

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

Τόμος 22 Α 'Αρ. 3-4

Μάρτιος—'Απρίλιος 1957

Προσδιορισμός και συμπεριφορά του BEROL SPIN 62 εἰς τὸ λουτρὸν κλωστοποιήσεως τῆς ραιγιὸν νέλσων (II)

ὑπό Ἑρν. Τοῦλ

Κατωτέρω συνοψίζονται (πίναξ 6) τὰ κατὰ τὴν βαρῶτερα σφάλματα καὶ τὰ πρὸς ἀποφυγὴν τῶν ἐπεξεργασίαν τῆς μεθόδου ἀντιληπτὰ γενόμενα σὺν δεικνυόμενα ἀντίμετρα:

Πίναξ 6.

Α)α	Εἶδος σφάλματος	Σφάλματα τῆς μεθόδου καὶ ἀντίμετρά των Αἴτιον σφάλματος	Ἀντίμετρον σφάλματος
1	Μείωσις τῆς διαφανεῖας	Ἐποχώρησις τῆς βελόνης τοῦ φω- τομέτρου πρὸς χαμηλωτέρας τιμὰς κατὰ τὴν ἔναρξιν λειτουργίας αὐ- τοῦ.	Μέτρησις 5' μετὰ τὴν ἔναρξιν λειτουρ- γίας καὶ ταχέως μετὰ τὸ ὕδωρ.
2	»	Φυσαλλίδες ἀέρος εἰς τὰ τοιχώματα τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλήνος	Ἐλεγχος διὰ φακοῦ. Ἐλαφραὶ καὶ ἐπα- νελημμένα κλίσεις τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλήνος.
3	»	Ἀπόθεσις σταγονιδίων καὶ κρυ- σταλλίων εἰς τὰ τοιχώματα τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλήνος.	Καθαρισμὸς δοκιμαστικοῦ σωλήνος διὰ ψήκτρας κατόπιν ἐκάστης μετρήσεως.
4	»	Χαραγαὶ ὑάλου δοκιμαστικοῦ σω- λήνος.	Ἐφαρμογὴ ἀτομικῆς διορθώσεως κατὰ δοκιμαστικὸν σωλήνα.
5	»	Σταγονίδια δρόσου ἐπὶ τοῦ δοκι- μαστικοῦ σωλήνος.	Ἀποφυγὴ χρήσεως θερμοκρασίας κατω- τέρας τοῦ σημείου δρόσου. Ταχεῖα μέ- τρησις.
6	»	Ἐπόλειμμα ὕδατος ἢ διαλύματος ἀντιδράσεως ἐπὶ δοκιμαστικοῦ σω- λήνος.	Καλὸν σφούγγισμα δοκιμαστικοῦ σωλή- νος πρὸ τῆς μετρήσεως. Ἀποφυγὴ χρή- σεως πώματος.
7	»	Ἐποχώρησις τῆς βελόνης τοῦ φω- τομέτρου λόγω πιέσεως τῆς ὑαλί- νης πλακὸς αὐτοῦ.	Ἀποφυγὴ ἐναποθέσεως τῆς χειρὸς ἐπὶ τῆς ὑαλίνης πλακὸς.
8	»	Ἐσφαλμένη τοποθέτησις δοκιμαστι- κοῦ σωλήνος εἰς τὸ φωτόμετρον (θαμπὴ πλευρά).	Ὄρθη τοποθέτησις δοκιμαστικοῦ σωλήνος εἰς τὸ φωτόμετρον (διαυγῆς πλευρά).
9	Μείωσις τῆς διαφανεῖας	Χρήσις ἡθμοῦ μικροτέρου μήκους κύματος.	Ἐλεγχος ἡθμοῦ.
10	»	Κάθοδος τῆς θερμοκρασίας μετρή- σεως.	Ἀποφυγὴ μείωσεως τῆς θερμοκρασίας τοῦ ὑδρολούτρου πέραν $-0,5^{\circ}\text{C}$ ἀπὸ τῆς δριζομένης. Ἐλεγχος θερμοκρασίας δια- λύματος δοκιμαστικοῦ σωλήνος.
11	»	Μείωσις τῆς τάσεως τοῦ ἠλεκτρι- κοῦ ρεύματος λόγω ἐνάρξεως λει- τουργίας μηχανήματος.	Χρήσις ρυθμιστοῦ τάσεως (Wechselspan- nungs — Stabilisator). Ταχεῖα μέτρησις διαφανεῖας μίγματος μετὰ μέτρησιν δια- φανεῖας ὕδατος.
12	Αὔξεισις διαφανεῖας	Ἀραίωσις διαλύματος ἐξ ὕδατος ὑδρολούτρου.	Ἀπόρριψις μετρήσεως.
13	»	Μείωσις ἢ αὔξεισις τοῦ χρόνου με- τρήσεως.	Ἀποφυγὴ διαφορῶν ἀνωτέρων τῶν $\pm 5'$ (ἢ $\pm 2'$) ἀπὸ τὸν ἀναγραφόμενον χρόνον.

Πίναξ 6.

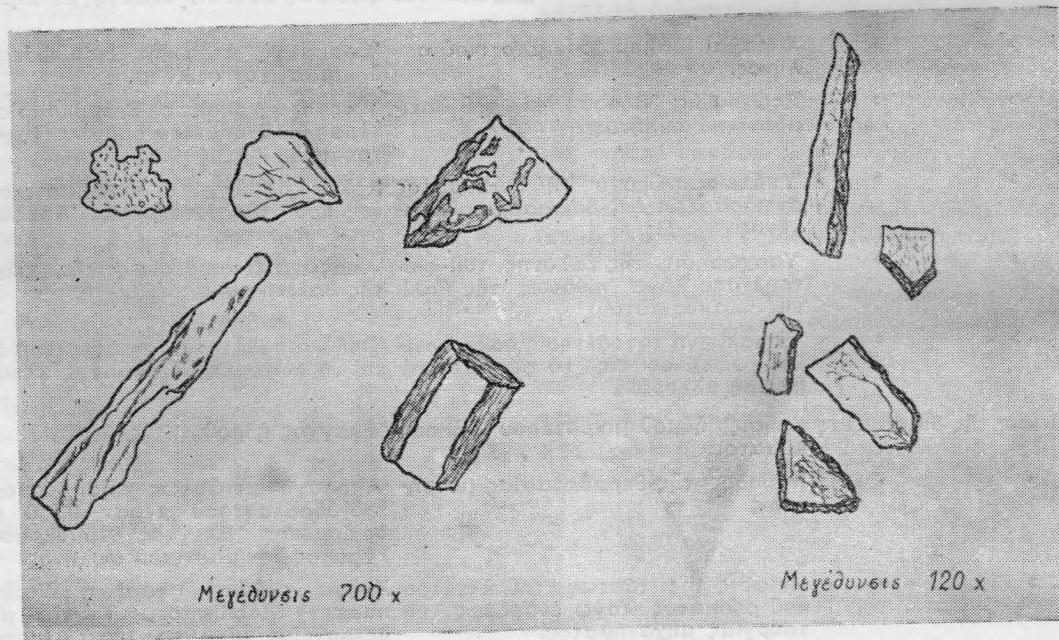
Σφάλματα τής μεθόδου και αντίμετρά των

Α)α	Είδος σφάλματος	Αίτιον σφάλματος	Αντίμετρον σφάλματος
14	» »	Αύξεις τής τάσεως του ηλεκτρικού ρεύματος λόγω λήξεως λειτουργίας μηχανήματος.	Χρήσις ρυθμιστού τάσεως. Ταχεία μέτρησης διαφανείας μίγματος μετά μέτρησιν διαφανείας ύδατος.
15	» »	*Ανοδος τής θερμοκρασίας μετρήσεως.	*Αποφυγή αύξήσεως τής θερμοκρασίας του υδρολούτρου πέραν $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ από τής οριζομένης. *Έλεγχος θερμοκρασίας διαλύματος δοκιμαστικού σωλήνος. Χρήσις βοηθητικού υδρολούτρου (ποτήριον) πρὸς μεταφορὰν δοκιμαστικῶν σωλήνων εἰς τὸ φωτόμετρον.
16	» »	Κρυστάλλωσις, κροκίδωσις καὶ πτώσις του ἰζήματος.	Σοβαρώτατον, ἀλλὰ σπανιότατον σφάλμα εἰς πολὺ μικρὰς περιεκτικότητας B.S. 62 ἐν τῷ λουτρῷ κλωστοποιήσεως ($<0,05\%$). Διαπίστωσις διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ ἢ φακοῦ. *Απόρριψις μετρήσεως.
17	» »	Μη ἐμφάνισις ἢ ἑλλιπῆς σχηματισμὸς ἰζήματος ἐκ φαινομένου ὑπερκορεσμοῦ.	Σοβαρὸν σφάλμα μετρίας συχνότητος ἰδίως εἰς μικρὰς περιεκτικότητας B.S. 62 ἐν τῷ λουτρῷ κλωστοποιήσεως ($<0,1\%$). Δύσκολος διαπίστωσις ἐπὶ ἑλλιποῦς σχηματισμοῦ τοῦ ἰζήματος. *Επανάληψις προσδιορισμοῦ ἐν περιπτώσει ἀμφιβολίας.

*Ἄξια ἐξετάσεως εἰς πρὸς τὰ αἰτία τής ἐθεωρήθη καὶ ἡ εἰς μεγαλυτέρας περιεκτικότητας B.S. 62 ἐν τῷ λουτρῷ κλωστοποιήσεως ($>0,25\%$) παρατηρουμένη παρέκκλισις ἀπὸ τοῦ νόμου Lambert-Beer πρὸς χαμηλωτέρας τιμὰς διαφανείας (σχῆμα 11).

Αὕτη φαίνεται νὰ σχετίζεται μὲ τὸν τρόπον σχηματισμοῦ καὶ τὴν λεπτότητα τοῦ ἰζήματος. Καθὼς ἀνεφέρθη ἤδη, τὸ ἰζημα ἐμφανίζεται ἀρχικῶς ὑπὸ

μορφὴν ἐλαιδῶν σταγονιδίων. Ταῦτα συναντῶμενα λόγῳ ρευμάτων ἐκ διαφορῶν θερμοκρασίας ⁽¹²⁾ (Konvenktions—Stroeme) καὶ μοριακῆς κινήσεως ⁽¹³⁾ (Brown sche—Bewegung) συννεοῦνται ὑπὸ τῆς ἑλξεως συνοχῆς ⁽¹⁴⁾ (Kohaesion) πρὸς μεγαλύτερα γραμμικὰ ἢ φυλλοειδῆ συμπλέγματα ἐκ τῶν ὁποίων ἀργότερον δημιουργοῦνται κρύσταλλοι ὑπὸ μορφὴν βελονῶν, ὀδόντων ἢ πλακῶν (πυραμίδες ἢ πρίσματα) ὡς δεικνύονται εἰς τὴν εἰκόνα 1.



Εἰκὼν 1. Κρύσταλλοι B. S. 62 πικράτ.

*Εναρξεις κρυσταλλώσεως του ιζήματος παρατηρείται συνήθως εντός μίγματος (1:1) εκ λουτρού κλωστοποιήσεως με B.S. 62 και 1% πικρικού οξέος εις 20°C μετά 20-30' από της μίξεως (σπανίως επί μικράς περιεκτικότητας B. S. 62 μετά 10-20') έπεκτεινομένη βραδέως με την πάροδον του χρόνου. *Η κρυστάλλωσις φαίνεται να ύποβοηθήται εκ μικροτέρας περιεκτικότητας του μίγματος εις B.S. 62, κάπως ηύξημένης θερμοκρασίας και παρουσίας Ιχνών κρυστάλλων (Κεϊμε) εν τῷ δοκιμαστικῷ σωλήνι.

Κατά την παρατήρησιν του ιζήματος εις το μικροσκόπιον (μεγ. 80-480) και μέτρησιν τῶν διαστάσεων του δια του αντικειμενικοῦ μικρομέτρου (Objektmikrometer) διεπιστώθησαν τὰ ακόλουθα (πίναξ 7):

Πίναξ 7. Διαστάσεις ιζήματος B. S. 62 πικράτ κατακρημισθέντος εκ μίγματος (1:1) λουτροῦ κλωστοποιήσεως με B.S. 62 και 1% πικρικού οξέος εις 20°C.

Περιεκτικότης % B.S. 62 εις λουτροῦ κλωστοποιήσεως	Διάμετρος εις μ. σταγονιδίων έντός 20-30' ἀπὸ τῆς ἐνάρξεως	Διαστάσεις εις μ. κρυσταλλῶν έντός 40-60' ἀπὸ τῆς μίξεως	
		Μήκος	Πλάτος
0,05	4-8	20-120	8-65
0,10	3,5-7	7-45	3-15
0,20	3-6	6-20	3-10
0,30	2-4	5-14	3-7
0,40	1-2	4-10	2-5
0,50	0,5-1	1,5-3	0,7-1,5

*Ὡς ἐμφαίνεται μειοῦνται συνεχῶς αἱ διαστάσεις του ιζήματος με την αύξησιν περιεκτικότητας του λουτροῦ κλωστοποιήσεως εις B.S. 62

*Εκ τῶν γενομένων παρατηρήσεων και γενικωτέρας μελέτης του ζητήματος συνοψίζονται ὡς κάτωθι τὰ πιθανὰ αίτια τῆς παρεκκλίσεως τῆς καμπύλης διαφανείας του νεφελώματος του B.S. 62 εις τὸ σχῆμα 11 ἀπὸ του νόμου Lambert-Beer πρὸς χαμηλότερας τιμάς δια μεγαλύτεραν περιεκτικότητα του μίγματος εις B.S. 62:

1) *Η κατακρήμισις ὀλοῦν μεγαλύτερων ποσοτήτων B.S. 62 πικράτ θὰ μειώνη την περιεκτικότητα του μίγματος εις πικρικὸν ὀξὺ με συνέπειαν την βαθμιαίαν αύξησιν τῆς διαλυτότητος του B.S. 62 πικράτ. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ θὰ ἔχη ἀναλογικῶς τόσο μεγαλύτεραν σημασίαν, ὅσον μικρότερα εἶναι ἡ περιεκτικότης του μίγματος εις πικρικὸν ὀξὺ καὶ ὅσον μεγαλύτερα ἐκείνη εις B.S. 62.

2) *Η διαλυτότης του ιζήματος του B.S. 62 πικράτ θὰ αὐξάνη ἐπίσης με την αύξησιν τῆς περιεκτικότητας του μίγματος εις B.S. 62 λόγω σμικρύνσεως τῶν διαστάσεων τῶν σωματιδίων (σταγονίδια, κρυστάλλια) του νεφελώματος βάσει του τύπου του Thompson (15). *Η παροῦσα ἐπίδρασις θὰ εἶναι τόσο μεγαλύτερα ὅσον μικρότερα θὰ εἶναι τὰ σωματίδια του νεφελώματος.

3) Τὰ ἀρχικῶς σχηματιζόμενα σωματίδια του ιζήματος του B.S. 62 πικράτ γαλακτοῦνται (16) ἀπὸ τὸ ὡς σάπων ἐνεργοῦν και μὴ εἰσέτι ἀντιδρᾶσαν B.S. 62 οὕτως ὡστε δυσχεραίνεται ἡ αύξησις των.

*Η γαλάκτωσις και διασπορά του ιζήματος του B.S. 62 πικράτ θὰ εἶναι τόσο ἐντονωτέρα, ὅσον τὸ μίγμα περιέχει περισσότερον B.S. 62 και ὀλιγώτερον πικρικὸν ὀξὺ.

4) *Ὅταν τὰ σωματίδια του ιζήματος του B.S. 62 πικράτ γίνουν πολὺ μικρά, οὕτως ὡστε αἱ διαστάσεις των νὰ εἶναι ἴσαι ἢ κατώτεροι του μήκους κύματος του χρησιμοποιουμένου φωτός, δὲν ἀποκλείεται νὰ σμικρύνηται ἡ σταθερὰ διαχύσεως δμ.

Δὲν ἐπεχειρήθη ἀπομόνωσις και ἀνάλυσις τῶν κρυστάλλων του B.S. 62 πικράτ, διότι τὸ B.S. 62 δὲν εἶναι ἀπλή ἔνωσις ἀλλὰ εκ κατασκευῆς (πολυμερισμὸς πολυαμίνης μετὰ αἰθυλενοξειδίου) μίγμα πολυμερῶν ὁμολόγων, τὸ ὁποῖον ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν κατακρημνίσεως θὰ ἔχη κάπως διάφορον σύνθεσιν ἀποβαλλομένων ἀρχικῶς τῶν ὀλιγώτερον ὕδροφίλων συστατικῶν (ὀλίγα γλυκολικαὶ δμάδες ἐν τῷ μορίῳ) και τελικῶς τῶν περισσότερον ὕδροφίλων συστατικῶν (πολλὰ γλυκολικαὶ δμάδες ἐν τῷ μορίῳ).

Κατὰ την παραμονὴν του διαλύματος του B.S. 62 εις λουτροῦ κλωστοποιήσεως παρατηρεῖται πιθανῶς ἐξ ἐπίδρασεως του ὀξέος βαθμιαία ἀποδόμησις ἢ μετατροπὴ τῶν μορίων του κατιονικοῦ προτόντος με ἀποβολὴν λευκῆς και λιπαρᾶς οὐσίας εις την ἐπιφάνειαν του ὕγρου.

Παραλλήλως πρὸς αὐτὴν μειοῦται και ἡ ικανότης του διαλύματος πρὸς σχηματισμὸν δυσδιάλυτου B.S. 62 πικράτ. *Η βάσει τῆς διαφανείας του νεφελώματος ὑπολογιζομένη μείωσις τῆς περιεκτικότητας του διαλύματος εις B.S. 62 ἐν τῷ χρόνῳ φαίνεται ἐντὸς λουτροῦ κλωστοποιήσεως σταθερᾶς συνθέσεως και θερμοκρασίας νὰ εἶναι ἀνάλογος τῆς ἐκάστοτε ὕφισταμένης περιεκτικότητας αὐτοῦ εις B.S. 62. *Η ἄνω σχέσις ἐκφράζεται ὡς ἑξῆς:

$$-\left[\frac{dP}{dx} \right]_{\text{B.S. 62}} \lambda_t, \kappa, \theta^\circ = \alpha \left[P \right]_{\text{B.S. 62}} \lambda_t, \kappa, \theta^\circ \quad (21)$$

*Η (21) δίδει κατὰ την ὀλοκλήρωσιν την ἀκόλουθον

$$\left[P \right]_{\text{B.S. 62}} \lambda_t, \kappa, \theta^\circ = \left[P \right]_{\text{B.S. 62}} \lambda_t, \kappa, \theta^\circ \Big|_{x=0} \cdot e^{-\alpha x} \quad (22)$$

Κατὰ την λογαριθμῆσιν τῆς (22) προκύπτει:

$$\log \left[P \right]_{\text{B.S. 62}} \lambda_t, \kappa, \theta^\circ = \log \left[P \right]_{\text{B.S. 62}} \lambda_t, \kappa, \theta^\circ \Big|_{x=0} - 0,4343 \cdot \alpha x \quad (23)$$

$\left[P \right]_{\text{B.S. 62}} \lambda_t, \kappa, \theta^\circ =$ Περιεκτικότης εις B. S. 62 λουτροῦ κλωστοποιήσεως θερμοκρασίας θ° .

$\left[P \right]_{\text{B.S. 62}} \lambda_t, \kappa, \theta^\circ \Big|_{x=0} =$ ἀρχικὴ περιεκτικότης εις B.S. 62 λουτροῦ κλωστοποιήσεως θερμοκρασίας θ° .

$x =$ χρόνος $\alpha =$ σταθερά.

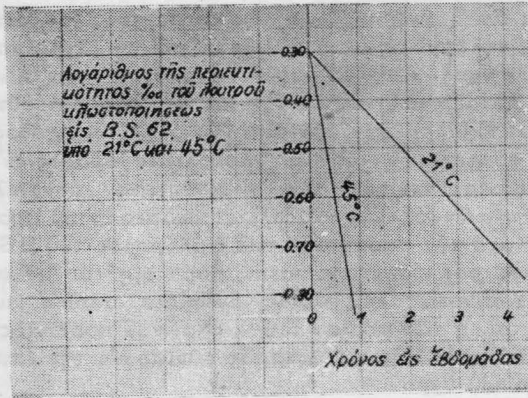
*Ὁ τύπος (23) παριστᾶ εὐθείαν. Δι' ἐκφράσεως τῆς περιεκτικότητας εις B.S. 62 ἐπὶ τοῖς χιλίοις και του χρόνου εις ἑβδομάδας, λαμβάνεται με ἀρχικὴν

περιεκτικότητα 0,50 % B. S. 62 δ τύπος (24) και το σχήμα 13 :

$$\log \left[\frac{\Pi}{\text{B.S. } 62\%} \right]_{\lambda, \kappa, \theta} = -0,3010 - 0,4343 \cdot \alpha \cdot x \quad (24)$$

έβ.

Έκ του σχήματος 13 ξέπεται: $\alpha = 0,2625$ εις 21°C και $\alpha = 1,4025$ εις 45°C.



Σχήμα 13. Λογάριθμος της περιεκτικότητας % του λουτρού κλωστοποίησης εις B. S. 62 υπό μέσην θερμοκρασίαν 21° και 45° C ως συνάρτησις του χρόνου εις εβδομάδας.

Ός εμφανίζεται εκ του σχήματος 13 και των τιμών της σταθεράς α ή ταχύτης αποδομήσεως του B.S. 62 εντός του λουτρού κλωστοποίησης πενταπλασιάζεται, όταν η θερμοκρασία του αύξηθη από 21 εις 45°C. Τοῦτο συμφωνεῖ με τὸν κανόνα τοῦ Van't Hoff (17), ὅστις ἀπαιτεῖ κατὰ μέσον ὄρον διπλασιασμόν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως δι' αὐξησιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ 10°C.

Λόγω τῆς ἀποδομήσεως αὐτῆς τοῦ B.S. 62 εις τὸ λουτρόν κλωστοποίησης ἡ ἀγτοχή του διὰ τὴν παροῦσαν χρῆσιν θεωρεῖται μετρία.

Εἶναι γνωστόν, ὅτι ἐπιφανειακῶς ἐνεργὰ προϊόντα ἐμπλουτίζονται εις τὰς ἐπιφάνειας τοῦ διαλύματος, εις τὰς ὁποίας τοῦτο συνορεύει πρὸς τὸν ἀέρα ἢ ἄλλας οὐσίας. Ὁ ἐμπλουτισμὸς αὐτὸς εις τὴν ὀριακὴν στιβάδα (18) δύναται νὰ φθάσῃ εις τινὰς περιπτώσεις μέχρι τοῦ χιλιαπλασίου τῆς περιεκτικότητος τοῦ διαλύματος. Ἡ πειραματικὴ ἀπόδειξις τόσον μεγάλου ἐμπλουτισμοῦ εἶναι δύσκολος, διότι προϋποθέτει πάχος τῆς ὀριακῆς στιβάδος μοριακῶν διαστάσεων. Ἡ ἐνυπάρχουσα ὁμως τάσις πρὸς ἐμπλουτισμὸν τοῦ ἐπιφανειακῶς ἐνεργοῦ προϊόντος εις τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ διαλύματος δύναται νὰ καταδειχθῇ διὰ τῆς μετρήσεως τῆς περιεκτικότητος αὐτοῦ εις τὸν ἀφρόν.

Τοῦτο καὶ ἐγένετο εις διαλύματα B.S. 62 ἐντὸς λουτροῦ κλωστοποίησης διαπιστωθέντων τῶν κάτωθι (πίναξ 8).

Πίναξ 8. Ἐμπλουτισμὸς εις B.S. 62 ἐντὸς τοῦ ἀφροῦ τοῦ διαλύματος

Εἶδος ἀφροῦ	Θερμοκρασία διαλύματος °C	ῥῖθος ἀφροῦ εις ἐκ.	B.S. 62% εις διάλυμα	B.S. 62% εις ἀφρόν	Συντελεστὴς ἐμπλουτισμοῦ
-------------	---------------------------	---------------------	----------------------	--------------------	--------------------------

Ἐξ ἀναδεύσεως λουτροῦ κλωστοποίησης μετὰ B.S. 62 εις φιαλίδιον	20	1—2	0,07	0,19	2,7
Ἐκ ροῆς λουτροῦ κλωστοποίησης μετὰ B.S. 62 εις μηχανὴν Νέλσον	45	5—10	0,07	0,45	6,4
»	45	10—20	0,20	1,32	6,6

Ὡς ἐμφαίνεται ὁ ἐμπλουτισμὸς τοῦ B.S. 62 εις τὸν ἀφρόν τοῦ διαλύματος εἶναι ἀξιόλογος. Ὁ μεγαλύτερος συντελεστὴς ἐμπλουτισμοῦ εις τὸν ἀφρόν τῶν κλωστοποιητικῶν μηχανῶν ὀφείλεται εις λεπτότεραν ὑφὴν (μικρότεροι φουσαλλίδες) καὶ ἐκδηλωτέραν στεγνότητα (καλύτερον στράγγισμα) αὐτοῦ.

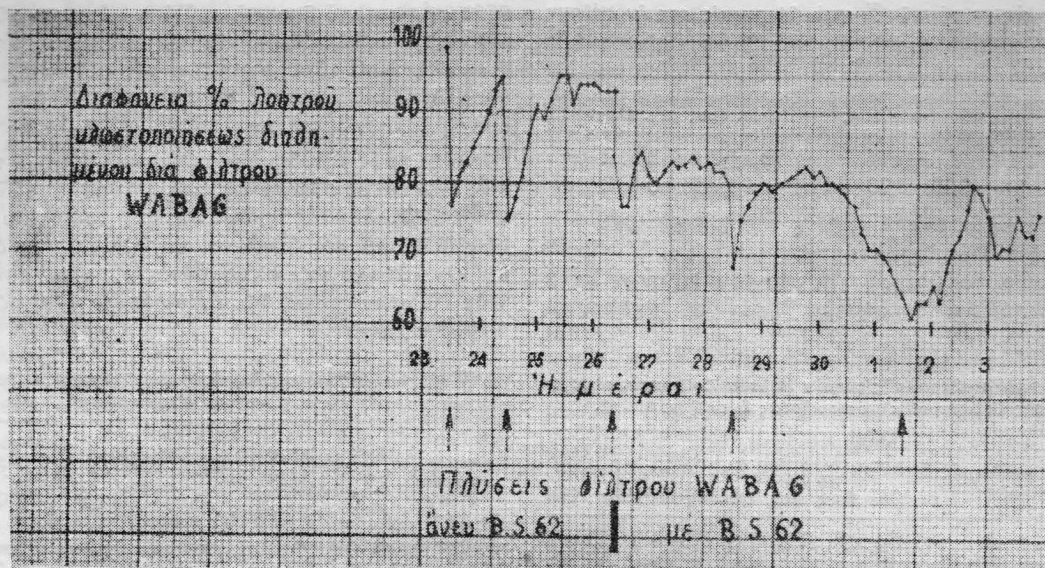
Κατὰ τὴν προσθήκην διαφόρων ποσῶν B. S. 62 εις ἀδιήθητον λουτρόν κλωστοποίησης ἐκ μηχανῶν ἐντὸς ὑαλίνων κυλίνδρων 100 κ.έ. παρατηρήθη βαθμιαίως κροκιδωσις τοῦ θείου καὶ ἐπίπλευσις (19,20) (Floation) αὐτοῦ εις τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ διαλύματος. Ὑπὸ θερμοκρασίαν τοῦ διαλύματος 20—22°C ἐσημειώθη τοῦτο ἀναλόγως περιεκτικότητος εις B.S. 62 ἐντὸς 2—4 ἡμερῶν (B. S. 62 0,5—0,1%). Ὁ μάρτυς ἔδειξεν ἐντὸς μερικῶν ἡμερῶν ἀπὸθεσιν λεπτῆς κόπωσης θείου εις τὸν πυθμένα τοῦ κυλίνδρου.

Ἐπίσης παρατηρήθη κατὰ τὴν ἔναρξιν προσθήκης τοῦ B.S. 62 εις τὸ λουτρόν κλωστοποίησης ἰσχυρὰ καφέρυθρος χρῶσις αὐτοῦ ἐκ θείου, καίτοι ἡ περιεκτικότης εις B. S. 62 ἐτηρήθη χαμηλὴ ἐπὶ 24 ὥρων (0,03—0,05%).

Δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ἐπομένως, ὅτι τὸ B.S. 62 δρᾷ ἐπὶ τῶν ἀποθέσεων τοῦ θείου ἐντὸς τοῦ λουτροῦ κλωστοποίησης δι' ἀποσπάσεως, γαλακτώσεως καὶ συγκεντρώσεως τοῦ ἰζήματος πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ὑγροῦ.

Ἐκ τῆς πείρας ἄλλων ἐργοστασίων (Dobson) εἶναι γνωστόν, ὅτι εὐμενῆς ἐπίδρασις παρατηρεῖται εις τοὺς κυλίνδρους τῶν κλωστοποιητικῶν μηχανῶν Νέλσον ἀποφευγομένης τῆς ἀποθέσεως θείου ἐπ' αὐτῶν. Τὸ γεγονός αὐτὸ θεωρεῖται βάσει τῶν ἀνωτέρω παρατηρήσεων λίαν πιθανὸν χωρὶς ὁμως νὰ δύναται νὰ βεβαιωθῇ πρακτικῶς, διότι ἡ δοκιμὴ προσθήκης τοῦ B.S. 62 διήρκεσε μόνον ἐπὶ δεκαήμερον.

