

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικητική Ἐπιτροπή : Ι. Ν. Ζαγανιάρης, Ι. Δ. Κανδήλης, Α. Δ. Σαραντίτης, Ε. Ε. Συνοδινός, Ν. Σ. Κερνής

Η ΤΕΥΤΛΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ Η ΖΑΧΑΡΟΠΟΙΙΑ ΕΝ ΕΛΛΑΔΙ

Υπό τοῦ κ. ΣΤΑΥΡΟΥ Λ. ΠΑΠΑΝΔΡΕΟΥ
Καθηγητοῦ τῆς Ἀνωτ. Γεωπονικῆς Σχολῆς

Ὅλαι αἱ πεπολιτισμέναι χώραι καταναλίσκουν σημαντικωτάτας ποσότητας ζαχάρεως, θεωροῦσι δὲ τὸ προϊόν τοῦτο ὡς εἶδος πρώτης ἀνάγκης, δυνάμενον ν' ἀντικαταστήσῃ ἐν μέρει καὶ τὸν σίτον.

Ἐπὶ κεφαλῆς τῆς κατ' ἄτομον καταναλώσεως ζαχάρεως εὐρίσκεται ἡ Δανία μὲ 56 χιλιόγραμμα κατὰ κεφαλὴν, δευτέρα ἔρχεται ἡ Ἀγγλία μὲ 48 χιλιόγραμμα, ἀλλὰ καὶ ἡ Ἑλλάς καταναλίσκει περίπου 10 χιλιόγραμμα, ἐνῶ ἡ Ἰταλία 7,7, ἡ Βουλγαρία 3,5 καὶ ἡ Τουρκία 4,5 περίπου.

Ἔνεκα τῆς μεγάλης ταύτης καταναλώσεως ὅλα τὰ κράτη ἐπεζήτησαν νὰ ἀναπτύξουν τὴν ζαχαροποιαν καὶ νὰ καταστῶσιν αὐτάρκη εἰς τὴν ζάχαριν. Εἰς τὸ ζήτημα τοῦτο ἐκ τῶν εὐρωπαϊκῶν κρατῶν μόνον ἡ Ἀλβανία καὶ ἡ Ἑλλάς καθυστεροῦσι, στερούμεναι παντελῶς τῆς γεωργικῆς ταύτης βιομηχανίας καὶ εἰσάγουσαι ὅλην τὴν διὰ τὴν κατανάλωσιν των ἀναγκαίαν ζάχαριν ἐκ τοῦ ἐξωτερικοῦ.

Ἡ εἰσαγομένη αὕτη ποσότης διὰ τὴν Ἑλλάδα ἀνέρχεται νῦν εἰς 65 χιλιάδας περίπου τόννους ἐτησίως, οἵτινες μὲ τὴν τιμὴν τῆς 10ης Ἀπριλίου (C. I. F. Πειραιᾶ) τῶν 6,40 δραχμῶν κατὰ χιλιόγραμμον φθάνουν τὴν ἀξίαν τῶν 416 ἑκατομμυρίων δραχμῶν. Ἡ τιμὴ αὕτη τῶν 6,40 δρχ. κατὰ χιλιόγραμμον εἶναι ἐκ τῶν μικροτέρων αἵτινες ὑπῆρξαν ποτὲ διὰ τὴν ζάχαριν. Μόνον κατὰ τὸ 1935 - 36 ἡ τιμὴ αὐτῆς ἦτο μικρότερα, κατελθοῦσα εἰς 4,40 δραχμάς.

Κατὰ τὰ προηγούμενα ὅμως ἔτη ἡ τιμὴ αὕτη ἦτο πολὺ μεγαλυτέρα, ὑπολογιζομένη κατὰ τὸ Ἀνώτατον Οἰκονομικὸν Συμβούλιον εἰς σημερινὰς δραχμάς

17,04	διὰ τὸ	1928
11,95	»	»
8,95	»	»
6,80	»	»

Ἡ πτώσις αὕτη τῶν τιμῶν ὀφείλεται εἰς τὸν συναγωνισμόν τῶν διαφόρων ζαχαροπαραγωγῶν χωρῶν, καὶ ἰδίως τῆς Ἰάβας, ἥτις ὅμως, ἂν καὶ ἔφθασεν εἰς ἐτήσιαν παραγωγὴν 3 ἑκατομμυρίων τόννων, ἠναγκάσθη διὰ λόγους γεωργικῶν καὶ ἐμπορικῶν νὰ κατέλθῃ κατὰ τὸ 1935 εἰς 513 χιλιάδας τόννους μόνον.

Ἡ παροῦσα τιμὴ τῆς ζαχάρεως ὀφείλεται ἰδίως εἰς τὰς ὑφισταμένας εἰς ζαχαροπαραγωγὸν χώρας primes κατὰ τὴν ἐξαγωγήν, αἵτινες ὅμως ἐπιβαρύνουν τὰς χώρας ταύτας σημαντικώτατα ὥστε νὰ τὰς ἀναγκάσουν νὰ συγκαλέσουν εἰς Λονδίνον διεθνῆς συνέδριον διὰ τὴν ρύθμισιν τῶν τιμῶν τούτων.

Ἐν Ἑλλάδι εἰς ἕκαστον χιλιόγραμμον εἰσαγομένης ζαχάρεως εἶναι ἐπιβεβλημένοι διάφοροι δασμοί, οἵτινες ἀνέρχονται εἰς 10,50 δραχμάς κατὰ χιλιόγραμμον, ἦτοι διὰ τὸ ὅλικόν ποσὸν τῶν 65 χιλιάδων τόννων συμποσοῦνται εἰς 682,5 ἑκατομμύρια δραχμῶν.

Ὁ εἰσαγωγικὸς οὗτος δασμὸς εἶναι ἀπὸ τοὺς μικροτέρους τοὺς ἐφαρμοζομένους εἰς τὰ διάφορα εὐρωπαϊκὰ κράτη, εἰς τὰ ὁποῖα ἡ ζάχαρις τιμᾶται εἰς τιμὴν, σχεδὸν ἀπανταχοῦ, ἀνωτέραν τῆς Ἑλληνικῆς.

Εἰς τὰ ζαχαροπαραγωγὰ κράτη ὅμως, πλὴν τοῦ εἰσαγωγικοῦ δασμοῦ, ὑπάρχει καὶ μέγιστος δασμὸς καταναλώσεως, πάντως ὅμως ὅλοι οὗτοι οἱ φόροι κανονίζονται ὥστε νὰ ἀφήσουν εἰς τὴν γεωργίαν καὶ τὴν βιομηχανίαν μίαν ἐνίσχυσιν ἥτις διαφέρει κατὰ χώρας. Ἡ ἐνίσχυσις αὕτη διὰ τὰς πλείστας τῶν εὐρωπαϊκῶν χωρῶν εἶναι ἀνωτέρα τοῦ εἰς τὴν Ἑλλάδα ἐφαρμοζομένου εἰσαγωγικοῦ δασμοῦ τῶν 10,50 δραχμῶν κατὰ χιλιόγραμμον

Τὸ τεχνικὸν μέρος τῆς ζαχαροπαραγωγῆς ἀφορᾷ ἀφ' ἑνὸς μὲν τὴν γεωργίαν, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὴν βιομηχανίαν. Ἐνῶ ὅμως τὸ βιομηχανικὸν εἶναι περίπου τὸ αὐτὸ δι' ὅλα τὰ μέρη τοῦ κόσμου, τὸ γεωργικὸν διαφέρει ἀναλόγως τοῦ κλίματος, τοῦ ἐδάφους καὶ τοῦ γεωργικοῦ πολιτισμοῦ τῆς χώρας.

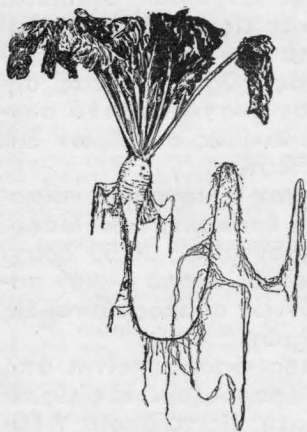
Ἐνταῦθα κρίνομεν σκόπιμον νὰ ἐκθέσωμεν ἐν ὀλίγοις τὰ τῆς καλλιέργειας τῶν ζαχαροτεύτων.

Ἡ ζάχαρις τῶν τεύτων ἀποτελεῖται ἐκ καλαμοσακχάρου, ὅπερ κατὰ τοὺς πρὸ τοῦ Ναπολέοντος χρόνους παρήγετο ἐκ τοῦ ζαχαροκαλάμου καὶ εἰσήγετο ἐξ Ἰνδιῶν καὶ λοιπῶν ἀνατολικῶν θερμῶν χωρῶν.

Κατὰ τοὺς Ναπολεοντείους ὅμως χρόνους,

ένεκα του ήπειρωτικού αποκλεισμού, ή κατά το 1747 γενομένη υπό του γερμανού χημικού A. Marggraf ανακάλυψις του καλαμοσακχάρου εις τὰ τεύτλα ἐτέθη εις ἐφαρμογήν εις ίδρυθὲν τὸ 1811 πλησίον τῆς Λίλλης ἐργοστάσιον.

Τὸ τεύτλον (*Beta vulgaris*) εἶναι γνωστὸν καὶ εις τὴν κηπουρικὴν ὑπὸ τὸ ὄνομα παντζάρι ἢ κοκκινόγυλι, σχηματίζον μικρὰν ἐρυθρὰν σφαιρικὴν ρίζαν. Ἄλλαι ποικιλίαι του σχηματίζουσι ρίζαν ὀγκώδη χρησιμοποιουμένην πρὸς τροφήν τῶν ζώων. Ἐν τοῖς πειραματικοῖς ἀγροῖς τῆς Ἀνωτάτης Γεωπονικῆς Σχολῆς παραγάγομεν ρίζας κτηνοτροφικῶν τεύτλων αἵτινες ἔφθασαν τὸ βάρος τῶν 14 χιλιογράμμων.



Εἰκ. 1.

Αἱ παράγουσαι τὴν ζάχαριν ποικιλίαι ἔχουσι βάρος πολὺ μικρότερον, ἀλλὰ μεγάλην περιεκτικότητα εις σάκχαρον, ἄνω τῶν 15 τοῖς ἑκατόν. Τὸ σχῆμα τῶν φαίνεται εις τὴν εἰκ. 1, ἣτις δεικνύει καὶ τὸ μέγα μήκος τῶν ριζῶν, χρησιμον διὰ τὴν ἀπορρόφησιν ὑγρασίας ἐκ μεγάλου βάθους ὥστε ν' ἀντέχη τὸ φυτὸν εις τὴν ξηρασίαν περισσότερο τοῦ ἀραβοσίτου.

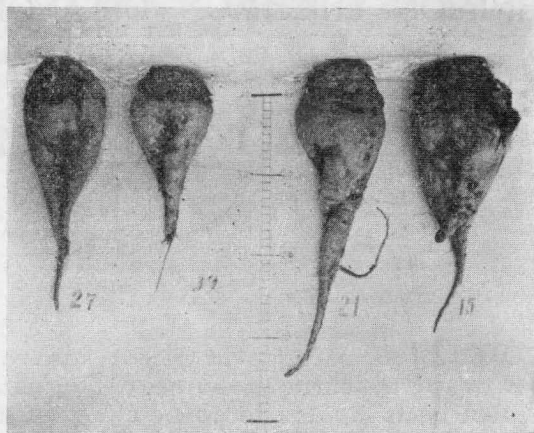
Τὸ ζαχαρότευτλον εἶναι φυτὸν τοῦ ὁποῦο ἡ καλλιέργεια εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν τοῦ ἀραβοσίτου καὶ βάμβακος, ἅτινα καλλιεργοῦνται εις μεγίστας ἐκτάσεις ἐν Ἑλλάδι. Ὡς ἐκεῖνα, σπείρεται εις ὅλην τὴν Εὐρώπην κατὰ τὴν ἀνοιξιν, ἔνεκα ὅμως τῆς πολὺ μεγαλυτέρας ἀντοχῆς του εις τὸ ψυχὸς δύναται νὰ σπαρῆ πολὺ ἐνωρίτερον τούτων καὶ νὰ ἐπωφεληθῆ τῆς ὑγρασίας τοῦ ἐδάφους καὶ τῶν βροχῶν, αἵτινες εἶναι πολὺ μεγαλύτεροι κατὰ τὸν Φεβρουάριον, ὅτε δύναται νὰ σπαρῆ τὸ τεύτλον, ἀπὸ ὅ,τι εἶναι τὸν Ἀπρίλιον, ὅτε σπείρεται ὁ ἀραβόσιτος καὶ ὁ βάμβαξ

Ἐν Ἑλλάδι ὅμως, ὅπου τὸ κλίμα εἶναι πολὺ θερμότερον τῶν βορειοτέρων τῆς Εὐρώπης χωρῶν, ἡ σπορὰ τῶν τεύτλων δύναται νὰ γίνῃ καὶ κατὰ τὸ θέρος, δηλαδὴ μετὰ τὴν συγκομιδὴν τοῦ σίτου, νὰ συγκομισθοῦν δὲ κατὰ τὸ φθινόπωρον, οὕτως ὥστε ἐκ τοῦ αὐτοῦ ἀγροῦ καὶ κατὰ τὸ αὐτὸ γεωργικὸν ἔτος νὰ λαμβάνωμεν δύο ἔσοδα, μίαν σίτου καὶ μίαν τεύτλων.

Τοῦτο ἀπεδείχθη διὰ πολλῶν πειραματικῶν καλλιεργειῶν μας ἀνακοινωθεισῶν ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ - Ὑπουργοῦ τῆς Γεωργίας κ. Κυριακοῦ κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν τῆς 16ης Μαΐου 1935.

Περιληπτικῶς ἀναφέρομεν ὅτι τοιαῦται καλλιέργειαι γινόμεναι ἐν Φιλιππιάδι τῆς Ἠπείρου

ἔδωκαν μέσον βάρος ρίζης 945 γραμμάρια καὶ μέσην περιεκτικότητα εις καλαμοσακχάρου



Εἰκ. 2.

Ζαχαρότευτλα πειραματικῶν ἀγρῶν Ἀνωτάτης Γεωπονικῆς Σχολῆς.

22,6 %. Ἐν Κομοτινῇ μέσον βάρος 925 γραμμάρια καὶ μέσην περιεκτικότητα 15,4 %.

Ἐν τῇ Ἀνωτάτῃ Γεωπονικῇ Σχολῇ τεύτλα σπαρέντα τῇ 6ῃ Ἰουνίου 1934, ἀναλυθέντα τὴν 25ην Νοεμβρίου ἔδωκαν ἀποτελέσματα ἀναγραφόμενα εις τὸν κάτωθι πίνακα :

ΠΟΙΚΙΛΙΑΙ	Μέσον βάρος εἰς γραμμάρια	Μέση περιεκτικότης τοῖς %
Dippes	480	16,3
Vilmorin Amel. B	310	16,4
Enzi	430	19,9
Rimpaus	490	15,7
G. D. E.	622	15,5
Victrix	500	13,1
Schlanstedt	370	17,6

Ἦτοι μέσον βάρος 457 γραμμάρων καὶ μέσην περιεκτικότητα εις σάκχαρον 16,4 %.

Κατὰ τὸ αὐτὸ ἔτος ἐν Κωπαίδι σπορὰ γενομένη τὴν 4ην Ἰουλίου ἔδωκε κατὰ τὴν ἀνάλυσιν τὴν γενομένην τὴν 10ην Δεκεμβρίου τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα, καθ' ὁμάδας ἀναλυθέντων τεύτλων :

Αὔξων ἀριθμὸς ὁμάδος	Μέσον βάρος εἰς γραμμάρια	Περιεκτικότης εἰς σάκχαρον	Αὔξων ἀριθμὸς ὁμάδος	Μέσον βάρος εἰς γραμμάρια	Περιεκτικότης εἰς σάκχαρον
1η	980	23,07 %	5η	986	17,53 %
2α	2090	20,00 %	6η	890	17,53 %
3η	1270	18,46 %	7η	457	16,53 %
4η	1053	18,92 %	8η	1550	16,53 %

Ἦτοι τῶν τεύτλων τούτων τὸ μὲν μέσον βάρος ἦτο 1160 γραμμάρια, ἡ δὲ μέση περιεκτικότης εις σάκχαρον 18,74 %.

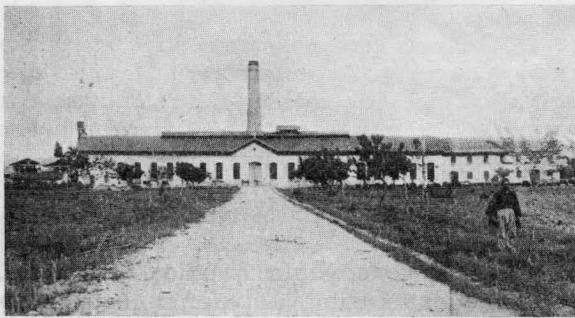
Ἀξιοσημείωτος εἶναι οὐ μόνον ἡ μεγάλη εις σάκχαρον περιεκτικότης, ἀλλὰ καὶ τὸ μέγα μέσον βάρος τῶν τεύτλων.

Ἐκτὸς τῆς σπορᾶς τῆς ἀνοίξεως, ἣτις εἶναι ἡ

μόνη εφαρμοζόμενη ἐν Εὐρώπῃ, καὶ τῆς σπορᾶς τοῦ θέρους, περὶ τῆς ὁποίας ἀνωτέρω ἀναφέρονται, πειραματικαὶ καλλιέργειαι μᾶς, ἀνακοινωθεῖσαι εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἀθηνῶν κατὰ τὴν συνεδρίασιν τῆς 15ης Ἀπριλίου 1937, ἐπέτυχον τὴν ἐν Ἑλλάδι παραγωγὴν ζαχαροτέυτων διὰ σπορᾶς τοῦ φθινοπώρου.

Τὸ τελευταῖον τοῦτο ἔχει μεγίστην σημασίαν, καθ' ὅτι οὕτως ἡ τευτλοκαλλιέργεια καθίσταται ἐπίσης εὐχερὴς ἐν Ἑλλάδι ὡς ἡ καλλιέργεια τῶν σιτηρῶν καὶ λοιπῶν φθινοπωρινῶν φυτῶν.

Οὕτω διὰ τῆς σπορᾶς τῆς ἀνοιξέως θὰ ἔχωμεν συγκομιδὴν κατὰ τὸ θέρος, διὰ τῆς σπορᾶς τοῦ θέρους (μετὰ τὴν συγκομιδὴν τοῦ σίτου) θὰ ἔχωμεν συγκομιδὴν χειμερινὴν καὶ διὰ τῆς σπορᾶς τοῦ φθινοπώρου θὰ ἔχωμεν συγκομιδὴν κατὰ τὰς ἀρχὰς τοῦ θέρους. Τὰ δὲ ἐργοστάσιά μας θὰ δύνανται νὰ λειτουργοῦν ἐπὶ πολλοὺς μῆνας τὸ ἔτος, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐλαττώνει κατὰ πολὺ τὰ γενικὰ ἔξοδα τὰ ὁποῖα ἐπιβαρύνουν τὴν παραγομένην ζάχαριν.



Εἰκ. 3.

Τὸ ἐν Θεσσαλίᾳ ζαχαροποιεῖον Ζωγράφου.

Ἄλλὰ καὶ ἂν γίνῃ ἡ σπορὰ μόνον κατὰ τὴν ἀνοιξιν, ὡς γίνεται εἰς ὄλα τὰ κράτη τῆς Εὐρώπης, ὡς ἐγένετο καὶ εἰς τὰ ἐν Θεσσαλίᾳ Ζωγράφεια κτήματα, πάλιν τὰ ἀποτελέσματα εἶναι ἀρκετὰ καλὰ διὰ νὰ ἀποδείξουν τὸ ἐπιφέλες μῖς τοιαύτης γεωργικῆς βιομηχανίας. Πρὸς ἀπόδειξιν τούτου ἔχομεν πλεῖστα δεδομένα ἐκ τῆς γενομένης εἰς τὰ ἐν Θεσσαλίᾳ Ζωγράφεια κτήματα κατὰ τὰ ἔτη 1895—1909 ἐπιχειρήσεως. Κατὰ τὰ ἔτη ταῦτα, ἡ κατὰ στρέμμα παραγωγὴ μὲ τὰς τότε ὑπαρχούσας γεωργικὰς συνθήκας ἀνήλθε κατὰ μέσον ὄρον εἰς 1559 χιλιόγραμμα, κατὰ τὴν ὑπὸ τῶν Γ. Κοφινᾶ, Π. Ζαλοκώστα καὶ Φ. Γρυπάρη δημοσιευθεῖσαν τότε μελέτην. Σημειωτέον ὅτι ἡ Βουλγαρία κατὰ τὴν αὐτὴν ἐποχὴν εἶχε μέσην ἀπόδοσιν μόνον 1165 χιλιογράμμων.

Ἡ ἀπόδοσις ὁμῶς τῆς καλλιέργειας τῶν Ζωγραφέων κτημάτων θὰ ἦτο κατὰ πολὺ μεγαλύτερα, ἐὰν διεξήγετο καλῶς ἡ καλλιέργεια αὕτη καὶ κυρίως ἐὰν δὲν παρῶντο κατὰ τὰ πρῶτα ἔτη τῆς λειτουργίας τῆς οἱ στοιχειώδεις γεωργικοὶ νόμοι τῆς ἀμειψισπορᾶς. Συνέπεια τῆς πα-

ραλείψεως ταύτης ἦτο ὁ καταπληκτικὸς πολλαπλασιασμὸς ἐντόμων πολεμίων τῆς τευτλοκαλλιέργειας, ἅτινα κατέστρεψαν μέγιστον μέρος τῆς παραγωγῆς.

Ἡ περιεκτικότης τῶν τεύτων τούτων ἦτο ἴση ἢ μᾶλλον ἀνωτέρα τῆς παρατηρουμένης τότε εἰς τὰ μεγαλύτερα τευτλοπαραγωγὰ μέρη τῆς Εὐρώπης. Οὕτως ἡ περιεκτικότης τῶν τεύτων ἐν Θεσσαλίᾳ ἐκυμαίνετο περίεως τῶν 15%, ἡ δὲ ἐξαγομένη ὑπὸ τοῦ ἐργοστασίου ζάχαρις, κατὰ μὲν τὰ πρῶτα πέντε ἔτη, ὅτε ἡ λειτουργία τοῦ ἐργοστασίου ἦτο ἀθλία καὶ ὑπὸ τελείως ἀνίκανον διευθυντὴν, ἦτο ἐλαχίστη, κατόπιν ὁμῶς ἀνήλθεν εἰς 11,35 καὶ εἶτα εἰς 12,94 χιλιόγραμμα ζαχάρους ἐξ ἑκατὸν χιλιογράμμων κατεργαζομένων τεύτων. Τὸ ποσὸν τοῦτο δὲν ἦτο κατώτερον τοῦ εἰς τὰ λοιπὰ εὐρωπαϊκὰ κράτη ἐξαγομένου.

Σήμερον τὰ τεύτλα ἐβελτιώθησαν γενετικῶς ὥστε νὰ εἶναι δυνατὴ ἡ παραγωγὴ ἀρκετὰ ἀνωτέρου ποσοῦ ζαχάρους.

Τὸ ἐργοστάσιον τοῦτο ἔκλεισε τὰς θύρας του τῷ 1909, ἐξηκολουθήσαμεν ὁμῶς ἡμεῖς καλλιεργοῦντες δοκιμαστικῶς τὰ ζαχαρότευτλα καὶ μελετῶντες τὴν γεωργικὴν ταύτην παραγωγὴν. Ὅλοι δὲ αἱ ἔκτοτε καὶ μέχρι σήμερον γενόμενα ἔρευναί μας καὶ εἰς τὰ Ζωγράφεια κτήματα, ὅπου ἀπὸ τῆς ἀρχῆς τοῦ 1907 ὑπηρετήσαμεν, καὶ εἰς τὰ πλεῖστα μέρη τῆς Ἑλλάδος, οἷον Κωπαΐδα, Μακεδονίαν, Θράκην, Ἡπειρον καὶ ἄλλαχοῦ, μᾶς ἔδωκαν ἐνθαρρυντικώτατα ἀποτελέσματα καὶ ἀποδόσεις κατὰ πολὺ μεγαλυτέρας τῶν Ζωγραφέων κτημάτων.

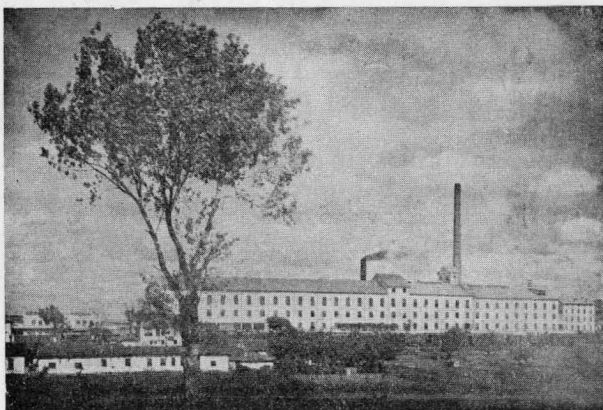
Οὕτως εἰς τὴν Κωπαΐδα αἱ ὑπὸ τῆς Ἀγγλικῆς Ἐταιρείας γενόμενα δοκιμαστικὰ καλλιέργειαι μᾶς ἔδωκαν κατὰ τὸ ἔτος 1934 χιλιόγραμμα 2498 κατὰ στρέμμα καὶ μέσην περιεκτικότητά εἰς σάκχαρον 18%. Τὸ δὲ 1935 χιλιόγραμμα 3518 καὶ μέσην περιεκτικότητα 18,3%. Εἰς τὴν Αἰτωλοακαρνανίαν εἶχομεν 2370 χιλιόγραμμα μὲ περιεκτικότητα 20,28%. Εἰς τὰ Γιαννιτσὰ 5910 χιλιόγραμμα μὲ 18,1%. Εἰς τὰς Σέρρας 4000 χιλιόγραμμα μὲ 16,6%. Εἰς τοὺς πειραματικοὺς ἀγρούς τῆς Ἀνωτάτης Γεωπονικῆς Σχολῆς ἡ περιεκτικότης τῶν τεύτων, τὰ ὁποῖα καλλιεργοῦμεν ἐπὶ μίαν συνεχῆ δεκαπενταετίαν, κυμαίνεται μεταξὺ 16 καὶ 22%.

Ἡ μεγάλη αὕτη περιεκτικότης τῶν ἐλληνικῶν τεύτων ἐξηγεῖται ἐκ τῆς μεγάλης θερμότητος τοῦ κλίματός μας, τὸ ὁποῖον ὄλα τὰ φυτὰ καὶ τοὺς καρποὺς πλουτίζει εἰς σάκχαρον περισσότερο τῶν βορειοτέρων χωρῶν.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ σημείου τῆς ὀρίμανσεως τῶν τεύτων, ἐξ οὗ κανονίζεται καὶ ἡ ἡμέρα τῆς ἐκριζώσεως καὶ τῆς παραδόσεως τούτων εἰς τὸ ἐργοστάσιον, ἐκτελεῖται ἀπειρία ἀναλύσεων ἐπὶ δειγμάτων κομιζομένων ὑπὸ τοῦ γεωργοῦ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ σακχάρου, ἐκ τῶν διαδοχικῶν δὲ ἀναλύσεων τῆς φυτείας ἐκάστου γεωργοῦ προσδιορίζεται ὑπὸ τοῦ χη-

μικροῦ ἢ ἡμέρα καθ' ἣν τὰ τεύτλα δέον νὰ ἐκρίζωθουν.

Ἐδάφη ἔχομεν πολλά κατάλληλα διὰ τὴν καλλιέργειαν τῶν τεύτλων καί, ὅπως εἶπον κατὰ τὴν πρώτην συνεδρίασιν τοῦ Ἰνστιτούτου Βάμβακος, ὅτι ὁ βάμβαξ δύναται νὰ καλλιεργηθῇ σχεδὸν παντοῦ ὅπου καλλιεργεῖται ὁ ἀραβόσιτος, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων ἀπεδείχθη ἀκριβές, οὕτω καὶ τώρα λέγω ὅτι τὸ τεύτλον δύναται νὰ καλλιεργηθῇ κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον (ποτιστικὸν ἢ ἀπότιστον) καὶ παντοῦ ὅπου δύναται νὰ καλλιεργηθῇ ὁ ἀραβόσιτος ἢ ὁ βάμβαξ.



Εἰκ. 4.

Τουρκικὸν ζαχαροποιεῖον ἐν Αἰρῆλλυ Θράκης.

Ὡς ἀνωτέρω εἶπομεν, τὸ ζήτημα τῆς βιομηχανικῆς παραγωγῆς τῆς ζαχάρως εἶναι πολὺ ἀπλοῦν καὶ ἐλάχιστα διαφέρει τοῦ εἰς τὰς ἄλλας εὐρωπαϊκὰς χώρας τοιοῦτου. Ἐν ὀλίγοις περιγράφωμεν ταύτην κατωτέρω.

