

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. Καρνής**

ΠΟΛΥΕΔΡΙΚΟΝ ΦΩΤΟΜΕΤΡΟΝ ΠΡΟΣ ΜΕΤΡΗΣΙΝ ΤΗΣ ΜΕΣΗΣ ΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΕΝΤΑΣΕΩΣ

ὑπό τοῦ κ. ΓΕΩΡΓΙΟΥ Κ. ΑΘΑΝΑΣΙΑΔΟΥ,
Τακτ. Καθηγητοῦ τῆς Φυσικῆς ἐν τῷ Πανεπ στημίῳ Ἀθηνῶν.

Εἰσήχθη τῇ 12ῃ Μαΐου 1937

Ἡ φωτεινὴ ἔντασις πηγῆς τινος δὲν εἶναι ἡ αὐτὴ κατὰ διαφόρους διευθύνσεις. Οὕτω λ. χ. ἡ φλόξ κηρίου ἐκπέμπει ἀκτῖνας μᾶλλον ἐντατικὰς κατὰ διευθύνσιν ὀριζοντίαν, ἢ ττον δ' ἐντατικὰς κατὰ διευθύνσεις λοξῶς πρὸς τὸν ὀρίζοντα. Ἐπομένως ἡ ἰσχύς φωτεινῆς τινος πηγῆς δέον νὰ χαρακτηρίζηται διὰ τοῦ μέσου φωτισμοῦ, ὃν δύναται νὰ παραγάγῃ Καθίσταται δ' ἐκ τούτου ἀναγκαίᾳ ἡ ἐκτίμησις τῆς φωτεινῆς ἐντάσεως, ἀναγομένης εἰς τὴν τῆς προτύπου, κατὰ τὰ διάφορα ἀζιμούθια καὶ ὑπὸ διαφόρους κλίσεις τῆς ἀκτινοβολούσης πηγῆς.

Καλοῦμεν μέσην σφαιρικὴν ἔντασιν J_0 πηγῆς τινος τὸ μέσον τῶν ἐντάσεων, λαμβανόμενων περὶ τὴν πηγὴν κατὰ διαφόρους διευθύνσεις, ἢ τὸν λόγον τῆς ὀλικῆς φωτεινῆς ρύσεως Φ πρὸς 4π , τοὔτέστιν

$$J_0 = \frac{\Phi}{4\pi}.$$

Ἡ εὐρεσις τῆς μέσης σφαιρικῆς ἐντάσεως ἐνδιαφέρει τὰ μέγιστα τὰς πρακτικὰς ἐφαρμογὰς καὶ δὴ τὴν κατασκευὴν καὶ χρησιμοποίησιν τῶν ἠλεκτρικῶν λαμπτήρων πυρακτώσεως, γενικῶς νῦν διαδεδομένων.

Πρὸς προσδιορισμὸν ταύτης ὑπάρχουσι διάφοροι φωτομετρικαὶ μέθοδοι καὶ εἰδικαὶ συσκευαὶ κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦττον εὐχρηστοί¹⁾

Τὰ ὄργανα, ἅτινα παρέχουσι δι' ἀμέσου μετρήσεως τὴν μέσην σφαιρικὴν ἔντασιν J_0 , καλοῦνται ὀλοκληρωτάι. Οἱ πρώτοι ὀλοκληρωτάι ἐπενοήθησαν ὑπὸ τοῦ Blondel²⁾. Σήμερον ὁμως ἐπικρατεῖ ἐν τῇ πράξει, λόγῳ τοῦ εὐχρήστου αὐτοῦ, τὸ σφαιρικὸν φωτόμετρον τοῦ Ulbricht³⁾.

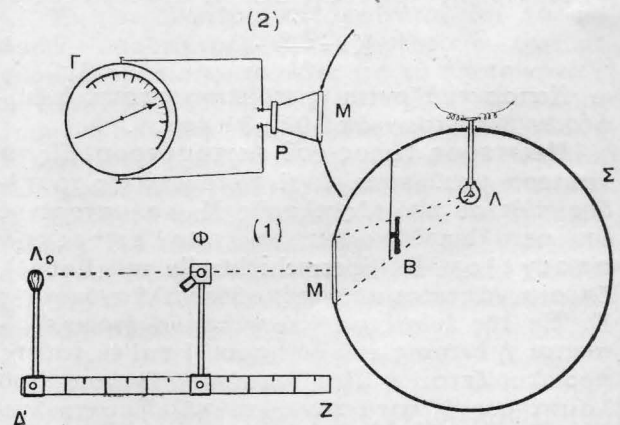
¹⁾ Βλέπε E. Gérard, *Mesures Electriques*, 1912, p. 92 καὶ Urpenborn-Monash, *Lehrbuch der Photometrie*, 1912, S. 269.

²⁾ A. Blondel. *L'eclairage electrique* 2, p. 385 καὶ 3, p. 57, 406, 538, 583 (1895).

³⁾ R. Ulbricht. *E. T. Z.* 21, S. 595 (1900).—26, S. 512 (1905).—27, S. 50, 803 (1906).

Σφαιρικὸν φωτόμετρον τοῦ Ulbricht.

Ὄταν φωτεινὴ πηγὴ, π. χ. ἠλεκτρικὸς λαμπτήρ Λ , εὐρηται ἐντὸς κοίλης σφαίρας Σ , ἀκτῖνος R (σχ 1), ἢς πάντα τὰ τμήματα τῆς ἐσωτερικῆς ἐπιφανείας ἔχουσι τὴν αὐτὴν ἀνακλαστικὴν ἰκανότητα, τὸ ἐσωτερικὸν τοίχωμα τῆς σφαίρας φωτίζεται διὰ τοῦ ἐκ τῶν πολλαπλῶν ἀνακλάσεων προερχομένου φωτός καὶ ὁ φωτισμὸς ἔχει μέσην τινὰ τιμὴν. Ἐκάστη μονὰς ἐπιφανείας φωτίζει τὰς ὑπολοίπους ὁμοιομόρφως. Ἐπομένως ὁ φωτισμὸς, ὃν παράγει τὸ διασκεδασθὲν φῶς, θὰ εἶναι εἰς ὅλα τὰ σημεῖα ὁ αὐτός, ἀνεξαρτήτως τοῦ τρόπου κατανομῆς τοῦ ἀπ' εὐθείας φωτισμοῦ.



Σχ. 1.

Ἐν τετραγ. ἑκατοστόμετρον τῆς ἐπιφανείας τῆς σφαίρας δέχεται τὴν ρύσιν

$$\frac{(1-\alpha) \cdot \Phi}{4\pi R^2}$$

ἐνθα Φ ἡ ὀλικὴ φωτεινὴ ρύσις τῆς πηγῆς καὶ α τὸ κλάσμα τοῦ φωτός, ὅπερ ἀπορροφᾶται ὑπὸ τῆς ἐπιφανείας κατὰ τὴν ἀνάκλασιν. Ὁμοίομορφος φωτισμὸς ἐκ διασκεδασθέντος φωτός κατὰ τὴν ἀνάκλασιν, δι' 1cm^2 , εἶναι

$$B_r = \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \cdot \frac{J_0}{R^2}$$

Διά τοίχους, κεκαλυμένους δι' ασβέστου, είναι περίπου $\alpha = 0,2$.

Ἡ θέσις τῆς πηγῆς Λ ἐν τῇ σφαίρᾳ δὲν μεταβάλλει τὸ φωτιστικὸν ἀποτέλεσμα.

Ἡ ἐσωτερικὴ ἐπιφάνεια τῆς σφαίρας Ulbricht εἶναι ἐξ ὀλοκλήρου λευκὴ, μὴ στιλπνὴ. Εἰσάγεται ἐν αὐτῇ ὁ ὑπὸ μέτρησιν λαμπτήρ Λ . Ἡ σφαῖρα φέρει ὀπὴν M , κλειομένην διὰ γαλακτοχρόου ἡμιδιαφανοῦς ὑάλου M , τὸ δὲ κυκλικὸν διάφραγμα B παρακαλύει τὸ φῶς τῆς πηγῆς νὰ προσπέσῃ ἀπ' εὐθείας ἐπὶ τῆς πλακῶς M . Πᾶσαι αἱ ἐπιφάνειαι τῶν ἐντὸς τῆς σφαίρας σωμάτων εἶναι λευκαί.

Ὁ φωτισμὸς E τῆς ἐσωτερικῆς ἐπιφανείας τῆς σφαίρας εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν μέσην ἔντασιν J_0 τῆς πηγῆς, ἡ δὲ ἐξωτερικὴ ἐπιφάνεια τῆς πλακῶς M , φωτοβολεῖ ἐκτὸς με φωτεινότητα e (κατὰ 1 cm^2), ἀνάλογον πρὸς E , ἐπομένως καὶ πρὸς τὴν ἔντασιν J_0 .

Διὰ φωτομετρικῆς τραπέζης μετροῦμεν τὸν φωτισμὸν τῆς πλακῶς $J = eS$, ἔνθα S εἶναι τὸ ἔμβαδὸν τῆς M . Παριστῶντες διὰ K τὴν σταθερὰν τοῦ φωτομέτρου Ulbricht, ἔχομεν

$$J_0 = KJ \quad (1)$$

Εὑρεσις τῆς σταθερᾶς K . Θέτομεν ἐντὸς τῆς σφαίρας λαμπτήρα Λ , οὕτινος προηγουμένως μετροῦμεν τὴν μέσην σφαιρικὴν ἔντασιν J_0 διὰ τινος τῶν παλαιῶν μεθόδων. Εἶτα μετροῦμεν τὸν φωτισμὸν J' τῆς πλακῶς M διὰ τῆς φωτομετρικῆς τραπέζης ΔZ . Ἡ σταθερὰ εἶναι

$$K = \frac{J_0}{J'}$$

Κατασκευάζονται φωτόμετρα σφαιρικὰ διάφορων διαμέτρων ἀπὸ 0,5-3 μέτρων.

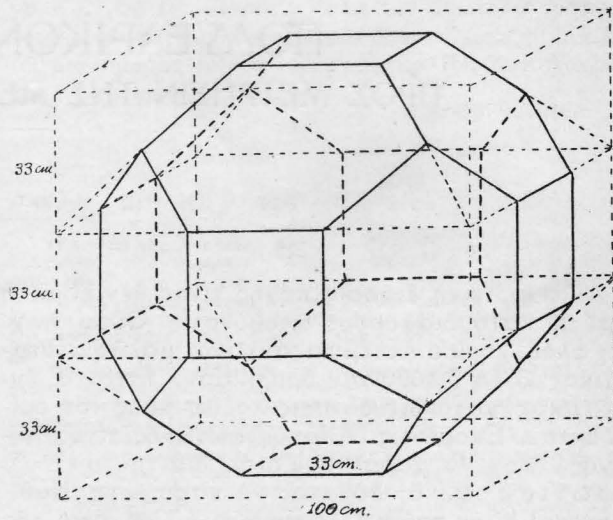
Νεώτερος τύπος τοῦ φωτομέτρου. Εἰς τὰ νεώτερα φωτόμετρα, ἀντὶ φωτομετρικῆς τραπέζης, τίθεται πρὸ τῆς πλακῶς M , καλυπτομένης ὑπὸ μεταλλικοῦ κώνου, φωτοηλεκτρικὸν στοιχεῖον P (Sperrschichtzelle τοῦ Lange), ὅπερ συνάπτεται πρὸς εὐπαθὲς γαλβανόμετρον Γ . Ἐκ τῆς ἐνδείξεως τοῦ γαλβανομέτρου εὐρίσκεται ἡ ἔντασις τοῦ φωτισμοῦ J καὶ ἐκ ταύτης προσδιορίζεται ἡ μέση σφαιρικὴ ἔντασις τοῦ λαμπτήρος J_0 κατὰ τὸν τύπον (1). Πρακτικώτερον εἶναι νὰ σχηματισθῇ προηγουμένως ἡ καμπύλη τοῦ ὄργανου τῇ βοήθειᾳ διαφόρων προτύπων λαμπτήρων γνωστῆς σφαιρικῆς ἐντάσεως, ὁπότε εὐρίσκομεν ἀπ' εὐθείας τὴν ἔντασιν J_0 , σημειοῦντες ἀπλῶς τὴν ἀντίστοιχον ἀπόκλισιν τοῦ γαλβανομέτρου.

Πολυεδρικὸν φωτόμετρον.

Ἀντὶ τοῦ σφαιρικοῦ φωτομέτρου Ulbricht κατεσκευάσαμεν ἐν τῷ Ἐργαστηρίῳ Φυσικῆς τοῦ Πανεπιστημίου φωτόμετρον πολυεδρικόν, διὰ λεπτῶν ἐκ ξύλου σανίδων (contre-

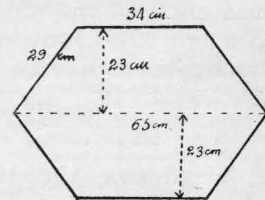
plaqué), δυνάμενον ν' ἀντικαταστήσῃ πληρέστατα τὸ σφαιρικὸν φωτόμετρον.

Ἡ κατασκευὴ τούτου ἐπιτυγχάνεται ὡς ἐξῆς: Κατασκευάζεται κύβος στεγανὸς (σχ. 2), πλευρᾶς 1 μέτρου ἐκ σανίδων, πάχους 1 cm, ἐν



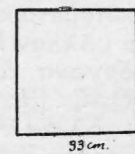
Σχ. 2.

τούτῳ δὲ ἐγκλείεται πολυέδρον ἐπίσης ἐκ ξυλίνων σανίδων, συνιστάμενον ἐκ 18 ἑδρῶν, ὧν αἱ μὲν 12 ἔχουσι σχῆμα ἑξαγώνων ἴσων, αἱ δὲ 6 σχῆμα τετραγώνων ἴσων. Τὰς διαστάσεις τοῦ τῶν παρέχουσι τὰ σχ. 3. Ὁ τρόπος τῆς κατασκευῆς τοῦ ἐγγεγραμμένου ἐντὸς τοῦ κύβου πολυέδρου εὐκολύνεται διὰ τῆς διατάξεως, ἣν δεικνύει τὸ σχ. 2.



Ἡ ἐσωτερικὴ ἐπιφάνεια τοῦ κύβου ἔχει ἔμβαδὸν $6 \times 10000 = 60000 \text{ cm}^2$, ἡ δὲ τοῦ πολυέδρου 34260 cm^2 .

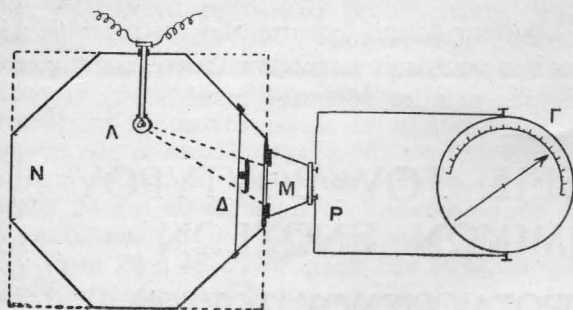
Αὕτη χρωματίζεται λευκὴ, πρῶτον δι' ἐλαιοχρώματος λευκοῦ (ἐξ ἀνθρακικοῦ μολύβδου), εἶτα δὲ διὰ λευκοῦ τοῦ ψευδαργύρου (ὀξειδίου τοῦ ψευδαργύρου ἢ ἀνθρακικοῦ ψευδαργύρου μετὰ τερεβινθελαίου). Διὰ τῆς ἄνω τετραγώνου ἑδρας εἰσάγεται ὁ πρὸς μέτρησιν λαμπτήρ, εἰς δὲ τὴν κατακόρυφον τετραγώνου ἑδραν, τίθεται κυκλικὴ πλάξ ἐκ γαλακτοχρόου ὑάλου (διαμ. 18 cm.). Αὕτη καλύπτεται διὰ μεταλλικοῦ κώνου, ὅστις κλείεται διὰ τοῦ φωτοστοιχείου Lange (N° 1206, S.60.) Ἐντὸς τοῦ πολυέδρου ὑπάρχει



Σχ. 3.

τὸ μεταθετὸν διάφραγμα Δ (λευκόν), εἰς δὲ τὴν ἔδραν Ν ὀπὴ πρὸς παρατήρησιν σχ. 4'.

Ἐκρησιμοποιήθη γαλβανόμετρον Γ τύπου Siemens-Halske εὐπαθὲς μετὰ διακλαδώσεων εἰς 1/4 καὶ 1/5.



Σχ. 4.

Ἐλεγχος τοῦ πολυεδρικοῦ φωτομέτρου.
Συγκεκριμένως τὴν διαχυτικὴν ἰκανότητα τῆς πολυεδρικοῦ ἐπιφανείας πρὸς τὴν τοῦ σφαιρικοῦ φωτομέτρου Ulbricht.

Πρὸς τοῦτο προσηρμόσαμεν τὸ αὐτὸ φωτοστοιχεῖον Lange, ἀφ' ἑνὸς εἰς σφαιρικὸν φωτόμετρον, διαμέτρου 1 μέτρου (ἀρίστης κατασκευῆς ἐκ μετάλλου, τοῦ οἴκου A. Pfeiffer, Wetzlar) καὶ ἀφ' ἑτέρου εἰς τὸ πολυεδρικὸν φωτόμετρον ἡμῶν. Τὰ ἐξαγόμενα τοῦ γενομένου ἐλέγχου παρέχει ὁ κάτωθι πίναξ :

Χαρακτηριστικὰ λαμπτήρων	Γαλβανόμετρον πολυεδρικοῦ	Γαλβανόμετρον σφαιρικοῦ	Λόγοι ἐνδείξεων γαλβανομέτρων
15W 220V	20,4	12	1,70
25 220	37,1	21,5	1,72
40 220	48,8	28,7	1,70
60 220	86,3	50,5	1,708
75 220	116,5	69,4	1,69
100 220	166,6	98	1,70
150 220	264,3	156	1,694
200 220	402	236	1,70

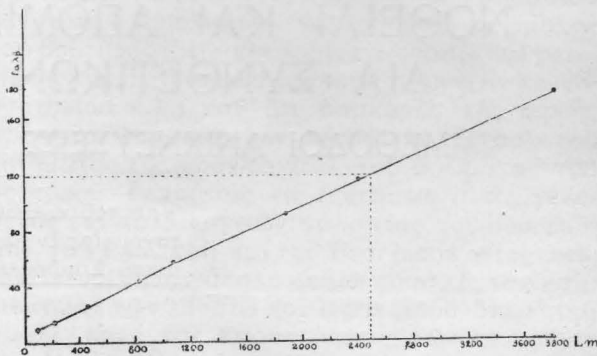
Σταθερὸς λόγος ἐνδείξεων γαλβανομέτρων 1,701 (μέσος)

Ἐκ τούτου καταφαίνεται ὅτι ἡ πολυεδρική ἐπιφάνεια ἀκτινοβολεῖ, ὡς καὶ ἡ σφαιρική, ἀναλόγως πρὸς τὴν μέσην σφαιρικὴν ἔντασιν J_0 τῆς πηγῆς. Αἱ ἐνδείξεις τοῦ γαλβανομέτρου διὰ τὸ πολυεδρικὸν φωτόμετρον εὐρίσκονται ἐκ τῶν ἀντιστοιχῶν τοῦ σφαιρικοῦ, πολλαπλασιαζομένων ἐπὶ τὸν σταθερὸν λόγον 1,701. Τὸ πολυεδρικὸν φωτόμετρον βαθμολογεῖται τῇ βοήθειᾳ προτύπων λαμπτήρων. Οὕτως εὐρομέν :

Λαμπτήρες	Ἀμπερόμετρον	Lumens
15W 110V	0,16	141
25 110	0,25	232
40 110	0,39	490
60 110	0,58	861
75 110	0,70	1132
100 110	1	1980
150 110	1,36	2545
200 110	1,84	8203

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν πειραμάτων ἐχαράχθη ἡ καμπύλη τοῦ ὄργανου (σχ. 5). Τῇ βοήθειᾳ ταύτης εὐρίσκεται ἀμέσως ἡ ὀλικὴ ρύσις Φ τοῦ λαμπτήρος, τοῦ προκαλοῦντος ὠρισμένην ἔνδειξιν τοῦ γαλβανομέτρου.

Ἐάν π.χ. εἰσάγηται λαμπτήρ τῶν 140 Watts (μετρηθέντων) καὶ προκαλῆ ἔνδειξιν τοῦ γαλβανομέτρου $i=120$, ἡ ὀλικὴ φωτεινὴ ρύσις αὐτοῦ ἔσται $\Phi=2460$ Lumens (ἐκ τῆς καμπύλης), ἡ δὲ κατὰ watt ρύσις $\Phi : 140=17,57$ Lm/watt.



Σχ. 5.

Ἡ μέση σφαιρική ἔντασις τοῦ λαμπτήρος ἔσται

$$J_0 = \Phi : 4\pi = 195,7 \text{ HK (μονάδων Hefner).}$$

Ἐπάναγκες νὰ ἐλέγχηται περιοδικῶς ἡ ἀκρίβεια τοῦ ὄργανου καὶ ἡ χαρακτηριστικὴ καμπύλη αὐτοῦ.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω καταφαίνεται ὅτι τὸ ὄφ' ἡμῶν ὑποδεικνυόμενον πολυεδρικὸν φωτόμετρον εἶναι ἐπίσης ἀκριβὲς ὡς τὸ σφαιρικόν. Ἡ κατασκευὴ αὐτοῦ εἶναι λίαν εὐχερῆς, ἡ δὲ ἀπαιτούμενη δαπάνη (ἀνερχομένη εἰς 3.000 δραχ. περίπου) εἶναι ἀσυγκρίτως μικροτέρα τῆς τοῦ σφαιρικοῦ (ἀνερχομένης εἰς 60 000 δραχ. περίπου).

Τοιοῦτον φωτόμετρον δύναται νὰ χρησιμοποιοῦν διὰ φωτομετρήσεις εἰς τὰ ἰδρύματα ἐλέγχου, εἰς ἐπιστημονικὰ ἐργαστήρια, εἰς βιομηχανικὰ ἐργοστάσια κατασκευῆς λαμπτήρων καὶ ἀλλαχοῦ.

PHOTOMÈTRE POLYÉDRIQUE POUR LA MESURE DE L'INTENSITÉ SPHÉRIQUE MOYENNE

PAR M^R GEORGES ATHANASSIADÈS

Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de l'Université d'Athènes.

La mesure de l'intensité moyenne d'une lampe ou en général d'une source lumineuse présente toujours un grand intérêt scientifique et pratique. L'auteur passe en revue les différents photomètres utilisés pour cette mesure, et

examine plus particulièrement le photomètre d'Ulbricht, dont on se sert très fréquemment dans l'industrie. On sait que la mesure de l'intensité moyenne sphérique d'après Ulbricht s'effectue par un photomètre sphérique et une cellule photoélectrique (nouveau type).

L'auteur a remplacé ce photomètre de forme sphérique par un autre photomètre de forme po-

lyédrique, et a procédé à des mesures comparatives. D'après les résultats publiés, le photomètre polyédrique peut avantageusement remplacer le photomètre sphérique avec la même précision.

L'auteur donne ensuite les instructions nécessaires pour la construction d'un tel photomètre avec très peu des dépenses matérielles.

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

Υπό του κ. ΘΕΟΔ. Γ. ΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΥ, Τακτικού Καθηγητού της Βρωματοχημείας εν τῷ Ἐθν. Μ. Πολυτεχνείῳ. Τακτικού μέλους τοῦ Ἀνωτ. Ὑγειονομικοῦ Συμβουλίου καὶ τοῦ Συμβουλίου Χημικῆς Ὑπηρεσίας τοῦ Κράτους.

Β΄.

IV. Ἐφαρμογή τῶν προηγουμένων μεθόδων ἐν τῇ πράξει διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ διακετυλίου.

1) Προσδιορισμὸς τοῦ διακετυλίου εἰς καλλιέργειας γαλακτικῶν φυραμάτων, τὴν κρέμαν, τὸ βούτυρον κ.λ. Τὸ διακετύλιον εὐχερῶς παρασύρεται διὰ τῶν ὑδρατμῶν, καὶ διὰ τοῦτο ὁ καλύτερος τρόπος νὰ ἀποχωρισθῇ ἐκ τῶν οὐσιῶν, ἐν αἷς περιέχεται, εἶναι νὰ τεθῇ ἐν χιλιόγραμμον ἢ ἐν λίτρον καλλιέργειας γαλακτικοῦ φυράματος, κρέμας, βούτυρου κ.λ. ἐντὸς φιάλης χωρητικότητος 2 λίτρων συνδεομένης πρὸς ψυκτῆρα καὶ νὰ διαβιβασθῇ δι' αὐτῆς ρεῦμα ὑδρατμῶν. Ἡ περιέχουσα τὴν πρὸς ἐξέτασιν οὐσίαν φιάλη τίθεται ἐν ὑδρολούτρῳ καὶ θερμαίνεται πρὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς διοχετεύσεως τῶν ὑδρατμῶν. Τὸ ἀπόσταγμα ὕπερ ἐνέχει τὸ διακετύλιον, συλλέγεται εἰς δύο δόσεις ἀνά 50 κ.έ. Ἐπειδὴ δὲ εἶναι δυνατόν κατὰ τὴν ἀπόσταξιν νὰ παρασυρθῇ καὶ ὁ κατὰ τὴν θέρμανσιν παραγόμενος ἀφρός, διὰ τοῦτο συνιστᾶται ὅπως ἐκάστη ληφθεῖσα δόσις τῶν 50 κ.έ. ὑποβληθῇ ἐκ νέου εἰς ἀπόσταξιν ἐν μικρᾷ φιάλῃ, ὅτε λαμβάνονται ἐξ ἐκάστης ἀποστάξεως ἀκριβῶς 10 κ.έ. καὶ ἐπὶ τούτων ἐκτελεῖται ἡ ἀντίδρασις τῆς τολουυλενοδιαμίνης, ὡς ἀνωτέρω ἀνεγράφη, οὕτω δὲ ὑπολογίζεται τὸ ποσὸν τοῦ διακετυλίου, τὸ ὅποιον περιέχεται ἐν ἐνὶ λίτρῳ ἢ χιλιογράμμῳ τῆς πρὸς ἐξέτασιν ληφθείσης οὐσίας.

2) Ἐλεγχος τῆς μεθόδου. α') Ἐν περιπτώσει ἀπουσίας διακετυλίου. Πρόσφατον γάλα ἢ ὀξύγαλα, ἐξ ὧν ἀφηρέθη τὸ ἐναυτοῖς διακετύλιον καὶ ἐφηρμόσθη ἡ προηγουμένη μέθοδος, οὐδεμίαν χρώσιν ἔδωκαν ὑπὸ τοῦς ἀνωτέρω ὁρους τοῦ διὰ τῆς τολουυλενοδιαμίνης

χρωματομετρικοῦ προσδιορισμοῦ. Ὡσαύτως, ἐπὶ ὑδατικῶν διαλυμάτων καθαροῦ γαλακτικοῦ ὀξέος, εἰς ἃ ποσὰ περιέχεται τοῦτο εἰς τὰς συνήθεις γαλακτικὰς ζυμώσεις, δὲν ἐπετεύχθη ἡ περιῆς πρόκειται χρώσις μετὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου. Δέον ὅμως νὰ σημειωθῇ ὅτι, ἐὰν ἡ ἀνωτέρω δοκιμασία γίνῃ ἐπὶ μεγάλων ποσοτήτων γαλακτικοῦ ὀξέος, ἀναφαίνεται ἀσθενὴς χροιά· οὕτως 25 κ.έ. σιροπιώδους γαλακτικοῦ ὀξέος ἀποσταζόμενα μεθ' ὑδρατμῶν παρέχουν ἀντίδρασιν θετικὴν ἀντιστοιχοῦσαν πρὸς 0,3 χιλιοστ. διακετυλίου (ἢ μεθυλογλυοξάλης). Ἄλλ' ἐν τῇ πράξει συνήθως δὲν ἀπαντᾶται τοιαύτη περίπτωσις. Διὰ τοῦτο οἱ συγγραφεῖς τῆς παρούσης μελέτης ἀναφέρουσιν ὅτι, εἰς ἃς περιπτώσεις εἰργάσθησαν ἐν ἀπουσίᾳ διακετυλίου, οὐδεμίαν χρώσιν παρετήρησαν, δι' ὃ καὶ συνεπέρανον ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν ν' ἀνευρεθῇ τὸ διακετύλιον ὅταν δὲν ὑπάρχη Ὡσαύτως λίαν πρόσφατον γάλα μετὰ προσθήκην, ἢ καὶ ἄνευ αὐτῆς, γαλακτικοῦ ὀξέος, ὑποβαλλόμενον εἰς ἀπόσταξιν μεθ' ὑδρατμῶν δὲν δίδει θετικὴν τὴν ἀντίδρασιν.

