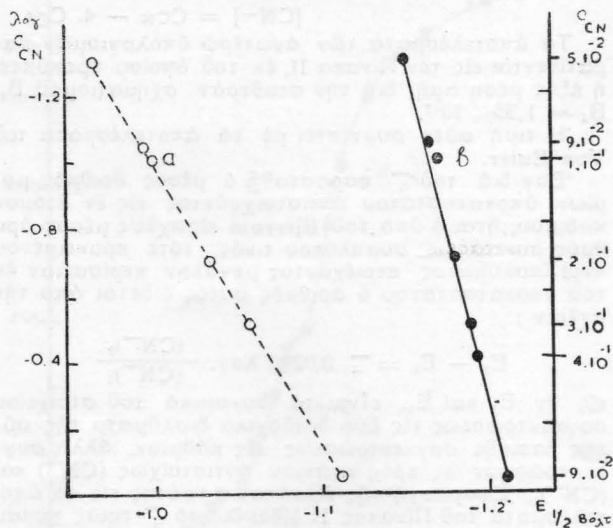
Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀντιστρεπτῆς ἀναγωγῆς συμπλόκου τινὸς ἰόντος ἢ ἔκτροπῆ τοῦ δυναμικοῦ ἡμίσεος κύματος πρὸς πλέον ἀρνητικὰς τιμὰς συναρτῆσει τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑποκαταστατῶν, δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως (8),

$$(E^{1/2})_{\sigma} - (E^{1/2})_{\alpha} = \frac{0,059}{\nu} \log K - \Pi \cdot \frac{0,059}{\nu} \log C_x \quad (7)$$

ὅπου $(E^{1/2})_{\sigma}$ καὶ $(E^{1/2})_{\alpha}$, εἶναι ἀντιστοιχῶς τὰ δυναμικὰ ἡμίσεος κύματος τοῦ συμπλόκου καὶ τοῦ ἀπλοῦ



Σχ. 1. α) Ἀντιστρεπτόν Δυναμικὸν ἡμίσεος κύματος τοῦ συμπλόκου $Cd(CN)_2$ ἐξ ὑπολογισμοῦ. β) Πειραματικὰ τιμὰ. Ἡ πόλωσις ἰσοῦται πρὸς τὴν διαφορὰν μεταξὺ πειραματικῆς καὶ ἀντιστρεπτῆς τιμῆς.



Σχ. 2. α) Ἀντιστρεπτόν Δυναμικὸν ἡμίσεος κύματος τοῦ $Cd(CN)_4^{2-}$ ἐξ ὑπολογισμοῦ. β) Πειραματικὰ τιμὰ. Ἡ πόλωσις ἰσοῦται πρὸς τὴν διαφορὰν μεταξὺ πειραματικῆς καὶ ἀντιστρεπτῆς τιμῆς.

ἰόντος. K εἶναι ἡ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ συμπλόκου, Π ὁ ἀριθμὸς συντάξεώς του Λ καὶ C_x ἡ συγκεντρωσις τοῦ ὑποκαταστάτου. Ἡ ἐξίσωσις (7) ἐφαρμόζεται εἰς ἀραιὰ διαλύματα, ὅταν οἱ συντελεσταὶ διαχύσεως ἀπλῶν καὶ συμπλόκων ἰόντων εἶναι περίπου τοῦ αὐτοῦ μεγέθους.

Εἶναι ἐπομένως δυνατόν ἐφαρμόζοντες τὴν σχέσιν ταύτην νὰ προσδιορίσωμεν τὴν ἀντιστρεπτὴν τιμὴν

τοῦ δυναμικοῦ ἡμίσεος κύματος τοῦ συμπλόκου δι' ἐκάστην τιμὴν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ὑποκαταστάτου. Ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῆς ὡς ἄνω ἀντιστρεπτῆς τιμῆς καὶ τῆς πειραματικῆς τοιαύτης δίδει τὴν πόλωση τῆς ἠλεκτρολυτικῆς ἀναγωγῆς εἰς τὴν καθόδον ὑδραργύρου. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν ὑπολογισμῶν τούτων εὐρίσκονται εἰς τὰς γραφικὰς παραστάσεις 1 καὶ 2.

Ἡ πόλωσις διὰ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ συμπλόκου $Cd(CN)_2$, διὰ τὸ ὅποιον εἰς τὸν πίνακα I δίδεται μόνον μία ἀκριβὴς τιμὴ δυναμικοῦ ἡμίσεος κύματος, εἶναι 0,020 Volt διὰ συγκεντρώσιν KCN 0,002 M. Διὰ τὸ σύμπλοκον $Cd(CN)_4^{2-}$ ἡ πόλωσις εἶναι σταθερὰ εἰς 0,090 Volt.

Ἀντιθέτως διὰ τὸ σύμπλοκον $Cd(CN)_4^{2-}$ ἡ πόλωσις ἐλαττοῦται ὅσον αὐξάνει ἢ συγκεντρῶσις τοῦ ὑποκαταστάτου. Διὰ συγκεντρώσιν KCN 0,9 M ἡ πόλωσις ἔχει τὴν τιμὴν 0,090 Volt, ἥτις εἶναι ἡ προσδιορισθεῖσα ὑπὸ τῶν Kolthoff καὶ Lingane εἰς συγκεντρώσιν KCN 1,0 M.

Ἡ παρουσία συμπλόκων τάξεως ἀνωτέρας τοῦ 4 δὲν κατέστη δυνατόν νὰ ἀνιχνευθῆ.

Ἀπὸ τὰ ἀποτελέσματα εἰς τὸν πίνακα I, εἶναι πλέον δυνατόν νὰ ὑπολογίσωμεν ἰὰς σταθερὰς διαστάσεως τῶν συμπλόκων ἐφαρμόζοντες τὸν νόμον δράσεως μαζῶν δι' ἐκάστην περίπτωσιν. Προκύπτουν δὲ αἱ κάτωθι μέσαι τιμαί :

$$K_2 = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ [M/λίτρ.]}^2$$

$$K_3 = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ [M/λίτρ.]}^3$$

$$K_4 = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ [M/λίτρ.]}^4$$

3. Προσδιορισμὸς τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων ἀλάτων τοῦ Κυανιοῦχοῦ Καδμίου δι' ἠλεκτρομετρικῆς ὀγκομετρῆσεως

Αἱ ὑπάρχουσαι μέθοδοι ὑπολογισμοῦ τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ διαδοχικῶν μονοπυρηνικῶν συμπλόκων ἀλάτων περιεγράφησαν ἐν ἐκτάσει ὑπὸ τῶν Sullivan καὶ Hindman (9). Εἰς τὰς περιπτώσεις ἐκείνας εἰς τὰς ὁποίας ἢ συγκεντρώσις τοῦ κατιόντος εἶναι τὸ πειραματικὸν μέγεθος, ὡς πλέον κατάλληλος κρίνεται ἡ μέθοδος τοῦ Leden (10), ἥτις καὶ ἐφηρμύσθη ὑπὸ τοῦ ἰδίου εἰς ὑπολογισμὸν τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων ἀλάτων τοῦ Κυανιοῦχοῦ Καδμίου. Ἐφρησιμοποίησεν πρὸς τοῦτο τὸ δυναμικὸν στοιχείου ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεως τοῦ ὁποίου ἢ ἰοντικῆ ἰσχύος διετηρεῖτο σταθερὰ τῆ προσηκῆκη διαλύματος ὑπερχλωρικοῦ νατρίου, εἰς 3 M. Ἡ συνθήκη αὕτη ἐξασφαλίζει ὅτι κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ὀγκομετρῆσεως οἱ συντελεσταὶ ἰσχύος τῶν ἰόντων παραμένουν ἀμετάβλητοι καὶ ἐπὶ πλέον ἐξουδετερῶνται τὸ δυναμικὸν διαχύσεως τοῦ στοιχείου συγκεντρώσεως.

Ἡ μέθοδος ἔχει ὅμως τὸ μειονέκτημα ὅτι σταθεραὶ ἰσορροπία προσδιορισθεῖσαι τῆ παρουσίᾳ τοιαύτης περισεείας οὐδετέρου ἠλεκτρολύτου ἰσχύου μόνον διὰ τὸ διάλυμα τοῦτο. Ἐπὶ πλέον αἱ τιμαὶ τοῦ δυναμικοῦ τοῦ ἠλεκτροδίου θὰ ἐπηρεάζωνται ὀπωσδήποτε λόγῳ σχηματισμοῦ ἔστω καὶ ἀσθενοῦς συμπλόκου μεταξὺ τοῦ κατιόντος καὶ τοῦ οὐδετέρου ἠλεκτρολύτου. Τὰ ὑπερχλωρικά ἄλατα ἐφρησιμοποίησεν κατὰ τὸ παρελθὸν εὐρύτατα εἰς ἀναλόγους περιπτώσεις, ὡς μὴ σχηματίζοντα σύμπλοκα. Ἐν τούτοις νεώτεροι ἐρευναι (11) ἀποδεικνύουν ὅτι σχηματίζουν ἀσθενῆ σύμπλοκα ἄλατα καὶ ἐπομένως ἢ παρουσια τῶν εἰς ἠλεκτρομετρικὰς ὀγκομετρήσεις δέον νὰ ἀποφεύγεται ὥστε ἢ συγκεντρώσις τοῦ κατιόντος, ἥτις ρυθμίζει τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου, νὰ ρυθμίζεται ἀποκλειστικῶς καὶ μόνον ἀπὸ τὴν συνθήκην ἰσορροπίας τοῦ ἐξεταζομένου συμπλόκου.

Προφανῶς αὐτὸς εἶναι ὁ λόγος διὰ τὸν ὅποιον ἢ σταθερὰ σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου $Cd(CN)_4^{2-}$ ἥτις κατὰ Leden εἶναι $8,0 \cdot 10^{15}$, διαφέρει τόσον πολὺ τῆς προσδιορισθείσης ὑπὸ τοῦ Von Euler δι' ἀναλόγους εἰς $7,0 \cdot 10^{16}$ (12).

Συνεπεί τῶν ἀνωτέρω ἀπεφασίσθη νὰ ὑπολογισθοῦν ἐκ νέου αἱ σταθεραὶ σχηματισμοῦ τῶν συμπλό-

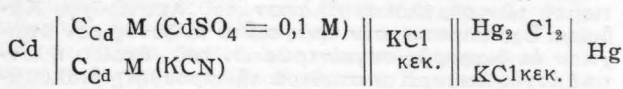
κων του κυανιούχου καδμίου δι' ηλεκτρομετρικής όγκομετρικής εφαρμοζόντες τους αυτούς βασικούς μαθηματικούς ύπολογισμούς του Leden αλλά διαφορετικές πειραματικές συνθήκας, ή κυριωτέρα τών όποιων είναι ή άπουσία ούδετέρου ηλεκτρολύτου. Ύποτίθεται δέ ότι κατά την διάρκειαν ηλεκτρομετρικής όγκομετρικής ή επίδρασις της μεταβολής τών συντελεστών ισχύος του διαλύματος δέν είναι αίσθητή και ότι σταθεραί προσδιορισθείσαι τη άπουσία ούδετέρου ηλεκτρολύτου πλησιάζουν πολύ περισσότερο προς τας θερμοδυναμικές τοιαύτας.

Η ύπόθεσις αυτή ενισχύεται και από το πειραματικών γεγονόσ ότι ή σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου Cd (CN)₄— προσδιορισθείσα εις διαλύματα περιέχοντα διάφορα ποσά KCN έν περισσειά, εύρέθη πάντοτε ή αυτή. (Πίναξ II).

ΠΙΝΑΞ II

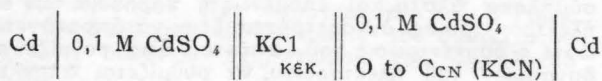
C _{Cd} M	C _{CN} M	E _h mV	(Cd++) M	(CN ⁻) M	B ₄	n
0,10	0,90	471,5	1,09.10 ⁻¹⁷	0,50	1,46.10 ¹⁷	—
0,10	0,88	469,0	1,43.10 ⁻¹⁷	0,48	1,31.10 ¹⁷	4,7
0,10	0,86	467,0	1,77.10 ⁻¹⁷	0,46	1,34.10 ¹⁷	3,7
0,10	0,84	464,5	2,03.10 ⁻¹⁷	0,44	1,31.10 ¹⁷	4,4
0,10	0,70	445,0	9,25.10 ⁻¹⁷	0,30	1,33.10 ¹⁷	—
0,10	0,68	441,5	1,21.10 ⁻¹⁶	0,28	1,34.10 ¹⁷	4,0
0,10	0,66	437,5	1,66.10 ⁻¹⁶	0,26	1,31.10 ¹⁷	4,2
0,10	0,56	413,5	1,16.10 ⁻¹⁵	0,16	1,31.10 ¹⁷	—
0,10	0,54	406,5	1,85.10 ⁻¹⁵	0,14	1,40.10 ¹⁷	4,1
0,10	0,52	398,0	3,36.10 ⁻¹⁵	0,12	1,43.10 ¹⁷	4,3
0,10	0,50	388,5	7,50.10 ⁻¹⁵	0,10	1,33.10 ¹⁷	4,0
0,10	0,48	369,0	3,42.10 ⁻¹⁴	0,08	0,72.10 ¹⁷	6,8
0,10	0,46	345,0	2,21.10 ⁻¹³	0,06	0,35.10 ¹⁷	6,5

Πειραματικών μέροσ. Κατά την ηλεκτρομετρικήν όγκομετρικήν έχρησιμοποίηθη το κάτωθι στοιχείον:



Τό ηλεκτρόδιον καδμίου παρεσκευάσθη από ηλεκτρολυτικώς καθαρόν μεταλλικόν κάδμιον. Κατ' άρχάς τό δυναμικόν του ηλεκτροδίου τούτου ώσ προς διαλύματα κυανιούχου καδμίου ήτο μάλλον άσταθές και μη άναπαραγώγιμον, μόνον δέ κατόπιν συνεχούς χρήσεως ή άπόδοσις του έβελτιώθη μέχρις ότου έπετεύθη ακρίβεια 1mV. Κατά την διάρκειαν της όγκομετρικής έκαστον διάλυμα προς χρήση εις τό ήμιστοιχείον καδμίου παρασκευάζετο ιδιαίτέρως, ώστε να μη άπαιτηται διόρθωσις τών άποτελεσμάτων λόγω μεταβολών όγκου. Και έδω όπως και εις τόν πολυρογράφον, άέριον άζωτον άπηλλαγμένον όξυγόνου έχρησιμοποίηθη διά τόν άερισμόν τών διαλυμάτων.

Διά τούς ύπολογισμούς έχρησιμοποίηθη τό δυναμικόν του κάτωθι ύποθετικού στοιχείου συγκεντρώσεως:



Τό δυναμικόν τούτου ύπολογίζεται έκ του δυναμικού του προηγούμενου ώσ διαφορά μεταξύ του δυναμικού του έξεταζόμενου διαλύματος, ώσ προς τό ηλεκτρόδιον καλομέλανος, και του δυναμικού εις την άρχην της όγκομετρικής, όταν C_{CN} είναι μηδέν.

Η συκέντρωσις τών έλευθέρων ίόντων καδμίου ύπολογίζεται από την σχέσιν:

$$\Delta E = 0,0296 \log. \frac{0,10}{(\text{Cd}^{++})} \quad (8)$$

Τά άποτελέσματα της ηλεκτρομετρικής όγκομετρικής παρατίθενται εις τόν Πίνακα III, ή δέ ήλεκτρομετρική όγκομετρική καμπύλη εις τό διάγραμμα 3.

Ο σχηματισμός τών διαδοχικών συμπλόκων διαγράφεται από την μεταβολήν της κλίσεως της ηλεκτρομετρικής καμπύλης και από τόν σχηματισμόν τών χαρακτηριστικών άλμάτων εις την μεταβολήν, του δυναμικού. Όπως φαίνεται από την καμπύλην, τά άλματα ταύτα λαμβάνουν χώραν όταν ή μοριακή άναλογία τών ίόντων κυανίου προς τά ίοντα καδμίου είναι αντίστοιχως, 1,2,3 και 4.

Επομένως και τά σύμπλοκα που σχηματίζονται πρέπει να είναι αντίστοιχως τά Cd (CN)⁺, Cd (CN)₂, Cd (CN)₃— και Cd (CN)₄— . Έκ της κλίσεως της καμπύλης είναι επίσης δυνατόν να προβλεφθή ότι τά σύμπλοκα Cd (CN)⁺, Cd (CN)₂ είναι μάλλον άσταθή, ένω τά Cd (CN)₃⁻, Cd (CN)₄⁻— είναι λίαν σταθερά.