Ἡ διαφάνεια εις 580 μμ. τοῦ διηθημένου διὰ τοῦ φίλτρου Wabag λουτροῦ κλωστοποίησης ἀνευ B.S. 62 ἀπεκαθίστατο μετὰ τὴν πλύσιν του ἐντὸς 12 ὥρων εις ὑψηλὸν ἐπίπεδον (90—99%), ἐνῶ μετὰ τὴν προσθήκην B.S. 62 παρέμενε καὶ μετὰ 24 ὥρων εις χαμηλότερον ἐπίπεδον (70—84%) (Σχῆμα 14).

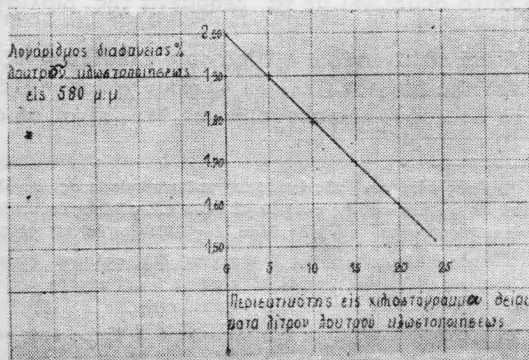


Σχήμα 14. Διαφάνεια του διηθημένου διά φίλτρου WABAG λουτρού κλωστοποιήσεως άνευ ή μετά προσθήκης B. S. 62 ως συνάρτησις του χρόνου.

Ο λεπτομερισμός και η γαλάκτωσις του θείου υπό του B.S. 62 προκαλεί μερική διάβασιν του δια φίλτρου Wabag και επιστροφήν εις την γενικήν κυκλοφορίαν του λουτρού κλωστοποιήσεως. Η επίδρασις του B.S. 62 εν προκειμένω είναι δυσμενής.

Η απόδειξις ότι το θόλωμα του λουτρού κλωστοποιήσεως κατόπιν διηθήσεως δια φίλτρου Wabag όφείλεται κατά κύριον λόγον εις θείον έπετεύχθη δια διηθήσεως 100 (ή 250) κ. έ. λουτρού κλωστοποιήσεως με B.S. 62 διαφανείας 63 (ή 80) % δια σκληρού ήθμου (διαφάνεια μετά διήθησιν 96 %), έκπλύσεως με διάλυμα Na_2SO_4 μέχρι ουδετέρας αντίδράσεως διαλύσεως του θείου δια τριπλής διαβιάσεως ανά 10 κ.έ. θερμού $\frac{N}{100}$ NaOH και έκ νέου έκπλύσεως δι' ύδατος. Το διήθημα όξειδουτο με ουδέτερον περυδρόλ ($\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$) και όγκομετρείτο με $\frac{N}{100}$ HCl (ήλιανθινη).

Εις την έξετασθείσαν περιοχήν εύρέθησαν τα άκόλουθα (σχήμα 15).



Σχήμα 15. Λογάριθμος διαφανείας % λουτρού κλωστοποιήσεως ως συνάρτησις της περιεκτικότητος αυτού εις θείον.

Έκ του σχήματος προκύπτει:

$$\log [\Delta \text{ \%}] \text{ λτ, κλ.} = 2' - 0,021 \text{ Π}_5 \quad (25)$$

$\log [\Delta \text{ \%}]$ λτ, κλ. = λογάριθμος διαφανείας % λουτρού κλωστοποιήσεως Π_5 = περιεκτικότης λουτρού κλωστοποιήσεως εις θείον (χιλιοστογρ./λίτρον).

Διαφάνεια 65—75 % του λουτρού κλωστοποιήσεως έμετρήθησαν και επί δειγμάτων σκαφών έκ κλωστοποιουσών μηχανών. Η χρήςις του B.S. 62 μειώνει έπομένως σημαντικώς την διηθητικήν ικανότητα του φίλτρου Wabag. Έξαιρετικός έμπλουτισμός θείου σημειούται εις τον άφρον του λουτρού κλωστοποιήσεως, όστις μετά την θραύσιν των φυσαλλίδων δεικνύει βαθείαν καφέρυθρον χρώσιν και διαφάνειαν 1—4 % εις 580 μμ. Ο άπ' εύθειας προσδιορισμός του θείου είναι δυσχερής εν προκειμένω, διότι τουτο κατά σημαντικόν ποσοστόν διέρχεται κολλοειδώς και δια σκληρού ήθμου. Έάν ό τύπος (25) έξακολουθει να ίσχύη ίσοδυναμεί η διαφάνεια αυτή εις περιεκτικότητα θείου 100—70 χιλιοστογρ./λίτρον.

Η περιεκτικότης εις θείον της ραιγιόν Νέλσων 75/18 ντεν. κατά δύο συναπτόμενα δεκαήμερα είχεν ώς έξής (Πίναξ 9):

Πίναξ 9. Περιεκτικότης % εις θείον της ραιγιόν Νέλσων 75/18 ντεν, κλωστοποιήσεως έκ λουτρού κλωστοποιήσεως άνευ ή με B.S. 62.

Δεκαήμερον	B.S. 62% ⁰ εις λουτρόν κλωστοποιήσεως	Θείον % επί ραιγιόν μεσ όρος	μεγ.	έλαχ.
1	—	0,61±0,13	0,87	0,46
2	0,05—0,28	0,57±0,15	0,91	0,45

Ός έμφαίνηται η χρήςις του B.S. 62 δέν είχεν επίδρασιν εν προκειμένω.

Τά βουλώματα φιλιερών της ραιγιόν Νέλσων 75/18 ντεν. κατά δύο συναπτόμενα δεκαήμερα είχεν ώς έξής (Πίναξ 10).

Πίναξ 10. Βουλώματα φιλιερών % κατά 24ωρον εις ραιγιόν Νέλων 75)18 ντεν. κλωστοποιηθείσης εκ λουτρού κλωστοποιήσεως άνευ ή με B.S. 62

Δεκαήμερον	B.S. 62% εις λουτρόν κλωστοποιήσεως	Βουλώματα % κατά 24ωρον μέσ. όρος μεγ. έλαχ.
1	—	5,2±2,4 8 2
2	0,05—0,28	4,9±1,3 6 2

Είναι σαφές, ότι ή χρήςις του B.S. 62 δέν επέδρασαν επί του βουλώματος τών φιλιερών.

Αί φυσικαί σταθεραί τής ραιγιόν Νέλων κατά δύο συναπτόμενα δεκαήμερα ήσαν αί ακόλουθοι (Πίναξ 11).

Πίναξ 11. Φυσικαί σταθεραί τής ραιγιόν Νέλων 75)18 ντεν. κλωστοποιηθείσης εκ λουτρού κλωστοποιήσεως άνευ ή με B.S. 62.

Δεκαήμερον	B.S. 62 % εις λουτρόν κλωστ.	Αντοχή ξηρά εις γραμ. άνηγμένη επί 100 ντεν. μέσ. όρος μεγ. έλ.	Επιμήκυνσις ξηρά % μέσ. όρ. μεγ. έλαχ.
1	—	166±3,9 172 159	18±1,3 20 16
2	0,05—0,28	162±8,2 171 146	18±1,1 20 16

Είναι φαιερόν, ότι αί φυσικαί σταθεραί τής ραιγιόν μόνον έλαφρώς έπηρεάσθησαν εκ τής χρήσεως του B.S. 62.

Η αντίδρασις τής ραιγιόν Νέλων μετετοπίσθη από έλαφρώς άλκαλικήν (άνευ B. S. 62 pH 7,5—8,5) εις έλαφρώς όξινον (με B. S. 62 pH 4,5—5,5). Τό ποσοστόν τής όξινου ραιγιόν και ή όξύτης της ηύξανον με την αύξησιν τής περιεκτικότητος του λουτρού εις B.S. 62. Τουτό όφείλεται άφ' ενός εις έμπλουτισμόν, προσρόφισιν και τράβηγμα (Substantivitaet) του θεϊκού άλατος του B.S. 62 επί τής ραιγιόν μη καθισταμένης δυνατής ειμή μερικής έκπλύσεώς του επί του κυλίνδρου τής μηχανής Νέλων λόγω τής συντόμου διαβιβάσεως δι' ύδατος και άφ' έτέρου εις μερικήν ύδρόλυσιν αυτού ως άλατος άσθενούς βάσεως.

Αί άπόψεις αύται ένισχύονται εκ τών ένδειξεων τών πινάκων 12 και 13.

Πίναξ 12. Περιεκτικότης τής ραιγιόν Νέλων εις έλεύθερον και δεσμευμένον θεϊκόν όξύ.

B.S. 62 % εις λουτρόν κλωστοποιήσ.	pH τής ραιγιόν	Έλεύθερον H ₂ SO ₄ % όγκομετρικώς (PHENOLROT)	Δεσμευμ. H ₂ SO ₄ % σταθμικώς προς Na προς B.S. 62
—	8,5	—	ΐχνη
0,2	4,5	0,1	1,4 2,7

Πίναξ 13. Τράβηγμα του B.S. 62 επί τής ραιγιόν Νέλων.

Ραιγιόν Νέλων εις γρ.	Λουτρόν κλωστ. με 0,4% B.S. 62 εις κ.έκ.	Λουτρόν κλωστ)σεως 30°C έκθλιθέν από την ραιγιόν μετά 2' έμβάπτισιν κ.έ. περιεκτικ. B.S. 62%	Λουτρόν κλωστ)σεως 30°C άπομείναν επί τής ραιγιόν μετά 2' έμβάπτισιν και έκθλιψιν κ.έ. περιεκτικ. B.S. 62%
5	20	12	0,025 8 0,96

Η δια τής χρήσεως του B.S. 62 σημειουμένη μετατόπισις τής αντιδράσεως τής ραιγιόν Νέλων προς την όξινον περιοχήν (pH = 4,5—5,5) ήνάγκασε τον οίκον Dobson να συστήση ως δείκτην έλέγχου πραγματικώς όξινον ραιγιόν (σταγονίδια λουτρού κλω-

στοποιήσεως) τό Bromphenolblau (κίτρινον εις pH=3, κυανούν εις pH = 4,5) άντι του ύφ' ήμών χρησιμοποιούμενου Methylrot (έρυθρόν εις pH = 4,5, κίτρινον εις pH = 6).

Η μετατόπισις τής αντιδράσεως τής ραιγιόν Νέλων προς την όξινον περιοχήν καθιστά τό χρώμα της λευκότερον λόγω τής καταστροφής τών εις όξινον περιβάλλον άσταθών ένώσεων του θείου (θειούχα θειανθρακικά και ξανθογονικά άλατα), τά όποια εις μικράν αναλογίαν εύρίσκονται εις την συνήθη ραιγιόν Νέλων (πίναξ 14) προσδίδοντα εις αύτην ύποκίτρινην χροιάν.

Πίναξ 14. Κατανάλωσις διαφόρων αντιδραστηρίων ύπό 10 γρ. ραιγιόν Νέλων

Χρωματισμ. ραιγιόν Νέλων	Κυβικά έκατοστά N/10 HCl μέχρι άποχρωματισμού PHENOLPHTALEIN	Περαιτέρω μέχρι κοκκινίσματος METHYLORANGE	Κυβικά έκατοστά N/10 J ₂ έντός 1% NaHCO ₃ και άμύλου
ύποκίτρινος (*)	0,3	3,8	7,5
κίτρινος	0,4	5,4	9,0

Πρός εξακρίβωσιν εάν ή μεγίστη σημειωθείσα έλευθέρα όξύτης (0,1 % H₂SO₄) τής ραιγιόν δύναται να βλάβη αύτην έμετρήθησαν αί σταθεραί δείγματος διαφυλαχθέντος επί δίμηνον και παρεβλήθησαν προς τας σταθεράς άπ' εύθείας έξετασθείσης ραιγιόν τής αύτης όξύτητος και τής ίδιας ήμέρας παραγωγής.

Εύρέθησαν τά ακόλουθα.

Πίναξ 15. Μεταβολή τών σταθερών έλαφρώς όξινου ραιγιόν κατά την άποθήκευσιν.

Χρόνος έξετάσεως	Αντοχή εις γρ. άνηγμ. ξηρά επί 100 ντεν. ύγρά	Επιμήκυνσις ξηρά	ύγρά
άπ' εύθείας	146	67	16 32
μετά δίμηνον	144	53	14 25

Αί σταθεραί τής ραιγιόν εις ξηράν κατάστασιν παρουσιάζουν μικράν διαφοράν, ένώ εκείναι εις ύγράν κατάστασιν μεγαλυτέραν τοιαύτην. Ακόμη και εις την δυσμενεστέραν αύτην περίπτωσιν (ηύξημένη όξύτης, μακρά άποθήκευσις) αί σταθεραί τής ραιγιόν παραμένουν έντός τών όρίων άνοχής. Τό άποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με τά δεδομένα τής βιβλιογραφίας (21).

Παρά τά άνωτέρω ή εμφάνισις έλευθέρας όξύτητος επί τής ραιγιόν Νέλων κατόπιν χρήσεως B.S. 62 εις τό λουτρόν κλωστοποιήσεως δέν είναι άδιάφο-

(*) Προς μέτρησιν τής έντάσεως του κίτρινίσματος έκχυλίζονται άνά 10 γρ. έλαιωμένης ραιγιόν με 3X50 κ.έ. αϊθέρου ύπό έκάστοτε έκθλιψιν, ξηραίνονται εις τον άέρα, έκχυλίζονται επί 15' με 50 κ.έ. 1% ύδαρές διάλυμα NaHCO₃, διηθοούντα δια σκληρού ήθμου και μετρώνται εις τό φωτόμετρον LEITZ εις θραχύ και μακρόν μήκος κύματος.

Έν προκειμένω εύρέθη : 1) Διαφάνεια % ύποκίτρινης ραιγιόν Νέλων εις 415 μ.μ. 80 % και εις 640 μ.μ. 98 %.

2) Διαφάνεια % κίτρινης ραιγιόν Νέλων εις 415 μ.μ. 47 % και εις 640 μ.μ. 94 %.

ρον γεγονός, διότι προστίθεται νέος κίνδυνος και μειούται το περιθώριον ασφαλείας κατά την παραγωγήν του προϊόντος.

Πρός διατήρησιν περιεκτικότητας 0,2% B.S. 62 εις το λουτρόν κλωστοποιήσεως άπητήθη κατά την δοκιμήν προσθήκη αντιστοιχοῦσα περίπου εις 1% B.S. 62 επί της παραγομένης ραιγιόν επιβαρύνουσα σχεδόν κατά το αυτό ποσοστόν το κόστος του προϊόντος. Η έκ πρώτης όψεως ηδξημένη κατανάλωσις όφείλεται εις τὰ άκόλουθα αίτια:

1) Υπό ίσορροπίαν Na_2SO_4 δημιουργούονται δι' 1 χιλγρ. ραιγιόν Νέλσων 7 χιλγρ. λουτροῦ κλωστοποιήσεως.

2) Το παρασυρόμενον υπό της ραιγιόν Νέλσων και του θείου λουτρόν κλωστοποιήσεως είναι εμπλουτισμένον εις B.S. 62, λόγω αύξήσεως της περιεκτικότητος του κατιονικῶς ένεργου προϊόντος εις την όριακήν στιβάδα. Το ποσόν του παρασυρομένου λουτροῦ κλωστοποιήσεως αντιστοιχεί περίπου εις το δημιουργούμενον (σταθερότης συνολικου όγκου λουτροῦ κλωστοποιήσεως).

3) Η σχηματιζομένη ραιγιόν (προσρόφησης, τράβηγμα) έξαντλεί το λουτρόν κλωστοποιήσεως από το ένυπάρχον B.S. 62.

4) Το B.S. 62 ύφίσταται βαθμιαίαν αποδόμησιν εις το λουτρόν κλωστοποιήσεως.

Ός τελικόν συμπέρασμα της όλης μελέτης προκύπτει, ότι ή χρῆσις του B.S. 62 εις το λουτρόν κλωστοποιήσεως της ραιγιόν Νέλσων είναι εις όλίγας περιπτώσεις εύμενής, εις τὰς περισσοτέρας περιπτώσεις άδιάφορος και εις όλίγας περιπτώσεις δυσμενής. Σταθμιζομένων όλων τών παραγόντων δέν θεωρείται άπαραίτητος ή έφαρμογή του B.S. 62.

ZUSAMMENFASSUNG

BESTIMMUNG UND VERHALTEN

VON BEROL SPIN 62.

Im Spinnbad der Rayon Nelson

von Dr. E TOOLE

(Laboratorium der Kunstseide A.G. E.T.M.A.)

Seit laengerer Zeit sind Kationaktive Produkte im Gebrauch zur Saeuberung des Spinnbades der Rayon von dem sich niederschlagenden Schwefel zwecks Vermeidung nachteiliger Folgen auf den Spinnprozess. Zu diesen gehört das BEROL SPIN 62 (abgekürzt B. S. 62), das in einer Konzentration von 0,2—2% (*) im Spinnbad benutzt wird um Verkrustungen der Zylinder der Nelsonmaschine und Düsen verstopfungen zu verhindern.

Nach dem Hersteller kann B.S. 62 durch Messung der Oberflaechenspannung des Spinnbades (Diagramm 1) oder Schaumtitration mit Sulforicinat (Tabelle 1) bestimmt werden. Die erste Methode hat

(*) Die hier und weiterhin angeführten Konzentrationen bedeuten Gewicht der gelösten Substanz pro Volumen Lösungsmittel.

mehr qualitativen Charakter wegen Anwesenheit oberflächenaktiver Verunreinigungen (Maschinenöl, Zersetzungsprodukte von CS_2) im Spinnbad.

Die zweite Methode hat beschränkte Genauigkeit (Tabelle 1), wie durch Messung der Lichtdurchlässigkeit verschiedener Mischungen von 0,5% waessriger B.S. 62 und 1% waessriger Suspension von Sulforicinat (Diagramm 2) festgestellt wurde. Sie versagt wegen ungenügenden Schaeumens in der Nähe des Neutralpunktes unter 0,2% B.S. 62 im Spinnbad. Nach dem Fehlschlagen oder Verwerfen einiger versuchter Bestimmungsmethoden wurde festgestellt, dass Pikrinsäure mit B. S. 62 ein schwerlösliches Pikrat liefert ohne mit den anderen Spinnbadbestandteilen zu reagieren. Dieses wird sichtbar als feine Trübung der Flüssigkeit und schien geeignet zur nephelometrischen Bestimmung von B.S. 62, unter der Voraussetzung der Erforschung der günstigsten Fällungsbedingungen.

Es wurde erst das Absorptionsspektrum des Blindversuchs aufgenommen d. h. einer Mischung (1:1) von 1% wässriger Pikrinsaeurelösung und Spinnbad und dabei festgestellt, dass bei längeren Wellenlängen (z.B. 580m) die Absorption praktisch unmerklich wird (Diagramm 3). Die Lichtdurchlässigkeit der Trübung des B. S. 62—Pikrats strebt von Beginn der Faellung einem Minimum zu, das je nach B.S. 62 Gehalt asymptotisch in 10—30 erreicht wird (Diagramm 4). Nach einer Konstanz dieses Wertes von 10—20 tritt wegen Recombination von Partikeln eine langsame Erhöhung der Lichtdurchlässigkeit ein. Infolgedessen wurde unter diesen Fällungsbedingungen als Ablesezeit des Endwertes 30 bestimmt.

Der Endwert der Lichtdurchlässigkeit der Trübung des B.S. 62—Pikrats ist abhängig, innerhalb bestimmter zeitlicher Grenzen von der Temperatur der Mischung (Diagramm 5,6). Seine Abhängigkeit von der Temperatur wird durch die Gleichung (1) und die Tabelle 2 wiedergegeben. Dieses Phänomen haengt zusammen mit der Löslichkeit des B.S. 62 Pikrats und ist bei Konstanter Zugabe von Pikrinsaeure stärker ausgeprägt bei grossem Gehalt an B.S. 62 (Diagramm 7). Infolge des obenerwähnten starken Einflusses der Temperatur auf den Endwert der Messung, wurde diese bei leicht im Laboratorium zugänglicher konstanter Temperatur (20°C) durchgeführt.

Man kann sich vorstellen, dass die Bildung des B.S. 62 Pikrats gemaess den Gleichungen (2,3) des Massenwirkungsgesetzes stattfindet, nach denen ein Ueberschuss des Fällungsmittels günstig wirkt (Diagramm 8). Der Gehalt des Fällungsmittels an Pikrinsäure darf eine gewisse Grenze nicht übersteigen um ein Ausfallen derselben zu vermeiden. Die Löslichkeit der Pikrinsaeure bei 20°C im verdünnten Spinnbad wurde auf Grund der Absorption der gesaettigten und filtrierten Lösung bei 460 ermittelt im Vergleich zur Absorption einer Konzentrationsreihe von Pikrinsäure in Wasser bei derselben Wellenlänge (Diagramme 9, 10). Die Löslichkeit der Pikrinsaeure im

verdünnten Spinnbad kann als Funktion seines H_2SO_4 Gehalts durch Gleichung (4) wiedergegeben werden, aus welcher die höchsten zulaessigen Gehalte an Pikrinsaeure im zugefügten Fällungsmittel für verschiedene Mischungen berechnet wurde. Aus dem Vorherigen ist ersichtlich geworden, dass zur Herstellung der Standardlichtdurchlässigkeitskurve der Trübung des B. S. 62 Pikrats die Einhaltung genau festgesetzter Fällungsbedingungen wesentlich ist. In den Gleichungen (5—14) wird theoretisch diskutiert, welche Form die Standardlichtdurchlässigkeitskurve der Trübung des B.S. 62 Pikrats haben wird. Es wird gezeigt, dass bei Gültigkeit des Lambert—Beerschen Gesetzes der Logarithmus derselben eine gerade Linie sein muss. Die gemessenen Werte der Lichtdurchlässigkeit der Trübung des B.S. 62 Pikrats werden in zwei Standardkurven für verschiedene Fällungsbedingungen (Erste: Spinnbad mit B.S. 62 und 1% Pikrinsaeurelösung als Mischung 1:1, Zweite: Spinnbad mit B. S. 62 und 3% Pikrinsaeurelösung als Mischung (1:2) wiedergegeben (Tabellen 4, 5, Diagramme 11—12, Gleichungen 17—20). Der zweiten Standardkurve wird der Vorzug gegeben wegen grösserer Genauigkeit und Befolgung des Lambert—Beerschen Gesetzes bis zu einem Gehalt des Spinnbades von 0,5% B.S. 62. Es wird der mittlere Fehler der Bestimmung besprochen ($\pm 1-2\%$ bei Parallelen einer Serie, $\pm 2-4\%$ bei Parallelen vieler Serien) und die hauptsächlichsten Ursachen (Tabelle 6), die hierzu beitragen.

Die anfänglich ausfallenden öligen Tröpfchen des B.S. 62 Pikrats gehen langsam in Mikrokristalle über (Bild 1). Die Dimensionen beider sind um so kleiner, je höher der Gehalt des Spinnbades an B.S. 62 ist (Tabelle 7). Diese Tatsache sowie andere Gründe bedingen die Abweichung vom Lambert—Beerschen Gesetz bei der ersten Standardkurve der Lichtdurchlässigkeit der Trübung des B.S. 62 Pikrats. Eine Isolierung und Analyse des B.S. 62 Pikrats wurde nicht vorgenommen, da es als Derivat einer Mischung von Verbindungen einer polymerhomologen Reihe, je nach Fällungsbedingungen eine etwas schwankende Zusammensetzung haben wird.

Ein allmählicher Abbau des B.S. 62 im Spinnbad mit parallelem Rückgang in der Bildung des schwerlöslichen Pikrats wurde festgestellt. Dieser Abbau findet bei 45°C mit der fünffachen Geschwindigkeit statt als bei 21°C (Gleichungen 21—24, Diagramm 13).

Der Gehalt an B.S. 62 im Schaum des Spinnbads wurde infolge Anreicherung an der Grenzfläche um 2,7—6,6 mal höher gefunden (Tabelle 8). Das B.S. 62 spült den sich im Spinnbad absetzenden Schwefel ab und flotiert ihn auf seiner Oberfläche (Schaum). Die Verfeinerung und Emulgierung der Partikel des Schwefels erschwert seine Filtrierung (Durchlaufen) im Wabagfilter und verursacht seine partielle Wiederkehr zu dem Spinnmaschinen. Dieses konnte erwiesen werden auf Grund nephelometrischer Messungen und paralleler S—Bestimmungen im filtrierten durch das Wabag Filter Spinnbad (Diagramme 14, 15, Gleichung 25). Der S—Gehalt ist besonders erhöht im

Schaum des Spinnbads. Der S—Gehalt der Rayon—Nelson, die Düsenverstopfung und die Konstanten der Rayon haben keine wesentlichen Veraenderungen erfahren durch Anwendung von B.S. 62 (Tabellen 9, 10, 11)

Die Reaktion der Rayon—Nelson wurde deutlich nach der sauren Seite verschoben. Dieses ist durch Anreicherung, Adsorption und substantives Aufziehen des B.S. 62 Sulfats auf die Faser und leichte Hydrolyse dieses Salzes zu erklären (Tabellen 12, 13). Die Verschiebung des pH Wertes der Rayon—Nelson erfordert zur Kontrolle ihrer Aciditaet andere Indikatoren (Bromphenolblau statt Methylrot) und bedingt einen höheren Weissgehalt der Faser durch Zerstörung der im sauren Milieu unbestaendigen gelblich faerben—S—und CS_2 —Verbindungen (Tabelle 14)

Die freie Aciditaet der Rayon—Nelson bewirkt in Grenzfallen (höherer H_2SO_4 Gehalt, laengere Lagerung) eine leichte Abnahme der Dehnung (Tabelle 15).

Bei 0,2% B.S. 62 im Spinnbad ergibt sich ein Verbrauch von 1% B.S. 62 bezogen auf Rayon, der sich aus dem Verhaeltnis von entstehendem Spinnbad zu Rayon, der Anreicherung von B.S. 62 in der Rayon und im Schwefel sowie dem Abbau von B.S. 62 erklären lässt.

Als Endresultat der Untersuchung ergibt sich, dass die Benutzung von B. S. 62 im Spinnbad der Rayon Nelson in wenig Faellen günstig, in vielen Faellen indifferent und in wenigen Faellen ungünstig wirkt, sodass seine Anwendung nicht unbedingt erforderlich erscheint.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. Chwala: Textil Hilfsmittel, Wien 1939 σ. 62.
2. A. Chwala: ξ. α. σελ. 67
3. A. Findlay: Practical physical chemistry, London, 1945, σελ. 81.
4. A. Chwala: ξ. α. σελ. 116.
5. J. Eggert: Lehrbuch der physikalischen Chemie, Leipzig 1926 σελ. 164.
6. J. Eggert: ξ. α., σελ. 256 και 376.
7. Chemiker Kalender 1925 1 σελ. 283
8. J. Eggert: ξ. α. σελ. 479.
9. J. Eggert: ξ. α. σελ. 376.
10. J. Eggert: ξ. α. σελ. 234.
11. R. Fueter: Das mathematische Werkzeug, Zürich 1926, σελ. 241.
12. J. H. Perry: Chemical engineers' handbook second edition New York 1941 σελ. 948.
13. J. Eggert: ξ. α. σελ. 45.
14. A. Berliner: Lehrbuch der Physik, dritte Aufl. Berlin 1924, σελ. 111.
15. J. Eggert: ξ. α. σελ. 230.
16. W. Kind: Textilindustrie III, Sammlung, Goeschen, Berlin 1939, σελ. 23.
17. J. Eggert: ξ. α. σελ. 465.
18. A. Chwala: ξ. α. σελ. 68.
19. A. Ost: Lehrbuch der chemischen Technologie, 13 Aufl, Leipzig 1923, σελ. 728.
20. Ullmann: Enzyklopaedie der technischen Chemie, 3. Aufl I. Band, Muenchen 1953, σελ. 666
21. A. Herzog, P. Koch: Fehler in Textilien Heidelberg 1938, σελ. 295.

Ἡ προσθήκη ξένων χημικῶν ὑλῶν εἰς τὰ τρόφιμα(*)

ὑπό Σπυρίδωνος Δ. Γαλανοῦ(**)

Εἰσαγωγή

Τὸ ζήτημα ἐὰν πρέπει νὰ ἐπιτρέπεται ἢ προσθήκη χημικῶν ὑλῶν εἰς τὰ διάφορα τρόφιμα πρὸς βελτίωσιν τῆς ἐμφάνισεως αὐτῶν ἢ πρὸς διατήρησίν των ἔχει κατὰ τὸν τελευταῖον καιρὸν πολὺ ἀπασχολήσῃ τοὺς ἐπιστήμονας ὕλων τῶν χωρῶν καὶ ἔχουν διεξαχθῆ πολλὰ σχετικὰ ἔρευνα.

