

# ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διακοσμοῦ Ἐπιτροπή: Α. Α. Δεληγιάννης, Γ. Α. Βάρβουλης, Α. Δ. Σαραντίτης, Ε. Ε. Συνοδινός, Γ. Α. Γεωργακόπουλος

## Η ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΙΣ ΤΩΝ ΠΤΩΧΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

ὑπὸ JEAN MUSELLE,  
χημικοῦ-μεταλλουργοῦ, Συμβούλου μηχανικοῦ.

Ειοήχθη τῇ 10ῃ Δεκεμβρίου 1937.

Ἡ Ἑλλάς ἐξῆγε μέχρι πρό ἐτῶν τινῶν σημαντικώτατας ποσότητας μεταλλευμάτων καὶ μεταλλουργικῶν ἐμπλουτισμάτων τοῦ ψευδαργύρου. Ἡ ἐξαγωγή αὕτη ἀνεκότη τελευταίως, πιθανώτατα λόγω τῆς ἐξαντλήσεως τῶν πλουσιωτέρων στρωμάτων. Ἀντιθέτως ὑφίστανται ἐν Ἑλλάδι κολοσσιαία ἀποθέματα πτωχῶν μεταλλευμάτων ψευδαργύρου τὰ ὅποια παραμένουσι ἀνεκμετάλλευτα. Ἐξαιρετικῆς ἐπικαιρότητος εἶναι ἐπομένως τὸ κατωτέρω ἄρθρον, γραφέν ἐδικῶς διὰ τὰ «Χημικὰ Χρονικά», εἰς τὸ ὅποιο περιέχονται καὶ πολλαὶ παρατηρήσεις τοῦ συγγραφέως διὰ πρώτην φοράν δημοσιευόμεναι.

Σ.τ.Δ.Ε.

Τὰ μεταλλεύματα τοῦ ψευδαργύρου χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰς ἀκολουθοῦσας βιομηχανίας:

- α) εἰς τὴν παραγωγήν τοῦ μεταλλικοῦ ψευδαργύρου διὰ θερμικῆς ὁδοῦ,
- β) εἰς τὴν παραγωγήν τοῦ μεταλλικοῦ ψευδαργύρου δι' ἠλεκτρολυτικῆς ὁδοῦ,
- γ) εἰς τὴν παραγωγήν τοῦ λιθοπονίου καὶ
- δ) εἰς τὴν παραγωγήν τοῦ λευκοῦ τοῦ ψευδαργύρου.

Τὰ μεταλλεύματα ταῦτα περιλαμβάνουσι διάφορα εἶδη ὀρυκτῶν, τὰ ὅποια δύνανται νὰ ταξινομηθοῦν εἰς δύο μεγάλας κατηγορίας ὑπὸ τὰ ὀνόματα τῶν πλεντῶν καὶ τῶν καλαμινῶν. Αἱ πλένται εἶναι ὀρυκτὰ θειοῦχα, ἐνῶ αἱ καλαμίνας ἀποτελοῦν ὁμάδα διαφόρων ὀρυκτολογικῶν εἰδῶν.

Διὰ τοῦ ὀνόματος καλαμίνας θὰ ἔπρεπε κατ' οὐσίαν νὰ προσδιορίζεται μόνον ὁ ἐν τῇ φύσει ἀπαντώμενος πυριτικὸς ψευδαργυρὸς, ἀλλ' ἡ ὀνομασία αὕτη χρησιμοποιεῖται καὶ διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τοῦ ψευδαργυρίτου ( $ZnO$ ), τοῦ ὑδροψευδαργυρίτου ( $[ZnOH]_2CO_3$ ), τοῦ βιλλεμίτου ( $Zn_2SiO_4$ ), τοῦ σμιθσονίτου ( $ZnCO_3$ ), τοῦ φραγκλινίτου ( $[Zn, Mn]O \cdot Fe_2O_3$ ), μάλιστα δὲ καὶ ὀρυκτῶν ἀρσενικοῦχων, φωσφορούχων κ.λ., ὡς ὁ ἀδαμίνης ( $Zn[ZnOH]AsO_4$ ), ὁ ταρβουττίτης ( $Zn[ZnOH]PO_4$ ), ὁ χοπεΐτης ( $Zn_3[PO_4]_2 \cdot 4H_2O$ ) κ.λ.

Εἰς τὰς κατωτέρω γινομένης παρατηρήσεις ἐλήφθησαν ὑπ' ὄψει μόνον τὰ μὴ θειοῦχα μεταλλεύματα τοῦ ψευδαργύρου. Τὰ θειοῦχα μεταλλεύματα ὑφίστανται φρῦξιν πρὸ τῆς περαιτέρω χρησιμοποίησεως τῶν εἰς οὗς ἀνεφέρθη σκοπός, μετὰ δὲ τὴν φρῦξιν ὑπεισέρχονται εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν καλαμινοῦχων μεταλλευμάτων.

**Ἀξία τῶν φυσικῶν μεταλλευμάτων τοῦ ψευδαργύρου.**

Ἡ παραγωγή ψευδαργύρου διὰ τῆς θερμικῆς ὁδοῦ ἀποτελεῖ τὴν ἀρχαιοτέραν βιομηχανίαν

κατεργασίας μεταλλευμάτων τοῦ ψευδαργύρου. Ἡ πείρα ἐκ τῆς βιομηχανίας ταύτης ἐχρησίμευσεν ὡς βάσις διὰ τὴν σύνταξιν τύπων, οἵτινες διέπουν τὸ ἐμπόριον τῶν μεταλλευμάτων τοῦ ψευδαργύρου. Οἱ τύποι οὗτοι, ἐκ πρώτης ὄψεως, φαίνονται ὡς παρουσιάζοντες διαφορὰς μεταξύ τῶν, ἐν τούτοις ὅμως διὰ τῆς ἐπιλύσεως τῶν λαμβάνονται τελείως παραπλήσιοι ἀριθμοί, καὶ δύνανται ἐπομένως νὰ ὑπαχθοῦν ὑπὸ ἓνα γενικὸν τύπον τῆς ἀκολουθοῦσας μορφῆς

$$V=0.95P.(T-E)-F$$

ἐνθα

$V$  = ἡ ἀξία κατὰ τόννον μεταλλεύματος τοῖφ λιμένα προορισμοῦ,

$P$  = ἡ ἀξία τῆς μονάδος τοῦ ψευδαργύρου ἐντὸς τοῦ μεταλλεύματος, ἦτοι ἡ ἀξία 10 κιλῶν spelter εἰς τὴν τιμὴν τοῦ Λονδίνου,

$T$  = ἡ περιεκτικότης ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν τοῦ μεταλλεύματος εἰς μεταλλικὸν ψευδαργυρον,

$E$  = ἡ ἀπώλεια μετάλλου κατὰ τὴν ἐπεξεργασίαν ἀναγομένη κατὰ τόννον μεταλλεύματος καὶ

$F$  = τὰ ἔξοδα κατεργασίας κατὰ τόννον μεταλλεύματος.

Ἡ τιμὴ τοῦ  $F$ , ἡ παριστώσα τὰ ἔξοδα κατεργασίας, δύνανται νὰ ληφθῇ ὡς ἐξισουμένη πρὸς 13 μονάδας μετάλλου, ἦτοι 130 κιλά, εἰς τὴν τιμὴν τοῦ spelter ἐν Λονδίῳ, διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ τιμὴ τοῦ ψευδαργύρου κυμαίνεται ἐντὸς κανονικοῦ ἐπιπέδου, ἦτοι εἰς λίρας 20 ἕως 25 κατὰ τόννον. Εἰς περιόδους κρίσεως ἢ ὑποτιμήσεως, ὁ ἀριθμὸς οὗτος ὑφίσταται σημαντικὴν αὔξησιν.

Ἡ ἀπώλεια λαμβάνεται συνήθως ὡς ἀντιπροσωπεύουσα τὴν ἀξίαν 7 μονάδων.

ὑπὸ τοὺς ὅρους τούτους, καὶ ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας τιμῶν, ἡ ἀξία τοῦ τόννου μεταλλεύ-

ματος ψευδαργύρου δύναται να εκτιμηθῆ ὡς ἀκολούθως :

$$\begin{aligned} V &= 0,95 P (T-7) - 13 P = \\ &= P (0,95 T - 6,65) - 13 P = \\ &= P (0,95 T - 19,65) \end{aligned}$$

Ἡ τιμὴ τοῦ V μηδενίζεται ἐπομένως εἰς τὴν περίπτωσιν, καθ' ἣν

$$0,95 T = 19,65 \quad \eta \quad T = 20,68.$$

Ἐκ τοῦ ἀνωτέρω συλλογισμοῦ δυνάμεθα νὰ ἐξαγάγωμεν τὸ συμπέρασμα ὅτι, διὰ τὸν παραγωγὸν μεταλλικὸν ψευδαργύρου κατὰ τὴν θερμικὴν μέθοδον, μεταλλεύματα ἔχοντα περιεκτικότητα ψευδαργύρου κατωτέραν τοῦ 20 ἔως 21% ἔχουν ἀρνητικὴν ἀξίαν. Εἰς τὴν περιεκτικότητα ταύτην ἡ ἀξία τοῦ μεταλλεύματος εἶναι μηδέν. Μόνον δὲ ἄνω τοῦ 20,68% εἰς μεταλλικὸν ψευδαργύρον, ἀποκτᾶ τὸ V θετικὴν τιμὴν καὶ αὐξάνει ἀπὸ τοῦ σημείου τούτου γοργῶς, ἐφ' ὅσον ἐκάστη μονὰς πληρώνεται διὰ 95% τῆς ἀξίας τῆς.

Τὸ ὄριον τοῦτο ὅμως τῆς περιεκτικότητος δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἔχη ἐφαρμογὴν καὶ διὰ τὸν παραγωγὸν τοῦ μεταλλεύματος, διὰ τὸν ὁποῖον τὸ ὄριον τοῦ συμφέροντος τῆς ἐκμεταλλεύσεως εἶναι σημαντικῶς ἀνώτερον τῆς περιεκτικότητος 20,68% εἰς ψευδαργύρον. Ἡ τιμὴ, τὴν ὁποίαν ἀπολαμβάνει ὁ μεταλλευτὴς ὀφείλει νὰ καλύψῃ τὰ ἐξοδα τῆς ἐκμεταλλεύσεως, τῆς μεταφορᾶς ἀπὸ τοῦ μεταλλείου μέχρι τοῦ λιμένος τῆς φορτώσεως, τὰ ἐξοδα φορτώσεως καὶ τὸν ναύλον. Ἐπι πλεον ἡ τιμὴ αὕτη ὀφείλει νὰ περιλαμβάνῃ καὶ ἱκανοποιητικὸν περιθώριον κέρδους.

Ἐπὶ τοὺς εὐνοϊκώτερος ὄρους τιμῆς μετάλλου, κόστους ἐξορύξεως ἐν τῷ μεταλλείῳ, εὐχερείας μεταφορᾶς μέχρι τοῦ τόπου τῆς φορτώσεως, ἐξόδων φορτώσεως καὶ ναύλου, καὶ ἂν ἀκόμη αἱ ἀπαιτήσεις τοῦ ἐκμεταλλευτοῦ εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὸ κέρδος του εἶναι περιορισμέναι, ἐν μετάλλευμα ψευδαργύρου περιεκτικότητος κάτω τῶν 30% εἰς μεταλλικὸν ψευδαργύρον δὲν ἔχει ἐμπορικὴν ἀξίαν. Ἐὰν μία οἰαδήποτε τῶν ἀνωτέρω συνθηκῶν εἶναι ἢ καταστῆ δυσμενής, ὡς π. χ. ἡ τιμὴ τοῦ ναύλου, τὸ ἐλάχιστον τοῦτο ὄριον αὐξάνει καὶ δύναται νὰ φθάσῃ ἐνίοτε εἰς ἀριθμοὺς τόσοσιν ὑψηλοῦς, ὥστε ἡ ἐκμετάλλευσις ὀρισμένων μεταλλείων νὰ καθίσταται παροδικῶς ἢ μονίμως ἀσύμφορος.

Οἱ μεταλλευταὶ προσεπάθουν, ὅταν ἡ μοναδικὴ κατανάλωσις συνίστατο ἀπὸ τὴν βιομηχανίαν θερμικῆς παραγωγῆς μεταλλικὸν ψευδαργύρου, νὰ ἐμπλουτίσουν τὰ μεταλλεύματά των διὰ νὰ τὰ φέρουν εἰς περιεκτικότητα καθιστῶσαν αὐτὰ ἐμπορεύσιμα. Αἱ συνήθως χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι ἦσαν ἢ μηχανικὴ κατεργασία, ἢ διαπύρωσις τῶν καλαμινῶν, ἢ ἀφαίρεισις τῶν στείρων ἢ πτωχῶν τεμαχίων κατόπιν διαλογῆς διὰ χειρὸς κ.λ. Τοῦτο ὅμως πῦξανε τὰς δαπάνας ἐκμεταλλεύσεως καὶ συνεπήγετο ἀκίνητοποιήσεις, αἱ ὁποῖαι ἀφ' ἑτέρου δὲν ἦτο δυνατόν νὰ δικαιολογηθοῦν ἐὰν αἱ ποσότητες

τῶν μεταλλευμάτων δὲν ἦσαν ἀντιστοίχως μεγάλαι. Ἡ μηχανικὴ κατεργασία καὶ ὁ διαχωρισμὸς προεκάλουν τὴν συσσώρευσιν τεραστίων ποσοτήτων ὑπολειμμάτων μικρᾶς περιεκτικότητος.

Τοιοιουτρόπως μέχρι τῆς ἐμφάνισεως τῶν βιομηχανιῶν τοῦ λιθοπονίου, τοῦ λευκοῦ τοῦ ψευδαργύρου διὰ τῆς ἀμέσου μεθόδου καὶ τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ ψευδαργύρου, παρέμενον εἰς τὰ μεταλλεῖα κολοσσιαῖαι ποσότητες ψευδαργύρου εἴτε ὑπὸ τὴν μορφήν πτωχοῦ ὑλικοῦ, εἴτε ἀνεκμετάλλευτοι, εἴτε εἰς σωροὺς ἀπορριμμάτων. Εἶναι φυσικὸν ὅτι αἱ νέαι βιομηχανίαι ψευδαργύρου καὶ τῶν προϊόντων του ἐπέδωξαν νὰ χρησιμοποιήσουν ἐπωφελῶς τὸ μέχρι τότε ἄνευ οὐδεμιᾶς ἀξίας ἀπόθεμα τοῦτο τοῦ μετάλλου.

#### Μέθοδος ἀπ' εὐθείας χρησιμοποίησεως πτωχῶν καὶ συμπλόκων μεταλλευμάτων ψευδαργύρου ἄνευ προγενεστέρου ἐμπλουτισμοῦ.

Εἰς τὰς Ἠνωμένας Πολιτείας τῆς Ἀμερικῆς ὑφίστανται σημαντικώτατα κοιτάσματα φραγκλινίτου, ὀρυκτολογικοῦ εἴδους περιέχοντος ὀξειδία ψευδαργύρου, σιδήρου καὶ μαγγανίου. Τὸ ὑπέδαφος τῶν Ἠνωμένων Πολιτειῶν, τὸ ὁποῖον περιέχει σχεδὸν τὸ σύνολον τῶν ὀρυκτῶν καὶ μεταλλευμάτων τῶν χρησίμων εἰς τὴν βιομηχανίαν, διακρίνεται διὰ τὴν ἔλλειψιν μεταλλευμάτων μαγγανίου. Ἡ προσπάθεια διὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ εἰς τὸν φραγκλινίτην περιεχομένου μαγγανίου ὑπὸ μορφήν κατάλληλον διὰ τὰς σιδηρουργικὰς ἐφαρμογὰς ἦτο ἐπομένως φυσικὴ συνέπεια.

Ὁ Wetherill ἐσκέφθη ἐν ἀρχῇ νὰ κατεργασθῇ τὰ μεταλλεύματα ταῦτα εἰς κατακόρυφον κάμινον μὲ τὸν σκοπὸν νὰ λάβῃ σιδηρομαγγάνιον, ἀνάλογον πρὸς τὸ ἐν τῇ σιδηρουργικῇ βιομηχανίᾳ ὑπὸ τὸ ὄνομα Spiegeleisen<sup>1)</sup> λαμβανόμενον. Ὁ εἰς τοὺς φραγκλινίτας περιεχόμενος ψευδαργύρος καθίστα ὅμως τὴν κατεργασίαν τῶν εἰς κατακόρυφους καμίνους διὰ τὴν λήψιν σιδηρομαγγανίου ἀδύνατον, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐπέβαλλε τὸν προκαταρκτικὸν ἀποχωρισμὸν τοῦ ψευδαργύρου. Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον ὁ Wetherill ἐπενόησε τὸ 1857, εἰδικὸν τύπον καμίνου, ἧτις φέρει τὸ ὄνομά του, ἐν τῇ ὁποίᾳ ὁ ψευδαργύρος ἀνάγεται εἰς μεταλλικὴν κατάστασιν, ὑπὸ τὴν μορφήν ἀτμῶν, οἱ ὁποῖοι ὀξειδοῦνται πρὸς ὀξειδίων ψευδαργύρου, συλλεγόμενον εἰς εἰδικοὺς θαλάμους ἐκτὸς τῆς καμίνου. Δεδομένου ὅτι οἱ φραγκλινίται εἶναι μεταλλεύματα ἐλεύθερα μολύβδου καὶ μεγάλης ὁμοιομορφίας ἐν τῇ συστάσει των, ἐλήφθη ἐκ τῆς κατεργασίας ταύτης ὀξειδίων ψευδαργύρου μεγάλης λευκότητος, τὸ ὁποῖον ἐχρησιμοποίηθη ὡς ἐξαιρετικῆς ποιότητος ἐλαιόχρωμα. Ἡ μέ-

<sup>1)</sup> Εἶδος χυτοσιδήρου μὲ περιεκτικότητα 5-20% Mn καὶ μέχρι 5% C.



θοδος αυτή εφαρμόζεται έκτοτε εις τὰς Ἠνω-  
 μένας Πολιτείας διὰ τὴν παραγωγὴν σημαντι-  
 κῆς ποσότητος λευκοῦ τοῦ ψευδαργύρου, χρη-  
 σιμοποιουμένου εις τὰς βιομηχανίας παραγω-  
 γῆς ἐλαιοχρωμάτων καὶ καουτσούκ. Ἡ αὐτὴ μέ-  
 θοδος εφαρμόζεται καὶ ἐν Εὐρώπῃ διὰ τὴν κα-  
 τεργασίαν διαφόρων μεταλλευμάτων (ὄξειδίων)  
 τοῦ ψευδαργύρου, πτωχῶν εἰς μόλυβδον, κάδ-  
 μιον, ἀρσενικόν καὶ ἀντιμόνιον.

Ἀποτελεῖ αὐτὴ μίαν ἐκ τῶν πολλῶν μεθό-  
 δων κατεργασίας μεταλλευμάτων ψευδαργύρου  
 δι' ἀφίπτασέως (volatilisation), αἱ ὁποῖαι  
 ἐφηρμόσθησαν ἢ ἐδοκιμάσθησαν καὶ παλαιότε-  
 ρον ἀκόμη ἀπὸ ὅ,τι ἡ μέθοδος Wetherill. Μία  
 ἐκ τῶν μεθόδων τούτων, ἡ καλουμένη μέθοδος  
 Wälz καὶ ἐκμεταλλουμένη ὑπὸ τοῦ οἴκου  
 Krupp Grusonwerk, χρησιμοποιεῖται ἤδη ἐν με-  
 γάλῃ κλίμακί διὰ τὴν κατεργασίαν πτωχῶν με-  
 ταλλευμάτων πρὸς τὸν σκοπὸν τῆς αὐξήσεως  
 τῆς περιεκτικότητος τοῦ ψευδαργύρου εἰς προΐ-  
 όντα καλούμενα μεταλλουργικὰ ὄξειδια. Περί  
 αὐτῆς θὰ ἔχωμεν τὴν εὐκαιρίαν νὰ ἐπανέλθω-  
 μεν κατωτέρω.

### Βιομηχανία λιθοπονίου καὶ ἠλεκτρολυτι- κοῦ ψευδαργύρου.

Αἱ δύο αὗται βιομηχανίαι ἐξετάζονται ὁμοῦ,  
 διότι ἔχουν ἓν κοινὸν χαρακτηριστικόν : τὴν πα-  
 ραγωγὴν διαλυμάτων θεικοῦ ψευδαργύρου, ὅ-  
 σον τὸ δυνατόν καθαρωτέρων.

Τὰ χρησιμεύοντα διὰ τὴν παραγωγὴν τῶν  
 διαλυμάτων τούτων μεταλλεύματα περιέχουν ἢ  
 δύνανται νὰ περιέχουν τὰ ἀκόλουθα στοιχεῖα  
 ἐκτὸς τοῦ ψευδαργύρου : Pb, Cd, As, Sb, Ni,  
 Co, Fe, Mn, Cu, CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cl. Ἀ-  
 κόμη δὲ καὶ ἄλλας προσμίξεις, αἱ ὁποῖαι ἀπαν-  
 τῶνται σπανιώτερον, ὡς βαρυτίνην, φθορίτην,  
 βανάδιον, τιτάνιον κ.λ.

Ὡρισμένοι βιομηχανίαι ἐπεχείρησαν ἐν ἀρ-  
 χῇ νὰ παρασκευάσουν τὸ διάλυμα τοῦ θεικοῦ  
 ψευδαργύρου διὰ τῆς ἀπ' εὐθείας προσβολῆς  
 διὰ θεικοῦ ὀξέος καλαμινῶν καὶ πτωχῶν κα-  
 λαμινοῦχων ὑπολειμμάτων ἢ συμπλόκων θειού-  
 χων ὀρυκτῶν τοῦ ψευδαργύρου καὶ σφαλεριτού-  
 χων ὑπολειμμάτων μετὰ τὴν προκαταρκτικὴν  
 φρῶξιν.

Ὅλα τὰ ἀνωτέρω ἀναφερθέντα στοιχεῖα, τὰ  
 ὁποῖα θὰ ἠδύναντο ν' ἀποτελέσουν συστατικὰ  
 ἢ προσμίξεις τῶν μεταλλευμάτων, πλὴν τοῦ πυ-  
 ριτικοῦ ὀξέος καὶ τῆς ἄλουμίνης, διαλύονται καὶ  
 εἰς τὸ ἀραιὸν ἀκόμη θεικόν ὄξύ. Ἐξαιρέσει τοῦ  
 μολύβδου καὶ τοῦ ἄσβεστίου, τῶν ὁποίων τὰ θει-  
 κὰ ἄλατα εἶναι ἀδιάλυτα ἢ ἐλάχιστα διαλυτὰ εἰς  
 τὸ ὕδωρ, τὰ ὑπόλοιπα ἄλατα ἀνευρίσκονται ἐν  
 τῷ διαλύματι μετὰ τοῦ ψευδαργύρου. Ἐκ τῆς κα-  
 τεργασίας ταύτης ἔχομεν ἐπομένως διάλυμα πε-  
 ριέχον ἢ δυνάμενον νὰ περιέχῃ ψευδάργυρον,  
 κάδμιον, ἀρσενικόν, ἀντιμόνιον, νικέλιον, κοβάλ-  
 τιον, σίδηρον, μαγγάνιον, χαλκόν καὶ μαγνήσιον  
 ὡς θεικὰ ἢ καὶ χλωριούχα ἄλατα. Εἰς τὸ διά-

λυμα ὑπάρχει ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα, σημαντικόν  
 εἰς ὄγκον καὶ βάρος ἐὰν τὰ μεταλλεύματα εἶναι  
 πτωχὰ, συνιστάμενον ἐκ μίγματος θεικοῦ μο-  
 λύβδου καὶ ἄσβεστίου, πυριτικοῦ ὀξέος, ἄλουμί-  
 νης καὶ μέρους τῶν ἄλλων περιεχομένων στοι-  
 χείων, ὅσα δὲν διελύθησαν ὀλοκληρωτικῶς.

Τὸ διάλυμα τοῦτο πρέπει νὰ διηθηθῇ. Ἐὰν  
 τὸ πυριτικόν ὄξύ περιείχετο εἰς τὸ προσβληθὲν  
 ὑλικόν μερικῶς ἢ ὀλικῶς ὑπὸ μορφήν πυριτικῆς  
 ἐνώσεως, διασπωμένης ὑπὸ τοῦ θεικοῦ ὀξέος  
 ὑπὸ τὰς συνθήκας ἐργασίας, σχηματίζεται κα-  
 τὰ τὴν διάλυσιν πυριτικόν ὄξύ λίαν κολλοειδές,  
 τὸ ὁποῖον δυσχεραίνει τὴν διήθησιν καὶ συγκρα-  
 τεῖ σημαντικόν μέρος τοῦ διαλύματος, μὴ δυνά-  
 μενον νὰ παραληφθῇ διὰ πλύσεως. Ἴνα ἀποφευ-  
 χθῇ τὸ μειονέκτημα τοῦτο θὰ ἔπρεπε τὸ πυριτι-  
 κόν ὄξύ νὰ ἀφυδατωθῇ μέχρι ξηροῦ, πρᾶγμα τὸ  
 ὁποῖον συνεπάγεται δαπάναν μεγαλυτέρας ἀπὸ  
 τὴν ἀξίαν τοῦ συγκρατουμένου ὑλικοῦ.

Ὅπωςδήποτε τὸ ὑπόλειμμα, εὐρισκόμενον  
 ὑπὸ λεπτόν διαμερισμόν λόγῳ τῆς προγενεστέ-  
 ρας κονιοποιήσεως τοῦ μεταλλεύματος διὰ τὴν  
 πλήρη διαλυτοποίησιν τοῦ ψευδαργύρου, συγ-  
 κρατεῖ σημαντικόν ὄγκον διαλύματος. Μέγα  
 μέρος τοῦ διαλύματος τούτου δύναται ν' ἀ-  
 νακτηθῇ, διὰ τῆς πλύσεως τοῦ ὑπολείμματος,  
 τὸ λαμβανόμενον ὅμως διάλυμα ἐκ τῶν ὑδά-  
 των τῆς πλύσεως εἶναι τόσο ἀραιόν, ὥστε  
 νὰ μὴ δύναται νὰ ἐνωθῇ μετὰ τὸ ἀρχικόν διά-  
 λυμα. Ἴνα ἀνακτηθῇ ὁ ἐνταῦθα περιεχόμε-  
 νος ψευδάργυρος θὰ ἔπρεπε νὰ κατακρημνισθῇ  
 οὗτος ὑπὸ τὴν μορφήν προΐόντος μικρᾶς πάν-  
 τῃ δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἔχῃ ἱκανοποιητικὴν ἀ-  
 πόδοσιν, ἄνευ ἀπωλείων ψευδαργύρου καὶ ὀξέος  
 καὶ ἄνευ περιττῶν δαπανῶν καὶ δυσχερειῶν ἐν  
 τῇ παραγωγῇ.

Τὸ μόνον εἰς τὸ ὑπόλειμμα περιεχόμενον  
 στοιχεῖον, τὸ ὁποῖον παρουσιάζει ἐνδιαφέρον,  
 εἶναι ὁ μόλυβδος. Τὰ μολυβδόυχα ὑπολείμματα  
 ἀρχίζουσι ν' ἀποκτοῦν ἀξίαν μολύβδου μόνον ἐφ'  
 ὅσον ἔχουν περιεκτικότητα μεγαλυτέραν τοῦ 8%.  
 Ἐὰν ἐπομένως τὸ μετάλλευμα περιεῖχε 4% εἰς  
 μόλυβδον καὶ 16% εἰς ψευδάργυρον, ἐπὶ πλέον  
 δὲ καὶ ἀναλόγους ποσότητας σιδήρου, μαγγα-  
 νίου, μαγνησίας, αἱ ὁποῖαι διαλύονται εἰς τὸ  
 θεικόν ὄξύ, τὸ βάρος τοῦ ὑπολείμματος θὰ εἶ-  
 ναι περίπου 60-65% τοῦ ἀρχικοῦ βάρους. Οὕ-  
 τω τὰ 4 kg τοῦ μολύβδου θὰ περιέχωνται εἰς  
 60 ἕως 65 kg ὑπολείμματος, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον  
 ἀντιστοιχεῖ εἰς περιεκτικότητα 6,5% μολύβδου  
 ἐν τῷ ὑπολείμματι. Ἐπομένως κατὰ τὴν μέ-  
 θοδον ταύτην ἢ ἀνάκτησις τοῦ μολύβδου δὲν  
 εἶναι δυνατὴ, παρὰ ἐὰν τὸ κατεργασθὲν ὑ-  
 λικόν ἔχῃ μεγάλην περιεκτικότητα μολύβδου.  
 Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἀκόμη εἶναι ζη-  
 τημα ἂν ἢ ἀνάκτησις τοῦ μολύβδου παρουσιάζ-  
 ηι οἰκονομικόν ἐνδιαφέρον λόγῳ τῶν ὑψηλῶν  
 δαπανῶν καὶ τῆς μεγάλης ποσότητος τοῦ χα-  
 νομένου θεικοῦ ὀξέος.