Άποτελέσματα παρατιθέμενα κατωτέρω εις τόν Πίνακα II έλήφθησαν από διαλύματα καδμίου περιέχοντα περίσσειαν κυανιούχου καλλίου, ώστε άπαντα τά ίοντα καδμίου να εδρίσκωνται υπό την μορφήν του άνωτάτου συμπλόκου Cd (CN)₄— . Η σταθερά σχηματισμού, έκ τών άπλών ίόντων του συμπλόκου τούτου είναι τώρα δυνατόν να ύπολογισθή δι' άπ' εύθείας έφαρμογής του νόμου δράσεως μαζών, όπου ή συκέντρωσις του συμπλόκου Cd (CN)₄— ίσοται προς την άρχικήν συκέντρωσιν καδμίου εις τό διάλυμα και ή συκέντρωσις έλευθέρων ίόντων κυανίου δίδεται από την σχέσιν:

$$[\text{CN}^-] = \text{C}_{\text{CN}} - 4. \text{C}_{\text{Cd}}$$

Τά άποτελέσματα τών άνωτέρω ύπολογισμών παρατίθενται εις τόν Πίνακα II, έκ του όποιου προκύπτει ή έξής μέση τιμή διά την σταθεράν σχηματισμού B₄, B₄ = 1,35 · 10¹⁷.

Η τιμή αυτή συμπίπτει με τά άποτελέσματα του Von Euler.

Εάν διά του n παρασταθή ό μέσος όριθμός μορίων ύποκαταστάτου αντίστοιχοϋντος εις έν άτομον καδμίου, ήτοι ό ύπό του Bjerrum είσαχθείς μέσος όριθμός συντάξεως συμπλόκου τινός, τότε προκειμένου περί διαλύματος περιέχοντος μεγάλην περίσσειαν έκ του ύποκαταστάτου ό αριθμός αυτός δίδεται από την σχέσιν:

$$E_2 - E_1 = \frac{n}{n} \cdot 0,0296 \log. \frac{(\text{CN}^-)_2}{(\text{CN}^-)_1}$$

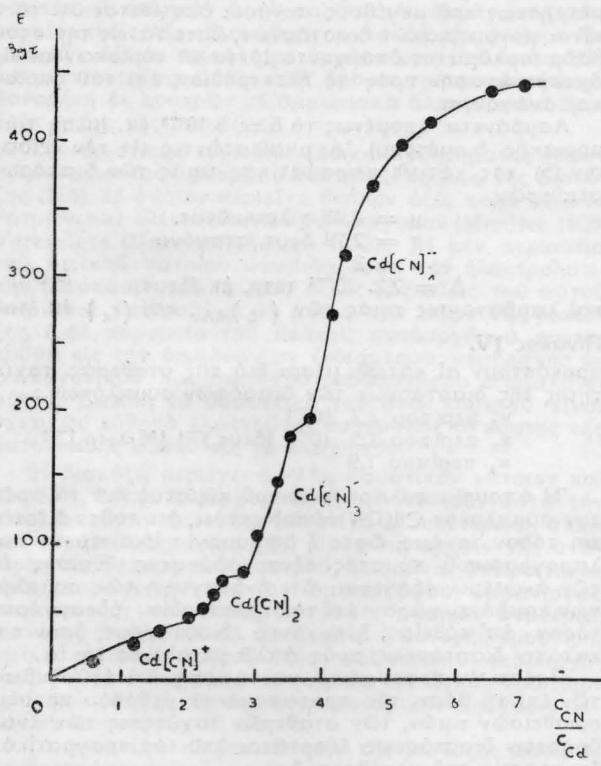
εις ήν E₂ και E₁, είναι τά δυναμικά του στοιχείου συγκεντρώσεως εις δύο διαδοχικά διαλύματα της αυτής βασικής συγκεντρώσεως εις κάδμιον, αλλά συγκεντρώσεων ώσ προς κυάνιον αντίστοιχως (CN⁻)₁ και (CN⁻)₂. Έφαρμογή της έξισώσεως ταύτης εις τά άποτελέσματα του Πίνακος II δίδει διά τό n τιμάσ κυμαινομένας περί τό 4. Τοϋτο άποτελεί πρόσθετον άπόδειξιν, ότι τό άνωτάτον σύμπλοκον τό όποιο σχηματίζεται παρουσία οιασδήποτε ποσότητας κυανίου είναι τό Cd (CN)₄— .

Πάντως εις διαλύματα συγκεντρώσεως εις κυάνιον κατωτέρας του 0,48 M, άμφότερα αί τιμαί τών B₄ και n άποκλίνουν από τας μέσας τιμάσ τών 1,35. 10¹⁷ και 4. Τοϋτο σημαίνει, ότι εις τό άνωτέρω διάλυμα ή έξίσωσις (9) δέν ισχύει καθ' όσον τό Cd (CN)₄— δέν είναι πλέον τό μοναδικόν σύμπλοκον, τό όποιον ύπάρχει εις τό διάλυμα.

Είναι επομένως δυνατόν, άρχίζοντες από τό διάλυμα τοϋτο και χρησιμοποιούντες μέθοδον διαδοχικών προσεγγίσεων έπινοηθείσαν υπό του Leden, να ύπο-

ΠΙΝΑΞ III

C _{Cd} M	C _{CN} M	ΔΕ mV	(Cd++) M	(CN ⁻) M	n̄	F ₄ (CN) . 10 ⁻¹⁷	F ¹ (CN) . 10 ⁻⁵	G ₂ (CN) . 10 ⁻⁹	G ₃ (CN) . 10 ⁻¹³
0,10	0,48	369,0	3,42. 10 ⁻¹⁴	6,72. 10 ⁻²	4	1,42	—	—	—
0,10	0,46	345,0	2,21. 10 ⁻¹³	4,21. 10 ⁻²	4	1,43	—	—	—
0,10	0,44	317,0	1,95. 10 ⁻¹²	2,44. 10 ⁻²	4	1,44	—	—	—
0,10	0,42	272,0	6,47. 10 ⁻¹¹	1,02. 10 ⁻²	4	1,43	—	—	—
0,10	0,40	226,7	2,195. 10 ⁻⁹	4,222. 10 ⁻³	4,0	1,45	—	—	—
0,10	0,38	192,5	3,14. 10 ⁻⁸	2,171. 10 ⁻³	3,8	1,45	—	—	—
0,10	0,36	180,5	7,98. 10 ⁻⁸	1,698. 10 ⁻³	3,6	1,50	—	—	—
0,10	0,34	148,2	9,845. 10 ⁻⁷	8,45. 10 ⁻⁴	3,4	1,90	—	—	—
0,10	0,32	130,0	4,055. 10 ⁻⁶	5,572. 10 ⁻⁴	3,2	—	—	—	—
0,10	0,30	109,7	1,968. 10 ⁻⁵	3,402. 10 ⁻⁴	3,0	—	—	—	11,60
0,10	0,28	81,7	1,737. 10 ⁻⁴	1,646. 10 ⁻⁴	2,8	—	—	—	9,93
0,10	0,26	72,2	3,638. 10 ⁻⁴	1,264. 10 ⁻⁴	2,6	—	—	16,01	9,40
0,10	0,24	63,9	6,938. 10 ⁻⁴	9,861. 10 ⁻⁵	2,4	—	—	13,19	9,32
0,10	0,22	52,2	1,724. 10 ⁻³	6,75. 10 ⁻⁵	2,2	—	—	10,28	9,21
0,10	0,20	45,0	3,018. 10 ⁻³	5,233. 10 ⁻⁵	2,0	—	6,14	8,87	9,31
0,10	0,18	39,7	4,558. 10 ⁻³	4,258. 10 ⁻⁵	1,8	—	4,91	8,00	9,39
0,10	0,16	34,7	6,725. 10 ⁻³	3,431. 10 ⁻⁵	1,6	—	4,04	7,40	9,91
0,10	0,14	31,5	8,626. 10 ⁻³	2,936. 10 ⁻⁵	1,4	—	3,60	7,15	—
0,10	0,12	25,5	1,376. 10 ⁻²	2,104. 10 ⁻⁵	1,2	—	2,98	7,03	—
0,10	0,10	20,7	1,967. 10 ⁻²	1,541. 10 ⁻⁵	1,0	—	2,61	7,20	—
0,10	0,08	16,0	2,88. 10 ⁻²	1,07. 10 ⁻⁵	0,8	—	2,31	7,57	—
0,10	0,06	11,7	4,025. 10 ⁻²	7,04. 10 ⁻⁶	0,6	—	2,11	8,66	—
0,10	0,04	6,2	6,174. 10 ⁻²	3,45. 10 ⁻⁶	0,4	—	1,80	8,69	—
0,10	0,02	1,0	9,25. 10 ⁻²	1,255. 10 ⁻⁶	0,2	—	—	—	—
0,10	0,0	—	0,10	0,0	—	—	—	—	—



Σχ. 3. (Ηλεκτρομετρική όγκομετρική καμπύλη.

λογίσωμεν τās πραγματικās συγκέντρώσεις ελευθέρων ιόντων κυανίου (CN⁻) εις έκαστον διάλυμα του Πίνακος III.

Ο ύπολογισμός γίνεται επί τη βάσει της επίσώσεως (10). Η αρχική συγκέντρωσις (CN⁻)₁, εκ της ό-

ποίας θα γίνη ό ύπολογισμός των ύπολοίπων, λαμβάνεται από τό διάλυμα εκείνο, εις τό όποιον παρατηρήθη ή πρώτη άνεπιτυχής έφαρμογή της έξισώσεως (9), ήτοι διά C_{CN} = 0,48 M. Εις τό διάλυμα τουτό ύπολογίζεται ή συγκέντρωσις (CN⁻)₁ δι' έφαρμογής του νόμου δράσεως μαζών, όπου B₄ είναι ή μέση τιμή ή τιμή κατά τι διάφορος της μέσης και άγνωστος παράγων ή συγκέντρωσις (CN⁻)₁.

Αί συγκεντρώσεις ιόντων κυανίου εις έκαστον των διαδοχικών διαλυμάτων του Πίνακος III ύπολογίζονται ή μία κατόπιν της άλλης διά συνεχούς έφαρμογής της έξισώσεως (10).

Διά τόν έλεγγον, κατά πόσον αι ώς άνω προσδιορισθείσαι τιμαί είναι όρθαι ή μη, εισάγομεν κατά Leden την ακόλουθον συνάρτησιν:

$$F_4(CN) = C_{Cd} \frac{-(Cd^{++})}{(Cd^{++})(CN^-)_4} = B_1 \cdot (CN^-)^{-3} + B_2 \cdot (CN^-)^{-2} + B_3 \cdot (CN^-)^{-1} + B_4$$

εκ της οποίας προκύπτει ότι: ορ. F₄(CN) = B₄ διά ορ. (CN⁻) → 0.

Η συνάρτησις αύτη ύπελογίσθη από τὰ στοιχεία του Πίνακος III και δίδει διά εύθύγραμμον γραφικής προεκτάσεως εις μηδενικήν συγκέντρωσιν κυανίου την τιμήν 1,45. 10¹⁷, ήτις είναι πλησιέστατα πρός την πειραματικώς προσδιορισθείσαν μέσην τιμήν της B₄.

Εάν μετά την έκτέλεσιν των άνωτέρω ύπολογισμών προκύψη εκ της γραφικής προεκτάσεως, τιμή διά την σταθεράν B₄ κατά πολύ διάφορος της πειραματικώς εύρεθείσης μέσης τιμής, τότε όλόκληρος ή σειρά των συγκεντρώσεων ελευθέρων ιόντων κυανίου δέον όπως ύπολογισθί έξ αρχής, χρησιμοποιούντες μίαν τιμήν της σταθεράς B₄ κατά τι άνωτέραν της προηγουμένως χρησιμοποιηθείσης.

Ούτω, συμφώνως πρός τὰ άνωτέρω, διά την έκτέλεσιν των ύπολογισμών εις τόν Πίνακα III, έχρησιμoποιήθη κατόπιν πολλών άνεπιτυχών προσεγγίσεων ώς τιμή διά την σταθεράν B₄ ή 1,42. 10¹⁷ άντι της πειραματικής τιμής 1,35. 10¹⁷, ή δέ προκύπτουσα διά της μεθόδου της γραφικής προεκτάσεως τιμή είναι 1,15. 10¹⁷.

ΠΙΝΑΞ IV

C _{Cd}	Cd (CN) ⁺		Cd (CN) ₂		Cd (CN) ₃ ⁻		Cd (CN) ₄ ²⁻	
	ψ _{1δ}	ψ _{1κ}	ψ _{1δ}	ψ _{1κ}	ψ _{1δ}	ψ _{1κ}	ψ _{1δ}	ψ _{1κ}
2	0	0,376	0,229	0,140	0,363	0,040	0,0	0,029
3	0	0,184	0,247	0,183	0,492	0,347	0,076	0,240
4	0	0	0,200	0	0,677	0,198	0,123	0,743
5	0	0	0	0	0,846	0	0,154	0,840
6	0	0	0	0	0,813	0	0,187	0,810

Αι ύπολοιποι σταθεραί σχηματισμού τών συμπλόκων Cd (CN)⁺, Cd (CN)₂ και Cd (CN)₃⁻ υπολογίζονται τώρα από τας όρθας πλέον συγκεντρώσεις έλευθέρων Ιόντων κυανίου εις έκαστον διάλυμα και δι' έφαρμογής τών κατωτέρω συναρτήσεων :

$$F_1 (CN) = \frac{C_{Cd} - (Cd^{++})}{(Cd^{++}) \cdot (CN^-)} = B_1 + B_2 (CN^-) + B_3 (CN^-)^2 + B_4 (CN^-)^3$$

ορ. $F_1 (CN) = B_1$ δια όρ. $(CN^-) \rightarrow 0$.

$$G_2 (CN) = \frac{F_1 (CN) - B_1}{(CN^-)} = B_2 + B_3 (CN^-) + B_4 (CN^-)^2$$

και ορ. $G_2 (CN) = B_2$ δια όρ. $(CN^-) \rightarrow 0$.

$$G_3 (CN) = \frac{G_2 (CN) - B_2}{(CN^-)} = B_3 + B_4 (CN^-)$$

και ορ. $G_3 (CN) = B_3$ δια όρ. $(CN^-) \rightarrow 0$.

αΐτινες δια γραφικής προεκτάσεως εις μηδενικήν συγκέντρωσιν κυανίου δίδουν αντιστοίχως τας σταθεράς σχηματισμού B₁, B₂ και B₃.

Προκύπτουν δε αι κάτωθι τιμαί :

$$B_1 = 1,5 \cdot 10^5 [M/λιτρ.]^{-1}$$

$$B_2 = 4,0 \cdot 10^9 [M/λιτρ.]^{-2}$$

$$B_3 = 8,4 \cdot 10^{13} [M/λιτρ.]^{-3}$$

$$B_4 = 1,3 \cdot 10^{17} [M/λιτρ.]^{-4}$$

έκ τών όποιων αι σταθεραί διαστάσεως υπολογίζονται ευκόλως δεδομένου ότι :

$$K_{\eta} = \frac{1}{B_{\eta}}$$

*Απλή σύγκρισις κατωτέρω σταθερών διαστάσεως προσδιορισθέντων δι' άμφοτέρων τών μεθόδων καταδεικνύει την έπίδρασιν τών φαινομένων διαστάσεως έπι της σταθεράς διαστάσεως της προσδιορισθείσης δια του πολαρογράφου.

Σύμπλοκον Ιόν.	Σταθερά Διαστάσεως Συμπλόκου	*Αποτελέσματα Πολαρογράφου	*Αποτελέσματα Ηλεκτρομετρ. Όγκομετρήσεως
Cd (CN) ⁺	K ₁	-	6,7 \cdot 10 ⁻⁶
Cd (CN) ₂	K ₂	3,8 \cdot 10 ⁻⁷	2,5 \cdot 10 ⁻¹⁰
Cd (CN) ₃ ⁻	K ₃	1,3 \cdot 10 ⁻¹⁰	1,2 \cdot 10 ⁻¹⁴
Cd(CN) ₄ ²⁻	K ₄	1,2 \cdot 10 ⁻¹³	7,7 \cdot 10 ⁻¹⁸

4. Ύπολογισμός ταχυτήτων διαστάσεως

Έχοντες πλέον συγκεντρώσει άπαντα τά άπαιτούμενα στοιχεία είναι δυνατόν νά εφαρμοσώμεν την σχέση (5) και νά προσδιορίσωμεν τας σταθεράς ταχύτητος τών διαφόρων συμπλόκων.

Τά ρεύματα διαχύσεως (i_δ)_{ΜΑη} προκύπτουν άπ' ευθείας από τά αποτελέσματα του πολαρογράφου του Πίνακος I και έκφράζονται ως τό ποσοστόν κατανομής του καδμίου μεταξύ τών διαφόρων ένώσεών του, συμπεριλαμβανομένου και του άπλου Ιόντος. Ύπολογίζεται δε τό ποσοστόν τουτο από την σχέση :

$$\psi = \frac{(i_{\delta})_{ΜΑη}}{(i_{\delta})_{ολ}}$$

Η άληθής κατανομή του καδμίου εις την κυρίαν μάζαν διαλύματος δύναται έπίσης νά υπολογισθή από τά αποτελέσματα της ήλεκτρομετρικής όγκομετρήσεως συμφώνως προς την σχέση :

$$\psi_{i\delta} = \frac{Cd (CN)_n}{C_{Cd}} = \frac{B_n (CN^-)^n}{1 + B_1 (CN^-) + B_2 (CN^-)^2 + B_3 (CN^-)^3 + B_4 \cdot 1/2 (CN^-)^4}$$

n = 1,2,3,4.