Τὰ ἐκρίζωόμενα ὑπὸ τοῦ γεωργοῦ τεύτλα ἀπαλλάσσονται ἀπὸ τὰ φύλλα τῶν καὶ κομίζονται δι' ἀμαξῶν εἰς τὴν πλάστιγγα τοῦ ἐργοστασίου ὅπου ζυγίζονται, λαμβάνονται δὲ δείγματα πρὸς ἀνάλυσιν καὶ ρίπτονται εἰς σωροὺς διὰ νὰ διοχετευθοῦν εἰς τὸ μὴχάνημα πλύσεως.

Ἡ ἀγορὰ τῶν τεύτλων ὑπὸ τοῦ ἐργοστασίου γίνεται ἢ ἀπλῶς ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ βάρους τῶν ἢ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς πυκνότητος τοῦ διὰ πίεσεως ἐξαγομένου ὁποῦ αὐτῶν ἢ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς περιεκτικότητος αὐτῶν εἰς καλαμοσάκχαρον, προσδιοριζομένης διὰ τοῦ πολωσιμέτρου.

Πρὸ τῆς ἀναλύσεως, ἥτις γίνεται εἰς ἕνα ὠρισμένον ἀριθμὸν τεύτλων ἐκάστης ἀμάξης, προσδιορίζεται τὸ ποσοστὸν ἀχρήστων ὑλῶν, οἷον χρώματος, τῶν περιεχομένων εἰς τὸ δείγμα.

Κατόπιν τὰ τεύτλα συσσωρεύονται εἰς τὴν αὐλὴν τοῦ ἐργοστασίου ἀναμένοντα τὴν σειρὰν τῶν διὰ νὰ ὑποστοῦν τὴν κατεργασίαν τῶν.

Εἰς τὰ ψυχρότερα τῆς Ἑλλάδος κράτη τῆς Εὐρώπης ἢ συγκομιδὴ γίνεται κατὰ τὸ φθινόπωρον

καθ' ἣν ἐποχὴν ἡ θερμοκρασία τῆς ἡμέρας δὲν εἶναι ὑψηλὴ, διὰ τοῦτο ἡ συντήρησις τῶν εἶναι εὐκόλος μὴ κινδυνεύουσα εἰ μὴ μόνον ἐκ τῆς χαμηλότητος θερμοκρασίας τῆς ἐποχῆς ἐκείνης, ἥτις δυνατόν νὰ τὰ καταστρέψῃ διὰ τῆς ψύξεως. Ἐν Ἑλλάδι ὅμως ὁ τελευταῖος αὐτὸς κίνδυνος δὲν ὑφίσταται, διότι ἡ ὥριμανσις, τοῦλάχιστον διὰ τὴν συνήθη εἰς ὅλην τὴν Εὐρώπην ἐφαρμοζομένην σπορὰν τῆς ἀνοίξεως, συντελεῖται κατὰ τὸ θέρος. Κατὰ τὴν θερμὴν ὅμως ταύτην ἐποχὴν ὑφίσταται ἐν Ἑλλάδι ὁ κίνδυνος τῆς προσβολῆς τῶν τεύτλων ὑπὸ διαφόρων μικροοργανισμῶν τῆς σήψεως, διὰ τοῦτο εἰς τὸ ἐν Θεσσαλίᾳ ζαχαροποιεῖον ἀφ' ἑνὸς ἐκάνονίζον τὴν βαθμιαίαν ἐκρίζωσιν τῶν τεύτλων ὥστε νὰ γίνεταὶ αὕτη συμφώνως πρὸς τὴν ἐργασίαν τοῦ ἐργοστασίου, ἀφ' ἑτέρου προεφύλασσαν ταῦτα διὰ στεγασμάτων ἀπὸ τὰς ἡλιακὰς ἀκτίνας. Ἡ δυσκολία αὕτη τῆς συντηρήσεως τῶν τεύτλων συνετέλει ὥστε ὁ χρόνος τῆς ἐργασίας τοῦ ἐργοστασίου νὰ διαρκῇ 80 ἕως 85 τὸ πολὺ ἡμέρας, ἐνῶ εἰς τὰ βορειότερα κλίματα διαρκεῖ πλέον τῶν 90 ἡμερῶν.

Ἄλλως θὰ ἔχουν τὰ πράγματα ἐάν, ὅπως ἐκ τῶν πειραμάτων μας ἀπεδείχθη, ἔχομεν σπορὰς καὶ συγκομιδὰς καὶ εἰς ἄλλας ἐποχὰς. Τότε θὰ κομίζονται τεύτλα οὐ μόνον κατὰ τὴν ἐποχὴν καθ' ἣν ἐκομίζοντο εἰς τὸ ἐν Θεσσαλίᾳ ζαχαροποιεῖον, ἥτοι κατὰ τὸ τέλος τοῦ θέρους, ἀλλὰ καὶ κατὰ τὸν χειμῶνα ἐκ τῆς θερινῆς σπορὰς.

Ἡ πρώτη κατεργασία, ἣν ὑφίστανται τὰ τεύτλα εἰς τὸ ἐργοστάσιον, εἶναι ἡ πλύσις αὐτῶν πρὸς ἀπαλλαγὴν τῶν ἀπὸ τῶν χωμάτων. Εἰς τὰ βόρεια κράτη, ὅπου τὰ τεύτλα ἐκρίζωνονται κατὰ τὴν βροχερὰν ἐποχὴν πλήρη ἰλύος, τὸ πλυντήριο εἶναι μεγάλου μήκους, ἐνῶ εἰς τὸ ζαχαροποιεῖον τῆς Θεσσαλίας τοῦτο ἀπετελεῖτο ἀπὸ μικρὰν αὐλάκα μήκους 7,20 μέτρων. Ἡ αὐτὴ αὐτὴ περιεῖχεν ἀτέρμονα ἔλικα μήκους 5,54 μέτρων διὰ τὴν προώθησιν τῶν τεύτλων.

Μετὰ τὴν πλύσιν καὶ τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν τυχόν εὐρισκομένων λίθων, τὰ τεύτλα δι' ἀνυψωτῆρος διαβιβάζονται εἰς τὴν κοπτικὴν μηχανήν. Αὕτη ἀποτελεῖται ἐξ ἑνὸς τυμπάνου φέροντος μαχαιρίδια κόπτοντα τὰ τεύτλα εἰς μικρότατα τεμάχια σχήματος περίπου κοινῆς κεράμου.

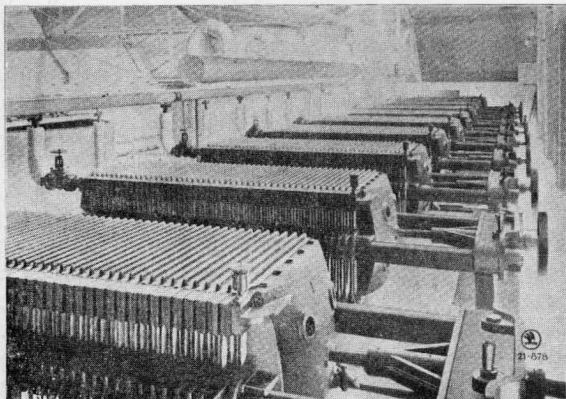
Ἐνταῦθα παρατηροῦμεν ὅτι τὰ μαχαιρίδια ταῦτα κόπτουσιν εὐκόλως τὰ τρυφερότατα τεύτλα ἐν ὅσῳ ταῦτα δὲν εἶναι ἰνώδη, ἐάν ὅμως ταῦτα ἔχωσιν ἀνθίσει, ἥτοι δώσει στελέχη ἀνθοφόρα, ἀλλάσσουν ὑφὴν γινόμενα ἰνώδη, ὅτε δὲν εἶναι δυνατόν νὰ κοπῶσιν ὑπὸ τοῦ κοπτικοῦ μηχανήματος.

Ἐκ τῆς κοπτικῆς μηχανῆς τὰ μικρὰ ταῦτα τεμάχια τῶν τεύτλων ρίπτονται ἐντὸς μεγάλων σιδηρῶν δοχείων 3-4 κυβικῶν μέτρων ἕκαστον. Τὰ δοχεῖα ταῦτα ἦσαν 12 τὸν ἀριθμὸν εἰς τὸ ἐν Θεσσαλίᾳ ζαχαροποιεῖον. Εἰς ταῦτα διοχε-

τεύεται θερμόν ύδωρ τὸ ὁποῖον ἀφαιρεῖ διὰ δια-
πιδύσεως τὸ σάκχαρον, διὰ συστήματος δὲ ἀλ-
λεπαλλήλου πλύσεως παράγεται διάλυμα σακ-
χάρου ὅσον τὸ δυνατόν πυκνότερον.

Τὸ διάλυμα τοῦτο διηθεῖται, ὥστε νὰ ἀποχω-
ρισθοῦν τὰ τυχόν περιεχόμενα τμήματα ἰσθῶν
τεύτλου. Εἶτα εἰσάγεται εἰς μεγάλας λεκάνας
ἔπου, μετὰ τὴν προσθήκην ποσότητος ἀσβέστου,
ἀναμιγνύεται καὶ θερμαίνεται εἰς 80-90°.

Ἡ ἀσβεστος καταβυθίζει τὰς περιεχομένας
ξένας οὐσίας, αἵτινες σχηματίζουν ἴζημα ἢ
ἀφρόν εἰς τὸ κατώτατον ἢ ἀνώτατον μέρος τῶν
λεκανῶν. Τὸ διαυγὲς μέρος διαβιβάζεται εἰς λέ-
βητας, ὅπου διοχετεύεται ρεῦμα ἀνθρακικοῦ
ὀξέος, τὸ ὁποῖον κατακρημνίζει τὴν περίσσειαν
τῆς ἀσβέστου καὶ ἄλλας ξένας οὐσίας.



Εἰκ. 5.

Διηθητικὰ συσκευαὶ (filtres - presses).

Τὸ προκύπτον διάλυμα διηθεῖται διὰ διηθητι-
κῶν συσκευῶν. Δι' ἐπανειλημμένων δὲ διοχετεύ-
σεων ἀνθρακικοῦ ὀξέος καὶ διηθήσεων γίνεται
πλήρης ὁ καθαρισμὸς ἀπὸ τῆς ἀσβέστου καὶ
τῶν ξένων οὐσιῶν.

Κατόπιν ὁ ὀπὸς φέρεται ἐντὸς μεγάλων με-
ταλλινῶν δοχείων καὶ ἀποχρωματίζεται δι'
ὀστεάνθρακος καὶ θειώδους ὀξέος. Νῦν ἀντὶ
ὀστεάνθρακος χρησιμοποιοῦσι φυτικὸν ἄνθρακα,
ἐκ τοῦ ὁποῦ μεγάλας ποσότητας παρασκευά-
ζει ἡ ἑλληνικὴ βιομηχανία.

Ἐντὸς οὗτος συμπυκνοῦται εἰς ἐξατμιστή-
ρας ἀποτελουμένους ἐκ τριῶν δοχείων ἐξατμί-
σεως (triple-effet) ὅπου ἡ ἐξατμῖσις γίνεται εἰς
χαμηλὴν θερμοκρασίαν τῆ βοηθείᾳ δημιουργου-
μένου σχετικοῦ κενοῦ.

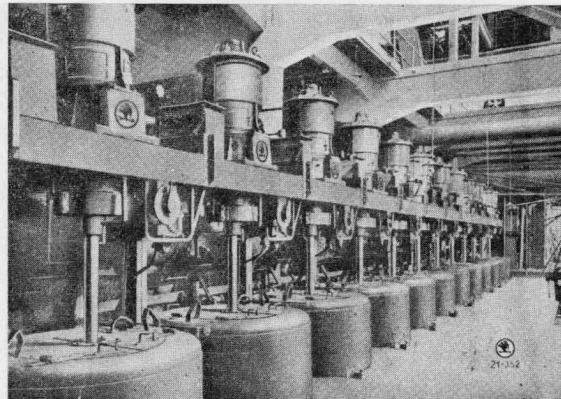
Ἐντὸς οὗτος ὀπὸς διαβιβάζεται εἰς τὸν
λέβητα ἐψήσεως ὅπου καὶ πάλιν θερμαινόμενος
εἰς περιβάλλον χαμηλῆς πιέσεως, δημιουργουμέ-
νης τῆ βοηθείᾳ ἐιδικῆς ἀεραντλίας, πυκνοῦται
μέχρις ὅτου εὔρεθῆ ἢ κατάλληλος στιγμή νὰ ρι-
φθῆ ἐντὸς δεξαμενῶν, ὅπου σχηματίζονται ἄ-
φθονοι κρύσταλλοι σακχάρου.

Τὸ μίγμα τοῦτο κρυστάλλων καὶ ὑγροῦ φέ-
ρεται εἰς τοὺς στρόβιλους (turbines), οἵτινες εἴ-

ναι κύλινδροι μὲ κυρτὴν ἐπιφάνειαν διάτρη-
τον, κεκαλυμμένην ἐσωτερικῶς ὑπὸ πλέγματος
ὄρειχαλκίμου χρησιμεύοντος διὰ τὴν διήθησιν
τοῦ ὑγροῦ καὶ τὴν συγκράτησιν τῶν κρυστάλ-
λων τῆς ζαχάρεως.

Οἱ κύλινδροι οὗτοι, διαμέτρου 0,75—1,25 μ.
περιστρέφονται μὲ τὴν μεγάλην ταχύτητα
τῶν 1200 στροφῶν κατὰ πρῶτον λεπτόν. Οὕτω
διὰ τῆς ἀναπτυσσομένης φυγοκέντρου δυνά-
μεως τὸ μίγμα φέρεται εἰς τὰς παρειὰς καὶ τὸ
ὑγρὸν ἐξέρχεται, ἀπομένουν δὲ ἐντὸς τῶν στρο-
βίλων οἱ κρύσταλλοι τῆς ζαχάρεως. οἵτινες εἴ-
ναι κατάλληλοι διὰ τὴν κατανάλωσιν.

Παράρτημα τοῦ ζαχαροποιείου εἶναι ἡ συνε-
χοῦς ἐργασία ἀσβεστοκάμινος, παράγουσα
τὴν ἀναγκαίαν ἀσβεστον καὶ τὸ ἀνθρακικόν



Εἰκ. 6.

Στρόβιλοι ἀποχωρισμοῦ κρυστάλλων ζαχάρεως.

ὀξύ. Ἐκ τῆς ἐργασίας ταύτης χρησιμοποιεῖται
ὅλον τὸ παραγόμενον ἀνθρακικόν ὀξύ, περισ-
σεύει δὲ μεγάλη ποσότης ἀσβέστου, χρησιμο-
ποιουμένη εἴτε δι' οἰκοδομικοὺς σκοποὺς, εἴτε
διὰ τὴν λίπανσιν τῶν ἀγρῶν.

Ἔτερα παραρτήματα τοῦ ἐργοστασίου εἶναι
τὸ λεβητοστάσιον, αἱ ἀποθήκαι ζαχάρεως καὶ
διαφόρων ὑλικῶν κ.λ.

Διὰ τῶν ἀνωτέρω ἠθελήσαμεν νὰ δώσωμεν
μῖαν ἀπλοποιημένην περιγραφὴν τῆς ἐργασίας
ἐνὸς ζαχαροποιείου καὶ νὰ δείξωμεν τὸ πο-
λύπλοκον μῖας τοιαύτης βιομηχανίας.

Κατὰ τὰ πρῶτα ἔτη τῆς λειτουργίας ἐνὸς
τοιούτου ἐργοστασίου θὰ παραστῆ ἀνάγκη
προσλήψεως ξένου πεπειραμένου διευθυντοῦ
καὶ εἰκοσάδος ἀκόμη ξένων ἐπιστημόνων καὶ
τεχνιτῶν-ἐργατῶν· κατόπιν τὸ προσωπικὸν τοῦ-
το θὰ ἐλαττοῦται συνεχῶς, μέχρις ὅτου ἀντικα-
τασταθῆ τελείως ὑπὸ τοῦ εἰδικοποιηθησομένου
ἑλληνικοῦ προσωπικοῦ.

Τὸ χημεῖον τοῦ ἐργοστασίου ἀποτελεῖ σπου-
δαίότατον τμήμα. Ἐκεῖ ἐνεργοῦνται συνεχῶς
χιλιάδες ἀναλύσεων, τῶν τεύτλων, τῶν παρα-
γομένων διαλυμάτων σακχάρου, ὡς καὶ τῶν ἄ-

πορριπτομένων και άχρήστων ύλων και ύπολειμμάτων τών παραγομένων κατά την κατεργασία και τά όποια πρέπει νά περιέχουν όσον τό δυνατόν έλάχιστον σάκχαρον.

Έκτός όμως τών αναλύσεων τούτων γίνονται αναλύσεις τών χρησιμοποιούμενων ύλων, οίον άνθράκων διά την θέρμανσιν και κίνησιν, τοϋ έλαίου διά την λίπανσιν τών μηχανών, τοϋ άσβεστίτου διά την παραγωγήν άσβέστου και άνθρακικού όξέος, τοϋ όστεάνθρακος ή φυτικού άνθρακος, τών ύπολειμμάτων, οίον στεμφύλων, μελάσσης, έξαφρισμάτων και άλλων.

Τά έκ τής ζαχαροποιίας μένοντα ύπολείμματα άλλα μέν είναι χρήσιμα μόνον διά την λίπανσιν τών άγρών, οίον τά έξαφρίσματα, τά όποια περιέχουσι μεγίστην ποσότητα άσβέστου και ποσότητά τινα άζωτούχων όργανικών ούσιων, άλλα είναι χρήσιμα και πολύτιμα εις την κτηνοτροφίαν, οίον τά λεπτά τμήματα ριζών, τά στέμφυλα και ή μέλασσα. Τά στέμφυλα παραδίδονται εις τούς γεωργούς άφοϋ κατά πρῶτον διέλθωσι διά πιεστηρίου συνεχούς ένεργείας, όπου χάνουσι μέρος τοϋ περιεχομένου ύδατος.

Η σύνθεσις τών παραγομένων ούτω στεμφύλων είναι κατά μέσον όρον ή έξής :

Λευκωματοειδείς ούσαι	0,89 %
Λιπαράι	2,39 %
Κυτταρίνη	0,05 %
Άλλαι άζωτούχοι ούσαι	6,32 %
Τέφρα	0,58 %
Υδωρ	89,77 %

Έκ τής άνωτέρω συνθέσεως βλέπομεν ότι ή ξηρά ούσία τών στεμφύλων τούτων είναι έκ τών πλουσιωτέρων και πυκνοτέρων τροφών τών κτηνών.

Πολλά έργοστάσια άποξηραίνουσι τά ύπολείμματα ταύτα εις κλιβάνους ούτως ώστε τό περιεχόμενον ύδωρ νά κατέλθη εις 10-15 % μόνον.

Η σύνθεσις τοιούτων στεμφύλων ξηρών είναι περίπου ή έξής :

Υδωρ	11,6 %
Τέφρα	7,1 %
Άζωτούχοι ούσαι	6,6 %
Κυτταρίνη	19,3 %
Υδατάνθρακες	54,8 %
Λιπαράι ούσαι	0,6 %

Τό μετά την άφαίρεσιν τής κρυσταλλικής ζαχάρεως άπομένον ύπόλειμμα, όνομαζόμενον μέλασσα, είναι πυκνόρρευστον και περιέχει μεγίστην ποσότητα σακχάρου και μεγάλην ποσότητα άλάτων. Αύτη χρησιμοποιείται διά διαφόρους σκοπούς και ιδίως διά την έξαγωγήν ζαχάρεως, πρὸς παραγωγήν οίνοπνεύματος και πρὸς τροφήν τών ζώων.

Η σύνθεσις τής είναι διάφορος. Κατωτέρω αναγράφομεν μίαν μέσην σύνθεσιν :

Υδωρ	19,3 %
Τέφρα	10,4 %
Άζωτούχοι ούσαι	9,0 %
Υδατάνθρακες (σάκχαρα)	61,3 %

Η μέλασσα είναι πολύτιμος διά την κτηνοτροφίαν ούχι μόνον ως θρεπτική ούσία, αλλά και διότι αναμιγνυομένη μετ' άλλων κτηνοτροφών κατωτέρας ποιότητας, οίον άχύρου, τας κάμνει επιθυμητάς από τά ζῶα.

Εις τά περί έργοστασίου δέον νά προσθώσωμεν σημεία τινα ιδιαιτέρως ένδιαφέροντα την οικονομικήν πλευράν τοϋ ζητήματος.

Ούτω δέον ν' αναφέρωμεν ότι δι' έν έργοστάσιον παραγωγής 6-8 χιλιάδων τόννων ή άξία τών μηχανημάτων, άτινα θα προμηθευθώμεν έκ τοϋ έξωτερικού και ήτις θα επιφέρη έξαγωγήν συναλλάγματος, άνέρχεται εις 60 περίπου έκατομμύρια σημερινών δραχμών, άτινα θα επιβαρύνωσι την παραγομένην ζάχαριν με έτήσιον τοκοχρεωλύσιον 6 περίπου έκατομμυρίων δραχμών. Όλα τά άλλα έξοδα έγκαταστάσεως θα διατεθώσιν εις ελληνικάς εργατικές χείρας και ύλικά.

Διά την λειτουργίαν τοϋ έργοστασίου σχεδόν όλη ή άναγκαία ποσότης καυσίμου ύλης διά την παραγωγήν θερμότητος και κινήσεως θ' άποτελῆται από έντόπιον λιγνίτην, έπίσης αι άλλαι ύλαι αι άναγκαίαι διά τόν άποχρωματισμόν τής ζαχάρεως, την παραγωγήν άνθρακικού όξέος, άσβέστου κ.λ. θα είναι ελληνικάι, ώστε τό έργοστάσιον έλαχίστας ύλας θα προμηθεύεται έκ τοϋ έξωτερικού. Δυνάμεθα όθεν νά ειπώμεν ότι ή ζαχαροβιομηχανία είναι κατ' έξοχήν ένθική βιομηχανία.

Η κατά στρέμμα άκαθάριστος πρόσδος τών ζαχαροτεύτλων εις ζάχαριν και ύποπροϊόντα χρήσιμα διά την κτηνοτροφίαν είναι διπλάσια μέν περίπου τής καλλιέργειας τοϋ βάμβακος, τριπλάσια δέ τοϋλάχιστον τής τοϋ άραβοσίτου. Πάντως δέον νά έχωμεν ύπ' όψιν μας ότι αι καλλιέργειαι αύται δέν εύρίσκονται εις άντίθεσιν, έφ' όσον ό γεωργός, διά διαφόρους γεωργικούς και οικονομικούς λόγους, είναι ήναγκασμένος νά ποικίλλη την καλλιέργειάν του.

Έκ τής άκαθάρστου κατά στρέμμα προσόδου τής τευτλοκαλλιέργειας και ζαχαροπαραγωγής, τά 60 περίπου τοίς έκατόν θα πληρώνωνται εις την γεωργίαν και τά 40 εις την βιομηχανίαν.

Ένδιαφέρον έπίσης ζήτημα είναι τό τής άναγκαίας διά την τευτλοκαλλιέργειαν γής. Έάν δεχθώμεν διά την Ελλάδα ίσην άπόδοσιν πρὸς την μέσην βουλγαρικήν, ήτις άνέρχεται περίπου εις 250 χιλιόγραμμα ζαχάρεως κατά στρέμμα, εύρίσκομεν ότι διά νά παραχθώσιν οι διά την σημερινήν κατανάλωσιν 65 χιλιάδες τόννοι, χρειάζονται 260 χιλιάδες στρέμματα, άτινα με τετραετή άμειψισποράν θα άπασχολήσωσι περίπου έν έκατομμύριον στρεμμάτων.

Η ελληνική γη έχει σήμερα, και μάλιστα

μετά την αποκάλυψιν τῶν ἐν Μακεδονίᾳ νέων γαιῶν, ἐκτάσεις πολλῶν ἑκατομμυρίων στρεμμάτων καταλλήλους διὰ τὴν τευτλοκαλλιέργειαν καὶ ἱκανὰς νὰ τροφοδοτήσουν πολλὰ ζαχαροποιεῖα οὐ μόνον ἐν Μακεδονίᾳ, ἀλλὰ καὶ ἐν Θράκῃ, Θεσσαλίᾳ, Κωπαῖδι, Ἡπείρῳ, Ἡλείᾳ καὶ ἀλλαχοῦ.

Ἡ εἰσαγωγή μιᾶς τοιαύτης γεωργικῆς καὶ βιομηχανικῆς ἐκμεταλλεύσεως θὰ ἀνυψώσῃ τὸ ἐπίπεδον τῆς γεωργίας τῆς περιφερείας, ὡς δὲ ὑπελόγησε στατιστικῶς ὁ σοφὸς Καθηγητῆς τοῦ Βελγίου Damseaux, ἡ αὔξησις τῆς γεωργοκτηνοτροφικῆς παραγωγῆς εἰς τὰς ἀγροικίας εἰς τὰς ὁποίας εἰσήχθη ἡ τευτλοκαλλιέργεια ἀνήλθεν εἰς

ἄνω τῶν 25 ἐπὶ τοῖς ἑκατόν, πάντες δὲ οἱ ἐντριβεῖς εἰς τὰ γεωργικὰ παραδέχονται ὅτι ἡ ἀσκησις τῆς τευτλοκαλλιέργειας θὰ χρησιμεύσῃ ὡς σχολεῖον λεγογισμένης καλλιέργειας, θὰ διδάξῃ τὴν χρῆσιν τῶν λιπασμάτων, τῶν σπαρτικῶν μηχανῶν, θὰ αὐξήσῃ τὰς ἀποδόσεις ὄλων τῶν ἐν συνδυασμῷ καλλιεργουμένων προϊόντων, θὰ ἐνισχύσῃ τὸν ἀγῶνα κατὰ τῆς ἀνεργίας, θὰ ἐνισχύσῃ τὴν παραγωγὴν κτηνοτροφικῶν προϊόντων καὶ θὰ ἐλαττώσῃ τὸ ἔλλειμμα τοῦ ἐμπορικοῦ μας ἰσοζυγίου οὐ μόνον διὰ τῆς παραγωγῆς τῆς ζαχάρους, ἀλλὰ καὶ διὰ τῆς αὔξεσεως τῆς παραγωγῆς τοῦ κρέατος καὶ τῶν λοιπῶν κτηνοτροφικῶν προϊόντων.

ΝΟΘΕΙΑΙ ΚΑΙ ΑΠΟΜΙΜΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΟΥΤΥΡΟΥ ΔΙΑ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΕΩΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥΤΩΝ

ὑπὸ τοῦ κ. ΘΕΟΔ. Γ. ΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΥ, Τακτικοῦ Καθηγητοῦ τῆς Βρωματοχημείας ἐν τῷ Ἐθν. Μ. Πολυτεχνείῳ. Τακτικοῦ μέλους τοῦ Ἄνωτ. Ὑγειονομικοῦ Συμβουλίου καὶ τοῦ Συμβουλίου Χημικῆς Ὑπηρεσίας τοῦ Κράτους.

Κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη, πρὸς ἀπομίμησιν τοῦ ἀρώματος τοῦ φυσικοῦ βουτύρου, παρεσκευάσθησαν διάφορα προϊόντα, ἰδίᾳ δὲ βουτυλεστέρες, ἅτινα προστιθέμενα εἰς ζωϊκὰ ἢ εἰς φυτικὰ λίπη ἢ καὶ εἰς μίγματα τούτων μετὰ ἢ ἄνευ ποσότητός τινος βουτύρου, προσδίδουν εἰς αὐτὰ ὁσμὴν προσομοίαν πρὸς τὴν τοῦ βουτύρου, οὕτω δὲ ἀφ' ἐνός μὲν ὑποβοηθεῖται ἡ νοθεία τοῦ βουτύρου, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐξαπατᾶται ὁ ἀγοραστής. Ποικίλα τοιαῦτα προϊόντα φέρονται εἰς τὸ ἐμπόριον ὑπὸ διάφορον ὀνομασίαν, πλεῖστα τῶν ὁποίων ἔχουσιν ὡς βάσιν τὸ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Τινὰ ἐκ τούτων παρασκευάζονται ἐν Ὀλλανδίᾳ καὶ φέρουσι τὸ ὄνομα «πυκνὴ καλλιέργεια ἀρώματος» ἢ «φυράματα καὶ μύκητες διὰ τὴν βιομηχανίαν τοῦ βουτύρου», καὶ τινὰ μάλιστα δὲν κέκτηνται καὶ τὰς δηλούμενας ἰδιότητας.

