

Ραδιόλυσις ύδατικών διαλυμάτων του σουλφαμικού οξέος καί σουλφαμικών αλάτων

Υπό Τ. ΚΑΡΑΝΤΑΣΗ, Π. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΑΔΗ, Μ. ΚΟΡΟΜΑΝΤΖΟΥ

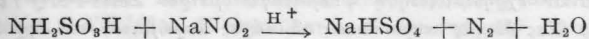
Μελετάται ή ραδιόλυσις υπό τής ακτινοβολίας γ πηγής Co^{60} των ύδατικών διαλυμάτων του σουλφαμικού οξέος και των σουλφαμικών αλάτων του καλίου, νατρίου, κασίου, ρουβιδίου και άμμωνίου συγκεντρώσεων 1 Μ έως 10^{-4} Μ και εις δόσεις άπορροφηθείσης ακτινοβολίας μέχρι $6,5 \cdot 10^6$ r. Η ραδιόλυσις αυτή οδηγεί εις τον σχηματισμόν θειικών ιόντων και ιόντων άμμωνίου. Μελετάται τὸ ποσοστὸν τῶν σουλφαμικών τῶν μετατρεπομένων πρὸς θειικά καθὼς ἐπίσης ή μεταβολή τῆς τιμῆς τῆς ὀπτικής πυκνότητος (εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὑπεριώδους μεταξύ 2050 καὶ 2300 Å) τῶν ακτινοβοληθέντων διαλυμάτων συναρτήσῃ τῆς συγκεντρώσεως αὐτῶν καὶ τῆς άπορροφουμένης δόσεως ακτινοβολίας.

Πειραματικὸν μέρος

Τὰ ύδατικά διαλύματα του σουλφαμικού οξέος και των αλάτων αὐτοῦ εἶναι λίαν σταθερά εις τὴν συνήθη θερμοκρασίαν. Οὕτως εἶναι δυνατὸν λίαν άραιά σουλφαμικά διαλύματα νά παραμείνουν ἐπὶ μακρὸν χρονικὸν διάστημα, χωρὶς νά εἶναι δυνατή ή άνίχνευσις θειικῶν ιόντων ἐντὸς αὐτῶν. Η μετατροπή αὐτῶν πρὸς θειικά λαμβάνει χώραν μόνον διὰ παρατεταμένης θερμάνσεως (1). Ἐν ψυχρῷ ή δξειδωσις τῶν σουλφαμικῶν πρὸς θειικά ἐπιτυγχάνεται ὑπὸ ὠρισμένων δξειδωτικῶν ὡς τὰ Cl_2 , Br_2 καὶ ClO_3^- , ἐνῶ ὠρισμένα άλατα ὡς τὸ KMnO_4 , τὸ CrO_3 καὶ ὁ FeCl_3 δὲν ἐπιδρῶν δξειδωτικῶς ἐπὶ τῶν σουλφαμικῶν (2).

Εἰς τὴν παρούσαν ἐργασίαν μελετάται ή ἐπίδρασις τῆς ακτινοβολίας γ ἐπὶ τῶν ύδατικῶν διαλυμάτων τοῦ σουλφαμικού οξέος και τῶν αλάτων αὐτοῦ μετὰ καλίου, νατρίου, ρουβιδίου, κασίου και άμμωνίου. Πρὸς τοῦτο ύδατικά διαλύματα $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ και τῶν άνωτέρω αλάτων αὐτοῦ, διαφόρων συγκεντρώσεων ἀπὸ 1 Μ μέχρι 10^{-4} Μ, ἐξετέθησαν εις πηγὴν ακτινοβολίας γ ἐκ Co^{60} τῆς ὁποίας τὰ χαρακτηριστικά αναφέρονται εις προγενεστέρως δημοσιεύσεις (3, 4). Η ακτινοβόλησις ἐγένετο μέχρι δόσεων $6,5 \cdot 10^6$ r και ὑπὸ ρυθμὸν δόσεως 136 r/min προκειμένου περὶ τῶν διαλυμάτων τοῦ σουλφαμικού οξέος και 187,5 r/min προκειμένου περὶ τῶν διαλυμάτων τῶν σουλφαμικῶν αλάτων.

Η μελέτη τῶν ακτινοβοληθέντων διαλυμάτων οδηγεί κατ' ἀρχὴν εις τὴν διαπίστωσιν ὅτι ή ραδιόλυσις αὐτῶν ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μετατροπὴν τῶν σουλφαμικῶν πρὸς θειικά και άμμωνίαν. Οὕτως ἀρχικῶς ἐγένετο συστηματικὸς ὑπολογισμὸς τῆς ποσότητος τῶν σχηματιζομένων θειικῶν συναρτήσῃ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος τοῦ σουλφαμικού οξέος ή άλατος και τῆς άπορροφουμένης δόσεως ακτινοβολίας. Ο ὑπολογισμὸς τῶν σουλφαμικῶν τῶν μετατρεπομένων πρὸς θειικά ἐγένετο ἀφ' ἐνὸς μὲν δι' ὑπολογισμοῦ τῶν θειικῶν διὰ μετατροπῆς αὐτῶν πρὸς BaSO_4 ἀφ' ἑτέρου δὲ δι' ὑπολογισμοῦ τῶν σουλφαμικῶν τὰ ὁποία παραμείνουν εις τὸ διάλυμα μετὰ τὴν ακτινοβόλησιν, ὀγκομετρικῶς διὰ διαλύματος NaNO_2 (5) βάσει τῆς ἀντιδράσεως :



Οἱ άνωτέρω ὑπολογισμοὶ θειικῶν και σουλφαμικῶν ἐ-

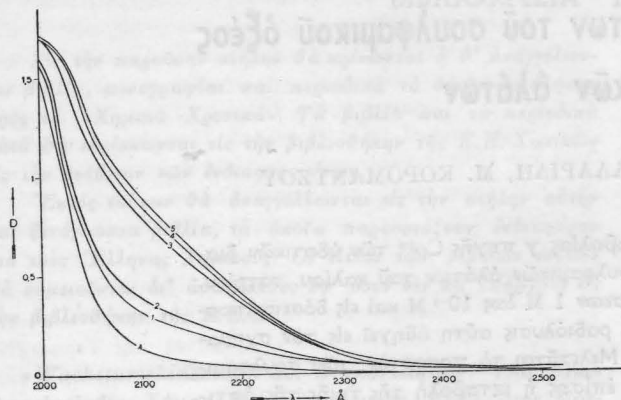
γένοντο εις πλείστα διαλύματα συγκεντρώσεως κυμαινομένης μεταξύ 1 Μ και 10^{-2} Μ και διὰ διαφόρους δόσεις ακτινοβολίας μέχρι $2,5 \cdot 10^6$ r. Τὸ ποσοστὸν τῶν σχηματιζομένων θειικῶν ιόντων εἶναι ἐλάχιστον διὰ δόσεις ακτινοβολίας μικροτέρας τῆς 10^4 r. Κατὰ τρόπον γενικῶν διαπιστοῦται, ὅτι αὐξανομένης τῆς άπορροφουμένης δόσεως ακτινοβολίας αὐξάνει ή συκέντρωσις τῶν θειικῶν ιόντων και τῶν ιόντων NH_4^+ τὰ ὁποία παραμείνουν ἐν διαλύματι μὴ διασπώμενα, καθ' ὅσον εἶναι πρακτικῶς σταθερὰ ἐναντι τῆς ακτινοβολίας γ. Τὸ ποσοστὸν τῶν σουλφαμικῶν ιόντων τὰ ὁποία μετατρέπονται πρὸς θειικά προκειμένου περὶ τῆς αὐτῆς δόσεως ακτινοβολίας ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος. Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα παρέχεται τὸ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ποσὸν τῶν σουλφαμικῶν τῶν μετατρεπομένων πρὸς θειικά εις διαλύματα συγκεντρώσεως 1 Μ, 10^{-1} Μ και 10^{-2} Μ και διαφόρους δόσεις άπορροφηθείσης ακτινοβολίας.

Ἀπορροφηθεῖσα δόσις ακτινοβολίας	Διάλυμα 1 Μ	Διάλυμα 10^{-1} Μ	Διάλυμα 10^{-2} Μ
0,5 · 10 ⁶ r	0,15 %	0,35 %	3,7 %
1 · 10 ⁶ r	0,22 »	0,64 »	9,5 »
1,5 · 10 ⁶ r	0,30 »	0,95 »	19,0 »
2 · 10 ⁶ r	0,40 »	1,20 »	26,4 »

Ο προσδιορισμὸς θειικῶν και σουλφαμικῶν εις διαλύματα άραιότερα τῶν διαλυμάτων 10^{-2} Μ δὲν κατέστη δυνατὸς λόγω τῆς μικρᾶς συγκεντρώσεως αὐτῶν. Ἀντιθέτως διὰ τὰ διαλύματα αὐτὰ ἐγένοντο φασματοφωτομετρικαὶ μετρήσεις, αἱ ὁποῖαι και αναφέρονται κατωτέρω.

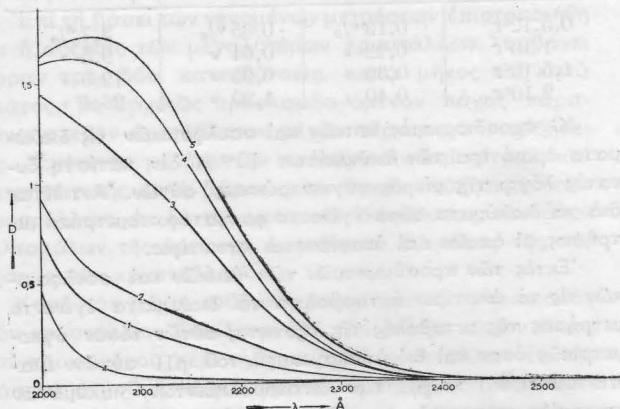
Ἐκτὸς τῶν προσδιορισμῶν τῶν θειικῶν και σουλφαμικῶν εις τὰ άνωτέρω ακτινοβοληθέντα διαλύματα ἐγένοντο μετρήσεις τῆς μεταβολῆς τῆς οξύτητος αὐτῶν τὸσον ὀγκομετρικῶς ὡσον και δι' ὑπολογισμοῦ τοῦ pH αὐτῶν. Διαπιστοῦται ὅτι τὸ pH τῶν ακτινοβοληθέντων διαλυμάτων παραμένει πρακτικῶς ἀμετάβλητον αὐξανομένης τῆς δόσεως τῆς άπορροφουμένης ακτινοβολίας. Ἐξ ὅλων τῶν άνωτέρω προκύπτει ὅτι ἀνεξαρτήτως τῶν ἐνδιαμέσων βαθμίδων, ή ραδιόλυσις τῶν ύδατικῶν διαλυμάτων τοῦ σουλφαμικού οξέος λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :

$$2\text{NH}_2\text{SO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NH}_4^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$$



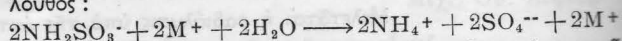
Σχ. 1. Καμπύλαι $D = f(\lambda)$ διαλυμάτων $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (Συγκέντρωση 1 M πάχος στρώματος υγρού 1 cm). (A) μή ακτινοβοληθέν. (1 έως 5) ακτινοβοληθέντα (απορροφηθείσαι δόσεις ακτινοβολίας $0,2 \cdot 10^{16}$ r, $0,4 \cdot 10^{16}$ r, $1,10^{16}$ r, $2,75 \cdot 10^{16}$ r, και $3,14 \cdot 10^{16}$ r αντίστοιχως)

Εις την περίπτωση των σουλφαμικών αλάτων, ως ανέφερθη, έμελετήθησαν τὰ διαλύματα των σουλφαμικών του K, Na, Cs, Rb και NH_4^+ . Τὰ άλατα ταύτα παρεσκευάσθησαν δι' επιδράσεως των αντίστοιχων άνθρακικών άλάτων επί διαλύματος $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ και δι' επανειλημμένων άνακρυσταλλώσεων έλήφθησαν εις λίαν καθαράν κατάστασιν. Όπως δέ εις την περίπτωση του σουλφαμικού όξέος ούτω και τὰ διαλύματα των σουλφαμικών άλάτων, όλων των άραιώσεων, πρό τής ακτινοβολήσεώς των δέν παρείχον άντίδρασιν θειικών ίόντων. Διεπιστώθη ότι κατά τρόπον άνάλογον πρός τὰ διαλύματα του $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ τó ποσοστόν του σουλφαμικού άλατος του μετατρεπομένου πρός θειικόν είναι, προκειμένου περι τής αύτής δόσεως ακτινοβολίας, μεγαλύτερον διά τὰ άραιότερα διαλύματα, ένψ ταυτοχρόνως διαφέρει εις τὰ διάφορα εκ των μελετηθέντων άλάτων. Ούτως εις διαλύματα συγκεντρώσεως 10^{-2} M και διά δόσιν άπορροφηθείσης ακτινοβολίας $1,10^{16}$ r τó ποσοστόν τούτο είναι ίσον πρός 1% εις την περίπτωση του $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$, 6,1%

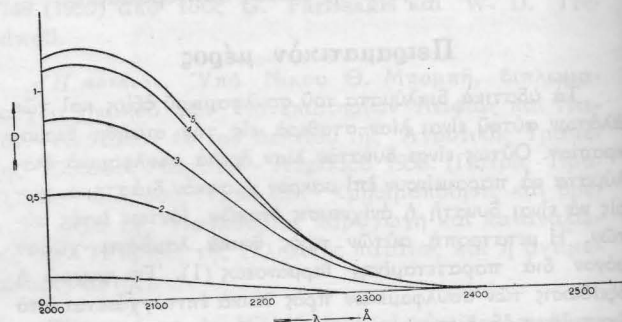


Σχ. 2. Καμπύλαι $D = f(\lambda)$ διαλυμάτων $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (Συγκέντρωση 10^{-1} M πάχος στρώματος υγρού 1 cm). (A) μή ακτινοβοληθέν. (1 έως 5) ακτινοβοληθέντα (απορροφηθείσαι δόσεις ακτινοβολίας $0,2 \cdot 10^{16}$ r, $0,4 \cdot 10^{16}$ r, $1,10^{16}$ r, $2,75 \cdot 10^{16}$ r και $3,14 \cdot 10^{16}$ r αντίστοιχως)

εις την περίπτωση του $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Cs}$ και $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Rb}$ και 8,3% εις την περίπτωση του $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ και $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Na}$. Αί μετρήσεις άφ' έτέρου του pH των ακτινοβοληθέντων διαλυμάτων άποδεικνύουν ότι ή τιμή αύτου παραμένει πρακτικώς άμετάβλητος αύξανόμενης τής δόσεως τής άπορροφημένης ακτινοβολίας. Κατά τρόπον άνάλογον πρός τὰ διαλύματα του $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ή γενική άντίδρασις ραδιολύσεως των διαλυμάτων των άλάτων αύτου θα είναι ή ακόλουθος:



Των ακτινοβοληθέντων διαλυμάτων του σουλφαμικού όξέος έγένητο συστηματική μελέτη των φασμάτων άπορροφήσεως εις την περιοχόν του υπεριώδους, περιοχή εις την όποιαν τὰ σουλφαμικά διαλύματα παρουσιάζουν έλαχίστην μέν άπορρόφησην διά μήκη κύματος μικρότερα των 2200 Å ένψ είναι τελείως διαπερατά διά μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η φασματοφωτομετρική αύτή μελέτη έπεξετάθη εις



Σχ. 3. Καμπύλαι $D = f(\lambda)$ διαλυμάτων $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (Συγκέντρωση 10^{-3} M πάχος στρώματος υγρού 1 cm). (A) μή ακτινοβοληθέν. (1 έως 5) ακτινοβοληθέντα (απορροφηθείσαι δόσεις ακτινοβολίας $0,2 \cdot 10^{16}$ r, $0,78 \cdot 10^{16}$ r, $1,37 \cdot 10^{16}$ r, $3,73 \cdot 10^{16}$ r και $2,26 \cdot 10^{16}$ r αντίστοιχως)

διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων άπό 1 M μέχρι 10^{-4} M και εις διαφόρους δόσεις άπορροφηθείσης ακτινοβολίας μέχρι $6,5 \cdot 10^{16}$ r. Τó σχήμα 1 παριστά την μεταβολήν τής τιμής τής όπτικής πυκνότητος* διαλυμάτων $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ συγκεντρώσεως 1 M συναρτήσει του μήκους κύματος. Η καμπύλη A άντιστοιχεί εις τó μή ακτινοβοληθέν διάλυμα ένψ αί καμπύλαι 1-5 άντιστοιχούν εις άπορροφηθείσας δόσεις ακτινοβολίας $0,2 \cdot 10^{16}$ r, $0,4 \cdot 10^{16}$ r, $1,10^{16}$ r, $2,75 \cdot 10^{16}$ r, και $3,14 \cdot 10^{16}$ r.

Τó σχήμα 2 άντιστοιχεί εις διάλυμα συγκεντρώσεως 10^{-1} M, αί δέ καμπύλαι A και 1-5 εις τó μή ακτινοβοληθέν διάλυμα και εις τās αύτάς, ως την προηγουμένην περίπτωσην άπορροφηθείσας δόσεις ακτινοβολίας.

Τó σχήμα 3 άντιστοιχεί εις διάλυμα συγκεντρώσεως 10^{-3} M, ή καμπύλη A εις τó μή ακτινοβοληθέν διάλυμα και αί καμπύλαι 1-5 εις δόσεις άπορροφηθείσης ακτινοβολίας $0,2 \cdot 10^{16}$ r, $0,78 \cdot 10^{16}$ r, $1,37 \cdot 10^{16}$ r, $3,73 \cdot 10^{16}$ r και $6,26 \cdot 10^{16}$ r άντιστοιχως.

* Διά τās μετρήσεις τής όπτικής πυκνότητος των διαλυμάτων έχρησιμοποιήθη φασματοφωτόμετρον Zeiss-PMQ II, εις όλας δέ τās περιπτώσεις τó πάχος στρώματος του υγρού ήτο 1 cm.

