

# Φυσική άνατάραξις εἰς φυγόκεντρον πεδίον

Ἑπὶ Θ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ καὶ Α. ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΥ

Παρέχεται σύντομος εἰσαγωγή εἰς τὸ πρόβλημα τῆς στιβάδος διαχύσεως, ὡς τοῦτο διεμορφώθη μετὰ τὴν ἀναγνώρισιν καὶ τοῦ ὑδροδυναμικοῦ χαρακτήρος ταύτης, ἰδιαιτέρως ὑπὸ συνθήκας φυσικῆς ἀνατάραξεως εἰς τὸ πεδίον βαρύτητος.

Τὸ αὐτὸ πρόβλημα ἐξετάζεται ὑπὸ συνθήκας φυσικῆς ἀνατάραξεως εἰς φυγόκεντρον πεδίον καὶ παρατίθενται τὰ πειραματικὰ ἀποτελέσματα εἰς περιπτώσεις διαλύσεως ἀλάτων καὶ κατανομῆς.

Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις διαπιστοῦται ἡ σημαντικὴ ἐπίδρασις τοῦ φυγόκεντρον πεδίου ἐπὶ τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς ὕλης.

Τέλος τὸ πρόβλημα διερευνᾶται τόσον ἀπὸ θεωρητικῆς ὅσον καὶ ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς.

Τὸ πρόβλημα τῆς μεταφορᾶς ὕλης πρὸς ἢ ἀπὸ τὰς μεσεπιφανείας ἐνὸς μὴ ἐν ἰσοροπία ἐτερογενεοῦς συστήματος εἶναι οὐσιῶδες ἀπὸ πολλῶν ἀπόψεων. Τὰ φαινόμενα διαλύσεως, κρυσταλλώσεως, προσροφήσεως, κατανομῆς καὶ γενικῶς αἱ ἐτερογενεῖς χημικαὶ ἀντιδράσεις, εἶναι συνυφασμένοι ἀφ' ἐνὸς μὲν μετὰ τὴν ταχύτητα μετὰ τὴν ὁποίαν ἡ ἀντιδρῶσα ὕλη τροφοδοτεῖ τὸν χῶρον ἀντιδράσεως, ἀφ' ἑτέρου δὲ μετὰ τὴν ταχύτητα μετὰ τὴν ὁποίαν τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ἀπαλλάσσου τοῦτον.

Τὸ πρόβλημα τοῦτο ἐνδιαφέρει ἰδιαιτέρως τοὺς ἀσχολουμένους μετὰ τὴν μελέτην τῶν φαινομένων ἠλεκτρολύσεως καὶ μάλιστα τῆς ἠλεκτροαποθέσεως τῶν μετάλλων.

Ἦδη ὁ Nernst (1) καὶ ὁ Brunner (2) ἐπεξεργάσθησαν τοῦτο, δεχθέντες ὅτι ὑπὸ συνθήκας ἀναδέυσεως τοῦ λουτροῦ ἠλεκτρολύσεως καὶ μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν μονίμου καταστάσεως (ἀνεξαρτησία πυκνότητος ρεύματος ἀπὸ τὸν χρόνον διὰ σταθερὰν ἐξωτερικὴν τάσιν), ἡ μεταφορὰ ὕλης πρὸς τὴν κάθοδον διενεργεῖται ἀφ' ἐνὸς μὲν δι' ἠλεκτρικῶν δυνάμεων (ὄδευσις), ἀφ' ἑτέρου δὲ διὰ δυνάμεων (ὄχι ὑπὸ τὴν νευτώνειον ἔννοιαν) θερμοδυναμικῆς φύσεως (διάχυσις). Εἰς τὴν τελευταίαν ταύτην περίπτωσιν ἡ ταχύτης διαχύσεως καθορίζεται ποσοτικῶς διὰ τοῦ πρώτου νόμου τοῦ Fick.

Μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν μονίμου καταστάσεως, ἡ διάχυσις πρακτικῶς λαμβάνει χῶρον διὰ μέσου μιᾶς λεπτῆς (πάχους  $10^{-2} - 10^{-3}$  cm) προσηρημένης εἰς τὴν κάθοδον στιβάδος. — Ἡ στιβάς αὕτη εἶναι γενικῶς γνωστὴ ὡς *στιβάς διαχύσεως*, εἰς δὲ τὴν περίπτωσιν καθοδικῆς ἀποθέσεως καὶ γενικῶς ἀντιδράσεως, ὡς *καθοδικὴ στιβάς διαχύσεως*.

Ἡ στιβάς διαχύσεως ἐθεωρεῖτο, διὰ δεδομένας πειραματικὰς συνθήκας, ὡς ἰσοπαχῆς καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τοῦ ἠλεκτροδίου καὶ γενικώτερον τῆς μεσεπιφανείας ἀντιδράσεως καὶ ἐπομένως τὸ πάχος τῆς στιβάδος ἀπετέλει φυσικὴν σταθεράν. Ἐπὶ τὴν ἔννοιαν ταύτην ἐχρησιμοποιήθη τοῦτο εὐρύτατα διὰ τὴν ποιοτικὴν κατανόησιν τῶν φαινομένων μεταφορᾶς ὕλης εἰς τὴν ἐγγύς τῶν ἠλεκτροδίων περιοχὴν.

Ἡ βασικὴ αὐθαιρεσία εἰς τὴν ἔννοιαν τῆς στιβάδος διαχύσεως ἔγκειται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι αὕτη

ἐθεωρήθη ὡς μία «λιμνάζουσα» περιοχὴ, διὰ τῆς ὁποίας ἡ πρὸς ἀντίδρασιν ὕλη διέρχεται διὰ διαχύσεως. Μόνον κατὰ τὰς τελευταίας δύο δεκαετίας ἀνεγνωρίσθη ὡς ἐσφαλμένη ἢ ὡς ἄνω ἀντίληψις καὶ τὸ ὅλον πρόβλημα ἐπανεξητάσθη θεωρητικῶς, ληφθειῶν ὑπ' ὄψιν καὶ τῶν ὑδροδυναμικῶν ἰδιοτήτων τῆς στιβάδος διαχύσεως.

Αἱ πλείσται τῶν γενομένων θεωρητικῶν ἐπεξεργασιῶν ἀναφέρονται εἰς ἐπίπεδα ἠλεκτροδία τοποθετημένα κατακορύφως ἐντὸς τοῦ λουτροῦ ἠλεκτρολύσεως. Ἀφετηρίαν διὰ τὴν ἐπεξεργασίαν τοῦ προβλήματος ἀποτελεῖ τὸ γεγονός ὅτι, κατὰ κανόνα, παράλληλος πρὸς τὴν πτώσιν τῆς συγκεντρώσεως κατὰ τὸ πάχος τῆς στιβάδος εἶναι καὶ ἡ πτώσις τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος. Τὸ γεγονός τοῦτο, λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν δυνάμεων βαρύτητος, προκαλεῖ κινήσιν τοῦ διαλύματος ἐντὸς τῆς στιβάδος. Ἡ ταχύτης καὶ ἡ κατεύθυνσις τοῦ ρεύματος ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν ἐνεργὸν βαρύτητα

$$G = \frac{\Delta \rho_m}{\rho_1} g, \quad (I)$$

ὅπου  $g$  ἡ ἐπιτάχυνσις τῆς βαρύτητος,  $\Delta \rho_m$  ἡ μέση μείωσις τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου καὶ  $\rho_1$  ἡ πυκνότης τοῦ διαλύματος ἐκτὸς τῶν ὀρίων τῆς στιβάδος.

Εἰς τὸ σχῆμα 1 δίδονται αἱ φυσικαὶ καὶ γεωμετρικαὶ ποσότητες, αἱ συνυφασμένοι μετὰ τὴν διαμόρφωσιν τῆς στιβάδος.

Ἡ εἰς τὰς δυνάμεις βαρύτητος ὀφειλομένη κίνησις τοῦ διαλύματος ἐντὸς τῆς στιβάδος διαχύσεως εἶναι γνωστὴ ὡς *φυσικὴ ἢ ἀυθόρμητος ἀνατάραξις* (natural or spontaneous convection).

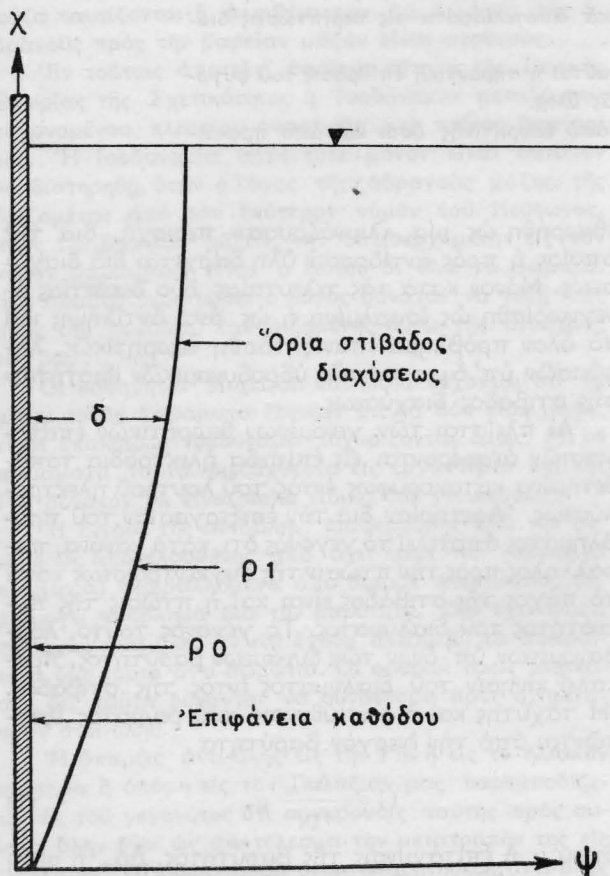
Μεταξὺ τῶν ἐπεξεργασθέντων τὸ πρόβλημα τῆς φυσικῆς ἀνατάραξεως ὑπὸ προϋποθέσεις κατακορύφου ἠλεκτροδίου καὶ ἐν ἀπουσίᾳ οἰασθήποτε ἐξηναγκασμένης (π.χ. μηχανικῆς) ἀνατάραξεως, εἶναι οἱ Agar (3), Levich (4), Wagner (5), Keulegan (6), Wilke, Tobias καὶ Eisenberg (7) καὶ ἄλλοι.

Οἱ ἐρευνηταὶ οὗτοι παρέχουν, σὺν τοῖς ἄλλοις, σχέσεις ὑπολογισμοῦ τῆς ὀριακῆς τιμῆς πυκνότητος ρεύματος, διαφερούσας μόνον ὡς πρὸς τὰς ἀριθμητικὰς σταθερὰς τῶν διατυπωμένων ἐξισώσεων.

Ο Keulegan δίδει την ακόλουθον σχέσιν διὰ τὸ πάχος τῆς στιβάδος διαχύσεως  $\delta$  εἰς δεδομένον ὕψος  $x$  ἀπὸ τῆς κατωτάτης αἰχμῆς τοῦ ἠλεκτροδίου:

$$\delta = 3,33 \left( \frac{\mu D}{G} \right)^{1/4} x^{1/4}, \quad (II)$$

ὅπου  $\mu$  τὸ κινηματικὸν ἰσῶδες τοῦ διαλύματος,  $D$  ὁ συντελεστὴς διαχύσεως τῆς ἀντιδρώσης εἰς τὸ



Σχ. 1. Γεωμετρικαὶ καὶ φυσικαὶ ποσότητες σχετιζόμεναι μὲ τὴν στιβάδα διαχύσεως.

ἠλεκτρόδιον οὐσίας καὶ  $G$  ἡ ἐνεργὸς βαρύτης, ὡς αὕτη ὠρίσθη διὰ τῆς (I). Ἐκ τῆς διερευνήσεως τῆς ἐξισώσεως ταύτης προκύπτει τὸ ἐνδιαφέρον ἀποτέλεσμα, ὅτι τὸ πάχος τῆς στιβάδος αὐξάνεται (ἐφ' ὅσον τὸ ρεῦμα ἔχει κατεύθυνσιν ἐκ τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω, δηλαδὴ ἐὰν τὸ  $\Delta r_m$  ἔχη θετικὴν τιμὴν) μὲ τὸ ὕψος τοῦ ἠλεκτροδίου εἰς μίαν κλασματικὴν δύναμιν, ἀποτέλεσμα ἀντίθετον πρὸς τὰς παλαιότερας ἀντιλήψεις.

Εἰς τὸ σχῆμα 2 δίδεται σχηματικὴ ἀπεικόνισις τῆς πραγματικῆς πτώσεως τῆς συγκεντρώσεως εἰς κάθετον πρὸς τὸ ἠλεκτρόδιον τομὴν, τῆς ἰσοδύναμου πτώσεως τῆς συγκεντρώσεως κατὰ Nernst, ὡς καὶ τοῦ πάχους  $\delta$  τῆς ἰσοδύναμου στιβάδος.

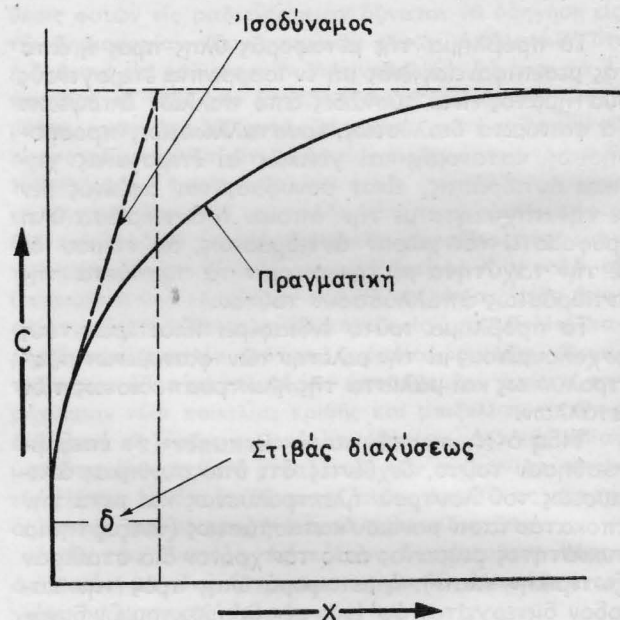
Ἄλλο ἐνδιαφέρον στοιχεῖον τῆς κατὰ Keulegan (6) θεωρητικῆς ἐπεξεργασίας εἶναι καὶ ὁ ὑπολογισμὸς τῶν συνιστωσῶν τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς

τὸ διάλυμα κινεῖται ἐντὸς τῆς στιβάδος. Διὰ τὴν παράλληλον πρὸς τὸ ἠλεκτρόδιον συνιστώσαν ὁ ὑπολογισμὸς δίδει τιμὴν τάξεως μεγέθους μερικῶν χιλιοστομέτρων κατὰ δευτερόλεπτον, αὐξανομένην δὲ μὲ τὴν τετραγωνικὴν ρίζαν τῆς ἐνεργοῦ βαρύτητος, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως

$$u = k (G)^{1/2}. \quad (III)$$

Ἐνάλογοι σχέσεις δίδονται καὶ διὰ τὴν περίπτωσιν περιστρεφόμενων περὶ κατακόρυφον ἄξονα ἠλεκτροδίων.

Παραλλήλως πρὸς τὴν θεωρητικὴν ἐπεξεργασίαν τῆς ὑπὸ τὰς ὡς ἄνω συνθήκας στιβάδος διαχύσεως, διετυπώθησαν καὶ πειραματικαὶ μέθοδοι ἐρεύνης ταύτης. Περιοριζόμεθα εἰς παραπομπὰς τῶν



Σχ. 2. Πραγματικὴ καὶ ἰσοδύναμος (Nernst) πτώσις συγκεντρώσεως ἐντὸς τῆς στιβάδος διαχύσεως.

ἐπεξεργασθέντων τὰς κυριωτέρας ἐξ αὐτῶν: Samarsen (8), Read and Graham (9), Brenner (10), Ibl, Barada and Trümpner (11) καὶ Γιαννακόπουλος καὶ Brenner (12).— Τὰ πειραματικὰ δεδομένα συμφωνοῦν ἱκανοποιητικῶς εἰς πολλὰ σημεῖα μὲ τὴν θεωρίαν.

Εἶναι φανερόν ὅτι ὅσον μικρότερον εἶναι τὸ πάχος τῆς στιβάδος διαχύσεως, διὰ δεδομένης πειραματικῆς συνθήκας, τόσοσιν μεγαλύτερα καὶ ἡ πτώσις συγκεντρώσεως εἰς τὴν στιβάδα καὶ ἐπομένως τόσοσιν μεγαλύτερα καὶ ἡ ταχύτης τῆς διὰ διαχύσεως μεταφερομένης ὕλης. Οἰονδήποτε εἶδος ἀναταράξεως ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μείωσιν τοῦ πάχους τῆς στιβάδος.

Ἐκ τῶν ἐκτεθέντων, καὶ ἰδιαίτερος ἐκ τῆς ἐξισώσεως (II), εἶναι πρόδηλον, ὅτι μετὰ τῶν παραμέτρων αἱ ὁποῖαι καθορίζουν τὸ πάχος τῆς στιβάδος εἶναι καὶ ἡ ἐνεργὸς βαρύτης, ὀριζομένη ἐκ τῆς σχέσεως (I). Ὑπὸ τὴν σταθερὰν ἐπιτάχυνσιν τῆς

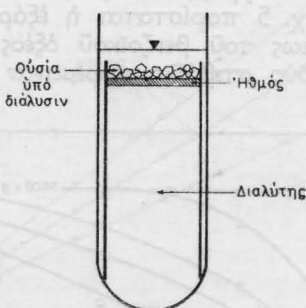
βαρύτητος, αὕτη ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν σχετικὴν μεταβολὴν τῆς πυκνότητος. Τὸ μέγεθος τῆς τελευταίας εἶναι συνάρτησις τῆς συνθέσεως τοῦ λουτροῦ καὶ τοῦ εἶδους τῆς μεταφερομένης ὕλης. Τὰ ὄρια ἐντὸς τῶν ὁποίων δύναται νὰ διακυμανθῆ εἶναι μᾶλλον περιορισμένα.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀντὶ τοῦ πεδίου βαρύτητος χρησιμοποιηθῆ φυγόκεντρον πεδίου, ἢ σχέσις (I) θὰ παραμείνῃ ἢ αὐτὴ καὶ ἀπλῶς θὰ ἀντικατασταθῆ ἢ ἐπιταχύνσις τῆς βαρύτητος διὰ τῆς ἐπιταχύνσεως  $g'$ . Ἡ τελευταία, ὡς γνωστόν, δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως  $g' = 4\pi^2 n^2 h$  (IV), ὅπου  $n$  ἡ συχνότης περιστροφῆς ἀνὰ δευτερόλεπτον καὶ  $h$  ἡ ἀπόστασις τῆς στιβάδος ἀπὸ τοῦ ἄξονος περιστροφῆς. Λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν ὅτι σήμερον ἔχουν ἐπιτευχθῆ ἐπιταχύνσεις εἰς φυγόκεντρον μηχανὰς κατὰ ἓν καὶ πλέον ἑκατομύριον φορές μεγαλύτεραι τῆς ἐπιταχύνσεως τῆς βαρύτητος, πρέπει νὰ ἀναμένεται, ὅτι ἡ χρησιμοποίησις φυγόκεντρον πεδίων θὰ ἐξασκήσῃ σημαντικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ πάχους τῆς στιβάδος καὶ ἐπιμένως ἐπὶ τῆς φυσικῆς ἀναταράξεως εἰς φυγόκεντρον πεδίου, ἔναντι τοιαύτης εἰς τὸ πεδίου βαρύτητος.

**Πειραματικὸν μέρος**

Πρὸς διαπίστωσιν τῆς ἀποτελεσματικότητος τῆς φυσικῆς ἀναταράξεως εἰς φυγόκεντρον πεδίου ἐπειραματίσθημεν εἰς τὰς ἀκολούθους δύο περιπτώσεις : α) διάλυσις ἀλάτων εἰς ὕδωρ καὶ β) μεταφορὰ οὐσίας ἐκ διαλύματος εἰς ἕτερον διαλύτην ἐν ἐπαφῇ πρὸς τὸ διάλυμα, μετὰ τοῦ διαλύτου τοῦ ὁποίου πρακτικῶς δὲν μίγνυται.

Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις ὁ προσανατολι-



Σχ. 3. Σχηματικὴ παράστασις κυψέλης φυγόκεντρήσεως διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ταχύτητος διαλύσεως ἀλάτων.

σμός τῆς στιβάδος ὡς πρὸς τὰς δυνάμεις βαρύτητος, καὶ κατ' ἀναλογίαν ὡς πρὸς τὰς φυγόκεντρον δυνάμεις, ἦτο διάφορος ἐκείνου, τὸν ὁποῖον διηρευνήσαμεν εἰς τὴν εἰσαγωγὴν. Ἐν τούτοις τὰ ἀποτελέσματα δύνανται νὰ διερευνηθοῦν, ποιοτικῶς τουλάχιστον, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἤδη ἐκτεθέντων.

α'. *Διάλυσις ἀλάτων.* Ἐχρησιμοποιήθη συνήθης φυγόκεντρος ἐφωδιασμένη διὰ στροφομέτρον. Ἡ μεγίστη ταχύτης περιστροφῆς ἦτο 3500 στρῶφαι κατὰ λεπτόν. Αὕτη ἀντιστοιχεῖ, δι' ἀπόστασιν 8 cm ἀπὸ τοῦ ἄξονος περιστροφῆς, εἰς ἐπιτάχυνσιν 1000 g. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην, λόγῳ τῆς ἀσαφείας περὶ

τὴν ἐκτίμησιν τῆς ἐπιφανείας τῶν κρυστάλλων, τὰ ἀποτελέσματα ἔχουν μᾶλλον ποιοτικὸν χαρακτήρα.

Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα διάταξις διὰ τὴν παρακολούθησιν τῆς διαλύσεως ἐμφαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 3. Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα κυψέλη ἦτο παχύτοιχον ὑάλινον κυλινδρικὸν δοχεῖον διαμέτρου 3 καὶ ὕψους 9 cm. Εἰς ἀπόστασιν 2 cm ἀπὸ τοῦ στομίου τοῦ ἐτοποθετήθη ἠθμός ἐξ ὑάλου. Ὁ ἠθμός κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς φυγόκεντρήσεως εὐρίσκετο εἰς ἀπόστασιν 8 cm ἀπὸ τοῦ ἄξονος περιστροφῆς. Τὸ δοχεῖον ἐπληροῦτο διὰ διαλυτικοῦ μέσου εἰς ὕψος 1 cm ὑπὲρ τὸν ἠθμόν. Ἀκολούθως ἐτοποθετεῖτο ἐπὶ τοῦ ἠθμοῦ ἢ πρὸς διάλυσιν οὐσία καὶ τὸ ὄλον σύστημα ἐφυγόκεντρεῖτο ὑπὸ καθωρισμένον ἀριθμὸν στροφῶν καὶ διάρκειαν.

Ὡς διαλύτης ἐχρησιμοποιήθη ὕδωρ, ὡς οὐσία δὲ ὑπὸ διάλυσιν κρυστάλλοι θειικοῦ χαλκοῦ. Ἡ μέση ταχύτης διαλύσεως ποιοτικῶς ἐξετιμᾶτο διὰ συγκρίσεως μετὰ ἀνάλογα πειράματα ἐν ἡμερῶν ἢ ὑπὸ μηχανικὴν ἀνάδευσιν.

Ὑπὸ τὰς αὐτὰς πειραματικὰς συνθήκας, κρυστάλλοι θειικοῦ χαλκοῦ ἀπῆτησε πρὸς πλήρη διάλυσιν εἰς τὸ πεδίου βαρύτητος 25 περίπτου λεπτά, ἐνῶ ἕτερος τοῦ αὐτοῦ περίπτου μεγέθους καὶ σχήματος εἰς φυγόκεντρον πεδίου 1000 g μόνον 1 λεπτόν. Τουτέστιν ἡ μέση ταχύτης διαλύσεως εἰς τὸ ὡς ἄνω χρησιμοποιηθὲν πεδίου ἦτο εἰκοσιπενταπλασία τῆς ἀντιστοιχοῦ εἰς τὸ πεδίου βαρύτητος.

Σύγκρισις ταχύτητος διαλύσεως ὑπὸ συνήθης μηχανικῆν ἀνατάραξιν καὶ φυγόκεντρον τοιαύτην 1000 g ἔδωσε τὰς αὐτὰς περίπτου τιμὰς.

Ἀνάλογα ἀποτελέσματα ἐλήφθησαν καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ραβδίων νιτρώδους νατρίου, τὰ ὁποῖα ἐτοποθετήθησαν κατακορυφῶς ἐντὸς τοῦ ὕδατος.

Δέον νὰ τοισθῆ ὅτι τὰ ὡς ἄνω ἀποτελέσματα ἔχουν ποιοτικὸν χαρακτήρα, λόγῳ τῶν ἀτελῶν πειραματικῶν συνθηκῶν. Ἐν τούτοις εἶναι λίαν ἐνδεικτικὰ τῆς ἀποτελεσματικότητος τῆς φυσικῆς ἀναταράξεως εἰς φυγόκεντρον πεδίου, λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν καὶ τῶν χαμηλῶν τιμῶν ἐπιταχύνσεως, αἵτινες ἐχρησιμοποιήθησαν (1000g), ἔναντι τῶν δυναμένων νὰ ἐπιτευχθῶσι σήμερον.

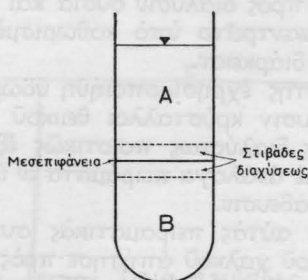
β'. *Ταχύτης κατανόμησις.* Πρὸς ποσοτικὴν παρακολούθησιν τῆς ἀποτελεσματικότητος τῆς φυγόκεντρον ἀναταράξεως, ἐγένοντο πειράματα ταχύτητος μεταφορᾶς οὐσίας ἐν διαλύσει εἰς κατάλληλον διαλύτην, πρὸς ἕτερον ὑποκείμενον τούτου. Ἡ περίπτωση αὕτη παρουσιάζει τὸ πλεονέκτημα τῆς ἀκριβοῦς ἐκτιμήσεως τῆς μεσεπιφανείας ἐκ τῆς καθέτου τομῆς τοῦ δοχείου. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἡ μεσεπιφάνεια εἶναι κάθετος πρὸς τὰς δυνάμεις βαρύτητος ὡς καὶ τὰς φυγόκεντρον τοιαύτας.

Εἰς τὸ σχ. 4 ἀπεικονίζεται σχηματικὴ παράστασις τῆς χρησιμοποιηθείσης κυψέλης. Εἰς ταύτην ἐτοποθετεῖτο πρῶτον ἡ εἰδικῶς βαρυτέρα στιβάς Β, καθὼς καὶ τριχοειδῆς σωλῆν (μὴ παριστάμενος εἰς τὸ σχῆμα) διὰ τὴν παραλαβὴν δείγματος ἐκ ταύτης μετὰ τὸ πέρασ τοῦ πειράματος. Ἀκολουθῶς προσετίθετο μετὰ προσοχῆς, πρὸς ἀποφυγὴν οἰασδήποτε ἀναταράξεως, ἡ στιβάς Α ἀποτελου-

μένη από το διάχυμα της επιλεγείσης ουσίας εις τον κατάλληλον διαλύτην.

Εις τὰ ἐν συνεχείᾳ περιγραφόμενα πειράματα ἐμελετήθη ἡ περίπτωση κατανομῆς βενζοϊκοῦ ὀξέος μεταξύ βενζολίου καὶ ὕδατος. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν τὸ ἐνδιαφέρον περιωρίσθη εἰς τὴν παρακολούθησιν τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος ἐκ τῆς βενζολικῆς στιβάδος εἰς τὴν ὕδατιν, ὑπὸ διαφόρους ἐξωτερικὰς συνθήκας.

Ἀπαντὰ τὰ πειράματα ἐξετελέσθησαν εἰς μέσην θερμοκρασίαν  $25^{\circ}\text{C}$  μὲ διακυμάνσεις μεταξύ τῶν δια-



Σχ. 4. Σχηματικὴ παράστασις κυψέλης φυγοκεντρήσεως διὰ τὴν μέτρησιν ταχύτητος κατανομῆς.

φόρων πειραμάτων  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Ἡ χρησιμοποίησις ἀκριβοῦς θερμοστατικοῦ συστήματος εἰς τὴν φυγόκεντρον εἶναι τεχνικῶς δυσχερῆς. Ἐν τούτοις αἱ μικραὶ ὡς ἄνω διακυμάνσεις δὲν μεταβάλλουν τὰ ἀποτελέσματα τῆς διερευνήσεως.

Ἡ συγκέντρωσις κορεσμοῦ τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος εἰς ὕδωρ, διὰ  $25^{\circ}\text{C}$ , εἶναι 0,028 γραμμομόρια ἀνὰ λίτρον (13).

Εἰς ὅλα τὰ πειράματα ἐχρησιμοποιήθη διάλυμα βενζοϊκοῦ ὀξέος εἰς βενζόλιον συγκεντρώσεως 0,200 γραμμομορίων ἀνὰ λίτρον.