β) Ἐν περιπτώσει παρουσίας διακετυλίου. Ἡ ἀνωτέρω μέθοδος παρέχει ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα ἐφαρμοζομένη ἐπὶ διαλυμάτων διακετυλίου γνωστῆς περιεκτικότητος. Διὰ προσθήκης μικρῶν ποσοτήτων διακετυλίου εἰς πρόσφατον γάλα πηχθὲν τεχνητῶς διὰ καθαροῦ γαλακτικοῦ ὀξέος, παρετήρηθη ὅτι ἡ διαφορά μετὰ τοῦ προστεθέντος ποσοῦ καὶ τοῦ ἀνευρεθέντος κατὰ τὴν ἐξέτασιν τοιούτου, δὲν ἦτο ἀνωτέρα τῆς μικρᾶς ἀμφιβολίας ἣτις δυνατόν νὰ προκύψῃ ἐκ τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ χρωματομέτρου. Ἐπομένως τὸ ὑπάρχον διακετύλιον ἐξάγεται καὶ προσδιορίζεται κατὰ τὴν μέθοδον ταύ-

την καὶ δὲν φαίνεται ὅτι εἶναι δυνατόν νὰ προκύψῃ πλάνη κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν αὐτῆς.

3) Προσδιορισμὸς τοῦ διακετυλίου εἰς καθαρὰς καλλιέργειας εἰδικῶν γαλακτικῶν φυραμάτων. Πρὸς τοῦτο ἐξητάσθησαν 10 γαλακτικά φυράματα βιομηχανικῆς παρασκευῆς καὶ διαφόρου προελεύσεως· ἅπαντα προήρχοντο ἐκ καλλιέργειας βραχέων στρεπτοκόκκων τοῦ τύπου *Streptococcus lactis*. Τὰ ἐξετασθέντα φυράματα ἦσαν ἐν πλήρει ἀκμῇ, καθημερινῶς ἀνακαλλιεργούμενα εἰς 1% καὶ πάντοτε ἢ πῆξις τοῦ γάλακτος ἐγένετο εἰς 20° μετὰ 24 καὶ 48 ὥρων, ὃ δὲ προσδιορισμὸς τοῦ διακετυλίου ἐγένετο εὐθὺς ἀμέσως μετὰ τὴν πῆξιν (ἤτοι 24 ἢ 48 ὥρας μετὰ τὸν ἐμβολιασμόν). Τὰ ἀποτελέσματα ἔχουν ὡς ἑξῆς:

Καλλιέργεια φυράματος	Διακετύλιον σχηματισθέν, εἰς χιλιοστόγραμμα, κατὰ λίτρον καλλιέργειας
Ἀριθ. 1	0,8
» 2	0,7
» 3	0,3
» 4	0,55
» 5	0,25
» 6	0,5
» 7	1,0
» 8	1,5
» 9	1,5
» 10	3,0

Ὡς παρατηρεῖται, τὸ ἀνωτέρω ποσὰ εἶναι ἐλάχιστα καὶ συμφωνοῦσι πρὸς τὰς καὶ ὑπὸ ἄλλων συγγραφέων γενομένης παρατηρήσεις (*Lemoigne, Taperoux*) καὶ ἐπομένως τὰ ἀληθῆ γαλακτικά φυράματα δὲν παρέχουσιν εἰμῆ ἴχνη διακετυλίου ἢ ἀκόμη, εἴς τινὰς περιπτώσεις, δὲν δεικνύουσι τοιαῦτα πρακτικῶς. Ἐν τούτοις δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι καὶ τὰ εἶδη τῶν φυραμάτων τὰ ὁποῖα παράγουσι τὸ περισσότερο διακετύλιον, εἶναι ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα ἐπίσης παρήγαγον τὰς μᾶλλον ἐνεργοὺς γαλακτικὰς ζυμώσεις (ἀρ. 7, 8, 9 καὶ ἴδια ἢ ὑπ' ἀρ. 10 καλλιέργεια, ἥτις παρουσιάζει ἐξαιρετικὴν ἀκμὴν).

Οἱ αὐτοὶ ἐρευνῆται ἠθέλησαν ἐπίσης νὰ προσδιορίσωσι τὸ διακετύλιον ἐπὶ μεγάλης ὀψωδῆποτε ποσότητος καλλιέργειας πρὸς ἐξακρίβωσιν τοῦ ἐὰν ἢ ἀναλογία τῶν ἀποτελεσμάτων ἀντιστοιχῇ πρὸς τὸν ληφθέντα ὄγκον τῆς καλλιέργειας. Πρὸς τοῦτο ἐλήφθη τὸ παρέχον 0,7 χιλιοστόγρ. διακετυλίου γαλακτικὸν φύραμα καὶ παρεσκευάσθη προζύμη 20 λίτρων. Μετὰ τὴν μετὰ 48 ὥρας πῆξιν εἰς 20°, ὑπεβλήθησαν τὰ 20 λίτρα εἰς ἀπόσταξιν, ὡς ἀνωτέρω ἀναγράφεται, τὰ δὲ ληφθέντα μερικὰ ἀποστάγματα συνενωθέντα ὑπεβλήθησαν εἰς νέαν ἀπόσταξιν κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον, καὶ κατεδείχθη ὅτι, ἐνῶ τὸ ὀλικὸν ποσὸν τοῦ διακετυλίου ἦτο 14 χιλιοστόγρ., τὸ εὐρεθὲν ἐν τῷ τελικῷ ἀποστάγματι ἀνῆλθεν εἰς 15 χιλιοστόγρ. περίπου. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅσον ἀφορᾷ τὰ εἰδικὰ γαλακτικά φυράματα, ὅτι τὸ ἐν αὐτοῖς παραγόμενον ποσὸν τοῦ διακετυλίου εἶναι ἐλάχιστον (1 χιλιοστόγρ. κατὰ λίτρον ὑπὸ τούτῃ συνήθεις ὄρους), τοῦθ' ὅπερ συμφωνεῖ ἐντελῶς πρὸς τὴν χημικὴν θεωρίαν ἢ

συνήθως παραδέχονται διὰ τὴν γαλακτικὴν ζύμωσιν, καθ' ἣν τὰ ἀληθῆ εἰδικὰ γαλακτικά φυράματα μετατρέπουσι τὸ γαλακτοσάκχαρον εἰς γαλακτικὸν ὀξύ διὰ μεταβατικῆς καταστάσεως διὰ τοῦ σταδίου τῆς μεθυλογλυκοζάλης, χωρὶς νὰ παραχθῇ βουτυλενογλυκόλη, οὔτε ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλη, οὔτε διακετύλιον.

Παρατήρησις. Διὰ τὴν ἐργασίαν ταύτην δὲν ἐγένοντο ἐξετάσεις τῶν φυραμάτων ἐκεῖνων εἰς τὰ ὁποῖα ὑπὸ τινων, καὶ ἴδια ἀμερικανῶν, ἀποδίδεται ὅτι κέκτηνται πρωτεύουσαν σημασίαν διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ φυσικοῦ ἀρώματος τοῦ βουτύρου (*Streptococcus citrovorus* καὶ *paracitrovorus*, *Betacoccus cremoris*, εἶδη τινὰ λευκονοστοκίου κ.λ.), καθ' ὅτι ὁ σκοπὸς τῆς περιῆς πρόκειται ἐργασίας δὲν ἀφορᾷ τὴν ἐξέτασιν τοῦ ζητήματος τῆς προελεύσεως τοῦ ἀρώματος τοῦ βουτύρου· ἐν τούτοις εἰς ἐξετάσεις τινὰς γενομένης ἐπὶ καλλιέργειῶν γάλακτος τοῦ *Bac. subtilis*, τοῦ *Bact. coli* καὶ τοῦ *Bac. lactis aerogenes*, δὲν ἀνευρέθησαν ὑπολογίσιμα ποσὰ εἰς τὰς καλλιέργειας τῶν *subtilis* καὶ *lactis* (τοῦθ' ὅπερ συμφωνεῖ πρὸς τὰς παρατηρήσεις τῶν *Lemoigne* καὶ *Monguillon*). Ἀντιθέτως, εἰς τὰς καλλιέργειας τοῦ *coli* παρήχθησαν 11 χιλιοστόγρ. διακετυλίου κατὰ λίτρον καλλιέργειας, τούτέστι δεκαπλάσιον ποσὸν ἀπὸ τὸ εὐρεθὲν εἰς τὰς ἄλλας ἐξετασθείσας καλλιέργειας. Δι' ὃ καὶ ἡ παρατήρησις αὕτη δὲν μεταβάλλει τὰ ὑπὸ τῶν συγγραφέων ἐξαχθέντα συμπεράσματα, τὸ ὅτι δηλ. τὰ ἀληθῆ εἰδικὰ γαλακτικά φυράματα, ὡς εἶναι ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται ἐν τῇ γαλακτοκομίᾳ, δὲν παράγουσι παρά ἀσήμαντα ποσὰ διακετυλίου ἢ καὶ ἐνίοτε οὐδόλως.

4) Προσδιορισμὸς τοῦ διακετυλίου εἰς τὴν κρέμαν καὶ τὸ βούτυρον. Ὅπως αἱ καθαρὰ καλλιέργειαι τῶν γαλακτικῶν φυραμάτων περιέχουσιν λίαν μικρὰ ποσὰ διακετυλίου, οὕτω καὶ ἡ κρέμα καὶ τὸ βούτυρον περιέχουσιν ὡσαύτως ἐλάχιστα ποσὰ ἐκ τούτου.

α') Κρέμα. Κατὰ τὰς διαφόρους γενομένης ἐξετάσεις παρατηρήθη ὅτι ἡ πρόσφατος κρέμα, ὡς ἐξάγεται ἐκ τῆς κρεμοπαραγωγῆς συσκευῆς, δὲν περιέχει διακετύλιον, ἐνῶ τὰ εἶδη τῆς κρέμας τὰ ὁποῖα ἐνεβολιάσθησαν δι' ἐνεργῶν γαλακτικῶν φυραμάτων (ὡς τὸ ὑπ' ἀριθ. 10 τῶν ἀνωτέρω ἐξετάσεων) περιέχουσιν, μετὰ 48 ὥρων ὀρίμανσιν ἐν ψυχρῷ, ποσὰ διακετυλίου ἀνάλογα πρὸς ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα εὐρέθησαν εἰς τὰς ἐν γάλακτι καλλιέργειας (ἢ καὶ ἔτι ὀλιγώτερον)· οὕτω π. χ. εὐρέθησαν 1,5 χιλιοστ. κατὰ λίτρον ἐν τῇ περιπτώσει τοῦ ὑπ' ἀρ. 10 φυράματος, ὅπερ ἐν γάλακτι δύναται νὰ δώσῃ μέχρι 3 χιλιοστογράμμων.

Ἐπίσης κρέμαι αἱ ὁποῖαι ἀφέθησαν εἰς αὐτόματον ζύμωσιν περιεῖχον κυμαινόμενα ποσὰ διακετυλίου, ἀλλὰ πάντοτε μικρὰ τοιαῦτα καὶ ἀνάλογα πρὸς ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα προήρχοντο ἐκ καθαρῶν καλλιέργειῶν (π. χ. 1,5 χιλιοστογρ. κατὰ λίτρον). Εἰς ἄλλα δὲ εἶδη κρέμας πολὺ

παλαιά (ἀφεθέντα ἐπὶ πολλὰς ἐβδομάδας) παρατηρήθη ὅτι τὸ ποσὸν τοῦ διακετυλίου δὲν ἤυξε (π. χ. 1,3 χιλιοστ. κατὰ λίτρον).

β') Βούτυρον. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ διακετυλίου εἰς πολλὰ βούτυρα ἔδειξεν ὅτι ταῦτα περιεῖχον ἐλάχιστα ποσὰ ἐκ τούτου ἢ καὶ οὐδὲν ὡς. Οὕτω καλῆς ποιότητος βούτυρά τινα εὐρέθησαν μὴ περιέχοντα διακετύλιον (ἢ ἴχνη μόνον), ἐνῶ ἕτερα ἔδειξαν ὅτι περιεῖχον ἔλασσον τοῦ 1 χιλιοστογράμμου κατὰ λίτρον. Ἐπίσης εἰς βούτυρα προερχόμενα ἐκ μὴ κατεργασθείσης κρέμας, ὡς καὶ εἰς βούτυρα προερχόμενα ἐκ τῆς αὐτῆς κρέμας, ἦτις ὅμως εἶχεν ὑποστῆ παστερίωσης (μετὰ ἢ ἄνευ περαιτέρω ἀνακαλλιέργειας), ἀνευρέθησαν πάντοτε ἐλάχιστα ποσὰ διακετυλίου, ἐνίοτε δὲ καὶ οὐδὲν ὡς.

Ἰδωμεν νῦν ἐὰν καὶ ἐν τῇ βιβλιογραφίᾳ ἀναφέρονται περιπτώσεις καὶ ὑπ' ἄλλων ἐρευνητῶν, εἰς τρόπον ὥστε νὰ ἐπιβεβαιωθῶνται τὰ ἀποτελέσματα ταῦτα. Οἱ Testoni καὶ Ciusa ἀνεύρουν ποσὸν διακετυλίου 5 χιλιοστογρ. κατὰ χιλιογράμμον βουτύρου· ὡσαύτως ὁ Tarpoux κατέληξεν εἰς ἀνάλογα ἀποτελέσματα, οἱ δὲ Testoni καὶ Ciusa ἀπέδειξαν ὅτι τὰ βούτυρα τὰ ὁποῖα ὑπεβλήθησαν εἰς τέσσαρας ἐκπλύσεις, δὲν περιεῖχον διακετύλιον καὶ ὅτι τὸ διακετύλιον δὲν ἀναπτύσσεται εἰς βούτυρον ὅπερ ἀρχικῶς δὲν περιέχει ἐξ αὐτοῦ, καὶ ὅτι γενικῶς ἢ ἐν τῷ βουτύρῳ ὑπαρξίς τοῦ διακετυλίου εἶναι συμπτωματική, προσέτι δὲ ὅτι ἡ οὐσία αὕτη δὲν δύναται νὰ θεωρηθῆ ὅτι εἶναι ἐν ἐκ τῶν κυρίων ἀρωματικῶν συστατικῶν τοῦ βουτύρου. Ὁ Schmalfluss ἀναφέρει ὅτι τὸ ποσὸν τοῦ διακετυλίου ἐν τῇ καλλιέργειᾳ εἶναι 0,35 χιλιοστόγρ., ἐν δὲ τῷ βουτύρῳ τὸ ποσὸν κυμαίνεται ἀπὸ 0,1 ἕως 0,6 χιλιοστόγραμμα κατὰ χιλιογράμμον. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω λοιπὸν ἐμφαίνεται ὅτι αἱ καλλιέργειαι τῶν γαλακτικῶν φυραμάτων (τοῦ τύπου *Strept. lactis*), αἱ κρέμαι, τὰ βούτυρα τὰ ὁποῖα παρεσκευάσθησαν ὑπὸ τοῦς συνήθεις ὄρους, δὲν περιέχουσιν εἰμὴ ἐλάχιστα ποσὰ διακετυλίου καὶ εἰς ἀναλογίαν χιλιοστογράμμων τινῶν τὸ πολὺ κατὰ χιλιογράμμον. Ὡς πρὸς τὸ σημεῖον τοῦτο αἱ παρατηρήσεις τῶν Pien, Baisse καὶ Martin συμφωνοῦσι πρὸς τὰς τῶν ἄλλων ἐρευνητῶν.

5) Διακετύλιον καὶ ἄρωμα τοῦ βουτύρου. Ἡ εἰς διακετύλιον ἐνδεῖα αὕτη τοῦ βουτύρου ἦγαγε τοὺς ἀνωτέρω συγγραφεῖς ὡς καὶ τοὺς Testoni καὶ Ciusa, νὰ ἐκφέρωσι τὴν γνώμην ὅτι ἴσως τὸ ἄρωμα τοῦ βουτύρου νὰ μὴ ὀφείλεται εἰς τὴν οὐσίαν ταύτην, τοῦθ' ὅπερ, πρὸς τὸ παρὸν τοῦλάχιστον, δὲν δύναται τις νὰ συμπεράνη μετὰ βεβαιότητος. Ἀφ' ἐτέρου εἶναι ἀληθὲς ὅτι, λίαν ἀραιὰ διαλύματα διακετυλίου κέκτληνται ὁσμὴν προσομοιάζουσαν πρὸς τὴν τοῦ βουτύρου, ἐπίσης δὲ ἐὰν προστεθῆ εἰς τὸ ἄνευ ἀρώματος βούτυρον ἐλάχιστη ποσότης διακετυλίου, τοῦτο προσλαμβάνει καταφανῶς ἄρωμα. Ὡς πρὸς τὸ ζήτημα ὅμως τοῦ ἀρώματος τοῦ βουτύρου, δέον τοῦτο νὰ συνδεθῆ πρὸς ἑτέραν ἐνδιαφέρουσαν

παρατήρησιν, ἣτις ἀφορᾷ τὴν ὑπαρξίαν τῆς ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλης εἰς τὰς καλλιέργειας τῆς κρέμας καὶ αὐτὸ εἰσέτι τὸ βούτυρον. Εἰς τὴν μελέτην ὅμως ταύτην καθ' ἣν δὲν ἐξετάζεται τὸ ζήτημα τοῦ ἀρώματος τοῦ βουτύρου, ἀλλὰ μόνον ὁ προσδιορισμὸς μικρῶν ποσοτήτων διακετυλίου, ἀφίεται κατὰ μέρος τὸ ζήτημα τῆς ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλης, προϊόντος, ὅπερ παρέχει δι' ὀξειδώσεως τὸ διακετύλιον. Οἱ διάφοροι συγγραφεῖς συμφωνοῦσιν εἰς τὸ ὅτι ἡ ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλη εὐρίσκεται πολὺ ἀφθονωτέρα εἰς τὰς καλλιέργειας καὶ τὰ βούτυρα παρὰ τὸ διακετύλιον. Οὕτως οἱ Schmalfluss καὶ Barthmeyer ἀναφέρουσιν ὅτι πολλακίς ἀνευρίσκεται ποσὸν ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλης 10 πλάσιον τοῦ τοῦ διακετυλίου. Ὁ Hammer ἀναγράφει ὅτι αἱ καλλιέργειαι αἱ ὁποῖαι παρέχουσι βούτυρα μετ' ἐπαρκοῦς ἀρώματος, περιέχουσι πολλὴν ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλην καὶ ὅτι τινὲς μεταξὺ αὐτῶν περιέχουσι διακετύλιον, ἐνῶ καλλιέργειαι παρέχουσαι πτωχὰ εἰς ἄρωμα βούτυρα δὲν περιέχουσιν εἰμὴ ὀλίγην ἢ καθόλου ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλην καὶ οὐδὲν ὡς διακετύλιον. Οἱ Michaelian, Farmer καὶ Hammer εἰς ἐνδιαφέρουσαν μελέτην τὴν ὁποίαν ἔκαμαν ὅσον ἀφορᾷ τὰς σχέσεις τῶν δύο τούτων οὐσιῶν εἰς τὰς διὰ τὸ βούτυρον καλλιέργειας ἀναφέρουσιν ὅτι ἡ ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλη εὐρίσκεται ἀφθονωτέρα ἢ τὸ διακετύλιον (διὰ τοῦτο δὲ καὶ εὐλόγως λαμβάνουσιν ὑπ' ὄψιν σχεδὸν πάντοτε τὸ σύνολον τῆς ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλης + διακετυλίου).

Ἐσχάτως οἱ Lemoigne καὶ Monguillon ἀναφέρουσιν ὅτι οὐδέποτε παρατήρησαν φυσικὴν παραγωγὴν τοῦ διακετυλίου εἰς ὃ ποσὸν εὐρίσκεται τοῦτο εἰς τινα προπαθέντα ὡς βελτιωτικά τοῦ βουτύρου προϊόντα πρὸς χρῆσιν ἐν τῇ βουτυροκομίᾳ (τὰ βελτιωτικά ταῦτα μέσα συνίστανται ἐξ ὀξυγάλακτος μετὰ γαλακτικῶν φυραμάτων καὶ περιέχουσι 5 ἕως 7 γραμμάρια διακετυλίου κατὰ λίτρον). Ὁ *Bac. subtilis*, ὁ *Bac. lactis aerogenes* κ.λ. δύναται νὰ παραγάγῃ τὴν 2-3-βουτυλενογλυκόλην καὶ τὴν ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλην εἰς ποσότητα γραμμαρίων τινῶν κατὰ λίτρον, ἐνῶ τὸ διακετύλιον, ὅταν σχηματίζεται, δὲν ὑφίσταται παρὰ μόνον εἰς ἴχνη τινὰ. Τὰ ἐν τῇ γαλακτοκομίᾳ ἄλλωστε ἐκτιμώμενα γαλακτικά φυράματα δὲν εἶναι τὰ βουτυλενογλυκολικά τοιαῦτα. Ὡσαύτως, ὅταν τὰ προϊόντα τῆς ζυμώσεως ταύτης ἐνυπάρχουσιν εἰς τὰ φυσικὰ εἶδη τοῦ βουτύρου, προέρχονται ἐκ δευτερογενῶν ζυμώσεων.

Δύναται τις λοιπὸν νὰ συμπεράνη ὅτι τὸ αἶτιον τοῦ ἀρώματος τοῦ βουτύρου εἶναι ἡ ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλη καὶ ὄχι τὸ διακετύλιον; Τὸ συμπέρασμα ὅμως τοῦτο θὰ ἦτο ὡσαύτως οὐχὶ τόσον ἀκριβὲς ὡς καὶ τὸ πρῶτον, δι' ὃ οἱ van Niel, Kluyver καὶ Derx, οἵτινες ἔκαμον ἀναλόγους παρατηρήσεις, παραδέχονται γνώμην κειμένην μεταξὺ τῶν δύο τούτων θεωριῶν, καθ'

ἦν τὸ διακετύλιον, εἴτε εἶναι τὸ προκαλοῦν τὸ ἄρωμα τοῦ βουτύρου, εἴτε ἀποτελεῖ τὸ κυριώτερον συστατικὸν τῆς οὐσίας, ἣτις προκαλεῖ αὐτό.

Οἱ Rien, Baisse καὶ Martin ὅμως, παραδέχονται (τοῦλάχιστον μέχρι νεωτέρων ἐρευνῶν) ὅτι τὸ ἄρωμα τοῦ βουτύρου ὀφείλεται εἰς τὸ διακετύλιον.

Ἡ κατὰ τοὺς συνήθεις ὄρους λαμβανομένη ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλη κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον περιέχει πάντοτε διακετύλιον, ἢ δὲ οὐσία αὕτη, ὅταν εἶναι λίαν καθαρὰ καὶ πολὺ πρόσφατος, εἶναι ἄσμος· ἢ εἰς διακετύλιον ὅμως ὀξειδωσίς τῆς εἶναι σχετικῶς εὐχερῆς, πρὸς δέ, ἴχνη διακετυλίου ἀρκοῦσιν ἵνα προσδώσωσι σαφές ἄρωμα· ὑπονοεῖται ὅτι ἐκ τῆς παρουσίας τῆς ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλης δύνανται νὰ παραχθῶσιν εὐχερῶς μικραὶ ποσότητες διακετυλίου ὅπερ εἶναι ἐπαρκῆς νὰ προσδώσῃ ἀρωματικὴν τινα ὁσμὴν, γεγονόςς ὅπερ παραδέχεται καὶ ὁ Tarrignon. Διὰ τῆς ὑποθέσεως ταύτης θὰ ἠδύνατο νὰ ἐξηγηθῇ ὅτι τὰ μᾶλλον ἀρωματισμένα εἶδη βουτύρου δύνανται νὰ εἶναι ἐκεῖνα τὰ ὁποῖα περιέχουσι ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλην (μετὰ μικροῦ ποσοῦ διακετυλίου τὸ ὁποῖον ἠδύνατο ἐκ ταύτης νὰ σχηματισθῇ)· τοῦτο δὲ δὲν ἀντιτίθεται πρὸς τὰ μικρὰ ποσὰ τοῦ διακετυλίου τὰ ὁποῖα παρατηροῦνται εἰς τὰ βούτυρα καί, ἐν πάσῃ περιπτώσει, θὰ ἐπεβεβαίωνε τὴν γνώμην ὅτι τὸ φυσικὸν ἄρωμα τοῦ βουτύρου ὀφείλεται εἰς τὸ διακετύλιον. Πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τῶν ἐν τοῖς ἀνωτέρω ἐκτεθέντων, δέον νὰ γίνωσι πολυάριθμοι καὶ ἀκριβεῖς προσδιορισμοὶ ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλης καὶ διακετυλίου, τοῦθ' ὅπερ ἐνδιαφέρει ὄχι μόνον διὰ τὴν ἐξακρίβωσιν τοῦ αἰτίου τοῦ ἀρώματος τοῦ βουτύρου ἀλλ' ὡσαύτως καὶ διὰ τὴν μελέτην δευτερογενῶν τινῶν ζυμώσεων, αἱ ὁποῖαι πολλάκις παρακολουθοῦσι τὴν ἀληθῆ γαλακτικὴν ζύμωσιν.

V. Συμπεράσματα καὶ γνώμαι ἐπὶ τῆς χρήσεως τοῦ διακετυλίου.

Ἐκ τῶν συγχρόνων ἐργασιῶν ἐπὶ τοῦ διακετυλίου καὶ τοῦ ἀρώματος τοῦ βουτύρου γενικῶς οἱ συγγραφεῖς ἐξάγουν τὰ ἐπόμενα συμπεράσματα :

1. Τὸ διακετύλιον τῷ ὄντι εὐρίσκεται εἰς ἐλάχιστην ποσότητα εἰς τὰς καλλιέργειας τῶν πραγματικῶν γαλακτικῶν φυραμάτων, εἰς τὴν κρέμαν καὶ τὸ βούτυρον. Ἐνίοτε μάλιστα δύναται καὶ νὰ μὴ ὑπάρχη.

2. Τὸ διακετύλιον φαίνεται ὅτι εἶναι τὸ ἀληθὲς αἶτιον τοῦ ἀρώματος τοῦ βουτύρου, τὸ δὲ ἄρωμα τοῦτο θὰ εἶναι κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον ἀνάλογον πρὸς τὴν ἐν τῷ βουτύρῳ περιεκτικότητα τοῦ διακετυλίου.

3. Πρέπει νὰ λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν ὅτι ἴσως τὸ ὡς διακετύλιον χαρακτηριζόμενον ἢ προσδιοριζόμενον εἶναι ἕτερα κατωτέρα ὁμολόγος ἔνωσις αὐτοῦ, ἢ μεθυλογλυοξάλη, ἥς αἱ συνήθεις χημικαὶ ἀντιδράσεις εἶναι αἱ αὐταὶ ὡς αἱ τοῦ

διακετυλίου. Οὕτως, εἰς εἰδικὴν γαλακτικὴν ζύμωσιν εἰς ἣν ἴσως δὲν σχηματίζεται διακετύλιον, κατὰ πᾶσαν πιθανότητα ἀνευρίσκονται ἴχνη μεθυλογλυοξάλης καὶ διὰ τοῦτο δὲν εἶναι ἀπίθανον αὕτη ν' ἀποτελῇ τὸ κύριον συστατικὸν τοῦ ἀρώματος τοῦ βουτύρου ὅπερ προέρχεται ἐκ τῶν εἰδικῶν γαλακτικῶν ζυμώσεων.