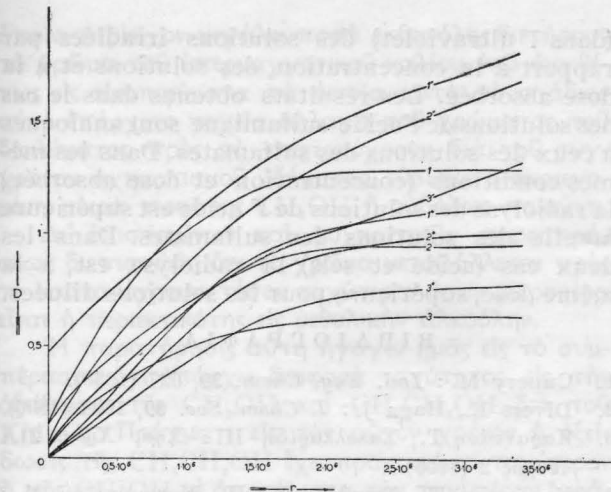
Συμπεράσματα

Έκ τών αναφερομένων πειραματικών δεδομένων προκύπτουν τὰ ακόλουθα συμπεράσματα :

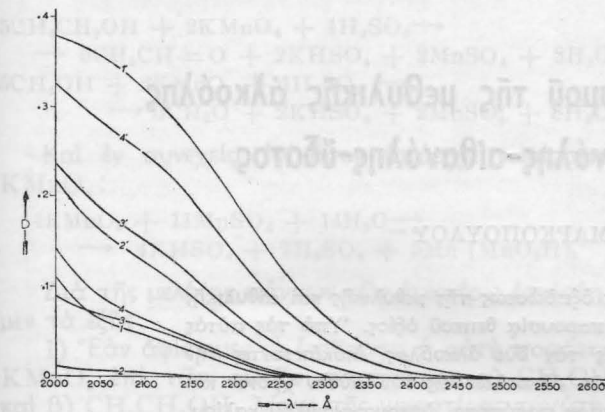
Η ραδιόλυσις τών υδατικών διαλυμάτων τοῦ σουλφαμικουῦ ὀξέος καὶ τών σουλφαμικῶν ἀλάτων ὀδηγεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸνθειικῶν ἰόντων καὶ ἰόντων ἀμμωνίου. Τὸ ποσοστὸν τών σουλφαμικῶν τών μετατρεπομένων πρὸς θειικά εἶναι μικρότερον διὰ τὰ πυκνὰ διαλύματα αὐτῶν μὴ ὑπερβαῖνον τὸ 0,4% διὰ διαλύματα συγκεντρώσεως 1 M καὶ τὸ 1,2% διὰ διαλύματα συγκεντρώσεως 10^{-1} M, καὶ δόσιν ἀπορροφηθείσης ἀκτινοβολίας ἴσην πρὸς 2.10^{10} r. Ἀντιθέτως διὰ διαλύματα μικροτέρας συγκεντρώσεως τὸ ποσοστὸν τών σχηματιζομένων θειικῶν διὰ τὰς αὐτὰς δόσεις ἀκτινοβολίας εἶναι κατὰ πολὺ μεγαλύτερον (π.χ. 26,4% εἰς διάλυμα συγκεντρώσεως 10^{-2} M καὶ δόσιν ἀπορροφηθείσης ἀκτινοβολίας 2.10^{10} r). Κατὰ τὴν ἀκτινοβολήσιν ἡ τιμὴ τοῦ pH τῶν διαλυμάτων παραμένει πρακτικῶς ἀμετάβλητος.

Ἡ μελέτη τῶν καμπυλῶν $D = f(\lambda)$ τῶν σχημάτων 1, 2, 3, αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς διαφόρους δόσεις ἀκτινοβολίας καὶ εἰς διαλύματα συγκεντρώσεως 1 M, 10^{-1} M καὶ 10^{-2} M ἀντιστοίχως, καθὼς ἐπίσης τῶν καμπυλῶν $D = f(r)$ τοῦ σχήματος 4 ἀποδεικνύει, ὅτι ἡ τιμὴ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τῶν ἀκτινοβολουμένων διαλυμάτων μεταβάλλεται ἀναλόγως πρὸς τὴν ἀπορροφουμένην δόσιν ἀκτινοβολίας μέχρι δόσεων τῆς τάξεως $1,7.10^{10}$ r. Θὰ πρέπει συνεπῶς ἡ ραδιόλυσις τῶν διαλυμάτων νὰ εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀπορροφουμένης δόσεως ἀκτινοβολίας. Διὰ μεγαλύτερας δόσεις ἢ αὐξήσις τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος αὐξανόμενης τῆς δόσεως ἀκτινοβολίας εἶναι κατὰ πολὺ μικρότερα, ἰδίᾳ προκειμένου περὶ τῶν πυκνῶν διαλυμάτων, τίνουσα πρὸς μίαν σταθερὰν τιμὴν διὰ μὲν τὰ διαλύματα συγκεντρώσεως 1 M εἰς δόσεις τῆς τάξεως $2,5.10^{10}$ r, διὰ δὲ τὰ ἀραιὰ διαλύματα διὰ δόσεις τῆς τάξεως $6,5.10^{10}$ r. Διὰ μεγαλύτερας συνεπῶς δόσεις ἡ ραδιόλυσις λαμβάνει χώραν κατὰ πολὺ μικρότερον βαθμὸν.

Προκειμένου περὶ τῶν διαλυμάτων τῶν σουλφαμικῶν ἀλάτων ἀποδεικνύεται ὅτι τὸ ποσοστὸν τῶν σουλφαμικῶν τῶν μετατρεπομένων πρὸς θειικά εἶναι μικρότερον ἐκείνου, τὸ ὁποῖον σχηματίζεται εἰς τὰ διαλύματα τοῦ σουλφαμικουῦ ὀξέος τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως διὰ τὰς αὐτὰς δόσεις ἀπορροφηθείσης ἀκτινοβολίας. Τὸ ποσοστὸν τοῦτο εἶναι ἄφορον διὰ τὰ ἄφορα διαλύματα τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως ἐκ τῶν μελετηθέντων σουλφαμικῶν ἀλάτων, μεταβάλλεται δὲ μετὰ τῆς ἀπορροφουμένης δόσεως ἀκτινοβολίας κατὰ τρόπον ἀνάλογον μὲ τὴν περίπτωσιν τῶν διαλυμάτων τοῦ ὀξέος. Εἰς ἀνάλογα δὲ ἀποτελέσματα πρὸς τὰ διαλύματα τοῦ σουλφαμικουῦ ὀδηγεῖ καὶ ἡ μελέτη τῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὑπεριώδους τῶν ἀκτινοβολουθέντων διαλυμάτων τῶν σουλφαμικῶν ἀλάτων.



Σχ. 4. Καμπύλαι $D = f(\lambda)$ διαλυμάτων $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (πάχος στρώματος ὑγροῦ 1 cm) συγκεντρώσεων 1 M (1, 2, 3), 10^{-1} M (1', 2', 3'), 10^{-2} M (1'', 2'', 3'') εἰς 2050 \AA (1, 1', 1''), 2100 \AA (2, 2', 2'') καὶ 2150 \AA (3, 3', 3'').



Σχ. 5. Καμπύλαι $D = f(\lambda)$ διαλυμάτων σουλφαμικῶν ἀλάτων (Συγκεντρώσεως 10^{-2} M πάχος στρώματος ὑγροῦ 1 cm, ἀπορροφηθείσαι δόσεις ἀκτινοβολίας $r = 0,435.10^{10}$ r). Μὴ ἀκτινοβοληθέντα (1 - 4), ἀκτινοβοληθέντα (1' - 4'). $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$ (1, 1'), $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (2, 2'), $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Cs}$ (3, 3'), $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Rb}$ (4, 4').

Εἰς τὸ σχῆμα 4 παρίσταται ἡ μεταβολὴ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος (μετρηθείσης εἰς 2050, 2100 καὶ 2150 Å) συναρτήσῃ τῆς ἀπορροφηθείσης δόσεως ἀκτινοβολίας διαλυμάτων $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ συγκεντρώσεως 1 M (καμπύλαι 1, 2, 3), 10^{-1} M (καμπύλαι 1', 2', 3') καὶ 10^{-2} M (καμπύλαι 1'', 2'', 3''). Αἱ καμπύλαι 1, 1', 1'' ἀντιστοιχοῦν εἰς 2050 \AA , αἱ 2, 2', 2'' εἰς 2100 \AA καὶ αἱ 3, 3', 3'' εἰς 2150 \AA .

Ἡ μελέτη τῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως ἐγένετο ἐπίσης καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν διαλυμάτων τῶν ἀναφερομένων σουλφαμικῶν ἀλάτων.

Τὸ σχῆμα 5 παριστᾷ τὰς καμπύλας $D = f(\lambda)$ τὰς ἀντιστοιχοῦσας εἰς μὴ ἀκτινοβοληθέντα διαλύματα (καμπύλαι 1 - 4) καὶ εἰς ἀκτινοβοληθέντα τοιαῦτα (καμπύλαι 1' - 4') συγκεντρώσεως 10^{-2} M εἰς δόσιν ἀπορροφηθείσης ἀκτινοβολίας $0,435.10^{10}$ r. Αἱ καμπύλαι 1, 1' ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$, αἱ 2, 2' εἰς τὸ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, αἱ 3, 3' εἰς τὸ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Cs}$ καὶ αἱ 4, 4' εἰς τὸ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Rb}$.

RESUMÉ

Radiolyse des solutions aqueuses de l'acide sulfamique et des sulfamates

Par T. KARANTASSIS, P. SAKELLARIDIS,
M. KOROMANTZOU

On étudie la radiolyse, par le rayonnement γ d'une source de Co^{60} , des solutions aqueuses de l'acide sulfamique et des sulfamates de potassium, de sodium, de cæsium, de rubidium et d'ammonium. L'étude a été faite à différentes concentrations comprises entre 1 M en 10^{-4} M et pour différentes doses allant jusqu'à $6,5 \cdot 10^6$ r. La radiolyse provoque la transformations des sulfamates en sulfates. On a déterminé la proportion de sulfamates transformés en sulfates ainsi que la variation de la valeur de la densité optique

(Εκ τού 'Εργαστηρίου 'Ανοργάνου Χημείας τού Πανεπιστημίου 'Αθηνών).

(dans l'ultraviolet) des solutions irradiées par rapport à la concentration des solutions et à la dose absorbée. Les résultats obtenus dans le cas des solutions de l'acide sulfamique sont analogues à ceux des solutions des sulfamates. Dans les mêmes conditions (concentration et dose absorbée) la radiolyse des solutions de l'acide est supérieure à celle des solutions des sulfamates. Dans les deux cas (acide et sels) la radiolyse est, à la même dose, supérieure pour les solutions diluées.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Cupery M.: *Ind. Eng. Chem.* **30**, 627 (1938).
2. Divers E., Haga J.: *J. Chem. Soc.* **69**, 1634 (1896).
3. Καραντάση Τ., Σακελλαρίδη Π.: *Χημ. Χρον.* **21A** τεύχος 2 (1956).
4. Καραντάση Τ., Σακελλαρίδη Π., Κορομάντζου Μ.: *Χημ. Χρον.* **23A**, 85 (1958).
5. Bowier W., Arnold E.: *An. Chem.* **19**, 336 (1947).

(Εισήχθη τῆ 8ῃ Νοεμβρίου 1958)

Ὀγκομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης εἰς τριαδικὸν μίγμα μεθανόλης-αἰθανόλης-ὑδατος

ὑπὸ ΧΡΗΣΤΟΥ Α. ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΥ

Ἐξετάζονται αἱ συνθήκαι καὶ ἡ ταχύτης ὀξειδώσεως τῆς μεθυλικῆς καὶ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης ὑπὸ τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, παρουσίᾳ θειικοῦ ὀξέος. Ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας, ἡ ταχύτης αὕτη εἶναι διάφορος εἰς τὰς δύο ἀλκοόλας. Διακόπτοντες τὴν ἀντίδρασιν τῆς ὀξειδώσεως μίγματος τῶν δύο ἀλκοολῶν εἰς τὸν αὐτὸν χρόνον καὶ προσδιορίζοντες ἰσδιομετρικῶς τὴν παραμείνασαν ποσότητα ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, δυνάμεθα νὰ εὐρωμεν τὴν εἰς μεθυλικὴν ἀλκοόλην περιεκτικότητα μίγματος μεθανόλης-αἰθανόλης-ὑδατος, βάσει χαραχθεῖσῶν καμπυλῶν διὰ διαφόρους περιεκτικότητας εἰς ταύτην. Ἡ μέθοδος δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὑπαρχούσης μεθυλικῆς ἀλκοόλης εἰς φωτιστικὰ οἶνοπνεύματα.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης εἰς τριαδικὸν μίγμα $\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ ἀνεπτύχθησαν διάφοροι μέθοδοι (1-8).

Ἐξ αὐτῶν περισσότερο χρησιμοποιουμένη εἶναι ἡ μέθοδος Denigés (4). Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ἡ μεθυλικὴ καὶ αἰθυλικὴ ἀλκοόλη, ὀξειδοῦνται ὑπὸ KMnO_4 παρουσίᾳ H_2SO_4 πρὸς τὰς ἀντιστοίχους ἀλδεύδους, ἀνάγεται δὲ ἡ περίσσεια τοῦ KMnO_4 ὑπὸ ὀξάλικοῦ ὀξέος. Ἐν συνεχείᾳ εἰς ἰσχυρῶς ὄξινον ἀπὸ θειικοῦ ὀξέος περιβάλλον, διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου Schiff, προσδιορίζεται χρωματομετρικῶς ἡ ἐκ τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης σχηματισθεῖσα φορμαλδεϋδῆ, καθ' ὅσον ἡ ἐκ τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης σχηματισθεῖσα ἀκεταλδεϋδῆ εἰς τὸ ἐν λόγω περιβάλλον δὲν δίδει χρῶσιν.

Ἐν τούτοις κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου ταύτης διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης τῆς ὑπαρχούσης εἰς φωτιστικὰ οἶνοπνεύματα, παρατη-

ρήθησαν ἀνωμαλῖαι τινὲς καὶ δὴ ἐνίοτε ἐντονωτέρα χρῶσις τῆς ἀναμενομένης εἰς κανονικῶς μετουσιωθέντα οἶνοπνεύματα διὰ ξυλοπνεύματος.

Αἱ ἀνωμαλῖαι αὗται ὤθησαν ἡμᾶς εἰς τὴν μελέτην τῶν συνθηκῶν ὀξειδώσεως τῶν δύο ἀλκοολῶν καὶ εἰς τὴν κατὰ τὸ δυνατὸν εὐρεσιν μεθόδου, ἣτις θὰ εἶναι ἀνεξάρτητος τῶν εἰς τὸ πρὸς ἔλεγχον διάλυμα ὁμάδων, αἵτινες παρέχουν καὶ αὐταὶ πιθανῶς τὴν χρωστικὴν ἀντίδρασιν Schiff ἐκτὸς τῆς φορμαλδεϋδῆς, ἀλλοιώνουσαι οὕτω τὰ ἀποτελέσματα.

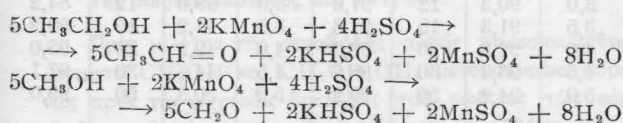
Κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου Denigés εἰς μετουσιωμένα οἶνοπνεύματα πρὸς ἔλεγχον τῆς μεθυλικῆς ἀλκοόλης, παρατηρήθησαν διαφοραὶ ὡς πρὸς τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος τοῦ προκύπτοντος διὰ τῆς προσθήκης KMnO_4 καὶ H_2SO_4 εἰς τὸ πρὸς ἔλεγχον καὶ δι' ὑδατος ἀραιωθέν φωτιστικὸν οἶνοπνευμα. Οὕτως ἐγένετο ἡ παρατήρησις, ὅτι, κατὰ τὸ στάδιον τοῦτο τῆς μεθόδου, οἶνοπνεύματα τὰ

ὅποια περιεῖχον μεγάλα ποσὰ μεθανόλης διετήρουν τὸ χρῶμα τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, ἐνῶ ἀντιθέτως εἰς οἰνοπνεύματα τὰ ὅποια κατὰ τὸ στάδιον αὐτὸ ἐπῆρχετο ταχεῖα ἀλλαγὴ τοῦ χρώματος τοῦ διαλύματος πρὸς τὸ καστανόχρουν διὰ τοῦ συγχρόνου σχηματισμοῦ ἰζήματος, εὐρίσκετο περιεχομένη μικρὰ ποσότης CH_3OH ἢ οὐδόλως τοιαύτη.

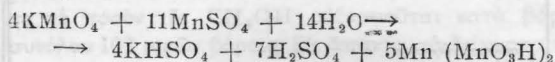
Δι' ἐπισταμένων καὶ συγκριτικῶν παρατηρήσεων διεπιστώθη ὅτι τὸ χρῶμα μεταβάλλεται πρὸς τὸ καστανόχρουν, τόσον ταχύτερον ὅσον μικροτέρα εἶναι ἡ περιεκτικότης εἰς μεθυλικὴν ἀλκοόλην.

Ἡ παρατήρησις αὕτη ἤγαγεν ἡμᾶς εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ὑπάρχει διαφορὰ ταχύτητος εἰς τὴν ὀξειδωσιν τῆς CH_3OH καὶ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ διὰ τοῦ KMnO_4 . Πράγματι εἰς τὸν αὐτὸν χρόνον ἡ ὀξειδωσις τῆς $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ἔχει προχωρήσει ταχύτερον ἢ τῆς CH_3OH με ἀποτελεσμα τὴν ταχύτεραν ἐμφάνισιν τοῦ καστανοχρόου ἰζήματος τοῦ ὡς γνωστὸν ἀποτελουμένου ἐκ μαγγανιώδους μαγγανίου.

Αἱ κατ' αὐτὸν τὸν χρόνον λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις εἶναι αἱ ἑξῆς :



Καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐφ' ὅσον ὑπάρχει περίσσεια KMnO_4 :



Διὰ τῆς μελέτης πάντων τῶν ἀνωτέρω ἐσκέφθημεν τὰ ἑξῆς :

1) Ἐὰν ἀφίσωμεν νὰ ἐπιδράσῃ ἡ αὐτὴ ποσότης KMnO_4 ἐπὶ τῶν αὐτῶν ποσοτήτων α) CH_3OH καὶ β) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, λόγω τῆς μικροτέρας ταχύτητος ὀξειδώσεως εἰς τὴν α' περίπτωσιν, μετὰ πάροδον τοῦ αὐτοῦ χρονικοῦ διαστήματος, ἦτοι μετὰ τὴν διακοπὴν τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸν αὐτὸν χρόνον, εἰς τὸ πρῶτον διάλυμα θὰ εὐρίσκεται μεγαλύτερα ποσότης KMnO_4 ἢ εἰς τὸ δεύτερον.

2) Ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν τὸ αὐτὸ εἰς διαλύματα περιέχοντα ἀπὸ 0 — 100% CH_3OH εἰς $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, ἢ περίσσεια τοῦ KMnO_4 κατὰ τὴν ἀνακοπὴν τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸν αὐτὸν χρόνον θὰ βραῖνη αὐξανομένη ἀπὸ διάλυμα περιεκτικότητος 0% εἰς CH_3OH εἰς διάλυμα 100% εἰς τοιαύτην.

3) Τὴν περίσσειαν ταύτην δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν ὑπολογίζοντες ἐξ αὐτῆς τὴν περιεκτικότητα τοῦ διαλύματος εἰς CH_3OH .

4) Ἡ περίσσεια τοῦ KMnO_4 δύναται νὰ προσδιορισθῇ ἰωδιομετρικῶς.

5) Ὁ ἀπ' εὐθείας στοιχειομετρικὸς ὑπολογισμὸς τῆς περιεκτικότητος τοῦ διαλύματος εἰς CH_3OH ἐκ τῶν καταναλισκομένων κ. ἐκ. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ δὲν δύναται νὰ γίνῃ λόγω τοῦ ἐνδιαμέσως σχηματιζομένου $\text{Mn}(\text{Mn}_2\text{O}_3\text{H})_2$ ὅπερ ἀλλοιώνει τὰ ἀποτελέσματα. Εἶναι δυνατὸν ὅμως ἐκ τῶν καταναλισκομένων κ. ἐκ. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ νὰ ὑπολογισθῇ συμβατικῶς ἢ εἰς CH_3OH περιεκτικότης διὰ χαράξεως καμπυλῶν.

Πειραματικὸν μέρος καὶ συμπεράσματα

1. Μελέτη τοῦ καταναλισκομένου KMnO_4 εἰς μίγματα $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ διαφόρου περιεκτικότητος.

Πειράματα γενόμενα με διαλύματα μίγματος CH_3OH καὶ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ἔδωσαν ἀποτελέσματα τὰ ὅποια περιλαμβάνονται εἰς τὸν πίνακα 1.

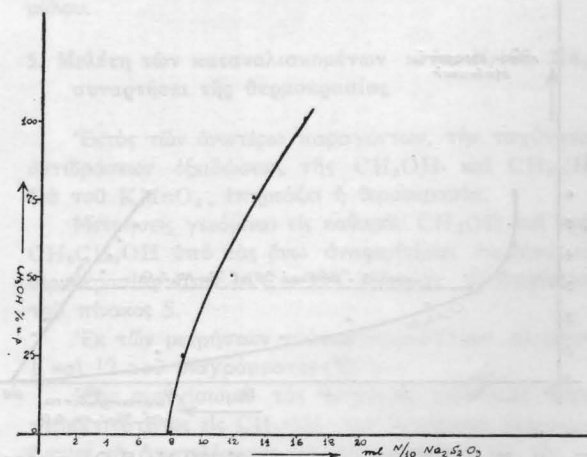
Εἰς ἕκαστον πρὸς ὀξειδωσιν μίγμα ἀλκοολῶν προσετέθησαν 5 κ. ἐκ. ὕδατος, 5 κ. ἐκ. KMnO_4 N/2 καὶ 0,2 κ. ἐκ. H_2SO_4 πυκνοῦ. Ἡ ὀξειδωσις ἀνεκόπτετο διὰ τῆς προσθήκης 50 κ. ἐκ. διαλύματος KJ N/10 περίπου, μετὰ χρόνον 2 λεπτῶν ἀπὸ τῆς ἐνάρξεως αὐτῆς, ἦτοι ἀπὸ τῆς προσθήκης τοῦ H_2SO_4 καὶ ἀνακινήσεως.

ΠΙΝΑΞ 1. Καταναλισκόμενα κ. ἐκ. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ διὰ τὴν μέτρησιν τῆς περισεύσεως KMnO_4 μετὰ τὴν ὀξειδωσιν μιγμάτων $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ διαφόρου περιεκτικότητος.

CH_3OH εἰς κ. ἐκ.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ εἰς κ. ἐκ.	% Ποσὸν CH_3OH εἰς τὸ μίγμα	Καταναλωθέντα κ. ἐκ. N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
2,0	—	100	13,8
1,5	0,5	75	13,4
1,0	1,0	50	12,0
0,5	1,5	25	8,8
—	2,0	0	8,0

Ἐκ τοῦ πίνακος (1) προκύπτει τὸ διάγραμμα (1) ὅπερ ἐπαληθεύει μὲν τὰς ἀνωτέρω ἀναφερομένας σκέψεις, δεικνύει ὅμως ὅτι πρὸς ἀκριβῆ χάραξιν καμπυλῶν πρέπει νὰ μελετηθῶν ἐπακριβῶς αἱ συνθηκαὶ ὀξειδώσεως καὶ δὴ ὁ χρόνος παραμονῆς τοῦ ὀξειδωτικοῦ ὡς καὶ ἡ ἀραιώσις τοῦ διαλύματος καὶ ἡ θερμοκρασία τοῦ περιβάλλοντος αἰτίαι ἐπιηρεάζουν τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως.

Ἐκ τοῦ διαγράμματος ἐμφαίνεται ἐπίσης ὅτι διὰ νὰ ἐπιτύχωμεν ἀκριβέστερα ἀποτελέσματα δεόν ὅπως ὀγκομετροῦμεν με ἀραιότερον διάλυμα, ἦτοι N/100 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ἐργαζόμεθα δὲ με λίαν ἀραιὰ διαλύματα ἀλκοολῶν.



Σχ. 1. Καταναλισκόμενα κ. ἐκ. N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ μετὰ τὴν ὀξειδωσιν μιγμάτων $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ διαφόρου περιεκτικότητος

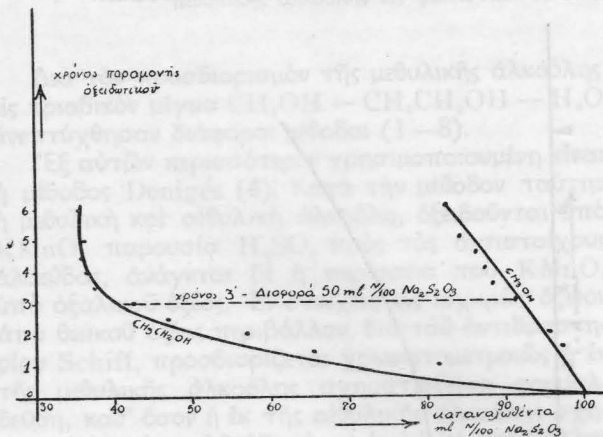
2. Μελέτη των καταναλισκομένων κ. έκ. N/100 Na₂S₂O₃ συναρτήσει του χρόνου παραμονής του οξειδωτικού.

Η μελέτη ἐγένετο διὰ CH₃OH 10% και CH₃CH₂OH 10% εις ὕδωρ. Ἐλήφθησαν 2 κ. ἐκ. ἐξ ἑνὸς ἐκάστου τῶν ἀνωτέρω διαλυμάτων, προσετέθησαν 3 κ. ἐκ. ὕδατος, 2 κ. ἐκ. N/2 KMnO₄ και 1 κ. ἐκ. H₂SO₄ 20%. Μετὰ χρόνον διάφορον ἐκάστοτε ἡ ἀντίδρασις ἀνεκόπτετο διὰ 30 κ. ἐκ. N/10 KJ και ἐν συνεχείᾳ ἐπηκολούθει δγκομέτρησις διὰ N/100 διαλυμ. Na₂S₂O₃. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων τοῦ-

ΠΙΝΑΞ 2. Καταναλισκόμενα κ. ἐκ. N/100 Na₂S₂O₃ συναρτήσει του χρόνου παραμονής του KMnO₄.

CH ₃ OH		CH ₃ CH ₂ OH	
Χρόνος παραμονής οξειδωτικοῦ εις λεπτά	κ. ἐκ. N/100 Na ₂ S ₂ O ₃	Χρόνος παραμονής οξειδωτικοῦ εις λεπτά	κ. ἐκ. N/100 Na ₂ S ₂ O ₃
1,0	97,5	1,0	81,4
1,5	97,1	1,5	65,4
2,0	95,5	2,0	56,7
2,5	93,3	2,5	46,7
3,0	91,5	3,0	42,2
3,5	88,3	3,5	37,2
4,0	87,5	4,0	36,2
4,5	86,1	4,5	36,0
5,0	84,2	5,0	35,9
6,0	82,6	6,0	35,8

των ἀναφέρονται εις τὸν πίνακα 2, ἐκ τοῦ πίνακος δὲ τούτου προκύπτει τὸ διάγραμμα τοῦ σχ. 2, ἐξ οὗ ἐμφαίνεται ὅτι καταλληλότερος χρόνος παραμονής τοῦ οξειδωτικοῦ εἶναι 3 λεπτά, καθ' ὅσον εις τὸν χρόνον αὐτὸν τὸ ποσὸν τῶν κ. ἐκ. N/100 Na₂S₂O₃ ποῦ ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τῆς περισεείας τοῦ KMnO₄ μετὰ τὴν οξειδωσιν ἀμιγυοῦς CH₃CH₂OH, ἔχει τὴν μεγίστην διαφορὰν ἀπὸ τὸ ἀντίστοιχον ποσὸν μετὰ τὴν οξειδωσιν τῆς CH₃OH. Ἡ διαφορὰ αὕτη ἀνέρχεται περίπου εις 50 κ. ἐκ. N/100 Na₂S₂O₃.



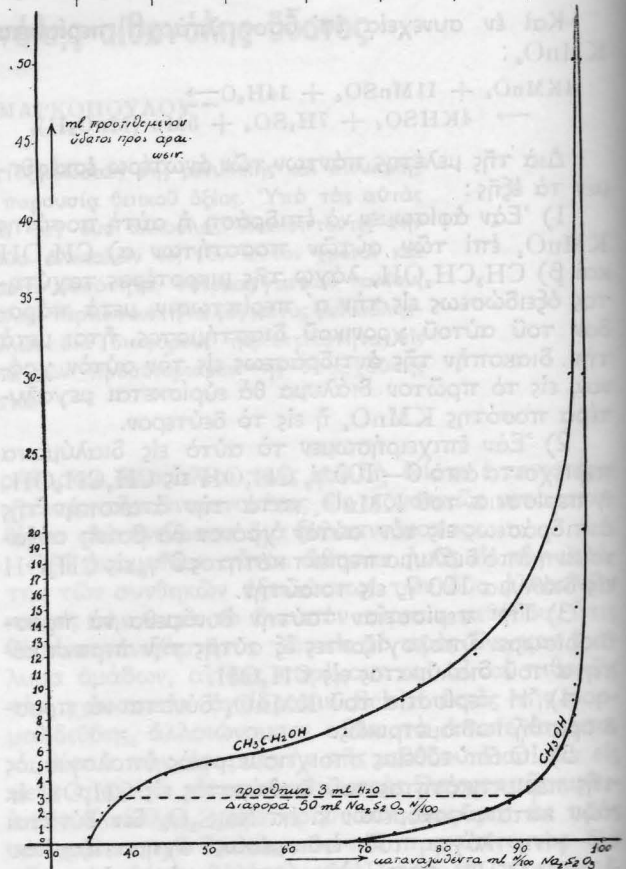
Σχ. 2. Καταναλισκόμενα κ. ἐκ. N/100 Na₂S₂O₃ συναρτήσει του χρόνου παραμονής του οξειδωτικοῦ. Αἱ καμπύλαι δεικνύουν ὅτι ἡ CH₃CH₂OH ὀξειδοῦται ταχύτερον τῆς CH₃OH

3. Μελέτη των καταναλισκομένων κ. ἐκ. N/100 Na₂S₂O₃ συναρτήσει τῆς ἀραιώσεως τοῦ πρὸς οξειδωσιν διαλύματος, πρὸς διόρθωσιν τῆς normalité του KMnO₄.

Ἡ μελέτη ἐγένετο και πάλιν με ὕδατικά διαλύματα 10%. Ἐξ αὐτῶν ἐλαμβάνετο πάντοτε ποσότης 2 κ. ἐκ. προσετίθετο ὁμως διάφορος ἐκάστοτε ποσότης ὕδατος. Ἐ-

ΠΙΝΑΞ 3. Καταναλισκόμενα κ. ἐκ. N/100 Na₂S₂O₃ συναρτήσει τῶν προστιθεμένων κ. ἐκ. ὕδατος.

CH ₃ OH			CH ₃ CH ₂ OH				
κ. ἐκ. H ₂ O	κ. ἐκ. N/100 Na ₂ S ₂ O ₃	κ. ἐκ. H ₂ O	κ. ἐκ. N/100 Na ₂ S ₂ O ₃	κ. ἐκ. H ₂ O	κ. ἐκ. N/100 Na ₂ S ₂ O ₃	κ. ἐκ. H ₂ O	κ. ἐκ. N/100 Na ₂ S ₂ O ₃
0,5	74	6	95,7	0,5	34,7	6	57,4
1,0	78,2	7	96,4	1,0	35,5	7	67,9
1,5	83,2	8	96,6	1,5	35,7	8	69,7
2,0	85,8	9	96,8	2,0	36,3	9	75,0
2,5	88,9	10	97,4	2,5	37,4	10	77,3
3,0	90,3	12	97,6	3,0	39,0	12	84,2
3,5	91,3	15	97,6	3,5	41,2	15	90,2
4,0	92,9	20	98,2	4,0	42,2	20	95,0
4,5	93,3	30	98,6	4,5	44,6	30	97,1
5,0	94,2	50	99,2	5,0	50,3	50	99,0



Σχ. 3. Διάγραμμα ἐξ οὗ ἐμφαίνεται ἡ μεταβολὴ τῶν καταναλισκομένων κ. ἐκ. N/100 Na₂S₂O₃ εις τὸν αὐτὸν χρόνον, ἀλλὰ ὑπὸ διάφορον ἐκάστοτε προσθήκην ὕδατος

συνεχίει ή οξειδωσις ἐγένετο διά 2 κ. ἐκ. $KMnO_4$ N/2 και 1 κ. ἐκ. H_2SO_4 20 % διεκόπητο δὲ μετὰ 3 λεπτά διά 30 κ. ἐκ. N/10 KJ και ὠγκομετρεῖτο διά διαλύματος N/100 $Na_2S_2O_3$. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων τούτων ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα 3, ἐξ οὗ προκύπτει τὸ διάγραμμα τοῦ σχημ. 3. Τὸ διάγραμμα τοῦτο, δεικνύει ὅτι διά μικρὰς ἀραιώσεις ή CH_3CH_2OH οξειδοῦται πολὺ ταχύτερον τῆς CH_3OH , διά προσθήκης δὲ 3 κ. ἐκ. ὕδατος ἐπιτυγχάνεται ή μεγαλύτερα διαφορά μεταξύ τῶν κ. ἐκ. N/100 $Na_2S_2O_3$ τῶν ἀπαιτουμένων πρὸς μέτρησιν τῆς περισεύας τοῦ $KMnO_4$ μετὰ τὴν οξειδωσιν ἀμιγυῶς CH_3CH_2OH και τῶν ἀντιστοίχων τῶν ἀπαιτουμένων μετὰ τὴν οξειδωσιν ἀμιγυῶς CH_3OH .

Συνεπῶς ἀντὶ τῶν 2 κ. ἐκ. $KMnO_4$ N/2 δυνάμεθα νὰ προσθέτωμεν 5 κ. ἐκ. $KMnO_4$ N/5 ὅποτε θὰ ἔχωμεν και μεγαλύτερα ἀκρίβειαν εἰς τὴν μέτρησιν αὐτῶν. Τὸ διάλυμα τοῦτο πρέπει νὰ εἶναι Σ.Δ 1 (μὲ προσέγγισιν τὸ πολὺ τρίτου δεκαδικοῦ ψηφίου).

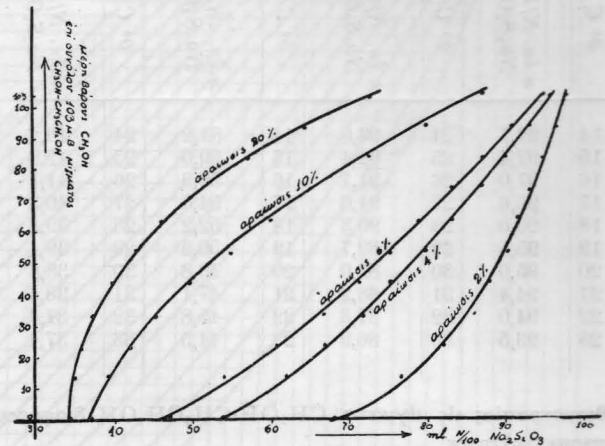
4. Μελέτη τῶν καταναλισκομένων κ. ἐκ. N/100 $Na_2S_2O_3$ εἰς μίγματα CH_3OH και CH_3CH_2OH , συναρτήσεϊ τῆς περιεκτικότητος εἰς CH_3OH .

Πρὸς μελέτην τῆς μεταβολῆς αὐτῆς παρεσκευάσθησαν μίγματα CH_3OH και CH_3CH_2OH , μετουσιωμένα συμφῶνως πρὸς τὰς σχετικὰς διατάξεις τοῦ κώδικος τῶν νόμων περὶ φορολογίας τοῦ οἴνοπνεύματος, προβλέποντος τὴν προσθήκην τριῶν μερῶν βάρους CH_3OH εἰς 100 μέρη βάρους CH_3CH_2OH . Ἦτοι εἰς τὰ παρασκευασθέντα δείγματα τὸ ποσὸν τῆς CH_3OH αὐξομειοῦται κατὰ βάρους ἐπὶ συνόλου 103 μερῶν βάρους. Εἰς ἅπαντα τὰ δείγματα προσετέθη ἐπὶ 103 μερῶν βάρους μίγματος $CH_3OH-CH_3CH_2OH$, 1,25 μέρη βάρους ἀκετόνης, 0,5 μέρη βάρους πετρελαίου και 5 κ. ἐκ. πυριδίνης 2,5 % εἰς ὕδωρ ἵνα πλησιάσῃ τὸ τελικὸν μίγμα περίπου τοὺς 93°.