Οὕτω, σήμερον χρησιμοποιοῦνται εἰς τὴν πρᾶξιν διὰ τοὺς ἀνωτέρω σκοποὺς πλείστα ὄσων χημικῶν ὕλων, ὡς λ.χ. χρώματα, μέσα συντηρήσεως, ἀρώματα, γλυκαντικὰ ὕλων, μέσα ἀντιοξειδωτικά, μέσα γαλακτωματοποιήσεως, μέσο πυκνώσεως, μέσα λευκάνσεως διὰ τὰ ἄλευρα κλπ.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν τελευταίων ἐτῶν ἐντατικῆ ἔρευνα ἤγαγεν εἰς μεγάλην ποιοτικὴν καὶ ἀριθμητικὴν ἀξίωσιν τῶν χημικῶν ὑλῶν, αἱ ὁποῖαι προστιθέμεναι εἰς τὰ διάφορα τρόφιμα δύνανται νὰ συντελέσουν εἰς τὴν βελτίωσιν τῆς ποιότητός των ἢ τὴν παράτασιν τοῦ χρόνου τῆς διατηρήσεως αὐτῶν.

Ἡ συνεχῶς ἀξιοζομένη χρησιμοποίησις τοιούτων ὑλῶν παρέσχεν ἀφορμὴν εἰς διεξοδικὰς μελέτας καθ' ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἐνδεχομένην ἐπιβλαβὴ ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ὑγείας τοῦ ἀνθρώπου τῶν τοιούτων ξένων πρὸς τὰ τρόφιμα ὑλῶν.

Εἰς τὰς περισσοτέρας τῶν περιπτώσεων τὸ θέμα τοῦτο ἐρευνᾶται ἀπὸ περιορισμένης ἀπόψεως, δηλαδὴ ὡς πρὸς τὸ ἐὰν πρέπει νὰ ἐπιτρέπεται ἢ ὄχι ἢ προσθήκη μιᾶς ὕλης πρὸς ὠρισμένον καὶ μόνον σκοπὸν, ὡς π.χ. συμβαίνει διὰ τὰ χρώματα, τὰ μέσα συντηρήσεως, τὰ ἀρτύματα, τὰς γλυκαντικὰς ὕλων, τὰ ζελατινοποιούντα μέσα κλπ.

Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω ὁμῶς σκοπίμως προστιθέμενων χημικῶν ὑλῶν ὑφίσταται καὶ τὸ ζήτημα τῶν τυχαίων προσθηκῶν, αἵτινες φέρονται εἰς τὰ τρόφιμα διὰ τῆς καλλιέργειας, τοῦ θερισμοῦ, ὡς καὶ τῆς ἐπεξεργασίας γενικῶς τῶν διαφόρων τροφίμων καὶ εὐφραντικῶν. Εἰς τὴν τάξιν αὐτὴν τῶν προσθηκῶν ἀνήκουν τὰ λιπάσματα, τὰ ἐντομοκτόνα, τὰ μυκητοκτόνα, τὰ ἀπορρυπαντικά, τὰ ἀντιβιοτικά, ὡς καὶ αἱ καλούμεναι μεταλλικὰ μολύνσεις, ὅσων αἱ ὕλων αὐτὰ πρέπει νὰ θεωροῦνται ὡς τυχαῖα προσμείξεις.

Ἡ ἀποψις ὅτι τὰ τρόφιμα τὰ προερχόμενα ἐκ τοῦ φυτικοῦ καὶ ζωικοῦ βασιλείου περιέχουν μόνον χημικὰς ὕλων ἀβλαβεῖς εἶναι ἐσφαλμένη διότι ἀφ' ἐνός μὲν πολλὰ τοξίνα, ὡς καὶ ἄλλα κλασσικὰ

δηλητήρια, εἶναι φυτικῆς ἢ ζωϊκῆς προελεύσεως, ἀφ' ἑτέρου δὲ πολλὰ τρόφιμα καὶ εὐφραντικὰ περιέχουν χημικὰς ἐνώσεις γνωστὰς ὡς ἐπιβλαβεῖς, ὡς λ.χ. τὸ δξαλικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον περιέχεται εἰς τὸ σπανάκι, τὸ κακάον, τὰς ἀραχίδας κλπ.

Ἡ παρούσα μελέτη δὲν θὰ ἐπεκταθῆ εἰς τὴν τοξικολογίαν τῶν χημικῶν ὑλῶν τῶν φυσικῶς ἀπαντωσῶν εἰς τὰ συνήθη τρόφιμα καὶ εὐφραντικά, ἀλλὰ θὰ περιορισθῆ εἰς τὰς σκοπίμως προστιθέμενας χημικὰς ὕλων, ὡς ἐπίσης καὶ τὰς δημιουργουμένας κατὰ τὴν ἐπεξεργασίαν τῶν τροφίμων. Ἐνταῦθα πρέπει νὰ τονισθῆ ὅτι εἶναι πράγματι ἀξιοσημείωτον τὸ γεγονός ὅτι ἐνῶ προκαλοῦν τὸσον μεγάλην συζήτησιν μικρὰι προσθηκαὶ χημικῶν ὑλῶν παρέχονται ἀπαρατήρητοι καὶ ἀσχολίαστοι ὕλων σχηματιζόμεναι, καὶ ἐνίοτε εἰς πολὺ μεγάλας ποσότητας, κατὰ τὴν κατεργασίαν τῶν τροφίμων.

Οὕτω λ.χ. τὰ φυτικὰ ἔλαια καὶ ἰδίως τὰ ἰχθυέλαια πρὸ τῆς χρησιμοποίησεως αὐτῶν διὰ τὴν παρασκευὴν μαργαρίνης καὶ μαγειρικῶν λιπῶν ὑφίστανται σημαντικὰς μεταβολὰς διὰ τῆς ὑδρογνώσεως, τῆς ἐλαϊδικοποιήσεως καὶ τοῦ πολυμερισμοῦ.

Ὅμοίως σημαντικὰ μεταβολὰ ἐπέρχονται κατὰ τὰς συνήθεις κατεργασίας τῶν γαλακτοκομικῶν προϊόντων, ὡς λ.χ. τὴν παστερίωσιν, καὶ δὴ τὴν εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, τοῦ γάλακτος, ὡς καὶ τοῦ ἀφρογάλακτος πρὸς παρασκευὴν καλλίτερον διατηρησίμου βουτύρου, ἢ τὴν παρασκευὴν τῆς κόνεως τοῦ γάλακτος κλπ.

Διὰ τῶν ὡς ἄνω κατεργασιῶν, ἐπιτελουμένων γενικῶς πρὸς βελτίωσιν ἀπὸ εὐρυτέρας ἀπόψεως τῶν σχετικῶν προϊόντων, ἐπέρχονται σημαντικὰ μεταβολὰ τῆς χημικῆς συστάσεως τῶν διαφόρων τροφίμων, αἵτινες πρέπει ἐπίσης νὰ μελετῶνται κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον, ὅπως καὶ αἱ προκαλούμεναι διὰ τῆς ἔξωθεν προσθήκης ξένων χημικῶν ὑλῶν.

Εἰς τὰς πλείστας χώρας, ὡς καὶ παρ' ἡμῖν, ἡ προσθήκη ξένων μὴ θρεπτικῶν ὑλῶν εἰς τὰ διάφορα τρόφιμα ὑπόκειται εἰς τὴν ἔγκρισιν τῶν ἀρμοδίων Ἀρχῶν τῶν ἐπιφορτισμένων μὲ τὴν παρακολούθησιν τῶν φερομένων εἰς τὴν κατανάλωσιν τροφίμων. Κατὰ τὴν τελευταίαν ἐποχὴν συστηματικῆ καταβάλλεται προσπάθεια πρὸς διεθνή συνεργασίαν καὶ καταρτισμὸν διεθνoῦς ἰσχύος σχετικῶν ἀπαγορευτικῶν ἢ ἐγκριτικῶν ἀποφάσεων.

Μὲ τὴν ἔρευναν τῶν ζητημάτων αὐτῶν ἔχουν ἀσχοληθῆ πολλοὶ ἐπιστήμονες διαφόρων ἐθνῶν καὶ ἔχουν δημοσιευθῆ ἀξιόλογοι ἐργασίαι καὶ ἐνδιαφέροντά τινα πορίσματα ἐκ τῶν ἐν λόγω ἐργασιῶν θὰ ἐκτεθεοῦν κατωτέρω.

Γενικαὶ Παρατηρήσεις

Πρὸ τῆς ἀναπτύξεως τῶν σχετικῶν ἀπόψεων ἐπὶ τοῦ ζητήματος τῆς προσθήκης τῶν διαφόρων ἄνευ

(*) Ἀπόσπασμα διαλέξεως ὑπὸ τὸν τίτλον Αἱ σύγχρονοι περὶ τῆς διατροφῆς ἀντιλήψεις, ὁργανωθείσης ὑπὸ τῆς Ἑλληνικῆς Ἐταιρείας Εὐγονικῆς καὶ τοῦ Ἐθνικοῦ Συνδέσμου Ὑγιεινολογικῆς Διαπαιδαγωγῆσεως, γενομένης ἐν τῇ αἰθούσῃ τοῦ Φιλολογικοῦ Συλλόγου «Παρνασσός» τὴν 26ην Φεβρουαρίου 1957.

(**) Ὁ συγγραφεὺς θεωρεῖ ὑποχρέωσίν του νὰ εὐχαριστήσῃ τοὺς κ. Λυσίμαχον Νιννῆν καὶ Δημήτριον Σ. Γαλανὸν διὰ τὴν ὑπ' αὐτῶν παρασχεθεῖσαν συμβολὴν ὅσον ἀφορᾷ τὴν περισυλλογὴν καὶ ταξινόμησιν τῆς σχετικῆς πρὸς τὴν παρούσαν δημοσίευσιν βιβλιογραφίας.

θρεπτικής αξίας χημικών υλών εις τὰ διάφορα τρόφιμα πρέπει νὰ ἐκτεθοῦν γενικαί τινες παρατηρήσεις.

α) Εἶναι ἀξιοσημείωτον ὅτι εις τὰ διάφορα Κράτη δὲν ἐξετάζουσι ὅλας τὰς προσθήκας κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον. Οὕτω λ.χ. κατὰ τὸ παρελθόν, ἄνευ ἀποχρώσεως λόγου, δὲν ὑφίστατο τόσην κριτικὴν ἢ χρησιμοποιοῦσι χημικῶν υλών πρὸς χρώσειν τῶν τροφίμων καὶ εὐφραντικῶν, ὅσην ἢ χρῆσις τῶν ἀντισηπτικῶν υλών ἢ τῶν ἀντιοξειδωτικῶν τοιοῦτων. Εἰς τὴν πραγματικότητα ὅμως ὑδατοδιαλυτὰ τινὰ χρώματα, ὅπως ἡ φουξίνη καὶ τὸ ἰώδες τοῦ μεθυλίου ἔχουσι καὶ ἀντιμικροβιακὴν ἐνέργειαν⁽¹⁾, ἐπίσης δὲ ἀπεδείχθη καὶ ὅτι τὰ λιποδιαλυτὰ χρώματα ἐρυθρὸν τοῦ Σουδάν καὶ πορτοκαλόχρου GD κέκτηνται ἀντιοξειδωτικὰς ἐνεργείας⁽²⁾.

β) Ἄν καὶ ἡ προσθήκη μικρῶν ποσοτήτων ξένων χημικῶν υλών εις τὰ τρόφιμα θεωρεῖται γενικῶς ὡς δυναμένη νὰ προκαλέσῃ βλάβας τῆς υγείας, δὲν ἔχει ὅμως ἀναγνωρισθῆ ἢ ἀνάγκη τῆς ἐρεύνης τῆς τοξικότητος ἐνώσεων περιεχομένων φυσικῶς εις τὴν συνήθη τροφήν τοῦ ἀνθρώπου, οὐδ' ἔχει ἀκόμη ἐρευνηθῆ μήπως ἐνώσεις παραγόμεναι κατὰ τὴν ἐπεξεργασίαν τῆς μαγειρεύσεως, κλιβανισμοῦ ἢ φρύξεως, ἐκ τῆς θειαμίνης ἢ τῆς βιταμίνης D, δι' ὧν συνήθως ἐμπλουτίζονται τεχνητῶς τρόφιμα τινὰ, εἶναι τυχόν βλαπτικὰ διὰ τὸν ὄργανισμὸν τοῦ ἀνθρώπου.

γ) Ἐνῶ ἡ προσθήκη μικρῶν ποσοτήτων χημικῶν υλών εις τὰ τρόφιμα προκαλεῖ μεγάλας συζητήσεις καὶ πολλὰς ἀνησυχίας, ἐν τούτοις μεγάλαι μεταβολαὶ τῆς συστάσεως ἐπερχόμεναι κατὰ τὴν συνήθη κατεργασίαν τῶν τροφίμων παρέρχονται σχεδὸν ἀπαράτητοι. Τοῦτο ἰσχύει γενικῶς δι' ὅλας τὰς συνήθεις διὰ θερμάνσεως ἐπιτελουμένας ἐπεξεργασίας τῶν τροφίμων, ὡς λ.χ. τὴν ἀποστείρωσιν τῶν κονσερβῶν, τὴν εις ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ἀποστείρωσιν τῆς κρέμας πρὸς παρασκευὴν τοῦ βουτύρου κλπ. Δὲν εἶναι δυνατόν νὰ φαντασθῆ τις ὅτι εις τὰ λίπη π.χ. κατεργασίαι προκαλοῦσι τὸν πολυμερισμὸν ἢ τὴν cis—trans ἰσομερείωσιν (ἐλαϊδινοποίησιν) ἢ μετεστεροποίησιν, ἢ μερικὴν δξειδωσιν, δὲν θὰ προκαλοῦν μεταβολὴν τῆς ἐν τῷ ὄργανισμῷ τοῦ ἀνθρώπου συμπεριφορᾶς αὐτῶν, ἐφ' ὅσον μάλιστα ἐσχάτως διεξαχθέντα πειράματα ἔδειξαν ὅτι καὶ διὰ μίαν μόνον ἐκ τῶν ἀνωτέρων ἐπεξεργασιῶν ἐπέρχεται σημαντικὴ μείωσις τῆς θρεπτικῆς ἀξίας τῶν λιπαρῶν υλών^(3,4,5,6).

Ἄν καὶ δὲν φαίνεται ἀπολύτως δικαιολογημένη ἡ ὑπὸ ἀμερικανικῶν τινῶν κύκλων διατυπωμένη σοβαρὰ ἀνησυχία περὶ τῆς βλαπτικότητος γενικῶς τῶν ξένων προσθηκῶν καὶ ἴσως εἶναι ὑπερβολικὴ ἢ ὑπ' αὐτῶν ὑποστηριζομένη ἄποψις τῆς ἐπιδιώξεως πρὸς χρησιμοποίησιν τῶν τροφίμων ἐν φυσικῇ καταστάσει, ἐν τούτοις πρέπει εἰς πᾶσαν περίπτωσιν προσθήκης χημικῶν υλών ἄνευ θρεπτικῆς ἀξίας νὰ ἐξετάζηται ἂν πληροῦνται αἱ κατωτέρω προϋποθέσεις.

α) Ἡ προσθήκη αὐτῶν πρέπει νὰ εἶναι ἐπιβεβλημένη ἐκ τεχνολογικοῦ τινος λόγου. Δηλαδή ἐν νέον μέσον συντηρήσεως πρέπει νὰ προτείνεται μόνον ἂν τοῦτο εἶναι δραστικώτερον, ἢ τοῖς ἔχει μεγαλύτε-

ραν ἀντιμικροβιακὴν δράσιν ἀνὰ γραμμάριον ἐντὸς τοῦ χρησιμοποιουμένου τροφίμου, ἢ εἶναι εὐθηνώτερον ἢ ὀλιγώτερον τοξικὸν τῶν γενικῶς παραδεδεγμένων ὡς ἀβλαβῶν συντηρητικῶν θειώδους καὶ βενζοϊκοῦ ὀξέος. Ἐνταῦθα δεόν νὰ τονισθῆ, ὅτι ἐν οὐδεμιᾷ περιπτώσει πρέπει νὰ προτιμᾶται ἢ χρησιμοποιοῦνται ἀντισηπτικῶν υλών ἐφ' ὅσον εἶναι δυνατὴ ἢ ἐφαρμογὴ μεθόδων ὑγιεινῆς καὶ ψύξεως.

β) Ἐκ τῶν ἀντισηπτικῶν πρέπει νὰ γίνονται δεκτὰ μόνον ἐκεῖνα διὰ τὰ ὁποῖα ἔχει ἀσφαλῶς ἀποδειχθῆ ἢ ἔλλειψις τοξικότητος διὰ διατροφῆς θηλαστικῶν. Βεβαίως τοῦτο δὲν ἀποτελεῖ ἀπόδειξιν τῆς μὴ τοξικότητος καὶ διὰ τὸν ἀνθρώπον. Βεβαίως ὑφίσταται μόνον κατόπιν διεξαγωγῆς πειραμάτων ἐπὶ ἀνθρώπων, ἀλλὰ τοῦτο εἶναι πολλάκις δύσκολον.

γ) Ἐπίσης πρέπει νὰ ἐρευνηθῆ μήπως διὰ τῆς προσθήκης τῶν ξένων υλών μειοῦται ἢ θρεπτικὴ ἀξία τοῦ τροφίμου, καὶ

δ) Νὰ μὴ παραβλάπτωνται ὁποσδήποτε αἱ ὀργανοληπτικαὶ ἰδιότητες τοῦ τροφίμου.

Εἶναι αὐτονόητον ὅτι εις ἐξαιρετικὰς περιπτώσεις ἀνάγκης οἱ ἀνωτέρω αὐστηροὶ ὅροι δύνανται προσωρινῶς νὰ παραβλέπωνται κάπως.

Κλασσικὸν παράδειγμα τοιαύτης περιπτώσεως ἀποτελεῖ ἡ προτάσις τοῦ Bertrand χρησιμοποιοῦσι κατὰ τὸ θέρος τοῦ 1944, διαρκούντος τοῦ Β' Παγκοσμίου πολέμου, τῆς χλωροπικρίνης ὡς συντηρητικοῦ τοῦ γάλακτος⁽⁷⁾. Τὴν ἐποχὴν ἐκείνην αἱ Γαλλικαὶ Ἀρχαὶ λόγῳ τοῦ περιορισμοῦ τῶν μεταφορικῶν μέσων ἔπρεπε νὰ ἐκλέξουν μεταξὺ τῆς ἀφίξεως εἰς Παρισίους ὅλης τῆς ποσότητος τοῦ γάλακτος ἐν ὀξίνῳ καταστάσει ἢ τῆς χρησιμοποιήσεως ὡς συντηρητικοῦ τῆς χλωροπικρίνης, ἣτις θεωρεῖται ὅτι κατὰ τὸν βρασμὸν ὑδρολύεται πλήρως, καθισταμένη τελείως ἀβλαβῆς. Λόγῳ τῆς ἀνάγκης ἐπροτιμήθη ἡ δευτέρα αὕτη λύσις. Φυσικὰ ὑπὸ κανονικᾶς συνθήκας ἡ χλωροπικρίνη δὲν εἶναι ἀνεκτὴ λόγῳ τῶν δακρυγόνων αὐτῆς ἰδιοτήτων, αἵτινες δυσχεραίνουν τὴν χρησιμοποίησιν αὐτῆς εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν τροφίμων.

Πρακτικὴ Ἔρευνα

Ἡ τεχνολογικὴ ἔρευνα διὰ τὴν χρησιμοποίησιν χημικοῦ τινος μέσου ἄνευ θρεπτικῆς ἀξίας πρέπει νὰ γίνηται κατὰ τρόπον τελείως ἀντικειμενικόν.

Οὕτως ἂν ἡ χημικὴ ἔνωσις εἶναι ἀντιοξειδωτικὸν πρὸς πρόληψιν τῆς ἄλλως ἀναποφεύκτου ταγύσεως τῶν λιπαρῶν υλών πρέπει δείγμα περιέχον τὸ ἀντιοξειδωτικὸν νὰ ἐξετάζηται ἐν παραλλήλῳ πρὸς τὴν αὐτὴν λιπαρὰν ὕλην ἄνευ προσθήκης τινος, διὰ χημικῶν καὶ ὀργανοληπτικῶν μεθόδων, κατόπιν κανονικῆς ἐναποθηκείσεως ὡς καὶ κατόπιν ἐιδικῆς τεχνικῆς ἐπιταχύνσεως τῆς ὀξειδώσεως.

Τὰ συντηρητικὰ μέσα πρέπει ἐπίσης νὰ ἐξετάζωνται κατὰ ἀντικειμενικὸν τρόπον. Οὕτω π.χ. πρέπει νὰ ὑποβάλλωνται εἰς ἐιδικὴν ἐπώασιν δείγματα περιέχοντα τὸ ἀντισηπτικόν, ἐν παραλλήλῳ πρὸς ἄλλα μὴ περιέχοντα τοιοῦτον, καὶ ἀκολούθως νὰ ἐξετάζεται ἢ ἐπερχομένη ἀλλοίωσις διὰ ἀναλυτικῆς τινος μεθόδου, ὡς λ. χ. μετρήσεως τοῦ ἐκλυομένου

ἀερίου, μεταβολής του pH, της πυκνότητας των ἀποικιών κ.λ.π.

Ἡ γνωμάτευσις ὡς πρὸς τὴν ἀνάγκην τῆς προσθήκης χρωμάτων εἰς τὰ τρόφιμα εἶναι δυσχερεστάτη διότι πολλοὶ εἰδικοί ἔχουν τὴν γνώμην ὅτι ἡ χρωσις τῶν τροφίμων εἶναι εἰς τὰς πλείστας τῶν περιπτώσεων περιττή.

Ἐνταῦθα δέον νὰ τονισθῇ ὅτι ἐνίοτε εἶναι ἀναγκαῖα ἡ χρωσις πρὸς ἐπίτευξιν τυποποιήσεως προϊόντος τινός, ὡς συμβαίνει λ.χ. εἰς τὸ νωπὸν βούτυρον τοῦ ὁποῦ τοῦ χρώμα ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς τροφῆς τοῦ γαλακτοφόρου ζώου. Ἐὰν τὸ ζῶον τρέφεται ἐκ γλωρῶν τροφῆς τὸ βούτυρον παρουσιάζει ἐντονώτερον κίτρινον χρώμα, ἐνῶ ἐπὶ ξηρῶν τροφῆς εἶναι τοῦτο ὑπόλευκον. Εἰς τὴν κατανάλωσιν ὅμως πρέπει νὰ φέρεται πάντοτε τῆς αὐτῆς ἀποχρώσεως βούτυρον, διότι ἄλλως γεννῶνται ἀδίκως ὑπόνοιαι νοθείας τοῦ προϊόντος.

Ὁ ἔλεγχος ὡς πρὸς τὴν τοξικότητα χημικῆς τινος ὕλης προκειμένου νὰ χρησιμοποιηθῇ αὕτη εἰς τὰ τρόφιμα δὲν εἶναι δυνατὸς μετὰ τῆς αὐτῆς βεβαιότητος ὅπως προκειμένου περὶ τῆς τεχνολογικῆς σημασίας τῆς χρησιμοποιήσεως αὐτῆς.

Τὸν καλύτερον δυνατὸν τρόπον ἀποτελεῖ ἡ διεξαγωγή καταλλήλων πειραμάτων μακροχρονίῳ διατροφῆς ὠρισμένων ζώικων εἰδῶν. Ἀκόμη ὅμως καὶ ὅταν εἶναι δυνατὴ ἡ διεξαγωγή πειραμάτων ἐπὶ ἀνθρώπων, ἐθελοντικῶς προσφερομένων, τὰ ἀποτελέσματα πρέπει νὰ ὑποβάλλωνται εἰς αὐστηρὰν κριτικὴν διὰ τοὺς κάτωθι κυρίως δύο λόγους.

Πρῶτον τὰ ἀποτελέσματα ταῦτα δὲν εἶναι δυνατόν νὰ συνεχισθοῦν ἐπὶ τόσον μακρὸν χρόνον, ὥστε νὰ καλύπτουν σημαντικὸν μέρος τῆς ἀνθρωπίνης ζωῆς. Δεύτερον δὲ διότι ἐνῶ εἰς τὰ πειράματα δὲν συμπεριλαμβάνονται συνήθως ἄτομα ἀσθενῆ ἢ ἠλικιωμένα, εἰς τὴν πράξιν, ἐφ' ὅσον ἐπιτραπῇ ἡ χρησιμοποίησις τῆς ὕλης αὐτῆς, θὰ γίνῃ χρήσις ταύτης ὑπὸ ἀνθρώπων ὄλων τῶν κατηγοριῶν συμπεριλαμβανόμενων φυσικὰ καὶ τῶν ἀνωτέρω.

Αἱ ὡς ἀνωτέρω δοκιμαὶ δὲν εἶναι βεβαίως δυνατόν νὰ διεξάγωνται ὑπὸ τῶν ἐνδιαφερομένων, ἀλλὰ πρέπει νὰ ἀποτελοῦν θέμα ἐρεύνης εἰδικῶν ἐρευνητικῶν Ἰνστιτούτων, Κρατικῶν ἢ Πανεπιστημιακῶν, ἐπαρκῶς ἐπιχορηγουμένων. Ἡ ἔγκρισις ἐπιπέδους τῆς χρησιμοποιήσεως ξένων ὕλων πρέπει νὰ γίνεται μόνον κατόπιν διεξοδικῶν ἐρευνῶν.

Πρὸ πάσης τοιαύτης μελέτης ἀπαιτεῖται ἐπιμελὴς ἔρευνα τῆς σχετικῆς βιβλιογραφίας πρὸς ἐξακρίβωσιν ἐὰν ὑπάρχῃ τυχὸν ὑπόδειξις περὶ τοξικότητος τῆς ἐν λόγω ἐνώσεως. Ἐὰν ἡ προτεινομένη ἔνωσις συγγενεῦει συντακτικῶς πρὸς ἐνώσεις σαφῶς καθωρισμένης καρκινογόνου δράσεως τότε πρέπει κατ' ἀρχὴν νὰ ἀποκλείεται ὁπωσδήποτε ἡ χρησιμοποίησις αὐτῆς. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον ὑπεδείχθη ἡ ἀπαγόρευσις λ.χ. ὄλων τῶν ἀζωχρωμάτων κατόπιν τῶν παρατηρήσεων τοῦ Cox εἰς τὴν Ἀγγλίαν⁽⁶⁾.

Εὐχῆς ἔργον θὰ ἦτο νὰ ἐπετυγχάνετο διεθνῆς συνεργασία διὰ τὴν γνωμάτευσιν ἐπὶ οἰασθήποτε μεταβολῆς τῶν τροφίμων καὶ πρῶτον βῆμα πρὸς τὴν κατεῦθυνσιν αὐτὴν πρέπει νὰ εἶναι ὁ καθορισμὸς

διεθνῶς παραδεδεγμένων μεθόδων διὰ τὴν ἔρευναν τῆς τοξικότητος τῶν εἰς τὰ τρόφιμα προστιθεμένων χημικῶν ὕλων.

Εἶναι προφανές ὅτι ἡ σκόπιμος προσθήκη χημικῶν ὕλων εἰς οἰονδήποτε τρόφιμον δὲν πρέπει νὰ ἐπιτρέπεται εἰς χώραν τινα ἐξαγωγῆς, ἀκόμη καὶ ὅταν αὕτη ἔχει διεξοδικῶς ἐρευνηθῇ ὑπὸ τῶν ἀρμοδίων Ἀρχῶν, ἐφ' ὅσον ἡ χώρα εἰς ἣν πρόκειται νὰ εἰσαχθῇ δὲν ἔχει εἰσέτι ἀποδεχθῆ τὴν προσθήκην αὐτῶν.

Ἡ συνήθης μέθοδος διὰ τὴν ἀπόδειξιν τοῦ ἀβλαβοῦς μιᾶς προστιθεμένης ξένης χημικῆς ἐνώσεως εἶναι ἡ δοκιμὴ διὰ πειραματοζώων, ὡς ἐλέχθη. Ἡ πορεία τῆς ἐρεύνης συνίσταται συνήθως εἰς τὸν καθορισμὸν τῆς μέσης θανατηφόρου δόσεως, τὴν δοκιμὴν τῆς δξείας τοξικῆς διατροφῆς καὶ τέλος τῆς μακροχρονίου ἀκινδύνου διατροφῆς. Εἰς τὰ τοιαῦτα πειράματα διατροφῆς μελετῶνται ἡ ταχύτης αὐξήσεως, ἡ ἀναπαραγωγή, ἡ μακροζωία, αἱ τυχόν μακροσκοπικαὶ καὶ μικροσκοπικαὶ ἀνατομικαὶ ἀλλοιώσεις, ὡς καὶ αἱ τοιαῦται τοῦ αἵματος καὶ τῶν οὖρων, ὡς ἐπίσης μελετᾶται καὶ ὁ μεταβολισμὸς τῆς νέας ἐνώσεως.

Συνήθως ὡς ἀβλαβῆς θεωρεῖται χημικὴ τις ὕλη ὅταν διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως ἑκατονταπλασίας δόσεως τῆς προβλεπομένης ὅτι θὰ εἰσέλθῃ ἡμερησίως εἰς τὸν ὄργανισμὸν τοῦ ἀνθρώπου, ἐπὶ μίαν τριετίαν δὲν προκαλεῖ βλάβας εἰς οὐδέναν τύπον πειραματοζώων.

Τὸ περιθώριον τοῦτο ἀσφαλείας πρέπει νὰ ἐφαρμόζεται μετὰ ποιᾶς τινος ἐπιεικέας προκειμένου περὶ χημικῶν ὕλων μελλουσῶν νὰ χρησιμοποιηθοῦν, ἐν τῇ ἡμερησίᾳ διαίτῃ τοῦ ἀνθρώπου, εἰς ποσότητας μικροτέρας τοῦ 0,01%.