*Εν συνεχεία τά κινητικά ρεύματα διαστάσεως υπολογίζονται δι' έφαρμογής τών εξισώσεων (1).

Δέν υπολείπεται παρά νά προσδιορισθί τό πάχος της στοιβάδος διαλύματος όπου λαμβάνουν χώραν τά φαινόμενα διαστάσεως, ήτοι ή τιμή δ. Δεδομένου ότι προς τό παρόν δέν ύφίστανται πειραματικά μέθοδοι μετρήσεως του μεγέθους τουτο, υποτίθεται ότι τό δ είναι μονομοριακών διαστάσεως, ώστε τά εις την στοιβάδα διαλύματος ύπάρχοντα Ιόντα νά εύρίσκονται εις άμεσον έποφην προς τό ήλεκτρόδιον, έπι του όποιου και άνάγονται.

Λαμβάνετα έπομένως τό δ = 5 \cdot 10⁻⁸ εκ. (μέση τιμή μοριακής διαμέτρου). *Αντικαθιστώντες εις την εξίσωσιν (5) τας κάτωθι πειραματικές τιμάς τών διαφόρων σταθερών,

$$\mu = 2,48 \text{ χιλισμ/δευτ.}$$

$$\tau = 2,78 \text{ δευτ./σταγόνα}$$

$$\nu = 2$$

$$\Delta = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ τετρ. εκ./δευτ.}$$

και λαμβάνοντες τιμάς τών (i_δ)_{ΜΑη} και (i_κ) εκ του Πίνακος IV.

προκύπτουν αι κάτωθι μέσαι δια τας σταθεράς ταχύτητος της διαστάσεως τών διαφόρων συμπλόκων :

$$k_2 \text{ περίπου } 2,7 \cdot 10^{-1}$$

$$k_3 \text{ περίπου } 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ (δευτ.)}^{-1} [M/λιτρ.]^{-1}$$

$$k_4 \text{ περίπου } 1,9$$

*Η άπουσία πολαρογραφικού κύματος δια τό πρώτον σύμπλοκον Cd(CN)⁺ υποδεικνύει, ότι τουτο διασταται τόσον ταχέως, ώστε ή δημιουργία ιδιαιτέρου πολαρογραφικού κύματος είναι αδύνατος. *Επίσης έκ τών άνωτέρω έξάγεται, ότι ή αναγωγή τών συμπλόκων λαμβάνει χώραν έπι του ήλεκτροδίου ύδραργύρου τόσον άπ' ευθείας, ήτοι άνευ διαστάσεως, όσον και κατόπιν διαστάσεως προς άπλά μεταλλικά Ιόντα.

Πρέπει έν προκειμένω νά τονισθί ότι ή ακρίβεια τών έπι τη βάσει της προτεινομένης μεθόδου προσδιορισθεισών τιμών, τών σταθερών ταχύτητος τών αντιδράσεων διαστάσεως, έξαρτάται από τας πραγματικές διαστάσεις του μεγέθους δ.

Δεδομένου όμως, ότι έπι του παρόντος δέν ύφίστανται μέθοδοι μελέτης τών ταχυτήτων διαστάσεως άνοργάνων συμπλόκων άλάτων, ή προτεινομένη μέθοδος δίδει τουλάχιστον την όρθην τάξιν μεγέθους της ταχύτητος, μετά της όποιάς τοιούτου είδους αντιδράσεις λαμβάνουν χώραν.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kolthoff & Lingane, *Polarography Inter. Publ.* 2nd Ed. (1952) p. 188/I.
2. Lingane, *Electroanalytical Chem. Inter. Publ. Ltd.* (1953) p. 19.
3. Bridecka, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 4, 212 (1947).
4. Kolthoff & Lingane, *Polarography, Inter. Publ.* 2nd Ed. I (1952) p. 268.
5. Pines, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1,387, (1929).
6. Kolthoff & Lingane, *Polarography Inter. Publ.*

- * 2nd Ed. II (1952) p. 503.
7. Prytz & Osterud, *Acta Chem. Scand.* 6,1534, (1952).
8. Kolthoff & Lingane, *Polarography, Inter. Publ.* 2nd Ed., I. (1952) p. 211.
9. Sullivan & Hindman, *J. Amer. Chem. Chem. Soc.*, 74, 6091, (1952).
10. Leden, *Svensk. Kem. Tidskr.* 1, 56, 31, (1944).
11. *Kinetics and mech. of inorg. react. in solution, Special Publ. No 1, London Chem. Soc.* (1954), p. 64.
12. Von Euler, *Ber.* 35, 2400, (1903).

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΕΩΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΥΚΝΩΤΩΝ
ΤΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ ΚΛΩΣΤΟΠΟΙΗΣΕΩΣ ΤΗΣ ΡΑΙΓΙΟΝ

*Υπό Δρος Ε. ΤΟΥΛΑ, Χημικού

(Έργαστήριο Α.Ε. Τεχνικής Μετάξης Ε.Τ.Μ.Α.)
Εισήχθη τη 25η Αυγούστου 1955

Κατά την κλωστοποίησης της ραιγιόν χρησιμοποιήθη αρχικώς δια την άποσύνθεσιν και πήξιν τής βισκόζης πρὸς ξυδρον κυτταρίνην (1) λουτρὸν ἐκ χλωριούχου ἢ θειικοῦ ἀμμωνίου (Stearn 1898). Τοῦτο συνετέλεσεν εἰς τὴν βιομηχανικὴν παραγωγὴν ραιγιόν, ἥτις λόγω τῆς βραδείας πήξεως τῆς βισκόζης ἐπαρουσίαζεν ἐπιθυμητὰς τεχνικὰς ἰδιότητας (μαλακὴν ἀφήν, μεγάλην στυλπνότητα). Τὸ λουτρὸν αὐτὸ ἐγκατελείφθη ἀργότερον, ἐπειδὴ ἐδείκνυεν ὄρισμένα μειονεκτήματα (συγκόλλησις ἰνῶν λόγω ἀτελοῦς πήξεως, ὕψηλόν κόστος).

Αἱ προσπάθειαι κλωστοποίησης τῆς ραιγιόν δι' ἀμιγῶν ὀξέων (2) ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἀπέτυχον, διότι κατὰ μὲν τὴν χρῆσιν ἀνοργάνων ὀξέων προέκυπτε ραιγιὸν μὲ σκληρὰν ἀφήν καὶ θαμπὴν ἐμφάνισιν (πολὺ ταχεῖα πήξις τῆς βισκόζης), κατὰ δὲ τὴν χρῆσιν ὀργανικῶν ὀξέων τοιαύτη μὲ ὁμαλοτέρας ἰδιότητας, ἀλλὰ μειονεκτοῦσα εἰσέτι καθ' ὅμοιον τρόπον ὡς ἡ λαμβανομένη ἐκ λουτρῶν μὲ ἀμμωνιακὰ ἅλατα (πολὺ βραδεία πήξις τῆς βισκόζης).

Τὴν ὀριστικὴν τεχνικὴν λύσιν τοῦ ζητήματος ἔδωκε τελικῶς λουτρὸν μέσης ἱκανότητος πήξεως τῆς βισκόζης (3,4), τὸ ὁποῖον περιεῖχε θειικὸν ὄξύ, πολὺ θειικὸν νάτριον καὶ ὀλίγον θειικὸν ψευδάργυρον (Mueller 1905, *Vereinigte Glanzstoffabriken* 1912). Ἡ μὲν περίσσεια τοῦ θειικοῦ νατρίου ὑποβιάζουσα τὴν ἠλεκτρολυτικὴν διάσπασιν τοῦ θειικοῦ ὀξέος (ὡς ἄλας τοῦ αὐτοῦ ἀνιόντος) ἐπιβραδύνει ἐν μέρει τὴν πήξιν τῆς βισκόζης, ἢ δὲ παρουσία τοῦ θειικοῦ ψευδαργύρου συντελοῦσα εἰς τὴν δημιουργίαν ἐνδιαμέσου μεμβράνης ἐκ ξανθογονικοῦ καὶ θειοῦχου ψευδαργύρου ἐξομαλύνει αὐτήν. Ἐπειδὴ τὰ συστατικὰ τοῦ ἀνω λουτροῦ εἶναι σχετικῶς εὐθηρὰ ἐλαττοῦται συγχρόνως τὸ κόστος τῆς κατασκευῆς αὐτοῦ εἰς τὸ ἐλάχιστον.

Ἡ βισκόζη περιέχει 6—7% καυστικὸν νάτριον καὶ 81—83% ὕδωρ. Εἰσερχομένη εἰς τὸ λουτρὸν κατὰ τὴν κλωστοποίησην τείνει ὄχι μόνον νὰ ἐξουδετερώσῃ ἀλλὰ καὶ νὰ ἀραιώσῃ αὐτὸ (5). Πρὸς διατήρησιν τῆς σταθερᾶς συνθέσεως τοῦ λουτροῦ, ἥτις εἶναι ἀπαραίτητος πρὸς παραγωγὴν ραιγιόν ὁμοιομόρφου ἐμφάνισεως (στυλπνότης) καὶ ἰδιοτήτων (ἀφή, φυσικαὶ σταθεραὶ, ἱκανότης βαφῆς κ.λ.π.), ἀπαιτεῖται ἡ συνεχὴς προσθήκη θειικοῦ νατρίου, θειικοῦ ὀξέος καὶ θειικοῦ ψευδαργύρου. Τοῦτο ὁμῶς αὐξάνει ταχέως τὸν ὄγκον τοῦ λουτροῦ καὶ ὀδηγεῖ εἰς τὴν ἀντιοικονομικὴν ἀπόχυσιν μεγάλων ποσοτήτων ἐξ αὐτοῦ.

Τὸ κατὰ τὴν κλωστοποίησης τῆς βισκόζης λόγω ἐξουδετερώσεως τοῦ καυστικοῦ τῆς νατρίου δημιουργούμενον θειικὸν νάτριον εἶναι τελειῶς ἐπαρκές πρὸς διατήρησιν τοῦ ἰσοζυγίου αὐτοῦ τοῦ ἅλατος εἰς τὸ λουτρὸν ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν, ὅτι θὰ ἠδύνατο νὰ ἀποφευχθῆ ἢ ἀραιώσῃς τοῦ τελευταίου.

Τοῦτο ἤγαγεν εἰς τὴν χρησιμοποίησιν συμπυκνωτῶν τοῦ λουτροῦ ἐν κενῷ (6), οἱ ὁποῖοι πρέπει νὰ λειτουργοῦσι τὸσον ἐντατικῶς, ὥστε νὰ ἀποφεύγηται ἡ

προσθήκη θειικοῦ νατρίου. Εἰς αὐτὴν τὴν περίπτωσιν μειοῦνται ἀισθητῶς αἱ προσθήκαι θειικοῦ ὀξέος καὶ θειικοῦ ψευδαργύρου, ὁ δὲ ὄγκος τοῦ λουτροῦ αὐξάνει εἰς πολὺ βραδύτερον ρυθμόν.

Τὸ λουτρὸν κλωστοποίησης πρέπει ἐκτὸς τῆς σταθερᾶς συνθέσεως νὰ ἔχη θερμοκρασίαν σταθερὰν (45°C). Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ θερμάνσεως αὐτοῦ μὲ ἀτμὸν μέσῳ μολυβδίνων σωλήνων (σερπαντινῶν). Ἄνωμαλία εἰς τὸ σύστημα θερμάνσεως τοῦ λουτροῦ (τρύπημα τῆς σερπαντίνης), ἥτις συνεπάγεται ἀραίωσιν αὐτοῦ, δύνата νὰ ἀντιμετωπισθῆ προσκαίρως μέχρις ἀπομονώσεως τῆς ἐστίας τῆς βλάβης δι' ἠύξημένης συμπυκνώσεως εἰς τοὺς συμπυκνωτάς.

Εἰς τελευταίως ἐκδοθεῖσαν θερμοδυναμικὴν μελέτην (7) ὁ ἐκλεκτὸς συνάδελφος μηχανικὸς κ. Κ. Λέφας ἐκθέτει ὑπὸ ποίας συνθήκας ἡ ἀπόδοσις τῶν συμπυκνωτῶν δύναται νὰ ἀχθῆ εἰς τὸ ἄριστον (optimum) σημεῖον. Εἰς τὴν παρούσαν μελέτην ὑποδεικνύεται κατὰ ποῖον τρόπον θὰ καταστῆ εὐχερῆς καὶ συνεχῆς ὁ ἐλεγχος τῆς ἀποδόσεως τῶν συμπυκνωτῶν, ὥστε νὰ διατηρῆται ἡ ἀπόδοσις αὐτὴ εἰς τὸ ἐπιθυμητὸν σημεῖον ὑπὸ τοῦ ἐπιβλέποντος προσωπικοῦ παρὰ τὰς σημειούμενας διαταραχὰς λειτουργίας τῶν συμπυκνωτῶν (ἀνεπάρκεια θερμάνσεως ἢ ροῆς ἢ κενοῦ, βούλωμα ἢ τρύπημα αὐλῶν θερμάνσεως κ.λ.π.).

Ἡ ἀπόδοσις (ἱκανότης συμπυκνώσεως) ἐκάστου συμπυκνωτοῦ δὲν δύναται νὰ προσδιορισθῆ ἀπ' εὐθείας διὰ μετρήσεως τοῦ ὄγκου τοῦ κατὰ μονάδα χρόνου ἀποστάζοντος ὕδατος, διότι ἡ διατήρησις τοῦ κενοῦ καὶ ἡ συμπύκνωσις τοῦ ἀτμοῦ ἐπιτυγχάνεται διὰ καταρράκτου ἐκ ρέοντος ψυχροῦ ὕδατος ἐμφυσωμένου δι' ἀκροφυσίαν (ἀρχὴ τῆς ὑδραντλίας κενοῦ τοῦ χημείου). Δὲν ἀπομένει ἐπομένως παρά ὁ ἔμμεσος προσδιορισμὸς, ὅστις βασίζεται ἀφ' ἐνὸς εἰς τὴν μέτρησιν τοῦ κατὰ λεπτόν ἐκ τοῦ συμπυκνωτοῦ ἐκρέοντος συμπυκνωμένου λουτροῦ καὶ ἀφ' ἑτέρου εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς συνθέσεως τοῦ λουτροῦ πρὸ καὶ μετὰ τὴν συμπύκνωσιν. * Πρὸς τοῦτο ὁμῶς ἀπαιτεῖται εἰς ἐκάστην συγκεκριμένην περίπτωσιν ἡ ἐκτέλεσις ὑπολογισμῶν ἐπὶ τῆς ἀκολουθοῦσας βάσεως:

Δεδομένα.

1) Ὁ συμπυκνωτῆς συμπυκνώνει τὸ λουτρὸν κλωστοποίησης ἀπὸ εἰδ. βάρους [1,2742]_{45°} εἰς [1,3050]_{45°} καὶ ἀπὸ δεξύτητος 12,18% H₂SO₄ εἰς 13,243% H₂SO₄ μὲ παροχὴν 60 λίτρων/1' πυκνοῦ λουτροῦ.

2) Τὸ λουτρὸν κλωστοποίησης ἔχει τὴν ἀκόλουθον σύνθεσιν: 12,18% H₂SO₄, 20,29% Na₂SO₄, 0,60% ZnSO₄, 66,93% H₂O.

Υπολογισμός.

Ἡ αὐξήσις τῆς πυκνότητος τοῦ θειικοῦ ὀξέος κατὰ

* Ἐπὶ λουτροῦ κλωστοποίησης γνωστῆς καὶ πρακτικῶς σταθερᾶς συνθέσεως ἐπαρκεῖ ὁ προσδιορισμὸς τῆς δεξύτητος καὶ τοῦ εἰδ. βάρους.

την συμπύκνωση είναι: $\frac{(13,243-12,18)}{12,18} \cdot 100 = 8,73\%$

Κατ' αντίστοιχον ποσοστόν πρέπει να αυξάνη και η πυκνότης των άλλων μη εξατμιζόμενων συστατικών ($\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{ZnSO}_4$), όποτε λαμβάνεται διά την σύνθεσιν του συμπυκνωμένου λουτρού: 13,243% H_2SO_4 , 22,062% Na_2SO_4 , 0,652% ZnSO_4 , 64,043% H_2O .

Έν λίτρον (1305 γρ.) συμπυκνωμένου λουτρού περιέχει βάσει της συνθέσεως 835,76 γρ. ύδατος και 469,24 γρ. H_2SO_4 , Na_2SO_4 και ZnSO_4 . Αυτό το λίτρον συμπυκνωμένου λουτρού ελήφθη εκ μεγαλύτερου όγκου λουτρού κλωστοποιήσεως περιέχοντος τό αυτό βάρος H_2SO_4 , Na_2SO_4 και ZnSO_4 , αλλά έχοντος περιεκτικότητα αυτών των συστατικών 33,07% και ειδικόν βάρος [1,2742] 45°.