Εἰς μίαν ὁμάδα πειραμάτων ἐχρησιμοποιήθη κυλινδρικὸν ὑάλινον δοχεῖον ἐσωτερικῆς διαμέτρου 1,60 cm. Ἐν αὐτῷ ἐτοποθετήθησαν  $7\text{ cm}^3$  ὕδατος, ὁ τριχοειδῆς σωλὴν διὰ τὴν δειγματοληψίαν τῆς ὕδατινης στιβάδος καὶ ἀκολουθῶς  $7\text{ cm}^3$  τοῦ βενζολικοῦ διαλύματος τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτάς, κατὰ τὴν φυγοκέντρησιν ἢ ἀπόστασις τῆς μεσεπιφανείας ἀπὸ τοῦ ἄξονος περιστροφῆς ἦτο 10 cm.

Ἐν πρώτοις ἐξητάσθη ἡ πορεία τῆς συγκεντρώσεως τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος εἰς τὴν ὕδατιν στιβάδα συναρτήσῃ τοῦ χρόνου, ὅταν τὸ σύστημα εὑρίσκητο ἐν ἡρεμίᾳ (εἰς τὸ πεδῖον βαρύτητος). Μετὰ πάροδον δηλαδὴ ὠρισμένου χρονικοῦ διαστήματος ἐλαμβάνετο μέσῳ τοῦ τριχοειδοῦς δείγμα ἐκ  $2\text{ cm}^3$  ἐκ τῆς ὕδατινης στιβάδος καὶ προσδιορίζετο ἡ συγκέντρωσις τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος. Πάντοτε ὡς τελικὴ τιμὴ ἐλαμβάνετο ὁ μέσος ὅρος δύο τουλάχιστον προσδιορισμῶν. Τὸ αὐτὸ ἐπανελαμβάνετο κατ' αὔξοντα χρονικὰ διαστήματα. Χαρακτηριστικὸν εἶναι ὅτι ἡ ἐπίτευξις τῆς ὀριακῆς τιμῆς ( $c_0 = 0,014$ ) ἀπῆτησε 42 ὥρας.

Ἡ αὐτὴ διαδικασία ἐπανελήθη καὶ εἰς τὴν φυγόκεντρον. Τρεῖς σειραὶ πειραμάτων ἐξετελέσθησαν

ἀντιστοιχῶς εἰς 250 g, 700 g καὶ 1350 g. Ἐπίσης δύο σειραὶ πειραμάτων ἐγένοντο εἰς ἑτέραν φυγόκεντρον καὶ διὰ 5600 g (αἱ διδόμεναι τιμαὶ ἐπιταχύνσεως ἀντιστοιχοῦν πάντοτε εἰς τὴν ἀπόστασιν τῆς μεσεπιφανείας ἀπὸ τοῦ ἄξονος).

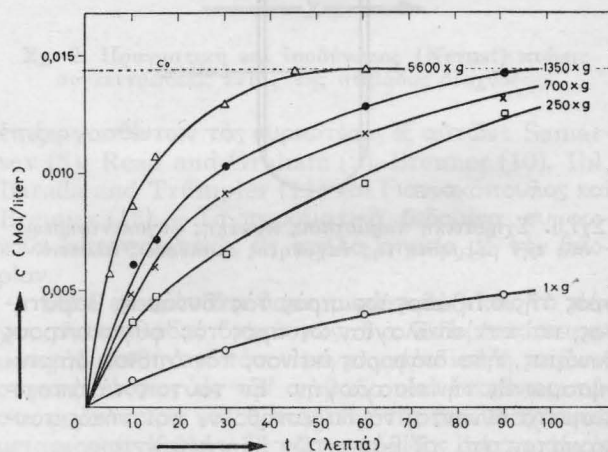
Εἰς τὴν τελευταίαν ταύτην περίπτωσιν ἐξετελέσθησαν πειράματα μὲ δύο διαφορετικῆς διαμέτρου δοχεῖα (0,63 καὶ 0,71 cm) καὶ ὑπὸ τοιαύτας συνθήκας, ὥστε ὁ λόγος: ἐμβαδὸν μεσεπιφανείας/ὄγκος στιβάδος νὰ εἶναι ὁ αὐτός. Ἐντὸς τῶν ὁρίων τῶν πειραματικῶν λαθῶν δὲν παρατηρήθη διαφορὰ εἰς τὴν συγκέντρωσιν εἰς τὰς δύο περιπτώσεις καὶ διὰ τὸν αὐτὸν χρόνον καὶ ἐπιτάχυνσιν.

Εἰς ἑτέραν σειρὰν πειραμάτων ἐχρησιμοποιήθησαν δοχεῖα διαμέτρου 0,63–0,74–1,00–1,22 καὶ 1,64 cm. Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις ὁ ὄγκος εἰς ἀμφοτέρας τὰς στιβάδας ἦτο ὁ αὐτός. Ἐπίσης εἰς τὰ διάφορα δοχεῖα αἱ ποσότητες ἐρρυθμίσθησαν οὕτως ὥστε νὰ παραμένῃ σταθερὸς ὁ λόγος: ἐμβαδὸν μεσεπιφανείας/ὄγκος στιβάδος. Εἰς τὰ τελευταῖα ταῦτα πειράματα ἐχρησιμοποιήθη ἡ αὐτὴ ἐπιτάχυνσις τῶν 1350 g, ἐπειραματίσθημεν δὲ δι' ἕκαστον τῶν δοχείων εἰς χρόνους 15, 30 καὶ 60 λεπτῶν. Λόγω τῆς μικρᾶς διαμέτρου τῶν δοχείων δὲν ἐτοποθετήθη ἐκ τῶν προτέρων τριχοειδῆς σωλὴν διὰ τὴν δειγματοληψίαν, ἀλλ' αὐτὴ ἐγένετο ἐκ τῶν ὑστέρων τῇ βοηθεῖᾳ λεπτοτάτου τριχοειδοῦς σωλῆνος. Διὰ τὸν αὐτὸν χρόνον ἢ συγκέντρωσις εὑρέθη ἀνεξάρτητος τῆς διαμέτρου τοῦ χρησιμοποιηθέντος σωλῆνος.

#### Ἀποτελέσματα καὶ συμπεράσματα

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν γενομένων μετρήσεων παρίστανται διαγραμματικῶς εἰς τὰ σχήματα 5–8.

Εἰς τὸ σχ. 5 παρίστανται ἡ ἐξάρτησις μεταξύ συγκεντρώσεως τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος καὶ χρόνου καθ' ὃν αἱ δύο στιβάδες παρέμειναν ἐν ἐπαφῇ. Αἱ



Σχ. 5. Διαγράμματα συγκεντρώσεως ὕδατινης στιβάδος — χρόνον φυγοκέντρήσεως διὰ διαφόρους ἐπιταχύνσεις.

διάφοροι καμπύλαι ἀναφέρονται εἰς διαφόρους τιμὰς ἐπιταχύνσεως.

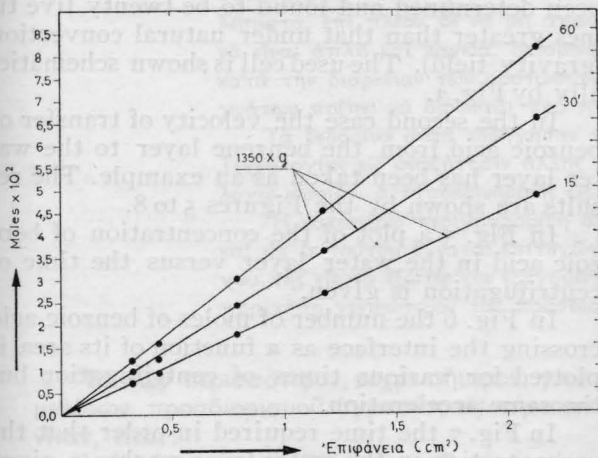
Εἰς ἀπάσας τὰς περιπτώσεις, καὶ ἰδιαίτερως εἰς

τάς μεγαλύτερας τιμάς επιταχύνσεως, είναι χαρακτηριστική ή ασυμπτωτική πορεία τών διαγραμμάτων. Τοῦτο ἐξηγείται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι αἱ ἀρχικῶς μεγάλαί τιμαὶ σχετικῆς μεταβολῆς τῆς πυκνότητος βαίνουν μετὰ τὸν χρόνον συνεχῶς ἐλαττούμεναι, μηδενιζόμεναι τελικῶς εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας (ὄριακὴ τιμὴ συγκεντρώσεως).—Ἡ κατωτάτη καμπύλη ( $1 \times g$ ) ἀφορᾷ εἰς πειράματα ὑπὸ ἥρεμιαν (πεδῖον βαρύτητος). Εἰς ταύτην ἡ ὄριακὴ τιμὴ (0,014) ἐπετεύχθη μετὰ 42 ὥρας.—Αἱ ὑπόλοιποι καμπύλαι ἀναφέρονται εἰς πειράματα ἐκτελεσθέντα μετὰ τὰς ἐπὶ τῶν καμπυλῶν ἀναγεγραφομένας ἐπιταχύνσεις. Τιμαὶ μετὰ διάρκειαν φυγοκεντρήσεως μεγαλύτεραν τῶν 90 λεπτῶν δὲν ἐλήφθησαν, λόγῳ ἀνόδου τῆς θερμοκρασίας.

Εἰς τὴν καμπύλην τῶν 1350 g ἡ ὄριακὴ τιμὴ ἐπετεύχθη εἰς 90 λεπτά, εἰς δὲ τὴν καμπύλην 5600 g ἡ αὐτὴ τιμὴ ἐπετεύχθη ἤδη εἰς 45 λεπτά.

Σύγκρισις τοῦ χρόνου ἐπιτεύξεως τῆς ὄριακῆς τιμῆς εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ πεδίου βαρύτητος (κατωτάτη καμπύλη, ἡ ὄριακὴ τιμὴ ὡς ἀνεφέρθη ἐπετεύχθη μετὰ 42 ὥρας) πρὸς τὸν χρόνον τὸν ἀντιστοιχοῦντα εἰς 5600 g (45 λεπτά), τὴν μεγαλύτεραν ὑφ' ἡμῶν χρησιμοποιηθεῖσαν ἐπιτάχυνσιν, ἀποδεικνύει ὅτι ἡ μέση ταχύτης μεταφορᾶς εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν ἦτο 58 φορές μεγαλύτερα τῆς ἀντιστοίχου εἰς τὸ πεδῖον βαρύτητος.

Εἰς τὸ σχ. 6 παρέχεται ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων τὰ ὅποια διέρχονται τὴν μεσεπιφάνειαν εἰς



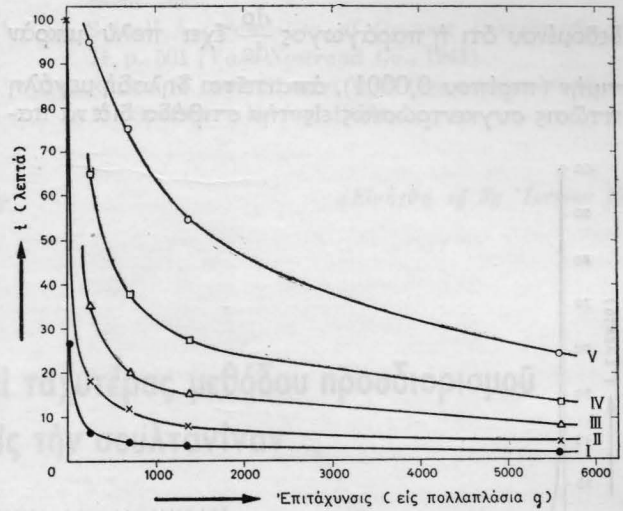
Σχ. 6. Διαγράμματα μεταφερομένων γραμμομορίων εἰς ὕδατιν στιβάδα συναρτήσεως τοῦ μεγέθους τῆς μεσεπιφάνειας διὰ τὴν αὐτὴν ἐπιτάχυνσιν καὶ εἰς διαφόρους χρόνους φυγοκεντρήσεως.

δεδομένον χρόνον ὡς ἐξάρτησις τοῦ ἔμβαδου τῆς ἐπιφάνειας ταύτης. Καὶ αἱ τρεῖς καμπύλαι ἐλήφθησαν ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἐπιτάχυνσιν. Ἡ πορεία καὶ τῶν τριῶν καμπυλῶν εἶναι εὐθύγραμμος, καταδεικνύουσα τὴν ὑπαρξιν ἀπλῆς ἀναλογίας μεταξὺ διερχομένης τὴν μεσεπιφάνειαν ποσότητος καὶ μεγέθους ταύτης, τουλάχιστον διὰ τὰς χρησιμοποιηθεῖσας ἐπιταχύνσεις.

Τὸ σχ. 7 παριστᾷ διαφορετικὴν ἀπόδοσιν τῶν

διὰ τοῦ σχ. 5 ἐκτεθέντων ἀποτελεσμάτων. Εἰς τοῦτο παρίσταται ὁ χρόνος ὁ ἀπαιτούμενος, ἵνα ἡ συγκέντρωσις τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος εἰς τὴν ὕδατιν στιβάδα φθάσῃ δεδομένην τιμὴν, ὡς συνάρτησις τῆς ἐπιταχύνσεως (βλέπε ὑπόμνημα σχ. 7).

Ἡ ἔννοια τῶν διαγραμμάτων τοῦ σχήματος τούτου εἶναι ὅτι, ὑπὸ τὰς συνθήκας ὑπὸ τὰς ὁποίας



Σχ. 7. Διαγράμματα χρόνου πρὸς ἐπιτεύξιν δεδομένης συγκεντρώσεως εἰς ὕδατιν στιβάδα συναρτήσεως τῆς ἐπιταχύνσεως. I.  $c = 0,0025$ , II.  $c = 0,005$ , III.  $c = 0,0075$ , IV.  $c = 0,01$ , V.  $c = 0,0125$  Mol/liter.

ἐλήφθησαν, ὁ χρόνος εἶναι μοναδικὴ συνάρτησις τῆς ἐπιταχύνσεως. Τὸ ἀντίστροφον τοῦ χρόνου τούτου εἶναι προφανῶς ἡ μέση ταχύτης μεταφορᾶς τῆς οὐσίας. Τὰ διαγράμματα παριστάνουν ὡς ἐγγίστα καμπύλας τῆς μορφῆς  $t \cdot (g')^{1/2} = k$ . (V)

Τοῦτο ἀποδεικνύεται καλῶτερον ἀπὸ τὸ σχ. 8, τὸ ὁποῖον ἀπεικονίζει τὴν γραφικὴν ἀπόδοσιν τῆς ἐξίσωσως  $t \cdot (g')^{1/2} = 300$ . Ἐπ' αὐτῆς ἔχουν σημειωθῆ τὰ πειραματικὰ σημεῖα τῆς καμπύλης II τοῦ σχ. 7. Ἡ σύμπτωση εἶναι ἀπολύτως ἱκανοποιητικὴ.

Ἐὰν ἀντὶ τοῦ χρόνου εἰσαχθῆ ὡς παράμετρος ἡ μέση ταχύτης μεταφορᾶς, τότε ἡ ἐξίσωσις (IV) λαμβάνει τὴν μορφήν  $\tau = k'(g')^{1/2}$  (VI), δηλαδὴ ἡ μέση ταχύτης μεταφορᾶς εἶναι ἀνάλογος τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τῆς ἐπιταχύνσεως. Δέον νὰ τονισθῆ ὅτι τοῦτο ἰσχύει διὰ σταθερὰν σχετικὴν μεταβολὴν τῆς

$$\text{πυκνότητος } \left( \frac{\Delta\rho_m}{\rho_1} \right).$$

Ἡ ἐξίσωσις (V) εἶναι ἀκριβῶς ὁμοία πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (III), ἡ ὁποία δίδει τὴν ἐξάρτησιν τῆς συνιστώσεως τῆς ταχύτητος ροῆς κατὰ τὴν κατεύθυνσιν τῆς βαρύτητος, ἀπὸ τὴν ἐπιτάχυνσιν τῆς βαρύτητος.

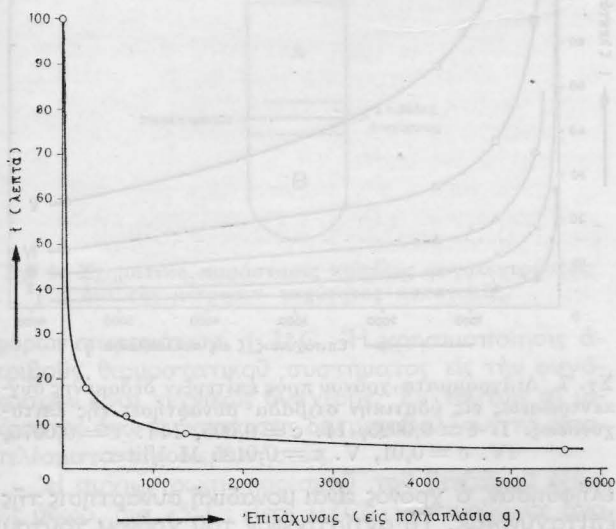
Ὁ παραλληλισμὸς μεταξὺ ταχύτητος ροῆς καὶ ἀναταράξεως δὲν εἶναι βεβαίως αὐθαίρετος. Τὰ μέχρι τοῦδε ὁμῶς δεδομένα δὲν εἶναι ἀρκετὰ διὰ νὰ ἐπιτρέψουν γενίκευσιν τῆς ὡς ἄνω διερευνήσεως.

Εἶναι πάντως λογικὸν νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἡ διάχυσις λαμβάνει χώραν μέσῳ δύο προσητημένων πρὸς

τήν μεσεπιφάνειαν στιβάδων (σχ. 4) και ότι το φυγόκεντρον πεδίου έχει ως αποτέλεσμα την μείωσιν του πάχους τούτων.

Ἡ ἐπίδρασις τόσον τοῦ πεδίου βαρύτητος ὅσον καὶ τοῦ φυγόκεντρον τοιοῦτου εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἦτο πρὸς τὴν ἐπιθυμητὴν κατεύθυνσιν. Ἐν τούτοις, τουλάχιστον διὰ τὴν ὑδατίνην στιβάδα, αἱ συνθήκαι δὲν ἦσαν εὐνοϊκαὶ κατὰ τὸ μέγεθος,

δεδομένου ὅτι ἡ παράγωγος  $\frac{dp}{dc}$  ἔχει πολὺ μικρὰν τιμὴν (περίπου 0,0001), ἀπαιτεῖται δηλαδὴ μεγάλη πτώσις συγκεντρώσεως εἰς τὴν στιβάδα διὰ νὰ πα-



Σχ. 8. Γραφικὴ ἀπόδοσις τῆς ἐξίσωσως V. Εἰς τὸ διάγραμμα σημειοῦνται τὰ πειραματικὰ σημεῖα τῆς καμπύλης II τοῦ σχ. 7.

ρατηρηθῆ αἰσθητὴ πτώσις πυκνότητος. Ἀντιθέτως, εἰς ἄλλας περιπτώσεις, ὡς εἰς ἄλλα βαρέων μετάλλων, αἱ συνθήκαι εἶναι κατὰ πολὺ εὐνοϊκώτεραι.

Ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς τὰ ἀποτελέσματα εἰς τὴν περίπτωσιν διαλύσεως εἶναι ἤδη ἱκανοποιητικὰ καὶ διὰ τὰς χρησιμοποιηθείσας μικρὰς ἐπιταχύνσεις. Ἀσφαλῶς δὲ δύνανται νὰ εὕρουν ἐφαρμογὴν εἰς περιπτώσεις διαλύσεως μικρῶν ποσοτήτων οὐσίας καὶ ἰδιαίτερος ὅταν δι' οἰονδήποτε λόγον δὲν προσφέρεται μηχανικὴ ἢ ἄλλου τύπου ἀνατάραξις.

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατανομῆς ἢ ταχύτης ἀποκαταστάσεως τῆς προβλεπομένης ἰσορροπίας εἶναι διὰ συνθήκη ἀνατάραξιν πολὺ μεγάλη, κυρίως λόγω τεραστίας αὐξήσεως τῆς μεσεπιφανείας. Ἐν τούτοις ἀπαιτεῖται ἐν συνεχείᾳ ἀρκετὸς χρόνος πρὸς ἐπαναδιαχωρισμὸν τῶν στιβάδων, ὥστε καὶ ἐδῶ τελικῶς αἱ ταχύτητες νὰ εἶναι ἀμοιβαίως συγκρίσιμοι. Ἰδιαίτερος δὲ ὅταν ἡ μία ἐκ τῶν στιβάδων εἶναι ὑδατίνη, ὑπὸ ὠρισμένας περιπτώσεις, ὁ χρόνος πρὸς διαχωρισμὸν τῶν στιβάδων μετὰ τὴν ἀνατάραξιν εἶναι ὑπερβολικὰ μεγάλος (14).

Ἐν συμπεράσματι ἡ ἀνατάραξις εἰς φυγόκεντρον πεδίου, ἐκτὸς τοῦ θεωρητικοῦ ἐνδιαφέροντος τὸ ὅποιο παρέχει, ἀποτελεῖ καὶ πρακτικῶς δυναμένην νὰ ἐφαρ-

μοσθῆ μέθοδον αὐξήσεως τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς ὕλης, ἔχει δὲ ἴσως τὸ μοναδικὸν προσόν, ὅτι οὕτω κατορθοῦται ἡ ἀνατάραξις τῶν διαφόρων ὑγρῶν φάσεων ἑτερογενοῦς συστήματος χωρὶς τὴν ἐλαχίστην διαταραχὴν τῶν μεσεπιφανειῶν τούτου.

Ἐκφράζονται καὶ ἐντεῦθεν θερμόταται εὐχαριστίαι πρὸς τὴν Δίδα Π. Νικολαΐδου, βοηθὸν τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας, διὰ τὴν πολύτιμον συμβολὴν τῆς εἰς τὴν ἐκτέλεσιν τῆς παρουσῆς μελέτης.

## S U M M A R Y

### Natural Convection under Centrifugal Fields

By TH. YANNAKOPOULOS and A. FABRIKANOS

The problem of the diffusion layer under conditions of natural convection is briefly reviewed, especially according to Keulegan's treatment. In this treatment the effective gravity has been recognized as an essential parameter for the effectiveness of the natural convection.

In using centrifugal fields, instead of the gravity field, we must simply replace the above parameter by its equivalent and by many times greater centrifugal forces per unit mass.

In order to test this view, two cases have been examined experimentally.

In the first case the velocity of dissolution of salts under an acceleration of about 1000g has been determined and found to be twenty five times greater than that under natural convection (gravity field). The used cell is shown schematically by Fig. 3.

In the second case the velocity of transfer of benzoic acid from the benzene layer to the water layer has been taken as an example. The results are shown by the Figures 5 to 8.

In Fig. 5 a plot of the concentration of benzoic acid in the water layer versus the time of centrifugation is given.

In Fig. 6 the number of moles of benzoic acid crossing the interface as a function of its area is plotted for various times of centrifugation but the same acceleration.

In Fig. 7 the time required in order that the concentration in the water layer reaches a given value is plotted as a function of the acceleration. The four curves are referred to four different concentrations.

In Fig. 8 the Eq. V is represented graphically. The experimental points are those of the curve II of the Fig. 7.

It is to be noted that the limiting value of the concentration of benzoic acid in the water layer has been reached in 45 minutes in the case of 5600g. For the same limiting value has been required forty two hours in the case under the gravity.

Laboratory of Physical Chemistry, University of Athens, Athens, Greece.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Nernst N.: *Z. Physik. Chem.*, **47**, 52 (1904).
2. Brunner E.: *Z. Physik. Chem.*, **47**, 56 (1904).
3. Agar T. N.: *Disc. Faraday Soc.*, 26 (1947).
4. Levich B.: *Acta Physicochim.*, U.R.S.S., **19**, 117 (1944).
5. Wagner C.: *J. (and Trans.) Electrochem. Soc.*, **95**, 161 (1949).
6. Keulegan G. H.: *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **47**, 156 (1951).
7. Wilke C. R., Tobias C. W. and Eisenberg M.: *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 513 (1953).
8. Samarsev A.: *Z. Physik. Chem.*, **168A**, 45 (1934).
9. Read H. and Graham A.: *Trans. Electrochem. Soc.*, **78**, 279 (1940).
10. Brenner A.: *A. E. S. Conv. Proc.*, 28 (1941).
11. Ibl N., Barada Y. and Trümpler G.: *Helv. Chim. Acta*, **88**, 597 (1954).
12. Yannakopoulos Th. and Brenner A.: *Ανεξοινώθη την 13/10/55 εις τὸ ἐν Pittsburgh Η. Π. Α. Συνέδριον τῆς Electrochem. Soc.* 'Υπὸ δημοσίευσιν εἰς τὸ *J. Electrochem. Soc.*
13. Seidell A.: *Solubility of Organic Compounds*, Vol. II, p. 501 (Van. Nostrand Co., 1941).
14. Rauen H. and Stamm W.: *Gegenstromverteilung* s. 17 (Springer - Verlag, 1953).

Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

(Εἰσήχθη τῇ 3ῃ Ἰουνίου 1957)

## Περιγραφή μιᾶς ἀπλουστεράς καὶ ταχύτερας μεθόδου προσδιορισμοῦ τῆς ὑγρασίας εἰς τὴν σουλτανίαν

ὑπὸ ΑΥΓΕΡΙΝΟΥ ΑΧ. ΜΩΥΣΙΔΗ

Διὰ νὰ διευκολυνθῇ ὁ ἔλεγχος τῆς ὑγρασίας τῆς εἰς τὸ ἐξωτερικὸν ἐξαγομένης σουλτανίνας, πρέπει ἡ ἀκολουθητέα πρὸς τοῦτο μέθοδος νὰ παρέχῃ ἀκριβῆ ἀποτελέσματα, ἐπὶ πλέον δὲ νὰ μὴ ἀπαιτῇ εἰδικάς, πολυδαπάνους ἐνίστε, συσκευάς καὶ νὰ εἶναι ἀπλῆ καὶ ταχεῖα, δεδομένου ὅτι ἡ δειγματοληψία τῆς σουλτανίνας γίνεται κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν φορτώσεων καὶ τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἐξετάσεως τῶν δειγμάτων πρέπει νὰ δίδονται πρὸ τῆς ἀναχωρήσεως τῶν πλοίων.

Τὰ δεδομένα αὐτὰ ὠδήγησαν τὰ Ἐργαστήρια τοῦ Σταθμοῦ Ἐρεῦνης Γεωργικῆς Τεχνολογίας εἰς ἀναζήτησιν ἄλλης μεθόδου προσδιορισμοῦ τῆς ὑγρασίας εἰς τὸ ἐν λόγω προϊόν, ἀνταποκρινομένης εἰς τὰς ἀπαιτήσεις τῶν ἀνωτέρω προϋποθέσεων.

Ἡ κατωτέρω περιγραφομένη ἀπλῆ μέθοδος ἐκπληροῖ τὰς ὡς ἄνω προϋποθέσεις καὶ ὡς ἐκ τούτου δύναται ἐπιτυχῶς νὰ ἐπιλύσῃ τὰς ἀπαιτήσεις τοῦ ποιοτικοῦ ἐλέγχου τῆς εἰς τὸ ἐξωτερικὸν ἐξαγομένης σουλτανίνας, ἀκόμη δὲ ν' ἀπλουστεύσῃ καὶ ἐξυπηρετήσῃ γενικώτερον τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὑγρασίας εἰς τὰς σταφίδας κλπ.

Ἐκ τῶν περισσώτερον, μέχρι σήμερον, γνωστῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ ὑγρασίας εἰς τὴν σουλτανίαν, εἶναι:

1. Ἡ ξήρανσις εἰς 70° C ἐν κενῷ (ὑπὸ πίεσιν μικροτέραν τῶν 100 mm Hg) (1). Ἡ μέθοδος αὕτη ἐμφανίζει σταθερότητα ἀποτελεσμάτων καὶ δύναται, ὡς ἐκ τούτου, νὰ θεωρηθῇ ὡς πολὺ ἀκριβῆς καὶ κατ' ἐξοχὴν ἐνδεδειγμένη διὰ προσδιορισμοὺς ὑγρασίας εἰς προϊόντα πλούσια εἰς σάκχαρα.

Ἡ ἐν λόγω μέθοδος ἀκολουθεῖται ἀπὸ μακροῦ εἰς τὸν Σταθμὸν Ἐρεῦνης Γεωργικῆς Τεχνολογίας, ὅταν ἐπιζητοῦνται προσδιορισμοὶ ἀκριβείας. Ἄλλ' ὡς γνωστόν, παρὰ τὴν ἀκρίβειάν της, ἡ ὡς ἄνω μέθοδος δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ τύχῃ γενικῆς ἐφαρμογῆς, διότι ἀπαιτεῖ εἰδικὸν κλίβανον καὶ ἐγκατάστασιν κενοῦ. Ἐπὶ πλέον εἶναι σχετικῶς βραδεῖα, ἀφοῦ ἡ ὅλη προεργασία τοῦ δείγματος καὶ ἡ, ἐν συνε-

χεία, ξήρανσις αὐτοῦ ἀπαιτοῦν χρονικὸν διάστημα 7 ὥρων περίπου.

2. Ἡ ξήρανσις εἰς 105° C ἐπὶ 5 ὥρας, ἣν καθιερώνει κατὰ τρόπον μᾶλλον ἐπίσημον ἢ ὑπ' ἀρ. 43261/1952 ἐγκύκλιος τοῦ Γενικοῦ Χημείου τοῦ Κράτους.