Ἐν Γαλλίᾳ ἡ χρησιμοποίησις τοιούτων προϊόντων ἀπηγορεύθη δι' εἰδικοῦ νόμου, ἡ δὲ ἐξέτασις ἀπέδειξεν ὅτι ταῦτα ἀποτελοῦνται ἐκ μίγματος ἀποβουτυρωθέντος γαλακτος καὶ ποσότητός τινος διακετυλίου· προορισμὸς τούτων ἦτο ἀπλῶς νὰ προσδώσωσιν εἰς τὰ κακῆς ἢ ἐλαττωματικῆς γεύσεως εἶδη βουτύρου, γεῦσιν ὡς ἀπὸ λεπτοκαρύου καὶ οὕτω νὰ εἶναι ἐφικτὴ ἡ κατανάλωσις των. Ἡ προσθήκη αὕτη τοῦ διακετυλίου, ἐξ ἧς, εἰρήσθω ἐν παρόδῳ, ὅταν τὸ διακετύλιον εἶναι εἰς μεγάλην ποσότητα, τὸ βούτυρον ἀποκτᾶ ὄχι τόσον εὐχάριστον ἰσχυρὰν ὁσμὴν, εὐχερῶς ἀνευρισκο-

μένη διὰ τῆς ὀργανοληπτικῆς ἐξετάσεως, ἤρchiσε νὰ λαμβάνῃ χώραν ἀφ' ὅτου ἐκ διαφόρων ἐρευνῶν εὐρέθη ὅτι τὸ ἄρωμα τοῦ βουτύρου ὀφείλεται εἰς διάφορα βιολογικὰ αἷτια καὶ ἰδίᾳ εἰς παραγωγὴν τοῦ διακετυλίου, ὅπερ κατὰ τὰς ἐρεῦνας τῶν H. Bartmeyer καὶ H. Schmalzfuss ἀποτελεῖ τὸ κυριώτερον συστατικὸν τοῦ ἀρώματος τοῦ βουτύρου καὶ φαίνεται ὅτι εἶναι προϊόν ἐναλλαγῆς τῆς ὕλης γαλακτικῶν τινῶν φυραμάτων· διὰ τοῦτο δὲ ἡ χρησιμοποίησις ἐκλεκτῆς καὶ καταλλήλου ζύμης ἐν τῇ βουτυροκομίᾳ ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν καλὴν ποιότητα τοῦ παρασκευαζομένου βουτύρου. Κατὰ τινὰ δὲ ἀνακοίνωσιν ἦν ἕκαμον ἐσχάτως οἱ Levy Bruhl καὶ Yvon Cado ἐν τῇ Βιολογικῇ Ἐταιρίᾳ τῶν Παρισίων, τὸ διακετύλιον κέκτηται καὶ ἀντισηπτικὰς ἰδιότητας, καθ' ὅτι, ὡς παρετήρησαν, εἰς δόσιν 0,4 γρ ἐπὶ τοῖς 1000 εἶναι ἀρκετὸν ὅπως παρακωλύσῃ τὴν ἀνάπτυξιν μικροβίων, ἐπίσης δὲ καὶ νὰ φονεύσῃ ταῦτα ἐν τινὶ ὑγρῷ καλλιέργειας. Οἱ δὲ M. Lemoigne καὶ P. Monguillon, πειραματισθέντες ἐπὶ διαφόρων μικροβίων, ἀπέδειξαν ὅτι τὸ διακετύλιον εἰς δόσιν 1,0 γρ ἕως 1,5 γρ. κατὰ λίτρον ἀναιρεῖ, παρακωλύει ἢ καὶ καταστρέφει τὴν ἀνάπτυξιν ὄχι μόνον διαφόρων γαλακτικῶν φυραμάτων, ἀλλὰ καὶ διαφόρων μικροοργανισμῶν προερχομένων ἐξ ὑδάτων ὑπονόμων ἢ γαλακτοκομείων.

Οἱ νοθευταὶ ὅμως τοῦ βουτύρου δὲν περιωρίσθησαν μόνον εἰς τὴν πρὸς ἀπομίμησιν τοῦ ἀρώματος τοῦ φυσικοῦ βουτύρου προσθήκην τοῦ

διακετυλίου, ὅπερ φαίνεται ὅτι δὲν ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῶν σταθερῶν τοῦ βουτύρου, ἀλλ' ἐπεδίωξαν τὴν ἀνεύρεσιν οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι, προστιθέμεναι εἰς τὸ βούτυρον νὰ δύνανται νὰ ἐπηρεάσωσι καὶ δὴ νὰ αὐξήσωσι τὸν κατὰ τὴν χημικὴν ἐξέταξιν τοῦ βουτύρου προσδιοριζόμενον πάντοτε ἀριθμὸν τῶν διαλυτῶν πτητικῶν ὀξέων. Τὸ ζήτημα τοῦτο ἐμελετήθη ὑπὸ τῶν C. Zay καὶ Villaris, οἱ ὁποῖοι ἠσχολήθησαν εἰδικῶς μέχρι ποίου σημείου τὰ διὰ τὴν νοθείαν τοῦ βουτύρου χρησιμοποιούμενα προϊόντα δύνανται νὰ αὐξήσωσι τὸν ἀριθμὸν Reichert - Meissl. Ἐκ τῶν ὑπ' αὐτῶν γενομένων πειραμάτων προέκυψεν ὅτι τινὰ τῶν ὡς ἀρωμάτων τοῦ βουτύρου φερομένων προϊόντων, ὡς καὶ τινες τῶν ἐστέρων δὲν δύνανται νὰ αὐξήσωσιν αἰσθητῶς τὸν ἀριθμὸν τοῦτον εἰς τὰς ἀναλογίας εἰς ἃς χρησιμοποιοῦνται ταῦτα. Κατὰ τοὺς ἀνωτέρω συγγραφεῖς, ἐκ τῶν προϊόντων τούτων, μόνον οἱ ἔχοντες βάσιν τὴν τριακετίνην δύνανται καταλλήλως προστιθέμενοι νὰ αὐξήσωσι τὸν ἀριθμὸν τῶν διαλυτῶν πτητικῶν λιπαρῶν ὀξέων (ἀριθμὸς Reichert - Meissl) καὶ ἐπομένως νὰ προσδώσωσι τὴν ἰδέαν ὅτι πρόκειται περὶ φυσικοῦ βουτύρου. Οἱ ἀνωτέρω ἐρευνηταὶ ἐξετάσαντες ὑγρὸν τι φερόμενον εἰς τὸ ἐμπόριον ὡς «ἄρωμα διὰ βούτυρον», εὑρον ὅτι τοῦτο ἀπετελεῖτο (κατὰ βάρος) ἐκ βουτυρικοῦ ὀξέος 40,0, βουτυρικοῦ αἰθυλεστέρος 27,85, κικινελαίου 9,10, οἶνοπνεύματος (ὡς διαλυτικοῦ μέσου) καὶ ἄλλων μὴ καθοριζομένων οὐσιῶν 19,05. Ἐτερον δὲ ὑγρὸν φερόμενον ὑπὸ τὸ ὄνομα «αἰθὴρ διὰ βούτυρον» ὅπερ εἶχεν ἀσθενῆ, ὡς ἀπὸ ὀξικοῦ ὀξέος, ὀσμὴν καὶ ἦτο κατὰ πᾶσαν ἀναλογίαν διαλυτὸν ἐν οἶνοπνεύματι καὶ αἰθέρι, ἐκ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀριθμοῦ τῆς σαπωνοποιήσεως φαίνεται ὅτι περιεῖχεν 97,9 ἐπὶ τοῖς 100 τριακετίνην.

Ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου, λόγῳ τῆς σπουδαιότητος καὶ τῶν συζητήσεων τὰς ὁποίας ἐπροκάλεσεν ἐν Γαλλίᾳ τὸ ζήτημα, ἐὰν δύνανται δηλαδὴ νὰ προστεθῇ ἢ ὄχι τὸ διακετύλιον εἰς τὸ βούτυρον, ἐξ οὗ θίγονται βεβαίως τὰ συμφέροντα τῆς εὐσυνειδήτου βουτυροκομίας, καὶ ἂν τοῦτο δύνανται νὰ θεωρηθῇ νοθεία, οἱ J. Pien, J. Baisse καὶ R. Martin ἐδημοσίευσαν¹⁾ τὴν ἐν τοῖς κατωτέρω περιγραφομένην λίαν ἐνδιαφέρουσαν μελέτην.

1. Παρασκευὴ τοῦ διακετυλίου.

1) **Χημικὴ μέθοδος.** Τὸ διακετύλιον ἀπαντᾷ κατ' ἐλάχιστα ποσὰ εἰς τινὰ αἰθέρια ἔλαια (Ἴριδος, κυμίνου, γαρυφάλλων κ.λ.), συνθετικῶς ὁμῶς παρασκευάζεται δι' ἐπιδράσεως νιτρῶδους ἄμυλλου ἐπὶ τῆς μεθυλαιθυλοκετόνης, ὅτε παράγεται ἡ ἔνωσις $\text{CH}_3\text{C}(\text{N.OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_3$, ἐξ ἧς, τῇ ἐπιδράσει ἀραιοῦ διαλύματος NaOH , σχηματίζε-

ται ἡ ἰσονιτρωδομεθυλαιθυλοκετόνη ἢ μονοξίμη τοῦ διακετυλίου, $\text{CH}_3\text{C}(\text{N.OH}).\text{CO}.\text{CH}_3$. Διὰ βρασμοῦ τέλος μετ' ἀραιοῦ θεικοῦ ὀξέος ἢ μονοξίμη ἐλευθεροποιεῖ τὸ διακετύλιον, $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}_3$.

Τρόπος ἐργασίας. α) Ἐπίδρασις νιτρῶδους ἄμυλλου ἐπὶ τῆς μεθυλαιθυλοκετόνης καὶ ἀποχωρισμὸς τῆς ἰσονιτρωδομεθυλαιθυλοκετόνης. Εἰς 850 κ. ἐ. μεθυλαιθυλοκετόνης προστίθενται 30 κ. ἐ. καθαροῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος (1,19), καὶ μετὰ ταῦτα ὀλίγον κατ' ὀλίγον ὑπὸ συνεχῆ ψύξιν, ἐν λίτρων νιτρῶδους ἄμυλλου κατὰ τὴν ἐργασίαν ταύτην πρέπει νὰ λαμβάνεται φροντίς ὅπως ἡ θερμοκρασία μὴ ὑπερβῇ τοὺς 50°, καθόσον ἄλλως σχηματίζονται νιτροπαράγωγα, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ ἀποφευχθῇ. Ἡ ὑπο τοιούτους ὄρους γινομένη ἐργασία ἀπαιτεῖ χρονικὸν διάστημα μιᾶς ὥρας περίπου. Μετὰ ταῦτα προστίθενται 800 γρ. πάγου καὶ 600 κ. ἐ. διαλύματος καυστικοῦ νάτρου 33%, ἀναταράσσεται ἰσχυρῶς τὸ μίγμα καὶ ἀφίεται ἐν κατεργασίᾳ ἐπὶ μίαν ὥραν, μεθ' ὃ μεταγγίζεται τὸ ὑγρὸν καὶ συλλέγεται ἡ ὑποκειμένη ὑδατικὴ στιβάς, ἐξ ἧς ἀποχωρίζεται ἡ περίσσεια τῆς ἄμυλικῆς ἀλκοόλης τῆς ἐλευθερωθείσης ἐκ τῆς ἀντιδράσεως δι' ἀναταράξεως δις μετ' ἴσου ὄγκου αἰθέρος. Ἡ ὑδατικὴ αὕτη στιβάς, μετὰ προσθήκην ἐκ νέου 1 χιλιογρ. πάγου, ἐξουδετεροῦται βαθμιαίως διὰ θεικοῦ ὀξέος (50%), ὅτε καθιζάνει ἡ ἰσονιτρωδομεθυλαιθυλοκετόνη ἢ μονοξίμη τοῦ διακετυλίου. Ἀφίεται ἐν ἡρεμίᾳ ἐν θερμοκρασίᾳ ὅσον οἶόν τε χαμηλῇ, καὶ εἶτα διηθεῖται καὶ ἐκπιέζεται.

β) Ὑδρόλυσις τῆς ἰσονιτρωδομεθυλαιθυλοκετόνης καὶ παραγωγή τοῦ ἀκαθάρτου διακετυλίου. Ἡ ὡς ἄνω ληφθεῖσα μάζα τῆς διακετυλοξίμης τίθεται ἐν φιάλῃ 10 λίτρων, προστίθενται 4 λίτρα ὕδατος καὶ 500 κ. ἐ. θεικοῦ ὀξέος 66° Βέ, ἀναταράσσεται τὸ μίγμα καὶ ἀποχωρίζεται τὸ διακετύλιον δι' ἀποστάξεως ἐν ρεύματι ὑδρατμῶν. Συνιστᾶται ὅπως τεθῶσι κατὰ σειράν τρεῖς ψυκτῆρες Vigreux, ἕκαστος τῶν ὁποίων νὰ ἔχη μῆκος ἐνὸς μέτρου, ἵνα ἐξασφαλίσθῃ καλὴ ψύξις καὶ ἀποφευχθῇ ἀπώλεια τοῦ διακετυλίου. Ἐκ τῆς ὡς ἄνω ἐργασίας λαμβάνεται 1 ἕως 1½ λίτρων κιτρινωποῦ ὑγροῦ περιέχοντος ἀραιὸν καὶ ἀκάθαρτον διακετύλιον. Ἡ ἀπόσταξις διακόπτεται ὅταν σταγὼν τοῦ ἀποστάγματος δὲν παρέχη πλέον τὴν ἀντίδρασιν τοῦ Tchugaïeff τοῦ διμεθυλογλυοξιμικοῦ νικελίου. Τὸ ληφθὲν ἀπόσταγμα ὑποβάλλεται ἐκ νέου εἰς τὴν μεθ' ὑδρατμῶν ἀπόσταξιν εἰς τρόπον ὅστε νὰ ἐμπλουτισθῇ τὸ ὑγρὸν εἰς διακετύλιον. Προστίθεται εἶτα εἰς τὸ ἀπόσταγμα 30% κατὰ βάρος χλωριούχον νάτριον, μεθ' ὃ ὑποβάλλεται τὸ ὑγρὸν εἰς τρίτην μεθ' ὑδρατμῶν ἀπόσταξιν, τὸ δὲ οὕτω λαμβανόμενον νέον ἀπόσταγμα συλλέγεται ἐντὸς διαχωριστικῆς συσκευῆς, ὅτε τὸ διακετύλιον συναθροίζεται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ὡς ἐλαιώδης στιβάς ἣτις καὶ ἀποχωρίζεται. Ἡ ὑποκειμένη στιβάς φυλάσσεται καὶ ἀπο-

¹⁾ Annales des Falsifications 29, 204-225 (1936).

στάζεται εκ νέου ίνα αποχωρισθῆ καὶ τὸ τυχόν ἐν διαλύσει παραμένον διακετύλιον.

γ) Καθαρισμὸς τοῦ διακετυλίου. Τὸ οὕτω ληφθὲν ἀκάθαρτον διακετύλιον ξηραίνεται διὰ χλωριούχου ἀσβεστίου, μεθ' ὃ ἀνακαθαίρεται λίαν ἐπιμελῶς ἐν στήλῃ Robert, καὶ συλλέγεται μόνον τὸ ὑγρὸν τὸ ὁποῖον ἀποστάζει ἀκριβῶς εἰς 88°. Τὰ πρῶτα ἀποστάγματα ἀποτελοῦνται ἐκ μεθυλαιθυλοκετόνης, ἡ δὲ οὐρὰ ἐξ ἀμυλικῆς ἀλκοόλης. Τὸ οὕτω ληφθὲν διακετύλιον θεωρεῖται ὅτι εἶναι ἐπαρκῶς καθαρὸν.

Παρατηρήσεις. α) Ἐπὶ τῆς ἀποδόσεως. Ἡ εἰς διακετύλιον ἀπόδοσις κατὰ τὴν ὡς ἄνω ἐργασίαν εἶναι λίαν μικρά, ὅταν λαμβάνωνται πρὸς παρασκευὴν αὐτοῦ μικρὰ ποσὰ πρῶτων ὑλῶν, ὡς ἐκ τῶν ἐπανειλημμένων κατεργασιῶν. Κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον παρασκευῆς τοῦ διακετυλίου, ἐπιτυγχάνεται ἀπόδοσις κατὰ μέσον ὄρον 12 - 15% τοῦ ποσοῦ τῆς ἀρχικῶς ληφθείσης μεθυλαιθυλοκετόνης. Πρακτικῶς, ἐὰν ληφθῶσι τὰ ὡς ἄνω σημειωθέντα ποσὰ, λαμβάνονται 150 - 200 κ.έ. ἀκαθάρτου διακετυλίου καὶ μόνον 100 κ.έ. περίπου καθαρῷ.

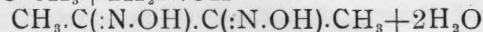
β) Διατήρησις τοῦ διακετυλίου. Τὸ διακετύλιον διατηρεῖται κλειόμενον ἐντὸς ὑαλίνων φουσιγγῶν αἱ ὁποῖαι φυλάσσονται εἰς τὸ σκότος. Δέον νὰ ἀποφεύγεται ἡ μετὰ τοῦ ἀέρος ἐπαφή, πρὸ πάντων δὲ ἡ ἐπίδρασις τοῦ φωτός. Ἄλλὰ καὶ τῶν προφυλάξεων τούτων λαμβανόμενων, πολλάκις τὸ προϊόν, καίτοι παρεσκευάσθη καλῶς, ἀλλοιοῦται, τοῦθ' ὅπερ ἀποδίδεται εἰς τὸ ὅτι ὑαλοὶ τινὲς ἐπιφέρουσι, σὺν τῷ χρόνῳ μεταβολὴν τοῦ προϊόντος δι' ὃ συνιστᾶται ὁ πῦρ τὸ διακετύλιον διατηρῆται ἐντὸς δοχείων ἐξ ἀργιλίου. Οἱ ἀνωτέρω ὅμως συγγραφεῖς ἀναφέρουσιν ὅτι ἐπέτυχον νὰ διατηρήσωσιν ἀναλλοίωτον τὸ καθαρὸν διακετύλιον ἐντὸς φουσιγγῶν ἐξ οὐδετέρας ὑάλου, μετὰ τὴν παρατήρησιν ὅτι τοῦτο εἶχε λίαν ἐπιμελῶς καθαρισθῆ.

2) Βιολογικὴ μέθοδος. Οἱ M. Lemoigne καὶ P. Monguillon παρασκευάζουσι τὸ διακετύλιον βιολογικῶς ὡς ἑξῆς: Λαμβάνεται πεπτονοῦχος ζωμὸς φασιόλων, ἐν ᾧ προστίθεται σάκχαρον καὶ ἐμβολιάζεται διὰ τοῦ Bac. globigii. Μετὰ τινὰς ἡμέρας ὀξειδοῦται ἡ σχηματισθεῖσα ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλη διὰ θερμάνσεως τοῦ ὑγροῦ τῆς καλλιέργειας, ἐν ᾧ προσετέθη ὑπερχλωριούχος σίδηρος, ἐντὸς φιάλης φερούσης κάθετον ψυκτῆρα, μεθ' ὃ ἀποστάζεται, τὸ δὲ παρασυρόμενον ὑδροχλωρικὸν ὀξὺ κορέννυται διὰ θεικοῦ ἀργύρου. Τὸ λαμβανόμενον προϊόν συμπυκνοῦται δι' ἀνακαθάρσεως, οὕτω δὲ λαμβάνεται ἀσθενῶς ἐλαιώδους συστάσεως, χαρακτηριστικῆς ὀσμῆς, πρασινοκίτρινον ὑγρὸν, ἐν ᾧ δύναται νὰ προσδιορισθῆ τὸ διακετύλιον κατὰ τὴν ἐν τοῖς κατωτέρω ἀναγραφομένην μέθοδον.

II. Ποιοτικὴ ἀναζήτησις καὶ ἀντιδράσεις τοῦ διακετυλίου.

Μέχρι σήμερον ἐθεωρεῖτο ὅτι ἐν τῇ πράξει

ἦτο ἐπαρκῆς ὁ σχηματισμὸς τοῦ διμεθυλογλυοξιμικοῦ νικελίου. Εἶναι γνωστὸν ὅτι αἱ ἀλδεῦδαι καὶ αἱ κετόναι δύνανται νὰ ἐπιδράσωσιν ἐπὶ τῆς ὑδροξυλαμίνης, NH₂.OH, καὶ νὰ σχηματίσωσι (μετ' ἀποχωρισμοῦ ὕδατος) κρυσταλλικὰς ἐνώσεις καλουμένας ὀξίμας (ἀλδοξίμας καὶ κετοξίμας). Οὕτω τὸ διακετύλιον παρέχει μεθ' ὑδροξυλαμίνης τὴν διακετυλοδιοξίμην ἢ διμεθυλογλυοξίμην:



Αἱ γλυοξίμαι σχηματίζουσι μετὰ μεταλλικῶν τινῶν ἀλάτων κεχρωσμένας, καλῶς κρυσταλλουμένας καὶ δυσδιαλύτους ἐνώσεις. Ἴδιαι εἶναι γνωστῆ, ὑπὸ τὸ ὄνομα τῆς ἀντιδράσεως Tchugaïeff, μέθοδος πρὸς ἀνίχνευσιν καὶ προσδιορισμὸν τοῦ νικελίου, διὰ τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ διμεθυλογλυοξιμικοῦ νικελίου, ἡτις τόσον καλὰ ἀποτελέσματα παρέχει διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ μετάλλου τούτου. Κατόπιν τούτου ἐφήρμοσαν τὴν ἀντίθετον ἀντίδρασιν, ἡτοι τὴν χρησιμοποίησιν τῶν ἀλάτων τοῦ νικελίου, διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς διμεθυλογλυοξίμας. Οἱ ὄροι ὅμως τῆς ἀρχικῆς ἀντιδράσεως μεταβάλλονται ἐντελῶς, καὶ ἀντὶ νὰ ἔχωμεν περίσσειαν ὀξίμας, ὡς ἐν τῇ περιπτώσει τῆς ἀντιδράσεως Tchugaïeff, ἔχομεν περίσσειαν νικελίου. Διὰ τροποποιήσεως τῶν ὄρων τῆς ἀντιδράσεως κατορθοῦται νὰ ἐπιτευχθῆ μέθοδος δυναμένη τοῦλάχιστον νὰ ἐφαρμοσθῆ ὡς ποιοτικὴ. Τοιαύτη εἶνε, μετὰ τὴν διαφόρων προταθειῶν, ἡ κάτωθι περιγραφομένη μέθοδος.

Ἄναζητησις τοῦ διακετυλίου διὰ τῆς μεθόδου Vizern καὶ Guillot.

Ἡ πρὸς ἐξέτασιν λιπαρὰ οὐσία τίθεται ἐν ἀποστακτικῇ φιάλῃ χωρητικότητος 250 κ.έ., ἐν ἣ προστίθενται 20 κ. ἐ οἶνοπνεύματος 95° καὶ τὸ ὅλον ἀναταράσσεται. Ἡ φιάλη, ἣς ὁ λαιμὸς καθίσταται φυγόθερμος (δι' ἀμιάντου κ.λ.) πρὸς ἀποφυγὴν ἀπωλείας τινὸς κατὰ τὴν ἀπόσταξιν, συνδέεται μετὰ ψυκτῆρος καὶ ἀποστάζεται ταχέως τὸ οἶνοπνευμα δι' ἐμβαπτίσεως τῆς φιάλης ἐν διαλύματι χλωριούχου ἀσβεστίου ἐν θερμοκρασίᾳ 115 - 120° ὅταν ληφθῶσιν 20 κ.έ. περίπου ἐκ τοῦ ἀποστάγματος, διακόπτεται ἡ ἀπόσταξις. Ἐὰν ἡ πρὸς ἐξέτασιν λιπαρὰ οὐσία περιέχῃ ὕδωρ, τὸ περιεχόμενον τῆς φιάλης ἐκτινάσσεται, τοῦθ' ὅπερ ἐμφαίνει καὶ τὸ τέλος τῆς ἐργασίας. Τὸ ληφθὲν ἀπόσταγμα χύνεται εἰς κάψαν ἐκ πορσελάνης, ἡ δὲ χρησιμοποιηθεῖσα διὰ τὴν ἀπόσταξιν φιάλη ἐκπλύνεται διὰ 5 κ.έ. ὕδατος, ὅπερ προστίθεται εἰς τὸ οἶνοπνευμα, εἰς τὸ ὁποῖον εἶτα προστίθεται 1 κ.έ. διαλύματος ὑδροχλωρικῆς ὑδροξυλαμίνης 10% καὶ 1 κ.έ. κανονικοῦ διαλύματος καυστικοῦ νάτρου. Τὸ μῖγμα ἀναταράσσεται ἐπὶ 1 λεπτόν, μεθ' ὃ προστίθεται εἰσέτι 1 κ.έ. διαλύματος θεικοῦ νικελίου 1%. Τὸ σχηματιζόμενον ὑδροξείδιον τοῦ νικελίου ἀναδιαλύεται τῇ προσ-

θήκη στάγδην και υπό ανατάραξιν κανονικού διαλύματος όξικου όξέος. Η κάψα τίθεται εν ζέοντι ύδρολούτρω προς έκδιώξιν του οίνοπνεύματος· όταν εν τή κάψη έναπομείνωσι 2-3 κ.έ. ύγρου, παρατηρείται σαφώς έμφανιζόμενη επί των παρειών αυτής ή χαρακτηριστική έρυθρά ζώνη της ένώσεως της διμεθυλογλυοξίμης μετά του νικελίου. Κατά την άνωτέρω αντίδρασιν πρέπει να άποφευχθῆ ή προσθήκη περισσείας άλατος του νικελίου, καθ' ότι δέν παράγεται αύτη όταν τό ποσόν του καυστικού νάτρου είναι άνεπαρκές να κρέση τό θεικόν όξύ του άλατος του νικελίου.

Κατά τά άνωτέρω, διά της μεθόδου ταύτης δυνάμεθα εντός χρονικού διαστήματος ήμισείας ώρας, χρησιμοποιούντες ποσόν 50 γραμμ. εκ της προς εξέτασιν λιπαράς ούσίας, να άνεύρωμεν άσφαλώς την ύπαρξιν του διακετυλίου εν αύτῆ εις ποσοστόν μέχρι 0,02 γραμμ. κατά χιλιογράμμον, τοδθ' όπερ είναι πολύ μικρότερον από τό συνήθως χρησιμοποιούμενον ποσόν προς τεχνητόν άρωματισμόν της προς άπομίμησιν του φυσικού βουτύρου παρασκευαζομένης λιπαράς ούσίας (0.50 γραμμ. κατά χιλιογράμμον). Απέδειξαν δε πειραματικώς οί άνωτέρω ότι τό άγνόν βούτυρον, εν φ' δέν προσετέθη διακετύλιον, δέν δεικνύει την άνωτέρω αντίδρασιν.

Ανάλογον μέθοδον έχρησιμοποίησε και ό Lemoigne προς ποσοτικόν προσδιορισμόν του διακετυλίου. Πειραματισθέντες όμως επί της μεθόδου ταύτης οί Rieu, Baisse και Martin, παρατήρησαν τά έπόμενα μειονεκτήματα.

α) Διά την εκτέλεσιν της μεθόδου ταύτης, και άν άκολουθήσῃ τις έπακριβώς τας ένδειξεις του Lemoigne, δέν έπιτυγχάνει πάντοτε τά αύτά κανονικά άποτελέσματα. Προσδιορισμοί γενόμενοι δις και τρις εις διαλύματα περιέχοντα τό αύτό ποσόν καθαρού διακετυλίου, δέν άγουσι πάντοτε εις τό αύτό άποτέλεσμα. Φαίνεται δ' ότι διάφορα αίτια (ώς ή θερμοκρασία, τό ΡΗ του διαλύματος κ.λ.) επιφέρουσι διαταραχήν τινα επί της διαλυτότητος της συμπλόκου μεταλλικής ένώσεως.

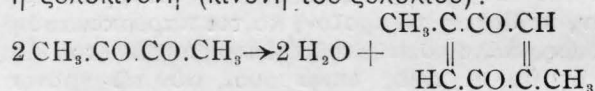
β) Ετερον σοβαρόν μειονέκτημα της μεθόδου ταύτης είναι εις τό ό,τι άφορᾷ την εύαισθησίαν της αντίδράσεως. Είναι γνωστόν ότι τό διμεθυλογλυοξιμικόν νικέλιον είναι άλας κάλως κρυσταλλούμενον, ίσχυράς έρυθράς χροιάς και λίαν δυσδιάλυτον. Εάν όμως τό διάλυμα του διακετυλίου είναι άραιόν, ό σχηματισμός του άλατος τούτου έπιβραδύνεται ή και δυσχεραίνεται. Εν άραιώσει 1:2000 τό σχηματιζόμενον ίζημα είναι έλάχιστον και άπαιτεῖ μακρόν χρόνον ίνα παραχθῆ εν άραιώσει δε 1:5000 ή αντίδρασις δέν έπιτυγχάνεται ειμή εντός 24 ώρων, διά του σχηματισμού έλάχιστων μικροσκοπικών κρυστάλλων, ών ή συλλογή και ή ζύγισις είναι άδύνατος. Εις μεγαλύτερας εισέτι

άραιώσεις ούδέν άπολύτως έπιτυγχάνεται. Αφ' έτέρου ή πείρα έδειξεν εις τους έρευνητάς ότι πολλάκις ή εξέτασις γίνεται επί άραιών διαλυμάτων και αφ' έτέρου ότι τό όριον της αντίδράσεως πρακτικώς εύρίσκετο εν άραιώσει 1.2000 και έπομένως δέν είναι δυνατόν να είναι τις άσφαλής διά την συλλογήν και ζύγισιν ίζημάτων προερχομένων εκ διαλυμάτων π.χ. ών ή άραιώσις κυμαίνεται από 1:2000 μέχρις 1:500.