Πάντως βασικὴ ἀρχὴ πρέπει νὰ εἶναι ὅτι πᾶσα προστιθεμένη ὕλη πρέπει νὰ ἐξετάζεται δι' ἐπαρκῶν πειραμάτων διατροφῆς καὶ μόνον ὅταν ἀποδεικνύεται τελείως ἀβλαβῆς νὰ χρησιμοποιεῖται.

Χημικὰ τινὲς ὕλαι προστιθέμεναι δι' ὠρισμένους σκοποὺς εἶναι δυνατόν νὰ μειώσουν τὴν ἐπιθυμίαν λήψεως παρὰ τοῦ ἀνθρώπου τῶν προϊόντων αὐτῶν. Τοῦτο πρέπει ὁπωσδήποτε νὰ ἀποφεύγεται.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐκτεθέντων προκύπτει ὅτι πρέπει νὰ ἀποφεύγεται πᾶσα μετατροπὴ τῆς χημικῆς συστάσεως τροφίμου τινός, ἥτις προκαλεῖ τοξικότητα ἢ ἀλλοιώνει τοὺς ὀργανοληπτικοὺς χαρακτήρας ἢ μειώνει τὴν θρεπτικὴν ἀξίαν, ἐξ αὐτοῦ ὅμως δὲν πρέπει νὰ συνάγεται ὅτι εἶναι ἀμέσως παραδεκτὴ ἡ χρήσις πάσης ἀβλαβοῦς ὕλης, ἥτις ἐπαυξάνει τὴν ἐπιθυμίαν προσλήψεως εἰδους τινός. Οὕτω λ. χ. οἱ ἀσχολούμενοι μὲ τὸ γάλα, θέτουν τὴν ἀρχὴν ὅτι τὰ προϊόντα τῆς γαλακτοκομίας εἶναι φυσικὰ προϊόντα καὶ δὲν πρέπει νὰ περιέχουν ἄλλας χημικὰς ἐνώσεις πλὴν ἐκείνων τὰς ὁποίας παρέχει τὸ γαλακτοφόρον ζῶον. Τοῦτο ὅμως δὲν εἶναι ἀπολύτως ὀρθόν, διότι εἰς ὠρισμένα προϊόντα προστίθενται σκοπίμως ὕλαι τινές, ὡς λ.χ. τὸ χλωριούχον νάτριον εἰς τὸν τυρὸν καὶ τὸ βούτυρον, τὸ δξινον ἀνθρακικὸν νάτριον εἰς τὸ συμπεπυκνωμένον γάλα καὶ τὴν κόνιν τοῦ γαλακτος, τὸ μονόξινον φωσφορικὸν νάτριον εἰς τὸ συμ-

πεπυκνωμένον γάλα, τὸ χλωριοῦχον ἀσβέστιον εἰς τὸν τυρόν, τὸ νιτρικὸν κάλιον εἰς τὸν τυρόν καὶ ἀβλαβῆ τινὰ χρώματα εἰς τὸν τυρόν καὶ τὸ βούτυρον.

Πλὴν τῶν ἀνωτέρω, πολλὰ προϊόντα τοῦ γάλακτος περιέχουν διαφόρους τυχαίας προσμίξεις. Τὰ ἀνωτέρω ἐπιβάλλουν εἰς τοὺς εἰδικούς τοὺς ἀσχολουμένους μὲ τὸ γάλα νὰ ἐπανεξετάσουν τὸ θέμα τῆς προσθήκης εἰς τὸ γάλα ἀβλαβῶν τινῶν ὑλῶν τῶν ὁποίων ἡ χρησιμοποίησις ἐνδείκνυται ἐκ τεχνολογικῶν ἀναγκῶν.

Βάσεις διὰ τὴν ἀπὸ τεχνολογικῆς ἀπόψεως ἀποδοχῆς τῆς προσθήκης ξένης τινος ὑλης ἀποτελοῦν τὰ κάτωθι:

α) Ἡ προσθήκη δὲν πρέπει νὰ γίνεται πρὸς ἀποκρυψιν ἢ κάλυψιν ἢ ἐξουδετέρωσιν ἐλαττωμάτων προερχομένων ἐκ μὴ καταλλήλου συλλογῆς, κατεργασίας ἢ ἐναποθηκείσεως. Οὕτω λ.χ. ἡ χρησιμοποίησις ἀντισηπτικῶν ἀντὶ τῆς ψύξεως καὶ τῆς ἐφαρμογῆς καταλλήλων ὑγιεινολογικῶν ὄρων κατὰ τὴν παραμονὴν καὶ τὴν ἐναποθήκευσιν δὲν εἶναι παραδεκτὴ.

β) Ἡ ἐπίδρασις τῆς προσθήκης πρέπει νὰ εἶναι ἀναγκαία καὶ ἐπιθυμητή. Οὕτω λ.χ. δὲν εἶναι ἀναγκαία ἡ παράτασις τῆς διατηρήσεως τῆς κόνεως τοῦ γάλακτος ἄνω τῶν δύο ἐτῶν οὔτε ἡ διατήρησις τοῦ βουτύρου ἐν ψύξει μέχρι ἢ καὶ πέραν τῶν τριῶν ἐτῶν.

γ) Τέλος ἡ προσθήκη δὲν πρέπει νὰ ἐπαυξάνῃ αἰσθητῶς τὴν τιμὴν τοῦ ἐμπορεύματος.

Εἰδικαὶ περιπτώσεις

Καὶ ἤδη ὀλίγα τινὰ δι' ὠρισμένας τάξεις ξένων πρὸς τὰ τρόφιμα ὑλῶν τυχαίως ἢ σκοπίμως προστιθεμένων, ὡς λ.χ. ἡ παρουσία μεταλλικῶν ἐνώσεων, τὰ ἐντομοκτόνα, τὰ ἀντιβιοτικά, τὰ ἀντιοξειδωτικά καὶ τὰ ξένα χρώματα.

α) **Μεταλλικὰ μολύνσεις.** Ἐὰς λάβωμεν ὡς βάσιν τὸ γάλα καὶ τὰ ἐξ αὐτοῦ προϊόντα, λόγῳ τῆς μεγάλης σημασίας τῶν προϊόντων τούτων διὰ τὴν διατροφήν τοῦ ἀνθρώπου.

Τὰ σκεύη τῆς γαλακτομίας, τὰ μηχανήματα τῶν ἐργοστασίων καὶ τὰ ὑλικά τῆς συσκευασίας εἶναι δυνατὸν νὰ μολύνουν τὰ προϊόντα τῆς γαλακτομίας δι' ἰχθῶν μετάλλων. Τὸ ἐνδιαφέρον τῆς σχετικῆς ἐρεύνης ἐπὶ τῶν γαλακτομικῶν προϊόντων ἔχει συγκεντρωθῆ εἰς τὴν παρουσίαν τοῦ χαλκοῦ καὶ κατὰ δεῦτερον λόγον τοῦ σιδήρου καὶ τοῦ μαγγανίου, διότι τὰ μέταλλα ταῦτα ἀσκοῦν μεγάλην ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ὀξειδωτικῆς ἀλλοιώσεως.

Κατὰ τὸν Mulder⁽⁹⁾ ἡ φυσικὴ περιεκτικότης τοῦ βουτύρου εἰς χαλκόν, σίδηρον καὶ μαγγάνιον ἀνέρχεται εἰς 50, 200 καὶ 25 mg. ἀνὰ χιλιόγραμμα. Ἐπιτυχεῖς προσπάθειαι ἐπέφερον κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη σημαντικὴν μείωσιν τῆς περιεκτικότητος εἰς χαλκόν τὸσον τοῦ γάλακτος ὅσον καὶ τοῦ βουτύρου.

Σχετικαὶ ἔρευναι ἐπὶ προϊόντων γαλακτοκομίας κονσερβαρισμένων ἐντὸς λευκοσιδηρῶν δοχείων ἔδειξαν περιεκτικότητα εἰς κασσίτερον ἀνερχομένην εἰς 0,01%⁽¹⁰⁾. Οἱ τοξικολόγοι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον θεωροῦν τὸν κασσίτερον ὡς ἀβλαβὲς μέταλλον, παραμένει ὅμως πάντοτε ἡ ἀμφιβολία μήπως ὁ κασσίτερος ὑπὸ τὴν μορφήν, ὑφ' ἣν εὑρίσκεται εἰς τὰ προϊόντα

τῆς γαλακτομίας, δὲν εἶναι ἀβλαβῆς ἐπὶ μακροχρόνιων πειραμάτων, ὡς προηγουμένως ἐξετέθη.

β) **Ἐντομοκτόνα.** Ἡ διαρκῶς ἐπαυξανόμενη χρῆσις τῶν ἐντομοκτόνων, ὅπως τὸ D.D.T., τὸ λινδάνιον (ἑξαχλωροϋδροβενζόλιον), τὸ παραθεῖον κ.λ.π. εἰς τὴν γεωργίαν καὶ τὴν ζωοκομίαν ἐμφανίζει ζωηρὸν τὸ πρόβλημα τῆς προσμειξεως τῶν διαφόρων τροφίμων διὰ τῶν ὑλῶν αὐτῶν.

Διὰ τὸ D.D.T. ἔχει ἀποδειχθῆ ὅτι τὰ 2—6% τῆς ποσότητος τῆς παραλαμβανομένης διὰ τῆς φορβῆς ἀπεκκρίνονται διὰ τοῦ γάλακτος. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ὅταν ἡ ἀγελάς παραλαμβάνει ἡμερησίως περὶ τὰ 100mg τὸ γάλα μολύνεται διὰ D.D.T. εἰς ἀναλογία 1:1 ἑκατομμύριον καὶ ἐπειδὴ κατὰ τὸν Mann⁽¹¹⁾ τὸ D.D.T. συγκεντρῶται εἰς τὸ βούτυρον δέον νὰ ἀναμείνωνται εἰς αὐτὸ μεγαλύτεραι ποσότητες, ἦτοι τῆς τάξεως 10:1 ἑκατομμύριον.

Εἶναι ἀποβεδειγμένον ὅτι τὸ D.D.T. δὲν εἶναι τελείως ἀβλαβές. Προσφάτως ὁ Bohman⁽¹²⁾ ἀπέδειξεν ὅτι διὰ χορηγήσεως εἰς μόσχους ποσότητος 2,2mg ἀνὰ χιλιόγραμμα βάρους ἐπὶ 1 μῆνα ἐμφανίζονται ρητίδωσις τοῦ δέρματος, ἀπολέπισις, δακρύρροια, βλενωδῆς ἔκκρισις τῆς ρινὸς καὶ τρομώδης κίνησις. Τὰ ἀποτελέσματα ταῦτα ἀποκτοῦν μεγαλυτέραν σοβαρότητα ὅταν συνδυασθοῦν μὲ τὰς ἐρεῦνας τοῦ Laug ὅστις ἀνεῦρε D.D.T. εἰς τὸ λίπος τοῦ ἀνθρωπίνου σώματος⁽¹³⁾.

Ἡ ἀπέκκρισις τοῦ λινδανίου εἰς τὸ γάλα ἐρευνηθεῖσα ὑπὸ τοῦ Ely διαχημικῆς ὁδοῦ ἀπεδείχθη ὡς σημαντικὴ, εἶναι δὲ γνωστὸν ὅτι καὶ εἰς λίαν μικράς ποσότητος προκαλεῖ τοῦτο σαφῆ δυσάρεστον ὄσμην εἰς τὸ γάλα⁽¹⁴⁾.

Πολὺ μεγαλύτερον κίνδυνον παρουσιάζει ἡ χρησιμοποίησις τοῦ παραθείου ὡς παρασιτοκτόνου εἰς τὰ ἐλαιόδενδρα.

γ) **Ἀντιβιοτικά.** Ἡ διαρκῶς ἐπαυξανόμενη χρῆσις τῶν χημικοθεραπευτικῶν μέσων εἰς τὴν κτηνιατρικὴν καὶ εἰδικώτερον εἰς τὴν θεραπείαν τῆς μαστίτιδος προὐκάλεσε τὴν ἐμφάνισιν περιπτώσεων τυχαίας μεταβολῆς τῶν προϊόντων τῆς γαλακτοκομίας, ἦτοι τὴν παρουσίαν σουλφοναμιδῶν καὶ ἀντιβιοτικῶν. Ἐπειδὴ ὅμως αἱ σουλφοναμιδαὶ ἐπὶ μᾶλλον καὶ μᾶλλον ἀντικαθίστανται ὑπὸ διαφόρων ἀντιβιοτικῶν θὰ περιορισθῶμεν ἐνταῦθα μόνον εἰς αὐτά.

Εἰς τὸ γάλα τὸ παρεχόμενον ὑπὸ ἀγελάδων εἰς τὰς ὁποίας ἔχουν χορηγηθῆ κανονικαὶ θεραπευτικαὶ δόσεις ἀντιβιοτικῶν ἀνευρέθησαν ποσότητες δυνάμεναι νὰ παρακωλύσουν τὴν δράσιν τῶν μικροργανισμῶν οἵτινες χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν διαφόρων προϊόντων τῆς γαλακτοκομίας^(15,16,17) δι' ὃ καὶ ἡ βιομηχανία τοῦ γάλακτος ἐπιδιώκει τὴν ἐξουδετέρωσιν τῶν αἰτίων αὐτῶν. Οὕτω ὑπεδείχθη ἡ ἀδρανοποίησις τῆς πενικιλίνης ἢ διὰ θερμάνσεως⁽¹⁸⁾ ἢ διὰ παρασκευασμάτων τοῦ ἐνζύμου πενικιλινάσης⁽¹⁹⁾ ἀλλὰ πάλιν προκύπτουν νέα προβλήματα ἰδίως διὰ τοὺς ὑποστηρίζοντας τὴν διατήρησιν τῶν προϊόντων τῆς γαλακτοκομίας ἐλευθέρων πάσης ξένης προσθήκης.

δ) **Ἀντιοξειδωτικά.** Διὰ σημαντικὸν ἀριθμὸν προϋ-

όντων έχει προταθή ή χρησιμοποίησις διαφόρων αντιοξειδωτικών ύλων. Ούτω διά τὸ γάλα ἔχει προταθῆ τὸ N.D.G.A., τὸ γαλλικὸν προπύλιον, ἡ βιταμίνη C κ.λ.π. Διὰ τὸ βούτυρον ἔχει προταθῆ ἀντιοξειδωτικὴ ὕλη παραγομένη δι' ἀλκαλικῆς ὑδρολύσεως τοῦ ὄρου τοῦ γάλακτος, ἐνῶ ἄλλοι ἔχουν στρέψει τὰς προσπάθειάς των εἰς τὸ τετρααιθυλοθειουραμιδοδισουλφίδιον. Τὰ ἀνωτέρω ἀντιοξειδωτικά, ἐξαιρέσει τῆς βιταμίνης C δὲν ἔχουν χρησιμοποιηθῆ ἀκόμη εἰς τὴν πράξιν διότι αἱ πλείστα χῶραι ἔχουν ἀπαγορεύσει νομοθετικῶς τὴν χρησιμοποίησιν χημικῶν ὕλων μὴ κανονικῶς ὑπείσερχομένων εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν προϊόντων τῆς γαλακτοκομίας.

Ἡ χρησιμοποίησις ὑψηλοτέρων θερμοκρασιῶν διὰ τὴν παστερίωσιν τοῦ γάλακτος (90° περίπου) ἔχει ἐπεκταθῆ εἰς τὴν πράξιν. Ὑπὸ τῶν Hutton καὶ Patton (20) ἔχει ἀποδειχθῆ ὅτι κατὰ τὴν εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν παστερίωσιν ἡ β-γαλακτογλοβουλίνη μετατρέπεται ἐν μέρει εἰς ἐνώσεις φερούσας ἐλευθέρως σουλφυδρυλικὰς ρίζας εἰς τὴν παρουσίαν τῶν ὁποίων ὀφείλεται ἡ χαρακτηριστικὴ ὁσμὴ τοῦ βρασθέντος γάλακτος ἢ παρατηρουμένη εἰς τὸ κατὰ τὸν τρόπον τοῦτον κατεργασθὲν γάλα. Εἶναι χαρακτηριστικὸν ὅτι οἱ γαλακτοκομικοὶ κύκλοι θεωροῦν τὰς σουλφυδρυλικὰς αὐτὰς ὕλας αἰτίνας δὲν ὑπάρχουν εἰς τὸ νωπὸν γάλα ὡς φυσικὰ συστατικὰ τῶν γαλακτοκομικῶν προϊόντων. Ἡ ἀποψις αὕτη αὐστηρῶς ἐξεταζομένη δὲν εὐσταθεῖ καὶ πρέπει αἱ τοιαῦται μεταβολαὶ εἰς τὰ προϊόντα τῆς γαλακτοκομίας νὰ ἐξετάζωνται κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον ὅπως καὶ ἡ προσθήκη τῶν ξένων ὕλων.

Ἀπὸ τεχνολογικῆς ἀπόψεως εἶναι ἀμφίβολον ἂν ἡ ὁσμὴ τοῦ βρασθέντος γάλακτος ἢ προκαλοῦν μὲν ἕκ τῆς παστερίωσης εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, ἥτις βεβαίως εἰς πλείστα περιπτώσεις εἶναι ἀνεκτὴ ὑπὸ τῶν καταναλωτῶν, δὲν ἀποτελεῖ ἀκριβὸν τίμημα διὰ τὴν ἰδανικὴν περίπτωσιν τῆς μὴ προσθήκης χημικῶν ὕλων.

ε) Χρώματα. Εἶναι γνωστὸν ὅτι ὀρισμένοι συνθετικὰ χρωστικά ὕλαι προκαλοῦν ἐπὶ πειραματοζῶων καρκινώματα, ὡς συμβαίνει λ.χ. μὲ τὴν παλαιότερον ὑπὸ πολλῶν Κρατῶν ἐπιτρεπομένην κιτρίνην χρωστικὴν (Buttergelb) διὰ τὴν μαργαρίνην καὶ τὰ μαγειρικά λίπη.

Κατὰ τὴν εἰς Wageningen τῆς Ὀλλανδίας (21, 22) γενομένην σύσκεψιν ἐμπειρογνομένων τῆς Δυτικῆς Εὐρώπης ὑπεδείχθη ὅτι μόνον 7 συνθετικὰ χρώματα εἶναι ἀποδεδειγμένως ἀκίνδυνα, ἐνῶ παλαιότερον ἢ μὲν Ἑλβετικὴ νομοθεσία ἐπέτρεπε 29 ἢ δὲ τῶν Η.Π.Α. 18. Δι' ἄλλας 7 χρωστικὰς αἰ ἔρευναι δὲν κρίνονται ἐπαρκεῖς εἰσέτι ὥστε νὰ δύναται τις νὰ ἀποφανθῆ ἂν εἶναι δυνατόν νὰ προκαλέσουν αὐτὰ καρκίνον.

Ἐνταῦθα δέον νὰ τονισθῆ ὅτι καὶ εἰς τὰς περιπτώσεις καθ' ἃς χρωστικὴ τις ὕλη δὲν προκαλεῖ καρκίνον, ἔστω καὶ ἐπὶ ἑκατοντάδων πειραματοζῶων, δὲν εἶναι ἀπολύτως βέβαιον ὅτι δὲν θὰ προκαλεῖ καὶ εἰς τὸν ἄνθρωπον, διότι ὑπάρχουν περιπτώσεις καθ' ἃς χημικὴ τις ὕλη προκαλεῖ καρκίνον ἐπὶ ἐνὸς εἴδους ζώου οὐχὶ ὁμοῦ καὶ ἐπὶ ἄλλου. Διὰ τὸν λόγον τοῦ-

τον ὀρθὸν θὰ ἦτο νὰ μὴ περιορίζωνται τὰ πειράματα μόνον εἰς τοὺς ἐπίμους, ὡς συμβαίνει συνήθως, ἀλλὰ τοῦλάχιστον νὰ γίνωνται σχετικαὶ ἔρευναι καὶ εἰς πιθήκους, ἐφ' ὅσον βεβαίως δὲν εἶναι ἐφικτὴ ἡ ἐκτέλεσις πειραμάτων εἰς ἄνθρώπους.

Συμπεράσματα

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐκτεθέντων δύναται νὰ ἐξαχθοῦν τὰ κάτωθι συμπεράσματα :

1) Τὰ διάφορα τρόφιμα δὲν πρέπει νὰ περιέχουν ξένας πρὸς τὴν φύσιν αὐτῶν ὕλας καὶ ἰδίως δὲν πρέπει νὰ χρωματίζωνται τεχνητῶς ἐκτὸς ἂν ὑπὸ τῆς σχετικῆς νομοθεσίας ἐπιτρέπεται τοῦτο.

2) Ἡ παροχὴ ἀδείας διὰ τὴν προσθήκην ξένων ὕλων πρέπει νὰ γίνεται ὑπὸ τὰς ἀκολουθοῦσας προϋποθέσεις :

α) Αἱ ξένοι ὕλαι πρέπει νὰ εἶναι ἀποδεδειγμένως ἀβλαβεῖς διὰ τὴν ὑγείαν τοῦ ἀνθρώπου.

β) Διὰ τὴν χρησιμοποίησιν αὐτῶν πρέπει νὰ ὑπάρχουν πραγματικοὶ τεχνολογικοὶ λόγοι.

γ) Δὲν πρέπει νὰ προκαλοῦν παραπλάνησιν τοῦ καταναλωτοῦ ὡς πρὸς τὴν πραγματικὴν ποιότητα τοῦ τροφίμου.

δ) Δὲν πρέπει νὰ χρησιμεύουν πρὸς κάλυψιν τυχόν ἐλαττωμάτων ἢ ἀλλοιώσεων τῶν τροφίμων καὶ

ε) Ἡ προστιθεμένη ποσότης τῶν ξένων αὐτῶν ὕλων πρέπει νὰ εἶναι ὅσον τὸ δυνατόν μικροτέρα.

S U M M A R Y

ADDITION OF CHEMICALS TO FOODS

by SPYRIDON D. GALANOS

(National University of Athens, Laboratory of Food Chemistry, Athens, Greece).

Current ideas concerning the permissibility of adding chemicals to foods with the object of improving their attractiveness or stability are briefly discussed.

The acceptability of changes in the composition of foods due to procedures applied to them during growing, harvesting or processing is also considered.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Schweizer C.W.: Mitt. Lebensmitt.-Untersuch Hyg., **19**, 1, (1928).
2. Tollenaar F. D. and Mossel D. A. A.: Chem. and Ind., **1952**, 923.
3. Lassen S., Bacon E.K. and Dunn H.J.: Arch. Biochem. **23**, 1, (1949).
4. Crampton E.W., Common R.H., Farmer F.A., Berryhill F. M. and Wiseblatt L.: J. Nutrit **43**, 533, (1951).
5. Crampton E.W., Common R.H., Farmer F.A., Berryhill F. M. and Wiseblatt L.: Ibid **44**, 177, (1952).
6. Johnson O. C., Saguraki T. and Kummerow F. A.: J. Am. Oil Chemists Soc., **33**, 433, (1956).
7. Bertrand G.: Chim. et Industr., **58**, 329, (1947).

8. Cox H.E.: Chem. and Ind., 1944, 30.
9. Mulder H., Kruisheer C.L., Herder P.C., Den, and Ginkel J.G. Van.: Netherl. Milk and Dairy J. 3, 37, (1949).
10. Tollenaar F. D., Mossel D.A.A.: Proc. XIIIth Intern. Dairy Congress, The Hague 3, 1381, (1953).
11. Mann H. D., Carter R. H. and Ely R. A.: J. Milk Food Technol. 13, 340, (1950).
12. Bohman V.R., Lun Allen Chi, I., Harris L.E., Binns W. and Madsen L.L.: J. Dairy Sci. 35, 6, (1952).
13. Laug E P., Kunze F. M. and Prickett C. S.: Arch. Ind. Hyg. and Occupational Med. 3, 245 (1951).
14. Ely R.E., Moore L.A., Mann H.D. and Carter R.H.: J. Dairy Sci. 35, 733, (1952).
15. Hibbs R. A. and Boyd J. C.: Proc. 36th Ann Meeting Western Div Am. Dairy Sci. Assoc. 1955, 28.
16. Carena A.: Ann. sper. agrar. 10, 865, (1956).
17. Thomas S.D., Panes J.J. and Lewis J.: J. Soc. Dairy Technol. 9, 87, (1956).
18. Shahani K. M., Could I. A., Weiser H. H. and Slatter W. L.: J. Dairy Sci. 39, 971 (1956).
19. Storgards T.: Dairy Sci Abstr. 15, 213 (1953)
20. Hutton J. T. and Patton S.: J Dairy Sci. 35, 699 (1952).
21. Πρακτικά του 'Ανωτάτου 'Υγειονομικού Συμβουλίου του Κράτους (1956).
22. Πρακτικά του 'Ανωτάτου Χημικού Συμβουλίου του Κράτους (1956).

Τὸ πίκρισμα τοῦ χυμοῦ τῶν πορτοκαλλίων

ὑπό Κ. Ἐξάρχου(*)

Ὁ χυμὸς συνήθως τῶν ὀμφαλοφόρων πορτοκαλλίων, σπανιότερον δὲ καὶ τινῶν ἄλλων ποικιλιῶν, πικρίζει, ἂν ἀφεθῆ εἰς τὸν ἀέρα ὀλίγας ὥρας μετὰ τὴν λήψιν του ἐκ τῶν καρπῶν ἢ ὅταν ὑποστῇ τὴν συνήθη βιομηχανικὴν παστερίωσιν.

Ἡ ἔντασις τοῦ ὡς ἄνω πικρίσματος τοῦ χυμοῦ ἐξαρτᾶται ἀμέσως ἐκ τῆς ὀριμότητος τῶν καρπῶν ἐκ τῶν ὁποίων οὗτος προῆλθεν. Συγκεκριμένως, ὅσον περισσότερον ἄωροι εἶναι οἱ καρποί, τόσο ταχύτερα ὁ χυμὸς προσλαμβάνει τὴν πικρὰν γεῦσιν καὶ τόσο ἐντονωτέρα εἶναι αὕτη. Ἀντιθέτως, ὅταν ἢ ὀριμανεῖς τῶν καρπῶν ἔχῃ συμπληρωθῆ καὶ ἡ θερμοκρασία τοῦ περιβάλλοντος αὐξηθῆ, ἡ πικρὰ γεῦσις εἰς τοὺς χυμοὺς δὲν ἐμφανίζεται πλέον ἢ αὕτη εἶναι πολὺ ἐλαφρά, ὥστε μόλις γίνεται αἰσθητή.

Τὸ ὡς ἄνω θέμα τοῦ πικρίσματος τοῦ χυμοῦ τῶν ὀμφαλοφόρων πορτοκαλλίων, ἐμελετήθησιν συστηματικῶς πρῶτον ἐν Καλιφορνίᾳ τῶν Η.Π.Α. ὑπὸ τοῦ Higby, ὁ ὁποῖος κατὰ τὸ ἔτος 1938 ἀπεμόνωσε καὶ παρέλαβεν ὑπὸ καθαρὰν κρυσταλλικὴν μορφήν, οὐσίαν τὴν ὁποῖαν ἐκάλεσεν ἰσολεμονίνην (**isolimonin**). Τὴν ἔνωσιν ταύτην ἐθεώρησεν ἰσομερῆ τῆς λεμονίνης* (**limonin**) καὶ ὁμοίαν πρὸς τὴν ἰσολεμονίνην, τὴν ἀπομονώθεισαν παλαιότερον ὁμοῦ μετὰ τῆς λεμονίνης ὑπὸ τῶν Koller καὶ Czerny** εἰς τὰ σπέρματα τῶν ἐσπεριδοειδῶν.

Κατὰ τὸν Higby, ἡ ἰσολεμονίνη, ὅπως ἄλλωστε

* Σταθμὸς Ἐρεῦνης Γεωργικῆς Τεχνολογίας, Λυκόβρυσις.

** Ἡ λεμονίνη αὕτη δὲν πρέπει νὰ συγχέεται μὲ τὸ γνωστὸν τερπένιον λεμονένιον, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ τὸ κύριον συστατικὸν τῶν αἰθερίων ἐλαίων τῶν ἐσπεριδοειδῶν.

** Ἀναφέρονται ὑπὸ τῶν Higby καὶ Emerson 1938 — 1948.

καὶ ἡ λεμονίνη, εἶναι ἐλάχιστα διαλυτὴ εἰς τὸ ὕδωρ, διαλύεται ὅμως εἰς διάφορον βαθμὸν εἰς ὀργανικοὺς διαλύτας ὡς π.χ. βενζόλιον, τολουόλιον, αἰθυλικὴν ἀλκοόλην, βουτυλικὴν καὶ ἀμυλικὴν ἀλκοόλην, ἀκετόνην κ.λ.π. Τοὺς ὡς ἄνω διαλύτας χρησιμοποιεῖ ὁ ἴδιος διὰ τὴν ἐκχύλισίν της ἐκ τῶν πικρῶν χυμῶν.