Αὕτη, ἀφ' ἐνὸς μὲν συχνὰ δὲν δίδει σταθερὰ ἀποτελέσματα, ἀφ' ἐτέρου δὲ ταῦτα ἀφίστανται οὐσιωδῶς τῶν λαμβανομένων μετὰ τὴν μέθοδον τῆς ὑπὸ κενὸν ξηράνεως. Ἰδιαιτέρως τ' ἀποτελέσματα τῆς μεθόδου ξηράνεως εἰς 105° C ἐπὶ 5 ὥρας ποικίλλουν ἀναλόγως τῆς διαμέτρου τοῦ χρησιμοποιηθέντος φιαλιδίου ξηράνεως, τοῦ βάρους τῆς ληφθείσης οὐσίας καὶ τῆς σχέσεως βάρους αὐτῆς πρὸς τὴν χρησιμοποιηθεῖσαν ποσότητα χαλαζιακῆς ἄμμου κλπ. Οὕτω, ἐπὶ τῇ εὐκαιρίᾳ τῆς ἐκτελέσεως μεγάλου, σχετικῶς, ἀριθμοῦ προσδιορισμῶν ὑγρα-

σίας δειγμάτων σουλτανίνας μερίδων πρὸς ἔξαγωγήν κατὰ τὸ διαρρεῦσαν ἔτος, ἠλέγξαμεν καὶ συνεκρίναμεν τὰ ἀποτελέσματα τῆς μεθόδου ταύτης μετὰ ἀντίστοιχα τῆς μεθόδου τοῦ κενοῦ. Ἐκ τοῦ κατωτέρω παρατιθεμένου πίνακος I ἐμφαίνονται αἱ προκύψασαι διαφοραὶ ἀποτελεσμάτων. Ἐπὶ πλέον καὶ ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι σχετικῶς βραδεία, καθ' ὅτι ἀπαιτεῖ ἐν συνόλῳ 6 ὥρας περίπου.

εἰς τρόπον ὥστε τὰ ἀποτελέσματά της νὰ συμπίπτουν σχεδὸν πρὸς τὰ ἀντίστοιχα τοιαῦτα τῆς μεθόδου τοῦ κενοῦ, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ παρατιθεμένου πίνακος II συγκριτικῶν ἀποτελεσμάτων ἀριθμοῦ τινος γενομένων προσδιορισμῶν.

Καίτοι ἡ ὅλη ἐργασία προσδιορισμοῦ τῆς ὑγρασίας διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἀπαιτεῖ χρόνον μόνον μιᾶς ὥρας περίπου, ἐν τούτοις δὲν φαίνεται ὅτι εἶναι

ΠΙΝΑΞ I. Συγκριτικὰ ἀποτελέσματα τοῦ προσδιορισμοῦ ὑγρασίας τῶν δύο μεθόδων : εἰς 105° C καὶ ἐν κενῷ.

	Ξήραναις εἰς 105° C ἐπὶ 5 ὥρας		Ξήραναις εἰς 70° C ἐν κενῷ ἐπὶ 6 ὥρας	
	Ἐπαναλήψεις		Ἐπαναλήψεις	
	1η	2α	1η	2α
20 gr οὐσίας + 20 gr ἄμμου (Petri 10 cm διαμ.)	18,36	18,41	15,98	16,01
20 gr οὐσίας + 20 gr ἄμμου (φιαλ. 7 cm διαμ.)	13,91	15,32		
15 gr οὐσίας + 15 gr ἄμμου (φιαλ. 7 cm διαμ.)	15,34	16,41	15,82	15,85
10 gr οὐσίας + 10 gr ἄμμου (φιαλ. 6 cm διαμ.)	14,94	16,40		
15 gr οὐσίας + 15 gr ἄμμου (φιαλ. 7 cm διαμ.)	16,75	17,18	16,15	16,17
10 gr οὐσίας + 10 gr ἄμμου (φιαλ. 6 cm διαμ.)	16,61	17,55		
15 gr οὐσίας + 15 gr ἄμμου (φιαλ. 7 cm διαμ.)	17,63	17,74	14,95	14,96
16 gr οὐσίας + 16 gr ἄμμου (φιαλ. 7 cm διαμ.)	15,47	16,98		
10 gr οὐσίας + 10 gr ἄμμου (φιαλ. 6 cm διαμ.)	16,69	17,47	19,79	19,82
16 gr οὐσίας + 16 gr ἄμμου (φιαλ. 7 cm διαμ.)	18,61	19,17		
11 gr οὐσίας + 11 gr ἄμμου (φιαλ. 6 cm διαμ.)	18,11	20,16	16,12	16,16
16 gr οὐσίας + 16 gr ἄμμου (φιαλ. 7 cm διαμ.)	14,24	15,44		
11 gr οὐσίας + 11 gr ἄμμου (φιαλ. 6 cm διαμ.)	16,05	—		

3. Ἡ μέθοδος τῆς ἀποστάξεως τῶν δειγμάτων σουλτανίνας διὰ μίγματος ἴσων μερῶν ξυλλολίου καὶ τολουολίου (2). Ἡ μέθοδος αὕτη προσηρμόσθη καταλλήλως εἰς τὰ Ἐργαστήρια τοῦ Σταθμοῦ ἡμῶν,

ΠΙΝΑΞ II : Ἀποτελέσματα προσδιορισμοῦ ὑγρασίας διὰ ξηράνσεως ἐν κενῷ καὶ δι' ἀποστάξεως διὰ μίγματος ξυλλολίου καὶ τολουολίου.

Ξήραναις εἰς 70° C ἐν κενῷ ἐπὶ 6 ὥρας. Ἰγγρασία %	Δι' ἀποστάξεως διὰ ξυλλολίου καὶ τολουολίου. Ἰγγρασία %		Μέσος ὄρος
	Ἐπαναλήψεις		
Μέσος ὄρος δύο ἐπαναλήψεων	1η	2α	
	14,30	14,28	
14,30	14,27	—	—
14,95	14,90	—	—
14,10	14,27	—	—
14,16	14,12	14,22	14,17
15,88	15,92	15,98	15,95
15,83	15,48	15,55	15,51
16,16	15,75	15,77	15,76
19,80	19,60	19,64	19,62
16,12	16,08	16,16	16,12

δυνατὸν νὰ τύχη γενικῆς ἐφαρμογῆς, διότι καὶ λεπτή εἶναι εἰς τὴν ἐκτέλεσίν της, καὶ εἰδικῶς ἀπαιτεῖ συσκευὰς με σταθερὰς ἐστίας θερμάνσεως, αἱ ὁποῖαι, ὅσον ἀπλαῖ καὶ ἂν φαίνωνται, δὲν εἶναι εὐκόλον νὰ διατίθενται πάντοτε ὑπὸ τῶν ὀλιγώτερον ἐξωπλισμένων περιφερειακῶν Χημείων. Ἐπὶ πλέον παρουσιάζει σημαντικούς κινδύνους ἀναφλέξεων.

4. Ἡ μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς ὑγρασίας εἰς τὴν σουλτανίναν διὰ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος, τῆ βοήθειᾳ εἰδικῶν ἠλεκτρικῶν συσκευῶν (:). Τὴν μέθοδον ταύτην δὲν εἶχομεν τὴν εὐκαιρίαν νὰ δοκιμάσωμεν, ἐλλείψει τῶν ἀπαιτουμένων πρὸς τοῦτο εἰδικῶν συσκευῶν. Τὸ γεγονός ὅτι ἀπαιτεῖ εἰδικῶς συσκευὰς, ἀποτελεῖ μειονέκτημα τῆς ἀνωτέρω μεθόδου.

Οὕτω, ἐν τῇ προσπάθειᾳ μας νὰ ἐπιταχύνωμεν τὸν χρόνον τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ὑγρασίας τῆς σουλτανίνας καὶ, συγχρόνως, νὰ ἐξασφαλίσωμεν τὴν ἀπαιτουμένην ἀκρίβειαν, ἄνευ χρησιμοποιοῦμεν εἰδικῶν ἀκριβῶν συσκευῶν ἢ ὀργάνων, ἐξεπονήσαμεν τὴν κατωτέρω ἀπλῆν μέθοδον, ἡ ὁποία εἶναι συγχρόνως ταχεῖα καὶ πολὺ ἀκριβῆς.

#### Ἡ τεχνικὴ τῆς ἀπλῆς αὐτῆς μεθόδου

Εἰς φιαλίδιον ζυγίσεως, διαμέτρου 7 cm, ξηραί-



νομεν 1,4 gr λεπτοδιαμοιρασμένου άμιάντου. Προσθέτομεν 3,5 gr περίπου τρίς άλεσθείσης ούσιας (σουλτανίνας) και είτα όλίγον θερμόν ύδωρ, πρὸς όμοιομορφον άνάμιξιν τῆς ούσιας μετὰ τοῦ άμιάντου. Έν συνεχείᾳ έξατμίζομεν τὸ προστεθὲν ύδωρ ἐπὶ ζέοντος άτμολούτρου, μέχρις ότου τὸ φιαλίδιον (μετὰ τοῦ δείγματος) άποκτήσῃ τὸ πρὸ τῆς προσθήκης τοῦ θερμοῦ ύδατος βάρος του, με προσέγγισιν ± 0,3 gr (τὸ φιαλίδιον πρὸς τοῦτο ζυγίζεται κατὰ διαστήματα, ὡς εἶναι θερμόν). Με όλίγην έξάσκησιν ἢ έπαναφορὰ τοῦ φιαλιδίου εἰς τὸ άρχικόν περίπου βάρος του δύναται νά γίνεται και έμπειρικῶς άκόμη, εἰς τρόπον ὡστε νά εἶναι άρκετῆ μία μόνον ζύγισις.

Μετὰ τὴν έπαναφορὰν τοῦ φιαλιδίου (μετὰ τοῦ περιεχομένου του) εἰς τὸ άρχικόν των βάρος, θέτομεν τοῦτο ἐπὶ ζέοντος άτμολούτρου και ξηραίνομεν ἐπὶ 75 λεπτὰ τῆς ὥρας. Καθ' ὄλην τὴν διάρκειαν τῆς ξηράνσεως ταύτης ὁ πυθμὴν τοῦ φιαλιδίου δέον νά εἶναι, σχεδόν ὀλόκληρος, έκτεθειμένος εἰς τοὺς άτμούς. Μετὰ πάροδον τοῦ χρόνου τῶν 75', στεγνώνομεν έπιμελῶς τὴν έξωτερικὴν έπιφάνειαν τοῦ φιαλιδίου διὰ καθαροῦ ύφάσματος, θέτομεν εἰς ξηραντῆρα και, μετὰ τὴν ψύξιν, ζυγίζομεν. Έκ τῆς διαφορᾶς τοῦ βάρους ύπολογίζομεν τὴν ύγρασίαν τοῦ δείγματος.

Τοὺς κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην γενομένους προσδιορισμοὺς ύγρασίας ἐπὶ πολλῶν δειγμάτων ξηρᾶς σουλτανίνας, συνεκρίναμεν πάντοτε πρὸς τὰ άποτελέσματα ξηράνσεως ἐν κενῷ σουλτανίνας τῶν ίδίων δειγμάτων.

Κατωτέρω παραθέτομεν τὸν ὑπ' άριθ. III πί-

βανόμενα. Αἱ εύρεθεῖσαι ένίστε διαφοραὶ δὲν ὑπερβαίνουσι τὸ ποσοστὸν ± 0,5 ἕως 0,6% ἐπὶ τοῦ άποτελέσματος τῆς ἐν κενῷ ξηράνσεως, ὡς εἰς τὸν πίνακα III παρατίθεται. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἢ διάρκειαν τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ύγρασίας (χρόνος ξηράνσεως) τῆς σουλτανίνας μειοῦται ἀπὸ 6 ὥρας (μέθοδος τοῦ κενοῦ) εἰς 75 λεπτὰ μόνον.

Αἱ πολλαὶ έπαναλήψεις, τὰς ὁποίας έξετελέσαμεν κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν ἐν λόγω δοκιμῶν εἰς τὰ Έργαστήρια τοῦ Σταθμοῦ, άπέδειξαν ὅτι δυνάμεθα νά εύρωμεν τὴν άκριβῆ έπίσης ύγρασίαν περιορίζοντες έτι περισσότερον, εἰς 45 λεπτὰ μόνον, τὸν άπαιτούμενον χρόνον ξηράνσεως τῶν ὡς άνω 75 λεπτῶν τῆς ὥρας, άρκεῖ νά αυξάνωμεν κατὰ ποσοστὸν 1% τὸ εύρεθὲν άποτέλεσμα περιεκτικότητος ύγρασίας έκάστου δείγματος εἰς τὰ 45'.

Τὰ εἰς τὸν πίνακα III άναφερόμενα προηγουμένως δείγματα έξυγίζοντο σταθερῶς, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ξηράνσεως των ἐπὶ άτμολούτρου πρῶτον μετὰ πάροδον 45'. Ὡς εμφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος IV, ἡ ύγρασία έκάστου δείγματος, ἢ λαμβανομένη μετὰ ξήρανσιν ἐπὶ άτμολούτρου ἐπὶ 45', ὑπολείπεται τῆς πραγματικῆς και τῆς λαμβανομένης με τὴν μέθοδον τοῦ κενοῦ, μόνον κατὰ ποσοστὸν 1%.

Καταλήγομεν οὕτω εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι, διὰ τὸν άκριβῆ προσδιορισμὸν τῆς ύγρασίας δειγμάτων σουλτανίνας, δυνάμεθα νά χρησιμοποιήσωμεν τὴν άπλην αὐτὴν μέθοδον τῆς ξηράνσεως ἐπὶ ζέοντος άτμολούτρου ἐπὶ 45' μόνον, άρκεῖ, ὅπως άνεφέραμεν προηγουμένως, νά προσθέτωμεν εἰς τὸ εύρισκόμενον άποτέλεσμα τῆς ύγρασίας έκάστου δείγματος (ἢ εἰς

ΠΙΝΑΞ III : Συγκριτικὰ άποτελέσματα τοῦ προσδιορισμοῦ ύγρασίας ἐπὶ ξηρᾶς σουλτανίνας διὰ τῶν δύο μεθόδων (ἐπὶ άτμολούτρου και ἐν κενῷ).

Ξήρανσις εἰς 70° C ἐν κενῷ ἐπὶ 6 ὥρας	Ξήρανσις ἐπὶ άτμολούτρου ἐπὶ 75'					Μέσος ὁρος	% Διαφορὰ
	Έπαναλήψεις				Μέσος ὁρος		
Μέσος ὁρος δύο έπαναλήψεων	1η	2α	3η	4η		Μέσος ὁρος	% Διαφορὰ
12,58	12,52	12,55	—	—	12,53	-0,4	
17,00	16,96	16,99	—	—	16,97	-0,18	
14,78	14,84	14,84	—	—	14,84	+0,40	
15,71	15,67	15,63	15,67	15,72	15,67	-0,25	
16,45	16,45	16,43	16,50	16,49	16,47	+0,12	
16,08	16,10	15,95	16,03	16,02	16,02	-0,37	
15,47	15,42	15,39	15,46	15,45	15,43	-0,26	
15,31	15,28	15,29	15,32	15,33	15,30	-0,06	
14,68	14,58	14,61	14,68	14,65	14,63	-0,34	
15,56	15,49	15,46	15,47	15,52	15,49	-0,45	
16,62	16,49	16,58	16,59	16,50	16,54	-0,48	
16,65	16,60	16,60	16,64	16,69	16,64	-0,06	
15,93	15,91	15,87	15,90	15,91	15,90	-0,37	

νακα, ἐκ τοῦ ὁποίου εμφαίνονται τὰ άποτελέσματα τῶν δύο ὡς άνω συγκρινόμενων μεθόδων.

Έξετάζοντες τὰ άποτελέσματα τοῦ ὡς άνω πίνακος, συνάγομεν τὸ συμπέρασμα ὅτι, ἡ άπληῆ αὐτῆς μέθοδος δίδει έξαιρετικὰ άποτελέσματα άκριβείας, συγκρινόμενα με τὰ διὰ τῆς μεθόδου τοῦ κενοῦ λαμ-

τὸν μέσον ὄρον τῶν έπαναλήψεων, ὅπως εμφαίνεται εἰς τὸν πίνακα IV) ποσοστὸν 1% ἐπὶ τοῦ ληφθέντος άποτελέσματος. Τὰ ἐν λόγω άποτελέσματα συμπίπτουσι τόσο με τὰ ὑπὸ τῆς μεθόδου τοῦ κενοῦ έξαγόμενα, ὅσον και με τὰ αντίστοιχα τῆς ξηράνσεως ἐπὶ άτμολούτρου ἐπὶ 75'.

ΠΙΝΑΞ IV : Αποτελέσματα ξηράνσεως επί ατμολούτρου επί 45' μετά την προσαύξησιν κατά 1% εν συγκρίσει πρὸς τ' ἀντίστοιχα τῆς μεθόδου τοῦ κενοῦ καὶ τῆς ξηράνσεως ἐπὶ 75'.

Ξήρανοις ἐπὶ ατμολούτρου ἐπὶ 45'				Μέσος ὄρος	+ 1 % ἐπὶ τοῦ μέσου ὄρου	Υγρασία μέσος ὄρος δύο ἐπαναλήψεων εἰς 70° C ἐν κενῷ	Υγρασία μέσος ὄρος ἐπὶ ατμολούτρου ἐπὶ 75'
Ἐπαναλήψεις							
1η	2α	3η	4η				
12,41	12,43	—	—	12,42	12,54	12,58	12,53
16,82	16,89	—	—	16,85	17,02	17,00	16,97
14,68	14,69	—	—	14,68	14,82	14,78	14,84
15,52	15,53	15,54	15,59	15,54	15,69	15,71	15,67
16,15	16,17	16,28	16,29	16,22	16,38	16,45	16,47
15,88	15,96	15,96	15,96	15,94	16,10	16,08	16,02
15,19	15,24	15,29	15,30	15,25	15,40	15,47	15,43
15,08	15,09	15,11	15,13	15,10	15,25	15,31	15,30
14,49	14,49	14,53	14,58	14,52	14,66	14,68	14,63
15,31	15,32	15,33	15,39	15,34	15,49	15,56	15,49
16,34	16,35	16,35	16,44	16,37	16,53	16,62	16,54
16,50	16,51	16,59	16,61	16,55	16,71	16,65	16,64
15,73	15,77	15,78	15,78	15,76	15,92	15,96	15,90

**Σχέσις ἐπιφανείας φιαλιδίου πρὸς βάρους ξηρανομένης οὐσίας**

Τὰ ἀνωτέρω ἀποτελέσματα τῆς ὑγρασίας διὰ τῆς μεθόδου τῆς ξηράνσεως ἐπὶ ατμολούτρου ἐπὶ 75' (ἢ ἐπὶ 45' με προσαύξησιν κατά 1%), λαμβάνονται ὅταν χρησιμοποιῶμεν, ὡς ἐλέχθη, φιαλίδιον 7 cm διαμ. καὶ 3,5 gr οὐσίας με 1,4 gr ἀμιάντου (90 mg οὐσίας καὶ 36 mg ἀμιάντου κατὰ cm<sup>2</sup> ἐπιφανείας).

ΠΙΝΑΞ V : Συγκριτικὰ ἀποτελέσματα προσδιορισμοῦ ὑγρασίας: διὰ φιαλιδίων διαφόρου διαμέτρου καὶ ξηράνσεως ἐν κενῷ.

Φιαλίδιον 6 cm διαμ. (2,6gr οὐσίας +1,04gr ἀμιάντου) ξήρανοις ἐπὶ 75'		Φιαλίδιον 7 cm διαμ. (3,5gr οὐσίας +1,4gr ἀμιάντου) ξήρανοις ἐπὶ 75'		Ξήρανοις εἰς 70° C ἐν κενῷ ἐπὶ 6 ὥρας
Ἐπαναλήψεις		Ἐπαναλήψεις		
1η	2α	1η	2α	Μέσος ὄρος δύο ἐπαναλήψεων
17,18	17,20	17,16	17,18	
15,32	15,33	15,28	15,29	15,31
14,61	14,68	14,58	14,61	14,68

Διὰ φιαλίδια μικροτέρας ἢ μεγαλυτέρας διαμέτρου, αἱ ἐκάστοτε λαμβανόμεναι ποσότητες οὐσίας καὶ ἀμιάντου δέον, συμφώνως πρὸς τὰς δοκιμὰς καὶ

ἐπαναλήψεις μας, νὰ εἶναι τοιαῦται, ὥστε ἡ ἀντιστοιχοῦσα ποσότης αὐτῶν κατὰ μονάδα ἐπιφανείας τοῦ φιαλιδίου νὰ παραμένῃ πάντοτε σταθερά, ὡς ἄνω (90 mg οὐσίας καὶ 36 mg ἀμιάντου).

Εἰς τὸν παραπλεύρωζ πίνακα V παρατίθενται τὰ συγκριτικὰ ἀποτελέσματα τοῦ προσδιορισμοῦ ὑγρασίας ἐπὶ φιαλιδίων διαμέτρου 6 καὶ 7 cm με τὰ ἀντίστοιχα, δι' ἕκαστον ἐξ αὐτῶν, ποσὰ οὐσίας καὶ ἀμιάντου, ἐν συσχετισμῷ πάντοτε πρὸς τὰ διὰ τῆς μεθόδου τοῦ κενοῦ λαμβανόμενα.

Δεδομένου ὅτι ἡ ὡς ἄνω ἀπλήθης μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς ὑγρασίας ἐν τῇ ξηρᾷ σουλτανίνα ἐπὶ ατμολούτρου εἶναι ἀρκούντως ταχεῖα, ὅσον καὶ ἀπλήθης καὶ ἀκριβῆς, ἀπομένει νὰ ἐξετασθῇ ἂν, μετὰ τῆς αὐτῆς ἀκριβείας, δυνάμεθα νὰ ἐκτελῶμεν προσδιορισμοὺς ὑγρασίας καὶ ἐπὶ ἄλλων ὁμοειδῶν προϊόντων (κορινθιακῆς σταφίδος, ξηρῶν σύκων, δαμασκηνῶν καὶ λοιπῶν ξηρανθειῶν ὀπωρῶν).

Ἦδη, τὴν ἀπλήθην αὐτὴν μέθοδον ἐδοκιμάσαμεν ἐπιτυχῶς δύο φορὰς καὶ ἐπὶ ξηρῶν σύκων, με ἐξ ἴσου ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα, ὅπως φαίνεται ἐκ τοῦ κατωτέρω πίνακος VI.

Τὰ ἐπὶ τοῦ ὡς ἄνω θέματος περαιτέρω πειράματα μας καὶ τ' ἀποτελέσματά των θὰ ἀνακοινώσωμεν εἰς νεωτέραν μελέτην μας.

ΠΙΝΑΞ VI : Συγκριτικὰ ἀποτελέσματα προσδιορισμοῦ ὑγρασίας ἐπὶ ξηρῶν σύκων διὰ ξηράνσεως ἐπὶ ατμολούτρου καὶ ἐν κενῷ.

Ξήρανοις εἰς 70° C ἐν κενῷ ἐπὶ 6 ὥρας			Ξήρανοις ἐπὶ ατμολούτρου									
			ἐπὶ 45'				ἐπὶ 75'					
Ἐπαναλήψεις		Μέσος ὄρος 2 ἐπαναλήψεων	Ἐπαναλήψεις		Μέσος ὄρος	Ἐπαναλήψεις		Μέσος ὄρος				
1η	2α		1η	2α		3η	4η					
22,83	22,83	22,83	22,54	22,58	—	—	22,56	22,76	22,76	—	—	22,76
17,17	17,21	17,19	16,91	16,92	16,95	17,05	16,96	17,20	17,18	17,16	17,18	17,18

## R É S U M É

Description d'une méthode simple et rapide pour l'évaluation de l'humidité des raisins secs (sultanine)

Par A. MOUSSIDIS

Afin de faciliter le contrôle de l'humidité des raisins secs (sultanine) exportés à l'étranger, l'auteur du présent article propose une méthode simple, précise et en même temps rapide du dosage de l'humidité.

Il expose les résultats obtenus par la méthode simple qui consiste à faire sécher 3,5 gr de la matière dans un cristallisateur de 7 cm de diamètre, préalablement séché et taré avec 1,4 gr d'amiante. Le séchage s'effectue au bain-marie bouillant pendant 75 minutes ou, encore, pen-

nant 45 minutes en augmentant alors d'1% le résultat obtenu.

Les résultats ainsi obtenus correspondent exactement à ceux de la méthode officielle du séchage à 70°C sous vide, pendant 6 heures. Les différences parfois observées entre les deux méthodes ne dépassent pas 0,5 à 0,6%.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists. Seventh edition, 1950, σελ. 320.
2. University of California, Berkeley, California, Bulletin 680, september 1943, σελ. 43.
3. Gruess V. W.: Commercial fruit and vegetable products. Mc. Graw-Hill, Third edition 1948, σελ. 593.

Εργαστήριο Σταθμού Έρευνας Γεωργικής Τεχνολογίας Υπουργείου Γεωργίας.

(Εισήχθη τη 6η Ιουνίου 1957)

## Περὶ τῆς σκληρότητος, τοῦ προσανατολισμοῦ καὶ τῆς ἀντοχῆς μετάλλων ἀποτιθεμένων ἠλεκτρολυτικῶς ἐπὶ ἀγωγῶν καὶ γραφίτωμένων μὴ ἀγωγῶν ἐπιφανειῶν

A. Ἀπόθεσις χαλκοῦ ἐπὶ γραφίτωμένων μὴ ἀγωγῶν ἐπιφανειῶν

I. Λουτρόν θεικοῦ χαλκοῦ

II. Μετρήσεις συναρτήσεως τῆς πυκνότητος ρεύματος

ὑπὸ Θ. Ν. ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗ καὶ Π. ΚΑΡΑΔΗΜΟΥ (\*)

Εἰς προηγουμένην μελέτην εἶχεν ἀποδειχθῆ ὅτι, κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν ἀπόθεσιν χαλκοῦ ἐπὶ γραφίτωμένης μὴ ἀγωγῆς ἐπιφανείας, ἡ σκληρότης τοῦ χαλκοῦ αὐξάνει μετὰ τοῦ πάχους του, συγχρόνως δὲ ἄρχεται καὶ ἐντείνεται προσανατολισμὸς τούτου. Ὁ προσανατολισμὸς οὗτος ἀπεδόθη εἰς τὴν πιθανὴν ἐπίδρασιν τῆς βαρύτητος.

Εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην διερευνῶνται τὰ αὐτὰ φαινόμενα ὑπὸ διαφόρους πυκνότητος ρεύματος. Δι' ὅλας τὰς ἐξετασθείσας πυκνότητος ρεύματος (0,5 — 4 A/dm<sup>2</sup>) ὑπάρχει ὠρισμένον πάχος, πέραν τοῦ ὁποίου ἄρχεται προσανατολισμὸς.

Μεταξὺ τοῦ πάχους τούτου (Π) καὶ τῆς πυκνότητος ρεύματος (Z) ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις:  $Z^2 = K \cdot \Pi$ .

Μεταξὺ πάχους ἐνάρξεως πλήρους προσανατολισμοῦ ≡ πάχους μεγίστης σκληρότητος (Π') καὶ πυκνότητος ρεύματος (Z) ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις:  $\Pi'^2 = K' \cdot Z$ .

Μεταξὺ πυκνότητος ρεύματος (Z) καὶ μεγίστης σκληρότητος (Σ) ἰσχύει ἡ σχέση:  $\Sigma = -A/Z + B$ .

Προσανατολισμένη εἶναι καὶ ἡ ἀπόθεσις ἐπὶ καθέτου ἠλεκτροδίου ὑπὸ ἀνάδευσιν.

Τὰ δεδομένα ταῦτα ἐνισχύουν τὴν ἄποψιν ἐπιδράσεως τῆς βαρύτητος διὰ τὴν δημιουργίαν προσανατολισμοῦ.

### Εἰσαγωγή

Εἰς προγενεστέραν μελέτην (1) εἶχεν ἀποδειχθῆ, ὅτι κατὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν ἀπόθεσιν χαλκοῦ ἐξ ὀξίνου λουτροῦ θεικοῦ χαλκοῦ ἐπὶ ἀγωγίμοποιηθείσης διὰ γραφίτου ἐπιφανείας γύψου, ἡ σκληρό-

της τοῦ χαλκοῦ αὐξάνει μετὰ τοῦ πάχους τούτου (ὑπὸ σταθερὰς συνθήκας ἠλεκτρολύσεως).

Παράλληλος πρὸς τὴν αὐξήσιν τῆς σκληρότητος εἶναι ἡ ἐναρξίς καὶ ἔντασις προσανατολισμοῦ τοῦ μετάλλου. Ἡ αὐξήσις τῆς σκληρότητος ἀπεδόθη εἰς τὸν προσανατολισμὸν, ὁ δὲ προσανατολισμὸς εἰς τὴν πιθανὴν ἐπίδρασιν τῆς βαρύτητος. Πρὸς λεπτομερεστέραν διερεύνησιν τῶν δεδομένων τούτων καὶ

(\*) Διπλωματικὴ ἐργασία.

τῆς ἔρμηνείας των, ἐγένοντο μετρήσεις τοῦ προσανατολισμοῦ καὶ τῆς σκληρότητος τοῦ μετάλλου εἰς διάφορα πάχη, ὅταν τοῦτο ἀποτίθεται ὑπὸ διαφόρου πυκνότητος ρεύματος.

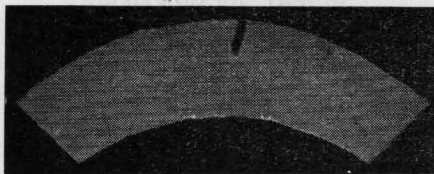
Τὸ χρησιμοποιηθὲν λουτρόν καὶ ἡ τεχνικὴ ἐλέγχου τοῦ προσανατολισμοῦ ὡς καὶ μετρήσεως τῆς σκληρότητος ἦσαν αἱ αὐταί, αἵτινες ἐχρησιμοποιήθησαν εἰς τὴν προηγούμενην μελέτην.

