

ΤΟΜΟΣ 35ος

ΜΑΡΤΙΟΣ - ΑΠΡΙΛΙΟΣ 1970

ΑΡΙΘΜΟΣ 3-4

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΙΣ

VOLUME 35th

MARCH - APRIL 1970

NUMBER 3-4

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΟΣ 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

ΜΙΛΤΙΑΔΗΣ ΒΑΡΝΑΒΑΣ
ΠΑΥΛΟΣ ΔΗΜΟΤΑΚΗΣ
ΠΑΣΧΑΛΗΣ ΜΟΣΧΟΣ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΟΡΟΣ
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΛΑ

'Εκ του Διοικητικού Συμβουλίου

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ, Γεν. Γραμματέας
ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΜΠΟΥΡΑΣ, Ταμίας



ΓΡΑΦΕΙΑ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

'Οδός Κάνιγγος 27 (δρόμος 6ος)
Τηλ. 621-524 και 629-266

ΕΤΗΣΙΑΙ ΣΥΝΔΡΟΜΑΙ

I. α) Βιομηχανία, 'Οργανισμοί, 'Επιχειρήσεις Δρχ. 500	
β) Τράπεζαι » 500	
γ) 'Ιδιώται » 200	
δ) Φοιτηταί » 100	
II. 'Εξωτερικοῦ \$ 12	

SUBSCRIPTION

For 1 year \$ 12	
Single copy \$ 1	

Correspondence regarding any subject
should be addressed to: «Chimika Chronika»,
27, Kaningos Street, Athens (147), Greece.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ



	Σελ.
◊ I. ΝΙΚΟΚΑΒΟΥΡΑ καὶ Γ. ΒΑΣΙΛΟ- ΠΟΥΛΟΥ: 'Η φασματική κατανομή τῶν συστατικῶν τῆς λουμινόλης.	29
◊ ΠΑΝ. ΓΟΥΡΔΟΥΛΗ: Μικροβιολο- γικαὶ ἔρευναι ἐπὶ τῶν βλαστομυκή- των τῶν σταφυλῶν τῆς Κορινθιακῆς νωπῆς καὶ ξηρᾶς.	33
◊ Ε. Μ. ΒΛΑΧΑΚΗ: 'Επίδρασις ἁ- λάτων μαγνησίου ἐπὶ τῶν λουτρῶν Νικελίου	43
◊ Γ. Π. ΚΑΡΔΑΣΗ: Διαβρωτικὴ τάσις τῶν φυσικῶν ὑδάτων ἐπὶ τοῦ σιδή- ρου καὶ ἔλεγχος αὐτῆς.	46
◊ ΧΡ. ΙΟΡΔΑΝΙΔΗ: Χημικὴ ἀνάλυσις διὰ τῆς φασματογραφίας ἐκπομπῆς. Μέθοδος ἠλεκτρικοῦ τόξου καὶ σπιν- θῆρος.	50
ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ.	55



CONTENTS

◊ J. NIKOKAVOURAS and G. VASSI- LOPOULOS: The spectral distribution of the luminol components.	p. 29
◊ E. M. VLACHAKIS: The effect of ma- gnesium salts in Nickel baths.	p. 43

THE SPECTRAL DISTRIBUTION OF THE LUMINOL COMPONENTS

By J. NIKOKAVOURAS and G. VASSILOPOULOS*

ABSTRACT

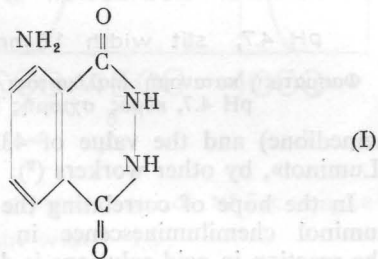
Luminol, one of the most efficient luminescent compounds known has been shown lately to be not one, but a mixture of four chemiluminescent as well as fluorescent compounds; this work, therefore, deals with the separation of the four components and the measurement of their excitation and emission spectra.

Thin Layer Chromatography on cellulose plates was the only means of separation capable of giving sufficiently pure samples and it was employed in this work. The absorption and emission spectra were measured in aqueous solutions at the pH of maximum fluorescence and the results which appear in Tables I and II and in Figures 1 and 3 are compared with those reported for luminol by other workers. The fluorescence and chemiluminescence maxima are shown to coincide, giving evidence supporting the assumption that the emitting species are similar in both processes.

INTRODUCTION

The position of Luminol in the class of light emitting compounds is a very prominent one indeed, and it has been so since 1928 when Albrecht⁽¹⁾ first observed its light emitting properties. The light evolution of Luminol has up to date been reported in hundreds of publications and the overall picture is one of a species amazingly easy to excite. Indeed, the energy of excitation can be obtained from an oxidation reaction with various oxidants^(2, 3, 4, 5) in which case a strong chemiluminescence in the blue region of the spectrum is observed or by irradiation with ultra-violet light in which case a strong fluorescence results also in the blue region of the spectrum. Ultrasonic excitation as well as excitation with microwaves have also been reported and these are again accompanied by evolution of visible light when the species returns to its ground state.

Luminol or 5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazine-dione⁽¹⁾.



has been considered as one pure compound and has been treated accordingly. It has been shown lately, however, that this is not one compound but a mixture^(6, 7) of four components all of them fluorescent and chemiluminescent and it is obvious that the disagreement of results reported by various workers in the past is due to this fact. There is no doubt that 5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazine-dione is by far the major component of the mixture but the fact that the other components are as much or even more fluorescent and chemiluminescent, easily gives rise to errors as far as measurements of light yields and spectral maxima are concerned. The present work was therefore undertaken for two main reasons, namely (a) to establish the true excitation and emission spectra of 5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazine-dione and (b) to partly clear the confusion existing in the international literature regarding the luminescence of this compound.

RESULTS AND DISCUSSION

Attempts of the present authors to isolate the components of the «Luminol» mixture in quantities sufficient for the elucidation of structure by column chromatography, fractional sublimation and fractional precipitation have so far been unfruitful, while continuous flow paper electrophoresis appears more promising and we are presently working in this direction. The small amounts, however, necessary for the study of their absorption in the ultra-

* Greek Atomic Energy Commission, Nuclear Research Center «Democritos».

violet region of the spectrum and their fluorescence could be obtained in satisfactory purity. (This purity is established by chemiluminescencegraphy⁽⁶⁾ in which one obtains four distinct peaks) using Thin Layer Chromatography on cellulose plates. Such a chromatogram is shown in Photograph 1, in which the T.L.C. plate was illuminated with ultraviolet light (3650Å) and was photographed in the light of

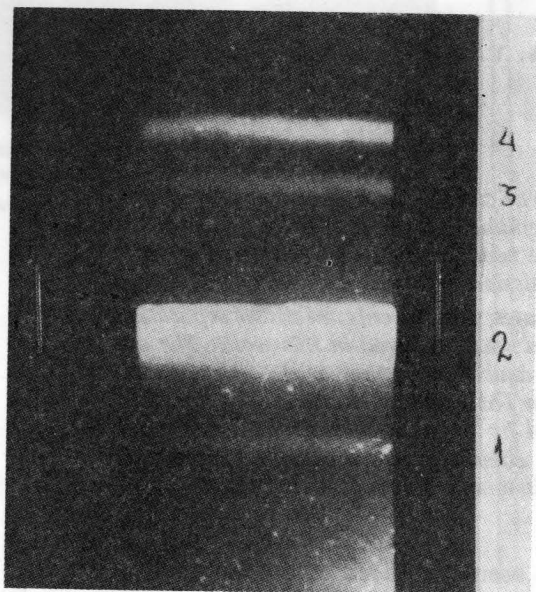


Fig. 1.

T.L. Chromatogram of the «Luminol» mixture. The plate was illuminated with ultraviolet light and was photographed in the light of its fluorescence.

Χρωματογραφία λεπτής στιβάδος μίγματος «Λουμινόλης». Ἡ πλάξ ἐφωτίσθη με υπεριώδες φῶς καὶ ἐφωτογραφήθη με τὸ φῶς τοῦ φθορισμοῦ της.

its fluorescence; it should be noted here that 5-amino-2, 3-dihydro-1, 4-phthalazinedione is No. 2 component of the chromatogram. The excitation and emission spectra of the four components in solution were obtained at the pH at which the component exhibits the maximum of its fluorescence intensity (unpublished results of the present authors); the absorption (excitation) maxima are shown in Table I. It can be

Table I.— Absorption Maxima

Component	pH	λ max. Å
Luminol	4.5	3400 2830
No 1	4.0	2720
No 2	4.5	3420 2640
No 3	4.0	2590
No 4	4.0	3250 2640

seen that the excitation maxima reported here for «Luminol» are in reasonable agreement with the

values of 2900 and 3500 Å reported by Briner and Perrotet⁽⁸⁾. The discrepancy should be noted, however, between these values and the values for No. 2 component which is the pure 5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione. Similar discrepancies were observed in the case of the fluorescence maxima. These maxima appear in Table II, while the complete spectra

Table II.— Emission Maxima

Component	pH	λ max. Å
Luminol	4.7	4270
No 1	4.0	4330
No 2	4.5	4210
No 3	4.0	4310
No 4	4.0	4580

are shown in Fig. 1, for Luminol and Figures 2-5 for the four components. Again, the difference should be noted between the emission maximum of No. 2 component (5-amino-2,3-dihydro-1,4-phtha-

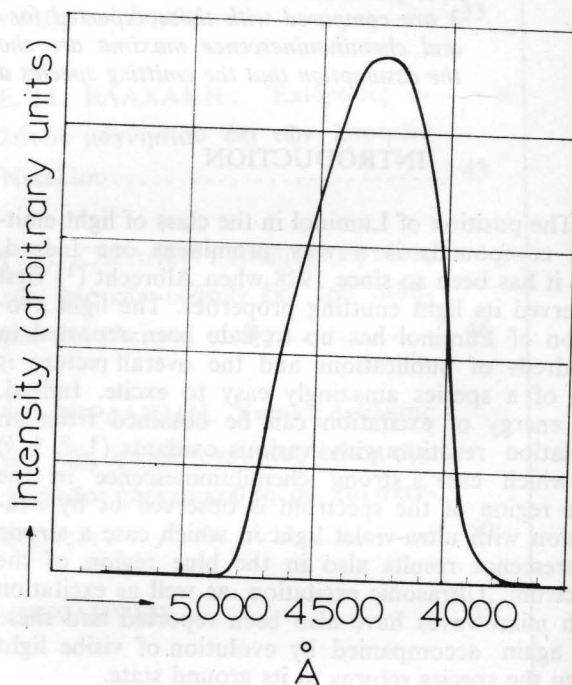


Fig.1 Spectral distribution of "Luminol,, 0.02%

pH 4.7, slit width 1.5 mm.

Φασματική κατανομή διαλύματος Λουμινόλης 0.02%
pH 4.7, εἶδος σχισμῆς 1.5 mm.

zinedione) and the value of 4320 Å reported for «Luminol», by other workers⁽⁹⁾.

In the hope of correlating the mechanism of the Luminol chemiluminescence in alkaline solutions (the reaction in acid solutions is dark) with the emitting species in fluorescence experiments, Selinger⁽⁹⁾

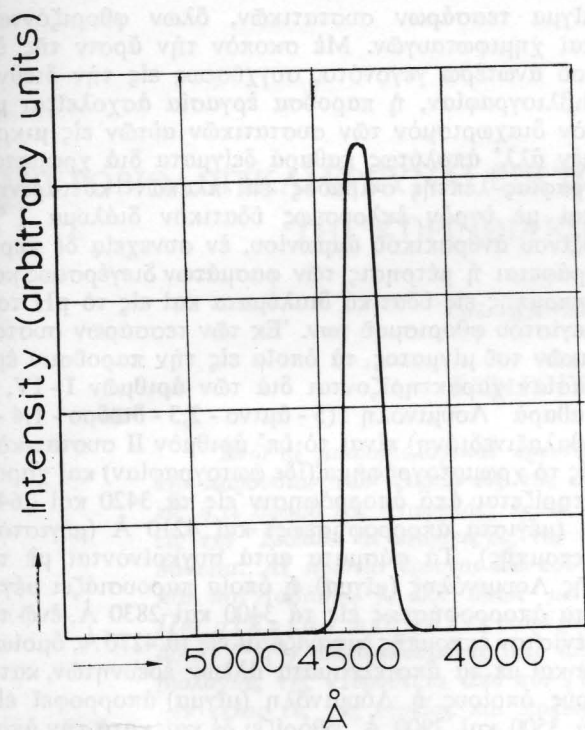


Fig. 2- Spectral distribution of N°1 component.
pH 4.0, slit width 0.8 mm.

Φασματική κατανομή του υπ' αριθμόν 1 συστατικού.
pH 4.0, εύρος σχισμής 0.8 mm.

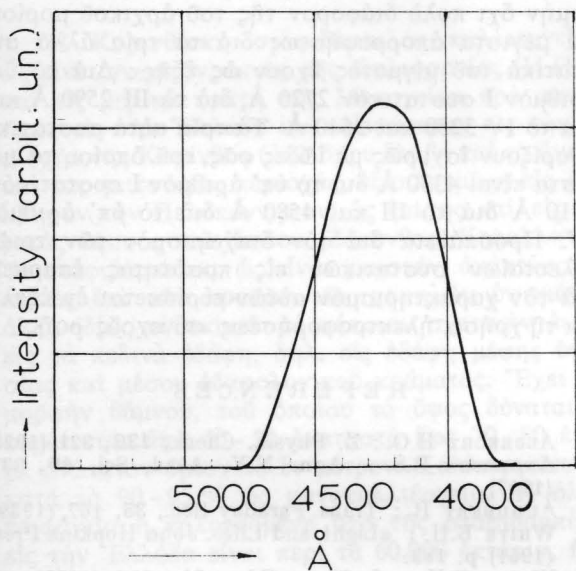


Fig. 3- Spectral distribution of N°2 component.
pH 4.5, slit width 1.5.

Φασματική κατανομή του υπ' αριθμόν 2 συστατικού.
pH 4.5, εύρος σχισμής 1.5 mm.

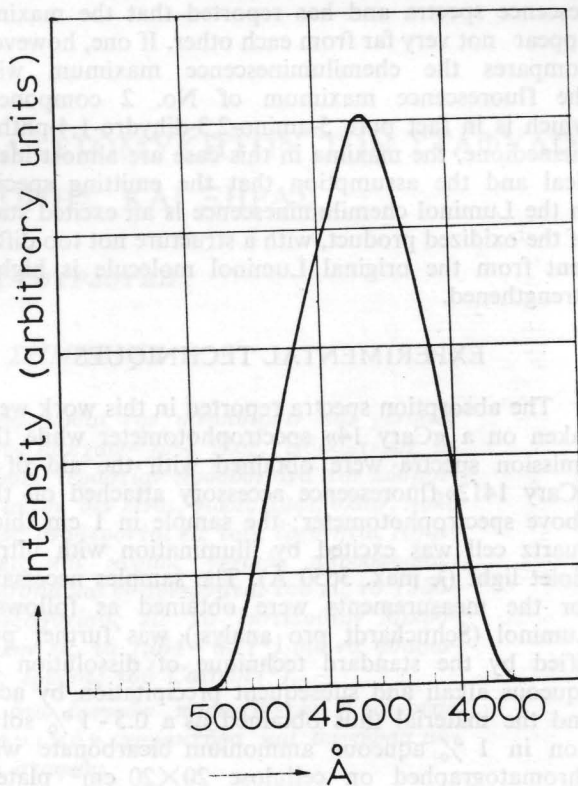


Fig. 4- Spectral distribution of N°3 component.
pH 4.0, slit width 2.9 mm.

Φασματική κατανομή του υπ' αριθμόν 3 συστατικού.
pH 4.0, εύρος σχισμής 2.9 mm.

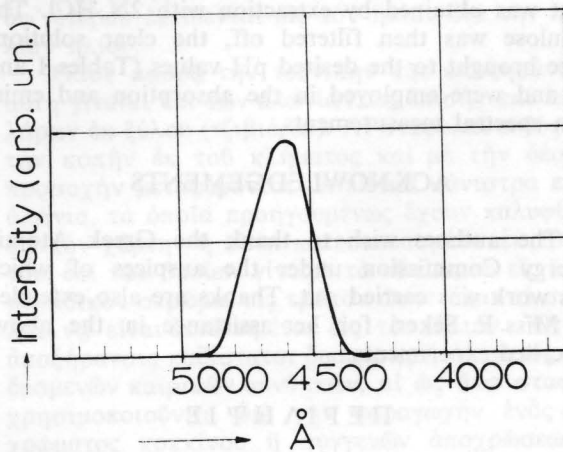


Fig. 5- Spectral distribution of N°4 component.
pH 4.0 slit width 0.7 mm.

Φασματική κατανομή του υπ' αριθμόν 4 συστατικού.
pH 4.0, εύρος σχισμής 0.7 mm.

has plotted together the chemiluminescence and fluorescence spectra and has reported that the maxima appear not very far from each other. If one, however, compares the chemiluminescence maximum with the fluorescence maximum of No. 2 component which is in fact pure 5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione, the maxima in this case are almost identical and the assumption that the emitting species in the Luminol chemiluminescence is an excited state of the oxidized product, with a structure not too different from the original Luminol molecule is highly strengthened.

EXPERIMENTAL TECHNIQUES

The absorption spectra reported in this work were taken on a «Cary 14» spectrophotometer while the emission spectra were obtained with the aid of a «Cary 1412» fluorescence accessory attached on the above spectrophotometer; the sample in 1 cm thick quartz cell was excited by illumination with ultraviolet light (λ max. 3650 Å). The samples necessary for the measurements were obtained as follows: Luminol (Schuchardt pro analysi) was further purified by the standard technique of dissolution in aqueous alkali and subsequent precipitation by acid and the material thus obtained as a 0.5-1% solution in 1% aqueous ammonium bicarbonate was chromatographed on cellulose 20×20 cm² plates. The components of the chromatograph (ascending technique) were visible due to their fluorescence when illuminated with ultraviolet light (3650 Å) and such a chromatogram is shown in Fig. 1. The R_F values were 0,25 for component No. 1, 0,42 for No. 2, 0,62 for No. 3 and 0,73 for component No. 4. The four components were collected by scratching the cellulose off the plate followed by extraction with N/10 NaOH for Nos 2, 3 and 4, while No. 1 component was obtained by extraction with 2N HCl. The cellulose was then filtered off, the clear solutions were brought to the desired pH values (Tables I and II) and were employed in the absorption and emission spectral measurements.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the Greek Atomic Energy Commission under the auspices of which this work was carried out. Thanks are also extended to Miss E. Sekeri for her assistance in the above described experiments.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἡ φασματική κατανομή τῶν συστατικῶν τῆς λουμινόλης

Ὑπὸ Ἰ. Νικοκάβουρα καὶ Γ. Βασιλοπούλου

Ἐδείχθη προσφάτως, ὅτι ἡ Λουμινόλη, γνωστὴ ἐπὶ δεκαετίας ὡς μία ἀπὸ τὰς ἰσχυρότερον χημιφωταυγεῖς καὶ φθοριζούσας ἐνώσεις, δὲν εἶναι ἕν, ἀλλὰ

μῖγμα τεσσάρων συστατικῶν, ὄλων φθοριζόντων καὶ χημιφωταυγῶν. Μὲ σκοπὸν τὴν ἄρσιν τῆς ἐκ τοῦ ἀνωτέρω γεγονότος συγχύσεως εἰς τὴν διεθνή βιβλιογραφίαν, ἡ παρούσα ἐργασία ἀσχολεῖται μὲ τὸν διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν αὐτῶν εἰς μικρὰ μὲν ἀλλ' ἀπολύτως καθαρὰ δείγματα διὰ χρωματογραφίας λεπτῆς στιβάδος ἐπὶ πλακῶν κυτταρίνης καὶ μὲ ὑγρὸν ἐκλούσεως ὕδατικὸν διάλυμα 1% δξίνου ἀνθρακικοῦ ἀμμωνίου, ἐν συνεχείᾳ δὲ περιγράφεται ἡ μέτρησις τῶν φασμάτων διεγέρσεως καὶ ἐκπομπῆς εἰς ὕδατικά διαλύματα καὶ εἰς τὸ pH τοῦ μεγίστου φθορισμοῦ τῶν. Ἐκ τῶν τεσσάρων συστατικῶν τοῦ μίγματος, τὰ ὅποια εἰς τὴν παρούσαν ἐργασίαν χαρακτηρίζονται διὰ τῶν ἀριθμῶν I-IV, ἡ καθαρὰ Λουμινόλη (5-ἀμινο-2,3-διῦδρο-1,4-φθαλαζινεδιόνη) εἶναι τὸ ὑπ' ἀριθμὸν II συστατικὸν εἰς τὸ χρωματογράφημα (ἴδε φωτογραφίαν) καὶ χαρακτηρίζεται ἀπὸ ἀπορρόφωσιν εἰς τὰ 3420 καὶ 2640 Å (μέγιστα ἀπορροφήσεως) καὶ 4210 Å (μέγιστον ἐκπομπῆς). Τὰ φάσματα αὐτὰ συγκρίνονται μὲ τὰ τῆς Λουμινόλης (μῖγμα), ἡ ὁποία παρουσιάζει μέγιστα ἀπορροφήσεως εἰς τὰ 3400 καὶ 2830 Å, ἐνῶ τὸ μέγιστον ἐκπομπῆς ἐμφανίζεται εἰς τὰ 4270 Å, ὁμοίως δὲ καὶ μὲ τὰ ἀποτελέσματα ἄλλων ἐρευνητῶν, κατὰ τοὺς ὁποίους ἡ Λουμινόλη (μῖγμα) ἀπορροφεῖ εἰς τὰ 3500 καὶ 2900 Å, φθορίζει δὲ καὶ κατὰ τὴν ἀποδιέγερσιν μὲ φῶς μήκους κύματος 4320 Å (μέγιστον). Σύγκρισις τοῦ φάσματος φθορισμοῦ τῆς καθαρᾶς Λουμινόλης μὲ τὸ φάσμα χημιφωταυγείας τῆς ἀποδεικνύει μίαν ἐντυπωσιακὴν ταύτισιν τῶν μεγίστων ἐκπομπῆς ἐνισχύουσα κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον, ἰσχυρῶς τὴν ἀπομὴν ὅτι τὸ ἐκπέμπον εἶδος κατὰ τὴν χημιφωταυγείαν τῆς Λουμινόλης εἶναι μία διεγερμένη κατάστασις τοῦ ὀξειδωμένου προϊόντος μὲ δομὴν ὅχι πολὺ διάφορον τῆς τοῦ ἀρχικοῦ μορίου. Τὰ μέγιστα ἀπορροφήσεως διὰ τὰ τρία ἄλλα συστατικὰ τοῦ μίγματος ἔχουν ὡς ἐξῆς: Διὰ τὸ ὑπ' ἀριθμὸν I συστατικὸν 2720 Å, διὰ τὸ III 2590 Å καὶ διὰ τὸ IV 3250 καὶ 2640 Å. Τὰ τρία αὐτὰ συστατικὰ φθορίζουν ἰσχυρῶς μὲ ἴσδεις φῶς, τοῦ ὁποίου τὰ μέγιστα εἶναι 4330 Å διὰ τὸ ὑπ' ἀριθμὸν I συστατικόν, 4310 Å διὰ τὸ III καὶ 4580 Å διὰ τὸ ὑπ' ἀριθμὸν IV. Προσπάθεια διὰ τὸν διαχωρισμὸν τῶν τριῶν τελευταίων συστατικῶν εἰς ποσότητας ἐπαρκεῖς διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν αὐτῶν εὐρίσκεται ἐν ἐξελίξει τῆς χρήσεως ἠλεκτροφορῆσεως συνεχοῦς ροῆς.

REFERENCES

1. ALBRECHT H.O.: Z. Physik. Chem., **136**, 321 (1928)
2. ANDERSON R.S.: Ann. N.Y. Acad. Sci. **49**, 337 (1947).
3. AUDUBERT R.: Trans. Faraday Soc., **35**, 167, (1939).
4. WHITE E.H.: «Light and Life». John Hopkins Press (1961) p. 183.
5. WHITE E.H.: J. Chem. Educ. **34**, 275, (1957).
6. BERSIS D.S. and NIKOKAVOURAS J.: Nature **217**, 451, (1968)
7. BERSIS D.S. and NIKOKAVOURAS J.: Z. Physik. Chem. N.F, **62**, 152, (1968).
8. BRINER E. and FERROTET E.: Helv. Chim. Acta **23**, 1253 (1940).
9. SELINGER H.H.: «Light and Life». John Hopkins Press (1961), p. 201.

ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΙ ΕΠΙ ΤΩΝ ΒΛΑΣΤΟΜΥΚΗΤΩΝ ΤΩΝ ΣΤΑΦΥΛΩΝ ΤΗΣ ΚΟΡΙΝΘΙΑΚΗΣ ΝΩΠΗΣ ΚΑΙ ΞΗΡΑΣ

Υπό ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ ΓΟΥΡΔΟΥΔΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟΝ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Ἐνῶ αἱ μικροβιολογικαὶ ἐρευναι, αἱ ἀφορῶσαι τὴν οἰνοποίησην καὶ γενικῶς τὴν παρουσίαν τῶν ζυμῶν εἰς τὰς διαφόρους σακχαροῦχους ὕλας, εἰδικώτερον δὲ εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὰς σταφυλάς, ἔχουν σημειώσει τεραστίαν πρόοδον ἀνὰ τὸν κόσμον, εἰς τὴν Ἑλλάδα αἱ γνώσεις εἰς τὸν τομέα αὐτὸν δὲν εἶναι, χωρὶς ἀμφιβολίαν, πολὺ βαθεῖαι. Αἱ πρῶται ἐρευναι ἐπὶ τοῦ θέματος ἀναφέρονται εἰς τοὺς ἐρευνητὰς Κοιμπᾶν καὶ Δαβίδην⁽¹⁾, ἀλλ' ὅμως μὲ ἐλλιπεῖς καὶ κυρίως γενικὰς πληροφορίας. Πιὸ οἰκείας εἰδήσεις παρέχουν ὁ Verona καὶ οἱ συνεργάται του εἰς τὸ 1955-56-57⁽²⁾⁽³⁾ ἀκολουθουμένας ἀπὸ ἄλλας διεξαχθείσας εἰς τὸ Ἰνστιτούτον Μικροβιολογίας τῆς Περούτζια ἀπὸ τὸν Γουρδούδην εἰς τὸ 1964-65⁽⁴⁾ διὰ τὰ φθάσασαν τέλος εἰς τὰς εὐρείας καὶ πολυπλόκους ἐρεῦνας τοῦ Castelli⁽⁵⁾.

