

ΤΟΜΟΣ 34ος

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ — ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 1969

ΑΡΙΘΜΟΣ 9-10

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΙΣ

VOLUME 34th

SEPTEMBER — OCTOBER 1969

NUMBER 9 - 10

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ
ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ
REVIEW PUBLISHED BY THE ASSOCIATION
OF THE GREEK CHEMISTS

ΔΙΟΙΚΟΥΣΑ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντής Συντάξεως
ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ

Μέλη

ΜΙΑΤΙΑΔΗΣ ΒΑΡΝΑΒΑΣ
ΠΑΣΧΑΛΗΣ ΜΟΣΧΟΣ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΟΡΟΣ
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΛΑ

Έκ του Διοικητικού Συμβουλίου

ΣΤΕΦΑΝΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ, Γεν. Γραμματέας
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΤΣΑΤΣΑΡΩΝΗΣ, Ταμίας

ΓΡΑΦΕΙΑ

ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Όδος Κάνιγγος 27 (δρόφος 6ος)
Τηλ. 621-524 και 629-266

ΕΤΗΣΙΑΙ ΣΥΝΔΡΟΜΑΙ

- I. α) Βιομηχανία, Όργανισμοί,
Έπιχειρήσεις Δρ. 500
β) Τράπεζαι » 500
γ) Ίδιώται » 200
δ) Φοιτηταί » 100
II. Έξωτερικοῦ \$ 12

SUBSCRIPTION

- For 1 year \$ 12
Single copy \$ 1
Correspondence regarding any subject
should be addressed to: «Chimica Chronika»,
27, Kaningos Street, Athens (147), Greece.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- ★ Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ και Β. ΝΑΘΑΝΑΗΛ: Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός των σταθερών ισορροπίας και των τιμών της ΔΗ κατά την επίδρασιν της δι-κ-βουτυλαμίνης επί ναφθολών και νιτροναφθολών εις κ-έπτάνιον 99
- ★ Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ και Γ. ΠΑΠΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ: Άγωγιμότης του μετά νατρίου άλατος του κυκλοεξανκαρβονικού όξέος εις ύδωρ και εις συστήματα ύδατος—δ:οξανίου, ύδατος—μεθανόλης και ύδατος—δ:μεθυλοφρμυμιδίου 105
- ★ Ι. ΤΣΕΚΟΥ: Φασματοφωτομετρικά και ηλεκτροφορητικά φαινοмена διά τον καθορισμόν των μορφών του μορίου της έπαμφοτερικούλης χρωστικής κυανούδιν prune 111
- ★ Γ. ΚΑΤΣΟΥΡΑ: Μελέτη χημικών τινων συστατικών των Έλληνικών πορτοκαλοχυμών Ι. Συμβολή εις την άναγνώρισιν της νοθείας αυτών 119



CONTENTS

- ★ D. JANNAKOUDAKIS and B. NATHANAEI: Spektrophotometrische bestimmung der gleichgewichtskonstanten und der ΔΗ-werte bei der einwirkung des di-n-butylamins auf naphthole und nitronaphthole In n-heptan 99
- ★ D. JANNAKOUDAKIS and G. PAPANASTASSIOU: Conductance of the sodium salt of cyclohexanecarboxylic acid in water, water-dioxane, water-methanol and water-dimethylformamide systems 105
- ★ I. TSEKOS: Spektrophotometrische und elektrophoretische untersuchungen zur bestimmung der molekülformen des amphoteren phenoxazinfarbstoffs prune pure 111

SPEKTROPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG DER GLEICHGEWICHTS - KONSTANTEN UND DER ΔH -WERTE BEI DER EINWIRKUNG DES DI - n - BUTYLAMINS AUF NAPHTHOLE UND NITRONAPHTHOLE IN n - HEPTAN

D. JANNAKOUDAKIS und B. NATHANAEL

Die Einwirkung des Di-n-Butylamins auf α - und β -Naphthol, wie auch auf 1-Nitro-2-Naphthol und 2-Nitro-1-Naphthol in n-Heptan wird bei verschiedenen Temperaturen spektrophotometrisch untersucht.

Es wurde festgestellt, dass bei Zusatz von Di-n-Butylamin die untersuchten Naphthole (in n-Heptan) hauptsächlich Wasserstoffbrücken-Assoziate abgeben, während die Nitro-Naphthole vorzugsweise assoziierte Ionenpaare liefern. Die Gleichgewichtskonstanten werden durch Anwendung der Rose und Drago-graphischen Methode ermittelt und die entsprechenden ΔH -Werte berechnet.

In einer früheren Arbeit¹ haben wir spektrophotometrisch bemerkt, dass bei den drei isomeren Nitrophenolen in Benzol bei Zusatz von verschiedenen Aminen das o-Nitrophenol hauptsächlich assoziierte Ionenpaare abgibt, während m- und p-Nitrophenole vorzugsweise Wasserstoffbrücken-Assoziate liefern. Der Protonenübergang vom o-Nitrophenol zu verschiedenen Aminmolekülen wurde systematisch bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es wurde festgestellt, dass bei dem gebildeten Assoziat das Anion die Chinon-Anion-Form des o-Nitrophenols hat. Die Gleichgewichtskonstanten wurden durch Anwendung der Rose und Drago-graphischen Methode² ermittelt und die thermodynamischen Daten ΔH , ΔG_{25}° und ΔS_{25}° berechnet. Die freiwerdende Wärme ($-\Delta H$) pro Mol (bei 25°C) war etwas grösser als die bei der Wasserstoffbrückenbindung, die die 10 kcal/Mol nicht übertreffen kann³.

In der vorliegenden Arbeit wird genau mit der gleichen Methode die Reaktion bei der Wirkung des Di-n-Butylamins auf α - und β -Naphthol, wie auch auf 1-Nitro-2-Naphthol und 2-Nitro-1-Naphthol bei verschiedenen Temperaturen in n-Heptan untersucht, damit sich die Resultate im Verhältniss zur Natur des geformten Assoziats und zur vorwiegenden Aktion beim Übergang von Naphtholen zu Nitronaphtholen ergeben. Es wird also hier der Einfluss der Nitro-Gruppe des Naphthalin-Systems auf den Vorgang der entsprechenden Reaktion untersucht.

EXPERIMENTELLES

Die Absorptionsspektren der Lösungen wurden auch hier mit dem Beckman-Spektrophotometer Mo-

* Aus dem Laboratorium für Physikalische Chemie der Universität Thessaloniki.

dell DB registriert, die Extinktion bei bestimmter Wellenlänge mit dem Beckman-Spektrophotometer Modell DU gemessen. Ein Haake-Ultrathermostat (NBS) hielt die Lösungen und die Messzellen bei konstanter Temperatur ($\pm 0,05^{\circ}$ C).

Das Di-n-Butylamin wurde von der Firma Fluka AG bezogen. Die weitere Reinigung desselben erfolgte kurz vor dessen Gebrauch durch Destillation (Sdp. 159-160°C bei 760 mm Hg).

Die α - und β -Naphthole wurden von der Firma Hopkin and Williams Ltd bezogen. Diese wurden durch dreimaliges Umkristallisieren aus warmen methanolischen Lösungen weiter gereinigt. Die 1-Nitro-2-Naphthol und 2-Nitro-1-Naphthol wurden von der Firma Ferak Berlin bezogen. Das erste wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus warmer Benzol-Petroläther-Mischung 1:1 (v/v) und das zweite durch dreimaliges Umkristallisieren aus warmen äthanolischen Lösungen weiter gereinigt.

Das n-Heptan stammte von der Firma Merck, Darmstadt. Dieses wurde anfangs mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Wasser ausgewaschen und auf Phosphorpentoxid getrocknet. Das so gewonnene Heptan wurde durch einen senkrechten Kühler über Natrium-Metal acht Stunden lang zum Kochen gebracht. Zum Schluss wurde durch Destillation ein Bruch, Sdp. 97-98°C (bei 760 mm Hg), des Heptans gewonnen.

MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Abb. 1 werden, als Beispiel, die Absorptionsspektren des α -Naphthols ($1,5 \cdot 10^{-4}$ M) und verschiedener Lösungen von konstanter Konzentration des α -Naphthols ($1,5 \cdot 10^{-4}$ M) mit verschiedenen Konzen-

trationen von Di-n-Butylamin in n-Heptan bei 25° C angegeben.

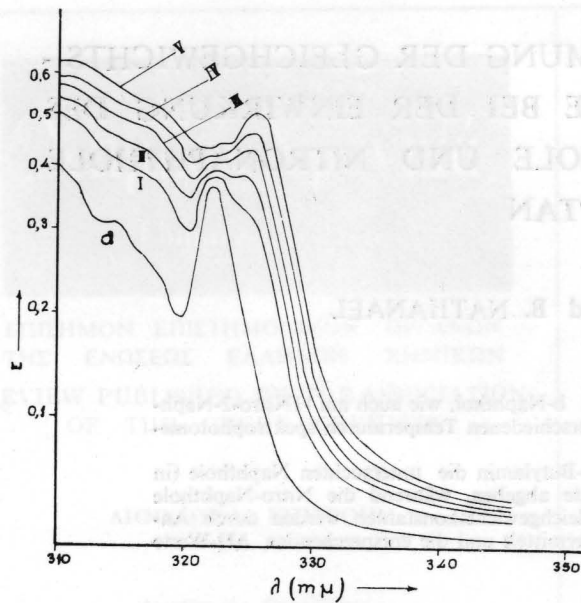


Abb. 1. Absorptionsspektren des Systems: α -Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan (25° C); a) α -Naphthol $1,5 \cdot 10^{-4}$ M ohne Amin; I) Naphthol $1,5 \cdot 10^{-4}$ M + $5 \cdot 10^{-3}$ M Amin; II) $1,5 \cdot 10^{-4}$ M + $1 \cdot 10^{-2}$ M; III) $1,5 \cdot 10^{-4}$ M + $2 \cdot 10^{-2}$ M; IV) $1,5 \cdot 10^{-4}$ M + $3 \cdot 10^{-2}$ M; V) $1,5 \cdot 10^{-4}$ M + $4 \cdot 10^{-2}$ M.

Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, dass bei einer Konzentrations-erhöhung des Di-n-Butylamins ein Absorptionsmaximum bei 325 mμ eintritt, welches dem gebildeten Assoziat entspricht.

In Tabelle I werden die nach der Rose und Drago-graphischen Methode ermittelten Gleichgewichtskonstanten für das System α -Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

TABELLE I

Gleichgewichtskonstanten des Systems α -Naphthol + Di-n-Butylamin in n-Heptan bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur (°C)	K
15	262
20	208
25	161
30	122

Der von uns durch die graphische Methode von Rose-Drago gefundene Wert der Gleichgewichtskonstante bei 25°C (K=161) stimmt sehr gut mit dem

von Maurice Bonne und André Julg⁴ angegebenen Wert überein. Die genannten Forscher haben eine geänderte Form der Gleichung von S. Nagakura benutzt und für dieses Systems, nur bei einer Temperatur (von 25°C) den K-Wert gleich 162 gefunden.

Auf Grund der Werte der Tabelle I und der van't Hoff-Gleichung wurden die ΔH -Werte für die jeweiligen Temperaturintervalle ermittelt (Tab. II).

TABELLE II

ΔH -Werte für das System α -Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan bei verschiedenen Temperaturintervallen.

Temperaturintervall (C°)	$-\Delta H$ (kcal/Mol)
15-20	7,8
20-25	8,9
25-30	9,9

Aus den ΔH -Werten für Temperaturbereiche 15-20° C und 20-25° C wird der Mittelwert erhalten, welcher als ΔH -Wert bei 20° C betrachtet werden kann: $\Delta H_{20} = -8,5$ kcal/Mol.

In Abb. 2 werden, auch als Beispiel, die Absorp-

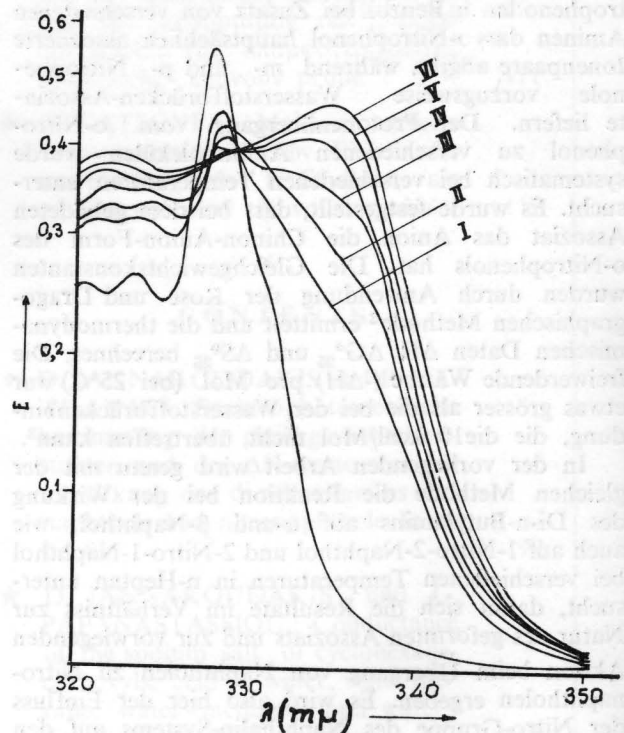


Abb. 2. Absorptionsspektren des Systems: β -Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan (25° C); a) β -Naphthol $3 \cdot 10^{-4}$ M ohne Amin; I) Naphthol $3 \cdot 10^{-4}$ M + $8 \cdot 10^{-3}$ M Amin; II) $3 \cdot 10^{-4}$ M + $1 \cdot 10^{-2}$ M; III) $3 \cdot 10^{-4}$ M + $2 \cdot 10^{-2}$ M; IV) $3 \cdot 10^{-4}$ M + $4 \cdot 10^{-2}$ M; V) $3 \cdot 10^{-4}$ M + $6 \cdot 10^{-2}$ M; VI) $3 \cdot 10^{-4}$ M + $8 \cdot 10^{-2}$ M,

tiospektren des β -Naphthols ($3.10^{-4}M$) und verschiedener Lösungen von konstanter Konzentration des β -Naphthols ($3.10^{-4}M$) mit verschiedenen Konzentrationen von Di-n-Butylamin in n-Heptan bei $25^{\circ}C$ angegeben.

In Tab. III werden die auch nach der Rose und Drago-graphischen Methode ermittelten Gleichgewichtskonstanten für das System β -Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

TABELLE III

Gleichgewichtskonstanten des Systems β -Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur (°C)	K
15	216
20	178
25	148
30	122
35	102

Der von uns ebenfalls durch die graphische Methode von Rose-Drago gefundene Wert der Gleichgewichtskonstante bei $25^{\circ}C$ ($K=148$) stimmt gut mit dem von Maurice Bonne und André Julg⁴ angegebenen Wert. Diese Forscher haben auch dieses System, wie vorher, nur bei der Temperatur von $25^{\circ}C$ untersucht und den K-Wert gleich 138 gefunden.

Auf Grund der Werte der Tab. III wurden die ΔH -Werte für die jeweiligen Temperaturintervalle ermittelt (Tab. IV).

TABELLE IV

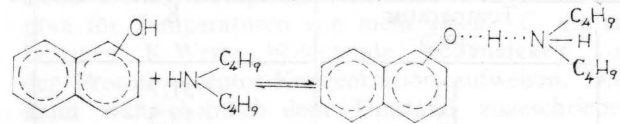
ΔH -Werte für das System β -Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan bei verschiedenen Temperaturintervallen.

Temperaturintervall (°C)	$-\Delta H$ (kcal/Mol)
15-20	6,5
20-25	6,4
25-30	6,9
30-35	6,6

Für die Temperatur von $20^{\circ}C$ ergibt sich: $\Delta H_{20} = -6,5$ kcal/Mol.

Es wird ersichtlich, dass für beide Systeme: α -Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan

β -Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan die freiwerdende Wärme ($-\Delta H$) für die Temperatur von $20^{\circ}C$ kleiner als 10 kcal/Mol ist. Es muss also angenommen werden, dass die vorwiegende Aktion diejenige ist, welche der Assoziatsbildung durch eine Wasserstoffbrücke entspricht.



($-\Delta H$)-Werte kleiner als 10 kcal/Mol geben auch A. Aarna und L. Melder⁵ für die Systeme Naphthole+Di-iso-Butylamin in iso-Oktan an.

Als nächstes wurden durch die gleiche Methode die Systeme:

1-Nitro-2-Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan und 2-Nitro-1-Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan systematisch untersucht.

In Abb. 3 werden, als Beispiel, die Absorptionsspektren des 1-Nitro-2-Naphthols ($5.10^{-5}M$) und verschiedener Lösungen von konstanter Konzentration des 1-Nitro-2-Naphthols ($5.10^{-5}M$) mit verschiedenen Konzentrationen von Di-n-Butylamin in n-Heptan bei $25^{\circ}C$ angegeben.

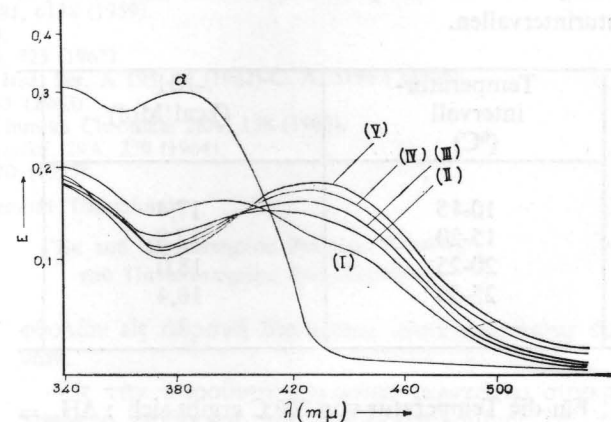


Abb. 3. Absorptionsspektren des Systems: 1-Nitro-2-Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan ($25^{\circ}C$); a) 1-Nitro-2-Naphthol $5.10^{-5}M$ ohne Amin; I) Nitronaphthol $5.10^{-5}M+1,6.10^{-1}M$ Amin; II) $5.10^{-5}M+2,4.10^{-1}M$; III) $5.10^{-5}M+3,2.10^{-1}M$; IV) $5.10^{-5}M+4.10^{-1}M$; V) $5.10^{-5}M+4,8.10^{-1}M$.

Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, dass bei einer Konzentrationserhöhung des Amins ein Absorptionsmaximum bei $432 m\mu$ eintritt, welches dem gebildeten Assoziat entspricht.

In Tab. V werden die ermittelten Gleichgewichtskonstanten für das System 1-Nitro-2-Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

TABELLE V

Gleichgewichtskonstanten für das System 1-Nitro-2-Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur (°C)	K
10	31,7
15	18,5
20	10,9
25	6,5
30	3,9
35	2,3

Auf Grund dieser Werte wurden die ΔH -Werte für die jeweiligen Temperaturintervalle ermittelt (Tab. VI).

TABELLE VI

ΔH -Werte für das System 1-Nitro-2-Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan bei verschiedenen Temperaturintervallen.

Temperaturintervall (°C)	$-\Delta H$ (kcal/Mol)
10-15	17,4
15-20	17,8
20-25	18,0
25-30	18,4

Für die Temperatur von 20° C ergibt sich : $\Delta H_{20} = -17,9$ kcal/Mol.

Es ist ersichtlich, dass die freiwerdende Wärme ($-\Delta H$) in diesem Falle viel grösser als 10 kcal/Mol ist.

In Abb. 4 werden, als Beispiel, die Absorptionsspektren des 2-Nitro-1-Naphthols ($7,5 \cdot 10^{-5} M$) und verschiedener Lösungen von konstanter Konzentration des 2-Nitro-1-Naphthols ($7,5 \cdot 10^{-5} M$) mit verschiedenen Konzentrationen von Di-n-Butylamin in n-Heptan bei 25° C angegeben.

Hier wird es auch klar, dass bei einer Konzentrationserhöhung des Amins ein charakteristisches Absorptionsmaximum bei 458 m μ eintritt.

In Tab. VII werden ebenfalls die ermittelten Gleichgewichtskonstanten für das System 2-Nitro-1-Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

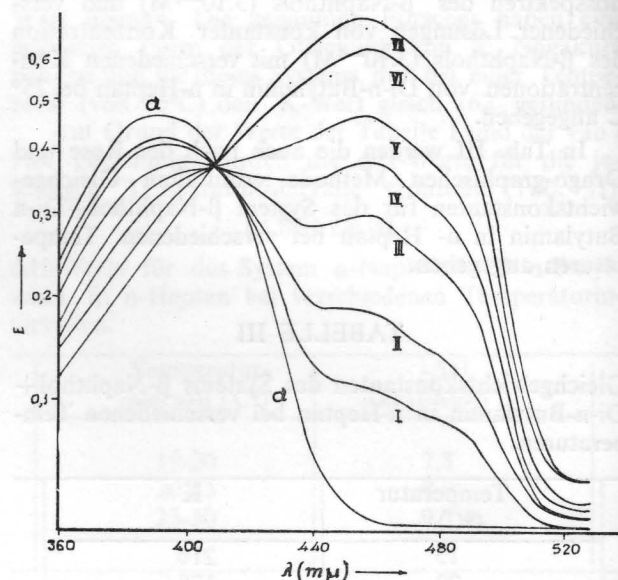


Abb. 4. Absorptionsspektren des Systems: 2-Nitro-1-Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan (25° C); a) 2-Nitro-1-Naphthol $7,5 \cdot 10^{-5} M$ ohne Amin; I) Nitronaphthol $7,5 \cdot 10^{-5} M + 1,8 \cdot 10^{-2} M$ Amin; II) $7,5 \cdot 10^{-5} M + 2,4 \cdot 10^{-2} M$; III) $7,5 \cdot 10^{-5} M + 3,6 \cdot 10^{-2} M$; IV) $7,5 \cdot 10^{-5} M + 4,8 \cdot 10^{-2} M$; V) $7,5 \cdot 10^{-5} M + 6 \cdot 10^{-2} M$; VI) $7,5 \cdot 10^{-5} M + 7,2 \cdot 10^{-2} M$; VII) $7,5 \cdot 10^{-5} M + 9,6 \cdot 10^{-2} M$.

TABELLE VII

Gleichgewichtskonstanten für das System 2-Nitro-1-Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur (°C)	K
10	65,8
15	42,6
20	24,9
25	13,6

Die ΔH -Werte für dieses System bei verschiedenen Temperaturintervallen sind in der Tabelle VIII angegeben.

TABELLE VIII

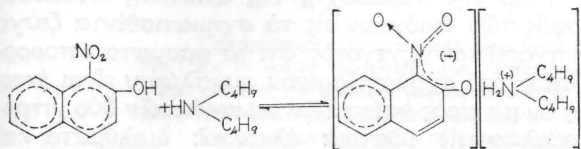
ΔH -Werte für das System 2-Nitro-1-Naphthol+Di-n-Butylamin in n-Heptan bei verschiedenen Temperaturintervallen.

Temperaturintervall (°C)	$-\Delta H$ (kcal/Mol)
10-15	14,1
15-20	18,0
20-25	20,9

Es wird in diesem Falle ersichtlich, dass vergleichsweise eine grosse Veränderung des ΔH -Wertes bei Steigerung der Temperatur erfolgt. Wie es auch sei, für die Temperatur von 20° C werden wir einen Mittelwert von ca. 19,5 kcal/Mol haben. Auch hier ist die freiwerdende Wärme viel grösser als 10 kcal/Mol.

Folglich im Falle der Systeme:

1-Nitro-2-Naphthol + Di-n-Butylamin in n-Heptan und 2-Nitro-1-Naphthol + Di-n-Butylamin in n-Heptan muss angenommen werden, dass die vorwiegende Aktion diejenige ist, die einem Protonenübergang zur Ionenpaare-Bildung entspricht, nach folgendem Schema:



Die gebildeten Ionenpaare sollen auch hier, wie im Falle des o-Nitrophenols¹ eine sehr kleine Dissoziation in dem benutzten Lösungsmittel aufweisen.

Für die Bildung eines Chinoid-Form-Anions im

gebildeten Assoziat spricht ebenfalls die Tatsache, dass das Absorptionsspektrum des gebildeten Assoziats demjenigen gleicht, welches diese Nitronaphthole in alkalischen Lösungen zeigen, wie auch in Lösungen starker Protonenacceptoren^{6,7,8}.

Es wird schliesslich betont, dass im Falle des Systems 2-Nitro-1-Naphthol + Di-n-Butylamin in n-Heptan für Temperaturen von mehr als 25° C, die erhaltenen K-Werte bedeutende Abhängigkeit von der Proton-Acceptor-Konzentration aufweisen. Dies kann wahrscheinlich dem Umstand zugeschrieben werden, dass über die angegebene Temperatur von 25° C hinaus eine Bildung weiterer Assoziat in grossem Ausmass stattfindet.

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Konzentration der reagierenden Komponenten über eine bestimmte Temperatur hinaus ist auch in anderen Fällen beobachtet worden. So erwähnt Hiroshi Tsubomura⁹, dass bei Systemen mit Phenol als Donator und verschiedener Acceptoren in Tetrachlorkohlenstoff, sowie in Heptan, keine befriedigende Stabilität der K-Werte bei Temperaturen von mehr als 27° C erreicht wird.

LITERATUR

1. D. Jannakoudakis, J. Moutzisz: Z. Naturf., 23b, 1303 (1968).
2. N. J. Rose, R. S. Drago: J. Am. Chem. Soc., 81, 6138 (1959).
3. S. Nagakura: J. Chem. Phys., 76, 3071 (1954).
4. Maurice Bonne, Andre Julg: J. Chin. Phys., 59, 723 (1962).
5. A. Aarna, L. Melder: Tr. Tallinsk. Politekh. Inst. Ser. A 195, 15 (1962)-C. A. 5196 f (1964).
6. D. Jannakoudakis: Chimika Chronika, 28A, 63 (1963).
7. D. Jannakoudakis, G. Stalidis, J. Moutzisz: Chimika Chronika, 28A, 158 (1963).
8. D. Jannakoudakis, J. Moutzisz: Chimika Chronika, 29A, 279 (1964).
9. Hiroshi Tsubomura: J. Chem. Phys., 23, 2130 (1955).

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität Thessaloniki

(*Εκ του Έργαστηρίου Φυσικής Χημείας του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

Περίληψις

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΤΙΜΩΝ ΤΗΣ ΔΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΙΝ ΤΗΣ ΔΙ-Κ-ΒΟΥΤΥΛΑΜΙΝΗΣ ΕΠΙ ΝΑΦΘΟΛΩΝ ΚΑΙ ΝΙΤΡΟΝΑΦΘΟΛΩΝ ΕΙΣ Κ-ΕΠΤΑΝΙΟΝ

*Υπό Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ και Β. ΝΑΘΑΝΑΗ

Είς προηγουμένην έργασίαν μας είχομεν διαπιστώσει φασματοφωτομετρικώς, ότι εκ τών τριών ίσομερών νιτροφαινολών αί δύο, μ- και π-, έδιδον μετά διαφόρων άμινών εις βενζόλιον σύμπλοκα διά γεφύρας ύδρογόνου, ενδ ή ο- παρείχε σύμπλοκον διά μεταφοράς πρωτονίου με σχηματισμόν ζεύγους ίόντων. Είς τά έταιρισμένα αυτά ίόντα τó άνιον είχε την μορφήν του κινειδοϋς άνιόντος τής ο-νιτροφαινόλης. Έν συνεχεία προς την έργασίαν αυτήν ήρχισεν ή μελέτη τής συμπεριφοράς τών νιτρονα-

φθολών εις άδρανή διαλυτικά μέσα παρουσία άμινών.