Ἐλήφθησαν δοκίμια διαφόρων παχῶν ὑπὸ τὰς ἀκολουθοῦσας πυκνότητος ρεύματος: 0,5—1,5—2—3—4 A/dm<sup>2</sup>, ἐχρησιμοποιήθησαν δέ, πρὸς ἐξαγωγήν συμπερασμάτων, καὶ τὰ ἀποτελέσματα τῆς προγενεστέρως μελέτης, ληφθέντα ὑπὸ πυκνότητα ρεύματος 1 A/dm<sup>2</sup>.

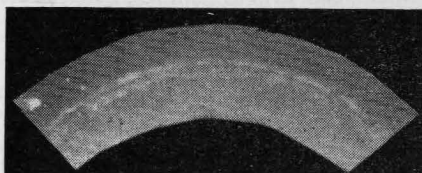
### Πειραματικὸν μέρος

#### 1. Προσανατολισμὸς

1. Πυκνότης ρεύματος 0,5 A/dm<sup>2</sup>. Ἐγένοντο ἀκτινολυσεις εἰς πάχη 0,2 mm καὶ 0,245 mm (εἰκ. 1 καὶ 2) ἀντιστοίχως. Ἡ εἰκὼν 1 παρουσιάζει ἑναρξιν προσανατολισμοῦ, ἐνῶ εἰς τὴν 2 ὁ προσανατολισμὸς ἔχει ἐνταθῆ.



Εἰκ. 1.



Εἰκ. 2.

Ἐπιβεβαιοῦται οὕτω καὶ εἰς τὴν πυκνότητα ρεύματος ταύτην, ὅτι ὁ προσανατολισμὸς ἐντείνεται συναρτήσῃ τοῦ πάχους. Τὸ ἐλάχιστον πάχος, ἀπὸ τοῦ ὁποίου ἄρχεται ὁ προσανατολισμὸς, δὲν εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορισθῇ ἐνταῦθα, καθ' ὅτι, λόγω τῆς μικρᾶς πυκνότητος ρεύματος, ἡ γραφισθεῖσα ἐπιφάνεια γύψου ἀργεῖ νὰ καλυφθῆ ὑπὸ χαλκοῦ καὶ μέχρι πάχους ἄνω τοῦ 0,1 mm, κατὰ τρόπον ὥστε κατὰ τμήματα τὸ δοκίμιον μέχρι πάχους 0,1 mm δημιουργεῖται ὑπὸ διαφόρου πυκνότητος ρεύματος.

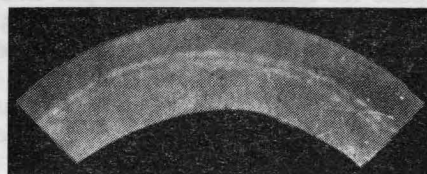
2. Πυκνότης ρεύματος 1,5 A/dm<sup>2</sup>. Εἰς τὴν πυκνότητα ταύτην ρεύματος ἐλήφθησαν ἀκτινογραφήματα διὰ πάχη χαλκοῦ 0,12 mm, 0,23 mm καὶ 0,39 mm (εἰκ. 3, 4 καὶ 5 ἀντιστοίχως).

Εἰς τὴν εἰκόνα 3 παρουσιάζονται σαφῆ ἴχνη ἐνάρξεως προσανατολισμοῦ, ἐπομένως τὸ ἐλάχιστον πάχος, ἄνω τοῦ ὁποίου ἄρχεται ὁ προσανατολισμὸς, θὰ εἶναι 0,12 mm. Εἰς τὸ πάχος 0,23 mm ὁ προσανατολισμὸς ἔχει προχωρήσει (εἰκ. 4), ἐνῶ εἰς

πάχος 0,39 mm (εἰκ. 5) ὁ προσανατολισμὸς εἶναι πλήρης. Ἐκ τῶν ἀκτινογραφημάτων τούτων προκύπτει ἐκ νέου τὸ συμπέρασμα, ὅτι δι' αὐξήσεως



Εἰκ. 3.



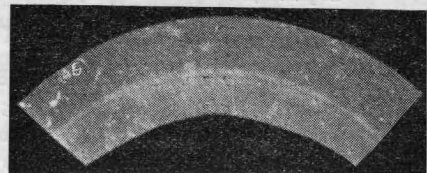
Εἰκ. 4.



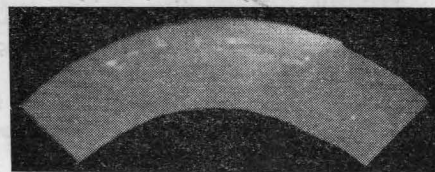
Εἰκ. 5.

τοῦ πάχους τοῦ χαλκοῦ ἄρχεται καὶ ἐντείνεται ὁ προσανατολισμὸς. Ἐπὶ πλέον, τὸ πάχος ἐνάρξεως τούτου (0,12 mm) εἶναι μεγαλύτερον διὰ τὸ ἀντίστοιχον πάχος (0,07 mm) τῆς πυκνότητος ρεύματος 1 A/dm<sup>2</sup>.

3. Πυκνότης ρεύματος 2 A/dm<sup>2</sup>. Ἐγένοντο ἀκτινολυσεις διὰ πάχη 0,23 mm καὶ 0,65 mm (εἰκ. 6 καὶ 7 ἀντιστοίχως).



Εἰκ. 6.

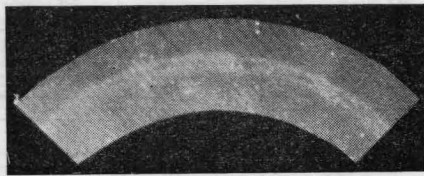


Εἰκ. 7.

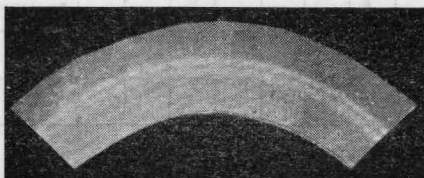
Εἰς τὴν εἰκόνα 6 ἐμφαίνεται ἑναρξιν προσανατολισμοῦ. Ἐπομένως τὸ πάχος ἐνάρξεως τούτου εἶναι 0,22 mm (βλέπε πίνακα 1). Ἡ εἰκὼν 7 παρουσιάζει πλήρη προσανατολισμόν. Διὰ τὴν πυκνότητα ταύτην ρεύματος συμπεραίνεται, ὅτι καὶ ἐδῶ ὁ προσανατολισμὸς ἐντείνεται δι' αὐξήσεως τοῦ πάχους. Τὸ δὲ πάχος, ἀπὸ τοῦ ὁποίου ἄρχεται ὁ προσανα-

νατολισμός, είναι μεγαλύτερον του αντίστοιχου δια πυκνότητα ρεύματος 1,5 A/dm<sup>2</sup>.

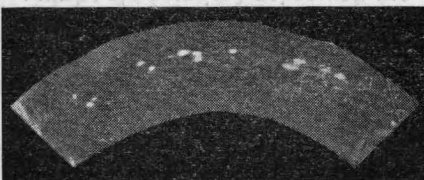
4. Πυκνότης ρεύματος 3 A/dm<sup>2</sup>. Έγένοντο ακτινογραφήματα εις πάχη 0,56 mm, 0,79 mm, 1,26 mm, (είκ. 8, 9 και 10).



Είκ. 8.



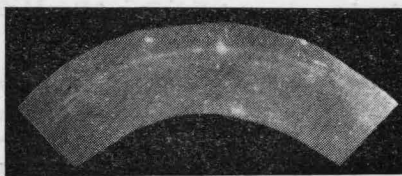
Είκ. 9.



Είκ. 10.

Έκ τῆς εικόνας 8 ἐμφαίνεται, ὅτι καὶ ἐδῶ ἐμφανίζεται προσανατολισμός, ὅστις ἐντείνεται μετὰ τοῦ πάχους. Εἰς πάχος 1,26 mm ὑπάρχει ἤδη πλήρης προσανατολισμός. Τὸ πάχος, πέραν τοῦ ὁποίου ἀρχεται ὁ προσανατολισμός (0,65 mm), εἶναι μεγαλύτερον τοῦ ἀντιστοίχου πάχους διὰ πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm<sup>2</sup>.

5. Πυκνότης ρεύματος 4 A/dm<sup>2</sup>. Έγένετο ακτινολύσις εις πάχος 0,92 mm (είκ. 11).



Είκ. 11.

Έκ τῆς εικόνας 11 ἐμφαίνεται ὅτι καὶ ἐνταῦθα ἀρχεται προσανατολισμός.

Τὸ πάχος ἐνάρξεως τοῦ προσανατολισμοῦ (0,90 mm) εἶναι μεγαλύτερον τοῦ ἀντιστοίχου διὰ πυκνότητα ρεύματος 3 A/dm<sup>2</sup>.

Έκ τῶν ἀνωτέρω μετρήσεων ἐμφαίνεται, ὅτι διὰ τὰς μελετηθείσας πυκνότητας ρεύματος ὑπάρχει πάντοτε ἓνα πάχος, πέραν τοῦ ὁποίου ἀρχεται προσανατολισμός. Τοῦτο βεβαίως δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ συμβαίνει καὶ δι' οἰανδήποτε τιμὴν τῆς πυκνότητος ρεύματος, καθ' ὅσον, ὡς γνωστόν, ἡ ταχύτης δημιουργίας προσανατολισμένων κόκκων εἶναι μικροτέ-

ρα τῆς ταχύτητος κρυσταλλώσεως τοῦ χαλκοῦ. Ἐπειδὴ δὲ εἶναι γνωστόν, ὅτι πέραν ὠρισμένης ταχύτητος ἀποθέσεως (πυκνότητος ρεύματος 20 A/dm<sup>2</sup>) ὁ χαλκὸς ἀποτίθεται ἀμορφος, τὸ ὄριον ταχύτητος ἀποθέσεως προσανατολισμένου χαλκοῦ θὰ εἶναι πολὺ μικρότερον τῶν 20 A/dm<sup>2</sup>.

Τὸ ἐλάχιστον πάχος, πέραν τοῦ ὁποίου ἀρχεται ὁ προσανατολισμός, συναρτῆσει τῆς πυκνότητος ρεύματος, δίδεται εἰς τὸν κάτωθι πίνακα (πίν. I).

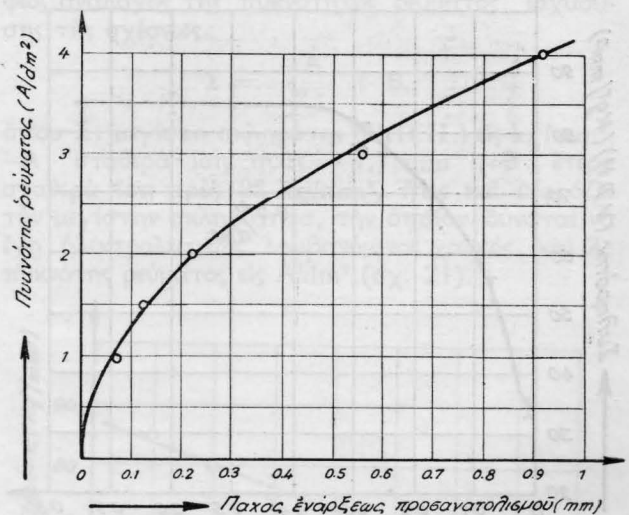
ΠΙΝΑΞ I: Ἐπίδρασις πυκνότητος ρεύματος ἐπὶ τοῦ πάχους ἐνάρξεως προσανατολισμοῦ.

Πυκνότης ρεύματος (A/dm <sup>2</sup> )	Πάχος ἐνάρξεως προσανατολισμοῦ (mm)
1	0,07
1,5	0,12
2	0,22
3	0,56
4	0,92

Ἐὰν εἰς σύστημα συντεταγμένων φέρωμεν ὡς τεταγμένας τὴν πυκνότητα ρεύματος καὶ τετημμένας τὸ ἐλάχιστον πάχος, πέραν τοῦ ὁποίου ἀρχεται ὁ προσανατολισμός, λαμβάνεται τὸ κάτωθι διάγραμμα (σχ. 12).—Έκ τῶν πειραματικῶν μετρήσεων διέρεται μετὰ πολὺ καλῆς προσεγγίσεως παραβολή:

$$Z^2 = KP,$$

ὅπου Z: πυκνότης ρεύματος εἰς A/dm<sup>2</sup>, Π: πάχος

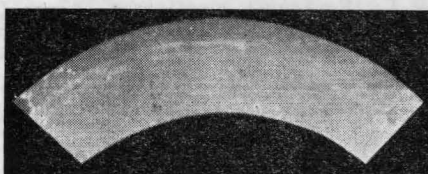


Σχ. 12. Πάχος ἐνάρξεως προσανατολισμοῦ συναρτῆσει πυκνότητος ρεύματος.

ἐνάρξεως προσανατολισμοῦ εἰς mm καὶ K: σταθερὰ ἴση πρὸς 17 A<sup>2</sup> · dm<sup>-4</sup> · mm<sup>-1</sup>. (Εἰς τὸ σχ. 12 τὰ σημεῖα εἶναι αἱ πειραματικαὶ μετρήσεις καὶ ἡ καμπύλη, ἢ ὑπολογισθεῖσα παραβολὴ με κατάλληλον K, ὥστε αὐτὴ νὰ διέλθῃ πλησιέστερον πρὸς τὰ πειραματικῶς εὑρεθέντα σημεῖα.)

Τὰ ἀνωτέρω δεδομένα ἐνισχύουν τὴν ἄποψιν ἐπι-

δράσεως τής βαρύτητας διά τήν έναρξιν προσανατολισμοῦ, διότι ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ πυκνότης ρεύματος, τόσον μικρότεροι εἶναι οἱ σχηματιζόμενοι κόκκοι καὶ ἀπαιτεῖται μεγαλύτερον πάχος τούτων, ὥστε νά δράσῃ ἡ βαρύτης (διαδοχικαὶ κάμψεις τῶν διαφόρων κόκκων). Παρασκευὴ ἐξ ἄλλου δοκίμιου ὑπὸ πυκνότητα ρεύματος  $1 \text{ A/dm}^2$  καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν ὁδηγεῖ διά κατακόρυφον δοκίμιον καὶ πάλιν εἰς προσανατολισμὸν (εἰκ. 13).

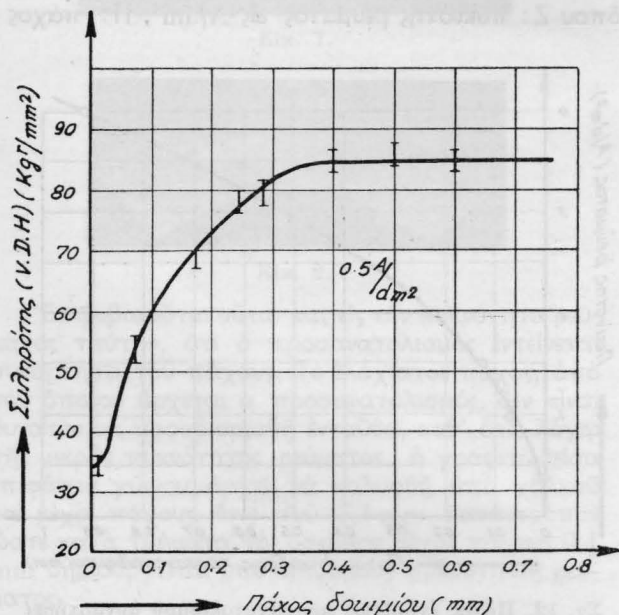


Εἰκ. 13.

Τοῦτο ἀποκλείει ὡς αἴτιον τοῦ προσανατολισμοῦ τήν δημιουργίαν ρευμάτων ἐντὸς τοῦ ὑγροῦ. Δηλαδή, λόγω ἀραιώσεως τής πυκνότητος τοῦ λουτροῦ εἰς τήν γειτονίαν τοῦ ἠλεκτροδίου νά ἀνέρχεται τὸ λουτρόν πρὸς τὰ ἄνω καὶ νά ὀφείλεται εἰς τοῦτο ὁ προσανατολισμὸς.

II. Σκληρότης

Γενομένων μετρήσεων διά τής μεθόδου Mikrobrenell, ἐλήφθησαν τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα (διαγράμματα 14-18).

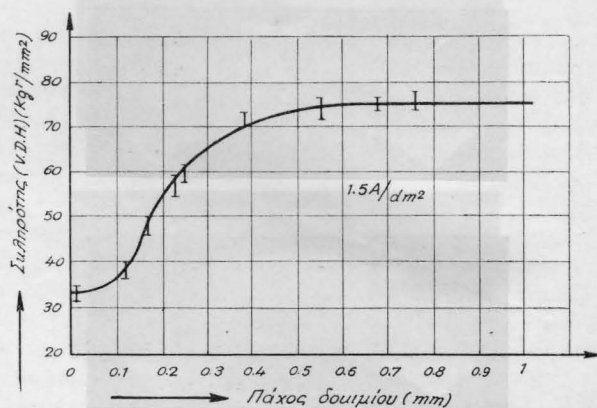


Σχ. 14. Σκληρότης συναρτήσεϊ τοῦ πάχους τοῦ δοκίμιου διά πυκνότητα ρεύματος  $0,5 \text{ A/dm}^2$ .

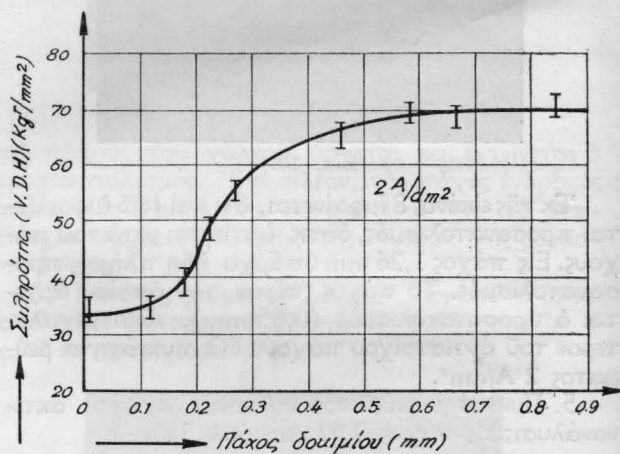
Ἐκ τῶν διαγραμμάτων τούτων προκύπτει τὸ εἰς τήν ἐπομένην σελίδα συνοπτικὸν διάγραμμα (σχ. 19). Ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ σχ. 19 πιστοποιεῖται ἐκ νέου τὸ ἐκ τῶν ἀκτινογραφημάτων προκύψαν, ὅτι ὅσον μεγαλύτερα ἡ πυκνότης ρεύματος, τόσον μεγαλύτερον τὸ πάχος, πέραν τοῦ ὁποίου

ἄρχεται ὁ προσανατολισμὸς. (Ταύτισις σημείου αὐξήσεως τής σκληρότητος καὶ ἐνάρξεως τοῦ προσανατολισμοῦ, προγενεστέρα μελέτη.)

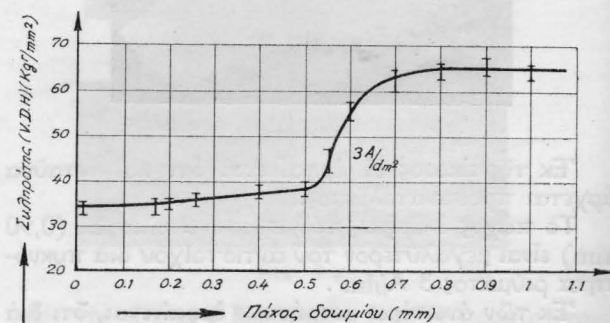
Ἐκ τοῦ αὐτοῦ διαγράμματος ἐμφαίνεται, ὅτι ὅσον μεγαλύτερα ἡ πυκνότης ρεύματος, τόσον με-



Σχ. 15. Σκληρότης συναρτήσεϊ τοῦ πάχους τοῦ δοκίμιου διά πυκνότητα ρεύματος  $1,5 \text{ A/dm}^2$ .



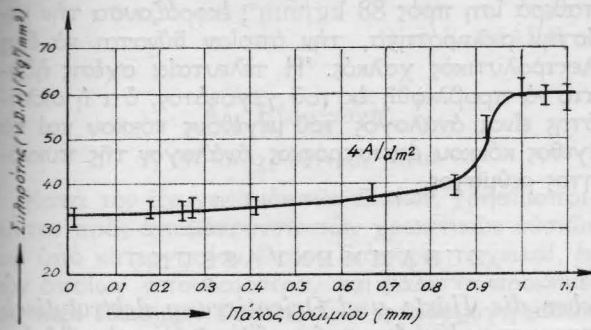
Σχ. 16. Σκληρότης συναρτήσεϊ τοῦ πάχους τοῦ δοκίμιου διά πυκνότητα ρεύματος  $2 \text{ A/dm}^2$ .



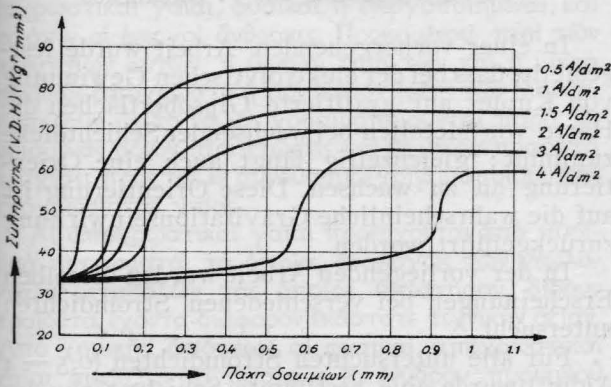
Σχ. 17. Σκληρότης συναρτήσεϊ τοῦ πάχους τοῦ δοκίμιου διά πυκνότητα ρεύματος  $3 \text{ A/dm}^2$ .

γαλύτερον τὸ πάχος, πέραν τοῦ ὁποίου ἄρχεται ὁ μέγιστος προσανατολισμὸς (πίν. II), ἢ, ὅπερ τὸ αὐτό, τόσον μεγαλύτερον τὸ πάχος, πέραν τοῦ ὁποίου

ο χαλκός αποκτά την μέγιστη σκληρότητά του (διά την δοθείσαν πυκνότητα ρεύματος).



Σχ. 18. Σκληρότης συναρτήσει του πάχους του δοκιμίου διά πυκνότητα ρεύματος 4 A/dm<sup>2</sup>.



Σχ. 19. Σκληρότης συναρτήσει του πάχους του δοκιμίου διά πυκνότητας ρεύματος από 0,5 - 4 A/dm<sup>2</sup>.

Η ποσοτική σχέση των δύο μεγεθών εκφράζεται διά τής εξίσωσης :

$$\Pi' = K' \cdot Z,$$

όπου  $\Pi'$  : πάχος έναρξεως μεγίστου προσανατολισμού εις mm,  $K'$  : σταθερά, ίση πρὸς 0,2 dm<sup>2</sup>. mm<sup>2</sup>. A<sup>-1</sup> και  $Z$  : ἡ πυκνότης ρεύματος εις A/dm<sup>2</sup>.

Ἐκ τοῦ πίνακος II προκύπτει τὸ ἐπόμενον διά-

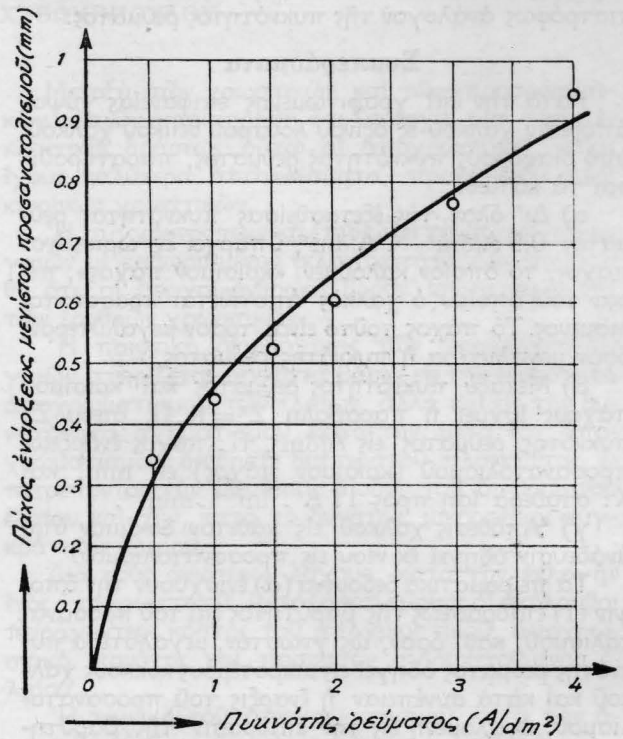
ΠΙΝΑΞ II : Πάχος έναρξεως μεγίστου προσανατολισμοῦ συναρτήσει τῆς πυκνότητος ρεύματος.

Πυκνότης ρεύματος (A/dm <sup>2</sup> )	Πάχος έναρξεως μεγίστου προσανατολισμοῦ ≡ μεγίστης σκληρότητος (mm)
0,5	0,35
1	0,45
1,5	0,52
2	0,60
3	0,76
4	0,96

γραμμα (σχ. 20), όπου τὰ σημεῖα ἀντιστοιχοῦν εις τὰς πειραματικὰς μετρήσεις και ἡ καμπύλη εἶναι ὑπολογισθεῖσα παραβολή με  $K = 0,2$ .

Ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ σχήματος 19 ἐξ ἄλ-

λου προκύπτει ὅτι ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ πυκνότης ρεύματος, τόσο μικροτέρα ἡ μέγιστη σκληρότης, και δὴ ἡ μέγιστη σκληρότης εἶναι ἀντιστρό-

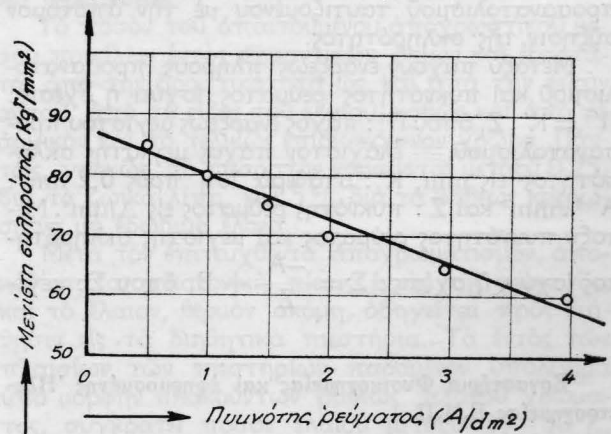


Σχ. 20. Πάχος έναρξεως μεγίστου προσανατολισμοῦ συναρτήσει τῆς πυκνότητος ρεύματος.

φως ἀνάλογος τῆς πυκνότητος ρεύματος, ἰσχύουσης τῆς σχέσεως :

$$\Sigma = \frac{-A}{Z} + B,$$

όπου  $\Sigma$  : μέγιστη σκληρότης (V.D.H.) εις kg/mm<sup>2</sup>,  $-A$  : σταθερά ἰση πρὸς -7,7 mm<sup>-1</sup>,  $B$  : ἕτερα σταθερά ἰση πρὸς 88 kg/mm<sup>2</sup>, ἥτις και ἐκφράζει τὴν μέγιστη σκληρότητα, τὴν ὁποῖαν δύναται νὰ ἔχη ἡλεκτρολυτικῶς λαμβανόμενος χαλκός, και  $Z$  : πυκνότης ρεύματος εις A/dm<sup>2</sup> (σχ. 21).



Σχ. 21. Μέγιστη σκληρότης συναρτήσει τῆς πυκνότητος ρεύματος.

Το δεδομένο τουτο ήδύνατο νά προβλεφθῆ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ σκληρότης εἶναι ἀνάλογος τοῦ μεγέθους τοῦ κόκκου καὶ τὸ μέγεθος τοῦ κόκκου ἀντιστρόφως ἀνάλογον τῆς πυκνότητος ρεύματος.

### Συμπεράσματα

Κατὰ τὴν ἐπὶ γραφίτωμένης ἐπιφανείας γύψου ἀπόθεσιν χαλκοῦ ἐξ ὀξίνου λουτροῦ θειικοῦ χαλκοῦ, ὑπὸ διαφόρους πυκνότητας ρεύματος, παρατηροῦνται τὰ κάτωθι :

α) Δι' ὅλας τὰς ἐξετασθείσας πυκνότητας ρεύματος  $0,5 \text{ A/dm}^2 - 4 \text{ A/dm}^2$ , ὑπάρχει ἐν ὠρισμένον πάχος, τὸ ὁποῖον καλοῦμεν «κρίσιμον πάχος», πέραν τοῦ ὁποῖου ὁ χαλκός ἀποτίθεται προσανατολισμένος. Τὸ πάχος τοῦτο εἶναι τόσον μεγαλύτερον, ὅσον μεγαλύτερα ἢ πυκνότης ρεύματος.

β) Μεταξὺ πυκνότητος ρεύματος καὶ κρίσιμου πάχους ἰσχύει ἡ παραβολὴ  $Z^2 = K \cdot \Pi$ , ὅπου  $Z$ : πυκνότης ρεύματος εἰς  $\text{A/dm}^2$ ,  $\Pi$ : πάχος ἐνάρξεως προσανατολισμοῦ (κρίσιμον πάχος) εἰς  $\text{mm}$ , καὶ  $K$ : σταθερὰ ἴση πρὸς  $17 \text{ A}^2 \cdot \text{dm}^{-4} \cdot \text{mm}^{-1}$ .