Ός εκ τούτου: 469,24 γρ. $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4$ & ZnSO_4 είναι 33,07% λ. κλωστ. 949,69 γρ. H_2O » 66,93% »

1418,93 γρ. σύνολον συστατικών » 100,00% »

Όστε 1 λίτρον (1305 γρ.) συμπυκνωμένου λουτρού λαμβάνεται εκ 1,0873 λίτρων (1418,93 γρ.) λουτρού κλωστοποιήσεως δι' εξατμίσεως 113,93 γρ. ύδατος.

Δύσις.

Ό συμπυκνωτής εξατμίζει: 60,60,0,11393 = 410,14 χ/μα ύδατος/ώραν.

Πρός συντόμευσιν των άναφερθέντων φυσικών και χημικών προσδιορισμών και απλούστευσιν του ύπολογισμού, άνεζητήθη συνάρτησις συνδέουσα τό ειδικόν βάρος η τόν ειδικόν όγκον του λουτρού κλωστοποιήσεως (εις 45° C) προς την περιεκτικότητα αυτού εις ύδωρ.

Έάν τό λουτρόν κλωστοποιήσεως περιείχε συστατικά, των οποίων η άνάμιξις συνετελείτο άνευ εκλύσεως θερμότητος και συστολής όγκου* (8, 9), θά ήδύνατο να εφαρμοσθή χωρίς περιορισμόν τό ακόλουθον πρόβλημα μείξεως:

Βάρος συστ. επί Ειδικός όγκος
μονάδος βάρους συστατικού εις 45° C
λουτρού

$$\frac{B_u}{B_\delta} \cdot [\bar{O}_u]_{45^\circ} = \frac{B_u}{B_\delta} \cdot [\bar{O}_u]_{45^\circ}$$

$$\left(1 - \frac{B_u}{B_\delta}\right) \cdot [\bar{O}_o]_{45^\circ} = \left(1 - \frac{B_u}{B_\delta}\right) \cdot [\bar{O}_o]_{45^\circ}$$

$$1 \cdot [\bar{O}_\delta]_{45^\circ} = \frac{B_u}{B_\delta} [\bar{O}_u]_{45^\circ} + \left(1 - \frac{B_u}{B_\delta}\right) \cdot [\bar{O}_o]_{45^\circ}$$

Ό μόν ειδικός όγκος του διαλύματος του λουτρού εις 45° C θά ήτο:

$$[\bar{O}_\delta]_{45^\circ} = [\bar{O}_o]_{45^\circ} + \left([\bar{O}_u]_{45^\circ} - [\bar{O}_o]_{45^\circ}\right) \frac{B_u}{B_\delta} \quad (1)$$

Τό δέ ειδικόν βάρος του διαλύματος του λουτρού εις 45° C θά ήτο:

$$[\bar{B}_\delta]_{45^\circ} = \frac{1}{[\bar{O}_\delta]_{45^\circ}} = \frac{1}{[\bar{O}_o]_{45^\circ} + \left([\bar{O}_u]_{45^\circ} - [\bar{O}_o]_{45^\circ}\right) \cdot \frac{B_u}{B_\delta}} \quad (2)$$

* Μεγάλη συστολή όγκου παρατηρήθη κατά την σύνθεσιν των άλογόνων άλάτων των άλκαλιών εκ των στοιχείων, ήτις εις τό φθοριοϋχα άλατα υπερβαίνει 60%. Αύτη συμβαδίζει με την εκλυομένην θερμότητα και ως εκ τούτου η τελευταία ήρμηνεύθη ως θερμότης συμπίεσεως. Η άνωτέρω συστολή όγκου δέν δύναται να συγκριθή προς την προκειμένην, διότι άφ' ένός είναι πολύ μεγαλύτερα αύτης και άφ' έτέρου συνοδεύεται με άλλαγήν καταστάσεως της ύλης (ιονισμός) των έν λόγω στοιχείων. Συγγενέουσα και συγκρίσιμος εις μέγεθος προς την παρούσαν είναι η συστολή όγκου η παρατηρουμένη κατά την ένυδάτωσιν μορίων, ήτις π. χ. διά μείγμα εκ 53,9 όγκων οινόπνεύματος και 49,8 όγκων ύδατος άνέρχεται εις 3,6%.

Έάν ίσχυον τό άνωτέρω θά ήρκει η εισαγωγή του ειδικού όγκου του ύδατος εις 45° C (γνωστή εκ πινάκων και εκείνη του ειδικού όγκου των άλλων συστατικών) του λουτρού (δυναμένη να προσδιορισθή) έντός των τύπων (1) ή (2), όπως ληφθή ό ειδικός όγκος η τό ειδικόν βάρος του λουτρού εις 45° C διά πάσαν περιεκτικότητα εις ύδωρ.

Αί άπλαι αύται σχέσεις, αΐτινες πρέπει να ίσχύουν επί ίδανικών μειγμάτων και διαλυμάτων, δύναται να γραφώσιν υπό την γενικωτέραν μορφήν:

$$[\bar{O}_\delta]_{\theta^\circ} = [\bar{O}_o]_{\theta^\circ} + \left([\bar{O}_u]_{\theta^\circ} - [\bar{O}_o]_{\theta^\circ}\right) \cdot \frac{B_u}{B_\delta} \quad (3)$$

$$[\bar{B}_\delta]_{\theta^\circ} = \frac{1}{[\bar{O}_o]_{\theta^\circ} + \left([\bar{O}_u]_{\theta^\circ} - [\bar{O}_o]_{\theta^\circ}\right) \cdot \frac{B_u}{B_\delta}} \quad (4)$$

Έπί πραγματικών διαλυμάτων, των οποίων τό συστατικά μίγνυνται υπό συστολήν όγκου, πρέπει να ίσχύουν κατά προσέγγισιν αι έτι γενικώτεροι σχέσεις:

$$[\bar{O}_\delta]_{\theta^\circ} = \alpha + \beta \cdot \frac{B_u}{B_\delta} \quad (5)$$

$$[\bar{B}_\delta]_{\theta^\circ} = \frac{1}{\alpha + \beta \cdot \frac{B_u}{B_\delta}} \quad (6)$$

Εις ταύτας αι σταθεραι α και β συνήθως λόγω της συστολής όγκου θά είναι μικρότεροι των καθορισμένων εις τους τύπους (3) και (4), καθίσταται δέ άπαραίτητον να προσδιορισθούν πειραματικώς.

Ίνα έλεγθή έάν η άνω ύπόθεσις προσεγγίξη τάς πραγματικές συνθήκας, κατεσκευάσθη διά μείξεως πυκνότερον λουτρόν κλωστοποιήσεως του έν χρήσει τσιούτου, αλλά με την αυτην σχέση των έν διαλύσει ουσιών ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{ZnSO}_4$) και προσδιορίσθη τό ειδικόν του βάρος εις 45° C. Τούτο ήρραιώθη κατά βαθμίδας διά προσθήκης ύδατος και ταυτοχρόνου προσδιορισμού του έκάστοτε ειδικού βάρους αυτού εις 45° C.

Ευρέθησαν τό ακόλουθα: (βλέπε Πίνακα Ι).

Ό ύπολογισμός των σταθερών α και β γίνεται κατά την μέθοδον του ελαχίστου άθροίσματος των τετραγώνων (10). Προς τόυτο εις τόν τύπον (5) διενεργούνται αι ακόλουθοι άντικαταστάσεις (βλέπε Πίνακα Ι).

$$[\bar{O}_\delta]_{\theta^\circ} = [\bar{O}_\delta]_{45^\circ} = \psi \text{ και } \frac{B_u}{B_\delta} = \chi$$

αΐτινες δίδουσι τό ακόλουθα: (βλέπε Πίνακα Ι),

$$\psi = \alpha + \beta\chi \quad (7)$$

Έπειδή η σχέση (7) είναι γραμμική ίσχύει:

$$\Sigma (\psi - \alpha - \beta\chi)^2 = \text{έλάχιστον}$$

$$\text{δταν } \alpha = \frac{\Sigma\chi \cdot \Sigma\psi - \Sigma\chi^2 \cdot \Sigma\psi}{(\Sigma\chi)^2 - \eta \Sigma\chi^2} \quad (8)$$

$$\text{και } \beta = \frac{\Sigma\chi \cdot \Sigma\psi - \eta \Sigma\chi \cdot \psi}{(\Sigma\chi)^2 - \eta \Sigma\chi^2} \quad (9)$$

Έκ του πίνακος Ι ύπολογίζεται:

$$\Sigma\chi = 3,2841, \Sigma\psi = 3,8880, \Sigma\chi \cdot \psi = 2,56802, \Sigma\chi^2 = 2,179321$$

$$(\Sigma\chi)^2 = 10,7853, \eta = 5$$

Έπομένως $\alpha = 0,35524$ και $\beta = 0,64183$.

Αί σταθεραι αύται εισαγόμεναι εις τόν τύπον (6) δίδουσι:

$$[\bar{B}_\delta]_{45^\circ} = \frac{1}{0,35524 + 0,64183 \cdot \frac{B_u}{B_\delta}} \quad (10)$$

Αί βάσει του τύπου (10) ύπολογισθείσαι και καταχωρηθείσαι εις τόν πίνακα Ι τιμαι του ειδικού βάρους του λουτρού συμφωνούσιν έντός των όρίων των λα-

θών (μέσον σφάλμα έκαστης μετρήσεως $\pm 0,0016$) με τας μετρηθείσας.

Εάν ο τύπος (I) ισχύη, τότε ο ειδικός όγκος του ύδατος εντός του λουτρού είναι :

$$[\bar{O}_v]_{45^\circ} \text{ εντός λουτρού} = \alpha + \beta = 0,99707 \quad (11)$$

Διά των ειδικών όγκων του ύδατος εις 45°C εύρισκεται εν τη βιβλιογραφία (11):

$$[\bar{O}_v]_{45^\circ} = 1,00985 \quad (12)$$

Ωστε η συστολή του ειδικού όγκου του ύδατος εις το λουτρόν κλωστοποιήσεως υπολογίζεται :

$$[\bar{O}_v]_{45^\circ} - [\bar{O}_v]_{45^\circ} \text{ εντός λουτρού} = 1,00985 - 0,99707 = 0,01278. \quad (13)$$

Η εύρεθείσα συστολή όγκου είναι μικρά ($1,26\%$) και η τιμή της δίδεται μετ' επιφυλάξεως, έφ' όσον η ακρίβεια των μετρήσεων είναι περιορισμένη.

Επί πλέον οι τύποι (1) και (2) δίδουσι διά των ειδικών όγκων και το ειδικόν βάρος των έν διαλύσει ουσιών εντός του λουτρού :

$$[\bar{O}_o]_{45^\circ} \text{ εντός λουτρού} = \alpha = 0,35524 \quad (14)$$

$$[\bar{B}_o]_{45^\circ} \text{ εντός λουτρού} = \frac{1}{\alpha} = 2,8150 \quad (15)$$

Η μέση περιεκτικότης του λουτρού κλωστοποιήσεως εις ούσιαις έν διαλύσει είναι: $12,10\%$ H_2SO_4 , $20,16\%$ Na_2SO_4 και $0,59\%$ ZnSO_4 , ήτις δύναται να μεταγραφη επί το όρθότερον εις $29,63\%$ NaHSO_4 , $2,63\%$ Na_2SO_4 και $0,59\%$ ZnSO_4 . Τα ειδικά βάρη των ουσιών αυτών βάσει της νεωτέρας βιβλιογραφίας (12) είναι :

$$[\bar{B} \text{ NaHSO}_4]_{15^\circ} = 2,742$$

$$[\bar{B} \text{ Na}_2\text{SO}_4]_{15^\circ} = 2,698 \quad [\bar{B} \text{ ZnSO}_4]_{15^\circ} = 3,74.$$

Με τας άνω τιμάς των αναλογιών και ειδικών βαρών υπολογίζεται ο μέσος ειδικός όγκος των έν διαλύσει ουσιών εντός του λουτρού κλωστοποιήσεως :

$$[\bar{O}_o]_{15^\circ} = \frac{1}{29,63 \cdot \frac{1}{2,742} + 2,63 \cdot \frac{1}{2,698} + 0,59 \cdot \frac{1}{3,74}} = 0,36343 \quad (16)$$

Εξ αυτού εύρισκεται διά το μέσον ειδικόν βάρος των αυτών ουσιών :

$$[\bar{B}_o]_{15^\circ} = \frac{1}{0,36343} = 2,7516 \quad (17)$$

Ινα ληφθῆ ύπ' όψιν και η θερμική διαστολή των έν διαλύσει ουσιών εντός του λουτρού δίδονται συγκριτικώς οι προσιτοι βιβλιογραφικώς (13, 14) κυβικοί δείκται διαστολής των από χημικής πλευράς πλησιεστέρων αλάτων NaCl και K_2SO_4 , οτινες είναι :

$$[{}^C \text{ NaCl}]_{40^\circ} = 0,000121 \quad (18)$$

$$[{}^C \text{ K}_2\text{SO}_4]_{20^\circ} = 0,000107 \quad (19)$$

Βάσει του πρώτου έξ αυτών ο όγκος των έν διαλύσει ουσιών εντός του λουτρού θα αύξηθῆ κατά ποσο-

στόν $0,00363$ διά την αύξησιν της θερμοκρασίας από 15° εις 45°C . Αι ούτω εκτιμώμεναι σταθεραί είναι :

$$[\bar{O}_o]_{45^\circ} = 0,36474 \quad (20)$$

$$[\bar{B}_o]_{45^\circ} = 2,7417 \quad (21)$$

Ωστε η συστολή του ειδικού όγκου των έν διαλύσει ουσιών εντός του λουτρού κλωστοποιήσεως υπολογίζεται :

$$[\bar{O}_o]_{45^\circ} - [\bar{O}_o]_{45^\circ} \text{ εκ λουτρού} = 0,36474 - 0,35524 = 0,00950 \quad (22)$$

Η εύρεθείσα συστολή όγκου των έν διαλύσει ουσιών είναι υπερδιπλασία ($2,67\%$) έναντι εκείνης του ύδατος και η τιμή της δίδεται μετ' άκμή μεγαλύτερας επιφυλάξεως διά τους ακόλουθους λόγους :

- α) της περιορισμένης ακριβείας των μετρήσεων.
- β) της έκ της βιβλιογραφίας (15, 16) διαπιστουμένης άσυμφωνίας ως προς το ειδικόν βάρος των αναφερθέντων αλάτων. Ούτω εις μέν την δευτέραν έκδοσιν της τεχνικής έγκυκλοπαιδείας του Ullmann το ειδικόν βάρος του NaHSO_4 αναγράφεται ίσον προς $2,435$, εις δε το Chemiker Kalender του 1925 αναφέρεται το ειδικόν βάρος του Na_2SO_4 ίσον προς $2,67$ και εκείνον του ZnSO_4 ίσον προς $3,49$.

γ) της άβεβαιότητος ως προς την φύσιν των έν διαλύσει εντός του λουτρού αλάτων (άνυδρα ή ένυδρα), έφ' όσον δέν είναι γνωστόν ποιαί αποθέσεις (Bodenkoerper) εμφανίζονται κατά την εξέτμισιν εις 45°C .

δ) της μη ακριβοδς γνώσεως του κυβικού δείκτου διαστολής των έν διαλύσει εντός του λουτρού ουσιών.

Εν συνόψει των άνωτέρω κρίνεται σκόπιμον να τονισθῆ έκ νέου, ότι τύποι της γενικής μορφής (5) και (6) δύναται να χρησιμοποιηθοῦν κατόπιν πειραματικής έπαληθεύσεως εντός πυκνών μονομεταβλητών διαλυμάτων (λαμβανομένων διά προσθαφαιρέσεως μέσου διαλύσεως) και εντός σχετικώς στενής περιοχής πυκνότητος προς άπόδοσιν των μετρηθεισών τιμών εις πρώτην προσέγγισιν.

Ο τύπος (10) έδωσε μέν μίαν συνάρτησιν μεταξύ ειδικού βαρους του λουτρού κλωστοποιήσεως και της περιεκτικότητος αυτού εις ύδωρ, αλλά δέν έπαρκει ως έχει προς εύρεσιν της άποδόσεως ένός συμπυκνωτού.