Ἐκ τῶν χαρακτηριστικῶν ἰδιοτήτων τῶν ὡς ἄνω οὐσιῶν ἢ περισσότερον ἐνδιαφέρουσα εἶναι ὅτι ἔχουν τόσο πολὺ πικρὰν γεῦσιν, ὥστε, ἂν καὶ ἀδιάλυτοι εἰς τὸ ὕδωρ, λαμβανόμενοι εἰς τὴν γλῶσσαν εἰς λεπτότατον διαμερισμὸν, εἶναι τόσο πικραί, ὅσον περίπου καὶ ἡ θειϊκὴ κινίνη.

Διὰ τὴν ἐξηγήσιν ὁ Higby, διατι τὸ χυμὸς πικρίζει, παρ' ὅτι ἡ προκαλοῦσα τὸ πίκρισμα οὐσία εἶναι ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ, παραδέχεται ὅτι αὕτη εὐρίσκεται εἰς τὸν χυμὸν εἰς κολλοειδῆ κατάστασιν.

Τέλος, ὁ αὐτὸς ὡς ἄνω ἐρευνητὴς διετύπωσε τὴν λογικὴν ἄποψιν ὅτι ἡ ὡς ἄνω πικρὰ, ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ, οὐσία (ἰσολεμονίνη) δὲν περιέχεται ἀρχικῶς εἰς τὸν χυμὸν, ἀφοῦ οὗτος δὲν εἶναι πικρός, ἀλλὰ σχηματίζεται βραδέως ἐντὸς αὐτοῦ ἀπὸ ἄλλην ὕδατοδιαλυτὴν καὶ μὴ πικρὰν οὐσίαν, τὴν ὁποῖαν ὀνομάζει πρόδρομον οὐσίαν. Ἡ πρόδρομος αὕτη οὐσία ἀνευρίσκεται ὡς τοιαύτη εἰς τὸ μεσοκάρπιον, τὰς κεντρικὰς ἰναγγειώδεις δεσμίδας καὶ τὰς νευρώσεις τῶν καρποφυλλικῶν μεμβρανῶν καὶ ὡς ὕδατοδιαλυτὴ ἐκχυλίζεται εἰς τὸν χυμὸν κατὰ τὴν ἐκχύμωσιν τῶν καρπῶν. Ἦδη ὁ χυμὸς, περιέχων ἐν διαλύσει καὶ τὴν ὕδατοδιαλυτὴν πρόδρομον οὐσίαν, δὲν ἐμφανίζει ἀρχικῶς πικρὰν γεῦσιν, ὀλίγον κατ' ὀλίγον ὅμως ἢ οὐσία αὕτη ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὀξίνου περιβάλλοντος τοῦ χυμοῦ, διασπᾶται ἀποδίδουσα

την πικράν πλέον ούσιαν, ή όποία, καίτοι εύρισκομένη έν κολλοειδή καταστάσει εις τον χυμόν, δίδει εις αυτόν την πικράν γεύσιν.

Ό άπαιτούμενος χρόνος δια την ώς άνω διάσπασιν της προδρομου ούσιας, μειούται σημαντικώς, εάν ό χυμός, ό περιέχων την πρόδρομον ούσιαν, θερμανθῆ.

Ός προς την χημικήν σύστασιν της πικράς ούσιας (ισολεμονίνη), καίτοι έλλείπουν εισέτι πλήρη στοιχεία ώς προς τον συντακτικόν τύπον της, φαίνεται ότι αύτη είναι γ—διλακτόνη με εμπειρικήν τύπον $C_{28}H_{40}O_8$. Αντιθέτως, δια την πρόδρομον της πικράς ούσιας ένωσιν, ελάχιστα είναι μέχρι σήμερα γνωστά. Τοῦτο πιθανώς να όφείλεται εις την δυσκολίαν της άπομονώσεως της υπό καθάρην μορφήν, λόγω της εύαισθησίας την όποιαν παρουσιάζει τόσον εις τὰ όξέα όσον και τὰ άλκάλεια. Οὔτω, ένῶ μερικοί έρευνηται χαρακτηρίζουν την πρόδρομον ούσιαν ώς όξυοξύ (λεμονικήν όξύ), άλλοι την θεωρούν ώς τμήμα της σακχαρικής ομάδος των γλυκοζιτών (έσπεριδίνης).

Λόγω της γ—λακτονικής φύσεως της ισολεμονίνης (κυκλικός έστήρ) δικαιολογείται άπολύτως ό σχηματισμός των μετά νατρίου και τινων άλλων μετάλλων άλάτων της, τὰ όποία έχουν την χαρακτηριστικήν ιδιότητα, άφ' ένός μὲν να μη είναι πικρά εις την γεύσιν, άφ' έτέρου δέ, δια προσθήκης άραιού ύδροχλωρικού όξέος, να μεταπίπτουν εκ νέου υπό μορφήν ίζήματος, εις την πικράν διλακτόνην.

Εις την νεωτέραν του έργασίαν ό Higby (1941) άναφέρει ότι, τουλάχιστον εις τὰ περισσότερον ώριμα όμφαλοφόρα πορτοκάλλια, ή ούσία ή όποία προκαλεί τό πίκρισμα των χυμών είναι μόνον ή λεμονίνη, ένῶ ή προηγούμενης άναφερθείσα υπό του ίδιου ώς ισολεμονίνη θεωρείται ήδη ώς αίτιον του πικρίσματος των χυμών των πολύ άώρων καρπών.

Με την άνωτέρω άποψιν συμφωνεί και ό Emerson (1949), ό όποιος βραδύτερον έπαναλαμβάνων τὰς εργασίας του Higby, δέν ήδυνήθη ν' άπομονώση άλλην πικράν ούσιαν εκτός της λεμονίνης, ή όποία έγινε πρώτον γνωστή κατά τό έτος 1841 υπό του Bernay* έμελετήθη όμως συστηματικώς πλέον υπό των Geissman και Tulagin 1946 και θεωρείται σήμερα γενικώς ώς τό αίτιον της πικράς γεύσεως των σπερμάτων των έσπεριδοειδών έν γένει.

Λεμονίνη έπίσης άνευρέθη υπό του Higby εις τους πρασίνοους εισέτι καρπούς της θερινής ποικιλίας πορτοκαλλίων Valencia. Δια να έξηγηθῆ δέ τό φαινόμενον κατά τό όποιον ό χυμός των πορτοκαλλίων της ποικιλίας Valencia δέν πικρίζει εις ό σημείον πικρίζει ό χυμός των όμφαλοφόρων, ό Higby παραδέχεται ότι εις την ποικιλίαν Valencia ή πρόδρομος της πικράς ούσιας είναι όλιγώτερον ύδατοδιαλυτή από την τοιαύτην της ποικιλίας των όμφαλοφόρων. Όπωςδήποτε, είτε λεμονίνη είτε ισολεμονίνη είναι ή ούσία ή προκαλούσα τό πίκρισμα του χυμού των όμφαλοφόρων πορτοκαλλίων, τό όλον θέμα του πικρίσματος άντιμετωπίζεται κατά τον αυτόν τρόπον,

δεδομένου ότι, από της πλευράς των ούσιωδών ιδιοτήτων των, άμφότεραι αί άνωτέρω ούσιαι είναι άπολύτως όμοιαι, δι' ό και ένταύθα πολλάκις άναφέρονται όμοῦ ώς «πικρά ούσία».

Οὔτω, έν συνόψει, τό φαινόμενον του πικρίσματος των όμφαλοφόρων πορτοκαλλίων έχει ώς έξής :

Κατά την εκχύμωσιν των καρπών οι ίστοι των, οι περιέχοντες την ύδατοδιαλυτήν μη πικράν εις την γεύσιν, πρόδρομον της πικράς ούσιας, ένωσιν, ρήγνυνται και άναμιγνύονται με τον χυμόν. Τοιουτοτρόπως ό χυμός παραλαμβάνει εκ των ίστών τουτων, δι' εκχυλίσεως, σημαντικήν ποσότητα μη πικράς προδρομου ούσιας, την όποιαν οὔτος άρχικώς δέν είχεν. Ηδη ή εκχυλισθείσα εις τον χυμόν ούσία αύτη, εύρισκομένη έν διαλύσει εις τό βξινον περιβάλλον του χυμού, διασπάται όλίγον κατ' όλίγον, άποδίδουσα την πικράν διλακτόνην (λεμονίνη ή ισολεμονίνη), ή όποία και σταθεροποιείται έντός του χυμού υπό κολλοειδή μορφήν (ώς άδιάλυτος) προκαλούσα τό πίκρισμα αυτού.

Εις την εκδήλωσιν του φαινομένου του πικρίσματος εύνοικήν έπίδρασιν, πλήν του όξινου περιβάλλοντος του χυμού, εύρέθη ότι έχουν ή θερμοκρασία και τό όξυγόνο του άέρος, μολονότι δια τὰ τελευταία δέν κατωρθώθη εισέτι να δοθῆ σαφής έξήγησις.

Ός πρακτικόν συμπέρασμα των άνωτέρω συνάγεται ότι, κατ' άρχήν, τό πίκρισμα θα είναι δυνατόν να περιορισθῆ σημαντικώς, εάν λαμβάνεται πρόνοια α) να άποφευχθῆ, όσον τό δυνατόν, ή κατά την εκχύμωσιν των καρπών άνάμιξις του χυμού μετά των γεινιαζόντων ίστών και β) ν' άπαλλαγῆ ό χυμός τό συντομώτερον εκ των έντός αυτού μικρών τμημάτων των ίστών δια συστήματος παλινδρομικής διηθήσεως, δια του όποιου άποφεύγεται ή μεγάλη σύνθλιψις των αίωρουμένων εις τον χυμόν ίστών.

Εύθως ώς ληφθῆ και διηθηθῆ ό χυμός, ώς άνωτέρω, τό μόνον μέσον τό όποιον άπομένει δια τον περιορισμόν του πικρίσματος είναι να καταστήσωμεν τό περιβάλλον όλιγώτερον εύνοϊκόν δια την διάσπασιν της πρόδρομου ούσιας. Τοῦτο είναι δυνατόν να έπιτευχθῆ δια της έξουδετερώσεως της όλικής όξύτητος του χυμού κατά 15—20% δια διττανθρακικού νατρίου, όποτε και ή τιμή του pH αύξάνει εις 3.8—4.

Η ώς άνω έπεξεργασία, συμπληρουμένη δι' άμέσου άπαερώσεως του χυμού έν κενῶ και δια παστεριώσεώς του εις όσον τό δυνατόν μικροτέραν θερμοκρασίαν (88—92°C), άποτελεῖ ένα εισέτι μέτρον προλήψεως του πικρίσματος του χυμού, έφ' όσον βασικώς οι χρησιμοποιούμενοι καρποί εύρίσκονται εις καλόν στάδιον ώριμότητος (Higby 1948).

Πλήν των άνωτέρω προληπτικῶν, τρόπον τινά, μέτρων, πρακτικήν σημασίαν έχει τό να δύναται ό βιομήχανος να κατατοπίζεται και επί του ένδεχομένου πικρίσματος του χυμού των πορτοκαλλίων, πρό της έπεξεργασίας των ή, τουλάχιστον, πρό της διάθεσεως του χυμού εις την κατανάλωσιν.

Επί του σημείου τούτου προσφέρονται μέχρι σήμερα αί κατωτέρω τρεις μέθοδοι :

1) Μετά την παρασκευήν ποσότητος τινός χυμού,

* Οὔτος άναφέρεται υπό του Higby 1938, Emerson 1948.

λαμβάνεται αντίπροσωπευτικόν δείγμα αὐτοῦ, τὸ ὁποῖον καὶ διατηρεῖται ἐπὶ 5ῆμερον εἰς θερμοκρασίαν 50°C.

Ἐάν, μετὰ παρέλευσιν τοῦ ὡς ἄνω πενθημέρου, ὁ χυμὸς οὖτος δὲν πικρίσῃ, εἶναι βέβαιον ὅτι καὶ ὀλόκληρος ἢ ποσότης τοῦ χυμοῦ, τὴν ὁποῖαν ἀντιπροσωπεύει τὸ ἐξετασθέν δείγμα, δὲν κινδυνεύει νὰ ἐμφανίσῃ πικρὰν γεῦσιν.

Ἡ μέθοδος αὕτη, καίτοι περισσότερον ἀσφαλῆς τῶν ἄλλων, δὲν εἶναι ἴσως ἀπολύτως πρακτικὴ, δεδομένου ὅτι ἀφορᾷ ἔλεγχον παραγωγῆς καὶ οὐχὶ καταλληλότητα καρπῶν πρὸ τῆς ἐπεξεργασίας των.

2) Ἀντιπροσωπευτικόν δείγμα καρποῦ ἐκ τῆς πρὸς ἔλεγχον πρώτης ὕλης, ἐκχυμοῦται καὶ διηθεῖται ὑπὸ τὰς συνήθεις βιομηχανικὰς συνθήκας. Ὁ οὕτω ληφθεὶς χυμὸς θερμαίνεται εἰς θερμοκρασίαν 70°C ἐπὶ 15'. Ἐάν ὁ χυμὸς οὖτος, ἀφοῦ κρυώσῃ καὶ δοκιμασθῇ, εἶναι ἐντόνως πικρὸς, εἶναι σαφῆς ἔνδειξις ὅτι οἱ καρποὶ, τοὺς ὁποῖους τὸ ληφθὲν δείγμα ἀντιπροσωπεύει, θὰ δώσουν χυμόν, ὁ ὁποῖος θὰ πικρίσῃ κατὰ τὴν ἐπεξεργασίαν του ἢ τὴν διατήρησίν του (Higby 1938).

Ἡ μέθοδος αὕτη δὲν εἶναι ἀπολύτως ἀσφαλῆς, διότι δὲν εἶναι εὐκόλον πάντοτε νὰ τηροῦνται ἐν σμικρῷ ὡς αἱ βιομηχανικαὶ συνθήκαι, κυρίως εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν ἐκχύμωσιν καὶ τὸν χρόνον ὁ ὁποῖος μεσολαβεῖ ἀπὸ τῆς ἐκχυμώσεως τῶν καρπῶν μέχρι τῆς διηθήσεώς των.

3) Ἐκ δείγματος 12 τοῦλάχιστον καρπῶν, ἐκ τῆς πρὸς ἐξέτασιν ποσότητος, λαμβάνονται μόνον οἱ ἴστοι τῶν κεντρικῶν Ἰναγγειῶδων δεσμίδων, διὰ προσεκτικῶν ἀνοίγματος τῶν καρπῶν. Οἱ ἴστοι οὗτοι κόπτονται διὰ κρεατομηχανῆς εἰς τεμάχια 5 χιλιοστάων περίπου καὶ τίθενται εἰς ποτῆριον ζέσεως καλυπτόμενοι διὰ 50 κυβ. ἐκ. χημικῶς καθαρᾶς ἀκετόνης. Τὸ ὄλον φέρεται εἰς βρασμόν ἐπὶ 5 λεπτά. Ἀκολουθεῖ παραλαβὴ δι' ἀποχύσεως τοῦ ὕγρου εἰς ἕτερον ποτῆριον καὶ προσθήκη ἐντὸς αὐτοῦ 50 κυβ. ἐκ. ὕδατος. Ἡ περιεχομένη ἐντὸς τοῦ ὕγρου ἀκετόνη ἀπομακρύνεται δι' ἐξατμίσεως καὶ τὸ ὑπόλοιπον, ἀφοῦ κρυώσῃ, διηθεῖται καὶ συμπληροῦται εἰς 100 κυβ. ἐκ. δι' ὕδατος.

Πολὺ ἐλαφρὸν πίκρισμα τοῦ ὡς ἄνω διαλύματος εἶναι ἔνδειξις, ὅτι ὁ ἐκ τῶν ἐξετασθέντων καρπῶν χυμὸς δὲν θὰ πικρίσῃ κατὰ τὴν ἐπεξεργασίαν του ἢ τὴν διατήρησίν του.

Ἡ μέθοδος αὕτη προσδιορίζει τὸ σύνολον τῆς μὴ πικρᾶς προδρόμου ἐνώσεως τὴν ὁποῖαν περιέχουν οἱ ἴστοι τῶν καρπῶν καὶ βασίζεται εἰς τὴν ἰδιότητα τῆς οὐσίας ταύτης νὰ ὑδρολύεται ὄχι μόνον εἰς τὸ βξινον περιβάλλον τοῦ χυμοῦ, ἀλλὰ καὶ ἐν ὕδατι μετὰ θέρμανσιν (Higby 1938).

Ἡ μέθοδος αὕτη ἐπομένως δύναται, ἐνίοτε, νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐπιτυχῶς διὰ τὸν κατατοπισμὸν τοῦ βιομηχανοῦ ἐπὶ τῆς ἀνάγκης τῆς ἀμέσου καὶ αὐστηρᾶς διηθήσεως τοῦ χυμοῦ.

Τὸ ὄλον θέμα τοῦ πικρίσματος τοῦ χυμοῦ τῶν πορτοκαλλίων ὑπὸ τὰς ἡμετέρας συνθήκας ἐκρίθη σκόπιμον νὰ ἐρευνηθῇ εἰς τὸν Σταθμὸν Ἐρεῦνης Γεωργικῆς Τεχνολογίας ἐν σχέσει α) πρὸς τὰς ποι-

κίλιας τῆς Χώρας μας καὶ 2) πρὸς τὸ στάδιον τῆς ὀριμότητος αὐτῶν. Εἰς τὴν παρούσαν κατατοπιστικὴν ἐργασίαν, ἠρκέσθημεν νὰ διαχωρίσωμεν τὰς ποικιλίας τῶν πορτοκαλλίων τῆς Χώρας μας εἰς δύο μεγάλας κατηγορίας 1) τὰ κοινὰ καὶ 2) τὰ ὀμφαλόφορα (Μέρλιν). Διὰ τὴν πληρεστέραν μάλιστα μελέτην τοῦ θέματος, ἐκάστη τῶν ἀνωτέρω κατηγοριῶν ὑποδιαιρεῖται ἀναλόγως τοῦ τόπου τῆς παραγωγῆς ὡς π.χ. κοινὰ Ἄρτης—ὀμφαλόφορα καὶ κοινὰ Κρήτης—Καλαμών κλπ.

Οὕτω, ἀπὸ τῆς πρώτης ἐμφάνισεως τῶν πορτοκαλλίων εἰς τὴν ἀγοράν, καὶ ἔκτοτε συνεχῶς ἀνὰ 10ῆμερον, λαμβάνονται ἐκ τῆς κεντρικῆς ἀγορᾶς Ἀθηνῶν δείγματα πορτοκαλλίων ὀμφαλόφωρων καὶ μὴ ἐκ τῶν κυριωτέρων περιφερειῶν παραγωγῆς. Τὰ δείγματα (συνήθως 10—12 καρποὶ ἐξ ἐκάστης κατηγορίας κατὰ παρατήρησιν) ἐκχυμοῦνται εἰς ἐργαστηριακὸν ἐκχυμωτήρα ἐσπεριδοειδῶν. Ἐν συνεχείᾳ ὁ λαμβανόμενος χυμὸς διηθεῖται δι' ἐργαστηριακοῦ κοχλιωτοῦ κωνικοῦ διηθητήρος τύπου Chylson—Ryder μὲ ἡθμόν φέροντα ὀπὰς διαμετρήματος 0,02 Ἴντσας.

Εἰς τὰ οὕτω λαμβανόμενα δείγματα χυμῶν γίνεται προσδιορισμὸς τῆς ὀξύτητος (ἀνυδρον κιτρικόν % κατὰ βάρος), τῶν στερεῶν διαλυτῶν % (Brix), καὶ τοῦ pH. Ἐκ τῶν στοιχείων δὲ τούτων ὑπολογίζεται ἐν συνεχείᾳ ἡ χαρακτηρίζουσα τὴν ὀριμότητα ἀναλογίᾳ

για $\frac{\text{Brix}}{\text{Ὄξύτης}}$

Ἐξ ἄλλου, ἀμέσως μετὰ τὴν λήψιν τοῦ χυμοῦ ἐκάστου δείγματος καρπῶν, οὖτος δοκιμάζεται ὑπὸ ὀμάδος ἐκ 4—5 συναδέλφων τοῦ ἐργαστηρίου ὡς πρὸς τὴν πικρὰν γεῦσιν. Παρόμοιαι δοκιμαὶ διὰ τὸ πίκρισμα γίνονται μετὰ παραμονὴν τοῦ ἰδίου χυμοῦ εἰς θερμοκρασίαν τοῦ ἐργαστηρίου ἐπὶ 4 καὶ 12 ὥρας. Παραλλήλως πρὸς τὴν ὡς ἄνω ἄμεσον δοκιμὴν τῶν χυμῶν, μικροποσότητες ἐξ ἐκάστου δείγματος θερμαίνονται εἰς 70°C ἐπὶ 15' εἰς ὑδρόλουτρον καὶ ἐν συνεχείᾳ δοκιμάζονται καὶ χαρακτηρίζονται ἀναλόγως ὡς ἐλαφρῶς πικραί, πικραί, καὶ ἐντόνως πικραί.

Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν δύο ὡς ἄνω μεθόδων δοκιμῶν τοῦ χυμοῦ διὰ τὸ πίκρισμα, διεπιστώθη κατ' ἀρχὴν ἰκανοποιητικὸς συσχετισμὸς ἀποτελεσμάτων, ἰδιαιτέρως μάλιστα εἰς τὰς περιπτώσεις καθ' ἃς τὸ πίκρισμα ἦτο ἔντονον.

Πλὴν τούτων ἐπετεύχθη πολλὰκις ἡ πλήρης ἀποπικρανσις τῶν ἤδη πικρῶν χυμῶν διὰ τῆς ἐκχυλίσεώς των εἰς βενζόλιον ἢ ἀκετόνην, ἐπιβεβαιούσα οὕτω τὴν ἐργασίαν τοῦ Higby, διὰ τῆς ὁποίας διεπιστώθη ἡ διαλυτότης τῆς πικρᾶς οὐσίας τῶν ἐσπεριδοειδῶν (λεμονίνης, ἰσολεμονίνης) εἰς τοὺς ὡς ἄνω διαλύτας.

Ἐκ τῶν μέχρι τοῦδε πρώτων ἀποτελεσμάτων τῆς κατατοπιστικῆς μας ἐργασίας ἐπὶ τοῦ πικρίσματος τοῦ χυμοῦ τῶν ἐσπεριδοειδῶν διαφόρων τόπων παραγωγῆς τῆς Χώρας μας ἀναφέρομεν τὰ κατωτέρω ἐνδεικτικὰ στοιχεῖα.

1) Ὅτι, κατ' ἀρχὴν, ὑφίσταται καὶ παρ' ἡμῖν τὸ θέμα τοῦ πικρίσματος τοῦ χυμοῦ τῶν πορτοκαλλίων, ὡς καὶ εἰς τὰς Ἠνωμένας Πολιτείας καὶ ἄλλαχοῦ.

2) Ὅτι τὸ πίκρισμα δὲν περιορίζεται μόνον εἰς

τόν χυμόν τῶν ὀμφαλοφόρων πορτοκαλλίων τῆς χώρας μας, ἀλλά παρατηρεῖται ἐπίσης καί εἰς τόν χυμόν κοινῶν πορτοκαλλίων, ἐντοπίων ποικιλιῶν.

3) Ὅτι τὸ φαινόμενον τοῦ πικρίσματος τῶν χυμῶν φαίνεται νὰ ἔχη τὴν ὑπὸ τοῦ Higby εὑρεθεῖσαν σχέσιν μὲ τὸ στάδιον τῆς ὀριμότητος τῶν καρπῶν ἐκ τῶν ὁποίων προέρχονται οὗτοι, ἀλλά, εἰς τὰ ἑλληνικῆς παραγωγῆς πορτοκάλλια, τὸ πικρίσμα τῶν χυμῶν, ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦλάχιστον τῶν πειραματισμῶν μας, παρατηρήθη καί εἰς πορτοκάλλια περισσότερον ὄριμα ἀπὸ ὅσον ἀναφέρεται εἰς τὴν Ἀμερικανικὴν βιβλιογραφίαν διὰ τὰ ὀμφαλοφόρα καί τὰ καλοκαιρινὰ πορτοκάλλια τῆς ποικιλίας Valencia.

Αἱ ὡς ἄνω παρατηρήσεις ἐν τῷ Σταθμῷ μας εἶναι πρόωρον εἰσέτι, νὰ χαρακτηρισθοῦν ὡς τελικαί, κυρίως μάλιστα εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὸν συσχετισμὸν τοῦ φαινομένου τοῦ πικρίσματος πρὸς τὸ στάδιον τῆς ὀριμότητος τῶν καρπῶν. Τὰς δοκιμὰς αὐτὰς θὰ τὰς συνεχίσωμεν καθ' ὅλην τὴν τρέχουσαν περίοδον καί θὰ τὰς ἐπαναλάβωμεν ἐπὶ μίαν ἢ δύο ἀκόμη περιόδους. Ἐφ' ὅσον δὲ ἐπιβεβαιωθῆ τελικῶς ὅτι πικρίζουν καί οἱ χυμοὶ τῶν μὴ ὀμφαλοφόρων πορτοκαλλίων, ἴσως θὰ πρέπει νὰ ἐρευνηθῆ καί ἡ ἐπίδρασις τὴν ὁποίαν τυχὸν ἔχει ἐπὶ τοῦ πικρίσματος τοῦ χυμοῦ πλὴν τῶν ἄλλων καί τὸ ὑποκείμενον ἐπὶ τοῦ ὁποίου εἶναι ἐμβολιασμένα τὰ δένδρα. Ἐπὶ τοῦ τελευταίου αὐτοῦ σημείου πρόσφατος σχετικὴ ἐργασία τοῦ Marsh (1952) ἀναφέρει διάφορον ἐπίδρασιν τῶν διαφόρων ὑποκειμένων ἐπὶ τῶν ὁποίων εἶναι ἐμβολιασμένα τὰ ὀμφαλοφόρα πορτοκάλλια εἰς τὰς Ἠνωμένας Πολιτείας.

S U M M A R Y

THE BITTERNESS OF THE ORANGE JUICE by C. EXARCHOS

In the present article the known causes and explanations of the bitterness of the navel orange juice have been reviewed. Some means to avoid the bitter-

ness and methods to predict if a juice will probably turn bitter on standing are also given.

Preliminary experiments in the laboratory have given us the following results.

1) The serious problem of the bitterness of the orange juices exists also for our navel oranges as well as for some other common local varieties.

2) Under our experimental conditions we found bitterness in fruits being in a more advanced stage of maturity than it is referred for some american varieties.

The research is continued.

B I B Λ Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Α

- 1) **Emerson O.H. (1948)**: The Bitter Principles of Citrus Fruit. I. Isolation of Nomalin, a New Bitter Principle from the Seeds of Oranges and Lemons. J. Am. Chem. Soc. **70**, 545.
- 2) " " **(1949)**: The Bitter Principle in Navel Oranges. Food Technol. **3**, 248
- 3) " " **(1951)**: Bitter Principles of Citrus. II. Relation of Nomalin and Obacunene. J. Am. Chem. Soc. **73**, 2621.
- 4) " " **(1952)**: Bitter Principles in Citrus. III. Some Reactions of Limonin. J. Am. Chem. Soc. **74**, 688.
- 5) **Geissman T.A. καὶ Tulagin V. (1946)**: Some observations on the structure of limonin. Jour. Organ. Chem. **11**, 760.
- 6) **Higby R.H. (1938)**: Bitter Constituents of Navel and Valencia Oranges. J. Am. Chem. Soc. **60**, 3013.
- 7) " " **(1941)**: Canning Navel Orange Juice. Calif. Citrograph. October.
- 8) **Marsh G.L. (1953)**: Bitterness in Navel Orange Juice. Food Technol. **7**, 145.
- 9) **Braverman J.B.S. (1949)**: Citrus Products. Interscience Publishers Ltd. London.

Τὰ ραδιοϊσότοπα ὡς δείκται εἰς τὴν ἀναλυτικὴν χημείαν.

Ραδιομετρικαὶ ἀναλύσεις

ὑπὸ Χρήστου Δημήτρουλα

Αἱ κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐπιτευχθεῖσαι πρόοδοι εἰς τὸν τομέα τῆς ἀτομικῆς ἐνεργείας καὶ ἰδίως εἰς τὴν τεχνικὴν κατασκευὴν τῶν ἀτομικῶν ἀντιδραστήρων, συνετέλεσαν εἰς τὴν εὐθηνὴν παρασκευὴν διαφόρων εἰδῶν ραδιοϊσοτόπων ἅτινα, ὡς γνωστὸν, χρησιμοποιοῦνται εἰς ὄλους σχεδὸν τοὺς κλάδους τῆς ἐπιστήμης.

Εἰς τὸν τομέα τῆς χημικῆς ἐρεύνης ἡ χρησιμοποίησις τῶν ραδιοϊσοτόπων ὡς ἰχνηθετῶν ἢ δεικτῶν συνετέλεσεν τὰ μέγιστα εἰς τὴν λύσιν καὶ τὴν διερεύνησιν διαφόρων προβλημάτων.

Πολλὰ θέματα τῆς ἀναλυτικῆς χημείας ἐξετάζονται καὶ διερευνῶνται τῇ βοηθείᾳ τῶν ραδιοϊσοτόπων.

Διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως τῶν δυνάμεθα εὐχερῶς νὰ ἐλέγχωμεν κατὰ τοὺς ἀναλυτικοὺς διαχωρισμοὺς τὴν καταβύθισιν, ἠλεκτροχημικὴν ἐναπόθεσιν, ἐκχύλισιν, ἀπορρόφησιν, πτητικότητα κ.ἄ.