4. Κατὰ τὰς δευτερευούσης σημασίας ζυμώσεις, αἱ ὁποῖαι ἀναπτύσσονται κατὰ τὴν γαλακτικὴν ζύμωσιν καὶ καθ' ἂς δύνανται νὰ παραχθῶσιν ὑπολογίσιμα ποσὰ ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλης, τὸ διακετύλιον ὅπερ προέρχεται ἐκ τῆς ὀξειδώσεως ταύτης φαίνεται ὅτι πάντοτε σπανίζει ἐν τούτοις εἶναι πιθανὸν ὅτι εἰς τοῦτο ὀφείλεται τὸ ἄρωμα τοῦ βουτύρου. Ἡ εἰς τινὰς περιπτώσεις παραγομένη καὶ ἐναποταμιευομένη, πιθανῶς εἰς σημαντικὴν ποσότητα, ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλη, ἴσως νὰ ἀποτελῇ τὴν πηγὴν παραγωγῆς μικρᾶς μὲν ἀλλὰ συνεχοῦς ποσότητος διακετυλίου.

5. Οὕτως, οἰονδήποτε καὶ ἂν εἶναι τὸ αἶτιον τῆς ζυμώσεως (εἰδικὴ καθαρὰ γαλακτικὴ ζύμωσις ἢ συνοδευομένη ὑπὸ δευτερευούσης ζυμώσεως), δυνάμεθα, μέχρι πληρεστερας μελέτης τοῦ ζητήματος, νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι τὸ ἄρωμα τοῦ βουτύρου προέρχεται ἐκ τῆς ὑπάρξεως μικρῶν ποσοτήτων εἴτε διακετυλίου, εἴτε τοῦ κατωτέρου ὁμολόγου αὐτοῦ, τῆς μεθυλογλυοξάλης, ἀφοῦ ἀφ' ἑνὸς μὲν ἢ ἐντελής ἔλλειψις τῶν δύο τούτων οὐσιῶν θὰ ἐχαρακτήριζε τὰ ἄνευ ἀρώματος βούτυρα, ἐνῶ ἀφ' ἑτέρου ἢ ἐπαύξεσις τούτων (ἂν καὶ πάντοτε εἰς μικρὰ ποσὰ) φαίνεται ὅτι θὰ ἐπέφερον αὐξήσιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ἀρώματος τοῦ βουτύρου. Ἡ θεωρία ὅμως αὕτη χρῆζει συμπληρωματικῶν ἐρευνῶν καὶ ἐξετάσεων. Ἐν πάσῃ περιπτώσει ἐπὶ ἐνὸς σημείου δὲν δύναται νὰ ὑπάρξη ἀμφισβήτησις, τούτέστιν ὅτι εἶναι δυνατόν τῇ προσθήκῃ διακετυλίου (ἢ μεθυλογλυοξάλης) νὰ αὐξήσῃ τὸ ἄρωμα βουτύρων τινῶν.

Ἐν Γαλλίᾳ ἡ προσθήκη αὕτη τοῦ διακετυλίου (ἢ τῶν παραγῶγων αὐτοῦ), ἀπηγορεύθη διὰ νόμου¹⁾, τοῦθ' ὅπερ διήγειρε τὸ ἐνδιαφέρον πολλῶν ἐὰν ἢ ἀπαγόρευσις αὕτη εἶναι διαικιολογημένη ἢ τοῦναντίον. Τὸ ὡς βελτιωτικὸν τῆς ποιότητος τοῦ βουτύρου προστιθέμενον διακετύλιον δύναται νὰ προέρχεται ἐκ δύο διαφόρων προελεύσεων : ἢ χημικῶς (π.χ. ἐκ τῆς μεθυλαιθυλακετόνης) ἢ βιολογικῶς (ἐξ εἰδικῶν καλλιέργειῶν). Τελευταῖον δὲ οἱ Lemoigne καὶ Monguillon ἀπέδειξαν ὅτι τὰ ὡς «καλλιέργεια ἀρώματος» κυκλοφοροῦντα ἐν τῷ ἐμπορίῳ διαλύματα διακετυλίου δὲν δύνανται νὰ ὦσι βιολογικῆς προελεύσεως, καθότι τὸ διακετύλιον ἐν τῇ ἀναλογίᾳ ὑφ' ἣν φέρεται εἰς τὰ τοιαῦτα παρασκευάσματα παρακωλύει τὴν ἀνάπτυξιν πολλῶν μικροργανισμῶν, καὶ ἐπὶ πλέον ἐπὶ τοῦ ζητήματος τούτου δὲν ἐπετεύχθησαν μέχρι σήμερον καλλιέρ-

¹⁾ Νόμος 2 Ἰουλίου 1935.

γειαί εν αἷς νά παραχθῆ σημαντικὴ ποσότης διακετυλίου, ἂν καὶ ἡδύνατό τις νά υποθέσῃ ὅτι τὸ διακετυλίον ὕπερ ἴσως θὰ προήρχετο ἐκ πολλῶν καὶ πλουσιῶν κανονικῶν καλλιεργείων, συνελέγη, συνεπυκνώθη καὶ εἶτα προσετέθη εἰς κοινὰς καλλιεργείας, καὶ οὕτως ἡ βιολογικὴ αὐτοῦ προέλευσις θὰ ἡδύνατο νά δικαιολογηθῆ. Ἄλλὰ εἶτε πρόκειται περὶ διακετυλίου τοιαύτης βιολογικῆς προελεύσεως κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦτο ὑποθετικῆς, εἶτε περὶ χημικῆς τοιαύτης, δέον νά παραδεχθῆ τις ὅτι τὸ νά πωλοῦνται καλλιέργειαί, αἱ ὁποῖαι νά δύνανται νά παραγάγωσιν ἐν ἑαυταῖς διακετυλίον, καὶ ὄχι μόνον νά προσάγῃται ἐξ αὐτῶν τοιοῦτον, θὰ ἀπετέλει ἡδὴ ἀπάτην, καθότι αἱ τοιαῦται καλλιέργειαί, δὲν εἶναι ἄλλο τι παρὰ ἐκδοχὸν τοῦ διακετυλίου. Ἐπομένως, εἶτε τὸ τοιοῦτον διακετυλίον εἶναι χημικῆς προελεύσεως, εἶτε, ἔστω, παρὰ πᾶσαν πιθανότητα, βιολογικῆς τοιαύτης, πρέπει νά σημειωθῆ ὅτι πρόκειται περὶ εισαγωγῆς ἐν τῷ βουτύρῳ οὐσίας προερχομένης ἐξωθεν καὶ ὄχι περὶ παραγωγῆς ταύτης ἐν αὐτῷ τούτῳ τῷ βουτύρῳ κατὰ τὴν παρασκευὴν ἢ διατήρησίν του. Εἶναι δὲ ἀναμφισβήτητον ὅτι διὰ τῆς προσθήκης ταύτης βελτιοῦται τὸ ἄρωμα κατωτέρας ποιότητος βουτύρου, ἢ καὶ ἐστερημένου ἀρώματος, ἐξ οὗ ἐμφαίνεται ὅτι τὸ διακετυλίον παρέχει τεχνητῶς εἰς βούτυρόν τι, ὕπερ φυσικῶς δὲν ἦτο πολὺ καλόν, τὴν συνήθη ὄσμην καὶ γεῦσιν καλῆς ποιότητος βουτύρου. Ἐὰν δὲ ἤθελε γίνῃ παραδεκτὴ καὶ ὑποβοηθηθῆ ἡ τοιαύτη κατεργασία, θὰ ἀπετέλει μεγάλην ἀδικίαν, ἥς τὰ ἀποτελέσματα εὐκόλως δύνανται τις νά ὑπολογίσῃ λαμβάνων ὑπ' ὄψιν ὅτι τὰ καλῆς ποιότητος φυσικὰ εἶδη βουτύρου προέρχονται γενικῶς ἐκ προνομιούχων περιφερειῶν ὡς ἐκ τῆς φύσεως τοῦ ἐδάφους, τῆς συστάσεως τῶν εἰς τὰ ζῶα χορηγουμένων τροφῶν, τοῦ εἴδους τῶν ζῶων, ὡς ἐπίσης τῆς φύσεως, τοῦ εἴδους καὶ τῆς ζωτικότητος τῶν φυσικῶν φυραμάτων δι' ὧν ἐμβολιάζεται τὸ γάλα αὐτομάτως κατὰ τὴν ἀμελξίν καὶ τὰ ὁποῖα ἐπιτελοῦσι τὴν ζύμωσιν τῆς κρέμας καὶ συμμετέχουσιν εἰς τὴν σύστασιν τοῦ ἀρώματος. Οἱ παραγωγοὶ τῶν περιφερειῶν τούτων, ἐὰν γνωρίζωσι νά ἐπωφεληθῶσιν ἐκ τῶν φυσικῶν τούτων ὄρων, θὰ ἐκέρδιζον περισσότερο καὶ ἐκ τῆς πωλήσεως τῶν προϊόντων εἰς μεγαλύτερας τιμὰς, τοῦθ' ὕπερ θὰ ἦτο καὶ δίκαιον. Ἡ προσθήκη ὁμοῦ οὐσιῶν δι' ὧν ἐπιδιώκεται νά προσδοθῆ εἰς βούτυρά τινά ἢ ὄψιν τῶν βουτύρων τῶν προνομιούχων τούτων περιφερειῶν, θὰ εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα, νά μειώσῃ, ἂν μὴ νά καταστρέψῃ, τὴν ὑπεροχὴν τῶν εἰδικῶν τούτων βουτύρων· φαίνεται δὲ ὅτι ἀπὸ οἰκονομικῆς καὶ κοινωνικῆς ἀπόψεως εἶναι συμφέρον ὅπως προστατευθῶσιν οἱ παραγωγοί, οἱ ὁποῖοι ἐπωφελοῦνται, ἐν πάσῃ τιμότητι, ἐκ τῶν εὐνοϊκῶν εἰδικῶν φυσικῶν ὄρων. Ἡ προσθήκη τοῦ διακετυλίου δὲν θὰ ἦτο ἐπιζήμιος μόνον εἰς τὰ συμφέροντα τῶν παραγωγ-

ῶν τῶν προνομιούχων περιφερειῶν, καθότι καὶ μεταξὺ τῶν παραγωγῶν τῶν ἄλλων περιφερειῶν ὑπάρχουσι καὶ τινες οἱ ὁποῖοι βελτιοῦσι τὸ βούτυρον, ἐξ οὗ θὰ προέκυπτεν ἕτερα ζῆμια εἰς τοὺς παραγωγοὺς τῶν αὐτῶν περιφερειῶν, οἱ ὁποῖοι θὰ ἠρκοῦντο νά πωλήσωσι τὸ βούτυρον ὡς τοῦτο ἔχει, καὶ ἐπομένως οἱ τελευταῖοι θὰ εὐρίσκοντο ἐν μειονεκτικῇ θέσει ἀπέναντι ἐκείνων οἱ ὁποῖοι προσθέτουσι τὸ διακετυλίον. Ἐπομένως διὰ τῆς προσθήκης εἰς τὸ βούτυρον τεχνητῶν ἀρωμάτων ὑπὸ τινῶν παραγωγῶν, καταστρέφονται τὰ νόμιμα συμφέροντα τῶν ἑτέρων, καὶ τοῦτο, οἰαδήποτε καὶ ἂν εἶναι ἡ εἰδικὴ περιφέρεια τῆς παραγωγῆς τοῦ βουτύρου.

Τέλος, ἀπὸ καθαρῶς τεχνικῆς ἀπόψεως, δέον νά σημειωθῆ ὅτι διὰ τῆς παρουσίας τοῦ διακετυλίου δυνατόν νά ἀποκρυβῶσι καὶ ἄλλα ἐλαττώματα καὶ νά ἀποτελέσῃ τοῦτο, ἐπὶ ζῆμια τοῦ ἀγοραστοῦ, ἀπάτην. Ἀναμφιβόλως τὸ ἐπιχείρημα τοῦτο δὲν θὰ εἶχεν ἀξίαν ἐὰν τὸ διακετυλίον ἐχρησιμοποιεῖτο ἀποκλειστικῶς διὰ τὰ ἄριστα παρασκευαζόμενα εἶδη βουτύρου καὶ διὰ μοναδικὸν σκοπὸν νά ἐπαυξήσῃ τὸ ἄρωμα τούτων· ἀλλὰ τὸ τοιοῦτον ἀπὸ τεχνικῆς ἀπόψεως θὰ ἐκινδύνευε νά ἀποβῆ ἐξίσου ἐπωφελές καὶ εἰς τοὺς μὴ τιμίως ἐργαζομένους παρασκευαστὰς βουτύρου, οἱ ὁποῖοι θὰ διέθετον τὰ κακῆς ποιότητος προϊόντα τῶν, ὧν τὰ ἐλαττώματα θὰ ἀπεκρύπτοντο προσκαίρως ὡς ἐκ τῆς παρουσίας ἰσχυροῦ ἀρώματος ἐκ διακετυλίου.

Οἱ ὑποστηρίζοντες τὴν χρῆσιν τοῦ διακετυλίου προβάλλουσιν ὡς κατ' ἐξοχὴν ἐπιχείρημα τὸ ὅτι ἡ κρέμα περιέχει πολὺ διακετυλίον, ὕπερ ἀποβάλλει κατὰ τὴν μετὰ ταῦτα γινομένην ἐκπλυσίν τοῦ βουτύρου, ὥστε ἡ προσθήκη τοῦ διακετυλίου ἐπιφέρει τὴν ἐπανόρθωσιν τῆς κατὰ τὴν παρασκευὴν γενομένης ἀπωλείας καὶ ἐπομένως ἡ τοιαύτη προσθήκη δὲν δύναται νά θεωρηθῆ ἐπιλήψιμος, καθ' ὅτι δὲν προσετέθη τι τὸ ὁποῖον δὲν περιείχετο ἀρχικῶς ἐν τῷ βουτύρῳ. Ἄλλ' εἰς τοὺς ἀνωτέρω δύνανται τις νά ἀντιτάξῃ ὅτι εἶναι ἀδύνατον νά παρασκευασθῆ βούτυρον καλῆς ποιότητος, ἐὰν δὲν ἔχῃ τοῦτο κανονικῶς ἐκπλυθῆ, καὶ ἐπομένως τὰ διατηροῦντα τὸ ἄρωμα τῶν βουτύρα διὰ τῆς ἐκπλύσεως δὲν ἀποβάλλουσι τοῦτο· ὥστε ἢ τὸ ἄρωμα αὐτὸ ὀφείλεται εἰς τὸ διακετυλίον ὕπερ δὲν ἀποβάλλεται διὰ τῆς ἐκπλύσεως, ἢ ὀφείλεται εἰς ἄλλο τι καὶ ὄχι εἰς τὸ διακετυλίον καὶ ἐπομένως ἡ προσθήκη τούτου περιττεύει.

Τῷ ὄντι δέ, τὸ διακετυλίον φαίνεται ὅτι εἶναι τὸ αἷτιον τοῦ ἀρώματος, ἀλλὰ διὰ τῶν ἐν τῇ βουτυροκομίᾳ κανονικῶς γινομένων ἐκπλύσεων τοῦ βουτύρου, δὲν ἀποβάλλονται παρὰ ἀσήμαντα ποσὰ διακετυλίου, οὗ ἢ εἰς τὰ λίπη διαλυτότης εἶναι κατὰ πολὺ μεγαλύτερα ἢ ἐν τῷ ὕδατι· ἐὰν δὲ κανονικῶς ἐκπλυθῆ βούτυρον δὲν περιέχῃ διακετυλίον, τοῦτο δέον νά ἀποδοθῆ εἰς τὸ ὅτι ἢ διὰ τὴν παρασκευὴν αὐτοῦ χρῆ-

σιμοποιηθείσα κρέμα, δέν περιείχε τοιοῦτον, ἄν καί ἐν τῇ πράξει παρατηρήθη ὅτι εἷς τινας περιπτώσεις τὸ βούτυρον περιέχει περισσότερο διακετύλιον ἐν σχέσει πρὸς τὴν κρέμαν ἐξ ἧς παρεσκευάσθη· τούτο δὲ δύναται τις νὰ ὑποθέσῃ ὅτι ὀφείλεται εἰς τὴν ἀκετυλομεθυλοκαρβινόλην, ἧτις ἐνδεχομένως δύναται νὰ παραχθῇ ἐν τῇ κρέμα ταύτῃ ἐξ αὐτομάτου ζυμώσεως, καί ἧτις ἐν μέρει ὠξειδώθη κατὰ τὸ δάρσιμον τοῦ γάλακτος καί παρήγαγε μικρὸν ποσὸν διακετυλίου. Ἐπὶ πλέον ἐκ τῶν διαφόρων γενομένων ἐπιστημονικῶν ἐργασιῶν ἀπεδείχθη ὅτι αἱ κρέμαι περιέχουσιν ὀλίγον διακετύλιον, ἐὰν διὰ τὴν ὠρίμανσιν αὐτῶν ἐχρησιμοποιοῦνται μόνον εἰδικὰ γαλακτικά φυράματα, καί ἐπομένως τὰ ἐξ αὐτῶν προερχόμενα βούτυρα φυσικῶς εἶναι πτωχὰ εἰς διακετύλιον.

VI. Ἀνίχνευσις τριακετίνης ἐν τῷ βουτύρῳ.

Πλὴν τοῦ διακετυλίου, προστίθενται εἰς τὸ βούτυρον καί οἱ ἐστέρες οἱ ἔχοντες ὡς βάσιν τὴν τριακετίνην, $C_3H_5(O.CO CH_3)_3$, δι᾽ ὧν δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ αὐξήσις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν διαλυτῶν πτητικῶν ὀξέων (ἀριθμὸς Reichert-Meissl) καί ἐπομένως νὰ θεωρηθῇ ὅτι βούτυρον νοθευθὲν δι' ἑτέρου λίπους ἢ λίπος, εἰς τὸ ὁποῖον ἐγένοντο τοιαῦτα προσθήκαι, κέκτηται τὰς ἰδιότητας τοῦ φυσικοῦ βουτύρου.

Ἀναφερόμεν κατωτέρω δύο μεθόδους ἀνιχνεύσεως τῆς τριακετίνης.

1) Μέθοδος C. de Vito. Ἀναταράσσονται ἰσχυρῶς 20 γρ. τοῦ πρὸς ἐξέτασιν βουτύρου μετὰ 20 κ.έ. ὕδατος, μεθ' ὃ διηθοῦνται διὰ διαβραχέντος ἡθμοῦ, τὸ διήθημα βράζεται ἐπὶ 1 λεπτόν μετὰ σταγόνων τινῶν οἰνοπνευματικοῦ διαλύματος (50%) καυστικοῦ κάλεος, ὀξινίζεται ἀσθενῶς διὰ νιτρικοῦ ὀξέος καί προστίθεται εἰς αὐτὸ ἴσος ὄγκος διαλύματος νιτρικοῦ

λανθανίου, σταγόνες τινὲς 0,1 N ἰωδίου καί ἀραιὰ ἄμμωνία, μέχρις ὅτου σχηματισθῇ ὀπαλλίζουσα χροιά· μετὰ ταῦτα θερμαίνεται τὸ ὑγρὸν μέχρι βρασμοῦ, ὅτε ἡ χροιά τοῦ ἰζήματος τοῦ βασικοῦ ὀξικοῦ λανθανίου καθίσταται ἰωδης. Κατὰ τὸν C. de Vito διὰ τῆς ἀνωτέρω μεθόδου δυνάμεθα ν' ἀνεύρωμεν ποσὸν τριακετίνης ἔλαττον τοῦ 0,10 %.

2) Μέθοδος A. Nemrott καί M. Ceola. Θερμαίνεται τὸ μίγμα τῆς λιπαρᾶς οὐσίας ἐν φιάλῃ μετὰ ψυκτῆρος μετ' αἰθέρος 50% ἐπὶ μίαν ὥραν. Μετὰ τὴν ψύξιν τὸ διάλυμα κατεργάζεται μετὰ περισσεΐας πυκνοῦ διαλύματος καυστικοῦ κάλεος ἐν ὑδρολούτρῳ, ἵνα ἐξασφαλισθῇ ἡ ὀλικὴ ὑδρόλυσις τῆς τριακετίνης. Τὸ διάλυμα ὀξινίζεται καί ἀποστάζεται ἐν ἀτμῷ καί τὸ ἐν τῷ ἀποστάγματι συλλεγόμενον ὀξικὸν ὀξύ ὄγκομετρεῖται διὰ 0,1 N καυστικοῦ νάτρου. Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην λαμβάνονται μικρότερα τῶν πραγματικῶν ἀποτελέσματα, ἀλλὰ πάντως δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ αὕτη διὰ τὸν προσδιορισμὸν ποσότητος 0,40% τριακετίνης ἐν τῷ βουτύρῳ.

Παρ' ἡμῖν δὲν γνωρίζομεν, τό γε νῦν ἔχον, ἐὰν κατὰ τὴν ἐξέτασιν τῶν βουτύρων παρατηρήθησαν νοθεΐαι τούτων διὰ τῶν ἐν τοῖς προηγουμένοις ἀναγραφόμενων χημικῶν οὐσιῶν. Ἐκεῖνο ὅμως τὸ ὁποῖον ἐμφαίνεται ἐκ τῆς μελέτης ταύτης εἶναι πόσον δυσχερῆς καθίσταται ὁσημέραι ἡ ἐξέτασις καί ἡ ἀνίχνευσις τῶν νοθειῶν τοῦ βουτύρου καί ποίας δυσχερείας ἔχουσι νὰ συναντήσωσιν ἐν τῇ πράξει οἱ εἰς τὸν ἔλεγχον τῶν τροφίμων ἀσχολούμενοι ἐπιστήμονες, οἱ ὁποῖοι πρέπει νὰ ἔχωσιν ὑπ' ὄψιν τῶν ὅτι αἱ νοθεΐαι γίνονται σήμερον κατὰ τὸν πλέον ἐπιστημονικὸν τρόπον πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ἐξακριβώσεως αὐτῶν καί ἐπομένως καί τῶν ἐκ τούτων νομίμων συνεπειῶν.

Η ΔΙ' ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΖΥΜΩΣΕΩΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

ὑπὸ τοῦ κ. ΜΙΧ. ΟΘ. ΔΕΦΝΕΡ, Χημικοῦ

Εἰσήχθη τῇ 5ῃ Ἀπριλίου 1937

Ἀφ' ἧς τὸ 1893 παρατηρήθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Wehmer ὃ ἐκ σακχάρου ὑπὸ διαφόρων εὐρωτομυκῆτων (*Citromyces Pfefferianus*, *Citromyces glaber*) σχηματισμὸς κιτρικοῦ ὀξέος, κατεβλήθησαν πλεῖστοι ὅσαι προσπάθειαι διὰ τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν τούτου ἐκ σακχάρου δι' ὀξειδωτικῆς¹⁾ ζυμώσεως. Αἱ πρῶται ὅμως

προσπάθειαι, στηριζόμεναι ἐπὶ τῶν ἐργασιῶν τοῦ Wehmer, ἀπέτυχον, κυρίως λόγῳ τεχνικῶν δυσκολιῶν (ἀκατάλληλοι συσκευαί). Μεγάλης σημασίας ἦσαν αἱ παρατηρήσεις τοῦ Zahorsky

ἔπρεπε τὴν δρᾶσιν ταύτην τῶν εὐρωτομυκῆτων νὰ μὴ χαρακτηρίσωμεν διὰ τῆς λέξεως «ζύμωσις», ἐφ' ὅσον διὰ τῆς λέξεως ταύτης χαρακτηρίζομεν τὰς ἀναεροβίους βιολογικὰς ἀντιδράσεις (βλ. «Χημικά Χρονικά» Α', σελ. 91) πρὸς διάκρισιν ὅμως τῶν παρ' οὐσίᾳ δευγόνου ἐπιτελουμένων ἀντιδράσεων ἀπὸ τὰς πραγματικὰς ἀναεροβίους ζυμώσεις, καλούμεν ταύτας «ὀξειδωτικὰς ζυμώσεις» (oxydative Gärungen) ἢ «ἀεροβίους ζυμώσεις».

¹⁾ Ὁ ὑπὸ διαφόρων εὐρωτομυκῆτων ἐκ σακχάρων σχηματισμὸς κιτρικοῦ ὀξέος ἐπεκράτησε κακῶς νὰ καλεῖται «κιτρικὴ ζύμωσις». Ὁ σχηματισμὸς ὅμως τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος ὀφείλεται εἰς καθαρῶς ἀερόβιον δρᾶσιν τῶν μυκῆτων (ἀναπνοή), ὡς ἐκ τούτου δὲ θὰ

(1913) ἐν Ἀμερικῇ καί μετ' αὐτὸν τοῦ Currie (1917), καθ' ἃς ὁ μύκης *Aspergillus niger* εἶναι καταλλήλοτερος τῶν κитρομυκήτων διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ κитρικοῦ ὀξέος. Ἐπρεπεν ὅμως νὰ παρέλθῃ σειρά ἐτῶν ἵνα ἢ διὰ ζυμώσεως παρασκευῇ κитρικοῦ ὀξέος καταστῆ βιομηχανικῶς ἐφαρμοσίμος, μολὶς δὲ κατὰ τὰ τελευταῖα 6-8 ἔτη ἀνεπτύχθη σημαντικῶς ἡ βιομηχανία αὕτη.

Ἡ διὰ τῆς ζυμοχημικῆς μεθόδου παρασκευῆς κитρικοῦ ὀξέος κατέστη σημαντικὸς συναγωνιστὴς τῆς ἐκ λεμονίων χημικῆς παρασκευῆς τούτου, σήμερον δὲ ἡ μεγαλύτερα ποσότης τοῦ κитρικοῦ ὀξέος παρασκευάζεται δι' ὀξειδωτικῆς ζυμώσεως σακχάρων, κυρίως ὑπὸ τοῦ *Aspergillus niger*.

Ἡ ἔρευνα τῆς ὀξειδωτικῆς κитρικῆς ζυμώσεως εἶναι ἐξαιρετικῶς δυσχερῆς, καθόσον καὶ ἡ ἐκτέλεσις ταύτης καὶ ἡ μελέτη τοῦ χημισμού αὐτῆς παρουσιάζουν πλείστας ὄσας δυσκολίας. Μὲ τὴν ἔρευναν τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ κитρικοῦ ὀξέος ἀσχολοῦνται κυρίως οἱ Chrzaszcz, Bernhauer κ ἄ.

Πρὶν ἢ ἀσχοληθῶμεν μὲ τὰς λεπτομερείας τῆς βιομηχανικῆς παρασκευῆς τοῦ κитρικοῦ ὀξέος, θεωροῦμεν σκόπιμον νὰ ἀναφέρωμεν τὰ συμπεράσματα τῶν κύριωτέρων ἐργαστηριακῶν ἐρευνῶν, καθὼς καὶ τὰς σχετικὰς προσπάθειας διὰ τὴν ἐξήγησιν τοῦ χημισμού τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ κитρικοῦ ὀξέος.

Κατάλληλοι συνθήκαι διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ κитρικοῦ ὀξέος.