Διά τους λόγους τούτους οί άνωτέρω συγγραφείς έπεδίωξαν να άνεύρωσιν αντίδρασις δι' ών να είναι δυνατόν να έπιτυγχάνεται και καλή μέθοδος προσδιορισμού του διακετυλίου, ήν έφηήμοσαν και ήτις περιγράφεται εν τοις κατωτέρω. Ως προς την ποιοτικήν εξέτασιν άναγράφουσι χρωματομετρικήν αντίδρασιν, ήτις, ως εκ της άπλότητος και εύαισθησίας αύτης, δύναται να χρησιμεύση διά την εύχερη άνίχνευσιν του διακετυλίου.

Αναζήτησις του διακετυλίου διά σχηματισμού της ξυλοκινόνης.

Είναι γνωστόν ότι αί α-δικετόναι εν άλκαλικῷ ύγρῷ δύνανται εκ δύο μορίων, δι' άποβολής ύδατος, να σχηματίσωσι κυκλικάς ένώσεις, και δη κινόνας. Ούτως εκ του διακετυλίου παρασκευάζεται καστανοκίτρινον φθορίζον προϊόν, ή ξυλοκινόνη (κινόνη του ξυλλίου):



Διά την εκτέλεσιν της αντίδράσεως τίθενται εν δοκιμαστικῷ σωλήνι 5 έως 10 κ. έ. του περιέχοντος τό διακετύλιον διαλύματος, προστίθεται μικρά ποσότης στερεοῦ ΚΟΗ και θερμαίνεται μέχρι βρασμού, ότε, παρουσίᾳ διακετυλίου, τό ύγρόν προσλαμβάνει σταθεράν καστανοκιτρίνην χροιάν έστω και άν ό βρασμός παραταθῆ επί μακρόν. Η αντίδρασις αύτη είναι εισέτι λίαν σαφής και άν τό ύδατικόν διάλυμα του διακετυλίου είναι 1:20 000.

Διά την άνωτέρω αντίδρασιν ήδύνατό τις να παρατήρησῃ ότι και πολυάριθμοι έτεροι ένώσεις, και ιδίᾳ τά σάκχαρα, παρέχουσι θερμαινόμενα μετά καυστικού κάλεος κιτρινοκαστανίνους χρώσεις. Διά τουτο ή αντίδρασις αύτη δέν δύναται να θεωρηθῆ ότι είναι ειδική και έπομένως δέν δύναται να χρησιμοποιηθῆ μετά βεβαιότητος παρά μόνον επί παρουσίᾳ καθαροῦ διακετυλίου.

Εις την άνωτέρω παρατήρησιν δύναται τις να άπαντήσῃ ότι ή αναζήτησις του διακετυλίου γίνεται μόνον επί άποσταγμάτων ή ούσιων άποχωριζομένων δι' ύδρατμών. Ούτως άπόσταγμα γάλακτος (άμιγοῦς διακετυλίου) ούδεμίαν χρωστικήν αντίδρασιν παρέχει, και έπομένως δέν δύναται να ύποτεθῆ ότι τό γάλα περιείχε διακετύλιον. Έννοεῖται ότι εάν ήθελε παρασυρθῆ κατά την άπόσταξιν άφρός, πιθανώς να παρήγετο αντίδρασις προσομοία προς την του δια-

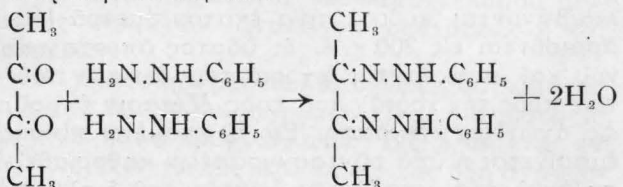
κετυλίου· τὸ τοιοῦτον ὁμως ἤθελε παρατηρηθῆ καὶ εὐκόλως δύναται νὰ ἀποφευχθῆ διὰ δευτέρας ἀποστάξεως.

Διὰ τῆς ἀνωτέρω ταχείας ταύτης μεθόδου δυνάμεθα νὰ διαπιστώσωμεν τὴν ὑπαρξιν προϊόντων ἀμιγῶν διακετυλίου, διότι ἐάν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν δὲν παράγεται χρώσις, τοῦτο ἐμφαίνει ὅτι ἐν τῷ ἀποστάγματι δὲν ὑπάρχει οὔτε ἴχνος διακετυλίου. Ἐάν ὁμως ἡ ἀντίδρασις εἶναι θετικὴ ἢ ἀμφίβολος, τότε ἐκτελοῦνται ἄλλαι μέθοδοι ἀσφαλέστεραι πρὸς χαρακτηρισμὸν τοῦ διακετυλίου.

Ἐπίδρασις διακετυλίου ἐπὶ τῆς φαινυλυδραζίνης.

Αἱ α-δικετόναι (καὶ ἐπομένως τὸ διακετύλιον) σχηματίζουν ὡς τὰ ἀνάγωγικά σάκχαρα φαινυλυδραζόνας καὶ ὄζαζόνας· οὕτως ἐν μόριον φαινυλυδραζίνης ἀντιδρᾷ μετὰ μιᾶς κετονικῆς ὁμάδος τοῦ διακετυλίου καὶ σχηματίζει φαινυλυδραζόνη τοῦ τύπου $\text{CH}_3\text{C}(\text{N.NH.C}_6\text{H}_5)\text{CO.CH}_3$. Ἡ ἔνωσις αὕτη σχηματίζεται εὐχερῶς ἐν ψυχρῷ καὶ ἐν αὐτῷ ἔτι τῷ ὕδατικῷ διαλύματι.

Διὰ περισσείας φαινυλυδραζίνης καὶ ἐν τῇ θερμοκρασίᾳ τοῦ ζέοντος ὕδρολύτρου, δεύτερον μόριον τῆς φαινυλυδραζίνης ἀντιδρᾷ πρὸς τὸ δεύτερον καρβονύλιον τοῦ διακετυλίου καὶ σχηματίζει τὴν διακετυλοζαζόνην, κατὰ τὴν ἐπομένην ἀντίδρασιν :

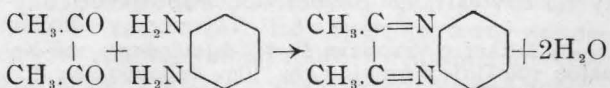


Δέον νὰ ληφθῆ ὑπ’ ὄψιν ὅτι μετὰ τῶν πτητικῶν ἢ δι’ ὕδρατιμῶν παρασυρομένων οὐσιῶν μόνον τὸ διακετύλιον καὶ τὰ ἀνώτερα α-δικετονικά ὁμόλογα αὐτοῦ σχηματίζουν ὄζαζόνας, ἐξ οὗ ἐμφαίνεται πόσον εἰδικὴν σημασίαν ἔχει ἡ ἀντίδρασις αὕτη, εἰς ἣν ὁμως ἔχει τις νὰ ὑποδείξῃ τὴν ἐπομένην λίαν ἐνδιαφέρουσαν παρατήρησιν : Κατὰ γενικὸν κανόνα, κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῆς φαινυλυδραζίνης δὲν σταματᾷ τις εἰς τὸ στάδιον τῆς ἐπιτεύξεως τῆς φαινυλυδραζόνης, ἀλλ’ ἐπιδιώκει πάντοτε νὰ ἐπιτύχῃ καὶ τὴν ὄζαζόνην ὡς ἐκ τῶν κρυσταλλογραφικῶν ἰδιοτήτων τὰς ὁποίας παρουσιάζει καὶ αἱ ὁποῖαι πολλάκις εἶναι λίαν σαφεῖς. Προκειμένου λοιπὸν περὶ διακετυλίου, ἀπεδείχθη πειραματικῶς ὅτι ἡ φαινυλυδραζόνη κέκτηται τὴν ἰδιότητα νὰ ἐμφανίζεται ὑπὸ λίαν χαρακτηριστικὴν κρυσταλλικὴν μορφήν, τοῦτέστιν ὑπὸ μορφήν ὁμαδικῶν κρυστάλλων χιαστὶ ἐμφανιζομένων, ἐνῶ ἡ ὄζαζόνη δὲν σχηματίζει παρά μικροῦς καὶ οὐχὶ ὁμαδικούς χαρακτηριστικούς κρυστάλλους. Ἐπομένως, ἀπὸ ἀπόψεως χαρακτηρισμοῦ τοῦ διακετυλίου, ἡ φαινυλυδραζόνη φαίνεται ὅτι ὑπερέχει τῆς ὄζαζόνης, ἀφοῦ ἄλλως τε καὶ ἡ

παρασκευὴ τῆς ὕδραζόνης εἶναι εὐκολωτέρα καὶ ταχύτερα τῆς παρασκευῆς τῆς ὄζαζόνης. Διὰ τὴν παρασκευὴν δὲ τῆς διακετυλοφαινυλυδραζόνης τίθενται ἐν δοκιμαστικῷ σωλῆνι 5 κ. ἐ περίπου ἐκ τοῦ περιέχοντος τὸ διακετύλιον διαλύματος. Συνιστάται ὅπως ἡ ἐργασία γίνεται ἐπὶ ἀραιῷ διαλύματι ἵνα λαμβάνονται ὠραιότεροι κρυστάλλοι· ἐάν δὲ τὸ διάλυμα τοῦ διακετυλίου εὐρίσκειται ἐν μεγαλυτέρῳ ἀναλογίᾳ τοῦ 1 : 1000, ἀραιούται, ἵνα ἡ ἀραιώσις εἶναι μικρότερα τοῦ ὀρίου τούτου. Προστίθενται 0,5 κ.ἐ. ὕδατικοῦ διαλύματος φαινυλυδραζίνης 1%. Τινὲς κατὰ τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν προσθέτουσι γενικῶς μικρὰν ποσότητα ὀξικοῦ ὀξέος ὅπερ ὁμως κατὰ τοὺς ἀνωτέρω συγγραφεῖς προκαλεῖ τὴν καθίζησιν διὰ σχηματισμοῦ λίαν μικρῶν κρυστάλλων, καὶ οὐχὶ τὸσον καλῶν, δι’ αὐτὸ δὲ προτιμᾶται ἡ ἀντίδρασις νὰ γίνεται ἐν ὕδατικῷ διαλύματι ἐν ψυχρῷ μετὰ παρέλευσιν λεπτῶν τινῶν ἐμφανίζεται ὠραία κιτρίνη χροιά, πέντε δὲ λεπτὰ βραδύτερον τὸ ὑγρὸν θολοῦται καὶ σχηματίζεται τὸ ἴζημα τῆς διακετυλοφαινυλυδραζόνης, ὅπερ ἐντὸς 10-15 λεπτῶν καθίζανει. Ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως ταύτης εἶναι μεγάλη, καθ’ ὅσον καὶ ἐν ἀραιῷ διαλύματι τοῦ διακετυλίου, π.χ. 1:1000, παράγεται ἄφθονον ἴζημα, εἰς δὲ μεγαλυτέρας ἀραιώσεις παράγονται λίαν ἐμφανῆ ἴζηματα. Ἐκεῖνο ὁμως τὸ ὅποιον ἔχει μεγαλυτέραν σημασίαν εἶναι, ὡς ἐλέχθη ἀνωτέρω, αἱ χαρακτηριστικαὶ κρυσταλλογραφικαὶ ἰδιότητες τοῦ ἴζηματος. Τὸ σημεῖον τῆς τήξεως τῆς διακετυλοφαινυλυδραζόνης κεῖται εἰς τοὺς 130° (ἐν καὶ τινες ἀναφέρουσι τοὺς 133°). Ἡ ἀνωτέρω ἐξέτασις ἀποτελεῖ πολὺτιμον μέθοδον ἐλέγχου εἰς ἃς περιπτώσεις αἱ ἄλλαι μέθοδοι εἶναι ἀμφίβολοι.

III. Νέα μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ διακετυλίου.

Ἡ ἀρχὴ τῆς μεθόδου ταύτης στηρίζεται εἰς τὸ ὅτι, ὡς γνωστόν, ἡ κετονικὴ ὁμάς δύναται νὰ συμπυκνωθῆ μετ’ ἀμινικῆς τοιαύτης ἐτέρου μορίου καὶ νὰ σχηματίσῃ, μετ’ ἀποβολῆς ὕδατος, ἐνώσεις τοῦ τύπου $>\text{C:N.R}$. Προκειμένου περὶ τῶν α-δικετονῶν, ὡς τὸ διακετύλιον, ἐκάστη ὁμάς CO δύναται νὰ συμμετέχῃ εἰς ἀντίδρασιν τινα τοιαύτης φύσεως, ἐφ’ ὅσον αἱ δύο ἀμινομάδες αἱ ὁποῖαι θὰ ἀντιδράσωσιν, εὐρίσκονται ἠνωμένοι εἰς δύο γειτονικά ἐπίσης ἄτομα ἄνθρακος. Τοιαῦται ἐνώσεις εἶναι αἱ ο-διαμῖνοι. Οὕτω τὸ διακετύλιον δύναται νὰ σχηματίσῃ διὰ συμπυκνώσεως μετὰ τοῦ ο-διαμινοβενζολίου, παράγωγον ἀνήκον εἰς τὰς κινολαλίνες :



Ἡ κινολαλίνη αὕτη εἶναι οὐσία κεχρωσμένη καὶ

δύναται να χρησιμοποιηθῆ διὰ χρωματομετρικὸν προσδιορισμὸν. Δυστυχῶς τῆς ο-φαιτυλενοδιαμίνης ἡ παρασκευὴ εἶναι δυσχερής. Ἀντιθέτως εἶναι πολὺ εὐχερεστέρα ἡ παρασκευὴ ἀνωτέρων ὁμολόγων, ὡς τῆς τολουυλενοδιαμίνης.

Ποιοτικὴ ἀντίδρασις τολουυλενοδιαμίνης καὶ διακετυλίου. Λαμβάνονται 10 κ.έ. τοῦ πρὸς ἐξέτασιν διαλύματος ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλήνος, ἐν ᾧ προστίθενται 0,5 κ.έ. ὕδατικοῦ διαλύματος 1% τολουυλενοδιαμίνης — 3,4 καὶ ἀναταράσσονται. Μετὰ ταῦτα προστίθενται βραδέως διὰ σιφωνίου ἐφαρμοζομένου ἐπὶ τῶν παρειῶν τοῦ σωλήνος 10 κ.έ. πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος, ὅτε ἐμφανίζεται ὠραία κιτρινὴ χροιά ὡς ἐκ τῆς σχηματιζομένης κινουαλίνης. Ἀνακινεῖται ὁ σωλὴν μεθ' ὃ ἀφίεται ἤρεμος ἐπὶ μίαν ὥραν, μετὰ τὴν παρέλευσιν τῆς ὁποίας ἡ παρατηρηθεῖσα χροιά ἐξικνεῖται εἰς τὸ μέγιστον τῆς ἐντάσεως τῆς.

Ἡ εὐαισθησία τῆς ἀντιδράσεως ταύτης εἶναι μεγίστη, καθότι ἡ χροιά δύναται νὰ ἐμφανισθῆ ἔστω καὶ ἐὰν τὸ διακετύλιον εὐρίσκεται ἐν ἀραιώσει 1:100.000, ἐξ οὗ ἐμφαίνεται ὅτι τοῦτο κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην δύναται νὰ ἀνιχνευθῆ καὶ ἐὰν ἔτι εὐρίσκεται εἰς ἐλάχιστα ἴχνη.

Συνιστάται ὅπως ἐκτελεῖται καὶ τυφλὸν πείραμα ἀνευ διακετυλίου ἵνα βεβαιουται ὅτι ἡ τολουυλενοδιαμίνη οὐδεμίαν χρῶσιν παρέχει μετὰ τοῦ θεικοῦ ὀξέος.

Ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου διὰ τὸν χρωματομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ διακετυλίου. 1. Παρασκευὴ ὡς δεικτοῦ, τυπικοῦ ὕδατικοῦ διαλύματος διακετυλίου. Τὸ διακετύλιον δύναται νὰ παρασκευασθῆ χημικῶς καθαρὸν κατὰ τὴν ἐν τοῖς πρόσθεν ἀναγραφομένην μέθοδον, μεθ' ὃ ἐκτελεῖται ἡ προηγουμένη ἀντίδρασις ἐπὶ τιτλοδοτημένων διαλυμάτων διακετυλίου ὡς καὶ εἰς ἀγνώστου περιεκτικότητος διαλύματα

τούτου, τὰ ὁποῖα πρόκειται νὰ προσδιορισθῶσι. Κατ' ἀρχὴν χρησιμοποιεῖται ὡς βᾶσις διάλυμα διακετυλίου 1:5.000. Εἰς τὴν πυκνότητα ταύτην ἡ σχηματιζομένη κινουαλίνη ἐμφανίζει σχετικῶς καλὴν χροιάν. Ἐὰν τὸ ἐξεταζόμενον ὑγρὸν παρέχῃ ἐντατικωτέραν χροιάν, ἀραιούται καταλλήλως, εἰς τρόπον ὥστε νὰ προσεγγίξῃ τὸν δείκτην (διότι οἱ χρωματομετρικοὶ προσδιορισμοὶ δὲν ἔχουσιν ἀξίαν ἐὰν τὰ δύο πρὸς σύγκρισιν λαμβανόμενα ὑγρά δὲν ἔχωσι παρομοίαν περιῶν περιεκτικότητάς). Ἀντιθέτως δέ, ἐὰν τὸ πρὸς ἐξέτασιν ὑγρὸν ἐμφανίζῃ ἀσθενεστέραν τοῦ δείκτου χροιάν, παρασκευάζεται νέος δείκτης εἰς ἀραιώσιν 1:10.000 ἢ 1:20.000 κ.λ.

2. Παρασκευὴ κλίμακος δεικτῶν. Διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς προηγουμένης μεθόδου, ἀπαιτεῖται νὰ χρησιμοποιηθῆ καθαρὸν διακετύλιον καὶ δι' ἐκάστην δοκιμασίαν νὰ ἐπαναλαμβάνεται ἡ παρασκευὴ διαλυμάτων δεικτῶν, καταλλήλως ἀραιωθέντων. Δύναται ὅμως τὰ διαλύματα ταῦτα τοῦ καθαρῦ διακετυλίου νὰ ἀντικατασταθῶσι διὰ σταθεροῦ καὶ ὠρισμένης συστάσεως διαλύματος κεχρωσμένης οὐσίας δεικνυούσης ἀκριβῶς τὴν χροιάν τῆς κινουαλίνης, ἣτις ἐμφανίζεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τοῦ διακετυλίου ἐπὶ τῆς τολουυλενοδιαμίνης, καὶ πρὸς τοῦτο χρησιμοποιεῖται ὕδατικὸν διάλυμα διχρωμικοῦ καλίου. Πρὸς τοῦτο παρασκευάζεται ἀρχικὸν διάλυμα διχρωμικοῦ καλίου 1%, ἐξ οὗ λαμβάνονται κυβικά τινα ἑκατοστόμετρα (N). ἀραιοῦνται εἰς 200 κ.έ. δι' ὕδατος ἀπεσταγμένου καὶ συγκρίνεται ἡ χροιά τῶν δεικτῶν τούτων πρὸς τὴν χροιάν τοῦ πρὸς ἐξέτασιν ὑγροῦ, ὡς ἀνωτέρω ἀνεγράφη. Ἐν τῷ ἐπομένῳ πινάκι ἐμφαίνεται ἡ ὑπὸ τῶν συγγραφέων καθορισθεῖσα ἀναλογία μεταξὺ τῶν δεικτῶν τοῦ διαλύματος τοῦ διχρωμικοῦ καλίου καὶ τοῦ ποσοῦ τοῦ διακετυλίου τοῦ παρέχοντος κινουαλινικὸν διάλυμα τῆς αὐτῆς χροιάς :

Περιεκτικότης τυπικῶν διαλυμάτων διακετυλίου	1:1000	1:2000	1:5000	1:10.000	1:20.000	1:50.000
Τιμὴ τοῦ N (κ.έ. διαλύματος διχρωμικοῦ καλίου 1% ἵνα ἀραιωθοῦν εἰς 200 κ.έ.) . . .	6,7 κ.έ.	5 κ.έ.	3 κ.έ.	1,9 κ.έ.	1 κ.έ.	0,5 κ.έ.

(Ἐπεταὶ τὸ τέλος)

Ἡ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ *

*Υπὸ τοῦ κ. ΓΕΩΡΓΙΟΥ Α. ΒΑΡΒΟΓΛΗ, Ἐπιμελητοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου Ὁργαν. Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν

Εἶναι γνωστὸν ὅτι αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις, εἴτε ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ συνθετικῶς παρασκευαζόμε-

*) Διάλεξις γενομένη ἐν τῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημείου τοῦ Πανεπιστημίου τὴν 10ην Φεβρουαρίου 1937 κατὰ τὴν 72αν συνάθροισιν τῆς σειρᾶς τῶν Ὁμιλιῶν ἐπὶ θεμάτων Χημείας καὶ Φυσικῆς.

ναι, εἴτε ἐκ φυσικῶν προϊόντων λαμβανόμεναι, οὐδέποτε ἀπαντοῦν εἰς καθαρὰν κατάστασιν, ἀλλὰ πάντοτε ἐν μίγματι μετ' ἄλλων. Καὶ διὰ μὲν τὰς ἐκ φυσικῶν προϊόντων λαμβανομένας τὸ πρᾶγμα εἶναι λογικόν, ὅσον δ' ἀφορᾷ εἰς τὰς συνθετικῶς παρασκευαζόμενας αὐταί, ἀφ' ἐνός

μὲν λόγῳ δευτερευουσῶν ἀντιδράσεων, αἵτινες ὀπωσδήποτε χωροῦν παραλλήλως, ἀφ' ἑτέρου δ' ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τὸ πλεῖστον τῶν ὀργανικῶν ἀντιδράσεων παριστᾷ συστήματα ἰσορροπίας, εὐρηγνται μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως ἐν μίγματι μετ' ἄλλων σωμάτων. Ὁ εἰς καθαρὰν κατάστασιν ἀποχωρισμὸς ὀργανικῆς τινος οὐσίας, ὀπωσδήποτε καὶ ὀπουδήποτε καὶ ἂν πρόκειται αὕτη νὰ χρησιμοποιηθῆ περαιτέρω, εἶναι ἀπολύτως ἀπαραίτητος, ἐπιτυγχάνεται δ' ἀναλόγως τῆς φύσεως αὐτῆς ταύτης τῆς καθαιρομένης οὐσίας, ὡς καὶ τῶν συμπαρομαρτουσῶν προσμίξεων, ἄλλοτε εὐκολώτερον, ἄλλοτε δυσκολώτερον.

Προκειμένου ν' ἀποχωρισθῆ ἔνωσις τις ἐκ μίγματος μὴ ὁμογενοῦς, ἐν ᾧ εὐρηται ὑπὸ μορφήν ἰζήματος, αἰωρήματος κ.λ., ὁ διαχωρισμὸς οὐδεμίαν συνήθως παρουσιάζει δυσκολίαν, γίνεται δὲ διὰ τῶν γνωστῶν μεθόδων τῆς διηθήσεως, φυγοκεντρήσεως κ.λ. Ἀντιθέτως ὁ ἐξ ὁμογενῶν μιγμάτων ἢ διαλυμάτων ἀποχωρισμὸς οὐσίας τινὸς παρουσιάζει σημαντικὰς δυσχερείας, καὶ δὴ εἰς τὰς ἐξῆς κυρίως περιπτώσεις:

1) Ὄταν ἡ ἐν τῷ διαλύματι συγκέντρωσις τῆς οὐσίας, ἣν πρόκειται ν' ἀποχωρίσωμεν καὶ καθαρίσωμεν, εἶναι λίαν μικρά.

2) Ὄταν ἡ ἀποχωριζομένη οὐσία εἶναι εὐαποσύνθετος ἢ ὀπωσδήποτε εὐπρόσβλητος.

3) Ὄταν πρόκειται περὶ ἀποχωρισμοῦ μίγματος σωμάτων ἀναλόγου συντάξεως ἢ καὶ ἰσομερῶν.

Αἱ κλασσικαὶ μέθοδοι ἀποχωρισμοῦ σώματός τινος ἐξ ὁμογενῶν μιγμάτων εἶναι ἢ ἀπόσταξις ἐν γένει καὶ ἢ κρυστάλλωσις. Εἰς ὠρισμένας ἐν τούτοις περιπτώσεις, καὶ δὴ εἰς τὰς ἤδη ἀναφερθείσας, αἱ δύο κλασσικαὶ αὗται μέθοδοι μόνον μετὰ σχετικῆς ἐπιτυχίας δύνανται νὰ ἐφαρμοσθῶσιν. Εἰς τὰς δύο ταύτας μεθόδους προσετέθησαν κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἢ διαπίδουσις καὶ ἢ προσρόφησης ἐπὶ στερεῶν σωμάτων. Καὶ ἡ μὲν διαπίδουσις χωρίζει τὰ μόρια τῶν διαφόρων ἐνώσεων ἀναλόγως τοῦ μεγέθους καὶ τῆς μάζης αὐτῶν, ἐνδεικνυομένη κυρίως διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν ἀνοργάνων ἰόντων, ὡς καὶ ὀργανικῶν ἐνώσεων μικροῦ, κάτω συνήθως τοῦ 300, μοριακοῦ βάρους ἀπὸ ἐνώσεων μεγαλυτέρου τοιοῦτου, οὐχὶ ὅμως καὶ ἀναλόγως τῆς χημικῆς συστάσεως τῶν διαχωριζομένων σωμάτων. Τοῦτο ἐπιτυγχάνει ἢ προσρόφησης. Ἡ προσρόφησης εὐρίσκει ποικιλωτάτας ἐφαρμογὰς, τόσον ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ, ὅσον καὶ ἐν τῇ βιομηχανίᾳ. Μεταξὺ τῶν κυριωτέρων καὶ γνωστοτέρων ἐφαρμογῶν τῆς προσροφήσεως τυγχάνουν ὁ ἀποχρωματισμὸς καὶ ἐξευγενισμὸς τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων, ἢ ἀντασφύγιονος προσωπίς κ.λ. Ἀξιοσημείωτον εἶναι ὅτι πολὺ πρὸ τῆς μελέτης καὶ ἐφαρμογῆς τῆς προσροφήσεως ὑπὸ τῆς ἐπιστήμης εὐρεν αὕτη ἐμπειρικῶς ἐφαρμογὴν. Οὕτως ἐν τῇ Ἄπω Ἀνατολῇ ἀπὸ ἀμνημονεύτων χρόνων ἐφαρμόζεται ἢ ἐξῆς μέθοδος πρὸς παρα-

σκευὴν χρώματός τινος γνωστοῦ ὑπὸ τὸ ὄνομα πράσινον τῆς Κίνας. Ἡ χρωστικὴ αὕτη περιέχεται εἰς τὰς ρίζας φυτοῦ τινος τῆς οἰκογενείας τῶν ραμνωδῶν. Αἱ ρίζαι ἐκχυλίζονται δι' ὕδατος καὶ εἰς τὸ ἐκχύλισμα βυθίζονται τεμάχια βαμβακεροῦ ὑφάσματος. Ταῦτα μετὰ μικρὰν ἐν τῷ ἐκχύλισματι παραμονὴν προσλαμβάνουν ἐκ τοῦτου διὰ προσροφήσεως μόνον τὴν χρωστικὴν, ἐκπλυνόμενα δὲ ἐπανειλημμένως δι' ὕδατος ἀποδίδουν ταύτην. Τὸ πρασίμως κεχρωσμένον διάλυμα δι' ἐξατμίσεως παρέχει τὸ χρῶμα εἰς καθαρὰν κατάστασιν.

Αἱ ἐπὶ τῶν φυραμάτων ἐργασίαι τοῦ Willstätter, ὡς καὶ αἱ ἐπὶ τῶν δεψικῶν ὕλων κ.λ. ἀνάλογοι τοῦ Wislicenus ἐτελειοποίησαν σημαντικώτατα τὰς διαφόρους μεθόδους τῆς προσροφήσεως.