Είς την παροϋσαν έργασίαν μελετάται συγκριτικώς ή επίδρασις τής δι-κ-βουτυλαμίνης επί τής α- και β-ναφθόλης, ώς και επί 1-νιτρο-2-ναφθόλης και 2-νιτρο-1-ναφθόλης, εις κ-έπτάνιον και εις διαφόρους θερμοκρασίας, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την επίδρασιν τής νιτρομάδος εις την πορείαν τής όλης δράσεως.

Διά την εύρεσιν τών σταθερών ίσορροπίας εις τά διάφορα συστήματα και εις διαφόρους θερμοκρασίας έχρησιμοποιήθη και πάλιν ή γραφική μέθοδος τών Rose-Drago.

Βάσει τών εύρεθεισών τιμών τής Κ εις διαφόρους θερμοκρασίας (πίνακες I, III, V, VII) ύπολογίζονται αί τιμαί τής μεταβολής τής ένθαλπίας εις τά διάφορα συστήματα και εις τά διάφορα διαστήματα θερμοκρασιών (πίνακες II, IV, VI, VIII). Έκ τών τιμών τής ΔΗ διά τά διαστήματα 15-20°С και 20-25°С λαμβάνεται ή μέση τιμή τής ΔΗ, ή όποία χαρα-

κτηρίζεται ως μεταβολή τῆς ἐνθαλπίας τῶν 20°C.

Οὕτω διὰ τὰ συστήματα :

α-ναφθόλη+δι-κ-βουτυλαμίνη εἰς κ-ἐπτάνιον
καὶ β-ναφθόλη+δι-κ-βουτυλαμίνη εἰς κ-ἐπτάνιον.
προκύπτουν ἀντιστοιχῶς αἱ τιμαί :

$$-\Delta H_{20} = 8,5 \text{ kcal/Mol}$$

$$-\Delta H_{20} = 6,5 \text{ kcal/Mol}$$

Βλέπομεν λοιπὸν ὅτι εἰς τὰ συστήματα αὐτὰ ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐνθαλπίας εἶναι μικροτέρα τῶν 10 kcal/Mol. Συνεπῶς πρέπει εἰς τὰ συστήματα αὐτὰ νὰ δεχθῶμεν, ὅτι ἡ ἐπικρατοῦσα δρᾶσις εἶναι ἐκείνη, ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν σχηματισμὸν συμπλόκου διὰ γεφύρας ὑδρογόνου (ἀντίδρασις I).

Διὰ τὰ συστήματα :

1-νιτρο-2-ναφθόλη+δι-κ-βουτυλαμίνη εἰς κ-ἐπτάνιον

καὶ 2-νιτρο-1-ναφθόλη+δι-κ-βουτυλαμίνη εἰς κ-ἐπτάνιον

προκύπτουν αἱ τιμαί :

$$-\Delta H_{20} = 17,9 \text{ kcal/Mol}$$

$$-\Delta H_{20} = 19,5 \text{ kcal/Mol}$$

Συνεπῶς ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐνθαλπίας εἰς τὰ συστήματα αὐτὰ εἶναι κατὰ πολὺ μεγαλύτερα τῶν 10 kcal/Mol.

Ἄρα εἰς τὰ συστήματα αὐτὰ πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἡ ἐπικρατοῦσα δρᾶσις εἶναι ἐκείνη, ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν μεταφορὰν πρωτονίου ἐκ τοῦ μορίου τῆς νιτροναφθόλης εἰς τὸ μόριον τῆς ἀμίνης. Θὰ ἔχωμεν ἐπομένως καὶ ἐδῶ σχηματισμὸν ἑταιρισμένων ἰόντων, εἰς τὰ ὁποῖα τὰ ἀνιόντα θὰ ἔχουν καὶ πάλιν τὴν κινωειδῆ μορφήν τῶν ἀνιόντων τῶν νιτροναφθολῶν (ἀντίδρασις 2).

Ἐπεὶ τῆς παραδοχῆς τῆς ἀνιονικῆς κινωειδοῦς μορφῆς τῶν ἀνιόντων εἰς τὰ σχηματισθέντα ζεύγη συνηγορεῖ καὶ τὸ γεγονός ὅτι τὰ φάσματα ἀπορροφήσεως τοῦ σχηματιζομένου συμπλόκου εἶναι ἐντελῶς ὅμοια πρὸς ἐκεῖνα τῶν μελετηθεισῶν δύο νιτροναφθολῶν εἰς ὕδατικά ἀλκαλικά διαλύματα καὶ εἰς συστήματα μὲ ἰσχυροὺς δέκτας πρωτονίων.

Ἡ Διοκοῦσα Ἐπιτροπὴ τῶν ΧΗΜΙΚΩΝ ΧΡΟΝΙΚΩΝ
παρακαλεῖ τοὺς Ἕλληνας συναδέλφους τοὺς δημοσιεύοντας ἐργα-
σίας εἰς ξένα περιοδικὰ νὰ ἀποστέλουν ἑλληνικὴν περίληψιν
τῶν ἐργασιῶν των πρὸς δημοσίευσιν εἰς τὰ

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

CONDUCTANCE OF THE SODIUM SALT OF CYCLOHEXANECARBOXYLIC ACID IN WATER, WATER - DIOXANE, WATER - METHANOL AND WATER - DIMETHYLFORMAMIDE SYSTEMS

D. JANNAKOUDAKIS and G. PAPANASTASSIOU

Conductance measurements have been made at 25° C on solutions of sodium cyclohexanecarboxylate in water, water-dioxane, water-methanol and water-dimethylformamide mixtures. The parameters of the conductivity equations of Kohlrausch, Onsager, Shedlovsky and Fuoss-Onsager have been determined for this salt and are presented.

The minimum distance of approach, a , of the ions (ion-size parameter) for the different solution systems is also given.

It was found that for the case of solutions in water-dimethylformamide systems, the parameter a is considerably smaller than that in the other systems used. This is attributed to the smaller extent of the solvation of the ions in the system mentioned.

The equivalent conductance Λ_0 of a strong electrolyte is generally recognised to depend on temperature and viscosity of the solvent medium. While no explicit relationship has been formulated for the dependence of Λ_0 on the dielectric constant, such a relationship may conceivably exist. For example, the extent and nature of the solvation of an ion and hence its size and mobility could be a function of the dielectric constant and polar nature of the solvent.

The purpose of this research was to obtain the conductimetric parameters of sodium cyclohexanecarboxylate in water, water-methanol, water-dioxane and water-dimethylformamide systems with different dielectric constants at 25° C. For each solvent system the Kohlrausch, Onsager, Shedlovsky and Fuoss-Onsager equations have been used to calculate the conductimetric parameters, the limiting equivalent conductance and the ion-size parameters.

EXPERIMENTAL

The experimental measurements of resistance were made on the WTW Model LBR bridge using a frequency of 3000 c/sec. To check periodically the accuracy of the experimental values of the resistance, a Jones and Josephs bridge was used at a frequency of 1000 c/sec. The cells were of the Washburn type. The temperature of the thermostated oil baths used was 25°C±0,01° as indicated by a Beckmann thermometer set against a N.B.S. thermometer (92909).

The dielectric constants of the systems used in the present research were determined by the WTW-Dipolometer Model DM01, and the viscosities by an Ostwald type viscometer.

* Aus Laboratorium für Physikalische Chemie der Universität Thessaloniki.

The solutions of sodium cyclohexanecarboxylate were prepared by adding the equivalent amounts of sodium hydroxide to cyclohexanecarboxylic acid solutions of known concentrations. A small excess of cyclohexanecarboxylic acid was always present in these solutions to avoid the hydrolysis of the resulting salt.

The reagents used were of the grade indicated, and they were supplied by Messrs Fluka AG. They were purified by fractional distillation prior to experimental use by collecting only the fraction distilling at the b.pt. indicated under 760 mm Hg.

The dioxane was also purified as follows¹ prior to distillation: It was boiled for 12 hours over sodium wire and simultaneously purged with nitrogen gas. It was distilled and kept over sodium wire at room temp. for one week. Then it was fractionally distilled.

Reagent	Grade	B.pt.°C
Methyl Alcohol	«Absolut und Aceton — frei, puriss.p.a.»	64,7
Dioxane	«Absolut purum»	101-101,2
Cyclohexanecarboxylic acid	«purum»	234
Dimethylformamide	«puriss.»	153,5

RESULTS AND DISCUSSION

Table I gives the experimental values of the conductivity and the equivalent conductance of the sodium salt of cyclohexanecarboxylic acid in aqueous solutions at 25°C. In the first part of this paper, the results and the discussion will refer to this system only, unless otherwise specified.

TABLE I.

Experimental results for the conductivity and the equivalent conductance of the sodium salt of cyclohexanecarboxylic acid in aqueous solutions at 25°C.

C.10 ⁴ gr.equiv./lit.	$\sqrt{C} \cdot 10^2$	k.10 ⁴ mho.cm ⁻¹	Λ mho.cm. ² gr.equiv. ⁻¹
225,00	15,00	15,161	67,38
180,00	13,42	12,240	68,00
112,50	10,61	7,848	69,76
90,00	9,49	6,275	69,73
56,00	7,48	4,002	71,14
45,00	6,71	3,213	71,39
28,12	5,29	2,041	72,59
22,50	4,74	1,649	73,28
14,06	3,75	1,034	73,56
11,25	3,35	0,828	73,63

Fig. 1. is constructed from the values of Table I. It is seen from the diagram that the equivalent conductance is a linear function of the square root of the concentration over the whole concentration range investigated. From the results of Table I, the values of the parameters Λ_0 and A of the Kohlrausch equation $\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{C}$ have been computed by the least squares method and the result is

$$\Lambda = 75,51 - 56,0\sqrt{C}$$

We find thus, that the equivalent conductance at infinite dilution is 75,51 mho.cm²gr.equiv.⁻¹. This value however is considered to be approximate to the exact value, because of the empirical nature of the Kohlrausch equation. Consequently all the other theoretical and semi-theoretical conductivity equations were applied to test the results of all the measurements on the salt studied.

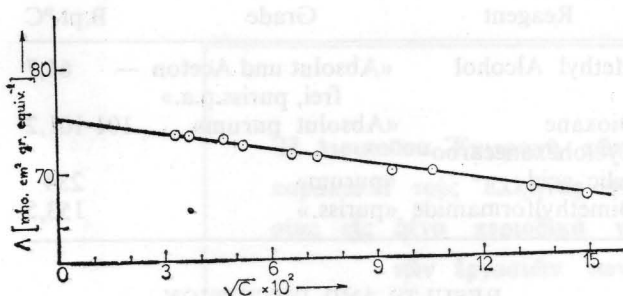


Fig. I. Variation of the equivalent conductance of sodium cyclohexanecarboxylate with the square root of its concentration in aqueous solutions at 25° C.

To begin with, the Onsager equation² for a 1:1 electrolyte was considered.

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha\Lambda_0 + \beta)\sqrt{C} \quad (1)$$

$$\alpha = 0,8204 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}$$

$$\beta = 82,501 / \eta(\epsilon T)^{1/2}$$

For aqueous solutions at 25°C we have

$$\text{Dielectric constant} \quad \epsilon = 78,54$$

$$\text{Viscosity coefficient} \quad \eta = 0,008949 \text{ poise.}$$

so that

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0,2289 \Lambda_0 + 60,24)\sqrt{C} \quad (2)$$

Substituting in (2) the approximate value of the equivalent conductance at infinite dilution already estimated, the values of the equivalent conductance at the concentrations studied were calculated and these are compared in Table II.

Table II

Experimental and calculated values of Λ (as given by the Onsager equation) for the salt studied in aqueous solutions at 25°C.

C.10 ⁴	$\sqrt{C} \cdot 10^2$	Λ exper.	Λ calc.	Deviation
225,00	15,00	67,38	63,87	+3,51
180,00	13,42	68,00	65,10	+2,90
112,50	10,61	69,76	67,28	+2,48
90,00	9,49	69,73	68,15	+1,58
56,00	7,48	71,14	69,70	+1,44
45,00	6,71	71,39	70,31	+1,08
28,12	5,29	72,59	71,41	+1,18
22,50	4,74	73,28	71,83	+1,45
14,06	3,75	73,56	72,61	+0,95
11,25	3,35	73,63	72,91	+0,72

It is seen from Table II that serious deviations exist between theory and experiment. These are all in the same direction, and cannot therefore be attributed to experimental errors. They are due to the fact that for non-dilute solutions the Onsager equation for simple electrolytes is not applicable.

The more refined conductivity equation of Shedlovsky³ was considered next. This is valid for concentrations up to 0,1 N.

$$\Lambda_0' = \Lambda_0 + bC$$

$$\text{where} \quad \Lambda_0' = \frac{\Lambda + \beta\sqrt{C}}{1 - \alpha\sqrt{C}}$$

The parameters α and β are identical with those of the Onsager equation.

Shedlovsky realised that the parameter Λ_0' is a linear function of the concentration. Therefore, in a $\Lambda_0' - C$ plot, we can find by extrapolation to zero concentration the correct value of the equivalent conductance at infinite dilution.

Table III gives the values of Λ_0' obtained by this method for the system studied.

TABLE III

Calculated values of Λ_0' of the salt studied in aqueous solutions at 25° C., on application of equation.(4)

C.10 ⁴ mole/lit.	$\sqrt{C}.10^2$	Λ_0'
225,00	15,00	79,14
180,00	13,42	78,50
112,50	10,61	78,05
90,00	9,49	77,12
56,00	7,48	76,97
45,00	6,71	76,61
28,12	5,29	76,70
14,06	3,75	76,48

Fig. 2 illustrates the results of Table III, showing Λ_0' as a function of C. It is seen from the graph that the relation between Λ_0' and C is indeed linear. The value of the ordinate and of the slope of the straight line were obtained by the least squares method, and from these the corrected value of Λ_0 and the parameter b were calculated respectively. Thus, for the salt studied we have

$$\Lambda_0' = 76,23 + 129,31 C. \quad (5)$$

Finally, the Shedlovsky equation takes the form $\Lambda = 76,23 - 77,69 \sqrt{C} + 129,31(1 - 0,2289 \sqrt{C})C$. (6) Substituting in (6) the values of the concentrations studied, the corresponding value of Λ is calculated and compared with the experimental value in Table IV.

TABLE IV

Experimental and calculated values of Λ (from the Shedlovsky eq. (6)) for the salt studied in aqueous solutions at 25° C.

C.10 ⁴	$\sqrt{C}.10^2$	Λ (exper.)	Λ (calc.)	Deviation
225,00	15,00	67,38	67,38	0,00
180,00	13,42	68,00	68,05	-0,05
112,50	10,61	69,76	69,39	+0,37
90,00	9,49	69,73	69,99	-0,26
56,00	7,48	71,14	71,12	+0,02
45,00	6,71	71,39	71,58	-0,19
28,12	5,29	72,59	72,48	+0,11
22,50	4,74	73,28	72,77	+0,51
14,06	3,75	73,56	73,50	+0,06
11,25	3,35	73,63	73,77	-0,14

It is seen from Table IV that the agreement between the Shedlovsky theory and experiment is satisfactory, the small deviations being attributed to experimental error.

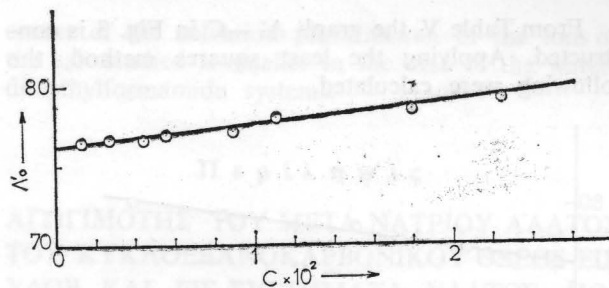


Fig. 2. Variation of Λ_0' with C for the aqueous solutions of the salt studied at 25° C.

Next, the more complete and theoretical equation of Fuoss-Onsager⁴ for a 1:1 electrolyte was considered.

$$\Lambda = \Lambda_0 - S \sqrt{C} + E \log C + JC \quad (7)$$

The parameters S and E are given by

$$S = a \Lambda_0 + \beta \quad (8)$$

$$E = E_1 \Lambda_0 - E_2 \quad (9)$$

$$E_1 = \frac{6,7747 \cdot 10^{12}}{\epsilon^3 T^3} \quad (10)$$

$$E_2 = \frac{0,9977 \cdot 10^8}{\eta \epsilon^2 T^2} \quad (11)$$

and the parameters a and β are identical to those of the Onsager equation.

Thus, for the salt studied, taking as Λ_0 the value calculated from the Shedlovsky equation, we have $S = 77,69$ and $E = 19,89$

Equation (7) can also be written as

$$\Lambda' = \Lambda + S \sqrt{C} - E \log C = \Lambda_0 + J C$$

so that

$$\Lambda' = \Lambda + 77,69 \sqrt{C} - 19,89 \log C = \Lambda_0 + J C$$

We see, therefore, that the parameter Λ' is a linear function of C, and that from a $\Lambda' - C$ plot we can compute Λ_0 and the parameter J.

The value of Λ_0 obtained by this method is considered to be more exact than the previously calculated values of the equivalent conductance at infinite dilution. Table V shows the computed values of Λ' based on the experimental results.

TABLE V

Values of Λ' for the salt studied

C.10 ⁴	$\sqrt{C}.10^2$	Λ'
225,00	15,00	79,77
180,00	13,42	79,05
112,50	10,61	78,43
90,00	9,49	77,46
56,00	7,48	77,20
45,00	6,71	76,81
28,12	5,29	76,84
14,06	3,75	76,55
11,25	3,35	76,29

From Table V, the graph $\Lambda' - C$ in Fig. 3 is constructed. Applying the least squares method, the following were calculated.

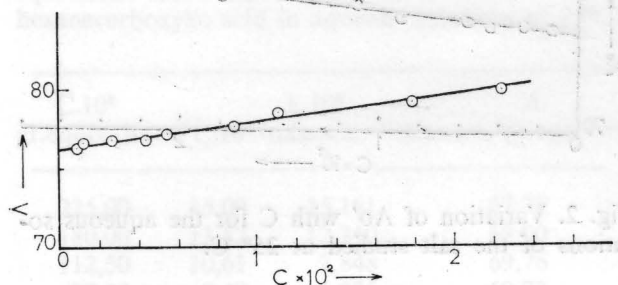


Fig. 3. Curve showing the variation of Λ' with C for the salt studied in aqueous solutions at 25° C.

$$\Lambda_0 = 76,23 \text{ and } J = 160,82$$

We observe that the value of Λ_0 obtained from this method is identical to that from the Shedlovsky equation.

Now, the parameter J , according to the Fuoss-Onsager theory is given by

$$J = \left\{ \frac{2,22 \cdot 10^5}{\epsilon^3} \left\{ \frac{2(560,37)^2 \cdot 10^{-16} \epsilon a + 2(560,37 \cdot 10^{-8}) \epsilon^2 a^2 - \epsilon^3 a^3}{(560,37)^3 \cdot 10^{-24}} + 0,9074 + \ln \left(\frac{2,9127 \cdot 10^8}{\epsilon^{1/2}} \right) + \ln a \right\} \Lambda_0 + \frac{761,36}{\eta \epsilon^2} + \frac{12,757 \cdot 10^8}{\eta \epsilon} a - \frac{974,8}{\eta \epsilon^2} \left\{ 1,017 + \ln \left(\frac{2,9127 \cdot 10^8}{\epsilon^{1/2}} \right) + \ln a \right\} \dots (12) \right.$$

Where a is the minimum distance of approach of the ions.

Hence, knowing J , the ionic distance a may be computed as follows: Various values of a are substituted in eq. (12) and the resulting values of J are compared with the experimentally obtained value.

Thus we find that for $a = 4,03 \text{ \AA}$, $J = 160,82$ agrees with the experiment, and this distance $4,03 \text{ \AA}$ is the minimum distance of approach of the ions of the salt studied in aqueous solutions at 25° C.

The Fuoss-Onsager equation for the system studied becomes

$$\Lambda = 76,23 - 77,69 \sqrt{C} + 19,89 C \log C + 160,82 C. (13)$$

Substituting the experimental values of C , the corresponding values of Λ are calculated and compared in Table VI.

TABLE VI

Experimental and calculated values (from eq. (7)) of Λ for the salt studied in aqueous solutions at 25° C.

$C \cdot 10^4$	$\sqrt{C} \cdot 10^2$	Λ exper.	Λ calc.	Deviation
225,00	15,00	67,38	67,46	-0,08
180,00	13,42	68,00	68,08	-0,08
112,50	10,61	69,76	69,36	+0,40
90,00	9,49	69,73	69,94	-0,21
56,00	7,48	71,14	71,07	+0,07
45,00	6,71	71,39	71,53	-0,14

28,12	5,29	72,59	72,43	+0,16
22,50	4,74	73,28	72,79	-0,49
14,06	3,75	73,56	73,47	+0,09
11,25	3,35	73,63	73,74	-0,11

We observe a very satisfactory agreement between experimental and calculated values from the Fuoss-Onsager relation.

From the finally obtained value of $\Lambda_0 = 76,23$ of the salt studied, and knowing the ionic conductance of Na^+ ($\lambda_{\text{Na}^+} = 50,1$)⁵, the ionic conductance of the anions of the cyclohexanecarboxylic acid is

$$\lambda_{\text{anion}} = 26,13$$

This implies Λ_0 for the acid = 375,94, since the ionic conductance for H^+ is 349,81⁵. This value of Λ_0 obtained by the above exact method for the cyclohexanecarboxylic acid in aqueous solutions at 25° C is somewhat lower than 378,5 obtained by J.F.J. Dippy, S.R.C. Hughes and J. W. Laxton⁶, who used the classical method.

The experimental value of Λ_0 obtained in this work for the cyclohexanecarboxylic acid gives a computed value, using the conductimetric method, of the dissociation constant of this acid in aqueous solutions at 25° C of $1,26 \cdot 10^{-5}$, which is in absolute agreement with the value obtained by the potentiometric method⁷.

The same technique and the same computational methods were then used to obtain the conductimetric parameters of the salt studied in water-dioxane, water-methanol and water-dimethylformamide systems always at 25° C.

Thus, for the system Water-Dioxane containing 10% V/V dioxane ($\epsilon = 70,33$ $\eta = 0,010775$ poise) the following equations were obtained:

$$\text{Kohlrausch } \Lambda = 63,63 - 46,67 \sqrt{C}$$

$$\text{Onsager } \Lambda = 63,63 - 70,06 \sqrt{C}$$

$$\text{Shedlovsky } \Lambda = 64,76 - 70,37 \sqrt{C} + 109,18 C \cdot (1 - 0,2702 \sqrt{C})$$

$$\text{Fuoss-Onsager } \Lambda = 64,89 - 70,40 \sqrt{C} + 26,62 C \log C + 141,65 C$$

Thus $\Lambda_0 = 63,63$ from Kohlrausch and Onsager

$$\Lambda_0 = 64,76 \text{ from Shedlovsky}$$

$$\Lambda_0 = 64,89 \text{ from Fuoss-Onsager}$$

and $J = 141,65$

$$a = 3,40 \text{ \AA}$$

For the system Water-Dioxane containing 20% V/V dioxane ($\epsilon = 61,86$ $\eta = 0,0129$ poise) the following equations were obtained:

$$\text{Kohlrausch } \Lambda = 54,72 - 49,59 \sqrt{C} \quad \Lambda_0 = 54,72$$

$$\text{Onsager } \Lambda = 54,72 - 64,94 \sqrt{C} \quad \Lambda_0 = 54,72$$

$$\text{Shedlovsky } \Lambda = 55,11 - 65,07 \sqrt{C} + 110,32 C \cdot (1 - 0,3275 \sqrt{C}) \quad \Lambda_0 = 55,11$$

$$\text{Fuoss-Onsager } \Lambda = 55,17 - 65,09 \sqrt{C} + 36,87 C \log C + 170,37 C \quad \Lambda_0 = 55,17$$

$$J = 170,37$$

$$a = 3,77 \text{ \AA}$$

For the System Water-Methanol containing 10%

V/V methanol ($\epsilon=75,13$ $\eta=0,010944$ poise) the following were obtained:

$$\text{Kohlrausch } \Lambda = 63,07 - 43,09\sqrt{C} \quad \Lambda_0 = 63,07$$

$$\text{Onsager } \Lambda = 63,07 - 65,80\sqrt{C} \quad \Lambda_0 = 63,07$$

$$\text{Shedlovsky } \Lambda = 64,02 - 66,03\sqrt{C} + 127,15 C \\ (1 - 0,2447\sqrt{C}) \quad \Lambda_0 = 64,02$$

$$\text{Fuoss-Onsager } \Lambda = 64,09 - 66,05\sqrt{C} + 20,46\text{Clog}C + \\ 156,48C \quad \Lambda_0 = 64,09$$

$$J = 156,48$$

$$a = 4,36 \text{ \AA}$$

For the system Water-Methanol containing 20% V/V methanol ($\epsilon=71,72$ $\eta=0,012987$ poise) the following were obtained:

$$\text{Kohlrausch } \Lambda = 54,55 - 41,21\sqrt{C} \quad \Lambda_0 = 54,55$$

$$\text{Onsager } \Lambda = 54,55 - 57,75\sqrt{C} \quad \Lambda_0 = 54,55$$

$$\text{Shedlovsky } \Lambda = 55,48 - 57,99\sqrt{C} + 86,97 C \\ (1 - 0,2624\sqrt{C}) \quad \Lambda_0 = 55,48$$

$$\text{Fuoss-Onsager } \Lambda = 55,52 - 58,01\sqrt{C} + 21,66\text{Clog}C \\ + 117,43 C \quad \Lambda_0 = 55,52$$

$$J = 117,43$$

$$a = 3,46 \text{ \AA}$$

For the system Water-Dimethylformamide containing 10% V/V dimethylformamide ($\epsilon=76,92$ $\eta=0,01182$ poise) the following were obtained:

$$\text{Kohlrausch } \Lambda = 64,06 - 54,83\sqrt{C} \quad \Lambda_0 = 64,06$$

$$\text{Onsager } \Lambda = 64,06 - 61,22\sqrt{C} \quad \Lambda_0 = 64,06$$

$$\text{Shedlovsky } \Lambda = 64,04 - 61,21\sqrt{C} + 60,44 C \\ (1 - 0,2362\sqrt{C}) \quad \Lambda_0 = 64,04$$

$$\text{Fuoss-Onsager } \Lambda = 64,08 - 61,23\sqrt{C} + 19,94\text{Clog}C \\ + 91,34C \quad \Lambda_0 = 64,08$$

$$J = 91,34$$

$$a = 2,70 \text{ \AA}$$

Finally, for the system Water-Dimethylformamide containing 20% V/V dimethylformamide ($\epsilon=75,09$ $\eta=0,01403$ poise) the following were obtained:

$$\text{Kohlrausch } \Lambda = 54,30 - 45,45\sqrt{C} \quad \Lambda_0 = 54,30$$

$$\text{Onsager } \Lambda = 54,30 - 52,60\sqrt{C} \quad \Lambda_0 = 54,30$$

$$\text{Shedlovsky } \Lambda = 54,83 - 52,73\sqrt{C} + 44,31 C \\ (1 - 0,2449\sqrt{C}) \quad \Lambda_0 = 54,83$$

$$\text{Fuoss-Onsager } \Lambda = 54,50 - 52,65\sqrt{C} + 18,66\text{Clog}C \\ + 82,42 C \quad \Lambda_0 = 54,50$$

$$J = 82,42$$

$$a = 2,75 \text{ \AA}$$

We observe that, on the basis of the experimental values of the ionic size, the minimum distance of approach of the ions of sodium cyclohexanecarboxylate is approximately the same for aqueous, water-dioxane, (10% and 20% V/V), and water-methanol (10% and 20% V/V) media.