Ἐκ τῶν ὡς ἄνω παρασκευασθέντων δειγμάτων ἐγένοντο ἀραιώσεις 2 %, 4 %, 6 %, 10 % και 20 %, ἐπὶ τῶν οὗτω δὲ ἀραιωθέντων δειγμάτων ἐγένοντο μετρήσεις διά διαδοχικῆς προσθήκης 5 κ. ἐκ. $KMnO_4$ N/5, 1 κ. ἐκ. H_2SO_4 20 %, παραμονῆς ἐπὶ 3 λεπτά, ἀνακοπῆς τῆς ἀντιδράσεως διά προσθήκης 30 κ. ἐκ. KJ N/10 και ἔν συνεχείᾳ ὠγκομε-

τρῆσεως διά N/100 διαλ. $Na_2S_2O_3$. Τὰ ἀποτελέσματα ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα 4.

Ἐκ τοῦ πίνακος τούτου προκύπτει τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 4, ἐξ οὗ ἐμφαίνεται ὅτι ή καμπύλη τῆς ἀραιώσεως 6 % ἔχει τὴν μικροτέραν μεταβολὴν κλίσεως και συνεπῶς παρουσιάζει μεγαλύτεραν ὁμαλότητα ὡς πρὸς τὴν



Σχ. 4. Διάγραμμα ἐξ οὗ ἐμφαίνεται ή μεταβολή τῶν καταναλισκομένων κ. ἐκ. N/100 $Na_2S_2O_3$ συναρτήσεϊ τῆς περιεκτικότητος εἰς CH_3OH τοῦ οξειδουμένου μίγματος τῶν δύο ἀλκοολῶν

μεταβολὴν τῶν καταναλισκομένων κ. ἐκ. N/100 διαλύματος $Na_2S_2O_3$ συναρτήσεϊ τῆς περιεκτικότητος τοῦ μίγματος εἰς CH_3OH . Αἱ μετρήσεις λοιπὸν πρέπει νὰ ἐκτελοῦνται ὑπὸ τοὺς ἐξῆς ὁρους :

- α) Ἀραιώσεις δείγματος : 6 % κατ' ὄγκον.
- β) Προσθήκη 5 κ.ἐκ. $KMnO_4$ N/5 και 1 κ.ἐκ. H_2SO_4 20 %.
- γ) Χρόνος παραμονῆς οξειδωτικοῦ : 3 λεπτά ἀπὸ τῆς προσθήκης τοῦ H_2SO_4 .
- δ) Ἀνακοπή τῆς ἀντιδράσεως μετὰ 3 λεπτά διά 30 κ.ἐκ. N/10 KJ.
- ε) Ὀγκομέτρησις διά N/100 $Na_2S_2O_3$ παρουσίᾳ ἀμύλου.

5. Μελέτη τῶν καταναλισκομένων κ. ἐκ. N/100 $Na_2S_2O_3$ συναρτήσεϊ τῆς θερμοκρασίας

Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω παραγόντων, τὴν ταχύτητα τῶν ἀντιδράσεων οξειδώσεως τῆς CH_3OH και CH_3CH_2OH διά τοῦ $KMnO_4$, ἐπηρεάζει ή θερμοκρασία.

Μετρήσεις γενόμεναι εἰς καθαρὰν CH_3OH και καθαρὰν CH_3CH_2OH ὑπὸ τὰς ἄνω ἀναφερθείσας συνθήκας και εἰς θερμοκρασίας ἀπὸ 14°C - 33°C ἔδωσαν τὰ ἀποτελέσματα τοῦ πίνακος 5.

Ἐκ τῶν μετρήσεων τούτων προκύπτουν αἱ καμπύλαι 1 και 12 τοῦ διαγράμματος (5).

Ἐάν συνεχίσωμεν τὰς μετρήσεις μιγμάτων διαφόρου περιεκτικότητος εἰς CH_3OH ὑπὸ διαφόρους θερμοκρασίας, ἔχομεν τὰ ἀποτελέσματα τὰ ἀναγραφόμενα εἰς τὸν πίνακα 6 ἐκ τοῦ ὁποίου προκύπτουν αἱ καμπύλαι 2 ἔως 11 τοῦ διαγράμματος (5) παρέχουσαι τὴν μεταβολὴν τῶν καταναλισκομένων κ. ἐκ. N/100 διαλ. $Na_2S_2O_3$ συναρτήσεϊ τῆς

ΠΙΝΑΞ 4. Καταναλισκόμενα κ. ἐκ. N/100 $Na_2S_2O_3$ μετὰ τὴν οξειδωσιν μιγμάτων τῶν δύο ἀλκοολῶν διαφόρου περιεκτικότητος εἰς CH_3OH και διά διαφόρους ἀραιώσεις.

Μέση βάρους CH_3OH ἐπὶ 103 μ.β. μίγμ. $CH_3OH-CH_3CH_2OH$	Καταναλωθέντα κ.ἐκ. N/100 $Na_2S_2O_3$				
	ἀραι- ωσις 2 %	ἀραι- ωσις 4 %	ἀραι- ωσις 6 %	ἀραι- ωσις 10 %	ἀραι- ωσις 20 %
0	68,0	54,0	46,8	37,0	34,0
13	76,5	62,0	54,1	39,1	34,8
23	82,0	66,8	60,7	42,0	35,9
33	86,0	71,8	67,0	45,1	37,2
43	88,0	75,7	71,2	49,7	39,8
53	90,6	80,0	75,3	55,0	42,8
63	92,0	83,4	79,0	60,0	46,0
73	93,4	86,9	83,1	65,3	49,7
83	95,1	90,0	87,1	72,4	57,0
93	96,3	93,0	91,0	80,0	64,2
103	97,7	95,8	94,9	87,3	72,8

ΠΙΝΑΞ 5. Καταναλισκόμενα κ. έκ. N/100 Na₂S₂O₃ συναρτήσει της θερμοκρασίας του διαλύματος KMnO₄ κατά την έναρξιν της αντίδρασεως.

θ° C	CH ₃ OH		CH ₃ CH ₂ OH				
	κ.έκ. N/100 Na ₂ S ₂ O ₃	θ° C	κ.έκ. N/100 Na ₂ S ₂ O ₃	θ° C			
14	97,7	24	93,0	14	61,2	24	43,2
15	97,4	25	92,4	15	59,0	25	42,0
16	97,0	26	91,7	16	56,9	26	41,1
17	96,6	27	91,0	17	54,6	27	40,3
18	96,0	28	90,3	18	52,2	28	39,8
19	95,5	29	89,7	19	50,5	29	39,4
20	95,0	30	89,0	20	48,8	30	38,8
21	94,4	31	88,2	21	47,1	31	38,4
22	94,0	32	87,3	22	45,8	32	37,8
23	93,5	33	86,9	23	44,5	33	37,4

θερμοκρασίας εις μίγματα CH₃OH-CH₃CH₂OH διαφόρου περιεκτικότητας.

Εάν εις τὸ διάγραμμα (5) λάβωμεν τὰ σημεῖα εἰς τὰ ὁποῖα αἱ εὐθείαι τῶν θερμοκρασιῶν τέμνουσι τὰς καμπύλας, χαράσωμεν τὰς ἰσοθέρμους καμπύλας τοῦ διαγράμματος (6) διὰ τῶν ὁποίων δυνάμεθα ἐκ τῶν καταναλωθέντων κ. έκ. N/100 διαλύματος Na₂S₂O₃ μετὰ τὴν ὀξειδωσιν μίγματος CH₃OH-CH₃OH₂OH-H₂O καὶ ἐκ τῆς θερμοκρασίας τῶν ὑγρῶν κατὰ τὴν ἀρχὴν τῆς ἀντιδράσεως, νὰ εὐρωμεν τὴν εἰς τὸ μίγμα τοῦτο περιεκτικότητά εἰς CH₃OH.

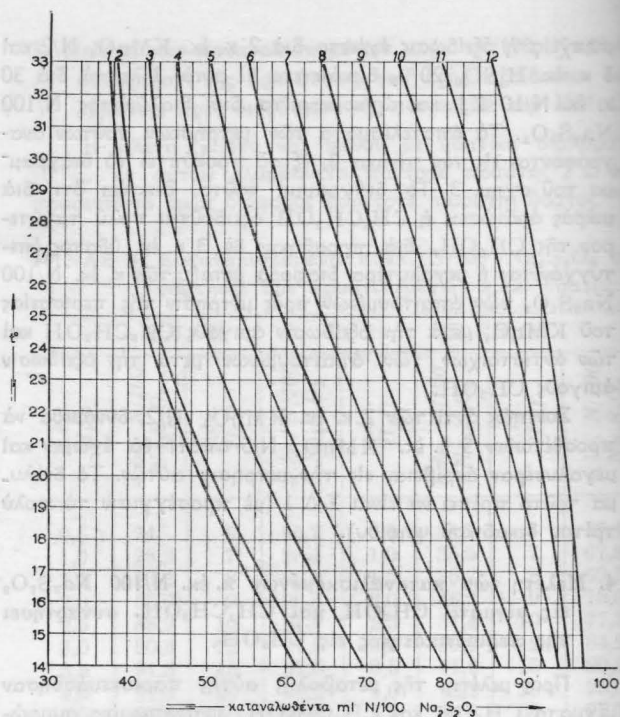
ΠΙΝΑΞ 6. Καταναλισκόμενα κ.έκ. N/100 Na₂S₂O₃ διὰ τὴν ἀναγωγὴν τῆς περισεείας τοῦ KMnO₄ ὑπὸ διαφόρους θερμοκρασίας καὶ διὰ διαφόρους περιεκτικότητας τῶν μιγμάτων εἰς μεθυλικὴν ἀλκοόλην.

3/103 (2)		13/103 (3)		23/103 (4)		33/103 (5)		43/103 (6)		53/103 (7)		63/103 (8)		73/103 (9)		83/103 (10)		93/103 (11)	
Θ	cc	Θ	cc	Θ	cc	Θ	cc	Θ	cc	Θ	cc	Θ	cc	Θ	cc	Θ	cc	Θ	cc
14	63,4	14,3	69	14	75	14,3	79	14	83,6	14	87	14,3	89,4	14	92,3	14	94,2	14,3	95,7
14,8	61,4	15,7	65,8	14,8	73,9	15,7	76,2	14,8	82	14,8	85,4	15,7	87,5	14,8	91,4	14,8	93,5	14,8	95,4
16,5	57,3	16,5	62	16,5	69,4	16,5	74,4	16,5	80,3	16,5	82,7	16,8	86	16,5	89,2	16,5	93	16,5	94,4
17,7	55,2	17,8	61,3	17,8	67	18,5	70,6	17,8	76,1	18,5	79,4	17,8	84,5	19	86,2	17,8	91,2	18,5	93,1
18,5	53,5	18,5	59,9	18,5	65,4	20,1	67,5	19,4	73,4	19,5	78	19,4	82,5	20,1	85	19,4	89,4	19,4	92,6
19,4	52	20,1	57	19,3	63,9	21,6	64,8	20,5	71,4	20,1	77	20,5	80,8	21,7	82,9	20,5	88,3	20	92
20,5	50	21,6	54,4	20,5	61,7	23	62,6	22,4	68,6	21,7	74,5	21,5	79,4	23	81,2	21,6	87,4	21,6	91
22,4	47	22,4	53	22,7	58,5	23,9	61,1	23,4	67	23	72,5	22,4	78	23,9	80,2	22,5	86,2	23	89,8
23,4	45,5	23	52	23,4	57	25,5	58,6	24,5	65,3	23,9	71,2	23,4	76,5	24,5	79,4	23,4	85,3	23,9	89,1
24,5	44,1	23,9	50,6	24,5	55,1	26,7	57	25,3	64	24,5	70	24,5	75	25,5	78,3	24,5	84	25,5	87,5
26,3	42,2	24,5	49,7	26,2	52,6	27,3	56	26,2	62,8	25,5	68,7	26,3	72,5	27	76,5	25,5	83,2	26,3	87
27	41,4	25,5	48,3	27	51,4	28,3	54,8	27	61,5	26,7	67,2	27	71,5	28,5	74,7	26,7	81,8	27	86,3
28,2	40,9	26,7	47	27,8	50,6	29	54	28,3	60	27,9	65,4	28,3	69,9	29	74,1	27,5	81	27,8	85,4
29	40,4	28,3	45,1	28,5	49,7	30,2	52,8	29	59,2	28,5	64,7	29	69,2	29,9	73,2	28,5	79,5	28,5	85
30,2	39,6	29,9	44	29,6	48,8	31,5	51,6	29,9	58,1	29,6	63,4	30,2	67,5	31,3	71,2	29,6	78,6	29	84,6
31,5	39,1	31,3	43,2	31	47,4	32	51,2	31,3	56,7	31	61,8	31,5	66,2	32,6	69,5	31	76,8	30,2	83,4
33	38,6	32,6	42,8	32,2	46,8	33	50,4	32,5	55,5	32,1	60,7	33	64,6	33	69,1	32,2	75,3	31,5	81,8

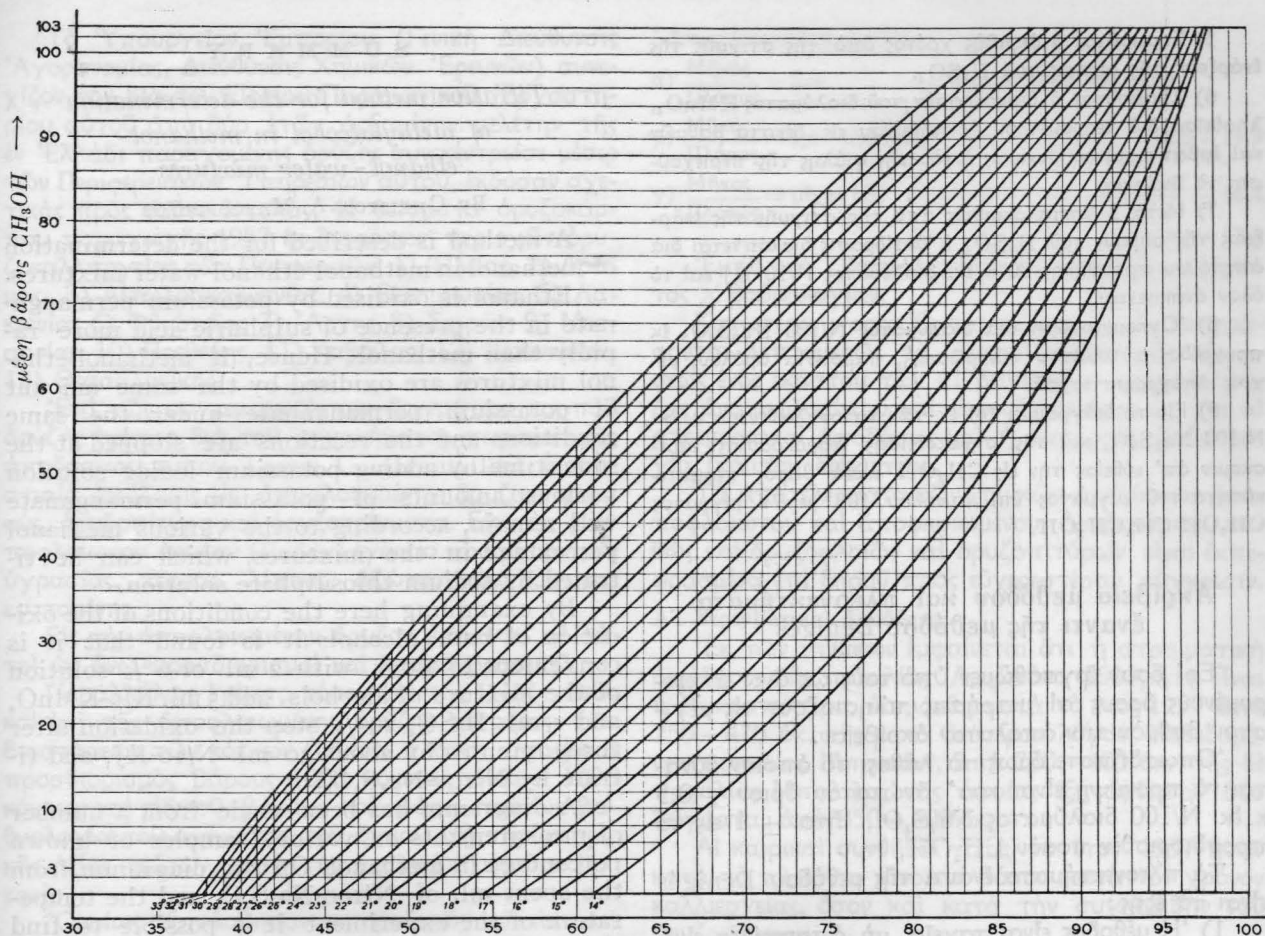
Σημ. 1.—Οἱ ἀριθμοὶ τῆς πρώτης ὀριζοντίου σειρᾶς δεικνύουσι μέρη βάρους CH₃OH ἐπὶ συνόλου 103 μ. β. μίγματος CH₃OH-CH₃CH₂OH. Οἱ παραπλεύρωσ, ἐντὸς παρενθέσεως ἀριθμοὶ δεικνύουσι τὸν ἀριθμὸν τῆς καμπύλης τοῦ διαγράμματος 5 εἰς τὴν ὁποίαν ἀντιστοιχοῦν.

Σημ. 2.—Θ = θερμοκρασία διαλύματος KMnO₄ κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς ἐνάροξεως τῆς ἀντιδράσεως.

Σημ. 3.—cc = καταναλωθέντα κ. έκ. N/100 διαλυμ. Na₂S₂O₃ διὰ τὴν μέτρησιν τῆς περισεείας τοῦ KMnO₄ μετὰ τὴν ἀνακόλην τῆς ἀντιδράσεως.



Σχ. 5. Διάγραμμα ἐξ οὗ ἐμφαίνεται ἡ συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας μεταβολὴ τῶν καταναλισκόμενων κ. έκ. N/100 Na₂S₂O₃ εἰς μίγματα διαφόρων περιεκτικότητων εἰς CH₃OH. Οἱ ἀριθμοὶ ἄνωθεν τῶν καμπυλῶν δεικνύουσι τὴν ἀντιστοιχίαν αὐτῶν πρὸς τὰς μετρηθείσας περιεκτικότητας τοῦ πίνακος 6.



Σχ. 6. Διάγραμμα διά τόν άπ' ευθείας προσδιορισμόν τής μεθυλικής αλκοόλης εις μίγματα μεθανόλης-αιθανόλης-ύδατος, συναρτήσεϊ τής θερμοκρασίας και των καταναλισκομένων κ. έκ. N/100 διαλύματος Na₂S₂O₈

6. Επίδρασις τής μεγαλυτέρας περιεκτικότητος εις πυριδινικάς βάσεις, άκετόνην και πετρελαιοιν, επί των άποτελεσμάτων

Πειράματα γενόμενα επί μετουσιωμένων οίνοπνευμάτων περιεχόντων ηύξημένα ποσά πυριδίνης, πετρελαίου η άκετόνης έδειξαν ότι τó άποτέλεσμα δέν άλλοιοϋται.