Πρός επίτευξιν τούτου άπαιτείται η ακόλουθος σειρά συλλογισμών :

Δι' άναστροφής του τύπου (10) λαμβάνεται :

$$\frac{B_\mu}{B_\delta} = \frac{(1 - 0,35524 \cdot [\bar{B}_\delta]_{45^\circ})}{0,64183 \cdot [\bar{B}_\delta]_{45^\circ}} \quad (23)$$

Ως γνωστόν $\frac{B_\mu}{B_\delta}$ παριστᾶ το βάρος του μέσου διαλύσεως (ύδατος) εντός μονάδος βαρους του διαλύματος του λουτρού. Επομένως το βάρος των έν διαλύσει ουσιών εντός μονάδος βαρους του διαλύματος του λουτρού θα είναι :

$$\frac{B_o}{B_\delta} = 1 - \frac{B_\mu}{B_\delta} = 1 - \frac{(1 - 0,35524 \cdot [\bar{B}_\delta]_{45^\circ})}{0,64138 \cdot [\bar{B}_\delta]_{45^\circ}} \quad (24)$$

Το δε βάρος των έν διαλύσει ουσιών εντός μονάδος όγκου του διαλύματος του λουτρού θα είναι :

$$\frac{B_o}{[O_\delta]_{45^\circ}} = \left(1 - \frac{B_\mu}{B_\delta}\right) \cdot [\bar{B}_\delta]_{45^\circ} =$$

$$= \left(1 - \frac{(1 - 0,35524 \cdot [\bar{B}_\delta]_{45^\circ})}{0,64183 \cdot [\bar{B}_\delta]_{45^\circ}} \right) \cdot [\bar{B}_\delta]_{45^\circ} =$$

$$= \frac{(0,35524 + 0,64183) \cdot [\bar{B}_\delta]_{45^\circ} - 1}{0,64183} \quad (25)$$

Τό βάρος τών εν διαλύσει ούσιων έντός μονάδος δγκου (λίτρου) του διαλύματος του συμπεπυκνωμένου λουτρού θά είναι ίσον προς τό βάρος τών εν διαλύσει ούσιων έντός δγκου μεγαλύτερου της μονάδος $[O_\delta]_{45^\circ}$ του συνήθους λουτρού κλωστοποιήσεως ειδικού βάρους 1,2742 εις $45^\circ C$:

$$\left(\frac{(0,35524 + 0,64183) \cdot 1,2742 - 1}{0,64183} \right) \cdot [O_\delta]_{45^\circ} =$$

$$= \left(\frac{(0,35524 + 0,64183) \cdot [\bar{B}_{\sigma,\delta}]_{45^\circ} - 1}{0,64183} \right) \cdot 1 \quad (26)$$

Επομένως ό δγκος λουτρού κλωστοποιήσεως, όστις έξαμψζόμενος δίδει μίαν μονάδα δγκου (λίτρον) συμπεπυκνωμένου λουτρού είναι:

$$[O_\delta]_{45^\circ} = \frac{(0,35524 + 0,64183) \cdot [\bar{B}_{\sigma,\delta}]_{45^\circ} - 1}{(0,35524 + 0,64183) \cdot 1,2742 - 1} \quad (27)$$

Τό εις αυτόν τόν δγκον λουτρού κλωστοποιήσεως αντίστοιχόν βάρος θά είναι:

$$B_\delta = [O_\delta]_{45^\circ} \cdot [\bar{B}_\delta]_{45^\circ} =$$

$$= \left(\frac{(0,35524 + 0,64183) \cdot [\bar{B}_{\sigma,\delta}]_{45^\circ} - 1}{(0,35524 + 0,64183) \cdot 1,2742 - 1} \right) \cdot 1,2742 \quad (28)$$

Εάν από τό άνω βάρος λουτρού κλωστοποιήσεως, τό όποιον ύποβαλλόμενον εις άπόσταξιν δίδει 1 λίτρον συμπεπυκνωμένου λουτρού, άφαιρεθῆ τό βάρος του τελευταίου, τότε ἡ διαφορά αυτή παριστά τό βάρος του άποσταζόμενου μέσου διαλύσεως (ύδατος) κατά μονάδα δγκου του συμπεπυκνωμένου λουτρού, δηλαδή τό ζητούμενον:

$$\frac{B_\mu}{[O_{\sigma,\delta}]_{45^\circ}} = \frac{(0,35524 + 0,64183) \cdot [\bar{B}_{\sigma,\delta}]_{45^\circ} - 1}{(0,35524 + 0,64183) \cdot 1,2742 - 1} \cdot 1,2742 - [\bar{B}_{\sigma,\delta}]_{45^\circ} \quad (29)$$

Δι' έκτελέσεως τών πράξεων λαμβάνεται:

$$\frac{B_\mu}{[O_{\sigma,\delta}]_{45^\circ}} = \frac{[\bar{B}_{\sigma,\delta}]_{45^\circ} - 1,2742}{1,2742(0,35524 + 0,64183) - 1} \quad (30)$$

Εάν τεθῆ $[\bar{B}_{\sigma,\delta}]_{45^\circ} = 1,3050$ τότε προκύπτει:

$$\frac{B_\mu}{[O_{\sigma,\delta}]_{45^\circ}} = \frac{0,0308}{0,2705} = 0,11387 \text{ χιλίογραμμα ύδατος άπο-}$$

στάζονται κατά λίτρον συμπεπυκνωμένου λουτρού.

Η τιμή αυτή συμφωνεί καλώς με την άρχικώς κατ' άλλον τρόπον ύπολογισθείσαν.

Διά τών άνωτέρω άποδεικνύεται, ότι είναι δυνατός ό ύπολογισμός του άποσταζόμενου ύδατος κατά λίτρον συμπεπυκνωμένου λουτρού έκ μόνης της γνώσεως του ειδικού βάρους του λουτρού (πρό και μετά την άπόσταξιν) και τών συντελεστών της συναρτήσε-

ως (8), μετά τόν συνδυασμόν προς νέαν συνάρτησιν (30). Αύτη ύπό γενικωτέραν μορφήν γράφεται:

$$B_\mu$$

$$\frac{[O_{\sigma,\delta}]_{\theta^\circ}}{[\bar{B}_\delta]_{\theta^\circ} \cdot (\alpha + 3) - 1} = \frac{[\bar{B}_{\sigma,\delta}]_{\theta^\circ} - [\bar{B}_\delta]_{\theta^\circ}}{[\bar{B}_\delta]_{\theta^\circ} \cdot (\alpha + 3) - 1} \quad (31)$$

Επειδή τό ειδικόν βάρος του λουτρού κλωστοποιήσεως και του συμπεπυκνωμένου τοιούτου κυμαίνεται ένεκα διαφόρων λόγων (μεταβαλλόμενη είσοδή βισκόζης εις λουτρόν κλωστοποιήσεως αναλόγως τών λειτουργουσών κλωστοποιητικών μηχανών, ποικίλλουσα Ικανότης συμπυκνώσεως του συμπυκνωτού αναλόγως του έπιτυγχανόμενου κενού κ.λ.π.) έντός όρισμένων σχετικώς στενών όρίων ύπελογίσθη βάσει του τύπου (31) ό κάτω πίναξ, όστις δι' έκαστον ειδικόν βάρος του λουτρού κλωστοποιήσεως (πρό και μετά την συμύκνωσιν) δίδει τό άποσταζόμενον ύδωρ κατά λίτρον του συμπεπυκνωμένου λουτρού. Τό τελευταίον πολλαπλασιαζόμενον επί τόν έκάστοτε έν τῆ μονάδι του χρόνου προκύπτοντα και μετρούμενον δγκον (λίτρα /1') συμπεπυκνωμένου λουτρού παρέχει την άπόδοσιν του συμπυκνωτού.

Εκάστος πίναξ της άνω μορφῆς Ισχύει αύστηρώς μόνον διά λουτρόν κλωστοποιήσεως όρισμένης συνθέσεως (πυκνότητος και σχέσεως τών εν διαλύσει ούσιών). Διά λουτρά άλλης συνθέσεως Ισχύει μόνον κατά προσέγγισιν λόγω της μεταβολῆς τών σταθερών α. β. Επειδή όμως εις τόν τύπον (31) έμφανίζεται μόνον τό άθροισμα τών σταθερών, τό όποιον δι' ύδαρη διαλύματα δέν διαφέρει πολύ της μονάδος, ἡ προσέγγισις ἡ δεχομένη α + β = 1 θά δίδῃ δι' όλα τά είδη τών λουτρον σχετικώς Ικανοποιητικά άποτελέσματα.

Επεξήγησις χρησιμοποιηθέντων συμβόλων

B_μ ἡ δ ἡ ο ἡ μ ἡ σ.δ. = Βάρος ύδατος ἡ διαλύματος ἡ ούσίας έν διαλύσει ἡ μέσου διαλύσεως ἡ συμπεπυκνωμένου διαλύματος.

$[O_\mu \text{ ἡ } \delta \text{ ἡ } \sigma.δ.]_{45^\circ} \text{ ἡ } \theta^\circ$ = [δγκος ύδατος ἡ διαλύματος ἡ ούσίας έν διαλύσει ἡ μέσου διαλύσεως ἡ συμπεπυκνωμένου διαλύματος] εις 45° ἡ θ° Κελσίου.

$[\bar{B}_\mu \text{ ἡ } \delta \text{ ἡ } \sigma.δ.]_{45^\circ} \text{ ἡ } \theta^\circ$ = [ειδικόν βάρος ύδατος ἡ διαλύματος ἡ ούσίας έν διαλύσει ἡ μέσου διαλύσεως ἡ συμπεπυκνωμένου διαλύματος] εις 45° ἡ θ° Κελσίου.

$[\bar{O}_\mu \text{ ἡ } \delta \text{ ἡ } \sigma.δ.]_{45^\circ} \text{ ἡ } \theta^\circ$ = [ειδικός δγκος ύδατος ἡ διαλύματος ἡ ούσίας έν διαλύσει ἡ μέσου διαλύσεως ἡ συμπεπυκνωμένου διαλύματος] εις 45° ἡ θ° Κελσίου.

B_μ = Βάρος άποσταζόμενου μέσου διαλύσεως.

SCHNELLMETHODE ZUR LEISTUNGSBESTIMMUNG DER SPINNBADVERDAMPFER DER RAYON VON Dr. E. TOOLE

Es wird ein historischer Rückblick auf die verschiedenen Baeder gegeben, die zur Verspinnung der Viskose benutzt wurden, und dabei hervorgehoben, dass schliesslich das Mueller Bad I und II (Na_2SO_4 , H_2SO_4 , ZnSO_4) aus technischen und wirtschaftlichen Gruenden sich als das geeignetste behauptete.

An einem Beispiel wird gezeigt wie die Verdampfleistung eines Spinnbad-Kondensators auf Grund der Zusammensetzung des Spinnbades (Saueregehalt und spezifisches Gewicht vor und nach seiner Konzentrierung) berechnet werden kann.

Π Ι Ν Α Ξ Ι

Ειδικόν βάρος και ειδικός όγκος του λουτρού κλωστοποιήσεως ως συνάρτησις της πυκνότητος αυτού

Αριθ. δοκιμ.	Βάρος συστατικών επί μονάδος βάρους διαλύματος λουτρού				Ειδ. βάρος λουτρών εις 45° C εύρεθέν	Ειδικ. βάρος λουτρών εις 45° C ύπολογισθέν	Ειδικ. όγκος λουτρ. εις 45° C εύρεθείς = $[\bar{v}_s]_{45}$
	H ₂ SO ₄	Na SO ₄	Zn SO ₄	H ₂ O = $\frac{B_{II}}{B_{\delta}}$			
1	0,1657	0,2761	0,0082	0,5500	1,410	1,4119	0,7092
2	0,1404	0,2340	0,0070	0,6186	1,327	1,3293	0,7536
3	0,1218	0,2029	0,0060	0,6693	1,275	1,2742	0,7843
4	0,1076	0,1793	0,0053	0,7078	1,235	1,2353	0,8097
5	0,0963	0,1605	0,0048	0,7384	1,203	1,2060	0,8312

Π Ι Ν Α Ξ Ι Ι

Απόδοσις του συμπυκνωτού ως συνάρτησις του ειδικού βάρους του λουτρού κλωστοποιήσεως (πρό και μετά την συμπύκνωσιν)

Ειδικόν βάρος λουτρού κλωστοποιήσεως εις 45° C

*Αποσταζόμενον ύδωρ εις χιλίογραμμα ανά λίτρον συμπυκνωμένου λουτρού

Ειδ. βάρος συμπυκνωμένου λουτρού κλωστοποιήσεως εις 45° C	Αποσταζόμενον ύδωρ εις χιλίογραμμα ανά λίτρον συμπυκνωμένου λουτρού												
	1,315	0,1914	0,1868	0,1823	0,1778	0,1734	0,1690	0,1646	0,1603	0,1560	0,1517	0,1474	0,1431
1,314	0,1875	0,1830	0,1785	0,1740	0,1696	0,1652	0,1609	0,1565	0,1522	0,1480	0,1437	0,1394	0,1351
1,313	0,1837	0,1792	0,1747	0,1703	0,1658	0,1615	0,1571	0,1528	0,1485	0,1443	0,1401	0,1359	0,1317
1,312	0,1799	0,1754	0,1709	0,1665	0,1621	0,1577	0,1534	0,1491	0,1448	0,1406	0,1364	0,1322	0,1280
1,311	0,1760	0,1716	0,1671	0,1627	0,1583	0,1540	0,1496	0,1454	0,1411	0,1369	0,1327	0,1285	0,1243
1,310	0,1722	0,1677	0,1633	0,1589	0,1545	0,1502	0,1459	0,1416	0,1374	0,1332	0,1290	0,1248	0,1206
1,309	0,1684	0,1639	0,1595	0,1551	0,1508	0,1464	0,1422	0,1379	0,1337	0,1295	0,1253	0,1211	0,1169
1,308	0,1646	0,1601	0,1557	0,1513	0,1470	0,1427	0,1384	0,1342	0,1300	0,1258	0,1216	0,1174	0,1132
1,307	0,1607	0,1563	0,1519	0,1476	0,1432	0,1389	0,1347	0,1305	0,1263	0,1221	0,1180	0,1138	0,1096
1,306	0,1569	0,1525	0,1481	0,1438	0,1395	0,1352	0,1309	0,1267	0,1225	0,1184	0,1143	0,1101	0,1059
1,305	0,1531	0,1487	0,1443	0,1400	0,1357	0,1314	0,1272	0,1230	0,1188	0,1147	0,1106	0,1064	0,1022
	1,265	1,266	1,267	1,268	1,269	1,270	1,271	1,272	1,273	1,274	1,275		

Um diese Berechnung zu erleichtern, wurde mit Hilfe der Mischungsregel eine Beziehung aufgestellt, die es gestattet bei idealen Loesungen (Mischung der Bestandteile ohne Volumen Kontraktion) das spezifische Volumen oder spezifische Gewicht derselben bei einer bestimmten Temperatur aus dem spezifischen Volumen der Loesungs-teilnehmer (Loesungs mittel und geloeste Substanzen) bei derselben Temperatur und dem Gewichts-gehalt des Loesungsmittels in der Loesung zu ermitteln.

Diese Beziehung kann in erster Næherung auch die Verhaeltnisse in beschaenkten Konzentrations-bereichen ziehlich konzentrierter realer nnvarianten Loesungen wiedergeben, wie an Hand einer konzentrationssreihe bei einem Spinnbad mit konstantem Verhaeltnis der geloesten Substanzen erwiesen wurde (Tabelle I). Die Beziehung hat fuer ideale Loesungen die Form:

$$[\bar{V}_l]_{t^0} = [\bar{V}_s]_{t^0} + ([\bar{V}_m]_{t^0} - [\bar{V}_s]_{t^0}) \frac{G_m}{G_l} \quad (1)$$

$$\text{oder } [\bar{G}_l]_{t^0} = \frac{1}{[\bar{V}_s]_{t^0} + ([\bar{V}_m]_{t^0} - [\bar{V}_s]_{t^0}) \cdot \frac{G_m}{G_l}} \quad (2)$$

G_m oder 1 = Gewicht des Loesungsmittels oder der Loesung $[\bar{V}_m$ oder 1 oder s]_{t⁰} = [Spezifisches Volumen des Loesungsmittels oder der Loesung oder der geloesten Substanz] bei t⁰ Celsius.

$[\bar{G}_l]_{t^0}$ = [Spezifisches Gewicht der Loesung] bei t⁰ Celsius.

Die Beziehung nimmt fuer reale Loesungen die allgemeinere Form an:

$$[\bar{V}_l]_{t^0} = a + b \cdot \frac{G_m}{G_l} \quad (3)$$

$$[\bar{G}_l]_{t^0} = \frac{1}{a + b \cdot \frac{G_m}{G_l}} \quad (4)$$

Hierbei sind die Konstanten a und b wegen der beim Loesungsvorgang stattfindenden Volumen Kontraktion gewoehnlich kleiner als diejenigen der Gleichungen (1) und (2) und muessen experimentell fuer jede Loesung bestimmt werden. Fuer das bei uns benutzte Spinnbad wurde ermittelt, dass a = 0,35524 und b = 0,64183 ist.

Aus den Werten dieser Konstanten gegenueber denjenigen der Gleichungen (1) und (2) lassen sich Anhaltspunkte fuer die beim Loesungsvorgang stattfindende Volumen-Kontraktion. Letztere wird, unter bestimmten Vorbehalten, in den Spinnbaedern zu 1,26% fuer das Wasser und zu 2,67% fuer die geloesten Substanzen ermittelt.

Schliesslich wird durch Umformung der Beziehung (4) ein Ausdruck gewonnen, der es erlaubt die Verdampfleistung des Spinnbad-Kondensators zu ermitteln d.h. die pro Liter eingedicktes Spinnbad verdampfte

Wassermenge und zwar allein aus dem spezifischen Gewicht des Spinnbades vor und nach der Konzentrierung. Das nach diesem Ausdruck berechnete Ergebnis befindet sich in guter Uebereinstimmung mit dem im anfänglichen Beispiel auf kompliziertere Weise gefundenen. Der Ausdruck hat die allgemeine Form:

$$\frac{G_m}{[V_{k.l.}]t^0} = \frac{[\bar{G}_{k.l.}]t^0 - [\bar{G}_1]t^0}{[\bar{G}_1]t^0(a+b) - 1} \quad (5)$$

G_m = Gewicht des verdampften Loesungsmittels

$[V_{k.l.}]t^0$ = [Volumen der konzentrierten (eingedickten) Loesung des Spinnbades] bei t^0 Celsius.