Ἡ χρησιμοποίησις τῶν ραδιοϊσοτόπων ὡς ἰχνηθετῶν καὶ δεικτῶν εἰς τὴν ἀνάλυσιν, ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα μεγάλην οἰκονομίαν χρόνου καὶ ἐπίτευξιν καλλιτέρας καὶ ἀκριβεστερας ἐργασίας μὲ ὀλιγώτερον κόπον. Αὕτη βασίζεται εἰς τρεῖς κυρίας ιδιότητες τὰς ὁποίας πληροῦν ταῦτα:

α) Ἡ χημικὴ τῶν συμπεριφορᾶ εἶναι ἡ αὐτὴ μὲ τὴν τῶν κανονικῶν στοιχείων.

β) Αἱ ἀκτινοβολαὶ τῶν ἐπιτρέπουσιν τὴν μετὰ μεγάλην ἀκριβείας ἀνεύρεσιν (ἐπισήμανσιν) τῆς θέσεως τῶν καὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ποσότητός τῶν.

γ) Λόγω τῆς ὑπ' αὐτῶν ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας δυνάμεθα, διὰ τῆς διὰ καταλλήλων ὀργάνων μετρήσεως ταύτης, νὰ προσδιορίσωμεν καὶ ἐλαχίστας ἀκόμη ποσότητας ραδιενεργῶν στοιχείων, μὴ δυνάμενων νὰ προσδιορισθῶν διὰ τῶν κλασσικῶν μεθόδων τῆς ἀναλυτικῆς χημείας.

Ἄρκετὶ νὰ ἀναφερθῆ ὅτι δὲν ὑπάρχει κομμία δυσκολία εἰς τὸν προσδιορισμὸν 10^{-10} gr ραδιενεργοῦ ^{131}I διὰ μετρητῶν ραδιενεργείας (Geiger-Müller ἢ σπινθηρισμοῦ).

Κατωτέρω παραθέτομεν μερικὰ παραδείγματα χρησιμοποιήσεως τῶν ραδιοϊσοτόπων εἰς τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν, ἣτις εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην καλεῖται ραδιομετρικὴ ἀνάλυσις.

Τὸ σημεῖον τοῦ στοιχειομετρικοῦ ἰσοδυναμοῦ κατὰ τὴν καταβύθισιν δύνανται νὰ προσδιορισθῆ διὰ ραδιομετρικῆς ἀναλύσεως.

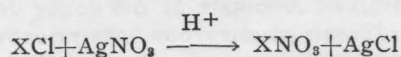
Κατὰ τὰς ραδιομετρικὰς ἀναλύσεις χρησιμοποιοῦμεν ραδιενεργὰ στοιχεῖα ὡς δείκτας, ἅτινα δύνανται νὰ προστεθοῦν εἴτε εἰς τὴν πρὸς ἀνάλυσιν οὐσίαν εἴτε εἰς τὸ χρησιμοποιούμενον ἀντιδραστήριον.

Συνήθως χρησιμοποιοῦμεν ὡς δείκτας ραδιενεργὰ στοιχεῖα ἐκπέμποντα σκληρὰν ἀκτινοβολίαν β ἣτις δύνανται εὐκόλως καὶ μὲ ἀκρίβειαν νὰ προσδιορισθῆ, ἐπιδιώκομεν δὲ ὅπως ταῦτα ἔχουν μακρὸν χρόνον ἡμισείας ζωῆς, οὕτως ὥστε νὰ δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὸ παρασκευασθὲν διάλυμα ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα. Εἰς τὰ κατωτέρω ἀναφερόμενα παραδείγματα προσδιορισμοῦ Cl^- καὶ SO_4^{2-} εἰς τὸ πόσιμον ὕδωρ, διὰ ραδιομετρικῆς ἀναλύσεως, ἐχρησιμοποιήθησαν ὡς δείκται ραδιοϊσότοπα Ag^{110} καὶ S^{35} ἅτινα ἔχουν ἀντιστοίχως χρόνον ἡμισείας ζωῆς 270 καὶ 87 ἡμέρας. Τὰ διαλύματά τῶν δύνανται οὕτω νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἐπὶ ἀρκετοὺς μῆνας, ἢ δὲ ποσότης ἑνὸς μιλικιοῦρ ἐκάστου ἐξ αὐτῶν (ἀξίας 1 καὶ 4 δολλαρίων) ὄντιστοίχως, θὰ εἶναι ἀρκετὴ διὰ τὴν διεξαγωγὴν χιλίων καὶ πλέον ἀναλύσεων.

Κατὰ τὴν χρησιμοποιήσιν τῶν ραδιενεργῶν τούτων ὕλικῶν δέον νὰ λαμβάνηται ὑπ' ὄψιν καὶ ὁ κίνδυνος τῶν ἐξ αὐτῶν ἐκπεμπομένων ἀκτινοβολιῶν. Εἰς τὰ διαλύματα βεβαίως τὰ χρησιμοποιούμενα κατὰ τὰς ραδιομετρικὰς ἀναλύσεις ὁ κίνδυνος εἶναι πολὺ μικρὸς. Συνήθως χρησιμοποιοῦμεν ὡς δείκτας ὄρισμένα ραδιοϊσότοπα ἅτινα δὲν παρουσιάζουν σοβαρὸν ἐξ ἀκτινοβολιῶν κίνδυνον, ἀλλὰ δὲν πρέπει νὰ παραλείπωμεν τὴν ἐφαρμογὴν τῶν ἐνδεικνυόμενων μέτρων προφυλάξεως.

Προδιορισμὸς Χλωριούχων

Ὁ προσδιορισμὸς χλωριούχων ἐπιτυγχάνεται διὰ ραδιομετρικῆς ἀναλύσεως, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ χρησιμοποιούμενον ἀντιδραστήριον περιέχει τὸν ραδιενεργὸν δείκτην. Ὁ AgNO_3 ὡς γνωστὸν εἰς ὄξινα διαλύματα καταβυθίζει τὰ Cl^- ὡς AgCl συμφώνως μὲ τὴν ἀκόλουθον ἐξίσωσιν.



Ἐὰν διάλυμα AgNO_3 περιέχον ἰχνη ποσότητος ραδιενεργοῦ Ag^* προστεθῆ ἓν περισεῖα, τὸ σημεῖον τοῦ στοιχειομετρικοῦ ἰσοδυναμοῦ ἡμπορεῖ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην νὰ προσδιορισθῆ εὐκόλως. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ βασίζεται εἰς τὸ ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἶναι ὁμαλῶς προοδευτικὴ καὶ ὁ ραδιενεργὸς Ag^* θὰ ἐμφανισθῆ εἰς τὸ διάλυμα μόνον μετὰ τὴν πλήρη καταβύθισιν τῶν Cl^- ἣτις προσδιορίζει καὶ τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ καμπύλη τῆς ραδιενεργείας τοῦ διαλύματος συναρτῆσει τῆς προστιθεμένης ποσότητος ραδιενεργοῦ ἀντιδραστηρίου Ag^*NO_3 (Ag^* δηλοῖ ραδιενεργὸν ἄργυρον) θὰ ἔχη τὴν κατωτέρω μορφήν (Σχῆμα 1).



Σχῆμα 1. Ἀντίδρασις καθιζήσεως κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ προστιθέμενον ἀντιδραστήριον περιέχει τὸν ραδιενεργὸν δείκτην.

Τεχνικὴ Προσδιορισμοῦ

α) Εἰς ἓν δείγμα 100 ml. προσθέτομεν 5 ml. HNO_3 1:1.

β) Προσθέτομεν ὑπὸ ἀνατάραξιν μίαν γνωστὴν ποσότητα 0,01711 N Ag^*NO_3 . Ἀναγράφομεν τὸν προστεθέντα ὄγκον εἰς ml ὡς R. [Τὸ κανονικὸν διάλυμα AgNO_3 θὰ περιέχη ὡς ἔγγιστα 60 μικροκιουρλί (σ 0,1 mgr) ραδιενεργοῦ Ag^*NO_3 κατὰ λίτρον].

γ) Διηθοῦμεν τὸ δείγμα διὰ διηθητικοῦ χάρτου (Whatman No. 40 ἢ παρομοίου).

δ) Ἐξατμίζομεν 3 ml τοῦ διηθήματος εἰς ἓν δοχεῖον ἐξ ἀνοξειδώτου χάλυβος καὶ μετροῦμεν τὴν ραδιενέργειαν. Ἡ μετρούμενη ραδιενέργεια θὰ πρέπει νὰ διορθωθῇ διὰ τὴν ἀλλαγὴν τοῦ ὄγκου τὴν ὀφειλομένην εἰς τὴν προσθήκην τοῦ HNO_3 καὶ τοῦ διαλύματος AgNO_3 διὰ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ τὸν παράγοντα $(105+R)/100$ (*).

ε) Ἐπαναλαμβάνομεν τὰ (α), (β), (γ) καὶ (δ) μέχρις ὅτου προσδιορίσομεν ἀρκετὰ σημεῖα, ἵνα σχεδιάσωμεν τὴν χαρακτηριστικὴν καμπύλην (Σχ. 1).

Λόγω τῆς γραμμικῆς φύσεως τῆς ἀντιδράσεως θὰ πρέπει νὰ γνωρίζωμεν τοῦλάχιστον τρία σημεῖα τῆς καμπύλης, ἓν πρὶν φθάσωμεν εἰς τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως καὶ δύο μετὰ τοῦτο.

ζ) Σχεδιάζομεν τὴν χαρακτηριστικὴν καμπύλην καὶ προσδιορίζομεν τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως ὡς εἰς τὸ (Σχῆμα 1).

Ἀποτελέσματα Μετρήσεων

Τὸ ἀρχικὸν βῆμα εἰς τὴν ἐφαρμογὴν τῆς ἀναφερθείσης ἀναλυτικῆς πορείας πρὸς προσδιορισμὸν τῶν Cl^- εἰς τὸ ὕδωρ, ἦτο ἡ ἀνάλυσις διαφόρων δειγμάτων ἀπεσταγμένου ὕδατος ἐντὸς τοῦ ὁποίου εἶχον προστεθεῖ γνωστὰ ποσότητες NaCl . Εἰς τὸν πίνακα 1 ἀναφέρονται τὰ ἀποτελέσματα.

(*) Μόνον μία σχετικὴ μέτρησις χρειάζεται. Ἡ ἀκριβὴς ποσότης ραδιενεργοῦ ὕλικου εἰς τὸ δείγμα δὲν εἶναι ἀνάγκη νὰ προσδιορισθῇ. Αἱ μετρήσεις ὁμῶς τῆς ραδιενεργείας εἰς μίαν σειρὰν μετρήσεων, θὰ πρέπει νὰ διεξαχθοῦν ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας, ἵνα εἶναι δυνατὸν νὰ συγκριθοῦν.

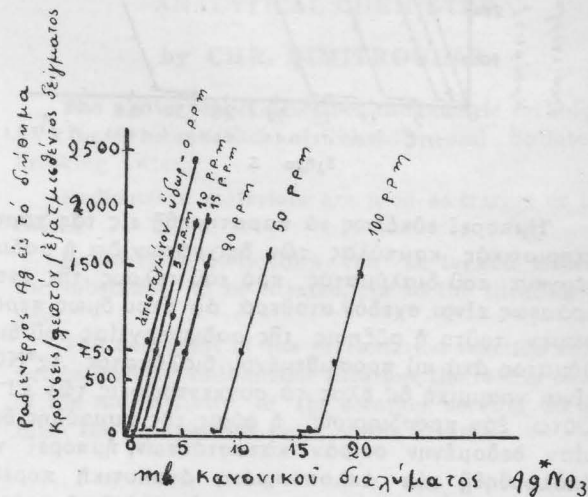
Εἰς ἐκάστην περίπτωσιν θὰ ἀφαιρῆται ἀπὸ τὴν εὔρεθεσαν τιμὴν ἡ ραδιενέργεια τοῦ περιβάλλοντος (BACKGROUND).

Πίναξ 1.

Δείγμα	*p.p.m Cl^-	ml AgNO_3 Προστεθέντα	Ραδιενέργεια διαλύματος κρούσεις / λεπτόν / ml
1 A	0	2	813
B	0	4	1595
C	0	6	2404
5 A	20	3	42
B	20	5	709
C	20	7	1488
6 A	50	8	39
B	50	10	730
C	50	12	1568

*p.p.m = μέρη Cl^- ἀνὰ ἑκατομμύριον

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεσμάτων ἐσχεδιάσθησαν αἱ καμπύλαι (Σχ. 2).



Σχῆμα 2.

Ἐκ τῶν καμπυλῶν ἐπροσδιορίσθησαν κατὰ τὰ γνωστὰ αἱ συγκεντρώσεις τῶν Cl^- εἰς τὰ δείγματα (Πίναξ II).

ΠΙΝΑΞ II.

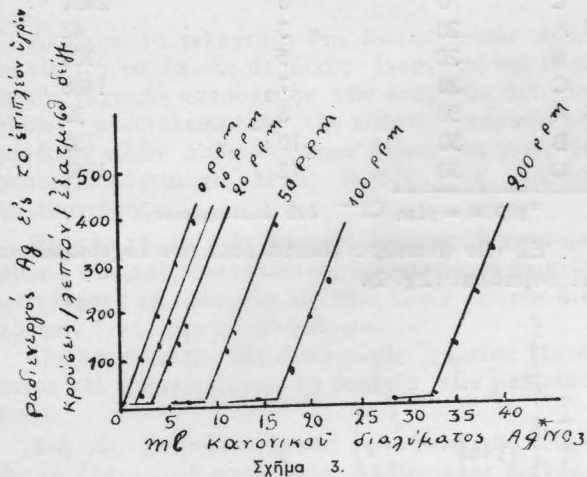
Γνωστὰ p.p.m Cl^-	Πειραματικῶς εὔρεθέντα p.p.m
5	4.85
10	91
15	143
20	20.3
50	49.9
100	99.9
200	199.3

Διαφοροὶ τροποποιήσεις εἶναι δυνατὸν νὰ γίνουσι εἰς τὴν δοθεῖσαν ἀναλυτικὴν πορείαν.

Μία τοιαύτη θὰ ἦτο ἡ μέτρησις τῆς ραδιενεργείας τοῦ διηθήματος εἰς ὑγρὰν μορφήν.

Ὁ κίνδυνος ὁμῶς ἀπωλείας ποσότητος τοῦ πρὸς μέτρησιν ὑγροῦ διαλύματος καὶ ἡ ἀνάγκη ἠδξημένης συγκεντρώσεως τοῦ ραδιενεργοῦ ἀργύρου κατὰ τὴν μέτρησιν τῆς ραδιενεργείας ἐπιβάλλουσι τὴν ἐξατμίσιν τούτου. Μία δευτέρα τροποποίησις θὰ ἦτο ἡ

άντικατάστασις τῆς διηθήσεως εἰς τὸ στάδιον (γ) διὰ τῆς φυγοκεντρήσεως. Ἡ τροποποίησις αὕτη ἐδοκιμάσθη εἰς μίαν σειρὰν δειγμάτων. Τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου ταύτης εἰς δείγματα περιέχοντα ἀπὸ 0 μέχρι 200 p.p.m Cl⁻ ἐκτίθενται εἰς τὸ (Σχῆμα 3).



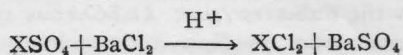
Σχῆμα 3.

Ἡμπορεῖ εὐκόλως νὰ παρατηρηθῇ εἰς τὰς χαρακτηριστικὰς καμπύλας τῶν δειγμάτων ὅτι ἡ ραδιενέργεια τοῦ διαλύματος πρὸ τοῦ τέλους τῆς ἀντιδράσεως εἶναι σχεδὸν σταθερά, ἀφ' ὅτου ὁμως περάσωμεν τοῦτο ἢ αὐξήσις τῆς ραδιενέργειας τοῦ διηθήματος ἀνὰ ml προστιθεμένου διαλύματος Ag*NO₃ εἶναι γραμμικὴ δι' ὅλας τὰ συγκεντρώσεις τῶν Cl⁻. Οὕτω ἐὰν προσδιορισθῇ ἡ φύσις τῆς καμπύλης διὰ μίαν δεδομένην σειρὰν καταστάσεων, ἡμπορεῖ νὰ ἀκολουθηθῇ μία ἀπλοποιημένη ἀναλυτικὴ πορεία διὰ τὸν προσδιορισμὸν Cl⁻ εἰς τὸ αὐτὸ ἢ εἰς παρόμοια δείγματα. Ζητοῦνται ἡ ραδιενέργεια τοῦ διαλύματος πρὸ τοῦ τέλους τῆς ἀντιδράσεως καὶ ἡ κλίσις τῆς καμπύλης μετὰ τὸ σημεῖον τοῦτο.

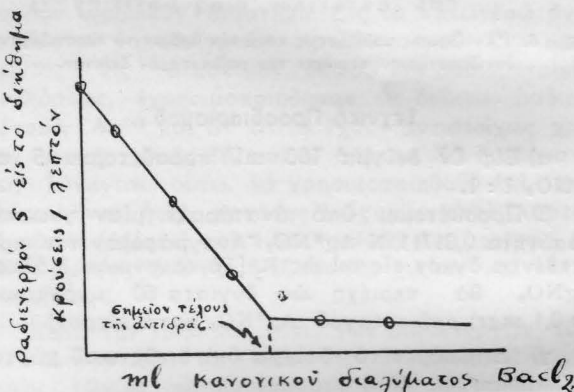
Ἡ ἀπλοποιημένη πορεία θὰ συνίσταται εἰς τὴν ἐπανάληψιν τῶν (α), (γ) καὶ (δ) ἐκτὸς τοῦ (β) ὅπου προστίθεται μία μετρημένη ποσότης διαλύματος Ag*NO₃ 0,01711 N εἰς περιόσειαν μερικῶν ml ἀπὸ τὴν ἀπαιτουμένην διὰ νὰ φθάσωμεν τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως. Λαμβάνοντες οὕτω τὴν ραδιενέργειαν τοῦ διηθήματος καὶ χρησιμοποιοῦντες τὴν προηγουμένως προσδιορισθεῖσαν κλίσιν τῆς καμπύλης καὶ τὴν προηγουμένως εὑρεθεῖσαν ραδιενέργειαν πρὸ τοῦ τέλους τῆς ἀντιδράσεως, ἡμποροῦμεν γραφικῶς νὰ προσδιορίσωμεν ἐπακριβῶς τὸ σημεῖον τοῦτο.

Προσδιορισμὸς θεϊκῶν

Ὁ προσδιορισμὸς τῶν θεϊκῶν ἀναφέρεται ὡς παράδειγμα ραδιομετρικῆς ἀναλύσεως κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ ραδιενεργὸς δείκτης προστίθεται εἰς τὸ πρὸς ἀνάλυσιν δείγμα. Ὡς γνωστὸν τὰ θεϊκὰ εἰς ὄξινα διαλύματα καταβυθίζονται ὑπὸ διαλύματος BaCl₂ ὡς BaSO₄ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς συγκεντρώσεως τῶν θεϊκῶν προσθέτομεν ἱχνη ποσότητος ραδιενεργοῦ θείου ὡς δείκτου, ὑπὸ μορφήν SO₄— εἰς τὸ ἀγνωστον διάλυμα. Μετὰ τὴν προσθήκην γνωστῆς ποσότητος κανονικοῦ διαλύματος BaCl₂ μετρώμεν διὰ μετρητοῦ ραδιενέργειας (Geiger—Müller ἢ σπινθηρισμοῦ) τὴν ραδιενέργειαν τοῦ διαλύματος. Ἐπαναλαμβάνοντες τὴν αὐτὴν μέθοδον ὡς καὶ εἰς τὴν περιπτώσιν τῶν χλωριούχων προσδιορίζομεν ἀρκετὰ σημεῖα, ὅποτε δυνάμεθα νὰ σχεδιάσωμεν τὴν καμπύλην (Σχῆμα 4) καὶ νὰ προσδιορίσωμεν γραφικῶς τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως.



Σχῆμα 4. Ἀντίδρασις καθιζήσεως κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ ἀγνωστον δείγμα περιέχει τὸν ραδιενεργὸν δείκτην.

Τεχνικὴ Προσδιορισμοῦ

- α) Εἰς ἓν δείγμα 100 ml προσθέτομεν 1 ml HCl 1:1.
- β) Προσθέτομεν 3 ml ραδιενεργοῦ *SO₄ ὡς δείκτην.

Συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις ὀγκομετρικοῦ σιφονίου. [Ὁ δείκτης θὰ περιέχη ὡς ἕγγιστα 60 μικροκυρι (0,1 mgr) *SO₄ ἀνὰ λίτρον].

γ) Ἀναταράσσομεν τὸ δείγμα καλῶς.

δ) Προσθέτομεν μίαν γνωστὴν ποσότητα κανονικοῦ διαλύματος BaCl₂ ὑπὸ ἀνατάραξιν.

Ἐναφράφομεν τὸν ὄγκον τοῦ προστεθέντος διαλύματος BaCl₂ ὡς R.

ε) Διηθοῦμεν τὸ δείγμα διὰ διηθητικοῦ χάρτου (Whatman No 40 ἢ παρομοίου).

ζ) Ἐξατμίζομεν 3 ml τοῦ διηθήματος εἰς ἓν δοχεῖον ἐξ ἀνοξειδώτου χάλυβος καὶ προσδιορίζομεν τὴν ραδιενέργειάν του. Ἡ μετρομένη ραδιενέργεια θὰ πρέπη νὰ διορθωθῇ διὰ τὴν ἀλλαγὴν τοῦ ὄγκου τὴν ὀφειλομένην εἰς τὰ προστεθέντα ἀντιδραστήρια διὰ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ τὸν παράγοντα (104+R)/100.

Ἐπαναλαμβάνομεν τὰ ἀνωτέρω μέχρις ὅτου λάβωμεν ἀρκετὰ σημεῖα πρὸς χάραξιν τῆς καμπύλης (Σχ. 4).

Ὡς καὶ κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν χλωριούχων μετὰ τὴν χάραξιν τῆς καμπύλης διὰ μίαν σειρὰν δεδομένων καταστάσεων, εἶναι δυνατὸν διὰ παρόμοια δείγματα νὰ ἀκολουθηθῇ μία ἀπλοποιημένη ἀναλυτικὴ πορεία.

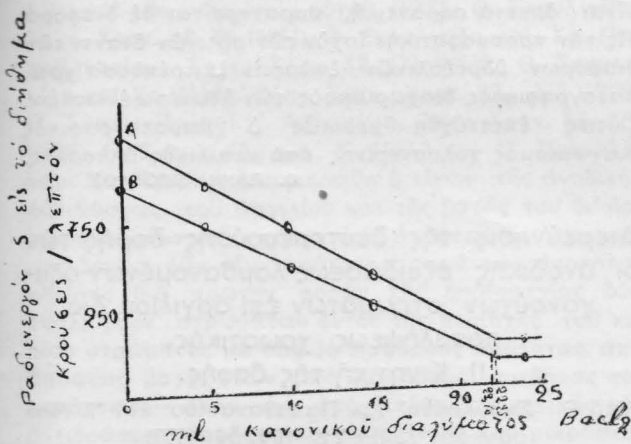
Αποτελέσματα μετρήσεων

Προσετέθη γνωστή ποσότης H_2SO_4 εις άπεσταγμένον ύδωρ και παρεσκευάσθη διάλυμα τó όποιον άνελύθη διά ραδιομετρικής μεθόδου.

Η άνάλυσις επανελήφθη χρησιμοποιούντες τήν αúτην τεχνικήν αλλά διάφορον χάρτιν πρòς διήθησιν.

Αί προσδιορισθείσαι καμπύλαι εκτίθενται εις τó (Σχ. 5),

Αί διαφορετικά κλίσεις τών καμπυλών Α και Β είναι συνέπεια τής χρησιμοποιήσεως διαφόρου τύ-



Σχήμα 5.

που διηθητικού χάρτου κατά τήν πορεία τής άνάλυσεως. Ός ήτο επόμενον ó χάρτης (Whatman No 42) (καμπύλη Β) έπαρουσίασε μεγαλύτεραν συνεκτικότητα ως πρòς τó ίζημα του $BaSO_4$ από τόν χάρτιν Whatman No 40 (καμπύλη Α).

Κατά τήν άνάλυσιν έχρησιμοποιήθη δάλυμα $BaCl_2$ του όποίου εκαστον ml ήτο ίσοδύναμον πρòς 0,819 mgr Θεϊκών.

Έκ τής καμπύλης Α (Σχ. 5) ή συγκέντρωσις τών θεϊκών θα είναι $p.p.m. SO_4^{--} = (ml BaCl_2) (0,819 mg/ml) 10 = (22,25) (0,819) 10 = 182 p.p.m.$

Έκ τής καμπύλης Β (Σχ. 5) θα έχωμεν $p.p.m. SO_4^{--} = (ml BaCl_2) (0,819 mg/ml) 10 = (22,1) (0,819) 10 = 181 p.p.m.$

Συμπεράσματα

Η τεχνική τών ραδιομετρικών άνάλυσεων βελτιουμένη συνεχώς υπό τών έρευνητών θα εύρη πολλές εφαρμογάς εις τήν αναλυτικήν χημείαν και θα έπιλύση πλείστα όσα προβλήματα αúτης.

Έπιτυχώς δύναται νά εφαρμοσθῆ εις πολλές ποσοτικές άνάλυσις μεταξύ τών όποιων είναι ó προσδιορισμός Μολύβδου, Άργύρου, Ψευδαργύρου και Μαγνησίου, χρησιμοποιουμένου ως δεικτου ραδιενεργού φωσφόρου ως επίσης και ó ποσοτικός

προσδιορισμός του Άσβεστίου υπό μορφήν δεαλικού χρησιμοποιουμένου ως δεικτου ραδιενεργού άσβεστίου.

Τά ραδιοϊσότοπα τιθέμενα εις τήν ύπηρεσίαν τής αναλυτικής χημείας, διανοίγουν νέους όρίζοντας έρευνών και συντελοούν εις τήν έπίτευξιν άποτελεσμάτων μεγάλης ακριβείας, έπιτυχανόμενα έντός μικρού χρονικού διαστήματος και με σχετικώς μικράν προσπάθειαν, παρέχεται δέ ή εύκαιρία εις τούς άσχολουμένους με ραδιομετρικές άνάλυσις, νά έξικειωθοούν με τας ραδιενεργούς ούσας και νά άποκτήσουν πολύτιμον πείραν εις τήν χρησιμοποίησιν ραδιενεργών ύλικών.

SUMMARY

THE RADIOISOTOPES AS INDICATORS IN ANALYTICAL CHEMISTRY

by CHR. DIMITROULAS

The above report describes radiometric techniques for the determination of Chlorides and Sulfates in drinking water.

Radioactive materials are used as tracers or indicators.

Radioactive indicators can be tagged either to the substance, to be titrated, or to the titrating reagent.

The end point of the precipitation reaction can be determined by radiometric titration, the rate of change of the radioactivity of the solution, serving to establish the equivalence point of the titration.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

- 1) **Rosenblum, Charles** : Applications of Radioisotope Techniques, «Radioisotopes in Industry» edited by John R. Bradford. pp. 87—117, Book Division Reinhold Publishing Corp. N.Y. 1953.
- 2) **Langer Alois** : Radiometric Titration with Radioactive Silver as End—Point indicator—Anal. Chem. **22**, 1288-1290, (1950).
- 3) **Langer Alois** : Radiometric Titration with Radioactive Phosphorus as End—Point Indicator J. Phys. Chem. **45**, 639—643, (1941).
- 4) Standard Methods for the Examination of Water and Sewage, ninth ed. Prepared, approved, and published jointly by the American Public Health Association and American Water Works Association; Publications office, American Public Health Association N.Y. (1946).
- 5) **Rodden C.J.** : Analytical Chemistry of the Manhattan Project—National nuclear Energy Series. Mc. Graw—Hill, 1950, Vol VIII—1. p. 662—692.

Περιλήψεις εργασιών εκ του έπιστημονικού τύπου

Προσδιορισμός του βαθμού κορεσμού εις τὰ έλαια.

Υπό R. R. Allen του Τμήματος Έρευνών της Έταιρείας Armour, Chicago Ill. The Journal of the Am. Oil Chemist Society Τόμ. 32 Νοεμ. 1956.

Η γενικώς παραδεδεγμένη μέθοδος έκφρασεως του βαθμού κορεσμού εις τὰ λίπη και έλαια είναι ο αριθμός (ή άλλως δείκτης) ιωδίου. Έφόσον τὰ άλογόνα έχουν την ιδιότητα να προστίθενται εις τους διπλούς δεσμούς του άνθρακος αι μέθοδοι προσδιορισμού του βαθμού κορεσμού συνίστανται εις την προσθήκην του άλογόνου (ιωδίου, βρωμίου, χλωρίου) διαλελυμένου εις όξικόν όξύ εις τὸ δείγμα του έλαιου έντός κλειστής φιάλης όπου αφήνεται τούτο να επιδράση εις τὸ σκότος επί 38 λεπτά της ώρας. Μετά ταύτα προστίθεται εις τὸ μίγμα διάλυμα ιωδιούχου καλίου, τὸ όποιον έλευθερώνει τὸ άδέσμευτον ιώδιον, τὸ όποιον και προσδιορίζεται με θειοθεικόν νάτριον. Ο συγγραφεύς πραγματεύεται κριτικώς όλας τὰς προταθείσας μεθόδους (Hübl, Wijs, Hanus, Rosenmund and Kuhnhenn, Kaufmann) και άποκλίνει ύπερ των μεθόδων Wijs και Hanus.