Εἰς τὸν παροραμικὸν πίνακα τῶν ὡς ἄνω ἐρευνῶν παρετίθεται ἡ παροῦσα ἐργασία ἔχουσα ἀποκλειστικῶς φυσιολογικὸν χαρακτῆρα καὶ ἀφορῶσα μόνον ἓνα τύπον σταφυλῆς: τὴν Κορινθιακὴν σταφίδα.

ΒΡΑΧΕΙΑΙ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΕΠΙ ΤΗΣ ΚΟΡΙΝΘΙΑΚΗΣ

Ἡ Κορινθιακὴ σταφιδάμπελος καλλιεργεῖται, ὡς εἶναι γνωστὸν, ἐκτὸς τῆς Καλιφορνίας (Η.Π.Α.) καὶ εἰς μερικὰ κράτη τῆς Μεσογείου, πρὸ παντὸς ὅμως εἰς τὴν Ἑλλάδα καὶ εἰδικώτερον εἰς τὴν περιοχὴν τῆς Κορίνθου (ἀπὸ ὅπου ἔλαβε καὶ τὸ ὄνομα) καὶ τὰς γειτονικὰς περιοχάς, ἐξαπλουμένη εἰς ὀλόκληρον τὴν Πελοπόννησον, ὡς ἐπίσης καὶ εἰς μερικὰς νήσους τοῦ Ἰονίου (Ζάκυνθος, Κεφαλληνία). Ἡ σταφιδάμπελος, ὡς εἶναι γνωστὸν, ἀναπτύσσεται καλῶς ἐπὶ τῶν πρᾶνῶν τῶν χαμηλῶν ὑψωμάτων, ἀλλὰ ἰδίως εὐδοκίμει μὲ κάποιαν σχετικὴν ἀκμὴν εἰς τὰ πεδινὰ ἐδάφη, δηλ. εἰς ἐδάφη μέσης ὑγρασίας καὶ μέσου ἐδαφολογικοῦ κράματος. Ἔχει τὴν μορφήν θάμνου, τοῦ ὁποῦ τοῦ ὕψος δύναται νὰ κυμαίνεται ἀπὸ 40-50 ἑκατοστὰ ἕως 70-80 ἑκατ. μὲ ἀνώτατον ὄριον τὸ ἓν μέτρον. Καλλιεργεῖται δὲ κατὰ τὸ 90-95% ὡς μονοκαλλιέργεια. Ἡ ὀλικὴ ἐπιφάνεια ἢ καλυπτομένη ὑπὸ τῆς σταφιδάμπελου εἰς τὴν Ἑλλάδα εἶναι περὶ τὰ 60.000 ἑκτάρια, ἢ δὲ

¹ Ἰνστιτούτον Γεωργικῆς Μικροβιολογίας καὶ Τεχνικῆς τοῦ Πανεπιστημίου τῆς Περούτζια. Διευθυντής: Καθηγητὴς Tomaso Castelli.

παραγωγή τῆς κυμαίνεται μεταξὺ 80.000 ἕως 110.000 καὶ πλέον τόννων, ὡς ξηρὸς καρπός.

Χωρὶς ν' ἀναφερθῶμεν εἰς τὸ διατί, δεδομένου ὅτι δὲν ἀφορᾷ τὴν παροῦσαν ἐργασίαν, ἀναφερομένον ὅτι ἡ ὡς ἄνω σταφιδάμπελος εἶναι προωρισμένη διὰ τὴν παραγωγὴν σταφυλῶν, αἱ ὁποῖαι ἀποξηραίνονται ἀφ' ἑνὸς ὑπὸ σκιάν διὰ τὴν ποικιλίαν σκιᾶς, ἀφ' ἑτέρου ἐκτίθενται εἰς τὸν ἥλιον διὰ τὴν ποικιλίαν ἡλίου.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν τεχνικὴν τῆς ἀποξηράνσεως, αὕτη γίνεται ἐπὶ τῶν ἄλωνίων, ὡς ἐπίσης καὶ ἐπὶ τελάρων ἐκ ξύλου (τζιβιέραι). Αἱ σταφυλαὶ εὐθὺς μετὰ τὴν κοπὴν ἐκ τοῦ κλήματος καὶ μὲ τὴν δέουσαν προσοχὴν μεταφέρονται μὲ εἰδικὰ κἀνίστρα εἰς τὰ ἄλωνια, τὰ ὁποῖα προηγουμένως ἔχουν καλυφθῆ μὲ εἰδικὸν χάρτην ἢ εἶναι κατεσκευασμένα ἐκ τιμμένου, ἐπὶ τῶν ὁποίων γίνεται τὸ «ἄπλωμα» εἰς ἓν καὶ μοναδικὸν στρώμα, εἰς τρόπον ὥστε ὅλαι αἱ σταφυλαὶ νὰ εἶναι ἐκτεθειμένα εἰς τὸν ἥλιον. Ὅταν ἡ ἀποξήρανσις καθίσταται δυσχερὴς ἢ ἀδύνατος λόγῳ δυσμενῶν καιρικῶν συνθηκῶν, αἱ ὡς ἄνω σταφυλαὶ χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν παραγωγὴν ἑνὸς οἴνου χρώματος κοκκίνου ἢ συγγενῶν ἀποχρώσεων μὲ ὑψηλὴν περιεκτικότητά εἰς ἀλκοόλην. Ὑπευθυμίζομεν ἀκόμη, ὅτι ὁ τρυγητὸς καὶ αἱ ἐργασίαι ἀποξηράνσεως τοῦ καρποῦ λαμβάνουν χώραν κατὰ τὸν μῆνα Αὐγούστου, ὅτε ἡ θερμοκρασία κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἡμέρας δὲν κατέρχεται κάτω τῶν 32-33°C. Τοιού-

τοτρόπως εξηγείται τὸ γεγονός, διατὶ ἡ κορινθιακὴ σταφὶς καλλιεργεῖται εἰς θερμὰς ζώνας καὶ μὲ μεγάλην ἡλιοφάνειαν. Ἡ σταφιδάμπελος παρουσιάζει σταφυλὰς μέσου μεγέθους σχεδὸν συμπαγεῖς ἢ συμπαγεῖς μὲ μικρὸν βόστρυχον εἰς τὸ ἄνω μέρος, τῶν ὁποίων αἱ ράγες, ἄνευ πυρῆνος καὶ σχετικῶς μικραὶ, εἶναι χρώματος κυανομαύρου, ὀριμάζουσαι κατὰ τὸν μῆνα Αὐγούστου.

Εἰς τὴν περιοχὴν τῆς Ἡλείας, ἡ ὁποία, ὡς γνωστὸν, εἶναι μία ἐκ τῶν κυριωτέρων περιοχῶν τῆς Ἑλλάδος παραγωγῆς κορινθιακῆς σταφίδος δὲν εἶχε γίνῃ εἰσέτι οὐδεμία μικροβιολογικὴ ἔρευνα, ἀφορῶσα τὰς σταφυλὰς ταύτας.

Διὰ τὴν ἔρευναν τῶν σακχαρομυκῆτων τῶν σταφυλῶν αὐτῶν ἐλήφθησαν δείγματα σταφιδοκάρπου ἀφ' ἑνὸς νωποῦ, ἀφ' ἑτέρου ἀπεξηραμμένου (ἡλίου). Αἱ νωπαὶ σταφυλαί, εὐθὺς μετὰ τὴν συλλογὴν των, ἐτέθησαν ἐντὸς μικρῶν πλαστικῶν σάκκων καὶ ἀφοῦ μετεφέρθησαν ταχέως εἰς τὸ Ἰνστιτούτον ἐνηργήθη ἀμέσως ἡ ἐκθλιψίς των, διὰ μέσου ἑνὸς μικροῦ ἐργαστηριακοῦ πιεστηρίου. Εἰς τὸ γλεύκος ποῦ ἐλήφθη, εὐθὺς μετὰ τὴν ἐκθλιψίν, ἐνηργήθησαν δύο πρόχειροι ἀναλύσεις διὰ τὴν ἐξακρίβωσιν ἀφ' ἑνὸς τοῦ περιεχομένου σακχάρου, ἀφ' ἑτέρου τῆς δξύτητος. Τοιουτοτρόπως ἀπεδείχθη, ὅτι ἡ περιεκτικότης εἰς σάκχαρον, μετρηθεῖσα διὰ διαθλασιμέτρου Zeiss, ἦτο 25,9 %, ἡ δξύτης, μὲ δείκτην τὸ ἐρυθρὸν τῆς φαινόλης, εὐρέθη 6,15 ‰. Ἀκολουθῶς καθ' ὄλην τὴν διάρκειαν τῆς ζυμώσεως τοῦ γλεύκους ἐνηργήθησαν, ἀνὰ τριήμερον, μικροβιολογικαὶ ἀναλύσεις, ἀφ' ἑνὸς διὰ διασπορᾶς ἐπὶ ζελατίνης γλεύκου 20 ‰, ἀφ' ἑτέρου διὰ διασκορπίσεως ἐπὶ μίγματος agar - agar καὶ ἐκχυλίσματος βύνης. Ἐκ τοιούτων ἀναλύσεων ἐπετεύχθησαν συνολικῶς 65 καλλιέργειαι.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν ξηρὰν σταφίδα, αὕτη ἐτέθη ὁμοίως εἰς μικροὺς σάκκους ἐκ πλαστικοῦ καὶ οὕτω μετεφέρθη εἰς τὰ ἐργαστήρια. Ἐπ' αὐτῆς ἔγιναν αἱ ἀκόλουθοι ἐργασίαι :

Ἐτέθη ἐντὸς ἀπεστερωμένου ἰγδίου καὶ μετὰ τὴν σύνθλιψίν ἐτέθη ἐντὸς φιάλης μετὰ τριῶν μερῶν ἀπεσταγμένου ὕδατος.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ περιεχομένου σακχάρου τὸ ὡς ἄνω ὑλικὸν ὑπεβλήθη εἰς δύο ἀναλύσεις 1) Εἰς τὴν διὰ τῆς χημικῆς (6) μεθόδου ἀνάλυσιν καὶ 2) εἰς ἐκείνην διὰ τῆς βιολογικῆς τοιαύτης. Κατὰ τὴν τελευταίαν αὐτὴν μέθοδον, ἡ ὁποία ἄλλωστε εἶναι μόνον ἐνδεικτικὴ, τὸ ὑλικὸν πρωτίστως ἀπεστερώθη, εἰς τρόπον ὥστε ν' ἀφαιρεθοῦν οἱ πάσης φύσεως μικροοργανισμοί. Ἀκολουθῶς ἐνεβολιάσθη διὰ τοῦ στελέχους 20 τοῦ *Saccharomyces ellipsoideus* τοῦ Castelli, τὸ ὁποῖον διατηρεῖται εἰς τὴν συλλογὴν τοῦ Ἰνστιτούτου Γεωργικῆς Μικροβιολογίας καὶ Τεχνικῆς τῆς Περούτζια. Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ ὑπενθυμίζομεν, ὅτι τὸ ὡς ἄνω στέλεχος ἔχει τὴν ἰκανότητα τῆς ἐξ ὀλοκλήρου ζυμώσεως τοῦ σακχάρου ἕως 30 % .

Τέλος μετὰ τὸ πέρας τῆς ζυμώσεως, ἐκ τῆς ποσότητος τῆς παραχθείσης ἄλκοόλης, γνωστοῦ ὄντος ὅτι ἐξ ἑνὸς γραμμαρίου σακχάρου παράγονται 0,595

ἄλκοόλης εἰς ὄγκον, ὑπελογίσθη ἢ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ποσότης τοῦ περιεχομένου σακχάρου εἰς τὸν ξηρὸν σταφιδόκαρπον. Τὰ ἀποτελέσματα ἀμφοτέρων τῶν ἀναλύσεων παρατηροῦμεν ὅτι δὲν συμφωνοῦν ἀπολύτως, ἀλλὰ κατὰ προσέγγισιν. Τοῦτο, κατὰ τὴν γνώμην μας, δύναται ν' ἀποδοθῇ εἰς τὸ γεγονός, ὅτι αἱ δύο ἀναλύσεις δὲν ἐπραγματοποιήθησαν ἐξ ἑνὸς καὶ τοῦ αὐτοῦ δείγματος, ἀλλ' ἐκ δύο διαφορετικῶν δειγμάτων. Πράγματι, ἐνῶ διὰ τῆς πρώτης μεθόδου ἢ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν περιεχομένη ποσότης εὐρέθη 62%, διὰ τῆς δευτέρας ἢ τοιαύτη ποσότης εὐρέθη 64,4 %.

Τέλος ἐνηργήθησαν μικροβιολογικαὶ ἀναλύσεις ἐκ τῶν ὁποίων ἐπετεύχθησαν ἐν συνόλῳ 60 καλλιέργειαι.

Αἱ καλλιέργειαι αἱ ἐπιτευχθεῖσαι ἀφ' ἑνὸς ἐκ τῶν νωπῶν σταφυλῶν, ἀφ' ἑτέρου ἐκ τῶν ἀπεξηραμμένων τοιούτων, ὑπεβλήθησαν, διαδοχικῶς, εἰς τὴν μελέτην διὰ τὸν προσδιορισμὸν καὶ τὴν γενεαλογικὴν των ταξινόμησιν.

Ὅσον ἀφορᾷ τὰς μεθόδους, αἱ ὁποῖαι ἐφηρμόσθησαν, δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν ὅτι εἶναι αἱ αὐταί, αἱ ὁποῖαι ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν ἀκολουθοῦνται σταθερῶς εἰς τὰ ἐργαστήρια τοῦ Ἰνστιτούτου Μικροβιολογίας καὶ Τεχνικῆς τῆς Περούτζια καὶ αἱ ὁποῖαι κυρίως χάρις εἰς τὴν ἐργασίαν τοῦ De Rossi πρώτον (7) καὶ τοῦ Castelli ἀργότερον (8) (9) (10) (11), συνέβαλον, κατόπιν λεπτομερῶν καὶ ἐπιπόνων ἐρευνῶν, τὰ μέγιστα εἰς τὴν γνώσιν καὶ τὴν συστηματικὴν εἰσαγωγὴν τῶν ζυμῶν εἰς τὰς διαφόρους ζώνας τῆς Μεσογείου. Κατωτέρω ἀναφέρομεν, περιληπτικῶς, τὰ χαρακτηριστικὰ ποῦ ἐλήφθησαν ὑπ' ὄψιν διὰ τὴν ἀναγνώρισιν τῶν διαφόρων στελεχῶν :

- 1) Τύπος ἀπομονωθείσης ἀποικίας ζύμης.
- 2) Χαρακτῆρ στρώματος ἐπὶ ἀγαρικοῦ ἐκχυλίσματος βύνης.
- 3) Μικροσκοπικὴ ὄψις ἐπὶ ἀγαρικοῦ ἐκχυλίσματος βύνης.
- 4) Χαρακτῆρ καλλιέργειας ἐντὸς γλεύκου σταφυλῆς.
- 5) Μικροσκοπικὴ ὄψις ἐντὸς γλεύκου σταφυλῆς.
- 6) Δοκιμὴ σπορογονίας.
- 7) Ἀνάπτυξις ψευδομυκηλίου.
- 8) Ζύμωσις τῶν σακχάρων : (G.L.M. - Γαλακτόζης - Μαλτόζης - Σακχαρόζης - Λακτόζης καὶ Ραφινόζης).
- 9) Μετουσίωσις τῶν ὡς ἄνω σακχάρων, ἐκτὸς τῆς Ραφινόζης.
- 10) Μετουσίωσις τῶν νιτρικῶν ἀλάτων (KNO_3)
- 11) Ἀνάπτυξις παρουσίᾳ αἰθυλικῆς ἄλκοόλης, ὡς μοναδικῆς ὕδατανθρακικῆς τροφῆς.
- 12) Διάστασις (σχίσισμον) τῆς Ἀρβουτίνης.
- 13) Ζυμωτικὴ ἰσχὺς.

Ἀφήνοντες κατὰ μέρος, χάριν συντομίας, τὴν περιγραφὴν τῶν τεχνικῶν ποῦ ἐφηρμόσθησαν, ἀναφέρομεν εἰς τοὺς πίνακας ποῦ ἀκολουθοῦν τὰ ὑφ' ἡμῶν ἐπιτευχθέντα ἀποτελέσματα.

Εἰς τὸν πρῶτον πίνακα ἀναφέρομεν τοὺς ἐξακριβωθέντας μορφολογικούς, φυσιολογικούς καὶ βιοχημικούς χαρακτῆρας, οἱ ὁποῖοι μᾶς ἐπέτρεψαν

την αναγνώρισιν και ἀκολουθῶς γενεαλογικὴν ταξινομήσιν τῶν διαφόρων στελεχῶν.

Εἰς τὸν δευτέρου πίνακα σημειοῦνται τὰ διάφορα ἀπομονωθέντα εἶδη ζυμῶν μετὰ τὴν καθ' ἕκαστον ζυμωτικὴν ἰσχύν.

Τέλος εἰς τὸν τρίτον πίνακα ἀναφέρονται τὰ ἐξακριβωθέντα εἶδη ζύμης, ἀφ' ἑνὸς εἰς τὰς νηπὰς σταφυλᾶς, ἀφ' ἑτέρου εἰς τὰς ξηρὰς τοιαύτας καὶ εἰς τὴν προτελευταίαν στήλην ἐνδείκνυται ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς τῶν ἐπιτευχθέντων στελεχῶν, ἐνῶ εἰς τὴν τελευταίαν τοιαύτην ὁ αὐτὸς ἀριθμὸς ὡς σύνολον ἐπὶ τοῖς ἑκατόν.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΕΙΔΩΝ

Kloeckera apiculatta

Ἐπὶ ἀγαρικοῦ-ἐκχυλίσματος βύνης τὰ κύτταρα ἔχουν σχῆμα λεμονίου, ἢ δὲ ράβδωσις, ἢ ὁποία συνήθως δὲν εἶναι πλουσία, παρουσιάζει ἕνα στρώμα τεφρόχρουν, μετὰ ἐλαφρῶς θυσανωτὴν παρυφήν. Ἐντὸς γλεύκους σχηματίζει ὑποστάθμην καὶ ἕνα δακτύλιον, συνήθως ὄχι τέλειον, ἀνερχόμενον. Εἰς ζελατίνην γλεύκους αἱ ἀποικίαι παρουσιάζονται στρογγύλαι ἢ σχεδὸν στρογγύλαι, χρώματος λευκοῦ-ρυπαροῦ, αἱ ὁποῖαι τήκουν τὴν ζελατίνην. Ἡ γιγαντιαία ἀποικία ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ὡς ἄνω ὑποστρώματος εἶναι σχεδὸν στρογγύλη μετὰ ἐλαφρὸν κοίλωμα εἰς τὸ κέντρον, λεία, χρώματος λευκοῦ-ρυπαροῦ. Ἡ μεγίστη ποσότης τῆς παραχθείσης ἀλκοόλης εἶναι 4,87 %.

Candida pulcherrima

Ζύμη ἢ ὁποία ἐπὶ ἀγαρικοῦ-ἐκχυλίσματος βύνης παρουσιάζει κύτταρα μέσου μεγέθους, στρογγύλα καὶ σφαιρικά. Ἡ ράβδωσις, ἀρκετὰ πλουσία, παρέχει στρώμα χρώματος λευκοῦ-κρέμας, στιλπνὸν καὶ εἰς τὴν ὀπισθίαν ὄψιν παρουσιάζει ἐρυθρὰν ἀπόχρωσιν. Τὰ κύτταρα φέρουν εἰς τὸ κέντρον ἐλαιώδες σφαιρίδιον. Αἱ ἀποικίαι εἰς τὴν ζελατίνην γλεύκους παρουσιάζονται κυρταί, χρώματος λευκοῦ-κρηώδους. Εἶναι ζύμη ἀσποριογενής. Ἐντὸς γλεύκους σταφυλῆς παρουσιάζει μίαν ἐλαφρὰν ζύμωσιν, ἐλλιπῆ ὑποστάθμην, λεπτὴν μεμβρᾶναν μετὰ ἐρυθρόχρουν ἀνερχόμενον δακτύλιον. Ἡ μεγίστη ποσότης τῆς παραχθείσης ἀλκοόλης εἶναι 1,00 %.

Pichia membranaefaciens

Εἶναι ζύμη τῆς ὁποίας τὰ κύτταρα, ἐπὶ ἀγαρικοῦ-ἐκχυλίσματος βύνης, παρουσιάζονται ῥοειδῆ ἢ κυλινδρικο-ῥοειδῆ, μέσου μεγέθους, φέρουν δὲ εἰς τὸ κεντρικὸν μέρος ἕν κενόν.

Παρουσιάζει μίαν ράβδωσιν, ἢ ὁποία δίδει ἕνα στρώμα φαίδων-ρυπαρόν, μετὰ θυσανωτὴν παρυφήν. Εἰς ἕκαστον ἀσκὸν σχηματίζει 1-4 σπόρια στρογγύλα ἢ ἡμισφαιρικά. Ἐντὸς γλεύκους σταφυλῆς δημιουργεῖ ἐλαφρὰν ζύμωσιν, ἐλλιπῆ ὑποστάθμην, λεπτὴν μεμβρᾶναν μετὰ δακτύλιον. Σχηματίζει

ψευδομυκήλιον, τοῦ ὁποίου τὰ κύτταρα εἶναι ἐπιμήκη. Ἡ ἐπιτευχθεῖσα ζυμωτικὴ ἰσχὺς εἶναι 3,5 %.

Candida krusei

Ζύμη παρουσιάζουσα ἐπὶ ἀγαρικοῦ-ἐκχυλίσματος βύνης κύτταρα μεγάλα, κυλινδρικο-ἐπιμήκη. Ἡ ράβδωσις δίδει στρώμα χρώματος λευκοτέφρου σκιεροῦ. Ἐντὸς γλεύκους σταφυλῆς παρουσιάζει ζύμωσιν, ἐλλιπῆ ὑποστάθμην, θόλωμα καὶ μεμβρᾶναν μετὰ ἀνερχόμενον δακτύλιον. Εἶναι ζύμη ἀσποριογενής καὶ σχηματίζει ψευδομυκήλιον. Ἡ μεγίστη ποσότης τῆς παραχθείσης ἀλκοόλης εἶναι 8,00 %.

Rhodotorula mucilaginosa

Ἐπὶ ἀγαρικοῦ-ἐκχυλίσματος βύνης τὰ κύτταρα παρουσιάζονται στρογγύλα ἢ ῥοειδῆ, μεμονωμένα ἢ κατὰ ζεύγη, βλαστάνοντα. Ἡ ράβδωσις παρουσιάζει στρώμα μᾶλλον πλούσιον, χρώματος ἀνοικτοῦ ἐρυθροῦ, γλοιώδους συστάσεως. Εἰς ζελατίνην γλεύκους αἱ ἀποικίαι εἶναι στρογγύλαι, χρώματος ἐρυθροῦ. Ἐντὸς γλεύκους σταφυλῆς δὲν παρουσιάζει ζύμωσιν.

Torulopsis stellata

Ἡ ζύμη αὕτη παρουσιάζει ἐπὶ ἀγαρικοῦ-ἐκχυλίσματος βύνης κύτταρα μέσου μεγέθους, στρογγύλα ἢ ῥοειδῆ, ἠνωμένα εἰς σχῆμα ἀλύσεως. Ἡ ράβδωσις δίδει στρώμα χρώματος λευκοῦ-κρέμας μετὰ λοβώδη παρυφήν. Ἐντὸς γλεύκους παρουσιάζει μίαν πενιχρὰν ζύμωσιν καὶ ἐλλιπῆ ὑποστάθμην. Μεγίστη ζυμωτικὴ ἰσχὺς 3,00 %.