Ὁ Welmer πρῶτος παρατήρησεν ὅτι ὁ σχηματισμὸς κитρικοῦ ὀξέος εἰς ποσότητας ὑπερβαίνουσας τὰ ἴχνη εἶναι χαρακτηριστικὴ ιδιότης τῶν εὐρωτομυκήτων τῶν ἀνηκόντων εἰς τὴν ὁμάδα τῶν *Citromyces*, ἐνῶ ὁ σχηματισμὸς ὀξαλικοῦ ὀξέος εἶναι ἐιδικότης τοῦ *Aspergillus niger*. Ὁ χωρισμὸς τῶν μυκήτων εἰς δύο φυσιολογικὰς ὁμάδας, δηλ. εἰς παραγωγὸς κитρικοῦ ὀξέος ἀφ' ἑνὸς καὶ ὀξαλικοῦ ὀξέος ἀφ' ἑτέρου, ἐπεκράτησεν ἐπὶ μακρὸν μέχρις οὗ ὁ Zahorsky (1913) κατάρθωσεν νὰ παρατηρήσῃ σχηματισμὸν κитρικοῦ ὀξέος ὑπὸ τοῦ μύκητος *Sterigmatocystis nigra*, οἱ δὲ Thom καὶ Currie (1916) παρατήρησαν σχηματισμὸν κитρικοῦ ὀξέος καὶ ὑπὸ πλείστον καλλιεργείων τοῦ *Aspergillus niger*. Ὁ Currie²⁾ ἠσχολήθη συστηματικῶς μὲ τὴν μελέτην τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ κитρικοῦ ὀξέος ὑπὸ τοῦ *Aspergillus niger*, παρατήρησε δὲ ὅτι τὰ διὰ τοῦ μύκητος τούτου ἐπιτυγχανόμενα ἀποτελέσματα εἶναι καλύτερα ἀπὸ τὰ διὰ τῶν διαφόρων εἰδῶν τῶν *Citromyces* ἐπιτυγχανόμενα. Κατὰ τὸν Butkewitsch³⁾ σχηματίζει ὑπὸ τὰς ἰδίας συνθήκας ὁ *Aspergillus niger* κитρικὸν ὀξύ ταχύτερον καὶ εἰς μεγαλύτεραν ποσότητα ἢ ὁ

Citromyces glaber. Οἱ Falck καὶ van Beyma⁴⁾ παρατήρησαν σχηματισμὸν κитρικοῦ ὀξέος εἰς ὅλα τὰ εἶδη τῶν μυκήτων τῶν δυναμένων νὰ θεωρηθῶσιν ὡς παραγωγοὶ ὀξέων, τῶν *Aspergillus*, *Citromyces* καὶ *Penicillium*. Τὰ τελευταῖα ἔτη παρατηρήθη σχηματισμὸς κитρικοῦ ὀξέος ὑπὸ διαφόρων μυκήτων καὶ ἰδίως τῆς κατηγορίας τῶν *Aspergillus* ὑπὸ τῶν Schaposchnikow καὶ Manteufel⁵⁾, Tamiya καὶ Hida⁶⁾ κ. ἄ. Τέλος οἱ Wieland καὶ Sonderhoff⁷⁾ καὶ οἱ Sonderhoff καὶ Δέφνερ⁸⁾ παρατήρησαν καὶ ἐμελέτησαν τὸν σχηματισμὸν ὑπὸ τῆς ζύμης κитρικοῦ ὀξέος ἐξ ὀξικῶν ἀλάτων.

Διὰ τὴν ἐπίτευξιν ἱκανοποιητικῶν ἀποδόσεων μεγάλην σημασίαν ἔχει ἡ ἐκλογή ὄχι μόνον τοῦ εἶδους τοῦ μύκητος, ἀλλὰ καὶ τῆς οἰκογενείας αὐτοῦ. Ὁ Currie²⁾ ἐκλέγει τὰς καταλλήλους οἰκογενείας μυκήτων ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀντοχῆς αὐτῶν εἰς ὀξύτητα. Οὗτος παρατήρησεν ὅτι διάφοροι οἰκογένειαι τῶν *Aspergillus niger* αἰτίνες μορφολογικῶς δὲν παρουσιάζον διαφορὰς, ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας παρήγον διαφόρους ποσότητας ὀξέος. Περαιτέρω ἀπέδειξεν ὅτι οἰκογένειαι αἰτίνες ἀπεδείχθησαν ὡς λίαν ἀνθεκτικαὶ εἰς ὄξιον περιβάλλον. δηλ. ἀνεπτύσσοντο καὶ εἰς περιβάλλον $P_H = 1,4$, προκαλούμενον ὑπὸ διαλύματος 0,168% ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, 0,75% ὀξαλικοῦ ὀξέος ἢ 20% κитρικοῦ ὀξέος, εἶναι καὶ οἱ καλύτεροι παραγωγοὶ κитρικοῦ ὀξέος. Ἐκ τῶν διαφόρων εἰδῶν τῶν *Aspergillus* ὡς καλύτεροι παραγωγοὶ κитρικοῦ ὀξέος ἀπεδείχθησαν οἱ μέλανες καὶ οἱ καστανοί, γενικῶς δὲ, ὅσον βαθύτερον εἶναι τὸ χρῶμα αὐτῶν, τόσο καὶ μεγαλύτεραν ποσότητα κитρικοῦ ὀξέος παράγουν. Οἱ Bernhauer, Duda καὶ Siebenänger⁹⁾ ἐκλέγουν τὰς καταλλήλους οἰκογενείας παρατηροῦντες τὴν ἀνάπτυξιν τῶν μυκήτων εἰς σύνθητες θρεπτικὸν διάλυμα περιέχον $N_{/30} - N_{/35}$ ὕδροχλωρικὸν ὀξύ, ὀξύτητος $P_H 1,6 - 1,7$. Ἐκλέγουν ἐκείνας τὰς οἰκογενείας, αἰτίνες ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας ἀναπτύσσονται καλύτερον, διὰ τῶν οἰκογενειῶν δὲ τούτων περαιτέρω ἐπιτελοῦν ζυμώσεις διαλυμάτων περιεχόντων 15% σάκχαρον καθὼς καὶ τὰ ἀναγκαῖα θρεπτικὰ ἄλατα καὶ προσδιορίζουν τὸ σχηματιζόμενον κитρικὸν ὀξύ. Οὕτως ἐλήφθησαν οἰκογένειαι μυκήτων αἰτίνες σχηματίζουν κитρικὸν ὀξύ μέχρις ἀποδόσεως 70-80%.

Ὁ σχηματισμὸς κитρικοῦ ὀξέος ἐπιτελεῖται μόνον παρουσίᾳ ἀρκείας ποσότητος ὀξυγόνου, ἐκ πλείστων δ' ἐρευνῶν συνάγεται ὅτι ὁ σχηματισμὸς τοῦ κитρικοῦ ὀξέος εἶναι συνδεδεμένος μὲ

⁴⁾ Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 57, 915 (1924).

⁵⁾ Chemisches Zentralblatt 1927 II, 1712.

⁶⁾ Chemisches Zentralblatt 1930 I, 2263.

⁷⁾ Liebigs Annalen der Chemie 499, 213 (1932).

⁸⁾ Liebigs Annalen der Chemie 525, 132 (1936). - Χημικά Χρονικά Α', 165 (1936).

⁹⁾ Biochemische Zeitschrift 230, 475 (1931).

²⁾ Journal of Biol. Chemistry 31,15 (1917).

³⁾ Biochemische Zeitschrift 136, 224 (1923).

την παρουσίαν του δευγόνου. Επίσης η κανονική ανάπτυξις των μυκήτων επιτελείται μόνον επί της επιφανείας του υγρού, κατορθούται δέ η ανάπτυξις αὐτῶν καὶ ἐντὸς τοῦ υγροῦ, διὰ διοχετεύσεως ἀέρος δι' αὐτοῦ. Μεγάλην σημασίαν ἔχει ὡς ἐκ τούτου ἡ ὀρθὴ σχέσις μεταξὺ τῆς ἐκτάσεως τῆς ἐπιφανείας τοῦ υγροῦ καὶ τοῦ ὄγκου αὐτοῦ. Κατὰ τὸν Currie ⁹⁾ ὁ μύκης εἰσέρχεται ἀναλόγως τῆς ἐπιφανείας τοῦ υγροῦ μέχρι 5-6 ἐκ. ἐντὸς αὐτοῦ, ὡς ἐκ τούτου δὲ δι' ἐργαστηριακὰς δοκιμὰς συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις 50 κ.έ. θρεπτικοῦ υγροῦ ἐντὸς φιάλης Erlenmeyer 200 κ.έ., κατὰ τὸν Bernhäuser δὲ 100 κ.έ. υγροῦ εἰς φιάλην 300 κ.έ.

Τὸ υγρὸν, ἐπὶ τοῦ ὁποίου πρόκειται νὰ ἀναπτυχθῶσιν οἱ μύκητες, δεόν νὰ περιέχῃ πλὴν ἀνθρακούχων ὑλῶν (σάκχαρα) καὶ ἀζωτούχους, φωσφορικὰς κ. ἄ. ἐνώσεις. Ὡς ἀζωτούχος πηγὴ χρησιμοποιεῖται συνήθως νιτρικὸν ἀμμώνιον ἢ νιτρικὸν μαγνήσιον (οἱ Falck καὶ van Beyma ¹⁰⁾ ὑποδεικνύουν νιτρικὸν ἀμμώνιον εἰς ποσότητα 0,16-0,32%, ἐν δὲ κατὰ τοὺς Bernhäuser καὶ Iglauer ¹⁰⁾ προτιμότερον εἶναι τὸ νιτρικὸν μαγνήσιον). Ἡ Osnižkaya ¹¹⁾ κατέληξεν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι διὰ κάθε οἰκογενεῖαν ὑπάρχει καὶ διάφορος κατάλληλος πηγὴ ἀζώτου, ὡς ἐκ τούτου δὲ δὲν ὑπάρχει κοινὴ πηγὴ ἀζώτου κατάλληλος δι' ὅλας τὰς οἰκογενείας τῶν μυκήτων. Πάντως κατὰ τοὺς Bernhäuser καὶ Iglauer ¹⁰⁾ τὰ καλύτερα ἀποτελέσματα ἐπιτυγχάνονται διὰ προσθήκης νιτρικοῦ ἀμμωνίου ἢ μαγνησίου καὶ δὴ εἰς ποσότητα τοιαύτην, ὥστε ἡ εἰς ἀζωτον περιεκτικότης νὰ εἶναι 0,07-0,0875%. Ὄταν ἡ περιεκτικότης εἰς Ν εἶναι 0,035-0,0525%, ὁ σχηματισμὸς τοῦ ὀξέος χωρεῖ βραδέως, ὅταν δὲ εἶναι 0,105% χωρεῖ μὲν ταχέως ὁ σχηματισμὸς, ἀλλὰ δὲν λαμβάνονται σημαντικαὶ ποσότητες ὀξέος, καθότι τότε καὶ ἡ διάσπασις τοῦ σχηματιζομένου ὀξέος χωρεῖ ταχέως. Διὰ χρησιμοποίησεως νιτρικοῦ μαγνησίου ἐπιτυγχάνεται ταχύτερον ἢ μεγαλύτερα ἀπόδοσις ἢ διὰ τῆς χρησιμοποίησεως νιτρικοῦ ἀμμωνίου. Ἡ σημασία τοῦ ἀζώτου διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος δὲν ἔχει ἀκόμη μετὰ βεβαιότητος διευκρινισθῆ. Ἐκ τῶν πειραμάτων τῶν Hilpert, Friesen καὶ Rossée ¹²⁾ συνάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ περιεκτικότης εἰς ἀζωτον τοῦ *Aspergillus niger* ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς εἰς ἀζωτον περιεκτικότητος τοῦ θρεπτικοῦ υγροῦ, κυμαίνεται δὲ μεταξὺ 1,6-3,5%. Ἐπίσης καὶ ἡ ἀνάπτυξις τοῦ μύκητος ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς εἰς ἀζωτον περιεκτικότητος, τὸ μέγιστον δὲ τῆς ἀναπτύξεως επιτελεῖται ὅταν ἡ περιεκτικότης εἰς $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ εἶναι 0,25%.

¹⁰⁾ Biochemische Zeitschrift **286**, 45 (1936), **287**, 153 (1936).

¹¹⁾ Mitteilungen des Wissensch. Forschungsinstituts für Nahrungsmittelindustrie der U.S.S.R. III **4**, 31 (1936).

¹²⁾ Biochemische Zeitschrift **289**, 193 (1937).

Τὸ θρεπτικὸν υγρὸν δεόν ἐπίσης νὰ περιέχῃ καὶ 0,1% KH_2PO_4 καθὼς καὶ 0,02-0,05% MgSO_4 .

Διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος σημασίαν ἔχει καὶ ἡ ὀξύτης τοῦ υγροῦ. Ὁ Frey ¹³⁾ παρατήρησεν ὅτι ἡ προσθήκη ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου εἰς τὸ διάλυμα εἶναι εὐνοϊκὴ διὰ τὴν συσσωρεύσειν κιτρικοῦ ὀξέος ($\text{P}_{\text{H}}=3-4$) προκειμένου περὶ τοῦ *Citromyces glaber*, τὸναντίον δὲ προκειμένου περὶ τοῦ *Aspergillus niger* ἡ πυκνότης ἰόντων ὑδρογόνου 2,0 ἦτο ἡ μάλλον εὐνοϊκὴ.

Ἐπίσης καὶ ἡ θερμοκρασία τοῦ υγροῦ ἔχει σημασίαν διὰ τὴν πορείαν τῆς ζυμώσεως. Κατὰ τὸν Bernhäuser ¹⁴⁾ εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας σχηματίζεται περισσότερον γλυκονικὸν ὀξύ καὶ ὀλιγώτερον κιτρικὸν ὀξύ, ταχύτερον δὲ σχηματίζεται τὸ κιτρικὸν ὀξύ εἰς θερμοκρασίας μεταξὺ 30-35° καὶ ἰδίως εἰς θερμοκρασίαν 33-34° ὅτε καὶ ἡ ζύμωσις περατοῦται ἐντὸς 10-14 ἡμερῶν. Εἰς τὰς θερμοκρασίας ταύτας, ἐκτὸς τούτου, ἀναπτύσσεται καὶ ὁ μύκης καλύτερον. Κάτω τῶν 5° καὶ ἄνω τῶν 50° οὔτε οἱ μύκητες ἀναπτύσσονται οὔτε καὶ κιτρικὸν ὀξύ σχηματίζεται. Εἰς θερμοκρασίας περὶ τοὺς 20° ἐπιτυγχάνεται ἡ μεγαλύτερα συσσωρεύσειν κιτρικοῦ ὀξέος (καλύτερα ἀπόδοσις), διότι τότε τὸ σχηματιζόμενον ὀξύ διασπᾶται βραδέως, ἀλλὰ καὶ ὁ σχηματισμὸς αὐτοῦ χωρεῖ βραδέως.

Ὑποκείμενα ὀξειδωτικῆς κιτρικῆς ζυμώσεως.

Κιτρικὸν ὀξύ σχηματίζεται κυρίως ἐκ σακχάρων ἢ ἐνώσεων ἀναλόγων πρὸς ταῦτα. Κατέκρω ἀναγράφωμεν τὰ κυριώτερα ὑποκείμενα τῆς κιτρικῆς ζυμώσεως:

Ἐξ ὀζαί. Ἐκ γλυκόζης εἶναι ἤδη ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν γνωστὸν ὅτι σχηματίζεται κιτρικὸν ὀξύ. Ἐπίσης καὶ ἐκ φρουκτόζης ἐλήφθη κιτρικὸν ὀξύ, ἡ ἀπόδοσις ὅμως ἐξαρτᾶται ἐκάστοτε ἐκ τῆς οἰκογενείας τοῦ μύκητος, γενικῶς δὲ λαμβάνονται ἐκ φρουκτόζης μικρότεροι ποσότητες κιτρικοῦ ὀξέος ἢ ἐκ τῆς αὐτῆς ποσότητος γλυκόζης, συνήθως περίπου τὸ ἡμισυ ἢ καὶ ἀκόμη ὀλιγώτερον. Ἡ μαννόζη ἀπεδείχθη ὡς σχετικῶς καλὴ πηγὴ ἀνθρακος, ἡ δὲ γαλακτόζη εἶνε ἀκόμη ὀλιγώτερον κατάλληλος διὰ τὸν σχηματισμὸν κιτρικοῦ ὀξέος.

Δισακχαρίται. Τόσον ἐκ μαλτόζης, ὅσον καὶ ἐκ τοῦ καλαμοσακχάρου, καὶ ἰδίως ἐκ τοῦ τελευταίου, λαμβάνονται αἱ καλύτεραι ἀποδόσεις εἰς κιτρικὸν ὀξύ. Κατὰ τὸν Fernbach ¹⁵⁾ αἱ μεγαλύτεραι ἀποδόσεις λαμβάνονται ὅταν ἡ ἱμβερτοποίησις τοῦ σακχάρου λάβῃ χώραν ὀλίγον κατ' ὀλίγον διὰ φυραματικῆς ἐπιδράσεως καὶ οὐχὶ δι' ὑδρολύσεως ὑπὸ ὀξέος.

Πεντόζαί. Τόσον ἐξ ἀραβινόζης, ὅσον

¹³⁾ Archiv für Mikrobiologie **2**, 272 (1931).

¹⁴⁾ Biochemische Zeitschrift **172**, 324 (1926).

¹⁵⁾ Ἄγγλ. προνόμιον 266.415 (1925).

καί ἐκ ξυλόζης, σχηματίζεται κιτρικόν ὄξύ, πάντως ὅμως εἰς μικροτέρας ποσότητας ἢ ἐκ τῶν ἐξοζῶν.

C₃-ἐνώσεις. Καί ἐκ γλυκερίνης καί ἐκ γλυκερόζης ἐλήφθη κιτρικόν ὄξύ, καί εἰς ποσότητας ἀρκετὰ σημαντικῆς.

Πολυσακχαρίται. Ἐξ ἀμύλου παρετηρήθη σχηματισμός κιτρικοῦ ὄξεος, πάντως ὅμως ὄχι εἰς σημαντικὴν ποσότητα.

Ὁξέα. Ἐκ τοῦ γλυκονικοῦ, τοῦ μυκονικοῦ καθὼς καί ἐκ τοῦ ἀδιπικοῦ ὄξεος σχηματίζεται κιτρικόν ὄξύ, γεγονός ἐχόν μόνον θεωρητικὴν σημασίαν.

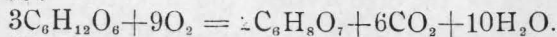
Ὁξικόν ὄξύ καί ἀλκοόλη. Οἱ Chrzaszcz καὶ Tinkow¹⁶⁾, ἀπέδειξαν ὅτι ἐν Penicillium εἶναι εἰς θέσιν νὰ σχηματίσῃ ἐξ ὄξικῶν ἀλάτων, ἐκτός ἀπὸ ἠλεκτρικόν, φουμαρικόν, μηλικόν καί ὀξαλικόν ὄξύ, καί κιτρικόν ὄξύ. Περαιτέρω ἀπέδειξαν οἱ Bernhauer καὶ Siebenäuger¹⁷⁾ ὅτι ὁ σχηματισμός κιτρικοῦ ὄξεος ἐξ ὄξικῶν ἀλάτων εἶναι ἰδιότης τῶν περισσοτέρων οἰκογενειῶν τοῦ Aspergillus niger. Ἐπίσης οἱ Wieland καὶ Sonderhoff¹⁸⁾ καθὼς καί οἱ Sonderhoff καὶ Δέφνερ¹⁹⁾ ἔλαβον ἐξ ὄξικοῦ βαρίου, ὑπὸ τῆς ζύμης, κιτρικόν ὄξύ, καί διῆ εἰς ἀπόδοσιν ἀνωτέραν τῶν 10%.

Τέλος καί ἐξ ἀλκοόλης κατωρθώθη νὰ ληφθῆ ὑπὸ ὠρισμένης συνθήκας κιτρικόν ὄξύ^{17, 19, 20)}.

Ἐπιθέσεις διὰ τὸν μηχανισμόν τοῦ σχηματισμοῦ καὶ τῆς διασπάσεως τοῦ κιτρικοῦ ὄξεος.

Διὰ τὴν ἐξήγησιν τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ κιτρικοῦ ὄξεος ἀνεπτύχθησαν πλείστα ὅσαι ὑποθέσεις, ἐξ ὧν θὰ ἀναφέρωμεν τὰς κυριωτέρας, καί κυρίως ἐκεῖνας αἵτινες στηρίζονται ἐπὶ πειραματικῶν δεδομένων.

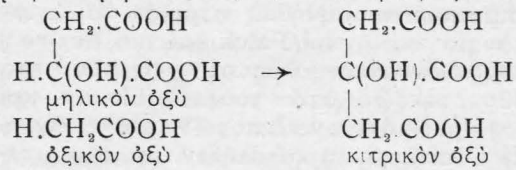
Ἡ γενικὴ ἐξίσωσις τῆς κιτρικῆς ζυμώσεως εἶναι :



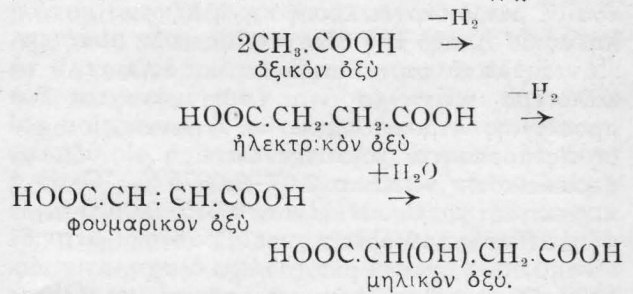
Ἐκ ταύτης συνάγεται ὅτι ἡ θεωρητικὴ ἀπόδοσις εἰς κιτρικόν ὄξύ, ἐκ μὲν μίᾳς ἐξόζης ἀνέρχεται εἰς 71%, ἐκ δὲ τοῦ καλαμοσακχάρου εἰς 74,9%. Αἱ πολλάκις παρατηρηθεῖσαι¹⁸⁾ μεγαλύτεραι ἀποδόσεις, μέχρι καί πλέον τῶν 85%, δὲν συμφωνοῦν μὲ τὴν ἐξίσωσιν ταύτην, ἔχουν δὲ ἀνάγκην εἰδικῆς ἐξηγήσεως (βλ. κατωτέρω).

Μέχρι σήμερον δὲν ἔχει ἀποδειχθῆ μετὰ βεβαιότητος ὅτι τὸ κιτρικόν ὄξύ σχηματίζεται μόνον κατὰ μίαν πορείαν, πιθανόν δὲ εἶναι νὰ σχηματίζονται, ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν, διάφορα ἐνδιάμεσα προϊόντα. Ἐπίσης δὲν κατωρθώθη νὰ ἀποδειχθῆ ἀπ' εὐθείας, ὅτι λαμβάνει χώραν κατ' ἀρχὰς μίᾳ ἀλκοολικῆ διασπασίς τοῦ σακ-

χάρου, ἐπετεύχθη ὅμως νὰ ληφθῆ κιτρικόν ὄξύ κατὰ τὴν ἐπίδρασιν τῶν μυκήτων, τόσον ἐξ ἀλκοόλης ὅσον καί ἐκ τοῦ ὄξικοῦ ὄξεος, ὑπὸ πλείστων ἐρευνητῶν, ὡς τοῦ Chrzaszcz καὶ τῶν συνεργατῶν αὐτοῦ¹⁹⁾ καί πλειστάκις εἰς ἀρκετὰ σημαντικῆς ποσότητας, ὡς ὑπὸ τοῦ Bernhauer καὶ τῶν συνεργατῶν αὐτοῦ²⁰⁾ καθὼς καί ὑπὸ τοῦ Wieland^{18, 19)} καὶ τῶν συνεργατῶν αὐτοῦ, προκειμένου περὶ τῆς ζύμης (βλ. καὶ ἀνωτέρω εἰς ὑποκείμενα κιτρικῆς ζυμώσεως). Οἱ Chrzaszcz καὶ Zakomorny²¹⁾ παρετήρησαν ὅτι ἐξ ὄξικῶν ἀλάτων σχηματίζεται πολὺ περισσότερο κιτρικόν ὄξύ ἐὰν προστεθῆ συγχρόνως 1-μηλικόν νάτριον καί σάκχαρον. Τὸ γεγονός τοῦτο ἐνισχύει τὴν ὑπόθεσιν τῶν Chrzaszcz καὶ Tinkow¹⁶⁾, οἵτινες παραδέχονται ὅτι τὸ κιτρικόν ὄξύ σχηματίζεται ἐξ ἐνὸς μορίου ὄξικοῦ καί ἐνὸς μορίου μηλικῶ ὄξεος διὰ ἀφυδρογονώσεως.



Τὸ δὲ μηλικόν ὄξύ σχηματίζεται ἐκ δύο μορίων ὄξικοῦ ὄξεος κατὰ τὸ κάτωθι σχῆμα :



Γεγονὸς συνηγοροῦν διὰ τὸν ἐκ μηλικῶ ὄξεος σχηματισμὸν κιτρικοῦ ὄξεος εἶναι καί ἡ ὑπὸ τοῦ N. Iwanow καὶ τῶν συνεργατῶν αὐτοῦ²²⁾ γενομένη παρατήρησις, καθ' ἣν κατὰ τὴν ὠρίμανσιν ὠρισμένων καρπῶν ἐλαττοῦται τὸ μηλικόν ὄξύ καί αὐξάνει τὸ κιτρικόν.

Πλείστα ὅσαι ἐνώσεις ἐθεωρήθησαν ἐπίσης ὡς ἐνδιάμεσα προϊόντα τῆς ὀξειδωτικῆς κιτρικῆς ζυμώσεως²³⁾, ὡς τὸ γλυκονικόν ὄξύ, διάφορα σακχαρικά ὄξέα, ἐν τούτοις διὰ τὰς ὑποθέσεις ταύτας δὲν ὑπάρχουν ἀσφαλῆ πειραματικὰ δεδομένα. Ἐπίσης κατὰ τὸν Bernhauer εἶναι δυνατόν νὰ σχηματίζεται τὸ κιτρικόν ὄξύ ἐξ ἐνὸς μορίου γλυκολικοῦ καί ἐνὸς ἠλεκτρικοῦ ὄξεος, ἢ ἐκ τριῶν μορίων ὄξικοῦ ὄξεος, σχηματιζομένων

¹⁶⁾ Biochemische Zeitschrift **229**, 343 (1930), **250**, 254 (1932), **279**, 64 (1935), **285**, 340 (1936).

²⁰⁾ Biochemische Zeitschrift **240**, 232 (1931), **253**, 16 (1932).

²¹⁾ Biochemische Zeitschrift **285**, 348 (1936).

²²⁾ Works on biochemically cultivated plants **4**, 349 (1935).

²³⁾ Βλ. σχετικῶς τὴν μονογραφίαν τοῦ Bernhauer «Die oxydativen Gärungen», Berlin 1932.

¹⁶⁾ Biochemische Zeitschrift **229**, 343 (1930).

¹⁷⁾ Biochemische Zeitschrift **240**, 232 (1931).

¹⁸⁾ Π.χ. Wells, Mover καὶ May : Journal of the Amer. Chem. Society **58**, 555 (1936). - Bernhauer καὶ Iglauer : Biochemische Zeitschrift **286**, 45 (1936).

άκονιτικόν όξύ νά είναι ένδιάμεσον προϊόν τής διασπάσεως του κιτρικού όξέος. Καί ήμεις όμως ούδέποτε παρετηρήσαμεν κατά τήν όξειδωτικήν διάσπασιν του κιτρικού όξέος, τόσον υπό τής ζύμης όσον και υπό τών μυών, σχηματισμόν άκετονοδικαρβονικού όξέος ούτε και τής έκ τούτου σχηματιζομένης άκετόνης.

Βιομηχανική παρασκευή κιτρικού όξέος.