In the water-dimethylformamide systems (10% and 20% V/V), however, the minimum distance of approach of the ions of the salt studied decreases considerably.

This fact can be explained by assuming that the

extent of the solvation phenomenon of the ions of the salt studied is smaller in the case of the water-dimethylformamide systems.

Π ε ρ ί λ η ψ ι ς

ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΣ ΤΟΥ ΜΕΤΑ ΝΑΤΡΙΟΥ ΑΛΑΤΟΣ ΤΟΥ ΚΥΚΛΟΞΑΝΟΚΑΡΒΟΝΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΕΙΣ ΥΔΩΡ ΚΑΙ ΕΙΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΥΔΑΤΟΣ - ΔΙΟΞΑΝΙΟΥ, ΥΔΑΤΟΣ - ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΟΣ - ΔΙΜΕΘΥΛΟΦΟΡΜΑΜΙΔΙΟΥ

*Υπό Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ και Γ. ΠΑΠΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ

Είς τήν ἐργασίαν αὐτὴν μελετᾶται ἡ ἀγωγιμομετρικὴ συμπεριφορὰ τοῦ κυκλοεξανοκαρβονικοῦ νατρίου εἰς διαλυτικὰ μέσα μὲ διάφορον τιμὴν διηλεκτρικῆς σταθερᾶς εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 25° C.

Τὰ διαλύματα τοῦ μελετωμένου ἄλατος ἐλαμβάνοντο ἐκάστοτε ἐκ διαλυμάτων κυκλοεξανοκαρβονικοῦ ὀξέος γνωστῆς συγκεντρώσεως τῇ προσθηκῇ ἀντιστοιχῶς ἰσοδυνάμου ποσότητος διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ νατρίου. Ἐλαμβάνετο δὲ πάντοτε μέριμνα, ὥστε εἰς τὰ προκύπτοντα διαλύματα νὰ ὑπάρχῃ μικρὰ περίσσεια τοῦ ὀξέος πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ὑδρολύσεως τοῦ σχηματιζομένου ἄλατος.

Ἐκ τῶν εὑρεθειῶν τιμῶν τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων ἐλήφθησαν ἀρχικῶς αἱ παράμετροι τῆς ἐξισώσεως Kohlrausch, ἧτοι ἡ κατὰ προσέγγισιν τιμὴ τῆς Λ_0 καὶ τῆς A . Βάσει τῶν πειραματικῶς εὑρεθειῶν τιμῶν τῆς ἰσοδυνάμου ἀγωγιμότητος τοῦ μελετωμένου ἄλατος εἰς τὰ ὑδατικά διαλύματα ὑπελογίσθησαν ἐν συνεχείᾳ αἱ παράμετροι τῶν ἀγωγιμομετρικῶν ἐξισώσεων Onsager, Shedlovsky καὶ Fuoss - Onsager. Βάσει τῆς εὑρεθείσης παραμέτρου J τῶν Fuoss - Onsager καὶ τῆς ἐξισώσεως (12) ἐλήφθη ἡ ἐλαχίστη ἀπόστασις προσεγγίσεως τῶν ἰόντων (a). Ἐπίσης ἐκ τῆς τελικῶς εὑρεθείσης ἐξισώσεως τῶν Fuoss - Onsager ἐλήφθη ἡ ἀκριβὴς τιμὴ τῆς ἰσοδυνάμου ἀγωγιμότητος ἀπείρου ἀραιώσεως τοῦ κυκλοεξανοκαρβονικοῦ νατρίου εἰς τὰ ὑδατικά διαλύματα (25° C), εὑρεθεῖσα ἴση πρὸς 76,23 mho. cm². gr. equiv⁻¹. Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς τιμῆς αὐτῆς προέκυψεν ὡς τιμὴ τῆς ἰονικῆς ἀγωγιμότητος ἀπείρου ἀραιώσεως τῶν κυκλοεξανοκαρβονικῶν ἀνιόντων ἡ 26,13. Ἐκ τῆς τιμῆς αὐτῆς καὶ τῆς τοιαύτης τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου ἐλήφθη ἡ ἀκριβὴς τιμὴ ἰσοδυνάμου ἀγωγιμότητος ἀπείρου ἀραιώσεως τοῦ κυκλοεξανοκαρβονικοῦ ὀξέος ($\Lambda^0 = 375,94$ mho. cm². gr. equiv⁻¹). Βάσει αὐτῆς καὶ τῶν ἐκάστοτε τιμῶν τῆς ἰσοδυνάμου ἀγωγιμότητος τοῦ κυκλοεξανοκαρβονικοῦ ὀξέος εἰς τὰ ὑδατικά διαλύματα ὑπελογίσθη ἡ μέση τιμὴ τῆς σταθερᾶς διαστάσεως τοῦ ὀξέος αὐτοῦ, εὑρεθεῖσα ἴση πρὸς 1,26. 10⁻⁵. Ἡ τιμὴ αὐτὴ ταυτίζεται πρὸς τὴν διὰ τῆς ποτενσιομετρικῆς μεθόδου εὑρεθεῖσαν.

Ἐν συνεχείᾳ ὑπελογίσθησαν αἱ παράμετροι

των αγωγιμομετρικών εξισώσεων (Kohlrausch, Onsager, Shedlovsky και Fuoss - Onsager) του κυκλοεξανοκαρβονικού νατρίου εις ύδατο-διοξανικά, ύδατο-μεθανολικά και ύδατο-διμεθυλοφορμαμινικά διαλύματα εις την θερμοκρασίαν των 25°C.

Αί τελικώς εύρεθείσαι άκριβείς τιμαί τής ισοδυναμού αγωγιμότητος άπειρου άραιώσεως του μελετωμένου ηλεκτρολύτου εις τὰ άνωτέρω διαλυτικά συστήματα είναι :

Εις τὰ ύδατο-διοξανικά 10% V/V $\Lambda_0 = 64,89$
 Εις τὰ ύδατο-διοξανικά 20% V/V $\Lambda_0 = 55,17$
 Εις τὰ ύδατο-μεθανολικά 10% V/V $\Lambda_0 = 64,09$
 Εις τὰ ύδατο-μεθανολικά 20% V/V $\Lambda_0 = 55,52$
 Εις τὰ ύδατο-διμεθυλοφορμαμινικά 10% V/V $\Lambda_0 = 64,08$
 Εις τὰ ύδατο-διμεθυλοφορμαμινικά 20% V/V $\Lambda_0 = 54,50$

Βάσει τέλος των τιμών τής παραμέτρου J έλήφθησαν και αί τιμαί τής έλαχίστης άποστάσεως προσεγγίσεως των ίόντων εις τὰ άνωτέρω μνημονευθέντα διαλυτικά συστήματα. Αί εύρεθείσαι τιμαί του ίονικού αυτού μεγέθους είναι :

Εις τὰ ύδατο-διοξανικά 10% V/V $a = 3,40\text{Å}$
 Εις τὰ ύδατο-διοξανικά 20% » $a = 3,77\text{Å}$
 Εις τὰ ύδατο-μεθανολικά 10% » $a = 4,36\text{Å}$
 Εις τὰ ύδατο-μεθανολικά 20% » $a = 3,46\text{Å}$
 Εις τὰ ύδατο-διμεθυλοφορμαμινικά 10% V/V $a = 2,70\text{Å}$
 Εις τὰ ύδατο-διμεθυλοφορμαμινικά 20% V/V $a = 2,75\text{Å}$

Έκ των δεδομένων αυτών προκύπτει ότι ή έλαχίστη άπόσταση προσεγγίσεως των ίόντων του μελετωμένου ηλεκτρολύτου είναι εις την περίπτωσιν των ύδατο-διμεθυλοφορμαμινικών διαλυμάτων σημαντικώς μικρότερα από ό,τι εις τὰ άλλα χρησιμοποιηθέντα συστήματα. Έξ αυτού εξάγεται τό συμπέρασμα, ότι εις τὰ ύδατο-διμεθυλοφορμαμινικά διαλύματα ή έκτασις του φαινομένου τής έπιδιαλυτώσεως των ίόντων του μελετηθέντος ηλεκτρολύτου είναι μικρότερα.

(Έργαστήριον Φυσικής Χημείας του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

REFERENCES

1. W. Stumpf: «Chemie und Anwendungen des 1,4-Dioxanes», Verlag Chemie G. m.b.H. Weinheim/Bergstr., (1956).
2. L. Onsager: Phys. Z., 28, 277 (1927).
3. T. Shedlovsky: J. Am. Chem. Soc., 54, 1405 (1932).
4. R. M. Fuoss, L. Onsager: J. Phys. Chem., 61, 668 (1957), J. Phys., Chem., 62, 1339 (1958), R. M. Fuoss, F. Accascina: «Electrolytic Conductance», Interscience Publishers, Inc. N. York, 1959.
5. R. A. Robinson, R. H. Stokes: «Electrolyte Solutions», 2nd Ed. (revised), Butterworths, London, 1965.
6. J. F. J. Dippy, S. R. C. Hughes, J. W. Laxton: J. Chem. Soc., 4102 (1954).
7. M. Kilpatrick, R. D. Eanes, J. G. Morse: J. Am. Chem. Soc., 75, 589 (1953).

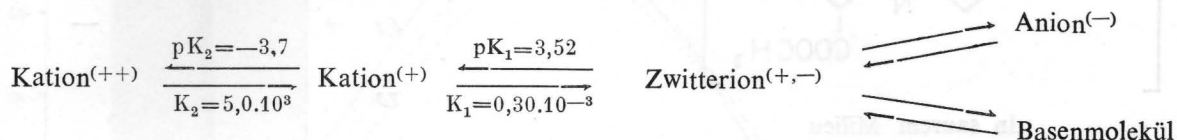
Laboratory of Physical Chemistry University of Thessaloniki

SPEKTROPHOTOMETRISCHE UND ELEKTROPHORETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR BESTIMMUNG DER MOLEKÜLFORMEN DES AMPHOTEREN PHENOXAZINFARBSTOFFS PRUNE PURE

Von I. TSEKOS

(Aus dem Botanischen Institut der Universität Thessaloniki)

Fast im ganzen pH-Bereich wurden die Absorptionsspektren und die Elektrophoresediagramme des amphoteren Farbstoffs Prune pure aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass eine Abhängigkeit des Spektrums vom pH-Wert der Lösung vorliegt, so dass ein bestimmtes Spektrum einer gewissen Molekülform entspricht. Ausser den in der Literatur zitierten drei Molekülformen von Prune pure¹ wurden noch zwei weiter gefunden. Die fünf Molekülformen stehen zueinander in der folgenden Beziehung:



Der IEP liegt bei pH 6,0.

Entgegen den Angaben in der Literatur¹ konnte spektrophotometrisch nachgewiesen werden, dass das elektroneutrale Farbbasenmolekül nicht in wässrigen Lösungen, sondern ausschliesslich in lipoidlöslichen organischen Lösungsmitteln existiert. Das in wässrigen Lösungen vorliegende nach aussen elektroneutrale Zwitterion ist imstande Assoziat zu bilden. Wegen der Assoziation ist das Beersche Gesetz bis zu einer Konzentration von 10^{-5} Mol/Liter für das Zwitterion nicht erfüllt.

Prune pure ist der Methylester des Gallocyanins^{2,3}. Derartige Farbstoffe auf Gallussäure-Basis werden als blaue Beizenfarbstoffe für Baumwolle und Wolle verwendet. Der amphotere Phenoxazinfarbstoff Prune pure wurde von Ruhland⁴ in die botanische Vitalfärbetechnik eingeführt. Seitdem ist Prune pure vielfach für Vitalfärbungen benutzt worden^{5,6,7,8,9,10,11,12,13,14}. Da nicht entgültig entschieden worden ist, welche Molekülform des Prune pure vom lebenden Protoplasma aufgenommen wird und welcher Art seine Bindung an zelleigene Substanzen ist^{9,13,15}, erschien es mir zur Klärung dieser Frage wichtig, das Absorptionsverhalten dieses Farbstoffes in wässrigen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert und in organischen Lösungsmitteln quantitativ zu untersuchen.

Herstellung der Lösungen und Reinigung des Farbstoffs

Als Ausgangsprodukt wurde Prune pure der Firma «Chroma» (Stuttgart-Untertürkheim) verwendet. Für die Reinigung des handelsüblichen Präparates wurde die von Zanker¹⁶ und Bartels¹⁷ angewandte Methode verfolgt. Mittels einer dünnschichtchromatographischen und einer papierelektrophoretischen Kontrolle liess sich keine Verunreinigung mehr feststellen. Als Pufferlösungen kamen K-Na-Phosphat- und HCl-Puffergemische nach Sørensen, die den biologisch wichtigsten Bereich von pH 2 bis pH 8 umfassen, zur Verwendung. Im Bereich von pH 1 bis 2 wurden KCl- und HCl-Puffergemische benutzt. Die H-Werte im Bereich von pH 1,0 bis zu den stark

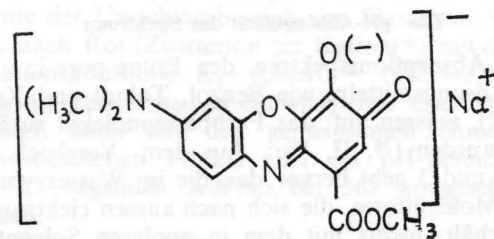
negativen Werten der H_0 -Funktion wurden mittels H_2SO_4 -Wassergemischen erzielt. Die H-Werte der H_2SO_4 -Wassergemische sind der von Hammett und Deyrup¹⁸ bzw. Schwarzenbach¹⁹ aufgestellten Aziditätskurve entnommen.

Zur völligen Lösung des vorliegenden Problems wurden ausserdem die Absorptionsspektren von Prune pure in organischen Solventien aufgenommen. Von den wässrigen Prune pure-Pufferlösungen ging der Farbstoff durch Ausschütteln in die organischen Lösungsmitteln über.

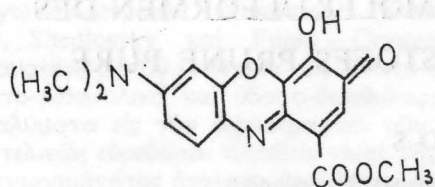
Elektrophoreseversuche

Da das Prune pure-Chromogen neben basischen NH_2 -Gruppen auch saure phenolische OH-Gruppen besitzt, hat es neben dem basischen auch einen sauren Charakter, d.h. es ist amphoter.

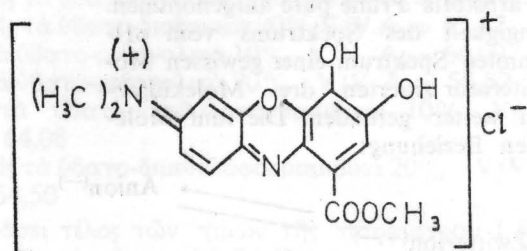
Nach Harms¹ kann das Prune pure in Abhängigkeit von dem pH des Lösungsmittels in den folgenden drei Konfigurationen auftreten:



In alkalischem Milieu



In neutralem Milieu



In saurem Milieu

In papierelektrophoretischen Versuchen konnte der amphotere Charakter des Prune pure einwandfrei nachgewiesen werden (Tabelle 1, Abb. 1). Wie aus der Tabelle 1 und Abb. 1 hervorgeht, hat Prune pure

Tabelle 1. Papierelektrophorese von Prune pure. Versuchsdauer 8h.

pH	Wanderungsrichtung	zurückgelegter Weg in cm
2,0	Kathode	4,3
2,8	Kathode	3,2
3,3	Kathode	2,2
4,0	Kathode	0,8
4,8	Kathode	0,5
5,5	—	0,0
6,0	—	0,0
6,3	—	0,0
6,7	—	0,0
7,0	—	0,0
7,6	Anode	0,25
8,2	Anode	0,65
10,6	node	0,9
11,6	Anode	1,95

nach den Elektrophoreseversuchen einen isoelektrischen Punkt (IEP) bei pH 6,0 (vgl. dazu S. 117) und besteht zwischen den pH-Werten 5,0 und 7,0 ausschliesslich aus einer Molekülform, die sich mindestens nach aussen als elektroneutral verhält.

Die pH-Abhängigkeit des Spektrums

Die Absorptionsspektren des Prune pure in apolaren Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol und Xylol (Abb. 2), müssen auf das Farbbasenmolekül zurückgeführt werden^(16, 17, 20). Aus dem Vergleich der Abb. 2 und 3 geht hervor, dass die im Wasser vorliegende Molekülform, die sich nach aussen elektroneutral verhält, nichts mit dem in apolaren Solventien befindlichen Farbbasenmolekül zu tun hat. Das oben

pH

2,0

2,8

3,2

4,0

5,4

6,3 +

7,0

7,6

8,2

10,5

11,6

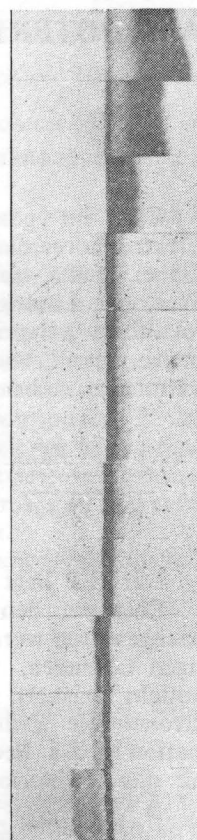


Abb. 1. Papierelektrophorese von Prune pure.

Εικ. 1. Ήλεκτροφόρησις επί χάρτου του] κυανοϋ Prune.

dargestellte Verhalten von Prune pure lässt uns im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur^{1, 21} annehmen, dass das Molekül der Farbbase mit dem Absorptionsmaximum bei 582 nm nur in hydrophoben Lösungsmitteln vorkommt und dass die nach aussen elektroneutrale wasserlösliche Molekülform mit dem Maximum bei 640 nm sehr wahrscheinlich ein Zwitterion darstellt, wie das bei Rhodamin B der Fall ist¹.

Es wurden die Absorptionskurven für die Konzentrationen $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$, und $1 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter bei pH 7,0 aufgenommen. Wie Abb. 4 zeigt, tritt das bei 640 nm gelegene, in $1 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter stark ausgeprägte Absorptionsmaximum mit zunehmender Konzentration immer weniger hervor, während gleichzeitig ein bei kürzeren Wellenlängen gelegenes in $1 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter eben erst als leichte Schulter in der Absorptionskurve ange deutetes Maximum sich immer stärker bemerkbar macht. Diese Verlagerung der Absorptionsmaxima geht so weit, dass in $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter von dem langwelligen Maximum praktisch nichts mehr zu bemerken ist. Bei dieser Konzentration liegt das Maximum der kurzwelligen

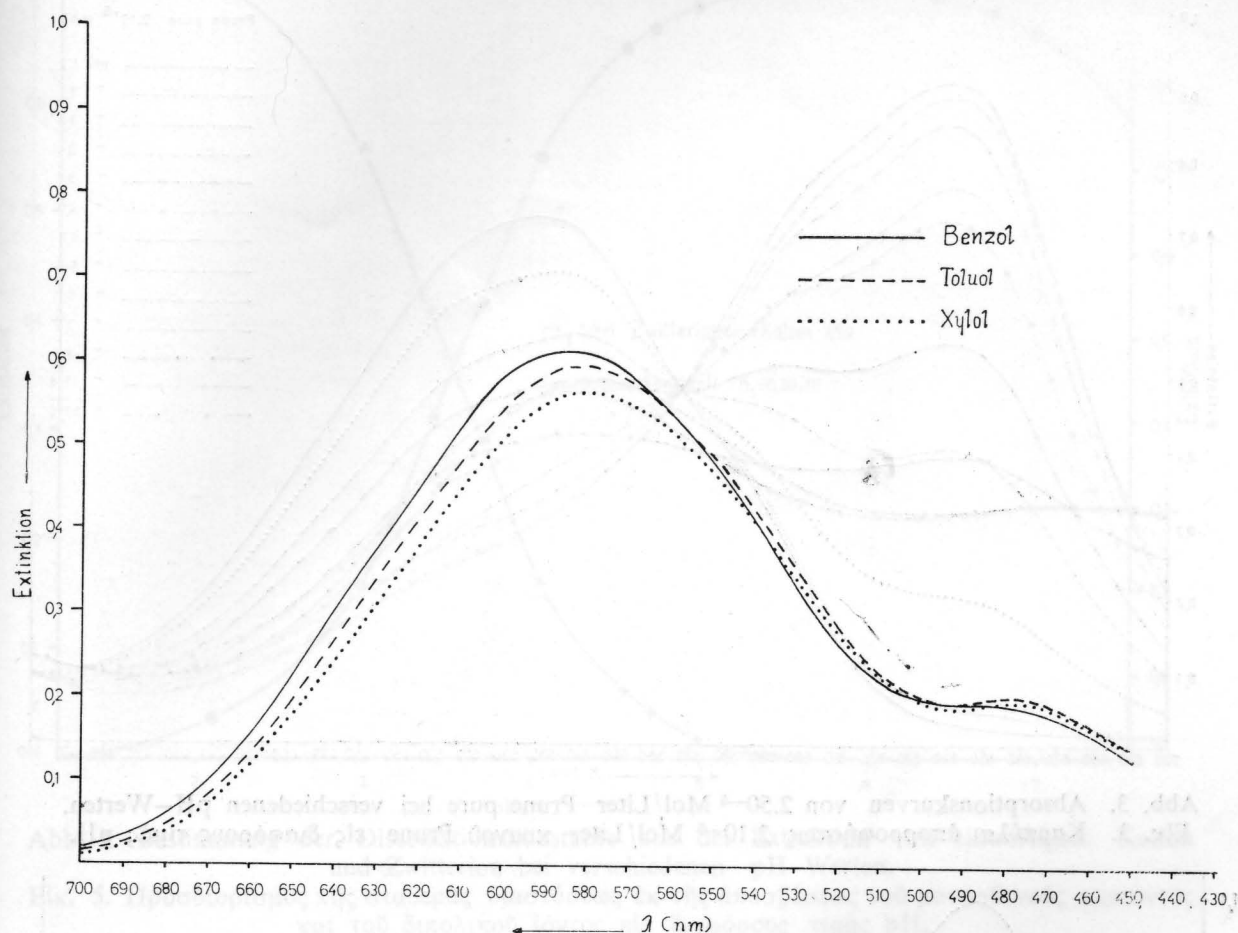


Abb. 2. Absorptionskurven von Prune pure in den apolaren Solventien Benzol, Toluol und Xylol. Die Lösungen wurden durch Ausschütteln des Farbstoffs aus 2.10^{-5} Mol/Liter wässrigen Phasen mit pH 5,7 gewonnen.

Εικ. 2. Καμπύλαι απορροφήσεως του κυανού Prune εις τὰ μὴ πολικά, διαλυτικά μέσα βενζόλιον, τολουόλιον καὶ ξυλόλιον. Τὰ διαλύματα ἐλήφθησαν δι' ἀναταράξεως τῆς χρωστικῆς ἐξ ὕδατικῶν διαλυμάτων 2.10^{-5} Mol/Liter τιμῆς pH 5,7.

Bande bei 585 nm. Diese Erscheinung spricht für eine Assoziation der Zwitterionen²². Das Beersche Gesetz wird bis zu einer Konzentration von 10^{-5} Mol/Liter nicht erfüllt.

Das Prune pure-Molekül besitzt zwei N-Atome; es sind also zunächst zwei Kationenformen zu erwarten. Der Vergleich der Werte aus Tabelle 1 mit der Abb. 3 zeigt, dass die Absorptionskurven mit dem Maximum bei 530 nm auf das einwertige rote Kation zurückzuführen sind, während die Absorptionskurven mit dem Maximum bei 640 nm zu dem Zwitterion gehören. Das N-Atom der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe von Prune pure ist basischer als das Ring-N-Atom; deswegen wird das erste Proton an das N-Atom der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe angelagert.

Zur Bestimmung des pK-Wertes und der elektrolitischen Dissoziationskonstante sind in Anlehnung an Zanker¹⁶ im sauren und neutralen Bereich Feinmessungen durchgeführt worden (Abb. 3). In Abb. 5 sind diese Messungen für die Konzentration von 2.10^{-5} Mol/Liter ausgewertet. Auf diese Weise konnte der Umschlagsbereich von Blau bzw. Violett-blau nach Rot (Zwitterion \rightleftharpoons Kation(+)) mit der Dissoziationskonstante $K_1=0,30.10^{-3}$ ($\text{p}K_1=3,52$) festgelegt werden. Dass hier ein wirkliches Gleichgewicht vorliegt, kann aus den gemeinsamen Schnittpunkt (=isosbestischen Punkt) aller im pH-Bereich von 1,2–7,5 liegenden Kurven bei 568 nm geschlossen werden.