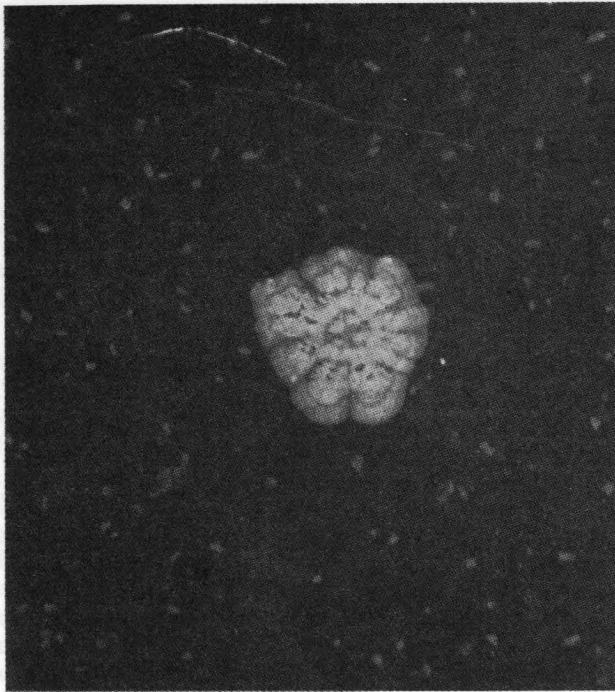
Saccharomyces acidifaciens

Ζύμη τῆς ὁποίας τὰ κύτταρα ἐπὶ ἀγαρικοῦ-ἐκχυλίσματος βύνης παρουσιάζονται μεγάλα, ῥοειδῆ, μεμονωμένα ἢ κατὰ ζεύγη. Ἡ ράβδωσις παρουσιάζει ἕνα στρώμα μᾶλλον πλούσιον, χρώματος λευκοῦ-κρηώδους, ρυτιδῶδες καὶ ἀνώμαλον μετὰ θυσανωτὴν παρυφήν. Εἰς ζελατίνην γλεύκους αἱ ἀποικίαι παρουσιάζονται στρογγύλαι καὶ κυρταί, λευκαὶ-κρηώδεις. Τὰ σπόρια, δύο εἰς ἕκαστον ἀσκὸν, σχηματίζονται δι' ἰσογαμικῆς συζεύξεως. Τὰ δύο ζεύγη ἀσκοσποριῶν τὰ σχηματιζόμενα ἐκ τῆς συζεύξεως παραμένουν ἠνωμένα ἐπὶ τι χρονικὸν διάστημα, διὰ μέσου ἑνὸς ἰσθμοῦ. Ἐντὸς γλεύκους παρουσιάζει κανονικὴν ζύμωσιν καὶ ὑποστάθμην. Ἡ μεγίστη ποσότης τῆς παραχθείσης ἀλκοόλης εἶναι 7,37 %.

Saccharomyces florentinus

Εἶναι ζύμη, ἢ ὁποία ἐπὶ ἀγαρικοῦ-ἐκχυλίσματος βύνης παρουσιάζει κύτταρα μέσου μεγέθους, στρογγύλα, μεμονωμένα ἢ κατὰ ζεύγη. Τὰ σπόρια, 1-4, σχηματίζονται ἀφ' ἑνὸς διὰ συζεύξεως, ἀφ' ἑτέρου διὰ παρθενογενέσεως. Κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς ἐξόδου τῶν τῶν τοιχώματα τοῦ ἀσκοῦ θραύονται τεμαχιζόμενα. Ἐντὸς γλεύκους σταφυλῆς παρου-

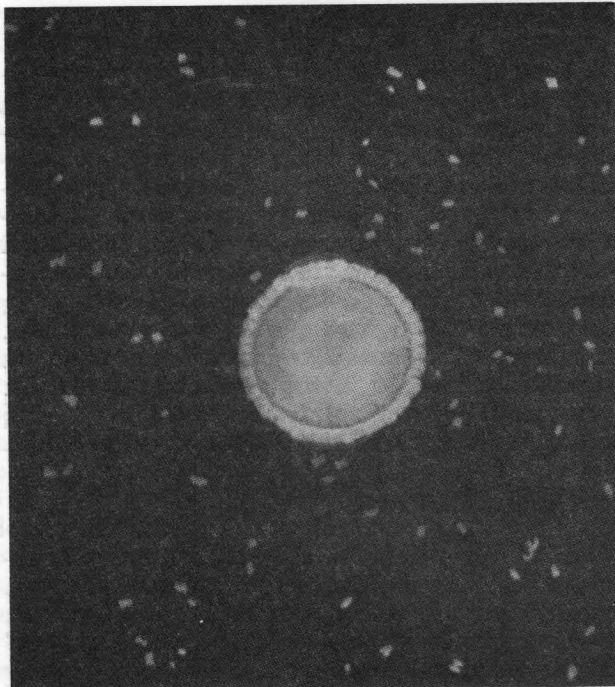
σιάζει ζύμωσιν και ύποστάθμην. Μεγίστη ζυμωτική ισχύς 8,00 %.



Γιγαντιαία άποικία του *Saccharomyces florentinus*
Στέλεχος No 41 Μέγεθος φυσικόν

Candida guilliermondii

Αναπτύσσει ψευδομυκήλιον με βλάστησιν επιμήκων στοιχείων και βλαστοσπόρια εις σχήμα αλύ-



Γιγαντιαία άποικία του *Candida guilliermondii*
Στέλεχος No 13 Μέγεθος φυσικόν

σεως. Έπι άγαρικοϋ - έκχυλίσματος βύνης τα κύτταρα παρουσιάζονται μικρά ή μέσου μεγέθους, στρογγύλα ή φοειδή, ή δε ράβδωσις δίδει ένα στρώμα λευκόχρουν. Έντος γλεύκου σταφυλής παρουσιάζει ζύμωσιν, ύποστάθμην, λεπτήν μεμβράναν και λεπτόν δακτύλιον. Ζυμοί την γλυκόζην, γαλακτόζην, σακχαρόζην και την ραφινόζην κατά τὸ 1/3. Παρουσιάζει έλλιπὴ ανάπτυξιν παρουσία αιθυλικῆς άλκοόλης. Η μέγιστη ζυμωτική ισχύς είναι 2,75 %.

Candida guilliermondii ποικ. *membranaefaciens*

Έπι άγαρικοϋ - έκχυλίσματος βύνης ή ράβδωσις παρέχει στρώμα λευκόν, σκιερὸν και προεξέχον. Τα κύτταρα παρουσιάζονται ύποστρόγγυλα ή φοειδή, μικρά ή μέσου μεγέθους, αλλά και μερικά μεγάλα. Αναπτύσσει ψευδομυκήλιον. Έντος γλεύκου σταφυλής σχηματίζει ύποστάθμην, μεμβράναν με πυκνὸν δακτύλιον και θόλωμα. Η μέγιστη ποσότης τῆς παραχθείσης άλκοόλης είναι 2,75 %.

Saccharomyces ellipsoideus

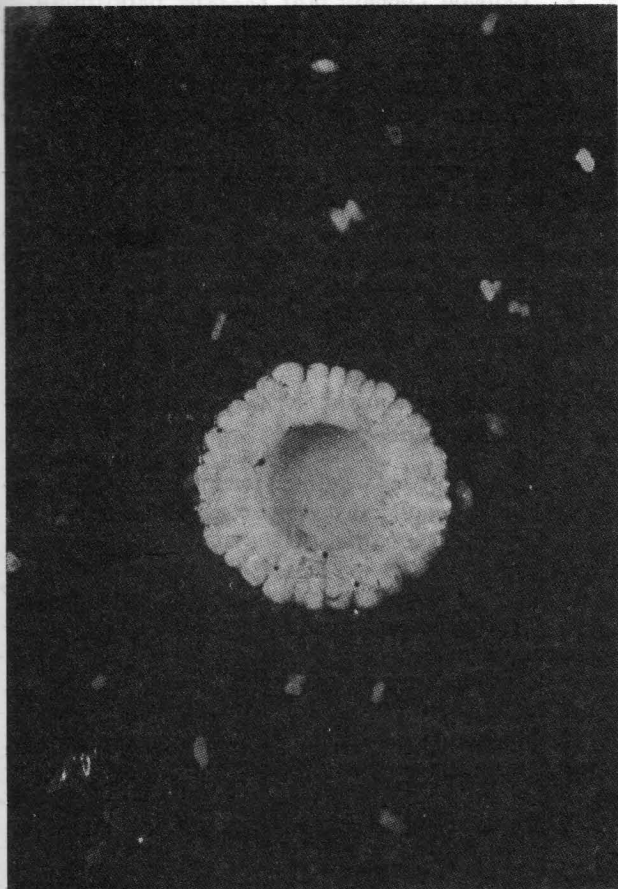
Ζύμη ή όποία έπι άγαρικοϋ - έκχυλίσματος βύνης παρουσιάζει κύτταρα τυπικά έλλειψοειδή, μεγάλη, μεμονωμένα ή καθ' όμάδας. Τα σπόρια, 1-4 εις έκαστον άσκόν, σχηματίζονται διά παρθενογενέσεως. Η ράβδωσις, έπι του ίδιου ώς άνω ύποστρώματος, δίδει στρώμα κάπως πλούσιον, χρώματος λευκοϋ - κρέμας. Αί άποικίαι εις ζελατίνην γλεύκου παρουσιάζονται προεξέχουσαι, κυρταί ή ώς μικρά κεράτια. Έντος γλεύκου σταφυλής δίδει άκμαίαν ζύμωσιν, ύποστάθμην και θόλωμα. Ζυμώνει την γλυκόζην, γαλακτόζην, μαλτόζην, σακχαρόζην και την ραφινόζην κατά τὸ 1/3. Η μέγιστη ποσότης τῆς παραχθείσης άλκοόλης είναι 13,87 %.

Saccharomyces fructuum

Ζύμη τῆς όποιας τα κύτταρα, έπι άγαρικοϋ - έκχυλίσματος βύνης, είναι μέσου μεγέθους, έλλειπτικά ή φοειδή, μεμονωμένα ή κατά ζεύγη, ή δε ράβδωσις δίδει ένα στρώμα κάπως πλούσιον, χρώματος λευκοϋ - κρέμας. Εις ζελατίνην γλεύκου αί άποικίαι παρουσιάζονται προεξέχουσαι, με κάπως πλατεϊαν βάσιν, χρώματος λευκοϋ. Η γιγαντιαία άποικία φέρει πλατὸν κεντρικὸν κρατῆρα και παρουσιάζει λοβώδη παρυφήν. Αύτη δε είναι χρώματος λευκοϋ. Η σπορογονία τῶν κυττάρων έπι άγαρικοϋ - έκχυλίσματος βύνης είναι σχεδὸν όλική. Σχηματίζονται, εις τὸ πλείστον τῶν κυττάρων, 4 σπόρια εις έκαστον άσκόν, εις σχήμα σταυροϋ, ένῶ οί άσκοί με 2 ή 3 σπόρια είναι όλιγότερον συχνοί. Η σπορογονία αύτη συντελεῖται διά παρθενογενέσεως. Έντος γλεύκου σταφυλής δίδει ζύμωσιν, ύποστάθμην και θόλωμα. Ζυμώνει την γλυκόζην, γαλακτόζην, σακχαρόζην και την ραφινόζην κατά τὸ 1/3. Τὸ στέλεχος αυτό παρουσιάζει μίαν ειδικήν συμπεριφορὰν εις ό,τι άφορᾷ την άφομοίωσιν τῆς μαλτόζης. Πράγματι ή ράβδωσις έπι του ύποστρώ-

ματος τής μαλτόζης παρουσιάζει ἀφ' ἑνὸς ἕνα στρώμα λευκὸν καὶ λεπτὸν, ἀφ' ἑτέρου ἐπὶ τοῦ στρώματος καὶ ἐκτὸς αὐτοῦ ἀναπτύσσονται ἀποικίαι χρώματος λευκοῦ - κρέμας, στρογγύλαι καὶ εὐτραφεῖς.

Ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον ἢ σπορογονία εἰς τὰ κύτταρα, τὰ ἀποτελοῦντα τὸ λεπτὸν στρώμα, εἶναι πολὺ



Γιγαντιαία ἀποικία τοῦ *Saccharomyces fructuum*

Στέλεχος Νο 57

Μεγέθυνσις εἰς τὸ διπλάσιον

σπανία, ἐνῶ εἰς ἐκεῖνα τῶν ἀποικιῶν αὕτη εἶναι σχεδὸν ὀλική. Τὸ γεγονός αὐτὸ μᾶς ὠδήγησε νὰ καταλήξωμεν εἰς τὸ ὅτι, πιθανῶς, τὰ κύτταρα τοῦ λεπτοῦ στρώματος εὐρίσκονται εἰς τὴν ἀπλοειδῆ φάσιν (n), ἐνῶ ἐκεῖνα τῶν ἀποικιῶν εἰς τὴν διπλοειδῆ τοιαύτην (2n). Ἡ μέγιστη ζυμωτικὴ ἰσχὺς εἶναι 9,50 %.

Saccharomyces (Torulaspora) rosei

Ἡ ζύμη αὕτη, ἐπὶ ἀγαρικοῦ - ἐκχυλίσματος βύνης, παρουσιάζει κύτταρα στρογγύλα ἢ ὑποστρογγύλα, μέσου μεγέθους, μεμονωμένα ἢ κατὰ μικρὰς ομάδας 2-3 ἢ περισσοτέρων στοιχείων, ἢ δὲ ράβδωσις παρέχει ἕνα στρώμα λευκότεφρον, ὑγρόν. Αἱ ἀποικίαι εἰς ζελατίνην γλεύκουσ παρουσιάζονται σχεδὸν λευκαί, κυρταὶ καὶ δὲν τήκουν τὴν ζελατίνην. Ἡ γιγαντιαία ἀποικία εἶναι σχεδὸν στρογγύλη καὶ ἐπίπεδος, φέρει δὲ ἐλαφρὰν κοιλότητα εἰς

τὸ κέντρον, χρώματος λευκοῦ, ἢ δὲ παρυφῆ εἶναι ἐλαφρῶς λοβώδη. Παρουσιάζει ἀσκούς μὲ 1 ἢ 2 σπόρια στρογγύλα, τὰ ὁποῖα φέρουν μικρὸν σφαιρίδιον. Ζυμοὶ τὴν γλυκόζη, σακχαρόζη καὶ τὴν ραφινόζη κατὰ τὸ 1/3. Ἐντὸς γλεύκουσ σταφυλῆς δίδει ζύμωσιν, ὑποστάθμην καὶ συχνὰ ἕνα ἔλλιπὴ δακτύλιον. Ἡ μέγιστη ζυμωτικὴ ἰσχὺς εἶναι 6,00 %.

Saccharomyces rouxii

Εἶναι ζύμη, τῆς ὁποίας τὰ κύτταρα, ἐπὶ ἀγαρικοῦ - ἐκχυλίσματος βύνης, παρουσιάζονται στρογγύλα ἢ φοειδῆ, μέσου μεγέθους ἢ μεγάλα, μεμονωμένα ἢ κατὰ ζεύγη, ἢ δὲ ράβδωσις δίδει στρώμα προεξέχον, ἐλαφρῶς ρυτιδῶδες, χρώματος λευκοῦ - κρέμας ἢ κρέμας. Εἰς ζελατίνην γλεύκουσ αἱ ἀποικίαι φαίνονται λευκόχροι, κυρταὶ καὶ προεξέχουσαι. Ἐντὸς γλεύκουσ σταφυλῆς δίδει ζύμωσιν, ὑποστάθμην καὶ δακτύλιον, ὃ ὁποῖος συχνὰ εἶναι ἀνάμалος καὶ ἀνερχόμενος ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων. Δίδει θετικὴν ζύμωσιν τῆς γλυκόζης καὶ τῆς μαλτόζης. Ἡ μέγιστη ποσότης τῆς παραχθείσης ἄλκοόλης εἶναι 6,00 %.

Saccharomyces rouxii ποικ. *polymorphus*

Ἡ ζύμη αὕτη παρουσιάζει τοὺς αὐτοὺς χαρακτηρισ μετὰ τῆς προηγούμενης, διαφέρει δὲ κατὰ τὸ ὅτι παρουσιάζει ἀνάπτυξιν ψευδομυκηλίου, ἀποτελουμένου ἐξ ἐπιμήκων στοιχείων. Ἡ μέγιστη ζυμωτικὴ ἰσχὺς εἶναι 7,45 %.

Saccharomyces elegans

Ἐπὶ ἀγαρικοῦ - ἐκχυλίσματος βύνης τὰ κύτταρα φαίνονται φοειδῆ ἢ φοειδῆ - ἐπιμήκη, μέσου μεγέθους ἢ μεγάλα, μεμονωμένα ἢ κατὰ ζεύγη, ἢ δὲ ράβδωσις δίδει ἕνα στρώμα χρώματος λευκότεφρου, προεξέχον καὶ στιλπνόν. Τὰ σπόρια 1-4 εἰς ἕκαστον ἀσκὸν σχηματίζονται δι' ἰσογαμικῆς συζεύξεως. Ἐντὸς γλεύκουσ σταφυλῆς σχηματίζει ὑποστάθμην καὶ δακτύλιον. Ἡ μέγιστη ζυμωτικὴ ἰσχὺς εἶναι 6,92 %.

ΥΠΟΜΝΗΜΑ

1. Τύπος ἀποικίας ἐπὶ ζελατίνης γλεύκουσ

F. Ἀποικία στρογγύλη, λευκότεφρος, τήκουσα τὴν ζελατίνην.

M. Ἀποικία στρογγύλη, κυρτῆ, λευκόχρους.

O. Ἀποικία στρογγύλη, λευκῆ - κηρώδης.

MO. Ἀποικία στρογγύλη, κυρτῆ, χρώματος λευκοῦ - κρέμας.

R. Ἀποικία στρογγύλη, χρώματος ἐρυθροῦ.

MT. Ἀποικία, χρώματος λευκοῦ - κρέμας, κυρτῆ καὶ προεξέχουσα.

D. Ἀποικία λευκόχρους, ἀλευρώδης καὶ σκιερά.

T. Ἀποικία λευκῆ σχήματος κερατιδίου.

OB. Ἀποικία στρογγύλη, λεία, χρώματος λευκοῦ.

OC. Ἀποικία στρογγύλη, ὑπόλευκος, ρυπαρά.

2. Μικροσκοπική ὄψις ἐπὶ ἀγαρικοῦ ἐκχυλίσματος βύνης

A. Κύτταρα σχήματος λεμονίου, μικρὰ ἢ μέσου μεγέθους, μεμονωμένα, βλαστάνοντα.

B. Κύτταρα μέσου μεγέθους ἢ μεγάλα, στρογγύλα καὶ σφαιρικά, φέροντα ἐλαιώδες σφαιρίδιον εἰς τὸ κέντρον, μεμονωμένα, βλαστάνοντα.

C. Κύτταρα ἑλλειπτικά ἢ φοειδῆ, μεμονωμένα ἢ κατὰ μικρὰς ὁμάδας. Παρουσιάζουν 2, 3 καὶ 4 σπόρια.

D. Κύτταρα στρογγύλα ἢ ὑποστρογγύλα, μέσου μεγέθους ἢ μεγάλα, μεμονωμένα ἢ κατὰ ζεύγη, βλαστάνοντα.

E. Κύτταρα μᾶλλον μεγάλα, κυλινδρικά καὶ ἐπιμήκη, μὲ ἄκρα λεία καὶ στρογγύλα, μεμονωμένα, φέροντα κενὸν εἰς τὸ κεντρικὸν μέρος.

F. Κύτταρα ἑλλειπτικά ἢ στρογγύλα, μερικὰ παραμορφωμένα, μέσου μεγέθους, μεμονωμένα ἢ κατὰ ζεύγη, βλαστάνοντα.

G. Κύτταρα μέσου μεγέθους ἢ μεγάλα, φοειδῆ καὶ μερικὰ ἐπιμήκη, μεμονωμένα ἢ κατὰ ζεύγη, βλαστάνοντα.

H. Κύτταρα στρογγύλα ἢ ὑποστρογγύλα, μικρὰ, μεμονωμένα.

K. Κύτταρα μέσου μεγέθους, στρογγύλα ἢ φοειδῆ, ἠνωμένα εἰς σχῆμα ἀλύσεως.

3. Μικροσκοπική ὄψις ἐντὸς γλεύκους σταφυλῆς

A. Κύτταρα μικρὰ ἢ μέσης ἀναπτύξεως, σχήματος λεμονίου, μεμονωμένα ἢ καθ' ὁμάδας, βλαστάνοντα.

B. Κύτταρα στρογγύλα καὶ σφαιρικά, φέροντα ἐλαιώδες σφαιρίδιον εἰς τὸ κέντρον, μεμονωμένα ἢ κατὰ ζεύγη, βλαστάνοντα.

C. Κύτταρα ἑλλειπτικά, μεγάλα, μεμονωμένα ἢ καθ' ὁμάδας 2,3 ἢ περισσοτέρων στοιχείων.

D. Κύτταρα στρογγύλα, μέσου μεγέθους ἢ μεγάλα, μεμονωμένα ἢ καθ' ὁμάδας, βλαστάνοντα.

E. Κύτταρα μεγάλα, κυλινδρικο - φοειδῆ ἢ ἐπιμήκη, μερικὰ σχήματος ροπάλου, μεμονωμένα ἢ καθ' ὁμάδας, βλαστάνοντα.

F. Κύτταρα στρογγύλα ἢ φοειδῆ, μέσου μεγέθους καὶ μεγάλα, κατὰ ζεύγη.

G. Κύτταρα μέσου μεγέθους, φοειδῆ, μερικὰ ἐπιμήκη, μεμονωμένα ἢ κατὰ ζεύγη.

H. Κύτταρα μικρὰ ἢ μέσου μεγέθους, στρογγύλα μεμονωμένα, βλαστάνοντα.

K. Κύτταρα μέσου μεγέθους, στρογγύλα ἢ φοειδῆ, κατὰ ζεύγη ἢ ἠνωμένα εἰς σχῆμα ἀλύσεως.

4. Ὅψις τῆς καλλιέργειας ἐντὸς γλεύκους σταφυλῆς μετὰ 3 ἡμέρας

A. Ἐλαφρὰ ζύμωσις, ὑποστάθμη, ἑλλιπῆς δακτύλιος, θόλωμα.

B. Γλεύκος ἐλαφρῶς θολόν, ἐλαφρὰ ζύμωσις, ἄγνη δακτυλίου, ἑλλιπῆς ὑποστάθμη.

C. Γλεύκος θολόν, ζύμωσις ἀκμαία, ὑποστάθμη.
D. Γλεύκος σχεδὸν διαυγές, ζύμωσις, ὑποστάθμη.

E. Ζύμωσις ἀκμαία, ἑλλιπῆς ὑποστάθμη, ἰσχυρὸν θόλωμα, σχηματισμὸς μεμβράνης μὲ ἀνερχόμενον δακτύλιον.

F. Ἐλαφρὰ ζύμωσις καὶ ἑλλιπῆς ὑποστάθμη.

G. Γλεύκος θολόν, ἐλαφρὰ ζύμωσις, ἑλλιπῆς ὑποστάθμη, σχηματισμὸς μεμβράνης μετὰ δασέος καὶ ἀνερχομένου δακτυλίου.

H. Γλεύκος ἐλαφρῶς θολόν, ἐλαφρὰ ζύμωσις, ἑλλιπῆς ὑποστάθμη.

K. Ζύμωσις μηδέν, ὑποστάθμη μηδέν, σχηματισμὸς ἐρυθροῦ δακτυλίου.

AB. Γλεύκος ἐλαφρῶς θολόν, ἐλαφρὰ ζύμωσις, ὑποστάθμη, σχηματισμὸς μεμβράνης μετὰ φαιοῦ ἀνερχομένου δακτυλίου.