Περαιτέρω ο συγγραφεύς περιγράφει τους άλλους τρόπους προσδιορισμού του βαθμού κορεσμού που είναι: η ύδρογόνωσις, η μέθοδος της διηλεκτρικής σταθεράς και η νεωτέρα όλων δι' άκτίνας βήτα. Η τελευταία βασίζεται επί της άπορροφήσεως των άκτίνας «βήτα» ραδιενεργού στροντίου 90. Έφόσον η άπορρόφησις έχει σχέση με την πυκνότητα των ηλεκτρονίων του δείγματος, τὸ δὲ ύδρογόνον έχει τὸν μεγαλύτερον αριθμόν ηλεκτρονίων κατά γραμμάριον από κάθε άλλο στοιχείον τὸ όργανον δύναται να μετρήση την αναλογίαν του ύδρογόνου προς τὰ άλλα στοιχεία. Τέλος ο συγγραφεύς πραγματεύεται τὰς μετρήσεις άπορροφήσεως του φωτός (εις τὸ μηκος κύματος των υπέρυθρων και υπεριώδων άκτίνων) και την σημασίαν που έχουν δι' ειδικάς περιπτώσεις κορεσμού.

Κ. ΜΠΕΖΑΣ

Η προσρόφησις λιποδιαλυτών τινων ύδροξυλικών ένώσεων υπό άνιονανταλλακτικῶν ρητινῶν.

Υπό Λυσιμάχου Ν. Νιννή και Μαρ. Μπιρμπίλη—Νιννή Πρακτικά Ακαδημίας Αθηνών. Έτος 1956 Τόμ. 31ος.

Εις προγενεστέρας εργασίας έμελετήθη η προσρόφησις των χρωστικῶν του βαμβακελαίου και της έλευθέρας βιταμίνης Α εκ διαλυμάτων εις πετρελαϊκόν αιθέρα υπό στηλών άσθενοῦς πολυαμινικού τύπου ρητίνης, της Duolite A₂. Η έκλουσις των προσροφουμένων ένώσεων επιτυγχάνεται δια διαιθυλαιθέρος ή άκετόνης.

Εις την παρούσαν εργασία έρευνάται η δυνατότης προσροφήσεως και άλλων λιποδιαλυτών ύδροξυλικῶν ένώσεων. Επί πλέον μελετάται και εις

άλλος τύπος ρητίνης, η Duolite A₆, ητις διαφέρει από την προηγουμένη εις τὸ είδος των δραστικῶν ομάδων φέρουσα τριτοταγεῖς άμινομάδας.

Εκ των πειραματικῶν δεδομένων συνάγεται ότι η προσρόφησις εκ διαλυμάτων εις πετρελαϊκόν αιθέρα, επεκτείνεται και εις άλλας ένώσεις ως η κετυλική άλκοόλη, η χοληστερίνη ή βιταμίνη D₂ και η α-DL τοκοφερόλη. Τὸ φαινόμενον της προσροφήσεως παρατηρείται εις άμφότερα τὰ είδη άσθενῶς βασικῶν ρητινῶν. Η χωρητικότης των στηλών είναι αρκετά σημαντική, παρατηρείται δὲ διαφορά εις την προσροφητικὴν ισχὸν των ρητινῶν έναντι των διαφόρων ύδροξυλικῶν ένώσεων επιτρέπουσα χρωματογραφικούς διαχωρισμούς των άνωτέρω ένώσεων. Ούτως έπετεύχθη μερικῶς ο χρωματογραφικός διαχωρισμός χοληστερίνης από κετυλική άλκοόλη.

Θ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ

Διερεύνησις της δευτερευούσης δομής των δι' άνοδικής όξειδώσεως λαμβανομένων όξυγονούχων στρωμάτων επί άργιλίου δια προσλήψεως χρωστικής.

II. Κινητική της βαφής.

Υπό Θ. Σκουλικίδη, Χρ. Παπαθανασίου και Ι. Μαραγκόζη Kolloid Z. 150, 54 (1957).

Γίνεται διερεύνησις της κινητικής της βαφής, δι' όργανικής χρωστικής, των δύο έπαλλήλων με διάφορον δευτερεύουσαν δομήν όξυγονούχων στρωμάτων, των λαμβανομένων δι' άνοδικής όξειδώσεως του άργιλίου, η ύπαρξις των όποιων άπεκαλύφθη δια προγενεστέρων μελετών (Θ. Σκουλικίδη και Π. Μεντογιάννη, Χημ. Χρον. 19, 87 (1954), Θ. Σκουλικίδη και Σ. Καραλή, Χημ. Χρον. 20, 46 (1955), Θ. Σκουλικίδη, Σ. Καραλή και Π. Μεντογιάννη, Kolloid Z. 149, 6, (1956).

Άπεκαλύφθη πειραματικῶς, ότι η χρονική εξέλιξις της βαφής άμοφότερων των στρωμάτων παρίσταται δια της παραβολής έξανθήσεως. Η ισχύς της έξισώσεως ταύτης άποκαλύπτει την δημιουργίαν λάκκας μεταξὺ του όξειδίου και της χρησιμοποιηθείσης χρωστικής. Η σταθερά της ταχύτητος βαφής δια τὸ πρῶτον στρώμα ($x_1-Al_2O_3$) είναι ανάλογος της πυκνότητος ρεύματος, υπό την όποιαν έγένητο η όξειδωσις δια τὸ δεύτερον στρώμα ($x_2-Al_2O_3$) αὕτη είναι άνεξάρτητος της πυκνότητος ρεύματος. Εις τὸ διάγραμμα σταθεράς ταχύτητος—πυκνότητος ρεύματος έμφανίζεται πήδημα των ιδιοτήτων των δύο στρωμάτων δια τὰ αὐτὰ Coul/dm², δια τὰ όποια έμφανίζεται και εις τὰ διαγράμματα % προλήψεως χρωστικής—χρόνος όξειδώσεως εις τὰς προηγουμένας μελέτας. Βάσει των πειραματικῶν και θεωρητικῶν εύρημάτων της παρούσης μελέτης, δύναται να έξαχθῆ η ισχύουσα έμπειρική έξίσωσις εις τὰς προηγουμένας μελέτας. Τὰ εύρήματα ταύτα επιβεβαιούν την πορώδη ύφήν του πρώτου στρώματος και τὸ συμπαγὲς του δευτέρου.

Ἡ ἰσχύς τῆς κατὰ Laidler βελτιωθείσης ἐξισώσεως τοῦ Arrhenius, δι' ἀμφοτέρα τὰ στρώματα, προκυψάσης ἐκ μετρήσεων τῆς ταχύτητος βαφῆς εἰς διαφόρους θερμοκρασίας ἐπιτρέπει τὴν εὐρεσιν τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως, ἢ τιμὴ τῆς ὁποίας (ὁμοία δι' ἀμφοτέρα τὰ στρώματα) ἀποκαλύπτει, βάσει τῆς ἰσχύος τῆς παραβολῆς ἐξανθήσεως καὶ τῆς ὡς τελευταίως διεμορφώθη θεωρίας τῆς ἀταξίας, ὅτι ἡ ἀντίδρασις μεταξύ χρωστικῆς καὶ ὀξειδίου εἶναι ἀντίδρασις ἀντιμεταθέσεως.

Διὰ τῆς μελέτης ταύτης, ἐν συνδυασμῷ καὶ πρὸς τὰς προηγουμένας (Θ. Σκουλικίδη: Χημικαὶ καὶ ἡλεκτροχημικαὶ κατεργασίαι τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀργιλίου καὶ τῶν κραμάτων αὐτοῦ, (1950), Θ. Σκουλικίδη, Τεχν. Χρον. **28**, 96 (1951), Θ. Σκουλικίδη καὶ Χρ. Παπαθανασίου, Τεχν. Χρον. **32**, 171 (1955), Θ. Σκουλικίδη καὶ Χρ. Μαραγόζη, Τεχν. Χρον. **32**, 378 (1955), Θ. Σκουλικίδη καὶ Ν. Λαλακάκη, Τεχν. Χρον. **33**, 176 (1956), Θ. Σκουλικίδη καὶ Ν. Μάλλιου, Β'. Πανελληνιον Συνέδριον), ὁλοκληρώθη ἡ εἰκὼν τῆς ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως τοῦ ἀργιλίου καὶ τῆς βαφῆς του δι' ὀργανικῆς χρωστικῆς, τόσον ἀπὸ ἀπόψεως δευτερευούσης δομῆς τῶν ὀξυγονούχων στρωμάτων—ἀποκαλυφθείσης διὰ πρώτην φοράν τῆς δημιουργίας δύο ἐπαλλήλων στρωμάτων ἐντὸς τῆς περιοχῆς τοῦ κυρίου στρώματος μὲ σαφῶς διαφόρους ἰδιότητας, ἀπὸ ἀπόψεως βαφῆς τῶν ὑπὸ διαφόρους συνθήκας καὶ γηράνσεως— ὅσον καὶ ἀπὸ ἀπόψεως κινητικῆς τῆς ἀντιδράσεως βαφῆς—ἀποκαλυφθέντος τοῦ μικροσκοπικοῦ μηχανισμοῦ τῆς: ἀντίδρασις ἀντιμεταθέσεως.

Κ. ΜΠΕΖΑΣ

Ὁξυπρεσίνη, ἓνα συνθετικὸν ὀκταπεπτιδίου μὲ ὁρμονικὰς ἰδιότητας

Ὑπὸ Παναγιώτη Κατσόγιαννη, J. Am. Chem. Soc. **79**, 107 (1957).

Ἡ σύνθεσις ἐνὸς νέου ὀκταπεπτιδίου, τὸ ὁποῖον ὠνομάσθη ὀξυπρεσίνη ἀναφέρεται. Τὸ πεπτιδίου αὐτὸ τὸ ὁποῖον δύναται νὰ χαρακτηρισθῆ ὡς μία τροποποιηθεῖσα ὁρμόνη, ὁμοιάζει ἀφ' ἐνός μὲ τὴν ὀξυτοκίνη τῆς ὁποίας ἡ φαινυλαλανίνη ἔχει ἀντικατασταθῆ μὲ ἰσολευκίνη καὶ μὲ τὴν βασοπρεσίνη ἀφ' ἑτέρου τῆς ὁποίας ἡ λευκίνη ἔχει ἀντικατασταθῆ μὲ ἀργινίνη.

Ἡ σύνθεσις τοῦ ὀκταπεπτιδίου ἐγένετο συμφῶνως πρὸς τὴν ἀναπτυχθεῖσαν εἰς τὸ ὡς ἄνω ἐργαστήριον μέθοδον διὰ τὴν σύνθεσιν τῶν ὁρμονῶν τῆς ὑποφύσεως. Ὡς προστατευτικὰ ὁμάδες κατὰ τὴν πεπτιδικὴν σύνθεσιν ἐχρησιμοποιήθησαν ἡ καρβοβενζοξικὴ καὶ ἡ τοζύλο ὁμάς. Εἰδικῶς συνετέθη τὸ ἔννεαπεπτιδίου S—βενζύλο—N—καρβοβενζόξυ—L—κυστεϊνύλο—L—τυροσύνο—L—φαινυλαλανίνο—L—γλουταμινύλο—L—ασπαραγινύλο—S—βενζύλο—L—κυστεϊνύλο—L—προλύλο—L—λευκίνογλυκίνοαμίδιον, τὸ ὁποῖον κατόπιν ἀφαιρέσεως τῶν προστατευτικῶν ὁμάδων ὀξειδοῦται καὶ δίδει τὸ κυκλικὸν ὀκταπεπτιδίου. Τὸ προϊόν ἀπεμονώθη μὲ κατανομὴν ἀντιρροῆς (counter—current distribution) εἰς τὸ διφασικὸν σύστημα δευτεροταγῆς

βουτυλικῆ ἀλκοόλη—0.1% ὀξεικὸν ὀξύ. Κατόπιν 900 μεταφορῶν τὸ προϊόν (K=0.48) ἀπεχωρίσθη ἐντελῶς ἀπὸ διάφορα παραπροϊόντα.

Εἶναι ἐνδιαφέρον ὅτι τὸ συνθετικὸν προϊόν παρουσιάζει τὰς ἰδιότητας καὶ τῆς βασοπρεσίνης καὶ τῆς ὀξυτοκίνης, εἰς διάφορον ὅμως ἀναλογίαν ἀπὸ ὅτι ἐκάστη ὁρμόνη χωριστά.

Δ. ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΣ

Συμπεριφορὰ κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν πεπτιδίων τινῶν παραγῶγων τῆς λυσίνης μὲ διακλαδίζομένην ἄλυσιν.

Ὑπὸ Δημητρίου Θεοδωροπούλου καὶ L. Craig J. Org. Chem. **21**, 1376 (1956).

Κατὰ τὴν μερικὴν ὑδρόλυσιν τῆς βασιτρασίνης λαμβάνεται τὸ τριπεπτιδίου ἀσπαραγίνο—λυσίνο—ἰσολευκίνη, τὸ ὁποῖον παρουσιάζει ἀσυνήθη σταθερότητα ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας ὑδρολύσεως πεπτιδικῶν δεσμῶν. Πρὸς εὐρεσιν τῆς ἀκριβοῦς διατάξεως τῶν ἀμινοξέων εἰς τὸ μόριον τοῦ τριπεπτιδίου τούτου συνετέθησαν τὰ δύο ἰσομερῆ τριπεπτιδία α—ἰσολευκίνο—ε—ἀσπαραγίνο—λυσίνη καὶ α—ἀσπαραγίνο—ε—ἰσολευκίνο—λυσίνη.

Μερικὴ ὑδρόλυσις τῶν ὡς ἄνω τριπεπτιδίων καὶ ἔλεγχος τῶν προϊόντων ὑδρολύσεως μὲ κστανομὴν ἀντιρροῆς (counter—current—distribution), χρωματογραφία ἐπὶ χάρτου καὶ ἡλεκτροφόρησιν ἐπὶ χάρτου ἀπέδειξαν ὅτι ὁ ε—πεπτιδικὸς δεσμὸς στὴν λυσίνη παρουσιάζει μεγαλύτεραν σταθερότητα ἔναντι τοῦ α—πεπτιδικοῦ δεσμοῦ. Συγκεκριμένως ὁ δεσμὸς ἰσολευκίνο—ε—λυσίνη δὲν ὑδρολύεται ὑπὸ συνθήκας πλήρους ὑδρολύσεως τῶν πρωτεΐνων. Δεδομένου ὅτι εἰς τὴν βασιτρασίνη ὁ δεσμὸς ἰσολευκίνο—λυσίνη ὑδρολύεται κατὰ τὴν πλήρη ὑδρόλυσιν, ἡ ἰσολευκίνη πρέπει νὰ εἶναι ἠνωμένη μὲ τὴν α—ἀμινομάδα τῆς λυσίνης καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ ἀσπαραγινικὸν ὀξύ πρέπει νὰ εἶναι ἠνωμένο μὲ τὴν ε—ἀμινομάδα τῆς λυσίνης γεγονός τὸ ὁποῖον δικαιολογεῖ τὴν ἀσυνήθη σταθερότητα τοῦ πεπτιδικοῦ δεσμοῦ ἀσπαραγίνο—λυσίνη κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τῆς βασιτρασίνης. Ἐπίσης ἀναφέρεται ὅτι τὰ ἔνζυμα θρυψίνη καὶ φυκίνη δὲν ὑδρολύουν τὸν ε—πεπτιδικὸν δεσμὸν τῆς λυσίνης.

Β. ΜΠΕΖΑΣ

Σύνθεσις ἰστιδυλοπεπτιδίων

Ὑπὸ Δημητρίου Θεοδωροπούλου J. Org. Chem. **21**, 1550, (1956).

Δεδομένου ὅτι ἡ ἰστιδίνη ἀπαντᾷ εὐρῶς εἰς πρωτεΐνας καὶ πολυπεπτιδία βιολογικῆς σημασίας ἀναφέρεται μία νέα μέθοδος συνθέσεως πεπτιδίων. Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν χρησιμοποιεῖται ἡ ἱμιδαζολο—βενζυλο—ἰστιδίνη, ἡ ὁποία δύναται νὰ συζευχθῆ μὲ ἄλλα ἀμινοξέα καὶ διὰ τῆς μεθόδου τῶν μικτῶν ἀνυδριῶν, λόγῳ τοῦ ὅτι χρησιμοποιεῖται, ὡς προστατευτικὴ ὁμάς διὰ τὸν ἱμιδαζολικὸν δακτύλιον, ἡ

βένζυλο—όμάς, ή όποία έν συνεχεία άπομακρύνεται διά καταλυτικής ύδρογονώσεως. Μεταξύ άλλων συντεθήσαν, άφ' ένός τό τριπεπτιδιον φαινυλαλανυλο—ιστιδυλο—λευκίνη, τό όποιον κατά την χρωματογραφίαν επί χάρτου δίδει R 0,33 άφ' έτέρου τό τριπεπτιδιον φαινυλαλανυλο—ιστιδυλο—άσπαραγινικόν δεξυ λαμβανόμενον και κατά την ύδρόλυσιν της βασιτρασίνης.

B. ΜΠΕΖΑ

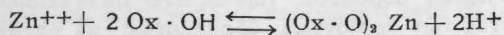
Χρωματογραφία επί χάρτου τών άλειφατικών όξέων

Υπό Μ. Pesez και J. Ferrero. *Bul. Soc. Chim. Biol.* **39**, 221 (1957).

Τά άλειφατικά όξέα μετατρέπονται εις τά μετ άμμωνίου άλατα αυτών κατά την διόρκειαν του χρωματογραφήματος.

Ως δείκτης χρησιμοποιείται τó κάτωθι αντίδραστήριον ψευδαργύρου—όξίνης:

Ουδέτερα θειϊκή ύδροξυκινολείνη (Sulfate Neutre d' hydroxyquinoléine) 0,70 γρ., κρυστ. θειϊκός ψευδάργυρος 0,50 γρ., άπεστ. ύδωρ μέχρι συμπληρώσεως 100 κ.έκ. Ό δείκτης ευαισθητοποιείται τή προσθήκη μερικων σταγόνων NaOH N/10 μέχρι σχηματισμού στοθερού θολώματος και διηθείται.



Ό όξινικός ψευδάργυρος παραμένει έν διαλύσει εις όξινον περιβάλλον. Τή προσθήκη όμως μιās βάσεως ή ίσορροπία μετατοπίζεται πρòς τά δεξιά διά σχηματισμού διαιλύτου όξινικού ψευδαργύρου, όστις φθορίζει εις τó υπερίωδες φως.

Τό μίγμα τών άλειφατικών όξέων χρωματογραφείται επί χάρτου, εις βουτανόλην κεκορεσμένην δι' άμμωνίας. Μετά την ανάπτυξιν, τó χρωματογράφημα στεγνώνεται εις 30—40°C. Διαπιστουται ή πλήρης άπομάκρυνσις της άμμωνίας δι' έφαρμογής μιās σταγόνος αντιδραστήριου Zn—όξίνης εις έν άκρον του χάρτου, όποτε πρέπει τούτο νά παραμείνη σκοτεινόν εις τó υπερίωδες φως. Άκολούθως τó χαρτοχρωματογράφημα ψεκάζεται όμοιομόρφως με τó αντίδραστήριον και ξεετάζεται εις τó υπερίωδες φως. Τά άμμωνιακά άλατα τών άλειφατικών όξέων προκαλοϋν την καθίζησιν του όξινικού ψευδαργύρου και οϋτως έμφανίζονται ως φθορίζουσαι κηλίδες με πρασινοκίτρινον χρωματισμόν εις φόντο σκοτεινόν.

I. ΦΩΤΑΚΗ

Ήλεκτροφόρησις επί χάρτου έγκεφαλονωπιαίου ύγρου.

Υπό Μ. Mumenthaler και Η. Maerki sen. *Klin. Wochenschrift* **35** [I], 1—7 (1957)

Χρησιμοποιούνται 6—8 κ.έκ. έγκεφαλ. ύγρου φυσιολογικων άτόμων και αναλόγως μικρότερα ποσότητες επί παθολογικων περιπτώσεων με ηϋξημένην περιεκτικότητα εις λευκώματα. Τά όλικά λευκώματα προσδιορίζονται διά της μεθόδου της διουρίας (45 mg% ανώτατον φυσιολογικόν όριον).

Τό έγκεφαλ. ύγρον συλλέγεται άσηπτικώς και με προσοχήν ώστε νά μήν συμπαρασύρεται αίμα. Πρò της ήλεκτροφορήσεως φυγοκεντρείται επί 10 λεπτά εις 3000 στρ./ λεπτ. όποτε πρόσμιξις αίματος εις αναλογίαν μεγαλύτεραν του 1:20000 γίνεται άντιληπτή εκ της έμφανίσεως (μακροσκοπικώς) ίζήματος. Ήλεκτροφόρησις γίνεται μόνον έν δέν σχηματισθί ίζημα διότι τότε τυχόν πρόσμιξις αίματος δέν επιδρά επί τών άποτελεσμάτων.

Πρò της ήλεκτροφ. συμπυκνούται τó έγκ. ύγρον ώστε ν' άποκτήση την περιεκτικότητα εις όλικά λευκώματος του όρου του αίματος δηλ. 6—8 γρ.%. Κατόπιν δοκιμών οι συγγραφείς προτείνουν διά την συμπύκνωσιν, την μέθοδον της υπερδιηθήσεως (Ultrafiltration) διά ειδικου, νέου εκάστην φοράν φίλτρου, τó όποιον δέν είναι διαπερατόν υπό τών λευκωμάτων. (Ultrafeinfiler FF της εταιρείας Membranfiltergesellschaft Goettingen 35mm διαμ). Ή διήθησις γίνεται εις τó κενόν της άντλίας έλαίου. Ό όγκος του ύγρου μετράται πρò της διηθήσεως και μετά (επί του φίλτρου) ή διήθησις διακόπτεται όταν έπιτευχθί ή επιθυμητή συμπύκνωσις, όπωςδήποτε πρέπει ν' άποφεύγεται στέγνωμα του ύγρου επί του φίλτρου. Διά προσδιορισμού τών όλικων λευκωμάτων εις τó συμπυκνωθέν ύγρον διεπιστώθη άπώλεια προερχομένη εξ άπορροφήσεως του φίλτρου (εις τó διήθημα δέν υπάρχουν λευκώματα). Διά πειραμάτων άλλων έρευνητών επί άραιωθέντος και επανασυμπυκνωθέντος όρου αίματος, έχει διαπιστωθί ότι ή άπώλεια εις λευκώματα διά της υπερ—διηθήσεως κατανέμεται όμοιομόρφως εις τά διάφορα πρωτεϊνικά κλάσματα. Ή εξ άλλου και με τās άλλας μεθόδους συμπύκνωσεως του έγκεφ. ύγρου συμβαίνει άπώλεια λευκωμάτων.

Ή διάρκεια της υπερδιηθήσεως είναι 4—5 ώραι. Πρòς ήλεκτροφόρησιν φέρονται 0,01—0,02 κ.έκ. (περίπου 0,7 mg όλικου λευκώματος) επί χάρτου Schleicher—Scuell Nr 2043 β. Διάρκεια ήλ. 17 ώρ., 110 V, 0,1mA θερμ. 24°C, ρυθμιστικόν διάλυμα διαιθυλοβαρβιτουρικού—όξεικου ναρτίου pH 8,6. Ή βαφή γίνεται με Amidoschwarz. Έκ παραλλήλου πρòς την ήλεκτροφ. του έγκεφ. ύγρου εκτελείται ήλεκτροφόρησις όρου αίματος του αυτου άτόμου. Ως πρωτεϊνικά κλάσματα εκ του έγκεφαλονωπιαίου ύγρου λαμβάνονται τά εξής: Τό κλάσμα V πρò της άλβουμίνης, ή άλβουμίνη, α₁, α₂, β₁, γ και γ—σφαιρίναι.

Τονίζεται ή σκοπιμότης της τηρήσεως σταθερών πειραματικων συνθηκων επί της σωστής εκτιμήσεως τών άποτελεσμάτων. Ή σύγκρισις τών ευρεθέντων υπό διαφόρων έρευνητών είναι προβληματική άκριβώς διότι αί πειραματικά συνθήκαι δέν είναι πάντοτε αί αυταί.

I. ΦΩΤΑΚΗ

Ἐπιστημονικά Νέα

Νέου τύπου αντίδραστήρ.

Εἰς νέος δοκιμαστικοῦ χαρακτήρος ἀντιδραστήρ, ἐπαναστατικοῦ σχεδίου, ἐτέθη προσφάτως ἐν λειτουργίᾳ εἰς τὰ ἐδρεύοντα Ἐθνικὰ Ἐργαστήρια εἰς Ἄργκὸν τῆς Ἀμερικανικῆς Ἐπιτροπῆς Ἀτομικῆς Ἐνεργείας.

Ἡ πρωτοτυπία τοῦ ἐν λόγω ἀντιδραστήρος ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι οὗτος ἀποτελεῖται ἐκ δύο κερωρισμένων (ἀλλ' ἀλληλεξαρτωμένων, ὡς πρὸς τὴν λειτουργίαν) τμημάτων, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ μὲν ἐν «λειτουργεῖ» διὰ βραδέων νετρονίων, τὸ δὲ ἕτερον διὰ ταχέων. Ὡς προβλέπεται ἐκ τῆς κατασκευῆς του, ὁ νέος ἀντιδραστήρ δὲν θὰ παράγῃ ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν ἀλλὰ θὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὴν μελέτην τῶν βασικῶν ἀρχῶν βάσει τῶν ὁποίων θὰ ἐπιτευχθῇ εἰς τὸ μέλλον, ἡ κατασκευὴ μεγάλων ἀτομοηλεκτρικῶν ἐγκαταστάσεων τοῦ τύπου αὐτοῦ.

Ὁ νέος ἀντιδραστήρ, ὁ ὁποῖος εἶναι γνωστὸς ὑπὸ τὰ ἀρχικὰ ZPR—V (Zero Power Reactor No. 5) ἀποτελεῖ κατ' οὐσίαν σύστημα ἐκ δύο ἀντιδραστήρων, ὁ εἰς ἐκ τῶν ὁποίων εὐρίσκεται ἐντὸς τοῦ ἄλλου. Τὸ ὅλον σύστημα ἀποτελεῖται ἐξ ἐνὸς χαλυβδίνου κυλινδρικοῦ δοχείου, διαμέτρου 5 ποδῶν, ἐντὸς τοῦ ὁποίου εὐρίσκονται τὰ στοιχεῖα τῆς καυσίμου ὕλης καὶ αἱ ράβδοι ἐλέγχου. Τὸ κεντρικὸν τμήμα τοῦ ἐν λόγω δοχείου καταλαμβάνει ὁ διὰ ταχέων νετρονίων ἀντιδραστήρ, ὅστις ἀποτελεῖται ἐκ 49 συγκροτημάτων καυσίμου ὕλης ἐξ ἐμπλουτισμένου οὐρανίου, τοποθετημένων ἐντὸς τετραγωνικοῦ περιβλήματος, πλευρᾶς 2 ποδῶν.

Τὸ κεντρικὸν τοῦτο τμήμα περιβάλλεται ὑπὸ τοῦ διὰ βραδέων νετρονίων ἀντιδραστήρος, ὁ ὁποῖος καταλαμβάνει τὸν ὑπόλοιπον χώρον τοῦ κυλινδρικοῦ δοχείου καὶ χρησιμοποιεῖ στοιχεῖα καυσίμου ὕλης τόσον ἐξ ἐμπλουτισμένου οὐρανίου ὅσον καὶ ἐξ οὐρανίου εἰς φυσικὴν ἀναλογίαν. Τὰ ἐν λόγω στοιχεῖα εἶναι καταλλήλως διαταγμένα, ἐντὸς τοῦ τμήματος αὐτοῦ, τὸ ὁποῖον πληροῦται δι' ὕδατος. Ἡ ἀλυσωτὴ πυρηνικὴ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν εἰς ἀμφότερα τὰ τμήματα, παρ' ὅλον ὅτι ταῦτα ἔχουν τελείως διαφορετικὰς πυρηνικὰς ἰδιότητες.

Ὁ ἀντιδραστήρ τοῦ ἀνωτέρου τύπου συνδυάζει τὰ καλυτέρα πλεονεκτήματα τόσον τῶν διὰ ταχέων νετρονίων ἀντιδραστήρων ὅσον καὶ τῶν διὰ βραδέων νετρονίων τοιούτων, ὡς εἶναι π.χ. ἡ ἀσφάλεια καὶ εὐκολία ἐλέγχου τῆς δευτέρας κατηγορίας καὶ αἱ ἀνώτεροι πυρηνικαὶ ἰδιότητες τῆς πρώτης. Διὰ τῆς συγχωνεύσεως τῶν δύο συστημάτων καθίσταται, οὕτω, δυνατὴ ἡ μελέτη τῶν πυρηνικῶν ἰδιοτήτων τῶν διὰ ταχέων νετρονίων συστημάτων ἄνευ τῶν κινδύνων τούτων ὁποῖους συνεπάγεται ὁ δυσχερὴς ἔλεγχος τῆς λειτουργίας των.