Auf dieselbe Weise wurde aus der Abb. 6 der

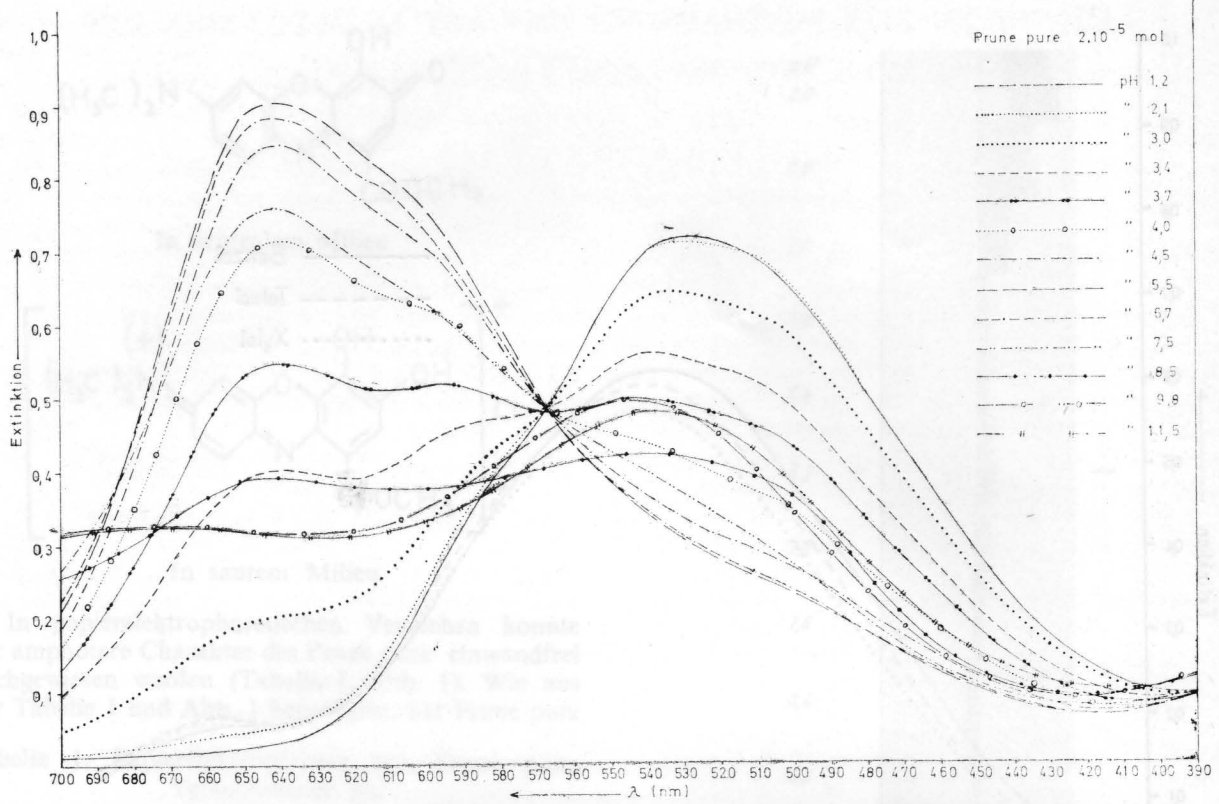


Abb. 3. Absorptionskurven von 2.50^{-5} Mol/Liter Prune pure bei verschiedenen pH-Werten.
 Είκ. 3. Καμπύλαι απορροφήσεως 2.10^{-5} Mol/Liter κυανού Prune εις διαφόρους τιμάς pH.

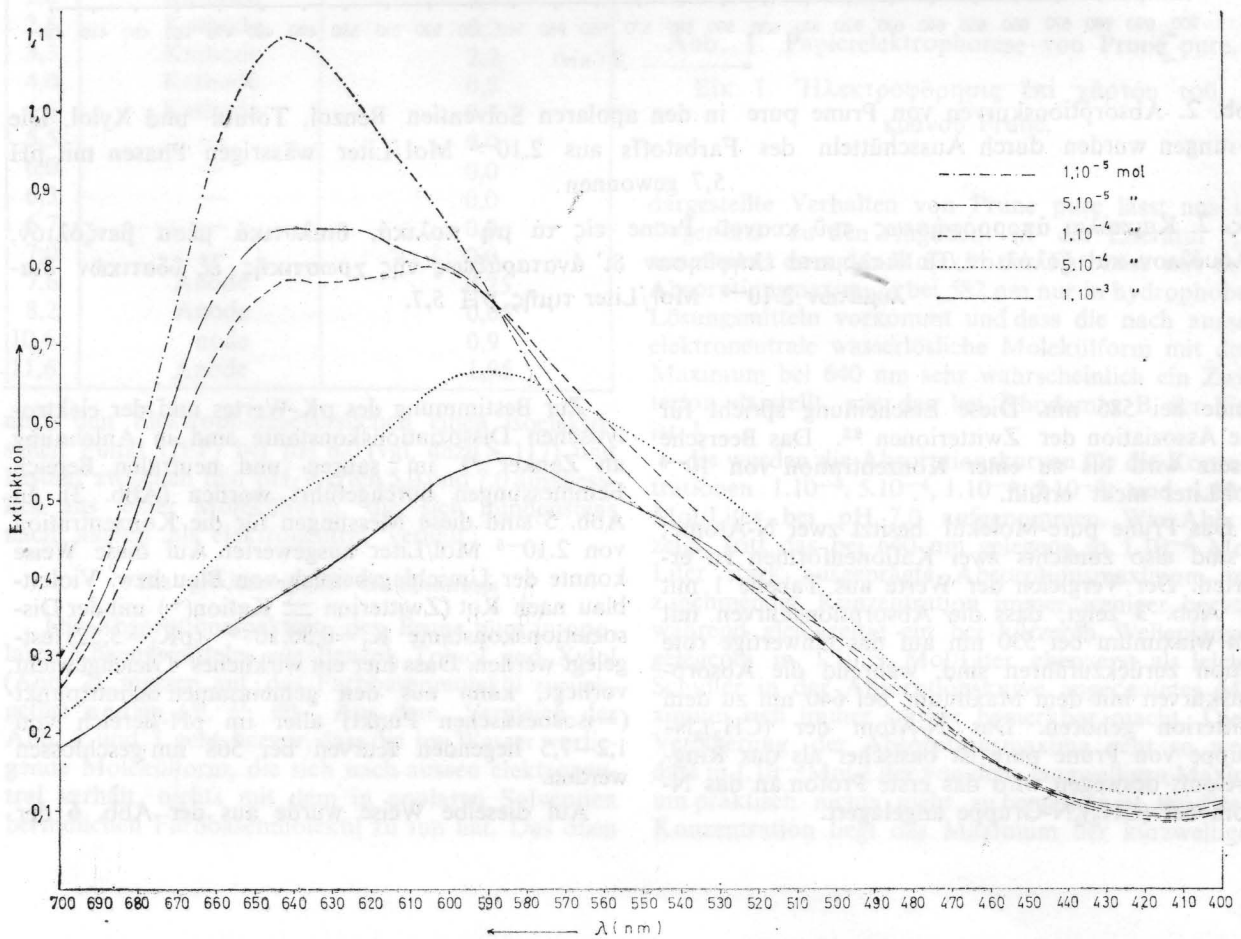


Abb. 4. Absorptionskurven von Prune pure für verschiedene Konzentrationen bei pH 7,0.
 Είκ. 4. Καμπύλαι απορροφήσεως τοῦ κυανού Prune διὰ διαφόρους συγκεντρώσεις εις τιμήν pH 7,0.

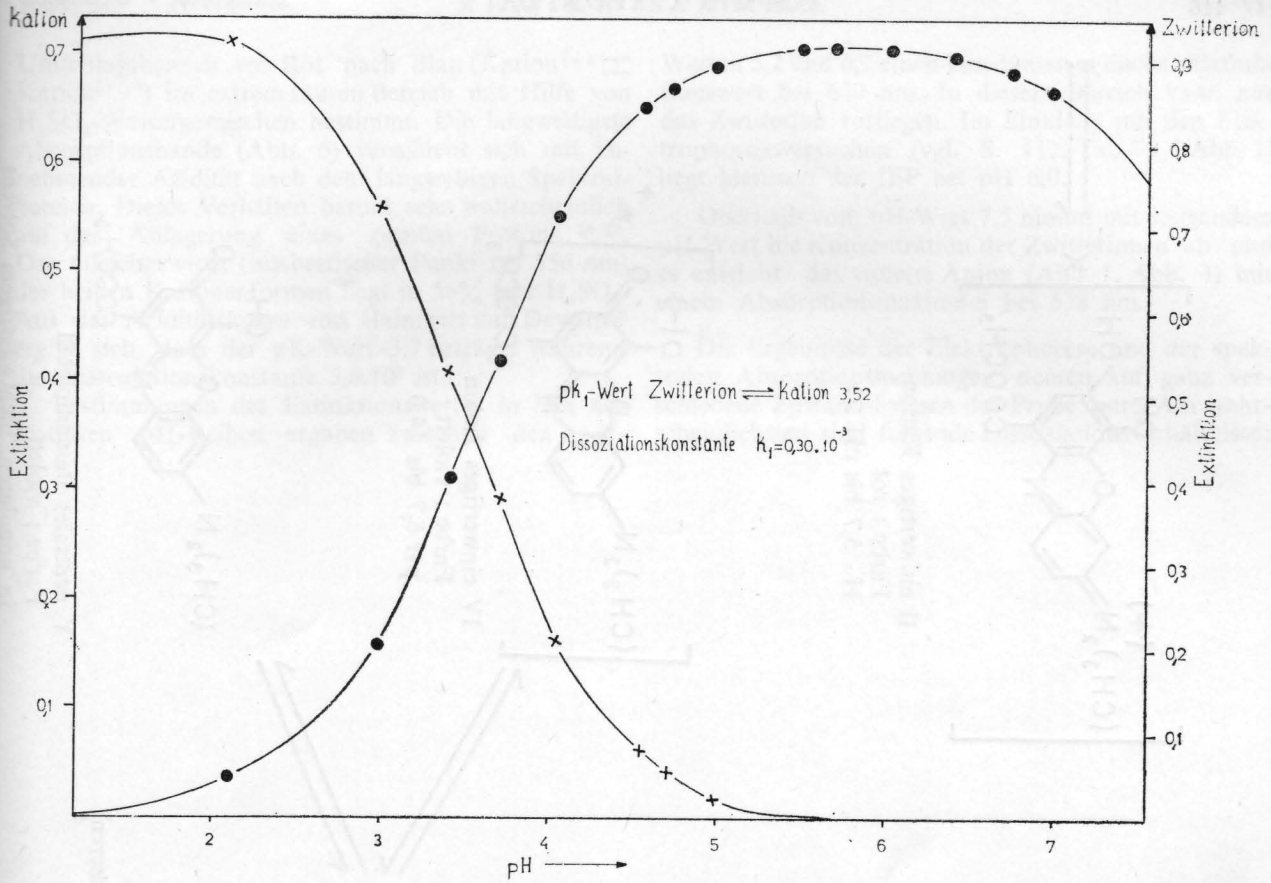


Abb. 5. Bestimmung der Dissoziationskonstante aus der Extinktion von einwertigem Kation und Zwitterion bei verschiedenen pH-Werten.

Εἰκ. 5. Προσδιορισμὸς τῆς σταθερᾶς διαστάσεως ἐκ τῆς ἀποσβέσεως τοῦ μονοσθενοῦς κατιόντος καὶ τοῦ διπολικοῦ ἰόντος εἰς διαφόρους τιμὰς pH.

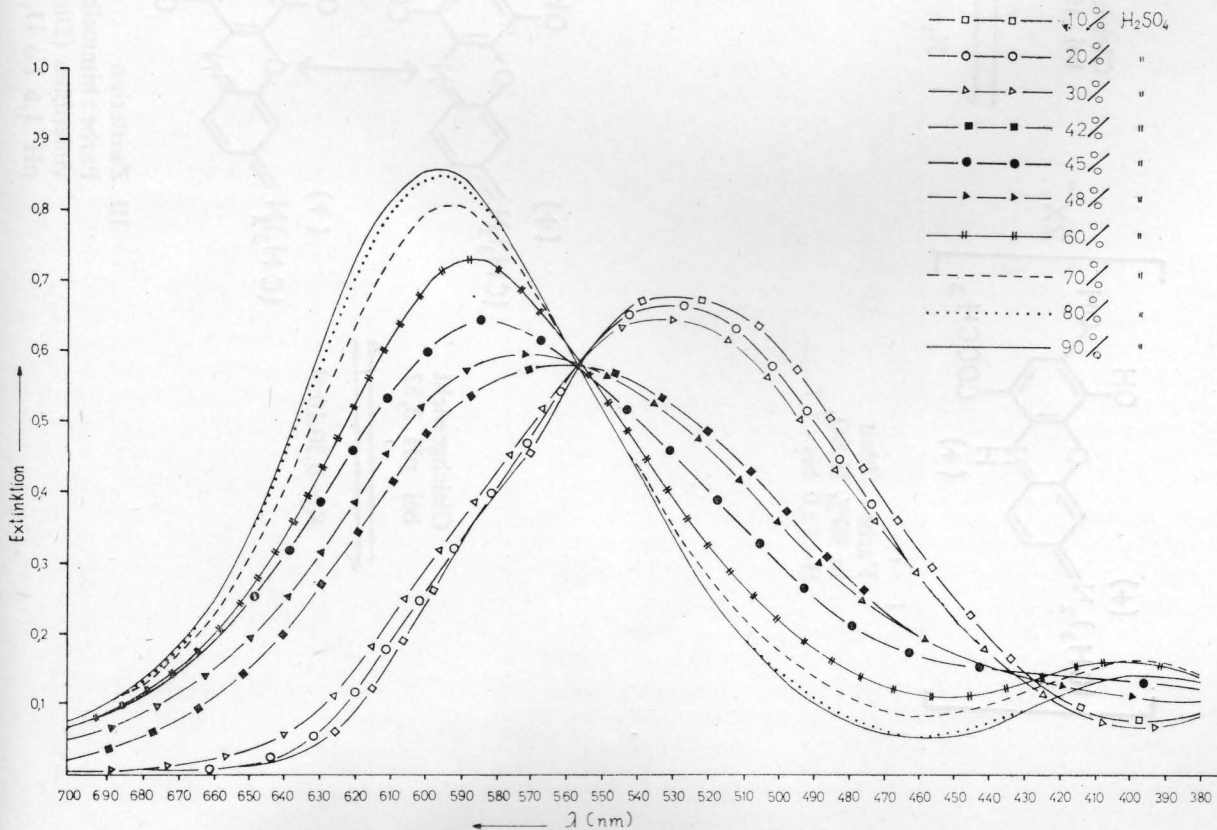
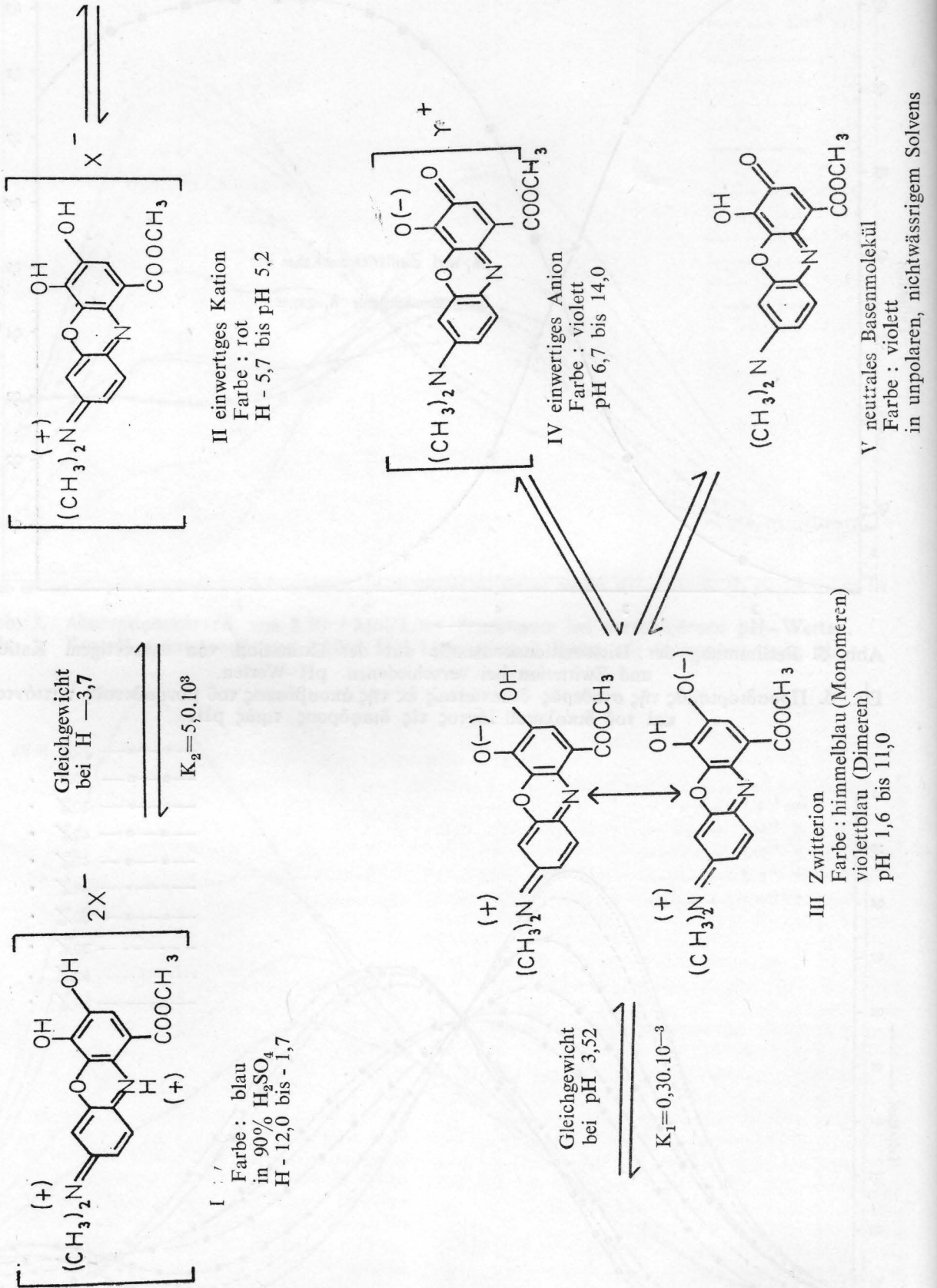


Abb. 6. Absorptionskurven von $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter Prune pure in verschiedenen H_2SO_4 -Wassergemischen.

Εἰκ. 6. Καμπύλαι ἀπορροφῆσεως $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter κυανοῦ Prune εἰς διάφορα μίγματα H_2SO_4 -ὑδατος.



Umschlagsbereich von Rot nach Blau (Kation⁽⁺⁾ \rightleftharpoons Kation⁽⁺⁺⁾) im extrem sauren Bereich mit Hilfe von H₂SO₄-Wassergemischen bestimmt. Die langwelligste Absorptionsbande (Abb. 6) verschiebt sich mit zunehmender Azidität nach dem langwelligen Spektralbereich. Dieses Verhalten beruht sehr wahrscheinlich auf der Anlagerung eines zweiten Protons^{16,17}. Das Gleichgewicht (isosbestischer Punkt bei 556 nm) der beiden Kationenformen liegt in 56% iger H₄SO₄. Aus der Aziditätskurve von Hammett und Deyrup¹⁸ ergibt sich, dass der pK-Wert -3,7 beträgt, während die Dissoziationskonstante 5,0.10³ ist.

Bestimmungen des Extinktionswertes in fein abgestuften pH-Reihen ergaben zwischen den pH-

Werten 5,2 und 6,7 einen konstanten endlichen Extinktionswert bei 640 nm. In diesem Bereich kann nur das Zwitterion vorliegen. Im Einklang mit den Elektrophoreseversuchen (vgl. S. 112, Tab. 1, Abb. 1) liegt hiernach der IEP bei pH 6,0.

Oberhalb vom pH-Wert 7,5 nimmt mit steigendem pH-Wert die Konzentration der Zwitterionen ab und es entsteht das violette Anion (Abb. 1, Abb. 3) mit einem Absorptionsmaximum bei 538 nm.

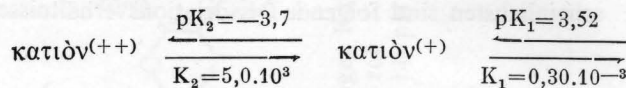
Die Ergebnisse der Elektrophorese und der spektralen Absorptionsmessungen deuten auf ganz verschiedene Zustandsformen des Prune pure. Am wahrscheinlichsten sind folgende Dissoziationsverhältnisse:

Περίληψις

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΑΙ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΤΙΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΙ ΔΙΑ ΤΟΝ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΝ ΤΩΝ ΜΟΡΦΩΝ ΤΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΤΗΣ ΕΠΑΜΦΟΤΕΡΙΖΟΥΣΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΚΥΑΝΟΥΝ PRUNE

Υπό ΙΩΑΝΝΟΥ ΤΣΕΚΟΥ

Εις δλόκληρον σχεδόν την κλίμακα pH (ἀπό H = -8,0 ἕως pH 11,5) ἐλήφθησαν τὰ φάσματα ἀπορρο-

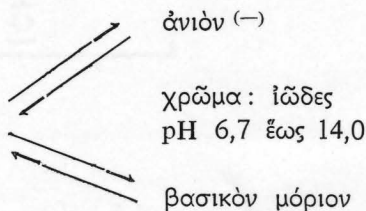


χρῶμα : κυανοῦν
H = -12,0 ἕως -1,7

χρῶμα : ἐρυθρὸν
H = -5,7 ἕως pH 5,2

χρῶμα : κυανοῦν οὐρανοῦ (μονομερῆ)
κυανοῖῶδες (διμερῆ)

pH 1,6 ἕως 11,0



χρῶμα : ἰῶδες
(εἰς μὴ πολικά, ὀργανικά
διαλυτικά μέσα)

Τὸ ἰσοηλεκτρικὸν σημεῖον εὐρίσκεται εἰς τιμὴν pH 6,0.

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ δεδομένα εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἐδείχθη φασματοφωτομετρικῶς, ὅτι τὸ ἠλεκτρικῶς οὐδέτερον βασικὸν μόνιον δὲν ὑφίσταται εἰς ὑδατικά διαλύματα, ἀλλὰ μόνον εἰς λιποδιαλυτά, ὀργανικά μέσα. Εἰς ὑδατικά διαλύματα καὶ μεταξὺ τῶν τιμῶν pH 5,0 καὶ 7,0 ὑφίσταται ἀποκλειστικῶς ἔν πρὸς τὰ ἔξω ἠλεκτρικῶς οὐδέτερον, διπολικὸν ἰόν, τὸ ὁποῖον κέκτηται τὴν ιδιότητα τῆς συζεύξεως, ἔνεκα τῆς ὁποίας δὲν ὑπακούει εἰς τὸν νόμον τοῦ Beer μέχρι καὶ τῆς συγκεντρώσεως 10^{-5} Mol/Liter.

(Ἐκ τοῦ Βοτανικοῦ Ἐργαστηρίου τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

L I T E R A T U R

- Harms H.: «Handbuch der Farbstoffe für die Mikroskopie», Staufen-Verlag, Kamp-Lintfort (1965).
- Beyer H.: «Lehrbuch der organischen Chemie», S. Hirzel-Verlag, Leipzig (1967).
- Βάρβογλης Γ., Ἀλεξάνδρου Ν.: «Ὄργανικὴ Χημεία», 2α Ἔκδοσις. Θεσσαλονίκη (1967),
- Ruhland W.: Jb. wiss. Bot. 46, 1 (1908).
- Schaede R.: Ber. dtsh. bot. Ges. 41, 345 (1923).
- Küster E.: Z. Mikrosk. 50, 409 (1933).
- Schönleber K.: Z. Mikrosk. 53, 303 (1936).
- Bank, O.: Protoplasma 29, 587 (1938).
- Drawert H.: Planta 29, 179 (1938).
- Arnold E.: Protoplasma 29, 321 (1938).
- Lärz H.: Flora 135, 319 (1942).
- Fritz A.: S. B. Österr. Akad. Wiss., math.-nat. Kl., Abt. I, 160, 789 (1951).
- Betz A.: Planta 41, 323 (1953).
- Tsekos I.: Protoplasma 67, 249 (1969).
- Bethe A.: Naturwiss. 37, 177 (1950).
- Zanker V.: Z. Physik. Chem. 199, 225 (1952).
- Bartels P.: Z. Physik. Chem. N. F. 9-10, 74 (1956-57).
- Hammett L. P., Deyrup A. J.: J. Amer. chem. Soc. 57, 2721 (1932).
- Scharzenbach G.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 40 (1941).
- Bock U.: Flora 154, 99 (1964).
- Drawert H.: «Viralfärbung und Vitalfluorochromierung pflanzlicher Zellen und Gewebe». Protoplasmatologia II D 3, Springer-Verlag, Wien - New York (1968).
- Scheibe G., Zanker V.: Histochem. 3, 122 (1962).

Τὸν παρασκευαστὴν τοῦ Ἐργαστηρίου Βοτανικῆς τοῦ Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης κ. Α. Ζοῦμπον εὐχαριστῶ γιὰ τὴν σχεδίασιν τῶν εἰκόνων τοῦ κειμένου.

ΜΕΛΕΤΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΤΙΝΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΟΡΤΟΚΑΛΟΧΥΜΩΝ

I. ΣΥΜΒΟΛΗ ΕΙΣ ΤΗΝ ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΙΝ ΤΗΣ ΝΟΘΕΙΑΣ ΑΥΤΩΝ

Υπὸ ΓΕΩΡΓΙΟΥ Κ. ΚΑΤΣΟΥΡΑ

Εἰς δύο συνεχεῖς παραγωγικὰς περιόδους ἐμελετήθη ἡ διακύμανσις τῆς περιεκτικότητος τῶν πορτοκαλοχυμῶν εἰς διαλυτὰ στερεὰ, ὀξύτητα, ἐλεύθερα ἀμινοξέα, ἀναγωγικὰς οὐσίας (δείκτης χλωραμίνης), ὀλικὸν ἄζωτον, ἐπὶ μέρους ἀμινοξέα, χρωστικὰς (ἐλεύθεραι ξανθοφύλλαι, ἐστέρες ξανθοφυλλῶν καὶ ἀσαπνοποιήται χρωστικά), βεταΐνην, τέφρα καὶ ἀνόργανα συστατικά (Νάτριον, κάλιον, ἀσβέστιον, μαγνήσιον, φωσφόρον καὶ σίδηρον). Διερευνήθησαν τὰ ὡς ἄνω στοιχεῖα ὡς κριτήρια ἐλέγχου τῆς γνησιότητος τῶν πορτοκαλοχυμῶν.

Εἰσαγωγή

Ἡ συνεχὴς κατ' ἔτος αὐξήσις τῆς παραγωγῆς τῶν ἐσπεριδοειδῶν προσφέρει ὀλονέν καὶ περισσότερον πλεόνασμα καρπῶν πρὸς μεταποίησιν ἀπὸ τὰς βιομηχανίας χυμῶν.