P. Ζύμωσις, ὑποστάθμη, θόλωμα, σχηματισμὸς ἀνερχομένου δακτυλίου.

5. Ὅψις τοῦ στρώματος καλλιέργειας ἐπὶ ἀγαρικοῦ-ἐκχυλίσματος βύνης

A. Στρώμα λευκόφαιον, ἀνάπτυξις σχεδὸν κανονική, μὲ ἐλαφρῶς θυσανωτὸν κρηπίδωμα.

B. Στρώμα πλούσιον, χρώματος λευκοῦ - κρέμας, γλοιώδες, μὲ λεπτὴν θυσανωτὴν παρυφήν.

C. Στρώμα λευκόχρουν, γλοιώδες, προεξέχον.

D. Στρώμα ἐρυθρὸν μὲ πορτοκαλλοχρόους ἀποχρώσεις, γλοιώδες.

E. Στρώμα λευκόν, στιλπνόν, κηρώδους ὄψεως, γλοιώδες.

F. Στρώμα λευκόχρουν, ἀλευρῶδες καὶ σκιερὸν, προεξέχον μὲ πτυχώσεις. Παρουσιάζει λοβώδη παρυφήν.

G. Στρώμα ὑπόλευκον, σκιερὸν, μὲ λοβώδη παρυφήν.

K. Στρώμα λευκὸν - ρυπαρὸν, μὲ λοβώδη παρυφήν.

N. Στρώμα ὑπόλευκον, λείον καὶ στιλπνόν.

P. Στρώμα χρώματος λευκοῦ - κρέμας ἢ κρέμας, μὲ κάπως ἀνώμαλον ἐπιφάνειαν, ρυτιδώδες.

Ἐξετάζοντες προσεκτικὰ τοὺς κατωτέρω πίνακας, διακρίνομεν σαφῶς ὅτι καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ζυμώσεως τὰ ἀνευρεθέντα εἶδη ζύμης εἶναι ἀρκετά. Δύναται νὰ λεχθῆ ὅτι οὐδὲν εἶδος ζύμης, ἐκ τῶν ἐξακριβωθέντων, εὑρίσκεται εἰς ἀπόλυτον ἐπικράτησιν. Σχετικῶς ὅμως παρατηρεῖται ὅτι, κατὰ τὴν ἀρχικὴν φάσιν τῆς ζυμώσεως, ἐπεκράτησαν αἱ ζύμαι αἱ ἀναγόμεναι εἰς τὸ εἶδος *Kloeckera* ὁμοῦ μετ' ἐκείνων τοῦ εἶδους *Candida pulcherrima*, τῶν τελευταίων τούτων ἀνευρεθεισῶν μὲ μεγαλύτεραν συχνότητα. Πράγματι ἀκολουθοῦντες τὴν ἀρχὴν τῆς ἀριθμητικῆς ὑπεροχῆς τῶν ἀποικίων, βλέπομεν ὅτι ἐνῶ ἐκ τοῦ εἶδους *Kloeckera* ἐπετεύχθησαν συνολικῶς 5 καλλιέργειαι, ἐκ τοῦ εἶδους *Candida pulcherrima* ἐπετεύχθησαν 18. Ἄλλα εἶδη ἀνευρεθέντα μὲ κάποια σχετικὴ συχνότητα, κατὰ τὸ πρῶτον ἡμισυ τῆς ζυμώσεως, εἶναι : *Candida krusei* μὲ 4

Π Ι Ν Α Κ Ε 1

Αύξων αριθμός	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ						ΖΥΜΩΣΙΣ ΤΗΣ										Ζυμωτική ισχύς	ΔΙΑΓΝΩΣΙΣ			
	"Οψις άποιείας		Μικρ. όψις επί γλεύκους		Μικρ. όψις επί άγαρικού		ΖΥΜΩΣΙΣ ΤΗΣ					ΜΕΤΟΥΣΙΩΣΙΣ ΤΗΣ									
	Χαρακ. καλ.	Χαρακ. καλ.	Χαρακ. καλ.	Χαρακ. καλ.	Χαρακ. καλ.	Χαρακ. καλ.	Γλυκόζης	Γαλακτοόζης	Μαλτόζης	Σακχαρόζης	Ραφινόζης	Λακτόζης	Γλυκόζης	Γαλακτοόζης	Μαλτόζης	Σακχαρόζης			Λακτόζης	KNO ₃	(ZH ₄) ₂ SO ₄
1	F	A	A	A	A	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	4,25-4,87	<i>Kloeckera apiculata</i>
2	O	B	B	B	B	-	+	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	+	0,75-1,00	<i>Kandida pulcherrina</i>
3	OC	E	E	AB	D	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	3,37-3,50	<i>Pichia membranofaciens</i>
4	D	E	E	E	G	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	7,87-8,00	<i>Candida krusei</i>
5	R	R	R	K	D	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>
6	OB	H	H	H	E	-	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	-	-	+	2,25-2,76	<i>Candida guilliermondii</i>
7	M	K	K	F	C	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	3,00	<i>Torulopsis stellata</i>
8	MO	F	F	D	N	+	+	-	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	+	7,00-7,37	<i>Zygosacch. acidifaciens</i>
9	M	D	D	D	C	+	+	-	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	5,12-6,00	<i>Saccharomyces (Torulaspora) rosei</i>
10	D	G	G	G	F	-	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	2,75	<i>Candida guilliermondii v. membranofaciens</i>
11	M	C	C	C	C	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	13,75-13,87	<i>Saccharomyces ellipsoideus</i>
12	MT	C	C	C	C	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+	+	-	-	+	9,50	<i>Saccharomyces fluctuum</i>
13	M	D	D	D	C	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	7,50-8,00	<i>Zygosacch. florentinus</i>
14	T	D	D	P	P	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	4,80-6,55	<i>Saccharomyces rouxii</i>
15	T	D	D	P	P	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	5,00-7,62	<i>Sacch. rouxii var. polymorphus</i>
16	T	G	G	P	C	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	6,91-7,50	<i>Saccharomyces elegans</i>

καλλιέργειας και *Rhodotorula mucilaginosa* με 3 καλλιέργειας, ενώ εκ του είδους *Candida guilliermondii* άπεμονώθησαν εν όλω 3 καλλιέργειαι, εκ των οποίων ή μία τής ποικιλίας *membranaefaciens*. Παρούσα είναι και ή *Pichia membranofaciens* με 2 καλλιέργειας, ως επίσης και ή *Torulopsis stellata* με μίαν καλλιέργειαν.

Κατά τὸ δεύτερον ήμισυ τής ζυμώσεως και μέχρι τέλους ταύτης υπερίσχυσεν ὁ *Saccharomyces acidifaciens*, τοῦ ὁποίου ἐπετεύχθησαν 13 καλλιέργειαι και ὁ *Saccharomyces florentinus* με 6 καλλιέργειας. Ὡσαύτως ἀνευρέθη, κατὰ τρόπον σταθερόν και με 7 καλλιέργειας, μία μορφή ζύμης ἀναγομένη εἰς τὸ εἶδος *Saccharomyces (Torulaspora) rosei*, ή ὁποία ὁμως δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἄτυπος.

Τέλος ἀπὸ μίαν ἀνάλυσιν τής ὑποστάθμης τοῦ οἴνου, τοῦ προκύψαντος ἐκ τῶν νωπῶν σταφυλῶν τής κορινθιακῆς, ἐπετεύχθησαν 4 καλλιέργειαι *Sac-*

charomyces ellipsoideus ὡς και μία καλλιέργεια *Saccharomyces fructuum*.

Ὅσον ἀφορᾷ τ' ἀποτελέσματα τής ξηρᾶς σταφίδος, δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν, ὅτι τὸ μοναδικόν εἶδος ζύμης ποῦ υπερίσχυσεν ἀπολύτως καθ' ὄλην τήν διάρκειαν τής ζυμώσεως, εἶναι ὁ *Zygosaccharomyces rouxii*, με μεγαλύτεραν ὁμως συχνότητα ή ποικιλία τούτου *polymorphus*.

Αἱ ὡς ἄνω δύο ζύμαι παρουσιάζουν μίαν σχετικῶς ὑψηλὴν ἀντοχήν εἰς μεγάλας συμπυκνώσεις σακχάρου. Αἱ ζύμαι αὗται, ἔνεκα τής ιδιότητός των ταύτης, δύναται νὰ κληθοῦν «ὀσμόφιλοι», πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἀποδεικνύεται και ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι τὸ ὡς ἄνω εἶδος ζύμης και ή ποικιλία τούτου ἀνευρέθησαν, ἀκριβῶς, εἰς τήν ἀπεξηραμμένην Κορινθιακὴν σταφίδα, ή ὁποία παρουσιάζει περιεκτικότητα σακχάρου ἀνωτέραν τοῦ 60%. Τοιοῦτον εἶδος ζύμης ἀποτελεῖ τὸ μεγαλύτερον μέρος τῶν ἀπομονωθείσῶν

ΠΙΝΑΞ 2

Μικροβ. ανάπτυξης	Στάδιον ζυμώσεως	Σύν. Καλλιέργειών	ΑΠΟΜΟΝΩΘΕΝΤΑ ΕΙΔΗ	Αριθ. δείγματος	Ζυμωτική ισχύς
Κορινθιακή σταφίς (νωπή)					
I	I	12	<i>Candida pulcherrima</i>	5	0,75-1,00
			<i>Kloeckera apiculata</i>	3	4,25-4,87
			<i>Pichia membranaefaciens</i>	2	3,37-3,50
			<i>Candida krusei</i>	1	7,87
			<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	1	—
II	I	12	<i>Candida pulcherrima</i>	5	0,75-1,00
			<i>Candida krusei</i>	1	7,5
			<i>Candida guilliermondii</i>	2	2,50-2,75
			<i>Kloeckera apiculata</i>	1	4,75
			<i>Torulopsis stellata</i>	1	3,00
			<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	2	—
III	II	12	<i>Candida pulcherrima</i>	5	0,75-1,00
			<i>Candida krusei</i>	2	7,75-7,87
			<i>Sacch. (Torulaspora) rosei</i>	2	5,12-6,00
			<i>Saccharomyces acidificans</i>	1	7,37
			<i>Saccharomyces florentinus</i>	1	7,62
			<i>Candida guill. v. membranaefaciens</i>	1	2,75
			<i>Saccharomyces ellipsoideus</i>	4	13,75-13,87
IV	II	12	<i>Candida pulcherrima</i>	4	0,75-1,00
			<i>Saccharomyces florentinus</i>	5	7,50-8,00
			<i>Saccharomyces acidificans</i>	2	7,00-7,37
			<i>Sacch. (Torulaspora) rosei</i>	1	6,00
V	III	12	<i>Saccharomyces acidificans</i>	8	7,25-7,75
			<i>Sacchar. (Torulaspora) rosei</i>	5	5,87-6,50
VI	—	5	<i>Saccharomyces ellipsoideus</i>	4	13,75-13,87
			<i>Saccharomyces fructuum</i>	1	9,50
Κορινθιακή σταφίς (ξηρά)					
I	20	—	<i>Saccharomyces rouxii</i> var. polymorphus	8	4,80-6,12
			<i>Saccharomyces elegans</i>	2	6,87-6,92
			<i>Saccharomyces rouxii</i>	9	5,60-6,00
			<i>Saccharomyces (Torulaspora) rosei</i>	1	6,00
II	20	—	<i>Saccharomyces rouxii</i>	10	5,12-6,00
			<i>Saccharomyces rouxii</i> var. polymorphus	10	4,50-6,12
III	20	—	<i>Saccharomyces rouxii</i>	6	5,00-6,00
			<i>Saccharomyces rouxii</i> var. polymorphus	12	5,75-6,42
			<i>Saccharomyces (Torulaspora) rosei</i>	1	5,37
			<i>Saccharomyces elegans</i>	1	6,55

καλλιέργειών, ήτοι δηλ. επί 60 συνολικώς επιτευχθεισών καλλιέργειών 25 είναι *Zygosaccharomyces*

rouxii, ενώ της ποικιλίας αυτού *polymorphus* ανευρέθησαν 30 καλλιέργειαι. Τέλος έπετεύχθησαν 3 καλλιέργειαι *Saccharomyces elegans* και 2 καλλιέργειαι *Saccharomyces (Torulaspora) rosei*.

ΠΙΝΑΞ 3

Απομονωθέντα είδη ζύμης	Σταφυλαί νωπαι			Σταφυλαί ξηραι			Σύν. στελεχών	Συχνότης %
	Στάδιον ζυμώσεως			Στάδιον ζυμώσεως				
	I	II	III	I	II	III		
<i>Kloeckera apiculata</i>	4	1	—	—	—	—	5	4,0
<i>Candida pulcherrima</i>	10	8	—	—	—	—	18	14,4
<i>Candida krusei</i>	2	2	—	—	—	—	4	3,2
<i>Candida guilliermondii</i>	2	—	—	—	—	—	2	1,6
<i>Candida guill. v. membranaefaciens</i>	—	1	—	—	—	—	1	0,8
<i>Pichia membranaefaciens</i>	2	—	—	—	—	—	2	1,6
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	3	—	—	—	—	—	3	2,4
<i>Torulopsis stellata</i>	1	—	—	—	—	—	1	0,8
<i>Sacch. (Torulaspora) rosei</i>	—	1	4	1	—	1	9	5,6
<i>Saccharomyces elegans</i>	—	—	—	2	—	1	3	2,4
<i>Saccharomyces florentinus</i>	—	5	1	—	—	—	6	4,8
<i>Saccharomyces acidificans</i>	—	4	9	—	—	—	11	10,4
<i>Saccharomyces rouxii</i>	—	—	—	8	11	6	25	20,0
<i>Saccharomyces fructuum</i>	—	—	1	—	—	—	1	0,8
<i>Saccharomyces ellipsoideus</i>	—	—	4	—	—	—	4	3,2
<i>Sacch. rouxii v. polymorphus</i>	—	—	—	9	10	11	30	24,0
Σύνολον							125	

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ—ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1) Διεξήχθησαν μικροβιολογικαί έρευναι επί γλευκών ληφθέντων αφ' ενός εκ νωπών σταφυλών κορινθιακής σταφίδος, αφ' ετέρου εκ ξηρής τοιαύτης.

2) Έπραγματοποιήθησαν καλλιέργειαι απομόνωσεως αφ' ενός δια διασποράς επί ζελατινης γλευκούς, αφ' ετέρου δια διασκορπίσεως επί άγαρικού εκχυλίσματος βύνης, εκ τών επιτευχθέντων γλευκών εις τρία διαφορετικά στάδια της ζυμώσεως.

3) Έκ τών νωπών σταφυλών έπετεύχθησαν συνολικώς 65 καλλιέργειαι, ενώ εκ τών άπεξηραμμένων τοιούτων άπεμονώθησαν μόνον 60.

4) Η μελέτη δια την αναγνώρισιν και ταξινομησίν των, πραγματοποιηθείσα με τās πλέον προσφάτους μεθόδους, απέδειξεν ότι τὰ απομονωθέντα στελέχη ανάγονται εις τὰ ακόλουθα είδη ζύμης,

ένῳ ἐντὸς παρενθέσεως σημειοῦται ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐπιτευχθέντων ἐξ ἐκάστου εἴδους ζύμης καλλιέργειῶν :

— <i>Saccharomyces rouxii</i> ποικ. polymorphus	(30)
— <i>Saccharomyces rouxii</i>	(25)
— <i>Candida pulcherrima</i>	(18)
— <i>Saccharomyces acidifaciens</i>	(11)
— <i>Saccharomyces (Torulaspora) rosei</i>	(9)
— <i>Saccharomyces florentinus</i>	(6)
— <i>Kloeckera apiculata</i>	(5)
— <i>Saccharomyces ellipsoideus</i>	(4)
— <i>Candida krusei</i>	(4)
— <i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	(3)
— <i>Saccharomyces elegans</i>	(3)
— <i>Candida guilliermondii</i>	(2)
— <i>Pichia membranaefaciens</i>	(2)
— <i>Candida guilliermondii</i> var. <i>membranaefaciens</i>	(1)
— <i>Saccharomyces fructuum</i>	(1)
— <i>Torulopsis stellata</i>	(1)

5) Εἰς τὰς νοπὰς σταφυλὰς τὸ ὑπερισχθὸν εἶδος ζύμης εἶναι ἡ *Candida pulcherrima*, τῆς ὁποίας ἐπετεύχθησαν 18 καλλιέργειαι. Ἀκολουθοῦν τὰ εἶδη *Sacch. acidifaciens* μὲ 11 καλλιέργειας, *Sacch. (Torulaspora) rosei* μὲ 7, *Sacch. florentinus* μὲ 6, ἐνῶ μὲ 5 καλλιέργειας ἡ *Kloeckera apiculata*. Ὁμοίως ἐμφανίζονται *Sacch. ellipsoideus* καὶ *Candida krusei* μὲ 4 καλλιέργειας, ὡς ἐπίσης ἡ *Rhodotorula mucilaginosa* μὲ 3 καλλιέργειας. Τέλος ἀνευρέθησαν *Candida guilliermondii* καὶ *Pichia membranaefaciens* μὲ 2 καλλιέργειας, ἐνῶ ἐπετεύχθη ἀνὰ μία καλλιέργεια ἐξ ἐκάστης τῶν : *Candida guilliermondii* ποικ. *membranaefaciens*, *Torulopsis stellata* καὶ *Saccharomyces fructuum*.

6) Εἰς τὴν ξηρὰν σταφίδα παρατηρεῖται μία ἀόλυτος ὑπεροχὴ τοῦ *Saccharomyces rouxii* καὶ ἰδιαιτέρως τῆς ποικιλίας αὐτοῦ *polymorphus*. Ἀκολουθοῦν μὲ 3 καλλιέργειας ὁ *Saccharomyces elegans* καὶ μὲ 2 ὁ *Sacch. (Torulaspora) rosei*.

7) Εἰς τὸ σύνολον δύνανται νὰ διαπιστωθῇ, ὅτι ἡ ζύμωσις τῶν ἀπεξηραμμένων σταφυλῶν συντελέσθη σχεδὸν ἐξ ὀλοκλήρου ἀπὸ τὸν *Saccharomyces rouxii*, ἐνῶ εἰς ἐκείνην τῶν νοπῶν σταφυλῶν παρεμβαίνουν διάφορα εἶδη ζύμης, μεταξὺ τῶν ὁποίων ὑπερισχύουν ἡ *Candida pulcherrima* καὶ ὁ *Saccharomyces acidifaciens*.

8) Ἐντελῶς ἀνώμαλος δύνανται νὰ χαρακτηρισθῇ ἡ μὴ ἀνεύρεσις στελεχῶν ἐντὸς τοῦ ζυμωμένου γλεύκους τοῦ εἴδους *Saccharomyces ellipsoideus*, τοῦ ὁποίου ὁμως ἀπεμονώθησαν 4 μόνον καλλιέργειαι, ἐπιτευχθεῖσαι ἐκ τῆς ὑποστάθμης τοῦ προκύψαντος ἐκ τῶν νοπῶν σταφυλῶν οἴνου.

9) Αἱ παραχθεῖσαι ποσότητες ἀλκοόλης τῶν εὐρεθεισῶν ζυμῶν εἶναι αἱ αὐταί, αἱ καθορισθεῖσαι εἰς προηγούμενας ἐρεῦνας.

10) Γίνονται μερικαὶ παρατηρήσεις ἐπὶ τῆς «ἀτυπίας» τῶν καλλιέργειῶν τῶν ἀναφερομένων εἰς τὸ εἶδος *Sacch. (Torulaspora) rosei*, ἀπομονωθεῖσαι ἐκ τῶν νοπῶν σταφυλῶν, ἐνῶ τὰ στελέχη τὰ ἐπιτευ-

χθέντα ἐκ τῶν ἀπεξηραμμένων τοιοῦτων δύνανται νὰ χαρακτηρισθοῦν κανονικά.

11. Ἡ ἀτυπία τῶν ὡς ἄνω στελεχῶν ἀποδίδεται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι ταῦτα, μολοντὶ παρουσιάζουν τὰ χαρακτηριστικὰ τοῦ *Sacch. (Torulaspora) rosei*, διαφέρουν ἀπὸ αὐτό, διότι παρουσιάζουν ἀπὸ 1 ἕως 4 ἀσκοσπόρια, τὰ δὲ τοιχώματα τῶν ἀσκῶν, κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς ἐξόδου τῶν σπορίων, θραύονται τεμαχιζόμενα, πρᾶγμα πού, ἀντιθέτως, δὲν συμβαίνει εἰς τὸ εἶδος *Sacch. (Torulaspora) rosei*. Τὰ στελέχη αὐτὰ ἐκτὸς τῆς γλυκόζης καὶ σακχαρόζης μετουσιώνουν ἐπίσης καὶ τὴν μαλτόζην καὶ γαλακτόζην, συμφωνῶς, αὐτὸ τὸ τελευταῖον, πού, κανονικά, δὲν συμβαίνει εἰς τὸ ὡς ἄνω εἶδος ζύμης.

12. Ὅσον ἀφορᾷ τὸ στέλεχος τὸ ἀναφερόμενον εἰς τὸ εἶδος *Saccharomyces fructuum* δυνάμεθα νὰ κάμωμεν τὰς ἀκολούθους παρατηρήσεις, εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν ἀφομοίωσιν τῆς μαλτόζης.

Ἡ καλλιέργεια αὕτη παρουσιάζει ἐπὶ τοῦ ὑποστρώματος τῆς μαλτόζης ἀφ' ἑνὸς ἐν λεπτόν, λευκόχρουν καὶ ὁμοιόμορφον στρώμα, ἀφ' ἑτέρου ἐπ' αὐτοῦ ὡς ἐπίσης καὶ ἐκτὸς αὐτοῦ ἀναπτύσσονται διεσπαρμέναι καὶ εὐτραφεῖς ἀποικίαι, χρώματος λευκοῦ-κρέμας, στρογγύλαι καὶ προεξέχουσαι.

Ἡ μικροσκοπικὴ ἐξέτασις ἀπέδειξεν, ὅτι τὰ σπορογόνα κύτταρα τοῦ λεπτοῦ στρώματος εἶναι πολὺ σπάνια, ἐνῶ, σχεδόν, ὀλικὴ εἶναι ἡ σπορογονία τῶν κυττάρων τῶν ἀποικιῶν. Τὸ γεγονός αὐτὸ μᾶς ὠδήγησεν εἰς τὴν σκέψιν ὅτι, πιθανῶς, τὰ κύτταρα τοῦ λεπτοῦ στρώματος εὐρίσκονται εἰς τὴν ἀπλοειδῆ φάσιν (n), ἐνῶ ἐκεῖνα τῶν ἀποικιῶν εἰς τὴν διπλοειδῆ (2n) τοιαύτην.

S U M M A R Y

THE YEASTS ON THE GRAPES OF THE CURRANTS

by Panayotis Gourdoulis

For the study of the yeasts of the grapes of the currants, samples were taken from the fresh grapes at first and later from the dry ones, all from Elia territory.

After transportation of the grapes to the Institute and the pressing of the must from each sample, microbiological tests were carried out. Cultivations of isolation were further made and the cultures were tested for the recognition of the yeasts and their genealogical classification. The different kinds of yeast isolated and their morphological, physiological and biochemical characters are noted in tables (see). Chemical analysis was also made on the musts obtained for determining the content in sugars and their acidity.

Remarks and comments on the results obtained, finally follow.

BIBLIOGRAPHY

- 1 KRIMBAS, B.D., DAVIDIS, V.X.: Bull. Off. Intern. du vin (1952) No 257 pag. 26.
- 2 VERONA, O., PICCI, G., MELAS - JOANNIDES, Z., CARNI, I.: Estrato dagli Annali della Facoltà di Agraria di Pisa (1956) 17, pag. 47.
- 3 MELAS - JOANNIDES, Z., CARNI - CATSADIMAS, I., VERONA, O., PICCI, G.: (1958) Estrato dagli Annali di Microbiologia ed Enzimologia. Fasc. 1 - 5, vol. 8.
- 4 GOURDOULIS, P.: (1964 - 65) «Indagini Microbiologiche su alcuni mosti d' uva della Grecia». Tesi di laurea - I.M.A.T. dell' Università di Perugia.
- 5 CASTELLI, T.: Pubblicazione in corso.
- 6 GAROGLIO, P.G.: (1965) «La Nuova Enologia», 3a edizione, pag. 1073.
- 7 De' Rossi, G.: (1935), Relazione al IV Congresso Intern. della vite e del vino, Losanna.
- 8 CASTELLI, T.: (1939), Nuovi Annali dell' Agricoltura, 19.
- 9 CASTELLI, T.: (1947), Annali della Facoltà di Agraria di Perugia, 4.
- 10 CASTELLI, T.: (1948), «La ricerca scientifica» Suppl. a cura del Comitato Naz. per l'Agricoltura.
- 11 CASTELLI, T.: (1951), Bull. Off. the Research Council of Israele, 1, 4.

Ἡ Διοικοῦσα Ἐπιτροπὴ τῶν ΧΗΜΙΚΩΝ ΧΡΟΝΙΚΩΝ
 παρακαλεῖ τοὺς Ἕλληνας συναδέλφους τοὺς δημοσιεύοντας
 ἔργασίας εἰς ξένα περιοδικὰ νὰ ἀποστέλλουν ἑλληνικὴν περίλη-
 ψιν τῶν ἐργασιῶν των πρὸς δημοσίευσιν εἰς τὰ

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

THE EFFECT OF MAGNESIUM SALTS IN NICKEL BATHS

by E. M. VLAHAKIS

SUMMARY

By a series of tests in nickel baths of pH 5,4 - 5,8 it has been proved that the separative layer of nickel oxides, formed on nickel depositions during a current interruption, is prevented by the presence of magnesium salts. A theoretical interpretation of this phenomenon is given, demonstrating that the protection of nickel from oxidation is achieved through the co-deposited magnesium, in spectroscopic traces, which, with the nickel, forms an electrical cell.

INTRODUCTION

It is well known that the deposition of metals takes place from the cathode film, the film of solution is different from the body of the solution.

Especially for the nickel baths the cathode film has a higher pH than the body of the solution. This has been proved experimentally and the reason is that the cathode efficiency is less than 100% (2).

It is evident now that for producing nickel deposition of desirable properties we must be able to control the composition and behaviour of the cathode film, that is to say, we must know the factors affecting the cathode films. Some of these factors are the following :

1. pH Value

The pH of the cathode film depends on the pH in the body of the solution. In general the use of a bath with a low pH will result in a lower pH in the cathode film than is the case with a bath with higher pH. This will result in a lowering of the cathode efficiency and in less tendency for basic substances to be included in the deposit. Small changes in pH may influence the formation, charge and migration direction of any substance present in a colloidal state in the cathode film.

2. Foreign cations (1).

These may be added to decrease the nickel ion concentration or otherwise to influence the properties of the deposit.

Observations on the effects of foreign cations, such as sodium, potassium and magnesium, on the properties of nickel deposits suggests that they also

may influence the behaviour of colloids in the cathode film.

Salts like those of magnesium are such as do not deposit metals. These salts are necessary to improve conductivity or anode solubility or both and influence the pH, ionic strength and ionic mobilities in the cathode film.

3. Viscosity

Another factor which affects the composition and behavior of the cathode film is viscosity. The rate at which this film rises along the cathode is retarded by an increase in viscosity thus depleting the cathode and increasing polarization.

The viscosity also influences the rate of diffusion of the salts — or ions — to the cathode film but does not usually affect the rate of their migration.

4. Other factors

Other factors like the electrolyte composition also influence the nature of the cathode film and thereby the quality of the deposit. Such factors are current density, temperature and degree of agitation or relative motion of cathode and solution.

In article 2 we mentioned that foreign cations may be added to nickel baths for decreasing the nickel ion concentration. This sometimes is necessary to improve throwing power of the solution.

As it is known the throwing power of a plating solution depends among other things on the polarization effects of the cathode.

In a solution where polarization increases with increasing current density the regions on a complicated shaped cathode, which would take a high proportion of the current flowing, are regions of high

current density. If the polarization at the cathode is high, due to high current density, it will be in turn more difficult for the current to reach the regions and a greater uniformity of deposit thickness will be obtained over the whole area. The current will in these instances tend to flow to a greater extent into the recessed low current regions.

One way of increasing polarization is to reduce the metal ion content, but since diluting the solution limits the current which can be passed through it — the conductivity is reduced — a high metal content is necessary and this is effected by substituting some of the nickel salts by common ion salts. One such salt is magnesium sulphate or chloride.

Some work carried out by the international nickel Co (Mond) (3) laboratories showed that magnesium salts really improve the throwing power in nickel baths; similar results were obtained by A. Geneidy, W.A. Kodler and W. Machu (4) who also studied the effect of magnesium salts in nickel plating baths.