Ός πρώτη ύλη έχρησιμοποιούντο μέχρι πρότινων έτών μόνον οί καρποί τής λεμονέας, Citrus limonum. Έξ έκατόν δέ χιλιογράμμων λεμονίων (κατά μέσον όρον 800 τεμάχια), λαμβάνονται διά πίεσεως 40 χιλιόγρ. όπου περιέχοντος 6-8% κιτρικόν όξύ. Έκ του χυμού τούτου λαμβάνεται, διά καταβυθίσεως διά κιμωλίας ή γαλακτώματος άσβέστου έν θερμώ, κιτρικόν άσβέστιον. Η καταβυθίσις γίνεται έν θερμώ, καθότι ή δυσδιαλυτότης του κιτρικού άσβεστίου αύξάνει αύξανομένης τής θερμοκρασίας, ούτω δέ έπιτελείται και καλύτερον ό άποχωρισμός του κιτρικού όξέος έκ τών λοιπών συστατικών του όπου. Έκ του κιτρικού άσβεστίου λαμβάνεται διά έξουδετερώσεως διά θεικού όξέος, άποχωριζομένου θεικού άσβεστίου, διάλυμα κιτρικού όξέος. Περαιτέρω τό διάλυμα άπαλλάσσεται έκ τών περιεχομένων βαρέων μετάλλων, προερχομένων έκ τών λεμονίων, τής άσβέστου και κυρίως έκ του θεικού όξέος και ό μόν μόλυβδος και τό άρσένιον καταβυθίζονται ως σουλφίδια, ό δέ σίδηρος ως κυανοϋν του Βερολίνου. Τό ούτω λαμβανόμενον διάλυμα του κιτρικού όξέος συμπυκνώνεται συνήθως έν κενώ, άπομακρύνεται ή γύψος και άφίνεται προς κρυστάλλωσιν. Τό άκάθαρτον πολτώδες προϊόν κατεργάζεται δι' άποχρωστικού άνθρακος και άνακρυσταλλοϋται έξ ύδατος. Έκ τών άλμολοίπων τής κρυσταλλώσεως λαμβάνεται τό υπόλοιπον κιτρικόν όξύ διά κατεργασίας έκ νέου δι' άσβέστου.

Πρό του παγκοσμίου πολέμου τά έργοστάσια παρασκευής κιτρικού όξέος, τόσον τής Αμερικής όσον και τής Εύρώπης, έχρησιμοποιούν ως πρώτην ύλην τό κιτρικόν άσβέστιον τό όποιον έπρόμηθεύοντο έκ Σικελίας. Επίσης ή Σικελία έπρόμηθευε και συμπυκνωμένον όπών λεμονίων περιεκτικότητος 50-55% εις κιτρικόν όξύ, όστις έλαμβάνετο διά συμπυκνώσεως έν κενώ άκαθαρίστου όπου λεμονίων.

Η παγκόσμιος έτησία παραγωγή και κατανάλωσις κιτρικού όξέος³³⁾ ήτο κατά τά τελευταία έτη τής προπολεμικής περιόδου 5000 τόνοι περίπου, έκ τών όποιων πλέον τών 90% παρήγοντο έκ κιτρικού άσβεστίου Ιταλικής προελεύσεως. Ηδη και πρό του πολέμου είχαν αρχίσει και έν Ιταλία ή παρασκευή του κιτρικού όξέος έκ του κιτρικού άσβεστίου, ούτως ώστε διά τά μη Ιταλικά έργοστάσια ήρχισε νά

έμφανίζεται κίνδυνος έλλείψεως πρώτης ύλης. Διά τής φυτεύσεως λεμονεών και εις άλλας χώρας κατεβλήθη προσπάθεια νά καταστοϋν αύται αυτόρκεις· ούτω π. χ εις τήν Αμερικήν αί καλιφορνιακαί φυτείαί έπρόμηθευον πρώτην ύλην διά 1000 τόννους κιτρικού όξέος έτησίως. Επίσης και ή άγγλική βιομηχανία εύρεν εις τά προϊόντα τών άποικιών αύτης άντικατάστασιν έν μέρει του Ιταλικού κιτρικού άσβεστίου. Αλλά και ή Ισπανία, ή Ελλάδα, ή Παλαιστίνη και άλλα κράτη έγιναν παραγωγοί κιτρικού άσβεστίου έν τούτοις ή παραγωγή τών λοιπών έκτός τής Καλιφορνίας κρατών μόλις ήρκει διά 1000 τόννους κιτρικού όξέος. Η δέ παραγωγή κιτρικού όξέος έξ άλλων όπωρών ήτο περιωρισμένης σημασίας.

Η βιομηχανική διά ζυμώσεως παρασκευή του κιτρικού όξέος άνεπτύχθη κατά τά τελευταία όκτώ έτη συγχρόνως, άλλ' άνεξαρτήτως άλλήλων, εις Τσεχοσλοβακίαν, Βέλγιον και ιδίως εις τάς Ηνωμένας Πολιτείας τής Β. Αμερικής. Εις τήν Τσεχοσλοβακίαν παράγεται τό κιτρικόν όξύ έκ μελάσσης, επί τήβ άσει διπλώμ εύρειτεχνίας του Starck, ή έτησία δέ παράγωγή κιτρικού όξέος ύπερβαίνει σήμερα τους 1000 τόννους, του Βελγίου ή διά ζυμώσεως έκ τευτλοσακχάρου παραγωγή ύπερβαίνει τους 2000 τόννους, έν Αμερική δέ έφθασεν αύτη ήδη τους 5000 τόννους. Η Αγγλία προμηθεύεται τό μεγαλύτερον μέρος του κιτρικού άσβεστίου έξ Αμερικής, ήδη δέ παρασκευάζεται κιτρικόν άσβέστιον διά ζυμώσεως και έν Αγγλία. Επίσης τελευταίως και έν Γαλλία ιδρύθη έργοστάσιον παρασκευής κιτρικού όξέος διά ζυμώσεως μελάσσης και σακχαροσιροπίου. Έν Ρωσία παρασκευάζεται κιτρικόν όξύ τόσον έκ διαφόρων καρπών, όσον και διά ζυμώσεως. Καί έν Αθήναις τέλος ιδρύεται έργοστάσιον παρασκευής κιτρικού όξέος, έτησίας παραγωγής 50 τόννων.

Η έξέλιξις τής διά ζυμώσεως παρασκευής του κιτρικού όξέος επέφερε μεγάλας ζημίας εις τήν παραγωγήν κιτρικού άσβεστίου έν Σικελία, ή δέ παραγωγή αύτου ήλαττώθη εις τό έν τρίτον· ήλαττώθη επίσης σημαντικά και ή αξία αύτου. Ηδη τό 1932 ή παγκόσμιος παραγωγή κιτρικού όξέος άνήρχετο εις 10 500 τόννους, έκ τών όποιων οί 7700 παρεσκευάζοντο διά ζυμώσεως. Καί σήμερα μόλις περί τους 3000 τόννοι παρασκευάζονται έκ λεμονίων.

Έκτός τής παραγωγής ηύξησε και ή κατανάλωσις του κιτρικού όξέος εις βάρος του τρυγικού όξέος και τουτο διότι ήλαττώθη ή τιμή αύτου εις τό 1/3 και άκόμη όλιγώτερον, σήμερα δέ τό κιτρικόν όξύ είναι εύθηνότερον του τρυγικού όξέος.

Ός πρώτη ύλη διά τήν ζυμοχημικήν παρασκευήν του κιτρικού όξέος χρησιμοποιείται κυρίως τό καλαμοσάκχαρον (μέλασσα), τό άμυλοσάκχαρον και τό ξυλοσάκχαρον. Τό σχηματιζόμενον κιτρικόν όξύ άπομακρύνεται κατά τήν

³³⁾ Chemiker Zeitung 58, 114 (1934). - Chemische Industrie μέχρις Απριλίου 1937.

διάρκειαν τῆς ζυμώσεως ἢ, συνηθέστερον, μετὰ τὸ πέρας αὐτῆς δι' ἀσβέστου ὡς κιτρικὸν ἀσβέστιον. Τὸ λαμβανόμενον κιτρικὸν ἀσβέστιον κατεργάζεται περαιτέρω ὡς καὶ τὸ ἐκ λεμονίων λαμβανόμενον, εἶναι δὲ καθαρότερον τούτου, καὶ συγχρόνως τὸ προσφάτως καταβυθισθὲν διασπάζεται καὶ εὐκολώτερον. Ὡς ἐκ τούτου ἔχομεν καλυτέραν ἀπόδοσιν διότι ἡ ποσότης τοῦ μὴ κρυσταλλομένου κιτρικοῦ ὀξέος εἶναι μικρότερα. Διὰ χρησιμοποίησεως καθαρῶν διαλυμάτων ζυμώσεως εἶναι δυνατόν μέρος τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος νὰ κρυσταλλωθῇ ἀπ' εὐθείας, χωρὶς προσθήκην ἀσβέστου, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον σημαίνει οἰκονομίαν πρώτων ὑλῶν (ἀσβέστου, θεικοῦ ὀξέος).

Ἡ μεγάλη δυσκολία τῆς ζυμοχημικῆς μεθόδου εἶναι ἡ διεξαγωγή τῆς ζυμώσεως. Πρέπει ὅσον τὸ δυνατόν εὐθηνότερα σάκχαρα νὰ μετατρέψωμεν εἰς ὅσον τὸ δυνατόν περισσότερον κιτρικὸν ὀξύ καὶ νὰ ἀποφύγωμεν τὸν σχηματισμὸν ἄλλων ἀνεπιθυμητῶν δευτερευόντων προϊόντων ζυμώσεως. Ὡς γνωστόν, οἱ εὐρωτομύκητες ἀνήκουν εἰς ἀνωτέραν τάξιν ὡς φυτικὸν σύστημα ἢ ἡ ζύμη τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως καὶ τὰ διάφορα βακτήρια, ὡς ἐκ τούτου εἰς τοὺς μύκητας τούτους παρουσιάζονται εὐκολώτερον αἱ συνέπειαι διαφόρων φυτοφυσιολογικῶν ἐπιρροῶν, ὡς ἀσθένειαι, ἐξάντλησις, ἀλλαγὴ τοῦ εἴδους κ.λ., ἀποτέλεσμα τῶν ὁποίων εἶναι ἡ ἐλάττωσις τῆς ἀποδόσεως εἰς κιτρικὸν ὀξύ.

Ἡ ἀπόδοσις εἰς κιτρικὸν ἀσβέστιον εἶναι συνήθως 50 - 60 % τοῦ χρησιμοποιηθέντος σακχάρου.

Κατὰ τὸν Hahn³⁴⁾ ἡ προσθήκη κινίνης καθὼς καὶ καλιοκυανιδίου ἢ ἀλκαλίουσουλφιδίου αὐξάνει τὴν ἀπόδοσιν μέχρις 70 %, ἡ βιομηχανικὴ ὁμως ἐφαρμογὴ τοῦ γεγονότος τούτου δὲν εἶναι βεβαία.

Ἡ ζύμωσις ἐπιτελεῖται συνήθως ἐντὸς μεγάλων, ἀβαθῶν, ὑπερκειμένων καψῶν, οὕτως ὥστε τὸ ὑγρὸν νὰ παρουσιάσῃ μὲν μεγάλην ἐπιφάνειαν διὰ τὴν καλυτέραν ἐπίδρασιν τοῦ ὀξυγόνου, συγχρόνως ὁμως νὰ μὴ καταλαμβάνῃ κατὰ τὸ δυνατόν μεγάλον χῶρον. Τὸ πρὸς ζύμωσιν ὑγρὸν περιέχει σάκχαρον εἰς ὠρισμένην περιεκτικότητα, καθὼς καὶ τὰ ἀναγκαῖα ἄλατα, ἡ θερμοκρασία δὲ αὐτοῦ διατηρεῖται περὶ τοὺς 25 - 35°. Ἡ ζύμωσις διαρκεῖ περὶ τὰς 8 - 14 ἡμέρας, εἶναι δὲ ἀναγκαῖον νὰ διακοπῇ ὠρισμένην στιγμὴν πρὸς ἀποφυγὴν τῆς περαιτέρω διασπάρσεως τοῦ σχηματισθέντος κιτρικοῦ ὀξέος ὑπὸ τοῦ μύκητος. Σημασίαν σπουδαίαν ἔχει καὶ ὁ

τρόπος εἰσαγωγῆς τῶν σπορίων τοῦ μύκητος εἰς τὸ διάλυμα.

Ἐγένοντο προσπάθειαι βιομηχανικῆς ἐφαρμογῆς ζυμώσεως ἐπὶ κινουμένων ὑγρῶν, καθὼς καὶ ἐντὸς βαθυτέρων δοχείων διὰ διοχετεύσεως ἐντὸς αὐτῶν ἀπεστερωμένου ἀέρος, χωρὶς ὁμως μέχρι τοῦδε νὰ ἐπιτευχθοῦν σημαντικὰ ἀποτελέσματα.

ὑπὸ πλείστων ἐρευνητῶν ἐγένοντο δοκιμαὶ ζυμώσεως ἐπὶ στερεῶν ὑλῶν. Τελευταίως ὁ F. J. Cahn ἐν Ἀμερικῇ³⁵⁾ ἀνεκοίνωσεν ὅτι διὰ διαποτίσεως στερεῶν ὑλῶν, ὡς τεύτλων ἢ πόλτου σακχαροκαλάμου, διὰ μελάσσης ἢ διαλύματος σακχάρου καὶ ζυμώσεως διὰ τοῦ *Aspergillus niger*, ἐπέτυχεν νὰ λάβῃ ἤδη ἐντὸς 38 - 60 ὥρων κιτρικὸν ὀξύ, εἰς ἀπόδοσιν 45 % τοῦ περιεχομένου σακχάρου τῆς μελάσσης καὶ 55 % τοῦ καλαμοσακχάρου.

Εἰς πλείστους ὅσους ἐρευνητὰς ἔχουν δοθῆ τὰ τελευταῖα ἔτη διπλώματα εὐρεσιτεχνίας διὰ τὴν βιομηχανικὴν παρασκευὴν τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος, ὡς εἰς τοὺς Fernbach, Yuill καὶ Mc Lellan, Bleyer, Starck, Hahn κ.ἄ., ἐπροτάθησαν δὲ καὶ νέαι μέθοδοι διὰ τὴν ἐκ τοῦ κιτρικοῦ ἀσβεστίου παρασκευὴν κιτρικοῦ ὀξέος μὴ τυχούσαι ὁμως μέχρι τοῦδε σημαντικῆς ἐφαρμογῆς.

Ἡ διὰ ζυμώσεως παρασκευὴ τοῦ κιτρικοῦ ὀξέος κατέλαβε τελευταίως σημαίνουσαν θέσιν εἰς τὰς ζυμοχημικὰς βιομηχανίας, οὕτω δὲ εἰς τὴν πρώτην σειρὰν τῶν διὰ ζυμώσεως λαμβανομένων προϊόντων, ἀλκοόλης καὶ ἀλκοολούχων ποτῶν, ἄμυλαλκοολῶν, γλυκερίνης, ἀκετόνης, βουτανόλης, βουτυρικοῦ ὀξέος, ὀξικοῦ ὀξέος καθὼς καὶ τῶν προϊόντων τῆς ζυμώσεως τῆς κυτταρίνης, προστίθεται καὶ τὸ κιτρικὸν ὀξύ. Ἡ βιομηχανικὴ ὁμως σημασία τῶν ὀργανισμῶν τῆς ζυμώσεως δὲν περιορίζεται μόνον εἰς τὴν παρασκευὴν τῶν προϊόντων αὐτῶν, ἀλλ' ἔχει σημασίαν καὶ δι' ἄλλας περιπτώσεις, ὡς κατὰ τὴν παρασκευὴν πεπεισμένης ζύμης διὰ τὴν ἄρτοποιίαν, καὶ εἰς τὸ μέλλον καὶ διὰ τὴν παρασκευὴν λίπους καὶ ἀζωτούχων θρεπτικῶν ὑλῶν (λεύκωμα). Γενικῶς δὲ ἡ μελέτη τῶν μικροοργανισμῶν καὶ τῶν φυραμάτων εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἐφαρμογὴν τῶν συμπερασμάτων αὐτῆς εἰς σειρὰν ὄλην βιομηχανιῶν, ὡς εἰς τὴν βυρσοδεψίαν, τὰς βιομηχανίας τροφίμων κ.ἄ., οὕτως ὥστε ἡ σημασία αὐτῶν διὰ τὴν πρόοδον τῆς βιομηχανίας ἀποβαίνει ἐπὶ μᾶλλον καὶ μᾶλλον μεγαλυτέρα.

³⁴⁾ Γερμ. προνόμιον 544.539.

³⁵⁾ Journal of Industrial and Engineering Chemistry 27, 201 - 204. Κατὰ περίληψιν τῆς Chemiker - Zeitung 60, 350 (1936).

ΤΑ ΑΚΤΙΝΕΡΓΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΤΩΝ ΕΙΣ ΤΑΣ ΧΗΜΙΚΑΣ ΕΡΕΥΝΑΣ*

Υπό τοῦ κ. ΜΙΧΑΗΛ Λ. ΠΕΡΤΕΣΗ, Προϊσταμένου τοῦ Χημικοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Γεωλογικῆς Ὑπηρεσίας Ὑπουργ. Ἐθν. Οἰκονομίας.

Τὰ ἀκτινεργὰ στοιχεῖα, λόγῳ τῆς μεγίστης ἀραιώσεως ὑπὸ τὴν ὁποίαν εὐρίσκονται ἐν τῇ φύσει, θὰ ἦτο ἀδύνατον νὰ ἀνακαλυφθοῦν φασματοσκοπικῶς, πολὺ δὲ ὀλιγώτερον διὰ χημικῶν ἀντιδράσεων. Καὶ εἶναι τοῦτο εὐνόητον, ἐὰν ἀναλογοισθῶμεν ὅτι καὶ διὰ τὴν πλέον εὐαίσθητον χημικὴν ἀντίδρασιν ἀπαιτοῦνται τοῦλάχιστον 10^{-6} γρ. οὐσίας, διὰ εὐαίσθητον φασματοσκοπικὴν ἐξέτασιν 10^{-10} γρ. ἐνῶ ἀπὸ μίαν ἀκτινεργὸν οὐσίαν ἀρκοῦν πολλακίς 10^{-17} γρ., ποσὸν δηλαδὴ 10 ἑκατομμύρια φορές μικρότερον τοῦ προηγουμένου, ὅχι μόνον δι' ἀνίχνευσιν, ἀλλὰ καὶ διὰ ποσοτικὸν προσδιορισμόν. Καὶ γίνεται ὁ προσδιορισμὸς οὗτος δι' ἀπλῆς καὶ ταχείας φυσικῆς μεθόδου, ὅπως εἶναι ἡ μέτρησις τῆς ταχύτητος ἐκφορτίσεως ἠλεκτροσκοπίου.

Τὴν ἀνακάλυψιν τῆς ἀκτινεργίας εἰς τὸ οὐράνιον ἀπὸ τὸν Becquerel καὶ εἰς τὸ θόριον κατόπιν ἀπὸ τὸν Schmidt καὶ τὴν Curie, ἐπηκολούθησεν ἡ ἀνακάλυψις τῶν νέων ἀκτινεργῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα ἦσαν κατὰ σειράν τὸ πολώνιον (RaF), τὸ ράδιον καὶ τὸ ἀκτίνιον. Ταυτοχρόνως σχεδὸν παρατηρήθη καὶ ἡ ὑπαρξις τῶν ἐκπομπῶν τοῦ ραδίου, ἀκτινίου καὶ θορίου (RaEm, AcEm, ThEm), βραδύτερον δὲ ἀνεκαλύφθησαν τὸ μεσοθόριον, τὸ ραδιοθόριον καὶ τὸ ἰόνιον.

Τὰ ἀνακαλυφθέντα μέχρι σήμερον ἀκτινεργὰ στοιχεῖα ἀνέρχονται ἐν ὄλῳ εἰς 36. Ἡ διάπισσις ὅμως ὅτι πρόκειται ὄντως περὶ νέων στοιχείων δὲν κατωρθώθη νὰ γίνῃ μὲ τὰς εἰς τὴν Χημείαν ἐν χρήσει μεθόδους, παρὰ μόνον διὰ δύο ἐξ αὐτῶν: τὸ ράδιον καὶ τὴν ἐκπομπὴν του.

Ἐκ τῶν λοιπῶν 34 ἀκτινεργῶν στοιχείων πολλὰ, ἐξαιρετικῶς βραχύβια, μόλις εἶναι δυνατόν νὰ ληφθοῦν εἰς ἀπειροελάχιστα ποσά, τὰ ὁποῖα δὲν ἐπαρκοῦν διὰ νὰ προσδιορισθῇ τὸ ἀτομικὸν τῶν βάρους, νὰ φανοῦν αἱ γραμμαὶ τοῦ φάσματός των, ἢ νὰ καθορισθῇ ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς των ἐκ τοῦ φάσματος τῶν ἀκτίνων Röntgen.

Ἐκ τῶν μακροβίων ἀκτινεργῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα εἶναι δυνατόν νὰ ληφθοῦν εἰς μεγαλύτερα ποσά, πολλὰ συμβαίνει νὰ εἶναι ἰσότοπα μὲ μόνιμα στοιχεῖα (RaD ἰσότοπον τοῦ Pb) ἢ μὲ ἄλλα μακροβιότερα ἀκτινεργὰ στοιχεῖα (Io ἰσότοπον τοῦ Th, U_{II} ἰσότοπον τοῦ U_I), εἰς τρό-

πον ὥστε τὰ στοιχεῖα ταῦτα οὔτε διὰ χημικῶν μεθόδων εἶναι δυνατόν νὰ ἀπομονωθοῦν ἀπὸ τὰ ἰσότοπα των, μετὰ τῶν ὁποίων ἀπαντοῦν ἐν τῇ φύσει, οὔτε καὶ διάφορον τούτων φάσμα ἔχουν. Εἶναι ὅμως δυνατόν εἰς μίγματα ἰσοτόπων νὰ καταδειχθῇ ἡ διαφορὰ τῶν ἀτομικῶν βαρῶν, τῶν ἀποτελούντων τὸ μίγμα στοιχείων. Οὕτως εἰς μίγμα ἰονίου καὶ θορίου εὐρέθη τὸ ἐνωτικὸν βᾶρος 231,50 ἐνῶ τὸ ἀτομικὸν βᾶρος τοῦ θορίου εἶναι 232,1 τὸ δὲ τοῦ ἰονίου (ὑπολογιζόμενον ἐκ τοῦ ἀτομικοῦ βάρους τοῦ οὐρανίου καὶ τῶν μεσολαβουσῶν μεταστοιχειώσεων) 230.

Ἰσότοπα ἀκτινεργὰ στοιχεῖα μόνον ἀπὸ τὰς ἀκτινεργούς των ἰδιότητας εἶναι δυνατόν νὰ διακριθῶσι μεταξύ των, ὅπως π. χ. τὰ U_I καὶ U_{II} ἅτινα διακρίνονται ἀπὸ τὴν διαφορετικὴν ἐμβέλειαν τῶν ὑπ' αὐτῶν ἐκπεμπομένων ἀκτίνων.

Ἐξ ὄλων τῶν ἀκτινεργῶν στοιχείων εἶναι καὶ ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως νέα στοιχεῖα, ἢτοι ἔχουν ἀτομικὸν ἀριθμὸν μὴ συμπίπτοντα πρὸς τὸν ἀτομικὸν ἀριθμὸν οὐδενὸς μονίμου στοιχείου, μόνον τὸ ράδιον, τὸ ραδόνιον (ἡ ἐκπομπὴ τοῦ ραδίου), τὸ πολώνιον, τὸ ἀκτίνιον καὶ τὸ πρωτακτίνιον. (Τὰ ἀκτινεργὰ ἰσότοπα τῶν στοιχείων τούτων εἶναι ἐπίσης ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως νέα στοιχεῖα, ἀλλ' ἐξ ἐκάστης πλειάδος λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν μόνον τὸ μακροβιότερον στοιχεῖον ὡς ἀντιπροσωπευτικὸς τύπος ὁλοκλήρου τῆς πλειάδος).

Ἐκ τῶν πέντε τούτων στοιχείων, ὡς εἶδομεν, μόνον εἰς τὸ ράδιον καὶ τὸ ραδόνιον κατέστη δυνατόν νὰ προσδιορισθῇ τὸ ἀτομικὸν βᾶρος καὶ νὰ μελετηθῇ τὸ φάσμα, παρουσιάζον νέας χαρακτηριστικὰς γραμμάς.

Εἰς τὸ πολώνιον καὶ τὸ ἀκτίνιον, τὰ ὁποῖα μόνον εἰς ἐξόχως μικρὰ ποσά εἶναι δυνατόν νὰ ληφθοῦν, δὲν κατωρθώθη εἰσέτι τοῦτο.

Διὰ τὸ πρωτακτίνιον, τὸ ὁποῖον εἶναι ἐκ τῶν μακροβίων στοιχείων, μακροβιότερον καὶ τοῦ ραδίου, θὰ ἀνεμένετο, ἐφ' ὅσον τὸ ράδιον ἐλήφθη μέχρι σήμερον συνολικῶς εἰς ποσὰ φθάνοντα ἑκατοντάδας τινὰς γραμμαρίων, νὰ εἶχε ληφθῇ εἰς ἀκόμη μεγαλύτερα ποσά. Τοῦτο ὅμως δὲν συμβαίνει, διότι ἡ μεταστοιχειώσις τοῦ U_I, ἢ τοῦ U_{II}, ἐν τῶν ὁποίων θεωρεῖται ὡς τὸ μητρικὸν στοιχεῖον τοῦ πρωτακτινίου, γίνεται κατὰ 97% πρὸς ἰόνιον καὶ κατὰ 3% μόνον πρὸς πρωτακτίνιον.

Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἀναλογίας αὐτῆς, καθὼς καὶ τῆς σχέσεως τῶν ἡμιπεριοδῶν

* Διάλεξις γενομένη ἐν τῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημείου τοῦ Πανεπιστημίου τὴν 3ην Μαρτίου 1937 κατὰ τὴν 75ην συνάθροισιν τῆς σειρᾶς τῶν Ὀμιλιῶν ἐπὶ θεμάτων Χημείας καὶ Φυσικῆς.

τοῦ πρωτακτινίου καὶ τοῦ ραδίου, ὡς καὶ τῶν ἀτομικῶν βαρῶν τῶν στοιχείων αὐτῶν, ὑπολογίζεται ὅτι εἰς τὰ ὄρυκτά τοῦ οὐρανίου τὸ βάρος τοῦ πρωτακτινίου πρέπει νὰ εἶναι περίπου τὸ $\frac{1}{3}$ τοῦ βάρους τοῦ ραδίου. Θὰ ἔπρεπε συνεπῶς τὸ πρωτακτινίου νὰ εἶχεν ἤδη ἀπομονωθῆ, ὅπως καὶ τὸ ράδιον, εἰς μεγάλα σχετικῶς ποσά, καὶ εἶναι ὄντως περιέργον, πῶς, μετὰ τόσας προσπάθειάς, δὲν ἐπετεύχθη ἀκόμη τοῦτο.

Δὲν θὰ ἦτο ἐνταῦθα ἄσκοπον νὰ ὑπομνησθῆ ἢ ὑπὸ τοῦ Harkins τὸ πρῶτον παρατηρηθεῖσα σχετικὴ σπάνις τῶν στοιχείων, τὰ ὅποια ἔχουν περιττὸν ἀτομικὸν ἀριθμὸν, πρὸς τὰ ἔχοντα ἄριον τοιοῦτον. Οὕτω μεταξὺ τῶν ἀκτινεργῶν στοιχείων τὰ ἔχοντα ἀτομικοὺς ἀριθμοὺς 85 καὶ 87 εἶναι ἄγνωστα, τὸ ἀκτινίου, ἔχον ἀτομικὸν ἀριθμὸν 89, εἶναι μόνον ἐκ τῶν ἀκτινεργῶν τοῦ ἰδιοτήτων γνωστὸν, τὸ δὲ πρωτακτινίου, ἔχον ἀτομικὸν ἀριθμὸν 91, καίτοι δυνάμενον θεωρητικῶς νὰ ληφθῆ εἰς μεγάλα σχετικῶς ποσά, δὲν ἀπεμονώθη ἀκόμη.