Ητοι έγέγοντο μετρήσεις επί οίνοπνευμάτων εις ά προσετέθη :

- 1) Πυριδίνη % : 0,125, 0,25, 0,5, 1, 2, 8.
- 2) Πετρελαιοιν % : 0,5, 1, 2, 4, 8.
- 3) Άκετόνη % : 1, 2, 5, 10, 20.

Όμοίως τά άποτελέσματα δέν επηρεάζονται έκ τής μικρής μεταβολής τοϋ οίνοπνευματικού βαθμού, δεδομένου ότι η διαφορά μεταξύ δύο η τριών οίνοπνευματικών βαθμών εκμηδενίζεται κατά την άπαιτουμένη άραίωσιν τοϋ λαμβανομένου ποσοϋ πρòς προσδιορισμόν, άφ' έτέρου δέ δέν άλλοιοϋνει την μεταξύ των δύο αλκοολών ύπάρχουσαν σχέσιν βάρους.

Όπως έχομεν τó αυτό άποτέλεσμα διά οίνοπνευμα 93° άραιωθέν δι' ύδατος εις τούς 92° και 91°.

Έκτέλεσις τής μεθόδου

Α' Άπαιτούμενα διαλύματα

- 1) Διάλυμα KMnO₄ N/5 (Σ.Δ. 0,995 - 1,005).

κ. έκ. N/100 Na₂S₂O₈ →

- 2) Διάλυμα Na₂S₂O₈ N/100 τιτλοδοτημένον διά KMnO₄ N/5 Σ.Δ. 1, κατόπιν προσθήκης 30 κ. έκ. KJ N/10, 1 κ. έκ. H₂SO₄ 20 % και άμύλου.
- 3) Διάλυμα KJ N/10 περίπου.
- 4) Διάλυμα H₂SO₄ 20 % κατ' όγκον.
- 5) Διάλυμα άμύλου 1 %.

Β' Τρόπος έγργασίας

1) Εις μικράν όγκομετρικήν φιάλην τών 50 κ. έκ. ξηράν ρίπτονται 3 κ. έκ. έκ τοϋ πρòς έξέτασιν δείγματος, άκριβώς μετρηθέντα και η φιάλη συμπληροϋται δι' άπεσταγμένου ύδατος θερμοκρασίας περιβάλλοντος μέχρι τής χαραγής, και άνακινείται καλώς.

2) Έκ τοϋ ως άνω παρασκευασθέντος διαλύματος 6 % λαμβάνονται 2 κ. έκ. διά σιφωνίου, διπλής χαραγής, άκριβώς μετρηθέντα και ρίπτονται στάγδην έντός ξηρής και εύρισκομένης εις θερμοκρασίαν περιβάλλοντος εύρυστόμου σφαιρικής φιάλης τών 250 κ. έκ. με επίπεδον πυθμένα.

3) Έντός τής ιδίας φιάλης προστίθενται στάγδην 5 κ. έκ. διαλύματος N/5 KMnO₄ μετρηθέντα άκριβώς διά σιφωνίου τών 5 κ. έκ. ήριθμημένου, διπλής χαραγής.

4) Προστίθεται ταχέως 1 κ. έκ. H₂SO₄ 20 % ληφθέν διά σιφωνίου 1 κ. έκ. και τó μίγμα άνακινείται.

5) Σημειούται ο ακριβής χρόνος από της στιγμής της έναρξεως της ρίψεως του H_2SO_4 .

6) Σημειούται η θερμοκρασία του διαλύματος $KMnO_4$, ληφθείσα διά θερμομέτρου ήριθμημένου εις δέκατα βαθμών και έμβραττισμένου μονίμως έντός της φιάλης της περιεχούσης τό διάλυμα.

7) Μετά 3 λεπτά ακριβώς από της στιγμής της έναρξεως της ρίψεως του H_2SO_4 ή αντίδρασις διακόπτεται διά άποτόμου προσθήκης 30 κ. έκ. διαλύματος N/10 KJ και τό όλον άνακινείται.

8) Όγκομετρούμεν διά διαλύματος N/100 $Na_2S_2O_3$ εκ προχοΐδος αυτόματου πληρώσεως, παρουσιάζ άμύλου, μέχρισ άποχρωματισμού.

9) Είς τό διάγραμμα (6) εκ των καταναλωθέντων κ. εκ. N/100 $Na_2S_2O_3$ και της σημειωθείσης θερμοκρασίας, εύρίσκομεν άπ' εύθείας την εις CH_3OH κατά βάρος περιεκτικότητα του μίγματος επί συνόλου 103 μερών μίγματος $CH_3OH-CH_3CH_2OH$.

Άκρίβεια μεθόδου και πλεονεκτήματα έναντι της μεθόδου Denigés

Έφ' όσον έργασθώμεν υπό τους ως άνω άναφερομένους όρους αί μετρήσεις πλησιάζουν εις μέγιστον βαθμόν την άπόλυτον άκρίβειαν.

Όπωςδήποτε όμως τό λάθος τό όποϊον δύναται νά προκύψη είναι κατ' άνώτατον όριον $\pm 0,5$ κ. εκ. N/100 διαλύματος $Na_2S_2O_3$, ήτοι ± 1 εις τό προσδιορισθέν ποσόν CH_3OH .

Τά πλεονεκτήματα έναντι της μεθόδου Denigés είναι τά εξής:

1) Η μέθοδος είναι ταχεία, μή άπαιτούσα ειμή μόνον 5 λεπτά συνολικώς δι' έκάστην μέτρησιν.

2) Διά μιās και μόνης μετρήσεως δύναται νά προσδιορισθί άμέσως τό εις οϊανδήποτε περιεκτικότητα εύρισκόμενον ποσόν CH_3OH μή άπαιτούμενων νέων μετρήσεων δι' άραιώσεων ως εις την μέθοδον Denigés.

3) Ός ήδη εξετέθη κατά την όξειδωσιν των δύο άλκοολών CH_3OH και CH_3CH_2OH , σημαντικόν ρόλον παίζει ή θερμοκρασία του περιβάλλοντος ήτις δυνατόν νά άλλοιώση τά άποτελέσματα.

Δεδομένου ότι κατά την μέθοδον Denigés έχομεν όξειδωσιν των άλκοολών προς άλδεύδασ, τον αυτόν ρόλον θα παίξη και εις ταύτην ή θερμοκρασία, δίδουσα διάφορον έκάστοτε ποσόν $CH_2=O$ και συνεπώς κατά τό μάλλον ή ήττον έντονον χροϊάν.

4) Κατά την παρούσαν μέθοδον άποφεύγεται τελείως ό ύποκειμενικός παράγων όστις, σπουδαϊον ρόλον παίζει κατά την συγκριτικήν παρατήρησιν της έντάσεως του χρώματος κατά Denigés, ή δε μέθοδος καθίσταται έντελώς άντικειμενική.

5) Άποφεύγεται ή ύπαρξις «τύπου» πολλάκις λαθασμένου, ως προερχομένου εκ ξυλοπνεύματος παραγομένου εις διάφορα έργαστάσια.

6) Η μέθοδος είναι άνεξάρτητος των τυχόν εις τό προς έλεγχον διάλυμα ύπαρχουσών ομάδων των πιθανώς διδουσών την αντίδρασιν Schiff.

SUMMARY

Titration method for the determination of methylalcohol in methanol-ethanol-water mixtures

By CHRISTOS A. MARCOPOULOS

A method is described for the determination of methanol in methanol-ethanol-water mixtures.

Ethanol is oxidised by potassium permanganate in the presence of sulphuric acid more rapidly than methanol. Hence, if methanol-ethanol mixtures are oxidised by the same amount of potassium permanganate under the same conditions and the reactions are stopped at the same time by adding potassium iodide solution various amounts of potassium permanganate will remain, according to the various methanol percentage in the mixtures, which can be titrated by sodium thiosulphate solution.

By examining here the conditions of the oxidation of both alcohols it is found that it is convenient to work with 2 ml. of 6% solution of the mixture of alcohols, add 5 ml. N/5- $KMnO_4$ and 1 ml. H_2SO_4 20%, stop the oxidation after three minutes by about 30 ml. N/10-KJ, and titrate by N/100- $Na_2S_2O_3$.

A diagramm has been made from a number of measurements on various samples of known percentage in methanol. On this diagramm from the spent ml. of N/100- $Na_2S_2O_3$ and the temperature of the experiment it is possible to find the amount of methanol in the measured mixture directly.

The method being independent of the contained amounts of acetone, petroleum, and pyridine bases, as well as of the small change of the alcoholic grade, can be applied on the determination of methanol contained in illuminating alcohols.

The method has the advantages, a) of rapidity, as it does not require more than five minutes for each measurement, b) of simplicity as it is possible to find every comprehensiveness by only one measurement, and c) of precision.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Dupré: *Analyst*, 1876, 1, 4.
2. Hehner: *Analyst*, 1887, 12, 25.
3. Thorpe E. T., Holmes J.: *J. Chem. Soc.*, 1904, 85, T. 1.
4. Denigés G.: *C. R.*, 1910, 150, 529.
5. Berl, Ranis: *Berichte der D. Chem. Ges.*, 1927, 60, 2225.
6. Williams: *J. of Ind. and Eng. Chem.* 1927, 19, 844.
7. Yamamura Shiro, Matsuoka Toskiyuki: *J. Soc. Brewing Japan.*, 1954, 49, 111-115.
8. Mathers Al. P.: *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.*, 1955, 38, 753-756.

(Εισήχθη τη 10η Νοεμβρίου 1958)

Η ελληνική όρυζα παραγωγής 1957

Το Υπουργείο Έμπορίου (Γενική Διεύθυνσις Άγορανομίας, Διεύθυνσις Χημικών Έρευνών) συνεχίζον την διά του Ειδικού Πειραματικού Έργαστηρίου αυτού από δύο έτων άρξαμένην μελέτην τής εν Ελλάδι παραγομένης όρύζης συνεκέντρωσε μέσω των Περιφερειακών Υπηρεσιών αυτού, εκδόσαν σχετικές προς τούτο έντολάς, 41 δείγματα όρυζοκάρπου παραγωγής 1957 εκ διαφόρων περιοχών όρυζοκαλλιιεργείας των Περιφερειών: 1) Ηλείας, 2) Δράμας, 3) Αίτωλοακαρνανίας, 4) Θεσπρωτίας, 5) Λακωνίας 6) Φθιώτιδος 7) Άρτης 8) Σερρών 9) Μεσσηνίας, 10) Πρεβέζης, 11) Καβάλας, 12) Ίωαννίνων, 13) Θεσσαλονίκης.

Έπί των συγκεντρωθέντων δειγμάτων καρπού όρύζης έγένητο διά του μηχανήματος πειραματικής άποδόσεως τύπου Lewis C. Grant Ltd εκατοστιαία άπόδοσις εις άποφλοιωμένην όρυζαν, φλοιούς, όρυζοπίτυρα και όρυζοτρίμματα. Εις την άναποφλοιωτον όρυζαν (Paddy) έγένητο προσδιορισμός ύγρασίας, τέφρας, λίπους, άζώτου, άμύλου και κυτταρίνης.

Εις την άποφλοιωμένην όρυζαν έγένηντο αι αυτοι ως άνω προσδιορισμοι και δοκιμη βρασμοϋ.

Παραλλήλως έγένητο τόσον επί τής Paddy όσον και επί τής άποφλοιωμένης όρύζης μέτρησις των διαστάσεων των κόκκων (μήκος, πλάτος, ύψος) και προσδιορισμός βάρους 1000 κόκκων, όγκου 1000 κόκκων και ειδικού βάρους και βάσει τούτων βαθμολογία του σχήματος, του όγκου και τής έμπορικής άξιας τούτων, κατά την ιταλικήν μέθοδον *Bo rasio*.

Όμοίως ξεητάσθησαν σποραδικώς φλοιοι και όρυζοπίτυρα των συγκεντρωθέντων δειγμάτων και έγένητο προσδιορισμός τής τέφρας, λίπους, άμύλου, κυτταρίνης και άζώτου τούτων.

Οι χημικοί προσδιορισμοι έγένηντο με τας συνήθεις μεθόδους ήτοι:

1) Ύγρασίας επί 1 ώραν εις 130° διά τής ήμι-αυτομάτου συσκευής Brabender.

2) Τέφρας εις 700° C.

3) Λίπους δι' έκχυλίσεως κατά Soxhlet επί βωρον με βενζίνη 62 - 82°.

4) Άζωτον διά καύσεως και άποστάξεως κατά Kjeldahl.

5) Κυτταρίνης κατά την ιταλικήν μέθοδον *Belucci*.

Διά την έμπορικην βαθμολογίαν ήκολουθήθη ή κατά *Bo rasio* κατάταξις αναλόγως του σχήματος και του όγκου 1000 κόκκων ως άκολουθως:

Άναποφλοιωτος όρυζα (Paddy)

Βαθμολογία σχήματος

Βαθμολογία όγκου εις κ. ε.

α) $\frac{\text{Μήκος}}{\text{Πλάτος}} = 3$	A) *Όγκοι 1000 κόκ. = 35
β) $\frac{\text{Μήκος}}{\text{Πλάτος}} = 1,8 - 2,9$	B) » » » = 26 - 34,9
γ) $\frac{\text{Μήκος}}{\text{Πλάτος}} = 1 - 1,7$	Γ) » » » = 18 - 25,9
	Δ) » » » = μέχρι 17,9

Άποφλοιωμένη όρυζα

α) $\frac{\text{Μήκος}}{\text{Πλάτος}} = 2,3$	A) *Όγκος 1000 κόκ. = 20
β) $\frac{\text{Μήκος}}{\text{Πλάτος}} = 1,6 - 2,2$	B) » » » = 16,5 - 19,9
γ) $\frac{\text{Μήκος}}{\text{Πλάτος}} = \text{μέχρι } 1,5$	Γ) » » » = 13 - 16,4
	Δ) » » » = μέχρι 12,9

Έμπορικη βαθμολογία = Βαθμολογία σχήματος X βαθμολογίαν.

Κατωτέρω παρατίθενται πίνακες εις ους διαγράφονται λεπτομερώς τα άποτελέσματα τής ξεητάσεως ένός έκάστου των 41 δειγμάτων καρπού όρύζης άναποφλοιώτου και άποφλοιωμένου ως και αι στρεμματικά άποδόσεις και ή έμπορικη βαθμολογία έκάστου δείγματος.

Τα άποτελέσματα των χημικών αναλύσεων άναποφλοιώτου και άποφλοιωμένου όρυζοκάρπου καθώς και όρυζοφλοιών και όρυζοπιτύρων είναι έκπεφρασμένα επί ξηροϋ προς ευχερεστέραν σύγκρισιν.

A. Στρεμματικά άποδόσεις

Έκ των πινάκων έμφαίνεται ότι ή στρεμματική άπόδοσις τής ποικιλίας Άμερικάνο 1600, ήτις είναι ή επικρατεστέρα, εκυμάνθη κατά τó έτος 1957 από 250 - 470 όκ. τής κατά δεύτερον λόγον διαδεδομένης ποικιλίας Μπερσάνι, από 230 - 400 όκ. τής δε ποικιλίας Μπαλίλα, τής όποιας ξεητάσθησαν δύο δείγματα, από 350 - 400 όκ.

Αι καιρικά συνθήκαι κατά τó έτος 1957 ήσαν κατά τó πλείστον ευνοϊκάι τόσον κατά τόν χρόνον καλλιιεργείας, όσον και κατά την συγκομιδήν του όρυζοκάρπου.

B. Άπόδοσις καρπού εις προϊόντα και ύποπροϊόντα

Ός εκ των πινάκων έμφαίνεται ή άπόδοσις του καρπού τής ποικιλίας Άμερικάνο 1600 έχει ως κάτωθι:

1) Εις άποφλοιωμένον καρπόν όρύζης	67,15 - 74,10 %
2) Εις όρυζοπίτυρα γενικώς	8,10 - 13,75 %
3) Εις θραύσματα κόκκων μικρά	0,20 - 1,00 %
4) Εις λέπυρα (άχυρώδη φλοιόν)	14,60 - 18,40 %
5) Εις ξένας ύλας	0,20 - 4,85 %
Σύνολον άποδόσεως	89,05 - 100 %

Η άπόδοσις του καρπού τής ποικιλίας Μπερσάνι έχει ως κάτωθι:

1) Εις άποφλοιωμένον καρπόν όρύζης	65,50 - 73,50 %
2) Εις όρυζοπίτυρα γενικώς	9,55 - 14,70 %
3) Εις θραύσματα κόκκων μικρών	0,30 - 1,15 %
4) Εις λέπυρα (άχυρώδη φλοιόν)	16,20 - 19,70 %
5) Εις ξένας ύλας	0,50 - 3,35 %
Σύνολον άποδόσεως	98,50 - 100 %

Η άπόδοσις του καρπού τής ποικιλίας Μπαλίλα έχει ως κάτωθι:

1) Εις άποφλοιωμένον καρπόν όρύζης	67,40 - 68,30 %
2) Εις όρυζοπίτυρα γενικώς	13,80 - 16,50 %
3) Εις θραύσματα κόκκων μικρών	0,57 - 0,62 %
4) Εις λέπυρα (άχυρώδη φλοιόν)	14,40 - 17,40 %
5) Εις ξένας ύλας	0,35 - 0,75 %
Σύνολον άποδόσεως	99,22 - 99,77 %