ος με-  
 αχω-  
 στίων  
 κότη-  
 τῶν  
 ψευ-  
 ἠλεκ-  
 ἄ με-  
 γύρου  
 ἀνεκ-  
 ον. Εἰ-  
 αργύ-  
 χρη-  
 οῦ οὔ-  
 ου.  
 εως  
 τῶν  
 ου  
 ερικῆς  
 φραγ-  
 τος ὁ-  
 ου. Τὸ  
 ποῖον  
 ὄν καὶ  
 βιομη-  
 ἄλλευ-  
 ἦν με-  
 εχομέ-  
 ἄ τὰς  
 φυσι-  
 εργα-  
 ρυφόν  
 αγγά-  
 ρυγικῇ  
 λαμ-  
 ριεχό-  
 εργα-  
 ἰὰ τὴν  
 μα τὸ  
 ποχω-  
 ἂν τοῦ-  
 ἂν τύ-  
 τῇ ὀ-  
 κλικὴν  
 ὁποῖοι  
 συλ-  
 ῆς κα-  
 ἰαι με-  
 γάλῃς  
 θῆ ἐκ  
 γύρου  
 οποιή-  
 Ἡ μέ-  
 5-20 %

Τὸ ὑπόλειμμα περιέχει ἀκόμη θεικὸν ἀσβέστιον: καὶ τὸ ἐνταῦθα καταναλισκόμενον θεικὸν ὀξύ ἀποτελεῖ πλήρη ἀπώλειαν.

Τὸ μετὰ τὴν διήθησιν λαμβανόμενον διάλυμα πρέπει νὰ καθαρισθῆ ἀπὸ τὰς περιεχομένας προσμίξεις. Τὸ διάλυμα εἶναι πάντοτε ἐλαφρῶς ὀξινο καὶ πρέπει νὰ καταστῆ βασικὸν διὰ ν' ἀφαιρεθῆ ὁ σίδηρος καὶ τὸ μαγγάνιον. Τὰ μέταλλα ταῦτα εὐρίσκονται ἐν τῷ διαλύματι ὑπὸ τὴν μορφήν ἰόντων κατωτέρου σθένους καὶ πρέπει, ἵνα καταστῆ δυνατὴ ἡ δι' ὑδρολύσεως κατακρήμνισις των, νὰ ὀξειδωθοῦν εἰς τὰ ἰόντα τοῦ ἀνωτέρου σθένους. Ὁ σίδηρος θὰ ἠδύνατο νὰ ὀξειδωθῆ διὰ τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος, ἢ ἀντιδράσει ὅμως αὕτη εἶναι βραδυτάτη, ἰδίως ἂν ἡ ποσότης τοῦ περιεχομένου σιδήρου εἶναι σημαντικὴ. Τὸ θεικὸν ὑπομαγγάνιον ἔχει ἀνάγκην ὀξειδωτικοῦ σώματος δραστικωτέρου τοῦ ἀέρος, ἵνα μετατραπῆ εἰς θεικὸν μαγγάνιον. Ἡ χλωριούχος ἄσβεστος δὲν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ διότι δέον ν' ἀποφεύγεται ἡ ὑπαρξίς χλωρίου εἰς τὸ διάλυμα. Τὸ ὀξυγονοῦχον ὕδωρ καὶ τὸ ὄζον εἶναι πολὺ ἀκριβὰ ἀντιδραστήρια καὶ ὡς ἐκ τούτου χρησιμοποιεῖται γενικῶς τὸ ὑπερμαγγανικὸν κάλιον ἐν μεγάλῃ περισσεΐᾳ. Ἐὰν ἡ περιεκτικότης σιδήρου καὶ μαγγανίου ἐν τῷ διαλύματι εἶναι μεγάλη, ἢ κατανάλωσις τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου καθίσταται λίαν σημαντικὴ, ὡς ἐκ τούτου δὲ καὶ ἐλαφρῶς ἠϋξημένη περιεκτικότης σιδήρου καὶ μαγγανίου εἰς τὰ πτωχὰ μεταλλεύματα ψευδαργύρου καθιστᾷ ταῦτα ἄχρηστα διὰ τὴν παραγωγὴν διαλύματος θεικοῦ ψευδαργύρου διὰ τὴν βιομηχανίαν λιθοπονίου καὶ ἠλεκτρολυτικοῦ ψευδαργύρου.

Μετὰ τὴν ὀξειδωσιν καὶ τὸν διαχωρισμὸν τοῦ σιδήρου καὶ τοῦ μαγγανίου τὸ διάλυμα πρέπει νὰ διηθηθῆ, ἢ διήθησις δὲ αὕτη εἶναι λίαν δυσχερὴς ἐὰν ἡ ποσότης τοῦ ἰζήματος εἶναι μεγάλη, λόγῳ τῆς κολλοειδοῦς καταστάσεως αὐτοῦ. Ἡ κατακρήμνισις τοῦ σιδήρου καὶ τοῦ μαγγανίου προκαλεῖ καὶ τὸν διαχωρισμὸν μέρους τοῦ ἀρσενικοῦ καὶ τοῦ ἀντιμονίου ὑπὸ τὴν μορφήν ἀρσενικοῦ καὶ ἀντιμονικοῦ σιδήρου καὶ μαγγανίου, ἀλλ' ὁ οὕτως ἐπιτυγχανόμενος διαχωρισμὸς οὐδέποτε εἶναι πλήρης καὶ ἐπομένως τὸ διάλυμα δύναται νὰ περιέχῃ ἀκόμη, παρὰ τὸν ψευδάργυρον, καὶ κάδμιον, ἀρσενικόν, ἀντιμόνιον, νικέλιον, κοβάλτιον, μαγνήσιον κ.λ.

Τὸ θεικὸν μαγνήσιον πρακτικῶς δὲν εἶναι δυνατόν ν' ἀποχωρισθῆ τοῦ διαλύματος. Τὰ ἄλλα μέταλλα, ὄντα ὀλιγώτερον ἠλεκτροθετικὰ ἀπὸ τὸν ψευδάργυρον, κατακρημνίζονται εἰς ἐλαφρῶς ὀξινο διάλυμα διὰ κόνεως ψευδαργύρου, ἥτοι διὰ ψευδαργύρου ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ. Τοῦτο ὅμως δὲν ἰσχύει καὶ διὰ τὸ μαγνήσιον καὶ ἐπομένως τὸ θεικὸν μαγνήσιον παραμένει εἰς τὸ διάλυμα. Τὸ γεγονός τοῦτο διὰ μὲν τὸ λιθοπόνιον δὲν παρουσιάζει ἄλλο μειονέκτημα πλὴν τῆς ἐλαφρᾶς ἀλλοιωσεως τῆς ποιότη-

τος τοῦ προϊόντος, τὸ ὅποion κατακρημνίζεται μὲ μικρὰν περιεκτικότητα μαγνησίας, ἥτις παρουσιάζει τὴν περιεκτικότητα τοῦ θεικοῦ βαρίου ἐλαφρῶς ἠϋξημένην ὡς πρὸς τὴν τοῦ θεικοῦ ψευδαργύρου. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ ψευδαργύρου ὅμως, τὸ κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἀναγεννῶμενον θεικὸν ὀξύ περιέχει καὶ τὸ σύνολον τοῦ θεικοῦ μαγνησίου, τοῦ ὁποῖου ὡς εἶναι ἐπόμενον ἢ περιεκτικότης αὐξάνει μετὰ πᾶσαν νέαν προσβολὴν καὶ νέαν ἀναγέννησιν.

Τοιοῦτοτρόπως τὸ θεικὸν μαγνήσιον συσσωρεύεται συνεχῶς εἰς τὰ διαλύματα, ἐνῶ ταυτοχρόνως ἢ ἐκάστοτε διαλύσεις τῆς  $MgO$  καταναλίσκει θεικὸν ὀξύ ἀποτελοῦν καθαρὰν ἀπώλειαν. Ἡ μαγνησία ἀποτελεῖ ἐπομένως στοιχεῖον ἀνεπιθύμητον εἰς τὰ μεταλλεύματα τοῦ ψευδαργύρου. Ὁ συγγραφεὺς τοῦ ἄρθρου τούτου ἐγνώρισε βιομηχάνους ἠλεκτρολυτικοῦ ψευδαργύρου, οἵτινες ἐπέβαλλον εἰς τὰ συμβόλαια ἀγορᾶς μεταλλεύματος ὄρον περὶ πλήρους ἐλλείψεως καὶ ἰχνῶν μαγνησίας.

Τὰ εἰς τὸ διάλυμα περιεχόμενα ὑπόλοιπα μέταλλα κατακρημνίζονται, ὡς ἤδη ἐλέχθη, εἰς μεταλλικὴν κατάστασιν διὰ τῆς κόνεως τοῦ ψευδαργύρου, ἐκ τῆς ὁποίας δέον νὰ χρησιμοποιηθῆ ἰκανὴ περίσσεια. Τὸ κόστος τοῦ ψευδαργύρου ὑπὸ τὴν μορφήν ταύτην εἶναι ὑψηλότερον πάσης ἄλλης μορφῆς ἐκ τῶν χρησιμοποιουμένων πρώτων ὕλων. Ἐν τῇ πραγματικότητι ὁ ψευδάργυρος οὗτος δὲν χάνεται, διότι ἡ μὲν διαλυθεῖσα ποσότης αὐτοῦ ὑπάρχει εἰς τὸ διάλυμα, ἢ δὲ περίσσεια ἀνευρίσκεται κατὰ τὴν διήθησιν τῶν ἀποβληθέντων μετάλλων ὁμοῦ μετ' αὐτῶν. Διὰ κατεργασίας τοῦ ὑπολείμματος τῆς διηθήσεως ταύτης διὰ θεικοῦ ὀξέος ἀνακτᾶται καὶ ἡ περίσσεια τῆς κόνεως τοῦ ψευδαργύρου.

Διὰ τῆς συντόμου ταύτης ἐπισκοπήσεως ἐπεχειρήσαμεν νὰ καταδείξωμεν τὰ μειονεκτήματα, τὰ ὁποῖα συνεπάγεται ἡ παρουσία συχνότατα ἀνευρισκομένων προσμίξεων εἰς τὰ μεταλλεύματα τοῦ ψευδαργύρου. Τὰ μειονεκτήματα ταῦτα καθίστανται τοσοῦτῳ μᾶλλον σοβαρά, ὅσον αἱ περιεκτικότητες τῶν ἐν λόγω προσμίξεων εἶναι μεγαλύτεραι. Ὡς ἐκ τούτου ταχέως ἐγκατελείφθη ἡ χρησιμοποίησις πτωχῶν μεταλλευμάτων ψευδαργύρου εἰς τὰς βιομηχανίας λιθοπονίου καὶ ἠλεκτρολυτικοῦ ψευδαργύρου, ἀντιθέτως δὲ ἐπεχειρήθη ὁ διαχωρισμὸς τῶν προσμίξεων τούτων δι' ἐμπλουτισμοῦ τῶν μεταλλευμάτων.

#### Ἐμπλουτισμὸς τῶν πτωχῶν καὶ συμπλόκων μεταλλευμάτων ψευδαργύρου διὰ φυσικῶν μεθόδων.

Τὰ πτωχὰ καὶ συμπλοκα μεταλλεύματα τοῦ ψευδαργύρου δύνανται νὰ ἐμπλουτισθοῦν διὰ φυσικῶν μεθόδων, καὶ δὴ ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ εἰδικοῦ βάρους, ἢ δι' ἐπιπλεύσεως (flottation). Ἡ ἐφαρμογὴ τῶν φυσικῶν μεθόδων εἶναι δυνατὴ



μόνον όταν επιτευχθή δια μηχανικής λειοτριβήσεως ν' αποκτήση τὸ ὑλικὸν τοιαύτην λεπτότητα, ὥστε ν' αποτελοῦν ἰδίους κόκκους τὰ μέγιστα νὰ διαχωρισθῶν συστατικά. Ἡ πρό-πόθεσις αὕτη καθίσταται ἐνίοτε ἀνεπιτευκτος, ἰδίως ὅταν τὸ μετάλλευμα συνίσταται ἀπὸ ἓν στεῖρον πέτρωμα διαπεποτισμένον ἀπὸ τὸ μεταλλοφόρον ὑλικὸν ἢ ἂν συνίσταται ἀπὸ κόκκους μεταλλεύματος καὶ συνδρόμου τόσον μικροῦς καὶ τόσον λεπτομερῶς ἀναμεμιγμένους, ὥστε νὰ μὴ εἶναι δυνατὴ ἡ εἰς διακεκριμένους κόκκους χρησίμου καὶ στεῖρου ὑλικοῦ λειοτριβήσις αὐτοῦ, ὅσονδῆποτε καὶ ἂν προχωρήσωμεν εἰς τὴν κονιοποίησην.

Διὰ τῆς μηχανικῆς παρασκευῆς ἐπιτυχάνεται πολλάκις ὁ διαχωρισμὸς τοῦ μεταλλεύματος εἰς δύο μέρη: ἄφ' ἑνὸς εἰς ἓν συμπλοκὸν μεταλλοφόρον ἐμπλούτισμα, καὶ ἄφ' ἑτέρου εἰς ὑλικὸν μὴ στεῖρον μὲν, ἀλλὰ πτωχὸν εἰς μέταλλα. Αἱ καλαμῖναι δὲν εἶναι ἐπιδεκτικαὶ κατεργασίας κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην. Τὰ θειοῦχα μεταλλεύματα παρουσιάζονται εὐνοϊκώτερα διὰ τοιαύτην κατεργασίαν, ἀλλ' ἂν παρίσταται ἀνάγκη νὰ προχωρήσῃ πολὺ ἡ κονιοποίησις διὰ νὰ χωρισθῶν οἱ κόκκοι τοῦ χρησίμου ἀπὸ τοῦ στεῖρου, τὰ μικρότερα σωματίδια δὲν ὑπακούουν πλέον εἰς τοὺς νόμους, ἐπὶ τῶν ὁποίων βασιζέται ἡ μέθοδος τῆς μηχανικῆς παρασκευῆς.

Ἡ μέθοδος τῆς ἐπιπλεύσεως ἐχρησιμοποιήθη ἐπιτυχῶς διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν συμπλόκων θειούχων ὀρυκτῶν ἀπὸ τοῦ συνδρόμου. Ὁ ἀποχωρισμὸς οὗτος ἦτο ἐν ἀρχῇ συλλογικός, βραδύτερον δὲ ἐπετεύχθη ὁ ἐκλεκτικὸς ἀποχωρισμὸς, ἦτοι ὅχι μόνον ὁ ἀποχωρισμὸς ἀπὸ τοῦ συνδρόμου ἑνὸς συμπλόκου μεταλλοφόρου ὑλικοῦ, ἀποτελουμένου ἀπὸ διάφορα θειοῦχα ὀρυκτά, ἀλλὰ καὶ ὁ ἀποχωρισμὸς ἑκάστου τῶν συστατικῶν τοῦ μεταλλοφόρου ὑλικοῦ ἀπὸ τὰ ὑπόλοιπα.

Ἡ ἐπιπλευσις ἐφαρμόζεται, κατὰ γενικὸν κανόνα, καλῶς ἐπὶ τῶν θειούχων ὀρυκτῶν, οὐχὶ ὅμως καὶ ἐπὶ τῶν καλαμινῶν. Παρέχει ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα μόνον δι' ὠρισμένον μέγεθος κόκκων, τὸ ὁποῖον δὲν ἐξαρκεῖ πάντοτε διὰ τὸν χωρισμὸν τῶν σωματιδίων τοῦ χρησίμου καὶ τοῦ συνδρόμου. Ἐὰν ἡ κονιοποίησις γίνῃ τόσον λεπτομερῆς, ὥστε νὰ ἐπιτευχθῇ ὁ χωρισμὸς οὗτος, συμβαίνει καὶ ἐνταῦθα ὅ,τι καὶ διὰ τὴν μηχανικὴν παρασκευὴν ἀνωτέρω ἐλέχθη, δηλαδὴ τὰ πολὺ μικρὰ σωματίδια δὲν ἀκολουθοῦν τοὺς νόμους τῆς ἐπιπλεύσεως. Αὕτη ἐπηρεάζεται σημαντικῶς ἀπὸ τὴν ἐσωτερικὴν τριβὴν τῶν ἐν ὕδατι αἰωρημάτων τῶν ὑπὸ κατεργασίαν ὑλικῶν.

Αἱ φυσικαὶ μέθοδοι δὲν παρέχουν ἐπομένως γενικὴν λύσιν τοῦ ζητήματος τοῦ ἐμπλουτισμοῦ τῶν πτωχῶν μεταλλευμάτων τοῦ ψευδαργύρου. Προκαλοῦν πολλάκις προκαταρκτικὸν καθαρισμὸν τοῦ ὑλικοῦ, τοῦ ὁποῖου ἡ ἀπ' εὐθείας διάλυσις ὑπὸ τοῦ θεικοῦ ὀξέος θὰ συνεπήγγο

τὰ ἀνωτέρω συντόμως μνημονευθέντα μειονεκτήματα. Δύνανται ὅμως νὰ ἀφίσουν ὑφιστάμενα καθ' ὀλοκληρίαν ὠρισμένα ἐκ τῶν μειονεκτημάτων τούτων, ἐνίοτε σημαντικωτάτων.

Οὕτως, ἐπὶ παραδείγματι, ἀνεγνωρίσθη ὅτι περιεκτικότης κοβαλτίου μεγαλύτερα τοῦ ἐνὸς χιλιοστογράμμου κατὰ λίτρον διαλύματος θεικοῦ ψευδαργύρου περιέχοντος 80 γραμμ. ψευδαργύρου κατὰ λίτρον, παρεμποδίζει ἀφαντάστως τὴν ἠλεκτρόλυσιν τοῦ διαλύματος τούτου. Εἰς τὴν περίπτωσιν μεταλλεύματος περιέχοντος 20 % εἰς ψευδάργυρον, ἀρκεῖ τὸ μετάλλευμα νὰ περιέχῃ 1:80.000 τῆς περιεκτικότητος ταύτης εἰς διαλυτὸν κοβάλτιον, ἦτοι 0,00025 %, ἵνα καθίσταται πρακτικῶς ἀδύνατος ἡ ἠλεκτρόλυσις. Ποῦ θ' ἀνευρεθῇ τὸ κοβάλτιον τοῦτο μετὰ τὸν ἐμπλουτισμὸν τοῦ μεταλλεύματος; Εἶναι πιθανόν ὅτι θὰ παραμείνῃ ὀλοκληρικῶς μετὰ τοῦ στεῖρου, εἶναι ὅμως καὶ πιθανόν ὅτι θὰ παραληφθῇ καθ' ὀλοκληρίαν καὶ εἰς τὸ ψευδαργυροῦχον ἐμπλούτισμα. Ἐπομένως ὁ προκαταρκτικὸς καθαρισμὸς ὁ γενόμενος κατὰ τὰς φυσικὰς μεθόδους δύναται νὰ εἶναι λίαν ἐλλιπής.

Εἰς τὰς περιπτώσεις ὅπου ὁ προκαταρκτικὸς διαχωρισμὸς τοῦ χρησίμου ἀπὸ τοῦ στεῖρου ὑλικοῦ δὲν δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ ἢ ἐνδείκνυται τόσον λεπτομερῆς κονιοποίησις, ὥστε αἱ φυσικαὶ μέθοδοι νὰ εἶναι πρακτικῶς ἀνεφάρμοστοι, δέον νὰ χρησιμοποιοῦνται χημικαὶ ἢ μεταλλουργικαὶ μέθοδοι, διότι δι' αὐτῶν προσβάλλεται αὐτὸ τοῦτο τὸ μῶριον.

#### Χημικαὶ καὶ μεταλλουργικαὶ μέθοδοι ἐμπλουτισμοῦ.

Αἱ δι' ὑγρᾶς ὁδοῦ χημικαὶ μέθοδοι, αἱ ὁποῖαι θὰ ἠδύναντο νὰ ἐφαρμοσθῶν εἰς τὴν ὑπὸ μελέτην περίπτωσιν, θὰ συνίσταντο εἴτε εἰς τὴν διάλυσιν μόνον τοῦ ψευδαργύρου εἴτε εἰς τὴν διάλυσιν ὅλων τῶν ἀνεπιθυμητῶν στοιχείων. Ἡ ἀπ' εὐθείας διάλυσις τῶν πτωχῶν μεταλλευμάτων δύναται νὰ παραλληλισθῇ πρὸς μίαν τοιαύτην μέθοδον, εἶδομεν δὲ ἀνωτέρω ποῖα μειονεκτήματα συνεπάγεται αὕτη. Θὰ ἦτο δυσχερέστατον νὰ εὔρεθῃ ἀντιδραστήριον, τὸ ὁποῖον θὰ ἐπέδρα ἀποκλειστικῶς ἐπὶ τοῦ ψευδαργύρου κατ' ἀντιδιαστολήν πρὸς ὅλα τὰ ἄλλα στοιχεία, τὰ ὁποῖα θὰ ἠδύναντο νὰ συνοδεύουν αὐτόν. Ἀκόμη δυσκολώτερον θὰ ἦτο νὰ εὔρεθῃ ἓν ἀντιδραστήριον, τὸ ὁποῖον θὰ ἐπέδρα ἐπὶ ὅλων τῶν προσμίξεων ἐξαιρέσει τοῦ ψευδαργύρου. Εἰς εἰδικὰς τινὰς περιπτώσεις θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἐκλεγθῇ ἓν ἀντιδραστήριον διαλύον τὸν ψευδάργυρον ὁμοῦ μετὰ τῶν ὀλιγώτερον ἐπιβλαβῶν προσμίξεων ἢ τὰς μᾶλλον ἐνοχλητικὰς προσμίξεις μόνον. Τοῦτο ὅμως θὰ ἠδύνατο νὰ εὔρη ἐφαρμογὴν μόνον εἰς ὅλας ἐξαιρετικὰς περιπτώσεις.

Ἐὰν ὑποβληθῇ ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἐπαρκοῦς θερμοκρασίας εἰς κατάλληλον κάμινον, μετάλ-

λευμα θρυμματισθέν μέχρις ίκανού μεγέθους (παντός πολύ μεγαλύτερου από ό,τι απαιτούν αί φυσικαί μέθοδοι) και άναμιχθέν μετ' άνθρακος άναγωγής, επιτυγχάνεται ή άναγωγή εις τήν μεταλλικήν κατάστασιν του ψευδαργύρου, του μολύβδου, του άρσενικού, του άντιμονίου και του καδμίου, τὰ δὲ οὕτω σηματοζόμενα μέταλλα άφίπτα νται υπό κατάστασιν άτμών. Οί μεταλλικοί άτμοί έρχόμενοι εις έπαφήν μετά του άτμοσφαιρικού άέρος όξειδούνται. Οὕτω τὰ καπναέρια τής καμίνου συμπαρασύρουν μεταλλικά όξειδια τών μνημονευθέντων μετάλλων, τὰ όποια δύνανται ν' άποχωρισθοῦν από τὰ φέροντα ταῦτα άέρια διά τών γνωστών μεθόδων. Τά υπόλοιπα συστατικά του μεταλλεύματος, τὰ μη πτητικά εις τήν έπικρατούσαν θερμοκρασίαν έν τή καμίνω, παραμένουν ως ύπολείμματα και έκκενοῦνται.

Αὕτη εἶναι ή άρχή τών λεγομένων μεθόδων άφιπτάσεως, μεταξύ τών όποίων κατατάσσεται και ή μέθοδος του Krupp, καλουμένη μέθοδος Wälz. Η ιδέα τής άφιπτάσεως τών μετάλλων και τής μετέπειτα όξειδώσεως αὐτών, ίνα έπιτευχθῆ ή άποχωρισμός αὐτών από του στείρου, δέν εἶναι νέα. Η μέθοδος αὕτη εἶχε και εις δοκιμὰς ύποβληθῆ και βιομηχανικώς μετ' έπιτυχίας έφαρμοσθῆ από αἰώνος και πλέον. Θα ήτο μακρόν νά γίνη ένταῦθα ή έξιστόρησις τών προσπαθειών τούτων, αλλά πρέπει νά τονισθῆ ότι επί τής αὐτῆς άρχῆς βασίζεται και ή μέθοδος Wetherill. Ο συγγραφεὺς του άρθρου τούτου έφήρμοσε τήν μέθοδον ταύτην τό 1915, ήτοι 12 όλα έτη πρό τής αίτήσεως εύρεσιτεχνίας του οἴκου Krupp.

Κατά τήν βιομηχανικήν έφαρμογήν τής μεθόδου αἱ δράσεις δέν έξελίσσονται τόσον πλήρως, όσον έξετέθησαν θεωρητικώς άνωτέρω. Η άναγωγή και ή άφιπτάσις οὐδέποτε εἶναι πλήρεις. Τὰ συλλεγόμενα όξειδια περιέχουν έπομένως μόνον μεταβλητάς ποσότητας τών πτητικών μετάλλων, ή δὲ άπόδοσις δύνανται νά έχη βαθμόν 90 %. Έξ άλλου μέρος του στείρου, τό εις λεπτοτέραν κόβιν εύρισκόμενον, παρασύρεται μηχανικώς υπό τών καπναερίων όμοῦ μετά τών άφιπταμένων μετάλλων, και προκαλει τήν ύπαρξιν νέων προσμίξεων εις τὰ διά τής μεθόδου ταύτης ληφθέντα μεταλλουργικά όξειδια εις τρόπον, ώστε ταῦτα νά εἶναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθοῦν μόνον δίκην άκατεργάστου πρώτης ύλης. Η μέθοδος Wetherill προβλέπει ειδικὰς διατάξεις διά τήν άποφυγήν συμπαρασυρμού κονιορτοῦ, άλλ' αἱ διατάξεις αὐται δέν δύνανται νά έφαρμοσθοῦν επί μεθόδων συνεχούς λειτουργίας. Η πορεία τής κατεργασίας ταύτης δύνανται νά έπηρεασθῆ οὐσιωδώς και υπό τής εὐηκτικότητας του στείρου, ως έκ τούτου δὲ και ή μέθοδος τής άφιπτάσεως δέν δύνανται νά έφαρμοσθῆ επί όλων τών μεταλλευμάτων, πάντως όμως εἶναι γενικωτέρας έφαρμογῆς από ό,τι αἱ φυσικαί μέθοδοι. Παρου-

σιάζει ακόμη αὕτη σημαντικώτατα πλεονεκτήματα έναντι τών φυσικῶν μεθόδων, όταν τὰ λαμβανόμενα όξειδια πρόκειται νά χρησιμεύσουν διά τήν λήψιν καθαρῶν διαλυμάτων θεικού ψευδαργύρου.

Τὰ όξειδια ταῦτα αποτελοῦνται έπομένως έκ μίγματος ZnO, CdO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και μεταβλητῶν ποσοτήτων μη πτητικῶν συστατικῶν του μεταλλεύματος μηχανικώς συμπαρασυρομένων, τὰ όποια θα ήδύναντο νά περιορισθοῦν διά προσεκτικῆς έργασίας.

Θά προσπαθῆσωμεν ήδη νά έκθέσωμεν τὰ πλεονεκτήματα, τὰ όποια παρουσιάζει ή προσβολή τών όξειδίων τούτων έναντι τής άπ' εὐθείας προσβολῆς πτωχῶν ή συμπλόκων μεταλλευμάτων.

1) Η άσβεστος και ή μαγνησία παραμένουσιν εις τό υπόλειμμα τής άναγωγῆς. Έπομένως άποφεύγεται ή κατανάλωσις όξέος διά τήν διάλυσιν τών συστατικῶν τούτων και ή συσσώρευσις του θεικού μαγνησίου εις τὰ διαλύματα του θεικού όξέος κατά τήν παραγωγήν ήλεκτρολυτικού ψευδαργύρου.

2) Τό μόνον υπόλειμμα τής διαλύσεως εἶναι ή θεικός μόλυβδος, μικροῦ σχετικῶς όγκου και βάρους, όστις δέν συγκρατεῖ μετά τήν διήθησιν μεγάλας ποσότητας διαλύματος, οἷας συγκρατεῖ τό πολύ μεγαλύτερον υπόλειμμα κατά τήν άπ' εὐθείας προσβολήν τών πτωχῶν και συμπλόκων μεταλλευμάτων. Έπομένως επιτυγχάνεται οἰκονομία ψευδαργύρου και όξέος.