Εἰς τὴν ἀνακάλυψιν πολλῶν ἀκτινεργῶν στοιχείων συνέβαλε τὸ ἀξίωμα τὸ ὁποῖον ἔθεσαν οἱ Rutherford καὶ Soddy εἰς τὴν θεωρίαν τῶν τῆς μεταστοιχειώσεως, κατὰ τὸ ὁποῖον ὅλα τὰ ἀκτινεργὰ στοιχεῖα μεταστοιχειοῦνται κατὰ τὸν ἴδιον ἀπλοῦν ἐκθετικὸν νόμον. κατὰ τὸν ὁποῖον μεταστοιχειοῦται τὸ ραδόνιον. Συνεπῶς ἕκαστον ἀκτινεργὸν στοιχεῖον ἔχει ὠρισμένην καὶ χαρακτηριστικὴν δι' αὐτὸ ἡμιπερίοδον.

Ἡ εὕρεσις ὅθεν ἀκτινεργίας μὲ ἡμιπερίοδον ἄγνωστον μέχρι τῆς στιγμῆς ἐπρόδιδε τὴν παρουσίαν νέου στοιχείου, ἐπίσης δὲ ἡ εὕρεσις ἀκτινεργίας μεταβαλλομένης οὐχὶ συμφώνως μὲ τὸν ἐκθετικὸν νόμον ἐπρόδιδε τὴν παρουσίαν περισσότερων τοῦ ἑνὸς ἀκτινεργῶν στοιχείων.

Κατὰ τὰς ἀκτινεργοὺς μεταστοιχειώσεις, ὀφειλομένης εἰς τὴν ἐκπομπὴν α ἢ β ἀκτίνων, τόσον τὸ θετικὸν φορτίον τοῦ πυρῆνος ὅσον καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν περιφερικῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἀτόμου μεταβάλλονται καθ' ὠρισμένον ἑκάστοτε τρόπον. Ἐκ τούτου ἔπεται ὅτι καὶ αἱ θέσεις εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα τῶν ἐκ μεταστοιχειώσεως προκυπτόντων στοιχείων θὰ εἶναι διατεταγμένα ὡς πρὸς τὰς θέσεις τῶν μητρικῶν στοιχείων καθ' ὠρισμένους κανόνες. Εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα τὰ στοιχεῖα εἶναι διατεταγμένα εἰς κατακορύφους στήλας, τὰς χημικὰς ομάδας, καὶ εἰς ὀριζοντίους σειράς, τὰς περιόδους. Εἰς τὰς χημικὰς ομάδας τὸ ἠλεκτροθετικὸν σθένος αὐξάνεται κατὰ μίαν μονάδα ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ. Τοῦτο γίνεται ἰδιαίτερος καταφανὲς εἰς τὴν δευτέραν σειρὰν ἐὰν ληφθοῦν τὰ ἀνώτατα ὀξειδία (ὄχι τὰ ὑπεροξειδία), τὰ ὅποια, τοῦ νέου μὴ σχηματίζοντος ἔνωσιν μετ' ὀξυγόνου, εἶναι Ne , Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 καὶ Cl_2O_7 . Τὰ ἀνώτατα ὀξειδία τῆς ἐπομένης χημικῆς ομάδος εἶναι RuO_4 καὶ OsO_4 . Ἐκ τῶν ἐνώσεων τούτων συνάγεται ὅτι τὸ ἠλεκτροθετικὸν σθένος εἰς τὰς χημικὰς ομά-

δας εἶναι κατὰ σειρὰν 0,1,2,3,4,5,6,7 καὶ 8.

Κατὰ τὰς α-μεταστοιχειώσεις τὸ ἠλιόνιον ἐκσφενδονιζόμενον συμπαρασύρει δύο θετικὰ φορτία τοῦ πυρῆνος, ἐπομένως τὸ προκύπτον στοιχεῖον θὰ εὐρίσκειται δύο στήλας ἀριστερώτερον τοῦ μητρικοῦ εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα. Ἀντιθέτως κατὰ τὰς β-μεταστοιχειώσεις τὸ θετικὸν φορτίον τοῦ πυρῆνος αὐξάνεται κατὰ μίαν μονάδα καὶ συνεπῶς τὸ προκύπτον στοιχεῖον θὰ εὐρίσκειται εἰς τὴν ἀμέσως δεξιώτερον τοῦ μητρικοῦ στήλην.

Διὰ τῶν δύο αὐτῶν κανόνων, γνωστῶν ὑπὸ τὸ ὄνομα τοῦ Fajans, κατέστη δυνατὴ ἡ ἀνακάλυψις δύο ἀκτινεργῶν στοιχείων, τοῦ UX_2 καὶ τοῦ πρωτακτινίου. Διὰ τῶν κανόνων αὐτῶν ἐπίσης, καθοριζομένης εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα τῆς θέσεως τῶν ἐξόχως βραχυβίων στοιχείων, ὅπως τῶν AcA , AcC' , ThA , ThC' , RaC' καὶ RaC'' , συνάγονται καὶ αἱ χημικαὶ τῶν ἰδιοτήτες, αἱ ὅποια δι' ἀπ' εὐθείας παρατηρήσεων δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ καθορισθοῦν.

Τὸ γεγονός ὅτι ἡ θέσις τῶν προϊόντων τῆς μεταστοιχειώσεως ἀκολουθεῖ πάντοτε τοὺς κανόνες τοῦ Fajans ἀποδεικνύει δύο τινά: πρῶτον ὅτι κατὰ τὰς α-μεταστοιχειώσεις ἐκ τοῦ πυρῆνος τοῦ ἀκτινεργοῦ ἐκσφενδονίζεται ἔν μόνον ἠλιόνιον καὶ οὐχὶ ταυτοχρόνως δύο ἢ περισσότερα, καὶ δευτέρον ὅτι κατὰ τὰς β-μεταστοιχειώσεις τὸ ἀρνητικὸν ἠλεκτρόνιον προέρχεται ἀπὸ τὸν πυρῆνα καὶ ὄχι ἀπὸ τὰ περιφερικὰ ἠλεκτρόνια.

Ὅταν τὰ ἀκτινεργὰ στοιχεῖα ἀπαντῶσιν εἰς διαλύματα καὶ δὴ, ὡς συνήθως, εἰς ἀστάθμητα ποσά, παρουσίᾳ ἢ οὐ μόνιμων στοιχείων εὐρισκομένων εἰς σταθμητὰ ποσά, συμπεριφέρονται κατὰ τὴν προσθήκην ἀντιδραστηρίων συμφώνως πρὸς τοὺς ἐξῆς κανόνες:

1) Τὸ διάλυμα περιέχει τὸ ἀκτινεργὸν στοιχεῖον εἰς ἀστάθμητα ποσά καὶ μόνιμον ἰσότοπον του εἰς σταθμητὰ ποσά:

Τὰ δύο στοιχεῖα εἶναι ἀδύνατον νὰ διαχωρισθοῦν διὰ χημικῶν ἀντιδράσεων, τὸ δὲ ἀκτινεργὸν στοιχεῖον διαμοιράζεται ἑκάστοτε μεταξὺ ἰζήματος καὶ διαλύματος κατὰ τὴν αὐτὴν ἀκριβῶς ἀναλογίαν κατὰ τὴν ὁποίαν καὶ τὸ ἰσότοπόν του. Π.χ. RaD καὶ Pb δι' ὕδροθειοῦ καταβυθίζονται τελείως, δι' ὕδροχλωρίου ἀτελῶς.

2) Τὸ διάλυμα περιέχει ἀστάθμητα ποσὰ ἀκτινεργοῦ στοιχείου καὶ σταθμητὰ ποσὰ μόνιμου στοιχείου μὴ ἰσοτόπου πρὸς τὸ ἀκτινεργόν:

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὸ ἀκτινεργὸν στοιχεῖον καθιζάνει μετὰ τινος ἰζήματος, ἢ προσροφεῖται ὑπὸ τοῦ ἰζήματος, ὅταν τὸ ἠλεκτροαρνητικὸν συστατικὸν τοῦ ἰζήματος σχηματίζῃ μετὰ σταθμητῶν ποσῶν τοῦ ἀκτινεργοῦ στοιχείου δυσδιάλυτον ἔνωσιν εἰς τὸ ἐν λόγω διάλυμα. Π.χ. RaE (ἰσότοπον τοῦ Bi) συμπαρασύρεται μετὰ Pb , ὅταν οὗτος καταβυθίζεται δι' ὕδροθειοῦ (τὸ θειοῦχον βισμούθιον εἶναι ἀδιάλυτον), ὄχι ὁμοῦ ὅταν ὁ μόλυβδος καταβυθίζεται μεθ' ἑκτον ὄξυ (τὸ θεικὸν βισμούθιον εἶναι διαλυτόν).

Ο δεύτερος ούτος κανών προσκρούει εις θεωρητικά δεδομένα, καθ' ὅσον ὅταν τὸ ἀκτινεργὸν στοιχείον εὐρίσκεται εἰς τὸ διάλυμα εἰς ἀστάθμητα ποσὰ καὶ ἡ πυκνότης τοῦ ἰόντος του ἐπὶ τὴν πυκνότητα τοῦ ἠλεκτραρνητικοῦ ἀνιόντος παρέχῃ γινόμενον μικρότερον τοῦ γινομένου διαλυτότητος τῆς σχηματιζομένης ἐνώσεως, θὰ ἔπρεπε τὸ ἀκτινεργὸν τοῦτο στοιχείον νὰ παραμείνῃ ἐν διαλύσει.

Ο κανὼν οὗτος εἶναι ἀληθὲς ὅτι παρουσιάζει ἐξαιρέσεις, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἀποδεικνύει ὅτι κατὰ τὴν προσρόφησιν ἰζημάτων παρεμβαίνουν διάφοροι παράγοντες, ἡ ἐξέτασις τῶν ὁπῶν ἐξέρχεται τοῦ παρόντος θέματος¹⁾. Οὕτω π.χ. τὸ ThB (ἰσότοπον τοῦ Pb) δὲν συμπαρασύρεται ὑπὸ τῶν ἰζημάτων HgJ₂ ἢ Hg₂J₂, παρ' ὅλον ὅτι ὁ PbJ₂ εἶναι λίαν δυσδιάλυτος. Τὸ ράδιον εἰς ὕδατικὸν διάλυμα δὲν συμπαρασύρεται ἢ ἐλάχιστα ὑπὸ τοῦ θεικοῦ ἀσβεστίου, παρ' ὅλον ὅτι τὸ RaSO₄ εἶναι σῶμα ἐξόχως δυσδιάλυτον, περίπου 100 φορές δυσδιαλυτότερον τοῦ BaSO₄.

Ο διαχωρισμὸς τῶν ἀκτινεργῶν στοιχείων μεταξὺ τῶν γίνεται διὰ χημικῶν ἢ φυσικοχημικῶν μεθόδων, ὅπως καὶ τῶν συνήθων στοιχείων. Ἐκ τῶν φυσικοχημικῶν μεθόδων κυριωτέρα εἶναι ἡ ἠλεκτρολυτικὴ.

Ποικίλλοντες τὰς συνθήκας ὑπὸ τὰς ὁποίας γίνεται ἡ ἠλεκτρόλυσις εἰς διαλύματα ἀκτινεργῶν στοιχείων δυνάμεθα, ὑπὸ ἐλάχιστην πυκνότητα ρεύματος, νὰ τὰ ἀποχωρίσωμεν διαδοχικῶς ἐπὶ τῆς καθόδου ὑπὸ μεταλλικὴν μορφήν, τινὰ δέ, ὅπως τὸ πολώνιον, καὶ ἐπὶ τῆς ἀνόδου ὑπὸ μορφήν ὑπεροξειδίου. Ἀλλὰ καὶ ἠλεκτροχημικῶς, χωρὶς τούτέστι τὴν βοήθειαν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, γίνεται ὁ διαχωρισμὸς τῶν ἀκτινεργῶν στοιχείων, ὁπότε τὰ εὐγενέστερα, ἦτοι τὰ ὀλιγώτερον ἠλεκτροθετικά, ἀποβάλλονται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἀγενεστέρων μετάλλων. Οὕτω π.χ. δι' ἐμβαπτίσεως ραβδίου ἐκ βισμούθιου ἐντὸς διαλύματος πολωνίου ἀποβάλλεται τὸ πολώνιον ἐπὶ τοῦ βισμούθιου. Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον διαχωρίζεται τὸ RaC ἀπὸ τὸ RaB, δεδομένου ὅτι ἐκ διαλύματος ἀμφοτέρων μόνον τὸ πρῶτον ἀποβάλλεται ἐπὶ ἐλάσματος χαλκοῦ.

Ἡ μέθοδος ἐν τούτοις αὕτη ἔχει τὸ μειονέκτημα, ὅτι κατὰ τὴν ἀναδιάλυσιν τοῦ ἀποβληθέντος ἀκτινεργοῦ μετάλλου διαλύεται καὶ τὸ ἐφ' οὗ τοῦτο ἀπετέθη ἀγενὲς μέταλλον.

Τὸ μειονέκτημα τοῦτο παρακάμπτεται ἐὰν ἀντὶ ἐλάσματος ἐξ ἀγενοῦς μετάλλου χρησιμοποιηθῇ ἔλασμα λευκοχρύσου περιλούμενον ὑπὸ ὕδρογόνου, ὁπότε ὁ λευκόχρυσος συμπεριφέρεται ἠλεκτροχημικῶς ὡς μεταλλικὸν ὕδρογόνον, δηλαδὴ ὡς ἀγενὲς μέταλλον. Τὰ χρησιμοποιούμενα διαλύματα ἔχουν ὄγκον ἡμίσεος μέχρι δύο κυβ. ἐκ., τὰ μέταλλα ἐλάσματα ἐπιφάνειαν

περίπου ἐνὸς τετραγ. ἐκ., τὸ δὲ ὕδρογόνον, πρὸς ἀποφυγὴν ἐκτινάξεων, δὲν διοχετεύεται ἐντὸς τοῦ διαλύματος, ἀλλὰ ὑπεράνω αὐτοῦ ἐν καταλήλως περιορισμένῳ χώρῳ, σχηματίζον οὕτως ἀτμόσφαιραν ὕδρογόνου.

Διάφορα ἀκτινεργὰ παρασκευάσματα χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰ ἐπιστημονικὰ ἐργαστήρια ὡς δεικτὰ, ἦτοι ὡς βοηθητικὰ μέσα κατὰ τὴν ἔρευναν ποικίλων ζητημάτων φυσικῆς, χημείας ἢ βιολογίας, τὰ ὁποία οὐδὲ ὅπως σχετίζονται μὲ τὴν ἀκτινεργίαν.

Ἡ ἐφαρμογὴ τῶν ἀκτινεργῶν στοιχείων ὡς δεικτῶν στηρίζεται πρῶτον εἰς τὴν ταυτότητα τῶν χημικῶν ἰδιοτήτων τῶν ἀκτινεργῶν στοιχείων καὶ τῶν μονίμων ἰσοτόπων των καὶ δεύτερον εἰς τὴν ἔξοχον εὐαισθησίαν μὲ τὴν ὁποίαν γίνεται ἡ μέτρησις ἀκτινεργῶν οὐσιῶν.

Τὸ ThC π.χ. εἶναι ἰσότοπον τοῦ βισμούθιου, συνεπῶς εἶναι δυνατόν νὰ παρακολουθησῶμεν τὰς ἀντιδράσεις τοῦ βισμούθιου εἰς ἐξόχως ἀραιὰ διαλύματα, μετροῦντες τὴν ἀκτινεργίαν τοῦ ἰσοτόπου τοῦ ThC. Πρὸς τοῦτο μετὰ τοῦ βισμούθιου ἀναμιγνύεται ἐλάχιστη μὲν ἀλλὰ γνωστῆς ἀκτινεργίας ποσότης ThC, οὕτω δὲ κατὰ τὴν πορείαν τῆς ἐργασίας ἡ παρουσία ἐλάχιστων ποσῶν βισμούθιου, τὰ ὁποία ἄλλως θὰ ἦτο ἀδύνατον νὰ ἀνιχνευθοῦν, προδίδονται καὶ προσδιορίζονται διὰ τῆς ἀκτινεργίας τοῦ ThC.

Ποικίλλοντες καταλλήλως τὴν ἀναλογίαν τοῦ ἀκτινεργοῦ πρὸς τὸ μὴ ἀκτινεργὸν στοιχείον, δυνάμεθα νὰ παρακολουθησῶμεν εὐχερῶς, τῇ βοηθείᾳ ἠλεκτροσκοπίου, ποσὰ τοῦ μὴ ἀκτινεργοῦ στοιχείου, περιλαμβανόμενα μεταξὺ σταθμητῶν καὶ τελείως ἀσταθμητῶν.

Κατ' ἀρχὴν, ὅσῳ ἰσχυρότερον ἀκτινεργὸν εἶναι στοιχείον τι, τόσο καὶ καταλληλότερον ὡς δεικτῆς, διότι καὶ εἰς ἀπειρελάχιστα ποσὰ εἶναι δυνατόν νὰ ἀνιχνευθῇ. Ἐν τούτοις ἡ προτίμησις δὲν στρέφεται πάντοτε πρὸς τὰ ἰσχυρότερα ἀκτινεργὰ στοιχεῖα, λόγῳ τοῦ ὅτι αὐτὰ εἶναι καὶ ἐξόχως βραχύβια, τῆς ἐντάσεως τῆς ἀκτινεργίας οὗσης ἀντιστρόφως ἀναλόγου πρὸς τὴν ἡμιπερίοδον τοῦ στοιχείου.

Ἡ ποικιλία τῶν ἐφαρμογῶν τῶν ἀκτινεργῶν στοιχείων ὡς δεικτῶν καταφαίνεται ἀπὸ τὰ ἐπόμενα παραδείγματα: Ὁ προσδιορισμὸς τῆς διαλυτότητος τοῦ χρωμικοῦ μολύβδου ἐν συνήθει θερμοκρασίᾳ, λόγῳ τοῦ δυσδιαλύτου τοῦ ἄλατος, δὲν δύναται νὰ γίνῃ σταθμικῶς. Εἰς ἀναλόγους περιπτώσεις ἐφαρμόζεται ἡ μέθοδος τῆς ἠλεκτρολυτικῆς ἀγωγιμότητος, ἡ ὁποία ὅμως, προκειμένου περὶ τόσοσων μικρῶν πυκνοτήτων διαλυμένου ἄλατος, πρέπει νὰ ἐκτελεσθῇ μὲ μεγίστας προφυλάξεις. Ἀπ' ἐναντίας μὲ τὴν βοήθειαν ἐνὸς ἀκτινεργοῦ δεικτοῦ γίνεται ὁ προσδιορισμὸς οὕτως εὐκολώτατα.

Πρὸς τοῦτο εἰς διάλυμα περιέχον γνωστὴν ποσότητα νιτρικοῦ μολύβδου προστίθεται διάλυμα γνωστῆς ἀκτινεργίας τοῦ ἰσοτόπου του

¹⁾ Βλέπε Otto Hahn, Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen an kristallinen Niederschlägen.— Zeitschrift für angew. Chemie 43, 871 (1930).

νιτρικοῦ ThB (ἡμιπερίοδος 10,6 ὥραι) καὶ διὰ χρωμικοῦ καλίου καταβυθίζεται ὁ χρωμικός μόλυβδος. Ἀπὸ τὸ κεκορεσμένον ὕδατικὸν διάλυμα τοῦ ἄλατος τούτου λαμβάνονται ὀλίγα κυβ. ἐκ., ἐξατμίζονται μέχρι ξηροῦ καὶ μετρεῖται ἡ ἀκτινεργία τοῦ σχεδὸν ἀοράτου ὑπολείμματος. Ἐπειδὴ τὸ ThB κατενεμήθη μεταξύ ἰζήματος καὶ διαλύματος ἀναλόγως τῶν εἰς αὐτὰ περιεχομένων ποσῶν μολύβδου, τὸ κλάσμα τῆς ἀρχικῆς ἀκτινεργίας τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸ ὅλον διάλυμα, παριστᾷ καὶ τὸ κλάσμα τοῦ ἀρχικοῦ ποσοῦ μολύβδου, τὸ εὑρισκόμενον εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο.

Ἡ χρῆσις τῶν ἀκτινεργῶν στοιχείων ὡς δεικτῶν, προκειμένου μόνον περὶ προσδιορισμοῦ ἐνὸς ἰσοτόπου των θὰ ἦτο βεβαίως πολὺ περιορισμένη. Ὅπως ὁμοίως ἔδειξεν ὁ R. Ehrenberg, ἡ χρῆσις τῶν ἀκτινεργῶν δεικτῶν εἶναι δυνατὴ καὶ εἰς ἄλλους προσδιορισμούς, εἰς τοὺς ὁποίους ἐμμέσως μόνον ὑπαισθάνονται τὰ ἰσοτόπα των. Οὕτω διεμορφώθη ἡ ἀκτινομετρικὴ μικροανάλυσις. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ κατάρθωσεν ὁ Ehrenberg νὰ προσδιορίσῃ ποσὰ ἀζωτοῦ τῆς τάξεως τοῦ δεκάκις χιλιοστοῦ τοῦ χιλιστογραμμοῦ εἰς βακτήρια, σπόρια, μονοκυττάρους ὄργανισμούς κ.λ. με μεγάλην ἀκρίβειαν.

Ἡ καθύστερις τῆς ὀργανικῆς οὐσίας με θεικὸν ὀξύ καὶ ἡ ἀπόσταξις τῆς σχηματισθείσης ἀμμωνίας γίνεται καὶ ἐνταῦθα ὅπως εἰς τὴν γνωστὴν μέθοδον μικρο-Kjeldahl, με τὴν διαφορὰν ὅτι λαμβάνονται μερικαὶ ἐπὶ πλέον προφυλάξεις. Ἡ ἀποσταχθεῖσα ἀμμωνία δεσμεύεται εἰς γνωστῆς περιεκτικότητος διάλυμα νιτρικοῦ μολύβδου, τὸ σχηματισθὲν ὕδροξείδιον τοῦ μολύβδου ἀποχωρίζεται διὰ φυγοκεντρήσεως καὶ εἰς μέρος τοῦ διαλύματος προσδιορίζεται ὁ μὴ καταβυθισθεὶς μόλυβδος τῆ βοθηθῆ ἀκτινεργοῦ δείκτου. Πρὸς τοῦτο εἰς ἓν κυβ. ἐκ. τοῦ διαλύματος προστίθενται 0,5 κυβ. ἐκ. γνωστῆς ἀκτινεργίας N/1000 διαλύματος νιτρικοῦ μολύβδου καὶ κατόπιν 0,5 κυβ. ἐκ. N/1000 διαλύματος χρωμικοῦ καλίου, ὅποτε καταπίπτει ἰζήμα ἐκ χρωμικοῦ μολύβδου. Ἡ ἀκτινεργία ἡ παραμένουσα εἰς τὸ ἀπὸ τοῦ χρωμικοῦ μολύβδου διάλυμα εἶναι προφανῶς ἀνάλογος τοῦ ἐν αὐτῷ ποσοῦ μολύβδου, τὸ ὁποῖον θὰ εἶναι τὸσῶν περισσότερον, ὅσον ὀλιγώτερα ἡ σχηματισθεῖσα ἀμμωνία.

Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἐπέτυχεν ὁ Ehrenberg τὸν προσδιορισμὸν ἐλαχίστων ποσῶν ἀνθρακικοῦ ὀξέος κατὰ τὴν καθύστερις ὀργανικῶν ὑλῶν.

Τῆ βοθηθῆ τῶν ἀκτινεργῶν ἰσοτόπων ἀπεδείχθη τὸ πρῶτον ἡ ὑπαρξίς τοῦ BiH₃, ἐνώσεως ἀναλόγου πρὸς τὰς AsH₃ καὶ SbH₃, ἡ ὁποία ἀπὸ μακροῦ χρόνου ἀνεζητεῖτο χωρὶς νὰ ἐπιτυχάνεται ἢ διὰ χημικῶν μεθόδων ἀπόδειξις τῆς ὑπάρξεώς της, λόγω τοῦ ὅτι ἡ ἔνωσις αὕτη σχηματίζεται πάντοτε εἰς ἐξόχως μικρὰ ποσὰ.

Πρὸς τοῦτο ὁ F. Paneth συνέλεξε τὰ προϊόντα τῆς μεταστοιχειώσεως τῆς ἐκπομπῆς τοῦ θορίου, τὸ ThB (ἰσότοπον τοῦ μολύβδου) καὶ τὸ ThC (ἰσότοπον τοῦ βισμούθιου) ἐπὶ ἐλάσματος

μαγνησίου. Κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ ἐλάσματος εἰς ἀραιὸν ὕδροχλωρικὸν ὀξύ παρατήρησεν ὅτι εἰς τὸ σχηματιζόμενον ὕδρογόνον ἐνυπήρχε καὶ ἀκτινεργόν τι ἀέριον, τοῦ ὁποῖου ἡ ἡμιπερίοδος ἦτο ἀκριβῶς ἡ τοῦ ThC (μία ὥρα). Τὸ νέον ἀέριον μόνον ἢ μεθ' ὕδρογόνου ἔνωσις τοῦ ThC ἦτο δυνατόν νὰ εἶναι, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἀπεδείκνυεν ὅτι εἰς τὴν πλειάδα τοῦ βισμούθιου εἶναι δυνατὴ ἡ ἔνωσις BiH₃. Τὸ BiH₃ παρεσκεύασεν ἀργότερον ὁ Paneth καὶ ἐκ κοινοῦ βισμούθιου.

Καὶ εἰς ζητήματα ἐνδιαφέροντα τὴν φυσιολογίαν καὶ τὴν φαρμακολογίαν ἐχρησιμοποίησαν οἱ ἀκτινεργοὶ δείκται, ὅπως π. χ. ὅταν τελευταίως ἠρευνήθη ἡ ἀντικατάστασις τοῦ ἀρσενικοῦ εἰς ὠρισμένα θεραπευτικὰ ἰδιοσκεύασματα διὰ βισμούθιου. Ἡ παρακολούθησις τῆς ἀπεκκρίσεως τοῦ βισμούθιου ἐκ τοῦ ὄργανισμοῦ ὡς καὶ τῆς συγκεντρώσεώς του εἰς ὠρισμένα ὄργανα τοῦ σώματος τῶν πειραματοζῴων ἐγένετο τῆ βοθηθῆ τοῦ ἰσοτόπου τοῦ RaE, τοῦ ὁποῖου ἡ ἡμιπερίοδος εἶναι 4,85 ἡμέραι.

Ἀλλὰ καὶ τεχνικὰ ζητήματα, ὅπως π. χ. ὁ βαθμὸς διαπερατότητος τῶν ἀντιασφυγιῶν προσωπίδων ὑπὸ ἀερίων, ἐρευνῶνται τῆ βοθηθῆ ἀκτινεργῶν δεικτῶν, ἐπὶ τοῦ προκειμένου δὲ ὁ χρησιμοποιούμενος δείκτης εἶναι τὸ ραδόνιον (RaEm).

Διὰ τὴν θεωρίαν τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τοῦ Arrhenius, ἡ ὁποία τόσῃν δυσπιστίαν καὶ ἐχθρότητα ἀντεμετώπισεν ἕως ὄτου ἐπικρατήσῃ, οἱ ἀκτινεργοὶ δείκται θὰ ἀπετέλουν ἀκαταγύριστον ἐπιχείρημα, ἐάν ἦσαν τότε γνωστοί. Διότι εἰς διαλύματα ἀλάτων ἀκτινεργῶν στοιχείων μετὰ τῶν μὴ ἀκτινεργῶν ἰσοτόπων των ἀποδεικνύεται ἀπ' εὐθείας καὶ ἡ διάστασις καὶ ἡ ἀμοιβαία ἀνταλλαγὴ τῶν μετάλλων καὶ τῶν ριζῶν. Οὕτω π.χ. ἐάν ἀναμιχθῶσι διαλύματα περιέχοντα ἰσομοριακὰ ποσὰ χλωριούχου μολύβδου καὶ ἀκτινεργοῦ νιτρικοῦ μολύβδου (τῆ προσθήκη ThB(NO₃)₂) καὶ διὰ κρυσταλλώσεως ἀποχωρισθῆ ὁ δυσδιάλυτος PbCl₂, εὐρίσκειται ὅτι τὰ ἀκτινεργὰ ἄτομα, τὰ ὁποῖα ἀρχικῶς εὐρίσκοντο ὅλα ὑπὸ μορφήν νιτρικοῦ ἄλατος, διεμοιράσθησαν ἤδη μετὰ τοῦ χλωριούχου καὶ τοῦ νιτρικοῦ μολύβδου.