$[\bar{G}_{k.l.}]t^0$ = [Spezifisches Gewicht der konzentrierten (eingedickten) Loesung des Spinnbades] bei t^0 Celsius.

$[\bar{G}_1]t^0$ = [Spezifisches Gewicht der Loesung des Spinnbades] bei t^0 Celsius.

a, b = Konstanten der Gleichung. (4)

Da das Spinnbad sowohl vor wie nach der Konzentrierung leichte Schwankungen des spezifischen Gewichtes zeigt wurde fuer den praktisch interessierenden Bereich die Tabelle 2 aufgestellt, die fuer jedes spezifische Gewicht des Spinnbades (vor und nach der Konzentrierung) die verdampfte Wassermenge in Kilogramm pro Liter konzentrierten (eingedickten) Spinnbades angibt.

Da der Ausdruck (5) abgesehen von der Summe der Konstanten (a + b), die fuer waessrige Loesungen nahezu gleich 1 ist, keine andere von den geloesten Substanzen abhaendige Groesse enthaelt, wird er auch

fuer Spinnbaeder abweichender Zusammensetzung gute Dienste leisten koennen.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. I. Eggert, Herstellung und Verarbeitung der Viscose. 2. Aufl., Berlin 1931, σελ. 83.
2. I. Eggert, ξ.ά. σελ. 85 και 87.
3. I. Eggert, ξ.ά. σελ. 81 και 85.
4. K. Goetz, Kunstseide und Zellwolle, Berlin 1940, σελ. 353.
5. Matthew's, Textile fibers. 5e Edit., New York 1947, σελ. 750—752.
6. K. Goetz, ξ.ά. σελ. 362.
7. Κ. Λέφας Μονοβάθμιος συμπύκνωσις θειϊκού οξέος υπό κενόν εις την βιομηχανίαν τεχνητής μετάξης «Τεχνικά Χρονικά», τεύχος 359—60, Αθηναι 1954.
8. F. Ephraim, Anorganische Chemie. 2—3 Aufl., Dresden 1923, 182—183.
9. I. Schmidt, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 3. Aufl., Stuttgart 1922, σελ. 131.
10. F. W. Kuester, Logarithmische Rechentafeln fuer Chemiker. 27—29, Aufl., Berlin 1923, σελ. 65.
11. Chemiker Kalender I, Berlin 1925, σελ. 440.
12. Lange's handbook of chemistry. 6. Edit., Sandusky—Ohio 1946, σελ. 252, 256, 277.
13. Chemiker Kalender, I, Berlin 1925, σελ. 84.
14. Chemical engineering's handbook, 2. Edit., New York 1941, σελ. 484.
15. Ullmann, Enzyklopaedie der technischen Chemie. 2. Aufl., 8 Band, Berlin 1931, σελ. 4.
16. Chemiker Kalender I, Berlin 1925 σελ. 107, 125.

ΟΜΙΛΙΑΙ ΕΠΙ ΘΕΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΤΗΣ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΕΙΣ ΤΗΝ ΙΑΤΡΙΚΗΝ *

*Υπό ΕΔΟΥΑΡΔΟΥ ΦΑΡΡ, Καθηγητού Γεν, Διευθυντού του Ιατρικού Τμήματος του Ατομικού Έργαστ. του Μπρούκ Χαϊνβεν.

«Η ομαδική εργασία και η απόλυτος συνεργασία είναι συνήθειες εις την Αμερικνήν αλλά εις την περίπτωσιν της ατομικής ενεργείας είναι πλέον αναγκαίαι. Βιολόγοι, χημικοί, μηχανικοί και μαθηματικοί έδωσαν τό πάν δια να μπορέσωμε να προχωρήσωμε, και μόνον χάρις εις τας κοινάς αυτάς προσπάθειας δύναμαι να σας ομιλώ έγω σήμερα επί των εφαρμογών της ατομικής ενεργείας.

Δέν είναι ακόμη δυνατόν να δημιουργηθούν εις τα Πανεπιστήμια έδραι ατομικής ενεργείας, δι' αυτό έχουν δημιουργηθή κέντρα εις τα όποια αντιπροσωπεύονται και συνεργάζονται όλοι αι σχολαί.

Ο φυσικός π.χ. που εργάζεται με ατομικούς αντιδραστήρας έχει απόλυτον ανάγκην του Ιατρού, ό όποιος θα καθορίση τό όριον πέραν του όποιου η ποσότης της ραδιενεργείας καθίσταται επικίνδυνος δια τον εργαζόμενον έπιστήμονα.

Έχουν δοθη πολλά υποσχέσεις δια την εφαρμογήν της ατομικής ενεργείας εις ειρηνικούς σκοπούς. Και τοότο καθιστά έτι μεγαλύτεραν την ευθύνην και τό χρέος των έπιστημόνων εις τους τομείς αυτούς».

* Περίληψις διαλέξεως γενομένης εις τό αμφιθέατρον του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης την 5ην Σεπτεμβρίου 1955. Η διάλεξις οργανώθη υπό του Πανεπιστημίου και της Ε.Ε.Α.Ε. Τόν καθηγητήν κ. Φάρρ συνάδευσεν εις την Ελλάδα ό συνεργάτης του νέος Έλλην Ιατρός κ. Κοτζιάς.

Ο καθηγητής Φάρρ εισήλθεν έν συνεχεία εις τό κύριον θέμα της όμιλίας του και έτόνισεν ότι τό μέλλον της Ιατρικής εις τόν ατομικών αίωνα ανοίγεται λαμπρόν.

Κατά τά τελευταία έτη έχρησιμοποιήθησαν τά ραδιοϊσότοπα κυρίως εις την διαγνωστικήν και θεραπευτικήν ως και δια την ανάπτυξιν καλύτερων όρων διατροφής του ατόμου ως π.χ. δια την διάγνωσιν της ύπερ ή υπό λειτουργίας του θυρεοειδους αδένος (με ραδιενεργόν Ιώδιον 131), την καταμέτρησην της καταστάσεως της καρδιακής λειτουργίας και την δρσιν των διαφόρων φαρμάκων επί των καρδιακών άνεπαρκειών.

Αι εισπνοαί με ραδιενεργόν άέριον έπιτρέπουν να διαπιστωθή ή καλή ή μη λειτουργία των πνευμόνων.

Διά φωσφόρου 32 ή δια ραδιοισιδήρου προσδιορίζεται ό όγκος του αίματος κλπ.

Τό θέμα όμως με τό όποιον έχει άσχοληθή κυρίως ό καθηγητής Φάρρ είναι ό καρκίνος του έγκεφάλου και ή θεραπεία του με ραδιοϊσότοπα.

Τό μεγάλο πρόβλημα της θεραπείας αυτης έγκειται εις τό ότι τά ραδιοϊσότοπα προσβάλλουν τό αιματολογικόν σύστημα και δύναται να προξενήσουν άκόμη και τόν θάνατον άν δέν έγκαταλείψουν τάχιστα τό αίμα.

Διά δύο τρόπων δύναμεθα να άποφύγωμεν την προσβολήν του αιματολογικου συστήματος.

1) Δια της χρήσεως βραχυβίων ραδιοϊσοτόπων.

2) Δια της δεσμεύσεως ουδετερονίων.

Η πρώτη μέθοδος έχει μελετηθή υπό του κ. Κοτζιά, εις την περίπτωσιν του καρκίνου του ήπατος.

Τό ραδιενεργόν Μαγγάνιον εξαφανίζεται τάχιστα από τό αίμα και εμφανίζεται εις τό πάγκρεας και τό ήπαρ, όπου προσβάλλει τόν καρκίνον.

Φυσικά αι μέθοδοι αυται έχουν ιδιαίτερον ενδιαφέ-

ρον διά την περίπτωσην βαθέως εύρισκομένων δγκων, οι όποιοι δέν προσβάλλονται από τας άκτίνας Χ.

Επί τής δευτέρας άρχής βασιζειται ή μέθοδος του καθηγητου Φάρρ, διά την θεραπειαν του δγκου του έγκεφάλου.

Η μέθοδος άρχεται διά μιās ένδοφλεβίου ένέσεως ένός στόχου δεσμεύσεως ούδετερονίων. Ως καταλληλότερος στόχος έκρίθη τό βόριον, τό όποιον έντός 8' μεταφέρεται εις τόν δγκον του έγκεφάλου. Έχρησιμοποιήθησαν άνόργανοι ένώσεις του βορίου. Τό στοιχείον αυτό δέν έπιδόρα επί του καρκίνου αλλά έχει τό πλεονέκτημα να μη προσβάλλη τό αίμα και να παρουσιάζη μεγάλην συγκέντρωσιν έντός του δγκου ένψ ή συγκέντρωσίς του εις τούς περίεξ ύγιεις Ιστούς είναι πάρα πολύ μικρά. Όσον διαρκεί ή διαφορά αυτή συγκεντρώσεως έκθέτομε τό πεδίον εις δέσμην ούδετερονίων, έκπεμπομένων δι' Ιατρικού άντιδραστήρος, δτε τό βόριον συλλαμβάνει έν ούδετερόνιον και έντός χιλιοστού του έκατομμυριοστού του δευτερολέπτου μετατρέπεται εις λίθιον (Li) και εις έν σωμάτιον α. Η έκλυομένη ένέργεια είναι 2,4 έκατομμύρια ήλεκτρόνια Volt. Ούτω έχομεν μιαν έκρηξιν άτομικής βόμβας έντός του έγκεφάλου». χωρίς ούδέν έξωτερικόν δείγμα τής διασπάσεως αυτής. Κατ' αυτόν τόν τρόπον καταστρέφεται ό δγκος χωρίς να προσβάλλωνται τά ύγιη κύτταρα.

Η δέσμη των ούδετερονίων έκπέμπεται τό δον λεπτόν μετά την ένδοφλεβίον Ξνεσιν, δτε τό βόριον έχει φθάσει τό δριον τής μεγίστης διαφοράς συγκεντρώσεως και διαρκεί 20 λεπτά.

Τό πείραμα έχει άποδείξει δτι όσο λεπτοτέρα είναι ή δέσμη των νετρονίων και όσον μεγαλύτερα ή διαφορά συγκεντρώσεως του βορίου εις τόν δγκον και εις τούς ύγιεις Ιστούς, τόσο μικροτέρα είναι ή βλάβη των τελευταίων.

Η δλη δηλ. θεραπεία βασιζειται εις την «έκλεκτικήν κινητικήν» δηλ. εις την Ιδιότητα την όποιαν έχουν ώρισμένα στοιχεία να κινούνται με διαφορετικήν ταχύτητα εις τό αίμα και εις τούς Ιστούς. Ένας νέος έπιστημονικός κλάδος άνοίγεται.

Εξ όλων των στοιχείων, τό λίθιον, ούράνιον και βόριον έκρίθησαν τά καταλληλότερα, ως παρουσιάζοντα μεγάλην τομήν δράσεως διά τά νετρόνια.

Εξ αυτών έπροτιμήθη τό βόριον, τό όποιον παρουσιάζει εις δλους τούς δγκους διάφορον συγκέντρωσιν από τήν εις τούς ύγιεις Ιστούς. Εις την περίπτωσην όμως του δγκου του έγκεφάλου ή διαφορά αυτής τής συγκεντρώσεως του βορίου είναι πάρα πολύ μεγάλη.

Τό κρυπτόν έχρησιμοποιήθη διά την θεραπειαν του καρκίνου του πνεύμονος. Η μέθοδος βασιζειται επί τής ίδιας άρχής ως και ή θεραπεία του δγκου του έγκεφάλου.

Τά πειράματα του καθηγητου Φάρρ ήρχισαν τό 1949 και ή πρώτη έφαρμογή έγένητο τό 1951. Η θεραπεία με διαφόρους μεταλλαγές έφηρμόσθη επί 19 άτομων, τά όποια έπασχον από κακοήθη βιοβλαστώματα με ζωην μόνον μιās έβδομάδος έως ένός μηνός.

Κατά την διάλεξιν έγιναν προβολαι άσθενών κατά την ώραν τής θεραπείας, του χρησιμοποιηθέντος Ιατρικού άντιδραστήρος κλπ.

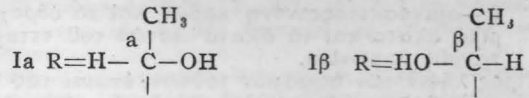
B. ΚΟΥΡΑΚΟΥ

ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΡΩΤΟΤΥΠΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ

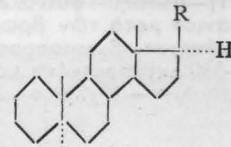
Έρευναί επί των άσυμμέτρων συνδέσεων. IV. Έπί τής στερεοχημικής συντάξεως του άτόμου του άνθρακος—20 του σκελετου των στεροειδών (steroides). Υπό Γεωργίου Τσατσά, έν συνεργασία μετά του V. Prelog. (Έκ του Helv. Chim. Acta 36, 1953, 6, 1178—1180).

Ο Prelog ειχε προηγουμένως εύρει μέθοδον βασιζομένην επί των άσυμμέτρων συνθέσεων, κατά την όποιαν ήτο δυνατόν να προσδιορισθ ή άπόλυτος στερεοχημική σύνταξις άσυμμέτρων τινών άτόμων του άνθρακος. Οι Fieser και Klyne ειχαν δώσει θεωρητι-

κά τεκμήρια κατά τά όποια τά 20-β στεροειδη έχουν την στερεοχημικήν σύνταξιν Ιβ και τά 20-α έπιμερή την Ια.



2)-α-οξυ-5α πρεγνάνιον 20β-οξυ-5α πρεγνάνιον



Η όξεική 3β-οξυ-πρεγνεν-(5)όνη(-20) διά καταλυτικής ύδρογονώσεως και ειτα όξειδώσεως μετετρέπη εις όξεικήν 3β-οξυ-5α πρεγνανόνην (-20), ήτις δι' ύδρολύσεως δίδει την 3β-οξυ-5α-πρεγνανόνην (-20).

Διά χρωμικής όξειδώσεως έλαβον την 5α-πρεγνανδιόνην (-3,20) ήτις δι' άναγωγής με ψευδάργυρον και ύδροχλωρικόν όξύ εις άλκοολικόν διάλυμα δίδει την 5α-πρεγνανόνην (-20). Αύτη δι' άναγωγής δίδει τό 20β-οξυ-5α πρεγνάνιον, δπερ ένοήται με τό φαινυλογλυοξυλικόν χλωρίδιον προς φαινυλογλυοξυλικόν 20β-οξυ-5α-πρεγνάνιον.

Δι' έπίδράσεως Ιωδιούχου μεθυλομαγνησιού επί του έστερος τούτου και σαπωνοποίησης του προϊόντος τής αντιδράσεως έλαβον με καλās άποδόσεις τό άτρολακτικόν όξύ (acide atrolactique) με Ισχυρώς άριστεράν στροφικήν Ικανότητα (levogyre). Τό άποτέλεσμα τούτο έπιβεβαιώνει τό ύπό του Fieser ληφθέν επί του άτόμου του άνθρακος -20 και είναι έν συμφωνία με την άπόλυτον στερεοχημικήν σύνταξιν των στεροειδών την παραδεδεγμένην σήμερον.

Π. Σ.

Σύνδεσις μερικών «isosteres» τής λοβελίνης. Υπό Γεωργίου Τσατσά. (Έκ του Ann. Pharm. Franç. XII, 1954 σ. 329—338).

Έμπνεόμενος από τόν αναλυτικόν τύπον τής λοβελίνης ό συγγραφεύς κάμνει την σύνθεσιν νέων τριτοταγών βάσεων μη ένεχουσών τόν πιπεριδικόν πυρήνα και κεκτημένων εις τό μόριον την κετονικήν και άλκοολικήν (δευτεροταγή ή τριτοταγή) ομάδα, Ίνα μελετήση την έπίδρασιν τής χημικής συντάξεως των νέων σωμάτων επί τής φυσιολογικής δράσεως. Γνωρίζομεν, πράγματι, δτι ή λοβελίνη, κύριον άλκαλοειδές τής Lobelia inflata L. κέκτηται Ισχυράς άναληπτικής Ιδιότητας επί του άναπνευστικού κέντρου και άποτελεί τό κατ' έκλογήν θεραπευτικόν μέσον διά τās έπειγούσας περιπτώσεις, αλλά παρουσιάζει επίσης σοβαρούς κινδύνους, λόγω τής μεγάλης αυτής τοξικότητος.