γ) Ἀπόθεσις χαλκοῦ εἰς κάθετον δοκίμιον ὑπὸ ἀνάδουσις ὁδηγεῖ ἐκ νέου εἰς προσανατολισμόν.

Τὰ πειραματικὰ δεδομένα (α) ἐνισχύουν τὴν ἄποψιν (1) ἐπιδράσεως τῆς βαρύτητος ἐπὶ τοῦ προσανατολισμοῦ, καθ' ὅσον, ὡς γνωστόν, μεγαλύτερα πυκνότης ρεύματος ὁδηγεῖ εἰς μικροτέρους κόκκους χαλκοῦ καὶ κατὰ συνέπειαν ἢ ἐναρξίς τοῦ προσανατολισμοῦ, ὀφειλομένη εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῆς βαρύτητος, γίνεται διὰ μεγαλύτερον πάχος, ὥστε ἕκαστος κόκκος, ὑφιστάμενος μικροκάμψιν, νά ὁδηγήσῃ εἰς πλήρη κάμψιν τοῦ τελικοῦ στρώματος. Τὸ πειραματικὸν ἐξ ἄλλου δεδομένον (γ) ἀποκλείει τὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ προσανατολισμοῦ ρεύματος τοῦ ὑγροῦ, δημιουργουμένου λόγω ἀραιώσεως τοῦ λουτροῦ εἰς τὴν γειτονίαν τοῦ καθοδικοῦ ἠλεκτροδίου. Ὁ ἀποκλεισμός τῆς λογικῆς ταύτης δυνατῆς ἐπιδράσεως ἐπὶ τοῦ προσανατολισμοῦ ἐνισχύει τὴν ἄποψιν ἐπιδράσεως τῆς βαρύτητος.

Κατὰ τὰς μετρήσεις τῆς σκληρότητος πιστοποιεῖται ἐκ νέου ἡ σαφῆς σχέσις μεταξὺ σκληρότητος καὶ προσανατολισμοῦ, τοῦ πάχους ἐνάρξεως τοῦ προσανατολισμοῦ ταυτιζομένου μὲ τὴν ἀπότομον αὔξεισιν τῆς σκληρότητος.

Μεταξὺ πάχους ἐνάρξεως πλήρους προσανατολισμοῦ καὶ πυκνότητος ρεύματος ἰσχύει ἡ σχέσις:  $\Pi'^2 = K' \cdot Z$ , ὅπου  $\Pi'$ : πάχος ἐνάρξεως μεγίστου προσανατολισμοῦ  $\equiv$  ἐλάχιστον πάχος μεγίστης σκληρότητος εἰς  $\text{mm}$ ,  $K'$ : σταθερὰ ἴση πρὸς  $0,2 \text{ dm}^2 \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{mm}^2$  καὶ  $Z$ : πυκνότης ρεύματος εἰς  $\text{A/dm}^2$ . Μεταξὺ πυκνότητος ρεύματος καὶ μεγίστης σκληρότητος ἰσχύει ἡ σχέσις:  $\Sigma = \frac{-A}{Z} + B$ , ὅπου  $\Sigma$ : μεγί-

στη σκληρότης εἰς  $\text{kg/mm}^2$ ,  $-A$ : σταθερὰ ἴση πρὸς  $7,7 \text{ mm}^{-1}$ ,  $Z$ : πυκνότης ρεύματος εἰς  $\text{A/dm}^2$  καὶ  $B$ : σταθερὰ ἴση πρὸς  $88 \text{ kg/mm}^2$ , ἐκφράζουσα τὴν μεγίστην σκληρότητα, τὴν ὁποῖαν δύναται νά ἔχῃ ἠλεκτρολυτικὸς χαλκός. Ἡ τελευταία σχέσις ἠδύνατο νά προβλεφθῆ ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι ἡ σκληρότης εἶναι ἀνάλογος τοῦ μεγέθους κόκκου καὶ τὸ μέγεθος κόκκου ἀντιστρόφως ἀνάλογον τῆς πυκνότητος ρεύματος.

### ZUSAMMENFASSUNG

*Ueber die Härte und Orientierung elektrolytisch gewonnenen Kupfers auf grafitierte Gipsoberfläche.*

VON TH. SKULIKIDIS und P. KARADIMOS

In einer vorhergehenden Arbeit wurde festgestellt, dass bei der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer auf grafitierte Gipsoberflächen die Härte von Metallen bei wachsender Schichtdicke zunimmt; gleichzeitig fängt auch eine Orientierung an zu wachsen. Diese Orientierung ist auf die wahrscheinliche Gravitationseinwirkung zurückgeführt worden.

In der vorliegenden Arbeit wurden dieselben Erscheinungen bei verschiedenen Stromdichten untersucht.

Für alle untersuchten Stromdichten ( $0,5 - 4 \text{ A/dm}^2$ ) wurde eine bestimmte Schichtstärke des niedergeschlagenen Kupfer gefunden, über welche hinaus die Orientierung beginnt.

Zwischen dieser Stärke ( $\Pi$ ) und der Stromdichte ( $Z$ ) gilt folgende Gleichung:  $Z^2 = K \cdot \Pi$ .

Zwischen der Kupferschichtstärke bei welcher vollständige Orientierung beginnt ( $\Pi'$ )  $\equiv$  Stärke maximaler Härte und der Stromdichte ( $Z$ ) besteht folgende Beziehung:  $\Pi'^2 = K' \cdot Z$ .

Zwischen der Stromdichte ( $Z$ ) und der maximalen Härte ( $\Sigma$ ) gilt folgende Beziehung:

$$\Sigma = \frac{-A}{Z} + B.$$

Diese Tatsachen sind neue Belege für die Einwirkung der Gravitation auf die Orientierung.

Laboratorium für Physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule, Athen (Griechenland).

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Σκουλικίδη Θ. Ν.: *Χημικά Χρονικά*, 22, (1957).

(Εισήχθη τῇ 16ῃ Μαΐου 1957)

Ἔργαστήρια Φυσικοχημείας καὶ ἐφαρμοσμένης Ἡλεκτροχημείας Ε.Μ.Π.



# Μέθοδοι ἀνακτήσεως τοῦ ἐλαίου ἐκ τῶν χρησιμοποιηθεισῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν

ὑπὸ Κ. ΛΙΑΠΗ καὶ Χ. ΘΩΜΟΠΟΥΛΟΥ

## Α'. Εἰσαγωγή

### 1) Αἱ ἀποχρωστικαὶ γαῖαι

Κατὰ τὸν ἐξευγενισμόν τῶν ἐλαίων, χρησιμοποιοῦνται πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν χρωστικῶν οὐσιῶν τοῦ ὑπὸ κατεργασίαν ἐλαίου διάφοροι τεχνικαί, ἐκ τῶν ὁποίων σπουδαιότερα, καὶ μάλιστα προκειμένου περὶ ἐδωδίμων ἐλαίων, εἶναι ἡ ἐφαρμογὴ μέσων προσροφήσεως. Ἐκ τούτων τὰ τυχόντα εὐρείας ἐφαρμογῆς εἶναι, κατὰ σειράν χρησιμοποιήσεως, αἱ ἀποχρωστικαὶ γαῖαι, φυσικαὶ ἢ ἐνεργοποιημέναι, καὶ κατόπιν οἱ ἐνεργοὶ ἀνθρακες. Προκειμένου περὶ τῶν τελευταίων αὐτῶν, ἡ ὑψηλὴ τιμὴ των καὶ ἡ μικρὰ συνήθως ἀποχρωστικὴ τῶν ἰκανότης ἐπὶ τῶν ἐλαίων, συντελοῦν εἰς τὸ νὰ μὴ χρησιμοποιοῦνται παρὰ εἰς ὠρισμένας μόνον περιπτώσεις καὶ εἰς μικρὰ ποσοστὰ ἐν σχέσει πρὸς τὰς ἐν συνδυασμῶ χρησιμοποιουμένας ἀποχρωστικὰς γαῖας.

Αἱ ἀποχρωστικαὶ γαῖαι προέρχονται ἀπὸ πυριτικά πετρώματα, τὰ ὁποῖα, ἀναλόγως τῶν γεωλογικῶν μεταβολῶν τὰς ὁποίας ὑπέστησαν, δίδουν προϊόντα ἔχοντα διάφορον ἐκάστοτε τεχνικὴν ἀξίαν. Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως αἱ φυσικαὶ ἀποχρωστικαὶ γαῖαι συνίστανται βασικῶς ἐξ ἐνύδρου πυριτικοῦ ἀργιλίου. Προσπάθειαι αἱ ὁποῖαι ἐγένοντο διὰ νὰ συσχετισθῇ ἡ χημικὴ σύστασις τῶν φυσικῶν γαιῶν πρὸς τὴν ἀποχρωστικὴν τῶν ἰκανότητα, δὲν ἀπέδωσαν θετικὰ ἀποτελέσματα, διότι διάφοροι γαῖαι, ἔχουσαι τὴν αὐτὴν χημικὴν σύστασιν, παρουσιάζουν ἐνίοτε ὅλως διάφορον ἀποχρωστικὴν δύναμιν. Ὡς ἐκ τούτου ἡ τεχνικὴ των ἀξία δύναται νὰ καθορισθῇ μόνον πειραματικῶς.

Ἐκτὸς τῶν φυσικῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν, χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης εἰς εὐρείαν κλίμακα καὶ αἱ ἐνεργοποιημέναι ἀποχρωστικαὶ γαῖαι. Αὗται κατασκευάζονται, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, ἀπὸ μπεντονίτας καὶ μοντμοριλλονίτην, οἱ ὁποῖοι ἐν φυσικῇ καταστάσει δὲν παρουσιάζουν εἰμὴ μόνον μικρὰν ἀποχρωστικὴν ἰκανότητα.

Ἡ ἐνεργοποίησις γίνεται συνήθως διὰ κατεργασίας μὲ ὑδροχλωρικὸν ἢ θεικὸν ὄξύ, δι' αὐτῆς δὲ αὐξάνεται ἡ ἐπιφάνεια δράσεως. Προφανῶς λαμβάνουν χώραν συγχρόνως βαθεῖαι μεταβολαὶ εἰς τὴν χημικὴν καὶ φυσικοχημικὴν μορφήν τοῦ μορίου.

### 2) Ἡ ἐφαρμογὴ τῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν εἰς τὸν ἀποχρωματισμόν

Ἡ δράσις τῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν κατὰ τὸν ἀποχρωματισμόν τῶν λιπαρῶν σωμάτων, εἶναι φαινόμενον καθαρῶς φυσικοχημικόν, στηριζόμενον ἐπὶ τῆς προσροφητικῆς ιδιότητος τῶν γαιῶν τούτων ἐπὶ τῶν χρωστικῶν, αἱ ὁποῖαι εἶναι εἴτε διαλυμέναι εἴτε εὐρίσκονται ἐν κολλοειδεῖ διασπορᾷ ἐντὸς τῶν λιπαρῶν σωμάτων.

Μεταξὺ τῶν χρωστικῶν καὶ τῶν προσροφητικῶν οὐσιῶν παρετηρήθη ὅτι ὑπάρχει μία τάσις ἐκλεκτικῆς δράσεως: οὕτω αἱ ἀποχρωστικαὶ γαῖαι ἔχουν καλύτερα ἀποτελέσματα, προκειμένου περὶ κιτρίνων χρωστικῶν.

Ἡ σύγχρονος τεχνικὴ ἐπιδιώκει τὴν παραγωγὴν γαιῶν μὲ καθωρισμένην ἐκλεκτικότητα. Ἄς σημειωθῇ ὅτι, οἱ ἐνεργοὶ ἀνθρακες δροῦν ἰσχυρότερον ἐπὶ τῶν ἐρυθρῶν χρωστικῶν.

Ἡ ποιοτικὴ ἀξιολόγησις τῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν στηρίζεται μὲν κατὰ βάσιν εἰς τὴν ἰκανότητα ἀποχρωματισμοῦ τῶν ἐλαίων, ἀλλὰ καὶ εἰς τὴν δυνατότητα σχηματισμοῦ κατὰ τὴν, μετὰ τὸν ἀποχρωματισμόν, διήθησιν διαπερατοῦ πλακοῦντος, ἐπιτρέποντος τὴν ἐλευθέραν δίοδον τοῦ διηθουμένου ἐλαίου καὶ τὴν, κατὰ τὸ δυνατόν, μικροτέραν συγκράτησιν ἐλαίου.

Διὰ τοὺς ἀνωτέρω λόγους, κατὰ τὴν ἐκλογὴν ἐνὸς ἀποχρωστικοῦ, ἐξετάζονται κυρίως οἱ ἀκόλουθοι παράγοντες: κόστος τοῦ ἀποχρωστικοῦ, ἀποχρωστικὴ ἰκανότης καὶ ποσοστὸν συγκρατουμένου ἐλαίου.

Ἡ τεχνικὴ τοῦ ἀποχρωματισμοῦ κατὰ τὴν ἀσυνεχῆ μέθοδον, εἶναι ἐν συντομίᾳ ἡ ἀκόλουθος:

Ἐντὸς κυλινδρικοῦ σιδηροῦ δοχείου (vacuum) μὲ διπλᾶ τοιχώματα, ἐφωδιασμένου μὲ ἀναδευτήρας καὶ λοιπὰ ἐξαρτήματα ρυθμίσεως τοῦ κενοῦ καὶ τῆς θερμοκρασίας, εἰσάγεται πρὸς ἀποχρωματισμόν τὸ προηγουμένως ἐξουδετερωθὲν ἔλαιον, τὸ ὁποῖον καὶ ὑποβάλλεται εἰς ξήρανσιν διὰ θερμάνσεως ὑπὸ κενὸν εἰς 80° C. Μετὰ ταῦτα προστίθεται ἐντὸς τοῦ ἐλαίου τό, δι' ἐργαστηριακῶν δοκιμῶν, ὑπολογισθὲν ποσὸν ἀποχρωστικῆς γῆς καὶ τελεῖται ὁ ἀποχρωματισμὸς ὑπὸ κενὸν διὰ συνεχοῦς ἀναδεύσεως ἐπὶ 10—15' ὑπὸ θερμάνσιν εἰς θερμοκρασίαν 60—110° C, καὶ περαιτέρω ἀναδεύσεως ἐπὶ 15—20' ἀνευ θερμάνσεως.

Τὸ ποσὸν τοῦ ἀπαιτουμένου ἀποχρωστικοῦ μέσου ποικίλλει ἐντὸς σημαντικῶν ὁρίων καὶ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν δραστηκότητα ὡς καὶ ἀπὸ τὴν φύσιν αὐτοῦ, ἀπὸ τὸ εἶδος τοῦ ἐλαίου, καθὼς καὶ ἀπὸ τὸ ἀρχικόν καὶ τὸ τελικῶς ἐπιδιωκόμενον χρῶμα. Πάντως, γενικῶς, τὸ ποσοστὸν κυμαίνεται μεταξύ 0,25, διὰ τὰ ζωικά λίπη, καὶ 5% διὰ τὰ βαθέως κεχρωσμένα μὴ ἐδωδιμα ἔλαια.

Μετὰ τὸν ἐπιτευχθέντα ἀποχρωματισμόν, ἀποκαθίσταται ἡ κανονικὴ πίεσις ἐντὸς τῆς συσκευῆς, καὶ τὸ ἔλαιον, θερμὸν ἀκόμη, ὀδηγεῖται πρὸς διήθησιν εἰς τὰ διηθητικὰ πιεστήρια. Τὸ ἐντὸς τῶν πλαισίων τῶν πιεστηρίων παραμένον ὑπόλειμμα ὑπὸ μορφήν πλακοῦντων βαθέως μελανοῦ χρώματος, συγκρατεῖ ποσὸν ἐλαίου μεταξύ 35—50%, ἀναλόγως τῆς φύσεως τοῦ ἀποχρωστικοῦ μέσου καὶ τοῦ εἶδους τοῦ ἐλαίου.

Ούτω φυσικαί άποχρωστικαί γαίαι συγκρατούν 20—25 % του βάρους των, προκειμένου περί μη ξηραινομένου ελαίου, και 25—35 % προκειμένου περί ξηραινομένου ελαίου. Αί δι' όξέων ένεργοποιημέναί γαίαι συγκρατούν άντιστοιχώς 25—30 % και 40—50 % κατά βάρος.

Διά την όσον τὸ δυνατόν μεγαλυτέραν μείωσιν τοῦ ὑπὸ τῶν πλακούντων συγκρατουμένου ελαίου, διαβιβάζεται έντός τοῦ διηθητικοῦ πιεστηρίου ἀήρ και ἀτμός. Ἡ συνήθης πορεία είναι ἡ ἀκόλουθος: Διαβιβάζεται βραδέως ρεῦμα ἀέρος ἐπί τινα λεπτά μέχρις ἐξαγωγῆς τοῦ περισσοτέρου ἐλευθέρου ελαίου τοῦ εύρισκομένου έντός τῶν πλαισίων τοῦ πιεστηρίου, κατόπιν δὲ ξηρὸς ἀτμός πίεσεως 1—3 ἀτμ. ἐπὶ 30—45' και τελικῶς ἐμφυσάται και πάλιν ἀήρ πίεσεως 3 ἀτμ. ἐπὶ 15'.

Λόγῳ ὁμως τοῦ ὅτι ἡ ἀνωτέρω μέθοδος, παρὰ τὴν ἀπλότητά της, δέν είναι ἱκανοποιητικὴ ὡς πρὸς τὸ ποσὸν τοῦ ἀνακτωμένου ελαίου, ἀνεζητήθησαν και ἐφηρμόσθησαν πολλαὶ ἄλλαι μέθοδοι με ἱκανοποιητικώτερα ἀποτελέσματα, ἐκτιθέμεναι κατωτέρω.

### Β'. Περιγραφή μεθόδων ἀνακτήσεως

Αἱ διάφοροι προταθεῖσαι και ἐφαρμοσθεῖσαι μέθοδοι ἀνακτήσεως τῶν ελαίων, δύνανται νὰ καταταχθῶσιν εἰς διαφόρους ομάδας, ἀναλόγως τῆς ἀρχῆς εἰς τὴν ὁποίαν βασίζονται. Δυνάμεθα νὰ κατατάξωμεν αὐτὰς ὡς ἀκόλουθως:

- 1) Μέθοδοι διὰ βρασμοῦ εἰς ἀνοικτὰ δοχεῖα.
- 2) Μέθοδοι διὰ κατεργασίας εἰς αὐτόκλειστα.
- 3) Μέθοδοι δι' ἐκχυλίσεως με ὀργανικοὺς διαλύτας.
- 4) Ἐτεραι διάφοροι μέθοδοι.
- 5) Νεώτεραι μέθοδοι.

#### 1) Μέθοδος διὰ βρασμοῦ εἰς ἀνοικτὰ δοχεῖα

Ἡ μέθοδος αὕτη στηρίζεται εἰς τὸν βρασμὸν προσφάτων ελαιοχωμάτων ὑπὸ συνήθη πίεσιν μετ' ἀσθενῶς ἀλκαλικῶν διαλυμάτων, τὰ ὁποῖα ἐκτοπίζουν τὸ ἔλαιον, χωρὶς νὰ προκαλοῦν σημαντικὴν σαπωνοποίησιν τοῦ οὐδετέρου ελαίου.

Τὰ ἀλκαλικά διαλύματα ἀποχωρίζουν τὸ ἔλαιον ὑπὸ μορφήν γαλακτώματος, ὁπότε πρὸς διάσπασιν τούτου προστίθεται και ποσότης ἤλεκτρολύτου, συνήθως χλωριούχου νατρίου.

Τὰ χῶματα ἀναμιγνύονται με ἴσον ποσὸν ὕδατος και τόσον ποσὸν διαλύματος καυστικοῦ νατρίου, ὥστε νὰ ληφθῆ διάλυμα 2<sup>ο</sup> Βέ, κατόπιν δὲ προστίθεται 10 % βιομηχανικὸν χλωριούχον νάτριον και τὸ ὅλον βράζεται ἐπὶ 35'. Μετὰ ταῦτα τὸ μίγμα ἀραιούται με τριπλάσιον ποσὸν ζέοντος ὕδατος και ἀφίεται πρὸς ἀπόθεσιν (1).

Γενικῶς, αἱ μέθοδοι διὰ βρασμοῦ εἰς ἀνοικτὰ δοχεῖα προτιμῶνται μόνον λόγω τῆς ἀπλότητος και τοῦ εὐθηνοῦ κόστους τῆς ἐγκαταστάσεως, ἂν και ἀπαιτοῦν παρατεταμένον βρασμὸν, ἐνῶ ἐξ ἄλλου τὸ ποσὸν τοῦ ὑπὸ τοῦ χῶματος συγκρατουμένου ελαίου μειούται ἀπὸ 30—40 % εἰς 6—8 %.

#### 2) Μέθοδοι διὰ κατεργασίας ἐν αὐτοκλείστῳ

Διὰ τὴν αὐξησιν τῆς ἀποδόσεως εἰς ἀνακτώμε-

νον ἔλαιον, ἐχρησιμοποιήθη, ὡς δίδουσα καλύτερα ἀποτελέσματα, ἡ μέθοδος διὰ βρασμοῦ ὑπὸ πίεσιν. Κατ' αὕτην τὴν πορείαν ἐργασίας, λόγω τῆς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας και πίεσεως, ἐπιτυγχάνεται πληρεστέρα διαβροχὴ τοῦ ελαιοχώματος και ἐκτόπισις τοῦ συγκρατουμένου ελαίου.

Ἀρχικῶς ἐχρησιμοποιήθη κατεργασία μετ' ὕδατος μόνον, εἰς θερμοκρασίαν 180° C ἐντὸς αὐτοκλείστου (2). Ἡ μέθοδος αὕτη δέν ἔδωσεν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα, διότι μετὰ τὸ ἀνοίγμα τοῦ αὐτοκλείστου και τὴν ψύξιν τοῦ περιεχομένου, μέρος τοῦ ἀπλευθερωθέντος ελαίου δεσμεύεται πάλιν ὑπὸ τοῦ ἀποχρωστικοῦ χῶματος.

Κατὰ βελτίωσιν τῆς μεθόδου (3), δι' ἀφέσεως πρὸς ψύξιν τῆς ὑπὸ κατεργασίαν μάζης, τοῦ αὐτοκλείστου παραμένοντος κλειστοῦ, ἀποφεύγεται ἡ ἐκ νέου συγκράτησις μέρους τοῦ ἀποχωρισθέντος ελαίου και ἡ ἀπόδοσις είναι πλέον ἱκανοποιητικὴ.

Περαιτέρω ἐκτὸς τοῦ ὕδατος χρησιμοποιοῦνται ὕδατικά διαλύματα ἀλκαλίων, ἀνθρακικῶν ἀλκαλίων και ἄλλων ἀλκαλικῶν οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι ὑποβιβάζουν τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν και ἐπιτυγχάνουν τὴν διαβροχὴν τῶν γαιῶν με ὕδωρ και τὴν ἐκτόπισιν τῶν ελαίων (4).

Ἡ ἐκτόπισις τοῦ ελαίου δύναται νὰ ἐπιτευχθῆ και εἰς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι, πλην τῶν ἀνωτέρω γαλακτωματοποιητικῶν οὐσιῶν, θὰ προστεθῶσι και ἄλλαι οὐσίαι με πλέον ἔντονον διαβρεκτικὸν χαρακτῆρα.

Κατὰ τὸν Herrndorf (5), πρὸς ἐκτόπισιν τοῦ ελαίου ἀκολουθεῖται ἡ κάτωθι πορεία: Ἐντὸς αὐτοκλείστου ἐφωδιασμένου με ἀναμικτῆρα, εἰσάγονται 400 λίτρα ὕδατος, 12 χιλγρ. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ἢ ἀντίστοιχον ποσὸν NaOH και 12 χιλγρ. NaCl. Κατόπιν, ὑπὸ ἀνάδευσιν, προστίθενται βαθμιαίως 400 χιλγρ. ελαιοχώματος και ἀκολουθῶς εἰσάγεται κεκορεσμένος ἀτμός, μέχρις ὅτου ἡ ἐντὸς τοῦ αὐτοκλείστου πίεσις ἀνέλθῃ εἰς 3 ἀτμ. και ἡ θερμοκρασία εἰς 175° C. Μετὰ ταῦτα, συνεχιζομένης τῆς ἀνάδευσεως, ἐξακολουθεῖ ἡ διοχέτευσις ἀτμοῦ ἐπὶ τινας ὥρας, χωρὶς τὸ αὐτόκλειστον νὰ εἶναι ὑπὸ πίεσιν, και κατόπιν διακόπτεται ἡ ἀνάδευσις ὡς και ἡ διοχέτευσις ἀτμοῦ.

Ἀφοῦ τὸ μίγμα παραμείνῃ ἐν ἡρεμίᾳ ἐπὶ τινας ὥρας, ἀποχωρίζεται και ἀφαιρεῖται τὸ ὑπερκειμένον ἔλαιον. Ἡ ὑποκειμένη ὕδατικὴ στιβὰς ὡς περιέχουσα ποσότητά τινα ελαίου ὑπὸ μορφήν γαλακτώματος, ὀδηγεῖται πρὸς ἀποχωρισμὸν και ἀνάκτησιν εἰς διαχωριστὴν ελαίου.

Τὸ ἀποχωρισθὲν ἔλαιον ἀναταράσσεται με μικρὰν ποσότητα θειικοῦ ὀξέος και μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ σχηματισθέντος ἰζήματος, πλύνεται δι' ὕδατος.

Τὸ ἀπομένον χῶμα συγκρατεῖ εἰσέτι 3 % ἔλαιον.

#### 3) Μέθοδοι δι' ἐκχυλίσεως με ὀργανικοὺς διαλύτας

Αἱ μέθοδοι δι' ἐκχυλίσεως ἐν συσχετισμῳ με τὰς προαναφερθείσας, είναι πλέον ὀρθολογιστικαὶ και δίδουν καλύτερα ἀποτελέσματα και ποιοτικῶς και ποσοτικῶς.

Ὡς ἐκχυλιστικὰ μέσα χρησιμοποιοῦνται πολλὰ

είδη οργανικών διαλυτικών, μη πολικής κατά κανόνα φύσεως, καθότι οί πολικοί διαλύται παραλαμβάνουν πέραν του ελαίου και μεγάλο τμήμα των υπό των χωμάτων συγκρατούμενων χρωστικών ως και ώξειδωμένων και πολυμερισμένων ελαίων.

Ἡ ἐκλογή τοῦ καταλλήλου διαλυτικοῦ παίζει σημαντικὸν ρόλον. Τὰ καλύτερα ἔλαια εἶναι τὰ ἀνακτώμενα διὰ βενζίνης, ἐνῶ τὸ τριχλωραιθυλένιον ἀποδίδει ἔλαια βαθύτερον χρωματισμένα.

Ἡ ποιότης τοῦ ἀνακτωμένου ελαίου, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν προκατεργασίαν καὶ τὴν παλαιότητα τῶν ελαιοχωμάτων. Χώματα τὰ ὅποια ὑγράνθησαν κατὰ τὴν ἄτμισιν ἐντὸς τῶν διηθητικῶν πιεστηρίων καὶ παρέμειναν ἐπὶ μακρὸν χρόνον, ἀποδίδουν ἔλαιον, χειροτέρας ποιότητος ἀπὸ τὰ πρόσφατα καὶ ξηρά, διότι τὸ ἔλαιον ὑφίσταται ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς βαθείας ἀλλοιώσεως.

Ἡμιξηραίνόμενα καὶ ξηραίνόμενα ἔλαια μετὰ μακρὰν παραμονὴν τῶν χωμάτων ὀξειδοῦνται, ἀνακτώμενα δέ, λόγῳ τοῦ βαθέος αὐτῶν χρωματισμοῦ, ἔχουν ἐξαιρετικῶς μικρὰν ἐμπορικὴν ἀξίαν.

Ἡ ἐκχύλισις πρέπει νὰ τελεῖται εἰς χαμηλὴν κατὰ τὸ δυνατὸν θερμοκρασίαν, διὰ νὰ περιορισθῇ ἡ διάλυσις τῶν χρωστικῶν, ἐνῶ ἐξ ἄλλου τὸ πρὸς ἐκχύλισιν χῶμα πρέπει νὰ εἶναι κατὰ τὸ δυνατὸν ξηρόν.

Πρόσφατοι ξηροὶ πλακοῦντες ἀποδίδουν, διὰ προσεκτικῆς ἐκχυλίσεως μὲ βενζίνην, ἔλαιον μὴ διαφέρον ἀπὸ τὸ ἐξηυγεινισμένον, παρὰ μόνον ὡς πρὸς τὴν ὀξύτητα, ἡ ὅποια εἶναι ὀλίγον ηὑξημένη. Ἴνα ἀποφύγωμεν τὴν διάλυσιν μεγάλου ποσοῦ χρωστικῶν οὐσιῶν, παραιτούμεθα ποσοτικῆς ἐκχυλίσεως, ἀφήνοντες εἰς τὰ ὑπὸ κατεργασίαν χῶματα ὑπόλοιπον ελαίου 2—3%.

Ἐπίσης ἐπιτυγχάνομεν καλὴν ποιότητα ελαίου, διὰ σταδιακῆς ἐκχυλίσεως. Κατ' αὐτὴν κατεργάζεται τὸ χῶμα κατ' ἀρχὰς μὲ μεγάλο ποσὸν βενζίνης, ὅτε καὶ λαμβάνεται καλῆς ποιότητος ἔλαιον, ἐνῶ κατόπιν τὸ ὑπόλοιπον ἔλαιον λαμβάνεται διὰ μικροῦ ποσοῦ διαλυτικοῦ πρὸς πυκνὸν διάλυμα, τὸ ὅποιον φυσικὰ ἔχει ἀρκετὰ σκοτεινότερον χρῶμα.