Ἡ πειραματικὴ αὕτη ἀπόδειξις παρέχει ἐν ἀκόμῃ παράδειγμα τῆς ἀξίας τὴν ὁποῖαν ἔχουν αἱ θεωρίαι ὡς ὁδηγοὶ εἰς τὴν πειραματικὴν ἔρευναν: Ἀκτινεργὰ στοιχεῖα ἀνακαλυφθέντα τῆ βοθηθῆ θεωριῶν (Rutherford), χρησιμεύουν πρὸς ἀπόδειξιν ἄλλης θεωρίας, τῆς τοῦ Arrhenius, χάρις πάλιν εἰς τὴν ὁποῖαν ἡ ἀναλυτικὴ χημεία, κλάδος κατ' ἐξοχὴν ἐφαρμογῶν, ἀπέβαλε τὴν ἐμπειρίαν ὑπὸ τῆς ὁποίας διείπετο καὶ ἀνήχθη εἰς περιωπὴν πραγματικῆς ἐπιστήμης.

Καὶ αὐτὸ μᾶς ὑπενθυμίζει ὅτι ὁ Disraeli σοφώτατα ἔλεγεν: «Οἱ ἀσχολούμενοι εἰς τὰς ἐφαρμογὰς χωρὶς νὰ ἐνδιαφέρονται διὰ τὴν θεωρίαν, δὲν κάμνουν τίποτε ἄλλο παρὰ νὰ συνεχίζον τὰ σφάλματα τῶν προγόνων των».

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑΙ ΟΜΙΛΙΑΙ

ΠΕΡΙ ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΜΟΝΟΜΟΡΙΑΚΩΝ
ΔΙΑΣΠΑΣΕΩΝ ΑΕΡΙΩΝ *)

Υπό του κ. Γ. Δ. ΚΟΥΜΟΥΛΟΥ

Μέχρι του 1925 ή διάσπασις του N_2O_5 ήτο γνωστή ως ή μόνη όμογενής μονομοριακή αντίδρασις. Όμογενής είναι ή αντίδρασις ή όποία δέν έπιταχύνεται κατά την αύξησιν της έπιφανείας των τοιχωμάτων του δοχείου αντίδράσεως και έπι παρουσία ξένων σωμάτων. Η μονομοριακή διάσπασις αερίων μόνον εις περιοχην ύψηλων πιέσεων είναι ά' βαθμού αντίδρασις· έφ' όσον έλαττούται ή πίεσις, κυμαίνεται μεταξύ ά' και β' βαθμού και ή σχέσις της αντίστρόφου τιμής της σταθεράς ταχύτητος $\frac{1}{k}$ πρός την αντίστροφον τιμήν της πιέσεως $\frac{1}{p}$ είναι άπλη και εϋθύγραμμος και διά προεκβολής λαμβάνεται ή όριακή τιμή k_∞ .

Κατά την μονομοριακήν διάσπασιν τά μόρια διεγείρονται πρός δόνησιν εις άνωτέραν κβαντικήν στάθμην. Η δέ ένεργοποίησις έπιτυγχάνεται διά συγκρούσεων. Έφ' όσον ή πίεσις είναι σχετικώς ύψηλή, ώστε ό χρόνος μεταξύ δύο συγκρούσεων νά είναι μικρότερος του χρόνου ζωής των ένεργων μορίων, ή αντίδρασις διατηρεί τόν μονομοριακόν της χαρακτήρα και τότε

$$\frac{\text{όλικός αριθμός μορίων}}{\text{αριθμός διασπασθέντων μορίων}} = k.$$

Τό πείραμα άπαιτεί περισσοτέρους των δύο όρων ένεργείας της εϋθυγράμμου κινήσεως των συγκρουομένων μορίων· έπομένως ύπάρχουν περισσότεροι βαθμοί έλευθερίας ένεργοί. Ό όμιλητής αναφέρει την εξέλιξιν των θεωριών της διανομής της ένεργείας εις τούς ένεργούς βαθμούς έλευθερίας. Η ένεργεία διανέμεται έν έξαρτήσει με την πίεσιν του αερίου εις μερικούς μόνον βαθμούς έλευθερίας. Η διάσπασις έπέρχεται μόνον όταν έχη συσσωρευθή εις ένα βαθμόν έλευθερίας ένεργεία ίση με την κρίσιμον E_0 , Ό βαθμός αυτός έλευθερίας πρέπει νά είναι της παλμικής κινήσεως, δηλ. δεσμός. Η κβαντική διανομή της ένεργείας δέν έχει ύπολογισθή λόγω της πολυπλόκου συγκροτήσεως του μορίου.

* Διάλεξις γενομένη έν τῷ άμφιθεάτρῳ του Χημείου του Πανεπιστημίου την 14ην Απριλίου 1937 κατά την 80ην συνάθροισιν της σειράς των Όμιλιών έπι θεμάτων Χημείας και Φυσικής.

Ό όμιλητής πριν προχωρήση εις την κριτικήν έκθεσιών θεωριών άνέφερε συνοπτικώς τά πειραματικά άποτελέσματα των έρευνηθεισών περιπτώσεων.

Η κριτική απέδειξε τās διατυπωθείσας μέχρι σήμερα θεωρίας ως άνεπαρκείς πρός εξήγησιν της δυναμικής της διασπάσεως. Ίδια δέν ισχύει ή βασική των ύπόθεσις ότι εις εκάστην σύγκρουσιν έπακολουθεϊ άπενεργοποίησις. Τό ένεργοποιούμενον μόριον διεγείρεται πρός δόνησιν και άπορροφά ένεργείαν. Έπομένως ή ένεργοποίησις έπέρχεται είτε διά μετατροπής της κινητικής ένεργείας εις ένεργείαν παλμικής κινήσεως κατά την σύγκρουσιν είτε διά της άπ' εϋθείας ανταλλαγής της ένεργείας της παλμικής κινήσεως των συγκρουομένων μορίων. Ό συντελεστής άποτελεσματικότητος συγκρούσεων διά την μετατροπήν της ένεργείας είναι αισθητώς μικρότερος της μονάδος, ένῶ ό συντελεστής άποτελεσματικότητος διά την άπ' εϋθείας ανταλλαγής της ένεργείας παλμικής κινήσεως είναι περίπου ίσος με την μονάδα. Εις κάθε σύγκρουσιν δέν άκολουθεϊ ένεργητική έξουδετέρωσις και έπομένως ό συντελεστής συγκρούσεων της ταχύτητος ένεργοποίησεως δέν είναι ίσος με τόν συντελεστήν συγκρούσεων της ταχύτητος άπενεργοποίησεως. Αί προηγούμεναι θεωρίαί ύπέθετον τούς συντελεστάς αυτούς ίσους διά την διατύπωσιν των στατικῶν σχέσεων μεταξύ πιέσεως και σταθεράς ταχύτητος. Διευτώθη ή άνάγκη της εύρέσεως νέας βάσεως διά την εξέτασιν των προβλημάτων της διασπάσεως.

Κατά τά τελευταία έτη έπροτάθη διά τās όμογενείς μονομοριακάς διασπάσεις ό μηχανισμός των άλυσσωτών αντιδράσεων. Πράγματι διαπιστούται ή παρουσία ριζῶν — φορέων των άλυσσωτών αντιδράσεων — κατά την διάσπασιν· αλλά υπό τούς όρους θερμοκρασίας και πιέσεως της διασπάσεως ό μηχανισμός των άλυσσωτών αντιδράσεων δέν έπιδρά σημαντικώς εις την ταχύτητα διασπάσεως.

Νεώτεροι έρευνηται διακρίνουν διαφόρους ένεργητικές καταστάσεις εις τά ένεργά μόρια κατά την μεταβολήν της πιέσεως. Πάντως δέν κατέστη δυνατόν μέχρι σήμερα νά διατυπωθή μία καθολική θεωρία διά την εξήγησιν όλων των ζητημάτων της μονομοριακής διασπάσεως. Καί δέν κατωρθώθη ό πρακτικής σημασίας άπόλυτος ύπολογισμός της σταθεράς της ταχύτητος.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Έπι του προσδιορισμού της άκετόνης εις μικρά ποσά έν οίνοπνεύματι παρουσία άλδεϋδών. Υπό Ι. Γ. Μεγαλοικονόμου. Πρακτικά Ακαδημίας Αθηνών 12, Απρίλιος 1937.

Διά την άνίχνευσιν μετουσιωμένου οίνοπνεύματος έν τῇ καθαρῇ άλκοόλη έφαρμόζεται ή αντίδρασις της ομάδος CH_3CO- , δι' άνιχνεύσεως της εις τό μετ-

ουσιωμένον οίνοπνευμα ένεχομένης άκετόνης. Πρός τούτο εις 2 κ. έ. του πρός εξέτασιν οίνοπνεύματος προστίθενται 4 σταγόνες προσφάτου διαλύματος νατριοντροπρωσιδίου 5%, 4 σταγόνες διαλύματος $NaOH$ 36° Βέ και 10 σταγόνες όξικου όξέος και τό μίγμα άναταράσσεται. Η παρουσία της άκετόνης άποδεικνύεται έκ του έρυθρου χρωματισμού.

Ἐν τούτοις, παρουσιάζονται περιπτώσεις, καθ' ἃς ὅταν τὸ οἰνόπνευμα ἐνέχη ποσότητά τινα ἀλδεϋδης λόγω ἀτελοῦς καθαρισμοῦ, ἀναφαίνεται ἡ ἐρυθρὰ χρώσις. Εἰς τοιαύτας περιπτώσεις καθίσταται δυσχερής, ἂν μὴ ἀδύνατος, ὁ ἔλεγχος τῆς παρουσίας μικρῶν ποσῶν μετουσιωμένου οἰνοπνεύματος.

Ἔνεκα τοῦ λόγου τούτου ὁ συγγραφεὺς ὑποδεικνύει, ὡς ἐκ τῶν ἀναγωγικῶν ιδιοτήτων τῶν ἀλδεϋδῶν, τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ ἀντιδραστηρίου τοῦ Tollens, παρασκευαζομένου διὰ διαλύσεως 3 γρ. AgNO_3 εἰς 30 γρ. ἀμμωνίας εἰδ. β. 0,923 καὶ προσθήκης διαλύματος 3 γρ. NaOH εἰς 30 κ. ἑ. ὕδατος.

Εἰς 50 κ.ἑ. τοῦ ἐξεταζομένου οἰνοπνεύματος προστίθενται 15 κ. ἑ. τοῦ ἀντιδραστηρίου Tollens· τὸ μίγμα ἀφίεται ἡρεμὸν ἐπὶ ἡμίσειαν ὥραν μεθ' ὃ ἐλέγχεται ἡ ὑπαρξίς ἀντιδραστηρίου ἐν περισσεΐᾳ καὶ τέλος ἀποστάζεται μετὰ προσοχῆς λόγω τῶν ἐκρηκτι-

κῶν ιδιοτήτων τοῦ ἀναγομένου ἀργύρου. Συλλέγεται ἀπόσταγμα ἴσον πρὸς τὸν ἀρχικὸν ὄγκον (50 κ. ἑ.).

Τὸ ἀπόσταγμα, μετὰ προσθήκην ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξέος μέχρις ἐλαφρῶς ὀξίνης ἀντιδράσεως, ὑποβάλλεται εἰς νέαν ἀπόσταξιν τῇ βοηθείᾳ στήλης Dénigés. Εἰς τὰ πρῶτα 5 κ. ἑ. τοῦ ἀποστάγματος ἀνιχνεύεται ἡ ἀκετόνη. Ἐὰν ἐμφανισθῇ ἐρυθρὰ χροιά, παραμένουσα πέραν τῶν 10 δευτερολέπτων ἀπὸ τῆς προσθήκης τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, ἡ ἀντίδρασις χαρακτηρίζεται ὡς θετική. Προκειμένου περὶ λίαν ἀτελῶς καθαρισθέντος οἰνοπνεύματος εἶναι δυνατὸν, μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος, νὰ ἐμφανισθῇ ἀσθενεστάτη ροδίνη χροιά, ἣτις ὁμῶς ἐντὸς 5 δευτερολέπτων ἐξαφανίζεται.

Διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου ταύτης ὁ συγγραφεὺς ἐπιτυγχάνει τὴν ἐμφάνισιν ἐρυθρᾶς χροιάς εἰς οἰνόπνευμα ἐνέχον 0,5% μετουσιωμένον τοιοῦτον ἢ χρώσις παρὰμένει σαφῆς ἐπὶ ἡμίσειαν λεπτόν τῆς ὥρας.

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Ἡ ὑπὸ πίεσιν διάσπαισις τῶν λιπῶν διὰ καυστικῶν ἀλκαλίων. Ὑπὸ *L. Lascaray*. — *Seifensieder - Zeitung* 64, 122-124 (1937).

Ἡ ὑδρόλυσις τῶν λιπῶν ὑπὸ πίεσιν διεξάγεται, ὡς γνωστὸν, ἐν τῇ πράξει τῇ βοηθείᾳ ἀσβέστου, μαγνησίας ἢ, κυρίως σήμερον, ὀξειδίου τοῦ ψευδαργύρου — μόνου ἢ ἐν μίγματι μετὰ κόνεως ψευδαργύρου.

Ἡ χρησιμοποίησις, διὰ τὸν τοιοῦτον τρόπον τῆς ὑδρολύσεως, ὑδροξειδίων τοῦ καλίου ἢ τοῦ νατρίου δὲν ἀναφέρεται μέχρι τοῦδε ὡς βιομηχανικῶς συμφέρουσα, καὶ τοῦτο διὰ δύο φόβους: ἄφ' ἑνὸς μὲν διότι οὕτω θὰ λαμβάνωνται ἀκάθαρτα γλυκερινοῦχα ὕδατα, ὡς ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ σχηματιζομένου σάπωνος, ὃ ὁποῖος εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην εἶναι διαλυτὸς ἐν ὕδατι, ἄφ' ἑτέρου δὲ λόγω τοῦ πιθανοῦ κακοῦ χωρισμοῦ τῆς στιβάδος τῶν σαπωνούχων νῦν, ὡς ἐλέχθη, γλυκερινοῦχων ἀπονέρων ἀπὸ τῆς τῶν λιπαρῶν ὀξέων, ὡς ἐκ τοῦ σχηματισμοῦ γαλακτωμάτων.

Ὁ συγγραφεὺς, εὐρεθεὶς ἐπὶ χρονικόν τι διάστημα πρὸ δυσχερείας εἰς τὴν ἐξεύρεσιν τῶν προμνημονευθέντων, καὶ κυρίως ἐν χρήσει κατὰ τὴν ὑπὸ πίεσιν ὑδρόλυσιν, μέσων διασπάσεως, ἠναγκάσθη νὰ καταφύγῃ εἰς τὸ ὑδροξείδιον τοῦ νατρίου καὶ νὰ μελετήσῃ τὴν δυνατότητα τῆς βιομηχανικῆς του ἐφαρμογῆς εἰς τὴν ἐν λόγω μέθοδον διασπάσεως τῶν λιπῶν.

Ἡ μελέτη τοῦ ζητήματος τὸν ἔπεισεν ὅτι οἱ προμνημονευθέντες φόβοι ἐκ τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ καυστικοῦ νατρίου ἦσαν ὑπερβολικοί. Βεβαίως οἱ μετὰ νατρίου σάπωνες εἶναι διαλυτοὶ ἐν ὕδατι· εἶναι ὁμῶς διαλυτοὶ καὶ εἰς λιπαρὰ ὀξέα, ἢ ἀκριβέστερον, σχηματίζουν μετ' αὐτῶν τοὺς λεγομένους ὀξίνους σάπωνας, λίαν δυσδιαλύτους ἐν ὕδατι. Δι' ἀναταράξεως δὲ ὕδατικοῦ διαλύματος σάπωνος μετὰ περισσεΐας λιπαρῶν ὀξέων, ταῦτα παραλαμβάνουν, ἐν μέρει τοῦλάχιστον, σάπωνα ἐκ τοῦ διαλύματος, σχηματιζομένου οὕτως εἰς τὴν στιβάδα τῶν λιπαρῶν ὀξέων ὀξίνων σαπῶνων.

Ἄφ' ἑτέρου, οἱ ὀξίνοι σάπωνες δὲν σχηματίζουν γαλακτώματα.

Τὰ θεωρητικὰ ταῦτα πορίσματα ἠλεγξεν ὁ συγγραφεὺς δι' ἐργαστηριακῶν πειραμάτων, ἅτινα ὄντως τὰ ἐπληθύνον. Μετὰ τὰ εὐνοϊκὰ δὲ ταῦτα ἀποτελέσματα ἐπροχώρησεν οὗτος εἰς δοκιμὰς διασπάσεως λιπῶν ἐν μεγάλῳ, ἐργασθεὶς εἰς δοχεῖα πιέσεως 2000 λίτρων χωρητικότητος, ἔνθα ὑπέβαλεν εἰς διάσπαισιν 1000 χιλιογρ. λίπους. Ἐχρησιμοποίησε δὲ κυρίως πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον στέαρ, σπανιότερον δὲ φοινικέλαιον ἢ καρυδέλαιον. Τὸ ποσὸν τοῦ χρησιμοποιηθέντος διὰ τὴν διάσπαισιν ἀλκάλεος ἀνῆλθεν — εἰς διάλυμα 36° Βέ — εἰς 0,5%.

Ἡ διάσπαισις διεξήχθη ὑπὸ πίεσιν 10 ἀτμοσφαιρῶν. Ὑπὸ τὴν πίεσιν ταύτην, ἐντὸς 6 ὥρων, διεσπάσθησαν τὰ 90-92% τοῦ λίπους, μεθ' ἑτέρας δὲ 2 ὥρας τὰ 97-98%, εἰς μεμονωμένας δὲ περιπτώσεις καὶ μέχρις 99,2%.

Ἡ ταχύτης ὁμῶς τῆς διασπάσεως εἶναι μικροτέρα τῆς διὰ ZnO ἐπιτελουμένης.

Τὰ γλυκερινοῦχα ὕδατα εἶναι θολὰ, ἀλλὰ λεπτόρρευστα, ἀκόμη καὶ μετὰ τὴν ψύξιν. Εἶναι ἀνοικτόχροα καὶ ἔχουν πυκνότητα 5° Βέ περίπου, περιέχουν δὲ κατὰ μέσον ὄρον 0,06% ἠνωμένου ἀλκάλεος. Ἐκ τοῦ χρησιμοποιηθέντος συνολικῶς ποσοῦ τοῦ ἀλκάλεος διὰ τὴν διάσπαισιν μένουν μόνον 5% εἰς τὰ γλυκερινοῦχα ὕδατα. Τὸ ποσὸν τῶν συνολικῶν λιπαρῶν ὀξέων τῶν ἐνεχομένων εἰς τὰ γλυκερινοῦχα ὕδατα ἀνέρχεται εἰς 1-2%. Τὰ λιπαρὰ ταῦτα ὀξέα, ἐλευθερούμενα διὰ τῆς ἐπιδράσεως θειικοῦ ὀξέος, δύνανται νὰ προστεθοῦν εἰς τὰ λοιπά. Ἡ ἐκ τῶν ἀπονέρων ἐξαγομένη γλυκερίνη, 28° Βέ, ἔχει μόνον 0,4-0,6% τέφραν.

Τὰ δὲ λιπαρὰ ὀξέα, τὰ ἐλευθερούμενα ἐκ τοῦ λίπους διὰ τῆς διασπάσεως αὐτοῦ, εἶναι τελείως διαυγῆ καὶ ἀνοικτότερα τὸ χρῶμα ἢ τὰ λαμβανόμενα διὰ διασπάσεως με ZnO . Περιέχουν κατὰ μέσον ὄρον

0,5% ήνωμένου αλκάλειου, ποσόν αντίστοιχούν προς διαλυμένο σάπωνα 4% περίπου. Ο βαθμός πήξεως των ούτω λαμβανομένων, ελαφρώς σαπωνούχων, λιπαρών οξέων ελαχίστην διαφοράν παρουσιάζει από τον των καθαρών λιπαρών οξέων.

Προκειμένου να χρησιμοποιηθούν τα λιπαρά οξέα μόνον εις την σαπωνοποιάν, περιτεύει φυσικά ή κατεργασία διά θεικού οξέος των δια της υδρολύσεως λαμβανομένων λιπαρών οξέων προς διάσπασιν των ένεχομένων σαπώνων νατρίου ή μάζα των λιπαρών οξέων (έκ της συσκευής της διασπάσεως μεταφέρεται εις τον σαπωνολέβητα. Κατ' αυτόν τον τρόπον, ως έκ της μη χρησιμοποιήσεως θεικού οξέος, λαμβάνονται λίαν άνοιχτόχροα λιπαρά οξέα.

Έν συμπεράσματι ή τοιαύτη μέθοδος υδρολύσεως των λιπών έχει όλως ιδιαίτεράν σημασίαν προκειμένου περί χρησιμοποιήσεως των ούτως έλευθερωμένων λιπαρών οξέων δια την παρασκευήν σαπώνων (άνθρακική σαπωνοποίησις), άποτελοῦσα κατά τον συγγραφέα τον ιδανικώτερον τρόπον διασπάσεως δια την τοιαύτην των λιπαρών οξέων χρήσιν.

ΙΩ. Ν. ΖΑΓΑΝΙΑΡΗΣ

Έπίδρασις του ύδατος επί των άποχρωστικών γαιών.— Oil and Colour Trades Journal 91, 1065 (1937).

Αν καί, κατά τα μέχρι τουδε γνωστά, ή κατεργασία των διαφόρων έλαίων δι' άποχρωστικών γαιών γίνεται άφοῦ ταῦτα ξηρανθῶσι τελείως (έν κενῷ, δι' άναδεύσεως καί συγχρόνου θερμάνσεως), φαίνεται έν τούτοις, κατά τους Berczeller καί Erdheim ¹⁾ ότι ή παρουσία ώρισμένης ποσότητος ύδατος δύναται να καλυτερεύση τα άποτελέσματα.

Αί δοκιμαί των έν λόγω έρευνητών έγέγοντο επί διαφόρων έλαίων φυτικής προελεύσεως, μεταξύ δε των άλλων καί επί κραμβελαίου καί λινελαίου. Η κατεργασία διαρκεί επί 30 λεπτά. Κατά τὸ πρῶτον ήμισυ του χρόνου τούτου ή θερμοκρασία του κατεργαζομένου έλαίου άνυψοῦται βαθμιαίως εις 100° C όπου καί διατηρεῖται κατά τον υπόλοιπον χρόνον κατεργασίας.

Αί χρησιμοποιούμεναι ποσότητες λευκαντικής γής είναι αί αῦται προς τὰς χρησιμοποιούμενας συνήθως, κυμαίνονται δε από 1-10% επί της ποσότητος του κατεργαζομένου έλαίου. Η ποσότης του προστιθεμένου ύδατος άνέρχεται εις 30-100% επί του ποσοῦ της χρησιμοποιουμένης λευκαντικής γής.

Η παρουσία του ύδατος δυνατόν να προκαλέση άφρισμόν του κατεργαζομένου έλαίου, ό όποίος όμως δεν είναι τόσοσν ισχυρός ώστε να προκαλέση έκχυσιν του έλαίου εκ του λέβητος κατεργασίας.

Ο βαθμός λευκάνσεως του έλαίου έμετρήθη ποσοτικῶς τη βοηθεία φωτομέτρου (Lange-Roth).

Εις όλας τὰς δοκιμάς (έξαιρέσει του κανναβελαίου) ή προσθήκη ύδατος έδωκεν άποτελέσματα καλύτερα των υπό τὰς αῦτάς συνθήκας έπιτυγχανομένων άπουσία ύδατος. Ο βαθμός βελτιώσεως της άποχρώσεως έκυμάνθη, αναλόγως του είδους του κα-

τεργασθέντος έλαίου, καί του τύπου της χρησιμοποιηθείσης λευκαντικής γής. Τὸ τελευταίον τουτο φαίνεται ότι είναι καί ό επικρατέστερος παράγων. Η βελτίωσις αῦτη έκυμάνθη μεταξύ 1,4-87%, τὰ δε ίκανοποιητικώτερα άποτελέσματα έπετεύχθησαν δια προσθήκης 30% ύδατος επί της ποσότητος της χρησιμοποιηθείσης λευκαντικής γής.

Κατά τὰς δοκιμάς έχρησιμοποιήθησαν άποχρωστικά γαίαι ένεργοποιημένοι δια χημικής κατεργασίας, ως καί φυσικά τοιαῦται, εύρέθη δε ότι ή αύξησις του βαθμού λευκάνσεως τη προσθήκη ύδατος ήτο περισσότερο εκδηλος κατά την χρησιμοποιήσιν φυσικής λευκαντικής γής, παρά ένεργοποιημένης τοιαύτης.

Η προσθήκη ύδατος οὐδεμίαν έσχεν έπίδρασιν επί της όξύτητος του κατεργασθέντος έλαίου.

Εις την περίπτωση της χρησιμοποιήσεως της μεθόδου ταύτης δια τον άποχρωματισμόν ενός ελαφροῦ μηχανελαίου παρετηρήθη ελαφρά μείωσις της άποχρωστικής ίκανότητος της λευκαντικής γής.

Τὸ φαινόμενον τουτο, όπερ εύρίσκεται εις άντίθεσιν προς τα μέχρι τουδε παραδεγεμένα, έξηγεῖται δια της θεωρίας, καθ' ήν ό άποχρωματισμός των έλαίων δι' άποχρωστικών γαιών όφείλεται εις τον σχηματισμόν λακκῶν ²⁾, ή δε παρουσία του ύδατος, ευνουσα τον Ιονισμόν, τείνει να καταστήση τους όρους πλέον ευνόικους δια τον σχηματισμόν των.

Π. ΜΕΤΑΞΑΣ

Νεώτεροι κλωστοϋφαντουργικαί λευκάνσεις. Υπό R. Strauss.— Chemiker Zeitung 61, 53-55 (1937).

Η προσπάθεια της λευκαντικής κατά τους τελευταίους χρόνους δεν περιωρίσθη μόνον εις τον περιορισμόν των έξόδων λευκάνσεως καί την συντόμευσιν του χρόνου έπεξεργασίας, άλλ' έστράφη καί εις την έλάττωσιν των άπωλειῶν της ύφανσίμου πρώτης ύλης ως καί την κατά τὸ δυνατόν πληρεστέραν διατήρησιν των πολυτιμών ιδιοτήτων των ύφανσίμων.

Τὰ κατά την λεύκανσιν χρησιμοποιούμενα χημικά μέσα είναι κυρίως μέσα άναγωγικά ή όξειδωτικά.

Η άναγωγική λεύκανσις. Κατά την χρησιμοποιήσιν άναγωγικών μέσων, καθ' ήν εφαρμόζονται τὸ θειῶδες όξεί καί τὰ άλλα του, ύφίσταται τὸ μειονέκτημα της παραμονής επί του λευκανθέντος ύλικου των άναγομένων εις λευκοενώσεις χρωστικών ουσιῶν των πρώτων ύλων. Αί λευκοενώσεις αῦται, βραδύτερον, δια της όξειδωτικής επιδράσεως του άέρος επανέρχονται εις την προτέραν μορφήν των, προκαλοῦσαι οὔτω τὸ «κιτρίνισμα», του λευκανθέντος ύλικου. Η δράσις των άναγωγικών λευκαντικών μέσων επί των φυτικών ύφανσίμων ύλων είναι άνεπαρκής, διό καί μόνον δια τὰς ζωϊκής προελεύσεως ίνας ό τρόπος οὔτος της λευκάνσεως εξακολουθεῖ έχων σημασίαν, μολονότι άπωθεῖται όσημέραι υπό της δι' όξυγόνου λευκάνσεως.