Ἐφαρμογὴν τῆς προσροφήσεως ἀποτελεῖ ἡ καλουμένη τριχοειδῆς ἀνάλυσις (Capillaranalyse). Αὕτη παρουσιάζει ὠρισμένας ὁμοιότητας πρὸς τὴν χρωματογραφίαν, ἀνεκαλύφθη δὲ καὶ ἐφηρμοσθῆ ὑπὸ τοῦ Goppelsöder πρὸς πιστοποίησιν τοῦ ἂν διαλύματα χρωστικῶν περιέχουν ἐν διαλύσει μίαν ἢ περισσοτέρας τοιαύτας. Ἐντὸς τοῦ πρὸς ἐξέτασιν διαλύματος βυθίζονται ταινίαι διηθητικοῦ χάρτου, ὅτε τὸ διάλυμα δυνάμει τοῦ τριχοειδοῦς φαινομένου ἀνέρχεται εἰς ὕψος τι ἐν τῷ χάρτι. Αἱ ἐν τῷ διαλύματι ὅμως χρωστικαὶ συμπαρὰσύνονται ὑπὸ τοῦ διαλυτικοῦ ὕγρου εἰς διάφορον ὕψος ἐκάστη, λόγῳ δ' ἐξατμίσεως τοῦ διαλυτικοῦ ὕγρου καὶ προσροφήσεως ἀποβάλλονται ἐν στερεᾷ καταστάσει εἰς ἄλλεπαλλήλους ζώνας, καὶ δὴ τόσας, ὅσαι εἶναι αἱ ἐν τῷ διαλύματι χρωστικαί. Ἡ μέθοδος, ὡς ἤδη ἐλέχθη, μόνον ὡς μέθοδος ἀνιχνεύσεως δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ.

Συνδυασμὸν οὕτως εἶπειν τῶν διαφόρων μεθόδων καὶ ἐφαρμογῶν τῆς προσροφήσεως ἀποτελεῖ ἡ χρωματογραφικὴ ἀνάλυσις ἢ χρωματογραφία. Ἡ μέθοδος, παρ' ὅ,τι θὰ ἐνόμιζέ τις, εἶναι παλαιά, συμπληρωθείσης ἤδη τριακονταετίας, ἀφ' ἧς πρῶτος ἀνεκάλυψε καὶ ἐφήρμοσεν αὐτὴν ὁ Ρῶσσος βοτανολόγος M. Tswett. Ἐὰν διάλυμα ἐγχρόων οὐσιῶν ἀναταραχθῆ μετὰ τῆς καταλλήλου προσροφητικῆς ὕλης, τότε, ἀναλόγως τῆς ποσότητος τοῦ προσροφούντος μέσου καὶ τῶν χρωστικῶν ὡς καὶ τοῦ συντελεστοῦ προσροφήσεως τῶν τελευταίων, διαμοιράζονται αὗται μεταξὺ τῶν δύο φάσεων. Ἐὰν αἱ συνθηκαὶ τῆς ἐργασίας εἶναι εὐνοϊκαὶ διὰ τὴν προσρόφησην, τότε αἱ διαφοροὶ χρωστικαὶ εἰσδύουν ἐντὸς τοῦ προσροφούντος σώματος, ἔνθα καὶ ἐμπλουτίζονται, ἐκ τοῦ λαμβανομένου ὅμως προσροφήματος δὲν εἶναι δυνατὴ ἢ ἀπομόνωσις μιᾶς ἐκάστης τῶν προσροφηθεισῶν χρωστικῶν. Ἐὰν ὅμως κατὰ τὴν προσρόφησην χρησιμοποιηθῆ τοιαύτη πειραματικὴ διάταξις, ὥστε τὸ διάλυμα νὰ διέρχεται διὰ τοῦ προσροφούντος σώματος κατὰ μίαν καὶ μόνην κατεύθυνσιν, ἢ προσρόφησης γίνεται κατὰ τοιοῦτον τρόπον.

πον, ὥστε ὁ ἀποχωρισμὸς ἐπιτυγχάνεται πλήρως. Ἡ μικρὰ αὕτη τροποποίησις τῆς προσροφήσεως ἀποτελεῖ τὴν βάσιν τῆς χρωματογραφίας. Ὡς ἤδη ἐλέχθη, ταύτην ἐφήρμοσε πρῶτος ὁ Ρῶσσος Tswett διὰ τὸν διαχωρισμὸν χρωστικῶν καὶ δὴ τῶν ἐν τῷ ἐκχυλίσματι πρασίνων φύλλων εὐρισκομένων τοιούτων. Ὡς προσροφητικὸν μέσον ἐχρησιμοποίησεν CaCO_3 ὑπὸ μορφὴν κόνεως, ἐντὸς κατακορύφου σωλήνος, δι' οὗ ἄφινε νὰ διέλθῃ τὸ ἐν πετρελαϊκῷ αἰθέρι ἐκχύλισμα τῶν χρωστικῶν. Καὶ ἐνῶ μέχρι τῆς ἐποχῆς ἐκείνης, ἦτοι τοῦ 1906, ἡ χρωστικὴ τῶν φύλλων ἐθεωρεῖτο ἐνιαῖον σῶμα, παρετήρησεν ὅτι κατὰ τὴν δίοδον τοῦ διαλύματος αὐτῆς διὰ τῆς στήλης τοῦ CaCO_3 ἐσηματίζοντο ἐν αὐτῇ ἔγχροιοι δακτύλιοι χωριζόμενοι ἀπ' ἀλλήλων δι' ἀχρόων τοιούτων καὶ δὴ κατὰ σειρὰν εἰς κίτρινος, δύο πράσινοι καὶ τέλος τρεῖς ὁμοίως κίτρινοι, ἐνῶ τὸ διερχόμενον διάλυμα ἦτο κιτρίνως κεχρωσμένον. Τὸ οὕτω ληφθὲν προσρόφημα ἐκάλεσεν ὁ Tswett «χρωματογράμμα», ἐκ τούτου δὲ ἔλαβε καὶ ἡ ὅλη μέθοδος τὸ ὄνομα.

Ἀκόμη σαφέστερος γίνεται ὁ χωρισμὸς τῶν ἐγχρόων ζωνῶν ἐὰν διὰ τῆς στήλης τοῦ CaCO_3 ἀφήσωμεν νὰ διέλθῃ καθαρὸν διαλυτικὸν ὑγρὸν, ὅποτε γίνεται ἡ λεγομένη «ἐμφάνις» τοῦ χρωματογράμματος. Τότε οἱ ἔγχροιοι δακτύλιοι καθίστανται στενότεροι καὶ σαφέστεροι, ἐνῶ αἱ διαχωρίζουσαι αὐτοὺς ζῶναι τοῦ CaCO_3 ἀποχρωματίζονται ἐντελῶς μὴ περιέχουσαι πλέον ἐκ τῆς χρωστικῆς ἐν προσροφῆσει. Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἐργασίας ἀρκεῖ νὰ τεμαχισθῇ ἡ στήλη τοῦ CaCO_3 εἰς τὰ μεταξὺ τῶν ἐγχρόων δακτυλίων κενὰ καὶ ἕκαστον τμήμα νὰ ἐκχυλισθῇ κεχωρισμένως διὰ τοῦ καταλλήλου διαλυτικοῦ ὑγροῦ, ὅπως ἐκάστη ἐκ τῶν χρωστικῶν ἦτις περιείχετο εἰς τὰ πράσινα φύλλα, ληφθῆ εἰς καθαρὰν κατάστασιν. Ὁ Tswett περιωρίζετο συνήθως εἰς τὴν διαπίστωσιν μόνον τοῦ συνθέτου ἢ μὴ χρωστικῆς τινος, χωρὶς νὰ ἐπιχειρήσῃ τὴν εἰς καθαρὰν κατάστασιν παρασκευῆν, ὡς καὶ τὴν μελέτην ἐκάστης τῶν οὕτω λαμβανομένων χρωστικῶν.

Οὕτω τὴν χρωματογραφίαν δυνάμεθα νὰ διαιρέσωμεν εἰς τρεῖς διακεκριμένας ἀπ' ἀλλήλων πράξεις: εἰς τὴν κυρίως προσρόφῃσιν, εἰς τὴν ἐμφάνισιν τοῦ ληφθέντος χρωματογράμματος καὶ εἰς τὴν ἐκ τοῦ προσροφήματος ἀνάληψιν μιᾶς ἐκάστης τῶν χρωστικῶν, αἵτινες ἐχωρίσθησαν διὰ τῆς χρωματογραφίσεως.

Ἡ θεωρητικὴ ἐξήγησις τῆς χρωματογραφικῆς ἀναλύσεως ἐδόθη ἐν γενικαῖς γραμμαῖς ἤδη ὑπὸ τοῦ Tswett. Πρόκειται περὶ ἐκλεκτικῆς προσροφήσεως ἀναλόγως τοῦ διαφόρου συντελεστοῦ καὶ τῆς διαφόρου τάσεως προσροφήσεως διαφόρων οὐσιῶν ἔναντι κοινοῦ προσροφητικοῦ μέσου.

Ἔστω π.χ. ὅτι εἰς μίγμα διαφόρων χρωστικῶν οὐσιῶν προστίθεται ποσὸν τι τοῦ προσροφητικοῦ σώματος. Τοῦτο ἔχει μίαν ὀρισμένην

ικανότητα προσροφήσεως, προσροφητικὴν χωρητικότητα οὕτως εἰπεῖν, καθοριζομένην ἐκ τῆς χημικῆς του συστάσεως, τῆς ὑφῆς του κ.λ. Ἐὰν λοιπὸν ἡ ἱκανότης προσροφήσεως τοῦ προστεθέντος σώματος εἶναι τοιαύτη, ὥστε νὰ δύναται νὰ προσροφήσῃ τὸ σύνολον τῶν ἐν διαλύσει χρωστικῶν, πράγματι τοῦτο συμβαίνει, οὐδὲν δὲ τὸ ἀξιοσημείωτον παρατηρεῖται. Ἄν ὁμοῦς ἡ τοιαύτη ἱκανότης αὐτοῦ ἐπαρκῆ διὰ τὴν προσρόφῃσιν μέρους μόνον τῶν χρωστικῶν, τότε εἶναι λογικόν, καὶ πράγματι οὕτω συμβαίνει, ὅτι θὰ προσροφηθῇ ἐκείνη ἢ ἐκεῖναι ἐκ τῶν χρωστικῶν οὐσιῶν, αἵτινες ἔχουν κατὰ σειρὰν τὴν μεγίστην τάσιν πρὸς προσρόφῃσιν, αὕτη δὲ θὰ ἐξακολουθήσῃ μέχρις οὗ τὸ προσροφῶν σῶμα δὲν εἶναι πλέον εἰς θέσιν νὰ προσλάβῃ περαιτέρω διὰ προσροφήσεως χρωστικῆς, ἔχει δηλ., οὕτως εἰπεῖν, κορεσθῇ.

Ἄναλογον συμβαίνει κατὰ τὴν χρωματογραφίαν. Ἄν δηλ. φαντασθῶμεν εἰς τὸ ἤδη μνημονευθὲν πείραμα τοῦ Tswett τὴν στήλην τοῦ CaCO_3 διαιρουμένην εἰς λεπτότατα στρώματα, τότε τὸ διὰ τῆς στήλης διερχόμενον διάλυμα συναντᾷ κατ' ἀρχὰς τὸ ἀνώτατον στρώμα τοῦ CaCO_3 , τὸ ὁποῖον δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὁσονδήποτε λεπτόν. Τοῦτο ἔχει μίαν ὀρισμένην, μικρὰν βεβαίως, λόγῳ τῆς μικρότητος αὐτοῦ, προσροφητικὴν ἱκανότητα, εἶναι συνεπῶς ἐπόμενον ὅτι δὲν θὰ ἐξαρκέσῃ διὰ τὴν προσρόφῃσιν τοῦ συνόλου τῶν ἐν τῷ διαλύματι χρωστικῶν, ἀλλ' ὅτι θὰ προσροφήσῃ ἐκείνην μόνον, ἦτις δεικνύει τὴν μεγαλύτεραν ἐξ ὄλων τῶν ἄλλων τάσιν προσροφήσεως, ἔστω δ' ἡ χρωστικὴ αὕτη Α. Τὸ διάλυμα νῦν, ἀφοῦ ἔχασε μέρος τῆς οὐσίας ἦτις παρουσιάζει τὴν μεγαλύτεραν τάσιν προσροφήσεως, τῆς Α, ἔρχεται εἰς τὸ δεύτερον στρώμα, ὅπου ἐπαναλαμβάνεται τὸ αὐτὸ φαινόμενον, ὁμοίως δὲ καὶ εἰς τὸ τρίτον, τέταρτον κ.λ., μέχρις οὗ ἡ οὐσία Α ἐκλείψῃ τελείως ἐκ τοῦ διαλύματος, προσροφηθεῖσα ἤδη εἰς τὰ στρώματα, δι' ὧν τὸ διάλυμα διήλθε. Κατὰ τὴν εἴσοδον νῦν τοῦ διαλύματος εἰς νέον στρώμα, τὸν ρόλον τῆς οὐσίας Α ἀναλαμβάνει ἕτερα Β, ἦτις νῦν δεικνύει ἐξ ὄλων τῶν ἐν διαλύσει εἰσέτι ἀπομεινουσῶν χρωστικῶν τὴν μεγίστην τάσιν προσροφήσεως. Τὸ αὐτὸ φαινόμενον ἐπαναλαμβάνεται μὲ μίαν ἐκάστην τῶν ἐν τῷ διαλύματι χρωστικῶν, μέχρις οὗ καὶ ἡ παρουσιάζουσα τὴν ἀσθενεστάτην τάσιν προσροφήσεως προσροφηθῇ καὶ αὕτη εἰς τὸ κατώτερον μέρος τοῦ σωλήνος, τὸ δὲ διερχόμενον ὑγρὸν γίνῃ ἄχρουν.

Ἡ τοιαύτη δοθεῖσα ἐξήγησις τῶν κατὰ τὴν χρωματογραφίαν συμβαινόντων, μόνον ἐν γενικαῖς γραμμαῖς εἶναι ἱκανοποιητικὴ, διότι ἀσφαλῶς δὲν εἶναι δυνατόν νὰ παραδεχθῶμεν ὅτι ἡ ἐπιφάνεια ἐκάστου κοκκιδίου τοῦ προσροφῶντος μέσου δεσμεύει ἐξ ἀρχῆς ἀποκλειστικῶς μόνον τὴν χρωστικὴν ἐκείνην, ἦτις δεικνύει τὴν μεγίστην τάσιν προσροφήσεως. Λογικώτερον εἶναι νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἤδη εἰς τὸ πρῶτον ὑποθετικὸν ἐπί-

πεδον συγκρατεῖται καὶ μικρὰ ποσότης τῶν ἄλλων χρωστικῶν, τῶν παρουσιαζουσῶν μικροτέραν τάσιν προσροφήσεως. Ἐν τούτοις, ἐφ' ὅσον διὰ τοῦ ἐπιπέδου τούτου διέρχεται διάλυμα περιέχον εἰσέτι τὴν οὐσίαν Α, αἱ ἄλλαι χρωστικαὶ ἐκδιώκονται ὑπὸ ταύτης, ἀποτιθέμεναι εἰς κατώτερον ἐπίπεδον, ὁπόθεν καὶ πάλιν ἀναδιαλύονται ἵνα περαιτέρω ἐκ νέου ἀποτεθῶσι κ.ο.κ. μέχρις οὗ τελικῶς ἀποτεθῶσιν εἰς σημεῖον τι τῆς στήλης, ἔνθα τὸ διερχόμενον διάλυμα οὐδὲν πλέον περιέχει χρωστικὰς, αἵτινες παρουσιάζουν μεγαλύτεραν τάσιν προσροφήσεως. Ἐννοεῖται ὅτι τὸ αὐτὸ δέον νὰ παραδεχθῶμεν καὶ διὰ τὰς ἄλλας χρωστικὰς, κατὰ σειρὰν, ἀναλόγως τῆς πρὸς προσρόφῃσιν τάσεως αὐτῶν. Οὕτως ἡ χρωματογραφία δέον ὀρθότερον νὰ χαρακτηρισθῆ ὡς σειρὰ συνεχῶν προσροφήσεων καὶ ἀναδιαλύσεων μᾶλλον ἢ ὡς κλασματικὴ προσρόφῃσις.

Ἡδὴ ὁ Tswett ἐστήριξε καὶ πειραματικῶς τὴν ἐκτεθεῖσαν θεωρίαν. Τὸ κατωτέρω ὁμῶς πείραμα τοῦ Zschmeister ἀποδεικνύει ἐμφανῶς τὸ ὀρθὸν τῆς θεωρίας ταύτης. Διὰ καταλλήλου προσροφητικοῦ σώματος εὐρισκομένου ὑπὸ μορφήν στήλης ἀφίνεται νὰ διέλθῃ τὸ διάλυμα μιᾶς καὶ μόνης χρωστικῆς, ὅτε αὕτη ἀποβαλλομένη ἐκ τοῦ διαλύματος συγκρατεῖται προσροφουμένη εἰς τὸ ἀνώτατον μέρος τῆς στήλης. Μετὰ τὸ πέρας τῆς διελεύσεως τοῦ διαλύματος ἡ ἐν αὐτῷ χρωστικὴ ἀποτίθεται εἰς σαφῆ διακεκριμένον δακτύλιον εἰς τὸ ἀνώτερον μέρος τῆς στήλης. Νῦν διὰ τῆς αὐτῆς στήλης ἀφίνεται νὰ διέλθῃ τὸ διάλυμα δευτέρας χρωστικῆς, ἣτις ἔχει τάσιν προσροφήσεως μεγαλύτεραν τῆς πρώτης. Τότε παρατηρεῖται ὅτι ὁ μὲν δακτύλιος τῆς πρώτης προσροφηθείσης χρωστικῆς προχωρεῖ πρὸς τὸ κατώτερον μέρος τῆς στήλης, ἐνῶ τὴν θέσιν του καταλαμβάνει ἡ δευτέρα χρωστικὴ. Τὸ αὐτὸ δύναται νὰ ἐπαναληφθῆ καὶ διὰ τρίτης χρωστικῆς, ἣτις νὰ ἔχη μεγαλύτεραν τάσιν προσροφήσεως τῶν δύο προηγουμένων, ὁπότε αὕτη σχηματίζει τὸν ἀνώτατον δακτύλιον, ἐνῶ αἱ δύο προηγουμέναι προχωροῦν πρὸς τὸ κατώτερον μέρος τῆς στήλης. Ἐάν ἐννοεῖται τὸ πείραμα ἐπαναληφθῆ ἀντιθέτως, ἦτοι ἂν προσροφηθῆ κατὰ πρῶτον ἡ παρουσιάζουσα μεγαλύτεραν τάσιν προσροφήσεως χρωστικὴ, εἴτα δὲ ἡ παρουσιάζουσα ἀσθενέστεραν, τότε θὰ ληφθῆ τὸ αὐτὸ ὡς ἄνω χρωματόγραμμα, χωρὶς ὁμῶς νὰ παρατηρηθῆ μετατόπισις τῶν δακτυλίων.

Ἐπὶ ταύτῃ πειραματικῆς συνθήκῃς συνεπῶς δυνάμεθα νὰ κατατάξωμεν τὰς διαφόρους χρωστικὰς εἰς μίαν σειρὰν, ἀναλόγως τῆς τάσεως προσροφήσεως αὐτῶν. Ὅσον ἀφορᾷ ὁμῶς εἰς τὴν ἐν τῇ προσροφητικῇ στήλῃ ἀπόλυτον θέσιν αὐτῶν, αὕτη ἐξαρτᾶται ἀποκλειστικῶς ἐκ τῆς φύσεως τῶν ὑπολοίπων χρωστικῶν.

Ἐλέχθη ἤδη ὅτι τὸ χρωματόγραμμα ἐμφανίζεται πολὺ καθαρότερον, ἂν ἀφίσωμεν νὰ διέλθῃ δι' αὐτοῦ καθαρὸν διαλυτικὸν ὑγρὸν, ἂν, ὅ-

πως λέγομεν, γίνῃ ἡ ἐμφάνισις τοῦ χρωματογράμματος. Διὰ τῆς διόδου τοῦ καθαροῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ μέρος τῆς προσροφηθείσης χρωστικῆς, ἀναλόγως τοῦ συντελεστοῦ προσροφήσεως, διαλύεται ἐν αὐτῷ, ἵνα, μόλις συναντήσῃ ἐπιφάνειαν τοῦ προσροφούντος σώματος ἐλευθέραν, προσροφηθῆ ἐκ νέου ὑπ' αὐτῆς. Τοιοῦτρόπως ἡ εἰς χρωστικὴν περιεκτικότητος τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ, θεωρουμένη διὰ λεπτόν τι στρώμα τῆς στήλης εἶναι ἀρχικῶς ἴση πρὸς τὸ 0, φθάνει ὠρισμένον τι ἀνώτατον σημεῖον, μεθ' ὃ καταπίπτει πάλιν εἰς τὸ 0. Κατὰ τὴν ἐμφάνισιν τὸ τελικὸν ἀποτέλεσμα τῶν συνεχῶν αὐτῶν ἀναδιαλύσεων καὶ προσροφήσεων εἶναι ὅτι ἀφ' ἐνός μὲν οἱ ἔγχροιοι δακτύλιοι χωρίζονται ἀπ' ἀλλήλων καὶ καθίστανται σαφέστεροι, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὸ ὅλον χρωματόγραμμα ὑψίσταται μίαν μετατόπισιν πρὸς τὸ κατώτερον μέρος τῆς προσροφητικῆς στήλης καὶ τοῦτο διότι ἐκάστη προστιθεμένη ποσότης τοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ διαλύει μέρος τῆς προσροφηθείσης χρωστικῆς καὶ μεταφέρει αὐτὸ εἰς σημεῖον κειμένον χαμηλότερον τοῦ ἀρχικοῦ. Ἡ τοιαύτη μετατόπισις εἶναι ἄνισος διὰ τὰς διαφόρους χρωστικὰς, ἐξαρτωμένη ἐκ τοῦ συντελεστοῦ προσροφήσεως αὐτῶν. Τὴν μεγαλύτεραν μετατόπισιν παρουσιάζουν οὐσίαι ἀσθενῶς προσροφούμεναι, αἵτινες, ὡς ἤδη ἐλέχθη, καταλαμβάνουν τὸ κατώτερον μέρος τοῦ χρωματογράμματος. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον τὸ χρωματόγραμμα ἐκτείνεται καὶ οἱ διάφοροι ἔγχροιοι δακτύλιοι διαχωρίζονται πλήρως ἀπ' ἀλλήλων ἀπομακρυνόμενοι συγχρόνως, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον εὐνοεῖ ἐξαιρετικὰ τὸν πειραματιζόμενον διὰ τὴν ἐπακολουθοῦσαν ἀνάληψιν τῶν ἐν προσροφῇσι χρωστικῶν. Μετὰ τὸ πέρας τῆς προσροφήσεως καὶ τῆς ἐμφάνισεως ἡ στήλη κόπτεται εἰς τὰ μεταξὺ τῶν διαφόρων ἐγχρῶν δακτυλίων κενὰ καὶ οὕτως ἐπιτυγχάνεται ὁ διαχωρισμὸς τῶν χρωστικῶν. Νῦν δέον νὰ ἐπακολουθήσῃ ἡ ἀναδιάλυσις τῶν χρωστικῶν τούτων διὰ τοῦ καταλλήλου ἐκλεγέντος διαλυτικοῦ ὑγροῦ, περὶ τούτου ὁμῶς κατωτέρω.

Ἡ τεχνικὴ τῆς χρωματογραφίας εἶναι ἐξαιρετικῶς ἀπλή. Τὸ προσροφητικὸν μέσον τίθεται ἐντὸς σωλῆνος κυλινδρικοῦ ὑαλίνου διαστάσεων συνήθως 10×150 μέχρις 60×260 χστμ., τοῦ ὁποῦ το κατώτερον μέρος φράσσεται διὰ διατρήτου ἐκ πορσελλάνης πλακὸς διηθήσεως. Ἐπὶ ταύτης φέρεται στρώμα βάμβακος ὕψους 1 ἐκ. καὶ τέλος στρογγύλος ἠθμός. Ὁ σωλὴν πληροῦται νῦν διὰ τοῦ προσροφητικοῦ μέσου μέχρι τῶν $\frac{2}{3}$ ἢ $\frac{3}{4}$ αὐτοῦ. Τοῦτο προηγουμένως ξηρσίνεται καὶ κοσκινίζεται, φέρεται δ' ἐντὸς τοῦ σωλῆνος κατὰ μικρὰ ποσὰ, λαμβανομένης προνοίας ὥστε ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν νὰ συμπιέζεται τῇ βοηθείᾳ ξυλίνου ὑπέρου ἢ ὑαλίνης ράβδου πεπλατυσμένης κατὰ τὸ ἐν ἄ-



κρον. Ἡ τοιαύτη πλάτυνσις ἔχει διάμετρον κατὰ τι μικροτέραν τῆς ἐσωτερικῆς διαμέτρου τοῦ σωλήνος. Ἐνίοτε ἡ πλήρωσις τοῦ σωλήνος γίνεται μὲ αἰώρημα τῆς προσροφούσης οὐσίας ἐν καταλλήλῳ διαλυτικῷ ὑγρῷ. Τοῦτο διηθεῖται διὰ τοῦ σωλήνος ὑπὸ ἐλαφρῶς ἠλαττωμένην πίεσιν. Μὲ μικρὰν ἐξάσκησιν κατορθοῦται ὥστε ἡ πλήρωσις τοῦ σωλήνος νὰ εἶναι τελείως ὁμοιομερῆς, ὁπότε καὶ τὸ χρωματόγραμμα ἐπιτυγχάνει καλύτερον. Ὁ πληρωθεὶς σωλὴν τῆ βοήθεια ἐσμυρισμένου συνδετήρος φέροντος κατὰ προτίμησιν καὶ στρόφιγγα συνδέεται πρὸς φιάλην διηθήσεως ἐν κενῷ, συκοινωνοῦσαν πρὸς ὑδραεραντλίαν. Ἐὰν ὁ σωλὴν ἔχη πληρωθῆ διὰ ξηρὰς προσροφητικῆς ὕλης πρὸ τῆς χρησιμοποίησεως, ὑγραίνεται διὰ μικροῦ ποσοῦ τοῦ αὐτοῦ διαλυτικοῦ ὑγροῦ, ἐν ᾧ εὐρηται διαλελυμένη καὶ ἡ πρὸς προσρόφησιν οὐσία. Ἀφοῦ οὕτως ἐτοιμασθῆ ὁ σωλὴν ἀφίεται ὑπὸ μετρίως ἠλαττωμένην, κατὰ τὸ δυνατόν δὲ σταθεράν, πίεσιν νὰ διέλθῃ τὸ διάλυμα τῶν προσροφηθησομένων χρωστικῶν.

Μετὰ τὸ τέλος τῆς διηθήσεως ἐπακολουθεῖ ἡ ἐμφάνισις διὰ χρησιμοποίησεως τοῦ καταλλήλου διαλυτικοῦ ὑγροῦ. Καθ' ὄλην τὴν διάρκειαν τῆς ἐργασίας δὲν ἐπιτρέπεται ἡ στήλη τῆς προσροφούσης οὐσίας νὰ μείνῃ ἄνευ ὑγροῦ καθ' ὅτι ἄλλως ξηραίνεται καὶ σχηματίζονται ἐν αὐτῇ ρωγμαὶ καταστρέφουσαι τὸ χρωματόγραμμα.

Ἀφοῦ περατωθῆ καὶ ἡ ἐμφάνισις, καὶ ἡ στήλη ξηρανθῆ ἐλαφρῶς διὰ διοχετεύσεως ἀέρος ἢ ἀερίου τινός, πιέζεται τῇ βοήθεια ἐμβόλου ὥστε νὰ ἐξαχθῆ ἐκ τοῦ σωλήνος, μεθ' ὃ τῇ βοήθεια σπαθίδος ἢ μαχαιριδίου κόπτεται εἰς τὰ μεταξὺ τῶν ἐγγύρων δακτυλίων διάκενα καὶ τέλος ἀναδιαλύεται ἐκάστη προσροφηθεῖσα χρωστική. Ἐν ἀνάγκῃ μετὰ τὴν ἀναδιάλυσιν ἐκάστη χρωστική ὑποβάλλεται ἐκ νέου καθ' ἑαυτὴν εἰς χρωματογράφησιν ὅτε πλέον ὁ ἀποχωρισμὸς αὐτῆς ἀπὸ τῶν προσμίξεων καθίσταται πλήρης.

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν χρησιμοποίησιν προσροφητικοῦ μέσου, ἡ ἐκλογή αὐτοῦ δέον νὰ γίνῃ κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε καὶ ἡ ἀναδιάλυσις κατόπιν νὰ καθίσταται εὐχερῆς. Τὰ χρησιμοποιούμενα προσροφητικὰ μέσα δύνανται νὰ εἶναι φύσεως βασικῆς, ὀξίνης ἢ καὶ ἐπαμφοτερίζουσης. Ἐκ τῶν τελευταίων μᾶλλον ἐν χρήσει εἶναι τὸ ἐνεργοποιηθὲν Al_2O_3 παρασκευαζόμενον νῦν καὶ ὡς ἐμπορικὸν εἶδος ὑπὸ τοῦ οἴκου Merck κατὰ τὰς ὑποδείξεις τοῦ Brockmann. Καὶ κοινὸν ὅμως καθιζηθὲν Al_2O_3 δύνανται εἶς τινὰς περιπτώσεις νὰ χρησιμοποιηθῆ. Περαιτέρω χρησιμοποιεῖται κόνις σακχάρως ὡς προσροφητικὸν τῆς χλωροφύλλης μέσον, ἄνθραξ διὰ τοὺς ὑδατάνθρακας, γλυκοζίτας, ἑτεροαυξίνην κ. λ. Περαιτέρω ἐκ τῶν βασικῶν σημαντικῆς ἐφαρμογῆς τυγχάνουν τὰ CaO , MgO , $CaCO_3$, ξηρανθὲν $Ca(OH)_2$ κ. λ., ἐνῶ ἐκ τῶν ὀξίνων ὁ τάλκης, κολλοειδὲς SiO_2 , αἱ διάφοροι ἀποχρωστικαὶ γαῖαι κ. λ. Αὗται χρησιμοποιοῦνται ἐπιτυχῶς καὶ διὰ τὴν ἐξ ὕδα-

τικῶν διαλυμάτων προσρόφησιν. Τέλος δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν καὶ μίγματα διαφόρων προσροφητικῶν μέσων.