3) Ο μόλυβδος άνακτᾶται, οἰαδήποτε και άν εἶναι ή περιεκτικότης του έντός του κατεργασθέντος μεταλλεύματος, υπό μορφήν θεικού μολύβδου, όστις περιέχει πρακτικῶς 60% εις μόλυβδον. Λαμβάνεται όθεν έμπορεύσιμον υλικόν και καθίσταται πάντοτε δυνατή ή άξιοποίησις του μετάλλου τούτου.

4) Τό πυριτικόν όξύ παραμένει εις τό υπόλειμμα τής άναγωγῆς και έλάχιστα ένδιαφέρει άν τουτο περιέχεται εις τό μέταλλευμα υπό μορφήν πυριτικῶν άλάτων διασπωμένων υπό του θεικού όξέος. Η διήθησις διευκολύνεται και δέν παρατηρεῖται άπώλεια θεικού ψευδαργύρου, ή όποῖος θα συνεκρατεῖτο υπό του κολλοειδοῦς πυριτικού όξέος.

5) Ο σίδηρος και τό μαγγάνιον παραμένουν εις τό υπόλειμμα τής άναγωγῆς, έξαιρέσει τών μηχανικῶς συμπαρασυρομένων υπό τών καπναερίων μικρῶν ποσοτήτων. Η όξειδωσις άπαιτεῖ έπομένως πολύ μικροτέραν ποσότητα ύπερμαγγανικού καλίου. Η διήθησις εἶναι πολύ εύκολωτέρα και ή υπό τών υδροξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου συγκρατουμένη ποσότης διαλύματος θεικού ψευδαργύρου περιορίζεται αίσθητῶς. Η πλῴσις του υπόλειμματος εἶναι δυνατή, ως και ή άμεσος χρησιμοποίησις του λαμβανομένου ύδατος πλύσεως. Έπομένως και εις τήν περίπτωσιν ταύτην παρατηρεῖται μικροτέρα άπώλεια θεικού όξέος και



ψευδαργύρου από ό,τι εις την άπ' ευθείας προσβολήν του μεταλλεύματος.

6) Το νικέλιον, το κοβάλτιον και ο χαλκός παραμένουν όμοιος εις το υπόλειμμα της άναγωγής. Ο άποχωρισμός των έπομένως δεν είναι άναγκαίος, πράγμα το όποϊον είναι έξαιρετικής σπουδαιότητας, άν ληφθούν ύπ' όψιν αί συναντώμεναι δυσκολίαι άποχωρισμού του νικελίου και του κοβαλτίου. Διά του τρόπου τούτου άποφεύγονται σημαντικώταται δαπάναι εις κόνιν ψευδαργύρου, μάλιστα δέ και άλλων άκριβωτέρων άντιδραστηρίων, των όποίων καθίσταται ένίστε άναγκαία ή χρησιμοποίησις διά την κατακρήμνισιν του νικελίου και του κοβαλτίου.

Ο έμπλουτισμός του ψευδαργύρου διά μεταλλουργικής όδοϋ είναι συνήθως κατά τι δαπανηρότερος από τον έμπλουτισμόν διά μηχανικής παρασκευής ή δι' έπιπλεύσεως. Τοϋτο όμως άντισταθμίζεται σχεδόν πάντοτε από τα πλεονεκτήματα, τα όποια παρέχει ή μέθοδος αύτη εις την παρασκευήν των καθαρών διαλυμάτων του θειικού ψευδαργύρου διά τας βιομηχανίας λιθοπονίου και ήλεκτρολυτικού ψευδαργύρου.

### Συμπεράσματα

Συμφώνως προς τ' άνωτέρω ή μέθοδος της άφιπτάσεως είναι ή έπιδεχομένη γενικωτέραν έφαρμογήν διά την άξιοποίησιν των πτωχών και συμπλόκων μεταλλευμάτων του ψευδαργύρου. Αύτη όμως δεν είναι κατ' άπόλυτον τρόπον έφαρμόσιμος επί παντός είδους μεταλλεύματος. Η εύτηκτικότητα του συνδρομού δύναται να είναι σημαντικόν έμπόδιον εις την χρησιμοποίησιν της μεθόδου ταύτης. Έάν πρόκειται να κατεργασθούν μεταλλεύματα, των όποίων το σύνδρομον θ' άπετελειτό σχεδόν άποκλειστικώς από όρυκτόν άδιάλυτον εις το θεικόν όξϋ και με μικράς περιεκτικότητας μεταλλοφόρων συστατικών, έξαιρέσει του ψευδαργύρου, θά συνέφερε μάλλον ή άπ' ευθείας προσβολή του μεταλλεύματος διά θειικού όξέος, άντι της έξαγωγής του όξειδίου δι' άφιπτάσεως. Εις τοιαύτης φύσεως ζητήματα δεν είναι δυνατόν να δοθῆ γενικός κανών. Έκάστη περίπτωσης αποτελεϊ είδικήν περίπτωση. Έκαστον μετάλλευμα πρέπει να έξετασθῆ κατ' ίδίαν, ή δέ χρησιμοποιηθησομένη μέθοδος πρέπει να έκλεγῆ μόνον μετά την έκτέλεσιν μεθοδικών πειραμάτων. Διότι πολλάκις συμβαίνει ώστε μεταλλεύματά τινα να είναι άνεπίδεκτα κατεργασίας κατά πάσας τας γνωστάς μεθόδους.

Αντιθέτως είναι δυνατόν να διατυπωθῆ ό ίσχυρισμός ότι ή μέθοδος της άφιπτάσεως, διά του έπιτυγχανομένου προκαταρκτικού καθαρισμού του μεταλλεύματος διά ξηράς όδοϋ και της διευκολύνσεως του καθαρισμού δι' ύγρας όδοϋ, κατέστησε δυνατήν την χρησιμοποίησιν πτωχών και συμπλόκων μεταλλευμάτων του ψευδαργύρου εις την βιομηχανίαν του λιθοπονίου και του λευκού του ψευδαργύρου, τα όποια

ήσαν μέχρι τότε άνεπίδεκτα κατεργασίας διά των έτέρων μεθόδων έμπλουτισμού.

(Μετάφρασις Άντ. Δεληγιάννη)

## MISE EN VALEUR DES MINERAIS DE ZINC PAUVRES ET COMPLEXES

Par JEAN MUSELLE, Ingénieur-Conseil.

On emploie les minerais de zinc dans les industries du zinc métal par voie thermique, du zinc métal par voie électrolytique, du lithopone et du blanc de zinc.

La valeur des minerais de zinc est déterminée par des formules établies sur l'industrie de la fabrication du zinc métal par voie thermique, d'après lesquelles les minerais de zinc n'ont de valeur pour l'acheteur qu'à partir de la teneur de 20 à 21%, et pour l'exploitant, à partir de 30% dans les meilleures conditions. Il reste donc en place et dans les haldes beaucoup de minerais pauvres et complexes inutilisables dans la fabrication par voie thermique,

La méthode Wetherill est un procédé d'utilisation directe des minerais de zinc pauvres et complexes sans préparation préalable.

Dans l'industrie du lithopone et du zinc électrolytique il faut préparer des solutions très pures de sulfate de zinc. Si l'on veut les préparer en attaquant directement les minerais pauvres et complexes par l'acide sulfurique, cela donne lieu à des nombreux inconvénients. Il faut enrichir ces minerais pour éliminer en grande partie les éléments gênants.

On peut tirer par enrichissement des minerais de zinc pauvres et complexes des concentrés par préparation mécanique ou par flottation, mais ces procédés ne donnent pas une solution assez générale du problème; ils atténuent certains inconvénients de l'attaque directe et en laissent subsister d'autres entièrement.

Les méthodes chimiques et métallurgiques de concentration par voie humide ne sont guère applicables en aucun cas. La méthode par volatilisation, dans le genre du procédé Wälz, donne la solution la plus générale du problème. Lorsque les minerais sont destinés aux industries du lithopone et du zinc électrolytique, cette méthode chaque fois qu'elle est applicable atténue très fort les inconvénients résultant de l'attaque des minerais pauvres tels-que. Cette méthode de concentration est en général plus chère que la préparation mécanique et la flottation, mais cela n'est souvent qu'apparent, si l'on tient compte des avantages qu'elle présente.

Elle produit une épuration préalable par voie sèche de la matière zincifère. Elle n'est pas toujours applicable et son emploi ne se justifie pas d'une façon absolue. Dans de telles questions il faut faire l'examen du minerai dont on dispose et le soumettre à des essais par les diverses méthodes de concentration pour déterminer celle qui lui convient le mieux.

## ΠΕΡΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ\*

Υπό Γ. Δ. ΚΟΥΜΟΥΛΟΥ

Εισήχθη τῇ 3ῃ Δεκεμβρίου 1937

Ἡ ἀνάγκη νὰ γνωρίσωμεν τὰ φαινόμενα, τῶν ὁποίων ἔδρα εἶναι ἡ ὀρική ἐπιφάνεια, ὅπως εἶναι ἡ προσρόφησης, ὁ σχηματισμὸς σταθερῶν μικρο-ετερογενῶν συστημάτων δηλ. τῶν κολλοειδῶν, ἡ κατάλυσις, ἡ ζύμωσις κ.λ., ἐδημιούργησε τὸν κλάδον τῆς φυσικοχημείας τῆς ἐπιφανείας.

Ἡ στατιστικὴ καὶ θερμοδυναμικὴ βᾶσις τῶν φαινομένων ἐπιφανείας καὶ γενικῶς ἡ ἐνεργητικὴ αὐτῶν ἀντίληψις ἐτέθη ὑπὸ τῶν Gibbs, van der Waals, Nernst, Helmholtz μὲ τὰς ἐργασίας των ἐπὶ τῆς ἐπιφανειακῆς ἐνεργείας κ. λ. δυναμικῶν ἐπιφανείας

Σήμερον πλῆθος ἐπιστημόνων συμβάλλουν εἰς τὴν ἔρευναν τῆς φυσικοχημείας τῆς ἐπιφανείας. Ἰδιάζουσαν θέσιν κατέχουν τὰ ὀνόματα τῶν Freundlich, Langmuir, Adam, Rideal κ. ἄ. Ὅλοι ὁμοῦ συνέβαλον εἰς τὴν δημιουργίαν μιᾶς διδιαστάτου μοριακῆς ἀντιλήψεως. Ὁ διδιάστατος αὐτὸς κόσμος ἔχει δυναμικὰ ἀνάλογα μὲ τὸν τριδιάστατον μοριακὸν κόσμον, ἀλλὰ μὲ τὴν διδιάστατον αὐτὴν ἀντίληψιν δυνάμεθα νὰ ἀντιληφθῶμεν ὅλα τὰ φαινόμενα τοῦ μοριακοῦ προσανατολισμοῦ ἐπὶ ὀρικῆς ἐπιφανείας.

Μεγάλην ὥθησιν εἰς τὴν μελέτην τῶν ἀνωτέρω φαινομένων ἔδωκεν ἄφ' ἑνὸς ἡ ἔρευνα διὰ τὴν ἐρμηνείαν τῶν βιολογικῶν φαινομένων, ἄφ' ἑτέρου ἡ ἐξυπηρέτησις βιομηχανικῶν ἀναγκῶν.

Ἡ συγκέντρωσις ἐν τῇ ὀρικῇ ἐπιφανείᾳ ὁμογενῶν φάσεων εἶναι διάφορος ἢ ἐν τῇ μάζῃ αὐτῶν. Ἡ μελέτη ἄφ' ἑνὸς τῆς κινητικῆς τοῦ φαινομένου αὐτοῦ, ἄφ' ἑτέρου τῶν δυνάμεων, αἵτινες προκαλοῦν τὴν ἄνισον αὐτὴν κατανομὴν ἀνήκουν εἰς τὴν σπουδὴν τῆς προσροφήσεως. Εἶναι φανερόν ὅτι ἔχομεν τόσας μορφὰς προσροφήσεως ὅσας καὶ ὀρικὰς ἐπιφανείας ὁμογενῶν καταστάσεων. Δὲν θὰ ἀσχοληθῶμεν ἐν τοῖς κατωτέρω μὲ ὠρισμένην μορφήν προσροφήσεως ἀλλ' ἀναλόγως μὲ τὴν ἀνάγκην τοῦ νὰ ἐφαρμόσωμεν καλύτερον τὰς διαφόρους θεωρίας. Ἡ μορφή προσροφήσεως ἀερίου ὑπὸ στερεοῦ ἀποτελεῖ, λόγῳ τῶν πειραματικῶν εὐκολιῶν, τὴν μορφήν ἐφαρμογῆς ὅλων τῶν θεωριῶν.

Ἡ ἐπέκτασις τῶν θεωριῶν καὶ εἰς τὰς λοιπὰς μορφὰς εἶναι δυνατὴ, διότι ἡ κατάστασις τοῦ προσροφηθέντος σώματος εἰς τὴν ὀρικήν ἐπιφάνειαν εἶναι πάντοτε σχεδὸν ἡ αὐτή. Τὸ συμπέρασμα τοῦτο εἶναι ἀναγκαῖον μετὰ τὰς ἐργασίας τῶν Hardy, Langmuir καὶ Har-

kins. Οὕτως αἱ δυνάμεις τῆς προσροφήσεως αὐτίζονται μὲ τὰς χημικὰς δυνάμεις καὶ ἀντὶ μιᾶς παχείας στοιβάδος προσροφηθέντων μορίων εἰς τὴν ὀρικήν ἐπιφάνειαν ὑπάρχει μόνον μονομοριακὴ στοιβάς εἰς τὴν ὁποίαν ἀναλόγως τοῦ μεγέθους τῶν μορίων καὶ τῆς ὑπάρξεως εἰς αὐτὰ πολικῶν ὁμάδων ἔχομεν καὶ καθωρισμένον προσανατολισμὸν τῶν μορίων.

Καὶ ὅσον μὲν ἀφορᾷ τὰς δυνάμεις προσροφήσεως, θὰ πρέπει νὰ ἐπεκτείνωμεν τὴν ἀρχικὴν ἰδέαν τοῦ Langmuir καὶ νὰ διακρίνωμεν δύο κυρίως τύπους δυνάμεων προσροφήσεως α) ὅταν τὸ μόριον συγκρατεῖται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας μὲ φυσικὰς δυνάμεις, τὰς δυνάμεις van der Waals καὶ β) ὅταν ἐπέρχεται ἠλεκτρονιακὴ μεταβολὴ τοῦ προσροφηθέντος καὶ τοῦ προσροφούντος μορίου, ὁπότε ἔχομεν ἕνα τύπον χημικῆς ἀντιδράσεως. Ἡ δὲ ὑπαρξίς τῶν μονομοριακῶν στοιβάδων τόσον ἐπὶ στερεῶν, ὅσον καὶ ἐπὶ ὑγρῶν ἔχει πολλαπλῶς ἀποδειχθῆ διὰ μεθόδων χημικῶν, ὀπτικῶν, ἠλεκτρικῶν καὶ θερμικῶν.

1) Ἡ θερμοιωνικὴ ἐκπομπὴ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας καθαρῶν ἐπιφανειῶν εἶναι διάφορος παρὰ εἰς κεκαλυμμένας. Οἱ Langmuir, Becker, Kingdon μετεχειρίσθησαν τὴν μέθοδον αὐτὴν καὶ διὰ χαμηλὰς θερμοκρασίας.

2) Ἡ παρουσία ἢ ἀπουσία προσροφηθέντων μορίων ἐκδηλοῦται διὰ τῶν σχημάτων τῶν περιθλωμένων ἠλεκτρονίων ἐπὶ μεταλλικῆς πλακός. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀνήκει εἰς τοὺς Davisson καὶ Germer. Ἡ ἀνάγκη ὑψηλοῦ κενοῦ ἐμποδίζει τὴν μέθοδον αὐτὴν νὰ καταστῇ γενικὴ.

3) Ἐπίσης ἡ τιμὴ τῆς φωτοηλεκτρικῆς ἐκπομπῆς δύναται νὰ πληροφορήσῃ ἂν μία ἐπιφάνεια καλύπτεται ἢ ὄχι. Ἡ μέθοδος προτάθη ὑπὸ τοῦ Ives.

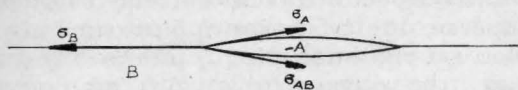
4) Ὁ Drude ἔδειξε θεωρητικῶς ὅτι ὅταν πεπεπωμένον φῶς ἀνακλῶμενον μεταβάλλῃ καὶ τὸ πλάτος καὶ τὴν φάσιν τῶν δύο συνιστωσῶν ἀκτίνων, τότε ὑπάρχει ἐνδιάμεσος στοιβάς ἢ ὑμὴν μὲ διάφορον δείκτην διαθλάσεως. Ὑπελόγισεν ἀκόμη καὶ τὸ πάχος καὶ τὸν δείκτην διαθλάσεως τῆς στοιβάδος αὐτῆς. Ἡ μέθοδος αὕτη μᾶς γνωρίζει ἀκόμη καὶ τὰς ἠλεκτρικὰς ιδιότητας τῆς προσροφηθείσης φάσεως.

5) Ὁ Langmuir (1917) κυρίως ἀπέδειξε τὴν μονομοριακὴν στοιβάδα διὰ μεθόδου μὲ τὴν ὁποίαν καὶ ἄλλοι προηγουμένως εἰργάσθησαν. Παρετήρησε δηλαδὴ πόσον θὰ ἠδύνατο νὰ ἐκτείνῃ ἕνα ὑμένια ἀπὸ ἀνώτερα λιπαρὰ ὀξέα ἐπὶ ἐπιφανείας ὕδατος. Τὴν μέθοδον αὐτὴν ἐτελειοποίησεν ὁ Adam. Δύο ἀναγκαῖοι ὄροι ἐπιβάλλονται : α) ἡ ὑπαρξίς τῶν πολικῶν ὁμάδων αἱ ὁποῖαι θὰ προσανατολίσουν τὰ μόρια καὶ β)

\* Διάλεξις γενομένη ἐν τῷ ἀμφιθεάτρῳ τοῦ Χημείου τοῦ Πανεπιστημίου τὴν 1ην Δεκεμβρίου 1937 κατὰ τὴν 85ην συνάθροισιν τῆς σειρᾶς τῶν Ὀμιλιῶν ἐπὶ θεμάτων Χημείας καὶ Φυσικῆς.

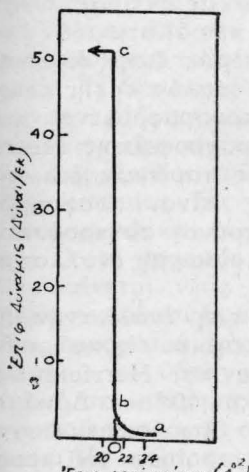


μία ώρισμένη σχέσις μεταξύ των επιφανειακών τάσεων των όρικών επιφανειών. Πρέπει να είναι  $\sigma_B > \sigma_A + \sigma_{AB}$  (σχ. 1) διά να εξαπλωθῆ ἡ σχηματι-



Σχ. 1.

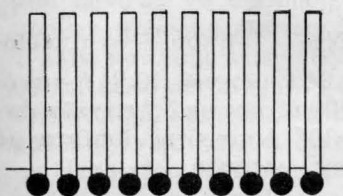
ζομένη σταγών. Όπου  $\sigma_A$  καὶ  $\sigma_B$  εἶναι αἱ ἐπιφανειακαὶ τάσεις τοῦ λιπαροῦ ὀξέος καὶ τοῦ ὕδατος



Σχ. 2.

Ἡ μονομοριακὴ στοιβάς ρήγνυται μόλις ὑπερβῶμεν τὴν μεγίστην ἐπιφάνειαν διὰ κάθε μόριον (κατὰ Adam).

Ἐκαστον ἄτομον τοῦ πλέγματος προσροφεῖ ἓν μόριον ἀερίου. Αὐτὰ ἰσχύουν βέβαια δι' ἰδανικῶς λείας ἐπιφανείας. Τίποτε ὅμως δὲν μᾶς ἐμποδίζει νὰ δεχθῶμεν τὴν μονομοριακὴν στοιβάδα δι' ὅλας τὰς ἐπιφανείας. Μία ἔνδειξις δι' αὐτὸ εἶναι ὅτι κατ'ἀλληλον δηλητήριον εἰς ἐλαχίστην ποσότητα καθιστᾷ ἀνενεργὸν κατ'ἀλύτην μεγάλῃς ἐπιφανείας. Οἱ Roberts (1935), Lambert καὶ Heaven (1936) δέχονται δύο στοιβάδας, τὴν πρώτην ἣ ὁποία συγκρατεῖται ὑπὸ χημικῶν δυνάμεων καὶ τὴν δευτέραν, χαλα-



Σχ. 3

Σχηματικὴ παράστασις τῆς μονομοριακῆς στιβάδος. Ἡ πολικὴ ὁμάς τοῦ μορίου εἶναι ἐστραμμένη πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ὕδατος ἐνῶ τὸ ὑπόλοιπον μόριον πρὸς τὸν ἀέρα.

ρωτέραν, ἣ ὁποία συγκρατεῖται ἀπὸ δυνάμεις φυσικὰς. Αἱ παρατηρήσεις ἔγιναν μὲ ἀργὸν καὶ ὀξυγόνον ἐπὶ κολλοειδοῦς  $\text{SiO}_2$  (Silicagel).

Ἡ μονομοριακὴ αὕτη στοιβάς εἶναι ἀποτελεσματικὴ ἰσορροπία ἐξατμίσεως καὶ ἐπαναπροσροφῆσεως. Ὁ Volmer (1925) ὅμως διεπίστωσεν ὅτι τὰ προσροφούμενα μόρια ἔχουν προσέτι καὶ μίαν διδιάστατον κίνησιν. Τὰ μόρια κινούμενα παραλλήλως πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν καλύπτουν πρῶτον τὰ σημεῖα τῆς ἐπιφανείας μὲ τὴν μεγαλύτεραν θερμότητα ἐνεργοποιήσεως. Εἶναι προφανές ὅτι ἡ εὐκίνησις των θὰ ἐλαττωθῆ δι' ἐπιφάνειαν μὲ μεγάλας ἐλκτικὰς δυνάμεις. Ἡ εὐκίνησις αὕτη ταυτίζεται μὲ τὴν προσρόφῃσιν τῶν φυσικῶν δυνάμεων, ἐνῶ ἡ προσρόφῃσις μὲ χημικὰς δυνάμεις μηδενίζει τὴν εὐκίνησιν. Ὁ Volmer καὶ οἱ συνεργάται του παρετήρησαν τὰ ἑξῆς: 1) ὅτι κρύσταλλος Hg ἠῦξανε πρὸς ὠρισμένην κατεύθυνσιν 1000 φορές περισσότερον ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν προσροφουμένων μορίων. 2) Ἐλαβον λεπτὸν στρώμα βενζοφαινόνης ἐπὶ πλακὸς καὶ διὰ ἀκμῆς τῆς ἣ ὁποία δὲν ἐκαλύπτετο ὑπὸ βενζοφαινόνης ἀφίνον νὰ ρέουν σταγόνες Hg, ὅτε παρετήρησαν ὅτι τὸ ποσὸν τῆς βενζοφαινόνης ἠλαττωτο. Μόνον ἡ διδιάστατος κίνησις τῶν μορίων δύναται νὰ ἐξηγήσῃ τὴν ἐλάττωσιν αὕτην. Ὁ Eastmann προσέβαλλε μίαν ἐπιφάνειαν διὰ μοριακῆς ἀκτίνος Ag καὶ ἀντὶ νὰ λάβῃ ὁμοιομερῆ στοιβάδα πάχους 2 ἀτόμων, παρετήρησεν εἰς τὸ ὑπερμικροσκοπίον ὠρισμένας συσσωρεύσεις ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας. Ὁ δὲ Cockroft (1928) ἔδειξεν ὅτι ἂν διακόψῃ μοριακὴν ἀκτῖνα Cu διὰ σύρματος, δὲν ἐλάμβανεν αὐστηρὰν σκιάν. Ἡ εὐκίνησις αὕτη δὲν κλονίζει τὴν γενικὴν παραδοχὴν τῆς μονομοριακῆς στοιβάδος τοῦ Langmuir, ἣ ὁποία πάντοτε ὑφίσταται ἀνεξαρτήτως τῶν συσσωρευμάτων. Ὁ Volmer ἐξ ἄλλου ἀπὸ τὴν σπουδὴν τῆς κινητικῆς τοῦ φαινομένου τούτου κατέληξεν εἰς τὰ αὐτὰ σχεδὸν συμπεράσματα μὲ τὸν Langmuir.

Ἡ κινητικὴ τῆς προσροφῆσεως εἶχεν ἀρχίσει νὰ μελετᾶται πρὶν διευκρινισθῆ τὸ εἶδος τῶν δυνάμεων τῆς προσροφῆσεως. Ὁ Gibbs ἀπὸ θερμοδυναμικὰ δεδομένα ἔδωκε τὸν τύπον

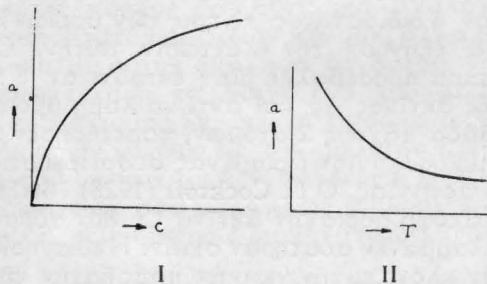
$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

ὅπου  $\Gamma$  τὸ ποσὸν τῆς προσροφηθείσης οὐσίας κατὰ  $\text{cm}^2$ ,  $c$  ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος τῆς προσροφουμένης οὐσίας,  $\sigma$  ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις τῆς προσροφούσης ἐπιφανείας,  $T$  ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία καὶ  $R$  ἡ γνωστὴ σταθερὰ τῶν ἀερίων. Ὁ τύπος οὗτος δὲν ἰσχύει διὰ τὰς στερεὰς ἐπιφανείας, διότι δὲν δυνάμεθα πρακτικῶς νὰ μετρήσωμεν τὴν ἐπιφανειακὴν των τάσιν. Ἐξ ἄλλου προϋποθέτει ἰδανικῶς λείας ἐπιφανείας. Ἡμεῖς ὡς πειραματικὸν δεδομένον ἔχομεν μόνον τὸ προσροφούμενον ποσὸν ὄχι ὅμως καὶ τὸ

μέγεθος της επιφανείας· ούτω δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν τὴν ἰσόθερμον ἐξάρτησιν τοῦ προσροφουμένου ποσοῦ ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῆς (Σχ 4, I). Ὁ Freundlich ἔδωκε τὸν ἐμπειρικὸν τύπον  $\alpha = ac^{\frac{1}{v}}$  (α ἢ ὑπὸ ἐνὸς γραμμαρίου τοῦ προσροφητοῦ προσροφουμένη οὐσία, c ἢ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος τῆς προσροφουμένης οὐσίας, a καὶ  $\frac{1}{v}$  σταθεραὶ ἐξαρτῶμεναι ἀπὸ τὴν οὐσίαν).

Ὁ τύπος αὐτός, ὅπως καὶ ὁ ἴδιος ὁ Freundlich δέχεται, ἰσχύει διὰ περιορισμένην περιοχὴν τιμῶν. Ὁ Langmuir ἀπὸ τὴν ἀποψιν τῆς μοριακῆς κινήτικῆς ἔδωσε τὸν τύπον  $\alpha = \frac{C_{\infty} p}{h+p}$  ὅπου p ἢ πίεσις προκειμένου περὶ ἀερίων  $C_{\infty}$  καὶ h σταθεραὶ.

Ἡ δὲ ἐξάρτησις τῆς προσροφουμένης ποσότητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δίδεται ὑπὸ τῆς καμπύλης τοῦ σχ. 4, II. Ὁ Hückel δίδει τὴν πειραματικῶς ἐλεγχθεῖσαν σχέσιν  $q + RT = RT^2 \left( \frac{d \lg q}{dT} \right)$ , ἐνθα q ἢ μοριακὴ θερμότης προσροφώσεως καὶ  $\frac{d \lg q}{dT}$  ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τῆς ἰσορροπίας τῶν συγκεντρώσεων.



Σχ. 4.

I Ἐξάρτησις τῆς προσροφουμένης ποσότητος α ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν c. II Ἐξάρτησις τῆς προσροφώσεως ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν T.