Αί νέα ληφθεΐσαι τριτοταγείς βάσεις είναι αι έπόμεναι :

- N-μεθυλο-N-(φαινυλο-2 υδροξυ-2 προπυλο-3) ω-αμινοακετοφαινόνη,
- N-μεθυλο-N-(φαινυλο-2 υδροξυ-2 προπυλο-3) ω-αμινο-διμεθοξυ-3,4ακετοφαινόνη,
- N-μεθυλο-N-(φαινυλο-2 υδροξυ-2 προπυλο-3) ω-αμινο-ω-μεθυλοακετοφαινόνη,
- N-μεθυλο-N-(φαινυλο-1 υδροξυ-2 προπυλο-3) ω-αμινοακετοφαινόνη,
- N-μεθυλο-N-(φαινυλο-1 υδροξυ-2 προπυλο-3) ω-αμινο-διμεθοξυ-3,4-ακετοφαινόνη,
- N-μεθυλο-N-(φαινυλο-1 υδροξυ-2 προπυλο-3) ω-αμινο-ω-μεθυλοακετοφαινόνη,
- N-μεθυλο-N-(Π-μεθοξυφαινυλο-1 υδροξυ-2 προπυλο-3) ω-αμινοακετοφαινόνη,
- N-μεθυλο-N-(Π-μεθοξυφαινυλο-1 υδροξυ-2 προπυλο-3) ω-αμινο-ω-μεθυλοακετοφαινόνη,
- N-μεθυλο-N-(Π-μεθοξυφαινυλο-1 υδροξυ-2 προπυλο-3) ω-αμινο-ω-μεθυλοακετοφαινόνη,

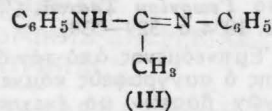
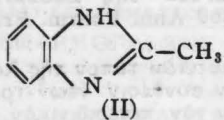
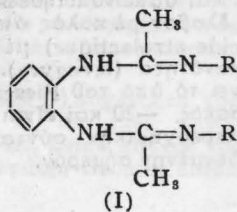
N—μεθυλο—N (φαινυλο—2 υδροξυ—2 προπυλο—3)—N αιθυλομορφολίνη—2
και N—μεθυλο—N (φαινυλο—1 υδροξυ—1 προπυλο—2) ω—αμινοακετοφαινόνη καθώς και τὰ υδροχλωρικά άλατα και τὰ άλατα αυτών του τεταρτοταγοῦς άμμωνίου.

Πρός λήψιν τών σωμάτων τούτων, ένώνει τās δευτεροταγεῖς βάσεις ως φαινυλο—2 υδροξυ—2 μεθυλαμινο—3 προπάνιον, φαινυλο—1 υδροξυ—2 μεθυλαμινο—3 προπάνιου και Π—μεθοξυ—φαινυλο—1 υδροξυ—2 μεθυλαμινο—3 προπάνιον μετά τών βρωμακετονών ως ή ω—βρωμακετοφαινόνη, ω—βρωμοπροπιοφαινόνη και ω—βρωμοδιμεθοξυ—3,4 ακετοφαινόνη καθώς και μετά του χλωριούχου μορφολινο—1 χλωρο—2 αιθανίου.

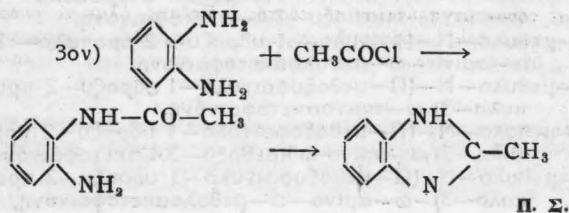
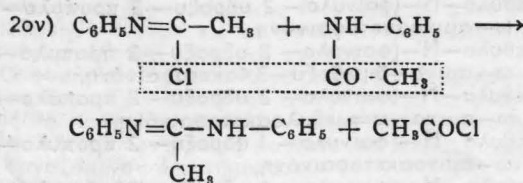
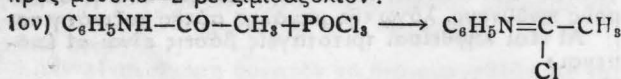
Π. Σ.

Επίδρασις του άκετανιλιδίου επί της 0—φαινυλενοδιαμίνης. Υπό Γεωργίου Τσατσά έν συνεργασία μεδά του R. Delaby. (Έκ του C.R.Ac.Sc. 240, 1955 σ. 881-882).

Πρός λήψιν τών διαμιδινών του τύπου (I) προερχομένων έκ της 0—φαινυλενοδιαμίνης, οι συγγραφείς έπέδρασαν επί της τελευταίας ταύτης τó άκετανιλιδιον παρουσία δξυχλωριούχου φωσφόρου. Υπό τās συνθήκας ταύτας δέν σχηματίζεται ή άναμενομένη άμιδίνη άλλά α) τó μεθυλο—2 βενζιμιδαζόλιον (II) και β) ή NN' διαφαινυλακεταμιδίνη (III). Τά σώματα ταύτα άπεχωρίσθησαν διά χρωματογραφικής μεθόδου επί άλλουμίνης.



Καθώρισθη ó μηχανισμός του σχηματισμού τών δύο τούτων σωμάτων ούτω: ó δξυχλωριούχος φωσφόρος μετατρέπει έν μόριον άκετανιλιδίου εις χλωριούχον ιμιδιον, όπερ έπιδρα επί νέου μορίου άκετανιλιδίου διά νά δώσει τελικώς την NN'—διαφαινυλοακεταμιδίνη με έλευθέρωσιν ένός μορίου χλωριούχου άκετυλίου. Τó τελευταίον τουτο άκυλιώνει μερικώς την 0—φαινυλενοδιαμίνην: τó μονοακυλοπαράγωγον κυκλούται προς μεθυλο—2 βενζιμιδαζόλιον:



ΧΗΜΙΚΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΝΕΑ

Η ήλιακή ένέργεια

Ο ήλιος κατακλύζει την γήν με ένέργειαν χιλιαπλασίαν έκείνης την όποιαν χρησιμοποιεί ό άνθρωπος. Η στέγη μιās συνήθους οικίας εις τās Η.Π.Α. δέχεται περίπου 500 φορές περισσότεραν ένέργειαν από τόν χρησιμοποιούμενον ηλεκτρισμόν εις μιάν συνήθη άμερικανικήν οικογένειαν.

Η ένέργεια αυτη είναι έλευθέρα προς χρησιμοποίησιν άλλ' είναι πολύ δύσκολον νά την συλλάβωμεν.

Μολοντί εις την άρχαιότητα ό άνθρωπος έχρησιμοποίη την ήλιακήν θερμότητα διά νά ξηράνη άλυκάς και νά παρα-



Ηλιακή Κουζίνα εις Ιαπωνίαν: Εις τó Όπτικόν Έργαστήριον του Goto κατεσκευάσθη συσκευή με κάτοπτρα διαμέτρου ένός μέτρου, ή όποια δύναται νά φέρη εις βρασμόν τó ύδωρ έντός μιās ώρας.

λάβη άλας, διά νά άνοίξη θύρας ναών και νά κάμη άγάματα νά στρέφουν, εις την πραγματικότητα έλαχίστη πρόσδος έπετεύχθη έν τή έφαρμογή έκτοτε. Τοῦτο παρ' όλην την σημερινήν πρόσδοσιν τής τεχνολογίας.

Η άνάγκη δι' ένέργειαν υπό όλας τās μορφάς, διά πρώτην φοράν, αυξάνει με τόσον ταχύν ρυθμόν, ώστε ή σύλληψις τής ήλιακής ένέργειας δέν δύναται πλέον νά άφεθή κατά μέρος ως πολύ δύσκολον πρόβλημα. Αι άνέσεις και αι άνάγκαι αι όποιαί χρειάζονται εις την σημερινήν στάθμην τής ζωής είναι έξαιρετικώς δαπανηραι εις όρυκτά καύσιμα. Και μολοντί ή εκτίμησις τής έπαρκείας καυσίμων όλών ήτοι άνθρακος, πετρελαίου, αερίοφωτος και άτομικής ένέργειας ποικίλλει, αι διαφοραι τής διαρκείας τών ύπολειπομένων ποσών άριθμούνται εις δεκάδας και όχι εις χιλιάδας ή έκατοντάδας έτών.

Τó φός του ήλιου, τó όποτον βλέπομεν, και τó υπερύδευ και υπέρυθρον, τó όποτον δέν βλέπομεν είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα άκριβώς όπως τά κύματα του ραδιοφώνου και τής τηλεοράσεως.

Τό οὐράνιον τόξον δίδει τὴν εἰκόνα τοῦ πῶς εἶναι συνθε-
θειμένον τὸ φῶς. Ὅτι τοῦτο ἀποτελεῖται ἐκ πολλῶν χρωμά-
των τὰ ὁποῖα ἀρχίζουν ἀπὸ ἕν μικρὸν μέρος ὑπεριώδους φω-
τός (γνωρίζουν ὅσοι ὑπέστησαν ἡλιακὰ ἐγκαυμάτα) συνεχί-
ζονται εἰς τὰ δρατὰ χρώματα καὶ προχωροῦν εἰς τὸ ὑπέρυ-
θρον, τὸ ὅποτον αἰσθανόμεθα ἀλλὰ δὲν βλέπομεν.

Ταῦτα μὲν διὰ τὰ φαινόμενα. Ἀκριβέστερον, τὸ ἡλιακὸν
φῶς συνίσταται ἐκ διακεκριμένων ποσῶν ἐνεργείας, τὰ ὁποῖα
διανύουν ἀπόστασιν 93 ἑκατομμυρίων χιλιομέτρων καὶ εἰσέρ-
χονται εἰς τὴν γῆν ἄτμοσφαιραν κρούοντα τὰ μόρια, συμ-



Εἰς Νότιον Ἀφρικὴν ὁ καθηγητὴς Α. Guilemonat, ἔσχεδιά-
σε παραβολικὸν ἀνακλαστήρα διαμέτρου 8,50 μέτρων καὶ
βάρους 40 τόννων, δυνάμενον νὰ δημιουργήσῃ θερμοκρασί-
αν 3000 C. Εἰς τὸν ἡλιακὸν αὐτὸν Κλίβανον ἐπετεύχθη
σύνθεσις νιτρικοῦ ὀξέος ἀπὸ τὸν ἀέρα παρουσίᾳ ὕδατος.

περιλαμβανομένων τῶν δράχων, τῆς γῆς, τοῦ ὕδατος, τῶν φυ-
τῶν ἐπὶ τῆς γῆνης ἐπιφανείας. Χρησιμοποιοῦν τῆς ἡλιακῆς
ἐνεργείας σημαίνει νὰ μεταβάλλωμεν εἰς ἔργον τοὺς διαφόρους
τρόπους μὲ τοὺς ὁποίους ἀντιδρᾷ κάθε ἄτομον μετὰ τὴν κρού-
σιν τῶν ἡλιακῶν βολῶν.

Κατοπτρικὸν φαινόμενον. Ἡ ἀπλουστερά ἀλλαγὴ ἢ ὁ-
ποία δύναται νὰ συμβῆ εἰς ἕν μέρος, τὸ ὅποτον ἐδέχθη κρού-
σιν φωτός, εἶναι νὰ μὴν πάθῃ τίποτε. Τοῦτο εἶναι τὸ φαινό-
μενον τοῦ κατοπτροῦ. Πολλοὶ ἐκ τῶν ἡλιακῶν ἀκτίνων ἀνα-
κλῶνται εὐθὺς ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς γῆς εἰς τὸν οὐρανὸν
καὶ χάνονται διὰ παντός. Τὰ κατοπτρα δὲν εἶναι αὐτὰ καθ'
ἑαυτὰ συστήματα χρησιμοποίησεως τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας,
δύνανται ὁμως νὰ χρησιμοποιηθοῦν εἰς συστήματα τὰ ὁποῖα
κάνουν χρῆσιν τοῦ ἐξαιρετικῆς σημασίας δευτέρου φαινομένου
μοριακῆς κρούσεως—τῆς μεταβολῆς φωτονίων τῆς ἡλιακῆς
ἀκτινοβολίας εἰς θερμότητα. Ἐν μέρει δύναται νὰ τεθῆ εἰς
κίνησιν ἀπὸ τὰ βλήματα.

Τὸ μέρος κρατεῖ δι' ὀλίγον χρόνον τὴν ἐνέργειαν καὶ τὴν
ἀποδίδει κατόπιν. Ἀλλὰ καὶ τοῦτο εἶναι ἡ κλεῖς τοῦ φαινο-
μένου—ἡ ἐνέργεια ἀποδίδεται εἰς μικρότερα ποσὰ ὑπερύθρων
φωτονίων—εἰς θερμότητα.

Οἱ δύο οὗτοι μηχανισμοὶ εἶναι ἡ βάσις τοῦ ἀπλουστεροῦ
συστήματος ἡλιακῆς ἐνεργείας—τοῦ συλλέκτου θερμότητος
κατοπτρικοῦ τύπου. Διὰ χρήσεως ἀνακλαστικῶν ἐπιφανειῶν,
(ἢ φακῶν), τὰ φωτόνια συγκεντρῶνται εἰς μίαν μικρὰν ἐπι-
φάνειαν.

Τοῦτο εἶναι ἀρχὴ καὶ τῆς ἡλεκτρικῆς θερμάστρας καὶ τοῦ
ἡλεκτρικοῦ φούρνου. Πολλοὶ ποικιλίαι καὶ τῶν δύο ἔχουν ἤδη
ἐπιδειχθῆ.

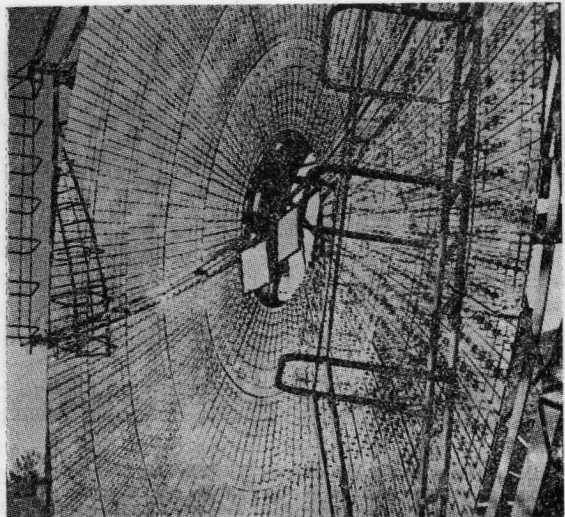
Μία ἀπλὴ ἡλεκτρικὴ θερμάστρα κατασκευάζεται εἰς ἐργο-
στάσια, πρὸς πώλησιν εἰς τὰς Ἰνδίας, χώραν πτωχὴν εἰς καύ-
σιμον ὕλην καὶ πλοσίαν εἰς ἡλιακὴν ἐνέργειαν. Πολλοὶ με-
γάλοι ἡλιακαὶ θερμάστρα εἶναι ἐν χρήσει, θερμοκρασίαι ἄνω

τῶν 7.000 βαθμῶν F ἔχουν ἐπιτευχθῆ. Εἰς τὸ Λός Ἄντζελας
ἢ Consolidated Vultee Firecraft Company ἐργάζεται μὲ
ἕν κάτοπτρον 10 ποδῶν.

Ὁ Καθηγητὴς Felix Trombe τῆς Γαλλίας κατασκευάζει
ὄλικα κεραμικῆς, ὑψηλῆς θερμοκρασίας, μὲ ἕν κατοπτρικὸν
φούρνου.

Εἰς Ἀλγέριον ἐκτίσθη κατοπτρικός φούρνος 27 ποδῶν πρὸς
παραγωγὴν λιπασμάτων ἐκ τοῦ ἀζώτου τῆς ἀτμοσφαιρας.

Θερμότης παραγομένη ἐξ ἡλιακῆς ἀκτινοβολίας εἶτε διὰ
συγκεντρώσεως εἶτε διὰ κατ' εὐθείαν ἐκθέσεως συστημάτων



Ὁ Felix Trombe ἔστισε εἰς τὸ Mont Louis τῶν Πυρηνάων
ἕνα ἀπὸ τοὺς μεγαλύτερους (διάμετρος 12 μέτρων) ἡλια-
κὸν κλίβανον. Χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν παραγωγὴν πυρι-
μάχων ὄλικων μεγάλης ἀνθεκτικότητος. Ἐπιτυγχάνονται
θερμοκρασίαι ἀνώτεραι τῶν 3000 C.

δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ὑπὸ θερμοδυναμικοῦ ζεύγους πρὸς
παραγωγὴν ἡλεκτρικοῦ ρεύματος. Πρακτικὴ ἱκανότης γνω-
στῶν θερμοδυναμικῶν ζευγῶν δὲν φαίνεται νὰ ὑπερβαίη ὀλί-
γα τοῖς ἑκατόν.

Τὸ θερμοκήπιον εἶναι ἕν ἄλλο σύστημα τὸ ὅποτον χρησι-
μοποιεῖ τὴν ἰδίαν ἀρχὴν μετατροπῆς τῆς ἐνεργείας εἰς θερ-
μότητα. Τοῦτο εἶναι ἕνας ἐπίπεδος συλλέκτης.