They found out that magnesium salts increased cathode efficiency, improved throwing power and reduced porosity of the nickel deposits. At low concentration of magnesium salts the mechanical properties of nickel deposits were harder, more brittle and of higher tensile strength.

All baths under test had a face-centered cubic lattice and magnesium was present only in spectroscopic traces (4).

EXPERIMENTAL

In our laboratory we had the opportunity to make a study, concerning the effect of magnesium salts in nickel electroforming baths. The tests we carried out had the purpose to examine the already known phenomenon which occurs in some nickel baths if during their operation the electric current is interrupted. This has the result of forming, during the interruption time, a separative layer of nickel oxide or other basic compounds which do not permit good adherence between the two deposits. For making our tests we used a warm type Watt bath of the following consistency :

NiSO ₄ ·6H ₂ O	240 g/l.
NiCl ₂ ·6H ₂ O	45 g/l.
H ₃ BO ₃	30 g/l.
pH	5,4—5,8
Temperature	44,5—45°C
Current	1-4 A/dm ²

In a few words we will refer to the tests we made and to the conclusions we have come to although our experiments have not yet been completed; they are the following :

1. We were operating the bath for a length of time sufficient to obtain a thick deposition. After interrupting the current for the intervals of time given

below we repeated the deposition up to an adequate thickness.

In this way we prepared 7 proofs with interruption intervals of : 36h., 24h., 6h., 2h., and 1h., respectively.

All the above proofs except the last two (2h., and 1h.) showed, when examined by microscope, a separative layer of nickel oxides.

2. The periodical addition of hydrogen peroxide into the bath during its functioning favored the formation of the separative layer even in the case of the last two proofs (2h. and 1 h.).

3. After addition of 50 g/l. of magnesium salts into the above bath we made a proof with an interruption time of 36h. This proof did not show any separative layer.

4. Several proofs were prepared in a bath containing 5 g/l. of magnesium salts with an interruption time of 36h. None appeared to have a separative layer.

5. Into the original bath we added sulfuric acid up to pH 5-5,2. Afterwards several proofs were prepared with an interruption time of 36 hours. These samples under microscopical test did not show any separative layer of oxides.

DISCUSSION OF RESULTS

1. For the formation of nickel oxides it is necessary to have at least a 5,4 pH value. Below this value the formation of the oxides is not favored. (The corresponding pH of cathode film is higher.)

2. The formation of the nickel oxides is favored by the presence of an oxidizing compound (hydrogen peroxide) or by leaving it in the atmosphere.

3. The formation of oxides is completely prevented by the presence of magnesium salts.

4. The quantity of magnesium salts present in the bath (tests have been made with 5 g/l. and 50 g/l.) and the nature of their anions (Cl⁻ or SO₄⁻) has no effect on the prevention of oxide formation.

5. On the contrary, the quantity of magnesium salts present in the bath has a definite effect on the quality of deposition i.e. small quantities of magnesium salts favor the formation of harder and more brittle nickel depositions.

6. We have so far not been able to ascertain whether the interruption time of the current has any effect on the thickness of the oxide layer.

7. The nickel depositions in the presence of magnesium salts have a better appearance (whiter).

Magnesium is deposited with nickel in spectroscopic traces, however enough to form, with nickel, an electrical cell with magnesium as anode, and nickel as cathode. Exactly this is what protects nickel from oxidation (5) because it is the cathode, charged positively. This is the reason why oxygen migrates to the magnesium and not to the nickel, which remains as a metal.

This explanation bears in mind the following hypothesis. It could be possible to protect the nickel not only with magnesium but also with other elements more electronegative than nickel.

We could perhaps obtain the same result by keeping the nickel positively charged by the use of a battery.

The above of course implies the necessity for further experiments.

Finally we think that apart from the theoretical side of this work it may have a practical application, especially in countries where current interruptions are frequent.

(From the laboratory of Organic Chemistry Technical University of Athens).

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἐπίδρασις ἀλάτων μαγνησίου ἐπὶ τῶν λουτρῶν Νικελίου

ὑπὸ Ε. Μ. Βλαχάκη

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἐγένετο προσπάθεια διερευνήσεως τοῦ κάτωθι φαινομένου, τὸ ὁποῖον λαμβάνει χώραν, κατὰ τὰς διακοπὰς ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, εἰς λουτρά ἀποθέσεως νικελίου :

Συγκεκριμένως κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς διακοπῆς τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος κατὰ τὰς ἠλεκτρολυτικὰς ἀποθέσεις νικελίου σχηματίζεται διαχωριστικὴ στιβὰς ἐξ ὀξειδίου τοῦ νικελίου παρεμποδίζουσα τὴν πρόσφυσιν μεταξὺ δύο ἀποθεμάτων, τοῦ πρὸ τῆς διακοπῆς καὶ τοῦ μετὰ ταύτην.

Οὕτω ἐγένετο σειρά δοκιμῶν ἀποθέσεως νικελίου ἐντὸς ἀντιστοίχου λουτροῦ εἰς pH 5,4—5,8. Διὰ τῶν γενομένων μετρήσεων ἀπεδείχθη, ὅτι ὁ σχηματισμὸς ὀξειδίου τοῦ νικελίου παρεμποδίζεται πλήρως ἐκ τῆς παρουσίας, ἐντὸς τοῦ λουτροῦ, ἀλάτων μαγνησίου. Ἐπίσης ὅτι ἡ παρεμπόδισις αὕτη εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ποσοῦ τῶν ἀλάτων ὡς καὶ τῆς φύσεως τοῦ ἀνιόντος.

Πρὸς διαπίστωσιν τῶν ἀνωτέρω ἐγένοντο ἐπίσης δοκιμαὶ διὰ χρησιμοποίησεως ἀλάτων μαγνησίου εἰς συγκεντρώσεις 5 g/l καὶ 50 g/l, ἐχρησιμοποιήθησαν δὲ χλωριούχα καὶ θεικὰ ἄλατα.

Ἐν τούτοις ἡ ποσότης τῶν ἀλάτων μαγνησίου

ἀπεδείχθη ὅτι ἐπηρεάζει τὴν ποιότητα τοῦ ἀποθέματος, ἤτοι παρουσιάζει μικρὰς συγκεντρώσεως ἀλάτων μαγνησίου λαμβάνεται σκληρότερον καὶ πλέον εὐθραστον ἀπόθεμα νικελίου. Γενικῶς τὸ παρουσιάζει ἀλάτων μαγνησίου λαμβανόμενον ἀπόθεμα ἔχει καλλιτέραν ἐμφάνισιν.

Ἐν τέλει ἐδόθη ἡ ἀκόλουθος θεωρητικὴ ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου τῆς προφυλάξεως τῶν ἀποθεμάτων τοῦ νικελίου ἐκ τῆς ὀξειδώσεως. Τὸ μαγνήσιον συναποτίθεται μετὰ τοῦ νικελίου εἰς φασματοσκοπικὰ ἴχνη, ἀρκετὰ ἐν τούτοις διὰ νὰ σχηματίσῃ μετὰ τοῦ νικελίου ἠλεκτρικὸν στοιχεῖον ὅπου τὸ μαγνήσιον ὡς ἠλεκτραρνητικώτερον ἀποτελεῖ τὴν ἄνοδον, τὸ δὲ νικέλιον τὴν κάθοδον.

Εἰς τὸ γεγονός ἀκριβῶς αὐτὸ ὀφείλεται ἡ προστασία τοῦ νικελίου ἐκ τῆς ὀξειδώσεως, διότι τὸ ὀξυγόνον ὀδεύει πρὸς τὸ μαγνήσιον καὶ οὐχὶ πρὸς τὸ νικέλιον.

Ἐγένετο ἡ σκέψις ὅτι ἡ προστασία τοῦ νικελίου ἐκ τῆς ὀξειδώσεως πιθανὸν νὰ ἐπιτυγχάνεται καὶ διὰ τῆς παρουσίας ἄλλων μετάλλων, πλὴν τοῦ μαγνησίου, ἠλεκτραρνητικωτέρων τοῦ νικελίου, ὡς ἐπίσης καὶ διὰ τῆς διατηρήσεως τοῦ θετικοῦ φορτίου τοῦ νικελίου τῇ βοήθειᾳ ἠλεκτρικῆς στήλης. Αἱ τελευταῖαι αὗται ὑποθέσεις χρήζουσιν βεβαίως περαιτέρω πειραματικῆς διερευνήσεως.

Ἡ παροῦσα ἐργασία παρουσιάζει πρακτικὸν ἐνδιαφέρον ἰδίᾳ εἰς τὰς περιπτώσεις ἐκεῖνας ὅπου συμβαίνουν διακοπαὶ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος κατὰ τὰς ἠλεκτροαποθέσεις νικελίου, ὁπότε διὰ τῆς ἀναφερθείσης μεθόδου ἀποφεύγεται ἡ καταστροφὴ τοῦ ἠλεκτροαποθέματος.

REFERENCES

1. A.G. Gray Modern Electroplating. John Wily and Sohns Inc. N.Y. 1953.
2. W. Bloom and G. B. Hogaboom: Principles of electroplating and electroforming. Mc. Grow-Hill 3rd edition 1949.
3. S.A. Watson: The throwing power of nickel and other plating solutions. Trans. Inst. Metal Finishing **37**, 28 - 39 (1960).
4. A. Geneidy, M. Koehler and W. Machu: J. Electrochemical Soc. **106**, 394 (1959)
5. Θ. Σκουλικίδης: Θεωρητικὴ ἠλεκτροχημεία. 1959.

ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΤΑΣΙΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΕΠΙ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΥΤΗΣ

Υπό Γ. Π. ΚΑΡΔΑΣΗ

Διάβρωση είναι ή φθορά ενός μετάλλου διά χημικής ή ηλεκτροχημικής αντιδράσεως αὐτοῦ μετὰ τοῦ περιβάλλοντος. Ἀκριβεῖς ὑπολογισμοί, ἀφορῶντες εἰς τὰς προκαλουμένας ζημίας ἐκ διαβρώσεων, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ γίνουιν, ἐν τούτοις ὅμως ἢ ἀνανέωσις σιδηρῶν προϊόντων λόγῳ διαβρώσεως τῶν διαφόρων μεταλλικῶν κατασκευῶν ἀνέρχεται εἰς μερικὰς μονάδας ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν τῆς ὄλης ποσότητος κατ' ἔτος. Εἶναι γνωστὴ ἐπίσης καὶ ἡ τεραστία προσπάθεια διὰ τὴν προστασίαν τῶν μεταλλικῶν κατασκευῶν, ἢ ἀνάπτυξις τῆς ὁποίας δὲν περιλαμβάνεται εἰς τὸ παρὸν ἄρθρον. Θὰ περιορισθῶμεν εἰς τὴν περιγραφὴν μόνον τῆς διαβρωτικῆς ἐπενεργείας τοῦ ὕδατος, ὡς καὶ εἰς τοὺς παράγοντας οἵτινες ἐπηρεάζουιν τὴν ἐνέργειαν αὐτήν.

Πρὸς πλήρη κατανόησιν θεωρεῖται σκόπιμος ἢ παράθεσις τῆς θεωρητικῆς ἐξηγήσεως τοῦ φαινομένου τῆς διαβρώσεως, περιοριζομένης ὅμως εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ ὕδατος ἐπὶ τοῦ σιδήρου.

Πολλαὶ θεωρίαι ἔχουιν προταθῆ διὰ τὴν ἐρμηνείαν τοῦ φαινομένου τῆς διαβρώσεως. Πρὶν ἀναπτυχθῆ ἢ ἡδὴ καθιερωθεῖσα θεωρία, θεωρεῖται ἀναγκαία ἢ παράθεσις, ἐν ὀλίγοις, τῶν παρατηρουμένων χαρακτηριστικῶν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς διαβρώσεως.

Εἶναι γνωστὸν, ὅτι διάβρωσις τοῦ σιδήρου δὲν λαμβάνει χώραν ἀπουσία ὑγρασίας εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν. Ἡ παρουσία ἐπίσης τοῦ ὀξυγόνου ἀποτελεῖ βασικὸν παράγοντα διαβρώσεως ὑπὸ ὕδατος εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, ἐνῶ τὸ διαλελυμένον ὀξυγόνον ἐπιταχύνει τὴν διάβρωσιν εἰς ὄξινα, οὐδέτερα καὶ ἐλαφρῶς ἀλκαλικά ὕδατα. Εἰς τὰ φυσικὰ ὕδατα ἢ ταχύτης διαβρώσεως εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως ὀξυγόνου, ἐφ' ὅσον οἱ ἄλλοι παράγοντες παραμένουιν σταθεροί.

Τὰ προϊόντα τῆς διαβρώσεως συνιστοῦν στρώμα ἐκ μέλανος ἢ πρασίνου $Fe(OH)_2$, ἐν ἐπαφῇ μετὰ τοῦ μετάλλου καὶ ἐρυθροκαστανοῦ $Fe(OH)_3$ ἀποτελουμένου τὸ ἐξωτερικὸν στρώμα, ἐνῶ μίγμα ἐκ τῶν δύο ὕδροξειδίων καταλαμβάνει τὸν ἐνδιάμεσον χῶρον.

Εἰς τὸ φυσικὸν ὕδωρ ἢ καθιζάνουσα σκωρία παρασύρει μερικὰ ἄλλα συστατικά, περιλαμβάνοντα ὀξειδίου τοῦ ἄσβεστίου, ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου, διοξειδίου τοῦ πυριτίου καὶ ἄλλας οὐσίας ἀδιαλύτους εἰς τὸ ὕδωρ. Αἱ οὐσίαι αὗται ἐπηρεάζουιν σοβαρῶς τόσον τὴν σύστασιν ὅσον καὶ τὴν πυκνότητα

τοῦ στρώματος σκωρίας ἐπὶ τῆς μεταλλικῆς ἐπιφανείας. Ἐν χαλαρὸν στρώμα δύναται ὑπὸ ὀρισμένας συνθήκας νὰ ἐπιταχύνῃ τοπικῶς τὴν περαιτέρω προσβολήν, ἐνῶ σταθερὸν πυκνὸν καὶ ἰσχυρῶς προσκεκολλημένον ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας στρώμα προστατεύει ἀποτελεσματικῶς αὐτήν ἐκ περαιτέρω προσβολῆς.

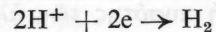
Ἐνίοτε εἰς τὰ φυσικὰ ὕδατα ἢ ταχύτης διαβρώσεως αὐξάνει μετὰ τῆς αὐξήσεως τῆς ταχύτητος τῆς ροῆς τοῦ ὕδατος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ μετάλλου.

Ἡ διάβρωσις ἐπίσης ἐπιταχύνεται τοπικῶς καὶ ἐκ τῆς ἀναπτύξεως ἠλεκτρογενετικῶν δυνάμεων κατὰ τὴν ἐπαφὴν διαφόρων μετάλλων ἐντὸς διαλύματος ἠλεκτρικῶς ἀγωγίμου, ὡς ἐπίσης καὶ ἐκ τῆς παρατηρουμένης διαφορᾶς συγκεντρώσεων τοῦ διαλύματος ἐν ἐπαφῇ μετὰ τοῦ μετάλλου.

Ἐκ τῶν διαφορῶν θεωριῶν, μόνον ἢ τῆς ηλεκτροχημικῆς προσβολῆς τῶν μετάλλων ἐξηγεῖ τὸ φαινόμενον τῆς διαβρώσεως, εὐρισκομένης μάλιστα ἐν πλήρει συμφωνίᾳ καὶ μετὰ τῶν ἡδὴ ἀναφερθεισῶν παρατηρήσεων τῶν σχετιζομένων μὲ τὰς μεταβολὰς ἐπὶ τῆς συστάσεως καὶ συγκεντρώσεως τοῦ ἐν ἐπαφῇ διαλύματος μετὰ τῆς μεταλλικῆς ἐπιφανείας.

Ἀπλὴ περιγραφή τοῦ μηχανισμοῦ τῆς διαβρώσεως δίδεται κατωτέρω.

Ὡς γνωστὸν, ὁ σιδηρὸς ἐντὸς ὕδατος ἢ διαλύματος τινος ἔχει τάσιν διαλύσεως καὶ εἰσόδου ἐντὸς τοῦ διαλύματος ὑπὸ μορφήν ἰόντων. Ἡ μεταβολὴ αὕτη θὰ λαμβάνῃ χώραν ἐφ' ὅσον ἰσοδύναμον ποσὸν θετικῶν ἰόντων ἐγκαταλείπει τὸ διάλυμα. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ σιδήρου ἐντὸς ὕδατος, H^+ θὰ δεύουν πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ σιδήρου



Τὸ παραγόμενον οὕτω ὕδρογόνον σχηματίζει ἐν ὑμένιον πέριξ τοῦ σιδήρου, τὸν ὁποῖον ἀπομονώνει καὶ προφυλάσσει ἐκ τῆς περαιτέρω προσβολῆς. Ἐκτὸς αὐτοῦ τὸ ὕδρογόνον, ἔχον καὶ τάσιν ἐπαναεἰσόδου εἰς τὸ διάλυμα, περιορίζει τὴν διάβρωσιν. Εἰς τὰ φυσικὰ ὕδατα ἢ ἐπίδρασις αὕτη δύναται νὰ εἶναι ἀρκούντως ἀποτελεσματικὴ διὰ τὴν πρακτικὴν ἀνάχρυσιν τῆς διαβρώσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως καθ' ἣν τὸ περιβάλλον τὸν σιδηρὸν ὕδρογόνον ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ διαλελυμένου ὀξυγόνου, ἢ διάβρωσις συνεχίζεται, ὡς ἐπίσης συνεχίζεται καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν τὸ ὕδρογόνον διαφεύγει ὑπὸ μορφήν φυσαλίδων. Ἐξ αὐτῶν εἶναι φανερὸν ὅτι ἢ καταστροφὴ τοῦ ὑμένιου καὶ κατὰ συνέπειαν

ή διάβρωση είναι συνάρτησις τής περιεχομένης ποσότητος οξυγόνου εις τὸ ὕδωρ, ὅπερ ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ βαθμοῦ ἐξαερώσεως, τής θερμοκρασίας, τής καταστάσεως στασιμότητος ἢ κινήσεως τοῦ ὕδατος, τοῦ pH κ.λ.π.

Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν, ἐὰν τὸ ὕδωρ εἶναι ὄξιον, τὸ ὕδρογόνον διαφεύγει ὑπὸ μορφὴν φυσαλίδων λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ τάσις διαφυγῆς εἶναι ἀνάλογος τής ὀξύτητος. Κατὰ συνέπειαν ἡ διάβρωση εἶναι ἐντονωτέρα εἰς ὄξιον περιβάλλον. Ὁ σίδηρος ἀφ' ἑτέρου εἰσερχόμενος εἰς τὸ διάλυμα καθιζάνει ὡς σκωρία ἐπηρεάζων οὕτω τὴν διάβρωσιν κατὰ τρεῖς τρόπους.

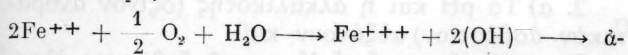
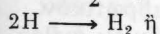
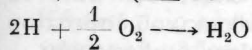
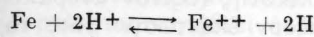
α) Δι' ἀπομακρύνσεως ἰόντων ἐπιτρέπεται ὁ σχηματισμὸς ἄλλων, κατὰ συνέπειαν διευκολύνεται ἡ περαιτέρω διάβρωσις.

β) Διὰ καθιζήσεως τής σκωρίας μετ' ἄλλων ἀδιάλυτων στοιχείων δημιουργεῖται προστατευτικὸν στρώμα ἐπὶ τής μεταλλικῆς ἐπιφανείας καὶ

γ) ὅπου ἡ παροχὴ οξυγόνου περιορίζεται βαθμηδόν, ὡς εἰς τὰ κλειστὰ κυκλώματα, ἡ καθίζησις τοῦ σιδήρου ὡς ὕδροξειδίου συντελεῖ εἰς τὴν δέσμευσιν τοῦ οξυγόνου περιορίζουσα οὕτω τὴν διάβρωσιν.

Εἰς τὰ κλειστὰ συστήματα ἡ διάβρωσις περιορίζεται ἔτι περισσότερο ἐκ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, λόγῳ δημιουργίας ἀλκαλικοῦ περιβάλλοντος.

Αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις εἶναι :



διάλυτον, ὕδροξειδίου τοῦ σιδήρου (σκωρία).

Παράγοντες ἐπιδρῶντες ἐπὶ τῶν ἀντιδράσεων τής διαβρώσεως

Οἱ παράγοντες οὗτοι γενικῶς κατατάσσονται εἰς δύο κατηγορίας.

α) εἰς παράγοντας ἔχοντας σχέσιν μετὰ τοῦ μετάλλου καὶ

β) εἰς ἔχοντας σχέσιν μετὰ τοῦ περιβάλλοντος.

Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν περιλαμβάνεται τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου τοῦ μετάλλου εἰς τὸ διάλυμα, ἡ ὑπέρτασις τοῦ ὕδρογόνου ἐπὶ τοῦ μετάλλου, ἡ φυσικὴ καὶ ἡ χημικὴ ὁμοιογένεια τής μεταλλικῆς ἐπιφανείας, ὡς καὶ ἡ ἰκανότης σχηματισμοῦ ἀδιαλύτου προστατευτικοῦ στρώματος.

Ἡ δευτέρα κατηγορία περιλαμβάνει τοὺς κάτωθι παράγοντας, οἱ ὅποιοι λόγῳ τής ἐξαρτήσεως αὐτῶν ὑπὸ τῶν ἰδιοτήτων τοῦ ὕδατος θὰ τύχουν καὶ λεπτομερεστέρας ἐξετάσεως.

1. Συγκέντρωσις ἰόντων ὕδρογόνου

Ὡς προηγουμένως ἔχει ἀναφερθῆ, ἡ αὐξησις

τής συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ὕδρογόνου προκαλεῖ ἔκκυσιν τοῦ ὕδρογόνου τοῦ εὑρισκομένου ἐν ἐπαφῇ μετὰ τής μεταλλικῆς ἐπιφανείας καὶ κατὰ συνέπειαν ἐπιτάχυνσιν τής διαβρώσεως. Δύναται ἐπομένως νὰ θεωρηθῆ ὡς ὁ σπουδαιότερος παράγων διαβρώσεως καὶ φυσικὰ ὕδατα, με χαμηλὰς τιμὰς pH, εἶναι σαφῶς διαβρωτικά.

2. Διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος

Εἰς τὰ φυσικὰ ὕδατα ἡ αὐξησις τής ὀξύτητος ὀφείλεται κυρίως εἰς τὴν μεγάλην περιεκτικότητά εἰς διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, ἐνῶ εἰς ὀρισμένας περιπτώσεις δύναται νὰ ὀφείλεται καὶ εἰς ἀνόργανα ὄξέα, ἀλλὰ τοῦτο περιορίζεται εἰς περιπτώσεις ὕδατων διερχομένων διὰ μεταλλοφόρων στρωμάτων, ἐμπλουτιζομένων οὕτω εἰς ἀνόργανα ὄξέα.

Ὡς γνωστὸν, τὸ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος διαλυόμενον εἰς τὸ ὕδωρ σχηματίζει μέχρις ἐνὸς ὀρίου τὸ ἀνθρακικὸν ὄξυ (ὄξυ ἀσθενὲς σταθερᾶς ἰονισμοῦ εἰς 18°C $K=3.10^{-7}$ διὰ τὸ πρῶτον H^+). Ἐὰν τὸ ὕδωρ εἶναι ἐλεύθερον ἰχνῶν ἀλκαλίων καὶ κεκορεσμένον διὰ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος τὸ pH εἶναι 3.8 (εἰς 25°C). Φυσικὰ τοιοῦτον pH δὲν πρέπει νὰ ἀναμένεται εἰς φυσικὸν ὕδωρ, διότι θὰ ὑπάρχη καὶ ὕδρανθρακικὴ τις ἀλκαλικότης, ἥτις θὰ προκαλῆ αὐξησιν τής τιμῆς τοῦ pH. Τὸ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, αὐτὸ καθ' ἑαυτό, εἶναι διαβρωτικόν, ὡς τοῦτο συχνὰ διαπιστοῦται εἰς τοὺς σωλήνας ἐπιστροφῆς συμπυκνωμάτων ἀτμοῦ ἐλευθέρων οξυγόνου. Ἡ προσβολὴ αὕτη δυνατὸν νὰ εἶναι ἀρκετὰ σοβαρὰ λόγῳ τοῦ χαμηλοῦ pH. Τὰ φυσικὰ ὕδατα τὰ περιέχοντα διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ἀλλὰ ὄχι διαλελυμένον οξυγόνον, διαλύουν σίδηρον, ἰδιαιτέρως ὅταν διέρχονται διὰ μερικῶς διαβεβρωμένων σωλήνων, σχηματιζομένου δισσάνθρακικοῦ σιδήρου. Ὅταν ὅμως ταῦτα περιέχουν καὶ διαλελυμένον οξυγόνον, τὸ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, ἀποτελεῖ παράγοντα ἐπιτάχυνσεως τής διαβρώσεως ὑπὸ τοῦ οξυγόνου. Οὕτω ὕδωρ περιέχον πέραν τοῦ οξυγόνου καὶ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος θὰ εἶναι διαβρωτικώτερον ἐνὸς ἄλλου ὕδατος μὴ περιέχοντος διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος. Ἐπομένως ὕδωρ περιέχον οξυγόνον, θὰ εἶναι διαβρωτικώτερον ἄλλου ὕδατος ὑψηλοτέρας τιμῆς τοῦ pH.