Ἀπὸ κινήτικῆς ἀπόψεως ἡ ταχύτης προσροφώσεως ἔχει σημασίαν ὅταν δὲν μετρωμέν αὐτὴν ἐν τῷ συνόλῳ τῆς ἀλλὰ κάθε τύπον χωριστά. Ὁ τύπος τῆς φυσικῆς προσροφώσεως βαίνει σχεδὸν ἀκαριαίως, ἐνῶ ὅταν ἐνεργοῦν χημικαὶ δυνάμεις, ἡ ταχύτης γίνεται μετρητὴ καὶ ἀπὸ τὸν θερμικὸν συντελεστὴν τῆς μεταβολῆς τῆς ὑπολογίζομεν τὴν θερμοτῆτα ἐνεργοποιήσεως. Ἀναλύοντες τὸ φαινόμενον διακρίνομεν 3 στάδια προσροφώσεως ἐφ' ὅσον συντρέχουν οἱ ὅροι ἐμφανισέως των. Κατὰ τὸ πρῶτον ἐμφανίζεται ἡ φυσικὴ προσρόφησις, τὸ δεῦτερον στάδιον εἶναι ἡ ἀντικατάστασις τῶν φυσικῶν διὰ χημικῶν ἐν γένει δυνάμεων. Ἡ κινήτικὴ τοῦ φαινομένου κατὰ τὸ στάδιον τοῦτο ὁμοιάζει μὲ τὴν κινήτικὴν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων καὶ τέλος κατὰ τὸ τρίτον στάδιον τὰ μόρια ἀπορροφῶνται πλέον εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ σώματος. Κατὰ τὸ στά-

διον τοῦτο ἡ ἀπορρόφησις ἀκολουθεῖ τὸν νόμον τῆς διαχύσεως τοῦ Fick.

Δυνατὸν τὰ μόρια ἀντὶ νὰ προσροφηθοῦν νὰ ἀνάκλασθῶν ἀπλῶς ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας. Ἐπομένως μᾶς ἐνδιαφέρει ἡ διάρκεια ζωῆς τοῦ μορίου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἢ μᾶλλον τὸ ἀποτέλεσμα τῆς συγκρούσεως. Διὰ τὰ βραχύβια τῆς τάξεως μεγέθους δονήσεως κρυσταλλικοῦ πλέγματος ( $10^{-13}$  sec) ἡ ἐπενέργεια σπουδάζεται ὑπὸ τῆς κυματομηχανικῆς. Τὰ βραχύβια μόρια ἀνακλῶνται ἢ περιθλῶνται καὶ δὲν προφθάνουν νὰ ὑποστοῦν ἐναλλαγὴν τῆς ἐνεργείας. Αἱ παρατηρήσεις αὗται ἔγιναν μὲ μοριακὰς ἀκτῖνας. Ὄταν διὰ μεταβολῆς τῶν ὄρων πειραματισμοῦ ἐπιτυγχάνωμεν μόρια μεγαλυτέρας ζωῆς, ἀναφαίνεται ἡ συμπίκνωσις, ἡ δὲ ἐναλλαγὴ τῆς ἐνεργείας γίνεται μετὰ τοῦ προσροφουμένου μορίου καὶ τοῦ μορίου τῆς προσροφώσεως ἐπιφανείας. Ἡ διάρκεια ζωῆς ὡς παράγων διὰ τὴν ἐναλλαγὴν τῆς ἐνεργείας εἶναι προφανοῦς σπουδαιότητος. Ἀπὸ τὸν χρόνον συγκρούσεως δυνάμεθα νὰ γνωρίσωμεν τὸ εἶδος τῆς ἐναλλαγῆς τῆς ἐνεργείας.

Ὁ Kneser ὑπελόγησε διὰ τὴν ἐναλλαγὴν τῆς κινήτικῆς ἐνεργείας εὐθυγράμμου εἰς παλμικὴν κίνησιν  $10^{-5}$  sec καὶ οἱ Rice καὶ Herzfeld διὰ μετατροπὴν εἰς περιστροφικὴν  $10^{-8}$  sec. Δυνάμεθα τὸ φαινόμενον αὐτὸ νὰ τὸ θεωρήσωμεν ὡς χημικοπροσροφητικὸν μὲ ἐνεργοποιήσιν τοῦ προσροφῶντος μορίου πρὸς ἀντίδρασιν. Ὁ Taylor ἐμέτρησε διὰ τὴν χημικοπροσρόφησιν  $H_2$  ἐπὶ μετὰλλῳ  $12.000 \text{ Cal/gm mol}$ . Ὄταν ἡ πίεσις τοῦ  $H_2$  εἶναι  $100 \text{ mm}$ , τότε  $1 \text{ cm}^2$  δέχεται  $10^9 \text{ cm}^3$  ἀερίων κατὰ δευτερόλεπτον κατὰ τοὺς ὑπολογισμοὺς τοῦ Knudsen. Ἄν κλάσμα τούτων

$\frac{E}{RT}$  ἀντέδρα χημικοπροσροφητικῶς, ἡ ἀντίδρασις θὰ συνεπληροῦτο εἰς  $10^{-5}$  sec. Ἄν ἀντιθέτως ἐλάμβανε χώραν φυσικὴ προσρόφησις καὶ θεωρήσωμεν ὅτι N μόρια προσροφήθησαν κατὰ  $1 \text{ cm}^2$ , ἡ ταχύτης μὲ τὴν ὁποῖαν αὐτὰ θὰ ἀντι-

δράσων θὰ εἶναι  $Nve^{-\frac{E}{RT}}$  ὅπου  $\frac{1}{v} = \tau$  περίοδος ἐναλλαγῆς· ἂν θέσωμεν  $\tau = 10^{-13}$  ἡ ταχύτης ἰσοῦται μὲ  $N \cdot 4 \cdot 10^6$  ἐξαιρετικῶς ταχεῖα ἀντίδρασις καὶ διὰ  $\tau = 10^{-6}$  ἡ ταχύτης ἰσοῦται μὲ 0.42 καὶ εἶναι ταχύτης μετρητῆ.

Παλαιότερον σπανίως ἀνεφέροντο τύποι προσροφώσεως. Ὁ Dewar παρατήρησεν ὅτι εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ὑγροῦ ἀέρος ἡ προσρόφησις ὀξυγόνου ἐπὶ ἄνθρακος εἶχε θερμοτῆτα προσροφώσεως  $3744 \text{ Cal}$  καὶ ὅτι τὸ ὀξυγόνον ἀνεκτάτο εὐκόλως δι' ἀντλήσεως. Οἱ Keyes καὶ Marschall διὰ  $0^\circ$  εὔρον θερμοτῆτα ἐνεργοποιήσεως  $72.000$ . Ἡ ἀνάκτησις τῶν ἀερίων ἦτο δύσκολος, κυρίως δ' ἀπεδίδοντο ὀξεῖα διὰ τοῦ ἄνθρακος. Ὁ Langmuir ἐπίσης παρατήρησεν ὅτι τὸ προσροφούμενον ὑπὸ λευκοχρύ-

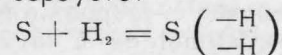


σου οξυγόνον εις την θερμοκρασίαν του υδρογού άερος άπεμακρύνετο ευκολώτερον η τό προσροφούμενον εις ύψηλοτέραν θερμοκρασίαν. Τοϋτο ητο δεκαπλάσιον του προσροφηθέντος εις χαμηλήν θερμοκρασίαν και μόνον δια άλλου άερίου ητο δυνατή η έκτόπισίς του. Άνάλογους παρατηρήσεις ειχον κάμει και πολλοί άλλοι. Άλλά μόνον από του 1931, όποτε ο Taylor ηρχισε συστηματικώς νά μελετᾷ τὰ φαινόμενα ταϋτα διεπιστώθη ό τύπος τής προσροφήσεως δι' ένεργοποιήσεως. Κατά τον τύπον τουτον και εις ύψηλās ακόμη θερμοκρασίας η προσρόφησης βαίνει μετά ταχύτητος μετρητής. Η δέ ταχύτης έξαρτάται από την θερμοκρασίαν κατά τρόπον γνώριμον δια τους έρευνητάς τής χημικής κινητικής. Η αντίληψις αϋτη καθιστάται αναγκαία δια την έξήγησιν των φαινομένων. Ο Taylor έμέτρησε την ταχύτητα προσροφήσεως υδρογόνου επί όξειδίου του Cr εις διαφόρους περιοχάς θερμοκρασίας. Εις -78° η προσρόφησης του H<sub>2</sub> είναι μικρά και έπιτελείται σχεδόν άκαριαίως. Εις 0° η προσρόφησης είναι μικροτέρα, άλλ' αναφαιίνεται νέος τύπος βραδείας προσροφήσεως περιόδου άρκετων ήμερών και έφ' όσον η θερμοκρασία άνέρχεται πρὸς τους 305° τό προσροφούμενον υδρογόνον δεκαπενταπλασιάζεται ενῶ η προσρόφησης γίνεται ταχύτερα. Η αύξησις του ποσού τής προσροφηθείσης ούσίας όφείλεται εις καθαράν προσρόφησιν, διότι είναι δυνατή η άνάκτησίς του δι' έλαττώσεως τής πίεσεως. Εις τους 440° αναφαιίνεται η έλάττωσις τής προσροφήσεως λόγω τής αύξήσεως τής θερμοκρασίας. Η δέ θερμότης ένεργοποιήσεως δια την περιοχήν -78° έως 0° ύπελογίσθη εις 1.900 cal και δια την περιοχήν 305° -440° εις 19.000 cal. Άν η θερμότης αϋτη ώφείλετο εις κρούσεις μορίων, κατά τους ύπολογισμούς τής κινητικής θεωρίας θά άπητείτο δεκαπλάσια έπιφάνεια δια τās συγκρούσεις. Τελευταίαι έργασίαι του Taylor (1936) πείθουν ότι η βραδεία προσρόφησης του H<sub>2</sub> επί κολλοειδοϋς όξειδίου του χρωμίου δύναται νά θεωρηθῆ ως έπενέργεια μεταξύ μορίων προσροφηθέντων με δυνάμεις van der Waals και τμημάτων τής προσροφούσης έπιφάνειας κεκτημένων την αναγκαίαν ένέργειαν ένεργοποιήσεως. Εις άνάλογα συμπεράσματα κατέληξαν και άλλοι έρευνηταί.

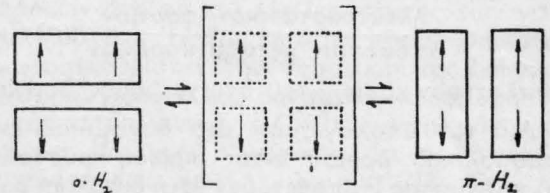
Περαιτέρω έρευνα εις τής προσροφήσεως υδρογόνου επί όξειδίου του ψευδαργύρου έξδειξαν πολυπλοκώτερον τό φαινόμενον. Οϋτω διακρίνονται τρεις τύποι προσροφήσεως: α) εις -78° με δυνάμεις van der Waals, β) από 0°-100° με θερμότητα ένεργοποιήσεως 5.000 Cal και γ) μεταξύ 100°-300° όπου η θερμότης ένεργοποιήσεως άνέρχεται εις 12.000.

Η ιδέα τής προσροφήσεως δι' ένεργοποιήσεως ύπέστη σημαντικήν κριτικήν. Έκτός των λαθών πειραματισμού ήθέλησαν νά αποδώσουν τον βραδύν ρυθμόν τής προσροφήσεως εις φαινόμενα γενικώς διαλύσεως, δηλαδή ότι τό άέ-

ριον εισδύει η διαχέεται εντός του προσροφούντος στερεοϋ σώματος. Τοϋτο όμως δέν είναι πλήρης έξήγησις διότι τότε η ταχύτης τής πορείας αϋτης θά έξητᾷτο από την πίεσιν και την καλυπτομένην προσροφούσαν έπιφάνειαν. Ο Kingman (1932) όμως εϋρεν ότι πραγματικώς η ταχύτης αϋτη έξαρτάται μόνον από την άκάλυπτον έπιφάνειαν και ο Garner (1932) απέδειξεν ότι ό ύψηλός θερμοκός συντελεστής τής προσροφήσεως δι' ένεργοποιήσεως δέν όφείλεται εις την διάχυσιν, η όποία αύξάνει με την τετραγωνικήν ρίζαν τής άπολύτου θερμοκρασίας. Όλα αϋτά δεικνύουν ότι πρόκειται περι διδιαστάτου φαινομένου και η διάκρισις των δύο διαφόρων τύπων προσροφήσεως όφείλεται εις την ύπαρξιν των φυσικών και χημικών δυνάμεων προσροφήσεως. Κατά τον Taylor τό υδρογόνον συγκρατείται υπό των χημικών δυνάμεων ως άτομικόν υδρογόνον



και τὰ άτομα συγκρατούνται με δυνάμεις Langmuir, όπου S η προσροφώσα έπιφάνεια. Πειθόμεθα ότι πράγματι τό υδρογόνον συγκρατείται επί τής έπιφάνειας ως άτομικόν, από την άναστροφήν του ο- H<sub>2</sub> εις π- H<sub>2</sub> (σχ. 5) ητις γίνε-



Σχ. 5.

(Η διεύθυνσις του βέλους έτέθη άντι τής φοράς τής περιστροφής του H).

ται επί έτερογενούς έπιφάνειας (Bonhoeffer, Farkas) και προϋποθέτει την ένδιάμεσον κατάστασιν του άτομικου υδρογόνου. Η μόνη διαφορά κατά τον Benton μεταξύ χημικής ένώσεως και του τύπου τής προσροφήσεως αϋτης είναι ότι δέν δημιουργείται νέα φάσις, αλλά τὰ προσροφηθέντα άτομα αποτελούν τμήμα του πλέγματος του προσροφούντος στερεοϋ. Ο Garner (1935) προτείνει τον όρον χημικοπροσρόφησης άντι τής προσροφήσεως δι' ένεργοποιήσεως, διότι η θερμότης ένεργοποιήσεως θά όφείλεται όπωσδήποτε εις μορφήν χημικής έπενεργείας.

Πολλαι θεωρία άνεπτύχθησαν δια νά έξηγήσουν τὰ φαινόμενα τής προσροφήσεως. Από του 1930 όλαι σχεδόν αι θεωρία έχουν ως βάσεις κουαντομηχανικές η κυματομηχανικές άπόψεις. Μετά την έργασίαν των Heitler και London δια την ένέργειαν του όμοιοπολικου δεσμοϋ και τās έργασίας των Wang και London

διά τας δυνάμεις συνοχής, οί London και Polanyi έξήτασαν κατά την μέθοδον ταύτην τὰ προβλήματα τής προσροφήσεως· διότι διεπιστώθη ότι κατά τήν προσέγγισιν δύο μορίων ή άτομων έπέρχονται βαθείαι κουαντικά μεταβολαί. Ημείς θά περιορισθώμεν νά εκθέσωμεν έν συντομία τας βασικάς των θεωρίας.

Θά θεωρήσωμεν 1) τας ηλεκτροστατικάς δυνάμεις, 2) τας δυνάμεις σθένους και 3) τας δυνάμεις διασκεδασμού.

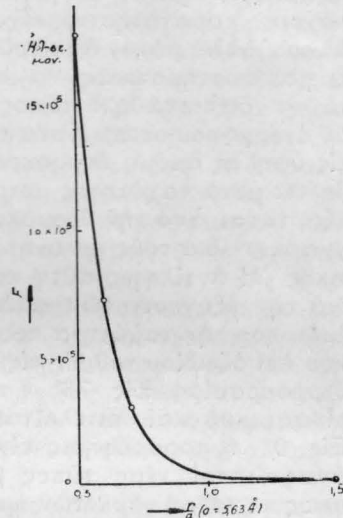
1) Όταν τó στερεόν σώμα αποτελείται από ίοντα, τότε είς τήν όρικήν έπιφάνειαν άναφαίνεται ήλεκτρικόν πεδίον. Οί Lennard-Jones και Dent ύπελόγησαν τήν δυναμικήν ένέργειαν είς τήν έπιφάνειαν του NaCl και KCl συναρτήσας τής άποστάσεως από τó κρυσταλλικόν επίπεδον (100) διά  $\frac{r}{a} = 0,6 \cdot 0,7$ , ( $\mu$  = σταθερά του πλέγματος και  $r$  άπόστασις από τούτου), όπου έν μόριον δύναται νά θεωρηθῆ έν ίσορροπία, ή ένέργεια είναι 1000-3000 Cal/mol (σχ 6 και 7). Τó ύψηλόν αυτό δυναμικόν ίσχύει διά μόρια ήλεκτρικώς ουδέτερα αλλά συνιστάμενα από ίοντα διακεκριμένα ήλεκτρικώς ώστε με κατάλληλον προσανατολισμόν ή δυναμική ένέργεια ένός στοιχειώδους φορτίου νά λαμβάνη τήν μεγίστην της τιμήν. Είς έτεροπολικόν μόριον τó πραγματικόν φορτίον =  $\frac{\text{ήλεκτροστατικόν φορτίον}}{\text{άπόστασις μεταξύ πυρήνων}}$  και είναι μεγαλύτερον κατά  $\frac{1}{5}$  του στοιχειώδους φορτίου.

Διά τόν ύπολογισμόν του δυναμικού ένός έτεροπολικού μορίου έντός πεδίου κρυσταλλικού πλέγματος F ύποθέτομεν ότι ή διπολική ροπή μ συγκεντρóυται είς έν σημείον. Τότε ή δυναμική ένέργεια γίνεται Fμ. Διά τó NaCl και τó SO<sub>2</sub> με  $\mu = 1,8 \times 10^{-18}$  και τó CO<sub>2</sub> με  $\mu = 0,2 \times 10^{-18}$  και είς  $\frac{r}{a} = 0,6-0,7$  ή θερμότης ένεργοποιήσεως είναι άντιστοιχώς 500-1500 cal. και 200-600 cal. Δι' ουδέτερον μόριον με πολώσιμον α έχομεν τó πεδίον ίσον με  $\frac{F^2 \alpha}{2}$  άκόμη και διά μόρια με μέγα πολώσιμον και διά  $\frac{r}{a} = 0,6-0,7$  ή θερμότης ένεργοποιήσεως είναι τάξεως μεγέθους 100-300 θερμίδας. Έχει έπίσης σημασίαν άν θεωρήσωμεν τó επίπεδον (100) ή τó (111) διότι μεταβάλλονται αί άποστάσεις των ίόντων. Τó ήλεκτρικόν πεδίον των έπιφανειών των συνήθων προσροφητικών μέσων (άνθραξ, SiO<sub>2</sub>, κ.λ.) είναι κατά πολύ άσθενέστερον του πεδίου του NaCl ή KCl, διότι αί άποστάσεις μεταξύ των ήλεκτρικών φορτίων είναι μεγαλύτεραι ή είς τó NaCl.

Γενικώς δι' έπιφανείας όπως του άνθρακος, κολλοειδούς SiO<sub>2</sub>, όξειδίων κ.λ. και διά προσροφούμενας ουσίας όπως CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl τó ήλεκτροστατικόν πεδίον είναι πολύ μικρόν διά νά δικαιολογήσῃ τήν έμφανιζομένην θερμότητα ένεργοποιήσεως. Μόνον ή παρουσία ίόντων επί

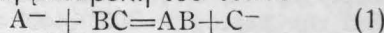
τής έπιφανείας και μόρια με μεγάλην διπολικήν ροπήν αύξάνουν τó δυναμικόν. Μόρια με μικράν διπολικήν ροπήν και ουδέτερα έπιφάνεια δέν προσροφεΐ δι' ήλεκτροστατικών δυνάμεων.

2) Από τας δυνάμεις σθένους οί London και Heitler έμελέτησαν τούς δεσμούς μεταξύ των s ήλεκτρονίων. Η θεωρία των δια τούς όμοιοπολικούς δεσμούς άνεπτύχθη κατά τυπικόν τρόπον ώστε εύκόλως νά γενικεύωνται τὰ βασικά αυτών συμπεράσματα. Η γενίκευσις περιλαμβάνει και τας δυνάμεις σθένους αϊτινες άναφαίνονται επί των όρικων έπιφανειών στερεών.

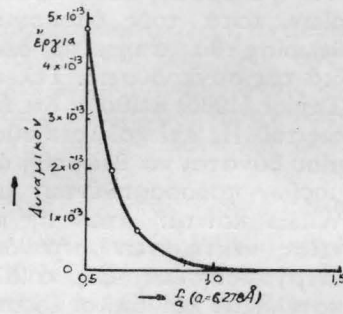


Σχ. 6.

Κατά τόν London μόριόν τι μάλλον άπωθεΐται παρά έλκεται από άλλο μόριον. Η άπωσις αύτη υπερνικείται είτε διά συγκρούσεως είτε άν καθ' οίονδήποτε τρόπον φέρωμεν τὰ μόρια πλησίον άλλήλων Τότε έπέρχεται μια χημική μεταβολή του τύπου



ή έφ' όσον ή BC έχει διπλούν δεσμόν ή όπωσδήποτε άναφαίνεται ύψηλότερον σθένος, τότε:  $A^- + BC = ABC^-$  (2) Δηλαδή επί μιας όρικής έπιφανείας τó άτομον A<sup>-</sup> άφίενει έν σθένος έπιφανείας έλεύθερον. Τó σημείον αυτό δέν προκαλεί ουδεμίαν έλξιν. Έν μόριον άφοϋ υπερνικήσῃ μέγα ή μικρόν όρος δυναμικού άντιδρά μετ' αυτού και τότε είτε άποσυντίθεται (1) είτε σχηματίζεται σύμπλοκον έπιφανείας (2). Ο τύπος αυτός άντιστοιχεί με τήν προσρόφησιν δι' ένεργοποιήσεως.



Σχ. 7.

Δυναμική ένέργεια μονοσθενούς ίόντος είς τόν κρυσταλλικόν επίπεδον (100) του KCl (κατά Lennard-Dent).

Ο Polanyi θεωρεί ότι δύο σθένη έπιφανείας άποτελοϋν ζεύγος χαλαρώς συνδεδεμένον, τότε ή άντίδρασις με έν μόριον θά είναι :



$$A-B + CD = AC + BD \quad (3)$$

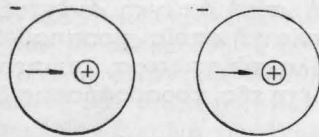
και αν το CD περιέχη διπλούν δεσμόν

$$A-B + CD = A-CD-B. \quad (4)$$

Ούτω το προσροφηθέν μόριον συγκρατείται ως επιφανειακή ένωση. Ο Langmuir παρατήρησε τοιαύτην ένωσην κατά την προσρόφησην  $O_2$  επί βολφραμίου. Ο δέ σχηματισμός τοιούτων ενώσεων συνοδεύεται όπωσδήποτε υπό θερμότητος ένεργοποιήσεως και φαίνεται ότι είναι εκείνη την όποιαν υπελόγησεν ο Taylor από τον συντελεστήν θερμοκρασίας. Από πειράματα τέλους συμβολής ήλεκτρονίων επιφανειών φαίνεται ότι τα προσροφούμενα μόρια συγκρατούνται εις τα διάκενα του πλέγματος όπόθεν κατόπιν διεισδύουν εις το έσωτερικόν. Συνεπώς ή πυκνότης έχει άλλην τιμήν κατά την επιφάνειαν και άλλην διά την μάζαν. Η απόστασις 3-5 έξωμάτων μονομοριακών στοιβάδων του πλέγματος κατά Lennard Jones διά τους έτεροπολικούς κρυστάλλους είναι μικρότερα και διά όμοιοπολικούς μεγαλυτέρα από την μάζαν. Το ποσοστόν αυτό ανέρχεται εις 10 %.

Ούτως ή προσρόφησης του τύπου αυτού θεωρείται και ως επιφανειακόν κρᾶμα, το όποιον σχηματίζεται βραδέως. Όρισμένοι περιπτώσεις της προσροφήσεως δι' ένεργοποιήσεως ανήκουν εις τον τύπον αυτόν.

3) Την έλκτικην δύναμιν, την όποιαν ο Wang όνόμασε συνοχήν και ο London έθεώρησεν ως βάσιν της μοριακής συνοχής, ο Polanyi όνομάζει δύναμιν διασκεδασμού. Η δύναμις αυτή αναφαίνεται όταν δύο μόρια έλκωνται μεταξύ των λόγω της κατά την αυτήν διεύθυνσιν πολώσεως των (Σχ. 8). Η πόλωσης αυτή αναφαίνεται



Σχ. 8.

όταν ή ηλεκτρική ενέργεια  $\frac{\mu^2}{d^3} = \frac{(Fa)^2}{d^3}$  είναι μεγαλυτέρα της  $2 \left( \frac{F^2 a}{2} \right)$ , ή όποια συνοδεύει τα

σωμάτια, δηλαδή όταν  $d < \sqrt[3]{a}$ . Όπωσδήποτε διά δύο μόρια εύγενών αέριων, διά τα όποια  $d > \sqrt[3]{a}$  δέν έχομεν το άποτελέσμα αυτό έφ' όσον θεωρούμεν στατικά φορτία.

Ο τύπος της προσροφήσεως ό όποιος όφείλεται εις δυνάμεις διασκεδασμού εξητάσθη υπό των Polanyi και London. Τα συμπεράσματα τούτων είναι: α) Το δυναμικόν της προσροφήσεως υπολογίζεται από την όλοκλήρωσιν του δυναμικού έλξεως  $\frac{c}{R^6}$  ένός προσροφηθέντος μορίου με το άτομον της όρικης επιφανείας:

$$\Phi = \iiint \frac{c}{R^6} Ndv = \frac{Npc}{6} \cdot \frac{1}{r^3}$$

ένθα  $\Phi$  = δυναμικόν προσροφήσεως εις απόστασιν  $r$  από το τοίχωμα,  $R$  ή απόστασις του προσροφηθέντος μορίου από τα άτομα της προσροφούσης επιφανείας,  $dv$  στοιχείον όγκου και  $c$  σταθερά υπολογιζομένη κατά τον London

$$c = \frac{3\alpha\alpha'}{2} \frac{II'}{I+I'}$$

όπου  $\alpha$  και  $\alpha'$  τα πολώσιμα και  $I$  και  $I'$  τα δυναμικά ίονισμού των μορίων και των ατόμων του τοιχώματος.

β) Το δυναμικόν δέν εξαρτάται από την θερμοκρασίαν. Τα μεγάλα μόρια μόνον ύφίστανται έπίδρασιν λόγω προσανατολισμού.

γ) Το δυναμικόν σημείου δέν εξαρτάται από το αν είναι ή όχι κατειλημμένοι αι γειτονικαι θέσεις υπό μορίων.

δ) Τα μόρια τα όποια εύρίσκονται εις κατάστασιν προσροφήσεως έξασκοϋν μεταξύ των τας αυτας δυνάμεις ως αν ήσαν έλεύθερα.

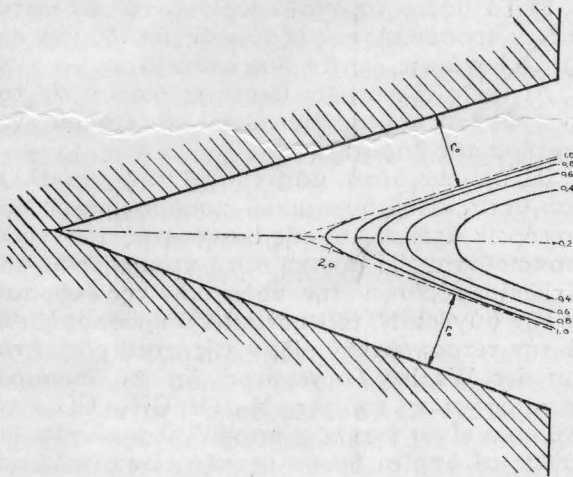
Αι τρεις τελευταίαι ιδιότητες δίδουν εις την προσρόφησην του τύπου αυτού τον άπλούν χαρακτηριστήρα της βαρύτητος.

Η θεωρία αυτή μας εξηγεί την παραλληλίαν μεταξύ του δυναμικού προσροφήσεως των διαφόρων αέριων και της ικανότητός των να υγροποιούνται. Η αρχική αυτή παρατήρησις του Arrhenius εύρίσκει την ποσοτική της έκφρασιν εις την σύγκρισιν του δυναμικού προσροφήσεως με την τετραγωνικήν ρίζαν της σταθεράς  $a$  του van der Waals. Το γεγονός ότι αι δυνάμεις προσροφήσεως του  $Ar, N_2, O_2, CH_4, CO_2$ , εις άνθρακα είναι έντελώς παράλληλοι με τας δυνάμεις αι όποιαι δροϋν μεταξύ των αυτών σωματιδίων, φανερώνει ότι αι δυνάμεις συνοχής ως και αι δυνάμεις διά των όποιων προσροφήθησαν είναι της αυτής φύσεως. Και έφ' όσον εις την σειράν αυτήν ανήκει και έν εύγενές αέριον έπεται ότι το αίτιον γενικώς της συνοχής το όποιον είναι και το αίτιον της προσροφήσεως, πρέπει να είναι αυτή ή έλκτικη δύναμις ήτις ύφίσταται μεταξύ των ατόμων του εύγενους αέριου. Άλλη θεωρία διά την συνοχήν των εύγενών αέριων πρό της θεωρίας των Wang, London δέν υπήρχε και πρέπει να την θεωρήσωμεν ως γενικήν βάσιν της συνοχής και προσροφήσεως.