Ἡ τοιαύτη κατάστασις καὶ ἡ ἀναμενομένη μελλοντικὴ αὐξήσις τοῦ πρὸς βιομηχανοποίησιν ποσοστοῦ καρπῶν καὶ δὴ πρὸς παρασκευὴν χυμῶν καθιστᾷ ἀπαραίτητον τὸν καθορισμὸν ἀναλυτικῶν στοιχείων αὐτῶν, πρὸς διαπίστωσιν τῆς γνησιότητος τῶν ὡς καὶ διὰ τὴν ἀξιολόγησιν τῆς ποιότητος τῶν. Τοῦτο δὲ πρὸς τὸν σκοπὸν ὅπως προστατευθῆ ὁ καταναλωτὴς, ὁ ὁποῖος πρέπει νὰ καταναλίσκη προϊόν ὄχι μόνον ἐμφανίζον τὰς ὀργανοληπτικὰς ιδιότητες τοῦ νωποῦ, ἀλλὰ κατέχον ἐπίσης τὰς αὐτὰς πρὸς ἐκεῖνο βιολογικὰς καὶ θρεπτικὰς ιδιότητας.

Ἡ διεθνὴς βιβλιογραφία, ἰδίως κατὰ τὴν τελευταίαν δεκαετίαν, ἔχει ἐμφανίσει πλείστος ὅσας ἐργασίας, ἀναφερομένας εἰς τὴν χημικὴν σύστασιν τῶν πορτοκαλοχυμῶν, ὡς καὶ τὴν διακύμανσιν βασικῶν τινῶν συστατικῶν τῶν καὶ δὴ συναρτῆσαι τοῦ σταδίου ἀναπτύξεως καὶ ὠριμάσεως τῶν καρπῶν. Ἡ πείρα τῶν τελευταίων ἐτῶν, ἐν τούτοις, ἔδειξεν, ὅτι ὁ ἔλεγχος τῆς γνησιότητος τῶν χυμῶν δὲν ἦτο ἀσφαλὴς, ἐὰν οὗτος ἐβασίζετο εἰς στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα παλαιότερον ἐπροτάθησαν ὡς ἀσφαλῆ κριτήρια αὐτῆς.

Ἐν ὄψει ὅθεν τῶν ἀνωτέρω τὸ Ἰνστιτούτον Τεχνολογίας ἐπρογραμματίσει τὴν συστηματικὴν διερεύνησιν τῆς διακυμάνσεως ὠρισμένων συστατικῶν τοῦ Ἑλληνικοῦ πορτοκαλοχυμοῦ, πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς συμβολῆς του εἰς τὰς καταβαλλομένας προσπάθειάς διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς γνησιότητος τῶν παρασκευαζομένων εἰς τὴν χώραν μας πορτοκαλοχυμῶν καὶ τὴν ἀναγνώρισιν γινομένων ἐνίοτε διορθώσεων αὐτοῦ εἴτε διὰ προσθήκης διαφόρων οὐσιῶν, εἴτε διὰ τῆς ἐνσωματώσεως εἰς αὐτὸν πολὺ μεγαλυ-

τέρων, τῶν ἐπιτρεπομένων, ποσοστῶν ἐκ τῶν διαφόρων ἰσθῶν τοῦ καρποῦ (Abledo, ὀλοκλήρου καρποῦ κλπ.) εἴτε καὶ ἀμφοτέρων.

Διὰ τὴν ἐπιτυχῆ καὶ κατὰ τρόπον ἀδιάβλητον ἐπομένως ἀντιμετώπισιν τοῦ ὡς ἄνω θέματος εἶναι προφανές, ὅτι εἶναι ἀπαραίτητον, εἰς πρώτην φάσιν, νὰ ἀναγνωρισθοῦν κατὰ τὸ δυνατόν πληρέστερον τὰ χρησιμοποιούμενα, κατὰ κύριον λόγον, διὰ τὴν παρασκευὴν πορτοκαλοχυμῶν Ἑλληνικὰ πορτοκάλια καὶ συγκεκριμένως νὰ συγκεντρωθοῦν ἀρκετὰ στοιχεῖα ἐπὶ τῶν φυσιολογικῶν διακυμάνσεων τῶν κυριωτέρων συστατικῶν τῶν χυμῶν αὐτῶν ὡς καὶ νὰ διερευνηθῆ ἡ τυχὸν ὑπαρξίς συσχετισμοῦ μεταξὺ αὐτῶν, ἐπὶ τοῦ ὁποῖου νὰ δύνανται τελικῶς νὰ θεμελιωθοῦν θετικὰ συμπεράσματα ἐπὶ τῆς γνησιότητος τοῦ προϊόντος.

Τεχνικὴ πειραματισμοῦ

Εἰς τὴν πρώτην φάσιν τῆς ἐν λόγω ἐρεύνης ἐθεωρήσαμεν, ὅτι εἶναι προτιμότερον νὰ διερευνηθῆ ἡ διακύμανσις μεγάλου, σχετικῶς, ἀριθμοῦ στοιχείων, τὰ ὁποῖα δυνατόν νὰ καθορίζουν τὴν ποιότητα τοῦ προϊόντος, ἀλλὰ εἰς σχετικῶς μικρὸν ἀριθμὸν δειγμάτων (50 δειγμάτων). Τοῦτο δὲ πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς εἰς τὸ βραχύτερον δυνατόν χρονικὸν διάστημα ἐπισημάνσεως ἐκείνων ἐκ τῶν στοιχείων τοῦ πορτοκαλοχυμοῦ, τῶν ὁποίων καὶ μόνον ἡ περαιτέρω μελέτη καὶ συσχετισμὸς θὰ ἦτο δυνατόν νὰ παράσχη τὴν δυνατότητα τῆς ἐπιτυχοῦς ἀντιμετωπίσεως τοῦ ἐν λόγω θέματος.

Ὅπως εἰς δύο συνεχεῖς παραγωγικὰς περιόδους ἀνελύθησαν τὰ συστατικά 50 δειγμάτων πορτοκαλοχυμοῦ ἐκ καρπῶν προερχομένων ἀπὸ τὰς κυριωτέρας περιοχὰς παραγωγῆς ἐσπεριδοειδῶν τῆς χώρας μας, ἦτοι Ἀρτης, Σπάρτης καὶ Κρήτης.

Ἐκαστὸν δεῖγμα (10 Kg καρπῶν) εἴτε ἀποστέλλεται ἐκ τῶν ὡς ἄνω περιοχῶν παραγωγῆς εἰς τὸ Ἰνστιτούτον εἴτε τὸ προμηθευόμεθα ἐκ τῆς κεντρικῆς λαχαναγορᾶς. Οἱ καρποὶ τοῦ δειγματος ἐκχυμοῦν-

* Διεύθυνσις — Ἰνστιτούτον Τεχνολογίας Φυτικῶν Προϊόντων, Ὑπουργεῖον Γεωργίας, Λυκόβρυση — Ἀττικῆς.

ται εις χειροκίνητον έκχυμωτικόν, ό δέ χυμός, άφου διέλθη έκ κοσκίνου 60 Mesh, έμφιαλώνεται άμέσως και άποθηκεύεται εις θερμοκρασίαν -20°K μέχρις ότου χρησιμοποιηθή διά τούς προσδιορισμούς.

Μέθοδοι

Τά στοιχεία του πορτοκαλοχυμού των όποιων έπρογραμματίστη ή διερεύνησις είναι : 1) Διαλυτά στερεά, 2) Όξύτης, 3) Όλικά άμινοξέα (δείκτης φορμόλης), 4) Άναγωγικά ούσια (δείκτης χλωραμίνης), 5) Όλικόν άζωτον, 6) Επί μέρους άμινοξέα, 7) Χρωστικά, 8) Βεταΐνη, 9) Τέφρα και 10) Άνόργανα συστατικά (νάτριον, κάλιον, φωσφόρος, άσβέστιον, μαγνήσιον, σίδηρος).

Οί προσδιορισμοί των άναλυτικών στοιχείων του πορτοκαλοχυμού έγινοντο διά των κατωτέρω μεθόδων :

Στερεά Διαλυτά

Ταυτα προσδιορίζονται διά διαθλασιμέτρου Zeiss εις θερμοκρασίαν 20°C και έκφράζονται εις βαθμούς Brix.

Όξύτης

Τιτλοδότησις του δείγματος διά διαλύματος καυστικού νατρίου 0,1 N παρουσία φαινολοφθαλείνης. Τά αποτελέσματα έκφράζονται επί τοις εκατόν εις άνυδρον κιτρικόν όξύ (γρμ./κ. έκ.).

Δείκτης ώριμότητος

Η τιμή του λόγου των στερεών διαλυτών προς την όξύτητα του δείγματος.

Δείκτης φορμόλης

Έφηρμόστη ή μέθοδος ή άναφερομένη υπό του Calvarano I.³, έχουσα έν συντομία ούτω : 25 κ.έκ. χυμού άραιούνται δι' άπεσταγμένου ύδατος εις 200 κ.έκ., του διαλύματος τοποθετουμένου έν συνεχεία εις ύδρόλουτρον 80°C επί 2 ώρας. Μετά την ψύξιν ρυθμίζεται ή τιμή του pH του διαλύματος εις 8,3, διά διαλύματος καυστικού νατρίου 0,1 ή 1 N, και έν συνεχεία προστίθενται 20 κ.έκ. διαλύματος φορμαλδεύδης, του όποιου ή τιμή του pH έχει προηγουμένως ρυθμισθή όμοίως εις 8,3.

Η παρατηρουμένη άπόκλισις εις την τιμήν του pH έπαναφέρεται διά διαλύματος καυστικού νατρίου N/10.

Έκ των τελικώς καταναλωθέντων κ.έκ. του NaOH N/10 υπολογίζεται ή τιμή του δείκτη φορμόλης εις χιλιοστοϊσοδύναμα (mEq) έλευθέρων άμινοξέων εις 100 κ.έκ. χυμού.

Δείκτης χλωραμίνης

Διά τον προσδιορισμόν του δείκτη χλωραμίνης έχρησιμοποιήθη ή μέθοδος Safina e Trifiro⁴. Ητοι 1 κ.έκ. χυμού, προηγουμένως φυγοκεντρημένον εις 2000 στρ./λεπτόν, φέρεται εις σφαιρικήν φιάλην των 500 κ.έκ. μετ' έσφυρισμένου πάματος, όμοϋ μετά 50 κ.έκ. διαλύματος χλωραμίνης T N/100. Το μίγμα άφίεται έν ήρεμία εις τό σκότος επί 15 λεπτά.

Άκολούθως προστίθενται μερικοί κρύσταλλοι ιωδιούχου καλίου, 5 κ.έκ. διαλύματος θειϊκού όξέος πυκνότητος 10% και όγκομετρείται ή περίσσεια της χλωραμίνης διά διαλύματος θειοθειϊκού νατρίου N/10 παρουσία δείκτη άμύλου. Ο αριθμός των κ.έκ. της χλωραμίνης, ό όποιος άντέδρασε μετά του ένός κ.έκ. του χυμού, έκφράζει τον δείκτην χλωραμίνης.

Όλικόν άζωτον

Ο προσδιορισμός έγινετο κατά την τεχνική την άναφερομένην εις τό A.O.A.C.⁵.

Άμινοξέα

Διά τον προσδιορισμόν των άμινοξέων του πορτοκαλοχυμού έφηρμόστη ή τεχνική των Calvarano¹ και Lewis W.⁶. Εις ταύτην 10. κ.έκ. χυμού, άφου προηγουμένως ή τιμή του pH αυτών ρυθμισθή εις 3 και φυγοκεντρηθούν εις 10000 στρ/λεπτόν, εισάγονται εις στήλην χρωματογραφίας διαστάσεων 10x400 χλσ/τρων.

Ός ρητίνη εις την στήλην χρησιμοποιείται ή κατιοντική ρητίνη ZEO-KARB 225 (52-100 Mesh) εις την ύδρογονοιοντικήν μορφήν της και εις ποσότητα 25 έκ.κ. Πρò έκάστης αναλύσεως ή ρητίνη ένεργοποιείται διά παραμονής της εις διάλυμα ύδροχλωρικού όξέος 2 N επί 12 ώρας και άκολούθως έκπλύνεται δι' άπεστ. ύδατος μέχρις ουδετέρας άντιδράσεως. Ο χυμός διέρχεται έκ της στήλης με ρυθμόν 3 κ.έκ. άνά λεπτόν και άκολούθως προστίθενται 100 κ.έκ. άπεστ. ύδατος. Μετά την διέλευσιν και του ύδατος, προστίθενται κατ' άρχάς 60 κ.έκ. άμμωνιακού διαλύματος 1 N, προς ταχυτέραν έπίτευξιν άλκαλικής άντιδράσεως του ύγρου έκλούσεως, όποτε άμα τή έμφανίσει άλκαλικής άντιδράσεως εισάγονται 100 κ.έκ. άμμωνιακού διαλύματος 2% και συγχρόνως παραλαμβάνεται τό ύγρόν έκλούσεως τό περιέχον τά άμινοξέα εις σφαιρικήν φιάλην των 500 κ.έκ.

Άκολούθως έκπλύνεται ή στήλη δι' 100 κ.έκ. ύδατος, τά όποια συλλέγονται έπίσης εις την φιάλην των 500 κ.έκ.

Τό ύγρόν έκλούσεως της στήλης συμπυκνοϋται εις περιστρεφόμενον συμπυκνωτήν (Flash Evaporator) υπό κενόν και θερμοκρασίαν 40°C. Τό συμπυκνωθέν διάλυμα των άμινοξέων παραλαμβάνεται διά διαλύματος ίσοπροπυλικής άλκοόλης 10%, εις όγκομετρικήν φιάλην των 10 κ.έκ.

Τό έν λόγω διάλυμα είναι έτοιμον πλέον προς έναπόθεσιν του εις τον χάρτην.

Διά τον διαχωρισμόν των άμινοξέων έχρησιμοποιήθη κατερχομένη διπλής διεύθυνσεως χρωματογραφία, εις χάρτην Watman No. 1 διαστάσεως 46x28 έκ. Ούτω 40 μλ έκ του διαλύματος των άμινοξέων έναποτίθεται εις τό σημείον της συμβολής των δύο εύθειών εις τας δύο διαστάσεις του χάρτου και εις άπόστασιν 9 κ.έκ. από τά άκρα αυτού.

Εις την πρώτην διεύθυνσιν των 46 έκ., ως διαλυτικόν έχρησιμοποιήθη μίγμα φαινόλης : ύδατος (4:1) με χρόνον παραμονής του χάρτου εις την φαι-

νόλην 24 ώρας. Έν συνεχείᾳ ἡ φαινόλη ἀπομακρύνεται ἐκ τοῦ χάρτου διὰ τοποθετήσεώς του εἰς θάλαμον μὲ ἀναγκαστικὴν κυκλοφορίαν ἀέρος καὶ εἰς θερμοκρασίαν περιβάλλοντος ἐπὶ 20 ὥρας.

Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς φαινόλης τοποθετεῖται ὁ χάρτης κατὰ τὴν διεύθυνσιν τῶν 26 ἐκ. μὲ διαλυτικὸν μίγμα: *n*-βουτανόλης: ὀξεικοῦ ὀξέος: ὕδατος (4:1:1) μίᾳ φάσις, ἐπὶ 18 ὥρας.

Ἀκολούθως τὸ διαλυτικὸν ἀπομακρύνεται ἐκ τοῦ χάρτου εἰς τὸν αὐτὸν ὡς ἄνω θάλαμον, ἐπὶ 3 ὥρας.

Ὁ χάρτης ἐν συνεχείᾳ ψεκάζεται δι' ἀλκοολικοῦ διαλύματος νινυδρίνης 2%, περιέχοντος μίγμα λουτιδίνης: κολλιδίνης (3:1) 2%. Τὸ χρωματογράφημα ἐν συνεχείᾳ τοποθετεῖται εἰς θάλαμον ξηράσεως θερμοκρασίας 60°C, ἐπὶ 30 min.

Μετὰ τὴν ἐμφάνισιν τοῦ χρωματογραφήματος ἀποκόπτονται ἐπιφάνειαι ἴσων ἐμβαδῶν ἐξ ἑκάστης κηλίδος, αἱ ὁποῖαι ἐν συνεχείᾳ ἐκχυλίζονται εἰς τὸ σκότος διὰ διαλύματος ἀλκοόλης 50% ἐπὶ 30 λεπτά, μετρομένης ἐν συνεχείᾳ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τῶν διαλυμάτων εἰς μ.κ. 570 mμ. ἐκτὸς τῆς ἀσπαριγίνης, τῆς ὁποίας ἡ ὀπτικὴ πυκνότης μετρεῖται εἰς μῆκος κύματος 500 mμ. καὶ τῆς προλίνης, ἡ ὁποία μετρεῖται εἰς μῆκος κύματος 390 mμ.

Ἐπὶ τῇ βάσει ἐξ ἄλλου τῶν ἀποτελεσμάτων μετρήσεων κηλίδων γνωστῶν standard διαλυμάτων ἀμινοξέων, ἐπεξεργασθέντων ὡς ἄνωτέρω περιγράφεται, ὑπελογίσθησαν συντελεσταί, βάσει τῶν ὁποίων προσδιορίζεται ἡ περιεκτικότης τοῦ δείγματος εἰς χιλιοστὰ γραμ. ἐξ ἑνὸς ἑκάστου ἀμινοξέος εἰς τὰ 100 κ. ἐκ. τοῦ χυμοῦ.

Χρωστικαί

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν χρωστικῶν τοῦ πορτοκαλοχυμοῦ ἐφηρμόσθησαν αἱ τεχνικαὶ τῶν Higby⁷ καὶ Pruthi⁸.

α) Ὀλικά καροτινοειδῆ τοῦ χυμοῦ. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ὀλικῶν καροτινοειδῶν τοῦ χυμοῦ ἐφηρμόσθη ἡ εἰς προηγουμένην ἐργασίαν μας⁹ ἀκολουθηθεῖσα τεχνικὴ, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ὁ τελικὸς ὄγκος τοῦ διαλύματος ἔξανίου-ἀκετόνης, τὸ περιέχον τὰς χρωστικὰς τοῦ χυμοῦ, περιωρίσθη εἰς 25 κ. ἐκ.

β) Ἐλεύθεραι ξανθοφύλλα. Τὰ ὡς ἄνω 25 κ. ἐκ. μεταφέρονται εἰς διαχωριστικὴν χοάνην τῶν 100 κ. ἐκ. καὶ ἐκχυλίζονται διὰ διαλύματος μεθανόλης 92%. Ἡ στοιβὰς τοῦ ἔξανίου παραλαμβάνεται εἰς ὄγκομετρικὴν φιάλην τῶν 25 κ. ἐκ., προστίθενται 2,5 κ. ἐκ. ἀκετόνης καὶ συμπληροῦνται δι' ἔξανίου μέχρι τῆς χαραγῆς.

Μέτρησις εἰς σπεκτροφωτόμετρον εἰς 400-470 mμ. (τιμὴ Α).

γ) Ἐστέρες ξανθοφυλλῶν. Ἐν συνεχείᾳ τὰ 25 κ. ἐκ. μεταφέρονται εἰς σφαιρικὴν φιάλην, προστίθενται 10 κ. ἐκ. ἀλκαλικοῦ διαλύματος μεθανόλης (20 γραμ. ὕδροξειδίου τοῦ καλίου εἰς 100 κ.ἐκ. μεθανόλης) καὶ 10 κ. ἐκ. ἰσοπροπυλικῆς ἀλκοόλης. Τὸ ὅλον ἀποστάζεται διὰ καθέτου φυκτῆρος ἐπὶ 10 λεπτά. Μετὰ τὴν ψύξιν τὸ διάλυμα μεταφέρεται εἰς διαχωριστικὴν χοάνην, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος μέχρι

ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐκχυλίζεται διὰ διαλύματος μεθανόλης 92%.

Ἡ στοιβὰς ἔξανίου μεταφέρεται εἰς ὄγκ. φιάλην τῶν 25 κ. ἐκ. ὡς ἄνωτέρω καὶ μετρεῖται εἰς σπεκτροφωτόμετρον εἰς μῆκος κύματος 400-470 mμ. (τιμὴ Β).

Τὰ ὀλικά καροτινοειδῆ τοῦ χυμοῦ ὑπολογίζονται ὡς ἔχει ἡδη περιγραφῆ⁹. Ἡ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν κατανομή τῶν ἔλευθέρων ξανθοφυλλῶν, ἐστέρων τῶν ξανθοφυλλῶν καὶ ἀσαπυνοποιήτων χρωστικῶν, εὐρίσκεται δι' ἀφαιρέσεως τῆς τιμῆς Α ἐκ τῆς τιμῆς τῆς εὐρισκομένης διὰ τὰ ὀλικά καροτινοειδῆ, καὶ τῆς τιμῆς Β ἐκ τῆς τιμῆς Α, ἡ δὲ τιμὴ Β παρέχει τὸ ποσοστὸν τῶν ἀσαπυνοποιήτων χρωστικῶν.

Βεταΐνη

Ἡ βεταΐνη προσδιορίζεται κατὰ τὴν μέθοδον Lewis⁶.

10 κ. ἐκ. χυμοῦ, ἀφοῦ προηγουμένως ρυθμισθοῦν εἰς pH=3 καὶ φυγοκεντρηθοῦν εἰς 5000 στρ/λεπτόν, εἰσάγονται εἰς στήλην Zeokarb 225 ὑπὸ μορφὴν [H⁺]. Τὰ ἀμινοξέα παραλαμβάνονται κατὰ τὴν ἡδη ἀναφερθεῖσαν τεχνικὴν τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν ἀμινοξέων τῆς παρουσίας ἐργασίας.

Τὸ διάλυμα τῶν ἀμινοξέων συμπυκνοῦται εἰς ὄγκον 10 κ.ἐκ. περίπου, φέρεται εἰς pH=7 καὶ διέρχεται ἐκ δευτέρας στήλης διαμέτρου 1 ἐκατ. Ἡ δευτέρα στήλη προετοιμάζεται ὡς ἑξῆς: 500 γραμ. Amberlite Ira 400 καὶ 250 γραμ. Amberlite Irc-50 μετατρέπονται κεχωρισμένως ὑπὸ μορφὴν [OH⁻] καὶ [H⁺] διὰ κατεργασίας των μὲ 2 ὄγκους διαλύματος καυστικοῦ νατρίου 2 N καὶ 2 ὄγκους διαλύματος ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος 2 N, ἀντιστοίχως. Ἀναμιγνύονται 2 ὄγκοι Amberlite Ira 400 καὶ 1 ὄγκος Amberlite Irc-50. Ἐκ τοῦ ἐν λόγω μίγματος εἰσάγεται εἰς τὴν στήλην ποσότης ρητινῶν εἰς ὕψος 5 ἐκ.

Ἀκολούθως ἡ στήλη ἐκπλύνεται διὰ 50 κ.ἐκ. ὕδατος, καὶ τὰ ὑγρά τῆς ἐκλούσεως συμπυκνοῦνται εἰς ὄγκον 5 κ.ἐκ., τὸ διάλυμα φέρεται εἰς pH=1, ψύχεται εἰς 1°C καὶ προστίθεται ἴσος ὄγκος διαλύματος Ammonium Reineckate 1,5% καὶ θερμοκρασίας 1°C ὁμοίως. Ἀφίεται τὸ ὅλον ἐπὶ 3 ὥρον εἰς τοὺς 1-2°C. Ἀκολουθεῖ διήθησις ἐξ ὑαλίνου ἡθμοῦ No. 3, ἐκπλυσίς δι' αἰθέρος καὶ παραλαβὴ τοῦ ἰζήματος δι' ἀκετόνης 70°. Μέτρησις εἰς σπεκτροφωτόμετρον εἰς μῆκος κύματος 525 mμ. Ἡ περιεκτικότης τοῦ δείγματος εἰς χιλιοστόγραμ. βεταΐνης ὑπολογίζεται ἐπὶ τῇ βάσει καμπύλης ἀναφορᾶς χαρασσομένης διὰ γνωστῶν διαλυμάτων βεταΐνης.

Τέφρα

Ἡ τέφρα προσδιορίζεται διὰ καύσεως 100 κ. ἐκ. χυμοῦ εἰς 525°C¹⁰.

Ἀνόργανα συστατικά

Ἡ τέφρα διαλύεται εἰς 100 κ.ἐκ. διαλύματος ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος N/10. Τὸ ἐν λόγω διάλυμα χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν ἐν συνεχείᾳ προσδιορισμὸν τοῦ Na, καλίου, ἀσβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου καὶ φωσφόρου.

Τὰ ἀνωτέρω ἀνόργανα συστατικά προσδιορίζονται κατὰ μεθόδους ἀναφερομένης ὑπὸ γ. Calvanaro¹⁰. ὡς ἀκολούθως :

1) Νάτριοι καὶ Κάλιοι.

Ταῦτα προσδιορίζονται φλογοφωτομετρικῶς κατὰ τὴν ἀκόλουθον τεχνικήν : Τὸ εἰς ὑδροχλωρικόν ὀξύ διάλυμα τῆς τέφρας, ἀραιούμενον εἰς τὸ 10πλάσιον διὰ τὸ νάτριον καὶ εἰς τὸ 50πλάσιον διὰ τὸ κάλιο, μᾶς παρέχει τὰς καταλλήλους ἀραιώσεις διὰ τὴν μέτρησιν τῶν ἐν λόγῳ διαλυμάτων φλογοφωτομετρικῶς, εἰς φλογοφωτόμετρον τύπου Lange-Universal. Τὰ ἀποτελέσματα ἐκφράζονται εἰς χιλιοστόγραμμα νατρίου ἢ καλίου εἰς τὰ 100 κ.έκ. τοῦ χυμοῦ.

2) Σίδηρος.

Προσδιορίζεται σπεκτροφωτομετρικῶς μὲ 0-φαινανθρολίνη κατὰ τὴν ἀκόλουθον τεχνικήν : 10 κ.έκ. μητρικοῦ διαλύματος τῆς τέφρας εἰσάγονται εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 25 κ.έκ. Ἀκολούθως προστίθενται 10 κ.έκ. HCl N/10, 1,05 κ.έκ. ὀξεικοῦ νατρίου 2 M, 1 κ.έκ. ὑδροχλωρικῆς ὑδροξυλαμίνης 10%, καὶ 1 κ.έκ. ὑδροχλωρικῆς ο-φαινανθρολίνης 0,5%.

Ἀφίεται τὸ ὅλον εἰς τὸ σκότος ἐπὶ 1 ὥραν. Ἐν συνεχείᾳ συμπληροῦται δι' ἀπεσταγμ. ὕδατος, ἕως τὴν χαραγὴν καὶ μετράται εἰς σπεκτροφωτόμετρον εἰς μῆκος κύματος 485 μμ.

Ὡς μάρτυς χρησιμοποιεῖται διάλυμα, μὲ τὰ ὡς ἄνω ἀναφερόμενα ἀντιδραστήρια ἐκτὸς τῆς προσθήκης τοῦ δείγματος.