3. Ὁξυγόνον

Τὸ οξυγόνον ἀποτελεῖ τὸν ἕτερον σημαντικὸν παράγοντα ἀπομακρύνσεως τοῦ ὕδρογόνου λόγῳ ἀντιδράσεως μετ' αὐτοῦ ἐπὶ τής ἐπιφανείας τοῦ μετάλλου. Ἐχει εὑρεθῆ ὅτι ἡ ταχύτης διαβρώσεως ὑπὸ φυσικῶν τινῶν ὕδατων ἐξαρτᾶται ἐκ τής ταχύτητος ἀποπολώσεως τής καθοδικῆς περιοχῆς καὶ κατὰ συνέπειαν ἐκ τής ταχύτητος προσεγγίσεως τοῦ διαλελυμένου οξυγόνου πρὸς τὴν μεταλλικὴν ἐπιφάνειαν. Ἡ θερμοκρασία καὶ ἡ μερικὴ πίεσις τοῦ οξυγόνου εἰς τὴν ἀτμοσφαῖραν ἐπηρεάζουν τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλελυμένου οξυγόνου καὶ συνεπῶς τὴν διάβρωσιν.

4. Άλκαλικότητα

Ἡ παρουσία εἰς τὸ ὕδωρ σημαντικῆς ἀλκαλικότητος ὀξίνου ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου, ὡς πρὸς τὸ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ἀποτελεῖ ἕτερον σημαντικὸν παράγοντα. Εἰς τὴν πραγματικότητα ἀποτελεῖ τὸν παράγοντα ἀνασχέσεως τῆς διαβρώσεως, διὰ τῆς δημιουργίας προστατευτικοῦ στρώματος ἐξ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου.

Ἐλεγχος διαβρωτικότητας

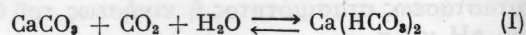
Κατόπιν τῆς παραθέσεως τῶν σημαντικωτέρων παραγόντων τῶν ἐπηρεαζόντων τὴν διαβρωτικὴν ἰκανότητα ἐνὸς φυσικοῦ ὕδατος, τίθεται τὸ ἐρώτημα, ἐὰν εἶναι δυνατὸς ὁ ἐμπειρικὸς ἢ ὁ καθ' ὄιονδήποτε ἀπλοῦν τρόπον καθορισμὸς τῆς διαβρωτικῆς τάσεως ἐνὸς ὕδατος, καὶ εἰς καταφατικὴν περίπτωσιν ποῖα θὰ ἦσαν τὰ μέτρα, ἅτινα λαμβανόμενα θὰ ἠδύναντο νὰ μεταβάλουν τὴν διαβρωτικὴν τάσιν τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν ὕδατος. Τὸ ἐρώτημα τοῦτο τίθεται συχνὰ ὑπὸ τῶν κατασκευαστῶν δικτύων μεταφορᾶς ὕδατος, ὑδροηλεκτρικῶν σταθμῶν, φραγμάτων, σωληνογραμμῶν κ.λ.π.

Πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ταύτην ἐστράφησαν διάφοροι ἐρευνηταὶ καὶ ἰδιαίτερος οἱ Ἀμερικανοὶ Baylis καὶ Langelier, οἱ ὁποῖοι ἀνέπτυξαν παραπλησσίας μεθόδους ἐλέγχου τῆς διαβρωτικότητας τῶν ὑδάτων ἐξ ἀναλυτικῶν στοιχείων αὐτῶν, χαρακτηρισίζομένων δὲ ὑπὸ σχετικῆς ἀπλότητος, ὡς θὰ ἴδωμεν περαιτέρω.

Ἀμφότεροι οἱ ἐρευνηταὶ ἐβασίσθησαν ἐπὶ τῆς παρατηρουμένης ἐπενεργείας τοῦ ὕδατος ἐπὶ τοῦ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου. Ἀναλόγως τοῦ ἀποτελέσματος τῆς δράσεως ταύτης τὰ φυσικὰ ὕδατα δύνανται νὰ καταταγῶσιν εἰς τρεῖς κατηγορίας. Εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν ὑπάγονται ὕδατα, ἅτινα ἐν ἐπαφῇ μετὰ τοῦ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου ἀποθέτουν τοῦτο. Εἶναι δηλαδὴ ὑπέροχα εἰς ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον. Εἰς τὴν δευτέραν ὑπάγονται ὕδατα, ἅτινα διαλύουν τὸ ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον, δηλαδὴ πρόκειται περὶ ὑδάτων ἀκορέστων εἰς ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον, καὶ εἰς τὴν τρίτην ὕδατα, ἅτινα δὲν προκαλοῦν οὔτε ἀπόθεσιν ἀλλὰ οὔτε καὶ διάλυσιν ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου, θεωροῦνται ἐπομένως κεκορεσμένα ὡς πρὸς ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον, ἄρα εὑρίσκονται ἐν ἰσορροπία μετ' αὐτοῦ.

Τὰ ὕδατα τῆς πρώτης κατηγορίας, ἐν ἐπαφῇ μετὰ μεταλλικῆς ἐπιφανείας παρουσιάζουν τάσιν ἀποθέσεως ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου καὶ κατὰ συνέπειαν δὲν εἶναι διαβρωτικά, λόγῳ τοῦ σχηματισμοῦ προστατευτικοῦ στρώματος ἐξ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου. Εἰς ὠρισμένας ὅμως περιπτώσεις ἢ ἐναπόθεσις αὕτη εἶναι ὑπερβολικὴ, θεωρουμένης τότε ὡς ἀπαραιτήτου τῆς κατεργασίας τοῦ ὕδατος, πρὸς μείωσιν τῆς τάσεως ταύτης. Ἰδανικὴ κρίνεται ἢ περιπτώσις καθ' ἣν τὸ ὕδωρ παρουσιάζει τάσιν ἐλαφρᾶς ἐναπόθεσεως ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου. Ἡ ἐναπόθεσις τοῦ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ βαθμοῦ κορεσμοῦ τοῦ ὕδατος εἰς ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον. Τοῦτο διαλύεται ἐλάχιστα εἰς τὸ ὕδωρ, ἢ διαλυτότης

τοῦ ὅμως αὐξάνει σημαντικῶς παρουσία τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος λόγῳ σχηματισμοῦ ὀξίνου ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου :



Τὸ δημιουργούμενον σύστημα εἶναι ἀσταθές, οἰαδήποτε δὲ μεταβολὴ εἰς τὸ pH, τὸ ἐλεύθερον διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν περιεκτικότητα εἰς ὀλικά στερεά, μετατοπίζει τὴν ἰσορροπίαν εἴτε πρὸς τὰ δεξιὰ εἴτε πρὸς τ' ἀριστερά. Ἐπὶ παραδείγματι, αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας προκαλεῖ ἐναπόθεσιν ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου, ἀερισμὸς τοῦ ὕδατος προκαλεῖ ἐκλυσιν διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, ἐπομένως ἐναπόθεσιν ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου. Ἀναλόγως δρᾷ ἢ αὐξήσις τῆς ὀξύτητος κ.λ.π.

Τὰ ὕδατα τῆς δευτέρας καὶ τρίτης κατηγορίας δὲν ἐναποθέτουν ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον, κατὰ συνέπειαν λαμβάνει χώραν διάβρωσις σαφῆς διὰ τὴν δευτέραν καὶ ἐλαφρὰ διὰ τὴν τρίτην περίπτωσιν.

Κατὰ τὴν μέθοδον Baylis, γνωστὴν καὶ ὡς test μαρμάρου, εἰς τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν ὕδωρ προσδιορίζεται τὸ pH, τὸ ἐλεύθερον διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ἡ ἀλκαλικότης.

Εἰς ἕτερον δείγμα ὕδατος προστίθεται ἐν περισσειᾷ κόνις ἐκ χημικῶς καθαροῦ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου καὶ μετὰ παρέλευσιν ἰκανοῦ χρονικοῦ διαστήματος, πρὸς ἐπίτευξιν ἰσορροπίας, ἐπαναλαμβάνονται οἱ αὐτοὶ προσδιορισμοί. Διακρίνονται αἱ ἀκόλουθοι περιπτώσεις :

1. Τὸ pH καὶ ἡ ἀλκαλικότης (ὀξίνον ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον) παρουσιάζουν ἐλάττωσιν· τότε τὸ ὕδωρ ἔχει τάσιν ἐναποθέσεως ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου καὶ κατὰ συνέπειαν δὲν θεωρεῖται διαβρωτικόν.

2. α) Τὸ pH καὶ ἡ ἀλκαλικότης (ὀξίνον ἀνθρακικὸν ἀσβέστιον) αὐξάνουν καὶ

β) τὸ ἐλεύθερον διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἐλαττοῦται. Τὸ ὕδωρ ἔχει τάσιν διαλύσεως ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου, ἐπομένως θεωρεῖται διαβρωτικόν· καὶ

3. Δὲν παρατηρεῖται οὐδεμία μεταβολὴ εἰς τὰ ἀναλυτικὰ στοιχεῖα τοῦ ὕδατος. Τοῦτο θεωρεῖται ὡς ἐν ἰσορροπία εὑρισκόμενον.

Ὁ Langelier ἀφ' ἐτέρου ἐβασίσθη ἐπὶ ἀναλυτικῶν στοιχείων τοῦ ὕδατος, ἅτινα συσχετιζόμενα ἐμπειρικῶς ὀδηγοῦν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν ἐμπειρικοῦ τύπου, ὅστις δίδει ἀναλόγως πληροφορίας.

Ὁ τύπος οὗτος συσχετίζει τὸ pH, τὸ ἐλεύθερον διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, τὸ ἀσβέστιον, τὴν ἀλκαλικότητα καὶ τὴν περιεκτικότητα εἰς ὀλικά στερεά. Δύναται δὲ νὰ θεωρηθῇ ὅτι ἐκφράζει τὴν διαφορὰν μεταξὺ τοῦ pH τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν ὕδατος καὶ τῆς θεωρητικῆς τιμῆς τοῦ pH, τὴν ὁποῖαν θὰ εἶχε τὸ ἐν λόγω ὕδωρ ἐὰν ἦτο ἐν ἰσορροπία. Ἡ διαφορὰ αὕτη τῶν τιμῶν τοῦ pH λέγεται δείκτης κορεσμοῦ.

Ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ δείκτου αὐτοῦ εἶναι δυνατὴ ἢ πρόβλεψις τῆς συμπεριφορᾶς τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν ὕδατος. Ὡς δὲ ἐτροποποιήθη ὑπὸ τῶν Larson-Buswell εἶναι δυνατὴ ἢ πρόβλεψις τῆς συμπεριφορᾶς τοῦ ὕδατος βάσει τῶν ἀνωτέρω ἀναλυτικῶν στοιχείων καὶ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας.

Ἐνθ' ὅμως ἡ μέθοδος Baylis παρέχει ἀριθμητικὰ

στοιχεία, δυνάμενα να χρησιμοποιηθούν δια τον υπολογισμόν τής διαβρωτικής τάσεως ενός ύδατος και τής κατεργασίας διορθώσεως του ξεταζομένου ύδατος δια την ανάσχεσιν τής διαβρωτικής του τάσεως, ή μέθοδος Langelier δέν παρέχει όμοιαν δυνατότητα, δεδομένου ότι ό δι' υπολογισμού λαμβανόμενος δείκτης κορεσμού άποτελεί ένδεικτικόν μόνον στοιχείον τής πλέον πιθανής συμπεριφοράς του ύδατος.

Έν συμπεράσματι διακρίνομεν τρεις περιπτώσεις:

1. Δείκτης κορεσμού ελαφρώς θετικός.
Υδωρ μη διαβρωτικόν.
2. Δείκτης κορεσμού μηδέν.
Υδωρ παρουσιάζον ελαφράν τάσιν διαβρώσεως.
3. Δείκτης κορεσμού άρνητικός.
Υδωρ σαφώς διαβρωτικόν.

Ο δείκτης κορεσμού είναι: $PH-PH_s$ όπου $PH_s = (9,3+A+B)-(C+D)$. Αί τιμαί των A, B, C και D εύρίσκονται έκ του πίνακος I, όστις συνετάγη βάσει του τύπου του Langelier και προσηρμόσθη υπό των Larson-Buswell ως πρός την περιεκτικότητα εις στερεόν υπόλειμμα και την θερμοκρασίαν, εις τρόπον ώστε να δύναται να προβλεφθή ή συμπεριφορά ενός ύδατος εις διαφόρους θερμοκρασίας. Έκτός τής προβλέψεως τής διαβρωτικής συμπεριφοράς ενός ύδατος, ό δείκτης κορεσμού άποτελεί πολύτιμον βοήθημα και δια την εύρεσιν τής τάσεως άποθέσεως ίζήματος αναλόγως τής χρήσεως δι' ήν προορίζεται.

Ούτω εάν το ύδωρ προορίζεται δια ψύξιν, άπαραίτητος τυγχάνει ή εύρεσις τής τάσεως άποθέσεως ίζήματος εις την θερμοκρασίαν, εις ήν θα θερμανθή κατά την χρήσιν του ως ψυκτικού.

Κατά την χρήσιν είτε τής μιās είτε τής άλλης μεθόδου, τα χρησιμοποιούμενα αναλυτικά στοιχεία του υπό εξέτασιν ύδατος είναι άπαραίτητον όπως λαμβάνωνται δι' έπιτοπίων προσδιορισμών λόγω του κινδύνου μεταβολής των. Συγκεκριμένως, ή τιμή του pH, τής άλκαλικότητος και του έλευθέρου διοξειδίου του άνθρακος μεταβάλλονται μετά παρέλευσιν χρόνου, λόγω άκριβώς τής άσταθοϋς ίσορροπίας του συστήματος (I). Συνεπώς ό προσδιορισμός εις το έργαστήριον των έν λόγω αναλυτικών στοιχείων μετά παρέλευσιν άρκετού χρονικού διαστήματος από τής δειγματοληψίας ούχι μόνον οϋδεμίαν άξίαν έχει, αλλά και τα λαμβανόμενα άποτελέσματα είναι δυνατόν να παραπλανήσουν τον μελετητήν εις συμπεράσματα έντελώς αντίθετα των πραγματικών.

S U M M A R Y

FACTORS CONCERNED WITH CORROSIVE ACTION EXERTED BY WATER ON IRON

By G. Kardassis

In the present article the factors influencing corrosive action exerted by water according to its character on metals and in particular on iron and the available laboratory methods of assessment and control of corrosion are presented.

Π Ι Ν Α Κ Ε Ι

A		C		D	
Όλικά στερεά ppm	A	Σκληρότης άσβεστίου εις ppm CaCO ₃	C	Άλκαλικότης ήλιανθίνης εις ppm CaCO ₃	D
50— 300	0.1	10— 11	0.6	10— 11	1.0
400—1000	0.2	12— 13	0.7	12— 13	1.1
		14— 17	0.8	14— 17	1.2
		18— 22	0.9	18— 22	1.3
B		23— 27	1.0	23— 27	1.4
		28— 34	1.1	28— 35	1.5
Θερμοκρασία °C	B	35— 43	1.2	36— 44	1.6
		44— 55	1.3	45— 55	1.7
0— 1.1	2.6	56— 69	1.4	56— 69	1.8
2.2— 5.5	2.5	70— 87	1.5	70— 88	1.9
6.6— 8.8	2.4	88— 110	1.6	89— 110	2.0
10.0—13.3	2.3	111— 138	1.7	111— 139	2.1
14.4—16.6	2.2	139— 174	1.8	140— 176	2.2
17.7—21.0	2.1	175— 220	1.9	177— 220	2.3
22.2—26.6	2.0	230— 270	2.0	230— 270	2.4
27.7—31.1	1.9	280— 340	2.1	280— 350	2.5
32.2—36.6	1.8	350— 430	2.2	366— 440	2.6
37.8—43.3	1.7	440— 550	2.3	450— 550	2.7
44.4—50.0	1.6	560— 690	2.4	560— 690	2.8
51.0—55.5	1.5	700— 870	2.5	700— 880	2.9
56.6—63.3	1.4	880—1000	2.6	890—1000	3.0
64.4—71.0	1.3				
82.1—81.0	1.2				

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΔΙΑ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

ΜΕΘΟΔΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΤΟΞΟΥ ΚΑΙ ΣΠΙΝΘΗΡΟΣ*

*Υπό ΧΡ. ΙΟΡΔΑΝΙΔΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πρώτοι ἐχρησιμοποίησαν τὰς φασματικές γραμμάς διὰ τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν οἱ γερμανοὶ φυσικοὶ Kirchhoff καὶ Bunsen τὸ 1860. Ὡς μέσον διεγέρσεως οὐσιῶν ἐχρησιμοποίησαν τὴν φλόγα τοῦ λύχνου Bunsen καὶ παρατήρησαν, ὅτι τὰ μήκη κύματος τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας εἶναι χαρακτηριστικὰ διὰ κάθε στοιχεῖον. Οἱ καρποὶ τῶν πρώτων αὐτῶν παρατηρήσεων ἦταν καὶ ἡ ἀνακάλυψις δύο νέων στοιχείων, τοῦ ρουβιδίου καὶ τοῦ καισίου, τὰ ὁποῖα ἐπρόδωσαν αἱ φασματικαὶ τῶν γραμμαὶ ἀπὸ τὴν φασματοσκόπησιν τοῦ λεπιδολίθου. Πολλοὶ ἐπιστήμονες ἠσχολήθησαν ἐν συνεχείᾳ διὰ τὴν ἐξήγησιν τῆς δημιουργίας τῶν φασματικῶν γραμμῶν καὶ τὴν ἐξέλιξιν τῆς μεθόδου, μεταξύ τῶν ὁποίων οἱ Bohr, Planck, Lauer καὶ ἄλλοι.

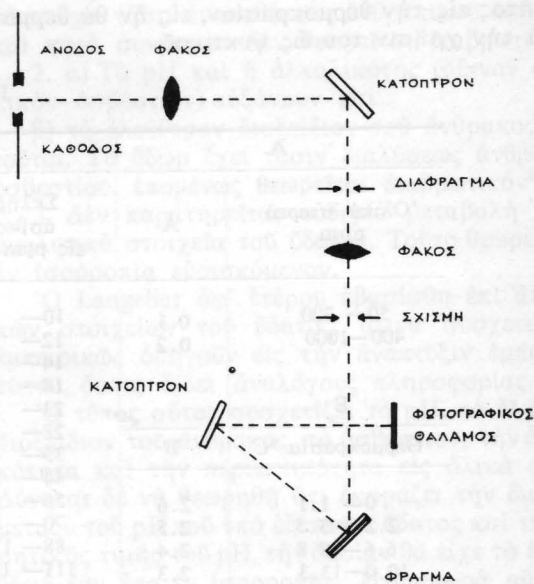
Ἄν καὶ ἡ χημικὴ ἀνάλυσις διὰ τῆς φασματογραφίας ἐκπομπῆς εἰς τὰ κύρια χαρακτηριστικὰ τῆς γνωρίσματα ἀνεπτύχθη ἤδη πρὸ ἑκατὸν καὶ πλέον ἐτῶν, ἐν τούτοις μόνον κατὰ τὰ τελευταῖα εἴκοσιν ἔτη ἀπέκτησε σπουδαιότητα καὶ, ἀναπτυχθεῖσα ὡς μέθοδος, ἐκίνησε γενικῶς τὸ ἐνδιαφέρον τῶν ἀναλυτῶν.

Αἱ νεότεραι μεταλλουργικαὶ μέθοδοι ἐπεξεργασίας, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰς μικρὸν χρονικὸν διάστημα, ὅπως π.χ. κατὰ τὴν παρασκευὴν χάλυβος, καὶ αἱ συνεχῶς αὐξανόμεναι ἀπαιτήσεις διὰ τὴν ὁμοιομορφίαν τῆς παραγωγῆς καὶ τὴν ποιότητα τοῦ ἐτοίμου προϊόντος ἐδημιούργησαν τὴν ἀνάγκην μιᾶς ταχείας καὶ ἀκριβοῦς ἀναλύσεως. Τὸ ἀποτέλεσμά τῆς πρέπει νὰ προκύπτῃ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς τήξεως τοῦ μετάλλου, ὥστε τὸ προϊόν νὰ δύναται νὰ ἐπηρεασθῇ διὰ προσμίξεων ἢ ἄλλων μεταλλουργικῶν διενεργειῶν. Πράγματι εἶναι δυνατόν σήμερον διὰ τοῦ αὐτοματισμοῦ τῶν φασματογραφικῶν συσκευῶν νὰ ἐπιτευχθῇ ἀνάλυσις ἐντὸς 5 λεπτῶν τῆς ὥρας ἀπὸ τῆς λήψεως τοῦ δείγματος ἀπὸ τὸ χυτήριον μὲ ἀκριβεῖς ἀναλυτικὰς τιμὰς διὰ τὸν ἄνθρακα, θεῖον, πυρίτιον, μαγγάνιον, φωσφόρον καὶ ἄλλα συμπαραομαρτοῦντα τὸν χάλυβα στοιχεῖα, ὥστε νὰ δύναται νὰ γίνῃ διόρθωσις τῆς τήξεως

πρὸ τῆς ἀποχύσεως. Τὸ χρονικὸν τοῦτο διάστημα συνίσταται ἐκ 3 λεπτῶν διὰ τὴν μεταφορὰν, ἀπόψυξιν καὶ προετοιμασίαν τοῦ δείγματος, ἐξ 1 λεπτοῦ διὰ τὴν καταγραφὴν καὶ ἀναφορὰν τοῦ ἀποτελέσματος καὶ ἐξ 1 λεπτοῦ διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ἀναλυτικοῦ ἀποτελέσματος. Αἱ τιμαὶ αὐταὶ βεβαίως δὲν εἶναι σταθεραὶ, ἀλλὰ καὶ αἱ διακυμάνσεις τῶν εἶναι μικραὶ.

ΓΕΝΙΚΩΣ ΠΕΡΙ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

Ὡς γνωστὸν, εἰς τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν διακρίνομεν τρία στάδια : τὴν δειγματοληψίαν, τὴν ἀναλυτικὴν ἐπεξεργασίαν τοῦ δείγματος καὶ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ἀναλυτικοῦ ἀποτελέσματος. Ἡ ἀναλυτικὴ ἐπεξεργασία τοῦ δείγματος εἰς τὴν προκει-



Σχ. 1
ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

μένην περίπτωσιν περιλαμβάνει ἐπίσης τρία στάδια : τὴν διέργεσιν τοῦ δείγματος, τὴν ἀνάλυσιν τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας καὶ τὴν καταγραφὴν τῆς μετρήσεως. Εἰς τὴν ὑπολογισμὸν τοῦ ἀναλυτικοῦ ἀποτελέσματος διακρίνομεν τὸν ποιοτικὸν καὶ πο-

* Ἀπὸ σειρὰν διαλέξεων ἐπὶ θεμάτων τῶν φυσικῶν μεθόδων χημικῆς ἀναλύσεως δοθεισῶν εἰς τὸ Πανεπιστήμιον Πατρῶν ἀπὸ 27.1 - 12.2.1969 ὑπὸ τοῦ προσωπικοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου τῆς Ἀναλυτικῆς Χημείας τοῦ Ε.Μ.Π. ὑπὸ τὴν διεύθυνσιν τοῦ καθηγητοῦ κ. Γ. Παρισάκη.

σοτικόν προσδιορισμόν και αναφερόμεν επίσης τήν εδαισθησίαν και ακρίβειαν τῆς μεθόδου, ὡς και τήν ταχύτητα ἀποδόσεως τοῦ ἀναλυτικοῦ ἀποτελέσματος.

Κατ' ἀρχήν θά ἀναπτύξωμεν τήν ἀναλυτικὴν ἐπεξεργασίαν τοῦ δειγματος και ἐν συνεχείᾳ τήν δειγματοληψίαν και τὸν ὑπολογισμόν τοῦ ἀναλυτικοῦ ἀποτελέσματος ὡς και τὰς ἐφαρμογὰς τῆς μεθόδου.

Εἰς τὸ Σχ. 1 παρίσταται γραφικῶς ἡ διάταξις ἐνὸς φασματογράφου μὲ φράγμα τῆς «Applied Research Laboratories, California», ὃ ὁποῖος ἐχρησιμοποιήθη ὑπὸ τοῦ γράφοντος διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν δειγμάτων ὑάλου.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Διέγερσις

Ἡ θερμοκρασία τῆς φλογὸς ὡς μέσου διεγέρσεως εἰς τὴν καλυτέραν τῶν περιπτώσεων - ἀκετυλενίου /δξυγόνου περίπου 3000°C (ἀποκλειομένης τῆς φλογὸς δικυανίου δξυγόνου περίπου 4500°C λόγω τοῦ δηλητηριώδους τοῦ ἀερίου και τῆς δυσκόλου ἐξευρέσεώς του) - ἀρκεῖ μόνον διὰ τὰ εὐκόλως διεγείρομενα στοιχεῖα και χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ τὸν προσδιορισμόν τῶν ἀλκαλίων και τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν.

Διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ τόξου δύο ἠλεκτροδίων ἐξ ἄνθρακος ἢ ἐπιτυγχανομένη θερμοκρασία εἶναι κατὰ μέσον ὄρον 5000°C . Διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως δὲ τοῦ ἠλεκτρικοῦ σπινθῆρος, ὃ ὁποῖος ἔχει συμπεπικνωμένην μεγάλην ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν, ἢ ἐπιτυγχανομένη θερμοκρασία φθάνει περίπου τοὺς 10000°C . Διὰ τῶν ἀναφερομένων θερμοκρασιῶν τοῦ ἠλεκτρικοῦ τόξου και σπινθῆρος διεγείρονται ὅλα τὰ στοιχεῖα τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

Ἐὰς ἴδωμεν ὅμως κατὰ ποῖον τρόπον λαμβάνει χώραν ἡ διέγερσις και πῶς δημιουργοῦνται αἱ φασματικαὶ γραμμαί.