Από την θεωρίαν προκύπτει ότι διά την όρικην επιφάνειαν ( $\alpha'$  και  $I'$  σταθ.) το  $\Phi$  είναι ανάλογον σχεδόν της  $\sqrt{a}$ , το όποιον κατά τον London προσδιορίζεται από το πολώσιμον  $\alpha$ .

Και τα τρία είδη των δυνάμεων είναι δυναμικαι ενέργειαι. Όλα δέ τα σημεία επιφανείας δέν παρουσιάζουν το αυτό δυναμικόν. Και κατά πόσον τοϋτο όφείλεται εις την παρουσίαν ήλεκτρικών κέντρων ή σθενών επιφανείας ή το δυναμικόν αυτό όφείλεται εις την τραχύτητα της επιφανείας το διακρίνωμεν διά συγκρί-

σεως τής προσροφήσεως επί τής επιφανείας αὐτῆς πραγματικῶν καὶ εὐγενῶν ἀερίων. Τὴν κατὰστασιν τῆς επιφανείας δὲν τὴν γνωρίζομεν διὰ τὴν ἐξέτασιν τῆς δὲ διακρίνομεν δύο ὀρικές περιπτώσεις 1) Ὄταν τὰ ἰσχυροτέρας προσροφήσεως κέντρα εἶναι εὐρέως διανεμημένα ἐπὶ τῆς επιφανείας ὥστε αἱ ἔλξεις ἐπὶ τῶν προσροφηθέντων μορίων νὰ ἐξουδετεροῦνται. Διὰ τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἰσχύει ἡ ἰσόθερμος τοῦ Lap-  
gmuir καὶ 2) Ὄταν θεωρήσωμεν τὴν προσρόφῃσιν κατὰ μίαν σχισμὴν, παρατηροῦμεν ὅτι εἶναι μεγαλύτερα κατὰ τὴν κορυφὴν καὶ μικρότερα κατὰ τὸ στόμιον. Ὄταν θεωρήσωμεν δυνάμεις διασκεδάσμου, τὸ δυναμικὸν εἰς λείας επιφανείας ἐλαττοῦται μὲ τὸν κύβον τῆς ἀποστάσεως  $\frac{c}{r^3}$ . Ἡ παραστατικὴ ἔκφρασις τῆς περιπτώσεως δίδεται ἀπὸ τὸ σχῆμα 9 καὶ ἡ συνάρτησις



Σχ. 9.

Δυναμικαὶ ἐπιφάνειαι κατὰ μίαν σχισμὴν. Τὸ δυναμικὸν εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς σχισμῆς ὑπολογίζεται διὰ προσθέσεως τῶν δυναμικῶν  $\frac{c}{r^3}$  τῶν δύο ἐπιπέδων, τὰ ὁποῖα σχηματίζουν τὰ τοιχώματα τῆς σχισμῆς ἀπὸ τὴν ἀπόστασιν ἀπὸ τὸ διάγραμμα (σχ. 10).

Ἡ προσρόφῃσις δι' ὠρισμένης περιπτώσεως ἀποκτᾷ ἐκλεκτικὸν χαρακτήρα. Τύπος ἐκλεκτικότητος ὑπάρχει δι' ὅλους τοὺς τύπους τῆς χημικοπροσροφήσεως, ἀλλ' ἡμεῖς θὰ περιορισθῶμεν εἰς ὠρισμένης χαρακτηριστικῆς περιπτώσεις. Ὁ Tswett μὲ τὴν γνωστὴν του χρωματογραφικὴν μέθοδον ἐξεμεταλλεύθη τὴν διάφορον ἐκλεκτικότητα τῶν διαφόρων προσροφουμένων μορίων διὰ νὰ τὰ διαχωρίσῃ ἀπὸ μίγμα των. Κυρίως ὁ διαχωρισμὸς ἐπιτυγχάνεται λόγῳ τοῦ διαφοροῦ πολωσίμου τῶν μορίων. Ὁ Marc τὸ 1913 παρετήρησεν ὅτι ὑπάρχει ἐκλεκτικὴ προσρόφῃσις εἰς τὰ ὁμοίμορφα κρυσταλλικὰ πλέγματα. Οὕτω π.χ. τὸ  $\text{NaNO}_3$  προσροφεῖται ἐπὶ τοῦ ρομβοεδρικοῦ ἀσβεστίτου, ἐνῶ τὸ  $\text{KNO}_3$  ἐπὶ τοῦ ἑξαγωνικοῦ ἀραγωνίτου. Μίαν ἔτι μάλλον χαρακτηριστικὴν ἐκλεκτικότητα ἔδωσαν αἱ ἐργασίαι τοῦ Porter διὰ τὴν διάφορον προσρόφῃσιν τῆς d- καὶ l- μορφῆς ἀπὸ διάλυμα dl-χρώματος ἐπὶ ἴνως ἐρίου.

Τὸ 1934 ὁ Schwab ἐπέτυχεν διάφορον κατάλυ-

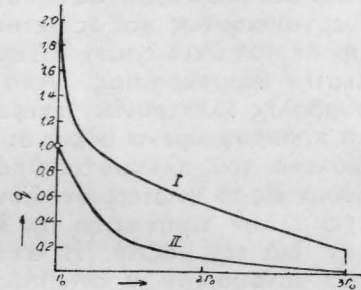
σιν ἐπὶ δεξιοστρόφου ἢ ἀριστεροστρόφου χαλαζίου ρακεμικῆς ἐνώσεως. Οἱ Ἰάπωνες Tsuchida, Kobayachi καὶ Nakamura (1935) διατείνονται ὅτι ἐπέτυχον διάφορον προσρόφῃσιν εἰς τοὺς δύο ἐναντιομόρφους χαλαζίας ἀπὸ ρακεμικῆς ἐνώσεως. Ἄν καὶ τὰ πειραματικὰ τῶν ἀποτελέσματα συζητοῦνται εἰσέτι, τοῦτο δὲν ἔχει σημασίαν διὰ τὴν ἐκλεκτικὴν προσρόφῃσιν τοῦ τύπου αὐτοῦ.

Ἡ ἐκλεκτικὴ προσρόφῃσις ἐκδηλοῦται καὶ εἰς ὅλα τὰ βιολογικὰ καὶ καταλυτικὰ φαινόμενα. Διὰ τὴν ἐξήγησιν τῶν φαινομένων μᾶς εἶναι πολύτιμα ὄργανα ὅλα αἱ προηγούμεναι θεωρίαι. Μὲ τὴν βοήθειαν αὐτῶν θὰ κατανοήσω-

μεν βασικὰ φαινόμενα ζωῆς τὰ ὁποῖα ἐκδηλοῦνται εἰς τὰς επιφανείας τῶν μεμβρανῶν κ.λ. Ἐπίσης εἰς τὴν ἑτερογενῆ κατάλυσιν ἢ γνώσεις φαινομένων προσροφήσεως καὶ τῶν νόμων τοὺς ὁποῖους ἀκολουθοῦν εἶναι ἀναγκαῖα διὰ τὴν ἐπωφελῆ ἐκμετάλλευσιν τῆς εἰς τὴν βιομηχανίαν. Τὸ δὲ πρόβλημα τῆς προσροφήσεως ἀερίων ὑπὸ στερεῶν συζητεῖται σήμερον εἰς εὐρύτατα λαϊκὰ στρώματα. Ὅλοι θέλουν νὰ γνωρίσουν τὰ μέσα σωτηρίας των κατὰ τῶν πολεμικῶν ἀερίων. Ἡ κοινωνικὴ αὐτὴ ἀνάγκη ἀνέπτυξε τὴν ἐιδι-  
κὴν βιομηχανίαν ἢ ὁποῖα προσπαθεῖ νὰ χρησιμοποιοῦσιν ὅλα τὰ νεώτερα συμπεράσματα τὰ ὁποῖα ἡ μελέτη τῆς προσροφήσεως διαρκῶς τῆς προσφέρει.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Adam, *Physics and Chemistry of Surfaces* (1930).— (2) Benton, *Trans. Faraday Soc.* **28** 420 (1932).— (3) Corkroft, *Proc. Royal. Soc.* **119** A (1928).— (4) Davison, *Germer, Phys. Rev.* **2** 35, 705.— (5) Drude *Theory of Optics*.— (6) Freundlich, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 195 (1932).— (7) Garner, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 261 (1932), *J. Chem. Soc.* 1487 (1935).— (8) Heitler u. London, *J. Physik* **44**, 455 (1927).— (9) E. Hückel *Adsorption u. Kapillarkondensation* (1928).— (10) Ives, *Phys. Rev.* **34** 117 (1929).— (11) Kingman, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 269.— (12) Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.* **38**, 2221 (1916), **39**, 848 (1917), **40**, 1361 (1918), **51**, 2400 (1937).— (13) Lambert and Heaven, *Proc. Roy. Soc.* **153** A 584 (1936).— (14) Lennard Jones Dent, *Trans. Faraday Soc.* **26**, 92 (1928).— (15) London, *J. Physik.* **63**, 245 (1930), *J. Physik. Chem* **11B** 222 (1930).— (16) Marc, *J. Physik Chem.* **81**, 641 (1913).— (17) Nyrop, *The Catalytic action of Surfaces* 1917.— (18) Polanyi, *Z. Elektrochem.* **35**, 481 (1929), *Naturw.* **18**, 1099 (1930), *Trans. Faraday Soc.* **28**, 316 (1932).— (19) Porter, *J. Amer. Chem. Soc.* **45**, 1990 (1932).— (20) Rideal, *An Introduction to Surface Chemistry* (1930), *Nature* **135**, 737 (1935).— (21) Schwab, *Rost, Rudolf Kolloid Z.* **68**, 157 (1934).— (22) Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 578, **56**, 586, 2254, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 131.— (23) Tsuchida, Kobayachi Nakamura, *J. Chem. Soc. Japan* **56**, 1339 (1935).— (24) Volmer, *Trans. Faraday* **28**, 359.— (25) Wang, *Physik Z.* **28**, 663.



Σχ. 10

Γραφικὴ παράστασις τοῦ δυναμικοῦ συναρτήσεως τῆς ἀποστάσεως. I Τὸ δυναμικὸν κατὰ τὴν σχισμὴν τοῦ σχ. 9 καὶ II τὸ δυναμικὸν εἰς ἐπίπεδον ἐπιφανείαν.



## ΕΠΙ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΟΥ ΕΛΛ. ΓΙΓΑΡΤΕΛΑΙΟΥ

Υπό ΙΩΑΝΝΟΥ Δ. ΚΑΝΔΗΛΗ, χημικού,  
Διδάκτορος τῶν Φυσικῶν Ἐπιστημῶν.

Εισήχθη τῇ 13ῃ Δεκεμβρίου 1937.

Ὁ συνάδελφος κ. Ἀναστ. Κώνστας εἰς τὸ τελευταίον φύλλον τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν», ἀφορμὴν λαμβάνων ἀπὸ τὴν προηγουμένως δημοσιευθεῖσαν μελέτην μου περὶ γιγάρτελαίου\*), ἀναπτύσσει ὀρισμένους ἀπόψεις του καὶ θέτει ἐρωτήματα σχετικῶς μετὰ τὸ ζήτημα τῆς δυνατῆς ἐκμεταλλεύσεως τοῦ ἑλληνικοῦ γιγάρτελαίου ἢ μᾶλλον—ἀπὸ γενικωτέρας πλευρᾶς ἀντιμετωπίζων τὸ πρόβλημα—τῆς ἐκμεταλλεύσεως τῶν ἐκ τῆς πιέσεως τῆς σταφυλῆς ὑπολειμμάτων.

Ἡ ἀνάπτυξις συζητήσεως ἐπὶ τῆς καλυτέρας βιομηχανικῆς ἐκμεταλλεύσεως ἑλληνικῶν πρώτων ὑλῶν εἶναι πάντοτε ὠφέλιμος, φρονῶ δὲ ὅτι πρέπει ν' ἀποτελέσῃ ἐν τῶν κυριωτέρων μελημάτων τοῦ Περιοδικοῦ μας. Κατόπιν ἐπομένως τῆς ἐκ μέρους τοῦ κ. Κώνστα ἀνακινήσεως τοῦ ζητήματος τῆς, ἀπὸ καθαρῶς οἰκονομικοτεχνικῆς πλευρᾶς, μελέτης τῶν ὑπολειμμάτων τῆς πιέσεως τῆς σταφυλῆς, παρ' ὅτι τὸ θέμα τοῦτο παρουσιάζεται γενικώτερον καὶ ἀνάγεται ἐν μέρει εἰς τὴν ἀρμοδιότητα τοῦ οἰνοποιου-οἰνοπνευματοποιοῦ, κρίνω ὅτι εἶμαι ὑποχρεωμένος νὰ ἐκθέσω ἐκτενέστερον τὰς γνώμας μου, ἐφ' ὅσον ἀπὸ καιροῦ ἰδιαιτέρως ἔχω μελετήσει τὸ γιγάρτελαιον, τὸ ἀξιολογώτερον δηλαδὴ τῶν ἐκ τῶν ὑπολειμμάτων λαμβανομένων προϊόντων.

Καὶ ἐν πρώτοις σχετικῶς μετὰ τὴν παρατήρησιν τοῦ κ. Κώνστα ὅτι διὰ τὴν τελειότεραν, δι' ἐκχυλίσεως, ἀπολαβὴν τοῦ ἐλαίου τῶν γιγάρτων δέον ταῦτα νὰ ὑποστοῦν προηγουμένως λεπτομερῆ ἄλεσιν. Οὐδεμία ἀμφιβολία ὑπάρχει, ὡς καὶ ἐγὼ ἐτόνισα εἰς τὸ ἄρθρον μου, ὅτι καὶ εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν εἶναι ἀπαραίτητον νὰ ἐφαρμοσθῇ ὁ δι' ὅλους τοὺς ἐλαιοσπόρους γενικὸς κανὼν τῆς λεπτομεροῦς ἀλέσεως. Ἐὰς σημειωθῇ μάλιστα, ἐπὶ τῇ εὐκαιρίᾳ ταύτῃ, ὅτι τοιαύτην σημασίαν ἔχει διὰ τὴν ἀπόδοσιν ἢ καλῆ λειοτριβήσεως, ὥστε καὶ αὐτὸς ἀκόμη ὁ ἐλαιοβριθέστατος (34-42%) λεπτός καὶ μαλακὸς τὴν σύστασιν καπνόσπορος, κατὰ γενόμενα πειράματα, ἐλάχιστον ποσὸν ἐλαίου ἀποδίδει ἐφ' ὅσον δὲν ὑποστῇ προηγουμένως ἐπιμελημένην ἄλεσιν.

Εὐχάριστον εἶναι ὅτι ἤδη πρὸ δεκαετίας ἔχει γίνῃ, ἐπιμελεῖα τοῦ κ. Κώνστα, μικρὰ βιομηχανικὴ παραγωγὴ γιγάρτελαίου, ἐξ ἧς ἐπιβεβαιοῦνται τὰ δεδομένα τοῦ ἐργαστηρίου. Ὁ κ. Κώνστας ἐπεξεργάσθη διὰ βενζίνης γίγάρτα προερχόμενα ἐξ ὑπολειμμάτων ὑποστάντων τὴν διὰ τὴν παραλαβὴν τῆς σούμας ἀπόσταξιν, μετὰ ἀπόδοσιν 9,2% ἐλαίου. Ἡμεῖς, κατὰ μέσον ὄρον τριῶν ἀναλύσεων, ἐλάβομεν ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ ἐκ τοιαύτης προελεύσεως γιγάρτων, 7,77% ἐπὶ ὑγροῦ δεύματος καὶ 9,50% ἐπὶ ξηροῦ. Ἐναλογία παρουσιάζεται ἐπίσης εἰς τὴν δεξύτητα καὶ τὸν ἀριθμὸν ἰωδίου τοῦ ἐλαίου.

Ὁ κ. Κώνστας εἶναι προφανὲς ὅτι ὁρμᾶται ἀπὸ

\*) «Χημικά Χρονικά» Β', 268-277 (1937).

τὴν βαθυτέραν σκέψιν τῆς ἀξιοποιήσεως τῶν ὑπολειμμάτων ὄχι μόνον ἀπὸ τῆς πλευρᾶς τοῦ γιγάρτελαίου ἀλλὰ καὶ τῶν ἄλλων ἐν αὐτοῖς οὐσιῶν, ἥτοι γλεύκους, τρυγικῶν ἀλάτων κ.λ. Δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι θεωρητικῶς ἐξεταζόμενον τὸ ζήτημα φαίνεται ἄριστα δυνατόν. Ἡ πυκνότης π.χ. τοῦ παραληφθσομένου σακχαρούχου διαλύματος ἐκ τῆς ἐκχυλίσεως τῶν ὑπολειμμάτων δι' ὕδατος ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν καταλλήλων τεχνικῶν μέσων καὶ παρουσιάζει δυσκολίας ἐχούσας ἤδη ὑπερνηκηθῆ, ἐξεταστέον ὅμως κατὰ πόσον εἶναι οἰκονομικῶς συμφέρουσα ἢ ἐπεξεργασία αὕτη. Ἐὰν εἶναι δυνατόν νὰ ἔχωμεν συγκεντρωμένην μεγάλην ποσότητα πρώτης ὕλης, ἐάν τὸ λαμβανόμενον προϊόν θὰ ἔχη ἱκανὴν βιομηχανικὴν ἀξίαν κ.λ., ὥστε ν' ἀποβῇ συμφέρουσα ἢ τοποθέτησις καὶ συντήρησις νέων εἰδικῶν ἐγκαταστάσεων.

Ἐὰς παρακολουθήσωμεν ἤδη τὸν κ. Κώνσταν εἰς τὰς κατὰ τὴν γνώμην του δυνατότητας ἐκμεταλλεύσεως τῶν ὑπολειμμάτων.

1) Ἡ δυνατότης ἀμέσου διαχωρισμοῦ τῶν γιγάρτων ἀπὸ τὴν ὑγρὰν μάζαν τῶν ὑπολειμμάτων εὐθύς μετὰ τὴν πίεσιν, ἀκολούθως ἢ ξήρανσιν τῶν σπόρων καὶ ἢ περαιτέρω ἐκχύλισις αὐτῶν. Διὰ τὸν τρόπον αὐτοῦ θὰ παραλάβωμεν ἔλαιον ἀρίστης ποιότητος καὶ εἰς τὴν μεγαλυτέραν ἀπόδοσιν, ἐνῶ τὰ στέμφυλα θὰ εἶναι δυνατόν νὰ ὑποστοῦν ἐν συνεχείᾳ κατεργασίαν πρὸς παραλαβὴν τοῦ παρ' αὐτῶν συγκρατουμένου γλεύκους καὶ τρυγικῶν ἀλάτων. Ἡ προκειμένη ὁμως μέθοδος δὲν φαίνεται οἰκονομικῶς συμφέρουσα καθ' ὅτι παρ' ἐκάστη οἰνοποιίᾳ (καὶ ὡς γνωστὸν ἔχομεν πολλὰς καὶ συνήθως μικρὰς) ἢ ἐν ἐκάστῳ χωρίῳ ἢ οἰνοποιητικῷ συνεταιρισμῷ θ' ἀπαιτηθῇ ἐγκατάστασις εἰδικῆς διαλογέως πρὸς διαχωρισμὸν τῶν γιγάρτων ἐκ τῆς ὑγρᾶς μάζης τῶν ὑπολειμμάτων καὶ σειρᾶς ἐκχυλιστικῶν ἐγκαταστάσεων πρὸς παραλαβὴν τοῦ γλεύκους. Ἡ μεταφορὰ πάλιν τῶν ὑπολειμμάτων ἐν ὑγρᾷ καταστάσει μακρὰν τοῦ κέντρου τῆς παραγωγῆς δὲν εἶναι συμφέρουσα διότι ἐκτός τοῦ ὅτι θὰ ἐπιφέρῃ ἀλλοίωσιν εἰς τὴν σύστασιν τῶν στεμφύλων, γιγάρτων κ.λ. θὰ ἐπιβαρύνῃ τὴν πρώτην ὕλην διὰ λίαν δαπανηρῶν μεταφορικῶν.

2) Δυνατότης ἀμέσου κατεργασίας τῶν ὑπολειμμάτων, ὡς ἐξέρχονται ἐκ τοῦ πιεστηρίου, πρὸς παραλαβὴν, μετὰ τὴν ζύμωσιν, τῆς σούμας ἢ κατεργασία πρὸς παραλαβὴν τοῦ γλεύκους διὰ περαιτέρω οἰνοποίησιν καὶ ἀκολούθως ξήρανσιν τῆς μάζης, ἀποχωρισμὸς καὶ ἐκχύλισις τῶν γιγάρτων. Παραλαμβάνεται ἔλαιον εἰς μικροτέραν ἀναλογίαν, ἰδίᾳ εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν, καὶ σχετικῶς ἡλλοιωμένον, κατάλληλον μᾶλλον διὰ δευτερευούσας χρήσεις (σαπωνοποιία κ.λ.). Φρονούμεν ὅτι ἡ κατεργασία αὕτη εἶναι οἰκονομικῶς συμφέρουσα ἐφ' ὅσον πάντοτε θ' ἀποφευχθοῦν δαπανηρὰ μεταφορικά. Διότι

ή ελάττωσις τῆς περιεκτικότητος εἰς ἔλαιον δὲν φθά-  
νει μέχρι τοῦ σημείου ἐκείνου, ὥστε ν' ἀπορριφθῆ ἢ  
ἐν λόγῳ πρώτη ὕλη ὡς ἄχρηστος. Μὴ λησμονώμεν  
ὅτι οἱ ἐλαιοπυρῆνες, τὰ τελευταῖα ἔτη, παρουσιάζου-  
ν συνήθως περιεκτικότητα ἐλαίου 7-10 % καὶ  
ὅμως δὲν ἔπαυσε νὰ εἶναι οἰκονομικῶς συμφέρουσα  
ἢ βιομηχανευσίς των. Βεβαίως προϋποτίθεται ὅτι ἡ  
ἀπόσταξις διὰ τὴν παραλαβὴν τῆς σούμας θὰ γίνῃ  
εἰς τὰς βιομηχανίας, αἵτινες διαθέτουν ἀναλόγους ἐγ-  
καταστάσεις ἢ εἰς τοὺς μικροὺς ἀμβυκάς τῶν χω-  
ριῶν, ἢ δὲ περαιτέρω διαλογὴ καὶ ἀποχωρισμὸς τῶν  
γιγάρτων κατόπιν συνήθους ἀπλώματος (ἡλιάσμα-  
τος) πρὸς ξήρανσιν καὶ ἀκολουθῶς κοσκινίσματος  
ἢ διὰ κοινῶν κοσκίνων ἢ δι' ἀπλῶν μηχανικῶν  
τοιούτων.

3) Ἡ δυνατότης τῆς ἀμέσως μετὰ τὴν πίεσιν ἐκχυ-  
λίσεως τῶν ὑπολειμμάτων δι' ὕδατος πρὸς παραλαβὴν  
τοῦ σακχάρου (γλεύκου), διαχωρισμοῦ ἐν συνεχείᾳ  
τῶν γιγάρτων (ἐκ τῆς ὑγρᾶς ἀκόμη μάζης), ξηράνσεως  
καὶ ἐκχυλίσεως αὐτῶν, ἀξιοποιεῖ βεβαίως ἀπὸ πάσης  
πλευρᾶς τὰ ὑπολείμματα τῆς σταφυλῆς, συγχρόνως  
δὲ παρέχει ἔλαιον εἰς μεγίστην ποσότητα καὶ ἀσφα-  
λῶς κατάλληλον πρὸς βρῶσιν. Ἡ περίπτωσις αὕτη  
εἶναι μὲν οἰκονομικῶς συμφέρουσα καὶ πάλιν ὅμως  
ὄχι εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις, συνεπεῖα συνθηκῶν  
ἀναλόγων πρὸς ἐκεῖνας, ἃς ἀνεφέραμεν εἰς τὴν ὑπ'  
ἀριθμὸν 1 παράγραφον. Διότι θὰ ἔχωμεν δαπάνας  
διὰ τὴν ἐγκατάστασιν εἰδικῶν ἐκχυλιστικῶν ἀμβύ-  
κων, ἀνάγκην ταχείας ἐπεξεργασίας μεγάλων ποσο-  
τήτων πρώτης ὕλης καὶ εἰς τοὺς τόπους τῆς παραγω-  
γῆς κ.λ. Αἱ δαπάναι θὰ εἶναι μεγαλύτεραι ὅταν χρη-  
σιμοποιηθοῦν ἐκτὸς τῶν ἐκχυλιστήρων καὶ εἰδικοί  
διαλογεῖς πρὸς ἀποχωρισμὸν τῶν γιγάρτων ἐκ τῆς  
ὑγρᾶς μάζης. Δὲν βλέπομεν ὅμως τὴν σκοπιμότητα  
τοῦ μέτρου τούτου ἐφ' ὅσον τὰ γίγαρτα εἶναι δυνα-  
τὸν ἀζημίως ν' ἀποχωρισθοῦν τῶν ὑπολειμμάτων με-  
τὰ τὴν ξήρανσιν αὐτῶν. Εἰς τοὺς ἐνδοιασμούς μας  
ἄλλωστε αὐτούς, περὶ τοῦ ἐνδεχομένως οἰκονομικῶς  
ἀσυμφόρου τῆς περιπτώσεως 3 καὶ τῆς παραπλησίως  
πρὸς αὐτὴν 1, φαίνεται ἐκ τῶν γραφομένων του ὅτι  
συμφωνεῖ ἐκ τῶν προτέρων καὶ ὁ κ. Κώνστας.

4) Ἡ περίπτωσις τῆς ξηράνσεως τῶν ὑπολειμμά-  
των, λειοτριβήσεως καὶ κατόπιν ἐκχυλίσεως τοῦ συ-  
νόλου αὐτῶν (στέμφυλα μετὰ γιγάρτων) μᾶς παρέχε-  
ἔλαιον κατάλληλον μόνον διὰ τὴν σαπωνοποιίαν χω-  
ρις νὰ εἶναι πιθανώτατα, δυνατὴ ἢ χρησιμοποίησις,  
τῶν μετὰ τὴν ἐκχύλισιν ὑπολειμμάτων διὰ τὴν παρα-  
λαβὴν τοῦ σακχάρου κ.λ. Ἴσως θὰ εἶναι δυνατὴ ἢ χρη-  
σιμοποίησις των ὡς καυσίμου ὕλης, λιπάσματος ἢ τρο-  
φῆς τῶν κτηνῶν. Πάντως καὶ ἐνταῦθα πρὸς μετρια-  
σμὸν τῶν μεταφορικῶν, ἀλλὰ καὶ πρὸς ἀποφυγὴν ἀλ-  
λοιώσεως τοῦ ἐλαίου, ἐνδείκνυται μερικὴ εἰς τὸν τό-  
πον τῆς παραγωγῆς ξήρανσις τῶν ὑπολειμμάτων.

Κατὰ τὴν γνώμην μας, ὡς ἀνεφέραμεν ἤδη καὶ  
εἰς τὸ προηγούμενον ἄρθρον μας, βάσις τῆς ἐκμεταλ-  
λεύσεως τῶν ὑπολειμμάτων τῆς σταφυλῆς εἶναι ἡ ἐπὶ  
τὸ αὐτὸ συγκέντρωσις μεγάλων ποσοτήτων πρώτης  
ὕλης, δεδομένου ὅτι, ὅσον ἀφορᾷ τὸ γιγατέλειον, ἢ  
συνολικὴ θεωρητικὴ ἑλληνικὴ παραγωγή δὲν δύναται  
ποτέ νὰ ὑπερβῇ τοὺς 3.000 τόννους (ἀναλογία ἐπὶ τῆς

συνολικῆς παραγωγῆς γλεύκου θεωρουμένων ὄλων  
τῶν σταφυλῶν ὡς μετὰ γιγάρτων). Ὅτι ἡ μεταφορὰ  
τῶν ὑπολειμμάτων μακρὰν τοῦ κέντρου τῆς παραγω-  
γῆς δὲν εἶναι ποτὲ οἰκονομικῶς συμφέρουσα καὶ ὅτι  
ἀντενδεικνύεται διὰ τὴν ἀπολαβὴν καλῆς ποιότητος  
ἐλαίου. Ὅτι ἐν Ἑλλάδι μόλις τὸ 1/4 τῆς ὄλης παρα-  
γωγῆς οἰνοποιεῖται βιομηχανικῶς καὶ ἐπομένως ἡ  
μεγάλη ποσότης τῶν ὑπολειμμάτων εἶναι ἐγκατε-  
σπαρμένη. Ὅτι τέλος δὲν θὰ ἔχωμεν πάντοτε ἀνάγκη  
μεγάλων ποσοτήτων βρωσίμων σπορελαίων (τὸ  
παρελθὸν ἔτος πρέπει νὰ θεωρηθῆ ὡς ἐξαιρέσις μᾶλ-  
λον· ἄλλωστε ἀφθονοῦν ἤδη ἄλλα ἐγχώρια σπορέ-  
λαια, ὡς τὸ βαμβακέλειον, καπνοσπορέλειον κ.λ.) ἐφ'  
ὅσον δὲ τὸ γιγατέλειον εἶναι δυνατόν νὰ εὔρη καὶ  
ἄλλας χρησιμοτάτας ἐφαρμογὰς, δὲν συντρέχει λό-  
γος νὰ τὸ ἐπιβαρύνωμεν μὲ δαπάνας μεγάλας διὰ  
τὴν παραλαβὴν τοιούτου καταλλήλου πρὸς βρῶσιν,  
ὡς ἀσφαλῶς θὰ συνέβαινε κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῶν  
περιπτώσεων ἐκμεταλλεύσεως ὑπ' ἀριθ. 1 καὶ 3.