Ἐκ τῆς τιμῆς ἀπορροφήσεως τοῦ δείγματος καὶ ἐκ τῆς καμπύλης ἀναφορᾶς εὐρίσκεται ἡ περιεκτικότης τοῦ δείγματος εἰς γ σιδήρου εἰς τὰ 100 κ.έκ. χυμοῦ.

Ἡ καμπύλη ἀναφορᾶς χαράσσεται διὰ διαλύσεως 0.8635 γρμ. στυπτηρίας ἀμμωνιακοῦ σιδήρου εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 1000 κ.έκ. δι' ὑδροχλωρικό ὀξύς N/10.

Ἐκ τοῦ οὗτω παρασκευασθέντος διαλύματος λαμβάνονται 10 κ.έκ. καὶ ἀραιοῦνται εἰς τὰ 100 κ.έκ. διὰ διαλύματος ὑδροχλωρικό ὀξύς N/10. Ἐκ τοῦ ἐν λόγῳ διαλύματος χαράσσεται ἡ καμπύλη ἀναφορᾶς διὰ παρασκευῆς σειρᾶς standard διαλυμάτων εἰς ὀγκ. φιάλας τῶν 25 κ.έκ., διὰ λήψεως ἀντιστοίχως 2, 4, 6, 8 κλπ. κ.έκ. ἐκ τοῦ μητρικοῦ διαλύματος καὶ συμπληρώσεως εἰς τὸν ὄγκον τῶν 10 κ.έκ. δι' ὑδροχλωρικό ὀξύς N/10 καὶ ἐφαρμογῆς τῆς ἀνωτέρω τεχνικῆς.

3) Ἀσβέστιον καὶ Μαγνήσιον.

Προσδιορίζονται ὀγκομετρικῶς διὰ διαλύματος αἰθυλενοδιαμινοτετραξοεικοῦ Νατρίου (EDTA) κατὰ τὴν κατωτέρω τεχνικήν :

20 κ.έκ. μητρικοῦ διαλύματος τέφρας μεταφέρονται εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 100 κ.έκ. καὶ προστίθενται 1 γρμ. χλωριούχου ἀμμωνίου καὶ διάλυμα ἀμμωνίας 4 N μέχρις ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως ὡς καὶ 2 κ.έκ. ἐπὶ πλέον ἀμμωνίας 4 N.

Τὸ ὅλον φέρεται εἰς βρασμόν, ψύχεται, συμπληροῦται δι' ἀπεσταγμ. ὕδατος καὶ διηθεῖται. Τὸ διηθημα χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν ἐν συνεχείᾳ προσδιορισμόν τοῦ ἀσβεστίου καὶ μαγνησίου.

α) Ἀσβέστιον.

20 κ.έκ. τοῦ διηθήματος, ἀραιοῦνται εἰς 200 κ.έκ. περίπου δι' ἀπεστ. ὕδατος, προστίθενται ἐν συνεχείᾳ 10 κ.έκ. διαιθυλαμίνης ὡς καὶ 15 σταγόνες δείκτου Black-Eriochrom B (0,2 γρμ. εἰς 50 κ.έκ. μεθυλικῆς ἀλκοόλης). Ὀγκομετρεῖται μὲ διάλυμα EDTA N/100 μέχρις ἐμφανίσεως καθαρῶς κυανῆς χρώσεως τοῦ διαλύματος.

Πολλαπλασιάζοντες μὲ 0,2 τὰ καταναλωθέντα κυβ. ἐκ. τοῦ διαλύματος EDTA, λαμβάνομεν τὰ χιλιοστόγραμμα τοῦ ἀσβεστίου τὰ περιεχόμενα εἰς τὰ 20 κ.έκ. τοῦ διηθήματος.

β) Μαγνήσιον.

20 κ.έκ. διηθήματος φέρονται εἰς pH=7 δι' ὑδροχλωρικό ὀξύς, προστίθενται ἐν συνεχείᾳ 3 κ.έκ. ρυθμιστικοῦ διαλύματος (200 κ.έκ. διαλύματος χλωριούχου ἀμμωνίου 30% καὶ 570 κ.έκ. πυκνῆς ἀμμωνίας ἀραιοῦνται εἰς τὸ λίτρον) καὶ 8 σταγόνες δείκτου Black-Eriochrom T (0,15 γρμ. δείκτου καὶ 0,5 γρμ. βορικόν νάτριον διαλύονται εἰς 25 κ.έκ. μεθυλικῆς ἀλκοόλης) καὶ θερμαίνεται εἰς τοὺς 60°C. Μετὰ τὴν ψύξιν, ὀγκομετρεῖται μὲ διάλυμα EDTA N/100 μέχρις ἐμφανίσεως καθαρᾶς κυανῆς χρώσεως. Ἐκ τῶν καταναλωθέντων κ.έκ. ἀφαιρεῖται ὁ ἀριθμὸς τῶν καταναλωθέντων κ.έκ. EDTA διὰ τὸν προσδιορισμόν τοῦ ἀσβεστίου, τὸ δὲ ὑπόλοιπον πολλαπλασιαζόμενον ἐπὶ 0,12, δίδει τὰ χιλιοστόγραμμα τοῦ μαγνησίου εἰς τὰ 20 κ.έκ. τοῦ διηθήματος.

4) Φωσφόρος.

Προσδιορίζεται σπεκτροφωτομετρικῶς μὲ μολυβδαινικό ἀμμώνιον κατὰ τὴν κατωτέρω τεχνικήν : 10 κ.έκ. μητρικοῦ διαλύματος τέφρας ἐξατμίζονται μέχρι ξηροῦ εἰς ὑδρόλουτρον.

Ἐν συνεχείᾳ μεταφέρονται δι' ἀπεσταγμένο ὕδατος εἰς ὀγκομ. φιάλην τῶν 100 κ.έκ. Μετὰ ταῦτα 5 κ.έκ. τοῦ ἐν λόγῳ διαλύματος εἰσάγονται εἰς ὀγκ. φιάλην τῶν 25 κ.έκ. Εἰς ταῦτα προστίθενται 5 κ.έκ. θειϊκοῦ ὀξύς 0,2 N, 2 κ.έκ. μολυβδαινικοῦ ἀμμωνίου 5% καὶ 1 κ.έκ. ὑδροκινόνης 2% (προσφάτως παρασκευῆς).

Ἀφίεται τὸ ὅλον ἐν ἡρεμίᾳ εἰς τὸ σκότος ἐπὶ 15 λεπτά, μετὰ τὴν παρέλευσιν τῶν ὁποίων προστίθεται 1 κ.έκ. μίγματος θειώδους-ὀξίνου θειώδους νατρίου (15 γρμ. ὀξίνου καὶ 20 γρμ. θειώδους νατρίου εἰς 100 κ.έκ.) καὶ φυλάσσεται ἐκ νέου εἰς τὸ σκότος ἐπὶ 15 λεπτά.

Ἀκολούθως συμπληροῦται δι' ἀπεσταγμένο ὕδατος καὶ μετρεῖται ἡ ὀπτική του πυκνότης εἰς σπεκτροφωτόμετρον εἰς μῆκος κύματος 720 μμ.

Ἡ καμπύλη ἀναφορᾶς χαράσσεται διὰ διαλύματος 0,5746 γρμ. μονοξίνου φωσφορικοῦ νατρίου εἰς τὸ λίτρον, καὶ τῆς ἐν συνεχείᾳ ἀραιώσεως τοῦ ἐν λόγῳ διαλύματος εἰς τὸ δέκατον, λήψεως 2,5, 5,0, 7,5, 10 καὶ 15 κ.έκ. καὶ ἐφαρμογῆς τῆς ὡς ἄνω ἀναγραφόμενης τεχνικῆς.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τὰ ἐκ τῶν ὡς ἄνω προσδιορισμῶν ἀποτελέσματα ἀναφέρονται εἰς τοὺς πίνακας I- IX ἐκ τῆς ἐπὶ μέ-

ρους διερευνήσεως τῶν ὁποίων συνάγονται κατ' ἄρχην τὰ κατωτέρω :

Στερεά διαλυτά

Αἱ τιμαὶ τῶν διαλυτῶν στερεῶν κατὰ τὰς περιόδους 1966-67 καὶ 1967-68 ἐκυμάνθησαν εἰς 10.7 ± 0.53 καὶ $11 \pm .51$ ἀντιστοίχως, μὲ ὅρια ἐμπιστοσύνης 95%.

Ἡ διακύμανσις αὕτη, εὐρίσκεται ἐντὸς τῶν ἀναφερομένων τιμῶν διακυμάνσεως τῶν ὀλικῶν διαλυτῶν στερεῶν εἰς τὰ ἑλληνικὰ πορτοκάλια, ὑπὸ ἐτέρων ἐρευνητῶν ^{11, 12, 13}.

Ὄξύτης

Ἡ ὀξύτης τῶν χυμῶν τῶν καρπῶν ἐκπεφρασμένη, ὡς ἐλέχθη, εἰς ἄνυδρον κιτρικὸν ὄξύ κατὰ τὰς περιόδους 1966-67 καὶ 1967-68 ἐκυμάνθη εἰς 1.28 ± 0.20 καὶ 1.70 ± 0.19 ἀντιστοίχως.

Αἱ ἀνωτέρω τιμαὶ συμπίπτουν μὲ τὰς ἀναφερομένης ὑπὸ τῶν ὡς ἄνω ἐρευνητῶν τοιαύτας ^{11, 12, 13}.

Δείκτης Φορμόλης

Αἱ τιμαὶ τοῦ δείκτου φορμόλης (πίνακες I, II καὶ III) διὰ τὰς περιόδους 1966-67 καὶ 1967-68 ἐκυμάνθησαν εἰς 1.47 ± 0.20 καὶ 1.54 ± 0.04 ἀντιστοίχως.

Αἱ ὀριακαὶ τιμαὶ τοῦ δείκτου φορμόλης διὰ ἀμφοτέρας τὰς περιόδους εἶναι 0.86 διὰ τὴν ἐλαχίστην καὶ 2.46 διὰ τὴν μεγίστην. Αἱ ἐν λόγω ὀριακαὶ τιμαὶ τοῦ δείκτου φορμόλης συμφωνοῦν μὲ τὰς ἀναφερομένας εἰς τὰς ἐργασίας τῶν D. Collin ¹⁴, Benk ¹⁵, Saffina ⁶ καὶ Calvarano I. ³, εἰς τὰς ὁποίας σημειοῦνται διακυμάνσεις 1.17-2.61, 1.2-2.6, 1.3-2.1, 1.01-2.56 ἀντιστοίχως. Ἡ μόνη διαφορὰ μεταξὺ τῶν στοιχείων τῶν ὡς ἄνω ἐργασιῶν καὶ τῆς ἡμετέρας περιορίζεται εἰς τὸ ὅτι ἡ εὐρεθεῖσα ὑφ' ἡμῶν ἐλαχίστη τιμὴ τοῦ δείκτου φορμόλης εἶναι μικροτέρα τῆς ὑπὸ τῶν ὡς ἄνω ἐρευνητῶν ἀναφερομένης. Ἐκ τῶν τιμῶν ἐπίσης τοῦ δείκτου φορμόλης τῶν ἀναγεγραφομένων εἰς τοὺς πίνακας μετρήσεων I καὶ II δὲν διαφαίνεται ἡ ὑπαρξίς συσχετισμοῦ μεταξὺ τῶν τιμῶν τοῦ δείκτου φορμόλης καὶ τοῦ σταδίου ὀριμότητος τῶν πορτοκαλίων, ὡς τοιαύτη παρατηρήθη ὑπὸ τοῦ Calvarano I. ³.

Δείκτης χλωραμίνης

Ἡ διακύμανσις τοῦ μέσου ὄρου τῶν τιμῶν τοῦ δείκτου χλωραμίνης διὰ τὰς περιόδους 1966-67 καὶ 1967-68 εὐρέθη ἀντιστοίχως 10.3 ± 1.2 καὶ $11. \pm 30.9$ Ἡ ἐλαχίστη καὶ μεγίστη τιμὴ τοῦ ὡς ἄνω δείκτου δι' ἀμφοτέρας τὰς περιόδους εἶναι 7.2 καὶ 16.7 ἀντιστοίχως.

Π Ι Ν Α Κ Ε Ι

Περίοδος 1966—67		Seasonal Period 1966—67					
a/a	Περιοχή καὶ Ἡμερομηνία δειγματοληψίας	Διαλυτά Στερεά Soluble Solids Brix	Ὄξύτης (as citric acid) °/o	Δείκτης Χλωραμίνης Chloramine value	Δείκτης Φορμόλης Formol value meq/100	*Ὄλικὸν Ἄζωτον Total Nitrogen mg %	Ὄλικὰ καροτινοειδή Total Carotenoids mg/100
No	Region and Date of Sampling						
1.	ΑΤΡΑ 9/1/67	11.5	2.15	11.1	1.84	99	0.58
2.	ΑΡΤΑ 23/1/67	10.4	1.56	10.6	1.12	62	
3.	ΣΠΑΡΤΗ 30/1/67	12.0	1.61	14.2	1.42	106	1.72
4.	ΑΡΤΑ 25/1/67	11.5	1.76	8.8	1.24	60	1.34
5.	ΑΡΤΑ 25/1/67	9.0	1.44	11.2	1.28	116	0.50
6.	ΚΡΗΤΗ 13/2/67	10.6	1.28	10.1	1.52	77	1.81
7.	ΑΡΤΑ 24/2/67	9.2	1.34	9.6	1.33	74	1.00
8.	ΑΡΤΑ 24/2/67	10.1	1.32	—	1.74	55	1.45
9.	ΑΡΤΑ 3/3/67	9.4	1.19	7.2	0.88	97	0.61
10.	ΚΡΗΤΗ 3/3/67	11.5	1.07	8.7	1.28	76	1.40
11.	ΣΠΑΡΤΗ 3/3/67	12.0	1.96	15.8	2.46	140	1.76
12.	ΑΡΤΑ 22/3/67	9.8	1.25	8.7	1.14	64	0.92
13.	ΣΠΑΡΤΗ 22/3/67	12.8	1.01	13.2	2.16	130	1.08
14.	ΚΡΗΤΗ 8/4/67	11.5	0.85	11.8	1.81	103	2.52
15.	ΣΠΑΡΤΗ 8/4/67	10.6	0.70	8.4	1.50	—	
16.	ΑΡΤΑ 8/4/67	10.0	0.97	7.5	0.86	53	1.41
17.	ΑΡΤΑ 6/5/67	9.8	0.80	9.3	1.32	—	
18.	ΚΡΗΤΗ 6/5/67	10.8	0.88	9.8	1.59	—	1.65

Π Ι Ν Α Κ Η Ι Ι

		Περίοδος 1967 - 68					Seasonal Period 1967 - 68			
α/α	Περιοχή και Ήμερομηνία δειγματοληψίας	Διαλυτά στερεά Soluble Solide Brix	Όξινης Acidity (es citric acid) %	Δείκτης Χλωραμίνης Chloramine value	Δείκτης Φορμόλης Formol value meq/100	Όλικόν Άζωτον Total Nitrogen mg./%	Χρωστικά - Pigments			
							Ξανθοφύλλαι - Xanthophyll		Άσαπωνοσιτάι Χρωστικά Non - saponi - fiable %	Όλικά καροτινοειδή Total Carotenoids
No	Region and Date of Samp ling						Ελεύθεροι Free Xanthophyll %	Άστερες Xanthophyll esters %		
1.	ΑΡΤΑ 17/11/67	10.8	2.00	11.0	1.30	66	17.2	78.5	4.3	1.16
2.	ΑΡΤΑ 14/11/67	9.6	2.07	9.1	1.44	63	14.5	77.6	7.9	1.14
3.	ΑΡΤΑ 14/11/67	10.1	2.21	12.3	1.53	73	20.8	73.6	5.6	1.04
4.	ΣΠΑΡΤΗ 16/11/67	12.5	2.17	12.3	—	103	22.4	70.5	7.1	1.56
5.	ΑΡΤΑ 14/11/67	11.5	2.35	9.7	1.43	85	7.0	86.2	6.8	1.07
6.	ΑΡΤΑ 2/12/67	12.1	2.34	12.2	1.65	84	22.4	72.0	5.6	1.52
7.	ΑΡΤΑ	9.8	1.96	9.8	1.14	—	—	—	—	—
8.	ΑΡΤΑ 1/12/67	9.8	1.98	9.8	1.19	70	16.6	76.6	6.8	1.03
9.	ΑΡΤΑ 1/12/67	9.8	—	—	—	—	—	—	—	—
10.	ΑΡΤΑ	9.8	2.03	10.7	1.16	—	15.6	71.1	13.3	1.02
11.	ΑΡΤΑ 13/12/67	11.2	2.22	10.4	—	84	22.6	70.8	6.6	1.69
12.	ΑΡΤΑ 27z1z68	11.4	1.97	13.4	1.61	99	—	—	—	—
13.	ΑΡΤΑ 3/1/67	11.0	1.52	13.2	1.27	88	26.6	60.4	13.0	1.28
14.	ΣΠΑΡΤΗ 14/12/67	11.6	2.79	16.7	1.44	101	17.2	70.2	7.6	1.92
15.	ΣΠΑΡΤΗ 29/11/67	10.6	2.06	—	1.72	—	23.0	66.0	11.0	1.98
16.	ΑΡΤΑ 16/1/68	9.2	1.19	11.6	1.46	83	—	—	—	—
17.	ΑΡΤΑ 21/2/68	9.6	1.10	9.5	1.41	95	13.7	74.1	12.2	1.75
18.	ΣΠΑΡΤΗ 18/3/68	11.5	1.14	—	1.98	—	14.0	74.2	11.8	2.28
19.	ΑΜΑΛΙΑΣ 20 3/68	10.1	1.00	12.9	—	97	8.4	78.3	13.3	2.25
20.	ΑΡΓΟΛΙΔΟΣ 20/3/68	12.0	1.56	13.3	2.12	109	23.2	63.0	13.8	2.50
21.	ΚΡΗΤΗ 20/3/68	13.5	1.78	12.5	1.50	102	9.0	78.3	12.7	2.44
22.	ΑΡΓΟΛΙΣ 4/4/68	10.7	0.88	8.4	1.53	84	19.0	71.0	10.0	2.00
23.	ΑΡΓΟΛΙΣ 4/4/68	10.4	1.11	9.5	1.68	91	25.0	64.3	10.7	2.32
24.	ΑΡΓΟΛΙΣ 4/4/68	11.6	0.78	9.4	1.83	80	28.8	62.0	9.2	2.36
25.	ΚΡΗΤΗ 15/4/68	14.1	1.55	—	—	—	—	—	—	—

Όλικόν άζωτον

Αί έν λόγω τιμαί του δεικτου χλωραμίνης δέν άφίστανται κείνων τών αναφερομένων υπό του Ι. Calvarano³ εις την έργασίαν του όποιου, έν τούτοις, αί όριακαί τιμαί έμφανίζονται κατά τι μεγαλύτεραι.

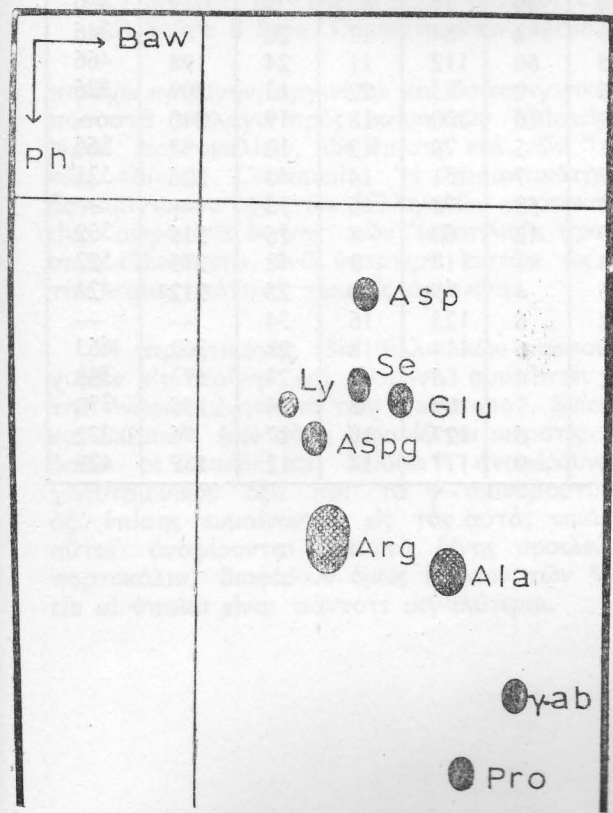
Έκ τών στοιχείων τών πινάκων Ι, ΙΙ και ΙΙΙ υπολογίζεται ότι ή τιμή του μέσου όρου τών τιμών του όλικου άζωτου διακυμάνθη εις 87.32+3.52 με έλαχίστην και μεγίστην τιμήν 53 και 140 χιλιοστγρ./100 κ. έκ. χυμοϋ άντιστοιχως και διά τας δύο περιόδους 1966 - 67 και 1967 - 68.

Π Ι Ν Α Κ Ε Ι Ι Ι

Αναλυτικά συστατικά χυμού Component of juice	Διακύμανσις Range	Μέσος όρος Mean
Διαλυτά στερεά (Brix) Soluble solids (Brix)	9—14.1	10.8±0.52
Όξύτης (εις άν. κιτρικόν όξύ) % Acidity (as an. citric acid) %	0.70—2.79	1.49±0.19
Δείκτης χλωραμίνης Chloramine value	7.5—15.8	10.8±1.0
Δείκτης φορμόλης Formol value meq/100 ml	0.86—2.46	1.50±0.12
Όλικόν άζωτον Total Nitrogen % mg/100 ml	53—140	87.32±3.52
Ξανθοφύλλαι ελεύθεραι Free Xanthophylls	7.0—28.8	18.3±2.8
Ξανθοφύλλαι έστéρες % Xanthophyll esters %	60.4—86.2	71.9±3.0
Άσαπωνοποιήται Χρωστικάι . Non-saponifiable pigments %	4.3—13.8	9.4±1.4
Όλικά καροτινοειδή Total carotenoids mg/100 ml	0.50—2.52	1.54

ΣΧΕΔΙΑΓΡΑΜΜΑ No 1

Χρωματογράφημα άμινοξέων φυσικού πορτοκαλοχυμού, διπλής διεύθυνσεως, κατερχομένης τεχνικής. Διαλύται: 1η διεύθυνσις - Φαινόλη : ύδωρ (4:1). 2α διεύθυνσις-η-βουτανόλη : όξικόν όξύ : ύδωρ(4:1:1)
Orange juice amino-acids chromatogram by descending two - dimensional technique.
Solvents : First - Phenol : water (4:1) Second - n - butanol : acetic acid : water (4:1:1).



Άμινοξέα

Διά τής αναφερθείσης τεχνικής προσδιορίθησαν τά κατωτέρω 8 άμινοξέα, εις τά εξετασθέντα 36 δείγματα. Ήτοι τó άσπαριγινικόν, ή σερίνη, τó γλουταμινικόν όξύ, ή άσπαριγίνη, ή άργινίνη, ή άλανίνη, τó γ-άμινοβουτυρικόν όξύ καί ή προλίνη.

Πέραν τών άνωτέρω εις τά χρωματογραφήματά μας έμφανίζεται καί μία επί πλέον τών 8 κηλίδων, ή όποία άνεγνωρίσθη ώς λυσίνη. Ύπό τās ήμετέρας συνθήκας πειραματισμού ή κηλιδίς τής λυσίνης ήτο άσθενής καί ώς έκ τούτου δέν έπεχειρήθη ποσοστικός προσδιορισμός της. Ή διάταξις τών κηλίδων εις τó χρωματογράφημα έμφανίζεται εις τó σχεδιάγραμμα 1.

Τά άποτελέσματα επί τών 37 δειγμάτων χυμού άναγράφονται εις τόν πίνακα μετρήσεων VI.

Ή έλαχίστη καί μεγίστη τιμή, ώς καί ó μέσος όρος ένός έκάστου άμινοξέος άναφέρονται εις τόν πίνακα V. Βάσει τών άνωτέρω τιμών συνάγεται ότι τó άσπαριγινικόν όξύ, ή προλίνη καί ή άργινίνη ύπερτερούν έναντι τών ύπολοίπων άμινοξέων τού χυμού. Τó στοιχείον τούτο συμφωνεί καί με τά άναφερόμενα εις τήν έργασίαν του I. Calvarano ¹.