Δὲν διαφέρει ὅμως μόνον τὸ προσροφητικὸν μέσον ἀναλόγως τοῦ προσροφηθησομένου σώματος, ἀλλὰ καὶ ἡ ποσότης αὐτοῦ, οὕσα σημαντικῶς διάφορος εἰς τὰς διαφόρους περιπτώσεις. Οὕτω διὰ τὴν πλήρη προσρόφησιν

1 γρ. λουτεΐνης ἀπαιτοῦνται	5000 γρ. Al_2O_3
1 » καροτινίου »	2000 » ἰνώδους Al_2O_3
1 » χλωροφύλλης »	1000 » σακχάρου
1 » βουφοταλίνης »	60 » Al_2O_3
1 » ἀνθρακενίου »	50 » Al_2O_3
1 » χοληστερίνης »	20 » Al_2O_3

Τὰ προσροφητικὰ μέσα εἶναι μετὰ τὴν χρησιμοποίησιν αὐτῶν συνήθως πολὺ ὀλίγον πλέον ἐνεργά. Ἡ ἐκ νέου ἐνεργοποίησις αὐτῶν δύνανται νὰ ἐπιτευχθῆ δι' ἀπλῆς ἢ ἐν κενῷ θερμάνσεως εἰς $150-200^\circ$ ἢ κατὰ μέθοδον ἀνάλογον πρὸς τὴν χρησιμοποιουμένην διὰ τὴν ἀναγέννησιν τῶν ἀποχρωστικῶν γαιῶν. Αὕτη συνίσταται συνήθως εἰς ἐκχύλισιν διὰ τοῦ καταλλήλου διαλυτικοῦ ὑγροῦ, πλῦσιν δι' ὀξέων, ὕδατος καὶ τέλος ξήρανσιν εἰς μετρίως ὑψηλὴν θερμοκρασίαν.

Ὡς διαλυτικὸν ὑγρὸν κατὰ τὴν ἐμφάνισιν χρησιμοποιεῖται ἐκεῖνο, ἐν ᾧ εὐρίσκειτο ἀρχικῶς διαλελυμένη ἡ οὐσία. Ἄν ὁ χωρισμὸς τῶν ζωνῶν γίνεται πολὺ βραδέως, προστίθεται εἰς τὸ ὑγρὸν τῆς ἐμφανίσεως μικρὰ ποσότης τοῦ κατὰ τὴν ἀναδιάλυσιν χρησιμοποιηθησομένου διαλυτικοῦ ὑγροῦ ἢ χρησιμοποιεῖται ἄλλος διαλύτης, ἐκ τῶν διαλυμάτων τοῦ ὁποῦ ἢ προσρόφησις βαίνει βραδύτερον. Ὅταν αἱ ζῶναι χωρίζονται ταχέως ἀντιθέτως, προστίθεται ὑγρὸν ἐκ τῶν διαλυμάτων τοῦ ὁποῦ αὕτη βαίνει ταχύτερον.

Τέλος ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸ διὰ τὴν ἀνάληψιν *) τῶν χρωστικῶν χρησιμοποιούμενον διαλυτικὸν ὑγρὸν, ἡ ἐκλογή τούτου γίνεται ἐμπειρικῶς ἐπὶ τῇ βάσει προπειραμάτων. Διότι ὁ διαλύτης δὲν ἀρκεῖ μόνον νὰ διαλύῃ τὴν ἐν προσροφῆσει ἔνωσιν, ἵνα ἐπιτύχῃ τὴν ἀνάλυσιν, πολλάκις μάλιστα ἀντιθέτως ἢ προσροφηθεῖσα ἔνωσις εἶναι ἀδιάλυτος ἐν τῷ πρὸς ἀνάληψιν χρησιμοποιουμένῳ διαλύτῳ. Οὕτω π.χ. τὸ καροτίνιον προσροφηθὲν ἐκ διαλύματος πετρελαϊκοῦ αἰθέρος, εἰς τὸν ὁποῖον εἶναι λίαν εὐδιάλυτον, παραλαμβάνεται ἐκ τῆς προσροφῆσεως ὑπὸ ἀλκοόλης, εἰς τὴν ὁποίαν εἶναι σχεδὸν ἀδιάλυτον. Καταφαίνεται δηλ. ὅτι τὸ πρὸς ἀνάληψιν χρησιμοποιούμενον σῶμα δὲν εἶναι ἐπάναγκες νὰ διαλύῃ τὸ ἐν προσροφῆσει, ἀλλὰ μᾶλλον νὰ ἔχη τὴν ἱκανότητα νὰ προσροφῆται ἰσχυρότερον εἰς τὸ προσροφητικὸν σῶμα, ἐκ τοῦ ὁποῦ τότε καὶ ἐκτοπίζει τὴν χρωστικὴν.

*) Διὰ τοῦ ὅρου ἀνάληψις ἀποδίδεται ὁ ἀμετάφραστος Elution.

Συνήθως, ἂν ἡ προσρόφησης ἐγένετο ἐκ διαλυμάτων εἰς διθειάνθρακα, βενζόλιον, πετρελαϊκὸν αἰθέρα, τετραχλωράνθρακα κ.λ., πρὸς ἀνάληψιν χρησιμοποιεῖται ἡ ἀλκοόλη. Πλὴν ταύτης ὁμοίως χρησιμοποιοῦνται καὶ τὸ ὕδωρ, πυριδίνη, μίγμα πυριδίνης-ὀξέος κ.λ.

Ἡ ἀνάληψις δύναται ὁμοίως νὰ ἐπιτευχθῆ καὶ διὰ περιορισμοῦ τοῦ συντελεστοῦ προσροφήσεως. Οὕτω π.χ. οὐσίαι φύσεως βασικῆς, προσροφούμεναι ἰσχυρότατα ἐξ οὐδετέρων διαλυμάτων, σχηματίζουν ἐν ὀξίνῳ διαλύματι ἅλατα, τελείως νέα σώματα μετὰ διάφορον, συνήθως πολὺ μικροτέραν, ἰκανότητα προσροφήσεως. Οὕτω διὰ βασικῆς οὐσίας δυνάμεθα πρὸς ἀνάληψιν νὰ χρησιμοποιήσωμεν ἄσθενῶς ὄξινα διαλύματα μετ' ἐπιτυχίας κ.ο.κ.

Τὰ ἤδη ἐπὶ τῆς χρωματογραφίας ἐκτεθέντα ἀφοροῦν τὴν κλασσικὴν περίπτωσιν αὐτῆς, τὴν ἐφαρμογὴν δηλονότι ἐπὶ χρωστικῶν ἢ ὀπωσδήποτε κεχρωσμένων σωμάτων. Ἦδη ὁμοίως ὁ Tswett προεῖπεν ὅτι ἡ χρωματογραφία θὰ δύναται ἀσφαλῶς νὰ ἐφαρμοσθῆ μετ' ἐπιτυχίας καὶ ἐπὶ ἀχρόων οὐσιῶν. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει, ὡς εἰκόσ, τὸ χρωματόγραμμα εἶναι ἀόρατον διὰ τὸν γυμνὸν ἀνθρώπινον ὀφθαλμὸν. Διάφοροι μέθοδοι προϋτάθησαν καὶ ἐφηρμόσθησαν διὰ τὸν διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀποχωρισμὸν ἀχρόων οὐσιῶν. Οὕτως ἀπλουστάτη περίπτωσις εἶναι ὁ χωρισμὸς δύο οὐσιῶν, ὧν ἡ μὲν μία προσροφεῖται, ἐνῶ ἡ ἄλλη διέρχεται ἀναλλοίωτος διὰ τῆς στήλης τοῦ προσροφητικοῦ μέσου ἀνευρισκομένη ἐν τῷ διηθήματι. Εἰς ἄλλας περιπτώσεις προκαλεῖται τεχνητὴ χρώσις. Οὕτως ὁ Kög1 ἐφήρμοσε κατὰ τὴν χρωματογράφειν τῆς ἑτεροαυξίνης τὴν χρωστικὴν ἀντίδρασιν μετὰ $FeCl_3$ καὶ HCl . Οἱ Ruggli καὶ Jensen ἐχρησιμοποίησαν διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν ναφθολοσουλφοξέων τὴν ἐξῆς μέθοδον. Τὸ μὴ ὄρατον χρωματόγραμμα ἐμφανίζεται ἐπὶ τοσοῦτον δι' ὕδατος, μέχρις οὗ αἱ διάφοροι ζῶναι διαλυόμεναι ληφθῶσιν ἐν τῷ διηθήματι. Ἐν τῷ διηθήματι προστίθεται μικρὰ ποσότης διαζωνιακοῦ ἁλτος, ὅτε τὸ 1-ναφθολο-4-σουλφοξὺ παρέχει μετ' αὐτοῦ ἐρυθρὸν χρῶμα, τὸ 2-ναφθολο-4-σουλφοξὺ ἰώδες. Ἀπλούστερον ἔτι μετὰ τὴν ἐκ τοῦ σωλήνος ἐξαγωγήν τῆς στήλης ἐπαλείφεται αὕτη διὰ τοῦ διαλύματος τοῦ διαζωνιακοῦ ἁλτος, ὅτε τὰ ἐν προσροφήσει σουλφοξέα χρώννυνται τὸ μὲν ἐν ἐρυθρὸν, τὸ δ' ἐν ἰώδες. Οὕτως ἔχομεν δύο διαφόρως κεχρωσμένους δακτυλίους χωριζομένους ὑπὸ λευκοῦ διακένου καὶ δυνάμεθα εὐκόλως νὰ τεμαχίσωμεν τὴν στήλην.

Ὁ Strain πρὸς ἀποχωρισμὸν ἀχρόων κετονῶν μετέτρεψε ταύτας εἰς κεχρωσμένας δινιτροφαινυλδραζόνας, ἐχώρισε ταύτας κατὰ τὰ γνωστὰ χρωματογραφικῶς, μετ' ὃ ἐξ ἐκάστης ἀπομονωθείσης ὕδραζόνης ἀπέσπασε τὴν ρίζαν τῆς δινιτροφαινυλδραζίνης.

Ἡ κυριώτερα ὁμοίως ἐφαρμοζομένη μέθοδος χωρισμοῦ ἀχρόων οὐσιῶν χρωματογραφικῶς

εἶναι ἡ τῆ βοηθεία τοῦ φθορισμοῦ. Τὴν μέθοδον ταύτην ἐφήρμοσαν συγχρόνως, ἀλλ' ἀνεξαρτήτως ἀλλήλων, οἱ Karrer καὶ Schöpp καὶ ὁ Winterstein, ὃ δὲ Karrer ὠνόμασε ταύτην «ὑπερχρωματογραφίαν». Κατὰ ταύτην ἡ χρωματογραφίσις γίνεται ὡς συνήθως, μετὰ δὲ τὴν ἐξαγωγήν τῆς στήλης ἐκ τοῦ σωλήνος φωτίζεται αὕτη διὰ λυχνίας Hg , ὅτε αἱ διάφοροι ἐν προσροφήσει οὐσίαι παρουσιάζουν διάφορον φθορισμὸν, ἀναλόγως δὲ τούτου διαμοιράζεται ἡ στήλη πρὸς ἀναδιάλυσιν. Ὁ φωτισμὸς δύναται νὰ γίνῃ καὶ ἐντὸς τοῦ σωλήνος, πρὸ τῆς ἐξαγωγῆς τῆς στήλης, ἂν οὗτος εἶναι ἐκ χαλαζίου ἢ ὑάλου Uvial, ἐπιτρεπούσης τὴν δι' αὐτῆς διόδον τῶν ὑπεριώδων ἀκτίνων. Ἡ μέθοδος ἐφηρμόσθη μετὰ μεγάλης ἐπιτυχίας ἐπὶ ἀρωματικῶν ἐνώσεων, συμπεπικνωμένων τοιοῦτων μετὰ πολλῶν δακτυλίων, αἰτίνες, ὡς γνωστὸν, κέκτηνται ἰσχυρὰν καρκινογόνον ἰδιότητα, τέλος καὶ ἐπὶ τῶν δεψικῶν ὕλων.

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν οὕτω παρατηρούμενον φθορισμὸν δέον νὰ τονισθῆ ὅτι οὐσίαι μὴ παρουσιάζουσαι φθορισμὸν ἐν συνήθει καταστάσει, δεικνύουν ἐν προσροφήσει τοιοῦτον, ὡς καὶ ὅτι πολλακίς ἡ αὐτὴ οὐσία φθορίζει διαφόρως ἐν συνήθει καταστάσει ἢ ἐν προσροφήσει.

Ἄν τέλος οὐδεμία ἐκ τῶν ἐκτεθεισῶν μεθόδων δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ, ἐμφανίζομεν κατ' ἐκτίμησιν διὰ τοῦ διαλυτικοῦ ὕγρου χρησιμοποιήσας ποσότητα 2—10πλάσιαν κατ' ὄγκον τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος, μετ' ὃ διαμοιράζομεν τὴν στήλην ἐπὶ τῆ βάσει προπειραμάτων ἐν μικρῷ.

Ἄλλὰ καὶ ἐπὶ διαλυτῶν ἐν ὕδατι οὐσιῶν καὶ διὰ χρωστικῶν ἐφηρμόσθη ἡ χρωματογραφία μετ' ἐπιτυχίας. Οὕτως ὁ Koschara ἐπέτυχε τὴν ἐκ τῶν οὐρῶν ἀπομόνωσιν τῆς οὐροφλαβίνης, ὃ Karrer ἐφήρμοσε τὴν χρωματογραφίαν πρὸς μελέτην τῶν ἀνθοκυανῶν κ.λ.

Κατὰ νεωτέρας τέλος ἐρεῦνας ἡ χρωματογραφικὴ ἀνάλυσις δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ μετ' ἐπιτυχίας καὶ ἐπὶ ἀνοργάνων ἐνώσεων.

Ἡ χρησιμοποίησις τῆς χρωματογραφίας εἶναι σήμερον διττῆ. Ἀφ' ἑνὸς μὲν χρησιμεύει πρὸς ἀπομόνωσιν καὶ εἰς καθαρὰν κατάστασιν παρασκευῆν διαφόρων σωμάτων καὶ δι' εἴτε ἰσομερῶν εἴτε τοιοῦτων λίαν ἀναλόγου συστάσεως, τῶν ὁποίων διὰ τῶν συνήθων μεθόδων τῆς ὀργανικῆς χημείας ὁ χωρισμὸς εἶναι λίαν δυσχερῆς, πολλακίς δὲ καὶ ἀδύνατος. Ὅλιγα μόνον παραδείγματα ἀρκοῦν ἵνα καταδείξουν τὴν ἀπ' αὐτῆς τῆς ἀπόψεως σημασίαν τῆς μεθόδου. Ἡ ἀπομόνωσις καὶ εἰς καθαρὰν κατάστασιν παρασκευῆ τῶν τριῶν καροτινίων, τῶν διαφόρων ξανθίνων, τῶν βιταμινῶν Α καὶ Β, τοῦ καρκινογόνου 3,4-βενζοπυρενίου, διαφόρων φλαβινῶν, τῆς αὐξίνης καὶ ἑτεροαυξίνης, τῶν φυτικῶν δηλονότι ὁρμονῶν, διαφόρων φυραμάτων, φυτικῶν χρωστικῶν, στερινῶν κ.λ. εἶναι ἀποκλειστικὸν

κατόρθωμα της χρωματογραφίας. Έν τούτοις τὸ χαρακτηριστικώτερον ἴσως παράδειγμα τοῦ τί εἶναι εἰς θέσιν, ἀπὸ τῆς ἀπόψεως διαχωρισμοῦ ἰσομερῶν ἢ λίαν συγγενῶν σωμάτων, νὰ προσφέρῃ ἡ χρωματογραφία ἀποτελεῖ ὁ διὰ ταύτης ἐπιτευχθεὶς χωρισμὸς τῶν τριῶν καροτινίων καὶ τοῦ λυκοπίνιου. Τὰ τέσσαρα ταῦτα σώματα κέκηνται τὸν αὐτὸν ἐμπειρικὸν μοριακὸν τύπον $C_{40}H_{56}$, ἡ δὲ ἰσομέρεια αὐτῶν ἔγκειται εἴτε εἰς τὴν διάφορον θέσιν ἑνὸς διπλοῦ δεσμοῦ (καροτίνια α-, β-) εἴτε εἰς τὴν ἐπὶ πλέον παρουσίαν ἑνὸς διπλοῦ δεσμοῦ ἀντὶ ἑνὸς δακτυλίου (καροτίνια α-, γ-, λυκοπίνιον). Ἡ χρωματογράφησις γίνεται ἐκ προηγουμένως ξηρανθέντος διαλύματος τῶν τεσσάρων χρωστικῶν ἐν πετρελαϊκῷ αἰθέρι, ὡς προσροφητικὸν δὲ μέσον χρησιμοποιεῖται Al_2O_3 . Μετὰ τὴν ἐμφάνισιν σχηματίζονται 4 δακτύλιον ἀντιστοιχοῦντες κατὰ σειράν ἐκ τῶν ἄνω πρὸς τὰ κάτω εἰς τὸ λυκοπίνιον, γ-, β- καὶ α- καροτίνιον.

Ἀφ' ἑτέρου ὁμοῦ καὶ πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν χρησιμοποιεῖται ἡ χρωματογραφία μετὰ μεγάλης ἐπιτυχίας. Ἐν καὶ μόνον παράδειγμα ἐπὶ τῆς ἐφαρμογῆς ταύτης τῆς χρωματογραφίας καταδεικνύει σαφῶς τὴν σημασίαν ἀλλὰ καὶ τὴν ἀκρίβειαν τῆς χρωματογραφικῆς ἀναλύσεως ὡς ποσοτικῆς μεθόδου. Τὸ μίγμα τῶν ἐκ τῶν φύλλων χρωστικῶν, ἀποτελούμενον ἐκ τριῶν τάξεων σωμάτων, δηλ. ὑδρογονοανθράκων (καροτίνια, λυκοπίνιον), ἀλκοολῶν (ξανθίνη, ξανθοφύλλη, λουτεΐνη) καὶ ἐστέρων (φουσαλιένιον, ἡλινένιον) διαμοιράζεται μετὰ βενζίνης καὶ 90% μεθανόλης, ὅτε αἱ μὲν ἀλκοόλαι παραλαμβάνονται ὑπὸ τῆς μεθανόλης, ἐνῶ ἐν τῇ βενζίνῃ παραμένουν οἱ ὑδρογονοανθρακες καὶ οἱ ἐστέρες. Τὸ μίγμα τῶν δύο τούτων ὑποβάλλεται εἰς σαπωνοποίησιν, ὅτε οἱ μὲν ὑδρογονοανθρακες οὐδὲν ὑφίστανται, ἐνῶ οἱ ἐστέρες διασπῶνται καὶ αἱ σχηματιζόμεναι ἀλκοόλαι παραλαμβάνονται διὰ μεθανόλης. Τὰ τρία ταῦτα διαλύματα, δύο ἐν μεθυλαλκοόλῃ καὶ ἓν ἐν βενζίνῃ, ὑποβάλλονται κεχωρισμένως εἰς χρωματογράφησιν, αἱ δ' ἑξ ἑκάστου λαμβανόμεναι διακεκριμέναι ζῶναι ἀναδιαλύονται καὶ ἡ ποσότης τῆς χρωστικῆς προσδιορίζεται χρωματομετρικῶς. Διὰ τὴν πλήρη ἀνάλυσιν ἀρκεῖ ποσὸν συνολικῆς χρωστικῆς 0,001—0,01 χστγρ., δηλ. ἡ εἰς ἓν καὶ μόνον φύλλον περιεχομένη.

Ἄλλὰ καὶ ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν πιστοποίησιν τοῦ ὁμογενοῦς ἢ μὴ χρώματός τινος, ἡ χρωματογραφία ἀντικατέστησε σήμερον τὴν τριχοειδῆ ἀνάλυσιν, τῆς ὁποίας ἀπὸ πάσης ἀπόψεως ὑπερτερεῖ.

Τέλος καὶ διὰ τὴν ἐπιβεβαίωσιν τῆς ταυτότητος οὐσίας τινὸς δύναται, ἀναλόγως τοῦ σημείου τήξεως, νὰ χρησιμεύσῃ ἡ χρωματογραφία, ἐν ἀντιπαραβολῇ πρὸς δεῖγμα τῆς αὐτῆς οὐσίας. Ἐκ τῶν δύο οὐσιῶν παρασκευάζεται μίγμα, τὸ ὁποῖον διαλυόμενον ὑποβάλλεται εἰς χρωματογράφησιν. Ἐὰν αἱ δύο οὐσίαι ἦσαν αἱ αὐταί, λαμβάνεται ἐν τῷ χρωματογράμματι μία

καὶ μόνη ἔγχρους ζώνη, ἄλλως περισσότεραι.

Ἄξιοσημείωτος ἐν τούτοις τυγχάνει ἡ ὑπὸ τοῦ Karrer παρατηρηθεῖσα περίπτωση εἰς ἀνθοκύνης τινός. Αὕτη, καίτοι καθ' ὄλας τὰς ἄλλας μεθόδους, φυσικὰς καὶ χημικὰς, ἐμφανίζεται ὡς ὁμογενῆς, κατὰ τὴν χρωματογράφησιν διασπᾶται εἰς πλείονας ἐγχρούς ζώνας. Ἄν πράγματι πρόκειται περὶ μίγματος ἰσομερῶν, ὧν ὁ χωρισμὸς δὲν ἐπιτυγχάνεται κατ' ἄλλην μέθον, ἢ ἂν παρουσιάζωνται ἐν τῇ χρωματογραφίᾳ καὶ ἐξαιρέσεις, δὲν ἔχει μέχρι σήμερον ἐξακριβωθῆ.

Χρησιμοποιουμένου κατὰ τὴν χρωματογράφησιν τοῦ αὐτοῦ διαλύτου καὶ τοῦ αὐτοῦ προσροφητικοῦ μέσου, παρουσιάζονται ὠρισμέναι κανονικότητες, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν σειράν τῆς προσροφήσεως. Οὕτως ἐκ σειράς παρατηρήσεων ἐπὶ σωμάτων ἀναλόγου συστάσεως, συνάγεται ὅτι αἱ πολικαὶ ὁμάδες (OH, CO, COOH, NH₂, κ.λ.), τὸ ἀκόρεστον τοῦ μορίου, ὡς καὶ τὸ μέγεθος αὐτοῦ ἔχουν σημαντικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς τάσεως προσροφήσεως ἐνώσεώς τινος. Καὶ δὴ ἔνωσίς τις προσροφεῖται ἰσχυρότερον, ὅσον περισσότερας πολικῆς ὁμάδας καὶ διπλοῦς δεσμοῦ περιέχει καὶ ὅσον μεγαλύτερον εἶναι τὸ μοριακὸν βᾶρος αὐτῆς. Τὰ αὐτὰ αἴτια ἐπιδροῦν καὶ ἐπὶ τῆς ἀποστάξεως καθιστῶντα τὴν ἔνωσιν εὐδιάσπαστον καὶ συνεπῶς μὴ ἀποστάξιμον. Δύναται τις λοιπὸν νὰ εἴπῃ ὅτι ἡ σημασία τῆς χρωματογραφίας ἀρχίζει ἀκριβῶς ἐκεῖ, ὅπου ἡ ἀπόσταξις λόγῳ τοῦ εὐδιασπᾶστος τῆς ἐνώσεως δὲν εἶναι πλέον δυνατή. Ἄλλὰ, καὶ ἀπέναντι τῆς κρυσταλλώσεως, ὡς ἤδη ἐλέγχθη, παρουσιάζει ἡ χρωματογραφία ὠρισμένα πλεονεκτήματα καὶ δὴ καὶ πάλιν εἰς περιπτώσεις ὅπου λόγῳ τῆς ἀραιότητος τοῦ διαλύματος, τοῦ λίαν ἀκαθάρτου αὐτοῦ ἢ τοῦ εὐδιασπᾶστος ἐνώσεώς τινος, ἡ ἐφαρμογὴ τῆς κρυσταλλώσεως καθίσταται ἄκρως δυσχερῆς, ἂν μὴ καὶ ἀδύνατος.

Παρ' ὅλην τὴν ἐκ τῶν ἤδη ἐκτεθέντων καταφαινομένην κολοσσιαίαν σημασίαν τῆς χρωματογραφίας, αὕτη δὲν εὗρεν εἰσέτι ἐκτεταμένην ἐφαρμογὴν ἐν τῇ βιομηχανίᾳ, περιοριζομένη εἰς ἔρευναν τῆς καθαρότητος καὶ τοῦ ὁμογενοῦς διαφόρων οὐσιῶν, ὡς καὶ εἰς τὴν παρασκευὴν καὶ τὸν καθαρισμὸν πολυτίμων τινῶν φαρμάκων. Διὰ τὴν ἐν μεγάλῳ παρασκευῇ ἄλλων σωμάτων προσκρούει ἡ χρησιμοποίησις τῆς μεθόδου εἰς τὴν ἀναγκαίουσαν μεγάλην ποσότητα προσροφητικῶν μέσων καὶ τὴν μεγάλην αὐτῶν τιμὴν. Ἄν ὁμοῦ κατορθωθῇ ἡ ἀνεύρεσις προσροφητικῶν οὐσιῶν μικρᾶς τιμῆς, ἀναλόγως π.χ. πρὸς τὰς ἀποχρωστικὰς γαίας, ἐπιτευχθῇ δὲ συγχρόνως καὶ ἡ δυνατότης τῆς ἀναγεννήσεως καὶ ἐκ νέου χρησιμοποίησεως χρησιμοπονηθεισῶν ἤδη προσροφητικῶν οὐσιῶν, δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι, ὅπως καὶ ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ, οὕτω καὶ ἐν τῇ βιομηχανίᾳ ἡ χρωματογραφία θὰ καθέξῃ τὴν ἀναλογοῦσαν αὐτῇ θέσιν παρὰ τὴν ἀπόσταξιν καὶ τὴν κρυστάλλωσιν.

Ἡ χρωματογραφία, ὡς ἤδη ἐλέχθη, δὲν εἶναι νέα, συμπληρωθείσης ἤδη τριακονταετίας ἀπὸ τῆς πρώτης ἐφαρμογῆς αὐτῆς ὑπὸ τοῦ Tswett. Τὴν πρώτην ἀνακάλυψιν τοῦ Tswett καὶ τὰ διὰ αὐτῆς ἐπιτευχθέντα ἀποτελέσματα ἠγνόησε, δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν, ὁ ἐπιστημονικὸς κόσμος πλήρως, ἴσως καὶ διότι αἱ ἐργασίαι καὶ τὰ βιβλία τοῦ Tswett ἐδημοσιεύθησαν μόνον εἰς τὴν ρωσικὴν. Οὕτως εὐθὺς μετὰ τὰ πρώτα ἔτη τῆς ἀνακαλύψεως τῆς ἡ μεθόδου περιέπεσεν εἰς ἀφάνειαν, εἰς χειμερίαν νάρκην, διαρκέσασαν ἐπὶ 25 καὶ πλέον ἔτη. Κατὰ τὴν εἰκοσιπενταετίαν αὐτὴν εἶναι ἀληθὲς ὅτι ἀνεκοινώθησαν ἐργασίαι τινὲς στηριζόμεναι ἐπὶ τῆς χρωματογραφίας, μετρούμεναι ὅμως πάντως εἰς τὰ δάκτυλα τῆς μιᾶς χειρός. Καὶ αὐταὶ ὅμως δὲν ἔτυχον ὑπὸ τοῦ ἐπιστημονικοῦ κόσμου μεγαλυτέρας προσοχῆς, ἀφ' ὅσης καὶ ἡ πρώτη ἀνακάλυψις τοῦ Tswett.

Ἡ ἀκμὴ τῆς χρωματογραφίας ἄρχεται ἀπὸ τοῦ 1931, διὰ τῆς χρησιμοποίησεως αὐτῆς ὡς μεθόδου παρασκευῆς καὶ καθαρισμοῦ σωμάτων ἀντὶ ἀπλῆς διαγνωστικῆς τοιαύτης. Καίτοι δὲ ἀπὸ τῆς ἐποχῆς ταύτης μόνον πενταετία παρηλήθεν, ἡ χρωματογραφία τοιαύτην ἐσημείωσε πρόοδον, ὥστε σχεδὸν νὰ καλυφθῇ ἡ ἐπὶ ἕν τέταρτον αἰῶνος ἀφάνεια αὐτῆς.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΕΠΙ ΤΗΣ ΓΛΟΥΤΕΝΗΣ ΤΩΝ ΔΙΑΤΗΡΟΥΜΕΝΩΝ ΑΛΕΥΡΩΝ

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

Συμπληροῦντες τὰς ἐπὶ τῆς γλουτένης τῶν ἀλεύρων παρατηρήσεις ἡμῶν¹⁾ ἐξηγοῦμεν ἤδη τὸν κυριώτερον λόγον, δι' ὃν κατὰ τὴν διατήρησιν τῶν ἀλεύρων ἐπέρχεται μείωσις τῆς γλουτένης αὐτῶν.