ΠΟΙΚΙΛΙΑ ΑΒΣ

ΟΡΥΖΑ ΑΒΣ

Α/Α	Νομός	Περιφέρεια	Στατιστική απόδοσις δα.	Αποφλοιώσεις και απόδοσις				Βιομετρικοί προσδιορισμοί				Όγκος 1000 κόκκ. κ.δ.	Επισημ. αριθμ.
				Αποφλ. δραγα %	Φλοιοί %	Όρυζο- τρα %	Όρυζο- τρίμματα %	Μήκος χ/στ	Πλάτος χ/στ	Ύψος χ/στ	Μήκος Πλάτος		
1	Δράμας	Καλού Άγροϋ	250	74,00	15,70	8,5	0,90	6,97	3,33	2,23	2,09	23,30	
2	»	Κουδουνίων	400	71,50	17,00	10,00	0,50	7,05	3,29	2,59	2,14	22,60	
3	»	Άγ. Άθανασίου	300	71,00	18,00	9,75	1,00	7,02	3,38	2,27	2,07	22,20	
4	»	Φωτολείβους	300	71,20	16,10	11,60	0,23	6,81	3,15	2,17	2,15	23,30	
5	Αιτωλ/νίας	Νεοχωρίου-Παραχελωίτ.	350-400	74,10	15,88	8,67	0,23	7,26	3,30	2,12	2,20	24,00	
6	»	Αιτωλικού	350-400	67,15	18,40	12,15	0,35	7,14	3,37	2,12	2,12	23,60	
7	»	Κατοχής	350-400	71,20	14,60	11,94	0,31	6,98	3,45	2,32	2,02	20,80	
8	»	Γαλατά	350-400	70,00	17,10	11,78	0,46	7,16	3,40	2,21	2,10	22,70	
9	»	Καλυβίων Τριχωνίδος	250-300	72,50	17,20	9,00	0,50	6,81	3,38	2,22	2,01	23,60	
10	Θεσπρωτίας	Σαγιάδας Φιλιατών	300	73,75	16,75	9,25	0,20	6,81	3,31	2,26	2,05	23,40	
11	Λακωνίας	Έλους	450-470	72,75	16,00	9,50	1,00	7,28	3,30	2,24	2,21	23,30	
12	»	Λεήμονος Σκάλας	500	72,75	17,10	9,00	0,40	6,65	3,32	2,22	2,00	22,20	
13	Άρτης	Πολυδρόσου	300	70,45	17,15	12,10	0,30	6,96	3,35	2,26	2,07	22,70	
14	Σερρών	Βαμβακά	400	71,05	16,65	11,59	0,30	6,74	3,31	2,24	2,03	23,50	
15	Μεσσηνίας	Λαζαρίνης	300	74,00	17,50	8,10	0,40	6,82	3,40	2,16	2,00	23,70	
16	Πρεβέζης	Δαμάρης	250	73,50	16,15	10,00	0,35	6,74	3,31	2,19	2,03	22,10	
17	Καβάλας	Πετροπηγής Δουκαλίου	320	73,25	17,30	9,00	0,20	7,49	3,52	2,18	2,13	28,20	
18	»	Χρυσουπόλεως	400	71,75	15,40	11,30	0,30	7,30	3,42	2,26	2,13	23,00	
19	»	Πένης	320	69,00	16,70	13,15	0,65	7,22	3,50	2,30	2,06	24,60	
20	»	Νέας Κάσβαλης	330	69,50	16,40	13,25	0,60	6,97	3,48	2,25	2,00	24,50	
21	Ίωαννίνων	Παρακαλάμου	250	69,65	17,05	12,00	0,50	7,31	3,20	2,14	2,31	24,70	
22	Θεσσαλονίκης	Νέων Μαργάρων	320	71,05	16,65	12,17	0,52	7,44	3,32	2,08	2,24	23,10	
23	Ήλειας	Χαλάστρας Πύργου	400	69,75	15,75	13,75	0,60	7,28	3,38	2,24	2,15	23,20	
24	»	»	350	69,25	16,90	12,75	0,85	6,65	3,35	2,30	1,98	23,00	
25	Φθιώτιδος	Άνθήςλης	350-400	69,65	16,40	12,87	0,62	7,17	3,23	2,18	2,21	23,30	
		MIN.	250	67,15	14,60	8,10	0,20	6,65	3,15	2,08	1,98	20,80	
		MAX.	500	74,10	18,40	13,75	1,00	7,49	3,52	2,59	2,31	28,20	

ΠΟΙΚΙΛΙΑ ΑΒΣ

ΟΡΥΖΑ ΑΒΣ

1	Δράμας	Καλού Άγροϋ	250	69,50	16,50	12,00	1,00	9,14	3,35	2,11	2,72	32,40	
2	»	Κουδουνίων	250	65,50	19,10	13,00	0,90	9,09	3,33	2,24	2,72	30,30	
3	»	Άγ. Άθανασίου	250	67,00	18,10	14,07	0,77	9,03	3,51	2,19	2,57	29,40	
4	»	Φωτολείβους	250	65,50	18,00	14,70	1,00	9,05	3,39	2,12	2,66	32,10	
5	Αιτωλ/νίας	Νεοχωρίου-Παραχελωίτ.	350-400	67,50	16,90	13,90	1,15	8,98	3,04	2,08	2,95	30,10	
6	Θεσπρωτίας	Σαγιάδες Φιλιατών	300	68,00	17,90	12,75	0,85	9,20	3,25	2,06	2,86	29,40	
7	Φθιώτιδος	Άνθήςλης	300	67,60	19,70	12,67	0,82	8,98	3,31	2,15	2,71	30,90	
8	Άρτης	Πολυδρόσου	250	68,90	19,00	12,10	0,50	7,29	3,10	2,11	2,35	31,10	
9	Σερρών	Σκουτάρεως Άδελφικοϋ	300	70,25	16,85	11,50	0,65	7,22	3,43	2,17	2,10	29,90	
10	Πρεβέζης	Λάμαρη	230	69,00	18,50	11,00	0,50	9,50	3,45	2,18	2,75	31,50	
11	Καβάλας	Άγιάσματος	240	71,75	16,20	11,30	0,50	9,50	3,34	2,09	2,84	31,20	
12	»	Κεραμωτής	320	70,25	17,25	10,65	0,60	9,80	3,33	2,15	2,94	31,80	
13	Ίωαννίνων	Παρακαλάμου	250	69,40	16,90	12,05	0,50	9,38	3,37	2,11	2,78	34,30	
14	Θεσσαλονίκης	Κυμίνων	300	73,50	16,65	9,55	0,30	9,87	3,47	2,09	2,84	29,90	
		MIN.	230	65,50	16,20	9,55	0,30	7,22	3,04	2,06	2,10	29,40	
		MAX.	400	73,50	19,70	14,70	1,15	9,87	3,51	2,24	2,95	34,30	

ΜΕΡΙΚΑΝΟ 1600

ΠΟΦΛΟΙΩΤΟΣ (PADDY)

ΟΡΥΖΑ ΑΠΟΦΛΟΙΩΜΕΝΗ

Κατηγορία Αριθμ. Παιδιού	Φυσικοί προσδιορισμοί				Χημικοί προσδιορισμοί						Βιομετ. προσδιορισμοί					Φυσ. προσδ.		Χημικοί προσδιορισμοί			
	Είδικόν βάρος	Βάρος 1000 κ.γρ.	Ξέναι έλαια o/o	Υγρασία o/o	Τέργρα o/o	Λίπος o/o	Πρωτεΐν. N x 6,25 o/o	Αμύλον o/o	Κεντραρίνη	Μήκος χ/στ	Πλάτος χ/στ	Υψος χ/στ	Μήκος Πλάτος	Όγκος 1000 κόν. κ.έ.	Εμπροσκή βαθμολογία	Βάρος 1000 κόκκων	Είδικόν βάρος	Υγρασία o/o	Τέργρα o/o	Πρωτεΐν. N x 6,25 o/o	Αμύλον o/o
1,280	29,80	4,85	11,23	4,89	2,05	6,82	72,49	7,21	5,39	2,78	2,05	1,94	14,40	Γβ	22,80	1,583	12,44	0,39	7,19	90,04	
1,220	27,60	0,20	11,35	4,67	2,16	8,18	68,54	8,08	5,29	2,72	1,93	1,94	13,80	Γβ	21,70	1,573	12,91	0,42	8,60	88,44	
1,280	29,40	1,10	11,61	4,99	2,17	7,07	66,83	8,46	5,17	2,78	1,89	1,86	14,60	Γβ	22,50	1,541	12,97	0,41	7,39	88,33	
1,220	28,40	4,20	11,60	5,15	—	7,49	67,50	7,75	5,02	2,72	1,88	1,84	13,60	Γβ	21,00	1,544	12,51	0,37	7,82	—	
1,250	30,00	1,05	11,61	4,67	—	8,27	66,24	7,86	5,54	2,61	1,97	2,12	14,80	Γβ	22,40	1,513	12,77	0,41	9,01	—	
1,210	28,60	0,65	11,16	5,39	1,96	6,54	68,08	7,50	5,19	2,72	1,96	1,91	13,80	Γβ	21,40	1,551	12,75	0,39	6,36	90,79	
1,410	29,40	0,50	11,15	5,27	—	6,61	68,75	7,46	5,32	2,74	1,90	1,94	14,00	Γβ	21,20	1,514	12,50	0,33	7,51	—	
1,250	28,40	0,50	11,51	5,67	2,12	8,11	66,20	7,40	5,30	2,52	1,86	2,10	14,00	Γβ	21,00	1,500	12,95	0,38	8,60	90,06	
1,210	28,60	1,10	11,69	4,66	—	7,14	67,82	8,11	4,95	2,85	2,00	1,74	13,40	Γβ	21,80	1,624	12,99	0,33	7,50	—	
1,270	29,80	0,80	12,02	5,14	1,85	6,39	68,32	7,58	5,07	2,78	2,02	1,82	13,80	Γβ	22,50	1,630	12,99	0,41	6,77	88,85	
1,220	28,60	0,70	11,67	4,71	1,82	7,84	69,29	7,48	5,18	3,01	2,10	1,72	14,20	Γβ	21,60	1,521	12,94	0,40	8,18	87,93	
1,190	26,40	0,20	11,53	4,43	—	7,83	68,13	7,46	4,89	2,94	1,86	1,65	13,80	Γβ	20,50	1,486	12,54	0,45	8,00	—	
1,190	27,00	0,90	10,95	5,75	2,12	7,93	67,98	8,14	4,97	2,87	1,91	1,69	14,20	Γβ	21,80	1,535	12,83	0,45	8,33	88,06	
1,190	28,00	0,90	10,98	5,09	2,02	7,02	69,66	8,78	5,33	2,73	2,00	1,95	14,40	Γβ	21,70	1,507	13,02	0,46	7,45	89,31	
1,190	28,20	0,55	11,55	4,33	1,86	7,48	68,45	9,39	5,10	2,83	1,87	1,82	14,40	Γβ	21,30	1,618	12,72	0,40	7,90	89,32	
1,220	27,00	1,55	11,46	5,36	1,55	7,19	67,52	8,72	4,92	2,87	2,00	1,71	13,80	Γβ	20,20	1,464	12,53	0,43	7,25	38,39	
1,040	29,20	2,60	11,49	5,28	—	6,78	66,56	8,55	5,54	2,92	1,94	1,89	14,40	Γβ	22,20	1,542	12,88	0,56	7,28	—	
1,300	30,00	0,50	11,85	4,88	—	12,02	68,98	7,34	4,87	2,80	1,87	1,74	13,20	Γβ	21,50	1,629	13,00	0,32	6,53	—	
1,180	29,00	0,55	11,38	5,58	1,69	7,05	68,50	8,09	4,80	2,89	2,00	1,66	13,80	Γβ	21,10	1,529	12,96	0,27	6,67	90,26	
1,190	29,20	0,30	11,62	4,60	—	7,21	67,57	7,52	5,00	3,04	1,95	1,64	14,20	Γβ	21,60	1,520	12,82	0,31	7,23	—	
1,210	29,80	2,00	11,28	4,98	1,69	7,04	66,52	8,84	5,59	2,87	1,95	1,95	14,80	Γβ	21,80	1,473	12,49	0,34	6,76	87,41	
1,210	28,00	1,00	11,69	5,67	1,67	7,43	67,20	8,70	5,22	2,75	1,88	1,89	14,20	Γβ	20,40	1,437	10,68	0,37	7,00	87,16	
1,210	28,00	0,50	11,55	5,25	—	7,07	67,34	7,38	5,00	2,89	1,87	1,73	13,40	Γβ	20,00	1,492	11,71	0,31	6,28	—	
1,200	27,60	0,60	11,56	5,06	—	7,98	65,75	7,59	5,09	2,85	1,86	1,79	13,60	Γβ	20,00	1,470	12,70	0,28	7,62	—	
1,210	28,20	1,90	11,33	4,72	1,75	7,53	68,40	7,79	5,33	2,95	1,83	1,81	14,00	Γβ	20,70	1,473	12,60	0,33	7,18	96,11	
1,040	26,40	0,20	10,95	4,33	1,55	6,39	66,20	7,21	4,80	2,52	1,83	1,64	13,20	—	20,00	1,437	10,68	0,27	6,28	87,16	
1,410	30,00	4,85	12,02	5,75	2,17	12,02	72,49	9,39	5,59	3,04	2,10	2,12	14,80	—	22,80	1,630	13,02	0,56	9,01	96,11	

ΜΠΕΡΣΑΝΙ

ΠΟΦΛΟΙΩΤΟΣ

ΟΡΥΖΑ ΑΠΟΦΛΟΙΩΜΕΝΗ

1,19	38,60	1,65	11,48	5,74	2,31	8,47	65,44	8,52	7,14	2,80	1,88	2,55	18,2	Βα	27,10	1,489	12,58	0,32	8,62	89,04
1,17	35,40	0,70	11,33	5,39	2,56	9,22	62,14	9,31	6,77	2,92	1,87	2,32	16,4	Γα	25,60	1,561	12,83	0,33	9,60	87,44
1,25	36,80	1,80	11,33	5,98	1,24	7,75	66,74	8,71	6,76	2,75	1,70	2,46	17,2	Βα	25,00	1,454	12,37	0,30	7,34	—
1,22	39,20	1,50	11,44	6,31	—	8,47	65,29	8,90	6,96	2,81	1,77	2,47	19,6	Βα	27,60	1,408	12,66	0,26	8,15	—
1,09	32,80	1,10	11,17	4,74	2,33	8,16	64,04	8,28	6,75	2,47	1,69	2,73	15,4	Γα	24,40	1,584	12,44	0,36	8,50	88,67
1,17	34,60	1,50	11,59	5,60	2,14	7,70	64,97	0,10	7,07	2,72	1,78	2,59	16,8	Βα	25,40	1,512	12,55	0,33	8,20	87,29
1,21	37,40	1,00	11,44	6,25	1,94	8,89	64,93	8,00	6,86	2,59	1,74	2,65	17,4	Βα	26,00	1,494	12,55	0,28	8,78	89,15
1,21	37,60	1,45	11,91	5,68	2,13	8,58	63,04	9,25	7,02	2,53	1,76	2,78	17,8	Βα	26,80	1,506	13,01	0,37	9,25	88,24
1,15	34,40	0,60	11,32	5,71	2,14	8,66	63,12	8,45	6,96	2,70	1,80	2,58	16,6	Βα	26,40	1,590	12,58	0,46	11,38	85,33
1,20	37,80	3,35	10,66	6,60	—	8,60	64,12	7,88	7,13	2,74	1,81	2,60	17,6	Βα	26,20	1,489	12,24	0,41	9,43	—
1,17	36,60	2,00	11,52	5,83	1,67	8,61	61,83	8,33	7,01	3,02	1,81	2,32	16,8	Βα	26,90	1,601	12,96	0,42	9,19	88,19
1,19	38,00	1,70	10,87	5,63	—	7,77	61,50	9,12	7,17	2,92	1,93	2,46	18,6	Βα	27,80	1,489	13,02	0,46	8,69	—
1,13	38,80	2,00	11,26	6,17	1,57	7,46	63,20	9,28	7,24	2,72	1,89	2,66	18,0	Βα	28,00	1,556	12,43	0,57	9,56	87,04
1,24	37,00	0,50	11,29	6,68	2,01	7,46	64,38	7,83	6,96	2,87	1,82	2,43	18,0	Βα	28,10	1,561	12,63	0,50	8,26	89,73
1,09	32,80	0,50	10,66	4,74	1,24	7,46	61,50	7,83	6,75	2,47	1,69	2,32	15,40	—	24,40	1,408	12,24	0,26	7,34	85,33
1,25	39,20	3,35	11,91	6,68	2,56	9,22	66,74	10,10	7,24	3,02	1,93	2,78	19,60	—	28,10	1,603	13,02	0,57	11,38	89,73

ΠΟΙΚΙΛΙΑ ΑΜΕΡΙΚΑΝΟ 1600

ΟΡΥΖΟΦΛΟΙΟΙ ΟΡΙΖΟΠΙΤΥΡΑ

A/A	Χημικοί προσδιορισμοί					Χημικοί προσδιορισμοί					
	Υγρασία %	Τέφρα %	Άμυλον %	Κνυταρίνη %	Πρωτεΐν. N×6,25 %	Υγρασία %	Τέφρα %	Λίπος %	Άμυλον %	Κνυταρίνη %	Πρωτεΐν. N×6,25 %
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	6,31	18,34	2,38	38,73	2,41	7,71	12,63	12,98	—	10,11	13,24
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	6,81	21,72	1,70	38,07	1,45	6,93	13,09	11,70	—	9,13	13,48
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	6,22	21,93	1,91	38,09	2,32	7,55	12,01	12,50	—	8,24	14,08
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	6,42	22,77	1,28	39,36	2,62	8,75	14,18	13,09	—	11,86	13,78
16	5,77	20,12	1,27	37,67	2,49	9,06	14,79	13,11	—	9,33	13,83
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	6,52	20,57	0,75	38,68	2,27	8,90	10,31	10,49	34,96	10,21	14,45
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	6,60	18,04	1,05	38,85	2,23	9,14	11,01	10,95	30,55	9,86	13,92
22	6,58	21,79	1,17	40,16	2,32	9,34	12,79	10,32	17,53	9,67	14,28
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	7,66	17,16	1,87	40,31	3,16	7,93	10,40	10,09	33,40	8,36	13,32
	5,77	17,16	0,75	37,67	1,45	6,93	10,31	10,09	17,53	8,24	13,24
	7,66	22,77	2,38	40,31	3,16	9,34	14,79	13,11	34,96	11,86	14,45

ΠΟΙΚΙΛΙΑ ΜΠΕΡΣΑΝΙ

ΟΡΥΖΟΦΛΟΙΟΙ

ΟΡΥΖΟΠΙΤΥΡΑ

1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	5,70	22,82	1,83	37,75	2,05	7,88	11,22	10,21	34,45	10,02	13,47
5	6, —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	6,78	21,47	1,29	38,90	2,37	8,78	13,67	12,05	26,25	11,33	13,45
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	6,31	21,59	1,51	38,19	2,66	9,04	13,85	12,25	29,63	11,67	14,11
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	6,36	18,80	1,16	38,36	2,26	8,66	15,11	12,92	19,97	11,59	14,00
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	6,23	21,63	1,04	32,77	2,15	8,58	15,97	12,19	—	11,50	13,74
14	5,58	22,21	1,27	36,29	2,15	6,88	16,21	12,48	28,65	11,91	12,17
	5,58	18,80	1,04	32,77	2,05	6,88	11,22	10,21	19,97	10,02	12,17
	6,78	22,82	1,83	38,90	2,66	9,04	6,21	12,92	34,45	11,91	14,11

Οι αξόντες αριθμοί των δύο ανωτέρω πινάκων, των ορυζοφλοιών και ορυζοπιτύρων αντιστοιχούν εις τους αξόντες αριθμούς και την περιφέρειαν της αναποφλοιώτου δούλης των προηγουμένων πινάκων.