Έκ τού πίνακος V έξ άλλου, εις τόν όποϊον άναφέρονται ó μέσος όρος καί ή διακύμανσις τών τιμών τών επί μέρους άμινοξέων, τόσον τών Έλληνικών πορτοκαλίων, όσον καί ξένων, προκύπτει ότι ó έλληνικός πορτοκαλοχυμός έκ «κοινών» πορτοκαλίων

ΠΙΝΑΞΙ V

Περιοχή και ημερομηνία δειγματοληψίας Region and Date of Sampling	Περιεκτικότητα αμινοξέων εις mg/100 ml — Aminoacid concentrations mg/100 ml								
	* Ασπαργινικό οξύ Aspartic acid	Σερίνη Serine	Γλουταμινικό οξύ Glutamic acid	* Ασπαργίνη Asparagine	* Αργινίνη Arginine	* Αλανίνη Alanine	γ-αμινο-βουτυρικό γ-aminobutyric	Προλίνη Proline	* Ολικά Αμινοξέα Total Amino acids
ΑΡΤΑ 9/1/67	68	23	—	56	—	8	19	—	—
ΑΡΤΑ 23/1/67	21	10	10	32	37	4	11	45	170
ΑΡΤΑ 25/1/67	—	8	—	5	35	4	13	119	—
ΑΡΤΑ 25/1/67	12	6	8	45	32	2	8	99	212
ΑΡΤΑ 24/2/67	24	10	4	33	86	4	13	111	295
ΑΡΤΑ 24/2/67	24	11	11	56	14	26	12	232	386
ΑΡΤΑ 3/3/67	14	12	9	17	63	5	17	40	170
ΑΡΤΑ 22/3/67	42	27	28	5	67	13	11	70	263
ΑΡΤΑ 8/4/67	15	13	20	2	49	8	9	92	208
ΑΡΤΑ 6/5/67	13	20	28	3	100	10	—	32	—
ΑΡΤΑ 17/11/67	29	21	31	5	68	14	9	19	196
ΑΡΤΑ 14/11/67	33	23	18	6	80	10	7	43	220
ΑΡΤΑ 14/11/67	83	33	29	5	55	16	8	46	275
ΑΡΤΑ 2/12/67	75	15	18	6	44	8	7	—	—
ΑΡΤΑ 1/12/67	52	25	29	5	45	10	7	107	280
ΑΡΤΑ 13/12/67	74	31	33	6	67	16	18	148	393
ΑΡΤΑ 27/1/68	93	42	37	6	100	20	24	81	304
ΑΡΤΑ 3/1/68	59	29	27	7	77	14	31	150	394
ΑΡΤΑ 16/1/68	25	10	4	3	31	3	22	19	117
ΑΡΤΑ 21/2/68	26	6	8	6	67	7	26	—	—
ΣΠΑΡΤΗ 30/1/67	34	13	14	49	71	62	25	212	480
ΣΠΑΡΤΗ 3/3/67	70	37	29	8	84	17	20	81	346
ΣΠΑΡΤΗ 22/3/67	30	16	15	60	112	11	24	198	466
ΣΠΑΡΤΗ 16/11/67	107	42	53	9	83	22	13	209	526
ΣΠΑΡΤΗ 14/12/67	—	12	2	10	100	18	19	240	—
ΣΠΑΡΤΗ 20/11/67	64	27	31	5	79	13	10	137	366
ΣΠΑΡΤΗ 18/3/67	44	32	27	7	131	14	40	226	521
ΚΡΗΤΗ 13/2/67	32	9	13	53	78	6	13	—	—
ΚΡΗΤΗ 3/3/67	8	7	9	12	60	4	16	216	332
ΚΡΗΤΗ 8/4/67	12	12	4	81	117	3	18	275	522
ΚΡΗΤΗ 20/3/68	45	16	25	4	89	8	25	212	424
ΚΡΗΤΗ 15/4/68	55	27	32	6	123	16	34	—	—
ΑΡΓΟΛΙΔΟΣ 20/3/68	68	31	36	6	114	18	28	362	663
ΑΡΓΟΛΙΣ 4/4/68	18	19	12	4	86	9	27	173	348
ΑΡΓΟΛΙΔΟΣ 4/4/68	31	18	18	7	109	8	24	155	370
ΑΡΓΟΛΙΣ 4/4/68	28	23	15	6	127	10	17	96	322
ΑΜΑΛΙΑΣ 20/3/68	38	26	25	9	117	14	12	187	428

Πίναξ V

Αμινοξέα Aminoacids	Περιεκτικότης αμινοξέων εις mg/100ml — Aminoacid concentration mg/100 ml											
	Έλληνικά «Κοινά» Greek «com- mon» variety		Ιταλικά «Βιονδέ» (α) Italian «Bionde»		Ίσραήλ «Shamouti» (β) Israel «Shamouti»		Καλιφορνίας «Valencia» California «Valencia» (α)		Καλιφόρνια «Navel» California «Navel» (α)		Ιταλικά «Siciliane» Italian «Siciliane» (d)	
	Διακύμανσις Range	M.O. Mean	Διακύμανσις Range	M.O. Mean	Διακύμανσις Range	M.O. Mean	Διακύμανσις Range	M.O. Mean	Διακύμανσις Range	M.O. Mean	Διακύμανσις Range	M.O. Mean
Άσπαριγινικόν όξύ Aspartic acid	8-105	42	23-69	48.2	105-125	115	8-115	66	7-89	43	35-80	53
Σερίνη Serine	6-42	20	5-35	15.6	67.73	70	4-37	17	9-33	28	13-25	19
Γλουταμινικόν όξύ Glutamic acid	2-43	20	6-42	20.9	27-29	28	11-71	42	6-31	20	—	—
Άσπαριγίνη Asparagine	2-81	17	11-84	45.3	—	—	—	35(c)	—	—	43-86	61
Άργινίνη Arginine	14-131	78	13-87	40.5	44-46	45	27-150	104	83-98	72	—	—
Άλανίνη Alanine	2-62	12	6-25	13.5	34-38	36	3-25	19	5-26	17	6-17	10
γ-άμινοβουτυρικόν όξύ aminobutyric acid	7-40	18	4-31	14	—	—	6-254	64	4-33	26	—	—
Προλίνη Proline	19-362	138	18-103	56.8	—	—	49-250	121	6-295	153	—	—

(a) I. Calvarano (Ess-deriv Agr. No. 1, 22-33, 1963).

(b) B. Coussin 8 Z. Samish (J. Fd. Sci. Vol. 33, 197 - 199, 1968).

(c) Singlair 1B. «The orange» Univ. of Calif. Ed. 1961.

(d) Safina 8 Sara: Conserve deriv. agrumari, 4, 93-98, 1955.

περιέχει προλίνη, άργινίνη και άσπαριγινικόν εις ποσοστά ανάλογα προς εκείνα των Valencia και Navel πορτοκαλίων, ώς επίσης και των Ιταλικών «Bionde Communi». Η περιεκτικότης εις άσπαριγινικόν όξύ των Έλληνικών πορτοκαλίων είναι μικρότερα εκείνης των Ίσραηλινής προελεύσεως «Shamouti», ενώ ύπερτερή αυτών ώς προς την περιεκτικότητά των εις άργινίνη.

Η περιεκτικότης των Έλληνικών πορτοκαλοχυμών εις σερίνη και άλανίνη συμπίπτει προς την αναφερομένην υπό των Calvarano¹, Sinclair¹⁷ και Safina¹⁸, ενώ αύτη εμφανίζεται μικρότερα των όσων οί Coussin και Samish¹⁹ αναφέρουν. Το γλουταμινικόν όξύ και τó γ-άμινοβουτυρικόν όξύ επίσης κυμαίνονται εις τας αυτάς τιμάς, ώς αύται αναφέρονται δια τὰ ξένης προελεύσεως πορτοκάγια, διαφέρουν όμως εκείνων των Valencias αϊ όποια είναι πάντοτε μεγαλύτερα.

Τέλος ή περιεκτικότης του Έλληνικού πορτοκαλοχυμού εις άσπαριγίνη φαίνεται να ύστερη έναντι εκείνης του χυμού των ξένης προελεύσεως πορτοκαλίων.

Χρωστικά

Έκ τής διερευνήσεως τής κατανομής των έλευθέρων ξανθοφυλλών, έστέρων των ξανθοφυλλών, ώς και των άσαπωνοποιητών χρωστικών (καροτινίων) εις τον πορτοκαλοχυμόν, κατά την περίοδον 1967 - 68 εύρέθησαν έλεύθερα ξανθοφύλλα εις ποσοστόν 18,6%, έστέρες ξανθοφυλλών εις ποσοστόν 72% και άσαπωνοποίητοι χρωστικοί εις 9,4%.

Η τοιαύτη κατανομή των χρωστικών, δέν αφίσταται εκείνης τής αναφερομένης υπό των Mackinney, Natarayan²⁰ δια χυμόν εκ καρπών τής ποικιλίας Valencia (25%, 66% και 9% αντίστοιχως).

Θεωρείται πάντως σκόπιμον να αναφερθή ένταύθα ότι παρατηρήθη τάσις αύξήσεως του κλάσματος

των άσαπωνοποιητών χρωστικών εκ της ως άνω αναφερομένης τιμής (9.4%) και ως εκ τούτου το θέμα χρήζει περαιτέρω μελέτης.

Βεταΐνη

Είς τον πίνακα VI εμφανίζεται η προσδιορισθείσα περιεκτικότητα των δειγμάτων του πορτοκαλοχυμού εις Βεταΐνην.

Ως εξάγεται εκ των στοιχείων του ως άνω πίνακος η διακύμανσις του μέσου όρου των τιμών της βεταΐνης είναι 51.4 ± 5.6 .

Η εν λόγω τιμή βεταΐνης (πίναξ VII) δια τα

Έλληνικά πορτοκάλια εμφανίζεται μικρότερα εκείνης της αναφερομένης υπό του Lewis W.⁶, ή οποία είναι 72.4 ± 9 . Αντιθέτως η ως άνω τιμή συμφωνεί με την υπό του Coffin¹⁴ αναφερομένην 57.3 ± 14.9 , αν και η επίσημανθείσα υπ' αυτού διακύμανσις της ως άνω τιμής είναι κατά πολύ μεγαλύτερα εκείνης των Έλληνικών πορτοκαλίων.

Η αντίστοιχος μέση τιμή της βεταΐνης δια την υπό του Lewis διδομένην έκφρασιν της βεταΐνης ανά μονάδα Brix, είναι 6.68 χλσγ/βαθμόν Brix και 4.70 χλσγ/βαθμόν Brix δια τα ελληνικά πορτοκάλια.

ΠΙΝΑΞ VI

Περιοχή και Ήμερομηνία δειγματοληψίας Region and Date of Sampling	Διαλυτά Στερεά Soluble Solids Brix	Βεταΐνη Betaine mg/100 ml	Βεταΐνη/Brix Betaine mg per 1°/o sol. solids	Περιοχή και Ήμερομηνία δειγματοληψίας Region and Date of Sampling	Διαλυτά Στερεά Soluble Solids Brix	Βεταΐνη Betaine mg/100 ml	Βεταΐνη/Brix Betaine mg per 1°/o sol. solids
ΑΡΤΑ 9/1/67	11.5	42	3.64	ΑΡΤΑ 14,11,67	9.6	33	3.44
ΑΡΤΑ 23.1.67	10.4	33	3.17	ΑΡΤΑ 14,11,67	10.1	34	3.36
ΣΠΑΡΤΗ 30,1,67	12.0	54	4.50	ΣΠΑΡΤΗ 16,11,67	12.5	54	4.32
ΑΡΤΑ 25,1,67	11.5	—	—	ΑΡΤΑ 14,11,67	11.5	—	—
ΑΡΤΑ 25,1,67	9.0	29	3.18	ΑΡΤΑ 2,12,67	12.1	39	3.21
ΚΡΗΤΗ 13/2,67	10.6	38	3.58	ΑΡΤΑ	9.8	34	3.46
ΑΡΤΑ 24/2/67	9.2	43	4.66	ΑΡΤΑ	9.8	31	3.16
ΑΡΤΑ 24/2/67	10.1	51	5.06	ΑΡΤΑ 1/12/67	9.8	—	—
ΑΡΤΑ 3/3/67	9.4	37	3.93	ΑΡΤΑ	9.8	32	3.26
ΚΡΗΤΗ 3/3/67	11.5	39	3.48	ΑΡΤΑ 13/12/67	11.2	41	3.66
ΣΠΑΡΤΗ 3/3/67	12.0	73	6.09	ΑΡΤΑ 27/1/68	11.4	49	4.30
ΑΡΤΑ 22/3/67	9.8	41	4.17	ΑΡΤΑ 3/1/68	11.0	53	4.81
ΣΠΑΡΤΗ 22/3/67	12.8	—	—	ΣΠΑΡΤΗ 14/12/67	11.6	59	5.09
ΚΡΗΤΗ 8/4/67	11.5	67	5.82	ΣΠΑΡΤΗ 20/11/67	10.6	66	6.22
ΣΠΑΡΤΗ 8/4/67	10.6	64	6.04	ΑΡΤΑ 16/11/68	9.2	55	5.96
ΑΡΤΑ 8/4/67	10.9	—	—	ΑΡΤΑ 21/2/68	9.6	49	5.10
ΑΡΤΑ 6/5/67	9.8	25	2.55	ΣΠΑΡΤΗ 18/3/68	11.5	81	7.05
ΑΡΤΑ 6 5 67	9.8	25	2.55	ΣΠΑΡΤΗ 18/3/68	11.5	81	7.05
ΚΡΗΤΗ 6 5 67	10.8	51	4.72	ΑΜΑΛΙΑΣ 20/3/68	10.1	58	5.76
ΑΡΤΑ 17/11/67	10.8	40	3.80	ΑΡΓΟΛΙΣ 20/3/68	12.0	81	6.75
ΑΡΓΟΛΙΣ 4/4/68	10.4	67	6.45	ΚΡΗΤΗ 20/3/68	13.5	64	4.74
ΑΡΓΟΛΙΣ 4/4/68	11.6	79	6.80	ΑΡΓΟΛΙΣ 4/4/68	10.7	76	7.10
ΚΡΗΤΗ 15/4/68	14.1	91	6.60				

ΠΙΝΑΞ VII

Referance	Βεταΐνη μ. όρος Betaine mean mg
Παρούσα έργασια	51.45 ± 5.63
Lewis W. (6)	72.4 ± 9
Coffin (14)	57.3 ± 14.9

Τέφρα

Έκ στοιχείων του πίνακος VIII προκύπτει, ότι η μέση τιμή της περιεκτικότητας του πορτοκαλοχυμού εις τέφραν είναι 0.36 γρμ./100 κ. έκ. χυμού. Αί αντίστοιχοι τιμαί δια τας περιόδους 1966 - 67 και 1967 - 68 είναι 0.37 και 0.35 ± 0.02 . Η μεγίστη και έλαχίστη τιμή της τέφρας δι' άμφοτέρας τας περιόδους είναι 0.46 και 0.29 γρμ./100 κ. έκ. χυμού. Τόσον η μέση τιμή όσον και η έλαχίστη και μεγίστη τιμή

τῆς τέφρας εἰς τοὺς Ἑλληνικοὺς πορτοκαλοχυμοὺς δὲν ἀφίστανται ἐκείνων τῶν ἀναφερομένων ἀφ' ἐνὸς ὑπὸ τῶν I. καὶ M. Calvarano¹⁰ διὰ τὰ Ἰταλικά πορτοκάλια (μέση τιμὴ 0.36 καὶ ὄρια καὶ τιμαὶ 0.31-0.48) καὶ ἀφ' ἑτέρου ὑπὸ τῶν E. Primo Yufera καὶ J. R. Iranzo²¹ διὰ τὰ Ἰσπανικά πορτοκάλια «Sanquina» (μέση τιμὴ 0.33 καὶ ὄρια καὶ τιμαὶ 0.25 - 0.42) καὶ τέλος διὰ πορτοκάλια διαφόρων ποικιλιῶν ὡς Cadenera, Comuna, Verna (μέση τιμὴ 0.36 καὶ ὄρια καὶ τιμαὶ 0.25 - 0.45).

Ἀνόργανα συστατικά

1) Νάτριον.

Ἐκ τῶν στοιχείων τοῦ πίνακος VIII προκύπτει ὅτι ἡ προσδιορισθεῖσα μέση τιμὴ τοῦ νατρίου εἰς τοὺς χυμοὺς τῶν καρπῶν κατὰ τὰς περιόδους 1966-67 καὶ 1967-68 εἶναι 4.86 καὶ 2.51 ἀντιστοίχως. Ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἐλαχίστην καὶ μεγίστην τιμὴν διὰ τὰς περιόδους 1966-67 καὶ 1967-68, αὕτη κυμαίνεται ἀπὸ 3.0 - 7.8 χλσγ/100 κ. ἐκ. χυμοῦ διὰ τὴν περίοδον 1966-67 καὶ 1.05 - 4.50 χλσγ/100 κ. ἐκ. χυμοῦ διὰ τὴν περίοδον 1967-68.

Αἱ ἐν λόγω τιμαὶ τῆς περιεκτικότητος τοῦ χυμοῦ εἰς νάτριον ἐμφανίζονται ἠϋξημέναι ἔναντι ἐκείνων τῶν ἀναφερομένων ὑπὸ τῶν I. καὶ M. Calvarano¹⁰ διὰ τὰ Ἰταλικά πορτοκάλια, τῶν ὁποίων τὸ νάτριον κυμαίνεται ἀπὸ 1.0 - 2.98 χλσγ/100 κ. ἐκ. χυμοῦ, διὰ τὰ Ἰσπανικά ἐξ ἄλλου πορτοκάλια ἐμφανίζονται ἀκόμη μικρότερα τιμαὶ νατρίου ἐκείνων τῶν Ἑλληνικῶν καὶ Ἰταλικῶν, ὡς τοῦτο ἀναφέρεται εἰς τὰ στοιχεῖα ἐργασιῶν τῶν E. Primo Yufera καὶ J. Royo - Iranzo⁽²¹⁾, οἱ ὅποιοι δίδουν μέσην τιμὴν νατρίου διὰ πορτοκάλια ποικιλίας Sanquina, Comuna, Verna κλπ 0.75%, ἐνῶ ἐξ ἄλλου ἡ ἐλαχίστη καὶ μεγίστη τιμὴ νατρίου διὰ μὲν πορτοκαλοχυμοὺς ἐκ καρπῶν ποικιλίας Sanquina εἶναι 0.22 - 1.50, διὰ δὲ καρπῶν ἑτέρων ποικιλιῶν 0.20 - 1.55 χλσγ/100 κ. ἐκ. χυμοῦ.

2) Κάλιον.

Ἐκ τῶν στοιχείων τῶν ἐτῶν 1966 - 67 καὶ 1967-68 ἐμφανίζεται ὅτι ἡ μέση τιμὴ τοῦ πορτοκαλοχυμοῦ εἰς κάλιον ἐκυμάνθη περὶ τὰ 167 χιλιοστόγραμμα /100 κ. ἐκ. χυμοῦ καὶ 151 ἀντιστοίχως, με ἐλαχίστας καὶ μεγίστας τιμὰς 117 - 215 καὶ 75 - 245 χλσγ/100 κ.ἐκ. χυμοῦ, ἀντιστοίχως δι' ἑκάστην τῶν ὡς ἄνω περιόδων.

Ἐκ τῶν διδομένων ὑπὸ τῶν Calvarano καὶ E. Primo - Yufera διὰ τὰ Ἰταλικά καὶ Ἰσπανικά (διαφόρων ποικιλιῶν) πορτοκάλια στοιχείων, ἡ μέση τιμὴ καλίου κυμαίνεται περὶ τὰς τιμὰς 115.36 καὶ 153.61 ἀντιστοίχως, με ἐλαχίστας καὶ μεγίστας τιμὰς 96.06-143.57 καὶ 94.00 - 200.00 ἀντιστοίχως.

Ἐκ τῶν ἀναφερομένων στοιχείων προκύπτει, ὅτι οἱ Ἑλληνικοὶ πορτοκαλοχυμοὶ παρουσιάζουν εὐρεῖαν διακύμανσιν τῆς περιεκτικότητός των εἰς κάλιον ἰδίως ἐν σχέσει με τὰ δεδομένα διὰ τὰ Ἰταλικά πορτοκάλια στοιχεῖα.

3) Ἀσβέστιον, Μαγνήσιον, Φωσφόρος καὶ Σίδηρος.

Κατὰ τοὺς προσδιορισμοὺς τῶν δύο περιόδων

(1966 - 67 καὶ 1967 - 68) ἡ μέση τιμὴ τῆς περιεκτικότητος τῶν Ἑλληνικῶν πορτοκαλοχυμῶν εἰς ἀσβέστιον, μαγνήσιον, φωσφόρον καὶ σίδηρον (εἰς χιλιοστογ./100 κ.ἐκ. χυμοῦ) ἐκυμάνθησαν περὶ τὰς τιμὰς 18.35, 1.54, 12.4, 0.104 καὶ 14.9, 3.0, 11.0, 0.101 ἀντιστοίχως διὰ τὰς δύο περιόδους.

Ἡ μεγίστη καὶ ἐλαχίστη τιμὴ διὰ τὰ ἐν λόγω στοιχεῖα ἀναφέρεται εἰς τὸν πίνακα IX.

Τὰ στοιχεῖα τὰ ἀναφερόμενα ὑπὸ τῶν I. Calvarano⁽¹⁰⁾ καὶ Primo Yufera⁽²¹⁾ ἀναφέρουν μέσην τιμὴν ἀντιστοίχως διὰ τὸ ἀσβέστιον 6.44 καὶ 13.20, διὰ τὸ μαγνήσιον 2.22 καὶ 10.63, διὰ τὸν φωσφόρον 15.91 καὶ 15.48 καὶ διὰ τὸν σίδηρον 0.282 καὶ 0.240. Ἡ δὲ ἐλαχίστη καὶ μεγίστη τιμὴ ἡ διδομένη ὁμοίως ὑπὸ τῶν ὡς ἄνω ἐρευνητῶν εἶναι ἀντιστοίχως διὰ τὸ ἀσβέστιον 5.09 - 8.75 καὶ 7.40 - 19.60, διὰ τὸ μαγνήσιον 1.07 - 3.82 καὶ 6.99 - 17.63, διὰ τὸν φωσφόρον 13.19 - 18.27 καὶ 7.25 - 21.75 καὶ τέλος διὰ τὸν σίδηρον 0.14 - 0.43 καὶ 0.05 - 0.79.

Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν διδομένων ἀνωτέρω στοιχείων ἐκ τῆς ξένης βιβλιογραφίας ἀφ' ἐνὸς καὶ τῶν ὑφ' ἡμῶν εὐρεθέντων ἀφ' ἑτέρου, συνάγονται τὰ κατωτέρω :

Ὡς πρὸς τὸ ἀσβέστιον : ἡ περιεκτικότης τῶν Ἑλληνικῶν χυμῶν εἶναι ἠϋξημένη ἔναντι τῶν Ἰταλικῆς προελεύσεως πορτοκαλοχυμῶν. Ὡς πρὸς τὸ μαγνήσιον : Οἱ Ἑλληνικοὶ χυμοὶ ἔχουν τὴν αὐτὴν περίπου περιεκτικότητα με τοὺς Ἰταλικούς χυμούς, ἐνῶ ἀμφοτέροι ὑστεροῦν αἰσθητῶς τῶν Ἰσπανικῶν.

Ὡς πρὸς τὸν φωσφόρον: ὁ χυμὸς τῶν Ἑλληνικῶν πορτοκαλιῶν ὑστερεῖ τῶν ξένης προελεύσεως πορτοκαλοχυμῶν, ἐνῶ διαπιστοῦται ἀνάλογος διακύμανσις τῆς ἐλαχίστης καὶ μεγίστης τιμῆς του.

Τέλος ἡ περιεκτικότης εἰς σίδηρον τῶν Ἑλληνικῶν πορτοκαλοχυμῶν εἶναι μικρότερα ἐκείνης τῶν Ἰταλικῆς καὶ Ἰσπανικῆς προελεύσεως πορτοκαλοχυμῶν, μὴ ὑπερβαίνουσα τὰ 0.180 χιλιοστόγραμμα εἰς τὰ 100 κ.ἐκ. τοῦ χυμοῦ, ἐνῶ ἡ ἀντίστοιχος τιμὴ διὰ τοὺς χυμοὺς τῶν Ἰταλικῶν καὶ Ἰσπανικῶν πορτοκαλιῶν εἶναι 0.430 καὶ 0.790 χλσγ/100 κ. ἐκ. πορτοκαλοχυμοῦ.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ἐκ τῆς ὡς ἄνω διερευνησεως τῶν χημικῶν συστατικῶν τοῦ πορτοκαλοχυμοῦ κρίνεται σκόπιμον νὰ ἐπισημανθοῦν ὠρισμένα σημεῖα, τὰ ὁποῖα πιθανὸν νὰ συμβάλουν εἰς τὴν δυνατότητα ἐλέγχου τῆς γνησιότητος τοῦ πορτοκαλοχυμοῦ.

Κατ' ἀρχὰς ὁ δείκτης φορμόλης, ὁ δείκτης χλωραμίνης καὶ τὸ ὀλικὸν ἄζωτον ἐμφανίζουν τιμὰς με μεγάλην διακύμανσιν, ἡ ὁποία δὲν φαίνεται νὰ συσχετίζεται οὔτε με τὸ στάδιον ὠριμότητος τῶν καρπῶν οὔτε με τὴν προέλευσιν τοῦ δείγματος.

Ἐκ τῶν ἀμινοξέων, ὡς ἤδη ἔχει ἀναφερθῆ, ὑπερτεροῦν ἡ προλίνη, ἀσπαριγινικὸν ὀξύ καὶ ἀργινίνη. Γενικῶς ἡ περιεκτικότης τοῦ χυμοῦ εἰς ἀμινοξέα, πλὴν τῆς ἀσπαριγίνης, ἡ ὁποία φαίνεται νὰ ὑστερῆ ἐκείνης τῶν ξένης προελεύσεως χυμῶν, εὐρίσκεται εἰς συμφωνίαν με τὰ σχετικὰ δεδομένα διὰ τοὺς Ἰταλι-

Πίναξ ΙΧ

Ἀνόργανα συστατικά Inorganic components	Περίοδος 1966 - 67 Period 1966 - 67		Περίοδος 1967 - 68 Period 1967 - 68		Διακύμανσις Total	
	Διακύμανσις Range	M.O. Mean	Διακύμανσις Range	M.O. Mean	Διακύμανσις Total	M.O. Mean
Τέφρα Ash %	0.31—0.46	0.37	0.29—0.46	0.35	0.29—0.46	0.36
Νάτριον mg/100 ml Sodium	3.0—7.8	4.86	1.05—4.50	2.51	1.05—7.8	3.68
Κάλιον mg/100 ml Potassium	117—125	167	75—245	151	75—245	159
Ἀσβέστιον mg/100 ml Calcium	16.5—21.5	18.35	9.5—28.5	14.9	9.5—28.5	16.6
Μαγνήσιον mg/100 ml Magnesium	0.6—3.3	1.54	0.3—6.3	3.0	0.3—6.3	2.27
Φωσφόρος mg/100 ml Phosphorus	8.7—17.8	12.4	6.6—14.8	11.0	6.6—17.8	11.7
Σίδηρος mg/100 ml Iron	0.062—0.170	0.104	0.056—0.180	0.101	0.056—0.180	0.102

κῆς καὶ Ἀμερικανικῆς (Καλιφορνίας) προελεύσεως χυμούς, ἐνῶ διαφέρει αἰσθητῶς ἀπὸ τοὺς χυμούς τῶν Ἰσραηλινῆς προελεύσεως καρπῶν.

Ἡ διάταξις τῶν κηλίδων τῶν ἀμινοξέων εἰς τὸ χαρτοχρωματογράφημα καὶ ἡ ἀπουσία κηλίδος γλυκίνης, τοῦλάχιστον μὲ τὴν ἐφαρμοζομένην τεχνικήν, εἰς τὸν ἑλληνικὸν φυσικὸν πορτοκαλοχυμὸν, παρέχουν τὴν δυνατότητα τῆς ἐπισημάνσεως τυχόν μεταβολῆς τῆς συστάσεως τῶν ἀζωτούχων συστατικῶν τοῦ φυσικοῦ πορτοκαλοχυμοῦ διὰ προσθήκης ἀζωτούχων οὐσιῶν (ζελατίνης, κλπ.).

Ἡ κατανομή τῶν ἐπὶ μέρους χρωστικῶν τοῦ πορτοκαλοχυμοῦ, συμφώνως πρὸς τὰ διεθνή δεδομένα, ἐπιτρέπει ἐπίσης τὴν ἀναγνώρισιν τῆς τυχόν χρώσεως τοῦ πορτοκαλοχυμοῦ, ἐκ τῆς μεταβολῆς τῆς ἑκατοστιαίας ἀναλογίας τῶν ἐλευθέρων ξανθοφυλλῶν, τῶν ἐστέρων τῆς ξανθοφύλλης καὶ τέλος τῶν ἀσαπνοποιήτων χρωστικῶν.