Εἶναι γνωστὸν, ὅτι κατὰ τὴν ἄλεσιν τοῦ σίτου συμφώνως μὲ τὸ ἰσχὸν ἐνταῦθα καὶ ἀλλαχοῦ σύστημα ἀλευροποιήσεως, παράγονται πολλαὶ ποιότητες ἀλεύρων, πολλὰ οὕτως εἶπεῖν κλάσματα μιᾶς καὶ τῆς αὐτῆς ἀλέσεως, χαρακτηριζόμενα ἀπὸ τὸ μέγεθος τῆς διαμέτρου τῶν κόκκων αὐτῶν καὶ ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὰς διαφόρους στιβάδας τοῦ ἀλεθρομένου σίτου. Ἡ ποιότης τῆς γλουτένης τῶν διαφόρων τούτων κλασμάτων βαίνει ἐπὶ τὰ χεῖρω ἐκ τοῦ κέντρου τοῦ κόκκου πρὸς τὴν ἐξωτερικὴν ἐπιφάνειαν τοῦ σίτου, ἐν

ἀντιθέσει πρὸς τὸ ποσοστὸν αὐτῆς, ὅπερ βαίνει μειοῦμενον κατ' ἀντίστροφον φοράν.

Ἡ γλουτένη τῶν ἐξωτερικῶν στιβάδων χαρακτηρίζεται διὰ τὴν κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ἰξώδη αὐτῆς σύστασιν (ἀναλόγως βεβαίως τῆς ποιότητος τοῦ σίτου, ἐξ οὗ προέρχεται), τὴν ἔλλειψιν συνοχῆς μεγάλης καὶ ἐλαστικότητος. Τοῦναντίον δὲ ἡ τῶν πρὸς τὸν πυρῆνα τοῦ σίτου στιβάδων κέκτηται τὰς δύο τελευταίας ιδιότητας.

Κατὰ τὴν διατήρησιν τῶν ἀλεύρων ἡ γλουτένη, αἱ ἀζωτοῦχοι δηλαδὴ αὐταὶ ὕλαι, πιθανώτατα τῇ ἐπιδράσει τῶν ἐνυπαρχόντων μικροργανισμῶν, χάνουν, ἀναλόγως τῆς ποιότητος αὐτῶν, καὶ μέρος τῆς πρὸς ἀλλήλας συγκολλητικῆς δυνάμεως. Συνέπεια τούτου εἶναι, ὅτι κατὰ τὴν ἐκπλυσιν τῆς μάζης τοῦ ἀλεύρου πρὸς ἀποχωρισμὸν τούτων, μέρος μὲν αὐτῶν διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ τῆς πλύσεως, μέρος δὲ ὑπὸ μορφήν μικρῶν τεμαχιδίων παρασύρεται μετ' αὐτοῦ. Δικαιολογεῖται δ' οὕτως ἡ εἰς τὸ πιτυροῦχον παρατηρούμενη κατὰ τὴν διατήρησιν μεγαλυτέρα ἀλλοίωσις τοῦ συστατικοῦ τούτου, μὲ φαινομενικὴν ἀύξησιν τοῦ ποσοστοῦ τῶν πιτύρων ἐξ ἑνὸς σημείου καὶ ἐντεῦθεν, ἐνῶ εἰς τὰ λευκὰ ἄλευρα καὶ τὰ τῆς μακαρονοποιίας παρατηρεῖται τοῦτο εἰς μικρότερον σχετικῶς βαθμὸν. Κατ' ἀκολουθίαν λοιπὸν ὡς ὑφιστάμενα τὰ ἄλευρα ταῦτα μικροτέραν ἀλλοίωσιν, διατηροῦνται ἐπὶ μακροτέραν χρονικὴν περίοδον, συντελοῦσης βεβαίως καὶ τῆς ἐλλείψεως ἐν αὐτοῖς μεγάλου ποσοστοῦ πιτύρων, ἐφ' ὧν, ὡς γνωστὸν, ἐπικάθηνται οἱ διάφοροι διὰ τὸν σίτον ἐπιβλαβεῖς βάκιλλοι.

Τὰ ἀνωτέρω καταφαίνονται ἀμέσως καὶ ἐκ τῶν ἐκτεθέντων εἰς τὴν προγενεστέραν ἡμῶν ἀνακοίνωσιν¹⁾.

Ἐκ τῆς πρώτης σειρᾶς τῶν δοκιμῶν βλέπομεν, ὅτι συνολικῶς κατὰ τὴν αὐτὴν περίοδον τὸ μὲν λευκὸν ὑπέστη μείωσιν εἰς γλουτένην κατὰ 6,5 μονάδας, τὸ δὲ πιτυροῦχον, ὅπερ περιέχει κατ' ἀναλογίαν περισσότερο κλάσματα ἐκ τῶν ἐξωτερικῶν στιβάδων, κατὰ 11,70 ὀλοκλήρους μονάδας.

Ἐκ τῆς δευτέρας σειρᾶς τῶν δοκιμῶν, ἡ τοῦ τῆς μακαρονοποιίας ἡλαττώθη κατὰ 2,85 %, ἐνῶ ἡ τοῦ πιτυροῦχου κατὰ 3,42 %.

Ἡ τρίτη σειρά φέρει μειωμένην τὴν γλουτένην τοῦ ἀλεύρου μακαρονοποιίας κατὰ 1,65 %, τὴν δὲ τοῦ πιτυροῦχου κατὰ 6,39 %.

Ἀπομένει ὅθεν νὰ ἐξακριβωθῇ ποῖον ποσοστὸν τῆς γλουτένης διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ τῆς πλύσεως καὶ πότε ἀποκτᾷ αὕτη τὴν ρηθεῖσαν ιδιότητα. Ἀμφότερα ταῦτα δύνανται νὰ καθορισθῶσι διὰ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδάτων τῆς πλύσεως καὶ προσδιορισμοῦ τῶν ἐν αὐτοῖς ἀζωτούχων ὑλῶν. Ἡ διαφορὰ τιμῆς τούτων ἀπὸ τὴν ἐπὶ τοῦ προσφάτου ἀκόμη ἀλεύρου προσδιορισθεῖσαν τιμὴν δίδει τὸ ποσοστὸν τῶν κατὰ τὴν διατήρησιν τῶν ἀλεύρων διαλυομένων ἀζωτούχων ὑλῶν.

¹⁾ Χημικά Χρονικά Α', 161 (1936). Βλ. καὶ Χημικά Χρονικά Α' 200 (1936).

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑΙ ΟΜΙΛΙΑΙ

ΝΕΩΤΕΡΑΙ ΕΡΕΥΝΑΙ ΕΠΙ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΕΩΣ
ΤΩΝ ΛΕΥΚΩΜΑΤΩΝ ¹⁾

Υπό του κ. Α. ΧΡΗΣΤΟΜΑΝΟΥ

Ο όμιλητής διεξέρχεται αρχικώς τὰς ἐπὶ τῶν λευκωμάτων κλασσικὰς ἐργασίας τοῦ E. Fischer, ἰδίως ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν σχηματισμὸν καὶ τὴν συμμετοχὴν εἰς τὴν δομὴν τοῦ μορίου αὐτῶν τῶν πολυπεπτιδίων, ἐπεκτεινόμενος καὶ εἰς τὰς νεωτέρας ἐργασίας ἐπὶ τῆς παρασκευῆς τούτων. Ἀναφέρει κατόπιν τὴν περὶ τῶν λευκωμάτων ὡς δικετοπιπεραζινῶν διατυπωθεῖσαν θεωρίαν, ἀναπτύσσων συγκριτικῶς τὰς δύο θεωρίας, δηλονότι τῆς παραδοχῆς τῶν λευκωμάτων ὡς πολυπεπτιδικῶν ἢ δικετοπιπεραζινικῶν ἐνώσεων. Τέλος, ἐξετάζει τὸν τρόπον τῆς ἐν τῷ μορίῳ τῶν λευκωμάτων συνδέσεως τῶν πολυπεπτιδικῶν ἀλύσεων.

Ω.

ΝΕΩΤΕΡΑΙ ΕΡΕΥΝΑΙ
ΕΠΙ ΤΟΥ ΥΠΕΡΧΡΩΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ
ΚΑΙ ΤΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΑΥΤΟΥ ²⁾

Υπό του κ. Ι. ΔΑΛΙΕΤΟΥ

Ο όμιλητής ἀναφέρει κατ' ἀρχὰς παλαιότερας παρατηρήσεις τῶν Barreswil, Wiede κ.λ. περὶ τοῦ σχηματισμοῦ ἀνωτέρων βαθμίδων ὀξειδώσεως τοῦ Cr. Διὰ τὰς δύο κυριωτέρας ἐξ αὐτῶν ἐγένοντο ἀρχικῶς δεκτοὶ οἱ τύποι CrO₄ καὶ HCrO₅. Τῆς δευτέρας ταύτης ἐνώσεως ὁ τύπος ἐτροποποιήθη βραδύτερον ὑπὸ τοῦ Riesenfeld εἰς H₃CrO₇ (ἄλατα κυανᾶ), ἀνευρεθείσης καὶ ἄλλης ἔτι πλουσιωτέρας εἰς ὀξυγόνον ἐνώσεως τοῦ τύπου H₃CrO₈ (ἄλατα ἐρυθρά). Εἰς τὰς ἐνώσεις αὐτὰς τὸ Cr ἐφέρετο ἐπτασθενές, πρᾶγμα ἀπίθανον διὰ στοιχεῖον τῆς ἕκτης ὁμάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Ἀλλὰ καὶ ὁ διπλοῦς μοριακὸς τύπος H₂Cr₂O₁₀ μὲ ἐξασθενές Cr ἀποκλείεται ἐκ γενομένων προσδιορισμῶν τοῦ μοριακοῦ βάρους παραγῶγων τοῦ ὀξέος τούτου. Διὰ νεωτέρων ἐρευνῶν ὁ Schwarz ὑπέθεσεν ὅτι ἡ ἔνωσις αὕτη δὲν εἶναι ὀξύ, ἀλλ' ὀξειδίου, τοῦ παρατιθεμένου συντακτικοῦ τύπου, ἐστὶν ὀ

$$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ | & & | \\ \text{O} & \text{Cr} & \text{O} \\ || & & \\ \text{O} & & \end{array}$$

ριξε δὲ τὴν τοιαύτην ὑπόθεσιν καὶ διὰ πειραματικῶν δεδομένων. Τὸ ὅτι ἡ ἔνωσις ἀντιδρᾷ μετὰ πυριδίνης, ἀμμωνίας κ.λ. ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ ἀκορέστου συντακτικῶς συμπλόκου πυρῆνος. Τὰ ἀντιδρώντα βασικά σώματα ἐντίθενται ἐν τῷ συμπλόκῳ, οἱ δ' ἀριθμὸς

¹⁾ Διάλεξις γενομένη ἐν τῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημεῖου τοῦ Πανεπιστημίου τὴν 17ην Φεβρουαρίου 1937 κατὰ τὴν 73ην συνάθροισιν τῆς σειρᾶς τῶν Ὀμιλιῶν ἐπὶ θεμάτων Χημείας καὶ Φυσικῆς.

²⁾ Διάλεξις γενομένη ἐν τῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημεῖου τοῦ Πανεπιστημίου τὴν 24ην Φεβρουαρίου 1937 κατὰ τὴν 74ην συνάθροισιν τῆς σειρᾶς τῶν Ὀμιλιῶν ἐπὶ θεμάτων Χημείας καὶ Φυσικῆς.

συντάξεως καθίσταται ἴσος πρὸς 4 ἢ 6. Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὰ σχηματιζόμενα ἄλατα τοῦ CrO₅, τὰ μὲν κυανᾶ ἀποδίδονται εἰς ἄγνωστον ὀξύ τοῦ τύπου H₂Cr₂O₁₂, τὰ δὲ ἐρυθρὰ εἰς ὁμοίως ἄγνωστον ὀξύ τοῦ τύπου H₆Cr₂O₁₆. Εἰς ἀμφοτέρα τὸ Cr συμπεριφέρεται ὡς ἐξασθενές. Ἡ λόγῳ τῆς παρατηρηθείσης ἰσομορφίας τῶν ὑπερχρωμικῶν ἀλάτων μετὰ ὑπερτανταλικῶν, ὑπερνιοβικῶν κ.λ. διατυπωθεῖσα ὑπόθεσις περὶ ἐνδεχομένης πεντασθενείας τοῦ Cr δὲν ἀνταποκρίνεται πρὸς τὰ πρᾶγματα.

Ω.

Ο ΒΡΟΥΝΖΟΣ ΕΝ ΤΗ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΙ ¹⁾

Υπό του κ. Κ. Μ. ΕΥΑΓΓΕΛΙΔΟΥ

Τὸ πρῶτον μέταλλον, ὅπερ ἐχρησιμοποίησεν ὁ ἄνθρωπος διὰ τὰς βιωτικὰς αὐτοῦ ἀνάγκας, ἦτο ὁ χαλκός καὶ κατόπιν τὰ κράματα αὐτοῦ.

Τὰ ἐκ χαλκοῦ κατασκευαζόμενα κατὰ τὴν παναρχαίαν ἐποχὴν (3400 π.Χ. καὶ ἐντεῦθεν) ἀντικείμενα ἀπεδείχθησαν ἀποτελούμενα κατὰ 97-98% ἐκ χαλκοῦ καὶ 2-3% κασσιτέρου, μολύβδου καὶ ἀρσενικοῦ, σωμάτων τῶν ὁποίων ἡ παρουσία θεωρεῖται τυχαία.

Ἡ πρώτη ἐμφάνισις τοῦ βρούνζου, κράματος χαλκοῦ καὶ κασσιτέρου, σημειοῦται εἰς αἰγυπτιακὰ ἀγάλματα τῆς IV δυναστείας (2840-2680 π.Χ.). Πολὺ δὲ βραδύτερον ἐμφανίζεται καὶ ὁ ὀρείχαλκος, δηλ. τὸ κράμα τοῦ χαλκοῦ καὶ τοῦ ψευδαργύρου.

Πάντα τὰ ἐκ χαλκοῦ ἀρχαιολογικὰ εὑρήματα εἶναι κεκαλυμμένα δι' ὑλικοῦ γαιώδους συστάσεως, ἄλλοτε παχέος καὶ ἄλλοτε λεπτοῦ. Τὸ στρώμα τοῦτο εἶνε ἡ πάτινα, ἐμφανιζομένη μὲ διαφόρους ἀποχρώσεις εἰς τὰ διάφορα ἀντικείμενα, ἀπὸ τοῦ λευκοῦ πρασίνου μέχρι τοῦ σκοτεινῶς κυανοῦ.

Οἱ τὴν πάτιναν δημιουργήσαντες ὄροι εἶναι τὸ ὀξυγόνον, ἡ ὑγρασία, τὸ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος, τὸ χλωριούχον νάτριον κ.λ. Πλὴν τούτων ὅμως, εἰς τὸν σχηματισμὸν τῆς ἐπὶ βρούνζου πατίνας δυνατόν νὰ λάβωσιν ἐνεργὸν μέρος καὶ διάφοροι ἀναθυμιάσεις θειώδεις ἢ ὑδροθειοῦχοι, ἀμμωνία ἢ ἀμμωνιακὰ ἄλατα (προϊόντα σήψεως ἄζωτούχων ὀργανικῶν ὑλῶν), ὡς καὶ αὐτὴ ἡ σόδα.

Ἡ πάτινα ὅμως ἢ σχηματιζομένη καθ' ἕνα οἶον δῆποτε φυσικὸν συνδυασμὸν τῶν παραγόντων τούτων δύναται ν' ἀποκτήσῃ βεβαίως μεγάλην ποικιλίαν ἀποχρώσεων καὶ ὕψης, οὐδέποτε ὅμως στιλπνότητα καὶ μάλιστα ὡς ἀπὸ σμάλτου, οἷαν παρατηροῦμεν εἰς πολλὰ τῶν ἀρχαίων ἀντικειμένων. Φαίνεται συννεπῶς ὅτι τοιαῦτα ἀντικείμενα εἶχον ὑποστῆ τεχνητὴν ἐπίχρισιν. Τὴν ὑπὸ τῶν ἀρχαίων κατασκευὴν τεχνητῆς πατίνας ἐπιστοποίησε δι' ἐργαστηριακῶν δοκιμῶν ὁ κ. Ζέγγελης. Σημειωτέον ὅτι ἡ τεχνητὴ πάτινα δὲν ἐγένετο μόνον διὰ καλαισθητικὸς σκοπούς, ἀλλὰ καὶ διὰ λόγους συντηρήσεως.

¹⁾ Διάλεξις γενομένη ἐν τῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημεῖου τοῦ Πανεπιστημίου τὴν 17ην Μαρτίου 1937 κατὰ τὴν 76ην συνάθροισιν τῆς σειρᾶς τῶν Ὀμιλιῶν ἐπὶ θεμάτων Χημείας καὶ Φυσικῆς.

Ἡ δὲ λεγομένη διαβρωτικὴ πάτινα χαρακτηρίζεται ὡς ἀσθένεια τοῦ βρούτζου, ἣς αἱ κυριώτεραι μορφαὶ εἶναι :

1) Ἡ ἀποβλαστάνουσα διάβρωσις. Τὸ χαρακτηριστικὸν ταύτης εἶναι ὅτι εἰς ἓν ἢ πλείονα σημεῖα τοῦ ἀντικειμένου παρουσιάζονται μικραὶ ἀνοικτοπράσιναι ἐξανθήσεις, αἵτινες ἐξαπλοῦνται βαθμηδὸν καὶ κατ' ὀλίγον ἐφ' ὅλου τοῦ ἀντικειμένου. Τὸ ἐξάνθημα τοῦτο συνίσταται ἐκ βασικοῦ ἀνθρακικοῦ χαλκοῦ, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, δύναται δὲ μετὰ πάροδον ἐτῶν νὰ μεταβάλλῃ ὀλόκληρον τὸ ἀντικείμενον εἰς ἄμορφον λευκοπρασίνην κόνιν.

2) Ὁ κληθεὶς καρκίνος τοῦ βρούτζου. Τὸ χαρακτηριστικὸν τῆς νόσου ταύτης εἶναι ἡ ἐμφάνισις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀντικειμένου κωνικῶν ἐξοιδημάτων, ἐξ ὧν ἐξανθίζει λεπτοτάτη ἀνοικτοπρασίνη κόνιν συνισταμένη κυρίως ἐξ ὑποχλωριόχου χαλκοῦ, Cu_2Cl_2 , καὶ ὀξυχλωριόχου τοιοῦτου, $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$,

$3\text{H}_2\text{O}$. Ἡ αἰτία τῆς ἀσθενείας ταύτης εἶναι τὸ χλωρίον καὶ μάλιστα ὑπὸ μορφήν χλωριόχου ἀμμωνίου.

Δι' ἀφαιρέσεως τῶν σκληρῶν αὐτῶν ἐξοιδημάτων τοῦ βρούτζου τὸ μέταλλον ἐξανθίζει ἐκ νέου, μέχρις ὅτου μεταβληθῇ ὀλόκληρον εἰς κόνιν.

3) Ἡ ἀποκληθεῖσα λέπρα τοῦ βρούτζου. Τὸ χαρακτηριστικὸν τῆς διαβρώσεως ταύτης εἶναι ἡ ἐμφάνισις ἀδρῶν ἀνοικτοχρῶμων ἐξοιδημάτων συνισταμένων ἐκ μίγματος ὀξειδίων τοῦ χαλκοῦ καὶ βασικῶν ἀνθρακικῶν ἐνώσεων αὐτοῦ μετὰ ἰχνῶν ὑποχλωριόχου, χλωριόχου καὶ ὀξυχλωριόχου χαλκοῦ. Αἷτια τῆς ἀσθενείας ταύτης εἶναι τὸ ὀξυγόνον, τὸ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος καὶ ἡ ὑγρασία, μετὰ μικρῶν ποσοτήτων χλωριούχων ἀλάτων.

Ὁ ὁμιλητὴς ἀναφέρει ἐν συνεχείᾳ τὰς ἐν χρήσει μεθόδους καθαρισμοῦ καὶ καταπολεμήσεως τῶν ἀνωτέρω ἀσθενειῶν τοῦ βρούτζου. Ω.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Μελέτη ἐπὶ τῆς συστάσεως τῶν ἑλληνικῶν γλυκέων ἀμυγδάλων καὶ τοῦ ἐλαίου αὐτῶν. Ὑπὸ Ν. Γ. Πολυμενάκου. (Διατριβὴ ἐπὶ διδακτορίᾳ). Ἀθῆναι, 1937.

Ἡ προκειμένη ἐργασία περιλαμβάνει τρία μέρη :

1) Τὴν μελέτην τοῦ καρποῦ γενικῶς.

2) Τὴν μελέτην τοῦ ἀμυγδαλελαίου.

3) Ἐρευναν ἐπὶ τοῦ εἴδους τῶν ὀξέων τοῦ ἀμυγδαλελαίου.

Ἡ ἐξέτασις τοῦ καρποῦ ἐγένετο ἐπὶ δειγμάτων προερχομένων ἐκ διαφόρων μερῶν τῆς Ἑλλάδος.

Ὁ συγγραφεὺς ἐκθέτει λεπτομερῶς τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἐρευνῶν του ἐπὶ τῆς συστάσεως τῶν γλυκέων ἀμυγδάλων καὶ τὰ ἐξ αὐτῶν συμπεράσματα. Ἐν σχέσει μὲ τὸ εἶδος τῶν περιεχομένων σακχάρων, ἀνεῦρε μόνον καλαμοσάκχαρον καὶ οὐχὶ καὶ ἀπ' εὐθείας ἀνάγοντα σάκχαρα.

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸ ἔλαιον τῶν ἀμυγδάλων, ἐγένετο πλήρης καὶ τοῦτου ἔρευνα, ἣς τὰ ἀποτελέσματα παρατίθενται.

Ἰδιαιτέρως τέλος ἀπησχολήθη ὁ συγγραφεὺς μὲ τὴν ἀναζήτησιν τοῦ εἴδους καὶ τοῦ ποσοῦ τῶν λιπαρῶν ὀξέων τοῦ ἐλαίου. Ἐπὶ βάσει τῆς μεθόδου διαχωρισμοῦ καὶ προσδιορισμοῦ τῶν στερεῶν καὶ τῶν ὑγρῶν ὀξέων κατὰ Twitchell, ὡς ἐτροποποιήθη ὑπὸ τῶν Heiduschka καὶ Wiesemann, ἀνεῦρεν ὅτι τὸ ποσοῦν τῶν στερεῶν ὀξέων ἀνέρχεται εἰς 3,5% ἐπὶ τοῦ συνολικοῦ ποσοῦ τῶν λιπαρῶν ὀξέων καὶ ὅτι ἀποτελοῦνται ταῦτα ἀποκλειστικῶς ἐκ παλμιτικοῦ ὀξέος. Τῶν ὑγρῶν δὲ ὀξέων ὁ διαχωρισμὸς καὶ ὁ προσδιορισμὸς ἐγένοντο κατὰ τὴν μέθοδον βρωμιώσεως τοῦ Hazura. Οὕτως εὐρέθη ὅτι ταῦτα ἀποτελοῦνται ἐξ ἐλαϊκοῦ ὀξέος, εἰς ἀναλογίαν 92,44%, καὶ ἐκ λινολικοῦ, εἰς ἀναλογίαν 7,56% ἐπὶ τῶν συνολικῶν ὑγρῶν ὀξέων.

Ἐρευναι ἐπὶ τοῦ σχηματισμοῦ τῆς ἀκεταλδεϋδῆς κατὰ τὴν διάσπασιν τῶν λευκωμάτων. II Ἀνα-

κοίνωσις¹⁾. Ὑπὸ Α. Χρηστομάνου. — Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 12, Μάρτιος 1937.

Ἡ γένεσις τῆς ἀκεταλδεϋδῆς κατὰ τὴν ἀλκαλικὴν διάσπασιν τῶν πρωτεϊνῶν βαίνει παραλλήλως πρὸς τὴν ὕδρολυτικὴν ἀπόσχισην τῶν ἀμινοξέων, τῆς ἀμμωνίας καὶ τοῦ θείου.

Τὸ θεῖον εὐρίσκεται κατὰ μέγα μέρος ἠνωμένον πρὸς μικρότερα τεμάχια τοῦ μορίου τοῦ λευκώματος.

Διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ πρὸς τελείαν ὀξειδωσίν ἀπαιτουμένου ὀξυγόνου εὐρέθη ὅτι σὺν τῇ συγχρόνῳ διασπάσει τῆς καζεΐνης αὐξάνει καὶ τὸ ποσοῦν τοῦ πρὸς ὀξειδωσίν αὐτῆς ὀξυγόνου. Ἐκ τούτου συμπεραίνεται ὅτι ἡ ἀκεταλδεϋδῆ σχηματίζεται ἐξ αὐτοῦ τοῦ μορίου τῶν πρωτεϊνῶν καὶ δὲν ὀφείλεται μερικῶς εἰς τὸ ὕδωρ αὐτῶν.

Περαιτέρω βεβαιοῦται ὅτι ὁ σχηματισμὸς τῆς ἀκεταλδεϋδῆς εἶναι συνέπεια τῆς διασπάσεως τῶν πρωτεϊνῶν καὶ οὐχὶ ἰδιαίτερου τρόπου συνδέσεως τῶν ἀμινοξέων.

Τὸ αἰθέριον ἔλαιον τῆς ρητίνης τοῦ φυτοῦ πιστακίας τῆς τερεβίνθου. Ὑπὸ Γ. Α. Τσαϊσιᾶ. — Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 12, Ἀπρίλιος 1937.

Δι' ἀποστάξεως μεθ' ὕδατῶν τῆς ρητίνης τοῦ φυτοῦ πιστακίας τῆς τερεβίνθου (*Pistacia terebinthus* L.), χιακῆς προλεύσεως, ἐλήφθη ὑγρὸν κιτρινωπὸν, φθορίζον ἀσθενῶς καὶ κεκτημένον χαρακτηριστικὴν, ἀπὸ τερεβινθελαίου, ὄσμην. Ἡ περιεκτικότης τῆς προσφάτου ρητίνης εἰς αἰθέριον ἔλαιον ἀνήλθεν εἰς 12,5% περίπου.

Τὸ αἰθέριον τοῦτο ἔλαιον, εἰδ βάρ. 0,8695 (15°), $n_D^{25} = 1,4668$, $[\alpha]_D^{20} = +36,7$, εἶναι εὐδιάλυτον εἰς ὀργανικὰ διαλυτικὰ ὑγρά καὶ ἔχει ἀσθενῶς ὀξίνην

1) I (προσωρινὴ) ἀνακοίνωσις : Πρακτικὰ Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 11, 211 (1936). — Χημικά Χρονικά Α', 67 (1936).

άντιδρασιν. Περιέχει 83,20% C, 11,25% H, ἄρα καὶ ὀξυγόνο· ἄζωτον καὶ θεῖον δὲν περιέχονται. Δὲν περιέχει ἀλδεϋδας οὔτε κετόνας.

Ἡ πληρεστέρα ἔρευνα τοῦ αἰθερίου ἐλαίου, διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως καὶ ἐξετάσεως τῶν κλασμάτων ὡς καὶ τοῦ ὑπολείμματος, ἀπέδειξεν ὅτι τοῦτο συνίσταται κυρίως ἐκ δεξιοστρόφου πινενίου. Πλὴν τούτου περιέχεται καὶ ἕτερος ὕδρογονάνθραξ τοῦ τύπου $C_{10}H_{16}$, τὸ διπεντένιον, ὡς καὶ μικρὰ ποσότης βορνεόλης, $C_{10}H_{17}OH$, καὶ τοῦ ὀξικοῦ αὐτῆς ἑστέρος.

Περὶ τῆς γενέσεως τῆς μεσογειακῆς Terra-rossa ἐν Ἀττικῇ. Ὑπὸ *K. Ρενιέρη*. — Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν 12, Ἀπρίλιος 1937.

Ὁ συγγραφεὺς προσπαθεῖ νὰ ἀποδείξῃ ὅτι ἡ κυρία μᾶζα τῆς Terra-rossa τῆς Ἀττικῆς δὲν προέρχεται ἐκ τῆς διαλύσεως τῶν ἀσβεστολίθων, ἀλλ' ἀποτελεῖται ἐκ δευτερογενῶν λατεριτῶν, οἵτινες ἤρχισαν νὰ σχηματίζονται κατὰ τὴν μετακρητιδικὴν περιόδον ἐκ τῶν μαρμαρυγιακῶν σχιστολίθων τῇ ἐπιδράσει τοῦ τότε ἐπικρατοῦντος ὑποτροπικοῦ κλίματος.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Αἱ διὰ τῆς χρησιμοποίησεως συμπλόκων ἐνώσεων ἐν τῇ ἀναλυτικῇ χημείᾳ ἐπιτευχθεῖσαι πρόοδοι. Ὑπὸ *E. Tschirch*. — *Chemiker - Zeitung* 61, 225-228 (1937).