ΠΟΙΚΙΛΙΑ ΜΠΑΛΙΛΑ

Α/Α	Νομός	Περιφέρεια	Στρεμματική απόδοση	Αποφλοίωση και απόδοσις				Σύνολο
				Αποφλ. δρυζα %	Φλοιός %	Όρυζο-πίτυρα %	Όρυζο-τρίμματα %	
1	Αιτωλοακαρνανίας	Γαλατά	350—400	68,30	14,40	16,50	0,57	99,77
2		Κατοχής	350—400	67,40	17,40	13,80	0,62	99,22

ΟΡΥΖΑ ΑΝΑΠΟΦΛΟΙΩΤΟΣ (PADDY)

Α/Α	Βιομετρικοί προσδιορισμοί				Όγκος 1000 κόκκων κ.έ.	Εμπροσική βαθμολογία	Φυσικοί προσδιορισμοί				Χημικοί προσδιορισμοί					
	Μήκος χ/στ	Πλάτος χ/στ	Ύψος χ/στ	Μήκος Πλάτος			Βάρος εκατολίτρ.	Είδικόν βάρος	Βάρος 1000 κόκκ. γρμ.	Έναι έλαι %	Υγρασία %	Τέφρα %	Λίπος %	Πρωτείν. N×6,25 %	Αμύλον %	Κυτταρίνη %
1	6,86	3,34	2,17	2,05	23,00	Γβ	59,80	1,200	27,60	0,35	11,11	5,45	1,96	7,94	67,06	8,70
2	5,72	3,33	2,16	2,01	21,60	Γβ	58,50	1,220	26,40	0,75	11,93	4,47	2,20	7,30	66,89	7,95

ΟΡΥΖΑ ΑΠΟΦΛΟΙΩΜΕΝΗ

Α/Α	Βιομετρικοί προσδιορισμοί				Όγκος 1000 κόκκων κ.έ.	Εμπροσική βαθμολογία	Φυσ. προσδ.		Χημικοί προσδιορισμοί				Διάσχεση βρασμού	Υπερκείμενον υγρόν
	Μήκος χ/στ	Πλάτος χ/στ	Ύψος χ/στ	Μήκος Πλάτος			Βάρος 1000 κόκκ. γρμ.	Είδικόν βάρος	Υγρασία %	Τέφρα %	Πρωτείν. N×6,25 %	Αμύλον %		
1	5,38	2,76	1,72	1,92	13,40	Γβ	20,02	1,494	12,41	0,28	7,10	90,13	14	θολόν
2	5,20	2,87	1,84	1,81	12,80	Δβ	19,40	1,516	12,70	0,28	9,80	89,81	13	»

ΟΡΥΖΟΦΛΟΙΟΙ

Α/Α	Χημικοί προσδιορισμοί				
	Υγρασία %	Τέφρα %	Αμύλον %	Κυτταρίνη %	Πρωτείν. N×6,25 %
1	20,22	2,48	38,40	2,21	5,81

ΟΡΥΖΟΠΙΤΥΡΑ

Α/Α	Χημικοί προσδιορισμοί					
	Υγρασία %	Τέφρα %	Λίπος %	Αμύλον %	Κυτταρίνη %	Πρωτείν. N×6,25 %
1	7,87	10,46	10,74	32,20	9,29	14,70

Ίδιαίτερα χαρακτηριστικά του καρπού
της δρύζης (Paddy)

	Αμερικ. 1600	Μπερσάνι	Μπαλίλα
1. Βάρ. εκατολ.	53,90—62,50	50,60—57,90	58,50—59,80
2. Μήκος καρπού χιλιοστ.	6,65—7,49	7,22—9,87	6,72—6,86
3. Πλάτος καρπού χιλιοστ.	3,15—3,52	3,04—3,51	3,33—3,34
4. Ύψος καρπού χιλιοστ.	2,08—2,59	2,06—2,24	2,16—2,17
5. Σχέσις μήκους-πλάτους	1,98—2,31	2,10—2,95	2,01—2,05
6. Βάρος 1000 κόκκων γρμ.	26,40—30,00	32,80—39,20	26,40—27,60
7. Όγκος 1000 κόκκων κ.εκ.	20,80—28,20	29,40—34,30	21,60—23,00
8. Ειδ. βάρος	1,04—1,41	1,09—1,25	1,20—1,22
9. Υγρασία %	10,95—12,02	10,66—11,91	11,11—11,93
10. Τέφρα %	4,33—5,75	4,74—6,68	4,47—5,45
11. Λίπος %	1,55—2,17	1,24—2,56	1,96—2,20
12. Άζωτοϋχοι ουσίαι %	6,39—12,02	7,46—9,22	7,30—7,94
13. Άμυλον %	66,20—72,49	61,50—66,74	66,89—67,06
14. Κυτταρίνη%	7,21—9,39	7,83—10,10	7,95—8,70

Ίδιαίτερα χαρακτηριστικά αποφλοιωμένου καρπού δρύζης

1. Μήκος κόκκων χιλιοστ.	4,80—5,59	6,75—7,24	5,20—5,38
2. Πλάτος κόκκων χιλιοστ.	2,52—3,04	2,47—3,02	2,76—2,87
3. Ύψος κόκκων χιλιοστ.	1,83—2,10	1,69—1,93	1,72—1,84
4. Σχέσις μήκους/πλάτους	1,64—2,12	2,32—2,78	1,81—1,92
5. Βάρος 1000 κόκκων γρμ.	20,00—22,80	24,40—28,10	19,40—20,02
6. Όγκος 1000 κόκκων κ.εκ.	13,20—14,80	15,40—19,60	12,80—13,40
7. Ειδ. βάρος	1,437—1,630	1,408—1,601	1,49—1,51
8. Υγρασία %	10,68—13,02	12,24—13,02	12,41—12,70
9. Τέφρα %	0,27—0,56	0,26—0,57	0,28
10. Άζωτοϋχοι ουσίαι %	6,28—9,01	7,34—11,38	7,10—9,80
11. Άμυλον %	87,16—96,11	85,33—89,73	89,81—90,13
12. Διάρκεια βρασμού	12—15	13—14	13—14

Συμπέρασμα

Έκ τής συγκρίσεως τών εις τούς συνημμένους πίνακας αποτελεσμάτων προκύπτει :

1) Ότι οί καρποί δρύζης τών αυτών ποικιλιών εμφανίζουν καί κατ' αυτό τὸ ἔτος ἀπὸ περιφερείας

(Έκ τοῦ Εἰδικοῦ Πειραματικοῦ Ἐργαστηρίου Ἑπιχειρήσεως Ἐμπορίου)

εἰς περιφέρειαν, ἀλλὰ καί ἀπὸ περιοχῆς εἰς περιοχήν τῆς αὐτῆς περιφερείας διαφορὰς ὡς πρὸς τὰ ἀναλυτικὰ στοιχεῖα καί τὴν στρεμματικὴν ἀπόδοσιν.

2) Ἡ ποικιλία Ἀμερικάνο ἐξακολουθεῖ νὰ ἐμφανίζεται κατωτέρα τῆς Μπερσάνι ἀπὸ ἀπόψεως ἐμπορικῆς βαθμολογίας, ἀνωτέρα δὲ ἀπὸ ἀπόψεως στρεμματικῆς ἀποδόσεως.

3) Ἐκ τών μέχρι τοῦδε παρατηρήσεών μας, προκύπτει ὅτι ἀπὸ ἀπόψεως χημικῆς συνθέσεως, ἡ ποικιλία Ἀμερικάνο ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν Μπερσάνι ἐμφανίζει μεγαλύτεραν περιεκτικότητα εἰς ἄμυλον καί κυτταρίνην, μικροτέραν δὲ εἰς τέφραν καί πρωτεΐνας.

Ἡ ἐργασία αὕτη θέλει ἐπαναληφθῆ καί κατὰ τὸ προσεχές ἔτος πρὸς κατατόπισιν ἐπὶ τών στατιστικῶν στοιχείων τοῦ καλλιεργουμένου ἐν τῇ Χώρα μας δρυζοκάρπου.

S U M M A R Y

The greek rice Crop 1957

By the SPECIAL EXPERIMENTAL LABORATORY
of the MINISTRY of COMMERCE

Forty one samples of Paddy collected from the rice producing areas of Greece were partially shelled and both Paddy and Cargo rice samples were examined by the commonly applied chemical methods.

In addition, a commercial classification was made according to the Borasia classification method for Paddy and Cargo rice depending on the shape of grains (length width, and height), and the weight of 1000 grains. Results obtained are classified on tables.

The conclusion of this study is that :

1) Considerable differences are observed as to analytical characteristics, yield per stremma (1 stremma = 1000 m² or 1/10 acre), and qualities of rice among the same varieties of rice crop.

2) The variety Americano 1600 presents again a higher yield per stremma, but a lower commercial graduation as compared to the variety Bersani.

3) It may be observed as far, from the point of view of our chemical investigation, a higher percentage of contained starch and cellulose and a lower percentage of contained ash and proteins for the variety Americano 1600 in comparison to Bersani.

(Εἰσοχθὴ τῇ 11ῃ Σεπτεμβρίου 1958)

Φυσικοχημεία και Πυρηνική Χημεία

‘Απομόνωση της στιβάδος διαχύσεως εις ηλεκτροδίων και προσδιορισμός της εκ διαφοράς συγκεντρώσεως πολώσεως. Θ. Γιαννακόπουλος και Α. Brenner. *J. Electrochem. Soc.* **105**, 521 (1958).— Περιγράφεται μέθοδος επιτρέπουσα την απομόνωση και παραλαβήν διαλύματος εκ της στιβάδος διαχύσεως κατά την διάρκειαν ηλεκτρολύσεως. Κύριον χαρακτηριστικόν της μεθόδου είναι η χρησιμοποίησις ως καθόδου λεπτοτόχου κυλινδρικού δοχείου εκ μικροπόρου άνοξειδώτου χάλυβος. Δι’ άπλης πειραματικής διατάξεως επιτυγχάνεται η διαβραδυτάτης κινήσεως του διαλύματος του λουτρού ηλεκτρολύσεως μετατόπισις της στιβάδος διαχύσεως προς τὸ έσωτερικόν της πορώδους κοίλης καθόδου άνευ διαταραχής της άποκατασταθείσης εις την μεσεπιφάνειαν καθόδου — διαλύματος μονίμου καταστάσεως.

Τὸ έσωτερικόν της πορώδους καθόδου πληροῦται δι’ οργανικοῦ ὑγροῦ εις τὸ ὅποιον οὐδέν τῶν συστατικῶν του λουτροῦ πρακτικῶς διαλύεται. Τοῦτο άφ’ ένός μὲν μηδένιζει πρακτικῶς τήν πῶσιν της ὑδροστατικῆς πιέσεως καθ’ ὄλον τὸ ὕψος του ηλεκτροδίου και οὕτω έξασφαλίζεται η ὁμοιόμορφος ροή του διαλύματος δια τῶν πόρων, άφ’ έτέρου δέ διευκολύνει τήν άνοδον του εισερχομένου εις τὸ έσωτερικόν του δοχείου διαλύματος εκ της καθοδικῆς στιβάδος διαχύσεως και οὕτω καθιστᾶ εύρηή τήν παραλαβήν τούτου.

Ειδική φροντίς έλήφθη δια τήν βελτίωσιν της ὁμοιογενείας τῶν πόρων του ηλεκτροδίου.

Τά δια της μεθόδου ταύτης ληφθέντα άποτελέσματα δίδουν τās μεγαλυτέρας τιμάς μειώσεως της συγκεντρώσεως εις τήν μεσεπιφάνειαν του εις τήν κάθοδον άποτιθεμένου ιόντος και έπομένως πρέπει νά θεωρηθοῦν ὡς τά πλέον ίκανοποιητικά ξαντι τῶν μέχρι τουδε έπιτευχθέντων δι’ άλλων μεθόδων.

‘Εκ τῶν ληφθέντων άποτελεσμάτων κατέστη δυνατός ὁ ὑπολογισμός της εκ συγκεντρώσεως πολώσεως, της ὁποίας ὁ διαχωρισμός από τήν άπ’ εύθείας μετρομένην ὀλικήν πῶσιν είναι, ὡς γνωστόν, λίαν δυσχερής.

Τέλος τὰ άποτελέσματα τῶν μετρήσεων διερευνῶνται επί τη βάσει της ὑπό του Keulegan διατυπωθείσης

θεωρίας ὡς προς τήν ὑδροδυναμικήν πλευράν της καθοδικῆς στιβάδος διαχύσεως. Στ. Σ. Βασιλόπουλος

‘Ανάλυσις ισοτόπων του άνθρακος εις ραδιενεργόν αιθυλένιον η πολυαιθυλένιον. F. Danusso and G. Pajaro. *Atti Accad. Nazl. Lincei Rend., Classe Sci. Fiz., Mat e Nat.* **22**, 48 (1957), εκ τῶν *C. A.* **52**, 16065 d (1958).— ‘Επετεύχθη ταχεία άνάλυσις C¹⁴ εις ραδιενεργόν C₂H₄ δια πολυμερισμοῦ του C₂H₄ με καταλύτην τύπου Ziegler και μετρήσεως της ραδιενεργείας με τὸν άπαριθμητήν επί του πεπαισμένου εις φύλλα πολυμεροῦς. ‘Η αξία της τεχνικῆς αὐτῆς κατεδείχθη δια του γεγονότος ὅτι η περιεκτικότης εις C¹⁴ δέν έπηρεάζεται αισθητῶς από τυχόν δευτερευούσας αντιδράσεις κατά την διάρκειαν της μετατροπῆς από μονομερές εις πολυμερές.

Τὸ ραδιενεργόν C₂H₄ παρεσκευάσθη δι’ επιδράσεως ραδιενεργοῦ BaC₂ επί C₂H₄. Τὸ πολυμερές (40—50 mg) ὑπεβλήθη εις πίεσιν μεταξὺ φύλλων Al μέχρι πάχους 0,3 mm εις θερμοκρασίαν 140°—150° C και πίεσιν 100 Kg/cm². ‘Εκ του ληφθέντος μικροῦ φύλλου άπεκόπησαν δίσκοι. Εις ὅλας τās αναφερθείσας μετρήσεις ραδιενεργῶν ποσοτήτων έγέγοντο διορθώσεις δια τὸ πάχος. Οὐδεμία διόρθωσις έγένετο δι’ «αὐτο-απορρόφησιν», του δείγματος θεωρηθέντος ὡς «άπειρου πάχους» ὅσον άφορᾶ εις άσθενείς έκπομπάς ακτινοβολίας β του C¹⁴.

‘Εκ τριῶν άνεξαρτήτων αναλύσεων δια καύσεως έλήφθη τιμή μέσης ραδιενεργείας 187 κρούσεις/min. ‘Από πολυμερή ληφθέντα δια τεσσάρων διαφόρων πολυμερισμῶν του ίδιου C₂H₄ έλήφθη BaCO₃, δια καύσεως με τήν μέθοδον Van Slike, με μέσην ραδιενέργειαν 187,3 κρούσεις/min. ‘Ο τελικός έλεγχος έγένετο δι’ ὑπολογισμοῦ, εκ τῶν στοιχείων αὐτῶν, της ραδιενεργείας τήν ὁποίαν έπρεπε νά έχη αὐτὸ τοῦτο τὸ πολυμερές, εύρέθη δέ αὐτή 2,609 και 2,612 κρούσεις/min αντίστοίχως. Τὸ πειραματικῶς εύρεθὲν ποσὸν επί τῶν δίσκων του πολυμεροῦς κατέληξεν εις μίαν μέσην τιμήν 2,614 κρούσεις/min, τιμή η ὁποία συμφωνεῖ έξαιρετικῶς με τās ὑπολογισθείσας τιμάς. Π. Ο. Σακελλαρίδης

‘Ανόργανος Χημεία και ‘Ανόργανος Βιομηχανική Χημεία

Σύνθεσις ὑδροκυανίου από μεθάνιον και άμμωνίας άνευ της χρήσεως ὀξυγόνου. F. Endter. *Chem. Ing. Tech.* **30**, 305 (1958), εκ τῶν *C. A.* **52**, 13502 c (1958).— ‘Αέριον ὑδροκυάνιον παρασκευάζεται δι’ επιδράσεως μεθανίου επί άμμωνίας. ‘Η σύνθεσις του ὑδροκυανίου πραγματοποιεῖται έντός σωλήνων εκ πορσελάνης τῶν ὁποίων τὸ έσωτερικόν τοίχωμα καλύπτεται ὑπό στρώματος λευκοχρύσου πάχους 15 μ. ‘Η αντίδρασις του σχηματισμοῦ του ὑδροκυανίου είναι ισχυρῶς ένδοθερμική εις 1200°—1300° C. ‘Η άπόδοσις άνέρχεται εις

80—90%, ὑπολογιζομένη επί του μεθανίου και της άμμωνίας αντίστοίχως. Περίπου 10% της άμμωνίας άνακτῶνται ὡς (NH₄)₂SO₄. Τὸ άέριον προϊόν της αντιδράσεως περιέχει πλέον του 20% κατ’ ὄγκον HCN τὸ δέ ὑπόλοιπον άποτελεῖται κυρίως έξ ὑδρογόνου. Μ. Β. Κορομάντζου

Κατεργασία ὀρυκτῶν οὐρανίου. ‘Εκπλυσίς τῶν ὀρυκτῶν του οὐρανίου και καταβύθισις οὐρανικῶν αλάτων. J. Beranec and F. Holub. *Jaderna Energie* **4**, 34

πρός τὰς διὰ κανονικῆς ζυμώσεως λαμβανομένας τοιαύτας.

M. N. Βαρνάβας

Ἡ Τοξικότης τῆς πενταχλωροφαινόλης. D. Gordon. *Med. J. Austral.* σ. 485 (1956), ἐκ τοῦ *J. Soc. Leather Trades' Chemists*, XLII, 290 (1958).—Ἡ πενταχλωροφαινόλη, καὶ τὸ μετὰ Na ἄλας αὐτῆς χρησιμοποιοῦν-

ται ὡς ἐντομοκτόνα θεωρούμενα ὡς μὴ τοξικά. Ὁ συγγραφεὺς ὁμῶς ἀναφέρει 9 περιπτώσεις, μὲ 5 θανάτους, ἀνθρώπων προσβληθέντων ὑπὸ τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων. Τὰ χαρακτηριστικὰ συμπτώματα παρομοιάζουν πρὸς τὰ τῆς ο-δινιτροφαινόλης, εἶναι δὲ δίψα, ἐφίδρωσις, πόνοι τοῦ ἀπευθυσμένου καὶ ναυτία ἢ ἔμετος.