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν περιεκτικότητα τοῦ χυμοῦ εἰς βεταΐνην ἢ μικρὰ παρατηρηθεῖσα διακύμανσις τῆς πιθανὸν νὰ ἐπιτρέψῃ τὴν χρησιμοποίησίν της ὡς τοῦ ἀσφαλεστέρου κριτηρίου ἐλέγχου τῆς γνη-

σιότητος τοῦ πορτοκαλοχυμοῦ. Ἦδη ἐκ τῶν πρκαταρκτικῶν ἐξετάσεων κατέστη δυνατόν νὰ διαπιστωθῇ διόρθωσις ἢ νοθεία δειγμάτων πορτοκαλοχυμῶν ἐπὶ τῆ βάσει καὶ μόνον τῆς περιεκτικότητος αὐτῶν εἰς Βεταΐνην.

Ἐκ τῆς διερευνήσεως τέλος τῶν ἀνοργάνων συστατικῶν τῆς τέφρας τοῦ πορτοκαλοχυμοῦ διεπιστώθη ἡξημένη περιεκτικότης αὐτοῦ εἰς νάτριον καὶ ἀσβέστιον, συγκριτικῶς μὲ δεδομένα τῆς ξένης βιβλιογραφίας διὰ χυμούς ἄλλων χωρῶν καὶ μειωμένη εἰς φωσφόρον καὶ σίδηρον. Ἡ περιεκτικότης εἰς κάλιον καὶ μαγνήσιον τέλος τῶν ἑλληνικῶν χυμῶν συμπίπτει πρὸς τὴν ἀναφερομένην ὑπὸ τῆς ξένης βιβλιογραφίας διὰ τὰ στοιχεῖα αὐτά.

Ἀπομένει τέλος ν' ἀναφερθῇ, ὅτι ἡ συστηματικὴ διερεύνησις τῆς τυχόν συσχετίσεως μεταξὺ τῶν διαφόρων χημικῶν συστατικῶν δύναται νὰ παράσχη τὴν δυνατότητα καθορισμοῦ σχέσεως χαρακτηριζόντων αὐθεντικὸν πορτοκαλοχυμὸν καὶ ἐπὶ τῆ βάσει τῶν ὁποίων θὰ δύναται νὰ πιστοποιηθῆται ὠρισμένον εἶδος νοθείας του.

ADULTERATION OF ORANGE JUICE

I. Studies on some chemical constituents of Greek orange juice.

by GEORGE K. KATSOURAS *

The knowledge of composition and variation of the various orange constituents can be considered to offer a positive contribution to problems related to the adulteration of orange juice.

Therefore, the variation of some orange components was examined in Greek oranges selected from different regions of Greece, extracted with stainless steel hand reamer, strained through a 60-mesh screen and preserved in deep freezing.

The analyzed constituents and the obtained results are recorded in tables I—IX.

It is considered useful to discuss briefly the obtained results to the purpose of presenting some points that may contribute to the knowledge of Greek orange juice.

The formol value (mean 1.50 meq/100 ml, range 0.86-2.46), the chloranine value (mean 10.8, range 7.5-15.8) and the total nitrogen content (mean 87.32% (mg/ml), range 53-140) of Greek orange juice appear to have great variations that can be correlated neither to the maturity of the fruit nor to the origin of the sample.

The aminoacids of orange juice are separated by descending paper chromatography and estimated spectrophotometrically. It was determined 8 aminoacids from which the main aminoacids of Greek orange juice was proline (mean 138 mg/100 ml, range 19-362), aspartic acid (mean 42 mg/100 ml, range 8-105) and arginine (mean 78 mg/100 ml, range 14-131).

The study of the obtained results shows that the most aminoacids content of the Greek orange juice are in agreement with similar data of other authors^{17, 18, 19} while they are not with data reported for the Israeli juices¹⁹.

Anyway, asparagine content of Greek orange juice appear to be less than those reported for Italian and California orange juice.

The arrangement of the aminoacid spots and the absence of glycine spot on the chromatogram can be considered useful, particularly in cases of adulterating orange juice with the addition of aminoacid preparations, gelatin and other N-additives.

The distribution of orange pigments, as free Xanthophylls, xanthophyll esters and non-saponifiable pigments which for Greek orange juice are 18.3%, 71.9% and 9.4% respectively, may be offered as a criterion in detecting the addition of orange juice coloring.

Betaine content of Greek orange juice has a mean value of 51.45 ± 5.63 mg/100 ml. This value shows similar variation with that reported by Lewis and preliminary studies on using the betaine value in detecting adulterated orange juice have been proved successful.

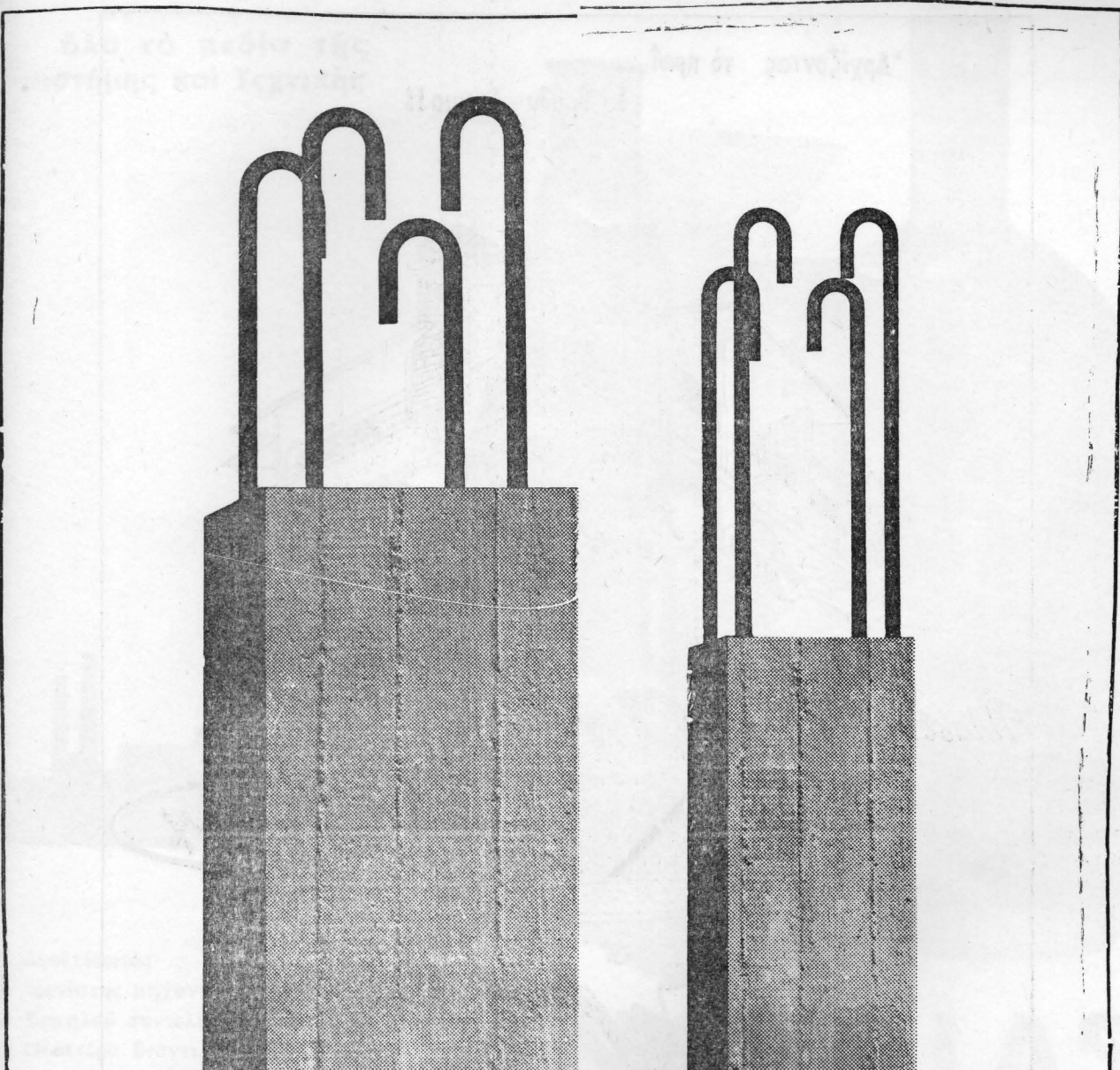
Finally, the inorganic constituents of Greek orange juice (tables VIII and IX) are found as follow: Ash 0.36%, Sodium 3.68 mg/100 ml, Potassium 159 mg/100 ml, Calcium 16.6 mg/100 ml, Magnesium 2.77 mg/100 ml, Phosphorus 11.7 mg/100 ml and Iron 0.120 mg/100 ml.

A comparison of these results with those obtained by other authors for Italian and Spanish citrus fruit, shows that Greek orange juice contains more sodium, more calcium; equal potassium and magnesium (but not for Spanish orange juice that is referred²¹ to have a magnesium mean of 10.63 mg/100 ml); but less phosphorus and iron than the Spanish²¹ and Italian¹⁰ orange juice.

* Technological Institute for Plant Products,
Ministry of Agriculture,
Lycovrissi - Attikis. Greece

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. I. Calvarano: *Essenze-derivati agrumari* No. 1, 22-23, 1963.
2. R. Sawyer: *J. Sci. Fd. Agr.* 14, 302, 1963.
3. I. Calvarano: *Essenze-derivati agrumari* No. 1, 3-25, 1960.
4. Safina e Trifiro: *Conserve deriv. agr.* No. 6, 12, 1957.
5. A.O.A.C., *Methods of analysis*, 12-13, 1950.
6. Lewis W.: *J. Sci. Fd. Agric.* Vol. 17 (7), 316-320, 1966.
7. Higby W.: *J. Ed. Sci.* 27, 42, 1962.
8. Pruthi et al: *J. Fd. Sci.* 505, 1958.
9. Κατσούρας Γ.: *Δελτίον Ίνστ. Τεχν. Φυτικών Προϊόντων* No 3, 67, 1965.
10. I. Calvarano: *Essenze-derivati agrumari* No. 3, 171-186, 1962.
11. Ξεάρχος Κ. — Άσπρίδης Ι.: *Δελτίον Ίνστ. Τεχν. Φυτικών Προϊόντων*. No 2, 4 - 47, 1965.
12. Ξεάρχος Κ. — Άσπρίδης Ι.: *Δελτίον Ίνστ. Τεχν. Φυτικών Προϊόντων*, No 3, 9 - 42, 1965.
13. Ξεάρχος Κ. — Άσπρίδης Ι.: *Δελτίον Ίνστ. Τεχν. Φυτικών Προϊόντων*. No 4, 5 - 42, 1965.
14. Coffin D.: *J. A.O.A.C.* Vol. 51, No. 6, 1199, 1968.
15. Benk E.: *Süsswaren* 1, 45, 1947.
16. Safina G.: *Conserve derivati agrum.* 2, 178, 1953.
17. Sinclair B.: «The orange» Univ. of Calif. 1961.
18. Safina e Sara.: *Conserve deriv. agrum.* 4, 93-98, 1955
19. Coussin B. e Samish Z.: *J. Fd. Sci.* Vol. 33, 197-199, 1968.
20. Mackinney e Natarayan: *J. Sci Ind. Research*, 11 (B), 416, 1962.
21. Primo E., Yufera Royo-Iranzo I.: *Agroquimica y Tecnologia de Alimentos*. Vol. 5 (4), 471, 1965.

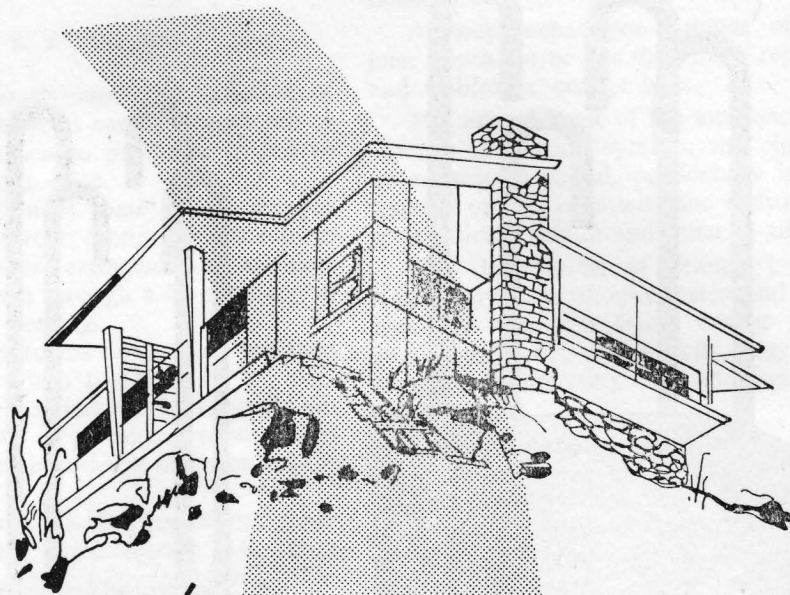


**ΤΣΙΜΕΝΤΑ
ΗΡΑΚΛΗΣ**



JENA[®] GLASWERK SCHOTT & GEN., MAINZ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ

Ἀρχίζοντας τὸ πρῶτ...
Τὸ βράδυ ἕτοιμο!!



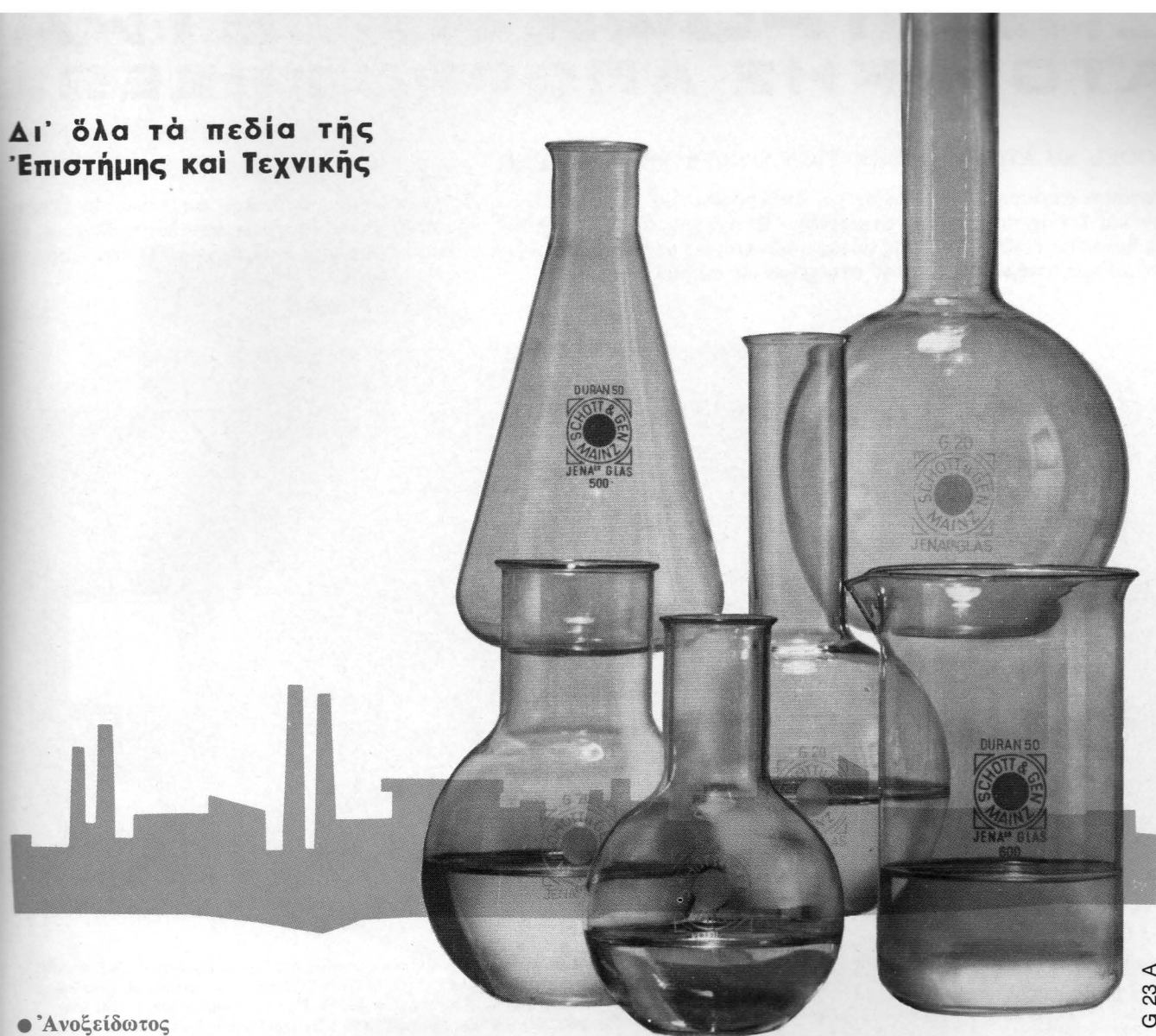
μέ
Πλαστικά Χρώματα

Artex



Χρωτέχ

Δι' ὅλα τὰ πεδία τῆς
Ἐπιστήμης καὶ Τεχνικῆς



- Ἀνοξειδωτος
- Μεγίστης μηχανικῆς ἀντοχῆς
- Χαμηλοῦ συντελεστοῦ διαστολῆς
- Οὐδέτερα ἔναντι εὐαίσθητων οὐσιῶν
- Λείας, ἄνευ πόρων ἐπιφανείας

Διαρκῆς παρακαταθήκη διὰ Ν. ΕΛΛΑΔΑ
Φαρμακεῖον Π. Α. ΜΑΡΙΝΟΠΟΥΛΟΥ — Ἀθῆναι
Ἑλ. Βενιζέλου & Πατησίων Τηλ. 624.901 - 624.905



ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ
ΔΡ. Κ. Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ
ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ & ΣΥΣΚΕΥΑΙΑ
ΞΕΝΟΦΩΝΤΟΣ 10 - ΑΘΗΝΑΙ (118) ΤΗΛ. 235.139

JENA^{ER} GLAS[®]

DURAN 50-GERÄTEGLAS 20

Ὡς βοριοπυριτωκαὶ ὑαλοὶ ὑψίστης χημικῆς σταθερότητος πληροῦν τὰς πλέον εἰδικὰς ἀπαιτήσεις ποὺ τίθενται διὰ χημικὰς συσκευὰς. Ὁ μικρὸς συντελεστὴς διαστολῆς ἢ ὡς ἐκ τούτου μεγάλη ἀντοχὴ εἰς θερμικὰς μεταβολὰς καὶ ἡ χημικὴ ἀνθεκτικότης κατέστησαν τὸ DURAN 50 τὴν κατ' ἐξοχὴν ὑαλον διὰ τὴν κατασκευὴν μεγάλων συσκευῶν καὶ ἐγκαταστάσεων εἰς τὴν χημικὴν βιομηχανίαν. Ὡς κυρίως κατάλληλος διὰ ἐργαστηριακοὺς σκοποὺς θεωρεῖται διεθνῶς ἡ ὑαλος GERÄTEGLAS 20 μὲ τὴν ἐξαιρετικὴν σταθερότητά της ἔναντι ἀλκαλικῶν καὶ ὀξείων διαλυμάτων.

Ζητήσατε τὸν ἀναλυτικὸν Κατάλογον Νο 60

G 23 A

JENA^{ER} GLASWERK SCHOTT & GEN., MAINZ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ

ΣΠΕΚΤΡΟΦΩΤΟΜΕΤΡΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΕΩΣ

MODEL 303 ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER

Όργανο μείστης εδαισησίασ και άποδόσεωσ, διά ταχείασ και άκρίβεισ ποσοτικασ άναλύσεισ άπάντων τών μετάλλων και έπαμφοτεριζόντων στοιχείων. Έπιτυγχανεται ό ποσοτικός προσδιορισμός 15 στοιχείων έντός όλιγότερον τής ήμισείασ ώρας. Ό χρόνος ούτος μειώνεται εις μερικά δευτερόλεπτα, όταν πρόκειται περι άλλεπαλλήλων ποσοτικών προσδιορισμών του αύτου στοιχείου εις σειράν δειγμάτων.



Among the metals and semi-metals that can be detected and measured in ppm or even ppb quantities are:

Detection Limit	Element	Detection Limit	Element
0.5	Aluminium*	0.01	Manganese
0.2	Antimony	0.5	Mercury
1.0	Arsenic	0.2	Molybdenum
1.0	Barium	0.05	Nickel
0.05	Beryllium*	1.0	Palladium
0.2	Bismuth	0.5	Platinum
0.01	Cadmium	0.005	Potassium
0.01	Calcium	0.3	Rhodium
0.05	Cesium	0.02	Rubidium
0.01	Chromium	1.0	Selenium
0.15	Cobalt	0.02	Silver
0.005	Copper	0.005	Sodium
1.0	Gallium	0.02	Strontium
0.1	Gold	0.5	Tellurium
0.5	Indium	1.0	Titanium*
0.05	Iron	0.2	Thallium
0.15	Lead	2.0	Tin
0.005	Lithium	0.5	Vanadium*
0.003	Magnesium	0.005	Zinc

*Ένδεικνυται εις τούσ κυριότερούσ τομέισ έρευνής και βιομηχανίασ και κυρίωσ εις:

- 1) ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΙΑΤΡΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ : π.χ. ποσοτικοί προσδιορισμοί σειρήσ Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn εις τό αίμα, ούρα, ίστουσ κτλ.
- 2) ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ : Προσδιορισμός ίχνών Pb, As, Cd, Zn, Hg, Tl κτλ.
- 3) ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΝ ΧΗΜΕΙΑΝ : Ποσοτικαί άναλύσεισ μετállων και ίχνοστοιχείων εις έδάφη, φυτά, λιπάσματα, ζωικά και φυτικά προϊόντα κτλ. (Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mo, Mn, Cr, Fe κτλ.). Μέχρι 600 άναλύσεισ ήμερησίωσ.
- 4) ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΝ : Ποσοτικαί άναλύσεισ κρμμάτων σιδήρου, χάλυβοσ, χαλκού, άλουμινίου, μαγνησίου κτλ.
- 5) ΓΕΩΛΟΓΙΑΝ : Ποσοτικαί άναλύσεισ όρυκτών, έδαφών, πετρομάτων, ύδάτων.
- 6) ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ : Ταχείαι ποσοτικαί άναλύσεισ άπάντων τών μετállων εις τρόφιμα, ζύθον, οίνον, έλαια, γάλα, χυμούσ κτλ.
- 7) ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ & ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ : Ταχείαι ποσοτικαί άναλύσεισ εις βενζίνην (Pb), έλαια λιπάνσεωσ (Ag, Ba, Cr, Cu, Fe, Na, Pb), άκάθαρτον πετρέλαιον (Cu, Fe, Ni), κτλ.
- 8) ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ ΥΦΑΣΜΑΤΩΝ & ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ : Ποσοτικαί ταχείαι άναλύσεισ όλων τών μετállων.

*Η άκρίβεια τής ποσοτικής άναλύσεωσ είναι συνήθωσ καλλιτέρα του 1 % έπι τής εκάστοτε περιεχομένησ ποσότητοσ του μετállου. Μεταξύ τών στοιχείων τών δυναμένων να άνιχνευθοϋν εις έλαχίστασ ποσότητασ ppm ή και ppb είναι τά παραπλεύρωσ άναφερόμενα.

ΕΤΕΡΟσ ΤΥΠΟσ :

MODEL 290 ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER

Ζητήσατε περισσοτέρας πληροφορίασ, βιβλιογραφίαν και έντυπα :

PERKIN-ELMER

U.S.A.
W. Germany
United Kingdom
Japan
Switzerland

ΓΕΝΙΚΟΙ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΟΙ : ΔΡ. Κ. Ι. ΒΑΜΒΑΚΑΣ - ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ & ΣΥΣΚΕΥΑΙΑ
ΞΕΝΟΦΩΝΤΟΣ 10 - ΑΘΗΝΑΙ (118) - ΤΗΛ. 235.138 - ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ: ΕΡΜΟΥ 53 - ΤΗΛ. 79.038



Μοναδικά στου κόσμου

Γιατί είναι τὰ
μόνα
πού παρασκευάζονται
από άγνό έλαιόλαδο



Ε.Π.Ε. ΚΑΙΝΕΤΑΕ ΚΑΤΕΧΝΙΚΗ

ΚΑΤΕΧΝΙΚΗ ΚΑΙΝΕΤΑΕ Ε.Π.Ε.

S.A.
iany
dom
ipam
land

YAI
8.035

ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΩΝΣΤΑΣ Ε.Π.Ε.

Μελετά και εκτελεί πάσης φύσεως έργα αναγόμενα εις την ανόργανον και οργανικήν χημικήν βιομηχανίαν, βιομηχανίαν γεωργικῶν προϊόντων και τροφίμων, παραγωγὴν και ραφινάρισμα ἐλαίων, λιπῶν και παραγῶγων πετρελαίου, ἐφαρμογὰς τοῦ ὕδατος εις τὴν βιομηχανίαν κ.λ.π.

Ἐπὶ τῶν ἀνωτέρω πεδίων ἡ ΤΕΧΝΙΚΗ ΚΩΝΣΤΑΣ

- ἀναλαμβάνει τὴν τεχνικὴν και οἰκονομικὴν προμελέτην και τελικὴν μελέτην.
 - σχεδιάζει λεπτομερῶς τὸ πρὸς ἐκτέλεσιν ἔργον.
 - ἐκτελεῖ ὡς γενικὸς ἀνάδοχος τὰ ἀνωτέρω ἔργα ἐν συνεργασίᾳ με εἰδικευμένους οἴκους και τεχνικὰς ἐταιρείας.
 - μελετὰ και προγραμματίζει ἐπεκτάσεις και ἐκσυγχρονισμοὺς ὑφισταμένων ἐργοστασίων βάσει τῆς νεωτέρας τεχνικῆς.
 - ἀναθέτει παραγγελίας μηχανημάτων και ὑλικῶν εις τὸ Ἐξωτερικὸν και τὸ Ἐσωτερικόν.
 - διευθύνει τὰ ἔργα κατασκευῆς ἐργοστασίων.
 - παρέχει πᾶσαν τεχνικὴν βοήθειαν μέχρι τῆς θέσεως εις λειτουργίαν.
- Ἡ ἀξία τῶν 100 βιομηχανικῶν ἔργων ποὺ ἔχομεν μελετήσει και ἐκτελέσει πλησιάζει τὸ ἐν δισεκατομμύριον δραχμὰς.

συμβουλα
μελεται
κατασκευαι
βιομηχανικων
εργων

KONSTAS

ENGINEERING LTD.

ΤΕΧΝΙΚΗ

ΚΩΝΣΤΑΣ

Ε.Π.Ε.

ΠΛΑΤΕΙΑ ΒΙΚΤΩΡΙΑΣ 5 · ΑΘΗΝΑΙ 104
ΤΗΛΕΦΩΝΑ: 839.974 · 887.669