Κατὰ τὴν ἀτομικὴν θεωρίαν τοῦ Bohr τὰ ἄτομα τῶν διαφόρων στοιχείων ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἓνα θετικῶς φορτισμένον πυρῆνα και ἀπὸ τὰ ἀρνητικῶς φορτισμένα ἠλεκτρόνια, τὰ ὁποῖα περιφέρονται περίξ τοῦ πυρῆνος διαγράφοντα ὄρισμένας τροχιάς. Τὰ ἠλεκτρόνια τῶν ἀναφερομένων τροχιῶν κατέχουν ὄρισμένον ποσὸν ἐνεργείας ἢ, κατὰ τὸ συνηθέστερον, εἶναι ὄρισμένης ἐνεργειακῆς στάθμης. Αὐξανόμενης δὲ τῆς ἀποστάσεως τῶν ἠλεκτρονίων ἀπὸ τοῦ πυρῆνος αὐξάνει και τὸ περιεχόμενον ποσὸν ἐνεργείας τῶν.

Κατὰ τὴν πρόσδοσιν ὄρισμένου ποσοῦ θερμικῆς ἐνεργείας εἰς μίαν οὐσίαν λαμβάνει χώραν ἐξαέρωσις, τὰ δὲ ἄτομα τῶν στοιχείων αὐτῆς κατέχουν τόσον μεγαλυτέραν κινητικὴν ἐνέργειαν ὅσον μεγαλύτερον εἶναι τὸ ποσὸν τῆς παρεχομένης θερμικῆς ἐνεργείας. Εἰς αὐτὴν τὴν κατάστασιν λαμβάνουν χώραν συγκρούσεις μεταξὺ τῶν ἀτόμων. Κατὰ τὴν

σύγκρουσιν δύο ἀτόμων ἓνα μέρος τῆς κινητικῆς τῶν ἐνεργείας μεταδίδεται εἰς ἓν ἠλεκτρόνιον τῆς ἐξωτάτης στιβάδος, τὸ ὁποῖον ἀνέρχεται εἰς ὑψηλοτέραν ἐνεργειακὴν στάθμην. Τοῦτο δὲ καλεῖται διέγερσις. Εἰς τὴν διεγερθεῖσαν αὐτὴν κατάστασιν τὸ ἠλεκτρόνιον παραμένει ἐπὶ βραχύτατον χρονικὸν διάστημα και ἐν συνεχείᾳ μεταπίπτει δι' ἄλλματος εἰς τὴν προηγουμένην βασικὴν κατάστασιν. Κατὰ τὴν μετάπτωσιν αὐτὴν τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ ἀνωτέρας ἐνεργειακῆς στάθμης εἰς κατωτέραν ἐλευθερώνεται ἓνα ποσὸν ἐνεργείας ὑπὸ μορφὴν ἀκτινοβολίας, ἢ ὁποῖα ἔχει ὄρισμένην συχνότητα και ἐπομένως εἶναι ὄρισμένου μήκους κύματος. Αὐτὴ δὲ ἢ ἀκτινοβολία μᾶς παρέχει τὴν φασματικὴν γραμμὴν. Κάθε φασματικὴ γραμμὴ ἐπομένως εἶναι τὸ ἀποτέλεσμα τῆς διαφορᾶς ἐνεργείας μεταξὺ δύο ἐνεργειακῶν σταθμῶν ἐνὸς ἠλεκτρονίου. Αἱ ἐνεργειακαὶ στάθμαι ὅμως, τὰς ὁποίας δύναται νὰ λάβῃ ἓν ἠλεκτρόνιον τῆς ἐξωτάτης στιβάδος, εἶναι περισσότεραι τῆς μῆδς, διὰ τοῦτο και αἱ ἐμφανιζόμεναι φασματικαὶ γραμμαὶ τῶν ἀτόμων ἐνὸς στοιχείου εἶναι περισσότεραι τῆς μῆδς.

Αἱ ἰσχυρότεραι φασματικαὶ γραμμαὶ εἶναι ἐκεῖναι, αἱ ὁποῖαι προέρχονται ἀπὸ διέγερσιν ἠλεκτρονίων ἐκ τῆς βασικῆς ἐνεργειακῆς στάθμης εἰς τὴν ἀμέσως ἐπομένην και λέγονται βασικαὶ ἢ χαρακτηριστικαὶ γραμμαὶ ἢ, κατὰ De Gramont, Raies ultimes, δηλ. τελευταῖαι γραμμαί, ἐπειδὴ ἐξαφανίζονται μὲ συνεχῶς ἐλαττουμένην συγκέντρωσιν ἐνὸς στοιχείου τελευταίως.

Ἐκτὸς τῶν φασματικῶν γραμμῶν τῶν οὐδετέρων ἀτόμων παρουσιάζονται εἰς τὸ φάσμα και ἄλλαι γραμμαί, ἰδιαιτέρως κατὰ τὴν διέγερσιν δι' ἠλεκτρικοῦ σπινθῆρος, αἱ ὁποῖαι προέρχονται ἀπὸ ἰονισμένα ἄτομα. Τὸ γεγονός αὐτὸ ἐξηγεῖται ὡς ἐξῆς:

Ὅταν εἰς ἓνα δεῖγμα προσδίδεται συνεχῶς αὐξανόμενον ποσὸν θερμικῆς ἐνεργείας, τότε ἢ ἐπιτυγχανομένη κινητικὴ ἐνέργεια τῶν ἀτόμων αὐτοῦ εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε κατὰ τὴν σύγκρουσιν νὰ ἀποσπᾶται ἓν ἠλεκτρόνιον ἐκ τῆς ἐξωτάτης στιβάδος τοῦ συγκρουσθέντος ἀτόμου. Τὸ ἄτομον τοῦτο εἶναι πλέον ἰονισμένον. Διὰ τῆς προσδόσεως ἀκόμη μεγαλυτέρου ποσοῦ θερμικῆς ἐνεργείας δύναται νὰ ἀποσπασθῇ και ἕτερον ἠλεκτρόνιον ἐξ ἐνὸς ἀτόμου, ὁπότε ἔχομεν ἓν θετικὸν ἰὸν δις φορτισμένον κ.ο.κ. Καθένα ἀπὸ τὰ ἰόντα αὐτὰ δύναται και πάλιν νὰ προσλάβῃ ἐνέργειαν, δηλ. νὰ διεγερθῇ και ἐν συνεχείᾳ δι' ἐκπομπῆς νὰ δώσῃ ἴδιον φάσμα. Αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ τῶν ἰονισμένων ἀτόμων λόγω τοῦ ἀπαιτουμένου μεγαλυτέρου ποσοῦ ἐνεργείας πρὸς διέγερσιν εἶναι ἀσθενεῖς και παρουσιάζονται εἰς περιοχὴν μικροτέρου μήκους κύματος. Τὰ φάσματα τῶν ἰόντων διακρίνονται κατὰ τάξεις, π.χ. 1ης τάξεως, 2ας τάξεως κλπ., ἀντιστοιχοῦσας εἰς ἀπλῶς ἰονισμένα ἄτομα ἢ διπλῶς κ.τ.λ.

Και εἰς τὰς δύο περιπτώσεις διεγέρσεως, δηλ. διὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ τόξου και σπινθῆρος, λαμβάνομεν μίγμα φασματικῶν γραμμῶν οὐδετέρων ἀτόμων και ἰόντων. Εἰς ποίαν ἀναλογίαν ὅμως ἐμφανίζονται εἰς τὸ φάσμα αἱ γραμμαὶ αὐταὶ ἐξαρτᾶται ἀπὸ

την θερμοκρασίαν διεγέρσεως και την ευκολίαν ιονισμού τών στοιχείων.

Ανάλυσις ακτινοβολίας

Η υπό του δείγματος εκπεμπομένη ακτινοβολία αποτελείται από διάφορα μήκη κύματος, τα όποια πρέπει να διαχωρίσωμεν και να μετρήσωμεν. Η ανάλυσις αυτή της ακτινοβολίας επιτυγχάνεται είτε διά διαθλάσεως υπό πρίσματος είτε δι' ανακλάσεως υπό φράγματος.

Η περιοχή μηκών κύματος τών σπουδαιοτέρων φασματικών γραμμών τών περισσοτέρων στοιχείων είναι μεταξύ 3100 και 4100 Å. Κάτω τών 3100 Å εδρίσκονται αι σπουδαιότεραι φασματικά γραμμά τών στοιχείων Au, As, B, C, P, Si και Te. Άνω τών 4100 Å εδρίσκονται αι σπουδαιότεραι φασματικά γραμμά τών στοιχείων Cs, Dy, K, Pr, Rb και Sm.

Διά την όρατην περιοχην μηκών κύματος χρησιμοποιείται υάλινον πρίσμα. Διά την υπεριώδη περιοχην χρησιμοποιείται πρίσμα εκ χαλαζίου, διότι ή ύαλος κάτω τών 3500 Å απορροφεί την ακτινοβολίαν. Λόγω δέ της δεξιοστροφου και αριστεροστροφου κρυσταλλικής δομής του χαλαζίου το πρίσμα τούτου αποτελείται εκ δύο ήμισεων (Litron) ή είναι ώρισμένης διατάξεως (Cornu).

Σήμερον διά την ανάλυσιν ακτινοβολίας χρησιμοποιείται εις τούς φασματογράφους το φράγμα. Τούτο αποτελείται εκ μεταλλικής πλακός, ή όποια φέρει επί της επιφανείας της χαραγάς. Η αξία ενός φράγματος εξαρτάται από τον αριθμόν τών χαραγών και την σταθεράν απόστασιν μεταξύ αυτών. Άρκει δέ να σημειωθῆ ότι εις 1 εκ. του φράγματος υπάρχουν 20000 - 30000 χαραγαί.

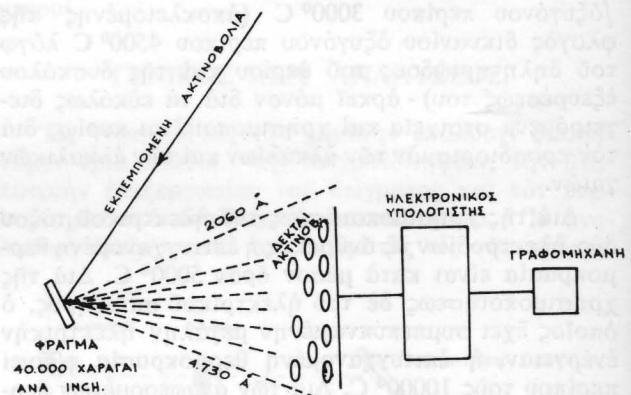
Το χρησιμοποιούμενον πρίσμα ή φράγμα είναι το σπουδαιότερον τμήμα του φασματογράφου και ή αξία του εξαρτάται από αυτό. Δύο ιδιότητες χαρακτηρίζουν την αποτελεσματικότητα του πρίσματος ή φράγματος: Η διασκεδαστική ικανότης $D = dn/d\lambda$, ή όποια μās παρέχει τον αριθμόν τών μηκών κύματος ανά mm φωτογραφικής ταινίας ή πλακός (8 Å/mm έως 20 Å/mm εις την περιοχην 4000 - 7000 Å) και ή διακριτική ικανότης $\lambda = \lambda/d\lambda$, ή όποια μās δίδει την δυνατότητα του όπτικού συστήματος να διαχωρίζη μεταξύ των παραπλησίους φασματικής γραμμάς.

Καταγραφή και μέτρησις

Η εῦρεσις του μήκους κύματος και ή μέτρησις της έντασεως της αναλυθείσης ακτινοβολίας επιτυγχάνεται δι' απεικόνισεως αυτής επί φωτογραφικής υάλινης πλακός ή ταινίας. Η απεικόνισις αυτή της ακτινοβολίας είναι φωτοχημικής διεργασίας και περιλαμβάνει δύο στάδια: την προσβολήν του φωτοευαισθητού στρώματος υπό της ακτινοβολίας και την ανάπτυξιν του άρνητικού. Σπουδαίον ρόλον παίξει δια την ποσοτικήν ανάλυσιν ή όμοιομορφία του φωτοευαισθητού στρώματος καθώς και ή σταθερότης του υποστρώματος (ύαλος ή ταινία). Επίσης σταθεραί πρέπει να τηροῦνται και αι συνθήκαι ανάπτυξεως του άρνητικού.

Μετά την λήψιν της άμαυρώσεως διακρίνομεν το στάδιον του προσδιορισμού του μήκους κύματος (ποιοτική ανάλυσις) και τον προσδιορισμόν της έντασεως της άμαυρώσεως τών φασματικών γραμμών (ποσοτική ανάλυσις).

Διά τον προσδιορισμόν του μήκους κύματος φασματικών γραμμών χρησιμοποιουνται προβολείς μεγεθυντικής δυνάμεως 1 : 10 έως 1 : 20. Προσαρμόζοντες την κλίμακα του προβολέως επί μιās φασματικής γραμμής γνωστού μήκους κύματος δυνάμεθα να αναγνώσωμεν απ' ευθείας τα μήκη κύματος άλλων γραμμών. Διά την ποιοτικήν ανάλυσιν άρκει ό προσδιορισμός του μήκους κύματος τριών φασματικών γραμμών ενός στοιχείου. Διά συγκρίσεως του μήκους κύματος τών φασματικών γραμμών άγνώστων στοιχείων του δείγματος με το μήκος κύματος φασματικών γραμμών γνωστών στοιχείων, τα όποια περιέχονται εις ειδικούς πίνακας (άτλαντες φασματικών γραμμών) συμπεραίνομεν διά την ύπαρξιν ή όχι ενός στοιχείου εις το δείγμα.



Σχ. 2
ΑΥΤΟΜΑΤΟΣ ΑΝΑΛΥΣΙΣ

Η μέτρησις της έντασεως της άμαυρώσεως τών φασματικών γραμμών επιτυγχάνεται διά τών φωτομετρητών. Η έντασις της άμαυρώσεως είναι συνάρτησις περισταμένη υπό του τύπου $S = \log \frac{J_0}{J}$, όπου J_0 ή έντασις του επί της άμαυρώσεως προσπίπτοντος φωτός και J ή έντασις του διερχομένου φωτός. Σήμερον αι μετρήσεις της έντασεως του φωτός γίνονται διά φωτομετρικών όργάνων εφωδιασμένων διά φωτοπολλαπλασιαστών και είναι ακριβέστεραι και ταχύτεραι.

Διά της φωτογραφίσεως το σφάλμα της μεθόδου είναι μεγάλον, λόγω τών πολλών παραγόντων τών επιδρώντων επί της άμαυρώσεως τών φασματικών γραμμών άφ' ενός και άφ' έτέρου είναι μεγάλος ό χρόνος εμφάνισεως και μετρήσεως αυτών.

Μετά τον δεύτερον παγκόσμιον πόλεμον ανεπτύχθησαν εις τās Η.Π.Α. κυρίως αυτόματα όργανα απ' ευθείας μετρήσεως της έντασεως της εκπεμπομένης ακτινοβολίας ώρισμένου μήκους κύματος (έπομένως μόνον ποσοτική αυτόματος ανάλυσις). Εις το Σχ. 2

παρίσταται γραφικῶς ἡ διάταξις ἑνὸς αὐτομάτου φασματογράφου.

Οἱ δέκται μετρήσεως τῆς ἐντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας τοποθετοῦνται εἰς ὠρισμένας θέσεις ἐντὸς τοῦ φασματογράφου καὶ μετροῦν φασματικὰ γραμμὰς ὠρισμένου μήκους κύματος. Εἰς τὴν ἀπλουστεραν τῶν μορφῶν ἀποτελοῦνται ἐκ φύλλου ἀργιλίου, κρυστάλλου ἰωδιούχου νατρίου σὺν 1% θαλλίου καὶ φωτοπολλαπλασιαστοῦ.

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Βιομηχανικοὶ τομεῖς ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου εἶναι κυρίως ἡ μεταλλουργία καὶ ἡ ὑαλουργία. Συνήθως τὸ ἀναλύμενον δείγμα εὐρίσκεται εἰς στερεὰν κατάστασιν. Δύναται ὁμῶς ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ διάλυμα πρὸς ἀνάλυσιν. Ἡ ἀπαιτούμενη πρὸς ἀνάλυσιν ποσότης κυμαίνεται ἀπὸ 1 - 5 mg. Μεταλλικὰ ἐξαρτήματα ὀργάνων δύνανται νὰ ἀναλυθοῦν τοπικῶς, δηλ. δυνάμεθα τὰ ἀντικείμενα αὐτὰ νὰ τὰ χρησιμοποιήσωμεν ὡς κάθοδον. Εἰς κονιοποιημένα μεταλλικὰ ἀντικείμενα σπουδαῖον ρόλον διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν παίζει ἡ ὁμοιογένεια καὶ ἀντιπροσωπευτικότης τοῦ δείγματος. Κονιοποιημένα δείγματα κεραμεικῆς, ὑαλουργίας καὶ τσιμεντοβιομηχανίας, τὰ ὅποια δὲν ἄγουν τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα, δύνανται δι' ἀναμίξεως μετὰ καθαροῦ γραφίτου ἢ καὶ μεταλλικῶν κόνεων (χαλκοῦ ἢ ἀργύρου) ἢ καὶ κατόπιν τήξεως μετὰ βόρακος νὰ ἀναλυθοῦν.

Διαλύματα οὐσιῶν εἰς δέξα ἢ καὶ ἄλλα διαλυτικά μέσα φέρονται διὰ καταλλήλου τρόπου ἐπὶ τῆς καθόδου καὶ ἀναλύονται. Οὕτω δυνάμεθα εἴτε δι' ἐμβαπτίσεως τῆς καθόδου εἰς διάλυμα εἴτε διὰ ξηράσεως ὠρισμένης ποσότητος διαλύματος φερομένης ἐπὶ καμπυλότητος θερμῆς καθόδου νὰ ἐπιτύχωμεν ἀνάλυσιν. Ὑπάρχουν καὶ ἄλλοι εἰδικοί τρόποι τροφοδοσίας τοῦ ἠλεκτρικοῦ τόξου ἀπ' εὐθείας διὰ τοῦ διαλύματος. Τὰ διαλύματα εἰς τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν δημιουργοῦν πολλὰ προβλήματα λόγῳ κλασματικῆς τῶν ἀποστάξεως, διαχύσεως καὶ χημικῶν ἀντιδράσεων.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΥ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΟΣ

Καμπύλη ἀναφορᾶς

Ὅλαι αἱ φυσικαὶ μέθοδοι χημικῆς ἀναλύσεως εἶναι συγκριτικαὶ μέθοδοι, ἐν ἀντιθέσει μὲ τὰ σταθμικὰ καὶ ὄγκομετρικὰ μέθοδους, αἱ ὅποια εἶναι ἀπόλυτοι.

Διὰ τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν συγκρίνομεν τὸ μήκος κύματος τῶν φασματικῶν γραμμῶν ἑνὸς ἀγνώστου στοιχείου μὲ τὸ μήκος κύματος φασματικῶν γραμμῶν γνωστῶν στοιχείων.

Διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν συγκρίνομεν τὴν ἔντασιν τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας ὠρισμένου μήκους κύματος ἑνὸς στοιχείου μὲ τὴν ἔντασιν τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας τοῦ αὐτοῦ μήκους κύ-

ματος γνωστῆς ποσότητος τοῦ αὐτοῦ στοιχείου καὶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ἀναλύσεως. Διὰ τὴν ἀναφερομένην σύγκρισιν εἶναι ἐπομένως ἀπαραίτητος ἡ λεγομένη καμπύλη ἀναφορᾶς, τὴν ὁποίαν λαμβάνομεν ἀπὸ φασματογράφησιν καὶ μέτρησιν γνωστῶν ποσοτήτων μιᾶς προτύπου οὐσίας, ἡ ὁποία θὰ πρέπει νὰ εἶναι ὅσον τὸ δυνατόν καθαρωτέρα. Ἡ πρότυπος οὐσία δὲν λαμβάνεται ὡς ἔχει, διότι τὰ σφάλματα ἐκ τῆς ζυγίσεως καὶ τῶν ἀπωλειῶν κατὰ τὴν ἀνάλυσιν θὰ ἦσαν μεγάλα, ἀλλὰ ἀραιώνεται δι' ἀναμίξεως μὲ ἄλλας οὐσίας, τῶν ὁποίων αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ δὲν ἐμποδίζουν τὴν ἀνάλυσιν. Ἐκτὸς τῆς ἀραιώσεως καὶ λόγῳ τῆς ἀλληλεπιδράσεως τῶν συστατικῶν τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν δείγματος, θὰ πρέπει εἰς τὴν πρότυπον οὐσίαν νὰ προστεθοῦν καὶ ἄλλα συστατικά, ὥστε αὕτη νὰ ἔχη περίπου τὴν σύστασιν τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν δείγματος. Ὅταν ἡ ἀλληλεπίδρασις τῶν συστατικῶν στοιχείων τοῦ δείγματος εἶναι μεγάλη, τότε ἡ πρότυπος οὐσία ἀραιώνεται δι' ἑνὸς καθοδηγητικοῦ στοιχείου, τὸ ὁποῖον ἐλαττώνει τὸ φαινόμενον τῆς ἀλληλεπιδράσεως.

Ἐνα ἐνοχλητικὸν φαινόμενον, τὸ ὁποῖον ἐπίσης διὰ καταλλήλου ἀραιώσεως ἐξουδετεροῦται, εἶναι ἡ αὐτοαπορρόφησις. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐξηγεῖται ὡς ἑξῆς : Ἡ ἐσωτερικὴ θερμοκρασία τοῦ σχηματιζομένου νέφους ἀπὸ τὴν ἐξαέρωσιν τοῦ δείγματος εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ἐξωτερικῆς. Εἰς τὸ ἐξωτερικὸν τμήμα τοῦ νέφους ὑπάρχει ἕνας ἀριθμὸς μὴ διεγερθέντων ἀτόμων, τὰ ὅποια ἀπορροφοῦν ἕνα μέρος τῆς ἐκ τοῦ ἐσωτερικοῦ τοῦ νέφους ἐκπεπομένης ἀκτινοβολίας, οὕτως ὥστε αὕτη νὰ εἶναι ἠλαττωμένης ἐντάσεως.

Εὐαισθησία

Ἡ εὐαισθησία μιᾶς ἀναλυτικῆς μεθόδου δίδεται διὰ τοῦ κατωτάτου ὀρίου συγκεντρώσεως, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ προσδιορισθῇ διὰ τῆς μεθόδου καὶ τοῦ ὀρίου λήψεως, τὸ ὁποῖον εἶναι ἡ μικροτέρα ἀπόλυτος ποσότης μιᾶς οὐσίας, εἰς τὴν ὁποίαν δύναται νὰ ἀνιχνευθῇ ἢ προσδιορισθῇ ἕν στοιχεῖον. Ὡς κατώτατον ὄριον συγκεντρώσεως δίδεται τὸ 0.1 - 0.01%. Τὸ δὲ ὄριον λήψεως εἶναι 1 mg καὶ ἐπομένως ἡ μέθοδος δύναται νὰ προσδιορίσῃ 10^{-6} - 10^{-7} g ἑνὸς στοιχείου. Ἡ ἀνίχνευσις ὁμῶς ἑνὸς στοιχείου δύναται νὰ γίνῃ καὶ εἰς ἀκόμη πολὺ μικροτέρας περιεκτικότητος.

Ἀκρίβεια

Ἡ ἀκρίβεια τοῦ ἀναλυτικοῦ ἀποτελέσματος ὑπολογίζεται ἀπὸ τὰ διάφορα σφάλματα, τὰ ὁποῖα προέρχονται ἀπὸ : τὴν ζύγισιν καὶ ἀραίωσιν τοῦ δείγματος, τὴν ἀναλυτικὴν μέθοδον (αὐτοαπορρόφησις, κλασματικὴ ἀπόσταξις κ.τ.λ.) καὶ τὴν μέτρησιν τοῦ προσδιοριζομένου μεγέθους. Ἐν τούτοις τὰ μεγαλύτερα σφάλματα προέρχονται ἀπὸ τὴν μὴ ἀκριβῆ τήρησιν τῶν αὐτῶν συνθηκῶν λήψεως τῆς καμπύλης ἀναφορᾶς καὶ μετρήσεως τοῦ δείγματος.

Εἰς μεγάλον ἀριθμὸν δημοσιεύσεων τὸ ἀναλυτικὸν ἀποτέλεσμα δίδεται μὲ σχετικὸν σφάλμα-0.2 -

0.5%. Γενικώς όμως δεχόμεθα ότι τὸ σχετικὸν σφάλμα τῆς μεθόδου ἀνέρχεται εἰς 1-2%. Εἰς πολὺ μικρὰς συγκεντρώσεις ἀνέρχεται τὸ σφάλμα τοῦ ἀναλυτικοῦ ἀποτελέσματος, τόσον δὲ περισσότερον, ὅσον πλησιάζομεν τὸ κατώτατον ὄριον, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ προσδιορίσῃ ἡ μέθοδος. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς πρέπει ἡ ἀναφορά τοῦ σφάλματος νὰ συνοδεύεται καὶ ἀπὸ τὴν χρησιμοποιουμένην ποσότητα.