Διὰ τὴν Ἑλλάδα φρονούμεν ὅτι παραμένει πάν-  
τοτε ἰσχυρὰ ἡ ἄποψις τῆς χρησιμοποίησεως τῶν γι-  
γάρτων ὡς δευτερευούσης ἐλαιούχου πρώτης ὕλης  
διὰ τὴν ἤδη ὑφισταμένην σπορελαιουργίαν μας ἄνευ  
τῆς δημιουργίας νέων εἰδικῶν ἐγκαταστάσεων καὶ  
ἄνευ μεταβολῆς τῶν ἤδη ὑφισταμένων γεωργικῶν  
καὶ βιομηχανικῶν συνθηκῶν. Συνοψίζομεν ὡς ἐξῆς  
τὴν κατὰ τὴν γνώμην μας δυνατότητα ἐκμεταλλεύ-  
σεως.

1) Εἰς τὰς ἤδη ὑφισταμένας μεγάλας οἰνοποιίας  
νὰ γίνῃ ἐγκατάστασις μηχανημάτων ἢ πρὸς παραλα-  
βὴν ἐκ τῶν ὑπολειμμάτων δι' ἐκχυλίσεως τοῦ γλεύ-  
κου ἢ πρὸς ἀπόσταξιν αὐτῶν διὰ τὴν παραλαβὴν  
τῆς σούμας. Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις ξήραν-  
σις ἐν συνεχείᾳ τῶν ὑπολειμμάτων, διαλογὴ πρὸς  
ἀποχωρισμὸν τῶν σπόρων καὶ πώλησις αὐτῶν εἰς  
τοὺς σπορελαιουργοὺς. Ἀπολαβὴ σπόρων δύο ποιο-  
τήτων. Ἐκ τῆς πρώτης περιπτώσεως τοιούτου καλῆς  
ποιότητος (ἔλαιον εἰς μεγάλην ποσότητα καὶ ἀναλ-  
λοιώτων) καὶ ἐκ τῆς δευτέρας κατωτέρας ποιότητος  
(ἔλαιον ὀλιγώτερον καὶ ἠλλοιωμένον). Διὰ τοῦ τρό-  
που αὐτοῦ τὸ δυνατόν σύνολον τῶν συγκεντρωθησο-  
μένων γιγάρτων, καὶ ἐφ' ὅσον θὰ ἐφαρμοσθῆ ἡ ἐκμε-  
τάλλευσις εἰς ὅλας ἀνεξαιρέτως τὰς οἰνοβιομηχα-  
νίας μας, δὲν θὰ ὑπερβῇ τοὺς 6.000-7.000 τόννους.

2) Εἰς τὰς περιοχὰς ὅπου γίνεται ἐν τῇ οἰκοτε-  
χνίᾳ ἀπόσταξις διὰ τὴν παραλαβὴν τῆς σούμας, ἄπλω-  
μα τῶν ὑπολειμμάτων ἐν συνεχείᾳ αὐτῆς πρὸς ξή-  
ρανσιν, διαλογὴ δι' ἀπλῶν κοσκίνων καὶ πώλησις τοῦ  
σπόρου ὡς τοιούτου δευτέρας ποιότητος.

3) Ὅπου δὲν εἶναι εὐχερεῖς αἱ προηγούμεναι πε-  
ριπτώσεις δέον νὰ ἐφαρμοσθῆ ἄπλωμα τῶν ὑπολειμ-  
μάτων, εὐθὺς μετὰ τὴν πίεσιν τῶν σταφυλῶν, πρὸς  
ξήρανσιν καὶ ἀκολουθῶς ἀποχωρισμὸς τῶν γιγάρ-  
των. Ἐξ αὐτῶν θὰ παραληφθῆ ἔλαιον εἰς μεγάλην  
ποσότητα καὶ καλῆς ποιότητος, ὡς ἀποδεικνύεται δὲ  
ἐκ τῶν μετρήσεών μας, χωρὶς τοῦτο νὰ παρουσιάζῃ  
ἐκ τῆς τοιαύτης ἐπεξεργασίας ἀλλοιώσεις. Τὰ γί-  
γαρτα ἐπομένως δέον νὰ πωληθοῦν καὶ εἰς τὴν πε-  
ρίπτωσιν ταύτην ὡς τοιαῦτα πρώτης ποιότητος.

Γενικὸς κανὼν εἶναι ὅπως, εἰς οἰανδήποτε περί-



πρωιν συλλογής, τὰ γίγαρτα ἀπομακρύνονται τὸ παχύτερον τῆς ὑγρᾶς μάζης (πρὸς ἀποφυγὴν ἐλαττώσεως καὶ ἀλλοιώσεως τοῦ ἐλαίου) καὶ ἀποθηκεύονται ἐν ξηρᾷ καταστάσει. Ἐπίσης ὅτι ἀναμφισβητήτως δὲν εἶναι οἰκονομικῶς συμφέρουσα ἀπολαβὴ τοῦ ἐλαίου διὰ πύεσεως.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι ἐν Γαλλίᾳ, ἐν ἣ αἱ συνθήκαι εἶναι ἐν πολλοῖς ἀνάλογοι πρὸς τὰς ἐν Ἑλλάδι, γίνεται ἤδη ἐκμετάλλευσις τοῦ γιγαρτελαίου. Ἐπίσης ἐν Ἀλγερίῳ. Φρονῶ ἐπομένως ὅτι πρέπει νὰ ληφθοῦν σοβαρῶς ὑπ' ὄψιν αἱ γνώμαι τοῦ J. Bonnet \* ὅστις ἐμελέτησε τὰς ἐν Γαλλίᾳ συνθήκας ἐκμεταλλεύσεως καὶ παρηκολούθησε τὴν πρώτην ἐν Perpignan βιομηχανικὴν ἐπεξεργασίαν τῶν ὑπολειμμάτων τῆς σταφυλῆς (1923).

Ὁ Bonnet δὲν φαίνεται ἐνδιαφερόμενος διὰ τὴν ἐκ τῶν ὑπολειμμάτων ἐξαγωγήν τοῦ σακχάρου (γλυέκου). Ἐνδιαφέρεται κυρίως διὰ τὸ γιγαρτέλαιον καὶ τονίζει ἐπανειλημμένως ὅτι τὸ ἐργοστάσιον πρέπει νὰ εὑρίσκειται εἰς τὸν τόπον τῆς παραγωγῆς. Συγκεκριμένως ἀναφέρει ὅτι «αἱ πρῶται προσπάθειαι διὰ τὴν ἐκμετάλλευσιν τῶν ὑπολειμμάτων κατέληξαν μοιραίως εἰς ἀποτυχίαν λόγῳ τοῦ παραλόγου τῆς ἐφαρμοσθείσης μεθόδου. Διότι κατ' ἀρχὰς ἐξεκίνησαν ἀπὸ τὴν λαμβασμένην ἀρχὴν μεταφορᾶς τῆς πρώτης ὕλης εἰς τὰ ἐργοστάσια ἐνῶ θὰ ὄφειλεν ἀντιθέτως τὸ ἐργοστάσιον νὰ εὑρίσκειται πλησίον τῆς πρώτης ὕλης, ἐκεῖ δηλ. ὅπου ἡ ἀφθονία αὐτῆς θὰ ἐπέτρεπε τὴν ἴδρυσιν τοιούτων μικροβιομηχανιῶν». Καὶ περαιτέρω: «Ὅσον ἀφορᾷ ἐκεῖνους, οἱ ὅποιοι καὶ σήμερον πρᾶσβεύουν ὅτι πρὸς ἀποφυγὴν τῆς δαπάνης τῶν μεταφορικῶν ἀρκεῖ ἢ ἐπὶ τόπου διαλογῆ τῶν ὑπολειμμάτων, νομίζω ὅτι δὲν σέπτονται πρακτικῶς. Λησμονοῦν ὅτι μηχανήματα διαχωρισμοῦ τῶν σπόρων δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἐγκατασταθῇ παντοῦ καὶ ὅτι σπόροι μεταφερόμενοι ἐν ὑγρᾷ καταστάσει κινδυνεύουν νὰ μουχλιάσουν, ὅποτε ἡ περιεκτικότης των εἰς ἔλαιον μειοῦται. Ἡ ἐκμετάλλευσις τῶν γιγάρτων δὲν εἶναι οἰκονομικῶς συμφέρουσα παρά μόνον ἐκεῖ, ὅπου ὑπάρχουν μεγάλαι ποσότητες ὑπολειμμάτων, εἰς τοὺς συνετισιρισμοὺς ἢ τὰ οἰνοπνευματοποιεῖα, ὥστε μετὰ τὴν πλύσιν ἢ τὴν ἀπόσταξιν τῶν ὑπολειμμάτων, ἐργασίαι αἵτινες δὲν ἐλαττώνουν διόλου τὴν περιεκτικότητα τῶν σπόρων εἰς λιπαρὰς ὕλας, νὰ παραλαμβάνονται ἐξ αὐτῶν οἱ σπόροι καὶ νὰ ἐπακολουθῇ ἢ ἐκμετάλλευσιν αὐτῶν μετὰ προηγουμένην κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον τελείαν ἀποξήρανσιν».

Ὁ Bonnet ἀναφέρει ἐπίσης τὰ ἐξῆς χρήσιμα στοιχεῖα ἐκ τῆς πρώτης βιομηχανικῆς ἐκμεταλλεύσεως τῶν ὑπολειμμάτων ἐν Perpignan. Ἐγένετο κατεργασία 3.000.000 χιλ. ὑπολειμμάτων, ἐξ αὐτῶν ἐλήφθησαν 400.000 χιλ. ξηρῶν γιγάρτων (μετ' ὑγρασίαν μόνον 20%), ἐξ ὧν πάλιν ἐξήχθησαν 45.000 κιλά ἐλαίου πωληθέντα ἀντὶ 112.500 φράγκων (1923). Εὐρέθη ἐπίσης ἀγοραστὴς διὰ τὰ μετὰ τὴν ἐκχύλισιν ὑπολείμματα ἀντὶ 15.000 φράγκων.

Τὰ ἐξαντληθέντα ἐλαίου ὑπολείμματα δύνανται

\* Joseph Bonnet, L'olivier et les produits de l'olivier. (Εἰδικὸν παράρτημα περὶ γιγαρτελαίου. Σελ. 277-294). Paris 1924.

νὰ εὑρουν ἐφαρμογὴν ὡς καύσιμος ὕλη τοῦ ἐργοστασίου ἢ ὡς λίπασμα ἢ καὶ ὡς ζωοτροφή, φυσικὰ ἐν ἀναμίξει μετ' ἄλλων ὕλων. Αἱ ἐμπεριεχόμεναι ἀζωτοῦχοι ὕλαι δὲν φαίνεται νὰ ἔχουν πάντοτε τόσον χαμηλὴν τιμὴν (7,9%), ὅσον εὑρίσκει ὁ κ. Κώνστας. Ὁ Bonnet ἐπὶ τῆ βάσει τῶν δεδομένων ἐπὶ ἀναλύσεων ὑπολογίζει κατὰ μέσον ὄρον ἀζωτούχους ὕλας 12,50%. Δοκιμαὶ χρησιμοποίησεως τῶν μετὰ τὴν ἐκχύλισιν ὑπολειμμάτων ὡς ζωοτροφῆς ἐγένοντο ἤδη ἐπιτυχῶς (J. Fritsch).

Κατὰ τὴν παρ' ἡμῶν προτεινομένην σειρὰν ἐπεξεργασίας τῶν ὑπολειμμάτων (περίπτωσης 3η), ἦτοι ξήρανσιν αὐτῶν καὶ ἀποχωρισμὸν τῶν γιγάρτων διὰ κοσκινίσματος, εἶναι δυνατόν ἐπίσης τὰ ἀπομείνοντα στέμφυλα καὶ οἱ βότρυχοι νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἀκολούθως ὡς ζωοτροφή ἢ ὡς λίπασμα. Χρησιμοποίησις τοιαύτη γίνεται ἤδη εἰς περιοχὰς ἔνθα δὲν εἶναι δυνατὴ ἄλλη ἐκμετάλλευσιν τῶν ὑπολειμμάτων (διατροφή χοίρων). Ἡ ἀπ' αὐτῶν ἀπομάκρυνσις τῶν γιγάρτων δὲν φρονούμεν ὅτι θὰ μειώσῃ τὴν πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ταύτην δυνατότητα χρησιμοποίησεώς των.

Καὶ τέλος, σχετικῶς μετὰ τὴν ἀποψιν τοῦ κ. Κώνστα ὅτι τὸ γιγαρτέλαιον δὲν εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῇ εἰς τὴν παρασκευὴν ἐλαιοχρωμάτων λόγῳ τοῦ σχετικῶς μικροῦ ἀριθμοῦ ἰωδίου, τὸν ὅποιον παρουσιάζει (καθ' ἡμᾶς 121-132,5, κατὰ ξένους ἐρευνητὰς μέχρις 157), ἔχομεν νὰ παρατηρήσωμεν τὰ ἀκόλουθα. Δὲν εἶναι μόνον δείγμα τῆς ἰκανότητος πρὸς ἀποξήρανσιν ὁ ἀριθμὸς ἰωδίου. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἔχομεν καὶ πειραματικὰς μετρήσεις τῆς ξηραντικότητος, ἡμετέρας καὶ ξένας, αἵτινες συνηγοροῦν ὑπὲρ τοῦ ἀντιθέτου. Φυσικὰ τὸ γιγαρτέλαιον δὲν πρόκειται ν' ἀποτελέσῃ πρώτην ὕλην τῆς ποιότητος τοῦ λινελαίου, πιθανώτατα ὅμως δυνάμεθα νὰ τὸ χρησιμοποιήσωμεν εἰς τὴν βιομηχανίαν ταύτην ἐν ἀναμίξει μετ' ἄλλων καλύτερον ξηρανομένων ἐλαίων. Ὑπ' αὐτὴν τὴν προϋπόθεσιν συνιστῶμεν καὶ ἡμεῖς ὡς πιθανὴν τὴν δυνατότητα τοιαύτης ἐφαρμογῆς αὐτοῦ συμφωνοῦντες ἐπὶ τοῦ σημείου τούτου μετὰ τὴν γνώμην πλείστων ξένων ἐρευνητῶν, ὡς οἱ E. André καὶ H. Canal, F. Fritz, M. Brambilla καὶ G. Balbi καὶ ἄλλοι. (Βλέπε βιβλιογραφίαν ἀρθροῦ μου). Ἐὰς σημειωθῇ ἀκόμη ὅτι ὁ Ullmann (Τόμ. 5, σ. 229, 1930) ἀνευδοιάστως ὑποστηρίζει ὡς δυνατόν τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ γιγαρτελαίου εἰς τὴν βιομηχανίαν τῶν βερνικίων ἐν ἀναμίξει μετὰ λινελαίου.

Ἐπίσης ὡς λιπαντικὸν μέσον —περίπτωσης διὰ ὅποιαν ὁ κ. Κώνστας ἔχει ἀντίθετον γνώμην— θὰ χρησιμοποιηθῇ βεβαίως ἢ ἐν ἀναμίξει μετὰ ὀρυκτῶν ἐλαίων (F. Fritz) ἢ μόνον του, κατόπιν ὅμως ἐιδικῆς ἐπεξεργασίας διὰ προσφυσῆσεως ἀέρος ἢ ὀξυγόνου, ὅποτε κατὰ τὰς ὑποδείξεις τοῦ L. Margailan παραλαμβάνεται καλὸν λιπαντικὸν ἔλαιον.

Ὑπάρχουν πολλὰ ἀκόμη σημεῖα σχετικῶς μετὰ τὴν βιομηχανίαν τοῦ γιγαρτελαίου, ἐπὶ τῶν ὁποίων θὰ ἦτο ἐπίσης δυνατόν νὰ ἀσχοληθῶμεν, δὲν ἐπιθυμοῦμεν ὅμως νὰ κάμωμεν κατάχρησιν τοῦ χώρου τῶν «Χημικῶν Χρονικῶν», δεδομένου μάλιστα ὅτι πολλὰ αὐτῶν θίγονται ἤδη εἰς τὸ προγενέστερον ἄρθρον μας.

## ΤΑ ΓΙΓΑΡΤΑ ΚΑΙ Η ΠΛΗΡΗΣ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΙΣ ΤΩΝ ΣΤΕΜΦΥΛΩΝ

Υπό ΝΙΚ. ΔΑΡΑΤΣΙΑΝΟΥ, χημικού,  
Προϊσταμένου του Κεντρικού Έργαστηρίου των Οίνοποιείων Κρήτης.

Εισήχθη τῆ 17ῃ Δεκεμβρίου 1937.

Ὁ κ. Ι. Κανδήλης λίαν ἐμπεριστατωμένως ἀνέπτυξεν εἰς τὸ προτελευταῖον τεύχος τῶν Χημικῶν Χρονικῶν δι' εἰδικῆς μελέτης τὰ τοῦ γιγαρτελαίου, ὀρθότατα δὲ ὁ κ. Α. Κώνστας εἰς τὸ τελευταῖον τεύχος ἔθεσε τὸ ζήτημα τῆς καλυτέρας μεθόδου ἐκμεταλλεύσεως τῶν γιγάρτων.

Ἡ ἐκμετάλλευσις τῶν γιγάρτων (θεωρουμένων ὡς ἐλαιούχων σπόρων) ἀπετέλεσε θέμα μακρῶν ἐρευνῶν μου ἀποσκοποῦσάν εἰς τὴν ἐξακρίβωσιν τοῦ ἐνδιαφέροντος, ὅπερ παρουσιάζει ἀπὸ οἰκονομικοβιομηχανικῆς ἀπόψεως τόσον διὰ τὴν βιομηχανίαν τοῦ ἐλαίου ὅσον καὶ διὰ τὴν οἰνοβιομηχανίαν, ἣν κυρίως ἐνδιαφέρει ἀπὸ τῆς ἀπόψεως τῆς πλήρους καὶ συστηματικῆς ἐκμεταλλεύσεως τῶν στεμφύλων.

Καὶ λέγω τὴν οἰνοβιομηχανίαν, διότι μόνον ἐπὶ στεμφύλων συγκεντρωμένων εἰς οἰνοποιεῖα μεγάλης δυναμικότητος σταφυλῶν πρὸς οἰνοποίησιν πρέπει ν' ἀποβλέπωμεν ἢ τοῦλάχιστον εἰς ἐργοστάσια παραλαβῆς καὶ ἐπεξεργασίας νωπῶν στεμφύλων, προσκομιζομένων ὑπὸ τῶν παραγωγῶν ἀμέσως μετὰ τὴν ἐκθλιψιν τῶν σταφυλῶν των.

Πᾶσα ἰδέα συγκεντρώσεως ἐπὶ τὸ αὐτὸ τῶν ὑποστάντων ἀπόσταξιν στεμφύλων ἢ γιγάρτων κατόπιν διαλογῆς, πρέπει νὰ ἐγκαταλειφθῆ, διότι μόνον ζημίαν θὰ ἐπιφέρῃ εἰς τοὺς προσκομιζοντας, δεδομένου ὅτι ἡ πραγματικὴ ἀξία αὐτῶν δὲν θὰ καλύπτῃ τὰ μεταφορικὰ ἢ τὰ ἔξοδα διαλογῆς, ἀνεξαρτήτως τῆς κακῆς ποιότητος τῶν γιγάρτων λόγῳ τῆς κακῆς συντηρήσεως τῶν στεμφύλων καὶ δὴ τῶν ἐξ ἀποστάξεως.

Ἄπλους ὑπολογισμὸς ἀρκεῖ διὰ νὰ ἀποδείξῃ τὸν ἰσχυρισμὸν μου.

Ἐὰν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι 100 χιλιόγραμμα ὑγρῶν στεμφύλων δίδουν 15 χιλ. γιγάρτων, ἅτινα δι' ἐκχυλίσεως θὰ δώσουν 1,5 χιλ. γιγαρτελαίου ἀξίας δραχ. 20,50 (βάσει τιμῆς πυρηνελαίου), ὡς ἀξία τῆς πρώτης ὕλης, μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν δραχμῶν 5,50 δι' ἔξοδα παραλαβῆς τοῦ ἐλαίου καὶ δραχμῶν 5.— δι' ἔξοδα διαλογῆς τῶν 100 χιλ. στεμφύλων πρὸς παραλαβὴν τῶν γιγάρτων, θ' ἀπομείνουν δραχ. 10.—, χωρὶς νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ἐξυπηρέτησιν τοῦ κεφαλαίου, ἥτοι δι' ἕκαστον χιλιόγραμμα παραδιδομένων εἰς τὸ ἐρ-

γοστάσιον στεμφύλων δραχ. 0,10, τιμὴ μὴ καλύπτουσα οὐδὲ τὰ μεταφορικὰ ἢ δραχ. 0,80 κατὰ χιλιόγραμμα γιγάρτων, τιμὴ μὴ καλύπτουσα τὰ ἐργατικά τῶν παραγωγῶν διὰ συλλογὴν τῶν γιγάρτων.

Ἐὰν δὲ καὶ ὀλόκληρος ἡ μάζα τῶν στεμφύλων ἤθελεν ἐκχυλισθῆ με μέσῃ περιεκτικότητῃ ἐλαίου 3-8 % (*J. Fritsch*, Huiles Végétales, σελ. 378), ἡ τιμὴ παραδόσεως ἐλάχιστα θὰ ὑπερέβαινε τὰς 0,10 δραχ. κατὰ χιλιόγραμμα στεμφύλων, λόγῳ τῆς κακῆς ποιότητος τοῦ τοιοῦτου ἐλαίου καὶ τῶν περισσοτέρων ἐργατικῶν ἐξόδων, ἅτινα θὰ ἀπαιτήσῃ ἢ κατεργασία ὅλης τῆς μάζης.

Συμπέρασμα τῶν ἐρευνῶν μου εἶναι ὅτι ἡ συλλογὴ τῶν γιγάρτων δὲν δύναται ν' ἀπασχολῆσῃ ἰδιαιτέραν βιομηχανίαν οὔτε μερικῶς τοὺς παραγωγούς, ἀλλὰ πρέπει ν' ἀποτελέσῃ κλάδον τῆς συστηματικῆς ἐκμεταλλεύσεως τῶν στεμφύλων δι' ἰδρύσεως ἰδίων Συνεταιρισμῶν ἐπεξεργασίας νωπῶν στεμφύλων εἰς τὰ κυρίως οἰνοπαραγωγικά μέρη ἢ συμπλήρωμα τῆς μεγάλης οἰνοβιομηχανίας τῆς κατεργαζομένης μεγάλα ποσὰ σταφυλῶν.

Ὁ τρόπος τῆς καλυτέρας καὶ ἐπικερδεστερας βιομηχανικῆς ἐκμεταλλεύσεως τῶν στεμφύλων εἶναι συνάρτησις πολλῶν παραγόντων, ἐπὶ τούτου ὁμως δὲν θέλω ν' ἀπασχολῆσω περισσότερο τὰς πολυτίμους στήλας τοῦ Περιοδικοῦ μας ἀρκούμενος μόνον ν' ἀναφέρω τὰ οἰκονομικὰ ἀποτελέσματα μιᾶς περιόδου, τῆς ἐν Γαλλίᾳ ἐδρευούσης Cooperative Catalane πλησίον τοῦ Perpignan, ἥτις ἐκμεταλλευθεῖσα μεθοδικῶς τὰ στέμφυλα 1152 παραγωγῶν ἀνερχόμενα εἰς 7.500.000 χιλ. εἰς πλήρη ἐγκατάστασιν ἀξίας 3.500.000 γαλλικῶν φράγκων, ἀπεκόμισε, μετὰ πλήρη ἀπόσβεσιν τῶν ἐγκαταστάσεων φράγκα γαλλικά 30 κατὰ 100 χιλ. ὑγρῶν στεμφύλων.

Τὸ παραληφθὲν ἔλαιον ἐκ τῶν γιγάρτων ἀνήλθεν εἰς 100.000 χιλ. Τοῦτο ἐχρησιμοποιήθη κατὰ μέγα μέρος εἰς τὴν σαπωνοποιίαν (*La tecnica del Enologia — Mensio Forti*, 1928, σελ. 525).

Ἐχομεν ὅθεν τὴν γνώμην ὅτι τοιαύτη κατεύθυνσις πρέπει νὰ δοθῇ εἰς τὸ ζήτημα τῆς ἐπωφελοῦς χρησιμοποίησεως τῶν γιγάρτων.

## ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ

Παρασκευὴ διαλυτῶν κολλοειδῶν ἀλάτων τοῦ ἄργύρου. Ὑπὸ Α. Ἀνδρικίδου. — Πρακτικά Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 12, Νοέμβριος 1937.

Ὁρισμένα βαρῆα μέταλλα ὡς καὶ ἄλατα αὐτῶν, ἐν μέρει ὑπὸ κολλοειδῆ μορφήν, χαρακτηρίζονται

διὰ τῶν ἀντισηπτικῶν αὐτῶν ἰδιοτήτων. Τὰ πλεῖστα ὁμως τῶν τοιοῦτων παρασκευασμάτων ἐκτὸς τοῦ ὅτι ἐν διαλύματι παρουσιάζουν πολὺ μικρὰν μόνον σταθερότητα, εἰς σχετικῶς πυκνὰ διαλύματα προκαλοῦν ἔρθεσμον τῶν ἰσθῶν.

Ὁ συγγραφεὺς παρεσκεύασεν ἄλατα ὀργανικῶν ὀξέων, ἀμινοξέων, ἐστέρων, ἀλογονωμένων, σουλφου-



ρωμένων ή αλκυλιωμένων παραγώγων αυτών μετ' άργύρου, τὰ όποία δέν παρουσιάζουν τὰ άνωτέρω μειο-  
κεκτήματα.

Η παρασκευή τούτων γίνεται είτε δι' άναμίξεως τών παρασκευασθέντων άλάτων του άργύρου μετά προστατευτικών κολλοειδών, ώς πρωταλβινικού και κωκλεινικού όξέος και συνανατριβής μέχρι κολλοειδοϋς συστάσεως, είτε διά παρασκευής τών μετ' άργύρου άλάτων έντός τών προστατευτικών κολλοειδών και καθαρισμού είτε διά διαπιδύσεως, είτε διά κατακρημνίσεως δι' άλκοόλης ή άκετόνης.

**Νέα μέθοδος παρασκευής τών μετάλλων υπό μορφήν κολλοειδή.** Υπό Κωνστ. Ζέγγελη και Έλενθ. Στάθη.— Πρακτικά Άκαδημίας Άθηνών, 12, Νοέμβριος 1937.

Οί συγγραφείς επέτυχον τήν παρασκευήν διαφόρων ευγενών μετάλλων ώς ο Au, Pt, Ag, Pd εις κολλοειδή κατάστασιν δι' άναγωγής άραιών ή μετρίως πυκνών διαλυμάτων ένώσεων τών ώς άνω μετάλλων δι' ύδρογόνου έν τῷ γεννάσθαι, παραγομένου έν τῷ διαλύματι έξ ΑΙ και διαλύματος NaOH, παρουσία διαλύματος γόμμας 10 %ο. Τὰ παρασκευασθέντα κολλοειδή άπαλλάσσονται του ΑΙ διά διαπιδύσεως, είναι δέ λίαν σταθερά, άρνητικώς πεφορτισμένα. Διασπούν τὸ Η<sub>2</sub>Ο<sub>2</sub> και, έξαιρέσει του κολλοειδοϋς άργύρου, δέν θρομβούνται διά προσθήκης ίσου όγκου n/1 ύδροχλωρικού όξέος, ή n/2 διαλύματος Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Οί συγγραφείς περιγράφουν περαιτέρω λεπτομερώς τόν τρόπον τής παρασκευής τών ώς άνω κολλοειδών.