Ἡ πυρηνικὴ ἀντίδρασις ἄρχεται εἰς τὸ ἐξωτερικὸν τμήμα τῶν βραδέων (ἢ θερμικῶν) νετρονίων. Ὡρισμένα τῶν κατ' αὐτὴν παραγομένων νετρονίων διαπεροῦν τὸ ἐκ χάλυβος περίβλημα, τὸ «διαχωρίζον

τὰ δύο τμήματα, καὶ εἰσέρχονται εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τμήμα, ὅπου προκαλοῦν σχάσεις εἰς ἄτομα τοῦ ἐμπλουτισμένου οὐρανίου. Ἡ συντήρησις, ὅμως, τῆς οὕτω ἀρξαμένης, εἰς τὴν ἐν λόγω περιοχῇ, ἀλυσωτῆς ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται ἀπολύτως ἐκ τῆς συνεχίσεως τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸ ἐξωτερικὸν τμήμα.

Καθισταμένης, τοιουτοτρόπως, τῆς λειτουργίας τοῦ ἐσωτερικοῦ τμήματος τελείως ἐξηρητημένης ἐκ τῶν νετρονίων τῆς ἐξωτερικῆς περιοχῆς, δύναται νὰ ρυθμισθῇ αὕτη, διὰ τῆς ρυθμίσεως τῶν ράβδων ἐλέγχου καὶ ἐπομένως, τῆς λειτουργίας τοῦ ἐξωτερικοῦ τμήματος, ἣτις δὲν παρουσιάζει μεγάλας δυσκολίας. Διὰ τῆς εἰσόδου τῶν ἐκ καδμίου ἢ βορίου ράβδων τῆς ἐξωτερικῆς περιοχῆς ἐπιτυγχάνεται ἡ ἄμεσος κατάπαυσις τῆς ἀντιδράσεως εἰς αὐτὴν, ὅποτε, μὴ παραγομένων νέων νετρονίων, παύει αὐτομάτως καὶ ἡ ἀντίδρασις εἰς τὸ κεντρικὸν τμήμα.

Ἡ κατασκευὴ τοῦ ἀνωτέρου ἐκτεθέντος νέου τύπου ἀντιδραστήρος ἀποτελεῖ ἐν ἰσχύρῃ βήμα εἰς τὴν προσπάθειαν τῆς Ἀμερικανικῆς Ἐπιτροπῆς Ἀτομικῆς Ἐνεργείας πρὸς τελειοποίησιν ἀντιδραστήρων νέων τύπων, οἱ ὁποῖοι θὰ ἐπιτρέψουν τὴν εἰς τὸ ἄμεσως προσεχὲς μέλλον κατασκευὴν ἀτομοηλεκτρικῶν σταθμῶν, δυναμένων νὰ παράγουν εὐθνήν ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν. Ἡ ἐκπόνησις τῶν σχεδίων καὶ ἡ κατασκευὴ τοῦ προαναφερθέντος ἀντιδραστήρος συνετελέσθη ὑπὸ ἐπιστημόνων τοῦ Τμήματος Πυρηνικῆς Μηχανικῆς τῶν Ἐργαστηρίων Ἄργκον, ὑπὸ τὴν ἐπιτελίαν τοῦ Δρος Ἄρθουρ Μπάρνς.

K. ΜΠΕΖΑΣ

Νέου τύπου ἐπιταχυντῆς μεγάλης ἰσχύος

Κατὰ τὸ προσφάτως συγκληθὲν ἐνταῦθα ἐτήσιον συνέδριον τῆς Ἀμερικανικῆς Φυσικῆς Ἐταιρίας δύο ἐκ τῶν μετεχόντων εἰς αὐτὸ ἐπιστημόνων ἐξέθεσαν τὰ ὑπ' αὐτῶν ἐκπονηθέντα σχέδια διὰ τὴν κατασκευὴν ἐνὸς νέου τύπου ἐπιταχυντῆρος μεγάλης ἰσχύος, ὁ ὁποῖος θὰ ἐπιτρέψῃ τὴν μελέτην τῶν ἐνδοπυρηνικῶν δυνάμεων καὶ τῶν βασικῶν σωματιδίων τῆς ὕλης, εἰς ἐπίπεδα ἐνεργείας δυνάμενα νὰ ἐπιτευχθοῦν σήμερον μόνον ὑπὸ τῆς κοσμικῆς ἀκτινοβολίας. Οἱ ἐν λόγω ἐπιστήμονες ἦσαν ὁ Δρ. Τίχτρο Ὀκάβα καὶ ὁ Δρ. Λῶρενς Τζόουνς, τοῦ Συνδέσμου Ἐρευνῶν τῶν Πανεπιστημίων τῶν Μεσοδυτικῶν Πολιτειῶν.

Ἡ ἀρχὴ ἐπὶ τῆς ὁποίας στηρίζεται ὁ νέος ἐπιταχυντῆρ εἶναι γνωστὴ ὡς ἀρχὴ «σταθεροῦ πεδίου ἐναλλασσομένων βαθμίδων». Αὕτη ἐπενοήθη πρὸ διετίας, σχεδὸν ταυτοχρόνως, ὑπὸ τοῦ Δρος Ὀκάβα εὐρισκομένου τότε ἐν Ἰαπωνίᾳ καὶ τοῦ Δρος Κῆθ Σάϊμον τοῦ προαναφερθέντος Συνδέσμου τῶν Μεσοδυτικῶν Πανεπιστημίων.

Διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς ἀνωτέρου ἀρχῆς καθίσταται δυνατὴ ἡ ταυτόχρονος ἐπιτάχυνσις δύο ἀνεξαρτήτων δεσμῶν πρωτονίων, αἵτινες διαγράφουν κυκλικὰς τροχιάς ἀντιθέτου φορᾶς ἐντὸς τοῦ ἐπιταχυντῆρος. Αἱ κατὰ μέτωπον συγκρούσεις μεταξὺ τῶν σωματιδίων ἀντιθέτου φορᾶς τῶν τεμνομένων τρο-

χιτών θα είναι δυνατόν να παράγουν ενέργειες ανερχομένες εις χιλιάδας εκατομμυρίων ηλεκτρονικών βόλτ.

Ο έπιταχυντήρ, του οποίου τὰ σχέδια έξεπώνησαν οί δύο προαναφερθέντες έπιστήμονες, θα προσδίδη εις τὰ πρωτόνια, έκάστης των δύο τεμνομένων δεσμών, ένέργειαν 15 δισεκατομμυρίων ηλεκτρονικών βόλτ. Η κατά μέτωπον σύγκρουσις μεταξυ δύο σωματιδίων αντίθετου φορᾶς με την ένέργειαν αυτήν θα παράγη ένέργειαν ίσην πρὸς 30.000.000.000 ηλεκτρονικά βόλτ.

Η ένέργεια αὐτή είναι κατά πολὺ μεγαλύτερα της παραγομένης ὑπὸ τοῦ Μπέβατρον (Bevatron) τοῦ Πανεπιστημίου της Καλιφορνίας, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ σήμερα τον ισχυρότερον ἐν λειτουργίᾳ έπιταχυντήρα εις τὴν διάθεσιν των έπιστημόνων. Η ὑπὸ τῆς ἐν λόγω συσκευῆς προσδιδόμενη ισχύς εις τὴν ὑπ' αὐτῆς έπιταχυνόμενην δέσμην πρωτονίων ἀνέρχεται εις 6 δισεκατομμύρια ηλεκτρονικά βόλτ. Η παραγομένη, ὅμως, ένέργεια, κατά τὴν σύγκρουσιν των πρωτονίων αὐτῶν μετὰ των πρωτονίων τοῦ ἀκινήτου «στόχου», ἀνέρχεται εις μόλις 2 δισεκατομμύρια ηλεκτρονικά βόλτ.

Οί δύο έπιστήμονες έτόνισαν, πρὸς σύγκρισιν, ὅτι διὰ νὰ παραχθῆ ἢ προαναφερθεῖσα ισχύς των 30 δισεκατομμυρίων ηλεκτρονικών βόλτ ἀπὸ ἕναν έπιταχυντήρα συνήθους τύπου, με μίαν καὶ μόνην δέσμην σωματιδίων, ὁ ἐν λόγω έπιταχυντήρ θα πρέπει νὰ εἶναι εις θέσιν νὰ προσδώσῃ εις τὴν δέσμην αὐτὴν ισχὸν τουλάχιστον 540 δισεκατομμυρίων ηλεκτρονικών βόλτ. Ἀνέφερον δὲ ὅτι ὁ ὑπὸ κατασκευὴν τεραστίου μεγέθους έπιταχυντήρ των Ἑθνικῶν Ἐργαστηρίων Μπρούκλιν, ὁ ὁποῖος, ὡς ἀναμένεται θα προσδίδῃ εις τὴν έπιταχυνόμενην δέσμην ισχὸν 25.000.000.000 ηλεκτρονικών βόλτ, θα παράγη ένέργειαν ίσην πρὸς 6.000.000.000, κατά τὰς συγκρούσεις των σωματιδίων τῆς ἐν λόγω δέσμης μετὰ τοῦ «στόχου».

Κ. ΜΠΕΖΑΣ

Αἱ σιλικόνας εὐρίσκουν συνεχῶς νέας ἐφαρμογὰς

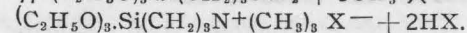
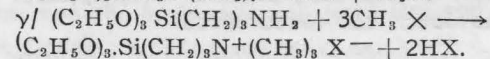
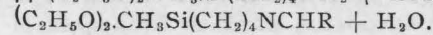
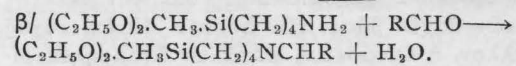
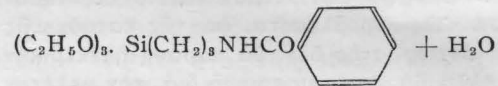
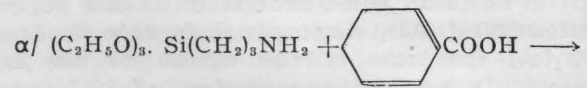
[Chem. Eng. News τόμ. 34, σ. 5060 (1956)].

Αἱ ἄμινο— καὶ καρβαιοξυ— έστερες των σιλανίων δίδου σιλικόνας, αἱ ὁποῖαι καταλαμβάνουν νέαν θέσιν εις τὴν Ὀργανικὴν Χημείαν. Τοιαῦται ένώσεις ἀνεκαλύφθησαν τελευταίως καὶ θα έπιταχύνουν τὴν τάσιν νὰ καταλάβουν αἱ σιλικόνας ἐξαιρετικὰ σπουδαίαν θέσιν εις τὴν Ὀργανικὴν Χημείαν. Ἐνῶ αἱ μέχρι πρότινος χρησιμοποιούμεναι σιλικόνας ἦσαν ἀδρανεῖς διὰ περαιτέρω συνθέσεις σήμεραν με τὴν ἀνακάλυψιν των νέων σιλανίων π. χ. τῆς ένωσης γ— ἄμινοπροπυλοτριαιθοξυσιλάνιον ἔχομεν σιλικόνην με πολλὰ πλεονεκτήματα μεταξυ των ὁποίων καὶ τὴν δυνατότητα ἀντιδράσεως ὡς μίᾳ ὀργανικῆς ἁμίνης. Οὕτω οἱ χημικοὶ δύνανται πλέον νὰ παρασκευάσουν σιλικόνας με ἀσυνήθεις καὶ ἀρκετὰ σπουδαίας ἰδιότητος.

Παρασκευάζεται ποικιλία ὀργανικῶν οὐσιῶν π.χ.

ὑάλινα ὑφάσματα, ρητῖναι, πλαστικά, ἄλλα καὶ οὐσίαι, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ ἀντιδράσουν με βιολογικῶς δραστικὰς ένώσεις π. χ. σουλφοναμίδια ἢ με ἄλλα ἁμίνης τῆς πενικιλίνης. Ἐπίσης χρησιμοποιούνται καὶ εις έντομοκτόνα παρασκευάσματα, λόγω τῆς δυνατότητος νὰ συντελοῦν εις τὴν αὕξισιν τῆς ὑπολειμματικῆς δράσεως των έντομοκτόνων οὐσιῶν.

Ἄιαφέρομεν μερικὰ τυπικὰ παραδείγματα ἀντιδράσεων των νέων ἁμινοαιθοξυ—έστερων των σιλανίων με ὀργανικὰ ὀξέα, ἄλδεϋδας, ἄλκυλαλογονίδια:



Ἐκ των ἀντιδράσεων αὐτῶν διαπιστοῦται ὅτι δύνανται νὰ σχηματισθοῦν πλείστοι ένώσεις, αἱ ὁποῖαι μέχρι σήμεραν ἦσαν ἄγνωστοι. Αἱ ένώσεις αὗται λόγω των νέων ἐφαρμογῶν ποῦ εὐρίσκουν συνεχῶς κατατάσσονται ἀναλόγως τῆς ὀξείας των εις τὰ νέα καὶ βελτιωμένα προϊόντα τῆς χημικῆς έπιστήμης, ἢ ὁποῖα τόσα προσφέρει εις τὴν εξέλιξιν τοῦ πολιτισμοῦ τῆς ἀνθρωπότητος.

M. BARNABAS

Τὰ ἀντιοξειδωτικά διὰ τὴν διατήρησιν των τροφίμων.

[Agric. food Chemistry τόμ. 4 σ. 667 (1956)]

Οἱ Χημικοὶ εις τὴν προσπάθειάν των νὰ ἐλαττώσουν τὸ τάγγισμα των τροφῶν, τὸ ὁποῖον προκαλεῖται ἀπὸ τὴν ὀξειδωσιν, ἐξηρένησαν διάφορα συνθετικά καὶ φυσικὰ ἀντιοξειδωτικά. Εἰς τὰς προηγμένας χώρας ὑπολογίζεται ὅτι τὰ 80% τοῦ λίπους περιέχει συνήθως ἕν ἢ περισσότερα ὀξειδωτικά μέσα. Ἐπίσης καὶ ἄλλαι τροφαὶ βελτιώνονται ὅταν περιέχουν τὰ νεώτερα ἀντιοξειδωτικά μέσα.

Μεταξυ των πλέον εὐρέως χρησιμοποιουμένων σήμεραν ἀντιοξειδωτικῶν εἶναι δύο φαινολικά ένώσεις ἢ βουτυλο-ὑδροξυανισόλη καὶ τὸ βουτυλο-ὑδροξυτολουόλιον. Αἱ οὐσίαι αὗται ἐπιβραδύνουν τὴν πορείαν τῆς ὀξειδώσεως δι' ἀντιδράσεως με τὰς ἐλευθέρως ρίζας τοῦ πρὸς ὀξειδωσιν λίπους.

Ἐκ των οὐσιῶν αὐτῶν χρησιμοποιούνται πολὺ μικραὶ συγκεντρώσεις με ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα, π.χ. διὰ προσθήκης 0,01% βουτυλο-ὑδροξυανισόλης εις χοίρειον λίπος δύνανται νὰ διατηρηθῆ τοῦτο τουλάχιστον δύο ἔτη.

Τελευταίως ἀνεκαλύφθη ὅτι ἡ ένωσις N, N'-διφαινυλο—π—φαινυλενοδιαμίνης δύνανται νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὸν ἔλεγχον ὀρισμένων ἀσθενειῶν καθὼς καὶ ἡ ένωσις 6—αιθοξυ—1,2—διυδρο—2,4—

τριμεθυλοκινολίνη διά την έπιβράδυνσιν τής όξειδώσεως του καροτινίου και τής ξανθοφύλλης.

Είς τό μέλλον τά άντιοξειδωτικά θά εύρουσιν νέας έφαρμογάς π.χ. μία ήμέρα πιθανόν να χρησημεύσουν προς παρεμπόδισιν τής όξειδωτικής διασπάσεως του φρυγμένου καφέ πρόβλημα, τό όποιον λύεται διά συσκευασίας με κενόν.

Είς τό μέλλον τά άντιοξειδωτικά θά χρησιμοποιηθούσιν διά την παρεμπόδισιν τής καταστροφής του γάλακτος, του βουτύρου, των ψαριών και άλλων τροφών.

M. BARNABAS

Βιβλιοκρισία

*Απεστάλησαν εις Χημικά Χρονικά τά κάτωθι βιβλία :
Semimicro qualitative organic analysis

The Systematic Identification of Organic Compounds
Υπό Nicholas D. Cheronis και John B. Entrikin Δευτέρα έκδοσις (New York 1957), Σελ. 774. Έκδότης Interscience Publishers, Inc. (New York), Interscience Publishers Ltd. (London).

Η δευτέρα έκδοσις του κλασσικού πλέον αυτού έργου δέν είναι δυνατόν να μη χαιρετισθί με ιδιαιτέραν χαράν.

Η μόλις πρό δεκαετίας περίπου εμφανισθείσα πρώτη έκδοσις του έν λόγω συγγράμματος είχεν κατά την εποχήν εκείνην πρωτοπόρον χαρακτήρα.

Οί συγγραφείς άπευθυνόμενοι κυρίως προς φοιτητικόν κοινόν προσεπάθησαν τότε εις 500 περίπου μόνον σελίδας να έκθέσουν κατά τρόπον άπλουδν και συστηματικόν πώς είναι δυνατόν χρησιμοποιούμενων όλίγων μόνον χιλιοστογράμμων όργανικής ύλης να πιστοποιηθί ή ταυτότης αυτής.

Η προσπάθεια αυτή έστέφθη άναμφισβητήτως υπό έπιτυχίας, λαμβανομένου ύπ' όψιν ότι σήμερα εις τας Άσκήσεις Όργανικής Ποιοτικής Άναλύσεως πολλών Άμερικανικών Πανεπιστημίων χρησιμοποιούνται εύρέως ήμιμικροχημικαί μέθοδοι και ότι τό έν λόγω βιβλίον άποτελεί πλέον κλασσικόν φοιτητικόν έγχειρίδιον.

Οί λόγοι διά τούς όποιους αί άπόψεις των συγγραφέων έπεβλήθησαν έντός τόσον συντόμου χρονικού διαστήματος καθίστανται προφανείς άπό την πρώτην φυλλομέτρησην του βιβλίου.

Ίδιαιτέραν έντύπωσιν προκαλεί άμέσως εις τόν άναγνώστην ή αξιόλογος προσωπική συμβολή των συγγραφέων εις την ανάπτυξιν του νεωτέρου αυτού κλάδου τής Ημιμικροχημικής Όργανικής Ποιοτικής Άναλύσεως, ή βιβλιογραφική έννημερότης αυτών, ως έπίσης και ή διδακτική των πείρα.

Ήτο φυσικόν τό βιβλίον αυτό, τό όποιον έγράφη υπό έπιστημόνων έχόντων τά ουσιαστικά αυτά προσόντα να καταστή πολύτιμον βοήθημα όχι μόνον διά φοιτητάς άλλλα και διά όλους εκείνους, τούς όποιους άπασχολούσιν γενικώτερον θέματα καθαρās ή έφηρμοσμένης Όργανικής Χημείας.

Είς τό βιβλίον αυτό υπάρχουν τόσα πράγματα και τόσον καλώς ταξινομημένα, ώστε τουτο διά τούς άσχολουμένους με τά θέματα αυτά ν' άποτελή και

πολύτιμον έγκυκλοπαίδειαν, εις την όποιαν δύνανται ν' άνεύρουσιν σαφείς άπαντήσεις επί πολλών έκ των καθημερινών εις τό έργαστήριον άντιμετωπιζομένων ειδικών προβλημάτων.

Έπιπροσθέτως δε λόγω του μεγάλου αριθμού των εις τό έν λόγω σύγγραμμα άναφερομένων παραπομπών εις πρωτοτύπους άνακοινώσεις, τας όποιας ήλεγξαν έπιμελώς και έταξινόμησαν κατά έπαγωγικόν τρόπον οί συγγραφείς, τό έργον αυτό δύναται να χρησημεύση και ως πολύτιμον βιβλιογραφικόν βοήθημα διά την άντιμετώπισιν γενικώτερον θεμάτων.

Η πρώτη όμως έκδοσις του άναφερθέντος συγγράμματος, λόγω των παρατηρηθεισών άπό τής έμφανίσεώς του ραγδαίων έξελίξεων των νεωτέρων μεθόδων έρεύνης και ιδίως των διαφόρων μεθόδων χρωματογραφίας, ήρχισεν κατά τά τελευταία έτη να μη άνταποκρίνεται εις τας συγχρόνους άπαιτήσεις. Τά κενά δε αυτά έρχεται έγκαίρως να καλύψη ή δευτέρα αυτή προσπάθεια των συγγραφέων.

Είς την δευτέραν αυτήν έκδοσιν όχι μόνον συμπληρώθησαν διά περισσοτέρων και νεωτέρων στοιχείων τά κεφάλαια τής πρώτης έκδόσεως άλλλα εις αυτά προσετέθησαν και νέα, εις τά όποια έκτίθενται με σαφήνεια και μεθοδικότητα αί άρχαι ως και διάφοροι έφαρμογαί πολλών μεθόδων χρωματογραφίας.

Αί έπιφερθείσαι τροποποιήσεις και προσθήκαι εις τό άρχικόν κείμενον είχον ως άποτέλεσμα αύξησιν κατά πενήντα τοίς εκατόν περίπου του όγκου τής δευτέρας έκδόσεως έναντι τής πρώτης.

Είναι δε αξιοθαύμαστος και ή έπίτευξις αυτή των συγγραφέων, οί όποιοι κατώρθωσαν να έκθέσουν σαφώς και τόσον διεξοδικώς εις 250 μόνον σελίδας πραγματικώς τεράστιον αριθμόν νεωτέρων έρευνών.

Δέν θα άπετέλη ίσως ύπερβολήν ό Ισχυρισμός ότι ό άναγνώστης τής δευτέρας έκδόσεως του έργου αυτού εισάγεται δι' όλίγων μόνον σελίδων εις τας μεθόδους τής συγχρόνου έρεύνης άντι να άναζητή ειδικά συγγράμματα ή πρωτοτύπους επί των θεμάτων αυτών άνακοινώσεις.

Τέλος δύναται να λεχθί ότι τ' άνωτέρω Ισχύουν τόσον διά τά περι χρωματογραφίας κεφάλαια του έν λόγω συγγράμματος, του όποιου περιληπτικός πίναξ περιεχομένων άναφέρεται κατωτέρω, όσον και διά τά πλείστα των άλλων άναπτυσσομένων θεμάτων.

Καθίσταται έπομένως προφανές ότι τό έργον αυτό άποτελεί άκόμη πολυτιμώτερον βοήθημα διά τούς έπιστήμονας μικρών χωρών εις τας όποιας ή έξεύσεις ειδικής βιβλιογραφίας λόγω έλλείψεως όργανωμένων χημικών βιβλιοθηκών καθίσταται προβληματική.

Πίναξ περιεχομένων Β'. έκδόσεως
Μέρος 1ον.

Τεχνική τής Όργανικής Άναλύσεως

1. Είσαγωγή εις την Ημιμικροχημικήν Όργανικήν Άνάλυσιν.

2. Συσκευαί και ὄργανα χρησιμοποιούμενα εἰς ἡμιμικροχημικούς προσδιορισμούς.

3. Μέθοδοι κλασματώσεως (κρυστάλλωσις, ἀπόσταξις, ἐξάχνωσις, ἐκχύλισις, χρωματογραφία ἐπὶ χάρτου, χρωματογραφία ἐκ προσροφήσεως, χρωματογραφία δι' ἰοντανταλλακτικῶν ρητινῶν).

4. Προσδιορισμὸς φυσικῶν σταθερῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Μέρος 2ον

Προκαταρκτικαὶ δοκιμαὶ πρὸς πιστοποίησιν τῆς ταυτότητος ἀγνώστου ὀργανικῆς ὕλης

1. Ἀποτέφρωσις, τήξις, σύντηξις, διαλυτότης.
2. Ἀνίχνευσις ὕδατος, ἐνεργῶν διπλῶν δεσμῶν ἀρωματικῶν πυρήνων, ὀξίνων ἢ βασικῶν ὁμάδων.
3. Στοιχειακὴ ἀνάλυσις ὀργανικῶν ὕλων.
4. Χαρακτηριστικαὶ ἀντιδράσεις δραστηκῶν ὁμάδων.
5. Χαρακτηριστικαὶ ἀντιδράσεις τάξεων ὀργανικῶν ἐνώσεων.
6. Διαχωρισμὸς μιγμάτων ὀργανικῶν ἐνώσεων.
7. Συμπεράσματα ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν προκαταρκτικῶν δοκιμῶν ὡς πρὸς τὴν πιθανὴν φύσιν τῆς ὑπὸ ἐξέτασιν ὕλης.

Μέρος 3ον

Τελικαὶ δοκιμαὶ πρὸς πιστοποίησιν τῆς ταυτότητος ἀγνώστου ὀργανικῆς ἐνώσεως

1. Γενικὰ περὶ τοῦ σχηματισμοῦ παραγῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.
2. Παράγωγα:
'Ακεταλῶν, ἀνυδριτῶν ὀξέων, ἀκυλ—αλογονιδίων, ἀμινοξέων, καρβοξυλικῶν ὀξέων, μόνο—καὶ

πολυ—αλκοολῶν, ἀλδεϋδῶν, κετονῶν, ὕδατανθράκων, ἐστέρων, αἰθέρων, ἀλκύλ—καὶ ἀρύλ—αλογονιδίων, ὕδρογονανθράκων, φαινολῶν, ἐνώσεων περιεχουσῶν ἄζωτον ὑπὸ μορφὴν ἀμινομάδος, ἐνώσεων περιεχουσῶν ἄζωτον ὑπὸ ἑτέραν μορφὴν (νιτρίλια, ἄζω—ἐνώσεις κ.λ.π.), ἐνώσεων περιεχουσῶν θεῖον (σουλφονικά ὀξέα, σουλφοναμίδια, μερκαπτάναι, θειοκυανικά ἐνώσεις κ.λ.π.).

Μέρος 4ον

1. Πίνακες φυσικῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ὡς καὶ παραγῶν, τὰ ὅποια σχηματίζονται συνήθως πρὸς πιστοποίησιν τῆς ταυτότητος τῶν ἐνώσεων αὐτῶν.

2. Κατάλογος συνήθως χρησιμοποιουμένων διὰ πειραματικῶν, βιομηχανικῶν καὶ θεραπευτικῶν σκοποῦς ὀργανικῶν ἐνώσεων, εἰς τὸν ὁποῖον ἀναφέρονται, ἀφ' ἐνὸς μὲν αἱ ἰδιότητες καὶ εἰδικαὶ χρήσεις αὐτῶν, ἀφ' ἑτέρου δὲ παραπομπαὶ εἰς πρωτοτύπους ἐπὶ τῶν ἐνώσεων αὐτῶν ἀνακοινώσεις.

Δ. Σ. ΓΑΛΑΝΟΣ

'Αθαν. Χοτζηκακίδου: Στὸ 'Ἐσωτερικὸ τοῦ 'Ατόμου.

Kenneth Hutton: Chemistry. The Conquest of Materials.

'Ἐπίσης ἀπεστάλησαν τὰ κάτωθι περιοδικά.

Τὸ Δελτίον τοῦ 'Ἰνστιτούτου Γεωλογίας καὶ 'Ἐρευνῶν Ὑπεδάφους τοῦ μηνὸς Δεκεμβρίου 1956, τὸ τεύχος Μαρτίου 1957 τῆς Νέας Ἀγροτικῆς Ἐπιθεωρήσεως, μηνιαῖον Ἀγροτικῶν—Οἰκονομικῶν—Τεχνικῶν περιοδικῶν καὶ τὰ τεύχη Ἰανουαρίου, Ὀκτωβρίου 1955 καὶ Ἰουνίου 1956 τῶν Archives de l'Institut Pasteur Hellénique.

'Ορολογικὴ στήλη

Δίδομεν κατωτέρω ἀποδόσεις εἰς τὴν ἑλληνικὴν τῶν εἰς τὸ τεύχος Φεβρουαρίου 1957 δημοσιευθέντων ἐπιστημονικῶν ὄρων :

antibonding electron	: ἀντισυνδετικὸν ἠλεκτρόνιον.
bonding electron	: συνδετικὸν ἠλεκτρόνιον.
counter—current	: ἀντιρροή.
counter current distribution	: κατανομὴ ἀντιρροῆς.
electromer	: ἠλεκτρομερές.
emulsifier	: γαλακτωματοποιητής.
interstitial compound	: δὲν ἀπεδόθη εἰσέτι.
molality	: γραμμομοριακότης.
occlusion	: ἔγκλεισις
orthogonality	: ὀρθογωνιότης.
pattern	: ὑπόδειγμα.
resonance energy	: ἐ. ἐργεῖα μεσομερείας, ἐνέργεια συντονισμοῦ.

Θέτομεν ὑπ' ὄψιν τῶν συναδέλφων τοὺς ἀκολουθούς ὄρους παρακαλοῦντες συγχρόνως διὰ τὴν συνεργασίαν πρὸς ἀπόδοσιν τῶν εἰς τὴν ἑλληνικὴν :

carrier.
congruent melting point.
electrophil.
Elektronengas model.
hold—back carrier.
Incongruent melting point.
Normalization.
Nucleophil.
partition function.
Polarizability.
relaxation time.
vibrational energy.
Jero point energy.