Ἡ ἐκχύλισις γίνεται ἐντὸς καταλλήλων ἐκχυλιστήρων.

Ἐπειδὴ τὸ πρὸς ἐκχύλισιν χῶμα ἀποτελεῖ συμπαγῆ μάζαν, δυσκόλως διαπερατὴν ὑπὸ τῶν διαλυτικῶν ὑγρῶν, εἶναι ἀναγκαῖον ὅπως ἀναμιχθῇ προηγουμένως μὲ ἀδρανῆ ὑλικά, πρὸς ἐπαύξησιν τῆς ἐπιφανείας καὶ διευκόλυνσιν τῆς διόδου τῶν διαλυτικῶν. Ἡ τοιαύτη ἀνάμιξις ἀποφεύγεται ἂν αἱ ἐκχυλιστικά συσκευαὶ εἶναι ἐφωδιασμένα μὲ ἀναδευτήρα.

Κατ' ἄλλην διάταξιν, χρησιμοποιεῖται ὀριζόντιος περιστροφικὸς ἐκχυλιστὴρ ἐφωδιασμένος ἐσωτερικῶς μὲ ἀκίνητα πτερυγία στερεωμένα ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων, διὰ τῶν ὁποίων κατὰ τὴν περιστροφήν, ἐπιτυγχάνεται ἡ κατάτμησις τῆς μάζης καὶ ἡ πλήρης ἐπαφή τοῦ διαλυτικοῦ μὲ τὸ ἐκχυλιζόμενον χῶμα.

Ἡ ἐντὸς τῶν διηθητικῶν πιεστηρίων ἐκχύλισις διὰ διαλυτικῶν δὲν ἐπιτυγχάνει ἀπολύτως, λόγῳ τῆς συμπαγοῦς συστάσεως τῶν ελαιοχωμάτων, μὲ

ἀποτέλεσμα τὴν ἀνώμαλον διόδον τοῦ διαλυτικοῦ καὶ τὴν ἀτελεῖ ἀπολίπανσιν.

#### 4) Ἐτεροι διάφοροι μέθοδοι

Κατὰ τρόπον ἀπλοῦν τὰ ὑπολείμματα τοῦ ἀποχρωματισμοῦ ἀναμιγνύονται μὲ ελαιόκαρπον καὶ τὸ μίγμα ὑποβάλλεται ὁμοῦ εἰς πίεσιν ἢ ἐκχύλισιν.

Διὰ τοῦ τρόπου ὁμοῦ αὐτοῦ ἢ εἰς τέφραν περιεκτικότης τῶν ὑπολειμμάτων (ἐλαιοπλακοῦς) αὐξάνει μεγάλως καὶ διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἢ χρησιμοποίησις των ὡς κτηνοτροφῶν καθίσταται ἀδύνατος, καθ' ὅσον αἱ ὑφιστάμεναι προδιαγραφαὶ διὰ τὰς κτηνοτροφὰς δὲν ἐπιτρέπουν τόσον ὑψηλὸν ποσοστὸν περιεχομένης τέφρας.

Κατ' ἄλλην μέθοδον τὸ ελαιόχωμα ὑποβάλλεται εἰς κατεργασίαν μὲ καυστικά ἀλκάλια πρὸς σαπυνοποίησιν τοῦ ἐν αὐτῷ περιεχομένου ελαίου.

Κατὰ τὴν μέθοδον ὁμοῦ αὐτὴν δὲν καθίσταται δυνατὴ ἡ ἀνάκτησις τοῦ σχηματισθέντος σάπωνος ὑπὸ καθαρὰν μορφήν, λόγῳ τῆς ἀργιλώδους φύσεως τῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν, ἀλλ' ἀπλῶς προτείνεται ἡ χρησιμοποίησις ὡς ἔχει τοῦ προκύπτοντος μίγματος, τὸ ὅποιον ὁμοῦ ἐν τούτοις δὲν εὔρε σημαντικὴν ἐφαρμογὴν, λόγῳ τῆς μεγάλης αὐτοῦ περιεκτικότητος εἰς ἀνόργανα συστατικά (6), (7).

Περαιτέρω μελέται ἤγαγον εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ὁ τοιοῦτος διαχωρισμὸς εἶναι δυνατός, διὰ τῆς ἀποβολῆς τοῦ κολλοειδοῦς χαρακτήρος τῆς ἀποχρωστικῆς γῆς, ὅτε αὕτη λαμβάνει ἀμμώδη ὑφήν, διὰ κατεργασίας μὲ καυστικά ἀλκάλια εἰς θερμοκρασίαν ἄνω τῶν 136° C. Εἶναι ὁμοῦ προφανές ὅτι πρὸς τοῦτο ἀπαιτοῦνται εἰδικαὶ ἐγκαταστάσεις, πρᾶγμα τὸ ὅποιον δὲν συμβιβάζεται μὲ τὴν φαινομενικὴν ἀπλότητα τῆς μεθόδου.

Εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀναφέρονται πολλοὶ ἀκόμη μέθοδοι, ἐκ τῶν ὁποίων ἄλλαι μὲν ἀκολουθοῦν τὴν ἰδίαν βασικὴν πορείαν καὶ ὀλίγον διαφέρουν τῶν ἤδη περιγραφεισῶν, μὲ προφανῆ σκοπὸν τὴν ἐξασφάλισιν προνομίων, ἄλλαι δὲ εἶναι ἀσαφεῖς ἢ ἀρκετὰ πολυπλοκοὶ ὥστε νὰ τύχῃσι πρακτικῆς ἐφαρμογῆς μὲ τὸ ἐνδεχόμενον ἐπιτεύξεως ἱκανοποιητικῶν ἀποτελεσμάτων ἀπὸ ἀπόψεως ἀποδόσεως καὶ κόστους.

#### 5) Νεώτεροι μέθοδοι

Ἐνας νέος παράγων διὰ τὴν ἀπελαίωσιν τῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν, ὁ ὁποῖος ἐξασφαλίζει ἀπλότητα κατεργασίας καὶ ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα, εἶναι ἀναντιρρήτως ἡ χρησιμοποίησις ἐπιφανειακῶς ἐνεργῶν οὐσιῶν.

Ὑπὸ τὸν γενικὸν τοῦτον ὄρον νοοῦνται σουλφονωμένα ὀργανικὰ ἐνώσεις, κατατασσόμεναι ἀναλόγως τῆς ἐνεργοῦ ὁμάδος των εἰς ἀνιονικὰς, κατιονικὰς καὶ μὴ ἰονικὰς τοιαύτας. Αἱ ἐνώσεις αὗται, λόγῳ τῆς ἰδιότητός των νὰ ὑποβιβάζουν τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν τοῦ ὕδατος, ἐπιτυγχάνουν τὴν τελείαν διαβροχὴν τοῦ χῶματος ὑπὸ τοῦ ὕδατος καὶ τὴν ἐκτόπισιν τοῦ ελαίου ἐξ αὐτοῦ. Ἐπιτελοῦν τρόπον τινὰ μίαν ἀπορρύπανσιν τοῦ χῶματος ἀπὸ τοῦ συγκρατούμενου ελαίου διὰ θερμάνσεως ὑπὸ συνήθη πίε-

σιν, με τὸ πρόσθετον πλεονέκτημα τῆς ἀποφυγῆς ἐνδεχομένης μερικῆς σαπωνοποιήσεως, ὡς κατὰ τὴν χρῆσιν ἀντιστοίχως διαλυμάτων ἀλκαλίων, ἐπίσης δὲ καὶ τῆς ἀποφυγῆς τοῦ σχηματισμοῦ γαλακτώματος.

Κατὰ μίαν μέθοδον (8), λίπη καὶ ἔλαια ἀνακτῶνται ἐκ τῶν ἐξαντληθέντων προσροφητικῶν μέσων, διὰ θερμάνσεως αὐτῶν μεθ' ὕδατικῶν διαλυμάτων  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  καὶ  $\text{NaOH}$  παρουσίᾳ καὶ ἀπορρυπαντικοῦ τινος.

Κατ' ἀρχὰς προστίθεται ἡ ὑπολογισθεῖσα ποσότης διαλύματος ἀλκάλειος πρὸς ἐξουδετέρωσιν τῶν ὑπαρχόντων ἐλευθέρων λιπαρῶν ὀξέων, κατόπιν δὲ διπλασία μέχρι τριπλασίας ποσότης ὕδατος θερμοκρασίας  $60^\circ\text{C}$ .

Τὸ ὅλον ζέεται καὶ προστίθεται συμπληρωματικῶς ποσότης ἀλκάλειος, μέχρις ὅτου ἡ ἀλκαλικότης παραμείνῃ σταθερά. Διὰ τῆς προσθήκης τοῦ ἀλκάλειος σχηματίζεται ἀρκετὴ ποσότης σάπωνος ἱκανὴ νὰ παραλάβῃ τὰ προσροφηθέντα λίπη καὶ ἔλαια.

Τὸ σαπωνοδιάλυμα τὸ ὁποῖον περιέχει τὰς λιπαρὰς οὐσίας, ἀπομακρύνεται καὶ ὀξινίζεται.

Ἡ ἀπαιτούμενη ποσότης τοῦ διαλύματος τοῦ ἀπορρυπαντικοῦ ἢ τοῦ σάπωνος εἶναι  $1\%$ .

Τελειότερα φαίνεται νὰ εἶναι ἡ μέθοδος ἡ περιγραφείσα ὑπὸ τῶν Χημικῶν Ἐργαστηρίων τοῦ *Bordeaux* (9), κατὰ τὴν ὁποῖαν χρησιμοποιοῦνται διαλύματα ἐπιφανειακῶς ἐνεργῶν οὐσιῶν ἀνιονικοῦ τύπου τῆς παρουσίᾳ συνεργῶν ἀπορρυπαντικῶν, ὡς τριπολυφωσφορικὸν νάτριον, ἄνευ — καὶ αὕτῃ εἶναι ἡ σημαντικὴ διαφορὰ ἀπὸ τῶν ἄλλων περιγραφεισῶν μεθόδων — προσθήκης καυστικῶν ἀλκαλίων, δυναμένων νὰ προκαλέσουν σαπωνοποίησιν ἢ καὶ γαλακτώματα.

Ἡ πορεία τῆς μεθόδου εἶναι ἡ ἀκόλουθος:

Ἐντὸς ἀνοικτοῦ δοχείου ἐφωδιασμένου με ἀναμικτῆρα, τίθενται 5 μέρη  $2\%$  διαλύματος ἀπορρυπαντικοῦ (*teepol*) περιέχοντος εἰσέτι  $2\%$  τριπολυφωσφορικὸν νάτριον.

Θερμαίνομεν τὸ δοχεῖον, ἐνῶ συγχρόνως τίθεται ἐν λειτουργίᾳ ὁ ἀναμικτῆρ με μικρὰν ταχύτητα, καὶ προστίθεται βαθμιαίως τὸ ἐλαιόχωμα (1 μέρος). Ὅταν τὸ ὑγρὸν πλησιάσῃ νὰ βράσῃ, διακόπτεται ἡ θέρμανσις ἐπ' ὀλίγον ἵνα διευκολυνθῇ ἡ ἄνοδος εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ πρώτου τμήματος τοῦ ἐλευθερουμένου ἐλαίου, ὥστε νὰ ἐμποδίσῃ τὸν σχηματισμὸν ἀφροῦ.

Ἡ θέρμανσις συνεχίζεται μέχρι βρασμοῦ, ὁ ὁποῖος διαρκεῖ περὶ τὰ 15'. Τότε ἡ θέρμανσις διακόπτεται καὶ ἡ ἀνάδευσις καὶ τὸ ὅλον ἀφίνεται ἐν ἡρεμίᾳ πρὸς πλήρη διαχωρισμὸν τῆς στιβάδος τοῦ ἐλαίου. Μετὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τοῦ ὑπερκειμένου ἐλαίου, τὸ ἀπομείνον ὕδατικὸν διάλυμα δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ἐκ νέου διὰ νέαν κατεργασίαν, ἀφοῦ ἐμπλουτισθῇ με  $1\%$  ἀπορρυπαντικῆς οὐσίας καὶ  $1\%$  τριπολυφωσφορικοῦ νατρίου.

Ἡ ἀπόδοσις εἰς ἐργαστηριακὰ πειράματα, συμφώνως πρὸς τὴν ἀνακοίνωσιν τῶν ἐν λόγω Ἐργαστηρίων, ἀνῆλθε, προκειμένου περὶ ἐλαιοχωμάτων ἐξ ἀραχιδιελαίου, εἰς  $98\%$ .

Φαίνεται ὅμως ὅτι ἡ ἀπόδοσις ποικίλλει ἀναλόγως τοῦ εἴδους τῆς χρησιμοποιηθείσης ἀποχρωστικῆς γῆς, τῆς φύσεως τοῦ ἐλαίου καὶ τοῦ εἴδους τοῦ ἀπορρυπαντικοῦ.

Εἰς ἡμιβιομηχανικὰς δοκιμὰς ἡ μέθοδος δὲν ἀπέδωσε τὰ προσδοκώμενα ἀποτελέσματα καὶ ἀπαιτεῖται προσαρμογὴ αὐτῆς εἰς ἐκάστην εἰδικὴν περίπτωσιν.

### Ἐργαστηριακαὶ δοκιμαὶ με χρῆσιν ἀπορρυπαντικῶν

Ὡς προκύπτει ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐκτεθέντων, ἡ τελευταία μέθοδος συνδυάζει τὴν ἀπλότητα, τὴν ταχύτητα ἐργασίας καὶ τὴν ἱκανοποιητικὴν ἀπόδοσιν. Διὰ τὸν λόγον τοῦτον προέβημεν εἰς ἐργαστηριακὰς δοκιμὰς ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου ταύτης εἰς ἐλαιοχώματα τῆς ἐγχωρίου σπορελαιουργίας, προερχόμενα ἐκ κατεργασίας βαμβακελαίου, τὸ ὁποῖον καλύπτει κατὰ μέγιστον ποσοστὸν τὴν Ἑλληνικὴν παραγωγὴν σπορελαίων, παρουσιάζον ὡς ἐκ τούτου τὸ μεγαλύτερον πρακτικὸν ἐνδιαφέρον.

Εἰς τὰς γενομένας δοκιμὰς ἐχρησιμοποιήθησαν οἱ ἀκόλουθοι τύποι ἀπορρυπαντικῶν: *Marlon Paste* (*Alkyl. Aryl. Sulfonate*  $75\%$  M.A.) καὶ *Teepol 710* ( $25\%$  M.A.) ἀνιονικοῦ τύπου καὶ *Tensophene H 10* μὴ ἰονικοῦ τύπου ( $100\%$  M.A.).

Ἐκ τῶν τριῶν δοκιμασθέντων ἀπορρυπαντικῶν, ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα ἐλήφθησαν με ἀπορρυπαντικὰ ἀνιονικοῦ τύπου, τὰ ὁποῖα καὶ ἐχρησιμοποιήθησαν περαιτέρω κατὰ τὰς δοκιμὰς εἰς διαφόρους πυκνότητας καὶ με διάφορα συνεργά, ὡς τριπολυφωσφορικὸν νάτριον, ἀνθρακικὸν νάτριον, φωσφορικὸν τρινάτριον, θεικὸν νάτριον.

Ὡς πορείαν ἐργασίας ἠκολουθήσαμεν τὴν περιγραφείσαν καὶ ἀναγεγραφομένην εἰς τὸ *Bulletin de l'I.T.E.R.G.*, με ἐκάστοτε λαμβανομένης ποσότητος ἐλαιοχώματος 1 χιλγρ. καὶ διαλύματος 5 χιλγρ.

Τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα ἐκτίθενται εἰς τὸν παρατιθέμενον πίνακα.

Προσπάθεια ἐπαναχρησιμοποίησεως τοῦ διαλύματος μετὰ τὸν ἐμπλουτισμὸν του, συμφώνως με τὴν περιγραφομένην μέθοδον, δὲν ἔδωσεν οὐδὲν ἀποτελέσματα.

Διὰ τῆς μελέτης τοῦ παρατιθεμένου πίνακος ἐπιβεβαιούται τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἀπόδοσις ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὴν κατάστασιν τῶν ἐλαιοχωμάτων καὶ ἄλλων τινῶν παραγόντων, ὥστε ἡ ἀνωτέρω μέθοδος ὡς ἔχει νὰ μὴ δίδῃ ἀποτελέσματα σταθερά, ἀπαιτουμένων ἐκάστοτε εἰδικῶν δοκιμῶν.

### Συμπεράσματα

Ἐκ τῶν πολυαριθμῶν ὑπαρχουσῶν μεθόδων ἀνακτήσεως τῶν ἐλαίων καὶ λιπῶν, δύο φαίνεται νὰ εἶναι ἐκεῖνα αἱ ὁποῖα δίδουν τὰ πλέον ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα: ἡ δι' ἐκχυλίσεως καὶ ἡ διὰ χρησιμοποίησεως ἐπιφανειακῶς ἐνεργῶν οὐσιῶν.

Ἡ δι' ἐκχυλίσεως μέθοδος δίδει σχεδὸν ποσοτικὴν ἀπόδοσιν καὶ ποιότητα ἐλαίου ἀνοικτοῦ χρώματος, δυναμένου εὐκόλως νὰ ὑποστῇ συμπληρωματικὸν ἀποχρωματισμὸν, τὸ δὲ κόστος ἀνὰ μονά-

Πίναξ αποδόσεως εις ανακτηθέν έλαιον.

Είδος ελαιοχώματος	Απορρυπαντικών			Συνεργόν		Απόδοσις εις ανακτηθέν έλαιον %	Παρατηρήσεις
	Είδος απορρυπαντικού	Πυκνότης βασικού διαλ. απορρυπαντικού εις ένεργόν ουσίαν %	Περιεκτικότης διαλύματος κατεργασίας εις βασικών διαλ. απορρυπ.	Είδος συνεργού	Περιεκτικότης διαλύματος κατεργασίας εις συνεργόν %		
Πρόσφατον ελαιοχώμα	Marlon Paste Άνιονικόν Μ. Α. 75 %	20	2 %	Τριπολυφωσφορικόν νάτριον (Τρι)	2	95	Έλ. βαθ. κεχ. δυσκ. άποχρ.
Έλαιοχώμα εκ κατεργασίας βαμβακελαίου	»	15	»	Τρι	2	55	»
»	»	20	»	»	2	78	»
»	»	25	»	»	2	84	»
«	»	25	»	Τρι + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2+1	Μικρά	»
»	»	20	»	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	Μετρία	»
»	»	20	»	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	Έλαχ.	»
»	»	20	»	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	Μηδέν	»
»	Teepol 710 Μ. Α. 25 %	25	»	Τρι	2	79,5	»
»	Tensophene H 10 Μη ιονικόν Μ. Α. 100 %	20	»	Τρι	2	Έλαχ.	»

δα είναι αρκετά χαμηλόν. Απαιτεί όμως ειδικήν έγκατάστασιν εκχυλίσεως, την όποίαν δέν διαθέτουν παρά όλίγαί μόνον βιομηχανίαί.

Η μέθοδος ανακτήσεως τών ελαίων και λιπών δια κατεργασίας με έπιφανειακώς ένεργούς ουσίας, έχει απόδοσιν μη σταθεράν, ή όποία είναι συνάρτησις διαφόρων παραγόντων, άποδίδει έλαιον λίαν κεχρωσμένον και δυσκόλως άποχρωματιζόμενον, ως περικλείον μέγα μέρος τών υπό τών χωμάτων συγκρατηθεισών χρωστικών, έχει κόστος ανά μονάδα λίαν ύψηλόν, λόγω τής σχετικώς ύψηλής τιμής τών άπορρυπαντικών, και ή επανακύκλωσις του εκχυλιστικού ύγρου δέν είναι δυνατή. Έχει όμως τό πλεονέκτημα ότι δέν άπαιτεί ειδικήν προς τούτο έγκατάστασιν και ή όλη πορεία τής διεξαγωγής της είναι λίαν άπλή.

Λαμβανομένων υπ' όψιν τών δεδομένων τών άνωτέρω μεθόδων, προκύπτει τό συμπέρασμα ότι, προς τό παρόν τουλάχιστον, ή δι' εκχυλίσεως μέθοδος είναι ή μάλλον συμφέρουσα. Φρονούμεν έν τούτοις ότι ή δι' έπιφανειακώς ένεργών ουσιών μέθοδος, έφ' όσον μελετηθώσι λεπτομερώς, ή επίδρασις του είδους τής έπιφανειακώς ένεργού ουσίας και τής φύσεως του ελαιοχώματος, ώστε να έπιτυγχάνεται σταθερά και ίκανοποιητική απόδοσις, θα είναι δυ-

νατόν να τύχη πρακτικής εφαρμογής, τουλάχιστον εις βιομηχανίας μη διαθέτους εις έγκαταστάσεις εκχυλίσεως.

R É S U M É

Récupération de l'huile retenue par les terres décolorantes

Par : C. LIAPIS et Ch. THOMOPOULOS

Le traitement des huiles pendant le raffinage par les terres décolorantes, provoque une perte d'huile, qui est retenue par celles-ci. Suivant la nature de l'huile ainsi que la nature de la terre employée, cette perte varie entre 20 — 50 % du poids de la terre décolorante.

La récupération de l'huile retenue présente un intérêt particulier et plusieurs méthodes sont proposées dans ce but ; nous classons ces méthodes selon le principe employé en 5 groupes, qui sont les suivantes :

- 1) Méthodes par ébullition en vases ouverts.
- 2) Méthodes par traitement en autoclave.
- 3) Méthodes par extraction au moyen des solvants volatils.
- 4) Différentes autres méthodes.

## 5) Nouvelles méthodes.

Après la description de ces procédés, dont chacun présente certains avantages et certains inconvénients, nous présentons un nombre des essais de laboratoire sur les nouvelles méthodes par l'emploi des corps superficiellement actifs, avec différents synergistes.

Par un examen comparatif il résulte qu'à l'heure actuelle l'extraction par les solvants volatils reste la méthode la plus intéressante au point de vue qualité d'huile récupérée, rendement et prix.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *Floating Metal Co* : D.R.P. 90143.
2. Holde D. u. Allen : D.R.P. 106119.
3. Wenck : D.R.P. 385249.
4. Harburger Eisen u. Bronzwerke A. G. vorm. Kö-

ber : D.R.P. 426712. Ellis : A.P. 1828035. Salge W. und Bandau : D.R.P. 485596, 536751.

5. Herrndorf E. : *Seifensieder Ztg.*, **60**, 238, (1933).
6. *Seifensieder Ztg.*, **36**, 505 (1909).
7. Stiepel C. : D. 379124 (cf. Leopold Singer : *Anorganische und Organische Entfärbungsmittel*, S. 194 Verlag Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig).
8. Chaloner D. Sidney and Mc Nicoll David : U.S.P. 2706201 12-4-55.
9. *Bulletin de l'I.T.E.R.G.*, **7**, Mars 1953, **8**, I (1954) pp, 49-50.

## ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Χριστοπούλου Π. : *Τεχνολογία Λιπαρών Σωμάτων*, 'Αθήναι 1956.
2. Bailey A. : *Industrial oil and fat products*. 2nd Edition 1951 Interscience Publishers Inc. New York.
3. Schönfeld H. : *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte B II* (Julius Springer, Wien 1937).

Έργαστήριο Βιομηχανίας Ε.Μ.Π.

(Εισήχθη τη 30η Μαΐου 1957)

## ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΩΝ ΕΚ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

## Φυσικοχημεία και Πυρηνική Χημεία

**Σχέσεις μεταξύ ιξώδους και επιφανειακής τάσεως τών υγρών.** N. K. Sanyal και S. S. Mitra. *J. Chem. Phys.* **24**, 473 (1956).—Αί υπό τών Silverman, Roseveare, Buchler κλπ. προταθείσαι κατά καιρούς σχέσεις μεταξύ επιφανειακής τάσεως και ιξώδους τών υγρών, δέν τυγχάνουν γενικής εφαρμογής και παύουν νά ισχύουν εις τήν περίπτωσιν συνεζευγμένων υγρών.

Ἡ τροποποιημένη σχέση Friend εις τήν γενικήν αὐτῆς μορφήν,  $\log n - \alpha \log S = c$ , ἔνθα  $n = \text{ιξώδες}$ ,  $S = \text{ἐπιφανειακή τάσις}$  καί  $\alpha, c = \text{σταθεραί ἀνεξάρτητοι τῆς θερμοκρασίας}$ , ἔχει καλήν ἐφαρμογήν ἐπὶ ἀριθμοῦ υγρῶν. Ἐν τούτοις καί ἡ σχέση αὕτη ἐφαρμόζεται μόνον εις μὴ συνεζευγμένα ὑγρά. Οἱ Mitra καί Chakravarty ἔδειξαν ὅτι διὰ συνεζευγμένα καθαρὰ ὑγρά ἡ « $\alpha$ » εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας :

$$\alpha = \frac{A}{T^n} \text{ καί } \alpha = \frac{A'}{(\log T)^m},$$

ὅπου  $A, A', n, m$ , εἶναι σταθεραί.

Οἱ συγγραφεῖς βασιζόμενοι εις τήν ὑπὸ τῶν ἰδίων ἐσχάτως εὑρεθείσαν σχέσιν μεταξύ ἐπιφανειακῆς τάσεως καί θερμοκρασίας,  $S^{5/6} = \alpha + bT$ , καί λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τήν γνωστήν σχέσιν Andrade, τήν συνδέουσιν τὸ ιξώδες μὲ τήν θερμοκρασίαν :

$$\log n = A + \frac{B}{T}, \text{ προτείνουν τήν σχέσιν :}$$

$T \log n - \alpha S^{5/6} = b$ , ὅπου  $\alpha$  καί  $b$  εἶναι σταθεραί ἀ-

νεξάρτητοι τῆς θερμοκρασίας. Διὰ τὰ μὴ συνεζευγμένα ὑγρά ἡ ἐξίσωσις ἀπλοποιεῖται εις :  $T \log n - S = b$ . Ἡ σχέση αὕτη ἐφαρμόζεται καλῶς διὰ τὸ ὕδωρ καί τήν αιθυλικήν ἀλκοόλην, δηλαδή δύο τυπικά παραδείγματα συνεζευγμένων υγρῶν. Διὰ ταῦτα εὑρέθη  $\alpha = 66,56$ ,  $-b \times 10^2 = 29,57$  καί  $\alpha = 10,68$ ,  $-b \times 10^2 = 19,81$  ἀντιστοίχως καί διὰ τήν περιοχὴν θερμοκρασίας 273 — 373° K.

Α. Φαμπρικᾶνος

**Χημικαὶ μεταβολαὶ προκαλούμεναι εἰς τὸ ἔριον δι' ἀτομικῶν ἀκτινοβολιῶν.** E. R. Fritze, H. Phaunmüller καί H. Zahn. *Angew. Chem.* **69**, 302 (1957).—Ἀκατέργαστον καί χημικῶς τροποποιηθὲν ἔριον ἐκτίθεται εἰς ἀκτινοβολίαν γ ἐκ  $\text{Co}^{60}$ , καθὼς καί εἰς ἀντίστοιχον ἀκτινοβολίαν ἀτομικοῦ ἀντιδραστήρος, παρουσίᾳ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος. Ἡ ἀπορρόφησις ὑδρατμῶν, ἡ διαλυτότης εἰς ἀλκάλια, ἡ ἀύξησις τοῦ κυστεϊνικοῦ ὀξέος, ἡ διάσπασις τῆς τυροσίνης καί θρυπτοφάνης, ἡ ἀύξησις τοῦ ἀμμωνιακοῦ καί ὕδατοδιαλυτοῦ ἀζώτου, καθὼς καί αἱ μηχανικαὶ ιδιότητες τοῦ οὕτως ἀκτινοβοληθέντος ἐρίου ἐπιτρέπουν τήν παραδοχὴν ὅτι ὑπάρχουν ὠρισμένα σημεῖα εἰς τὸ μόριον τῆς κερατίνης τοῦ ἐρίου τὰ ὅποια προσβάλλονται κατὰ προτίμησιν ὑπὸ ἀκτινοβολιῶν μεγάλης ἐνεργείας. Τὸ ἔριον ἀποκτᾷ ἠϋξημένην σταθερότητα ἔναντι τῶν ἀκτινοβολιῶν αὐτῶν δι' εἰσαγωγῆς εἰς τὸ μόριον τῆς κερατίνης ἀρωματικῶν ὁμάδων.

Α. Βασιλειάδης

## Ἄνоргανος Χημεία καὶ Ἄνоргανος Βιομηχανικὴ Χημεία

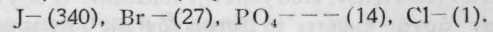
Ἄναγωγὴ θεικῶν εἰς ὄξινα διαλύματα διὰ δισθενούς χρωμίου. H. Stone καὶ J. Forstner. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1840 (1957).— Τὸ δισθενές χρώμιον εἶναι ἀπὸ πολλοῦ γνωστὸν ὡς ἓν ἐκ τῶν ἰσχυρῶν ἀναγωγικῶν, κατάλληλον δι' ὑδατικά διαλύματα.