**Παρασκευή πηγμάτων όρυκτών ελαίων.** Υπό Α. Άνδρικίδου και Α. Παπαγιάννη — Πρακτικά Άκαδημίας Άθηνών, 12, Δεκέμβριος 1937.

Όργανικά όξέα μεγάλου μ. β., τὰ άλατα αυτών, ώς και προϊόντα συμπυκνώσεως τών όξέων μετά μικτών άμινών, οϋρίας και άλκοολών ή κετονών και τών παραγώγων αυτών, τέλος οί έστέρες τών ώς άνω όξέων μετά άλειφατικών άλκοολών διαλύονται έν θερμῷ έντός παραφινελαίου ή άλλων όρυκτών ελαίων και τὰ μίγματα άναταράσσονται μέχρι πηκτώδους συστάσεως.

Άνάλογα πήγματα παρεσκευάσθησαν και έξ άλκυλοσουλφοξέων έξουδετερωθέντων δι' άμμωνίας ή όργανικών βάσεων, σουλφουρωμένων κητελαίων ή άλλων ελαίων και διαφόρων άλλων τάξεων σωμάτων, ώς και έξ μιγμάτων αυτών. Τὰ οϋτω παρασκευασθέντα πήγματα ήσαν διαυγή, άνοικτώς κεχρωσμένα οϋδετέρας αντιδράσεως, μεθ' ύδατος δέ ξιδιον γαλακτώματα λίαν σταθερά εις διαφόρους θερμοκρασίας.

Τῆ προσθήκη μικρών ποσοτήτων άλογονωμένων και μεθυλιωμένων φαινολών ή προϊόντων συμπυκνώσεως άνωτέρων άμινών άφ' ένός μὲν έπηρεάζεται ευμένως ή διαλυτότης, άφ' έτέρου έπιτυγχάνεται ώστε τὰ παρασκευασθέντα γαλακτώματα νά μη κατακρημνίζονται δι' άσβέστου.

## ΞΕΝΟΣ ΤΥΠΟΣ

**Περί τής επιδράσεως τών μετάλλων επί τών χλωριδίων τών όξέων.** Υπό Γ. Βάροβγιη.—Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 70, 2391-2396 (1937).

Η επίδρασις τών μετάλλων επί τών χλωριδίων τών όξέων έμελετήθη μέχρι τουδε υπό πολλών έρευνητών, ώς οί Zinke, Paal, Morris, Franklin, Brigel, Klínger κ.ά. Έμελετήθη κυρίως ή επίδρασις του Ζn, του Na και του άμαλγάματος του Na επί τών χλωριδίων ώς τοιούτων ή έν διαλύματι αιθέρος, όξικου αιθυλεστέρος κ.λ.

Ίδιαίτερον ένδιαφέρον παρουσιάζει ή επίδρασις του Ζn επί χλωριδίων τών όξέων, ιδίως βενζοϋλοχλωριδίου έν αιθερικῷ διαλύματι, μελετηθείσα έν μέρει προηγουμένως υπό τών Kaufmann και Fuchs. Κατά τήν τοιαύτην αντίδρασιν ώς προϊόντα έλαβον οϋτοι κυρίως μὲν βενζοϊκόν αιθυλεστέρα, περαιτέρω δέ αιθυλοχλωριδίου και άμορφον σῶμα τής συστάσεως C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O.

Ό συγγραφεϋς έμελέτησε τήν ώς άνω αντίδρασιν άνευρών ώς προϊόντα τής αντιδράσεως βενζοϊκόν αιθυλεστέρα εις μεγάλην σχετικώς ποσότητα, περαιτέρω αιθυλοχλωριδίου, ZnCl<sub>2</sub>, βενζοϊκόν όξύ και βενζυλαλκοόλην.

Η έξήγησις του σχηματισμού τών άνωτέρω προϊόντων γίνεται μόνον διά τής παραδοχής τριών αντιδράσεων, αιτινες χωροϋν έξ παραλλήλου. Η πρώτη αντίδρασις συνίσταται εις τήν επίδρασιν του Ζn επί του χλωριδίου ή μοριακής αυτου ένώσεως μετ' αιθέρος, σχηματιζομένου ZnCl<sub>2</sub>, ένῶ αι ρίζαι C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO-ένονται κατ' άγνωστον τρόπον προς πολυσυνθέτους ένώσεις. Διά του κατά τήν αντίδρασιν ταύτην σχηματιζομένου ZnCl<sub>2</sub> καταλύεται ή δευτέρα αντίδρασις μεταξύ χλωριδίου και αιθέρος υπό σχηματισμόν αιθυλοχλωριδίου και βενζοϊκού αιθυλεστέρος. Η αντίδρασις αυτη χωρεϊ ταχύτερον τών δύο άλλων, παριστώσα τήν κυρίαν αντίδρασιν.

Άνεξαρτήτως τών δύο τούτων αντιδράσεων χωρεϊ και τρίτη, συνισταμένη εις τήν μέχρι τής άλκοόλης άναγωγήν του χλωριδίου. Η άναγωγή λαμβάνει χώραν σχηματιζομένης πιθανώς ένδιαμέσου άσταθούς μη άπομονωθείσης άλουδρίνης. Η οϋτω δι' άναγωγής του βενζοϋλοχλωριδίου σχηματιζομένη βενζυλαλκοόλη αντιδρα μετ' αναλλοιώτου χλωριδίου διδουσα βενζοϊκόν βενζυλεστέρα, άνευρεθέντα είτε ώς τοιούτον, είτε υπό τήν μορφήν τών προϊόντων τής σαπωνοποιήσεως αυτου.

Η άρχικώς διά τήν έναρξιν τής τρίτης ταύτης αντιδράσεως άναγκαιοϋσα μικρά ποσότης HCl δέν δύναται νά λεχθῆ μετ' άσφαλείας πόθεν προέρχεται.

Διά τήν άπόδειξιν του ότι πράγματι κατά τήν αντίδρασιν σχηματίζεται HCl και Η<sub>2</sub> προσετέθη εις τὸ μίγμα τής αντιδράσεως κινόνη. Αυτη αντιδρα κατά προτίμησιν μετά του Η<sub>2</sub> και του HCl, αι δέ σχηματιζόμεναι ύδροκινόνη και, εις μικρότερα ποσά, χλωρυδροκινόνη αντιδρουν μετά του βενζοϋλοχλωριδίου παρέχουσαι τούς αντίστοιχους έστέρας.

Άνάλογα άποτελέσματα λαμβάνονται χρησιμοποιομένου ώς διαλυτικού μέσου άντι αιθέρος διοξανίου και ίσοαμυλοαιθέρος. Ως κύρια προϊόντα τής άν-

τιδράσεως λαμβάνονται βενζοϊκός ισοαμλεστήρ και διβενζοϊκός έσθέρ τής γλυκόλης. Παρουσία όμως κινόνης αντί του ώς άνω προϊόντος λαμβάνονται οί βενζοϊκοί έστέρες τής ύδροκινόνης και τής χλωρυδροκινόνης.

Κατά την χρησιμοποίησιν ώς διαλυτικων μέσων βενζολίου, διθειάνθρακος και τετραχλωράνθρακος ούδεμία αντίδρασις λαμβάνει χώραν, εις βενζολικόν όμως διάλυμα παρουσία κινόνης σχηματίζονται και πάλιν οί έστέρες τής ύδροκινόνης και τής χλωρυδροκινόνης.

Τά αυτά προϊόντα λαμβάνονται και κατά την επίδρασιν Zn επί βενζοϋλοχλωριδίου έν διαλύματι άνισόλης παρουσία κινόνης.

Δι' άκετυλοχλωριδίου λαμβάνονται άπολύτως άνάλογα άποτελέσματα.

Τέλος έμελετήθη ή επίδρασις και άλλων μετάλλων ώς Mg, Al, Ag, Cu, Fe κ.λ. Έκ τούτων μόνον ό Fe αντίδρα και δη άναλόγως προς τόν Zn.

**Νέα αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού του διαλυτού μολύβδου εις υάλωματα.** Υπό W. Weyl και M. Rüdow. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 16, 282-284 (1937).

Κατά τούς προσδιορισμούς διαλυτοποιήσεως διά προσβολής επί υαλωμάτων και υάλων, δύναται τις νά ακολουθήσῃ δύο μεθόδους έρευνητικής.

Η πρώτη έγκειται εις την αύξησιν τής δι' όξέος προσβολής ύπερ τά κεκανονισμένα μέτρα· διά τούτο δε ένδεικνυται ή χρησιμοποίησις ισχυροτέρου όξέος, ώς και ή λειοτρίβησις του προς εξέτασιν υάλωματος προς άπόκτησιν μεγαλυτέρας γενικής έπιφανείας.

Η δευτέρα άρκεΐται εις την τήρησιν τών προς εξέτασιν παρουσιαζομένων όγκων και ύπαρχουσών έπιφανειών, ολοκληρουμένη — άρ' όλην την μικράν όξικην προσβολήν — εις την άκριβή τιμαριθμησιν σχολαστικού αναλυτικού προσδιορισμού. Η μέθοδος αύτη έχει άσφαλώς και τó πλεονέκτημα ότι δέν καταλήγει εις παραμορφωμένα αναλυτικά ποσοστά — άποτέλεσμα τών ξεξεξητημένως μεγάλων έπιφανειών και τής τονώσεως του όξικου αντιδραστηρίου.

Μεγάλην σπουδαιότητα λαμβάνει ή χρησιμοποιομένη μέθοδος όταν δέν πρόκειται περι σχετικων αναλυτικων αριθμών (όπως π.χ. διά την κατάταξιν τών υάλων αναφορικώς εις τās ύδρολυτικές αυτών ιδιότητας), αλλά χρειάζεται ό άπόλυτος ποσοτικός αριθμός. Προκειμένου δε περι διαλυτων ποσοτήτων μολύβδου, μόνον μία ποσοτική αναλυτικώς τιμή δύναται νά διασαφηνίση κατά πόσον ή διαλυομένη ποσότης δέν θά έπέφερε διαταραχάς και δηλητηριάσεις εις τόν ανθρώπινον οργανισμόν εκ τής χρήσεως υαλίνων και κεραμεικων άντικειμένων.

Ός κριτήριο τών διαλυτων ποσοτήτων μολύβδου οικιακων σκευων χρησιμοποιείται ή ακόλουθος μέθοδος: Τό προς εξέτασιν κεραμεικόν ή υάλινον αντικείμενον βράζεται επί 1/2 ώραν έντός διαλύματος 4% CH<sub>3</sub>COOH, διαβιβάζεται δε κατόπιν άέριον H<sub>2</sub>S. Η καθίζησις και του πλέον έλαφρου ίζήματος

επιβάλλει νά θεωρηθῇ επικίνδυνον τó σκεύος προς οικιακάς χρήσεις.

Κατόπιν τών έργασιών του H. Fischer επί τής διθειζόνης εις την ποιοτικήν και ποσοτικήν μικροανάλυσιν δύναται τις σήμερα, νά άνιχνέσῃ, και πολύ μικράς ποσότητος Pb, διότι ή διθειζόνη ένδεικνυται διά ποσοτικούς αναλυτικούς προσδιορισμούς ποσοτήτων μετάλλου κυμαινομένων από 0,5-100 γ (1 γ = 0,001 χιλιοστογράμμου).

Η διθειζόνη είναι παράγωγον τής θειουρίας, σχηματίζει δε με πλείστα βαρέα μέταλλα κεχρωσμένας συμπλόκους ένώσειςις, αίτινες διαλύονται έντός τετραχλωράνθρακος. Λόγω τής ιδιότητος ταύτης είναι δυνατόν έξ άραιων διαλυμάτων μεταλλικων άλάτων νά παραληφθώσι, παρουσία διθειζόνης, αί ποσότητες του προς άνάλυσιν μετάλλου και επαναδιαλύομεναι έντός CCl<sub>4</sub> νά προσδιορισθώσιν όγκομετρικώς ή χρωματομετρικώς. Η όγκομέτρησις ένός διαλύματος άλατος του μετάλλου έπιτελείται έν όξίνω ή ουδετέρω διαλύματι ούχι δε έν άλκαλικώ, διότι τότε σχηματίζονται ευδιάλυτα μεν άλκαλοδιθειζονικά άλατα, άτινα όμως καταστρέφουν την ύδρολυτικήν ίσορροπίαν. Προς προσδιορισμόν ποσοτήτων μολύβδου, γίνεται χρῆσις τής διαφορικής όγκομετρήσεως. Ό έν διαλύσει Pb μετατρέπεται εις διθειζονικόν άλας, τούτο διασπάται διά HNO<sub>3</sub> και ή έλευθερωθείσα διθειζόνη φέρεται εις αντίδρασιν μετά όγκομετρικώς καθορισθείσης και γνωστής ποσότητος AgNO<sub>3</sub>. Η περίσσεια του διαλύματος του AgNO<sub>3</sub> όγκομετρείται και πάλιν με διάλυμα διθειζόνης γνωστού συντελεστού διορθώσεως.

Η εις τó έμπόριον φερομένη διθειζόνη (Kahlbaum, für analytische Zwecke) έμπεριέχει όξειδωτικές ένώσειςις αίτινες είναι αναγκαίον νά απομακρυνθούν, διότι παρακωλύουν την όλην αντίδρασιν.

Προς τούτο διαλύεται 1 γραμ. διθειζόνης εις 1 λίτρον CCl<sub>4</sub>, αφήεται διά νυκτός έν ήσυχιά και διηθείται από τών άδιαλύτων την έπομένην. Έντός μεγάλης διαχωριστικής χοάνης, φέρεται κατόπιν τó διάλυμα μετά άμμωνιακού ύδατος (1 κ.έ. NH<sub>4</sub>OH 25% εις 100 κ.έ. H<sub>2</sub>O) ένθα ή καθαρά διθειζόνη σχηματίζει ύδατικόν πλέον διάλυμα διθειζονικού άμμωνίου έρυθράς χρώσεως. Μετά τόν διαχωρισμόν του CCl<sub>4</sub> έν τῷ όποίῳ έμπεριέχονται και αί όξειδωτικά προσμίξεις όξινίζεται τó έρυθρόν διάλυμα δι' ύδροχλωρικού όξέος, προστίθεται καθαρός CCl<sub>4</sub> και ή διθειζόνη αναδιαλύεται διασπώμενον του διθειζονικού άμμωνίου. Τό διάλυμα τής διθειζόνης έν CCl<sub>4</sub> είναι χρώματος πρασίνου. Τό ύδατικόν διάλυμα εκπλύνεται διά CCl<sub>4</sub> μέχρις εξαφανίσεως τής έρυθράς χροιάς ότε ή ύδατίνη στοιβάς άπομένει άχρους. Τό HCl απομακρύνεται διά πλύσεων δι' άπεσταγμένου ύδατος κατόπιν δε τó έν CCl<sub>4</sub> διάλυμα τής διθειζόνης διηθείται και φυλάσσεται έντός καστανοχρόου φιάλης υπό στοιβάδα διαλύματος 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Προς όγκομετρήσεις τó ηδη παρασκευασθέν διάλυμα άραιούται ούτως, ώστε 1 κ.έ. αυτου νά αντιστοιχῇ προς 5-10 γ καθαρού Ag. Τό προς όγκομέτρησιν έτερον διάλυμα του AgNO<sub>3</sub> παρασκευάζεται ως ακόλουθος:

Διαλύονται 1,5748 γραμ. AgNO<sub>3</sub> «pro Analysis», άν-



πιστοιχοῦντα πρὸς 1 γραμ. καθαροῦ Ag, ἐντὸς ἐνὸς λίτρου ἀπεσταγμένου H<sub>2</sub>O, ἀραιουμένου τοῦ διαλύματος καὶ πάλιν εἰς ἀναλογίαν 1:100, ὥστε 10 κ.έ. νὰ περιέχουν πλέον 100 γ Ag.

10 κ.έ. τοῦ διαλύματος AgNO<sub>3</sub> ὀξειζόνται ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης διὰ 3 κ.έ. HNO<sub>3</sub> (περίπου 7%) καὶ προστίθενται ὠρισμένα κ.έ. διαλύματος διθειζόνης εἰς CCl<sub>4</sub>. Ἡ καθαρῶς κιτρίνου χρώματος στοιβάς τοῦ σχηματισθέντος διθειζονικοῦ ἀργύρου ἀποχωρίζεται, προστίθενται καὶ πάλιν ὠρισμένα κ.έ. διθειζόνης καὶ μετὰ ὀλιγόστιγμον ἀνάδευσιν ἀποχωρίζεται καὶ πάλιν ὁ κίτρινος διθειζονικός ἀργυρος. Πρὸς εὐκολίαν καὶ καλυτέραν ἔνδειξιν τοῦ τέλους τῆς ἀντιδράσεως προστίθεται δι' ἀραιώσιν καὶ καθαρὸς CCl<sub>4</sub>. Ἡ προσθήκη διαλύματος διθειζόνης προχωρεῖ ἕως ὅτου δὲν παρουσιάζεται πλέον ἡ κιτρίνη χρώσις καὶ δὲν ἀλλοιοῦται διόλου ἡ πρασίνη χρώσις τοῦ προστιθεμένου διθειζονικοῦ διαλύματος. Παράδειγμα:

10 κ.έ. διαλύματος AgNO<sub>3</sub> = 100 γ Ag

Ὀγκομέτρησις 12,8 κ.έ. διαλύματος διθειζόνης

$$F \text{ (διθειζόνης)} \frac{100}{12,8} = 7,8.$$

**Προσδιορισμὸς ποσοτήτων μολύβδου.** Τὸ ἀσθενῶς ὀξεινωμένον διάλυμα τὸ περιέχον τὸν προσδιορισθησόμενον μολύβδον ἐξουδετεροῦται ἀκόμη διὰ σταγόνων NH<sub>4</sub>OH οὕτως, ὥστε μόλις νὰ ἀντιδρᾷ ὀξίνως (χάρτης Κογκό). Διὰ τὴν δέσμευσιν τῶν ἐν διαλύσει τυχόν συμπαραμαρτούντων μετάλλων προστίθενται 1-2 κ.έ. 5% διαλύματος KCN. Διὰ τῆς προσθήκης τοῦ KCN ἀντιδρᾷ μόνον ὁ Pb μετὰ τῆς διθειζόνης ἐνῶ τὰ ἄλλα μέταλλα ἐνοῦνται εἰς σύμπλοκα ἄλλατα τοῦ κυανίου καὶ ὑπὸ τοιαύτην μορφήν δὲν λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν τοῦ σχηματιζομένου διθειζονικοῦ μολύβδου. Ἡ παραλαβὴ τοῦ Pb γίνεται ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης ὅπου προστίθενται βαθμιαίως ὠρισμένα κ.έ. διθειζόνης ἐν τῷ ὕδατικῷ διαλύματι. Τὸ ὕδατικὸν διάλυμα ἔχει ἰσχυρῶς κιτρίνη χρώσιν. Ἡ ἀντίδρασις θεωρεῖται περατωθεῖσα ἐφ' ὅσον ἡ στοιβάς τοῦ CCl<sub>4</sub> δὲν ἀποδίδει πλέον τὴν καθαρῶς πρασίνην αὐτῆς χροιάν. Διὰ νὰ δεσμευθοῦν καὶ τὰ ἔτι ἐνυπάρχοντα ἴχνη Pb προστίθεται καὶ ποσότης καθαροῦ CCl<sub>4</sub>. Ὁ ἐρυθρὸς διθειζονικός μολύβδος ἐκπλύνεται μετὰ 0,5% διαλύματος KCN ἕως ὅτου τὸ διάλυμα τοῦ KCN δὲν εἶναι κιτρίνως κεχρωσμένον. Ἐκπλύνεται κατόπιν ὁ διθειζονικός μολύβδος μεθ' ὕδατος. Διὰ HNO<sub>3</sub> (7% διάλυμα) διασπᾶται εἷτα εἰς διθειζόνην καὶ Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ἡ δὲ ἐλευθερωθεῖσα διθειζόνη μετατρέπεται διὰ περισεΐας διαλύματος AgNO<sub>3</sub> εἰς διθειζονικὸν ἀργυρον. Ἡ κιτρίνη στοιβάς τοῦ CCl<sub>4</sub> διαχωρίζεται καὶ ἡ περίσσεια τοῦ Ag ὀγκομετρεῖται μετὰ διάλυμα διθειζόνης γνωστοῦ συντελεστοῦ διορθώσεως, μέχρι σταθερῶς πρασίνης χρώσεως. Ὁ Pb δὲν ἀντιδρᾷ εἰς ὄξιν διαλύματα.

Ἡ διὰ τοῦ HNO<sub>3</sub> ἐλευθερωθεῖσα διθειζόνη καὶ ἡ διὰ AgNO<sub>3</sub> δεσμευθεῖσα εἶναι: α κ.έ. AgNO<sub>3</sub> = 10 γ Ag. Μετὰ τὸν διαχωρισμὸν τοῦ διθειζονικοῦ ἀργύρου ὀγκομετρεῖται ὁ μὴ δεσμευμένος Ag διὰ διαλύ-

ματος διθειζόνης ἐντὸς τῆς ὕδατικῆς στοιβάδος ὅπου β κ.έ. τὸ διάλυμα τῆς διθειζόνης καὶ F ὁ συντελεστής διορθώσεως β.F γ Ag. Διὰ τὴν ἀντιστροφὴν ὅθεν τοῦ διθειζονικοῦ μολύβδου εἰς διθειζονικὸν ἀργυρον κατηναλώθησαν: 10 α—β.F γ Ag.

Ἐπειδὴ 1 Pb (207,20) ἀντικατεστάθη διὰ 2 Ag (2.107,88), τὸ ἐξαχθησόμενον ποσοστὸν μολύβδου θὰ ὑπολογίζεται διὰ τοῦ τύπου:

$$\frac{(10\alpha - \beta F) \cdot 207,2}{2.107,88} = \gamma \text{ Pb}$$

Οἱ συγγραφεῖς παρουσιάζουν ἐν τέλει πολλὰς ἀναλύσεις ἐπὶ διαφόρων ὑάλων καὶ κεραμικῶν σκευῶν τελεσθείσας διὰ τῆς προαναφερθείσης μεθόδου τῆς διθειζόνης.

P. A. ΔΑΡΡΙΓΟΣ

Ὁ ἠλεκτροχημικὸς μηχανισμὸς τῆς διαβρώσεως. Ὑπὸ U. R. Evans.— Korrosion und Metallschutz, 12, 105-107 (1936).

Ἐάν χαραχθῇ δι' αἰχμηρᾶς ἀκίδος λειανθεῖσα ἐπιφάνεια χάλυβος, ἐκτεθεῖσα ἐπὶ τινος ἡμέρας εἰς ξηρὸν ἀέρα, καὶ τοποθετηθῇ ἐπὶ τῆς χαραγῆς σταγὼν ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου, παρατηρεῖται ἀμέσως προσβολὴ εἰς τὰ σημεῖα ἐκεῖνα, ὅπου ἔχει ἀφαιρεθῆ τὸ ἀόρατον στρώμα τοῦ ὀξειδίου. Τὸ στρώμα τοῦτο παράγεται ἐκ νέου ἂν ἡ ἐπιφάνεια τοῦ χάλυβος ἐκτεθῇ καὶ πάλιν εἰς τὸν ξηρὸν ἀέρα. Ἐάν τοποθετηθῇ ἐπὶ προσφάτου χαραγῆς τεμάχιον διηθητικοῦ χάρτου διαπεποτισμένον διὰ διαλύματος ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου καταλλήλου περιεκτικότητος, ὥστε ἡ διάβρωσις νὰ ἐντοπίζεται εἰς τὴν χαραγὴν δύναται νὰ μετρηθῇ τῇ βοήθειᾳ μικροαπερομέτρου ἠλεκτρικὸν ρεῦμα σχηματιζόμενον μετὰ τῆς χαραγῆς, ὡς ἀνόδου, καὶ τῆς λοιπῆς ἐπιφανείας τοῦ χάλυβος, ὡς καθόδου.

Τὸ πείραμα τοῦτο καταδεικνύει κατὰ τρόπον ἀναμφισβήτητον τὸν ἠλεκτροχημικὸν μηχανισμὸν τῆς διαβρώσεως. Ἐν τοῖς πράγμασι δὲν πρόκειται περὶ καθαρῶς χημικοῦ φαινομένου, ἀλλὰ περὶ ἠλεκτροχημικοῦ. Ἡ χημικὴ προσβολή, ἂνευ ἐτέρου παράγοντος, θὰ ἐπροκάλει τὴν διαμόρφωσιν προστατευτικοῦ στρώματος ἐξ ἔνώσεως μικρᾶς διαλυτότητος, ἥτις θὰ ἠμποδίζε τὴν περαιτέρω προσβολὴν τοῦ μετάλλου. Ἡ ἠλεκτροχημικὴ δρᾶσις ἄγει ὅμως εἰς τὸν σχηματισμὸν δύο προϊόντων εὐδιαλύτων, τὰ ὅποια δὲν ἐμποδίζουν τὴν περαιτέρω συνέχισιν τῆς διαβρώσεως. Ἐάν ἐν τῶν προϊόντων τούτων, παραγόμενον ἀνοδικῶς ἢ καθοδικῶς, εἶναι δυσδιάλυτον, ἡ διάβρωσις θὰ εἶναι βραδυτάτη. Ὡς παράδειγμα δύναται νὰ δοθῇ τὸ τῆς διαβρώσεως μολύβδου ἐντὸς διαλύματος θειικοῦ νατρίου ἢ σιδήρου ἐντὸς θειικοῦ ψευδαργύρου. Ὁ θειικὸς μολύβδος, παραγόμενος ἀνοδικῶς, ὡς καὶ τὸ ὕδροξείδιον τοῦ ψευδαργύρου, παραγόμενον καθοδικῶς, εἶναι προϊόντα δυσδιάλυτα. Ὑφίστανται ἐπομένως δύο μέσα διὰ τὴν ἀποσόβησιν τῆς διαβρώσεως: ἀρκεῖ νὰ ἐπιτευχθῇ ἡ ἀποσόβησις τῆς ἀνοδικῆς ἢ τῆς καθοδικῆς ἀντιδράσεως.

A. Δ.

**Βιομηχανική αξιοποίηση των καπνοσπόρων.**— Υπό *V. Arghirescu* και *I. Vladescu*.— *Bul. Tutunului*, 25, 3-48 (1936).

Ἡ μελέτη ἀποτελεῖ ἀπόπειραν ἀξιοποιήσεως τῶν καπνοσπόρων διὰ τῆς ἐκχυλίσεως τοῦ περιεχομένου ἐλαίου. Ἡ περιεκτικότης τοῦ ἐλαίου τούτου κυμαίνεται μεταξύ 35 καὶ 45% τοῦ βάρους τῶν σπόρων. Αἱ χημικαὶ σταθεραὶ τοῦ ἐλαίου εἶναι: ἀριθμὸς σαπωνοποιήσεως: 186 ἕως 188, ἀριθμὸς ἐστεροποιήσεως: 184,43 ἕως 184,86, ὀξύτης εἰς βαθμοὺς 1,57 ἕως 3,14, ἀριθμὸς ἰωδίου: 133,3 ἕως 138,5, ἀριθμὸς Reichert-Meissl: 0,35 ἕως 0,77, ἀσαπωνοποίητα: 0,45 ἕως 0,62%, γλυκερίνη: 10,09 ἕως 10,11%.

Τὸ ἐλαῖον θερμαίνεται εἰς 160° μετὰ προσθήκην μεταλλικοῦ μαγγανίου καὶ κοβαλτίου ἀποκτᾷ βαθύτερον χρῶμα καὶ καθίσταται ἡμιξηραίνόμενον. Ἀπλούμενον ἐπὶ ὑαλίνῃ πλακῶς καὶ διατηρούμενον εἰς 18° ξηραίνεται εἰς 36 ὥρας.

Τὸ ὑπόλειμμα περιέχει μεγάλην ποσότητα πρωτεϊνῶν, περίπου 45% ἐπὶ τοῦ μετὰ τὴν ἀφαίρεσιν τοῦ ἐλαίου ὑπολείμματος.

A.Δ.