Η δια SO₂ λεύκανσις παραμένει άκόμη ή εύθηνοτέρα, περιορίζεται όμως εις ώρισμένας μόνον περιπτώσεις. Η έξαιρετικῶς ισχυρά άναγωγική δρασ-

²⁾ Σ. τ. Δ. Λάκκα = χρώμα άδιάλυτον εις ύδωρ ή έλαιον, προκύπτον έξ ένώσεως όργανικής χρωστικής, διαλυτής εις τὰ άνωτέρω μέσα, μετά μετάλλων ή αλάτων μετάλλων.

¹⁾ Oele, Fette, Wachs, 1936, No 15, 1.

σις τοῦ ὕδροθειώδους ὀξέος εὐρίσκει — ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν ἀλάτων του — εἰς τὴν λευκαντικὴν ἔκτεταμένην ἔφαρμογὴν, κατὰ κανόνα ὅμως ἐν συνδυασμῷ μὲ τὴν δι' ὀξυγόνου λεύκανσιν. Τὸ ὕδροθειώδες ὀξύ μετατρέπει τὰς χρωστικὰς τῶν πρώτων ὑλῶν εἰς τοιαῦτα προϊόντα ἀναγωγῆς, ὥστε νὰ εἶναι ἀδύνατος ἡ ἐκ νέου μετατροπὴ των εἰς τὴν ἀρχικὴν χρωστικὴν οὐσίαν.

Ἡ ὀξειδωτικὴ λεύκανσις. Ἡ δι' ὀξειδωτικῶν μέσων λεύκανσις ἔχει ἀποκτήσῃ μεγάλην σημασίαν. Διακρίνομεν κυρίως τὴν δι' ὀξυγόνου καὶ τὴν διὰ χλωρίου λεύκανσιν.

Κατὰ τὴν διὰ χλωρίου λεύκανσιν ἔχει σημασίαν ἐξαιρετικὴν ἡ τιμὴ P_H τοῦ λουτροῦ λευκάνσεως. Ἐπειδὴ αἱ φυτικῆς προελεύσεως πρῶται ὄλαι εἶναι κατὰ τὸ πλεῖστον εὐαίσθητοι εἰς τὰ ὀξέα, λευκαίνουмен γενικῶς εἰς ἐλαφρῶς ἀλκαλικά διαλύματα. Εἰς ὀξίνα διαλύματα ἐπιτελεῖται χλωρίωσις τῶν συνοδευουσῶν τὴν ἴνα ὑλῶν, ὡς τῆς λιγνίνης, τῶν πρωτεϊνικῶν ὑλῶν κ.λ., τὰ δὲ προϊόντα τῆς χλωρίσεως εἶναι διαλυτὰ εἰς ἀλκάλια, δυνάμενα ν' ἀπομακρυνθῶσιν εὐκόλως διὰ τῆς ἐκπύσεως. Κατὰ τὴν ἀλκαλικὴν ὅμως διὰ χλωρίου λεύκανσιν τὰ συνοδεύοντα τὴν ἴνα τοῦ βάμβακος σώματα λευκαίνονται μόνον, ἢ διάσπασίς των εἶναι ἀτελής καὶ δὲν ἀπομακρύνονται ἐκ τῆς ἰνός. Διὰ τῆς ἐπιδράσεως δὲ τοῦ φωτός καὶ τοῦ ἀέρος τὰ σώματα ταῦτα πολυμερίζονται καὶ προκαλοῦσι τὸ κιτρίνισμα τῶν λευκανθέντων εἰδῶν. Ὡς ἐκ τούτου ἢ διὰ χλωρίου λεύκανσις προϋποθέτει προηγούμενον ἀλκαλικὸν βράσιμον ὑπὸ πίεσιν, πρᾶγμα ὅμως τὸ ὁποῖον δύναται νὰ βλάβῃ πολυτίμους ιδιότητας τῶν ἰνῶν, ὡς εὐκαμψίαν, λάμψιν κ.λ.

Ἄντὶ τῆς χλωρασβέτου χρησιμοποιεῖται περισσότερο τὸ ὑποχλωριώδες νάτριον, οὐτινος ἢ δραστικῆς ἐνισχύεται διὰ προσθήκης δισανθρακικοῦ νατρίου.

Κατ' ἄλλην μέθοδον, διὰ τὴν ταχεῖαν καὶ ὁμοίω μορφὴν λεύκανσιν ἀκατεργάστου βάμβακος ἢ πυκνῶς ἐστοιβαγμένου ὑλικοῦ, προστίθενται εἰς τὸ λουτρὸν λευκάνσεως ἐνώσεις ἐκ σουλφονωμένων ἀρωματικῶν δικαρβονικῶν ὀξέων μετὰ ὀργανικῶν ὕδροξυλιούχων ἐνώσεων ἐνεχουσῶν τοῦλάχιστον δύο ἄτομα ἄνθρακος, ὡς π.χ. τὸ μετὰ νατρίου ἄλας τοῦ σουλφοφθαλικοῦ ἀμυλεστέρος. Οἱ ἐστέρες οὗτοι δὲν προσβάλλονται ὑπὸ τῶν ὑποχλωριωδῶν ἀλάτων καὶ προσδίδουν εἰς τὸ λουτρὸν λευκάνσεως μεγαλύτερας διαβρεκτικὰς ἰκανότητας, οὕτως ὥστε καὶ τὸ μὴ προβρασθὲν ὑλικὸν (ἀκατέργαστος βάμβαξ, νήματα ἢ ὑφάσματα ἐκ τούτου, λίνον, κάνναβις, τεχνητὴ μέταξα κ.λ.) νὰ ὑποβληθῇ ἀπ' εὐθείας εἰς τὴν ψυχρὰν λεύκανσιν.

Ἐπίσης εἰσῆχθησαν εἰς τὴν λευκαντικὴν ἐνώσεις φερόμεναι ὑπὸ τὰ ὀνόματα χλωραμίνη (μετὰ νατρίου ἄλας τοῦ π-τολουολοσουλφοχλωραμίδιου) καὶ διχλωραμίνη (π-τολουολοσουλφοδιχλωραμίδιον μετὰ Na_2CO_3). Τὰ ὕδατικά διαλύματα τῆς χλωραμίνης, ὡς καὶ ἡ στερεὰ μορφή, εἶναι ἀπεριορίστως διατηρήσιμα. Παρουσία εὐκόλως ὀξειδουμένων σωμάτων ἀποσπᾷ αὕτη ἀτομικὸν ὀξυγόνον καὶ καταστρέφει τὰ κεχρωσμένα συστατικὰ τῆς ἰνός. Ἐν ἀντιθέσει δὲ πρὸς τὰ ὑποχλωριώδη δὲν προσβάλλει τὰς ἴνας καὶ δὲν ὑφίσταται καταλυτικὴν διάσπασιν.

Παρὰ τὰς καλὰς ταύτας ιδιότητάς τῆς ἢ χρῆσις τῆς χλωραμίνης περιωρίσθη εἰς ὀρισμένους μόνον σκοποὺς λόγῳ τῆς μεγάλης αὐτῆς τιμῆς. Μὲ λαμπρὰ ὡσαύτως ἀποτελέσματα χρησιμοποιεῖται ἡ χλωραμίνη εἰς τὸ ἀλκαλικὸν βράσιμον, ὅπου ἐνεργεῖ ἀποικοδομητικῶς ἐπὶ τῶν συνοδευόντων τὰς ἴνας σωμάτων ὡς πηκτινῶν, πρωτεϊνῶν, ἡμικελλουλοζῶν κ.λ., χωρὶς νὰ ἐπέρχεται καὶ σχηματισμὸς ὀξυκελλουλόζης. Ἡ διαλυτικὴ ἰκανότης τῆς χλωραμίνης ἐπὶ τοῦ ἀμύλου διευκολύνει τὸ ἀποκολλᾶρισμα καὶ ἐπομένως τὸ ὑπὸ πίεσιν βράσιμον δύναται ν' ἀντικατασταθῇ διὰ βρασμοῦ εἰς λέβητα ἀνοικτόν.

Λεύκανσις δι' ὀξυγόνου. Παρ' ὅλον ὅτι διὰ τὴν λεύκανσιν τῶν ἐκ κυτταρίνης ἰνῶν ἢ διὰ χλωρίου λεύκανσις θεωρεῖται ἀναντικατάστατος, ἐν τούτοις καταβάλλονται ὄλον ἐν μεγαλύτεραι προσπάθειαι διὰ τὴν διάδοσιν τῆς δι' ὀξυγόνου λευκάνσεως. Ὡς ἤδη ἐλέχθη, αἱ διὰ χλωρίου λευκανθεῖσαι ἴνες ἔχουσι τὸ ἐλάττωμα νὰ κιτρινίζουσι κατὰ τὴν ἐναποθήκευσιν ἢ τὴν ἔκθεσιν αὐτῶν ἐπὶ μακρὸν εἰς τὸ φῶς. Ἐπειδὴ δὲ ἡ διὰ χλωρίου λεύκανσις συνήθως διεξάγεται εἰς ταπεινὰς θερμοκρασίας, αἱ συνοδεύουσαι τὰς ἴνας οὐσίαι, ὡς π.χ. οἱ φλοιοὶ τῶν σπόρων, δὲν ἀποσυντίθενται τελείως. Ὁ κίνδυνος τῆς βλάβης τῆς ἰνός ἀπαιτεῖ ἐπιμελημένην ἐποπτεῖαν τῆς προόδου τῆς λευκάνσεως. Ἐπακολουθοῦν τέλος αἱ μετεπεξεργασίαι: ἐξουδετέρωσις τῆς ὀξύτητος, ἐπεξεργασία μὲ ἀντιχλώριον, ἐπανειλημμένα πλυσίματα.

Ἡ δι' ὀξυγόνου λεύκανσις ἐκτελεῖται εἰς θερμοκρασίαν πλησίον τοῦ σημείου βρασμοῦ τοῦ λουτροῦ καὶ οὕτω καθίσταται δυνατὸς ριζικὸς καθαρισμὸς ἐκ τῶν συνοδευουσῶν οὐσιῶν. Ἡ μετεπεξεργασία περιορίζεται μέχρις ἐνός πλυσίματος μόνον, πρᾶγμα σημαίνον σημαντικὴν οἰκονομίαν εἰς χρόνον καὶ ἐργασίαν.

Ὡς ἐκ τῆς συμφερούσης τιμῆς τοῦ H_2O_2 χρησιμοποιεῖται τοῦτο εἰς πλείστας περιπτώσεις· πλὴν τούτου χρησιμοποιεῖται καὶ τὸ Na_2O_2 , ἀλλ' ἡ χρησιμοποίησις αὐτοῦ ἔχει τὸ ἐλάττωμα τῆς ἀπώλειας σημαντικῶν ποσοτήτων ὀξυγόνου κατὰ τὴν διάλυσίν του, καὶ ἐκτὸς τούτου στερεὰ ἀδιάλυτα μέρη αὐτοῦ ἔρχονται εἰς ἐπαφὴν μὲ τὰς ἴνας. Καὶ τὰ ἐλαχιστότερα τεμαχίδια δύναται νὰ προκαλέσουν καταστροφὴν τῆς ἰνός. Τὸ κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ N_2O_2 σχηματιζόμενον καυστικὸν νάτρον δέον νὰ ἐξουδετεροῦται εἰς τὰς περισσοτέρας τῶν περιπτώσεων. Ὡς ἐκ τούτου εἰσέρχονται εἰς τὸ λουτρὸν λευκάνσεως ξένα ἄλατα, ἅτινα προκαλοῦν τραχεῖαν ἀφὴν τῶν εἰδῶν. Εἰς τὴν πρᾶξιν ἐδείχθη ὅτι λευκαντικὰ λουτρά μὲ Na_2O_2 δὲν εἶναι τόσο σταθερὰ εἰς θερμοκρασίας ἄνω τῶν 80' ὅσον τὰ λουτρά τοῦ H_2O_2 . Ἡ εὐνοϊκωτέρα ὅμως θερμοκρασία διὰ λευκάνσεως μὲ ὀξυγόνον εἶναι τῶν 85—90° C.

Ἡ πείρα κατέδειξεν ὅτι ἡ διὰ μόνου τοῦ H_2O_2 λεύκανσις ἐνέχει τὴν μικροτέραν ἀπώλειαν εἰς λευκαίνόμενον ὑλικόν. Ἐπίσης προκειμένου περὶ πολυχρῶμων εἰδῶν τὰ χρώματα καθίστανται ζωηρότερα διὰ τῆς λευκάνσεως μὲ H_2O_2 , ἐνῶ διὰ τοῦ χλωρίου πολυλάκεις ὠχριοῦν.

Ὁ βάμβαξ λευκαίνεται πλήρως μὲ τὸ H_2O_2 καὶ δὴ ἄνευ προηγούμενου ἀλκαλικοῦ βρασίματος, χω-

ρίς να προκαληται κιτρίνισμα κατόπιν. Όλοι δέ αί καλά ιδιότητες του βάμβακος διατηρούνται, απομακρύνονται αί συνοδεύουσαι τήν ίνα ούσαι και αποφεύγονται απώλειαι βάρους και βλάβαι των ίνων η τουλάχιστον περιορίζονται εις τὸ ἐλάχιστον.

Διὰ τὴν λεύκανσιν τεχνητῆς μετάξης και μικτῶν υφασμάτων ὑπῆρχον προηγουμένως ὀρισμένα δυσχερείαι κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ H_2O_2 , ἐπειδὴ ἡ τεχνητὴ μετάξα ἦτο λίαν εὐαίσθητος κατὰ τὴν ἐν θερμῷ παρουσίαν ἀλκάλους.

Αἱ σήμερον ὄμως κατασκευαζόμεναι τεχνηταί ίνες εἶναι ἱκανοποιητικῶς ἀνθεκτικαί πρὸς τὴν θερμότητα και τὰ ἀλκάλια. Ἀρκεῖ ἐξ ἄλλου ἡ ἀλκαλικότης ἡ δι' ὕδρουάλου παρεχομένη και ἡτις εἰς θερμοκρασίαν 60-80° C εἶναι τελειῶς ἀκίνδυνος. Ἡ χαλκομέταξα καλὸν εἶναι νὰ μὴ ὑποβάλλεται εἰς τὴν διὰ H_2O_2 λεύκανσιν ὡς ἐκ τοῦ κινδύνου καταλύσεως, διότι ἴχνη χαλκοῦ δύνανται νὰ προσβάλωσι τὸ εἶδος τοῦ τῆς μετάξης.

Κατὰ τὴν λεύκανσιν ζωϊκῶν ίνων περιορίζεται ἡ χρῆσις των προκαλούντων τὴν ἀπόδοσιν τοῦ ὀξυγόνου, μέσων. Τὸ ἔριον καθίσταται ἄγριον διὰ τῆς ὕδρουάλου, καθόσον αὕτη δυσκόλως ἐκπλύνεται ἐκ τοῦ ἔριου προκαλουμένης οὕτως ἀνομοιομορφίας κατὰ τὴν βαφήν.

Μέθοδος συνδυασμοῦ λευκάνσεων. Τὰ μειονεκτήματα τῆς διὰ χλωρίου λευκάνσεως, ὡς και ἡ μὴ ἐπίτευξις εἰς πολλὰς περιπτώσεις τοῦ ἐπιδιωκομένου σκοποῦ διὰ τῆς δι' ὑπεροξειδίου τοιαύτης, ἤγαγον εἰς τὰς διὰ συνδυασμοῦ των δύο τούτων τρόπων λευκάνσεως μεθόδους. Ἀπεδείχθη δὲ ὅτι διὰ των μεθόδων τούτων ἐπιτυγχάνεται πλήρης ἀπόδοσις στερεοῦ λευκοῦ, συμφέρει δὲ και οἰκονομικῶς ἡ χρησιμοποίησις τῆς συνδυασμένης λευκάνσεως. Οὕτω παρὰ τὴν μεθοδὸν ὀξυγόνου-χλωρίου εἰσῆχθη και μέθοδος παρεμβολῆς και λουτρῶν ἀναγωγικῶν με λαμπρὰ ὠσαύτως ἀποτελέσματα.

Περαιτέρω ἀπεδείχθη ὅτι δὲν εἶναι ἀπαραίτητα τὰ ἐνδιάμεσα πλυσίματα μεταξύ λουτροῦ χλωρίου και λουτροῦ ὀξυγόνου. Οὕτω κατὰ τινὰ μεθοδὸν τῆς I. G. Farbindustrie μετὰ τὴν ἐξάντησιν τοῦ χλωρίου τοῦ λουτροῦ (2 γρ. ἐνεργοῦ Cl και 1,5 γρ. NaOH κατὰ λίτρον λουτροῦ εἰς βαθμηδὸν αὐξανομένην θερμοκρασίαν ἀπὸ 30° ἕως 80°) προστίθεται ὑπεροξείδιον τοῦ ὕδρου (0,1 ἕως 0,2 γρ. ἐνεργοῦ ὀξυγόνου εἰς λίτρον λουτροῦ). Τὰ παραμένοντα εἰς τὸ λουτρὸν προϊόντα χλωριώσεως ἀπεδείχθη ὅτι χρησιμεύουν ὡς καλὸς σταθεροποιητῆς τοῦ λουτροῦ τοῦ ὑπεροξειδίου, ἐναντίον τῆς προώρου ἀποδόσεως τοῦ ὀξυγόνου.

Ἡ μέθοδος Korte τῆς ἰδίας ἐταιρείας βασίζεται εἰς τὴν ἐπανειλημμένην λεύκανσιν εἰς χλωριούχα λουτρὰ διαφόρων τιμῶν P_H και κατόπιν εἰς λουτρὰ ὀξυγονούχα. Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἐπιτυγχάνονται πλήρως λευκάνσεις λίνου, καννάβους και ἄλλων φυτικῶν ίνων. Ἐνῶ δὲ οἱ παλαιότεροι τρόποι λευκάνσεως ἐπέφερον ἀπώλειαν εἰς βάρος και ἄνοχην συχνάκις ἄνω των 25%, διὰ τῆς μεθόδου Korte ἐλαττώνεται τὸ βάρος μόνον κατὰ 10-14%, ἐνῶ ἡ ἴς οὐδεμίαν ἐξασθένησιν ὑφίσταται.

ΔΙΟΝ. ΚΑΡΑΘΑΝΑΣΗΣ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - ΒΙΒΛΙΟΚΡΙΣΙΑ

Εἰσαγωγή εἰς τὴν Ἀναλυτικὴν Χημίαν. Α'. Ποιοτικὴ Ἀνάλυσις. Ὑπό Ν. Γ. Πολυμενάκου. Ἀθήναι 1937. Σχήμα 8ον. Σελ. 120. Τιμὴ δραχ. 50.

Ὁ συγγραφεὺς ἐκθέτει ἐν ἀρχῇ μὴ σαφῆναι και ἀκριβῆσαν τὰ θεωρητικὰ δεδωμένα ἐφ' ὧν στηρίζεται ἡ ποιοτικὴ ἀνάλυσις (περὶ ἠλεκτρολυτῶν, ὀξειδώσεως, ἀναγωγῆς, ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων, νόμου τῆς ἐπιδράσεως των μαζῶν κ.λ.).

Εἰσέρχεται κατόπιν εἰς συστηματικὴν μελέτην των ἀντιδράσεων κατιόντων και ἀνιόντων, περιγράφει τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ποιοτικῆς ἀναλύσεως, παρέχων λεπτομερεῖς δὴλγίας, παραθέτει δ' ἐν τελεί και τὸς πίνακας τῆς ποιοτικῆς ἀναλύσεως.

Τὸ βιβλίον ἐγράφη κυρίως διὰ τὸς φοιτῆτας τῆς Γεωπονικῆς Σχολῆς και ἀποτελεῖ ἄριστον ἐργαστηριακὸν βοήθημα.

I. N. Z.

Ἡ βιομηχανία τοῦ ἄλουμινίου και ὁ ἑλληνικὸς βωξίτης. Ὑπό Ἀ. Ν. Α. Δεληγιάννη. Ἐπιμελητοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικῆς-Χημείας τοῦ Ε. Μ. Πολυτεχνείου. Ἀθήναι, 1937. Σχ. 8ον, σελ. 99. Τιμὴ δραχ. 60.

Ἐξαιρετικὸν ἐνδιαφέροντος πραγματεία ἐξονυχίζουσα ἀπὸ πάσης πλευρᾶς τὸν βωξίτην, ὅστις σήμερον εἶναι τὸ κατ' ἐξοχὴν περιζήτητον εἰς τὰς ξένας ἀγορὰς ἑλληνικὸν μετάλλευμα. Ὁ συγγραφεὺς ἐξαντλεῖ τὸ θέμα ἀπὸ τε θεωρητικῆς και βιομηχανικῆς ἀπόψεως. Ἐν ἀρχῇ πραγματεύεται περὶ των μεταλλευμάτων τοῦ ἀργιλίου και ἰδιαίτατα τοῦ βωξίτου και ἐν συνεχείᾳ περὶ τῆς ἱστορίας και τῆς ἐξελιξέως τῆς βιομηχανίας τοῦ ἀργιλίου εἰς τὸν κόσμον. Περιγράφει ἀκολουθῶς ὅλας τὰς σχετικὰς μεθόδους, ἰδίᾳ διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου και τῆς μεταλλουργίας τοῦ ἀργιλίου. Κατὰ τὴν περιγραφὴν των μεθόδων αὐτῶν παρέχεται ἡ εὐκαιρία τῆς ἀναπτύξεως πληθῶς σχετικῶν πρωτοτύπων παρατηρήσεων τοῦ συγγραφέως. Ὁ κ. Δεληγιάννης παραθέτει ἐπίσης εἰς τὸ βιβλίον των δέκα τρία, πρωτότυπα κατὰ τὸ πλεῖστον, διαγράμματα διὰ των ὁποίων ἐκτίθενται αἱ μέθοδοι παραγωγῆς. Εἰς τὰ τελευταῖα κεφάλαια τῆς μελέτης ταῦτης περιγράφονται αἱ ιδιότητες τοῦ ἑλληνικοῦ βωξίτου καθὼς και τὰ πειράματα τοῦ συγγραφέως ἐπὶ τῆς κατὰ διαφόρους μεθόδους διαλυτοποιήσεως τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου. Μεταῦ των μεθόδων αὐτῶν περιλαμβάνεται πρωτότυπος σχετικῆς ἐργασίας του τελειοποιούσα τὴν παραγωγὴν ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου κατὰ τὴν ἐπιρὰν ἀλκαλικῶν μεθόδων, βάσει τῆς ὁποίας και τὸ ἐρορηγῆθη δίπλωμα εὐρεσιτεχνίας. Ἐν τελεί περιγράφονται αἱ εἰς τὰ ἑλληνικά κοιτάσματα παρατηρούμεναι διαφοραὶ τοῦ βωξίτου και ἰδόνται ἐξηγήσεις ἐπὶ των πιθανῶν αἰτίων τοῦ φαινομένου.

Ἡ μελέτη τοῦ κ. Ἀντ. Δεληγιάννη, κατ' ἐξοχὴν ἐμπεριστάτωμένη, κατατοπίζει ἀπὸ πάσης ἀπόψεως τὸν ἑλληνα ἐπισημόνα και τεχνικὸν ἐπὶ τῆς πραγματικῆς θέσεως προϋόντος τοιαύτης σημασίας διὰ τὴν Ἑλλάδα, οἷος εἶναι ὁ βωξίτης.

I. Δ. Κ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΚ ΤΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Ἐμμ. Ι. Ἐμμανουήλ, Ἀναζήτησις και προσδιορισμὸς παραγωγῶν τοῦ βαρβιτουρικοῦ ὀξέος. Ἀρχεῖα Φαρμακευτικῆς, 6, τ. 1, σ. 1-3 (1937).

Ἐμμ. Ι. Ἐμμανουήλ, Ἡ Φαρμακευτικὴ τῆς πρώτης πανεπιστημιακῆς ἑκατονταετηρίδος. Ἀρχεῖα Φαρμακευτικῆς, 6, τ. 1, σ. 14-48 (1937).

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Ἡ Φυσικομαθηματικὴ Σχολὴ τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν, ἐπ' εὐκαιρία των ἑορτῶν τῆς ἑκατονταετηρίδος, κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 2ας Ἀπριλίου ἐ.ξ. ἀνέδειξεν ἐπιτίμους διδάκτορας αὐτῆς τὸς ἐπομένους ξένους διαπρεπεῖς ἐπιστήμονας: Othenio Abel καθηγητὴν τοῦ Πανεπιστημίου Γοττίνης, Giovanni Agamennone καθηγητὴν Πανεπιστημίου Ρώμης, George Birkhoff καθηγητὴν Πανεπιστημίου Harvard, Louis de Broglie καθηγητὴν Πανεπιστημίου Παρισίων, G. F. Donnan καθηγητὴν Πανεπιστημίου Λονδίνου, Hans von Euler καθηγητὴν Πανεπιστημίου Στοκχόλμης, Arthur Harden καθηγητὴν Πανεπιστημίου Λονδίνου, Godfrey H. Hardy καθηγητὴν Πανεπιστημίου Κανταβρυγίας, David Hilbert καθηγητὴν Πανεπιστημίου Γοττίνης, René Maire καθηγητὴν Πανεπιστημίου Ἀλγερίης, Otto Maull καθηγητὴν Πανεπιστημίου Γκράτς, Eugen Oberhumer καθηγητὴν Πανεπιστημίου Βιέννης, Emile Picard καθηγητὴν Πανεπιστημίου Παρισίων, Max Planck καθηγητὴν Πανεπιστημίου Βερολίνου, Hans Reck καθηγητὴν Πανεπιστημίου Βερολίνου, Karl Renz τ. καθηγητὴν Πανεπιστημίου Βασιλείας, P. Sabatier καθηγητὴν Πανεπιστημίου Τουλούζης, Sir W. Napier Shaw τ. καθηγητὴν Πανεπιστημίου Λονδίνου, August Sieberg καθηγητὴν Πανεπιστημίου Ἰέννης, Arnold Sommerfeld καθηγητὴν Πανεπιστημίου Μονάχου, Sir Joseph John Thomson καθηγητὴν Πανεπιστημίου Κανταβρυγίας, Alexander Tschirch καθηγητὴν Πανεπιστημίου Βέρνης, Heinrich Wieland καθηγητὴν Πανεπιστημίου Μονάχου, Sir Arthur Smith Woodward ἐπιμελητὴν Βρετανικοῦ Μουσείου Παλαιοντολογίας.

Κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς Φυσικομαθηματικῆς Σχολῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν τῆς 14ης Μαΐου ἐ.ξ. ἐξελέγη τακτικὸς καθηγητῆς τῆς ἔδρας τῆς Φυσικοχημείας ὁ μέχρι τοῦδε ἑκτακτος καθηγητῆς τοῦ αὐτοῦ μαθήματος κ. Γεώργ. Καραγκούνης.

Κατὰ τὴν αὐτὴν συνεδρίαν τῆς Φυσικομαθηματικῆς Σχολῆς ἀνηγορεύθη διδάκτωρ αὐτῆς ὁ κ. Διον. Μάνεσης ἐπὶ τῆς βάσει ἐργασίας του περὶ «προδιορισμοῦ τοῦ συντελεστοῦ μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητος ὕγραν και ὑδατιῶν διαλυμάτων ἀλάτων διὰ τῆς μεθόδου τοῦ σταγονομέτρου».