Ἄξινα διαλύματα δισθενούς χρωμίου ἀνάγουν θεικὰ ἰόντα πρὸς ὑδρόθειον. Ὁ σχηματισμὸς  $H_2S$  εἰς ὄξινα διαλύματα θεικῶν μελετᾶται διὰ μίξεως τῶν οὐσιῶν εἰς δοχεῖον ἐλεύθερον ὀξυγόνου καὶ δι' ἀπομακρύνσεως τοῦ σχηματιζομένου ἀερίου  $H_2S$  δι' ἀπορροφήσεως τούτου ὑπὸ διαλύματος  $N/100 NaOH$ .

Πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ ἀπορροφηθέντος  $H_2S$  χρησιμοποιεῖται ἡ χρωματομετρικὴ μέθοδος «κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου».

Ἡ ἀντίδρασις εἶναι σχετικῶς βραδεῖα, καταλύεται ὁμως ὑπὸ ὠρισμένων ἀλογόνων καὶ φωσφορικῶν. Διὰ τὴν ἐπίτευξιν μετρητῆς ταχύτητος ἐκλύσεως  $H_2S$ , μετεβάλλετο ἡ θερμοκρασία ἀπὸ 25 ἕως 55° C. Εὐρέθη ὅτι ἡ ταχύτης παραγωγῆς  $H_2S$  εἶναι συνάρτησις τῶν συγκεντρώσεων τῶν οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν:  $8 Cr(II) + SO_4^{--} + 10 H^+ = 8 Cr(III) + H_2S + 4 H_2O$ .

Ἐπίσης ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις τῶν διαφόρων ἀνιόντων μελετᾶται ἐν σχέσει πρὸς τὴν τοιαύτην τῶν χλωριόντων. Ἡ εὐρεθεῖσα σχέσις σημειοῦται διὰ τῶν ἐντὸς παρενθέσεως ἀριθμῶν:



Προσπάθεια καθορισμοῦ τὸσον τῆς σταθερᾶς ταχύτητος ὅσον καὶ τῆς τάξεως ἀντιδράσεως ἀπέτυχε διὰ διαφόρους λόγους.

A. Φαμπικιᾶνος

Ἰδιότητες καὶ ἐφαρμογαὶ τῶν  $TiC$  καὶ  $TiN$ . A. Münster. *Angew. Chem.* **69**, 281 (1957).— Τὰ  $TiC$  καὶ  $TiN$  εἶναι μεγάλου τεχνικοῦ ἐνδιαφέροντος λόγω τῆς σκληρότητός των, τοῦ ὑψηλοῦ των σημείου τήξεως καὶ τῆς χημικῆς των σταθερότητος. Τὸ ἄρθρον περιγράφει μεθόδους παρασκευῆς τῶν δύο ἐνώσεων καθὼς καὶ τὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς των ιδιότητας. Τὰ  $TiC$  καὶ  $TiN$  δὲν χρησιμοποιοῦνται μόνον εἰς τὴν παρασκευὴν σκληρῶν μετάλλων, ἀλλὰ ἐπίσης καὶ διὰ τὴν ἐπιφανειακὴν ἐπικάλυψιν διαφόρων ὑλικῶν. Περιγράφεται τροποποιημένη μέθοδος «ἀναπτύξεως» τῆς ἐπιφανειακῆς στιβάδος ἐπὶ τοῦ ὑλικοῦ ἀπαιτοῦσα θερμοκρασίαν χαμηλοτέραν τῆς ἤδη χρησιμοποιουμένης.

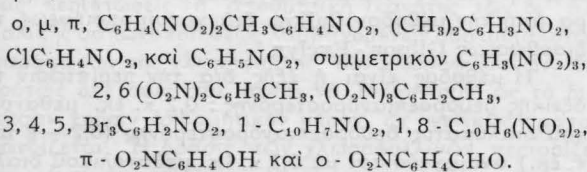
A. Βασιλειάδης

## Ὄργανικὴ Χημεία καὶ Ὄργανικὴ Βιομηχανικὴ Χημεία

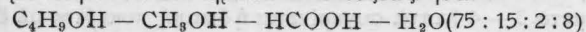
Χαρτο-χρωματογραφία ὀργανικῶν ἐνώσεων. I. Νιτροενώσεις, ἀλογονοενώσεις, ἀλδεΐδαὶ καὶ κετόναι. V. Prey καὶ A. Kabil. *Monatsh.* **87**, 625 (1956), ἐκ *Chemical Abstracts* **51**, 5742e (1957).— Παρεσκευάσθησαν χρωματογραφήματα καὶ προσδιορίσθησαν αἱ τιμαὶ  $R_F$  ἐπὶ ἀκετυλιωμένου χάρτου Schleicher καὶ Schüll No. 2043b. Ἐτέθησαν ἐπὶ τοῦ χάρτου νιτροενώσεις εἰς ποσότητα 0,5 γ ἐκ διαλύματος αὐτῶν 0,1—1% εἰς  $CH_3OH$ . Ὡς συστήματα ἀναπτύξεως ἐχρησιμοποιήθησαν:

$C_4H_9OH - CH_3OH - HCOOH$  (85 : 15 : 2) I, Πετρελαϊκὸς αἰθῆρ —  $CH_3OH - CH_3COOC_2H_5$  (65 : 15 : 20) II, καὶ μίγμα κεκορεσμένον δι' ὕδατος

$C_4H_9OH - CH_3OH - HCOOH - H_2O$  (75 : 15 : 2 : 8) III. Ἐπετεύχθη καλὸς διαχωρισμὸς τῶν ἐνώσεων, δὲν ἦτο ὁμως οὗτος ἐφικτὸς προκειμένου περὶ ἰσομερῶν ἐνώσεων ἄνευ τῆς χρησιμοποιήσεως εἰδικοῦ συστήματος ἀναπτύξεως. Αἱ νιτροενώσεις εἶναι ὄραται εἰς ὑπεριώδη ἀκτινοβολίαν. Αἱ ἐξετασθεῖσαι ἐνώσεις ἦσαν: αἱ ἰσομερεῖς



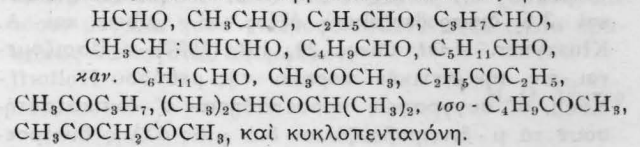
Τὰ ἀλκυλαλογονίδια μετετράπησαν εἰς ἄλατα πυριδίνης καὶ ἐτέθησαν ἐπὶ τοῦ χάρτου ἐκ διαλύματος αὐτῶν 1% εἰς  $CH_3OH$ , οὕτως ὥστε εἰς μίαν κηλίδα νὰ μὴ ὑπάρχουν πλέον τῶν 0,0005 γρ. τῆς ἐνώσεως. Τὰ χρησιμοποιηθέντα συστήματα ἀναπτύξεως ἦσαν:



καὶ III. Μετὰ τὴν ξήρανσιν ὁ χάρτης ἐρραντίσθη μὲ διάλυμα 0,1N  $AgNO_3$  εὐαισθητοποιηθὲν μὲ διχλωροφλωρορεσκεΐνην. Αἱ ἐξετασθεῖσαι ἐνώσεις ἦσαν:

$CH_3J, C_2H_5J, C_2H_5Cl, iso-C_3H_7Br, C_4H_9Br, C_4H_9J, iso-C_4H_9J, iso-C_5H_{11}J, C_8H_{17}Cl, Br(CH_2)_3Br$ , καὶ διχλωροαιθυλένιον.

Αἱ καρβονυλικαὶ ἐνώσεις μετετράπησαν εἰς 2,4 δινιτροφαιλυλιδραζόνας (IV) καὶ 0,1—0,2 γ ἐξ αὐτῶν ἐτέθησαν ἐπὶ τοῦ χάρτου ἐκ 0,1—0,2% διαλύματος αὐτῶν εἰς  $CH_3OH$ . Διὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῶν χαρτο-χρωματογραφημάτων ἐχρησιμοποιήθησαν τὰ συστήματα I καὶ II, ὡς καὶ τὸ σύστημα: πετρελαϊκὸς αἰθῆρ —  $CH_3OH - CH_3COOC_2H_5$  (75 : 15 : 20). Διὰ τοῦ συστήματος II ἐπετεύχθη καλύτερος διαχωρισμὸς. Δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος εἰς τὰ ἀναφερθέντα συστήματα δι' ἀνωτέρων ἀλειφατικῶν ὑδρογονανθράκων ἐπετεύχθησαν καλύτεροι διαχωρισμοί, τῆς διαχωριστικῆς ἰκανότητος τοῦ συστήματος αὐξανομένης, ὅταν αὐξάνεται τὸ μοριακὸν βᾶρος τοῦ χρησιμοποιουμένου ὑδρογονάνθρακος. Ἐνῶ διὰ χρησιμοποιήσεως κυκλικῶν ὑδρογονανθράκων δὲν παρατηρήθη βελτίωσις τῆς διαχωριστικῆς ἰκανότητος τῶν συστημάτων, ὡς ἐπίσης καὶ δι' ἀντικαταστάσεως τῆς  $CH_3OH$  ὑπὸ ἀνωτέρων ἀλκοολῶν. Αἱ καρβονυλικαὶ ἐνώσεις ἦσαν ὄραται εἰς ὑπεριώδη ἀκτινοβολίαν ὡς καὶ αἱ νιτροενώσεις. Αἱ ἐξετασθεῖσαι καρβονυλικαὶ ἐνώσεις ἦσαν:



Ἄρ. Χατούπης

**Βιομηχανική παρασκευή της φουρφουράλης από φυτικά άπορρίμματα.** R. Chretien. *Industr. Alim. Agr.* **74**, 173 (1957).—Το άρθρον ασχολείται με την μελέτην του όλου προβλήματος της παρασκευής εν Γαλλία εύθηνής φουρφουράλης διά βιομηχανικήν χρήσιν, δυναμένης να συναγωνισθῆ εἰς τὴν τιμὴν τὴν ἔξωθεν, ἰδίως ἐκ τῶν ἠνωμένων Πολιτειῶν, εἰσαγομένην τοιαύτην. Ὁ συγγραφεὺς κατ' ἀρχὰς ἐκθέτει τὸ ἱστορικὸν τῆς παρασκευῆς τῆς φουρφουράλης ἀπὸ τῆς ἐποχῆς τῆς ἀνακαλύψεως τῆς μέχρι σήμερον. Ἐν συνεχείᾳ ἀναφέρει με ἀρκετὰς λεπτομερείας τὰς σπουδαιότερας συγχρόνους βιομηχανικὰς μεθόδους παρασκευῆς ταύτης ὡς καὶ τὰς μεθόδους ἀπομονώσεως καὶ καθαρισμοῦ τῆς ἀπὸ τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Θίγει ἀκολουθῶς τὸ θέμα τῶν πρώτων ὑλῶν, ἧτοι τῆς δυνατότητος χρησιμοποίησεως φυτικῶν ἀπορριμμάτων. Τὰ ὑποπροϊόντα κατεργασίας τῆς κυτταρίνης, ἡ χαρτόμαζα, ὁ ἀραβόσιτος, ἡ βρώμη, ὁ βαμβακόσπορος κλπ., τονίζεται ὅτι εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς πρώτη ὕλη διὰ τὴν παρασκευὴν τῆς φουρφουράλης με καλὰς ἀποδόσεις. Ὁ συγγραφεὺς ἐν συνεχείᾳ ἐκθέτει καὶ τὰς θεωρητικὰς ἀπόψεις τοῦ ὅλου θέματος: ἧτοι ἀσχολεῖται με α) τὰς χημικὰς ἐνώσεις τὰς εὐρίσκομένας εἰς τὰς πρώτας ὕλας, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς μητρικαὶ ἐνώσεις τῆς

φουρφουράλης, β) τὴν ὑδρόλυσιν τῶν πεντοζανῶν, αἱ ὁποῖαι θεωροῦνται ὡς αἱ κύρια πηγαὶ τῆς φουρφουράλης, γ) τὸν χημικὸν μηχανισμόν τῆς μετατροπῆς τῶν πεντοζῶν πρὸς φουρφουράλην καὶ δ) τὰς ἀναλυτικὰς μεθόδους ἐλέγχου πρώτων ὑλῶν καὶ προϊόντων ἀντιδράσεων. Τέλος ὁ συγγραφεὺς μελετᾷ τὸ πρόβλημα καὶ ἀπὸ καθαρῶς οἰκονομικῆς ἀπόψεως, ἀναφέρων ὅτι ἡ χρησιμοποίησις τῆς φουρφουράλης εἰς τὰς εὐρωπαϊκὰς χώρας, ὡς ἐκλεκτικῶν διαλυτικῶν εἰς τὰ διυλιστήρια τῶν πετρελαίων καὶ ὡς πρώτης ὕλης εἰς τὰς βιομηχανίας πλαστικῶν ὑλῶν, βαίνει ἀύξανομένη ἰδίως μετὰ τὸ πέρασ τοῦ πολέμου. Συνεπῶς, τονίζει οὗτος, εὐκόλως δύναται νὰ ἐννοηθῆ τὸ ἐνδιαφέρον, τὸ ὁποῖον παρουσιάζουν αἱ σχετικαὶ μελέται, ἰδίως μετὰ τὴν δημοσίευσιν τῶν Ἀμερικανῶν, εἰς τὸ *Ind. Eng. Chem.* (1955), εἰς τὴν ὁποίαν ἀναφέρονται ὅλαι αἱ συνθηκαὶ παραγωγῆς ἐν Ἀμερικῇ εύθηνῆς φουρφουράλης πρὸς ἐμπορικὴν χρήσιν, κατόπιν τῆς ὁποίας ἐπιστεύετο ὅτι ἡ παραγωγή ταύτης εἰς τὰς εὐρωπαϊκὰς χώρας δὲν θὰ ἦτο συμφέρουσα. Ὡς ἐν γενικὸν δὲ συμπέρασμα ἐξάγεται ὅτι εἶναι δυνατὴ ἡ παραγωγή φουρφουράλης εἰς τὴν Γαλλίαν ὑπὸ συμφέροντας ὅρους, ὅπερ καὶ ἐφαρμόζεται σήμερον.

E. Δηλόση

## Βιολογικὴ Χημεία

**Μελέται ἐπὶ τῆς βιοσυνθέσεως τῆς χοληστερίνης.** J. W. Cornforth, J. V. Gori, C. Porjak. *Biochem. J.* **1**, 87 (1957).—Ἡ χημικὴ ἀποικοδόμησις χοληστερίνης ληφθείσης διὰ βιοσυνθέσεως ἀπὸ ἐπισημανθὲν  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ὑπῆρξε θέμα ἀρκετῶν δημοσιεύσεων.

Ὅλαι αἱ προσπάθειαι συνίστανται εἰς τὸ νὰ διαπιστωθῆ ποῖα ἄτομα ἄνθρακος εἰς τὸ μόριον τῆς χοληστερίνης προέρχονται ἀπὸ τὴν μεθυλικὴν ὁμάδα τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ ποῖα ἀπὸ τὸ καρβοξύλιον.

Εἰς τὴν παροῦσαν δημοσίευσιν, χοληστερίνη ληφθείσα διὰ βιοσυνθέσεως με τεμάχια ἥπατος ἀπὸ ὀξεικὸν ὀξύ ἐπισημανθὲν κατὰ δύο διαφόρους τρόπους, (καρβοξύλιον —  $\text{C}^{14}$  καὶ  $\text{CH}_3$  —  $\text{C}^{14}$ ), ἀποικοδομήθη χημικῶς κατὰ δύο διαφόρους σειρὰς ἀντιδράσεων. Ἀπὸ τοὺς δύο τρόπους ἀποικοδομήσεως ἐλήφθησαν ἕξ ἐπὶ μέρους προϊόντα, ἡ σύνταξις τῶν ὁποίων διεπιστώθη διὰ συνθέσεως.

Ἐκ τῆς μελέτης τῶν προϊόντων αὐτῶν ἀποικοδομήσεως προέκυψεν ὅτι εἰς χοληστερίνην λαμβανομένην διὰ βιοσυνθέσεως ἀπὸ ὀξεικόν, τὰ ἄτομα ἄνθρακος C-8, C-11, C-12, C-14 καὶ C-16 προέρχονται ἐκ τῆς καρβοξυλικῆς ὁμάδος τὰ δὲ C-9, C-13, C-15, C-17 καὶ C-18 ἐκ τῆς μεθυλικῆς ὁμάδος.

A. H. Εὐαγγελόπουλος

**Χρωστικὴ ἀντίδρασις μεταξὺ 17-κετοστεροειδῶν καὶ 3,5 δινιτροβενζοϊκοῦ ὀξέος.** S. Cohen καὶ A. Kluszyner. *Anal. Chem.* **29**, 161 (1957).—Βασιζόμενοι εἰς τὴν γενικὴν πορείαν τῆς μεθόδου Holtorff-Koch οἱ συγγραφεῖς προσεπάθησαν ν' ἀντικαταστήσουν τὸ μ-δινιτροβενζόλιον διὰ μιᾶς ἄλλης δινιτροενώσεως, ἡ ὁποία νὰ μὴ δίδῃ ἢ νὰ δίδῃ ἐλαχίστην χρω-

στικὴν ἀντίδρασιν μετὰ τὸ μὴ κετονικὸν κλάσμα τῶν οὖρων. Αἱ παλαιότεραι τροποποιήσεις μεθόδων, πρὸς ἀποφυγὴν τῶν ηὐξημένων ἀποτελεσμάτων λόγω συμπροσδιορισμοῦ τοῦ μὴ κετονικοῦ κλάσματος, περιελάμβανον τὴν χρήσιν τοῦ ἀντιδραστήριου Girard διὰ τὸν διαχωρισμὸν τῶν δύο κλασμάτων, τὴν τροποποίησιν τοῦ Callow, τὴν τροποποίησιν Nathanson-Wilson, καθὼς καὶ ἐκχύλισιν τοῦ χρώματος διὰ μὴ μιγνυομένων διαλυτῶν ἢ ἀπομάκρυνσιν τοῦ μὴ κετονικοῦ κλάσματος διὰ προσροφήσεως εἰς ἄνθρακα. Ὅλαι ὁμως αὐταὶ αἱ τροποποιήσεις μεθόδων παρουσιάζουν διάφορα μειονεκτήματα. Τὸ 3,5 δινιτροβενζοϊκὸν ὀξύ εὐρέθη ὅτι εἶναι ἡ καταλληλοτέρα οὐσία διὰ ν' ἀντικαταστήσῃ τὸ μ-δινιτροβενζόλιον. Διὰ τῆς χρήσεώς του ἡ παρεμπόδισις τοῦ μὴ κετονικοῦ κλάσματος τῶν οὖρων εἶναι ἐλαχίστη. Τὸ ὀξύ ἀντιδρᾷ μετὰ τὰ κυριώτερα 17-κετοστεροειδῆ καὶ δίδει χρῶμα με μείγστον ἀπορροφήσεως εἰς τὰ 550 μμ. Ὅταν χρησιμοποιηθῆται διὰ προσδιορισμὸν εἰς ἐκχύλισματα οὖρων, δίδει ἀποτελέσματα 18% χαμηλότερα ἀπὸ τὴν μέθοδον Nathanson-Wilson καὶ 8% ὑψηλότερα ἀπὸ τὴν μέθοδον Callow διὰ χρησιμοποίησεως τῆς διορθώσεως Gibson-Evelyn.

Ἡ μέθοδος εἶναι ἡ ἐξῆς διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς ὀξεικῆς δεϋδροεπιανδροστερόνης: 0,2 κ. ἐκ. μεθανολικοῦ διαλύματος δεϋδροεπιανδροστερόνης (0,2—2 μg/κ. ἐκ.) ἀναμιγνύονται με 0,2 κ. ἐκ. μεθανολικοῦ διαλύματος 4%, 3,5 δινιτροβενζοϊκοῦ ὀξέος καὶ 0,2 κ. ἐκ. ὕδατικοῦ διαλύματος 5N KOH εἰς μίαν ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 10 κ. ἐκ. καὶ ἀφίενται εἰς τὸ σκότος καὶ εἰς θερμοκρασίαν δωματίου ἐπὶ 60 λεπτά. Κατόπιν συμπληροῦται ὁ ὄγκος εἰς τὰ 10 κ. ἐκ. με 75% μεθανόλην καὶ μετὰ 3—4 λεπτά συγκρίνεται ἡ ὀπτικὴ πυκνότης με ἕνα



τυφλόν. Ο νόμος του Beer ακολουθείται δια συγκεντρώσεις 0,04 — 0,3 mg όταν πρόκειται δια όξεικην δεϋδροεπιανδροστερόνην, αλλά υπάρχει έλλειψις γραμμικής συναρτήσεως μεταξύ όπτικής πυκνότητος και συγκεντρώσεως εις προσδιορισμούς εις ούρα και εις την περίπτω-

σιν άνακτήσεως προστιθεμένης δεϋδροεπιανδροστερόνης. Δι' αυτό αι μετρήσεις πρέπει να γίνονται εις περιοχην διαφανείας 40 — 60 % και ύπό αύστηρώς καθωρισμένης συνθήκας.

A. Δέφνερ

## Χημεία Τροφίμων και Φαρμακευτική Χημεία

**Βιταμίνη K<sub>5</sub> δια την συντήρησιν του οίνου.** J. N. Casper και H. Y. Yang. *Technical Program and Abstracts of the 7th Annual Meeting of the Institute of Food Technologist, May 1957 — Abstract No. 25.* Βλέπε εις *Food Technol.* 2, 205-252 (1957).— Προς συντήρησιν του οίνου χρησιμοποιείται συνήθως, ως γνωστόν, διοξείδιον του θείου.

Οίνοι συντηρηθέντες δια του έν λόγω αντιδραστήριου παρουσιάζουν ένιστε άνεπιθύμητα χαρακτηριστικά λόγω άναπτύξεως δυσαρέστου όσμης, σχηματισμού ίζημάτων ή αίωρημάτων κλ.

Οί συγγραφείς εις προσπάθειαν έξευρέσεως καταλληλοτέρου μέσου συντηρήσεως δια τον οίνον έμελέτησαν την δυνατότητα συντηρήσεως αυτού δια βιταμίνης K<sub>5</sub>, άποδειχθέντος δια παλαιότερων έργασιών τών έρευνητών αύτων ότι δια προσθήκης έλαχίστων ποσοτήτων (7 p.p.m) βιταμίνης K<sub>5</sub> είναι δυνατόν ν' άποφευχθούν δευτερογενείς ζυμώσεις οίνων χαμηλής εις σάκχαρα περιεκτικότητος.

Εις την παρούσαν εργασία περιγράφονται νέα πειράματα τών συγγραφέων, δια τών όποίων έμελετήθη ή τυχόν επίδρασις τής βιταμίνης K<sub>5</sub> επί τής πητικής όξύτητος οίνων ως έπίσης και επί του εις αυτούς περιεχομένου *Saccharomyces Ellipsoideus*.

Τά άποτελέσματα τών πειραμάτων αύτων δέν ήσαν ίκανοποιητικά όσον άφορᾷ εις τον σχηματισμόν πητικών όξέων, παρατηρηθείσης αύξήσεως τής πητικής όξύτητος και εις οίνους άκόμη εις τούς όποίους είχον προστεθή μεγαλύτεραι ποσότητες (50 p.p.m) βιταμίνης K<sub>5</sub>.

Αντιθέτως, όσον άφορᾷ εις την δρᾶσιν τής βιταμίνης K<sub>5</sub> επί του *Saccharomyces Ellipsoideus*, έλήφθησαν λίαν ίκανοποιητικά άποτελέσματα, διαπιστωθείσης πλήρους καταστροφής του έν λόγω μύκητος και εις οίνους άκόμη περιέχοντας μικροτέρας ποσότητας βιταμίνης K<sub>5</sub>.

Λ. Σ. Γαλανός

**Επί τής άποσμήσεως δι' ύδατοδιαλυτών παραγώγων τής χλωροφύλλης.** G. Struve. *Arzneimittelf.* 6, 752 (1956).— Διά διαφόρων πειραμάτων έπιβεβαιούται δι' ώρισμένας περιπτώσεις ή άποσμητική ίκανότης τών δι' άλκαλικής σαπωνοποίησεως λαμβανομένων ύδατοδιαλυτών παραγώγων τής χλωροφύλλης, τών χλωροφυλλινών. Έν τούτοις δέν δύνανται αύται να θεωρηθούν ως τό δια πάσαν χρῆσιν άποσμητικόν μέσον, ως γενικώς προπαγανδίζεται. Η δρᾶσις τών χλωροφυλλινών περιορίζεται μόνον επί όσμων αι' όποια προκαλούνται δια φαρμακικής δρᾶσεως. Μία άπόσμησις όσμων που ύπάρχουν ήδη πρό τής επίδράσεως τών χλωροφυλλινών, εις ούδεμίαν περίπτωσιν έπετεύχθη.

Η μικρά βακτηριοστατική δρᾶσις τών χλωροφυλλινών, ή όποια παρετηρήθη έναντι ώρισμένων θετικών κατά Gram βακτηρίων, δέν είναι άνάλογος προς την παρατηρουμένην άποσμητικήν δρᾶσιν και συγκρινομένη αύτη προς την τών άντιβιοτικών είναι έλαχίστη.

Τά παράγωγα τής χλωροφύλλης εις συγκεντρώσεις 0,1 — 0,5% παρεμποδίζουν σημαντικώς την δρᾶσιν τών πρωτεολυτικών φυραμάτων. Η βακτηριοστατική ίκανότης των πιθανώς να όφείλεται εις αύτην την παρεμπόδισιν τής πρωτεόλυσεως. Εις την ύπό τών χλωροφυλλινών παρεμπόδισιν τής φυραματικής διασπάσεως τών εις τά διάφορα κρόμμουα περιεχομένων διαλυτο - πολυσουλφιδο - γλυκοζιτών άποδίδεται ή παρεμπόδισις τής έμφανίσεως όσμης κατά την σύνθλιψιν τών κρομμύων παρουσία χλωροφυλλινών. Η όσμη όφείλεται εις όσμηρόν αιθέριον έλαιον έλευθερούμενον κατά τον τεμαχισμόν τών κρομμύων ύφ' ένός φυράματος εκ τών διαλυτο - πολυσουλφιδο - γλυκοζιτών.

Η άπόσμησις δια τών χλωροφυλλινών περιορίζεται επί όσμων σχηματιζομένων λόγω φυραματικής δρᾶσεως, έπομένως ή άποτελεσματικότης των δέον να άναζητηθῆ εις την έλάττωσιν τής δρᾶσεως τών φυραμάτων. Έάν ή έλάττωσις αύτη όφείλεται εις άντικατάστασιν του μετάλλου μεταξύ συμφυράματος και χλωροφυλλίνης, ή εις προσθήκην τής χλωροφυλλίνης εις τό μέρος του φυράματος ή του ύποστρώματος, ή εις μίαν αντίδρασιν έκτοπίσεως, ως συμβαίνει προκειμένου περι σουλφοναμιδίων και π - άμινοβενζοϊκού όξέος, είναι δύσκολον προς τό παρόν να διευκρινισθῆ.

Κατά την τοπικήν έφαρμογήν τών χλωροφυλλινών δύναται να θεωρηθῆ ως έπιβεβαιωθεΐσα ή άποσμητική ίκανότης αύτων δι' ώρισμένας περιπτώσεις. Κατά την άπό του στόματος όμως χορήγησιν τών χλωροφυλλινών δέν άποδεικνύεται ή άποσμητική ίκανότης αύτων. Ούτε ή όσμη τών ούρων μετά την βρωσιν άσπαράγγων, ούτε ή όσμη του στόματος μετά την χρῆσιν κρομμύων, άλκοολούχων ποτών ή καπνου έξαφανίζεται μετά την άπό του στόματος χορήγησιν χλωροφυλλινών. Αλλωστε ή χλωροφυλλίνη δέν φθάνει άναλλοίωτος εις τό έντερον και δυσκόλως γίνεται κατανοητή μία φυραματική παρεμπόδισις άντιδράσεως που θα ώδήγει εις τον σχηματισμόν όσμηρών ούσιων. Η χλωροφυλλίνη διασπάται ύπό του όργανισμού, άποβαλλομένων πορφυρινών δια τών ούρων. Έπομένως δια μίαν άποσμητικήν δρᾶσιν θα έπρεπεν άπό του στόματος να χορηγηθούν τόσον μεγάλα ποσά χλωροφυλλινών, ώστε τουτο πρακτικώς καθίσταται άσύμφορον.

M. O. Δέφνερ

## Αναλυτική Χημεία και Συσκευαί

**Ανίχνευσις οργανικών φωσφορικών ενώσεων εις μικροκλίμακα.** C. M. Welch και P. W. West. *Anal. Chem.* **29**, 874 (1957).— Έκτίθεται ή μεγίστη σημασία τήν όποιαν έχουν αί εις βιολογικά συστήματα, έντομοκτόνα και πολεμικά άέρια άνευρισκόμενα όργανικά φωσφορικά ένώσεις. Αναφέρονται μέθοδοι τινές προς άνίχνευσιν τών ένώσεων αύτών.

Πλήν τής παλαιάς μεθόδου, κατά τήν όποιαν ή προς έξέτασιν ουσία κατακαίεται με όξειδιον του άσβεστίου προς φωσφορικών άσβέστιον και ήτις έχει τό μειονέκτημα ότι δέν δύναται νά χρησιμοποιηθί επί πτητικών ένώσεων, περιγράφονται αί κατωτέρω τρεις μέθοδοι.