**Ἐπίδρασις τοῦ μαγειρικοῦ ἄλατος ἐπὶ τοῦ τσιμέντου.** Υπό *W. Wittekindt*.— *Tonindustrie Zeitung*, 60, 797-798 (1936).

Τὰ διαλύματα μαγειρικοῦ ἄλατος διαλύουν μεγαλύτεραν ποσότητα ἀσβέστου ἐκ τοῦ τσιμέντου ἢ μπετόν παρὰ τὸ ἀπεσταγμένον ὕδωρ. Ἡ δρᾶσις αὕτη ἐκδηλοῦται ζωηρῶς μόνον ὅταν ἡ περιεκτικότης τοῦ μαγειρικοῦ ἄλατος εἶναι ἀρκούντως μεγάλη. Περαιτηρήθη ὅτι μικρὰ ποσότης τοῦ ἄλατος συγκρατεῖται ὑπὸ τοῦ τσιμέντου. Ἐφ' ὅσον αὐξάνει ἡ ἡλικία τοῦ τσιμέντου, αἱ ὑπὸ τοῦ ὕδατος καὶ τοῦ διαλύματος τοῦ μαγειρικοῦ ἄλατος διαλυόμεναι ποσότητες ἀσβέστου μειοῦνται μέχρις ὀρισμένου ὅριου καὶ ἡ ἐπίδρασις τοῦ ἄλατος φαίνεται ἐξασθενοῦσα.

A.Δ.

**Προσδιορισμὸς τοῦ χρυσοῦ δι' ὑδροκινόνης.** Υπό *J. J. Russel* καὶ *J. Seath*. *Industrial Engineering Chemistry, Analytical Edition*, 9, 174-177 (1937).

Διὰ τὸν χωρισμὸν τοῦ χρυσοῦ ἀπὸ τῆς πλατίνης καὶ τοῦ παλλαδίου ἡ ὑδροκινόνη παρουσιάζει πλεονεκτήματα ἔναντι τοῦ δι' ὀξάλικοῦ ὀξέος, διὰ θειικοῦ ὑποξειδίου τοῦ σιδήρου (FeSO<sub>4</sub>) κ.λ. χωρισμοῦ.

Τὸ διάλυμα τοῦ χρυσοῦ ἐξατμίζεται μέχρι ξηροῦ τῆ προσθήκῃ NaCl, τὸ ὑπόλειμμα διαβρέχεται τρίς δι' HCl, ἐξατμίζομενον ἐκάστοτε μέχρι ξηροῦ. Τὸ ὑπόλειμμα διαλύεται εἰς 15 κ.έ. ὕδατος καὶ 5 κ.έ. HCl, ἀραιοῦται μέχρι 50 κ.έ., θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ, καὶ βαθμιαίως καθιζάνεται δι' ἐλαφρᾶς περισεΐας 1% ὕδατικοῦ διαλύματος ὑδροκινόνης. Ὁ βρασμὸς συνεχίζεται ἐπὶ 20 λεπτά. Μετὰ τὴν πλήρη καθίζησιν καὶ ψύξιν, τὸ ὑγρὸν διηθεῖται διὰ χωνευτηρίου ἐκ πορώδους πορσελλάνης ἢ χαρτομάζης, τὸ ἴζημα πλύνεται διὰ θερμὸν ὕδατος καὶ μεταφέρεται μετὰ προ-

σοχῆς ὅλον τὸ λεπτῶς διαμερισμένον μέταλλον. Τὰ τοιχώματα τοῦ ποτηρίου καθαρίζονται διὰ τεμαχίου σταθμικοῦ ἡθμοῦ.

Ἐάν ὑπάρξη παλλάδιον, δύναται νὰ προσδιορισθῇ εἰς τὸ διηθηθὲν ὑγρὸν δι' ἀμέσου καθιζήσεως διὰ διμεθυλογλυοξίμης.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς πλατίνης τὸ διηθηθὲν ὑγρὸν μετὰ τὴν καθίζησιν τοῦ χρυσοῦ ἐξατμίζεται μέχρι ξηροῦ, καὶ τὸ ὑπόλειμμα θερμαίνεται ἐλαφρῶς πρὸς καταστροφὴν τῆς εἰς μικρὰ ποσὰ περιεχομένης ὑδροκινόνης. Τὸ ἴζημα τῆς πλατίνης διαλύεται εἰς βασιλικὸν ὕδωρ, τὸ διάλυμα ἐξατμίζεται παρουσία NaCl καὶ εἶτα τρίς με' HCl, καὶ ἡ πλατίνη καθιζάνεται ἐκ τοῦ ὕδατικοῦ διαλύματος διὰ βρασμοῦ μετὰ μурηκικοῦ νατρίου.

Ἡ ρεσορκίνη, ἡ πυρογαλλόλη, ἡ φαινυλενοδιαμίνη, ἡ πυροκατεχίνη καὶ ἡ φλωρογλυκίνη καθιζάνουν τὸν χρυσὸν ἀναλόγως τῆς ὑδροκινόνης.

**Καθαρισμὸς τοῦ λινολικοῦ ὀξέος διὰ κρυσταλλώσεως.** Υπό *J. B. Brown* καὶ *G. G. Stoner*.— *J. Amer. Chem. Soc.* 59, 3-6 (1937).

Ἡ παρασκευὴ τοῦ λινολικοῦ ὀξέος ἐκ βαμβακοσπορελαίου καὶ ἀραβοσιτελαίου γίνεται δι' ἀπ' εὐθείας κρυσταλλώσεως ἄνευ βρωμιώσεως.

Τὰ κεκορεσμένα λιπαρὰ ὀξέα ἐχωρίσθησαν ἀπὸ τὰ ἀκόρεστα εἰς τοὺς -20° C ἐξ ἀκετονικοῦ διαλύματος 10%. Τὰ ἀκόρεστα ὀξέα περιεῖχον περίπου 70% λινολικοῦ ὀξέος. Διὰ κρυσταλλώσεως τῶν ὀξέων, κάλιον τῶν μεθυλεστέρων αὐτῶν, ἐξ ἀκετόνης ἢ μεθυλαλκοόλης εἰς θερμοκρασίας ἀπὸ -40° ἕως -80° C παρέσχον λινολικὸν ὀξὺ καθαρότητος μέχρις 93%, Σάπωνες λιθίου παρασκευασθέντες ἀπὸ τὰ λιπαρὰ ὀξέα καὶ κρυσταλλωθέντες ἀπὸ καν.βουτυλαλκοόλην καὶ σάπωνες καλίου κρυσταλλωθέντες ἐξ ἀπολύτου ἀλκοόλης παρέσχον ἐπίσης λινολικὸν ὀξὺ ἐπαρκῶς καθαρὸν.

**Παρασκευὴ καθαροῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος δι' ἀπλοποιήσεως μεθόδου.** Υπό *J. B. Brown* καὶ *G. V. Shinwaza*.— *J. Amer. Chem. Soc.* 59, 6-8 (1937).

Τὸ ἐλαϊκὸν ὀξὺ παρασκευάζεται ἐκ τοῦ ἀκετονικοῦ διαλύματος τῶν ἐξ ἐλαιολάδου λιπαρῶν ὀξέων, ἀποχωριζομένων πρῶτον τῶν κεκορεσμένων λιπαρῶν ὀξέων διὰ ψύξεως εἰς -20° C, καὶ ἀκολουθῶς κρυσταλλώσεως τῶν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων ἐκ τοῦ διαλύματος τῆς ἀκετόνης εἰς -60° C, τοῦλάχιστον τετράκις. Διὰ τὸν πλήρη ἀποχωρισμὸν τοῦ παλμιτικοῦ ὀξέος, ὄπερ τυχὸν δὲν ἀπεχωρίσθη κατὰ τὴν ἀρχικὴν κρυστάλλωσιν εἰς -20° C, τὸ ληθὲν ἐλαϊκὸν ὀξὺ καθαρίζεται διὰ κλασματικῆς κρυσταλλώσεως ἐξ ἀκετόνης εἰς -35° C.

Τρία δείγματα παρασκευασθέντα διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἔδειξαν τὰς ἀκολουθούσας σταθεράς: B. τ. 13.0, 13.0, 13.0° C· μέσον μοριακὸν ἰσοδύναμον 282.2, 282.4 καὶ 282.5· ἀριθμὸς ἰωδίου 90.03, 89.63 καὶ 90.04  
n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4585, 1.4586 καὶ 1.4585.



ΟΜΙΛΙΑΙ ΕΠΙ ΘΕΜΑΤΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ  
ΑΘΗΝΩΝ

**Διπλοθλαστικότης παραμορφώσεως (φωτοελαστικόν φαινόμενον).** Όμιλητής *Α. Παπαπέτρον.* — 83η Συνάθροισις.

Από της απόψεως της άτομικής φυσικής τὸ φαινόμενον οφείλεται εἰς δύο διάφορα αἷτια. Τὸ πρῶτον αἷτιον εἶναι ἡ μεταβολὴ τοῦ διεγείροντος πεδίου συνεπειὰ τῆς παραμορφώσεως. Εἰς ἓν π. χ. ἀρχικῶς ἰσοτρόπον σῶμα τὸ διεγείρον πεδίου, τὸ ὁποῖον ἀρχικῶς εἶναι ἰσότροπον, καθίσταται μετὰ τὴν παραμόρφωσιν ἀνισότροπον. Τὸ δεύτερον αἷτιον εἶναι ἡ μεταβολὴ τοῦ πολωσίμου τῶν καθ' ἕκαστον ἀτόμων. Τὰ άτομα, τὰ ὁποῖα ἀρχικῶς ἦσαν ἰσοτρόπως πολωσίμα, καθίστανται μετὰ τὴν παραμόρφωσιν ἀνισότροπα. Τὸ ὑλικὸν ἀποτέλεσμα εἶναι ὅτι τὸ ἀρχικῶς ἰσότροπον διαφανές σῶμα ἐμφανίζεται μετὰ τὴν παραμόρφωσιν ἰσοδύναμον πρὸς διπλοθλαστικὸν κρυστάλλον.

Τὸ φαινόμενον ἔχει ἀποκτήσει ἰδιαιτέραν τεχνικὴν σημασίαν διότι ὁδηγεῖ εἰς νέαν μέθοδον λύσεως ἑνὸς θεμελιώδους τεχνικοῦ προβλήματος: "Ἄν μετρηθῇ ἡ διπλοθλαστικότης εἰς τὰ διάφορα σημεῖα ἑνὸς διαφανοῦς ὁμοιώματος τῆς ὑπὸ μελέτην κατασκευῆς, εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορισθῇ ἐξ αὐτῆς ἡ διανομὴ τῶν τάσεων ἐντὸς τοῦ ὁμοιώματος, ἄρα καὶ ἐντὸς τῆς ὑπὸ μελέτην κατασκευῆς. Κατασκευάζονται κατὰ πρῶτον αἱ ἰσοκλινεῖς καμπύλαι, ἐπὶ τῶν ὁποίων αἱ κύριαι τάσεις ἔχουν σταθεράς διευθύνσεις καὶ ἐκ τῶν ὁποίων προκύπτουν ἀμέσως αἱ τροχιαὶ τάσεων τοῦ προβλήματος. Κατόπιν κατασκευάζονται αἱ ἰσόχρωμοι, κατὰ μήκος τῶν ὁποίων αἱ δύο κύριαι τάσεις (ἡ μέθοδος ἐφαρμόζεται εἰς ἐπίπεδον ἐντατικὴν κατάστασιν) ἔχουν δεδομένην σταθερὰν διαφορὰν. Τέλος προσδιορίζεται εἰς τὰ διάφορα σημεῖα τὸ ἄθροισμα τῶν κυρίων τάσεων, ὅποτε τὸ τεθὲν πρόβλημα ἔχει πλέον λυθῆ ἐξ ὀλοκλήρου.

**Περὶ τῆς ὑπὸ τοῦ Louis de Broglie δημιουργηθείσης (1923) κλασσικῆς θεωρίας τῶν ὑλικῶν κυμάτων.** Όμιλητής *Κ. Δόσιος.* — 84η Συνάθροισις.

Ὁ ὀμιλητὴς ἀνέπτυξε τὴν συσχέτισιν τῶν δεδομένων τῆς θεωρίας τῆς σχετικότητος μετὰ τῆς ταχύτητος μεταδόσεως ὁμάδος κυμάτων κατὰ τὴν σχέσιν τοῦ Raleigh καὶ κατέληξεν εἰς τὴν ἀπόδειξιν ὅτι εἰς τὴν κίνησιν ὑλικοῦ σωματιδίου ἐμφανίζεται καὶ φωτεινὸν κύμα, τοῦ ὁποίου ἡ ταχύτης μεταδόσεως ἰσοῦται μετὰ τὴν μηχανικὴν ταχύτητα τοῦ κινουμένου σωματιδίου.

Ἐν τέλει ἀνέπτυξε τὰ ἀποτελέσματα τῶν ὑπὸ τῶν Germer καὶ Davisson ἐκτελεσθέντων πειραμάτων (1924), κατὰ τὰ ὁποῖα ἐβεβαιώθη ἡ κυματικὴ ἐκδήλωσις τῶν κινουμένων ἠλεκτρονίων, διὰ τῆς παρατηρήσεως περιθλάσεως ὁμοίας πρὸς τὴν ἐμφαινόμενὴν εἰς τὰ πειράματα Debye καὶ Scherrer προκειμένου περὶ τῶν ἀκτίνων Röntgen.

**Περὶ προσροφήσεως.** Όμιλητὴς *Γ. Κούμυλος.* — 85η Συνάθροισις.

Εὐρεῖα περίληψις τῆς ὀμιλίας δημοσιεύεται εἰς τὸ παρὸν τεύχος σελ. 8-14.

**Μέτρησις τῆς εἰδικῆς θερμότητος τοῦ βαρέος μεθανίου εἰς ταπεινὰς θερμοκρασίας, ὡς καὶ μιγμάτων ἐλαφροῦ καὶ βαρέος μεθανίου.** Όμιλητὴς *Γ. Δοῖκος.* 86η Συνάθροισις.

Ἀπὸ τὴν ἐποχὴν, καθ' ἣν ἀνεπτύχθη ἡ θερμοδομετρία, εἰς τὰς χαμηλάς θερμοκρασίας ἰδίᾳ ἐπὶ συμπυκνωμένων ἀερίων, ἀνεκαλύφθη μέγας ἀριθμὸς σωμάτων, τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν θερμοδομετρικὰ ἀνωμαλίας.

Μέγα μέρος τῶν θερμοδομετρικῶν τούτων ἀνωμαλιῶν δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς μία κανονικὴ μεταβολὴ φάσεως δεδομένου ὅτι ἡ ἀλλοτροπικὴ μεταβολὴ συμβαίνει ἐντὸς μιᾶς διαφορικῆς περιοχῆς θερμοκρασίας, ἡ πορεία τῆς εἰδ. θερμότητος ἀνωθεν καὶ κάτωθεν τοῦ σημείου μετατροπῆς εἶναι κανονικὴ, ἐπὶ πλέον δὲ παρατηρεῖται καὶ μεταβολὴ τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Τοιαῦτα σημεῖα μεταβολῆς παρατηρήθησαν εἰς τὸ O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S κ. ἄ.

Τὸ τοιοῦτον ὅμως δὲν συμβαίνει καὶ ἐπὶ ἄλλης σειρᾶς σωμάτων συμπεριφερομένων διαφόρως, π. χ. τὸ CH<sub>4</sub> ὅπου ἡ δὲν λαμβάνει χώραν οὐδεμίαν μεταβολὴν τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος ἢ ἐὰν λαμβάνει χώραν τοιαύτη, αὕτη εἶναι ἐλαχιστοτάτη.

Ἐκ τῆς μετρήσεως τῆς εἰδ. θερμότητος τοῦ βαρέος μεθανίου ἀπεδείχθη ὅτι τοῦτο ἀνήκει εἰς τὴν δευτέραν κατηγορίαν καὶ δὴ ἓν συγκρίσει πρὸς τὸ ἐλαφρὸν μεθάνιον παρουσιάζει τὰς ἐξῆς διαφορὰς.

1) Ἡ πορεία τῆς εἰδ. θερμότητος συναρτῆσει τῆς θερμοκρασίας τοῦ βαρέος μεθανίου εἶναι μεγαλύτερα τῆς τοῦ ἐλαφροῦ μεθανίου.

2) Ἄντι ἑνὸς σημείου μετατροπῆς, τὸ ὁποῖον παρατηρεῖται ἐπὶ τοῦ ἐλαφροῦ μεθανίου εἰς τοὺς 20,50° ἀπολύτους εἰς τὸ βαρὺ μεθάνιον παρατηροῦνται δύο σημεῖα μετατροπῆς, τὸ ἓν εἰς τοὺς 21,95°, τὸ δὲ ἄλλο εἰς τοὺς 27,03° ἀπολύτους.

3) Ἡ μεγίστη παρατηρηθεῖσα εἰδικὴ θερμότης ἐπὶ τοῦ CH<sub>4</sub> ἀνέρχεται εἰς 50  $\frac{\text{θερμίδας}}{\text{Mol.}}$  ἐνῶ ἐπὶ τοῦ CD<sub>4</sub> εἰς 85  $\frac{\text{θερμίδας}}{\text{Mol.}}$

Αἱ μετρήσεις τῆς εἰδικῆς θερμότητος τῶν μιγμάτων ἐλαφροῦ μεθανίου μετὰ εὐγενῶν ἀερίων καὶ δὴ κρυπτοῦ καὶ ἀργοῦ εἶχον ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μετατόπισιν τοῦ σημείου μετατροπῆς πρὸς χαμηλάς θερμοκρασίας, ἐνῶ συγχρόνως ἡ κορυφὴ ἠϋρύνετο, τέλος δὲ αὕτη ἐξηφανίζετο. Τὸ τοιοῦτον δὲν παρατηρήθη ἐπὶ μιγμάτων τῶν δύο ἰσοτοπικῶν μορφῶν τοῦ μεθανίου.

Διὰ προσθήκης βαρέος μεθανίου εἰς ἐλαφρὸν τοιοῦτον μετατοπίζεται ἡ κορυφὴ τοῦ ἐλαφροῦ μεθανίου πρὸς τὰ δεξιὰ ἀνευ ὅμως εὐρύνσεως τῆς περιοχῆς τῆς θερμοκρασίας τοῦ σημείου μετατροπῆς.

Ἡ πορεία τῆς εἰδικῆς θερμότητος ὄλων τῶν μιγμάτων εὐρίσκεται πάντοτε μετὰ τῶν καμπυλῶν τῶν

συνιστωσών αυτά σωμάτων δηλαδή μεταξύ της καμπύλης της ειδικής θερμότητας του έλαφρου και βαρέος μεθανίου.

Είς μίγματα από 2% έως 30% εις βαρὺ μεθάνιον εύρέθη μόνον τὸ ἐν τῶν δύο σημείων μετατροπῆς τοῦ βαρέος μεθανίου· τούναντίον εις τὰ μίγματα ἀπὸ 40% ὡς 85% καὶ αἱ δύο κορυφαί. Σχηματίζονται μίαν καμπύλην, θερμοκρασίας σημείων μετατροπῆς — ἀναλογίας μιγμάτων, παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ἄνω κορυφή τοῦ βαρέος μεθανίου τῶν μιγμάτων εύρίσκεται ἐπὶ μιᾶς εὐθείας συνδεούσης τὸ σημεῖον τῆς μετατροπῆς τοῦ CH<sub>4</sub> εις 20,50° μὲ τὸ ἄνω σημεῖον μετατροπῆς τοῦ βαρέος CD<sub>4</sub> εις 27,03°.

Τοῦτο δὲν συμβαίνει καὶ μὲ τὴν δευτέραν κορυφήν, ἡ ὁποία διαρκῶς ἀποκλίνει τῆς παραλλήλου πρὸς τὴν εὐθείαν τῶν ἄνω κορυφῶν, ἀπὸ τῶν πλουσιωτέρων εις πτωχότερα μίγματα εις CD<sub>4</sub> σχηματίζουσα μίαν καμπύλην, ἥτις προεκτεινομένη τέμνει τὸν ἄξονα τῶν θερμοκρασιῶν τοῦ έλαφροῦ μεθανίου μεταξύ τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς καὶ 5° ἀπολύτων. Τοῦτο μᾶς ἐπιτρέπει νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι καὶ ἐπὶ τῶν μιγμάτων ἀπὸ 2% ἕως 30% ὑπάρχει δευτέρα κορυφή κάτω τῶν 10° ἀπολύτων, ἐπὶ πλέον δὲ ὅτι καὶ τὸ έλαφρὸν μεθάνιον, ὅπως τὸ βαρὺ μεθάνιον, θὰ ἔχη καὶ δεύτερον σημεῖον μετατροπῆς πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενός.

## Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΟΥ ΟΡΟΥ "ΤΕΧΝΗΤΗ ΥΛΗ,"

Εἰς ἀπόφασιν τοῦ Reichsgericht τῆς 6ης Ἰουλίου 1937 τίθενται ὠρισμένοι προϋποθέσεις σχετικῶς πρὸς τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ ὄρου «Τεχνητὰ ὕλα». Εἰς τὰς τεχνητὰς ὕλας κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰς συνθετικὰς τοιαύτας, αἱ πρῶται δὲν κέκτηνται ὑποχρεωτικῶς τὴν αὐτὴν χημικὴν σύστασιν πρὸς τὸ ἀντίστοιχον φυσικὸν προϊόν. Τὸ ζήτημα τῆς χημικῆς συστάσεως οὐδεμίαν σημασίαν κέκτηται κατὰ τὴν παρασκευὴν τῶν συνθετικῶν ὕλων : αὕτη δύναται νὰ εἶναι ἀνάλογος ἢ καὶ διάφορος. Εἰς τεχνητῶς παρασκευαζομένης ὕλας ἐπιτρέπεται ἡ χρησιμοποίησις ὀνομασίας παραπλησίας τῆς τοῦ ἀντιστοίχου φυσικοῦ προϊόντος, ἐφ' ὅσον ἡ συνθετικῶς παρασκευασθεῖσα ὕλη παρουσιάζει πρὸς τὸ φυσικὸν προϊόν μεγάλην ἀναλογίαν ἰδιοτήτων καὶ δυνατοτήτων χρησιμοποίησεως. Οὕτω π.χ. ὀνομασίαι ὡς : τεχνητὸς πάγος, τεχνητοὶ λίθοι κ.λ. ἐπεκράτησαν εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς εἰς τὸ ἐμπόριον, ἄλλαι, ὡς π.χ. τεχνητὰ ρητῖναι, τεχνητὴ μέταξα κ.λ. ἐπεβλήθησαν σὺν τῷ χρόνῳ. Ἐξαπάτησις τῶν ἐνδιαφερομένων ἐκ τῆς τοιαύτης ὀνομασίας δὲν εἶναι δυνατὴ. Δὲν συμβαίνει τὸ αὐτὸ μὲ τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ ὄρου τεχνητὸς ἐφ' ὅσον ἡ οὕτως παρασκευαζομένη ὕλη δὲν ἔχει προηγουμένως χρησιμοποιηθῆ εἰς τὰς αὐτὰς χρήσεις μὲ τὸ φυσικὸν πρότυπον. Ἡ χρησιμοποίησις τοῦ ὄρου τεχνητὸς γρανίτης π.χ. διὰ τὴν ἀλεσθεῖσαν σκωρίαν τῶν ὑψικαμίνων, καίτοι αὕτη δύναται, ἐξ ἴσου νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς καὶ ὁ φυσικὸς γρανίτης εἰς τὴν ἐπίστρωσιν τῶν ὁδῶν, δὲν εἶναι ἐπιτρεπτή. Τέλος, ἡ χρησιμοποίησις τοῦ ὄρου τεχνητὸς προϋποθέτει ὅτι οἱ διὰ τὸ ἐν λόγῳ σῶμα ἐνδιαφερόμενοι εἴτε προγενεστέρως, εἴτε σὺν

τῷ χρόνῳ ἐγνώρισαν καλῶς τὴν σύστασιν κ.λ. τῶν ἐν λόγῳ σωμάτων, ὡς τοῦτο συμβαίνει διὰ τὸν τεχνιτὸν πάγον, τεχνητὴν μέταξαν, τεχνητοὺς λίθους κ.λ.

## ΤΑ ΒΡΑΒΕΙΑ NOBEL 1937

Τὸ βραβεῖον Nobel διὰ τὴν Χημείαν ἀνενεμήθη διὰ τὸ ἔτος 1937 εἰς τοὺς W. N. Haworth καὶ P. Carrer, διὰ τὴν Φυσικὴν εἰς τοὺς G. P. Thomson καὶ C. J. Davisson, τὸ δὲ τῆς Ἰατρικῆς εἰς τὸν A. Szent Györgyi.

Ὁ W. N. Haworth, καθηγητῆς ἐν Birmingham τῆς Ἀγγλίας, εἶναι εἰς ἐκ τῶν σημαντικωτέρων ἐκπροσώπων τῆς συγχρόνου Ὄργανικῆς Χημείας. Ἡσχολήθη μετὰ πλήθους συνεργατῶν εἰς τὴν μελέτην κυρίως τῶν ὕδατανθράκων καὶ εἰδικώτερον τῶν σακχάρων, ἡ διατύπωσις δὲ τῶν τελευταίων τούτων ὡς ἑτεροκυκλικῶν ἐνώσεων ὀφείλεται κατὰ μέγιστον μέρος εἰς τὰς ἐργασίας τοῦ Haworth. Καὶ ἐπὶ ἄλλων ὁμοῦ πεδίων τῆς Ὄργανικῆς Χημείας, ὡς ἐπὶ τῶν φλαβινῶν βιταμινῶν (A, B<sub>2</sub>, C) κ.λ., εἰργάσθη ὁ Haworth ἐξ ἴσου ἐπιτυχῶς.

Ὁ P. Carrer, καθηγητῆς τῆς Ὄργανικῆς Χημείας ἐν τῷ Πανεπιστημίῳ τῆς Ζυρίχης, ἔχει ἐργασθῆ ἐπὶ πλείστον ὄσων θεμάτων τόσον τῆς καθαρᾶς Ὄργανικῆς Χημείας, ὅσον καὶ τῆς Βιοχημείας. Αἱ σπουδαιότεραι ἐργασίαι αὐτοῦ ἀναφέρονται εἰς τὰ σάκχαρα, τὰς φυτικὰς χρωστικὰς (ἀνθοκυάναι, καροτίνια), εἰς τὰς βιταμίνας (ἰδίως A καὶ B) κ.λ. Αἱ ἐργασίαι αὐτοῦ συγκαταλέγονται μεταξύ τῶν σπουδαιωτέρων τῶν τελευταίων ἐτῶν ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν διευκρίνισιν τῆς συντάξεως ἢ τὴν σύνθεσιν σπουδαίων φυσικῶν προϊόντων.

Ὁ G. P. Thomson, Λονδῖνον, εἰργάσθη κυρίως ἐπὶ ἀκτίνων α, καθοδικῶν ἀκτίνων καὶ ἠλεκτρονίων μελετήσας τὴν ἀνάκλασιν, διάθλασιν, περίθλασιν καὶ πόλωσιν αὐτῶν. Ἡσχολήθη ὁμοίως ἐπὶ θεμάτων σχετικῶν πρὸς τὴν κυματομηχανικὴν καὶ ἐπὶ διαφόρων ἄλλων πεδίων τῆς Φυσικῆς.

Ὁ C. J. Davisson, Νέα Ὑόρκη, ἠσχολήθη ὁμοίως μὲ τὰ ἠλεκτρόνια μελετήσας τὴν ἐκπομπὴν αὐτῶν, τὴν διάχυσιν, τὴν περίθλασιν καὶ ἀνάκλασιν ὡς καὶ τὸν ἀνώμαλον διασκεδασμὸν. Ὅμοίως ἐμελέτησε τὰ θερμομικρὰ φαινόμενα καὶ τὴν θερμοδυναμικὴν αὐτῶν, ὡς καὶ διάφορα ἄλλα πεδία τῆς νεωτέρας Φυσικῆς.

Ὁ A. Szent Györgyi, καθηγητῆς τοῦ Πανεπιστημίου τῆς Szeged τῆς Οὐγγαρίας καὶ διευθυντῆς τοῦ ἐν τῇ αὐτῇ πόλει Ἰατροχημικοῦ Ἰνστιτούτου, ἠσχολήθη μὲ ἰατροχημικὰ κυρίως μελέτας, ἐπὶ τῆς ἀδήλου ἀναπνοῆς τῶν ζῶων καὶ τῶν φυτῶν καὶ ἐπὶ τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ὀργανικῆς καύσεως. Τὸ 1928 ἀπέμνησε τὴν βιταμίνην C, προβάς ἀργότερον καὶ εἰς τὴν παρασκευὴν μεγαλυτέρας ποσότητος ταύτης.

## ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΚΙΝΗΣΙΣ

Ἡ Φυσικομαθηματικὴ Σχολὴ τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν κατὰ τὴν συνεδρίασιν αὐτῆς τῆς 17 Δεκεμβρίου ἀνηγόρευσε ἐπίτιμον διδάκτορα τὸν κ. Γεωργ. Α. Ἀδαμόπουλον ἰδρυτὴν καὶ Πρότανιν τῆς ἐν Μανίλᾳ Adamson's School of Industrial Chemistry and Engineering.