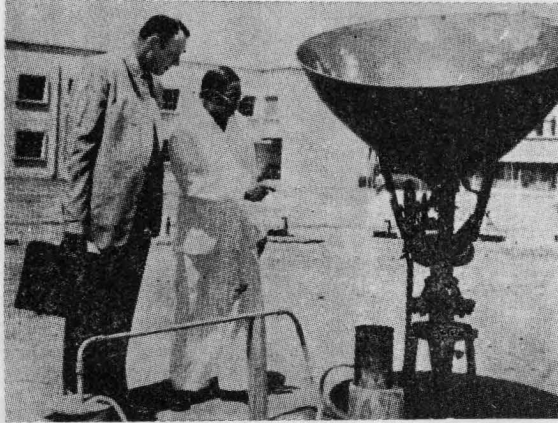
Τὸ φῶς διέρχεται διὰ μέσου τῆς ὕαλου—ἢ ὁποία εἶναι
διαφανῆς διὰ μικρὰ μήκη κύματος—καὶ μετατρέπεται εἰς
θερμότητα ὑπὸ τῶν ἐντὸς τοῦ θερμοκηπίου ἐδριοκομένων ἀν-
τικειμένων. Ἡ θερμότης αὕτη, ἐνέργεια χαμηλοῦ ἐπιπέδου,
δὲν δύναται νὰ ἐξέλθῃ, διότι ἡ ὕαλος εἶναι ἀδιαφανῆς διὰ τὴν
θερμικὴν ἀκτινοβολίαν μεγάλου μήκους κύματος. Ἡ ἰδέα τοῦ
ἐπιπέδου συλλέκτου δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ θέρμανσιν
οἰκῶν. Ἡ οἰκία Dover εἰς Μασσαχουσέτην εἶναι μία ἐξ αὐ-
τῶν. Ἡ δύναται τὸ ἀερίοφως ἢ τὸ ὕδωρ νὰ ἀντληθοῦν διὰ
μέσου τοῦ συλλέκτου διὰ νὰ θερμανθοῦν καὶ νὰ χρησιμοποιη-
θοῦν κατόπιν πρὸς κίνησιν κάποιας μορφῆς θερμικῆς μηχανῆς
ἥτις θὰ ἀπέδιδεν χρήσιμον ἔργον. Ἐν Ἰταλικὸν Ἐργοστάσιον
πωλεῖ πολλὰ μεγέθη ἡλιακῶν ἀντλίων, αἱ ὁποῖα λαμβάνουν
τὴν θερμότητα ἐξ ἐπιπέδων συλλεκτῶν.

Τὰ προβλήματα τῶν ἐπιπέδων συλλεκτῶν εἶναι κυρίως
προβλήματα κόστους. Ὅσον περισσότεραι εἶναι αἱ στοιβάδες
τῆς ὕαλου καὶ ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ ἐκθεσις εἰς τὸν ἡ-
λιον τόσοον περισσότερα εἶναι ἡ λαμβανόμενη θερμότης, ἀλλὰ
καὶ τόσοον μεγαλύτερον τὸ κόστος. Ἐπίσης ὄλαι αἱ γνωσταὶ
μηχαναὶ πρὸς μετατροπὴν θερμότητος χαμηλῆς θερμοκρασίας
εἰς δύναμιν, εἶναι ἐξαιρετικῶς μικρᾶς ἀποδόσεως. Ἡ ἀπόλυ-
τος μεγίστη ἀπόδοσις διὰ μίαν ἡλιακὴν θερμικὴν μηχανὴν
χρησιμοποιοῦσαν θερμότητα 250 βαθμῶν F., ὑπεράνω τῆς
θερμότητος τῆς ψυχρᾶς πηγῆς, ἢ ὁποία π.χ. εἶναι 65 βαθ. F
εἶναι 32%. Ἀπόλειαι εἰς πρακτικὰς μηχανικὰς ὑποδιβάζου-
σιν τὴν ἀπόδοσιν αὐτὴν εἰς ὀλιγώτερον τοῦ ἡμίσεος.

Ἡ ἱκανότης ἀποδόσεως παρ' ὅλον ὅτι εἶναι σημαντικὴ,

εις ολανδήποτε μετατροπήν ενέργειας, δέν είναι τὸ μόνον μέτρον ἀξίας. Ἄλλαι παράγοντες ἔχουν μεγάλην σημασίαν διὰ τὸν τελικὸν σκοπὸν δηλ. ἐνέργειαν εἰς εὐθηγὸν κόστος.

Μία ἄλλη, τρίτη μορφή μοριακῆς ἀντιδράσεως εἰς τὴν ἐνέργειαν τοῦ φωτός, ὀνομάζεται φωσφορισμός. Ὄταν μόρια ὠρισμένων οὐσιῶν, δέχωνται κρούσεις ὑπὸ φωτονίων ἀρκούσης ἐνέργειας, μερικά ἠλεκτρόνια ἐκφεύγουν τῶν συνήθων τροχιῶν των. Ὄταν τὰ ἠλεκτρόνια αὐτὰ ἐπιστρέψουν εἰς τὴν προτέραν θέσιν των, ἐκπέμπουν φωτόνια ἐνέργειας. Τὸ χρώμα τῆς ἐκπεμπομένης ταύτης φωτεινῆς ἐνέργειας διαφέρει τοῦ χρώ-



Ἡλιακὴ μηχανὴ θερμοῦ ἀέρος: Τὸ Ἐθνικὸν Ἐργαστήριον Φυσικῆς πλησίον τοῦ Δελχί των Ἰνδιῶν κατεσκεύασε μηχανὴν κλάσματος ἱποδυναμῆως λειτουργοῦσαν με θερμὸν ἀέρα παραγόμενον ἀπὸ ἠλιακὴν ἐνέργειαν.

ματος τοῦ προσπίπτοντος φωτός. Ὁ φωσφορισμός ἀντιπροσωπεύει ἓνα ἐνδιαφέροντα τρόπον δι' ὀλιγόχρονον ἐναποθήκευσιν ἐνέργειας ἀλλὰ δέν προβλέπεται ὡς σύστημα μεγάλων μετατροπῶν ἐνέργειας.

Ἄλλος ἀκόμη τρόπος χρησιμοποίησεως τῆς ἠλιακῆς ἐνέργειας εἶναι ἡ τελεία ἀπόσπασιν τῶν ἠλεκτρονίων ἀπὸ τὰ μόρια. Τὸ ἐκθετόμετρον τοῦ φωτογράφου ἐργάζεται ἐπὶ τῆς ἀρχῆς ταύτης.

Ἡ ἠλιακὴ στήλη ἐκ πυριτίου, ἣτις ἐπεδείχθη ὑπὸ τῶν τηλεφωνικῶν ἐργαστηρίων Bell, εἶναι μία πηγὴ φωτοηλεκτρικῆς δυνάμεως. Ἐχει ἱκανότητα ἀποδόσεως περίπου 8% τὴν ὁποίαν περαιτέρω ἐξέλιξις δύνανται νὰ διπλασιάσῃ. Περιορισμός τῆς ἱκανότητος ὀφείλεται, ἐν μέρει, εἰς τὸ γεγονός διὰ τὰ περισσότερα ἠλιακὰ φωτόνια (εἰς τὸ ὑπερῷον) εἶναι πολὺ ἀσθενῆ διὰ νὰ ἀποσπάσουν ἠλεκτρόνια ἐκ τοῦ ατόμου τοῦ πυριτίου καὶ χάνονται. Περαιτέρω ἔρευνα δύνανται νὰ ὑποδείξῃ ἄλλα ὀλικά, ἐκτὸς τοῦ πυριτίου, ὀλιγώτερον ἀκριβὰ ἢ περισσότερο ἱκανὰ πρὸς μετατροπὴν τοῦ φωτός εἰς ἠλεκτρισμὸν—κατὰ προτίμησιν καὶ τὰ δύο.

Ἡ ἠλιακὴ ἐνέργεια δύνανται ἐπίσης νὰ προκαλέσῃ μερικὰς ἀλλαγὰς. Εἰς τὴν πραγματικότητα, αἱ ἀντιδράσεις αὐταὶ κάμνουν δυνατὴν τὴν ζωὴν. Ἀντιδράσεις ἐξ ἠλιακῆς ἐνέργειας προμηθεύουν τὴν τροφήν καὶ τὸ ὀξυγόνον τοῦ κόσμου.

Χλωροφύλλη. Αἱ καλύτερον γνωσταὶ ἀντιδράσεις αὐτοῦ τοῦ τύπου διετυθύνονται ἀπὸ τὴν μητέρα Φύσιν διὰ μέσου τῆς χλωροφύλλης, ἣτις εὐρίσκεται εἰς ὅλα τὰ ζῶντα φυτά. Δι' ἐνός μηχανισμοῦ ὁ ὁποῖος δέν ἔχει ἀκόμη γνωσθῆ, ἡ χλωροφύλλη μετατρέπει τὸ ὕδωρ καὶ τὸ διοξειδίον τοῦ ἀνθρακὸς εἰς ὕδρογονάνθρακα καὶ ὀξυγόνον.

Μολονὶ ἡ φωτοσύνθεσις, ὡς ὀνομάζεται, εἶναι οὐσιαστικὴ διὰ τὴν ζωὴν, δέν εἶναι ἀποδοτικὸς μετατρέπτης τοῦ ἠλιακοῦ φωτός εἰς χημικὴν ἐνέργειαν. Ἡ ἐκτίμησις τῆς ἱκανότητος εἰς τὸ ἐργαστήριον ἀνέρχεται εἰς 65%, ἀλλὰ οἱ περισσότεροι ἐπιστήμονες πιστεύουν διὰ ἀνέρχεται μόνον εἰς 25%. Εἰς τοὺς ἀγροὺς καὶ τὰ δάση ἡ μετατροπὴ εἶναι σημαντικῶς μικρότερα. Τὰ περισσότερα ἀγροτικά προϊόντα χρησιμοποιοῦν μόνον 1% τοῦ φωτός τὸ ὁποῖον προσπίπτει ἐπὶ τῆς γῆς.

Χλωρέλλα. Ἡ φωτοσύνθεσις ἐπιτυγχάνεται ἐπίσης ὑπὸ

τῆς χλωρέλλας, ἐνός πρασίνου φυτοῦ, ἔχοντος ἓν μόνον κελλί.

Τὸ φῶς τοῦτο ἔχει γίνεαι ἀντικείμενον πολλῶν ἐρευνῶν καὶ παρουσιάζει πιθανότητας παραγωγῆς τόσο καυσίμων ὅσον καὶ τροφῆς.

Ἡ χλωρέλλα ἔχει τὸ πλεονέκτημα διὰ δύναται νὰ μεγαλώσῃ εἰς ἓν ὕδατικὸν διάλυμα ἐπὶ συνεχοῦς βάσεως. Ἐπίσης ἀναλογίαι ὕδατανθράκων πρωτεΐνης καὶ λίπους εἰς τὸ τελικὸν προϊόν δύνανται νὰ ποικίλλουν εὐρέως. Τοῦτο ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ἐάν ζητῆται καύσιμος ὕλη ἢ τροφή. Μολονὶ πολλὰ προβλήματα παραμένουν εἰσέτι ἄλυτα, ὑπάρχει ἡ πιθανότης διὰ 20 τόννοι πρωτεΐνης καὶ 3 τόννοι λίπους δύνανται νὰ παραχθοῦν ἐτησίως κατὰ στρέμμα, κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον. Ἡ παραγωγή αὐτῆ υπερεχει κατὰ πολὺ τῆς ἀποδόσεως τῶν χερσαίων φυτῶν.

Ἡ πιθανότης χρησιμοποίησεως φωτοχημικῶν μέσων πρὸς διάσπασιν μορίων ὕδατος εἰς ὕδρογόνον καὶ ὀξυγόνον εἶναι πάντοτε ἐξαιρετικῶς ἐλκυστικὴ. Τὰ δύο ταῦτα ἀέρια δύνανται νὰ ἐναποθηκευθοῦν πρὸς ἀναούστασιν τοῦ ὕδατος καὶ ἀπόδοσιν τῆς ζητουμένης ἐνέργειας. Ἐάν τοῦτο δύνανται νὰ ἐπιτευχθῇ ἀπαπάνως, τὸ ἐπίμαχον πρόβλημα τῆς ἐναποθηκεύσεως τῆς ἐνέργειας θὰ εἴη λυθῆ.

Θὰ ἦτο πολὺ ἐπιθυμητόν, νὰ λαμβάνωμεν ἐκ νέου τὴν ἐναποθηκευμένην χημικὴν ἐνέργειαν κατ' εὐθείαν ὡς ἠλεκτρικὴν, χωρὶς νὰ διέλθωμεν διὰ τοῦ θραπνηροῦ κύκλου θερμάνσεως ἢ νὰ χρησιμοποιήσωμεν μηχανὰς κινήσεως.

Μικραὶ πειραματικαὶ κυψελίδες ἤδη ἐπιτυχάνουν τοῦτο με ἀποδόσεις, αἱ ὅποιαι υπερβαίνουν, λέγεται, τὰ 50%.

Πολλαὶ ἀντιδράσεις, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ὕδωρ δύνανται νὰ ἀποσυντεθῇ εἰς τὰ στοιχεῖα του εἶναι γνωσταί. Τὸ πρόβλημα εἶναι νὰ ἀναπτύξωμεν πρακτικὰ συστήματα. Εἰς τὸ S.R.I. οἱ ἐπιστήμονες μελετοῦν τὴν ἀντίδρασιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἓν διάλυμα περιέχον ἀνόργανόν τινα ἔνωσιν καὶ ἓν μικρὸν ποσὸν χλωροφύλλης ὡς καταλύτην ὑφίσταται ἐπιδράσιν σχεδὸν ἐξ ὅλου τοῦ ὁρατοῦ φάσματος τοῦ ἠλιακοῦ φωτός.

Ἡ μελέτη ἐπὶ προβλημάτων τῆς ἠλιακῆς ἐνέργειας κερδίζει ἔδαφος καὶ καθίσταται ὀλονέν καὶ περισσότερον φανερόν διὰ τὸ ἀνθρώπος ἀπὸ τὰ βάρη τῶν αἰῶνων ἐλάτρευε τὸν ἥλιον.

M. ΠΕΡΤΕΣΗ

ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ

Αἱ βασικαὶ διομηχανίαι τὸ Διϋλιστήριον Πετρελαίου (ἐπίσημα ἔγγραφα). Τόμος Α' (Ἀπρίλιος 1955), ἀριθ. 92. Τόμος Β' (Ἰούλιος 1955), ἀρ. 92. Τόμος Β' (Ἰούλιος 1955) ἀρ. 93. Ἐκδόσεις πολυγραφημένη τοῦ ἰδιοῦργείου Συντονισμοῦ. Σχῆμα 4ον ἐν ὄλῳ σελ. 262, μετὰ πολλῶν πινάκων.

Περιλαμβάνει εἰς τὸν Α' τόμον ἅπασαν τὴν διαμειφθεῖσαν ἀλληλογραφίαν ἐπὶ τῆς ἐκλογῆς τεχνικοῦ συμβούλου, τῆς θέσεως ἀνεγέρσεως διϋλιστηρίου καὶ τῆς προκηρῦξεως κατασκευῆς αὐτοῦ. Εἰς τὸ Β' τόμον περιλαμβάνει τὰς ἐκθέσεις, πρακτικὰ, ἀπόφασις καὶ γενικὰς προσδιαγραφὰς σχετικῶς μετὰ τὸν ἀνάδοχον κατασκευῆς τοῦ διϋλιστηρίου. Ἐν τέλει προσαρτᾶται ὁ Νόμος 3253 περὶ κυρώσεως τῆς συμπάσεως περὶ κατασκευῆς αὐτοῦ.

I.Δ.Κ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ἐκ τῆς «Τεχνικῆς Ἐκλογῆς» (Technical Digests) τοῦ Ἑθνοπαϊκοῦ Κέντρου Παραγωγικότητος, ἀναφέρομεν τίτλους ἐνδιαφεροσῶν νεωτέρων ἐργασιῶν.

Τόμος I. ἀριθ. 5 (Σεπτέμβριος 1955).

— Ἀπλὴ συσκευὴ διὰ ταχὺν καὶ ἀκριβῆ προσδιορισμὸν τοῦ εἰδικοῦ βάρους κοινοποιημένων στερεῶν.

— Ἰγρὰ διὰ τὴν ἀφυδάτωσιν μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν καὶ ἐπικάλυψιν διὰ προστατευτικῶν ὑμενίων.

— Χρῆσις ἀκτινοβολίας εἰς τὴν ἀποστείρωσιν τροφίμων.

— Ἀνάκτησις θερμότητος ἀπὸ ἀποστραγγιζόμενον ὕδωρ.

— Νέαι χρήσεις στροβοσκοπίου.

— Μαλακὴ συγκόλλησις ἀλουμινίου.

— Ταχέια λευκανοὶς βαμβακερῶν ὑφασμάτων.

Πρὸς μελέτην αὐτῶν δέον οἱ ἐνδιαφερόμενοι ν' ἀπευθυνθῶσι εἰς τὴν βιβλιοθήκην τῆς Ε.Ε.Χ. ἢ τὸ Ἑλλ. Κέντρον Παραγωγικότητος (Ἑλ. Βενιζέλου 10).