Κατά τας δύο πρώτας έκ τών μεθόδων αύτών, προς άποικοδόμησιν τών όργανικών ένώσεων έπιτελείται ύγρα καύσις αύτών μετά πυκνού θεικού όξέος, του άντιδραστήριου αυτού άποδειχθέντος λίαν καταλλήλου προς τόν σκοπόν αυτόν.

**Μέθοδος 1η:** *Θεικόν όξυ - άντιδραστήριον ο - μολυβδαινικής διανισιδίνης.* Η μέθοδος αύτη είναι ή πλέον έκλεκτική και βασίζεται εις τόν σχηματισμόν έρυθροφαίου ίζήματος.

**Μέθοδος 2α:** *Θεικόν όξυ - ύδροαζίνη - μολυβδαινικών νάτριον.* Η μέθοδος αύτη είναι ή πλέον ευαίσθητος και βασίζεται εις τήν εμφάνισιν κυανής χροιάς δι' άνα-

γωγής του φωσφορομολυβδαινικού όξέος υπό τής ύδραζίνης.

**Μέθοδος 3η:** *Υπερβορικών νάτριον - ύδροαζίνη - μολυβδαινικών νάτριον.* Η μέθοδος αύτη διαφέρει βασικώς τής δευτέρας μεθόδου μόνον ως προς τό ότι ή άποικοδόμησις τών όργανικών ένώσεων έπιτελείται δια ύπερβορικού νατρίου άντι δια θεικού όξέος, χρησιμοποιουμένη επί όργανικών όξέων και ευκόλως ύδρολυομένων ακυλ - παραγώγων αύτών.

A. Μητρέλιας

**Προχίς δι' ειδικάς περιπτώσεις τιτλοδοτήσεων.** W. J. Kistten. *Anal. Chem.* **29**, 460 (1957).— Περιγράφεται διάταξις προχοίδος δυναμένη νά χρησιμοποιηθί εις όγκομετρήσεις δι' ειδικών διαλυμάτων, ως αντιδραστήριου Karl Fisher, τριχλωριούχου τιτανίου, όργανικών διαλυμάτων κλ., αί όποια έκτελούνται εις άτμόσφαιραν άδρανούς άερίου ή άτμόσφαιραν άπηλλαγμένη ύγρασίας ή άτμόσφαιραν διοξειδίου του άνθρακος.

Η συσκευή συνίσταται έκ τής φιάλης του αντιδραστήριου όγκομετρήσεως επί τής όποίας προσαρμόζονται καταλλήλως δι' έςμυρισμάτων ή προχίς μετά δύο βοηθητικών σωλήνων συγκοινωνούντων μετά του άνω άκρου τής προχοίδος. Η στρόφιγγ τής προχοίδος κατεσκευάσθη έκ teflon (πολυφθοροαιθυλενίου). E. Βουδούρης

## ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

**Τό μέλλον τών πρώτων ύλών εις τήν Όργανικήν Χημικήν Βιομηχανίαν.** A. Mitchell και R. Kittle. *Chem. Eng. Progress* **53**, 86 (1957).— Η πρόοδος τής Όργανικής Χημικής Βιομηχανίας τών τελευταίων έτών δημιουργεί πλέον θέμα άναζητήσεως πρώτων ύλών δια νά δυνηθί νά άνταποκριθί ή Βιομηχανία εις τήν συνεχώς αύξανόμενην ζήτησιν τών Όργανικών Χημικών Προϊόντων. Ούτω :

1) Δι' οικονομικούς λόγους άναμένεται ότι τά γεωργικά προϊόντα, όπως ή ζάχαρις, ή μελάσσα, τά προϊόντα τών σπόρων και τά ζωικά λίπη, θά γίνουν μικρότερας σπουδαιότητος ως πρώτοι ύλοι δια τήν όργανικήν χημικήν παραγωγήν. Ένα τυπικόν παράδειγμα είναι ή αντικατάστασις τής μελάσσης. Η μελάσσα έπαυσε νά έχη σπουδαιότητα δια τήν όργανικήν χημικήν παραγωγήν. Επί πολλά έτη ή μελάσσα έχρησιμοποιείτο εις τήν παραγωγήν τής αιθυλικής αλκοόλης. Έν τούτοις σήμερον, λόγω τής αξίας της ως τροφής δια κτηνοτροφικούς σκοπούς, έλαβε τιμήν μεγαλυτέραν άπό άντιστοιχούς πρώτας ύλας δια τήν παραγωγήν αλκοόλης.

2) Η μεγάλη προώθησις τής συνθετικής όργανικής χημικής βιομηχανίας ήρχισε μετά τόν Α' Παγκόσμιον πόλεμον, όταν ή παραγωγή τών κυκλικών όργανικών χημικών προϊόντων έπρεπε νά άντικαταστήσθι τά συνθετικά χρώματα και τά φαρμακευτικά προϊόντα. Ο πόλεμος έδημιούργησε μεγάλην ζήτησιν φαινόλης δια παρασκευήν πικρικού όξέος δια πολεμικούς σκοπούς. Μετά τόν πόλεμον συνεχίσθη ή ζήτησις τής φαινόλης δια παραγωγήν

φαινολικών ρητινών. Τελευταίως παρασκευάζονται αί γνωσταί φθαλικοί - άλκυλο - ρητίναι, αί όποια ταχέως απέκτησαν ευρείαν χρησιμοποίησιν.

3) Κατά τήν διάρκειαν τής περιόδου αύτης τό βενζόλιον, τό τολουόλιον, τό ναφθαλίλιον και αί φαινόλαι έλαμβάνοντο μόνον άπό τήν λιθανθρακόπισσαν. Η παραγωγή ύδρογόνου και ή άμεσος παραγωγή άερίων έκ του άνθρακος είναι νέαι μέθοδοι.

4) Η μεγάλη πρόοδος τής συνθετικής όργανικής χημικής βιομηχανίας κατά τήν διάρκειαν τών 15 τελευταίων έτών έβασίσθη κυρίως εις τήν παραγωγήν πρώτων ύλών έκ του πετρελαίου. Υπολογίζεται ότι περίπου 2500 διάφορα όργανικά χημικά προϊόντα όφείλουν τήν παρασκευήν των εις τήν κατεργασία του πετρελαίου. Η βελτίωσις τών νέων μεθόδων, ή άχρήστευσις τών ύπαρχουσών έγκαταστάσεων κλπ. θά έχουν πολύ μεγάλην επίδρασιν εις τό μέλλον τής παραγωγής τών όργανικών χημικών προϊόντων. Πάντως επί του παρόντος φαίνεται, ότι τό πλείστον τής μελλοντικής αύξήσεως τής παραγωγής τοιούτων προϊόντων θά βασίζεται εις τά προϊόντα του πετρελαίου.

M. Βαρνάβας

**Σπάνια γαίαι λαμβάνονται τελευταίως δια χρησιμοποίησεως ιονανταλλακτικών ρητινών.** *Lindsay Ind. Eng. Chem.* **48**, 66 (1956).— Άνευρέθη νέος τρόπος παραγωγής σπανίων γαιών καθαρότητος 99,99%, αί όποια χρησιμοποιούνται εις τά έρευνητικά έργαστήρια και εις τήν βιομηχανίαν. Αί σπάνια γαίαι μέχρι πρό τιнос παρήγον-

το διά συνήθων μεθόδων κλασματικής κρυσταλλώσεως αλλά εις μικράς ποσότητας και ουχί εις καθαρὰν κατάσταση. Τελευταίως όμως ανευρέθη νέα μέθοδος διαχωρισμού των σπανίων γαιών δι' ιονανταλλακτικών ρητινών. Έργασία γινόμενα εις εργαστηριακήν αλλά και εις ήμιβιομηχανικήν κλίμακα απέδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα, καθ' όσον παρήχθησαν σπάνια γαίαι εις καθαρὰν κατάστασιν και εις μεγάλας ποσότητας. Ούτω έχουν αποχωρισθῆ τα στοιχεία samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium και δολμιο. Διά τῆς ἐν λόγω ἐργασίας τὸ ὄρυκτον ὑφίσταται κατεργασίαν με νιτρικὸν ὀξύ και περαιτέρω με ὀξαλικὸν ὀξύ πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ἀκαθαρσιῶν. Αἱ σπάνια γαίαι καθιζάνουν ὡς ὀξαλικά ἄλατα τὰ ὁποῖα καίονται πρὸς τριοξειδία, διαλυόμενα ἐν συνεχεῖς εις ὑδροχλωρικὸν ὀξύ. Κατόπιν ἀκολουθεῖ ἐναλλαγὴ μέσῳ στήλης ιονανταλλακτικῶν ρητινῶν ἐκ πολυμερῶν τοῦ σουλφουρωμένου στυρενίου-διβινυλοβενζολίου. Τέλος ἀποχωρίζονται εις καθαρὰν κατάστασιν αἱ διάφοροι σπάνια γαίαι με ἕνα ἄλλας μετ' ἀμμωνίου τοῦ αἰθυλενο-διαμινοτετραοξικικοῦ ὀξέος.

M. Βαρνάβας

**Παρασκευή ἀντιδραστηρίων Grignard ἄνευ χρησιμοποίησης αἰθέρος ὡς διαλυτικοῦ μέσου.** *Angew. Chem. 69 / Nachrichten aus Chemie und Technik 5, 149 (1957).*— Τὰ ἀντιδραστήρια Grignard δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν και ἄνευ χρησιμοποίησης τοῦ αἰθέρος ὡς διαλυτικοῦ μέσου. Μετὰ νατρίου ὀργανικαὶ ἐνώσεις ἀντιδρῶν με  $MgCl_2$  πρὸς τὰς ἀντιστοιχοῦς ἐνώσεις Grignard. Διά τῆς αὐτῆς μεθόδου δύνανται νὰ εἰσαχθοῦν τὰ μέταλλα Li, Sn, Pb, Ti, Zr κ.ἄ. Αἱ οὕτω λαμβανόμενα ὀργανομεταλλικὰ ἐνώσεις, εὐρίσκουν ποικίλας ἐφαρμογὰς (καταλύται πολυμερισμῶν, σταθεροποιεῖται κλπ.).

Σ. Βασιλόπουλος

**Ποικίλαι ἐφαρμογαὶ τῶν ραδιοϊσοτόπων εις τὴν βιομηχανίαν.**— Τὰ ραδιοϊσότοπα εὐρίσκουν καθημερινῶς νέας ἐφαρμογὰς εις τὴν βιομηχανίαν, διότι ἐπιτρέπουν τὴν εὐχερεστέραν, εὐθηνότεραν και ταχύτεραν ἐφαρμογὴν τῶν διαφόρων βιομηχανικῶν μεθόδων ἐπεξεργασίας. Ἦδη προβλέπεται νὰ ἐπιτευχθῆ ἡ αὐτόματος ρύθμισις τῆς ἐπεξεργασίας ἐκάστου προϊόντος.

Τοῦτο θὰ ἐπιτυγχάνεται διά τῆς προσθήκης καταλλήλου ραδιοϊσοτόπου εις τὸ ὑπὸ κατασκευὴν βιομηχανικὸν προϊόν κατὰ τὰ ἀρχικὰ στάδια τῆς ἐπεξεργασίας αὐτοῦ. Αἱ ἀκτινοβολαίαι, αἱ ὁποῖαι θὰ ἐκπέμπωνται ὑπὸ τοῦ ραδιοϊσοτόπου, θὰ χρησιμοποιοῦνται πρὸς ρύθμισιν τῶν μετέπειτα σταδίων τῆς κατασκευῆς, μέχρι τῆς παραγωγῆς τοῦ τελικοῦ προϊόντος.

Ἡ μέθοδος αὕτη παρουσιάζει τεραστίας δυνατότητας ἐφαρμογῶν, π.χ. εις τὰ διύλιστήρια πετρελαίου. Ἦδη εις τὰς Ἠνωμ. Πολιτείας τῆς Ἀμερικῆς ἤρχισεν ἡ ὑπὸ ἰδιωτικῶν ἐπιχειρήσεων παραγωγή ραδιοϊσοτόπων. Μία ἐταιρεία ἀνεκοίνωσεν ἤδη ὅτι προτίθεται νὰ προβῆ εις τὴν κατασκευὴν ἀντιδραστήρος πρὸς παραγωγήν ραδιοκοβαλτίου με ρυθμὸν 1000 000 κιοῦρι ἐτησίως.

M. Βαρνάβας

**Οἱ κίνδυνοι διά τὸν ἄνθρωπον ἐκ τῆς διασπορᾶς (fallout) στρόντιου-90.** J. L. Kulr, W. R. Eckelmann,

A. R. Schulert. *Science 125, 219 (1957).*— Ἐκτίθεται μία περιεκτικὴ ἀνασκόπησις διά τὰ ραδιενεργὰ παραπροϊόντα ἐκ τῶν ἀτομικῶν ἐκρήξεων ὑδρογόνου και ἄλλων στοιχείων, ἀφορώσα ἰδιαιτέρως εις τὸ στρόντιον-90. Αἱ ἐκρήξεις ἐλευθερώνουν  $Sr^{90}$  εις τὸν ἀέρα, διά τοῦ ὁποῖου τοῦτο μεταφέρεται εις μακρὰς ἀποστάσεις μέχρις ὅτου τελικῶς καταπέση ἐπὶ τοῦ ἐδάφους. Ἐκεῖ, ἀναμιγνύμενον με τὸ χῶμα εις βάθος ὀλίγων Ἴντσων (περίπου 80 % τοῦ  $Sr^{90}$  εὐρίσκονται εις τὰς πρώτας 2 Ἴντσας), καθίσταται μέρος τῶν ἀνταλλαξίμων βασικῶν μεταλλικῶν ἰόντων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν και προσλαμβάνεται συγχρόνως με τὸ ἀσβεσίον ὑπὸ τῶν φυτῶν. Οὕτως, οἱ ἄνθρωποι ὀργανισμοὶ εἰσάγουν εις τὸ πεπτικόν των σύστημα ραδιενεργὸν  $Sr^{90}$  διά τῶν λαχανικῶν και τῶν προϊόντων τοῦ γάλακτος, τὸ ὁποῖον ἐν συνεχεῖς ἀποτίθεται ἐκλεκτικῶς ἐπὶ τῶν ὀστέων. Ἀναλύσεις ἀνθρωπίνων ὀστέων ληφθέντων ἐκ 17 σταθμῶν ἐρεύνης εὐρισκομένων εις 12 διαφόρους χώρας, ἔδωσαν τὴν δυνατότητα εις τοὺς ἐρευνητὰς νὰ συμπεράνουν τὰ ἀκόλουθα: Ἡ μέση ἀνὰ τὸν κόσμον περιεκτικότης  $Sr^{90}$  εις τὸν ἄνθρωπον ἀνήρχετο κατὰ τὸ φθινόπωρον τοῦ 1955 εις 0,12 μ.μ. curies ἀνὰ γραμμάριον ἀσβεστίου, ποσότης ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸ 1/10 000 τοῦ μεγίστου ἐπιτρεπομένου διά τὸν ἄνθρωπον ὀρίου. Ὑπάρχουν γενικῶς εὐρεῖαι παρεκκλίσεις μεταξὺ τῶν ἀτόμων τῆς αὐτῆς γενεᾶς εις τὰ διάφορα σημεῖα τῆς ὑδρογείου, ἀλλὰ ἡ συγκέντρωσις εἶναι πάντοτε μεγαλύτερα εις τοὺς νεαροὺς ὀργανισμοὺς, λόγω τῆς ἠύξημένης ἀναλογίας τῶν ἐνεργῶν ὀστέων. Βασίζόμενοι οἱ ἐν λόγω ἐρευνηταὶ εις ὑπολογισμοὺς, κατὰ τοὺς ὁποίους αἱ μέχρι τότε πραγματοποιηθεῖσαι ἐκρήξεις ἀντιστοιχοῦν εις συνολικὴν διάσπασιν 50 μεγατόνων, προέβλεψαν ὅτι ἡ μέση στάθμη τοῦ  $Sr^{90}$  ἀνὰ γραμμάριον ἀσβεστίου εις τὰ ὀστά τοῦ ἀνθρώπου θὰ ἀνήρχετο κατὰ τὸ ἔτος 1970 εις 1 ἕως 2 μ.μ. curies, ἦτοι εις ποσότητα δεκαπλασίαν ἕως εἰκοσάπλασίαν ἀπὸ τὴν ἤδη περιεχομένην. Ἐπὶ τῆ βάσει τῶν ὑπολογισμῶν αὐτῶν, θὰ ἀπαιτηθῆ πραγματοποίησις συνολικῶν διασπάσεων 35 000 μεγατόνων διά νὰ ἀνέλθῃ ἡ μέση περιεκτικότης  $Sr^{90}$  εις τὸν ἄνθρωπον, εις τὴν τιμὴν τοῦ μεγίστου ἐπιτρεπομένου ὀρίου. Λαμβάνοντες ὅμως ὑπ' ὄψιν ὅτι τὸ πρόβλημα τῶν βιολογικῶν μεταλλαγῶν διά τοὺς ζῶντας ὀργανισμοὺς εὐρίσκεται εις ἄμεσον σχέσιν πρὸς τὴν διατροφήν και τὰς πηγὰς τῶν εἰδῶν διατροφῆς, ἄγονται εις τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ γενικὴ ἀνάμιξις τῶν πηγῶν αὐτῶν εις τὴν διατροφήν ἐνός ἀστικοῦ πληθυσμοῦ, καθιστᾷ ἀδύνατον διά τοὺς πλείστους τῶν ἀνθρώπων, τὴν ὑπέρβασιν τῆς μέσης συγκεντρώσεως τοῦ  $Sr^{90}$  εις τιμὰς ἀνωτέρας τοῦ δεκαπλασίου. Δίδεται ἐπίσης μία σαφῆς, περιεκτικὴ εἰκὼν τοῦ ἀνὰ τὴν ὑδρόγειον δημιουργουμένου δικτύου σταθμῶν ἐλέγχου διά τὴν συγκέντρωσιν στοιχείων ἐπὶ τῆς ραδιενεργοῦ διασπορᾶς και τῶν ἐξ αὐτῆς ἀποτελεσμάτων, ὡς και τῆς μεθόδου ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ  $Sr^{90}$  εις τὰ ὀστά.

Σ. Βασιλόπουλος

**Αἱ πηγαὶ τῶν φαρμάκων.** *Chem. Eng. News 35, No. 3, 16 (1957).*— Ἡ Φαρμακευτικὴ Βιομηχανία ἐξακολουθεῖ νὰ ἀποβλέπῃ ἐξ ἴσου και εις τὰς συνθετικὰς και εις τὰς φυσικὰς πηγὰς. Πολλὰ φάρμακα, ὅπως ἡ ἐφε-

δρίνη, ή αδρεναλίνη κ.ά., τὰ ὁποῖα πρότερον ἐλαμβάνοντο ἐκ φυσικῶν πηγῶν, σήμερον παράγονται συνθετικῶς. Ἄλλα πάλιν φάρμακα, ἄν καὶ πολυπλόκου συντάξεως, ἔχουν συντεθῆ μὲν, ἀλλὰ πρὸς τὸ παρὸν ἢ διὰ συνθετικῆς ὁδοῦ βιομηχανικῆ τῶν ἐκμετάλλευσις παραμένει ἀσύμφορος. Τοῦτο συμβαίνει ἐπὶ παραδείγματι μὲ τὴν reserpine, ἢ ὁποῖα, ἄν καὶ ἔχη συντεθῆ, παράγεται ἀκόμη ἐμπορικῶς δι' ἐκχυλίσεως τῶν ριζῶν τῆς Rauwolfia διὰ ὀργανικῶν διαλυτῶν. Ἄλλα καὶ εἰς τὸ πεδῖον τῶν ἀντιβιοτικῶν, ἢ χημικῆ σύνθεσις ἐπεβλήθη εἰς ὠριμὰ σημεῖα. Ἡ χλωραμφαινικόλη (χλωρομυκητίνη) παράγεται σήμερον συνθετικῶς εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα.

Ἡ συνθετικὴ χημεῖα τῶν φαρμάκων ὅμως δὲν περιώριση μόνον εἰς τὴν ἀντιγραφὴν φυσικῶν προϊόντων. Διὰ διερευνήσεως τῶν σχέσεων μεταξὺ χημικῆς συντάξεως καὶ φαρμακολογικῆς δράσεως εἰς γνωστὰ παράγωγα, παρήχθησαν φάρμακα τὰ ὁποῖα δὲν ἀνευρέθησαν εἰς τὴν Φύσιν. Ἡ ἀσπιρίνη καὶ τὰ βαρβιτουρικά παράγωγα εἶναι ἀπὸ τὰ παλαιότερα γνωστὰ τοιαῦτα φάρμακα. Ἀκόμη βραδύτερον, τὰ ἀντισταμινικά, τὰ ἀντιχολινεργικά (anticholinergics) καὶ τὰ σουλφοναμίδια εἶναι προϊόντα τῆς συνθετικῆς Χημεῖας.

Οὗτω, μολονὶ τῇ Βιομηχανίᾳ ἐξακολουθεῖ καὶ σήμερον ἀκόμη νὰ παράγῃ φάρμακα ἀπὸ φυσικὰς πηγὰς, ἐν τούτοις, ἐπιδιώκεται πάντοτε μία στροφὴ πρὸς τὰ συνθετικὰ φάρμακα. Καὶ τοῦτο διότι αἱ φαρμακευτικαὶ Βιομηχανίαι, μὲ τὰς φυσικὰς πηγὰς ἔχουν νὰ ἀντιμετωπίσουν τὰ ἐξῆς μειονεκτήματα :

1) Τὴν δυσκολίαν μὲ τὴν ὁποῖαν ἀποκτῶνται αἱ πρῶται ὕλαι, ἰδίως ὅταν αὐταὶ πρόκειται νὰ εἰσαχθοῦν ἀπὸ ἄλλην χώραν, ὅποτε ὄχι μόνον τὰ μεταφορικά καὶ οἱ φόροι δύνανται νὰ ἀνυψώσουν τὰς τιμὰς κόστους, ἀλλὰ καὶ αἱ πολιτικαὶ καταστάσεις δυνατόν νὰ ἐπηρεάσουν κατὰ πολὺ.

2) Τὸ μεταβλητὸν τῆς συστάσεως τῆς πρώτης ὕλης τῆς λαμβανομένης ἐκ τῶν φυτῶν. Τὴν σύστασιν ταύτην δυνατόν νὰ ἐπηρεάσουν, ἢ μεταβολῇ τῶν καιρικῶν συνθηκῶν καὶ γενικῶς αἱ κλιματολογικαὶ συνθηκαί. Ὅσον δὲ μικραὶ καὶ ἂν εἶναι αἱ διαφοραὶ εἰς τὴν σύνθεσιν τῆς πρώτης ὕλης, εἶναι δυνατόν νὰ προκαλέσουν τὴν τροποποίησιν τῆς ἀκολουθουμένης χημικῆς μεθόδου ἢ καὶ τὴν ἐγκατάλειψιν αὐτῆς.

3) Τὰς ἀδρανεῖς οὐσίας, αἱ ὁποῖαι προϋπάρχουν εἰς τὴν πρώτην ὕλην καὶ αἱ ὁποῖαι εἶναι δυνατόν νὰ δημιουργήσουν προβλήματα σχετικῶς μὲ τὴν καθαρότητα τῶν τελικῶν προϊόντων. Τουναντίον ἢ διὰ χημικῶν συνθέσεων φαρμακοπαρασκευῆ παρουσιάζει τὰ ἐξῆς πλεονεκτήματα :

1) Προσφέρει φάρμακα μὲ καθωρισμένας τὰς ἐπιθυμητὰς ἰδιότητας καὶ ἠλαττωμένας εἰς τὸ ἐλάχιστον ἢ ἀκόμη καὶ τελείως ἐξηλειμμένας τὰς ἀνεπιθυμητὰς.

2) Δίδει εἰς τοὺς ἐρευνητὰς ὤθησιν διὰ περαιτέρω χημικὴν μελέτην καὶ διερεύνησιν.

Ἄλλα καὶ ἡ χημικὴ σύνθεσις ἔχει ἐπίσης τὰ ἐλαττώματά της.

1) Δίδει συχνὰ μίγματα ὀπτικῶς ἐνεργῶν ἰσομερῶν, ἐνῶ αἱ φυσικαὶ πηγαὶ δίδουν τὸν ἕνα ἀντίποδα, εἰς τοῦτον δὲ καὶ μόνον ὀφείλεται πολλακίς ἢ φαρμακολογικῆς δράσις.

2) Πολύπλοκοι βιολογικῶς ἐνεργοὶ ἐνώσεις, εἴτε γνωστῆς χημικῆς συντάξεως, ὅπως ἡ στρεπτομυκίνη, εἴτε ἀγνώστου, ὅπως ἡ ἰνσουλίνη, δὲν εἶναι δυνατόν νὰ συντεθοῦν ἀκόμη μὲ τὰς σημερινὰς τουλάχιστον γνώσεις.

3) Ἐὰν ἡ σύνθεσις περιλαμβάνῃ πάρα πολλὰ στάδια, ἢ τιμὴ κόστους δυνατόν νὰ ἀνέλθῃ κατὰ πολὺ.

Ὁμολογουμένως ἐξ ἄλλου, εἰς περιπτώσεις ὅπως ἡ τῶν ἐμβολίων καὶ ἡ τῶν κλασμάτων πρωτεϊνῶν αἵματος, ὁ δοκιμαστικὸς σωλὴν δὲν εἶναι δυνατόν νὰ συναγωνισθῇ τὴν μητέρα Φύσιν.

Εἰς τὸ προσεχές μέλλον ἡ Βιομηχανία μᾶλλον θὰ προσπαθῇ νὰ παρασκευάσῃ λίαν ἀναγκαίας, βιολογικῶς δραστικὰς, οὐσίας ὅσον τὸ δυνατόν ταχύτερον, χωρὶς νὰ λάβῃ ἰδιαιτέραν ἔμφασιν ἢ ἐκ φυσικῶν πηγῶν ἢ ἢ διὰ χημικῆς συνθέσεως παρασκευῆ. Αἱ πρόοδοι ὅμως τῆς θεωρητικῆς χημεῖας ἀναμφιβόλως θὰ προκαλέσουν στροφὴν πρὸς τὰ συνθετικὰ φάρμακα, κατὰ τὴν γνώμην δὲ πολλῶν εἰδικῶν, εἰς τὸ ἀπώτερον μέλλον τὰ πάντα θὰ γίνονται ἐκ συνθετικῶν πηγῶν.

X. Κουτσογεωργόπουλος

**Ἀνακάλυψις νέου χημικοῦ στοιχείου.**— Ὡς ἀνεκὸν ἰσχυρῶς ἀρμόδιος, ἢ τελευταίως, ἀπὸ κοινοῦ, καταβαλλομένη προσπάθεια ὑπὸ ἐπιστημόνων τῶν Η.Π.Α., τῆς Σουηδίας καὶ τῆς Μεγ. Βρετανίας ἔσχεν ὡς ἐπιστέγασμά της τὴν ἀνακάλυψιν νέου χημικοῦ στοιχείου, τοῦ ἔχοντος ἀτομικὸν ἀριθμὸν 102. Ἡ πραγματοποιήσασα τὴν ἐν λόγω ἀνακάλυψιν ὁμάς ἐρευνητῶν ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸν Δρα Πῶλ Φίλντς καὶ Ἄρνολτ Φρήμαν, τῶν Ἑθνικῶν Ἐργαστηρίων Ἀργκὸν τῆς Ἀμερικανικῆς Ἐπιτροπῆς Ἀτομικῆς Ἐνεργείας· τοὺς Δρας Τζῶν Μίλστεντ καὶ Ἄλαν Μπίντλ, χημικοὺς τοῦ Ἀτομικοῦ Κέντρου Χάργουελ τῆς Μεγάλης Βρετανίας, καὶ τοὺς Δρας Οὐγκο Ἄττερλινγκ καὶ Μπιὸρν Ἄστρομ, φυσικοὺς, καὶ Βίλχελμ Φόρσλινγκ καὶ Λένναρτ Χόλμ, χημικοὺς τοῦ Ἰνστιτούτου Φυσικῆς Νόμπελ τῆς Στοκχόλμης. Τὸ νέον στοιχεῖον παρήχθη διὰ βοβαρδισμοῦ ἀτόμων τοῦ στοιχείου Κιούριον (ἀτομικὸς ἀριθμὸς 96) διὰ τῶν βαρυτέρων μέχρι σήμερον γνωστῶν φορτισμένων σωματίων C+6, ἐπιταχυνθέντων διὰ τοῦ κύκλῳ τῶν Ἰνστιτούτου Νόμπελ. Οἱ προαναφερθέντες ἐπιστήμονες ἤρχισαν τὰς ἐπὶ τοῦ προκειμένου ἐρέυνας τὸν παρελθόντα Μάρτιον, ἐν Σουηδίᾳ. Αἱ πρῶται ἐνδείξεις περὶ τῆς ἀνακαλύψεως τοῦ νέου στοιχείου παρουσιάσθησαν μετ' ὀλίγας ἡμέρας. Ἡ ἀναγνώρισις τοῦ νέου στοιχείου ἐπετεύθη τόσον ἐκ τῶν χαρακτηριστικῶν πυρηνικῶν ἰδιοτήτων του— χρόνος ἡμισειᾶς ζωῆς καὶ εἶδος ἐκπεπομένης ἀκτινοβολίας— ὅσον καὶ ἐκ τῶν χημικῶν τοιούτων. Διεξήχθη δευτέρα καὶ τρίτη σειρὰ πειραμάτων πρὸς ἐπαλήθευσιν τῶν ἀρχικῶν εὐρημάτων, αἵτινες ἀπέδωσαν θετικὰ ἀποτελέσματα.

K. Μπέζας