A. Βασιλειάδης

Χημεία Τροφίμων καὶ Φαρμακευτικῆ Χημεία

Πενταετὲς πείραμα ἐπὶ τῆς ὑγιεινολογικῆς ἀξιολογήσεως τροφίμων ἀγροτικῆς προελεύσεως ψεκασθέντων δι' ἐντομοκτόνων. N. M. Rusin. *Excerpta Med.* 3, Sect. XVII 3239 (1957), ἐκ τῶν *C. A.* 52, 16629 d (1958).—Ἐμελετήθησαν φυτικά τρόφιμα ψεκασθέντα διὰ DDT, ἑξά-χλωρο-κυκλοεξανίου (HCC), Cartox (μῖγμα CO₂ καὶ αἰθυλενοξειδίου), παραθείου, Carborphos, καὶ Metaphos. Τὸ DDT καὶ τὸ HCC, ἀκόμη καὶ εἰς ἐλάχιστα ποσά, ἐνσωματοῦν δυσάρεστον γεῦσιν καὶ ὄσμην εἰς τὸ προϊόν. Προϊόντα προερχόμενα ἀπὸ ἀγροῦς ψεκασθέντα διὰ DDT καὶ HCC κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀναπτύξεως τῶν φυτῶν δὲν εἶναι τοξικά διὰ τὰ ζῶα. Ἡ χρῆσις τοῦ Cartox διὰ τὸν ψεκασμὸν ἐδωδίων δημητριακῶν δὲν εἶναι ἐπιβλαβής, προϋποτιθεμένης τῆς ἀπουσίας ἀπὸ αὐτὸ ὑδριδίων As ἢ P ἢ ἄλλων δυσόσμων οὐσιῶν. Τὸ Cartox δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ μόνον ἐπὶ ξηρῶν δημητριακῶν (ὕγρασις μέχρι 14%). Κατόπιν χρησιμοποίησός του κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν δὲν κατέστη δυνατὴ ἡ ἀνεύρεσις, οὔτε εἰς Ἴχνη, αἰθυλενοξειδίου εἰς δεῖγμα 500 g σίτου. Παραθείου, Carborphos καὶ Metaphos δύναται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὴν προστασίαν τῆς συγκομιδῆς μόνον ἐφ' ὅσον τὸ προϊόν δὲν ἀποκτᾷ δυσάρεστον ὄσμην ἢ γεῦσιν καὶ τὸ παραμένον ποσὸν ἐντομοκτόνου δὲν ὑπερβαίνει τὰ 5 mg ἀνά χιλιόγραμμα προϊόντος. Στ. Σ. Βασιλόπουλος

Ἀνάλυσις σαλικυλικοῦ ὀξέος δι' ἀντιστρόφου ἀραιώσεως ἰσοτόπων. H. A. Swartz and J. E. Christian.

J. Am. Pharm. Assoc. σ. 7001 (1958).—Διὰ τῆς ἀνακάλυψος καὶ ἐφαρμογῆς τῆς ἀνωτέρω μεθόδου ἀναλύσεως (inverse isotope dilution) (1953) κατέστη δυνατὸς ὁ μετὰ μεγάλης ἀκριβείας προσδιορισμὸς φαρμάκων καὶ σπουδαίων βιολογικῶν οὐσιῶν εἰς ἐλάχιστας ποσότητας (ἴχνη).

Οἱ συγγραφεῖς περιγράφουν μέθοδον προσδιορισμοῦ σαλικυλικοῦ ὀξέος εἰς ἐλάχιστας ποσότητας διὰ μονοχλωριούχου ἰωδίου ἐπισημασμένου δι' ἰωδίου 131. Τὸ ἰσότοπον αὐτὸ ἀντιδραστήριον ἀντιδρᾷ ποσοτικῶς μὲ τὸ σαλικυλικὸν ὄξύ πρὸς σχηματισμὸν 3,5-διιωδο-σαλικυλικοῦ ὀξέος τὸ ὁποῖον εὐκόλως δύναται νὰ ἀπομονωθῇ ποσοτικῶς καὶ νὰ ληφθῇ εἰς καθαρὰν κατάστασιν, προσδιοριζόμενον ἐν συνεχείᾳ εἰς διαφόρους ἀραιώσεις αὐτοῦ δι' ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ ἐν συνεχείᾳ διὰ ραδιομετρικῆς μετρήσεως μὲ τὴν βοήθειαν μετρητοῦ σπινθήρων.

Δίδεται μαθηματικὴ σχέσις πρὸς εὑρεσιν τῆς ἀκριβοῦς ποσότητος τοῦ προσδιοριζομένου σαλικυλικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῇ βάσει τῶν εἰδικῶν ἐνεργειῶν τῶν ἰσοτόπων ἀντιδραστηρίων καὶ προϊόντων πρὸ καὶ μετὰ τὴν ἀραιώσιν.

E. Δηλάρη

Νέον τοπικὸν ἀναισθητικὸν φάρμακον. «Scandicain». G. Griesser *Dent. Med. Wochschr.* 82, 2071 (1957).—Ἡ ἔνωσις 2,6-διμεθυλανιλίδιον τοῦ 1-μεθυλο-εξαυδρο-2-πικολινικοῦ ὀξέος (Scandicain) προκαλεῖ ἀποτελεσματικὴν τοπικὴν ἀναισθησίαν εἰς ἀνθρώπους, ἀνευ τῶν παρενεργειῶν τῶν ἄλλων φαρμάκων. Εἶναι ταχύτερας δράσεως καὶ χρόνου ἐνεργείας ἀπὸ τὴν προκαΐνην.

A. Εὐαγγελόπουλος

Ἀναλυτικὴ Χημεία καὶ Συσκευαί

Νέα μέθοδος τιτλοδοτήσεως διὰ νιτρικοῦ ἀργύρου. W. F. N. Leitch καὶ F. A. Lewis. *Anal. Abstr.* 5, 2084 (1958).—Κατὰ τὰς τιτλοδοτήσεις διαλυμάτων NaCl ἢ KCl διὰ AgNO₃ μὲ δι-χλωροφλουορεσκεΐνην ὡς δείκτην ἐπιτυγχάνεται σαφέστερον σημεῖον ἀλλαγῆς διὰ παρατηρήσεως τοῦ ἰζήματος.

Εἰς τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως τοῦτο ρήγνυται καὶ καθίσταται κοκκῶδες καὶ λεπτῶς διαμερισμένον. Παραλλήλως λαμβάνουν χώραν ἀλλαγαὶ χρώματος εἰς τὸ ἰζήμα καὶ τὸ ὑπερκείμενον ὑγρὸν. Τὰ ἀποτελέσματα συμφωνοῦν πρὸς τὰ λαμβανόμενα διὰ τῆς μεθόδου Mohr.

Δὲν παρατηροῦνται ἀνάλογοι ἀλλαγαὶ κατὰ τὰς τιτλοδοτήσεις τῶν ἄλλων ἀλογονούχων ἀλάτων τῶν ἀλκαλίων ὡς καὶ τῶν θειοκυανιούχων τοιούτων.

Z. Μήλα — Ξενάκη

Αὐτόματος κρυσκοπικὸς προσδιορισμὸς μοριακῶν

βαρῶν. E. L. Simons. *Anal. Chem.* 30, 979 (1958).—Περιγράφεται λεπτομερῶς ὁ τρόπος κατασκευῆς καὶ λειτουργίας συσκευῆς κρυσκοπίας—αὐτομάτου καταγραφῆς—διὰ τοὺς συνήθεις προσδιορισμοὺς μοριακῶν βαρῶν. Διὰ τὸν ἀκριβῆ προσδιορισμὸν τῆς θερμοκρασίας χρησιμοποιεῖται thermistor (ἡμιαγωγὸς μὲ μεγάλον θερμικὸν συντελεστὴν ἀντιστάσεως, καταλληλότατος διὰ τὴν μέτρησιν μικρῶν μεταβολῶν εἰς τὴν θερμοκρασίαν), ὁ ὁποῖος καὶ ἀποτελεῖ τὸ ἐν σκέλος κυκλώματος γεφύρας Weststone. Ἡ καμπύλη ψύξεως τοῦ ὑγροῦ παρακολουθεῖται διὰ συστήματος καταγραφῆς (εἰς millivolt) διὰ τοῦ ὁποῖου καὶ μετρεῖται ἡ ἀπόκλισις τῆς γεφύρας ἀπὸ τὸ σημεῖον ἰσορροπίας, ἢ προκαλουμένη ὑπὸ τῶν μεταβολῶν τῆς θερμοκρασίας τοῦ thermistor. Δι' αὐτομάτως λειτουργοῦντος διακόπτη, προβλέπεται ἐπίσης ἡ διακοπὴ τῆς ὑπερψύξεως τοῦ ὑγροῦ.

Στ. Σ. Βασιλόπουλος

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑ ΝΕΑ

Αί όρμόνιαί ώς έντομοκτόνα : Τό DDT, τό άποτελεσματικώτερον έντομοκτόνον, τό όποϊον έχει ποτέ παρασκευασθή, παρουσιάζει δύο σοβαρά μειονεκτήματα. Τό πρώτον, είναι ότι καταστρέφει άδιακρίτως βλαβερά και ώφέλιμα έντομα και είναι επίσης επικίνδυνον εις τήν ύγείαν του άνθρώπου. Τό δεύτερον και σημαντικώτερον, είναι ότι τά έντομα άποκοτύν βραδέως άνοσίαν και δέν προσβάλλονται ύπ' αύτου. Τό τελευταίον τουτον μειονέκτημα είναι άποτέλεσμα τής αντιδράσεως όλων των οργανισμών προς αντιμετώπισιν έξ ω τ ε ρ ι κ ώ ν δυσμενών συνθηκών και, ώς έκ τούτου, είναι αδύνατον να άποφευχθή ανεξαρτήτως τής δραστικότητος του έντομοκτόνου. Έάν όμως τά έντομα είναι εις θέσιν να αντιδρουν διά του έθισμού εις έξωτερικά αίτια, δέν δύνανται να αντιδράσουν εις τυχόν δηλητηριώδεις ούσιας παραγομένας ύπ' αύτων τούτων των έντόμων. Έάν π.χ. ύποθέσωμεν ότι κάποια των όρμονών του έντόμου δύναται να περιορίζη ή να άναστέλλη τήν ανάπτυξιν του, τότε ή εισαγωγή έκ των έξωθεν τής όρμόνης αύτης εις τό σώμα του έντόμου θα έχη ώς άποτέλεσμα τήν ολοσχερή καταστροφήν του έντόμου, δεδομένου ότι τουτο δέν θα δύναται να ανάπτυξη άνοσίαν εις αύτήν.

Η ιδέα τής χρησιμοποίησεως όρμονών ώς έντομοκτόνων προέρχεται από σειράν καθαρώς επιστημονικών έρευνητικών έργασίων εις διεθνή κλίμακα προς εξακρίβωσιν του μηχανισμού τής σταδιακής μετατροπής του ώου εις έντομον. Τά πρώτα ένδιαφέροντα άποτέλεσματα προήλθον έξ έργασίων του Πολωνού Stefan Korzec, ό όποϊός ανέκάλυψεν ότι ή μεταμόρφωσις του σκόληκος του έντόμου *Lymantia dispar* εις νύμφην ήτο άποτέλεσμα τής έκκρίσεως έκ του έγκεφάλου εις τό αίμα μιās ειδικής όρμόνης. Άργότερα ό Gottfried Fraenkel εις τήν Γερμανίαν κατέληξεν εις τά αυτά συμπεράσματα εργαζόμενος επί άλλου έντόμου.

Η άμέσως έπομένη ανακάλυψις προήλθεν έκ του Ίάπωνος Soichi Fukuda και του Άμερικανού Caroll Williams. Ο πρώτος έδειξεν ότι ή μεταμόρφωσις του μετασοκόληκος εις νύμφην ήτο άποτέλεσμα όρμόνης προερχομένης όχι έκ του έγκεφάλου, αλλά του προθώρακος του σκόληκος, γεγονός τό όποϊον άντέκρουε τά συμπεράσματα του Korzec. Ο Williams όμως έδειξεν ότι ή όρμόνη του προθώρακος, ή όποία πράγματι προεκάλει τήν μεταμόρφωσιν, παρήγετο υπό αδένων τιθεμένων εις λειτουργίαν υπό τής όρμόνης του έγκεφάλου. Η ανακάλυψις τής νέας αύτης όρμόνης, κληθείσης έκδυσόνης (έκ τής ελληνικής λέξεως «έκδυσις», ή όποία αντιπροσωπεύει τόν επιστημονικόν όρον τής μεταμορφώσεως τής νύμφης εις έντομον) ηνοιξε τόν δρόμον διά τήν παρασκευήν των νέων έντομοκτόνων, χωρίς όμως κανείς άκόμη να τό ύποπτεύεται.

Όλίγον άργότερον αί προηγούμεναι ανακάλυψις συμπληρώθησαν υπό μιās άλλης, έξ ίσου σπουδαίας, γενομένης εις τό Cambridge υπό του V. B. Wigglesworth, ό όποϊός έμελέτα τό έντομον *Rodnius*. Ο Wigglesworth άνεκάλυψεν ότι άποκοπή των κεφαλών νεαρών σκόληκων, άνωρίμων άκόμη διά τήν μεταμόρφωσιν, δέν παρημποδίζει τόν σχηματισμόν του έντόμου, τό όποϊον όμως ήτο μικρότερον. Τό φαινόμενον αυτό εφαινετο έκ πρώτης όψεως ανεξήγητον. Διότι, άφοϋ ή μεταμόρφωσις έπετυγχάνετο υπό

τής έκδυσόνης, θα έπρεπε αύτη να εύρίσκετο όχι μόνον εις τόν ώριμον διά τήν μεταμόρφωσιν σκόληκα, αλλά και τόν νεαρόν τοιούτον. Έάν όμως πράγματι ή έκδυσόνη εύρίσκετο εις τόν νεαρόν σκόληκα, διατι να μη δρᾷ άμέσως, αλλά να άρχίζη τήν δράσιν της, όταν ό σκόληξ ήτο ώριμος διά τήν μεταμόρφωσιν και άκόμη διατι ή άποκοπή τής κεφαλής του σκόληκος να ύποχρεώη τήν έκδυσόνην να μεταμορφώση τόν νεαρόν σκόληκα. Διά να εξηγήση τό φαινόμενον τουτο ό Wigglesworth παρεδέχθη ότι πράγματι ή έκδυσόνη εύρίσκετο εις τόν σκόληκα εύθύς έξ άρχής, τό γεγονός δέ ότι ή μετατροπή του σκόληκος εις έντομον δέν έπετυγχάνετο προώρως ήτο άποτέλεσμα μιās τρίτης όρμόνης, ή όποία προήρχετο επίσης έξ αδένων εύρισκομένων εις τόν έγκέφαλον και ή όποία έξουδετέρωνε τήν δράσιν τής έκδυσόνης. Μετά τήν άποκοπήν τής κεφαλής του σκόληκος ή τρίτη αύτη όρμόνη δέν ύπήρχε πλέον και κατά συνέπειαν ή έκδυσόνη μετέτρεπε τόν σκόληκα εις έντομον πρό τής πλήρους ώριμάνσεώς του. Ο Wigglesworth κατώρθωσε πράγματι να ανακαλύψη τήν τρίτην όρμόνην, τήν όποϊαν ώνόμασε «παιδικήν όρμόνην».

Μετά τόν Wigglesworth, ό Jean Bounhiol εις τήν Γαλλίαν διά μιās λεπτής έγχειρήσεως άπεμάκρυνε τους αδένους τους παράγοντας τήν παιδικήν όρμόνην έκ νεαρωτάτων μετασοκόληκων με άποτέλεσμα τήν δημιουργίαν μικροτάτων έντόμων. Διά τής τεχνικής του Bounhiol ό Fukuda έπέτυχε τήν δημιουργίαν έντόμων 40 φορές μικρότερον του κανονικού.

Εις τήν Γερμανίαν ό Otto Pflugfelder ήργάσθη αντίστροφως μεταμοσχεύων αδένους τής παιδικής όρμόνης εις ώριμους διά τήν μεταμόρφωσιν σκόληκας. Άποτέλεσμα τής τοιαύτης μεταμορφώσεως ήτο ή συνεχής αύξισις του μεγέθους του σκόληκος, ή μετατροπή όμως εις τέλειον έντομον καθίστατο αδύνατος.

Κατόπιν των προόδων αυτών ήρχισε να συζητήται εις τήν Γερμανίαν ή πιθανή χρῆσις των όρμονών αυτών ώς δραστικών έντομοκτόνων. Προς τουτο όμως χρειαζέτο να εξακριβωθή προηγουμένως ή σύνταξις των όρμονών και να έπιτευχθή ή συνθετική παρασκευή των. Ηδη έχει έπιτευχθή ή άπομόνωσις τής μεν έκδυσόνης υπό των Adolf Butenandt και Peter Karlson εις τήν Γερμανίαν, τής δέ παιδικής όρμόνης υπό του Williams εις τό Harvard. Επίσης αί έργασίαι διά τήν έξακρίβωσιν τής συντάξεως των όρμονών αυτών έχουν προχωρήσει αρκετά, πιστεύεται δέ ότι άμφότερα είναι άπλά σώματα και ότι συντόμως θα έπιτευχθή ή συνθετική παρασκευή των. Εις τās τελευταίας έρευνας συμμετέχει και ό Howard Schneiderman εις τό Cornell.

Έλπίζεται ότι, όταν θα έπιτευχθή ή συνθετική παρασκευή των άνωτέρω όρμονών, θα είναι δυνατόν να τροποποιηθή ή σύνταξις του μορίου των, ώστε ή δράσις των να περιορίζεται επί ώρισμένων μόνον έντόμων. Διότι αί ύπάρχουσαι ένδείξεις είναι ότι αί όρμόνια των διαφόρων έντόμων είναι τής αύτης μορφής και κατά συνέπειαν ή χρῆσις αυτών υπό τήν φυσικήν των μορφήν θα έχη ως άποτέλεσμα τήν πλήρη έξαφάνισιν όλων των έντόμων.

Αίνειας Βασιλειάδης