Πρὸ 30 ἐτῶν καὶ πλέον ὁ *A. Werner* διηκρύνισε θεωρητικῶς τὰ περὶ συμπλόκων ἐνώσεων. Ἐπηκολούθησαν ἔκτοτε αἱ πρακτικαὶ ἐφαρμογαὶ καὶ ἤδη αἱ σύμπλοκοι ἐνώσεις, τὸσον ἀνόργανοι, ὅσον καὶ ὀργανικά, κινοῦν διὰ τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν ἀπὸ πάσης ἀπόψεως ζωηρότατον ἐνδιαφέρον.

Διὰ τῆς χρησιμοποίησεως συμπλόκων ἐνώσεων εὐνοεῖται ἐξαιρετικὰ ἡ εὐπάθεια τῆς μεθόδου, διότι, λόγῳ τοῦ μεγάλου τῶν μοριακοῦ βάρους, ἐπιτυγχάνεται ὁ διὰ σταθμίσεως προσδιορισμὸς πολὺ μικροτέρων ποσοτήτων ἢ ἄλλοτε καὶ μὲ πολὺ ὀλιγώτερα σφάλματα. Ἀλλὰ καὶ ἡ ἐξαιρετικὴ ἐκλεκτικότης τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν, αἱ ὁποῖαι ἐπιτρέπουν τὸν ἀκριβέστατον προσδιορισμὸν μιᾶς οὐσίας ἐν μίγματι μετ' ἄλλων, χωρὶς νὰ προηγοῦνται ἐπίπονοι καὶ ἐπιζήμιοι ἀπὸ ἀπόψεως ἀκριβείας μέθοδοι διαχωρισμοῦ, προσδίδει εἰς αὐτὰς ἰδιαιτέραν ἀξίαν διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν.

Καὶ διὰ τὴν ποιοτικὴν ὁμῶς ἀνάλυσιν, τὸσον αἱ χαρακτηριστικαὶ χρώσεις τῶν προϊόντων τῶν ἀντιδράσεων, ὅσον καὶ ἡ κρυσταλλικὴ ὕψη, ἐπιτρέπουσα μικροχημικὰς ἐξετάσεις, εἶναι λίαν ἱκανοποιητικά.

Πολὺ χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν ἡ σταγονόδοκιμαστικὴ μέθοδος, μελετηθεῖσα διεξοδικῶς ὑπὸ τοῦ *Feigl*. Τέλος, πλὴν τῶν συμπλόκων κατὰ *Werner*, καὶ αἱ ἀνάλογοι ἐνώσεις προσροφήσεως ὑπὸ ὕδροξειδίων τῶν μετάλλων κερδίζουν εἰς τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν ὄλον ἐν περισσότερον ἔδαφος, διακρινόμεναι καὶ αὐταὶ ἐν μέρει διὰ τὴν ἐκλεκτικότητά των.

Ὁ συγγραφεὺς ἀναφέρει μερικὰ χαρακτηριστικὰ παραδείγματα τῶν νέων αὐτῶν μεθόδων τῆς ἀναλυτικῆς χημείας.

Ι. Ποιοτικὴ ἀνάλυσιν.

Α. Μικροχημικαὶ ἀντιδράσεις.

1. Ἀνίχνευσις καλλίου ὡς $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Ἐὰν εἰς ἄλας καλλίου ἐπιδράσῃ ὕδατικὸν διάλυμα νιτρώδους νατρίου, ὀξικοῦ χαλκοῦ καὶ ὀξικοῦ μολύ-

βδου, ἀσθενῶς δι' ὀξικοῦ ὀξέος ὀξεινοσθέν, σχηματίζεται καστανομέλαν ἴζημα τοῦ ἀνωτέρω συμπλόκου ἁλατος. Ἡ μέθοδος εἶναι εἰδικὴ δι' ἀνίχνευσιν *K* παρυσίᾳ *Na* καὶ ἀλκαλικῶν γαιῶν διὰ τῆς μικροσκοπικῆς ἐξετάσεως τῆς σχηματιζομένης ἐνώσεως. Ἀνίχνευσίμος ποσότης μέχρι 0,15 γ καλλίου ($\gamma=10^{-6}$ gr.). Τῆς ἐνώσεως ταύτης ἰσόμορφοι εἶναι αἱ μετὰ *Rb*, *Cs*, *Tl* καὶ NH_4 , πάντως ὁμῶς τὰ μὲν τρία πρῶτα μέταλλα σπανίζουσι, τὸ δὲ NH_4 ἐκδιώκεται εὐκόλως διὰ πυρώσεως.

2. Ἀνίχνευσις νατρίου διὰ σχηματισμοῦ συμπλόκων μετ' ὀξικοῦ οὐρανυλίου. Αἱ ἐνώσεις τοῦ οὐρανυλίου σχηματίζουν, ὡς γνωστὸν, εὐκόλως σύμπλοκα ἄλατα μετὰ ἀλάτων μονοβασικῶν ὀξέων. Εἰς τὴν ἀνάλυσιν χρήσιμα εἶναι τὰ μετ' ὀξικοῦ οὐρανυλίου σύμπλοκα τοῦ νατρίου καὶ τοσοῦτ' ἄλλων, καθ' ὅσον τὸ *Na* εἶναι ἐξαιρετικὰ πτωχὸν εἰς χαρακτηριστικὰς ἀντιδράσεις, ἐκτός φυσικῆς τῆς τυπικῆς πυροχημικῆς τοιαύτης, ἣτις ὁμῶς, λόγῳ τῆς ὑπερευαισθησίας της, ἔχει πολὺ μικρὰν πρακτικὴν ἀξίαν.

Ἡ ἔνωσις $Na[UO_2(CH_3COO)_6]$ σχηματίζεται διὰ προσθήκης εἰς κοκκία τινὰ ἁλατος *Na*, ἐπὶ ἀντικειμενοφόρου, σταγόνος ἐν ψυχρῷ κορεσθέντος διαλύματος ὀξικοῦ οὐρανυλίου, ἀποτελεῖ δὲ κανονικὰ τετράεδρα.

Δι' ἀναλόγων ἀντιδράσεων σχηματίζονται σύμπλοκα μετὰ νατρίου-ψευδαργύρου, νατρίου-μαγνησίου, νατρίου-κοβαλτίου κ.λ., αἱ ἀντιδράσεις ὁμῶς αὐταί, καίτοι ἀκόμη πλέον εὐαίσθητοι, ἐλάχιστα χρησιμοποιοῦνται λόγῳ τῆς ὑπερευαισθησίας των (διὰ παραμονῆς ἀκόμη εἰς ὑάλινα δοχεῖα δίδουν τὰ διαλύματα τῶν ἀντιδραστηρίων θετικὴν ἀντίδρασιν, ὡς ἐκ τῶν ἰχνῶν *Na* τῶν παραλαμβανομένων ἐκ τῆς ὑάλου).

Τὰ μετ' ὀξικοῦ οὐρανυλίου σύμπλοκα τοῦ νατρίου χρησιμοποιοῦνται καὶ εἰς τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν.

Β. Ἀντιδράσεις προσροφήσεως.

Μία πρὸ πολλοῦ εὐρέως χρησιμοποιουμένη ἔνωσις προσροφήσεως εἶναι τὸ ἀμυλοῖώδιον. Τελευταίως εὐρέθησαν καὶ χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν καὶ ἀνόργανοι ἐνώσεις προσροφήσεως.

1. Ἀνίχνευσις μαγνησίου. Κατὰ τὸν *F. L. Hahn* διὰ προσθήκης εἰς ἀλκαλικὸν διάλυμα *Mg* ὀλί-

γου αλκαλικού διαλύματος κιναιζαρίνης (1,2,5,8-τραοξουανθρακινόνης) σχηματίζεται βαθυκάνον ίζημα και χρώσις, διακρινόμενη από την κυανοϊώδη της καθάρως χρωστικής. Πρόκειται πιθανώς περί ένωσης προσροφήσεως της χρωστικής και του $Mg(OH)_2$. Δι' ειδικής έπεξεργασίας ανιχνεύεται το Mg και εις ποσότητα 1 μg ($= 10^{-9}$ gr.).

2. Χρωστική αντίδρασις δξικοϋ ιόντος. Τελευταίως έπετεύχθη και του δξικοϋ δξέος ή ανίχνευσις με μεγάλην ακρίβειαν. Κατά την μέθοδον αυτήν, διά προσθήκης εις διάλυμα δξικῶν ιόντων κατά σειράν διαλύματος νιτρικού λανθανίου, διαλύματος ιωδίου και σταγόνων NH_4OH , αναφαίνεται λαμπρά κυανή χρώσις ή σχηματίζεται ίζημα εκ της ένωσης προσροφήσεως J και βασικού δξικοϋ λανθανίου. Είναι ή πλέον εύπαθής αντίδρασις δι' δξικά ιόντα.

Γ. Προστατευτικά αντίδρασεις.

Καλούνται ούτω αντίδρασεις, κατά τας οποίας διά προσθήκης ώρισμένων αντιδραστηρίων ανακόπτεται ή κανονική πορεία τῶν αντιδράσεων, καθ' ήν θά έσχηματίζετο αδιάλυτον ίζημα, ή διαλυτή έγχρωμος ένωσις, ή άέριόν τι. Εις τας αναλυτικές μεθόδους τουτο δέν είναι νέον' εις πλείστας περιπτώσεις ίζήματα ύδροξειδίων, άνθρακικῶν, φωσφορικῶν ένώσεων, και δη μετάλλων της τρίτης ομάδος, δέν καταπίπτουν, παρουσιάζουν τρυγικῶν ή κιτρικῶν άλάτων ή γλυκερίνης κ.λ. Ό ενεργός δμως ρόλος τοιούτων αντιδράσεων καθίσταται όλονέν μεγαλύτερος εις τας νέας κατευθύνσεις της αναλύσεως.

1. Ανίχνευσις φθοριδίων. Κατά παρατήρησιν του J. H. de Boer ύδροχλωρικά διαλύματα ζιρκονιοχλωριδίου, τὰ όποια χρώννυνται δι' άλιζαρινοσουλφονικού νατρίου βθέως έρυθροϊώδη, μεταπίπτουν εις τό κίτρινον της χρωστικής διά προσθήκης φθοριδίων. Τό ζιρκόνιον σχηματίζει με τό φθόριον άχρουν σύμπλοκον άνιον $[ZrF_6]^-$ και άποσπάται ούτω της μετά της χρωστικής ένώσεως, ώστε τό διάλυμα δεικνύει τό χρώμα αϋτης. Η αντίδρασις είναι λίαν εύαίσθητος, αλλά θειικά, φωσφορικά, άρσενικά, δξαλικά και άλλα άνιόντα παραβλάπτουν αϋτήν.

2. Ανίχνευσις έλευθέρων δξέων και βασικῶν ένώσεων εις άλατα άργιλίου. Τά άλατα του Al, άκόμη και βασικά τοιαύτα, ως τό $(CH_3COO)_2AlOH$, δεικνύουν λόγω ύδρολύσεως δξίνην αντίδρασιν, ώστε ή ανίχνευσις συνυπαρχόντων δξέων παρουσιάζει σημαντικὰς δυσκολίας. Κατά μέθοδον ύποδειχθεισαν ύπό τῶν F. Feigl και G. Krausz, διά προσθήκης οϋδετέρου δξαλικοϋ νατρίου λαμβάνεται τό σύμπλοκον άλας $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$, ένθα τό Al είναι ήνωμένον εις σύμπλοκον άνιον. Οϋτως έξετάζεται άπλούστατα διά προσθήκης φαινολοφθαλείνης ή ήλιανθίνης ή αντίδρασις: $AlCl_3 + 3Na_2C_2O_4 = Na_3[Al(C_2O_4)_3] + 3NaCl$ (οϋδ. άντίδρ.). $(CH_3COO)_2AlOH + 3Na_2C_2O_4 = Na_3[Al(C_2O_4)_3] + 2CH_3COONa + NaOH$ (βασική αντίδρασις).

Δ. Αντιδράσεις χρωστικά και καθιζήσεως.

1. Χαλκός. Έάν έπιδράση έπί άλάτων χαλκοϋ άλκοολικόν διάλυμα βενζοϊνοξίμης, σχηματίζονται πράσινα νιφάδες του μετά Cu έσωτερικοϋ συμ-

πλόκου άλατος αϋτης. Η αντίδρασις είναι έξόχως εύπαθής και ειδική διά Cu, καθ' όσον τὰ άλλα μέταλλα δέν έπηρεάζουν αϋτήν. Οϋτως είναι δυνατόν και να χωρισθί από όλα τὰ άλλα μέταλλα ό χαλκός και να προσδιορισθί σταθμικῶς με μεγίστην ακρίβειαν.

2. Σύμπλοκα διθειζόνης. Η διφαινυλοθειοκαρβαζόνη (διθειζόνη), $C_6H_5.NH.NH.CS.N:N.C_6H_5$, σχηματίζει μετά άλάτων βαρέων μετάλλων έσωτερικά σύμπλοκα, με χαρακτηριστικά χρώματα, εύδιάλυτα εις όργανικούς διαλύτας.

Αί τοιαύται δμως αντιδράσεις έχουν τό μειονέκτημα ότι δέν είναι πολλακίς ειδικαί, τινές δέ είναι ύπερ τό δέον εύαίσθητοι. Απαιτείται διά τουτο μεγίστη προσοχή κατά την έφαρμογήν τοιούτων αντιδράσεων. Αναλυτικῶς ένδιαφέροντα σύμπλοκα είναι.

α'. Του χαλκοϋ, καστανοκίτρινον. Υπό καταλήλους όρους έργασίας καθίσταται δυνατός ακριβής διαχωρισμός από τὰ άλλα βαρέα μέταλλα πλην τῶν εύγενῶν και του Hg.

β'. Του ψευδαργύρου, πορφυροϋν. Είναι αντίδρασις ύπερευαίσθητος.

γ'. Του μόλυβδου, κεραμέρυθρον. Έξόχως εύαίσθητος αντίδρασις. Ίδιαιτέρας σημασίας άξιον είναι τό γεγονός ότι παρουσιάζει KCN και τρυγικοϋ καλιονατρίου δέν αντιδρουν ό Ag, ό Cu, τό Ni, ό Zn, τό Cd και τό Sb, ώστε έπιτυγχάνεται ή ανίχνευσις του μόλυβδου παρουσιάζει και τῶν προαναφερθέντων μετάλλων.

δ'. Του ύδραργύρου, πορτοκαλλοκίτρινον. Υπό καταλήλους συνθήκας ή ανίχνευσις είναι ειδική διά τόν Hg.

ε'. Του άργύρου, ιώδες. Η παρουσία Hg ή και εύγενῶν μετάλλων άχρηστεύει την μέθοδον. Η έπίδρασις δμως Pb, Zn, Sb άποφεύγεται παρουσία τρυγικοϋ άλκάλεος.

II. Ποσοτική άνάλυσις.

1. Σύμπλοκα δξυκινολίνης.

Η ο-δξυκινολίνη (δξίνη), έχει σήμεραν έκτεταμένην έφαρμογήν εις την ποσοτικήν άνάλυσιν. Λίαν ένδιαφερούσας έργασίας έπί της χρησιμοποίησεως αϋτης έπετέλεσεν ό R. Berg, εις σχετικόν σύγγραμμα του όποίου αναφέρονται μέθοδοι προσδιορισμοϋ και διαχωρισμοϋ 25 στοιχείων τή βοηθεία της δξίνης.

Τά σύμπλοκα αϋτης είναι ένώσεις δυσδιάλυτοι, συνήθως ζωηρῶς κεχρωσμένοι, αί δέ μέθοδοι έπιτρέπουν, λόγω του μεγάλου μοριακοϋ βάρους τῶν συμπλόκων, εις τὰ όποια ή περιεκτικότης του ζητουμένου στοιχείου είναι πολύ μικροτέρα της εις τας συνήθεις μορφὰς ζυγίσεως, ως καταφαίνεται έν τῷ κατωτέρῳ πίνακι, έξαιρετικῆν ακρίβειαν, έπί πλέον δέ έπιτυγχάνονται διαχωρισμοί στοιχείων λίαν δύσκολοί διά τῶν μέχρι τουδε μεθόδων, ως του Li από Mg δι' άπλης καταβυθίσεως και με μεγάλην ακρίβειαν.

Σύμπλοκον δξίνης-μετάλλου	Περιεκτικότης εις μέταλλον	Κλασσική μορφή σταθμισεως	Περιεκτικότης εις μέταλλον
$Al(C_9H_6NO)_3$	Al = 5,87 %	Al_2O_3	Al = 52,91 %
$Cd(C_9H_6NO)_2$	Cd = 27,92 %	$CdSO_4$	Cd = 53,92 %
$Cu(C_9H_6NO)_2$	Cu = 18,08 %	Cu_2S	Cu = 73,85 %
$Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$	Mg = 6,93 %	$Mg_2P_2O_7$	Mg = 21,84 %
$Bi(C_9H_6NO)_2 \cdot H_2O$	Bi = 31,71 %	Bi_2O_3	Bi = 89,65 %
$Zn(C_9H_6NO)_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$	Zn = 17,18 %	ZnS	Zn = 67,10 %

Περαιτέρω χρησιμοποιούνται αντί της δευκινολίνης άλογονοπαράγωγα αυτής, ως ή 5,7-διχλωρο-8-οξυκινολίνη (χλωροξίνη) και ή ανάλογος βρωμοξίνη, ιδίως διά τόν διαχωρισμόν και προσδιορισμόν Fe, Cu, Ti. Τά πλεονεκτήματα έκ της χρησιμοποιήσεως τών παραγώγων αυτών είναι αύξησις της ακριβείας της μεθόδου, άφ' ενός μόν λόγω του μεγαλύτερου των μορ. βάρους, άφ' έτέρου δέ λόγω της σταθερότητός των έναντι άνοργάνων οξέων.

2. Σύμπλοκα πυριδίνης - ροδανίου.

Ένδιαφέροντα επίσης τόν σημερινόν άναλυτικόν είναι τά υπό του Sracu και τών συνεργατών του ύποδειχθέντα σύμπλοκα διαφόρων μετάλλων, και δη κυρίως τών Co, Ni, Cu και Zn, μετά πυριδίνης και ροδανίου.

Η ένωσις του Co, του τύπου $[CoPy_4(SCN)_2]$ είναι λεπτά ροδόχροα πρίσματα. Έξόχως ακριβής μέθοδος, άκόμη και διά διαχωρισμόν Co από Hg.

Του Ni, $[NiPy_4(SCN)_2]$, ούρανόχρου ιζήμα. Προσδιορισμός ταχύτατος. Όλη ή έργασία δύναται νά γίνη έντός 15 λεπτών με πολύ καλά άποτελέσματα.

Του Cu, $[CuPy_4(SCN)_2]$, διά NH_4CNS και πυριδίνης, πράσινον ιζήμα. Επίσης ταχεία μέθοδος, ούχι όμως λίαν ακριβής παρουσία άλλων μετάλλων.

Του Zn, $[ZnPy_4(SCN)_2]$, λευκόν ιζήμα. Μέθοδος ταχεία και λίαν ακριβής, ούχι όμως παρουσία Co, Ni και άλλων τινών μετάλλων.

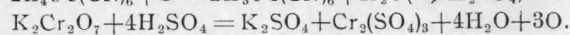
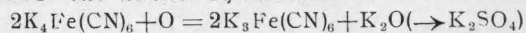
3. Τέλος ό συγγραφέας άναγράφει ποσοτικόν προσδιορισμόν βι σ μ ο υ θ ί ο υ, άπλουκ και λίαν ακριβή. Ό προσδιορισμός στηρίζεται επί του σχηματισμού της μετά πυρογαλλόλης συμπλόκου ένώσεως, κιτρίνου χρώματος, σταθεράς και έναντι άσθενών άνοργάνων οξέων. Ούτως ή καταβύθισις δύναται νά γίνη εις άσθενώς δεινόν διά H_2SO_4 , HNO_3 ή HCl διάλυμα. Η μέθοδος δίδει πολύ καλά άποτελέσματα δι' άναλύσεις φαρμακευτικών σκευασίων.

Θ. ΜΕΡΚΟΥΡΗΣ

Προσδιορισμός γλυκέζης διά διχρωμικού καλίου.

Υπό S. M. Strepkow. — Biochemische Zeitschrift 290, 91-94 (1937).

Ό συγγραφέας προτείνει νέαν όγκομετρικήν μέθοδον προσδιορισμού γλυκόζης. Ός γνωστόν, τά άνάγοντα σάκχαρα (γλυκόζη, φρουκτόζη, μαλτόζη) άνάγουν τό $K_3Fe(CN)_6$ πρὸς $K_4Fe(CN)_6$. Τό καλιοσιδηροκυανίδιον προσδιορίζει ό συγγραφέας όγκομετρικῶς διά διχρωμικού καλίου, χρησιμοποιουμένου ως δείκτου διαλύματος διφαινυλαμίνης (κυανή χροιά), επί τῆ βάσει τών κάτωθι έξισώσεων:



Προκειμένου περι γλυκόζης ό προσδιορισμός γίνεται ως έξής:

20 κ.έ. $N/50$ άλκαλικού διαλύματος καλιοσιδηροκυανιδίου (6,6 γρ. $K_3Fe(CN)_6 + 40$ γρ. άνυδρος σόδα εις λίτρον), άναμιγνύονται μετά 10 κ.έ. γλυκόζης (περιέχοντος τό πολύ 13,5 χστγρ. γλυκόζης) έντός φιάλης Erlennmeyer 250 κ.έ. και θερμαίνονται επί 15 λεπτά

έπί ζέοντος ύδρολούτρου. Μετά την ψύξιν προστίθενται 15 κ.έ. διαλύματος διφαινυλαμίνης (15 κ.έ. διφαινυλαμίνης 0,2% εις πυκνόνθεικόν δξύ άραιούνται μέχρι 1000 κ.έ. διάθεικού δξέος 5%), άναμιγνύονται μετά προσοχής και όγκομετρείται τό μίγμα διά διαλύματος διχρωμικού καλίου, περιέχοντος 1,5925 γρ. $K_2Cr_2O_7$ εις λίτρον. Κατά τόν άνωτέρω τρόπον έκτελείται και τυφλόν πείραμα άνευ γλυκόζης. 1 κ.έ. του διαλύματος του διχρωμικού καλίου άντιστοιχεί πρὸς 1 χστγρ. γλυκόζης.

MIX. OΘ. ΔΕΦΝΕΡ

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ — BIBΛIOKPIΣΙΑ

Έπιτομή της Νεωτέρας Φυσικής. Υπό Ν. Π. Θεοδώρου, καθηγητού τών Φυσικῶν. Άθήναι, 1936. Σχ. 8ον, σελ. 250. Δρχ. 150.

Ό συγγραφέας έκθέτει διά του βιβλίου του ένα πολύ μεγάλο κύκλον πειραμάτων και συμπερασμάτων της νεωτέρας φυσικής, δηλ. πραγματεύεται την εξέλιξιν της φυσικής από τό 1900 μέχρι τό 1934.

Η ταχυτάτη εξέλιξις και αι θεμελιώδεις άλλαγαί τας οποίας έπέφεραν αι νεώτεροι θεωρίαι εις τας βασικάς έννοιαις της Φυσικής καθιστούν πράγματι έπιβεβλημένην την τακτικήν άνανέωσιν τιαούτης φύσεως συγγραμμάτων. Τό βιβλίον του κ. Θεοδώρου άφιερώνει τό ήμισυ τών σελίδων του εις τας θεωρίας αι όποιαι συνεκλόνησαν τό οικόδομημα της κλασσικής φυσικής και εις τας θεωρίας αι όποιαι άποβλέπουσιν εις την άναθεωρίωσιν αυτής, περιγράφει δέ εις τό πρώτον ήμισυ — και έν άκρα συντομία — τά άπαραίτητα πειραματικά δεδομένα και τό άδιέξοδον τών σκέψεων της κλασσικής Φυσικής.

Η διαίρεσις αυτή και ή σύμπτωξις εις 117 μόνον σελίδας ύλης καταφανώς διαφορωτάτης δέν ικανοποιεί βεβαίως τόν άναγνώστην εκείνον, όστις θά ήθελε κάπως πλέον έκτενη και άφομοίωσμον την παρεχομένην νέαν τροφήν. Τό βιβλίον του κ. Θεοδώρου θά πρέπει δηλ. νά συμπληρωθεί με αρκετά καλάς γνώσεις τών βιβλίων της Πανεπιστημιακής Φυσικής.

Ό συγγραφέας, έχων ως βάση σχεδόν μόνον γερμανικά άνάλογα βιβλία, ποικίλλει τό κείμενον του με τας πολύ χαρακτηριστικάς εικόνας και καμπύλας των, εισάγων έκάστοτε νέαν όνοματολογίαν εκεί όπου ό αντίστοιχος γερμανικός όρος δέν έχει ή κατά τόν συγγραφέα έχει άτελώς μεταφρασθή.

Τό σύγγραμμα του κ. Θεοδώρου είναι χρησιμώτατον βοήθημα πάσης βιβλιοθήκης χημικής και τούτο διότι κατατοπίζει τόν Έλληνα επιστήμονα εις όλα τά νεώτερα προβλήματα, μεταφέρει αυτόν εις τά ύψηλότατα στρώματα τών νεωτέρων έρευνών και προσπαθεί νά μάς άπαλλάξη της όμίχλης έντός της οποίας ερρισκομένα, πράγμα τό όπολον με πικρίαν άναφέρει εις τόν πρόλογον του και ό κ. Θεόδωρου, τονίζων ορθώς ότι είναι ζήτημα ένθικης φιλοτιμίας νά γράφονται εις την γλώσσαν μας βιβλία άναφερόμενα εις την σύγχρονον έρευναν, έστω και άν δέν προβλέπονται έκδοτικά κέρδη. Τό βιβλίον του κ. Θεοδώρου παρ' όλας τας κριτικές παρατηρήσεις δικαιούται νά τύχη της καλύτερας ύποδοχής.

Παραθέτομεν μερικά από τά ένδιαφέροντα περιεχόμενα του: Στατιστική μορίων, μετρήσεις e και e/m, άκτινοβολία, σταθερά Planck, φωτόνια και κύματα ύλης, ιονισμός, πυρήνες ατόμων, νετρόνια, ποσιτρόνια, άρχή Pauli, θεωρίαι Einstein, Planck, de Broglie, κυματομηχανική του Schrödinger, κβαντομηχανική Heisenberg, σχέσεις μεταξύ τών διαφόρων θεωριών, άρχή του άπροσδιορίστου, κοσμείδωλον και αίτιοκρατία της Φυσικής.

Ω.

Συμβολή εις την μελέτην τών διαταραχών του μεταβελισμού του δξάλικου οξέος. (Διατριβή επί διδακτορίας). Υπό Δ. Ν. Βασιλειού. Άθήναι, 1937. Σχ. 8ον Σελ. 120.

Εσχάτως έξ άφορμής άνακοινώσεων και έργασιών του Loeper και τών συνεργατών του έσημειώθη μέγα ένδιαφέρον εις την μελέτην τών σχέσεων μεταξύ ύπεροξαιμίας και νοσολογικών έκδηλώσεων. Επί της διευκρινίσεως τών σχετικών προβλημάτων συμβάλλει κατά πολύ και ή προκειμένη έργασία, τά άποτελέσματα της οποίας βασίζονται επί σειράς πειραματισμών, κλινικών και εργαστηριακών, γενομένων υπό του συγγραφέως έν τῆ Α' Παθολογ. Κλινική του Πανεπιστημίου.

Η όλη μελέτη συνοψίζεται κυρίως 1) εις τό ότι ή συγκέντρωσις 0,019 % δξάλικου οξέος έν τῶ αίματι άποτελεί τό όριον μεταξύ τών φυσιολογικών και τών παθολογικών τιμών του αίματος εις δξάλικόν δξύ, 2) εις τό ότι ό τύπος της τηρουμένης διαίτης δέν επηρεάζει τας τιμάς της δξαιλαίμιας και δξαιλουρίας, 3) ότι διά της λήψεως από του στόματος δξάλικου οξέος σημειάται έκλυσις χαρακτηριστικής παροξυστικής ώσεως και 4) ότι επί τών Ιδιοπαθών ύπεροξαιμιών έπιδρά καλώς ή ύδροποσία με άρκούντως ικανοποιητικά άποτελέσματα διά της χρήσεως του ύδατος Σαρίζης, όστινος την ένέργειαν έμελέτησεν ό συγγραφέας, έπιφυλάσσόμενος νά επεκτείνη τας έρεύναις του και εις τά λοιπά έλληνικά Ιαματικά ύδατα.