Ταχύτης

Ὡς εἰσαγωγικῶς ἀνεφέρθη, διὰ τοῦ αὐτοματισμοῦ τῆς μεθόδου ἐπιτυγχάνεται χημικὴ ἀνάλυσις εἰς χρονικὸν διάστημα 5 περίπου λεπτῶν τῆς ὥρας. Τὸ χρονικὸν τοῦτο διάστημα, προκειμένου διὰ τὴν ἀνάλυσιν χάλυβος, συνίσταται ἐκ 3 λεπτῶν διὰ τὴν μεταφορὰν, ἀπόψυξιν καὶ προετοιμασίαν τοῦ δείγματος, ἐξ 1 λεπτοῦ διὰ τὴν καταγραφὴν καὶ ἀναφορὰν τοῦ ἀποτελέσματος καὶ ἐξ 1 λεπτοῦ διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ἀναλυτικοῦ ἀποτελέσματος. Ἡ δυνατότης τοῦ ταυτοχρόνου προσδιορισμοῦ περισσοτέρων στοιχείων καὶ μὲ ἱκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν εἰς ἓνα τόσον μικρὸν χρονικὸν διάστημα δίδεται μόνον διὰ ὁμοειδῆ δείγματα. Πρὸ τῶν ἀναλύσεων τῶν ὁμοειδῶν δειγμάτων ἀπαιτεῖται προεργασία μεγάλου χρονικοῦ διαστήματος διὰ τὴν τήρησιν τῶν αὐτῶν πάντοτε συνθηκῶν ἐργασίας καὶ τὴν κατάλληλον ρύθμισιν τῶν ὀργάνων, ἡ ὁποία βεβαίως δὲν λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν εἰς τὸν χρόνον διεξαγωγῆς τῶν μετέπειτα ἀναλύσεων.

ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ

Ἡ φασματογραφία ἐκπομπῆς δι' ἠλεκτρικοῦ τόξου ἢ σπινθήρος ἐφαρμόζεται κυρίως διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν ὁμοειδῶν δειγμάτων μετάλλων καὶ κραμάτων. Εἰς τὴν ὑαλουργίαν, τὴν κεραμεικὴν καὶ ἄλλας βιομηχανίας ἡ μέθοδος συναντᾶται ὀλιγότερον ἐφαρμοζομένη.

Εἰς τὴν βιομηχανίαν χάλυβος, ὡς ἤδη ἀνεφέρθη ἐπιτυγχάνεται χημικὴ ἀνάλυσις ἐντὸς 5 λεπτῶν τῆς ὥρας ἀπὸ τῆς λήψεως τοῦ δείγματος ἀπὸ τὸ χυτήριον μὲ ἀκριβεῖς ἀναλυτικὰς τιμὰς διὰ περισσότερα τοῦ ἑνὸς στοιχεῖα. Εἰς τὸν πίνακα 1 ἀναφέρονται ἀναλύσεις διαφόρων χάλυβων.

Καὶ εἰς τὰς ἄλλας μεταλλουργικὰς βιομηχανίας ἢ κατάστασις δὲν διαφέρει ἀπὸ τὴν τοῦ χάλυβος. Ὁ ἔλεγχος τῆς βιομηχανικῆς παραγωγῆς τοῦ ἀλουμινίου ἐπιτυγχάνεται μὲ ἀκρίβειαν καὶ ταχύτητα διὰ τὰ στοιχεῖα Cu, Mg, Mn, Si, Fe, Zn, Pb. Εἰς τὸν πίνακα 2 δίδονται ἀποτελέσματα ἀναλύσεως τοῦ ἀλουμινίου. Ἐν συνεχείᾳ εἰς τὸν πίνακα 3 δίδονται ἀποτελέσματα αὐτομάτου ἀναλύσεως διὰ στοιχεῖα διαφόρων κραμάτων. Τὰ ἀναλυτικὰ ἀποτελέσματα τῶν πινάκων 1 καὶ 2 εἶναι ἀπὸ παλαιότερας ἀνακοινώσεως, διὰ τοῦτο καὶ τὸ σχετικὸν σφάλμα ἐμφανίζεται ἠδὲξήμενον, ἐνῶ τὰ τοῦ πίνακος 3 εἶναι ἀπὸ νεωτέρας ἀνακοινώσεως.

Σπουδαία εἶναι ἐπίσης ἡ ἐφαρμογὴ τῆς ποιοτικῆς

ΠΙΝΑΞ 1. Ἀνάλυσις χάλυβων

Στοιχεῖον	Περιεκτικότης %	Ἀπόλυτον σφάλμα %	Σχετικὸν σφάλμα %
Co	0.85	± 0.022	± 6.2
	1.44	0.037	2.5
W	1.37	0.077	5.6
	6.47	0.134	2.1
	24.40	0.930	3.9
Si	0.25	0.019	7.6
	0.33	0.019	5.8
	1.80	0.077	4.5
Mo	0.19	0.011	5.8
	0.48	0.014	2.8
	1.21	0.017	1.4
	3.37	0.134	4.0
Cr	0.33	0.019	6.2
	1.48	0.020	1.3
	9.73	0.440	4.5
Mn	0.28	0.012	4.2
	0.54	0.015	2.7
	1.06	0.023	2.1
	2.02	0.062	3.1
V	0.19	0.009	4.5
	2.54	0.070	2.8
	4.90	0.262	4.8
Ni	1.47	0.051	3.5
	3.99	0.170	4.2
	13.00	0.790	6.1

ΠΙΝΑΞ 2. Ἀνάλυσις ἀλουμινίου

Στοιχεῖον	Περιοχὴ περιεκτικότητος %	Σχετικὸν σφάλμα %
Cu	0.04 — 0.57	± 4.5
Mg	0.47 — 3.81	3.2
Mn	0.26 — 1.26	2.1
Si	0.27 — 1.15	3.9
Fe	0.25 — 0.67	3.2
Zn	0.063 — 0.51	4.9
Pb	0.085 — 0.33	5.8

ΠΙΝΑΞ 3. Αὐτόματος ἀνάλυσις

Βασικὸν μέταλλον	Συστατικὸν κράματος περιεκτικότητος %	Σχετικὸν σφάλμα
Al	Si 12.25	± 0.7
	Cu 8.12	0.7
Pb	Si 12.10	0.6
	Ni 31.70	1.3
Cu	Fe 1.82	1.1
	Zn 35.82	0.2
	Al 4.05	1.5
Zn	Al 4.05	1.5
	Cu 2.67	1.1

ἀναλύσεως τῆς φασματογραφίας ἐκπομπῆς εἰς περιπτώσεις ἐξακριβώσεως τῆς συστάσεως μικρῶν τμημάτων μεταλλικῶν ἀντικειμένων, εἰς τὰ ὁποῖα ἡ συγκέντρωσις ὀρισμένων στοιχείων εἶναι ἐλαχίστη. Οὕτω π.χ. διεπιστώθη ἡ αἰτία δημιουργίας σκωρίας καὶ ἀνοιγμάτων εἰς κυτία (κονσέρβας) ἐξ ἀλουμινίου. Τὸ ληφθὲν φάσμα τῶν μὴ ἐπηρεασθέντων τμημάτων τοῦ κυτίου ἀντιστοιχοῦσε μὲ ἐκεῖνο τοῦ καθαροῦ ἀλουμινίου, ἐνῶ τὸ φάσμα τῶν τμημάτων τοῦ ἀνοίγματος ἔδειξε καὶ γραμμὰς κασσιτέρου. Ἡ περιπτώσις ἐπομένως ἦτο ἀπλουστάτη: κατὰ τὴν ἐπεξεργασίαν τοῦ ἀλουμινίου εἰς τοὺς κυλίνδρους εἶχον πέσει μικρὰ τεμάχια κασσιτέρου, τὰ ὁποῖα μετὰ τοῦ ἀλουμινίου καὶ τοῦ περιεχομένου ὑγροῦ τῆς κονσέρβας εἶχον δημιουργήσει γαλβανικὸν στοιχείον.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- MORITZ H.: Spektrochemische Betriebsanalyse, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart (1956).
- ROLLWAGEN W.: Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Emissionsspektralanalyse, Verlag Springer, Berlin - Göttingen - Heidelberg (1958).
- Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 2/1, Verlag Urban und Schwarzenberg, München - Berlin (1961).
- Chemische Spectralanalyse, Physikalisch - Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene, Prof. G. Scheibe, Technische Hochschule München (1960)

Περιλήψεις ἐργασιῶν

Sur quelques dérivés de l' amino - 1 - adamantane

G. Tsatsas, E. Costakis, S. Casadio, L. Lumachi, Mme E. Marazzi - Uberti. Annales Pharmaceutiques Françaises, 1969, 27, 363 - 9.

Ἐπί τινων παραγῶγων τοῦ ἀμινο - 1 - ἀδαμαντανίου.

Περιγράφονται ἡ σύνθεσις καὶ αἱ φαρμακοδυναμικαὶ ιδιότητες σειρᾶς ἀμινοαλκυλαμινο - καὶ ἀμινοαλκυλαμινο - 1 ἀδαμαντανίων, ὑποκατεστημένων ἐπὶ τοῦ ἀτόμου ἀζώτου τῆς ἀμινοακυλο - ἢ ἀμινοακυλο - ομάδος.

Ὡς πρώτη ὕλη ἐχρησιμοποιήθη τὸ ἀμινο - 1 ἀδαμαντάνιον, τὸ ὁποῖον ἐλήφθη ἐκ τοῦ βρωμο - 1 ἀδαμαντανίου μέσῳ τοῦ ἀντιστοίχου ἀκεταμινο - 1 παραγῶγου. Ὁρισμένοι ἐκ τῶν παρασκευασθεισῶν ἐνώσεων παρουσιάζουν, ὑπὸ μορφὴν ὑδροχλωρικῶν ἢ ἰωδομεθυλικῶν ἀλάτων, ἀναλγητικὰς, ἀντιφλογιστικὰς καὶ ἀντιπυρετικὰς ιδιότητας.

3 - (Dialkylamino) methyladamantane - 1 - carboxylic acids.

D. Kontonasis, C. Sandris, G. Tsatsas, S. Casadio, B. Lumachi, C. Turba. Journal of Medicinal Chemistry, 1969, 12, 170 - 2.

3 - (Διαλκυλαμινο) μεθυλο - αδαμαντανιο - 1 - καρβονικά ὀξέα.

Αἱ ἀνωτέρω ἐνώσεις παρεσκευάσθησαν καὶ τὰ ὑδροχλωρικὰ ἄλατα αὐτῶν ἐξητάσθησαν φαρμακολογικῶς.

Ἡ καρβοξυλικὴ ὁμὰς εἰσήχθη ἀπ' εὐθείας εἰς τὸ ἀντίστοιχον (διαλκυλαμινο) μεθυλο - αδαμαντάνιον, εἰς χαμηλὰς ὁμως ἀποδόσεις, δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἀντιδράσεως καρβοξυλίωσης Koch - Haaf. Ἡ δομὴ τῶν οὕτω ληφθέντων προϊόντων ἀπεδείχθη διὰ χημικῶν ἀντιδράσεων, ὡς καὶ διὰ τῶν φασμάτων πυρηνικοῦ μαγνητικοῦ συντονισμοῦ.

Οὐδεμία ἐκ τῶν ἐνώσεων τούτων ἔδειξε φαρμακολογικὴν δρᾶσιν.

Synthesis and pharmacological activity of alkylaminoalkyl - esters and amides of 2 - hydroxy - (or alkoxy -) 3 - methoxybenzoic acid.

G. Tsatsas, E. Costakis, J. Zarosinski, R. Browne, L. Possley. Journal of Medicinal Chemistry, 1969, 12, 870 - 3.

Σύνθεσις καὶ φαρμακολογικὴ δρᾶσις ἀλκυλαμινοαλκυλεστέρων καὶ ἀμιδίων τοῦ 2 - ὑδροξυ - (ἢ ἀλκοξυ -) 3 - μεθοξυβενζοϊκοῦ ὀξέος.

Περιγράφεται ἡ σύνθεσις σειρᾶς ἀλκυλαμινοαλκυλεστέρων καὶ ἀμιδίων τοῦ 2 - ὑδροξυ - (ἢ ἀλκοξυ -) 3 - μεθοξυβενζοϊκοῦ ὀξέος. Τὰ ὑδροχλωρικὰ, ἰωδομεθυλικά ἢ ὀξαλικά ἄλατα τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων ἐξητάσθησαν ὡς τοπικὰ ἀναισθητικά. Μόνον οἱ διαιθυλαμινο - καὶ n - βουτυλαμινο - αἰθυλεστέρες τοῦ 2 - βουτοξυ - 3 - μεθοξυβενζοϊκοῦ ὀξέος παρουσίασαν τοπικὴν ἀναισθητικὴν δρᾶσιν μεγαλύτεραν τῆς λιδοκαΐνης. Γενικῶς, αἱ ἀνωτέρω ἐνώσεις ἦσαν ἰσχυρῶς ἐρεθιστικαὶ καὶ πλέον τοξικαί.

Synthèse et action analgésique de quelques dérivés de la nor - meperidine.

G. Tsatsas, C. Catogas et E. Costakis. Chimie Therapeutique, 1968, 3, 419 - 24.

Σύνθεσις καὶ ἀναλγητικὴ δρᾶσις παραγῶγων τινῶν τῆς νορ - μεπεριδίνης.

Περιγράφεται ἡ σύνθεσις παραγῶγων τινῶν τοῦ 4 - φαινυλο - πιπεριδίνιο - 4 - καρβονικοῦ ὀξέος, τὰ ὁποῖα σχετίζονται ἀπὸ πλευρᾶς δομῆς πρὸς τὴν πιπεριδίνην.

Ἡ φαρμακολογικὴ ἐξέτασις αὐτῶν παρουσίασεν ἀναλγητικὴν δραστηκότητα σαφῶς μικροτέραν τῆς μεπεριδίνης ὡς ἐκ τούτου δὲν παρουσιάζουν φαρμακολογικὸν ἐνδιαφέρον.

Sur quelques chloracetamides.

G. Tsatsas, Mme Vassiliadou - Micheli. Bulletin de la Société Chimique de France, 1968, 3685 - 91.

Ἐπί τινων χλωρακεταμιδίων

Περιγράφεται ἡ διὰ διαφόρων μεθόδων σύνθε-

σις κινναμυλαμινών, υποκατεστημένων επί του πυρρήνος ή επί της πλευρικής αλύσεως, περαιτέρω δέ ή μετατροπή αυτών εις τὰ αντίστοιχα Ν-χλωρακεταμίδια.

Τὰ προϊόντα ταῦτα παρεσκευάσθησαν με τὸν σκοπὸν ὅπως ἐξετασθοῦν ὡς ζιζανιοκτόνα.

Διάσπασις τῆς σακχαρόζης διὰ τῆς ἐπιδράσεως ἀσβέστου

F. Schneider, A. Emmerich, Δ. Χατζηαντωνίου καὶ Α. Özbek (τοῦ Ἰνστιτούτου Γεωργικῆς Τεχνολογίας καὶ Ζαχαροβιομηχανίας τοῦ Πολυτεχνείου τοῦ Braunschweig).

Περὶληψις ἐργασίας δημοσιευθείσης εἰς τὸ περιοδικὸν «Zucker» 22, 683 - 690 (1969).

Εἰς ἐκ τῶν λόγων ἐμφανίσεως ἀπροσδιορίστων ἀπωλειῶν κατὰ τὴν διαδικασίαν τῆς βιομηχανικῆς παραγωγῆς τῆς ζαχάρους θεωρεῖται καὶ ἡ διάσπασις τῆς σακχαρόζης ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἀσβέστου, ἡ ὁποία προστίθεται εἰς τὴν φάσιν καθορισμοῦ τοῦ χυμοῦ ἐκχυλίσεως τῶν ζαχαροτεύτων. Δύο εἶναι κυρίως αἱ πηγαὶ ἐμφανίσεως τῶν ἀπωλειῶν, αἱ ὁποῖαι ἐξακολουθοῦν νὰ ἀνάγονται εἰς τὴν ἀνωτέρω αἰτίαν.

- 1) Ἡ καλουμένη «δι' ἀσβέστου καταστρεπτή τιμὴ πολωσιμετρήσεως». Διὰ τῆς ἐκφράσεως ταύτης ἀποδίδεται ἡ παρατήρησις, ὅτι κατὰ τὸν καθαρισμὸν τοῦ χυμοῦ ἐκχυλίσεως, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἀσβέστου, διαπιστοῦται μείωσις τῆς περιεκτικότητος εἰς ζάχαριν (σακχαρόζη), προσδιοριζομένη πολωσιμετρικῶς. Ἡ μείωσις αὕτη ἀνέρχεται κατὰ μέσον ὄρον εἰς 0,1 πολλᾶκις δὲ 0,2 % ἐπὶ τεύτων ἢ καὶ περισσότερον.
- 2) Τὸ ἐρώτημα εἰς ποίαν ἔκτασιν ἐμφανίζεται μία διάσπασις τῆς σακχαρόζης, ὅταν τὸ γάλα τῆς ἀσβέστου παρασκευάζεται διὰ ζαχαρούχου ὕδατος (ὑδατός ἀπογλυκάνσεως τῶν φίλτρων).

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἀποδεικνύεται ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν φυσιολογικῆς συστάσεως τεύτων δὲν διαπιστοῦται «δι' ἀσβέστου καταστρεπτή τιμὴ πολωσιμετρήσεως». Τοῦτο προκύπτει τόσον ἐκ σειρᾶς πειραμάτων καθορισμοῦ χυμοῦ με ἀκριβὲς ἰσοζύγιον πολωσιμετρικῶν τιμῶν, ὅσον καὶ ἐκ τῆς συνθέσεως τῶν συνοδευουσῶν τὴν σακχαρόζη ὀπτικῶς ἐνεργῶν ἐνώσεων καὶ τῆς ἐπιδράσεώς των ἐπὶ τῆς τιμῆς τῆς πολωσιμετρήσεως. Τὰ δεδομένα τῆς βιβλιογραφίας στηρίζονται ἐπὶ μίᾳ λίαν

ὕψηλης συγκεντρώσεως ὑδροξυλιόντων κατὰ τὴν μέθοδον τῶν Andrlík καὶ Stanek. Διὰ μείωσεως ταύτης εἰς τὰς συνθήκας τῆς φάσεως τοῦ καθαρισμοῦ χυμοῦ δι' ἀσβέστου, ἐξαφανίζονται αἱ καλούμεναι «ἀπώλειαι πολωσιμετρήσεως» πλήρως.

Ἀπὸ σειρὰν περαιτέρω πειραμάτων προκύπτει, ὅτι κατὰ τὸ «σβύσιμο» τῆς ἀσβέστου με ζαχαρούχον ὕδωρ, ἡ διάσπασις τῆς σακχαρόζης εἶναι ἀμελητέα. Ἄξιοσημείωτοι ἀπώλειαι δύνανται βεβαίως νὰ ἐμφανισθοῦν ὅταν ζαχαρούχον γάλα τῆς ἀσβέστου παραμείνῃ ἐπὶ ἱκανὸν χρόνον εἰς ὑψηλᾶς θερμοκρασίας.

Ἡ Geigy HELLAS Ε.Π.Ε

ΔΕΛΗΓΙΩΡΓΗ 55 - 59 - ΤΗΛ. 545.711 - ΑΘΗΝΑΙ

Εὐρίσκειται εἰς τὴν εὐχάριστον θέσιν νὰ ἀναγγεῖλη ὅτι ἀπὸ 1ης ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΥ 1970 ἀνέλαθε τὴν

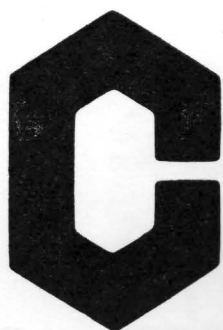
ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΑΝ

τῶν χρωμάτων καὶ χημικῶν προϊόντων διὰ τὴν
ΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΝ, ΒΥΡΣΟΔΕΨΙΑΝ, ΧΑΡΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ, ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ κλπ.

Τῶν Παγκοσμίως γνωστῶν Οἰκῶν:

J. R. GEIGY S.A. Βασιλείας - Ἑλβετίας
CLEMENS TRUMPLER Βόρμς - Γερμανίας

Τύποις: ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ Κ. ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΣ
Καλλιγᾶ 27, Τηλ. 668.681, 661.411 667.879



Ἐξάγομεν

- Χημικά προϊόντα: ὀργανικά - ἀνόργανα - κεκαθαυμένα
- Λιπάσματα
- Παρασκευάσματα διὰ τὴν προστασίαν φυτῶν
- Ἄνιλίνη καὶ βαφικὰς ὕλας
- Εἶδη πλαστικῶν: πλαστικά δάπεδα, συνθετικά δέρματα, σακκοῦλες δι' ἀμπαλλάζ PVC.
- POLVAMIDE σὲ κόκκους.
- Καπρολακτάμην
- Εἶδη ἀπὸ καουτσούκ - ἔλαστικά
- Φωτογραφικὸν χαρτί.

CHIMIMPORT

2, STEFAN KARADJA STREET, SOFIA - BULGARIA
CABLES: CHIMIMPORT-SOFIA, TELEX: 522 557

ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΙ: ΕΜΠΟΡΙΚΟΝ ΤΜΗΜΑ ΤΗΣ ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ ΒΟΥΛΓΑΡΙΚΗΣ ΠΡΕΣΒΕΙΑΣ
(ΑΘΗΝΑΙ - ΥΨΗΛΑΝΤΟΥ 63 - ΤΗΛ. 716.120)

Sulzer – Escher Wyss
— Old-established suppliers to the chemical industry!

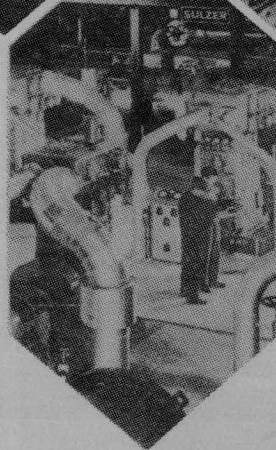
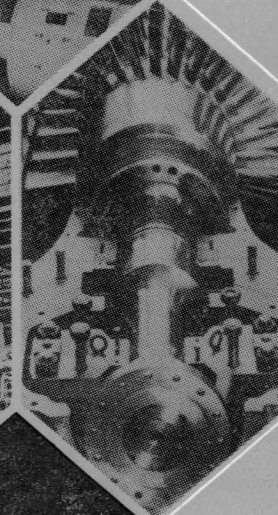
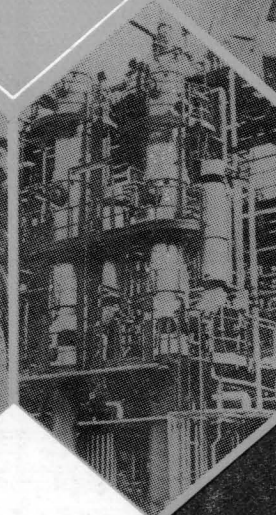
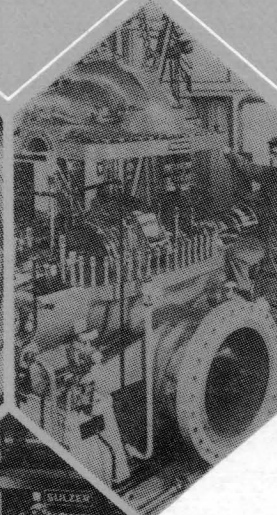
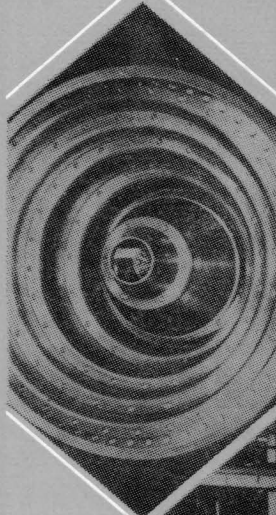
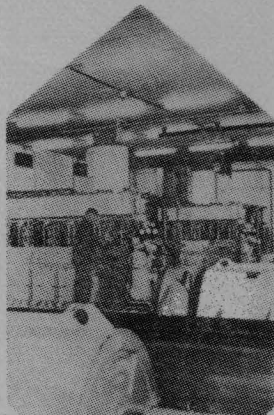
Production Programme:

Diesel engines
 Energy generators
 and regenerators
 Air and gas compression
 and liquefaction
 Heating, refrigerating and
 air-conditioning plant
 Separating
 and drying equipment
 Control valves, fittings
 and actuation systems
 Evaporation plant
 Gamma-irradiation equipment
 Pumps

Starch boilers and half-stuff
 processing installations
 Foundry products

For reactor technology:

Reactor pressure vessels
 Safety shields
 Steam generators
 Pumps
 Steel and
 spheroidal graphite iron
 Low temperature installations
 for nuclear research



**At the
 Achema:**

Processing technology
 Hall 4 D 16-17, E 17-18
 (Sulzer-Escher Wyss)

Nuclear technology
 Hall 5A F 12-13
 (Sulzer)

Cooling towers. Open-air
 exhibition area B 12-14
 (Escher Wyss, Lindau)

Pumps
 Hall 5 H 10-J 10
 (Sulzer and Weise & Monski)

SULZER®

**ESCHER
 WYSS®**

21.7e

■ Sulzer Brothers Limited, CH-8401 Winterthur ■ Escher Wyss AG, P. O. Box, CH-8023 Zürich ■ Sulzer Brothers Ltd., Bainbridge House, Bainbridge Street, GB-London W. C. 2 ■ Sulzer Bros. Inc., 19 Rector Street, USA-New York, N. Y. 10006 ■ Sulzer Brothers/Escher Wyss, Middle East Consulting Office, Starco Building (North), 9th Floor, Rooms 916-918-920, P. O. Box 5317, Beirut (Lebanon) ■ SULZER East Asia Central Office, K5, International Building, 360 Orchard Road, Killiney Road P. O. Box 22, Singapore 9 ■ Brown Boveri-Sulzer Turbomachinery Ltd., P. O. Box, CH-8023 Zürich

NAUTEC O.E.

Th. G. Pappas - A. A. Halkiopoulos General Agents of the **SULZER** Group of Companies
 18 Valaoritou Street - Athens 134 - Tel.: 636.402-639.359 - Telex: 215716 PapaGR - Athens